



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108176401 A

(43)申请公布日 2018.06.19

(21)申请号 201810025240.5

(22)申请日 2018.01.10

(71)申请人 扬州工业职业技术学院

地址 225127 江苏省扬州市华扬西路199号

(72)发明人 龚安华 孙岳玲 陆陈杰 吴家宝
邱雨程

(74)专利代理机构 北京中济纬天专利代理有限公司 11429

代理人 于跃

(51) Int. Cl.

B01J 23/745(2006.01)

C02F 1/72(2006.01)

C02F 101/30(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

一种硒掺杂的纳米四氧化三铁Fenton催化剂的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种硒掺杂的纳米四氧化三铁Fenton催化剂的制备方法,包括如下步骤:(1)将二价铁盐、聚乙烯吡咯烷酮,溶于水中,加热至80-90°C,得溶液A;(2)将硒粉加入水合肼中,加热搅拌至硒粉完全溶解得溶液B;(3)将步骤(2)得到的溶液B加入步骤(1)得到的溶液A中后,加入碱金属氢氧化物溶液,保持80-90°C,搅拌反应3-5h后,离心分离、洗涤、干燥得黑褐色沉淀,即为所述硒掺杂的纳米四氧化三铁。

1. 一种硒掺杂的纳米四氧化三铁的制备方法包括如下步骤:

(1) 将二价铁盐、聚乙烯吡咯烷酮, 溶于水中, 加热至80-90℃, 得溶液A;

(2) 将硒粉加入水合肼中, 加热搅拌至硒粉完全溶解得溶液B;

(3) 将步骤(2)得到的溶液B加入步骤(1)得到的溶液A中后, 加入碱金属氢氧化物溶液, 保持80-90℃, 搅拌反应3-5h后, 离心分离、洗涤、干燥得黑褐色沉淀, 即为所述硒掺杂的纳米四氧化三铁。

2. 权利要求1所述的制备方法, 其特征在于步骤(1)所述的二价铁盐优选 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 FeSO_4 、 FeCl_2 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种或几种; 二价铁盐: 聚乙烯吡咯烷酮: 水的质量比为1:0.1-0.2:15-20。

3. 权利要求1-2任一项所述的制备方法, 其特征在于步骤(2)溶液B中硒的浓度为每毫升水合肼中含有10-15mg硒。

4. 权利要求1-3任一项所述的制备方法, 其特征在于步骤(3)中所述碱金属氢氧化物优选 NaOH 、 KOH 、 LiOH 、 CsOH , 碱金属氢氧化物溶液的浓度为4-5mol/L, 碱金属氢氧化物溶液的用量为二价铁盐质量的5-10倍; 溶液B的用量为每克二价铁盐使用1mL溶液B。

5. 权利要求1-4任一项所述的制备方法, 其特征在于所述硒掺杂的纳米四氧化三铁的粒径为50-100nm。

6. 权利要求1-5任一项所述的方法制备的硒掺杂的纳米四氧化三铁作为Fenton催化剂的应用。

7. 一种降解废水中罗丹明B的方法, 其特征在于包括如下步骤: 向废水中加入权利要求1-5任一项所述的方法制备的硒掺杂的纳米四氧化三铁及过氧化物。

一种硒掺杂的纳米四氧化三铁Fenton催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料领域,具体涉及一种硒掺杂的纳米四氧化三铁Fenton催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 罗丹明B(Rhodamine B, RhB)是一种人工合成的有机染料,在工业(如纺织、印染、制革等)中被大量使用,产生了大量罗丹明B的含量较高的工业废水。RhB是一种致癌物质,如不能有效地去除,将会威胁人类的身心健康。目前一般采用Fenton氧化法来除去废水中的罗丹明B, Fenton氧化法是利用 Fe^{2+} 和 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$,由于 $\cdot\text{OH}$ 氧化能力强,能够快速氧化污水中多种难以氧化的有机物,但是传统的Fenton氧化技术是需在体系中加入 Fe^{2+} 和 H_2O_2 ,因体系中的 Fe^{2+} 不易回收,不能重复使用且出水色度较高,使其应用受到限制,因此,迫切需要开发一种易于回收,可循环使用的绿色、高效的Fenton催化剂。

发明内容

[0003] 本发明提供一种硒铁复合纳米材料(即硒掺杂的纳米四氧化三铁),其特征在于所述硒铁复合纳米材料的制备方法包括如下步骤:

[0004] (1) 将二价铁盐、聚乙烯吡咯烷酮,溶于水中,加热至80-90℃,得溶液A;

[0005] (2) 将硒粉加入水合肼中,加热搅拌至硒粉完全溶解得溶液B;

[0006] (3) 将步骤(2)得到的溶液B加入步骤(1)得到的溶液A中后,加入碱金属氢氧化物溶液,保持80-90℃,搅拌反应3-5h后,离心分离、洗涤、干燥得黑褐色沉淀,即为所述硒铁复合纳米材料(即硒掺杂的纳米四氧化三铁)。

[0007] 步骤(1)所述的二价铁盐优选 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 FeSO_4 、 FeCl_2 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种或几种;二价铁盐:聚乙烯吡咯烷酮:水的质量比为1:0.1-0.2:15-20;

[0008] 步骤(2)溶液B中硒的浓度为每毫升水合肼中含有10-15mg硒,即每10-15mg硒粉使用1mL水合肼;

[0009] 步骤(3)中所述碱金属氢氧化物优选 NaOH 、 KOH 、 LiOH 、 CsOH ,碱金属氢氧化物溶液的浓度为4-5mol/L,碱金属氢氧化物溶液的用量为二价铁盐质量的5-10倍;溶液B的用量为每克二价铁盐使用1mL溶液B;所述硒铁复合纳米材料的粒径为50-100nm。

[0010] 本发明的另一实施方案提供上述硒掺杂的纳米四氧化三铁的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

[0011] (1) 将二价铁盐、聚乙烯吡咯烷酮,溶于水中,加热至80-90℃,得溶液A;

[0012] (2) 将硒粉加入水合肼中,加热搅拌至硒粉完全溶解得溶液B;

[0013] (3) 将步骤(2)得到的溶液B加入步骤(1)得到的溶液A中后,加入碱金属氢氧化物溶液,保持80-90℃,搅拌反应3-5h后,离心分离、洗涤、干燥得黑褐色沉淀,即为所述硒掺杂的纳米四氧化三铁。

[0014] 步骤(1)所述的二价铁盐优选 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 FeSO_4 、 FeCl_2 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种或几

种;二价铁盐:聚乙烯吡咯烷酮:水的质量比为1:0.1-0.2:15-20;

[0015] 步骤(2)溶液B中硒的浓度为每毫升水合肼中含有10-15mg硒,即每10-15mg硒粉使用1mL水合肼;

[0016] 步骤(3)中所述碱金属氢氧化物优选NaOH、KOH、LiOH、CsOH,碱金属氢氧化物溶液的浓度为4-5mol/L,碱金属氢氧化物溶液的用量为二价铁盐质量的5-10倍;溶液B的用量为每克二价铁盐使用1mL溶液B;所述硒掺杂的纳米四氧化三铁的粒径为50-100nm。

[0017] 本发明的另一实施方案提供上述硒铁复合纳米材料(即硒掺杂的纳米四氧化三铁)作为Fenton催化剂的应用。上述硒铁复合纳米材料(即硒掺杂的纳米四氧化三铁)可循环使用5次。

[0018] 本发明的另一实施方案提供一种降解废水中罗丹明B的方法,其特征在于包括如下步骤:向废水中加入上述硒铁复合纳米材料及过氧化物。硒铁复合纳米材料的用量为每升废水使用0.6-3.6g硒铁复合纳米材料,优选使用1.8g硒铁复合纳米材料;过氧化物优选双氧水,双氧水的用量为每升废水使用1.5-4.0g双氧水,优选使用3.0g双氧水。本发明硒铁复合纳米材料降解废水中罗丹明B的优选pH为1.0-5.0,进一步优选为5.0。

[0019] 本发明所述的双氧水为市售普通双氧水,其过氧化氢含量为30%。

[0020] 与现有技术相比,本发明的优点在于:(1)本发明公开了一种新型的硒铁复合纳米材料(即硒掺杂的纳米四氧化三铁),其可作为Fenton催化剂用于降解罗丹明B,该材料具有循环使用5次后,其催化对RhB的降解率仍大于90%;(2)本发明提供的上述硒铁复合纳米材料在催化效能及循环利用次数上优于现有技术中其他四氧化三铁材料(例如中国专利申请号:201610080860.X、201611144384.X、201610310844.5等记载的四氧化三铁材料)。

附图说明

[0021] 图1产品A的SEM图

[0022] 图2产品A的XRD图

[0023] 图3产品A使用量对罗丹明B降解率的影响

[0024] 图4双氧水使用量对罗丹明B降解率的影响

[0025] 图5pH对罗丹明B降解效率的影响

[0026] 图6反应温度对罗丹明B的降解率影响

[0027] 图7最佳实验条件下产品A-D、Fe-G-3、Fe₃O₄纳米笼对罗丹明B的降解率

[0028] 图8产品A循环使用5次对罗丹明B的降解率变化

具体实施方式

[0029] 为了便于对本发明的进一步理解,下面提供的实施例对其做了更详细的说明。但是这些实施例仅供更好的理解发明而非用来限定本发明的范围或实施原则,本发明的实施方式不限于以下内容。

[0030] 实施例1

[0031] (1)将FeSO₄·7H₂O(10g)、聚乙烯吡咯烷酮(1g),溶于水(150g)中,加热至80-90℃,得溶液A;

[0032] (2)将硒粉(100mg)加入水合肼(10mL)中,加热搅拌至硒粉完全溶解得溶液B;

[0033] (3) 将步骤(2)得到的溶液B加入步骤(1)得到的溶液A中后,加入4mol/L的NaOH溶液(100g),保持80-90℃,搅拌反应3h后,离心分离、洗涤、干燥得黑褐色沉淀2.6g,即为所述硒铁复合纳米材料(简称产品A)。

[0034] 实施例2

[0035] (1) 将FeCl₂(10g)、聚乙烯吡咯烷酮(2g),溶于水(200g)中,加热至80-90℃,得溶液A;

[0036] (2) 将硒粉(150mg)加入水合肼(10mL)中,加热搅拌至硒粉完全溶解得溶液B;

[0037] (3) 将步骤(2)得到的溶液B加入步骤(1)得到的溶液A中后,加入5mol/L的KOH溶液(50g),保持80-90℃,搅拌反应5h后,离心分离、洗涤、干燥得黑褐色沉淀5.8g,即为所述硒铁复合纳米材料(简称产品B)。

[0038] 实施例3

[0039] (1) 将FeSO₄·7H₂O(10g)、聚乙烯吡咯烷酮(1g),溶于水(150g)中,加热至80-90℃,得溶液A;

[0040] (2) 将硒粉(50mg)加入水合肼(10mL)中,加热搅拌至硒粉完全溶解得溶液B;

[0041] (3) 将步骤(2)得到的溶液B加入步骤(1)得到的溶液A中后,加入4mol/L的NaOH溶液(100g),保持80-90℃,搅拌反应3h后,离心分离、洗涤、干燥得黑褐色沉淀2.4g,简称产品C。

[0042] 实施例4

[0043] (1) 将FeSO₄·7H₂O(10g)、聚乙烯吡咯烷酮(1g),溶于水(150g)中,加热至80-90℃,加入4mol/L的NaOH溶液(100g),保持80-90℃,搅拌反应3h后,离心分离、洗涤、干燥得黑色沉淀2.5g,简称产品D。

[0044] 实施例5罗丹明B降解实验

[0045] (1) 本发明硒铁复合纳米材料、双氧水的用量,pH、温度对降解率的影响

[0046] 实验方法:罗丹明B溶液(10mg/L)100mL移入250mL的锥形瓶中,用盐酸调节溶液的酸性,分别加入测试样品与适量的双氧水,在摇床上振荡,每隔一段时间取上层清液,测定残留罗丹明B浓度。

[0047] ①考察本发明硒铁复合纳米材料的使用量

[0048] 实验条件:双氧水使用量为2.5g/L,pH为5.0,反应温度30℃,反应时间15min,硒铁复合纳米材料(产品A)的使用量分别为0.6g/L、1.2g/L、1.8g/L、2.4g/L、3.0g/L、3.6g/L。

[0049] 罗丹明B的降解率(图3)。

[0050] ②考察双氧水的使用量

[0051] 实验条件:产品A的使用量为1.8g/L,pH为5.0,反应温度30℃,反应时间15min,双氧水使用量分别为1.5g/L、2.0g/L、2.5g/L、3.0g/L、3.5g/L、4.0g/L。

[0052] 罗丹明B的降解率(图4)。

[0053] ③考察pH

[0054] 实验条件:产品A的使用量为1.8g/L,双氧水使用量为3.0g/L,反应温度30℃,反应时间15min,调整pH值1至9,罗丹明B的降解率(图5)。

[0055] ④考察反应温度

[0056] 产品A的使用量为1.8g/L,双氧水使用量为3.0g/L,pH为5.0,反应时间15min,反应

温度为20℃、30℃、40℃、50℃,温度对降解效率的影响(图6)。

[0057] (2) 在(1)中得出的最佳实验条件下:测试样品使用量为1.8g/L,双氧水使用量为3.0g/L,pH为5.0,反应温度30℃,反应时间15min的条件下,分别取6份罗丹明B溶液(10mg/L) 100mL移入250mL的锥形瓶中,用盐酸调节溶液pH 5.0,分别加入适量产品A-D、Fe-G-3(按照中国专利申请号:201610080860.X实施例1制备)、Fe₃O₄纳米笼(按照中国专利申请号:201611144384.X实施例1制备)、与适量的双氧水,在摇床上振荡,每隔一段时间取上层清液,测定残留罗丹明B浓度(图7)。

[0058] (3) 本发明硒铁复合纳米材料的循环使用性能

[0059] 在最佳实验条件下,测试产品A的循环使用性能,每次催化反应完成后用磁铁进行回收,在相同的条件下共进行5次实验(图8)。从图中看出,经过5次使用后,产品A催化对罗丹明B的降解率从96%降到91%,说明其具有较好的稳定性和循环使用性能,远优于Fe-G-3和Fe₃O₄纳米笼。

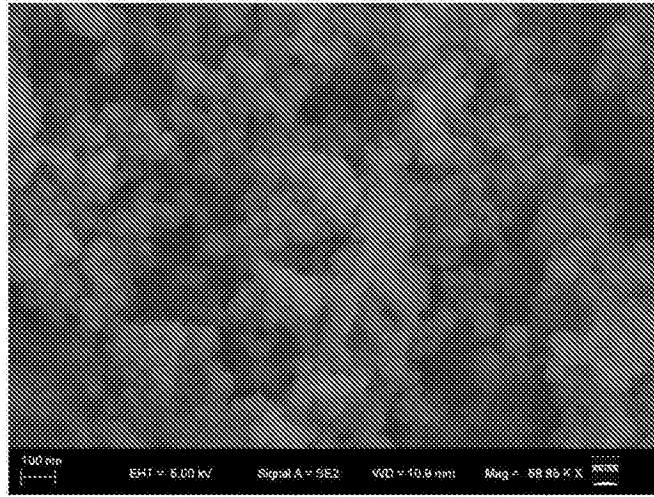


图1

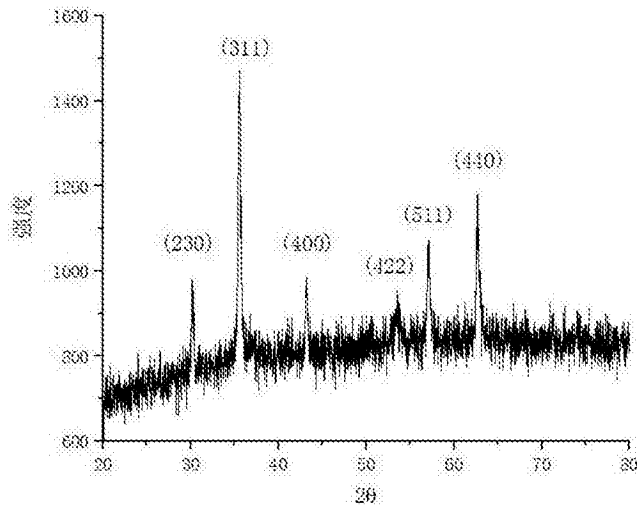


图2

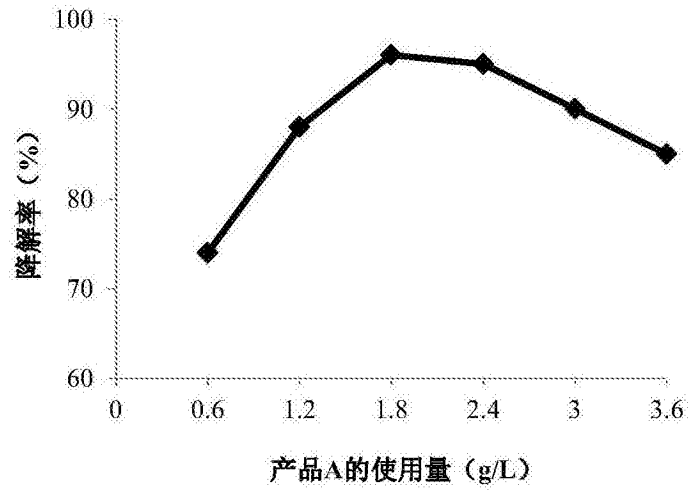


图3

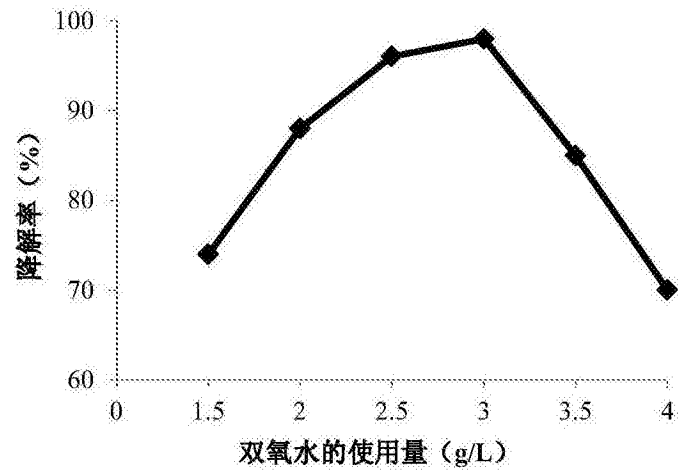


图4

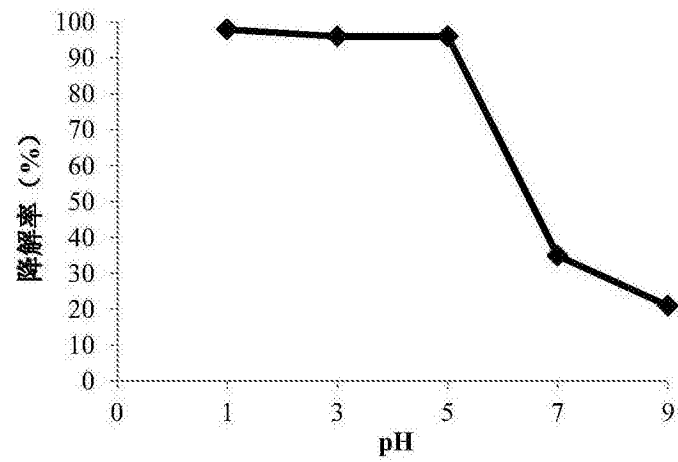


图5

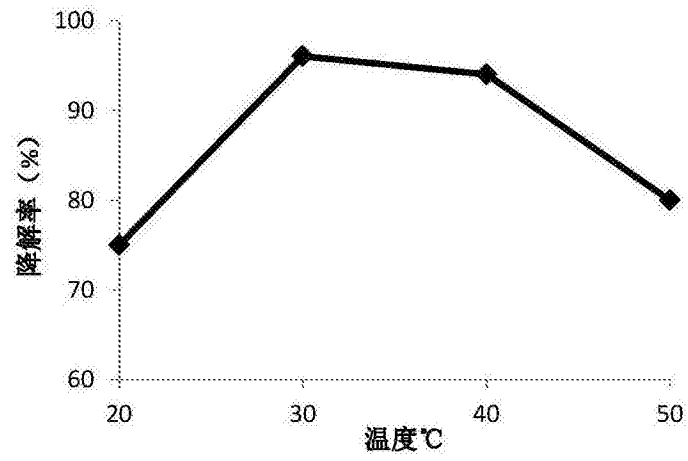


图6

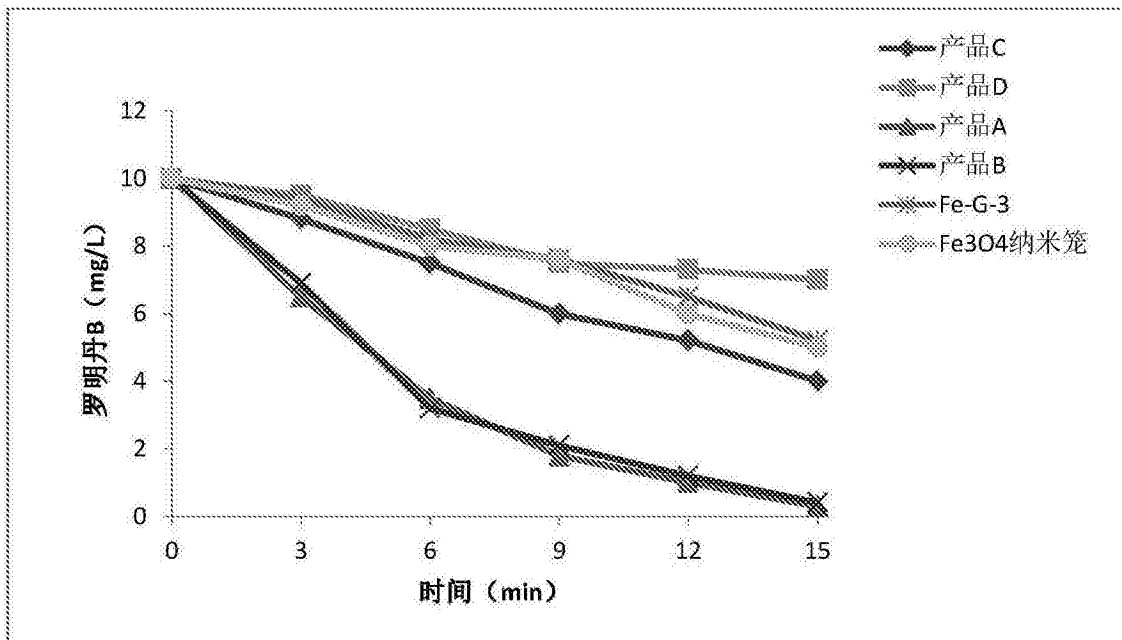


图7

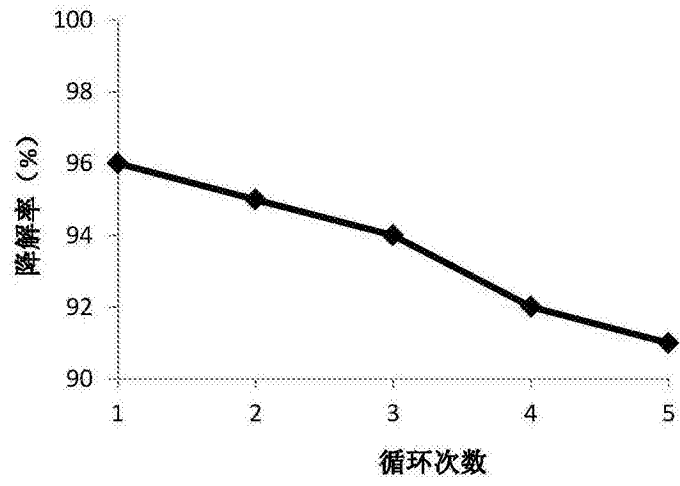


图8