



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114713241 A

(43) 申请公布日 2022.07.08

(21) 申请号 202210466229.9

C02F 101/34 (2006.01)

(22) 申请日 2022.04.29

(71) 申请人 中国地质大学(武汉)

地址 430000 湖北省武汉市洪山区鲁磨路
388号

(72) 发明人 聂玉伦 王佳丽 田熙科 杨超
李勇

(74) 专利代理机构 武汉知产时代知识产权代理
有限公司 42238

专利代理师 王佩

(51) Int. Cl.

B01J 23/887 (2006.01)

B01J 37/10 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 101/36 (2006.01)

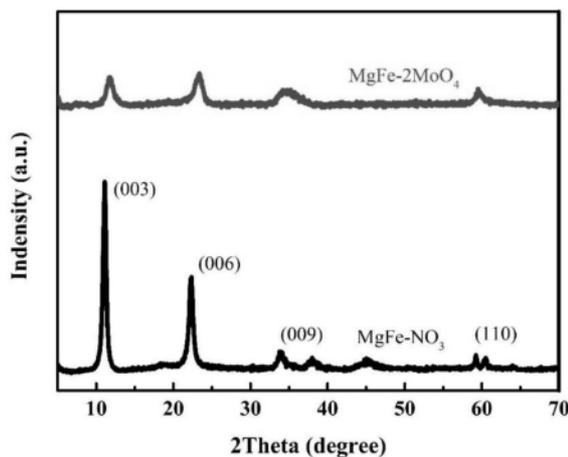
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石的制备方法和用途

(57) 摘要

本发明公开了一种异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石的制备方法,包括以下步骤:将硝酸铁、硝酸镁和钼酸钠溶于去离子水中,混合并将pH调节至9-10后,磁力搅拌40-60min,转入到内衬四氟乙烯的高压反应釜中,水热合成24h,再通过离心机离心,收集下层沉淀物,并用去离子水、乙醇洗涤,干燥,即得异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石;本发明还提供一种异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石在降解三氯苯酚中的用途。本发明利用简单的一步水热法制备异相芬顿催化剂,利用此方法制备得到的芬顿催化剂具有良好的层状结构,结构稳定,在双氧水存在体系中能有效产生单线态氧,在复杂水质背景中呈现出优良的芬顿催化性能。



1. 一种异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - S1、将硝酸铁、硝酸镁和钼酸钠溶于去离子水中,连续搅拌形成澄清溶液;
 - S2、室温下,将澄清溶液pH调节至9-10,磁力搅拌40-60min,转入到内衬聚四氟乙烯的高压反应釜中,于110-130℃的条件下水热24h,得反应产物;
 - S3、将反应产物通过离心机离心,收集下层沉淀物,并用去离子水、乙醇洗涤,干燥,即得异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石 MgFe-2MoO_4 。
2. 如权利要求1所述的异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石的制备方法,其特征在于,pH调节采用氢氧化钠溶液进行。
3. 如权利要求1所述的异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石的制备方法,其特征在于,步骤S1中的去离子水为煮沸30min排尽水中 CO_2 后静置冷却的去离子水。
4. 如权利要求1所述的异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石的制备方法,其特征在于,所述硝酸铁、所述硝酸镁和所述钼酸钠的摩尔比为1:3:1-3。
5. 如权利要求1所述的异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石的制备方法,其特征在于,步骤S3中的干燥为冷冻干燥。
6. 如权利要求1~5任一项所述的制备方法制备得到的异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石在降解三氯苯酚中的用途。
7. 如权利要求1~5任一项所述的制备方法制备得到的异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石降解三氯苯酚的方法,其特征在于,将钼酸盐插层水滑石 MgFe-2MoO_4 加入到含三氯苯酚的溶液中,进行搅拌使其达到吸附平衡,再加入 H_2O_2 水溶液。

异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石的制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及三氯苯酚污染物的水处理领域。更具体地说,本发明涉及一种异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石的制备方法和用途。

背景技术

[0002] 近年来,随着我国经济的快速发展,有机污染物,特别是以氯代有机类农药为代表的持久性有机污染物,由于生物累积性、高毒性的特点,传统水处理方法难以去除。以芬顿氧化技术为代表的高级氧化技术(AOPs)因其具有高效性、普适性和降解彻底等优点成为最有前景的技术之一。

[0003] 而大多数芬顿系统中最主要的活性氧物种是 $\cdot\text{OH}$,其具有较高的氧化还原电位($\Phi=2.8\text{V}$)。并且多种芬顿催化剂都已证实能活化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 而高效降解TCP。在过去的几十年中,处理氯代有机污染物(TCP)水体的芬顿高级氧化工艺多着重于利用 $\cdot\text{OH}$ 来降解有机污染物。但水体污染逐渐呈现出多样化、复杂化等特点。工农业废水、人类生活废水的成分日趋复杂,水体中多种共存离子、天然有机物(NOM)、不同pH等复杂水质参数,为 $\cdot\text{OH}$ 处理TCP污染物水体带来新的挑战。虽然高活性的 $\cdot\text{OH}$ 能对TCP有效降解,但由于 $\cdot\text{OH}$ 存活时间短(半衰期 $10\text{-}3\mu\text{s}$)且迁移距离短,水质环境参数的复杂程度极大地影响着 $\cdot\text{OH}$ 对TCP的降解效率。而研究较少关注非自由基的单线态氧($^1\text{O}_2$)对于水质参数的不敏感性,其在环境污染控制领域具有广泛的应用前景。相对于易淬灭的自由基 $\cdot\text{OH}$ 而言,非自由基的 $^1\text{O}_2$ 更能适应复杂的水质环境。并且 $^1\text{O}_2$ 具有较长的半衰期($2\text{-}4\mu\text{s}$),拥有较强的氧化还原电位($\Phi=2.2\text{V}$)。

[0004] 然而,对于 $^1\text{O}_2$ 在芬顿反应体系中的生成机制尚不清楚,尤其是从 $\cdot\text{OH}$ 和超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)到 $^1\text{O}_2$ 的转化机制存在争议。从目前的调控方法来看,主要存在着以下问题:①需要外加能量,提高工艺成本;②高活性氧物种向 $^1\text{O}_2$ 转化过程中的损耗,并且容易造成二次污染问题。因此,针对复杂的TCP污染水体处理,如何调控 $^1\text{O}_2$ 的生成路径,倍受研究者的关注,这也是推动芬顿技术在实际水体修复中应用的关键。

发明内容

[0005] 本发明的一个目的是解决至少上述问题,并提供至少后面将说明的优点。

[0006] 为了实现根据本发明的这些目的和其它优点,提供了一种异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石的制备方法,包括以下步骤:

[0007] S1、将硝酸铁、硝酸镁和钼酸钠溶于去离子水中,连续搅拌形成澄清溶液;

[0008] S2、室温下,将澄清溶液pH调节至9-10,磁力搅拌40-60min,转入到内衬聚四氟乙烯的高压反应釜中,于 $110\text{-}130^\circ\text{C}$ 的条件下水热24h,得反应产物;

[0009] S3、将反应产物通过离心机离心,收集下层沉淀物,并用去离子水、乙醇洗涤,干燥,即得异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石 $\text{MgFe-}2\text{MoO}_4$ 。

[0010] 优选的是,pH调节采用氢氧化钠溶液进行。

- [0011] 优选的是,步骤S1中的去离子水为煮沸30min排尽水中CO₂后静置冷却的去离子水。
- [0012] 优选的是,所述硝酸铁、所述硝酸镁和所述钼酸钠的摩尔比为1:3:1-3。
- [0013] 优选的是,步骤S3中的干燥为冷冻干燥。
- [0014] 本发明提供一种异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石在降解三氯苯酚中的用途。
- [0015] 本发明提供一种异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石降解三氯苯酚的方法,将钼酸盐插层水滑石MgFe-2MoO₄加入到含三氯苯酚的溶液中,进行搅拌使其达到吸附平衡,在加入H₂O₂水溶液。
- [0016] 本发明至少包括以下有益效果:
- [0017] 本发明利用简单的一步水热法制备MgFe-2MoO₄芬顿催化剂,生产过程安全环保,适用于工业生产规模。此外,利用此方法制备得到的芬顿催化剂具有良好的层状结构,结构稳定,在双氧水存在体系在能有效产生单线态氧,在pH值为5~11的范围内水均呈现出优良的芬顿催化性能。。
- [0018] 本发明的其它优点、目标和特征将部分通过下面的说明体现,部分还将通过对本发明的研究和实践而为本领域的技术人员所理解。

附图说明

- [0019] 图1为实施例一钼酸盐插层水滑石MgFe-2MoO₄样品的X射线衍射(XRD)图;
- [0020] 图2为实施例一钼酸盐插层水滑石MgFe-2MoO₄样品的红外(FITR)图;
- [0021] 图3为实施例一钼酸盐插层水滑石MgFe-2MoO₄样品的扫描电镜(SEM)图;
- [0022] 图4为实施例二中钼酸盐插层水滑石MgFe-2MoO₄催化降解时歧化双氧水产生单线态氧的累积量;
- [0023] 图5为对比例中钼酸盐插层水滑石MgFe-2MoO₄样品的芬顿催化性能曲线图;
- [0024] 图6为实施例二中不同pH条件下MgFe-2MoO₄芬顿催化剂的芬顿催化性能曲线图。

具体实施方式

- [0025] 下面结合实施例对本发明做进一步的详细说明,以令本领域技术人员参照说明书文字能够据以实施。
- [0026] 需要说明的是,下述实施方案中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法,所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。
- [0027] 实施例1:制备钼酸盐插层水滑石催化剂MgFe-2MoO₄
- [0028] 将6mmol六水合硝酸镁、2mmol九水合硝酸铁和4mmol钼酸钠分散在120mL水中,连续搅拌形成清澈溶液。室温中逐滴加入2M的NaOH溶液调至pH为10后持续磁搅拌40min。接着将混合物转移到200mL反应釜中,于120℃条件下反应24h。将反应后得到的产物通过离心机在4000rpm的离心速率下离心5min,倒掉上层溶液,将得到的下层沉淀物用水、乙醇洗至少3次,产物冷冻干燥24h,即得异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石MgFe-2MoO₄。
- [0029] 附图1为本实施例产物在120℃水热处理24h后的X射线衍射(XRD)图,由图可知产物为层状结构明显的水滑石MgFe-2MoO₄,且不存在其他杂质相。
- [0030] 附图2和3分别为本实施例产物的红外(FITR)图和扫描电镜(SEM)图,由图可见钼

酸盐成功插层进入水滑石层间,并且所制备的催化剂呈堆叠而成的片层状,尺寸均一、分布均匀。

[0031] 实施例2:制备钼酸盐插层水滑石催化剂MgFe-2MoO₄

[0032] 将6mmol六水合硝酸镁、2mmol九水合硝酸铁和2mmol钼酸钠分散在120mL水中,连续搅拌形成清澈溶液。室温中逐滴加入2M的NaOH溶液调至混合物pH为9后持续磁搅拌60min。接着将混合物转移到200mL反应釜中,于110℃条件下反应24h。将反应后得到的产物通过离心机在4000rpm的离心速率下离心5min,倒掉上层溶液,将得到的下层沉淀物用水、乙醇洗至少3次,产物冷冻干燥24h,即得异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石MgFe-2MoO₄。

[0033] 实施例3:制备钼酸盐插层水滑石催化剂MgFe-2MoO₄

[0034] 将6mmol六水合硝酸镁、2mmol九水合硝酸铁和6mmol钼酸钠分散在120mL水中,连续搅拌形成清澈溶液。室温中逐滴加入2M的NaOH溶液调至混合物pH为10后持续磁搅拌50min。接着将混合物转移到200mL反应釜中,于130℃条件下反应24h。将反应后得到的产物通过离心机在4000rpm的离心速率下离心5min,倒掉上层溶液,将得到的下层沉淀物用水、乙醇洗至少3次,产物冷冻干燥24h,即得异相芬顿催化剂钼酸盐插层水滑石MgFe-2MoO₄。

[0035] 实施例4:测试钼酸盐插层水滑石催化剂MgFe-2MoO₄的催化性能

[0036] 将实施例1中30mg的MgFe-2MoO₄催化剂加入到50mL的浓度为10ppm的三氯苯酚溶液中,调节溶液pH为5~11,然后将混合物溶液进行磁搅拌30min,使其达到吸附平衡,在加入0.2mLH₂O₂进行芬顿催化反应。反应过程中间隔一定时间取出2mL悬浮样品,然后经0.45μm有机滤膜过滤,加入20μL硫代硫酸钠淬灭未反应的双氧水,将得到的溶液通过高效液相色谱测其相应的浓度。

[0037] 对比例1:实施例中以加入未插层处理的催化剂Na₂MoO₄,其他步骤同实施例4。

[0038] 糠醇(FFA)能与单线态氧特异性反应,因此我们可以通过检测糠醇催化过程中浓度的变化对催化降解速率进行定量分析,然后通过HPLC测定FFA的分解效率和分解量,计算得到¹O₂的生成速率和累积量。稳态¹O₂浓度可由下式换算得到。

$$[0039] \quad \frac{d[\text{FFA}]}{dt} = -k_{1\text{O}_2, \text{FFA}} [^1\text{O}_2]_{ss} [\text{FFA}]$$

$$[0040] \quad [^1\text{O}_2]_{ss} = \frac{\ln([\text{FFA}]_0/[\text{FFA}]_t)}{k_{1\text{O}_2, \text{FFA}}}$$

[0041] 式中k_{102, FFA}为单线态氧与糠醇反应速率常数。

[0042] 实施例4中钼酸盐插层水滑石和对比例1中Na₂MoO₄歧化双氧水产生单线态氧累积量如图4所示,实施例4的MgFe-2MoO₄催化三氯苯酚的降解效果如图5所示,在不同pH条件下催化三氯苯酚的降解效果如图6所示。由图4可以看出,在加入未插层处理的催化剂时,在加入双氧水条件下三氯苯酚几乎没有降解,而钼酸盐插层水滑石反应体系中,在反应体系加入0.2mLH₂O₂后,三氯苯酚的降解达到99%以上,并且钼酸盐插层水滑石能有效歧化双氧水稳定高效的产生更多的单线态氧。由图5和6可以看出,在不同pH条件下钼酸盐插层水滑石均表现出较好的污染物降解效果。

[0043] 由此可见,MgFe-2MoO₄能歧化双氧水产生单线态氧呈现良好的催化性能。不仅在芬顿反应常规的酸性条件下,同时,在碱性条件下也能歧化双氧水产生单线态氧呈现良好

的催化性能。这为芬顿技术在碱性条件下复杂水体环境中的应用奠定了很好的基础。

[0044] 尽管本发明的实施方案已公开如上,但其并不仅仅限于说明书和实施方式中所列运用,它完全可以被适用于各种适合本发明的领域,对于熟悉本领域的人员而言,可容易地实现另外的修改,因此在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念下,本发明并不限于特定的细节和这里示出与描述的实施例。

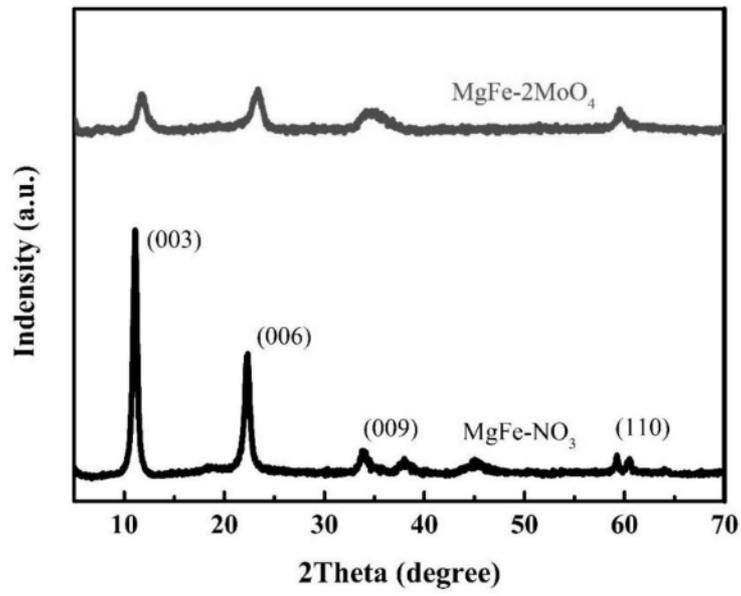


图1

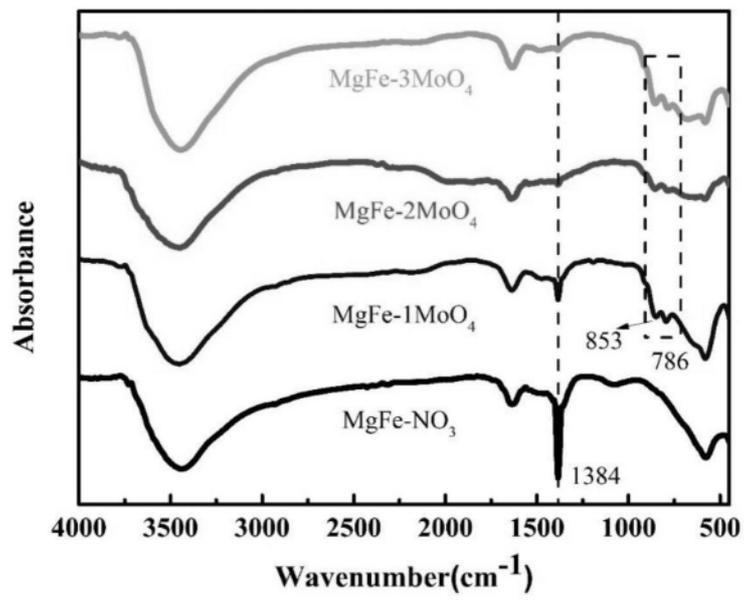


图2

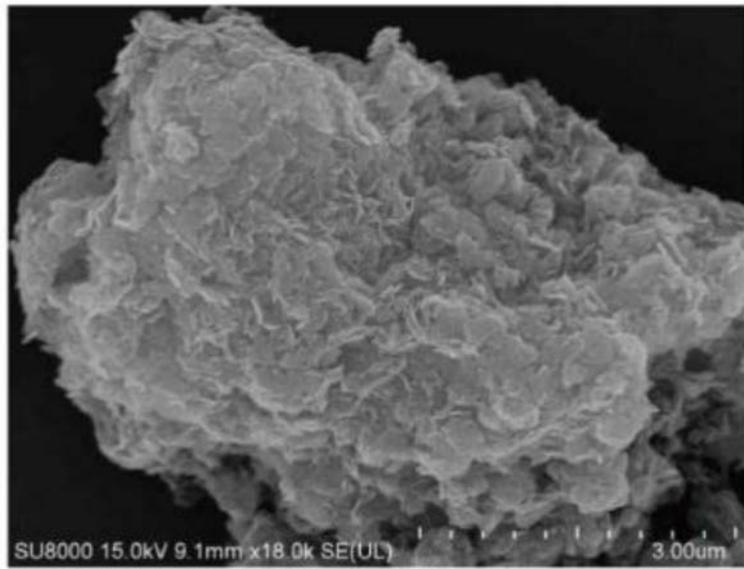


图3

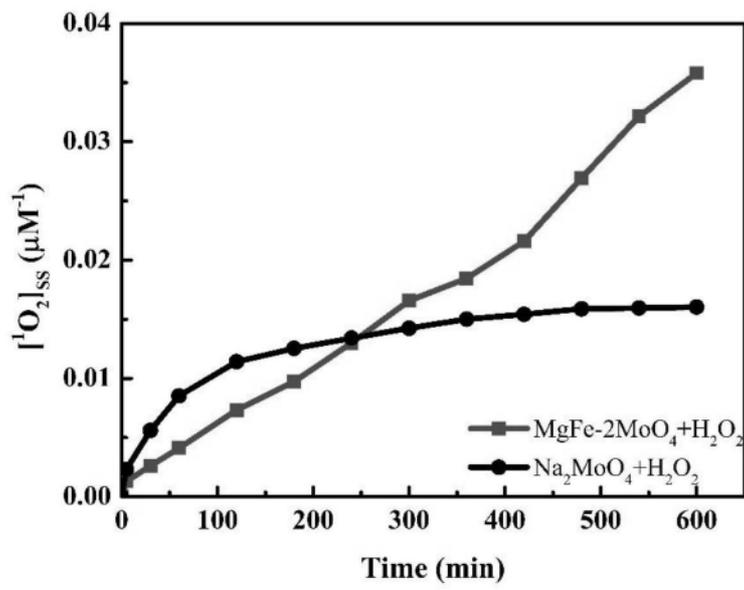


图4

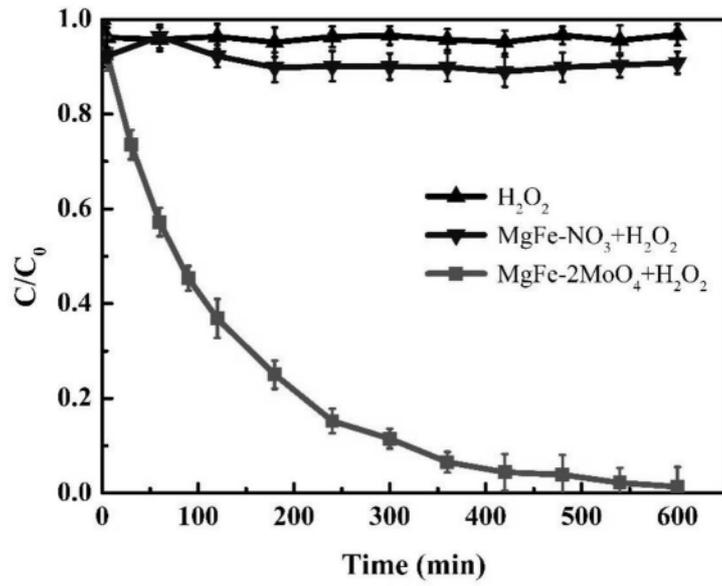


图5

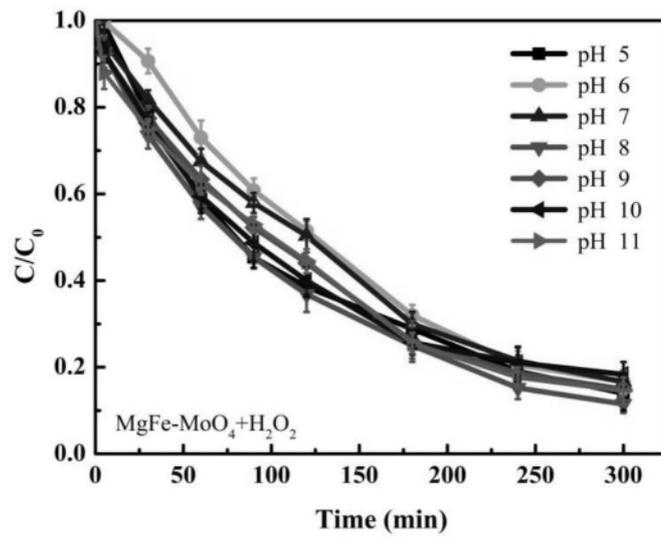


图6