



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114904530 B

(45) 授权公告日 2024. 01. 12

(21) 申请号 202210453394.0

(22) 申请日 2022.04.27

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114904530 A

(43) 申请公布日 2022.08.16

(73) 专利权人 南京理工大学

地址 210094 江苏省南京市孝陵卫街200号

(72) 发明人 周雪纯 冯涛 陈双琴 李迈

(74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心

32203

专利代理师 赵毅

(51) Int. Cl.

B01J 23/882 (2006.01)

B01J 35/60 (2024.01)

C22C 45/04 (2006.01)

C22C 1/02 (2006.01)

B22D 11/06 (2006.01)

C23F 1/16 (2006.01)

C02F 1/72 (2023.01)

C02F 101/38 (2006.01)

C02F 101/34 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 110975872 A, 2020.04.10

US 2018351155 A1, 2018.12.06

WO 2019056595 A1, 2019.03.28

审查员 方正

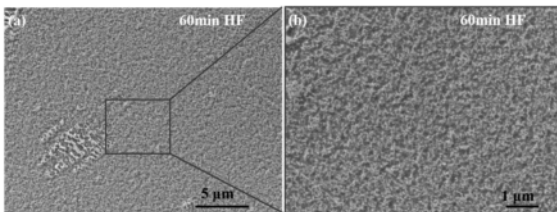
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

基于脱合金制备钴基多孔非晶催化剂的改性方法及应用

(57) 摘要

本发明公开了一种基于脱合金制备钴基多孔非晶条带的改性方法及其在催化降解中的应用,其制备步骤为:首先按Co-Fe-Mo-Si-B对各种原料进行配料,利用单辊旋淬法,“甩带”制备出非晶合金条带,将条带浸泡在不同浓度、不同类型的酸中进行脱合金处理,最终得到表面具有多孔结构的钴基非晶合金条带。本发明所得产品具有良好的非晶形成能力,短时间的脱合金处理就能得到具有杰出催化降解性能的钴基多孔非晶条带,在环保领域尤其是染料污水处理中展现出巨大的商业应用前景。



1. 一种钴基多孔非晶条带在催化降解中的应用方法,其特征在于:将钴基多孔非晶条带作为类芬顿催化剂放入需要降解的印染废水中,并加入过氧单硫酸盐 $\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$,常温常压下对染料废水进行降解;

对钴基Co-Fe-Mo-Si-B系非晶合金带材进行酸腐蚀脱合金处理得到钴基多孔非晶催化剂,并应用于类芬顿催化去降解偶氮染料污水;制备的钴基非晶合金带材由Co、Fe、Mo、Si、B五种元素为原料,利用单辊旋淬法,甩带制备出非晶合金条带;且原材料纯度不低于99.8 wt.%,按照一定的原子百分比进行配料,其中:钴Co含量范围60~85%,其他过渡金属元素Fe、Mo范围:1%~15%,类金属元素Si,B范围:10~20%;

钴基非晶带材的厚度在15~45 μm 的范围,宽度>2 mm;脱合金的方法包括以下步骤:将制备的钴基非晶合金条带浸泡在不同浓度的酸溶液中,进行脱合金处理;脱合金处理的时间为5 min~100 min;酸腐蚀选取的酸包含盐酸,硫酸,硝酸,氢氟酸和高氯酸;其中,选取酸的浓度分别为盐酸:5 ~ 37 %;硫酸:10 ~ 98 %;硝酸:10 ~ 65 %;氢氟酸:5 ~ 50 %;高氯酸:5 ~ 52 %。

2. 根据权利要求1所述的应用方法,其特征在于:过氧单硫酸盐浓度为:0.2 ~ 6.0 mM/L。

3. 根据权利要求1所述的应用方法,其特征在于:在降解过程中加入机械搅拌,促进非晶条带和印染废水充分接触,促进溶液物质相互作用,搅拌速率为150~500 rpm。

基于脱合金制备钴基多孔非晶催化剂的改性方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及基于脱合金制备钴基多孔非晶催化剂的改性方法及应用,还涉及该产品作为类芬顿催化剂的应用,属于非晶材料制备和污水处理技术领域。

背景技术

[0002] 近几十年来,由于人口的惊人增长以及城市化和工业化的快速发展,有机污染物尤其是顽固性有机物造成的水污染已成为人类面临的最严重威胁之一。废水中的难降解有机物,如合成染料、有机农药、酚类化合物、各种芳烃及其衍生物等,因其高毒性和难自然降解的特性而受到特别关注。其中合成染料作为一种重要的工业原料,被广泛应用于纺织、印刷、造纸等行业,其产量和消耗量十分巨大,偶氮染料更是占全球使用合成染料的60%以上。据统计,每加工印染1吨纺织品的耗水量达到150吨~200吨,其中更是有80%~90%作为废水被处理排放到环境中,而我国更是纺织品出口大国,印染废水处理迫在眉睫。

[0003] 然而,一些用于处理水生有机污染物的常规方法,包括物理吸附、臭氧化和生物降解,在遇到偶氮染料时似乎也无能为力。传统的芬顿技术操作简单,效率高,但反应pH局限于强酸性,铁盐絮凝从而会对水体产生二次污染,使其使用收到限制。近年来,非晶合金材料由于其具有优越的耐腐蚀性能,高强度和硬度,弹性极限大和损伤容限高等优点而被广泛地研究。但目前关于非晶合金降解偶氮染料的研究主要集中在铁基非晶合金上,而对钴基非晶合金的研究少之甚少。此外,由于钴基非晶材料在水溶液中表现出比铁基非晶材料更高的标准还原电位,而在废水中具有更好的耐腐蚀性。对于过渡金属催化剂,均相钴被认为是过氧单硫酸盐最有效的活化剂,但 Co^{2+} 的高毒性阻碍了其进一步实际应用,故而相当多的研究集中在钴基多相催化剂的设计和合成上。其中,具有高比表面积和孔隙率的纳米结构 Co_3O_4 因其出色的催化活性引起了广泛关注。然而, Co_3O_4 通常具有较差的导电性,纳米尺寸的 Co_3O_4 在水中尤其容易团聚,使得有效利用率低,导致催化活性较差。故而钴基非晶合金对于催化降解偶氮染料的高活性和高稳定将被期待。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对现有芬顿试剂的不足,提供一种基于脱合金制备钴基多孔非晶条带的改性方法及其在催化降解中的应用。该方法利用经典的单辊旋淬法及脱合金方法制得钴基多孔非晶合金条带,工艺简单,生产周期短,低能耗,易于操作。所得钴基非晶合金条带表面呈现多孔结构,具有较大的比表面积和更多的活性中心,表现出杰出的偶氮染料降解性能。从而解决芬顿/类芬顿法处理废水过程中污染物降解效率低,催化剂不稳定,易被腐蚀,重复利用率低的问题。

[0005] 为了实现上述目的,本发明使用以下具体方案:

[0006] 一种基于脱合金制备钴基多孔非晶条带的改性方法及应用,其特征在于:对钴基(Co-Fe-Mo-Si-B系)非晶合金带材进行酸腐蚀脱合金处理得到钴基多孔非晶催化剂,并应用于类芬顿催化去降解偶氮染料污水。

[0007] 进一步的,制备的钴基非晶合金带材由Co、Fe、Mo、Si、B五种元素为原料,利用经典的单辊旋淬法,“甩带”制备出非晶合金条带。且原材料纯度不低于99.8wt.%,按照一定的原子百分比进行配料,其中:钴(Co)含量范围60~85%,其他过渡金属元素(Fe、Mo)范围:0%~15%,类金属元素(Si、B)范围:10~20%。其中Co作为催化剂中最主要的活性成分,设计含量最多;适量的Fe也可作为反应活性中心;Mo可以改善非晶条带的电子结构;Si、B的含量影响合金非晶形成能力。

[0008] 进一步的,甩带机施加电流范围为30~50A,铜辊转速范围为3500~5000r/min。所述钴基非晶带材的厚度在15~45 μ m的范围,宽度>2mm。

[0009] 进一步的,所述脱合金处理方法为:将制备的钴基非晶合金条带浸泡在不同浓度的酸溶液中,进行脱合金处理。

[0010] 进一步的,脱合金处理的时间为5min~100min。可以通过调节浸泡时间来调节合金条带的脱合金程度。

[0011] 进一步的,所述脱合金方法中采用的酸包含氢氟酸,盐酸,硫酸,硝酸和高氯酸;其中,选取酸的浓度分别为氢氟酸:5~50%;盐酸:5~37%;硫酸:10~98%;硝酸:10~65%;高氯酸:5~52%。可以通过调节酸的种类及酸的浓度来调节合金条带的脱合金程度。

[0012] 进一步的,脱合金完成后的条带使用超纯水和乙醇清洗,干燥,无氧环境下储存。

[0013] 该发明在合成过程中以Fe、Co、Mo、Si、B为原料,结合经典的单辊旋淬法及脱合金方法制得多孔钴基非晶合金条带,工艺简单,生产周期短,低能耗,易于操作。所得的钴基非晶合金条带表面呈现多孔结构,这得益于脱合金技术在钴基非晶合金表面腐蚀造孔,使得比表面积增大,活性位点增多。作为一种新型的类芬顿催化剂,表现出杰出的偶氮染料降解性能。

[0014] 进一步的,上述多孔钴基非晶合金条带与过氧单硫酸盐(PMS)结合使用,用于降解偶氮染料。具体的是,PMS在多孔钴基非晶合金条带的催化下,产生活性物质以降解偶氮染料,产生脱色效应。反应条件为常温常压。此外,还可以通过紫外分光光度法检测体系吸光度的变化,定量确定体系中偶氮染料的降解率。

[0015] 进一步的,所述偶氮染料包括但不限于:金橙II,甲基橙,罗丹明B,亚甲基蓝等,偶氮染料外的其他常见有机污染物如抗生素,除草剂,酚类化合物等也可用为目标污染物。

[0016] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0017] (1) 本发明制备的多孔钴基非晶合金条带表面具有多孔结构,比一般的非晶条带表面积更大,提供了更多的活性位点。

[0018] (2) 本发明结合经典的单辊旋淬法及脱合金方法制得多孔钴基非晶合金条带,工艺简单,生产周期短,低能耗。

[0019] (3) 本发明制备的多孔钴基非晶合金条带对偶氮染料具有良好的催化降解,可以作为一种高效的新型类芬顿催化剂使用,通过实验发现在pH为中性条件下也具有优异的催化降解性能,克服了传统芬顿试剂必须在强酸性溶液中才具有催化性能的缺点,拓展了类芬顿法在更广泛pH水体中的应用,在环境保护尤其是污水处理领域具有巨大的商业应用价值。

附图说明

[0020] 图1为Co-Fe-Mo-Si-B系非晶合金条带的XRD图:A钴基非晶条带(原始条带);B钴基多孔非晶条带-50%HF-10min;C钴基多孔非晶条带-50%HF-60min。

[0021] 图2为实施例1得到的钴基非晶条带的SEM图。

[0022] 图3为实施例2得到的钴基多孔非晶条带-50%HF-10min的SET图。其中,图(b)为图(a)的局部放大图。

[0023] 图4为实施例3得到的钴基多孔非晶条带-50%HF-60min的SET图。其中,图(b)为图(a)的局部放大图。

[0024] 图5为钴基多孔非晶条带催化降解金橙II的性能图。

[0025] 图6为钴基多孔非晶条带-50%HF-60min降解使用后的SEM图。

[0026] 图7为钴基多孔非晶合金条带参与降解反应过后的SEM图。右图为左图的局部放大图。

[0027] 图8为使用不同酸脱合金处理过后的钴基非晶条带催化降解金橙II的性能对比图。

具体实施方式

[0028] 下面通过具体实施例对本发明进行进一步说明,下述说明仅是示例性的,并不对其内容进行限定。

[0029] 实施例1

[0030] Co-Fe-Mo-Si-B系钴基非晶合金条带的制备方法

[0031] (1) 母合金锭的制备

[0032] 取纯度>99.8wt.%的Fe、Co、Mo、Si、B原料,按照原子百分比Co:Fe:Mo:Si:B=67:4:2:16:11进行配料,随后在高纯氩气保护下,通过真空电弧熔炼炉,反复翻转合金锭熔炼5次,自然冷却后获得母合金锭。

[0033] (2) 钴基非晶合金条带的制备

[0034] 通过单辊旋淬法制备非晶条带,将适量母合金锭放入甩带机中,通过感应线圈加热熔化母合金锭并利用气压差喷到高速旋转的铜辊上,使熔融态合金快速冷却,获得钴基非晶条带样品。

[0035] 图1A为所得钴基非晶合金条带产品的XRD图,从图中可以看出,所得产品为非晶结构。

[0036] 图2为所得钴基非晶合金条带产品的SEM图,从图中可以看出,条带表面光滑。

[0037] 实施例2

[0038] (1) 钴基非晶合金条带的制备方法

[0039] 取纯度>99.8wt.%的Fe、Co、Mo、Si、B原料,按照原子百分比Co:Fe:Mo:Si:B=67:4:2:16:11进行配料,通过单辊旋淬法制备 $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{11}$ 钴基非晶条带。

[0040] (2) 脱合金制备多孔钴基非晶合金条带

[0041] 将制备的钴基非晶条带在氢氟酸溶液中(浓度为50%)分别浸泡10分钟,20分钟,30分钟,60分钟获得不同腐蚀程度的多孔钴基非晶样品。

[0042] 图1B、图1C为所得多孔钴基非晶合金条带产品的XRD图,从图中可以看出,脱合金

后的产品仍然为非晶结构,十分稳定。

[0043] 图3为脱合金10分钟所得多孔钴基非晶合金条带产品的SEM图,从图中可以看出,条带表面被轻微腐蚀,出现凹凸不平的孔洞。图4为脱合金60分钟所得多孔钴基非晶合金条带产品的SEM图,从图中可以看出,条带表面被严重腐蚀,产生均匀密集的多孔结构。

[0044] (3) 测定钴基多孔非晶合金条带催化降解金橙II的效率

[0045] 反应体系包括在pH=5的条件下:0.5g/Ld钴基非晶条带,1mM过氧单硫酸盐及浓度为100mg/L的金橙II染料,在容量为500mL的烧杯中进行催化降解反应。其中,机械搅拌速率为240rpm。

[0046] 图5显示了钴基非晶条带催化降解金橙II的效率。从图中可反映出,在中性条件下,钴基非晶条带具有较高的催化活性,且随着脱合金时间的延长,腐蚀造孔使得比表面积增大,对污染物和氧化剂的吸附能力提高,活性位点增多催化活性提高。值得注意的是,脱合金时间在30分钟时,降解效果已经达到极限,过长的脱合金时间并没有显著促进作用。

[0047] 实施例3

[0048] 将制备的 $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{11}$ 钴基非晶条带在不同浓度的氢氟酸溶液中(20%、30%、50%)浸泡30分钟,获得不同腐蚀程度的多孔钴基非晶样品用于催化降解实验。

[0049] 反应体系包括在pH=5的条件下:0.5g/L钴基非晶条带,1mM过氧单硫酸盐及浓度为100mg/L的金橙II染料,在容量为500mL的烧杯中进行催化降解反应。其中,机械搅拌速率为240rpm。

[0050] 将高浓度氢氟酸(50%)脱合金后获得的钴基多孔非晶条带进行一次降解试验后,用去离子水和乙醇交替清洗三次,再重复使用一次用于降解实验。

[0051] 图6显示了用不同浓度氢氟酸脱合金制备的钴基多孔非晶条带催化降解金橙II的效率。从图中可以反映出,中等浓度的氢氟酸(30%)脱合金效果最好,但是在重复实验中发现,其降解效率有所下降,但是仍然能在30分钟内几乎完全降解金橙II。图7显示了钴基多孔非晶合金条带降解反应过后的SEM。从图中可以看到在多孔腐蚀结构出现部分剥落,暴露出致密的次表面,次表面出现微裂纹,可能由于表面被腐蚀出的多孔层脱落,使得活性面积减小,催化速率降低。

[0052] 实施例4

[0053] 将制备的 $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{11}$ 钴基非晶条带在不同的酸溶液中(30%氢氟酸、98%浓硫酸)浸泡30分钟,获得不同腐蚀程度的多孔钴基非晶样品用于催化降解实验。

[0054] 反应体系包括在pH=5的条件下:0.5g/L钴基非晶条带,1mM过氧单硫酸盐及浓度为100mg/L的金橙II染料,在容量为500mL的烧杯中进行催化降解反应。其中,机械搅拌速率为240rpm。

[0055] 图8显示了不同酸脱合金制备的钴基多孔非晶合金条带催化降解金橙II的效率。从图中可反映出,在同样条件下,钴基非晶条带在浓硫酸中相对稳定,由于在表面形成 SiO_2 钝化层,覆盖了表面本来的活性位点,反而使得催化降解效果下降。由此可以得出,并不是所有的酸都适用与脱合金造孔。

[0056] 以上仅为本发明的较佳实例,实际使用试验参数:Co-Fe-Mo-Si-B原子比调控,脱合金时间,脱合金使用酸的种类,以及对应酸的浓度,催化剂产品用量,过氧单硫酸盐浓度,反应温度,染料种类与浓度均可适当调整。但任何与本发明等同或相类似的变化都属于本

发明保护的范围。

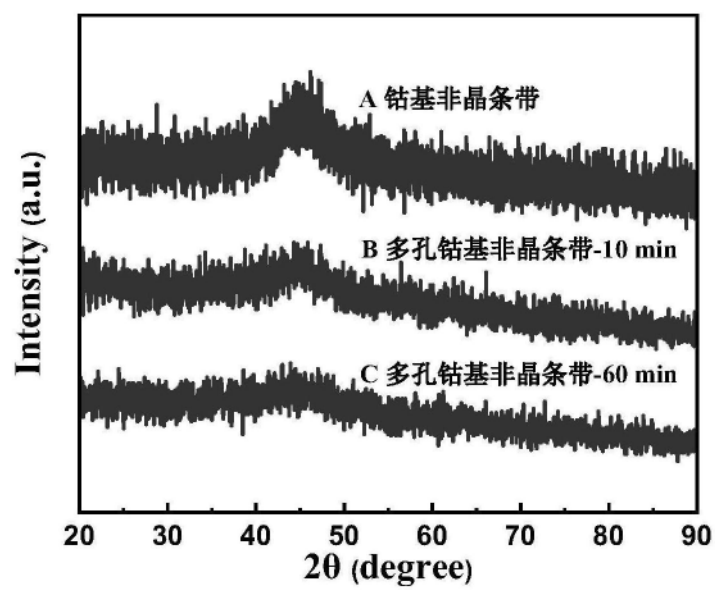


图1

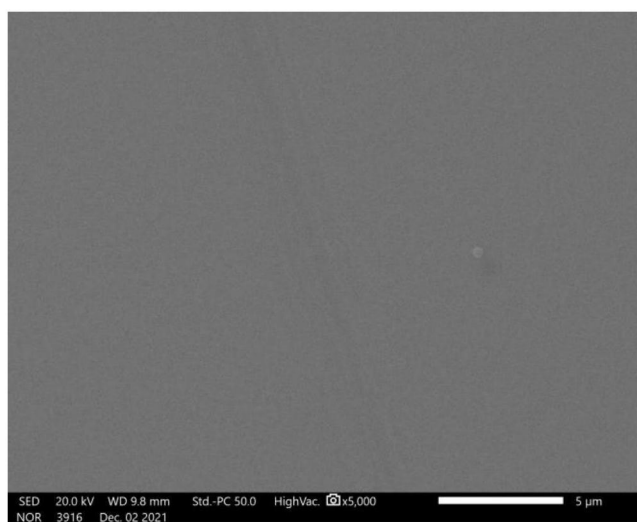


图2

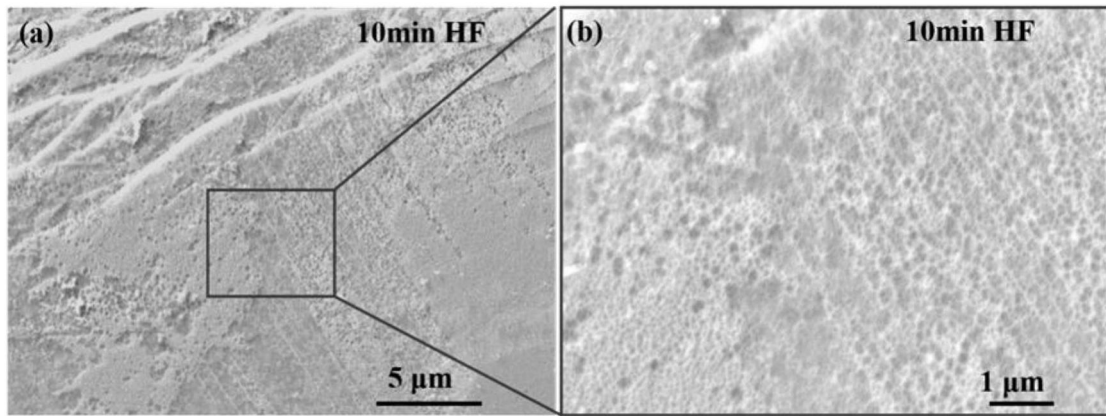


图3

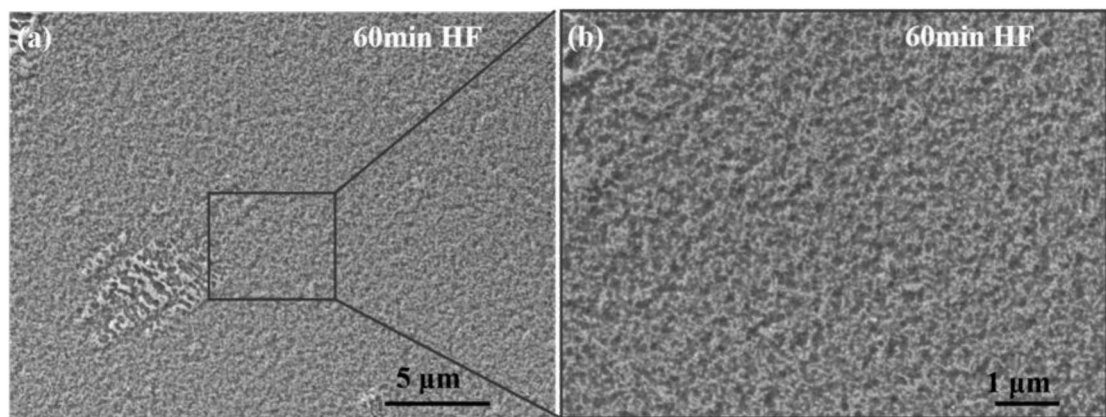


图4

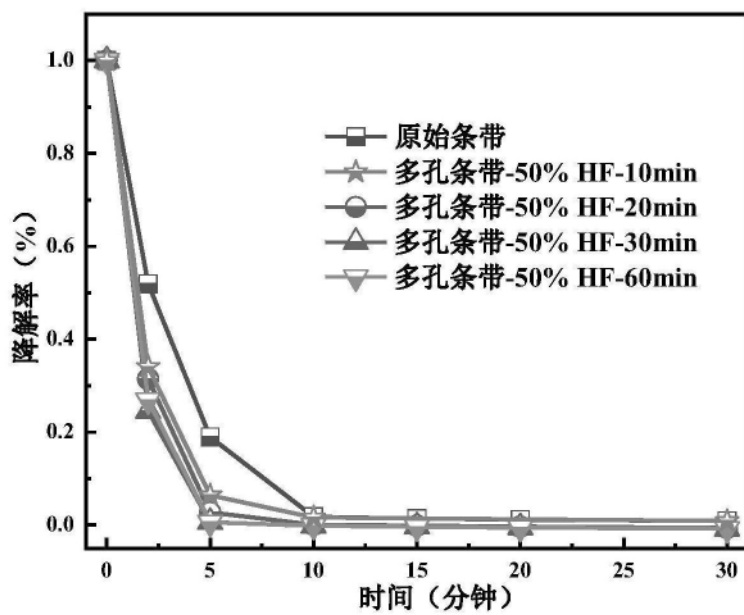


图5

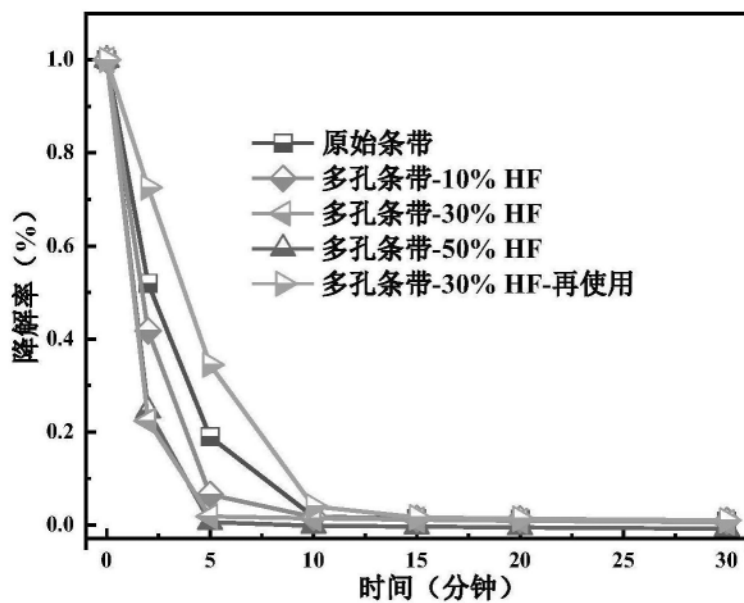


图6

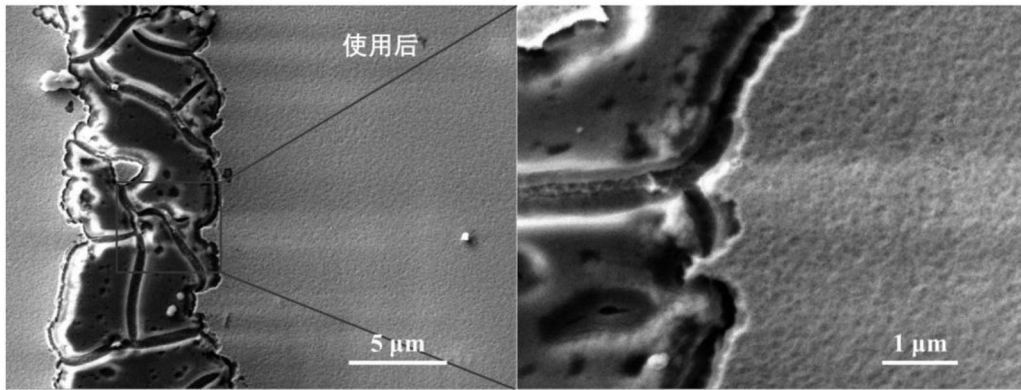


图7

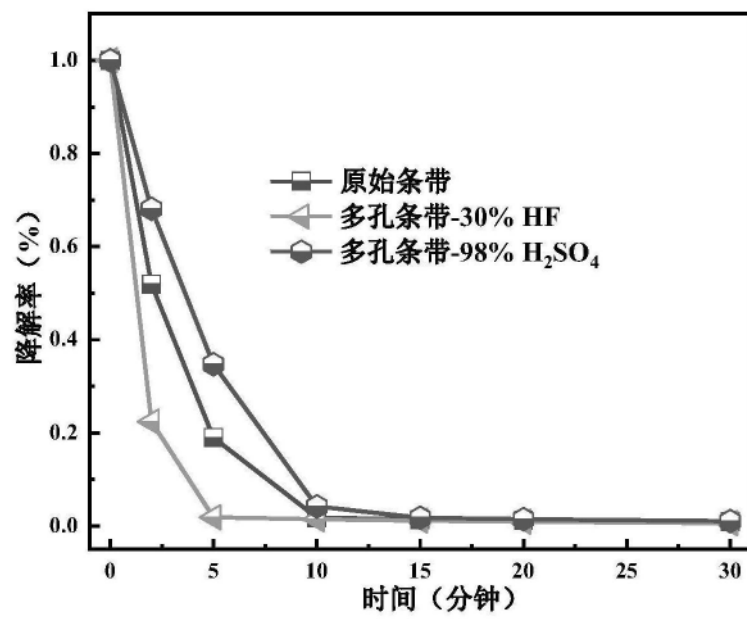


图8