



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105854944 B

(45)授权公告日 2018.06.22

(21)申请号 201610207408.5

(56)对比文件

(22)申请日 2016.03.31

CN 104310565 A, 2015.01.28,
WO 2016020104 A1, 2016.02.11,
CN 104525127 A, 2015.04.22,
CN 105312028 A, 2016.02.10,

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105854944 A

审查员 朱璇雯

(43)申请公布日 2016.08.17

(73)专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

(72)发明人 马邕文 段美娟 万金泉 王艳

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 何淑珍

(51)Int.Cl.

B01J 31/22(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图2页

C02F 1/72(2006.01)

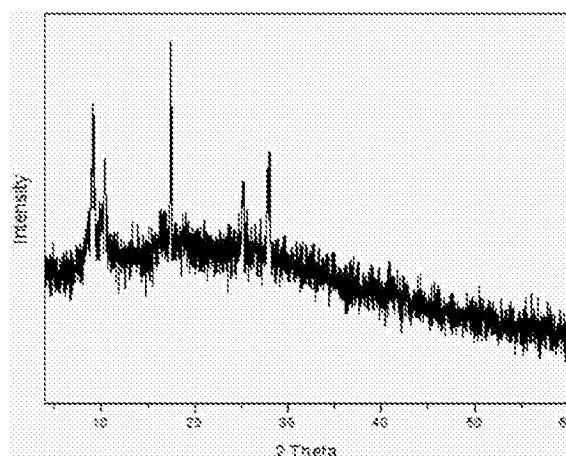
(54)发明名称

一种铜掺杂铁金属有机骨架材料及其制备方法与应用于活化过硫酸盐处理有机废水的方法

(57)摘要

本发明公开了一种铜掺杂铁金属有机骨架材料及其制备方法与应用于活化过硫酸盐处理有机废水的方法，属于水污染控制技术领域。铜掺杂铁金属有机骨架材料以溶液浸渍法制备，利用铁金属有机骨架较大的比表面积和较多的空洞结构，高效负载铜离子。该方法以铁金属有机骨架上不饱和配位的铁活性中心和负载上的铜离子作为催化剂主体，利用两者的催化协同作用，高效、持续地活化过硫酸盐产生硫酸根自由基降解有机污染物。该方法适用于各种有机废水处理，催化活性高，持久性好，操作方便，易于回收，并且该非均相催化剂经过多次重复利用后其活化效果依然很高，在降解水体的有机污染物方面具有很大的应用前景。

CN 105854944 B



1. 一种铜掺杂铁金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于,步骤如下:

(1) 铁金属有机骨架的制备:将0.135~0.675g FeCl₃·6H₂O溶解于5~25mLN,N-二甲基甲酰胺中,并加入0.041~0.206g对苯二甲酸,得混合液,将混合液搅拌至完全溶解,再转至20~100mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,将高压反应釜放入鼓风恒温干燥箱中反应;

(2) 待高压反应釜冷却至室温后,反应液在转速为8000~10000 rpm下进行高速离心得到黄色固体,用无水乙醇先后洗涤固体,之后放入真空干燥箱中进行干燥,得铁金属有机骨架,标记为MIL-101(Fe);

(3) 铜掺杂铁金属有机骨架材料的制备:先后称取Cu(NO₃)₂·6H₂O和柠檬酸溶解在100mL去离子水中,得溶液,再将0.2~0.4g 步骤(2)制备的MIL-101(Fe)加入溶液中,得混合物,该混合物用磁力搅拌器匀速搅拌,之后将混合物转至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,将高压反应釜放入鼓风恒温干燥箱中反应;

(4) 待高压反应釜冷却至室温后,反应液在转速为8000~10000 rpm下进行高速离心得到固体,用去离子水反复洗涤,直至洗液无蓝色现象;

(5) 将步骤(4)所得到的材料在程序升温管式炉中进行处理,具体操作为:管式炉经过25 min~35min快速升至200~280℃,在氮气的保护下材料进行高温处理;

(6) 待管式炉冷却至室温后取出材料,该材料即为铜掺杂铁金属有机骨架材料,标记为Cu/MIL-101(Fe),保存在干燥器中。

2. 根据权利要求1所述的一种铜掺杂铁金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述反应的温度为110℃,反应时间为24h。

3. 根据权利要求1所述的一种铜掺杂铁金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述洗涤固体2次,每次洗涤3h;所述干燥的温度为150℃,时间为12h;步骤(5)所述高温处理的时间为4 h。

4. 根据权利要求1所述的一种铜掺杂铁金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述Cu(NO₃)₂·3H₂O中的Cu²⁺与MIL-101(Fe)的质量比为4%,6%,8%或10%;柠檬酸的量为0.036 g ~ 0.18g;所述搅拌的时间为4h;所述高压反应釜的体积为100 mL;所述反应为在80℃下反应8 h。

5. 由权利要求1-4任一项所述制备方法制得的一种铜掺杂铁金属有机骨架材料。

6. 权利要求5所述的一种铜掺杂铁金属有机骨架材料应用于活化过硫酸盐处理有机废水的方法,其特征在于,步骤如下:

向有机废水中同时加入铜掺杂铁金属有机骨架材料催化剂和过硫酸盐氧化剂,于震荡床中震荡,温度为室温的条件下反应10min~240min。

7. 根据权利要求6所述的一种铜掺杂铁金属有机骨架材料应用于活化过硫酸盐处理有机废水的方法,其特征在于,所述过硫酸盐为过硫酸钠或过硫酸钾。

8. 根据权利要求6所述的一种铜掺杂铁金属有机骨架材料应用于活化过硫酸盐处理有机废水的方法,其特征在于,所述过硫酸盐氧化剂和有机污染物的摩尔比为(80~140):1。

9. 根据权利要求6所述的一种铜掺杂铁金属有机骨架材料应用于活化过硫酸盐处理有机废水的方法,其特征在于,所述铜掺杂铁金属有机骨架材料催化剂的投加量为0.1~0.6 g/L。

10. 根据权利要求6所述的一种铜掺杂铁金属有机骨架材料应用于活化过硫酸盐处理

有机废水的方法,其特征在于,所述震荡床的转速为50-500 rpm。

一种铜掺杂铁金属有机骨架材料及其制备方法与应用于活化过硫酸盐处理有机废水的方法

技术领域

[0001] 本发明属于水污染控制技术领域,涉及水中有机污染物的深度氧化处理和高级氧化技术,具体涉及一种铜掺杂铁金属有机骨架材料及其制备方法与应用于活化过硫酸盐处理有机废水的方法。

背景技术

[0002] 水质污染是当令人类面临的严重危机之一,而人类在治理水质污染方面也在不断地发展。

[0003] 但是,对有毒有害有机污染物的治理一直是水处理技术难点。基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot -}$)的新型高级氧化技术,在降解有机污染物方面具有高效性和清洁性,因此受到越来越多研究者的关注与重视。通常,过硫酸盐产生硫酸根自由基需要光、热、超声或金属离子的活化,这些活化技术均具有一些缺陷而较难实际应用。因此近年来,基于活化过硫酸盐产生硫酸根自由基的处理技术日益受到关注,其中的非均相活化过硫酸盐技术显得尤为突出。非均相活化技术对催化剂要求较高,只有特殊制备的催化剂才能高效活化过硫酸盐产生活性自由基。众多研究者将产量丰富的金属铁制备成各种非均相催化剂,也有研究者将金属铁与其他类金属混合制备成非均相催化剂来活化过硫酸盐。

[0004] 近年来发展起来的金属有机骨架材料(MOFs)是一类由无机金属节点和有机桥连配体通过配位自组装得到的具有规则孔道或者空穴结构的晶态多孔材料。该材料具有较高的比表面积、丰富的孔道结构和较高的物理化学稳定性,容易负载其他物质而不改变其本身结构,加之金属有机骨架含有大量的不饱和配位金属节点,使其在催化、分离、气体储存、医学诊断等众多领域都显示潜在的巨大应用价值,特别是水体污染物的去除方面表现出巨大的应用前景。本发明提出的以金属铜掺杂铁金属有机骨架作为非均相催化剂来高效活化过硫酸盐,利用铁与铜的协同作用达到降解难降解有机物的目的。

发明内容

[0005] 本发明针对现有的亚铁离子(铁离子)均相催化剂在活化过硫酸盐体系中存在亚铁离子容易失效、不能回收利用且产生铁泥的问题,以及针对一些含铁非均相催化剂的活化效率低且金属流失的缺陷,提出一种能够有效解决上述问题的铜掺杂铁金属有机骨架材料及其制备方法与应用于活化过硫酸盐处理有机废水的方法。本发明采用铜掺杂铁金属有机骨架材料作为非均相催化剂,充分利用材料中不饱和配位的铁活性中心和孔内掺杂的铜金属离子,使过硫酸盐在铁与铜的协同催化下产生强氧化性的硫酸根自由基,对水中有机污染物进行氧化降解,避免了均相催化体系中铁离子与铜离子的流失,提高了催化利用率,改善了水质环境。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 铜掺杂铁金属有机骨架材料作为非均相催化剂活化过硫酸盐处理水中有机污染

物的方法,包括以下步骤:在室温下,向含有有机污染物的水中加入过硫酸盐和非均相催化剂,使过硫酸盐在非均相催化剂的作用下产生强氧化性的硫酸根自由基,硫酸根自由基进一步氧化水中的难降解有机物使其降解。

[0008] 一种铜掺杂铁金属有机骨架材料的制备方法,步骤如下:

[0009] (1) 铁金属有机骨架的制备:将0.135~0.675g FeCl₃ • 6H₂O溶解于5~25mLN,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,并加入0.041~0.206g对苯二甲酸(BDC),得混合液,将混合液搅拌至完全溶解,再转至20~100mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,将高压反应釜放入鼓风恒温干燥箱中反应;

[0010] (2) 待高压反应釜冷却至室温后,反应液在转速为8000~10000r下进行高速离心得到黄色固体,用无水乙醇先后洗涤固体,之后放入真空干燥箱中进行干燥,得铁金属有机骨架,标记为MIL-101(Fe);

[0011] (3) 铜掺杂铁金属有机骨架材料的制备:先后称取Cu(NO₃)₂ • 3H₂O和柠檬酸溶解在100mL去离子水中,得溶液,再将0.2g~0.4g步骤(2)制备的MIL-101(Fe)加入溶液中,得混合物,该混合物用磁力搅拌器匀速搅拌,之后将混合物转至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,将高压反应釜放入鼓风恒温干燥箱中反应;

[0012] (4) 待高压反应釜冷却至室温后,用转速为8000~10000r的离心机进行高速离心得到固体,用去离子水反复洗涤,直至洗液无蓝色现象;

[0013] (5) 将步骤(4)所得到的材料在程序升温管式炉中进行处理,具体操作为:管式炉经过25min~35min快速升至200℃~280℃,在氮气的保护下材料进行高温处理;

[0014] (6) 待管式炉冷却至室温后取出材料,该材料即为铜掺杂铁金属有机骨架材料,标记为Cu/MIL-101(Fe),保存在干燥器中。

[0015] 进一步地,步骤(1)所述反应的温度为110℃,反应时间为24h。

[0016] 进一步地,步骤(2)所述洗涤固体2次,每次洗涤3h;所述干燥的温度为150℃,时间为12h;步骤(5)所述高温处理的时间为4h。

[0017] 进一步地,步骤(3)所述Cu(NO₃)₂ • 3H₂O中的Cu²⁺与MIL-101(Fe)的质量比为4%,6%,8%或10%;柠檬酸的量为0.036g~0.18g;所述搅拌的时间为4h;所述高压反应釜的体积为100mL;所述反应为在80℃下反应8h。

[0018] 由以上所述制备方法制得的一种铜掺杂铁金属有机骨架材料。

[0019] 以上所述的一种铜掺杂铁金属有机骨架材料应用于活化过硫酸盐处理有机废水的方法,步骤如下:

[0020] 向有机废水中同时加入铜掺杂铁金属有机骨架材料催化剂和过硫酸盐氧化剂,于震荡床中震荡,温度为室温的条件下反应10~240min。

[0021] 进一步地,所述过硫酸盐为过硫酸钠或过硫酸钾。

[0022] 进一步地,所述过硫酸盐氧化剂和有机污染物的摩尔比为(80~140):1。

[0023] 进一步地,所述铜掺杂铁金属有机骨架材料催化剂的投加量为0.1~0.6g/L。

[0024] 进一步地,所述震荡床的转速为50~500rpm。

[0025] 以上所述催化剂进行多次循环利用,体现其最大的催化能力。

[0026] 与现有技术相比,本发明的有益之处主要体现在以下:

[0027] (1) 本发明提供的铜掺杂铁金属有机骨架材料的制备方法,操作简单,对外界环境

无特殊要求,重复操作性较强,容易实现;

[0028] (2) 铁金属有机骨架具有较高的比表面积、较多的孔隙结构和不饱和的金属活性中心,铜离子的掺杂增加了材料与过硫酸盐接触的反应点,铁与铜的共同作用强化了过硫酸盐产生硫酸根自由基的效果,该催化剂对污染物的去除效果好;

[0029] (3) 本发明的非均相催化剂(铜掺杂铁金属有机骨架材料)对目标污染物无选择性,适用性广泛;

[0030] (4) 本发明非均相催化剂(铜掺杂铁金属有机骨架材料)可以重复利用,环境友好,无二次污染;

[0031] (5) 本发明的方法不需要消耗额外能量,比如超声、光、电等,降低了成本;工艺流程十分简单,可操作性强,具有广阔的实际应用前景。

附图说明

[0032] 图1为铁金属有机骨架的X射线晶体衍射图。

[0033] 图2为6%铜掺杂铁金属有机骨架材料的X射线晶体衍射图。

[0034] 图3为8%铜掺杂铁金属有机骨架材料的X射线晶体衍射图。

具体实施方式

[0035] 本发明以染料废水为典型的有机废水。染料废水既影响视觉美观,又含有大量的难生物降解的污染物。在以下几个实施例中选择酸性染料A07作为目标污染物。下面通过实施例对本发明作进一步说明,阐明本发明的突出特点和显著进步,仅在于说明本发明而决不局限于以下实例。

[0036] 实施例1

[0037] 本实施例比较了铜掺杂铁金属有机骨架材料活化过硫酸钠和单独使用铜掺杂铁金属有机骨架材料和单独使用铁金属有机骨架材料以及单独使用过硫酸钠对A07的去除率。

[0038] 铜掺杂铁金属有机骨架材料:将0.675g FeCl₃ • 6H₂O溶解于25mLN,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,并加入0.206g对苯二甲酸(BDC),得混合液,将混合液搅拌至完全溶解,再转至100mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,将高压反应釜放入鼓风恒温干燥箱中,于110℃下反应24h;待高压反应釜冷却至室温后,反应液在转速为8000r下进行高速离心得到黄色固体,用无水乙醇先后洗涤固体2次,每次洗涤3h,之后放入150℃的真空干燥箱中进行12h的干燥,得铁金属有机骨架,标记为MIL-101(Fe),X射线晶体衍射图如图1所示;先后称取0.076g Cu(NO₃)₂ • 3H₂O和0.09g 柠檬酸溶解在100mL去离子水中,得溶液,再将0.2g MIL-101(Fe)加入溶液中,得混合物,该混合物用磁力搅拌器匀速搅拌4h,之后将混合物转至100mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,将高压反应釜放入鼓风恒温干燥箱中,于80℃下反应8h;待高压反应釜冷却至室温后,在转速为8000r下进行高速离心得到固体,用去离子水反复洗涤,直至洗液无蓝色现象;将以上所得到的材料在程序升温管式炉中进行处理,具体操作为:管式炉经过35min快速升至280℃,在氮气的保护下材料进行4h的高温处理;待管式炉冷却至室温后取出材料,该材料即为铜掺杂铁金属有机骨架材料,标记为10%Cu/MIL-101(Fe),保存在干燥器中待用。

[0039] (1) 利用铜掺杂铁金属有机骨架材料活化过硫酸钠的非均相反应中,采用锥形瓶为反应器,废水为100mL 0.1mM/L的A07溶液,同时往反应器中加入0.02g铜掺杂量为10%的铜掺杂铁金属有机骨架材料作催化剂和0.1904g过硫酸钠(摩尔比PS/A07=80)作氧化剂,将锥形瓶放置在转速为180rpm的震荡床中,温度为25℃。

[0040] (2) 只将反应体系(1)中的铜掺杂铁金属有机骨架材料改为铁金属有机骨架,其他条件同反应体系(1)。

[0041] (3) 不加入过硫酸钠,单独加入铜掺杂铁金属有机骨架材料,其他条件同反应体系(1)。

[0042] (4) 不加入过硫酸钠,单独加入铁金属有机骨架材料,其他条件同反应体系(1)。

[0043] (5) 不加入任何催化剂,单独加入过硫酸钠,其他条件同反应体系(1)。

[0044] 五种工艺处理结果见表1:

[0045] 表1

[0046]

时间min	去除率% (1)	去除率% (2)	去除率% (3)	去除率% (4)	去除率% (5)
0	0	0	0	0	0
10	4	20.1	0.4	4.7	0
20	8.4	26	0.7	5.2	0.2
30	12.6	32.4	0.8	6.3	0.3
60	17	34.2	1.1	7.4	0.6
90	25.6	38.4	1.4	7.7	0.6
120	30.8	41.5	1.6	8.4	0.7
180	59.7	47.8	1.7	9	0.8
210	83.8	53.7	1.9	9.5	0.8
240	95.2	59.5	2.5	12.6	1

[0047] 表1的结果表明,单独使用催化剂或过硫酸钠对A07的去除效果均很弱。但同时加入催化剂和过硫酸钠时,A07的去除率明显提高。我们不难发现,在过硫酸钠(0.1904g)存在的体系下,加入的铜掺杂铁金属有机骨架远远优于铁金属有机骨架的催化效果,如180min时,前者为59.7%后者为47.8%;240min时,前者的去除率高于95%。而后者还不到60%。

[0048] 实施例2

[0049] 本实施例比较了在不同铜掺杂量(10%,8%,6%,4%)的条件下活化过硫酸钠对A07的去除率情况。

[0050] 铜掺杂铁金属有机骨架材料:将0.135g FeCl₃ • 6H₂O溶解于5mLN,N-二甲基甲酰胺中,并加入0.041g对苯二甲酸,得混合液,将混合液搅拌至完全溶解,再转至20mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,将高压反应釜放入鼓风恒温干燥箱中,于110℃下反应24h;待高压反应釜冷却至室温后,转速为10000r下高速离心得到黄色固体,用无水乙醇先后洗涤固体2次,每次洗涤3h,之后放入150℃的真空干燥箱中进行12h的干燥,得铁金属有机骨架,标记为MIL-101(Fe);先后称取0.030g~0.152g Cu (NO₃)₂ • 3H₂O和0.036g~0.18g柠檬酸溶解在100mL去离子水中,得溶液,再将0.4g MIL-101(Fe)加入溶液中,得混合物,该混合物用磁力搅拌器匀速搅拌4h,之后将混合物转至100mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,将高压反应釜放入鼓风恒温干燥箱中,于80℃下反应8h;待高压反应釜冷却至室温后,转速为10000r下

高速离心得到固体,用去离子水反复洗涤,直至洗液无蓝色现象;将以上所得到的材料在程序升温管式炉中进行处理,具体操作为:管式炉经过25min快速升至200℃,在氮气的保护下材料进行4h的高温处理;待管式炉冷却至室温后取出材料,该材料即为铜掺杂铁金属有机骨架材料,标记为Cu/MIL-101(Fe),保存在干燥器中待用。

[0051] (1) 10% Cu/MIL-101(Fe) 采用锥形瓶为反应器,废水为100mL 0.1mM/L的A07溶液,同时往反应器中加入0.02g的10%铜掺杂铁金属有机骨架材料和0.238g过硫酸钠(摩尔比PS/A07=100),将锥形瓶放置在转速为180rpm的震荡床中,温度为25℃。

[0052] (2) 8% Cu/MIL-101(Fe) 加入的催化剂为0.02g 8%铜掺杂铁金属有机骨架材料,其他条件与反应体系(1)保持一致。

[0053] (3) 6% Cu/MIL-101(Fe) 加入的催化剂为0.02g 6%铜掺杂铁金属有机骨架材料,其他条件与反应体系(1)保持一致。

[0054] (4) 4% Cu/MIL-101(Fe) 加入的催化剂为0.02g 4%铜掺杂铁金属有机骨架材料,其他条件与反应体系(1)保持一致。四种工艺结果见表2:

[0055] 表2

[0056]

时间min	去除率% (10%)	去除率% (8%)	去除率% (6%)	去除率% (4%)
0	0	0	0	0
10	5.3	10.2	10.6	20.9
20	10.3	13.9	15.5	27.1
30	14.3	22.8	25.6	30.8
60	23.2	35.1	34.9	44.4
90	32.9	44.8	49.6	61.9
120	43.5	59.4	62.7	77.9
150	49.8	66.7	78.5	90.0
165	57.4	70.5	83.4	93.5
180	67.1	78.9	85.7	94.9
195	78.4	85	87.9	97.8
210	91.7	94.2	99.4	99.6

[0057] 表2的结果表明,四种掺杂量对A07都具有很好的去除效果。但是,随着铜掺杂量的逐渐增多,对A07的去除速率反而越慢,如180min时,4%、6%、8%与10%的铜掺杂量对应的去除率分别为94.9%、85.7%、78.9和67.1%,这可能是由于铜掺杂量越多,就有越多的铜离子进入铁金属有机骨架的孔道内,进而减少了孔道空隙,影响反应接触面积,进而延缓了反应速率。但是随着反应时间的增加,四种掺杂量对A07的去除率都达到了90%以上。该表显示,4%的铜掺杂量处理效果最佳。

[0058] 实施例3

[0059] 本实施例以10%铜掺杂铁金属有机骨架材料为催化剂,比较在不同Na₂S₂O₈与A07的摩尔比(Na₂S₂O₈/A07=80,100,120,140)条件下,催化剂对A07的去除率。

[0060] 铜掺杂铁金属有机骨架材料:将0.27g FeCl₃ • 6H₂O溶解于5mLN,N-二甲基甲酰胺中,并加入0.082g对苯二甲酸,得混合液,将混合液搅拌至完全溶解,再转至40mL聚四氟乙

烯内衬的高压反应釜中,将高压反应釜放入鼓风恒温干燥箱中,于110℃下反应24h;待高压反应釜冷却至室温后,用转速为9000r的离心机高速离心得到黄色固体,用无水乙醇先后洗涤固体2次,每次洗涤3h,之后放入150℃的真空干燥箱中进行12h的干燥,得铁金属有机骨架,标记为MIL-101(Fe);先后称取0.152g Cu(NO₃)₂·3H₂O和0.18g柠檬酸溶解在100mL去离子水中,得溶液,再将0.4g MIL-101(Fe)加入溶液中,得混合物,该混合物用磁力搅拌器匀速搅拌4h,之后将混合物转至100mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,将高压反应釜放入鼓风恒温干燥箱中,于80℃下反应8h;待高压反应釜冷却至室温后,用转速为9000r的离心机高速离心得到固体,用去离子水反复洗涤,直至洗液无蓝色现象;将以上所得到的材料在程序升温管式炉中进行处理,具体操作为:管式炉经过25min快速升至200℃,在氮气的保护下材料进行4h的高温处理;待管式炉冷却至室温后取出材料,该材料即为铜掺杂铁金属有机骨架材料,标记为10%Cu/MIL-101(Fe),保存在干燥器中待用。

[0061] (1)采用锥形瓶为反应器,废水为100mL 0.1mM/L的A07溶液,同时往反应器中加入0.02g的10%铜掺杂铁金属有机骨架材料和0.1904g过硫酸钠(摩尔比PS/A07=80),将锥形瓶放置在转速为180rpm的震荡床中,温度为25℃。

[0062] (2)投加0.238g (Na₂S₂O₈/A07=100) 过硫酸钠,其他条件同反应体系(1)。

[0063] (3)投加0.2856g (Na₂S₂O₈/A07=120) 过硫酸钠,其他条件同反应体系(1)。

[0064] (4)投加0.3332g (Na₂S₂O₈/A07=140) 过硫酸钠,其他条件同反应体系(1)。

[0065] 四种工艺结果如表3所示。

[0066] 表3

[0067]

时间min	去除率% (80)	去除率% (100)	去除率% (120)	去除率% (14)
0	0	0	0	0
10	3.2	5.8	6.4	8.5
20	6.8	7	7.8	11.7
30	12.7	11.1	12	14.6
60	17	18.6	17.7	19
90	23.1	25.4	25.6	28.3
120	29	38.4	33.8	30
135	38.3	49.5	46	38.5
150	50.8	58.2	59.8	51.2
165	58.1	69.3	71.9	68.8
180	64.6	78.3	82.4	78.3
210	84	93.5	90.1	91.2

[0068] 根据表3可以得知,当Na₂S₂O₈/A07=80时,其去除率明显低于另外三种情况,而当Na₂S₂O₈/A07=100,120,140时,其去除率几乎相当,如反应时间为165min时,A07的去除率均在70%左右,反应时间为210min时,A07的去除率均达到了90%以上。考虑到催化剂的催化效果和药剂的投加成本,Na₂S₂O₈/A07=100为最佳选择。

[0069] 实施例4

[0070] 本实施例以6%铜掺杂铁金属有机骨架材料为催化剂,研究不同催化剂投加量对

A07的去除率。

[0071] 铜掺杂铁金属有机骨架材料:将0.675g FeCl₃ • 6H₂O溶解于25mLN,N-二甲基甲酰胺中,并加入0.206g对苯二甲酸,得混合液,将混合液搅拌至完全溶解,再转至100mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,将高压反应釜放入鼓风恒温干燥箱中,于110℃下反应24h;待高压反应釜冷却至室温后,用转速为8000r的离心机高速离心得到黄色固体,用无水乙醇先后洗涤固体2次,每次洗涤3h,之后放入150℃的真空干燥箱中进行12h的干燥,得铁金属有机骨架,标记为MIL-101(Fe)。先后称取0.045gCu (NO₃)₂ • 6H₂O和0.054g柠檬酸溶解在100mL去离子水中,得溶液,再将0.2g MIL-101(Fe)加入溶液中,得混合物,该混合物用磁力搅拌器匀速搅拌4h,之后将混合物转至100mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,将高压反应釜放入鼓风恒温干燥箱中,于80℃下反应8h;待高压反应釜冷却至室温后,用转速为8000r的离心机高速离心得到固体,用去离子水反复洗涤,直至洗液无蓝色现象;将以上所得到的材料在程序升温管式炉中进行处理,具体操作为:管式炉经过30min快速升至240℃,在氮气的保护下材料进行4h的高温处理;待管式炉冷却至室温后取出材料,该材料即为铜掺杂铁金属有机骨架材料,标记为6%Cu/MIL-101(Fe),X射线晶体衍射图如图2所示,将其保存在干燥器中待用。

[0072] (1)采用锥形瓶为反应器,废水为100mL 0.1mM/L的A07溶液,同时往反应器中加入0.01g的6%铜掺杂铁金属有机骨架材料和0.238g过硫酸钠,将锥形瓶放置在转速为180rpm的震荡床中,温度为25℃。

[0073] (2)投加0.02g的6%铜掺杂铁金属有机骨架材料,其他条件与反应体系(1)保持一致。

[0074] (3)投加0.04g的6%铜掺杂铁金属有机骨架材料,其他条件与反应体系(1)保持一致。

[0075] (2)投加0.06g的6%铜掺杂铁金属有机骨架材料,其他条件与反应体系(1)保持一致。

[0076] 四种工艺的结果如表4。

[0077] 表4

[0078]

时间 min	去除率%(0.01g)	去除率%(0.02g)	去除率%(0.04g)	去除率%(0.06g)
--------	-------------	-------------	-------------	-------------

[0079]

0	0	0	0	0
10	8.5	13.3	23.6	32.3
20	11.8	16.5	31.6	60.5
30	15.9	26.1	42	74.4
60	21.3	42.6	67.1	86.6
90	27.5	47.9	82.9	96.1
120	31.9	57.4	94.6	95.9
150	38	74.2	96.1	96.4
180	43.7	89.4	/	/
210	51.2	97.8	/	/

[0080] 由表4可知,随着催化剂投加量的增加,对A07去除率的速率越快,效果也越好,如在150min时,0.01g、0.02g、0.04g和0.06g对应的去除率分别为38%、74.2%、96.1和96.4%。

[0081] 实施例5

[0082] 本实施例以8%铜掺杂铁基金属有机骨架材料为催化剂,研究该催化剂的循环利用次数对A07去除率的影响。

[0083] 铜掺杂铁金属有机骨架材料:将0.675g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于25mLN,N-二甲基甲酰胺中,并加入0.206g对苯二甲酸,得混合液,将混合液搅拌至完全溶解,再转至100mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,将高压反应釜放入鼓风恒温干燥箱中,于110℃下反应24h;待高压反应釜冷却至室温后,用转速为8000r的离心机高速离心得到黄色固体,用无水乙醇先后洗涤固体2次,每次洗涤3h,之后放入150℃的真空干燥箱中进行12h的干燥,得铁金属有机骨架,标记为MIL-101(Fe);先后称取0.09g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.108g柠檬酸溶解在100mL去离子水中,得溶液,再将0.3g MIL-101(Fe)加入溶液中,得混合物,该混合物用磁力搅拌器匀速搅拌4h,之后将混合物转至100mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,将高压反应釜放入鼓风恒温干燥箱中,于80℃下反应8h;待高压反应釜冷却至室温后,用转速为10000r的离心机高速离心得到固体,用去离子水反复洗涤,直至洗液无蓝色现象;将以上所得到的材料在程序升温管式炉中进行处理,具体操作为:管式炉经过25min快速升至200℃,在氮气的保护下材料进行4h的高温处理;待管式炉冷却至室温后取出材料,该材料即为铜掺杂铁金属有机骨架材料,标记为Cu/MIL-101(Fe),保存在干燥器中待用,该材料的X射线晶体衍射图如图3所示。

[0084] (1)采用锥形瓶为反应器,废水为100mL 0.1mM/L的A07溶液,同时往反应器中加入0.02g 8%铜掺杂铁金属有机骨架材料和0.238g过硫酸钾,将锥形瓶放置在转速为180rpm的震荡床中,温度为25℃。分别在0、30、60、90、120、150和180min对应的时间点取样测定。

[0085] (2)步骤(1)结束后,将锥形瓶里面的催化剂高速离心,并在60℃烘箱内干燥后投入装有100mL 0.1mM/L的A07溶液,其他条件同反应体系(1)

[0086] (3)按照反应体系(1)与反应体系(2)的方法,催化剂经过四次循环使用,其对A07去除率的结果如表5所示。

[0087] 表5

[0088]

时间 min	去除率%(第1次)	去除率%(第2次)	去除率%(第3次)	去除率%(第4次)
0	0	0	0	0
30	0	28.1	19.5	15.7
60	34.1	43.9	33.5	22.6
90	46.6	58	58.2	42.9
120	75.8	72.7	77.1	65
150	85.8	83.7	85.1	78.1
180	96	91.4	90.2	86

[0089] 表5的结果表明,催化剂经过四次循环使用,其催化效果依然较高,如在180min时,第1次、第2次、第3次和第4次对应的去除率分别为96%、91.4%、90.2%和86.0%。该实验表

明了铜掺杂铁金属有机骨架具有较好的重复利用性,为该催化剂在废水实际的应用中提供了可能。

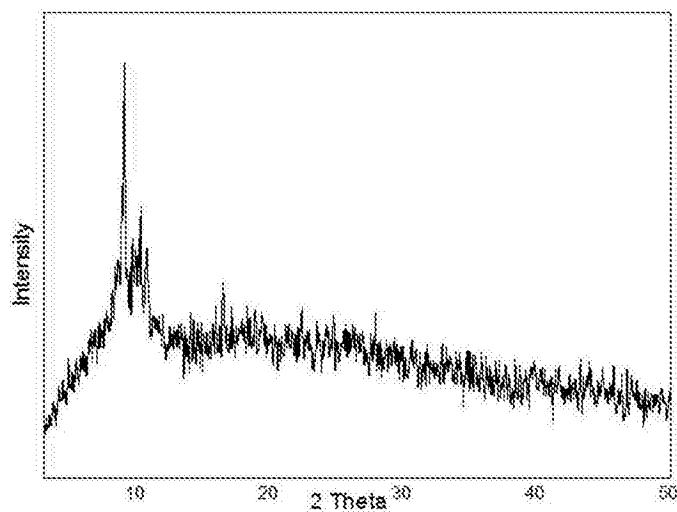


图1

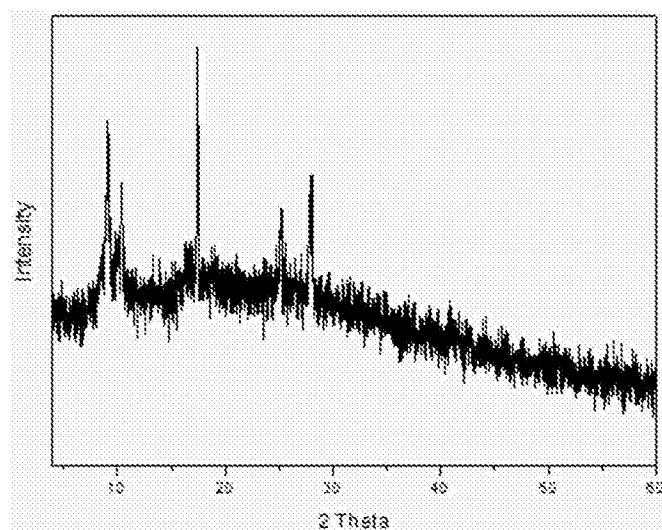


图2

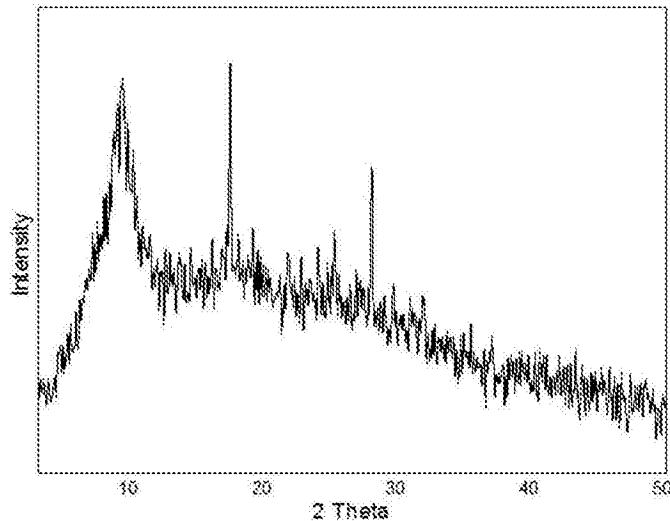


图3