



(21) 申请号 202210918029.2

(22) 申请日 2022.08.01

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115282977 A

(43) 申请公布日 2022.11.04

(73) 专利权人 深水海纳水务集团股份有限公司
地址 518000 广东省深圳市南山区打石一路深圳国际创新谷六栋B座19层/A座19-20层

(72) 发明人 林娜 王胜凡 欧阳清华 张彬彬
李海波

(74) 专利代理机构 深圳市六加知识产权代理有限公司 44372
专利代理师 江晓苏

(51) Int.Cl.

B01J 23/887 (2006.01)

B01J 23/889 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

审查员 张娣

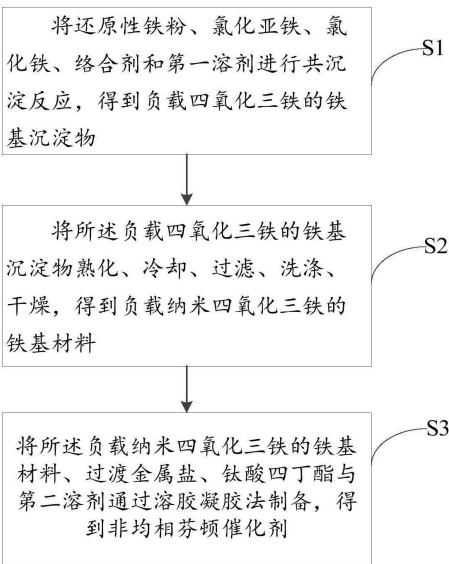
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

一种非均相芬顿催化剂的制备方法及应用

(57) 摘要

本申请涉及一种非均相芬顿催化剂的制备方法及应用,该方法包括:将还原性铁粉、氯化亚铁、氯化铁、络合剂和第一溶剂进行共沉淀反应,得到负载四氧化三铁的铁基沉淀物,将所述负载四氧化三铁的铁基沉淀物熟化、冷却、过滤、洗涤、干燥,得到负载纳米四氧化三铁的铁基材料,将所述负载纳米四氧化三铁的铁基材料、过渡金属盐、钛酸四丁酯与第二溶剂通过溶胶凝胶法制备,得到非均相芬顿催化剂。使用该方法能提高溶液中铁离子的稳定性,避免铁离子产生沉淀,减少药剂投加量和含铁污泥产生量,在中性条件下实现催化,并实现催化剂的有效回收,降低成本。



1. 一种非均相芬顿催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将还原性铁粉、氯化亚铁、氯化铁、络合剂和第一溶剂进行共沉淀反应,得到负载四氧化三铁的铁基沉淀物;

将所述负载四氧化三铁的铁基沉淀物熟化、冷却、过滤、洗涤、干燥,得到负载纳米四氧化三铁的铁基材料;

将所述负载纳米四氧化三铁的铁基材料、过渡金属盐、钛酸四丁酯与第二溶剂通过溶胶凝胶法制备,得到非均相芬顿催化剂;

所述络合剂包括酒石酸盐-乙二胺四乙酸、酒石酸盐-二乙烯三胺五乙酸中的至少一种;

所述络合剂中包括酒石酸盐-乙二胺四乙酸时,酒石酸盐与乙二胺四乙酸的摩尔比为1:100~100:100;

所述络合剂中包括酒石酸盐-二乙烯三胺五乙酸时,酒石酸盐与二乙烯三胺五乙酸的摩尔比为1:100~100:100;

其中,所述还原性铁粉包括海绵铁粉。

2. 根据权利要求1所述的非均相芬顿催化剂的制备方法,其特征在于,所述过渡金属盐包括锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬金属盐中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的非均相芬顿催化剂的制备方法,其特征在于,所述络合剂和所述负载纳米四氧化三铁的铁基材料的质量比为0.1:100~10:100。

4. 根据权利要求2所述的非均相芬顿催化剂的制备方法,其特征在于,所述过渡金属盐和所述负载纳米四氧化三铁的铁基材料的质量比0.01:100~50:100。

5. 根据权利要求1所述的非均相芬顿催化剂的制备方法,其特征在于,所述将还原性铁粉、氯化亚铁、氯化铁、络合剂和第一溶剂进行共沉淀反应包括:

将所述还原性铁粉分散在超纯水中,得到第一分散液;

将所述氯化亚铁和所述氯化铁加入到所述第一分散液中后再加入络合剂,得到混合液;

在恒温气体保护下将第一溶剂加入所述混合液,得到负载四氧化三铁的铁基沉淀物。

6. 根据权利要求1所述的非均相芬顿催化剂的制备方法,其特征在于,所述将所述负载纳米四氧化三铁的铁基材料、过渡金属盐、钛酸四丁酯与第二溶剂通过溶胶凝胶法制备,得到非均相芬顿催化剂,包括:

将所述负载纳米四氧化三铁的铁基材料在所述第二溶剂中分散,得到第二分散液;

在所述第二分散液中加入所述钛酸四丁酯后,再加入所述过渡金属盐形成凝胶后静置陈化,干燥、研磨,得到所述非均相芬顿催化剂。

7. 一种如权利要求1~6任一项所述非均相芬顿催化剂在工业污水处理中降解有机污染物中的应用。

一种非均相芬顿催化剂的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本申请涉及废水处理领域,具体涉及一种非均相芬顿催化剂的制备方法及应用。

背景技术

[0002] 工业废水具有污染物浓度大、毒性高、难生物降解等特点,严重威胁着生态系统的健康和人类健康,随着我国水污染防治工作的逐步推进,污水处理排放要求逐渐提高,采取适当措施将化学量(COD)稳定控制在30mg/L以下排放范围,成为行业亟需解决的问题。

[0003] 在水处理工艺设计中,为保证出水COD稳定达标,通常需要在二级生化处理之后设置Fenton氧化工艺等高级氧化深度处理工序。Fenton氧化法是在酸性条件下,向废水中添加 H_2O_2 和催化剂 Fe^{2+} 构成氧化体系,生成强氧化能力的羟基自由基,在水溶液中与难降解的有机物生成有机自由基使之结构破坏,使其氧化分解,有效去除传统废水处理技术中难降解的有机物。

[0004] 目前,Fenton氧化工艺在工业废水深度处理中得到了广泛应用,但传统Fenton氧化法也存在一些缺点:(1)处理高浓度污染物时 H_2O_2 的消耗量大,导致废水处理成本较高。(2)适用的pH值范围小,须在pH为3左右的条件下进行,处理后的水仍呈较强的酸性。(3)常规的Fenton试剂属于均相催化体系,出水中含有大量的铁离子,后续处理产生大量含铁污泥,易引起二次污染。近年来,非均相芬顿因pH值适应范围广,污泥产量小,处理效果好受到高度关注。专利号:CN201210388172.1提出了“一种非均相类芬顿催化剂的制备方法及其应用”,但仍存在络合剂稳定性差,嫁接的金属离子易流失的问题。CN202110374731.2提出了“一种调控铁基芬顿催化剂氧化活性物选择性生成的方法”,但存在pH值中性条件下催化剂催化效率低、无法实现催化剂循环利用的问题。因此,研发一种高催化活性、适应范围广、且稳定的非均相芬顿催化剂成为必要。

发明内容

[0005] 为了克服传统芬顿氧化工艺的缺点,本申请实施例提供一种新型非均相芬顿催化剂的制备方法,在催化剂中构建酒石酸盐-EDTA-Fe络合物体系,提高了铁的稳定性和稳定性,避免了铁离子产生氢氧化铁沉淀,拓宽了芬顿反应适应的pH值范围。以零价还原性铁粉为基体,在催化剂中形成 Fe^0 和 Fe^{3+} 的氧化还原反应,促进三价铁离子循环,增加催化剂的使用效率。通过溶液凝胶法嫁接过渡金属离子,过渡金属离子与铁基载体结合紧密、不易流失,提高了催化剂稳定性和催化效率。

[0006] 为解决上述技术问题,本申请实施方式采用的一个技术方案是:

[0007] 第一方面,本申请实施例提供一种非均相芬顿催化剂的制备方法,包括以下步骤:将还原性铁粉、氯化亚铁、氯化铁、络合剂和第一溶剂进行共沉淀反应,得到负载四氧化三铁的铁基沉淀物;将所述负载四氧化三铁的铁基沉淀物熟化、冷却、过滤、洗涤、干燥,得到负载纳米四氧化三铁的铁基材料;将所述负载纳米四氧化三铁的铁基材料、过渡金属盐、钛酸四丁酯与第二溶剂通过溶胶凝胶法制备,得到非均相芬顿催化剂。

- [0008] 优选地,所述还原性铁粉包括海绵铁粉、零价铁粉及硫化亚铁中的至少一种。
- [0009] 优选地,所述络合剂包括酒石酸盐-乙二胺四乙酸、酒石酸盐-二乙烯三胺五乙酸中的至少一种。
- [0010] 优选地,所述络合剂中包括酒石酸盐-乙二胺四乙酸时,酒石酸盐与乙二胺四乙酸的摩尔比为1:100~100:100;所述络合剂中包括酒石酸盐-二乙烯三胺五乙酸时,酒石酸盐与二乙烯三胺五乙酸的摩尔比为1:100~100:100。
- [0011] 优选地,所述过渡金属盐包括锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬金属盐中的至少一种。
- [0012] 优选地,所述络合剂和所述负载纳米四氧化三铁的铁基材料的质量比为0.1:100~10:100。
- [0013] 优选地,所述过渡金属盐和所述负载纳米四氧化三铁的铁基材料的质量比0.01:100~50:100。
- [0014] 优选地,所述将还原性铁粉、氯化亚铁、氯化铁、络合剂和第一溶剂进行共沉淀反应包括:将所述还原性铁粉分散在超纯水中,得到第一分散液;将所述氯化亚铁和所述氯化铁加入到所述第一分散液中后再加入络合剂,得到混合液;在恒温气体保护下将第一溶剂加入所述混合液,得到负载四氧化三铁的铁基沉淀物。
- [0015] 优选地,所述将所述负载纳米四氧化三铁的铁基材料、过渡金属盐、钛酸四丁酯与第二溶剂通过溶胶凝胶法制备,得到非均相芬顿催化剂,包括:将所述负载纳米四氧化三铁的铁基材料在所述第二溶剂中分散,得到第二分散液;在所述第二分散液中加入所述钛酸四丁酯后,再加入所述过渡金属盐形成凝胶后静置陈化,干燥、研磨,得到所述非均相芬顿催化剂。
- [0016] 第二方面,本申请实施例提供上述非均相芬顿催化剂在工业污水处理中降解有机污染物中的应用。
- [0017] 区别于相关技术,本申请提供的一种非均相芬顿催化剂的制备方法的有益效果是:将还原性铁粉、氯化亚铁、氯化铁、络合剂和第一溶剂进行共沉淀反应,得到负载四氧化三铁的铁基沉淀物,将所述负载四氧化三铁的铁基沉淀物熟化、冷却、过滤、洗涤、干燥,得到负载纳米四氧化三铁的铁基材料,将所述负载纳米四氧化三铁的铁基材料、过渡金属盐、钛酸四丁酯与第二溶剂通过溶胶凝胶法制备,得到非均相芬顿催化剂。使用该方法能提高溶液中铁离子的稳定性,避免铁离子产生沉淀,减少药剂投加量和含铁污泥产生量,在中性条件下实现催化,并实现催化剂的有效回收,降低成本。

附图说明

- [0018] 一个或多个实施例通过与之对应的附图进行示例性说明,这些示例性说明并不构成对实施例的限定,附图中具有相同参考数字标号的元件表示为类似的元件,除非有特别申明,附图中的图不构成比例限制。
- [0019] 图1是本申请实施例提供的一种非均相芬顿催化剂的制备方法的流程图;
- [0020] 图2是本申请实施例图1中S1子流程示意图;
- [0021] 图3是本申请实施例图1中S3子流程示意图。

具体实施方式

[0022] 为了使本申请的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本申请进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本申请,并不用于限定本申请。

[0023] 需要说明的是,如果不冲突,本申请实施例中的各个特征可以相互组合,均在本申请的保护范围之内。另外,在流程图中示出了逻辑顺序,但是在某些情况下,可以以流程图中的顺序执行所示出或描述的步骤。

[0024] 除非另有定义,本说明书所使用的所有的技术和科学术语与属于本申请的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。在本申请的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施方式的目的,不是用于限制本申请。本说明书所使用的术语“和/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0025] 如图1所示,图1是本申请实施例提供的一种非均相芬顿催化剂的制备方法的流程图,该方法包括:

[0026] 步骤S1:将还原性铁粉、氯化亚铁、氯化铁、络合剂和第一溶剂进行共沉淀反应,得到负载四氧化三铁的铁基沉淀物。

[0027] 步骤S2:将所述负载四氧化三铁的铁基沉淀物熟化、冷却、过滤、洗涤、干燥,得到负载纳米四氧化三铁的铁基材料。

[0028] 步骤S3:将所述负载纳米四氧化三铁的铁基材料、过渡金属盐、钛酸四丁酯与第二溶剂通过溶胶凝胶法制备,得到非均相芬顿催化剂。

[0029] 本申请实施例中,通过共沉淀法将还原性铁粉、氯化亚铁、氯化铁进行分散,再将络合剂加入分散液中,络合剂与溶液中的铁离子构成络合体系,再加入第一溶剂,其中,第一溶剂可以是氨水,得到负载四氧化三铁的铁基沉淀物,将负载四氧化三铁的铁基沉淀物进行熟化、冷却、过滤、洗涤、干燥后可得到负载纳米四氧化三铁的铁基材料,再将负载纳米四氧化三铁的铁基材料在第二溶剂中分散,其中第二溶剂可以是无水乙醇和冰乙酸的混合物,具体地,无水乙醇和冰乙酸体积比为3:1,再加入钛酸四丁酯和过渡金属盐,通过溶胶凝胶法制备,得到非均相芬顿催化剂。

[0030] 在一些实施例中,第一溶剂也可以是氢氧化钠,氢氧化钠为强碱,以氢氧化钠为溶剂形成四氧化三铁的过程中,四氧化三铁纳米颗粒形成速率过快,容易在还原性铁粉表面容易团聚,降低材料的比表面积,因此,在共沉淀过程中加入络合剂,络合剂与溶液中铁离子形成络合物,提高了铁离子的稳定性,避免铁离子产生沉淀,减少团聚现象。

[0031] 本申请实施例,以还原性铁粉为基材,在催化剂中形成 Fe^0 和 Fe^{3+} 的氧化还原反应,促进三价铁离子循环,增加催化剂的使用效率,在共沉淀过程中加入络合剂,使得络合剂与溶液中铁离子构成络合体系,避免铁离子产生沉淀,且共沉淀法容易制备粒度小而且分布均匀的纳米粉体材料,通过溶胶凝胶法制备的非均相芬顿催化剂具有较大的表面积,能够将过渡金属离子固定在载纳米四氧化三铁的铁基材料表面,使过渡金属元素不易流失,而且过渡金属离子与载纳米四氧化三铁的铁基材料具有协同催化作用,增强铁离子的催化性能,提高污水中难降解有机物的降解效率。

[0032] 在一些实施例中,还原性铁粉包括海绵铁粉、零价铁粉及硫化亚铁中的至少一种,进一步地,还原性铁粉与氯化亚铁和氯化铁的铁质量比为10:10~10:1,粒度通常选用200

目的还原性铁粉。

[0033] 在一些实施例中,络合剂和所述负载纳米四氧化三铁的铁基材料的质量比为0.1:100~10:100。

[0034] 在一些实施例中,络合剂包括酒石酸盐-乙二胺四乙酸、酒石酸盐-二乙烯三胺五乙酸中的至少一种,其中,络合剂中包括酒石酸盐-乙二胺四乙酸时,酒石酸盐与乙二胺四乙酸的摩尔比为1:100~100:100;络合剂中包括酒石酸盐-二乙烯三胺五乙酸时,酒石酸盐与二乙烯三胺五乙酸的摩尔比为1:100~100:100,当络合物为石酸盐-乙二胺四乙酸时,在共沉淀过程中加入石酸盐-乙二胺四乙酸,可以构建酒石酸盐-EDTA-Fe络合体系,该体系能提高铁离子的稳定性,避免因铁离子产生沉淀,降低催化效率;当络合物为酒石酸盐-二乙烯三胺五乙酸时,在共沉淀过程中,加入酒石酸盐-二乙烯三胺五乙酸,可以构建酒石酸盐-DTPA-Fe络合体系,该体系能提高铁离子的稳定性,避免因铁离子产生沉淀,降低催化效率。

[0035] 在一些实施例中,过渡金属盐包括锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬金属盐中的至少一种,具体地,锰(Mn)元素以硫酸锰(MnSO_4)、氯化锰(MnCl_2)等形式添加;锌(Zn)元素以硫酸锌(ZnSO_4)、氯化锌(ZnCl_2)等形式添加;钴(Co)元素以氯化钴(CoCl_2)的形式添加;铜(Cu)元素以硫酸铜(CuSO_4)、氯化铜(CuCl_2)等形式添加;钼(Mo)元素以三氧化钼(MoO_3)的形式添加;镍(Ni)元素以硫酸镍(NiSO_4)的形式添加;钒(V)元素以钒酸钠(NaVO_3)、钒酸铵(NH_4VO_3)的形式添加;铬(Cr)元素以硫酸铬钾 $[\text{CrK}(\text{SO}_4)_2]$ 的形式添加。

[0036] 在一些实施例中,过渡金属盐和负载纳米四氧化三铁的铁基材料的质量比为0.01:100~50:100,若过渡金属盐添加量过少,负载在纳米四氧化三铁的铁基材料表面的过渡金属盐含量就少,由于过渡金属离子与载纳米四氧化三铁的铁基材料具有协同催化作用,使得催化剂的催化效率降低;若过渡金属盐添加过量,由于纳米四氧化三铁的铁基材料的含量一定,因此,负载在纳米四氧化三铁的铁基材料上的过渡金属盐含量也一定,过量的金属盐会造成原料浪费,同时过剩的过渡金属盐还会对水体造成污染。

[0037] 在一些实施例中,如图2所示,将还原性铁粉、氯化亚铁、氯化铁、络合剂和第一溶剂进行共沉淀反应包括:

[0038] 步骤S11:将所述还原性铁粉分散在超纯水中,得到第一分散液;

[0039] 步骤S12:将所述氯化亚铁和所述氯化铁加入到所述第一分散液中后再加入络合剂,得到混合液;

[0040] 步骤S13:在恒温气体保护下将第一溶剂加入所述混合液,得到负载四氧化三铁的铁基沉淀物。

[0041] 在一些实施例中,将200目的海绵铁粉分散在超纯水中,得到第一分散液,在持续搅拌的条件下,将氯化亚铁和氯化铁溶液加入第一分散液中,其中,海绵铁粉与氯化亚铁和氯化铁的铁质量比为10:10~10:1,再加入酒石酸盐-乙二胺四乙酸,具体地,酒石酸盐与乙二胺四乙酸的摩尔比为1:1,得到混合液,在60℃~80℃恒温水浴氮气保护下将第一溶剂氨水逐滴滴入混合液中并连续机械搅拌,得到负载四氧化三铁的铁基沉淀物,将负载四氧化三铁的铁基沉淀物熟化30min~60min后冷却至室温,经过滤洗涤后,于40℃~60℃下真空干燥8h~24h,得到负载纳米四氧化三铁的铁基材料,需要说明的是,酒石酸盐-乙二胺四乙酸和负载纳米四氧化三铁的铁基材料的质量比为0.1:100~10:100。

[0042] 在本申请实施例中,以零价还原性海绵铁粉为基体,在催化剂中形成 Fe^0 和 Fe^{3+} 的

氧化还原反应,促进三价铁离子循环,增加催化剂的使用效率,络合剂为酒石酸盐-乙二胺四乙酸,在溶液中酒石酸盐-乙二胺四乙酸能与溶液中的铁离子构建酒石酸盐-EDTA-Fe络合体系,提高铁离子的稳定性,避免铁离子产生沉淀,所制备的负载纳米四氧化三铁的铁基材料中三价铁和还原性零价铁在催化过程中会发生氧化还原反应,生成芬顿催化氧化所需的亚铁离子,有效的提高了芬顿催化氧化的反应速率。

[0043] 在一些实施例中,如图3所示,将所述负载纳米四氧化三铁的铁基材料、过渡金属盐、钛酸四丁酯与第二溶剂通过溶胶凝胶法制备,得到非均相芬顿催化剂,包括:

[0044] 步骤S31:将所述负载纳米四氧化三铁的铁基材料在所述第二溶剂中分散,得到第二分散液;

[0045] 步骤S32:在所述第二分散液中加入所述钛酸四丁酯后,再加入所述过渡金属盐形成凝胶后静置陈化,干燥、研磨,得到所述非均相芬顿催化剂。

[0046] 具体地,钛酸四丁酯与负载纳米四氧化三铁的铁基材料的质量比为1:10~10:10,第二溶剂为无水乙醇和冰乙酸混合液,其中,无水乙醇和冰乙酸体积比为3:1。

[0047] 在一些实施例中,将无水乙醇和冰乙酸以3:1的体积混合得到混合液A,将负载纳米四氧化三铁的铁基材料分散于混合液A中,得到第二分散液,在持续搅拌的条件下滴加钛酸四丁酯,其中,钛酸四丁酯与负载纳米四氧化三铁的铁基材料的质量比为1:10~10:10,再添加过渡金属盐溶液,其中,过渡金属盐和负载纳米四氧化三铁的铁基材料的质量比为0.01:100~50:100,混合搅拌至形成凝胶状态后静置陈化,于40℃~60℃下真空干燥8h~24h,研磨后得到非均相芬顿催化剂。

[0048] 在本实施例中,通过溶胶凝胶法制备得到的非均相芬顿催化剂具有较大的表面积,过渡金属盐能较好的负载在纳米四氧化三铁的铁基材料表面,使得过渡金属元素不易流失,并与纳米四氧化三铁的铁基材料起到协同作用,使得非均相芬顿催化剂具有较好的催化性能。

[0049] 通过上述方法制备的非均相芬顿催化剂颗粒小,与水的亲和性好,并具有较好的分散性,需要说明的是,当芬顿催化反应结束后,可以通过磁铁将非均相芬顿催化剂与溶液分离,实现非均相芬顿催化剂的回收。

[0050] 在一些实施例中,通过上述方法制得的非均相芬顿催化剂可以应用于工业污水处理中,有效降解水体中的有机污染物。

[0051] 下面结合具体实施例进行说明:

[0052] 实施例1

[0053] 非均相芬顿催化剂A的制备过程具体如下:

[0054] (1)将10g 200目海绵铁粉分散在100ml的超纯水中,得到分散液;

[0055] (2)在持续搅拌的条件下,将含2.0g氯化亚铁和5.2g氯化铁溶液加入到分散液中;

[0056] (3)添加1.0g酒石酸盐-乙二胺四乙酸络合剂后,在60℃~80℃恒温水浴氮气保护下,将100ml浓氨水逐滴滴入混合液中并连续机械搅拌,得到负载四氧化三铁的铁基沉淀物;

[0057] (4)将负载四氧化三铁的铁基沉淀物熟化30min~60min后冷却至室温,经过滤洗涤后,于40℃~60℃真空干燥8h~24h,得到负载纳米四氧化三铁的铁基材料;

[0058] (5)将10g负载纳米四氧化三铁的铁基材料进行超声分散在100ml无水乙醇和冰乙

酸混合液中,无水乙醇和冰乙酸体积比为3:1,在持续搅拌条件下滴加10ml钛酸四丁酯后,添加2g含过渡金属锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬的盐溶液10ml,混合搅拌至形成凝胶后静置陈化,于40℃~60℃真空干燥8h~24h,研磨后得到铁基非均相芬顿催化剂前驱材料;

[0059] (6)将铁基非均相芬顿催化剂前驱材料进行研磨,得到非均相芬顿催化剂A。

[0060] 实施例2

[0061] 非均相芬顿催化剂B的制备过程具体如下:

[0062] (1)将10g 200目零价铁粉分散在100ml超纯水中,得到分散液;

[0063] (2)在持续搅拌的条件下,将含2.0g氯化亚铁和5.2g氯化铁溶液加入到分散液中;

[0064] (3)添加1.0g酒石酸盐-乙二胺四乙酸络合剂后,在60℃~80℃恒温水浴氮气保护下,将100ml浓氨水逐滴滴入混合液中并连续机械搅拌,得到负载四氧化三铁的铁基沉淀物;

[0065] (4)将负载四氧化三铁的铁基沉淀物熟化30min~60min后冷却至室温,经过滤洗涤后,于40℃~60℃真空干燥8h~24h,得到负载纳米四氧化三铁的铁基材料;

[0066] (5)将10g负载纳米四氧化三铁的铁基材料超声分散在100ml无水乙醇和冰乙酸混合液中,无水乙醇和冰乙酸体积比为3:1,在持续搅拌条件下滴加10ml钛酸四丁酯后,添加2g含过渡金属锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬的盐溶液10ml,混合搅拌至形成凝胶后静置陈化,于40℃~60℃真空干燥8h~24h,研磨后得到铁基非均相芬顿催化剂前驱材料;

[0067] (6)将铁基非均相芬顿催化剂前驱材料研磨,得到非均相芬顿催化剂B。

[0068] 实施例3

[0069] 非均相芬顿催化剂C的制备过程具体如下:

[0070] (1)将10g 200目硫铁矿粉分散在100ml超纯水中,得到分散液;

[0071] (2)在持续搅拌的条件下,将含2.0g氯化亚铁和5.2g氯化铁溶液加入到所述分散液中;

[0072] (3)添加1.0g酒石酸盐-乙二胺四乙酸络合剂后,在60℃~80℃恒温水浴氮气保护下,将100ml浓氨水逐滴滴入混合液中并连续机械搅拌,得到负载四氧化三铁的铁基沉淀物;

[0073] (4)将负载四氧化三铁的铁基沉淀物熟化30min~60min后冷却至室温,经过滤洗涤后,于40℃~60℃真空干燥8h~24h,得到负载纳米四氧化三铁的铁基材料;

[0074] (5)将10g负载纳米四氧化三铁的铁基材料超声分散在100ml无水乙醇和冰乙酸混合液中,无水乙醇和冰乙酸体积比为3:1,在持续搅拌条件下滴加10ml钛酸四丁酯后,添加2g含过渡金属锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬的盐溶液10ml,混合搅拌至形成凝胶后静置陈化,于40℃~60℃真空干燥8h~24h,研磨后得到铁基非均相芬顿催化剂前驱材料;

[0075] (6)将铁基非均相芬顿催化剂前驱材料研磨,得到非均相芬顿催化剂C。

[0076] 实施例4

[0077] 非均相芬顿催化剂D的制备过程具体如下:

[0078] (1)将10g 200目海绵铁粉分散在100ml超纯水中,得到分散液;

[0079] (2)在持续搅拌的条件下,将含2.0g氯化亚铁和5.2g氯化铁溶液加入到所述分散液中;

[0080] (3)添加1.0g酒石酸盐-乙二胺四乙酸络合剂后,在60℃~80℃恒温水浴氮气保护

下,将100ml浓氨水逐滴滴入混合液中并连续机械搅拌,得到负载四氧化三铁的铁基沉淀物;

[0081] (4) 将负载四氧化三铁的铁基沉淀物熟化30min~60min后冷却至室温,经过滤洗涤后,于40℃~60℃真空干燥8h~24h,得到负载纳米四氧化三铁的铁基材料;

[0082] (5) 将10g负载纳米四氧化三铁的铁基材料超声分散在100ml无水乙醇和冰乙酸混合液中,无水乙醇和冰乙酸体积比为3:1,在持续搅拌条件下滴加10ml钛酸四丁酯后,添加2g含过渡金属铜、钼、镍、钒、及铬的盐溶液10ml,混合搅拌至形成凝胶后静置陈化,于40℃~60℃真空干燥8h~24h,研磨后得到铁基非均相芬顿催化剂前驱材料;

[0083] (6) 将铁基非均相芬顿催化剂前驱材料研磨,得到非均相芬顿催化剂D。

[0084] 实施例5

[0085] 非均相芬顿催化剂E的制备过程具体如下:

[0086] (1) 将10g 200目海绵铁粉分散在100ml超纯水中,得到分散液;

[0087] (2) 在持续搅拌的条件下,将含2.0g氯化亚铁和5.2g氯化铁溶液加入到所述分散液中;

[0088] (3) 添加1.0g酒石酸盐-二乙烯三胺五乙酸络合剂后,在60℃~80℃恒温水浴氮气保护下,将100ml浓氨水逐滴滴入混合液中并连续机械搅拌,得到负载四氧化三铁的铁基沉淀物;

[0089] (4) 将负载四氧化三铁的铁基沉淀物熟化30min~60min后冷却至室温,经过滤洗涤后,于40℃~60℃真空干燥8h~24h,得到负载纳米四氧化三铁的铁基材料;

[0090] (5) 将10g负载纳米四氧化三铁的铁基材料超声分散在100ml无水乙醇和冰乙酸混合液中,无水乙醇和冰乙酸体积比为3:1,在持续搅拌条件下滴加10ml钛酸四丁酯后,添加2g含过渡金属锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬的盐溶液10ml,混合搅拌至形成凝胶后静置陈化,于40℃~60℃真空干燥8h~24h,研磨后得到铁基非均相芬顿催化剂前驱材料;

[0091] (6) 将铁基非均相芬顿催化剂前驱材料研磨,得到非均相芬顿催化剂E。

[0092] 实施例6

[0093] 非均相芬顿催化剂F的制备过程具体如下:

[0094] (1) 将10g 200目海绵铁粉分散在100ml超纯水中,得到分散液;

[0095] (2) 在持续搅拌的条件下,将含2.0g氯化亚铁和5.2g氯化铁溶液加入到所述分散液中;

[0096] (3) 添加1.0g酒石酸盐-乙二胺四乙酸络合剂后,在60℃~80℃恒温水浴氮气保护下,将100ml浓氨水逐滴滴入混合液中并连续机械搅拌,得到负载四氧化三铁的铁基沉淀物;

[0097] (4) 将负载四氧化三铁的铁基沉淀物熟化30min~60min后冷却至室温,经过滤洗涤后,于40℃~60℃真空干燥8h~24h,得到负载纳米四氧化三铁的铁基材料;

[0098] (5) 将10g负载纳米四氧化三铁的铁基材料超声分散在100ml无水乙醇和冰乙酸混合液中,无水乙醇和冰乙酸体积比为3:1,在持续搅拌条件下滴加10ml钛酸四丁酯后,添加6g含过渡金属锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬的盐溶液10ml,混合搅拌至形成凝胶后静置陈化,于40℃~60℃真空干燥8h~24h,研磨后得到铁基非均相芬顿催化剂前驱材料;

[0099] (6) 将铁基非均相芬顿催化剂前驱材料研磨,得到非均相芬顿催化剂F。

[0100] 实施例7

[0101] 非均相芬顿催化剂G的制备过程具体如下：

[0102] (1) 将10g 200目海绵铁粉分散在100ml超纯水中，得到分散液；

[0103] (2) 在持续搅拌的条件下，将含2.0g氯化亚铁和5.2g氯化铁溶液加入到所述分散液中；

[0104] (3) 添加2.0g酒石酸盐-乙二胺四乙酸络合剂后，在60℃～80℃恒温水浴氮气保护下，将100ml浓氨水逐滴滴入混合液中并连续机械搅拌，得到负载四氧化三铁的铁基沉淀物；

[0105] (4) 将负载四氧化三铁的铁基沉淀物熟化30min～60min后冷却至室温，经过滤洗涤后，于40℃～60℃真空干燥8h～24h，得到负载纳米四氧化三铁的铁基材料；

[0106] (5) 将10g负载纳米四氧化三铁的铁基材料超声分散在100ml无水乙醇和冰乙酸混合液中，无水乙醇和冰乙酸体积比为3:1，在持续搅拌条件下滴加10ml钛酸四丁酯后，添加2g含过渡金属锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬的盐溶液10ml，混合搅拌至形成凝胶后静置陈化，于40℃～60℃真空干燥8h～24h，研磨后得到铁基非均相芬顿催化剂前驱材料；

[0107] (6) 将铁基非均相芬顿催化剂前驱材料研磨，得到非均相芬顿催化剂G。

[0108] 实施例8

[0109] 非均相芬顿催化剂H的制备过程具体如下：

[0110] (1) 将10g 200目海绵铁粉分散在100ml超纯水中，得到分散液；

[0111] (2) 在持续搅拌的条件下，将含2.0g氯化亚铁和5.2g氯化铁溶液加入到所述分散液中；

[0112] (3) 添加1.0g酒石酸盐-乙二胺四乙酸络合剂后，在60℃～80℃恒温水浴氮气保护下，将100ml浓氨水逐滴滴入混合液中并连续机械搅拌，得到负载四氧化三铁的铁基沉淀物；

[0113] (4) 将负载四氧化三铁的铁基沉淀物熟化30min～60min后冷却至室温，经过滤洗涤后，于40℃～60℃下真空干燥8h～24h，得到负载纳米四氧化三铁的铁基材料；

[0114] (5) 将10g负载纳米四氧化三铁的铁基材料超声分散在100ml无水乙醇和冰乙酸混合液中，无水乙醇和冰乙酸体积比为3:1，在持续搅拌条件下滴加20ml钛酸四丁酯后，添加2g含过渡金属锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬的盐溶液10ml，混合搅拌至形成凝胶后静置陈化，于40℃～60℃下真空干燥8～24h，研磨后得到铁基非均相芬顿催化剂前驱材料；

[0115] (6) 将铁基非均相芬顿催化剂前驱材料研磨，得到非均相芬顿催化剂H。

[0116] 对比例1

[0117] 本对比例1的其它工艺条件及实验步骤与实施例1相同，不同之处在于步骤(1)中生物炭粉代替海绵铁粉，步骤(3)不添加酒石酸盐-乙二胺四乙酸络合剂。非均相芬顿催化剂M的制备过程具体如下：

[0118] (1) 将10g 200目生物炭粉分散在100ml的超纯水中，得到分散液；

[0119] (2) 在持续搅拌的条件下，将含2.0g氯化亚铁和5.2g氯化铁溶液加入到分散液中；

[0120] (3) 在60℃～80℃恒温水浴氮气保护下，将100ml浓氨水逐滴滴入分散液中并连续机械搅拌，得到沉淀物；

[0121] (4) 将沉淀物熟化30min～60min后冷却至室温，经过滤洗涤后，于40℃～60℃真空

干燥8h~24h,铁基材料;

[0122] (5)将10g铁基材料进行超声分散在100ml无水乙醇和冰乙酸混合液中,无水乙醇和冰乙酸体积比为3:1,在持续搅拌条件下滴加10ml钛酸四丁酯后,添加2g含过渡金属锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬的盐溶液10ml,混合搅拌至形成凝胶后静置陈化,于40℃~60℃真空干燥8h~24h,研磨后得到非均相芬顿催化剂M的前驱材料;

[0123] (6)将非均相芬顿催化剂M的前驱材料进行研磨,得到非均相芬顿催化剂M。

[0124] 对比例2

[0125] 本对比例2的其它工艺条件及实验步骤与实施例1相同,不同之处在于步骤(1)中沸石粉代替海绵铁粉,步骤(5)不添加过渡金属锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬的盐溶液。非均相芬顿催化剂N的制备过程具体如下:

[0126] (1)将10g 200目沸石粉分散在100ml的超纯水中,得到分散液;

[0127] (2)在持续搅拌的条件下,将含2.0g氯化亚铁和5.2g氯化铁溶液加入到分散液中;

[0128] (3)添加1.0g酒石酸盐-乙二胺四乙酸络合剂后,在60℃~80℃恒温水浴氮气保护下,将100ml浓氨水逐滴滴入混合液中并连续机械搅拌,得到负载四氧化三铁的铁基沉淀物;

[0129] (4)将负载四氧化三铁的铁基沉淀物熟化30min~60min后冷却至室温,经过滤洗涤后,于40℃~60℃真空干燥8h~24h,得到负载纳米四氧化三铁的铁基材料;

[0130] (5)将10g负载纳米四氧化三铁的铁基材料进行超声分散在100ml无水乙醇和冰乙酸混合液中,无水乙醇和冰乙酸体积比为3:1,在持续搅拌条件下滴加10ml钛酸四丁酯后,混合搅拌静置陈化,于40℃~60℃真空干燥8h~24h,研磨后得到非均相芬顿催化剂N的前驱材料;

[0131] (6)将非均相芬顿催化剂N的前驱材料进行研磨,得到非均相芬顿催化剂N。

[0132] 将实施例1~8、对比例1及对比例2制得的非均相芬顿催化剂进行有机污染物去除效果测试,测试方法包括:

[0133] 配制10组1L COD为300mg/l的待处理废水,调整废水pH=7.0,分别投加10g实施例1~8、对比例1及对比例2制得的非均相芬顿催化剂,按照COD:H₂O₂为1:1的比例添加H₂O₂后,搅拌反应30min,检测每组COD值,并计算每组COD的去除率。

[0134] 测试结果如下:

[0135] 表1:不同实施例制得的非均相芬顿催化剂对COD的去除率。

	实施方案	进水 COD (mg/l)	出水 COD (mg/l)	去除率 (%)
	实施例 1	308	22	92.9%
	实施例 2	302	32	89.4%
	实施例 3	296	35	88.2%
	实施例 4	304	34	88.8%
[0136]	实施例 5	305	36	88.2%
	实施例 6	301	45	85.0%
	实施例 7	298	32	89.3%
	实施例 8	307	46	85.0%
	对比例 1	306	202	34.0%
	对比例 2	300	174	42.0%

[0137] 通过表1可知,实施例1~8制得的非均相芬顿催化剂对COD的去除率均在85%以上,特别地,实施例1制得的非均相芬顿催化剂A的COD去除率高达92.9%,而对比例1和对比例2制得的非均相芬顿催化剂对COD的去除率分别为34.0%和42.0%,相较于对比例1与对比例2制得的非均相芬顿催化剂,实施例1~8制得的非均相芬顿催化剂对COD的去除率明显提高。结合表2可知,对比实施例1和对比例1,还原性铁在催化反应过程中提供了芬顿反应所需的铁离子,且酒石酸盐-乙二胺四乙酸络合剂提高了铁离子在中性条件下的稳定性,使得COD的去除效果明显提高。对比实施例1和对比例2,过渡金属元素的添加能促进非均相芬顿催化剂的催化效果,对比实施例1和实施例2~3,还原性铁为海绵铁铁粉时COD的去除效果最佳,对比实施例1和实施例4过渡金属为锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬时COD的去除效果最佳,对比实施例1和实施例5,当络合剂为酒石酸盐-乙二胺四乙酸时COD的去除效果最佳,对比实施例1和实施例6~8,当过渡金属元素和还原性铁粉质量比为1:5时、络合剂和还原性铁粉的质量比为1:10时、钛酸四丁酯和还原性铁粉质量比为1:1时,COD的去除效果最佳。

[0138] 表2:不同实施例制备非均相芬顿催化剂的原料种类及配比。

[0139]

实施方案	还原性铁	过渡金属元素	络合剂	B:A	C:A	D:A
实施例 1	海绵铁铁粉	锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬	酒石酸盐-乙二胺四乙酸	1:5	1:10	1:1
实施例 2	零价铁铁粉	锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬	酒石酸盐-乙二胺四乙酸	1:5	1:10	1:1
实施例 3	硫铁矿铁粉	锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬	酒石酸盐-乙二胺四乙酸	1:5	1:10	1:1
实施例 4	海绵铁铁粉	铜、钼、镍、钒、及铬	酒石酸盐-乙二胺四乙酸	1:5	1:10	1:1
实施例 5	海绵铁铁粉	锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬	酒石酸盐-二乙烯三胺五乙酸	1:5	1:10	1:1
实施例 6	海绵铁铁粉	锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬	酒石酸盐-乙二胺四乙酸	3:5	1:10	1:1
实施例 7	海绵铁铁粉	锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬	酒石酸盐-乙二胺四乙	1:5	1:5	1:1

[0140]				酸			
	实施例 8	海绵铁铁粉	锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬	酒石酸-乙二胺四乙酸	1:5	1:10	2:1
	对比例 1	生物炭粉	锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬	-	1:5	0	1:1
	对比例 2	沸石粉	-	酒石酸-乙二胺四乙酸	0	1:10	1:1

[0141] 注:A:还原性铁粉质量,B:过渡金属元素质量,C:络合剂质量,D:钛酸四丁酯质量

[0142] 综上,本申请实施例制备的非均相芬顿催化剂对COD的去除率均在85%以上,特别地,如实施例1制备的非均相芬顿催化剂A达到92.9%,且本申请实施例制备的非均相芬顿催化剂能在中性条件下实现催化,减少药剂投加量和含铁污泥产生量,并实现催化剂的有效回收,降低成本。

[0143] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本申请的技术方案,而非对其限制;在本申请的思路下,以上实施例或者不同实施例中的技术特征之间也可以进行组合,步骤可以以任意顺序实现,并存在如上所述的本申请的不同方面的许多其它变化,为了简明,它们没有在细节中提供;尽管参照前述实施例对本申请进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本申请各实施例技术方案的范围。

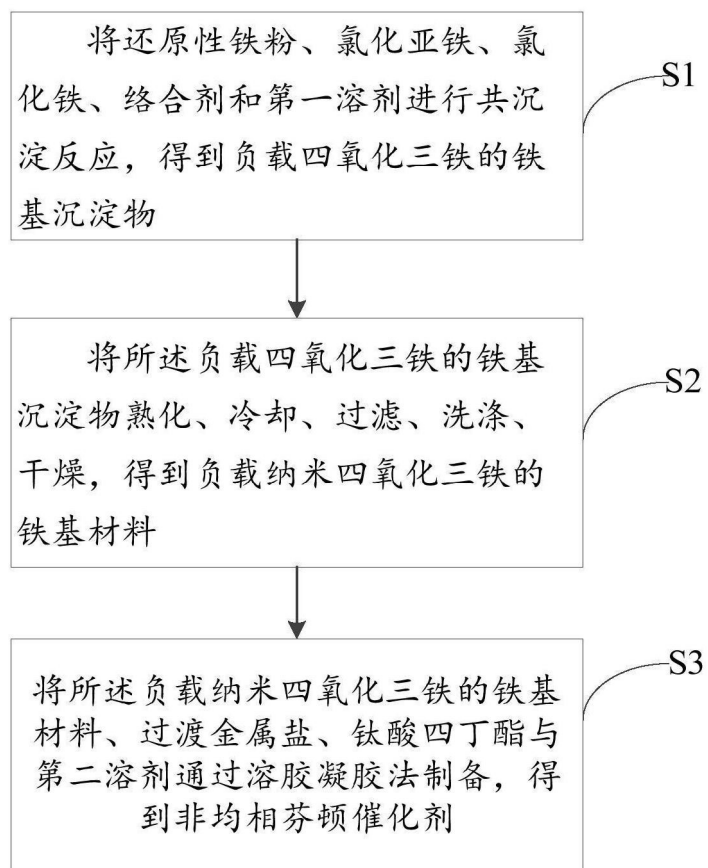


图1

