

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102580677 A

(43) 申请公布日 2012.07.18

(21) 申请号 201210044040.7

(22) 申请日 2012.02.24

(71) 申请人 中国科学院水生生物研究所
地址 430071 湖北省武汉市武昌东湖南路 7
号

(72) 发明人 宋立荣 戴国飞 甘南琴 陈伟

(74) 专利代理机构 武汉宇晨专利事务所 42001
代理人 王敏锋

(51) Int. Cl.

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 1/58 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种去除微囊藻毒素改良活性炭及制备方法

(57) 摘要

本发明公布了一种去除微囊藻毒素改良活性炭及制备方法,它由粉末活性炭胶、铁离子、纯净水一定比例合成,其步骤是:A. 称取一定量的硝酸铁加入纯净水中,在搅拌条件下完全溶解得到铁离子溶液。B. 称取一定量的粉末活性炭加入上述A的溶液中反应一定的时间C. 通过离心或者过滤得到改性的活性炭,并在纯净水中洗涤 2 次备用。配方合理,该材料具备快速,操作简单,非常适合大规模制备,高效去除微囊藻毒素功能,同时该材料价格低廉,在溶液中稳定性极高。与普通活性炭相比,改性后的新材料(改良活性炭)最大吸附毒素的量两倍于普通活性炭,但消耗的时间却大大地缩短,在自来水厂水处理工艺中具有巨大的潜力。

1. 一种去除微囊藻毒素改良活性炭,它由下列原料配比组成:

原料	质量/体积
粉末活性炭	10-50 mg
铁离子	0.5-50 mg
纯净水	10-30 ml。
2. 根据权利要求1所述的一种去除微囊藻毒素改良活性炭,其特征在于:

原料	质量/体积
粉末活性炭	10-40 mg
铁离子	5-50 mg
纯净水	10-25 ml。
3. 根据权利要求1所述的一种去除微囊藻毒素改良活性炭,其特征在于:

原料	质量/体积
粉末活性炭	10-35 mg
铁离子	15-40 mg
纯净水	10-22 ml。
4. 根据权利要求1所述的一种去除微囊藻毒素改良活性炭,其特征在于:

原料	质量/体积
粉末活性炭	10-25 mg
铁离子	15-30 mg
纯净水	12-22 ml。
5. 根据权利要求1所述的一种去除微囊藻毒素改良活性炭,其特征在于:

原料	质量/体积
粉末活性炭	20 mg
铁离子	22 mg
纯净水	14 ml。
6. 根据权利要求1所述的一种去除微囊藻毒素改良活性炭,其特征在于:

原料	质量/体积
粉末活性炭	21 mg
铁离子	25 mg
纯净水	14 ml。
7. 权利要求1所述的一种去除微囊藻毒素改良活性炭的制备方法,其步骤是:
 - A. 称取硝酸铁溶于纯净水中,搅拌,溶解,溶解后的液体转入小反应管或烧杯里,在加入磁子后不断搅拌;
 - B. 将粉末状的活性炭先放入烘箱中在 85-95 温度烘烤 30-45 分钟去除水分,然后精确

称量粉末活性炭加入不断搅拌的硝酸铁溶液中,整个混合体系在常温搅拌下反应 4-36 小时;

C. 步骤 B 反应完毕,将反应后的改良活性炭 8000 转 / 分钟的速度离心 4-6 分钟,或者直接用孔径 0.45 微米的醋酸纤维膜 / 混合纤维膜过滤,然后经过离心 / 过滤的改良活性炭用纯净水洗涤 1-2 次,去除表面残留不稳定吸附的金属离子,洗涤后的粉末活性炭,直接保存在水中,或者烘干待用。

一种去除微囊藻毒素改良活性炭及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及富营养化水体蓝藻水华中微囊藻毒素的去除技术领域,更具体涉及一种去除微囊藻毒素的新型改性活性炭,同时还涉及一种去除微囊藻毒素改性活性炭的制备方法,新的改性活性炭适用于受蓝藻水华污染的自然水体中微囊藻毒素快速去除。

背景技术

[0002] 蓝藻水华是近年来水体不断富营养化的结果,工农业的急速发展加速了氮磷等富营养盐的排放和水体的富营养化。蓝藻水华给水体的危害很多,其中之一就是部分蓝藻释放到水体的微囊藻毒素。微囊藻毒素是一种环状多肽的致癌分子,其分子量大概在1000,其化学性质比较稳定,一般情况下比较难降解和去除。1996年,巴西的一家医院因为误用了含有微囊藻毒素的水给病人使用,导致了50多位病人去世的恶性后果。我国江苏海门部分地区的高癌症爆发率也有许多报道证明与微囊藻毒素有很大关联。因此,微囊藻毒素的去除,是全世界和我国的一项非常紧迫和重要的课题。

[0003] 目前已经报道的微囊藻毒素去除方法有:氯气/臭氧/高锰酸钾等强氧化剂氧化法,Fenton($\text{Fe}+\text{H}_2\text{O}_2$)催化氧化法,二氧化钛光降解等。但各种方法的局限性都很大,实用可行性还存在诸多问题,尚需要非常进一步深入的研究和摸索。氧化法是一种比较灵活方便实用的方法,但是该方法受水体环境因子的干扰性太大,很容易在毒素尚未反应之前就与其他水体不饱和杂质发生氧化反应,造成有些毒素氧化不完全而带来隐患。此外,过量的氧化剂比如高锰酸钾,还可以直接氧化破裂微囊藻藻体的结构,造成毒素的二次释放和污染。二氧化钛光降解和Fenton氧化目前研究的比较多,但是这些技术在实际应用的使用成本较高,而且相关的工序和设备也比较复杂和高昂,目前这些技术大规模使用还远不够成熟。

[0004] 活性炭吸附是一种相对比较简单而实用的水体净化技术,在许多的污水处理间都有很大的应用。传统活性炭在微囊藻毒素去除上也有比较多得报道,但比较明显的缺点在于吸附量不够大,吸附平衡的时间比较长,这两个因素极大地限制了活性炭本身的性能。本专利通过对活性炭表面的性质进行定向得改进,把金属离子通过化学络合反应和物理吸附反应固定到活性炭上去。改性后的活性炭,不仅可以极大的提高活性炭本身的最大毒素吸附量,还可以大幅提高毒素的吸附速度和吸附效率,极大地节约活性炭在水处理工艺中的的耗时。

发明内容

[0005] 本发明的目的是在于提供了一种快速去除微囊藻毒素改良活性炭,配方合理,使用方便,极大地提高了活性炭对微囊藻毒素的吸附速度。在目标试验中,处理相同量的微囊藻毒素,传统粉末活性炭用16小时吸附去除效率在75%左右,经过离子表面改性以后,短短5分钟,相同量的改良活性炭即可去除85%左右的毒素。本工艺是基于一种比较成熟和使用广泛的水处理工艺(活性炭处理污水),通过对活性炭表面进行改性,用化学络合以及物理吸附的方法,把金属离子固定到活性炭表面上去。由于活性炭上含有比较多得羰基

官能团和羟基官能团,本身可以吸附比较多的金属离子,因此改性后的活性炭,表面具有比较多的离子性质。从而改良后的活性炭可以通过离子与毒素之间的快速络合反应来达到快速去除微囊藻毒素的目的。

[0006] 本发明的另一个目的是在于提供了一种快速大量去除微囊藻毒素改良活性炭的制备方法,方法易行,该材料具备快速,操作简单,非常适合大规模制备,在未进行改良前,粉末活性炭的最大毒素吸附量为 58.82 毫克/克,平衡时间在 16-24 小时,经过改良后的活性炭,其最大吸附量为 126.61 毫克/克,平衡时间在 2 小时以内,最大吸附量翻倍提高,时间也被大大缩短。改性后的活性炭,保留了传统活性炭的多介孔性质,有利于毒素的吸附。而且还增加了一个新的毒素吸附渠道,即离子络合反应吸附毒素。改性活性炭表面的离子可以以络合的方式再次吸附毒素,从而在传统活性炭的多孔吸附上进一步提高毒素的吸附量。而且,申请人通过表征,申请人发现改性后的活性炭性质比较稳定,不会发生金属离子的解吸附从而在饮用水处理时造成不必要的离子污染。

[0007] 为了达到上述目的,本发明的技术方案如下:

[0008] 一种快速去除微囊藻毒素改良活性炭,它由下列原料配比组成:

[0009]

原料	质量/体积
粉末活性炭	10-50 mg
铁离子(以硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为例)	0.5-50 mg
纯净水	10-30 ml。

[0010] 一种快速去除微囊藻毒素改良活性炭,它由下列原料配比组成(较好范围):

[0011]

原料	质量/体积
粉末活性炭	10-40 mg
铁离子(以硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为例)	5-50 mg
纯净水	10-25 ml。

[0012] 一种快速去除微囊藻毒素改良活性炭,它由下列原料配比组成(优选范围)

[0013]

原料	质量/体积
粉末活性炭	10-35 mg
铁离子(以硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为例)	15-40 mg
纯净水	10-22 ml。

[0014] 一种快速去除微囊藻毒素改良活性炭,它由下列原料配比组成(优选值)

[0015]

原料	质量/体积
粉末活性炭	10-25 mg
铁离子（以硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为例）	15-30 mg
纯净水	12-22 ml。

[0016] 一种快速去除微囊藻毒素改良活性炭,它由下列原料配比组成

[0017]

原料	质量/体积
粉末活性炭	20 mg
铁离子（以硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为例）	22 mg
纯净水	14 ml。

[0018] 一种快速去除微囊藻毒素改良活性炭的制备方法,其步骤是:

[0019] A. 称取硝酸铁溶于纯净水中,搅拌,溶解。溶解后的液体转入小反应管或烧杯里,在加入磁子后不断搅拌。

[0020] B. 将粉末状的活性炭先放入烘箱中在 85-95 温度烘烤 30-45 分钟去除水分,然后精确称量粉末活性炭缓慢加入不断搅拌的硝酸铁溶液中,

[0021] 整个混合体系在常温 (15-25℃) 搅拌下反应 4-36 小时。

[0022] C. B 步骤反应完毕,将反应后的改良活性炭 8000 转/分钟的速度离心 4-6 分钟,或者直接用孔径 0.45 微米的醋酸纤维膜/混合纤维膜过滤,然后经过离心/过滤的改良活性炭用纯净水洗涤 1-2 次,去除表面残留不稳定吸附的金属离子。洗涤后的粉末活性炭,可直接保存在水中,或者烘干待用。在申请人性能测试试验中,改良活性炭为了利于测量实用,一般保存在微酸性水中。

[0023] 在改良活性炭毒素去除试验时,申请人每次用 0.15 毫克/毫升的改良活性炭以及初始毒素 MC-LR 浓度 10 微克/毫升体系进行测试,作为对比原始未改进的粉末活性炭也加入了测试。毒素和活性炭的混合液在摇床上进行吸附反应测试,取样时间设置在 5min, 15min, 30min, 60min, 120min, 240min, 360min. 每次取样体积 30 微升,样品经过高速离心后取上清液 10 微升在高效液相色谱上进行检测,色谱的流动相为 60% 甲醇 (体积比, v/v), 甲醇:40% (体积比, v/v), 磷酸缓冲液 (0.05M, pH = 3), 检测波长 238nm. 在实际应用中微囊藻毒素浓度普遍较低的情况下,应该采用 Elisa 法检测微囊藻毒素的浓度。

[0024] 本发明与现有技术相比,具有以下优点和效果:

[0025] 1. 极大地提高了活性炭对微囊藻毒素的吸附速度,在测试中,申请人发现去除同样高地浓度的微囊藻毒素 MC-LR,传统的活性炭需要至少 16 小时才能到达吸附平衡状态,去除毒素的效率大概在 75%。经过离子改性短短 5 分钟时间,改性后的活性炭就吸附了 80% 多得毒素,这给实际用水处理当中具有省时高效的优点。(图 1)

[0026] 2. 大幅提高了活性炭对毒素的饱和吸附量。测试中申请人发现在没有改性之前,活性炭的最大吸附量为 58.82mg(MC-LR)/g,经过改性以后其最大吸附量为 126.61mg(MC-LR)/g。通过兰格缪尔等温吸附模型计算出各个因子及两种活性炭的最大毒素吸附量(请见表 1)

[0027] 表 1。通过兰格缪尔等温吸附模型计算出得各个因子及两种活性炭的最大毒素吸附量。

表 1：兰格缪尔等温吸附因子

材料	毒素最大吸附量(mg/g)	平衡常数 $K_L(L/mg)$	相关系数 R^2
[0028] 活性炭	58.82	7.09	0.946
改良活性炭	126.61	7.87	0.974

[0029] 3. 实际应用中,在相同使用剂量和同样的处理时间内(剂量 16mg/L,处理时间 20min),改性活性炭可以毒素控制到世界卫生组织规定的饮用水安全线以下的能力大大超过没有改性之前,控制最高毒素水平提高了近 30 倍。(图 2)

附图说明

[0030] 图 1 为一种粉末活性炭 (PAC) 和改性后的粉末活性炭 (PAC-Fe) 对毒素 MC-LR 的吸附动力学曲线示意图。

[0031] 图 2A 为一种使用剂量 16 毫克 / 升和水处理时间 20 分钟的条件示意图。

[0032] 改性粉末活性炭处理毒素的效果,虚线为世界卫生组织推荐的饮用水中微囊藻毒素的安全线。

[0033] 图 2B 为一种使用剂量 16 毫克 / 升和水处理时间 20 分钟的条件示意图。

[0034] 粉末活性炭处理毒素的效果。虚线为世界卫生组织推荐的饮用水中微囊藻毒素的安全线。

具体实施方式

[0035] 一种快速去除微囊藻毒素改良活性炭,它由下列原料配比组成

[0036]

原料	质量/体积
粉末活性炭	21 mg
铁离子 (以硝酸铁 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 为例)	25 mg
纯净水	14 ml。

[0037] 所述的粉末活性炭:粉末活性炭可以根据用户要求制成不同吸附性能、不同脱色能力、不同细度的等级活性炭。粉状活性炭吸附速度极快,具有絮凝效应和助滤效应。使用单位的建设投资少,运转费用低,因而在自来水厂、污水处理厂倍受青睐。在食品、医药、脱色、结晶、过滤、物质提纯等领域具有广泛用途。也是活性炭滤毡,活性炭泡沫塑料的主要材料。

[0038] 所述的铁离子：铁是一变价元素，常见价态为+2和+3。铁与硫、硫酸铜溶液、盐酸、稀硫酸等反应时失去两个电子，成为+2价。与Cl₂、Br₂、硝酸及热浓硫酸反应，则被氧化成Fe³⁺。铁与氧气或水蒸气反应生成的Fe₃O₄，可以看成是FeO·Fe₂O₃，其中有1/3的Fe为+2价，另2/3为+3价。铁的+3价化合物较为稳定。铁离子的氧化性是大于铜离子的，而铁单质可以还原铜离子，自然更能还原铁离子了。还原性从大到小：K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pt, Au。

[0039] 一种快速去除微囊藻毒素改良活性炭的制备方法，其步骤是：

[0040] A. 称取硝酸铁溶于纯净水中，搅拌，溶解。溶解后的液体转入小反应管或烧杯里，在加入磁子后不断搅拌。

[0041] B. 将粉末状的活性炭先放入烘箱中在85或87或89或91或93或95℃烘烤55或57或59或60或62或63或65分钟。然后精确称量粉末活性炭缓慢加入不断搅拌的硝酸铁溶液中，整个混合体系在常温搅拌下反应4或6或8或10或14或17或19或23或28或30或33或36或小时。

[0042] C. 步骤B反应完毕，将反应后的改良活性炭8000转/分钟的速度离心4或5或6分钟，或者直接用孔径0.45微米的醋酸纤维膜/混合纤维膜过滤，然后经过离心/过滤的改良活性炭用纯净水洗涤2次，去除表面残留不稳定吸附的金属离子。洗涤后的粉末活性炭，可直接保存在水中，或者烘干待用。在申请人性能测试试验中，改良活性炭为了利于测量实用，一般保存在微酸性水中。

[0043] 在改良活性炭毒素去除试验时，申请人每次用0.15毫克/毫升的改良活性炭以及初始毒素MC-LR浓度10微克/毫升体系进行测试，作为对比原始未改进的粉末活性炭也加入了测试。毒素和活性炭的混合液在摇床上进行吸附反应测试，取样时间设置在5min, 15min, 30min, 60min, 120min, 240min, 360min. 每次取样体积30微升，样品经过高速离心后取上清液10微升在高效液相色谱上进行检测，色谱的流动相为60%甲醇（体积比，v/v），甲醇：40%（体积比，v/v），磷酸缓冲液（0.05M, pH = 3），检测波长238nm. 在实际应用中微囊藻毒素浓度普遍较低的情况下，应该采用Elisa法检测微囊藻毒素的浓度。

[0044] 一种快速去除微囊藻毒素改良活性炭，它由下列原料配比组成：

[0045]

	原料			
	粉末活性炭(毫克)	铁离子(以硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为例) (毫克)	纯净水(毫升)	反应时间(小时)
实施例 2	22	22	14	8
实施例 3	23	21	13	9
实施例 4	23	20	14	8
实施例 5	21	22	12.5	9
实施例 6	20	20.5	13	6
实施例 7	21	24	13.5	6
实施例 8	26	19	13.5	10
实施例 9	25	18	14	12

[0046] 其制备步骤与实施例 1 相同。

[0047] 实验实例：模拟自来水厂活性炭处理受微囊藻毒素污染的水。

[0048] 改性活性炭和未改性活性炭的使用剂量都为 16mg/L, 处理时间均为 20min, 水体中的初始微囊藻毒素浓度设置为 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 $\mu\text{g/L}$, 世界卫生组织推荐的饮用水安全标准 MC-LR 浓度上限为 1 $\mu\text{g/L}$, 用虚线特别标示出来, 处理后的毒素浓度与安全线的交界点所对应的初始毒素浓度即位该工艺处理毒素的上限能力水平 (图 2)。

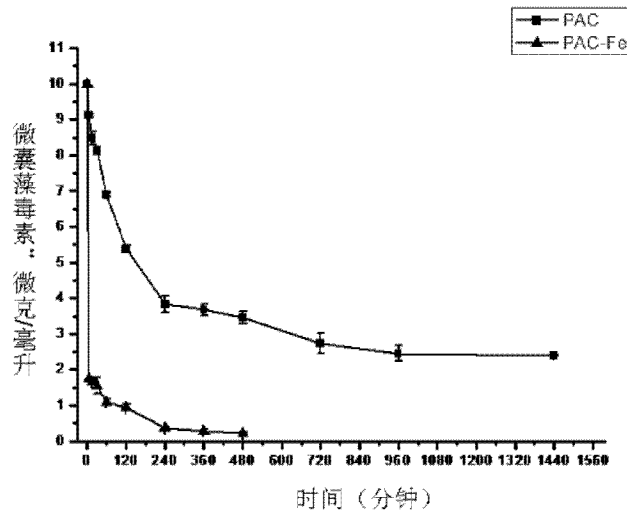


图 1

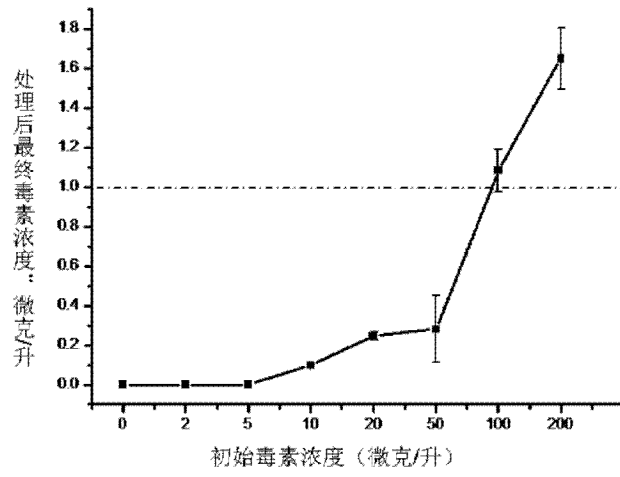


图 2A

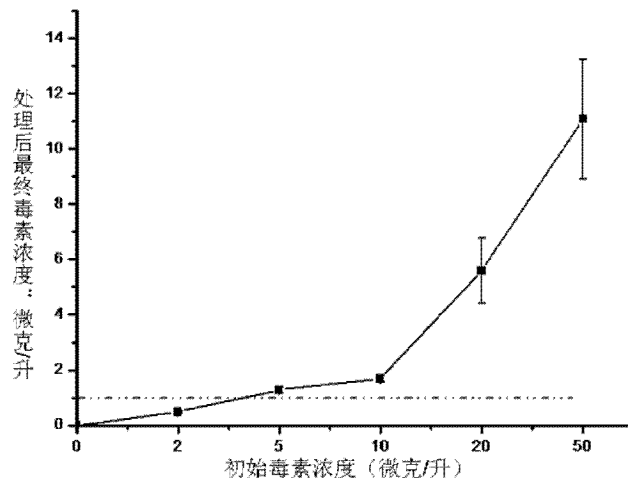


图 2B