



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112169727 B

(45) 授权公告日 2022.08.05

(21) 申请号 202011131845.6

CN 103449563 A, 2013.12.18

(22) 申请日 2020.10.21

Vincent Cleveland, Jon-Paul Bingham,

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112169727 A

Eunsung Kan. Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A by carbon nanotube-supported Fe₃O₄.《Separation and Purification Technology》.2014,

(43) 申请公布日 2021.01.05

(73) 专利权人 哈尔滨理工大学

地址 150080 黑龙江省哈尔滨市南岗区学府路52号

魏明红 董入源 黄玉明. 纳米四氧化三铁粒子催化过氧化氢氧化降解十二烷基苯磺酸钠.《西南大学学报:自然科学版》.2014,

(72) 发明人 胥焕岩 张路 王缘 李博

亓淑艳

韩晓琳, 王萌, 王雅男. 负载型Fe/Mn/Ce/Al₂O₃芬顿催化剂处理化工综合废水的研究.《山东化工》.2019,

(51) Int. Cl.

B01J 19/00 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

石芮蓉, 魏强兵等. 磁性埃洛石纳米管负载金属纳米粒子的原位制备及可循环催化性能.《中国化学会第30届学术年会-第三十七分会: 纳米催化》.2016,

(56) 对比文件

CN 108927223 A, 2018.12.04

CN 108059193 A, 2018.05.22

CN 109603825 A, 2019.04.12

US 2004217326 A1, 2004.11.04

CN 102592772 A, 2012.07.18

CN 109097355 A, 2018.12.28

CN 109107589 A, 2019.01.01

CN 102489252 A, 2012.06.13

CN 103638944 A, 2014.03.19

WO 2013127938 A1, 2013.09.06

CN 110898851 A, 2020.03.24

秦嘉旭, 赵斌伟等. 埃洛石纳米管的改性及应用研究.《河南化工》.2011,

韩松霖. 磁性埃洛石纳米管的超声化学制备及其在非均相Fenton体系中的催化性能研究.《硕士学位论文 工程科技I辑》.2020, (续)

审查员 龙小玲

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

用于高级催化氧化的埃洛石基微纳反应器的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及用于高级催化氧化的埃洛石基微纳反应器的制备方法,属于无机非金属材料技术领域。具体步骤:1)将天然埃洛石粉置于混酸溶液中,超声分散5~8h,离心分离,去离子水与无水乙醇交替洗涤至滤液呈中性,60℃烘干;2)将步骤1)所得产物置于改性剂溶液中,50~80℃搅

拌12~24h,离心分离,去离子水洗涤至滤液呈中性,60℃烘干;3)将步骤2)所得产物置于去离子水中,超声分散10~30min后,加入FeSO₄·7H₂O,再超声分散10~30min,所得悬浮液置于真空瓶中抽真空静置1~3h,再超声分散,再抽真空静置,如此重复3~5次,然后,加入混合碱液,80~95℃晶化2~5h,离心分离,烘干;4)将步骤3)所得产物置于有机污染物溶液中,加入氧化剂,反应若干时间后有机污染物全部降解。

CN 112169727 B

[接上页]

(56) 对比文件

Zhu, KC;Duan, YY等.Silane-modified halloysite/Fe₃O₄ nanocomposites: Simultaneous removal of Cr(VI) and Sb(V)

and positive effects of Cr(VI) on Sb(V) adsorption.《CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL》.2017,

1. 一种用于高级催化氧化的埃洛石基微纳反应器的制备方法,其特征是在天然埃洛石纳米管内原位生长纳米 Fe_3O_4 ,具体包括以下步骤:

1) 天然埃洛石纳米管酸化提纯:将天然埃洛石粉置于混酸溶液中,超声分散5~8h,离心分离,去离子水与无水乙醇交替洗涤至滤液呈中性,60℃烘干备用,所用的混酸是浓硫酸、浓磷酸、浓盐酸、浓硝酸中的两种;

2) 埃洛石纳米管内改性:将提纯后的埃洛石置于一定浓度的改性剂溶液中,50~80℃搅拌12~24h,离心分离,去离子水洗涤至滤液呈中性,60℃烘干备用,所用的改性剂是氨基磺酸、十二烷基苯磺酸钠、草酸、醋酸、醋酸乙烯酯、柠檬酸、柠檬酸钠、乙二胺四乙酸、苯甲酸、过硫酸铵、甲苯、二甲苯、丙基甲基二甲氧基硅烷、N-氨乙基-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(β-氨乙基)-γ-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、甲基乙基酮肟、偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰、甲基丙烯酸甲酯中的一种或几种组合;

3) 纳米 Fe_3O_4 管内原位生长:将改性后埃洛石纳米管置于去离子水中,超声分散10~30min后,加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,再超声分散10~30min,所得悬浮液置于真空瓶中抽真空静置1~3h,再超声分散,再抽真空静置,如此重复3~5次,然后,加入混合碱液,80~95℃晶化2~5h,离心分离,烘干,得到管内原位生长纳米 Fe_3O_4 的埃洛石基微纳反应器;

4) 高级催化氧化应用:将管内原位生长纳米 Fe_3O_4 的埃洛石纳米管置于一定浓度的有机污染物溶液中,加入氧化剂,高级催化氧化在埃洛石基微纳反应器内进行,有机污染物被高效地降解。

2. 根据权利要求 1 所述的用于高级催化氧化的埃洛石基微纳反应器的制备方法,其特征是步骤3) 所用的混合碱液是 NaOH 、 KOH 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 NaHCO_3 、 KHCO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3 中的一种或几种组合。

3. 根据权利要求 1 所述的用于高级催化氧化的埃洛石基微纳反应器的制备方法,其特征是步骤4) 所用的氧化剂是双氧水或过硫酸盐。

用于高级催化氧化的埃洛石基微纳反应器的制备方法

技术领域

[0001] 本发明提供了天然埃洛石纳米管内原位生长纳米Fe₃O₄的制备方法,属于无机非金属材料技术领域。

背景技术

[0002] 水体的有机物污染在全球范围内日益恶化,它所产生的社会和环境问题引起了各国政府的高度重视,对新型高效有机污染物净化技术的需求更加迫切。生物难降解有机污染废水种类多、毒性大、结构稳定,采用传统的物理化学或生物降解方法难以有效处理,因而成为环境领域关注的热点和难点。近年来,高级催化氧化技术(advanced catalytic oxidation)广泛地应用于难降解有机污染废水处理。高级催化氧化技术以过渡金属离子为催化剂,催化双氧水或过硫酸盐,产生高氧化活性的羟基自由基或硫酸自由基,它们可以无选择地氧化降解水体中其它技术难以处理的顽固有机污染物。虽然高效,但高级催化氧化技术在实际应用中存在着诸多不足:反应pH值范围窄、双氧水或过硫酸盐利用率低、过渡金属离子难以回收从而形成二次污染。为克服这些缺点,非均相催化剂受到了广泛的关注,过渡金属离子被固定在固体催化剂的结构之中。

[0003] 近几年,以不同铁(羟基)氧化物为催化剂的高级催化氧化技术得到了广泛的研究,如Fe₃O₄、Fe₂O₃、 α -FeOOH、 β -FeOOH等,其中以具有反尖晶石结构的Fe₃O₄催化活性最高。Fe₃O₄结构的八面体位置可同时容纳二价的Fe(II)和三价的Fe(III),铁离子在此位置可以可逆地氧化和还原而不会改变晶体结构。此外,Fe₃O₄还可通过简单的磁分离进行回收再利用,且在水中的溶解度低催化稳定性好,因此被认为是极具潜力的非均相催化剂。但是,纳米Fe₃O₄颗粒在水体中易于团聚,减小比表面积和反应活性点位,从而降低反应活性,固定化是解决聚集问题、提高分散性的策略之一。

[0004] 微纳反应器由于具有特殊限域效应和选择效应,而表现出极好的化学反应活性,近年来在化学、生物、医药、材料等领域得到了普遍的关注。目前,微纳反应器大多是人工合成的,包括核壳结构、核管结构、蛋黄-蛋壳结构等,常用的材料主要有分子筛、介孔二氧化硅、介孔碳材料、层状硅酸盐、碳纳米管等,这无疑会增加微纳反应器的成本。天然埃洛石纳米管(HNTs)也具有典型的中空管状结构,属黏土类矿物,资源丰富、廉价易得。埃洛石纳米管具有孔隙率高、比表面积大、表面化学性质可调、热稳定性优良等优点,得到了广泛的应用,也是构筑微纳反应器的理想选择。

[0005] 将纳米Fe₃O₄粒子在天然埃洛石纳米管内原位生长,用做高级催化氧化的微纳反应器。纳米Fe₃O₄催化双氧水或过硫酸盐、高氧化活性自由基与有机污染物的反应都在埃洛石纳米管内进行,利用管内微环境的限域效应和选择效应,增强催化氧化反应活性,提升有机污染物降解效能。而且,我国埃洛石资源储量丰富,分布广泛,是埃洛石资源大国。本专利的实施对高级催化氧化技术的发展、促进多学科的综合交叉和有机融合具有重要的理论意义。同时,可以提高我国埃洛石开发利用的附加值,促进传统产业结构的调整,加强和深化埃洛石在环保领域中的应用研究与开发,充分发挥我国的资源优势与特色。

发明内容

[0006] 本发明利用天然埃洛石纳米管结构,实现纳米 Fe_3O_4 粒子在管内的原位生长,开发一种用于高级催化氧化技术的高效微纳反应器的制备方法。

[0007] 本发明提供了一种用于高级催化氧化的埃洛石基微纳反应器的制备方法,其基本思想是结合埃洛石纳米管内组分特点,采用改性剂实现管内径的扩充并与聚合物基团接枝。利用接枝基团与亚铁离子的静电吸附,使亚铁离子附着在管内壁,然后通过实验条件的控制,实现纳米 Fe_3O_4 粒子在管内的原位生长。从而,获得用于高级催化氧化的埃洛石基微纳反应器的制备方法。

[0008] 本发明提供的用于高级催化氧化的埃洛石基微纳反应器的制备方法,其主要技术方案如下:

[0009] 1)天然埃洛石纳米管酸化提纯:将天然埃洛石粉置于混酸溶液中,超声分散5~8h,离心分离,去离子水与无水乙醇交替洗涤至滤液呈中性,60℃烘干备用,所用的混酸是浓硫酸、浓磷酸、浓盐酸、浓硝酸中的两种;

[0010] 2)埃洛石纳米管内改性:将提纯后的埃洛石置于一定浓度的改性剂溶液中,50~80℃搅拌12~24h,离心分离,去离子水洗涤至滤液呈中性,60℃烘干备用,所用的改性剂是氨基磺酸、十二烷基苯磺酸钠、草酸、醋酸、醋酸乙烯酯、柠檬酸、柠檬酸钠、乙二胺四乙酸、苯甲酸、过硫酸铵、甲苯、二甲苯、丙基甲基二甲氧基硅烷、N-氨乙基-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(β-氨乙基)-γ-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、甲基乙基酮肟、偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰、甲基丙烯酸甲酯中的一种或几种组合;

[0011] 3)纳米 Fe_3O_4 管内原位生长:将改性后埃洛石纳米管置于去离子水中,超声分散10~30min后,加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,再超声分散10~30min,所得悬浮液置于真空瓶中抽真空静置1~3h,再超声分散,再抽真空静置,如此重复3~5次,然后,加入混合碱液,80~95℃晶化2~5h,离心分离,烘干,得到管内原位生长纳米 Fe_3O_4 的埃洛石基微纳反应器;

[0012] 4)高级催化氧化应用:将管内原位生长纳米 Fe_3O_4 的埃洛石纳米管置于一定浓度的有机污染物溶液中,加入氧化剂,高级催化氧化在埃洛石基微纳反应器内进行,有机污染物被高效地降解。

[0013] 在本发明的上述技术方案中,步骤3)所用的混合碱液是 NaOH 、 KOH 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 NaHCO_3 、 KHCO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3 中的一种或几种组合。

[0014] 在本发明的上述技术方案中,步骤4)所用的氧化剂是双氧水或过硫酸盐。

[0015] 在本发明的上述技术方案中,所用化学试剂的纯度均不低于分析纯。

[0016] 本发明提供的用于高级催化氧化的埃洛石基微纳反应器的制备方法,所获得的 Fe_3O_4 粒子尺寸为5~10nm。本发明提供的方法操作简单,易于控制,合成温度低,能源消耗少,制备成本低,而且所用试剂绿色环保,无毒,无腐蚀性,可实现批量生产。

附图说明

[0017] 图1是代表性试样的XRD图谱;

[0018] 图2是代表性试样的TEM照片;

[0019] 图3是代表性试样的催化氧化性能评价。

具体实施方式

[0020] 实施例1

[0021] 1) 将天然埃洛石粉置于浓硫酸与浓磷酸(体积比1:1)混合溶液中,超声分散5~8h,离心分离,去离子水与无水乙醇交替洗涤至滤液呈中性,60℃烘干备用;

[0022] 2) 将步骤1)所得产物置于氨基磺酸与乙二胺四乙酸混合溶液中,50~80℃搅拌12~24h,离心分离,去离子水洗涤至滤液呈中性,60℃烘干备用;

[0023] 3) 将步骤2)所得产物置于去离子水中,超声分散10~30min后,加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,再超声分散10~30min,所得悬浮液置于真空瓶中抽真空静置1~3h,再超声分散,再抽真空静置,如此重复3~5次,然后,加入NaOH和 Na_2CO_3 混合溶液,80~95℃晶化2~5h,离心分离,烘干得到产物;

[0024] 4) 将步骤3)所得产物置于有机污染物溶液中,加入双氧水,若干时间后有机污染物全部降解。

[0025] 实施例2

[0026] 1) 将天然埃洛石粉置于浓硫酸与浓盐酸(体积比2:1)混合溶液中,超声分散5~8h,离心分离,去离子水与无水乙醇交替洗涤至滤液呈中性,60℃烘干备用;

[0027] 2) 将步骤1)所得产物置于N-氨乙基-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷溶液中,50~80℃搅拌12~24h,离心分离,去离子水洗涤至滤液呈中性,60℃烘干备用;

[0028] 3) 将步骤2)所得产物置于去离子水中,超声分散10~30min后,加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,再超声分散10~30min,所得悬浮液置于真空瓶中抽真空静置1~3h,再超声分散,再抽真空静置,如此重复3~5次,然后,加入NaOH和 KHCO_3 混合溶液,80~95℃晶化2~5h,离心分离,烘干得到产物;

[0029] 4) 将步骤3)所得产物置于有机污染物溶液中,加入过硫酸盐,若干时间后有机污染物全部降解。

[0030] 实施例3

[0031] 1) 将天然埃洛石粉置于浓硫酸与浓硝酸(体积比3:1)混合溶液中,超声分散5~8h,离心分离,去离子水与无水乙醇交替洗涤至滤液呈中性,60℃烘干备用;

[0032] 2) 将步骤1)所得产物置于醋酸溶液中,50~80℃搅拌12~24h,离心分离,去离子水洗涤至滤液呈中性,60℃烘干备用;

[0033] 3) 将步骤2)所得产物置于去离子水中,超声分散10~30min后,加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,再超声分散10~30min,所得悬浮液置于真空瓶中抽真空静置1~3h,再超声分散,再抽真空静置,如此重复3~5次,然后,加入NaOH和 NaNO_3 混合溶液,80~95℃晶化2~5h,离心分离,烘干得到产物;

[0034] 4) 将步骤3)所得产物置于有机污染物溶液中,加入双氧水,若干时间后有机污染物全部降解。

[0035] 实施例4

[0036] 1) 将天然埃洛石粉置于浓磷酸与浓硝酸(体积比4:1)混合溶液中,超声分散5~8h,离心分离,去离子水与无水乙醇交替洗涤至滤液呈中性,60℃烘干备用;

[0037] 2) 将步骤1)所得产物置于柠檬酸溶液中,50~80℃搅拌12~24h,离心分离,去离子水洗涤至滤液呈中性,60℃烘干备用;

[0038] 3) 将步骤2) 所得产物置于去离子水中, 超声分散10~30min后, 加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 再超声分散10~30min, 所得悬浮液置于真空瓶中抽真空静置1~3h, 再超声分散, 再抽真空静置, 如此重复3~5次, 然后, 加入 NaHCO_3 和 NaNO_3 混合溶液, 80~95℃晶化2~5h, 离心分离, 烘干得到产物;

[0039] 4) 将步骤3) 所得产物置于有机污染物溶液中, 加入过硫酸盐, 若干时间后有机污染物全部降解。

[0040] 实施例5

[0041] 1) 将天然埃洛石粉置于浓磷酸与浓盐酸(体积比5:1)混合溶液中, 超声分散5~8h, 离心分离, 去离子水与无水乙醇交替洗涤至滤液呈中性, 60℃烘干备用;

[0042] 2) 将步骤1) 所得产物置于偶氮二异丁腈和过氧化二苯甲酰混合溶液中, 50~80℃搅拌12~24h, 离心分离, 去离子水洗涤至滤液呈中性, 60℃烘干备用;

[0043] 3) 将步骤2) 所得产物置于去离子水中, 超声分散10~30min后, 加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 再超声分散10~30min, 所得悬浮液置于真空瓶中抽真空静置1~3h, 再超声分散, 再抽真空静置, 如此重复3~5次, 然后, 加入 NaOH 和 NaHCO_3 混合溶液, 80~95℃晶化2~5h, 离心分离, 烘干得到产物;

[0044] 4) 将步骤3) 所得产物置于有机污染物溶液中, 加入双氧水, 若干时间后有机污染物全部降解。

[0045] 实施例6

[0046] 1) 将天然埃洛石粉置于浓硝酸与浓盐酸(体积比6:1)混合溶液中, 超声分散5~8h, 离心分离, 去离子水与无水乙醇交替洗涤至滤液呈中性, 60℃烘干备用;

[0047] 2) 将步骤1) 所得产物置于甲苯和丙基甲基二甲氧基硅烷混合溶液中, 50~80℃搅拌12~24h, 离心分离, 去离子水洗涤至滤液呈中性, 60℃烘干备用;

[0048] 3) 将步骤2) 所得产物置于去离子水中, 超声分散10~30min后, 加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 再超声分散10~30min, 所得悬浮液置于真空瓶中抽真空静置1~3h, 再超声分散, 再抽真空静置, 如此重复3~5次, 然后, 加入 NaOH 和 KOH 混合溶液, 80~95℃晶化2~5h, 离心分离, 烘干得到产物;

[0049] 4) 将步骤3) 所得产物置于有机污染物溶液中, 加入过硫酸盐, 若干时间后有机污染物全部降解。

[0050] 实施例7

[0051] 1) 将天然埃洛石粉置于浓硝酸与浓磷酸(体积比6:1)混合溶液中, 超声分散5~8h, 离心分离, 去离子水与无水乙醇交替洗涤至滤液呈中性, 60℃烘干备用;

[0052] 2) 将步骤1) 所得产物置于柠檬酸钠和苯甲酸混合溶液中, 50~80℃搅拌12~24h, 离心分离, 去离子水洗涤至滤液呈中性, 60℃烘干备用;

[0053] 3) 将步骤2) 所得产物置于去离子水中, 超声分散10~30min后, 加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 再超声分散10~30min, 所得悬浮液置于真空瓶中抽真空静置1~3h, 再超声分散, 再抽真空静置, 如此重复3~5次, 然后, 加入 KOH 和 KHCO_3 混合溶液, 80~95℃晶化2~5h, 离心分离, 烘干得到产物;

[0054] 4) 将步骤3) 所得产物置于有机污染物溶液中, 加入双氧水, 若干时间后有机污染物全部降解。

[0055] 实施例8

[0056] 1) 将天然埃洛石粉置于浓盐酸与浓磷酸(体积比7:1)混合溶液中,超声分散5~8h,离心分离,去离子水与无水乙醇交替洗涤至滤液呈中性,60℃烘干备用;

[0057] 2) 将步骤1)所得产物置于十二烷基苯磺酸钠和草酸混合溶液中,50~80℃搅拌12~24h,离心分离,去离子水洗涤至滤液呈中性,60℃烘干备用;

[0058] 3) 将步骤2)所得产物置于去离子水中,超声分散10~30min后,加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,再超声分散10~30min,所得悬浮液置于真空瓶中抽真空静置1~3h,再超声分散,再抽真空静置,如此重复3~5次,然后,加入KOH和 KNO_3 混合溶液,80~95℃晶化2~5h,离心分离,烘干得到产物;

[0059] 4) 将步骤3)所得产物置于有机污染物溶液中,加入过硫酸盐,若干时间后有机污染物全部降解。

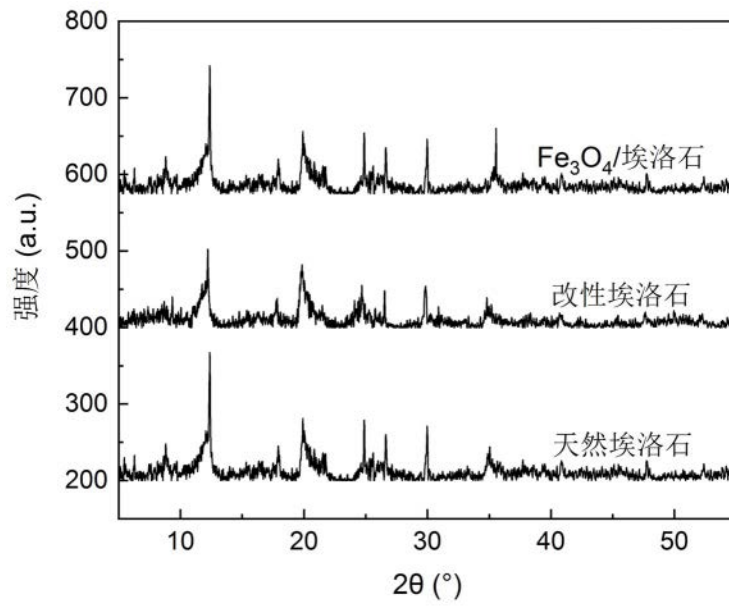


图1

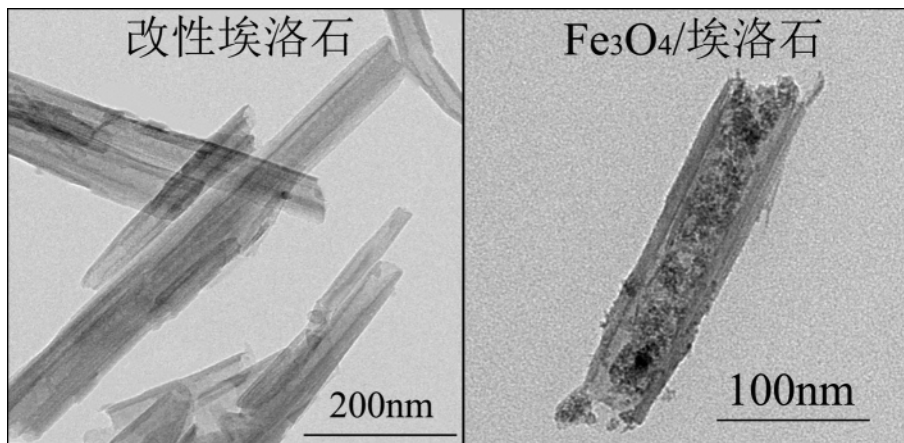


图2

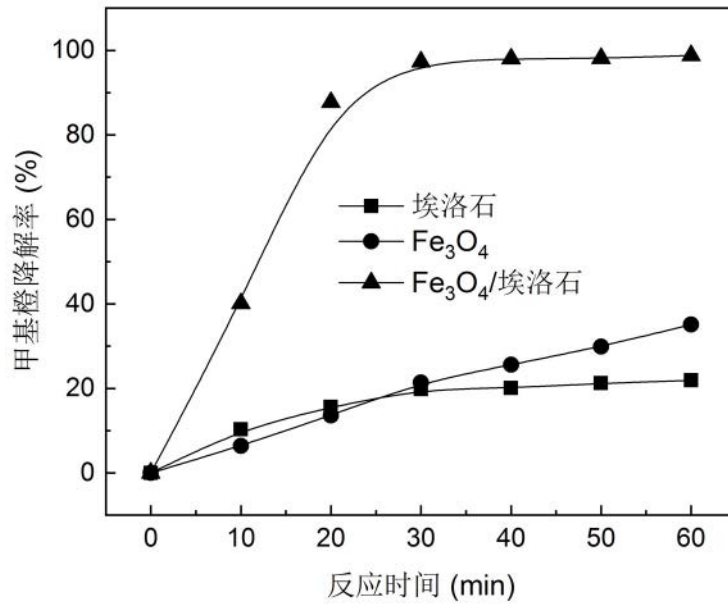


图3