



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108423792 A

(43)申请公布日 2018.08.21

(21)申请号 201810273898.8

C02F 101/34(2006.01)

(22)申请日 2018.03.29

C02F 101/36(2006.01)

C02F 101/38(2006.01)

(71)申请人 安徽建筑大学

地址 230000 安徽省合肥市包河区金寨路
856号

(72)发明人 杨英 江勇 肖卓 唐跃武

苏光辰 施海姗 张惠 孙芳

王磊 张博翔

(74)专利代理机构 苏州翔远专利代理事务所

(普通合伙) 32251

代理人 王华

(51)Int. Cl.

C02F 1/72(2006.01)

B01J 31/28(2006.01)

C02F 101/30(2006.01)

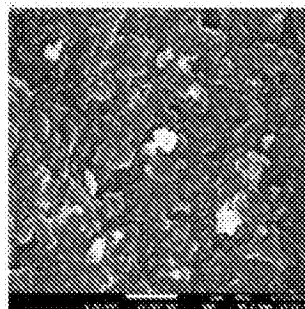
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐
降解罗丹明B的方法

(57)摘要

一种利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐
降解罗丹明B的方法,包括向含有罗丹明B的水中
加入过硫酸盐和壳聚糖包被纳米零价铁;在53-
57℃条件下进行反应以降解罗丹明B。本发明的
方法对罗丹明B的降解率为90-95%。



1. 一种利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐降解罗丹明B的方法,其特征在于:包括向含有罗丹明B的水中加入过硫酸盐和壳聚糖包被纳米零价铁;在53-57℃条件下进行反应以降解罗丹明B。

2. 根据权利要求 1所述的利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐降解罗丹明B的方法,其特征在于:含有罗丹明B的水的pH值为2.3-2.7;罗丹明B的浓度为7-9 mg/L;过硫酸盐的浓度为2.5-3.5g/L;壳聚糖包被纳米零价铁的添加量为0.6-0.8g/L。

3. 根据权利要求 1所述的利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐降解罗丹明B的方法,其特征在于:所述过硫酸盐选自过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵。

4. 根据权利要求 1所述的利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐降解罗丹明B的方法,其特征在于:所述壳聚糖包被纳米零价铁的制备方法包括:

第一步:在氮气环境中,将1质量份的壳聚糖溶解到45-55质量份的醋酸溶液中,得到壳聚糖醋酸溶液;

第二步:保持氮气环境,向所述壳聚糖醋酸溶液中加入0.4-0.6质量份的纳米零价铁和0.08-0.12质量份的碳粉,然后将整个溶液处于超声波环境中20-30min,使纳米零价铁、碳粉均匀分散在壳聚糖醋酸溶液中得到第一混合液;

第三步:保持氮气环境,将所述第一混合液滴加到50-500质量份的碱性溶液中,使壳聚糖析出并形成壳聚糖小球;

第四步:用超纯水反复冲洗壳聚糖小球,直至冲洗后的小球表面的pH值为7.0,然后将冲洗后的壳聚糖小球放置于戊二醛溶液中,在真空条件下振荡,接着取出壳聚糖小球,再用超纯水反复冲洗至壳聚糖小球表面的pH值为7.0,最后将壳聚糖小球放置于真空干燥箱中,烘干即得壳聚糖包被纳米零价铁。

5. 根据权利要求 4所述的利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐降解罗丹明B的方法,其特征在于:所述醋酸溶液的质量浓度为0.4-0.6%。

6. 根据权利要求 4所述的利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐降解罗丹明B的方法,其特征在于:在第二步中,超声波环境的超声波频率为25-35KHz,功率密度为0.40-0.50w/cm²。

7. 根据权利要求 4所述的利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐降解罗丹明B的方法,其特征在于:所述碱性溶液由NaOH和乙酸乙酯分散于水中制得,NaOH浓度为0.8-1.2mol/L,乙酸乙酯的质量浓度为2-3%。

8. 根据权利要求 4所述的利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐降解罗丹明B的方法,其特征在于:所述戊二醛溶液的浓度为0.05mol/L。

9. 根据权利要求 4所述的利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐降解罗丹明B的方法,其特征在于:真空干燥箱的干燥温度为58-62。

一种利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐降解罗丹明B的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐降解罗丹明B的方法,属于废水处理技术领域。

背景技术

[0002] 罗丹明B是一种具有鲜桃红色的人工合成染料,氧杂蒽染料中的重要代表物,广泛存在于印染废水中。其应用广泛,价格低廉,稳定性好,所以常被不法商家作为食品添加剂的着色剂。由于该类染料难生物降解且致癌,大量使用会对水环境造成很大的危害,因此对含有该染料废水的降解处理便显得十分重要。

[0003] 近年来,以硫酸根自由基为主的新型高级氧化技术在水处理领域中的应用越来越广泛,在去除难降解有机物过程中显示出巨大潜力。通过激光光解、脉冲辐射、光解、加热、过渡金属活化和电化学还原等方法可活化过硫酸盐产生硫酸根自由基。其中最为简单易行的过渡金属离子活化,引入的离子容易流失,会造成二次污染。故而负载过渡金属离子的非均相催化剂活化过硫酸盐降解技术成为研究热点,不仅可以克服以上缺点,还能循环利用。

[0004] 公开号为CN106045152A的发明专利公开了一种利用纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 反应体系降解罗丹明B的方法。该方法是通过控制在一定pH条件下,向罗丹明B废水中投加过硫酸钠和纳米四氧化三铁,在常温下反应,利用纳米四氧化三铁的磁性将其回收循环利用。

发明内容

[0005] 本发明目的在于提供一种利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐降解罗丹明B的方法。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供的技术方案是:一种利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐降解罗丹明B的方法,包括向含有罗丹明B的水中加入过硫酸盐和壳聚糖包被纳米零价铁;在53-57℃条件下进行反应以降解罗丹明B。

[0007] 优选的技术方案为:含有罗丹明B的水的pH值为2.3-2.7;罗丹明B的浓度为7-9 mg/L;过硫酸盐的浓度为2.5-3.5g/L;壳聚糖包被纳米零价铁的添加量为0.6-0.8g/L。

[0008] 优选的技术方案为:所述过硫酸盐选自过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵。

[0009] 优选的技术方案为:所述壳聚糖包被纳米零价铁的制备方法包括:

第一步:在氮气环境中,将1质量份的壳聚糖溶解到45-55质量份的醋酸溶液中,得到壳聚糖醋酸溶液;

第二步:保持氮气环境,向所述壳聚糖醋酸溶液中加入0.4-0.6质量份的纳米零价铁和0.08-0.12质量份的碳粉,然后将整个溶液处于超声波环境中20-30min,使纳米零价铁、碳粉均匀分散在壳聚糖醋酸溶液中得到第一混合液;

第三步:保持氮气环境,将所述第一混合液滴加到50-500质量份的碱性溶液中,使壳聚糖析出并形成壳聚糖小球;

第四步：用超纯水反复冲洗壳聚糖小球，直至冲洗后的小球表面的pH值为7.0，然后将冲洗后的壳聚糖小球放置于戊二醛溶液中，在真空条件下振荡，接着取出壳聚糖小球，再用超纯水反复冲洗至壳聚糖小球表面的pH值为7.0，最后将壳聚糖小球放置于真空干燥箱中，烘干即得壳聚糖包被纳米零价铁。

[0010] 优选的技术方案为：所述醋酸溶液的质量浓度为0.4-0.6%。

[0011] 优选的技术方案为：在第二步中，超声波环境的超声波频率为25-35KHz，功率密度为0.40-0.50w/cm²。

[0012] 优选的技术方案为：所述碱性溶液由NaOH和乙酸乙酯分散于水中制得，NaOH浓度为0.8-1.2mol/L，乙酸乙酯的质量浓度为2-3%。

[0013] 优选的技术方案为：所述戊二醛溶液的浓度为0.05mol/L。

[0014] 优选的技术方案为：真空干燥箱的干燥温度为58-62。

附图说明

[0015] 图1为壳聚糖包被纳米零价铁的外形图。

[0016] 图2为壳聚糖包被纳米零价铁的球粒外径图。

[0017] 图3为壳聚糖包被纳米零价铁的SEM扫描图。

[0018] 图4为壳聚糖包被纳米零价铁的SEM扫描图。

[0019] 由于上述技术方案运用，本发明与现有技术相比具有的优点是：

本发明的方法对罗丹明B的降解率为90-95%。

具体实施方式

[0020] 以下由特定的具体实施例说明本发明的实施方式，熟悉此技术的人士可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点及功效。

[0021] 参见图1~4所示，须知，本说明书所附图式所绘示的结构、比例、大小等，均仅用以配合说明书所揭示的内容，以供熟悉此技术的人士了解与阅读，并非用以限定本发明可实施的限定条件，故不具技术上的实质意义，任何结构的修饰、比例关系的改变或大小的调整，在不影响本发明所能产生的功效及所能达成的目的下，均应仍落在本发明所揭示的技术内容得能涵盖的范围内。同时，本说明书中所引用的如“上”、“下”、“左”、“右”、“中间”及“一”等的用语，亦仅为便于叙述的明了，而非用以限定本发明可实施的范围，其相对关系的改变或调整，在无实质变更技术内容下，当亦视为本发明可实施的范畴。

[0022] 实施例1：一种利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐降解罗丹明B的方法

一种利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐降解罗丹明B的方法，制备壳聚糖包被纳米零价铁，以其作为过硫酸盐降解罗丹明B的催化剂，并制定了降解反应的参数。包括以下内容。

[0023] (1) 中和法制备壳聚糖包被纳米零价铁

向反应环境中通入足量的氮气以充分除去空气。在氮气环境中，将1份质量的壳聚糖溶解到50份质量的醋酸溶液中，所述醋酸溶液的质量浓度为0.5%，用来盛放醋酸溶液及完成后续反应操作的容器或反应釜材质为玻璃或陶瓷；将溶液加热并保持为55℃，用四氟乙烯材质的搅拌子或搅拌浆充分搅拌醋酸溶液4h，直至壳聚糖充分溶解。

[0024] 保持氮气环境,向壳聚糖醋酸溶液中依次加入0.5份质量的纳米零价铁、0.1份质量的碳粉,然后将整个溶液处于超声波环境中25min,使纳米零价铁、碳粉均匀分散在壳聚糖醋酸溶液中;所述的超声波环境,超声波频率为30KHz,功率密度为 $0.45\text{w}/\text{cm}^2$ 。

[0025] 保持氮气环境,将纳米零价铁、碳粉分散均匀的壳聚糖醋酸溶液,匀速滴加到275份质量的碱性溶液中,使壳聚糖析出并形成小球;壳聚糖在析出过程中,同时包被了原溶液中均匀分散的纳米零价铁和碳粉;所述的碱性溶液的溶质包括NaOH和乙酸乙酯,其中NaOH浓度为 $1\text{mol}/\text{L}$,乙酸乙酯的质量浓度为2.5%。

[0026] 用超纯水反复冲洗壳聚糖小球,直至冲洗后的小球表面pH为7.0。将冲洗后的壳聚糖小球放置于 $0.05\text{mol}/\text{L}$ 戊二醛溶液中,在真空条件下缓慢振荡24h;取出壳聚糖小球,再用超纯水反复冲洗至小球表面pH为7.0。将壳聚糖小球放置于真空干燥箱中, 60°C 烘干8h,备用。

[0027] 上述方法加工得到的小球即为壳聚糖包被纳米零价铁。

[0028] 上述方法中,加入纳米零价铁的同时加入碳粉,其作用是碳粉化学性质稳定,对后续反应不产生任何影响,同时可以很好的提高壳聚糖包被纳米零价铁小球的硬度和牢固度。

[0029] (2)壳聚糖包被纳米零价铁催化过硫酸盐降解罗丹明B

所述的壳聚糖包被纳米零价铁催化过硫酸盐降解罗丹明B,罗丹明B的初始浓度为 $8\text{mg}/\text{L}$,过硫酸盐的初始浓度为 $3\text{g}/\text{L}$,反应初始pH值为2.5,反应温度为 $55\pm 2^\circ\text{C}$,反应溶剂为纯化水;壳聚糖包被纳米零价铁作为催化剂,其添加量为 $0.7\text{g}/\text{L}$ 。

[0030] 所述的壳聚糖包被纳米零价铁催化过硫酸盐降解罗丹明B,用 $1\text{mol}/\text{L}$ HCL和 $1\text{mol}/\text{L}$ NaOH来调节反应溶液的初始pH值。

[0031] 所述的过硫酸盐为过硫酸钾。

[0032] 所述的壳聚糖包被纳米零价铁催化过硫酸盐降解罗丹明B,壳聚糖包被纳米零价铁的形态如图1~4。图1为壳聚糖包被纳米零价铁的外形图,呈球状,因包被单质铁而显黑色。图2为壳聚糖包被纳米零价铁的球粒外径图,显示其直径为 $1\mu\text{m}$ 左右。图3和4为壳聚糖包被纳米零价铁的SEM扫描图,可以看出壳聚糖包被纳米零价铁的表面致密且多微孔,单质铁均匀分布在球体的表面,相互之间有孔状结构,有利于介质进入。

[0033] 所述的壳聚糖包被纳米零价铁催化过硫酸盐降解罗丹明B,壳聚糖包被纳米零价铁作为催化剂,每次催化反应完成后,经过超纯水清洗,真空干燥箱 60°C 干燥6h后可再次使用;重复使用壳聚糖包被纳米零价铁催化过硫酸盐降解罗丹明B,前4次每次反应1h后,罗丹明B的降解率均为92%;重复使用壳聚糖包被纳米零价铁催化过硫酸盐降解罗丹明B,第5次及以后批次每次反应1h后,罗丹明B的降解率均低于90%。

[0034] 所述的壳聚糖包被纳米零价铁催化过硫酸盐降解罗丹明B,壳聚糖包被纳米零价铁作为催化剂可高效重复使用4次。

[0035] 实施例2:一种利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐降解罗丹明B的方法

一种利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐降解罗丹明B的方法,包括向含有罗丹明B的水中加入过硫酸盐和壳聚糖包被纳米零价铁;在 53°C 条件下进行反应以降解罗丹明B。

[0036] 优选的实施方式为:含有罗丹明B的水的pH值为2.3;罗丹明B的浓度为 $7\text{mg}/\text{L}$;过硫酸盐的浓度为 $2.5\text{g}/\text{L}$;壳聚糖包被纳米零价铁的添加量为 $0.6\text{g}/\text{L}$ 。

[0037] 优选的实施方式为:所述过硫酸盐为过硫酸钾和过硫酸铵按照1:1的质量比例构成的混合物。

[0038] 优选的实施方式为:所述壳聚糖包被纳米零价铁的制备方法包括:

第一步:在氮气环境中,将1质量份的壳聚糖溶解到45质量份的醋酸溶液中,得到壳聚糖醋酸溶液;

第二步:保持氮气环境,向所述壳聚糖醋酸溶液中加入0.4质量份的纳米零价铁和0.08-0.12质量份的碳粉,然后将整个溶液处于超声波环境中20min,使纳米零价铁、碳粉均匀分散在壳聚糖醋酸溶液中得到第一混合液;

第三步:保持氮气环境,将所述第一混合液滴加到50质量份的碱性溶液中,使壳聚糖析出并形成壳聚糖小球;

第四步:用超纯水反复冲洗壳聚糖小球,直至冲洗后的小球表面的pH值为7.0,然后将冲洗后的壳聚糖小球放置于戊二醛溶液中,在真空条件下振荡,接着取出壳聚糖小球,再用超纯水反复冲洗至壳聚糖小球表面的pH值为7.0,最后将壳聚糖小球放置于真空干燥箱中,烘干即得壳聚糖包被纳米零价铁。

[0039] 优选的实施方式为:所述醋酸溶液的质量浓度为0.4%。

[0040] 优选的实施方式为:在第二步中,超声波环境的超声波频率为25KHz,功率密度为0.40w/cm²。

[0041] 优选的实施方式为:所述碱性溶液由NaOH和乙酸乙酯分散于水中制得,NaOH浓度为0.8mol/L,乙酸乙酯的质量浓度为2%。

[0042] 优选的实施方式为:所述戊二醛溶液的浓度为0.05mol/L。

[0043] 优选的实施方式为:真空干燥箱的干燥温度为58。

[0044] 实施例3:一种利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐降解罗丹明B的方法

一种利用壳聚糖包被纳米铁催化过硫酸盐降解罗丹明B的方法,包括向含有罗丹明B的水中加入过硫酸盐和壳聚糖包被纳米零价铁;在57℃条件下进行反应以降解罗丹明B。

[0045] 优选的实施方式为:含有罗丹明B的水的pH值为2.7;罗丹明B的浓度为9 mg/L;过硫酸盐的浓度为3.5g/L;壳聚糖包被纳米零价铁的添加量为0.8g/L。

[0046] 优选的实施方式为:所述过硫酸盐为过硫酸铵。

[0047] 优选的实施方式为:所述壳聚糖包被纳米零价铁的制备方法包括:

第一步:在氮气环境中,将1质量份的壳聚糖溶解到45-55质量份的醋酸溶液中,得到壳聚糖醋酸溶液;

第二步:保持氮气环境,向所述壳聚糖醋酸溶液中加入0.4-0.6质量份的纳米零价铁和0.08-0.12质量份的碳粉,然后将整个溶液处于超声波环境中20-30min,使纳米零价铁、碳粉均匀分散在壳聚糖醋酸溶液中得到第一混合液;

第三步:保持氮气环境,将所述第一混合液滴加到50-500质量份的碱性溶液中,使壳聚糖析出并形成壳聚糖小球;

第四步:用超纯水反复冲洗壳聚糖小球,直至冲洗后的小球表面的pH值为7.0,然后将冲洗后的壳聚糖小球放置于戊二醛溶液中,在真空条件下振荡,接着取出壳聚糖小球,再用超纯水反复冲洗至壳聚糖小球表面的pH值为7.0,最后将壳聚糖小球放置于真空干燥箱中,烘干即得壳聚糖包被纳米零价铁。

[0048] 优选的实施方式为:所述醋酸溶液的质量浓度为0.6%。

[0049] 优选的实施方式为:在第二步中,超声波环境的超声波频率为35KHz,功率密度为 $0.50\text{w}/\text{cm}^2$ 。

[0050] 优选的实施方式为:所述碱性溶液由NaOH和乙酸乙酯分散于水中制得,NaOH浓度为 $1.2\text{mol}/\text{L}$,乙酸乙酯的质量浓度为3%。

[0051] 优选的实施方式为:所述戊二醛溶液的浓度为 $0.05\text{mol}/\text{L}$ 。

[0052] 优选的实施方式为:真空干燥箱的干燥温度为62。

[0053] 上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效,而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下,对上述实施例进行修饰或改变。因此,举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变,仍应由本发明的权利要求所涵盖。

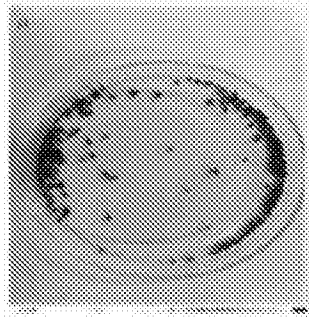


图1

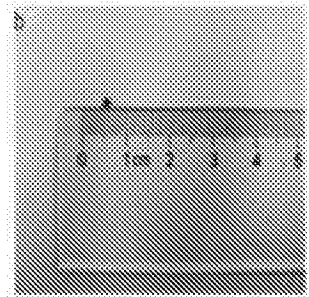


图2

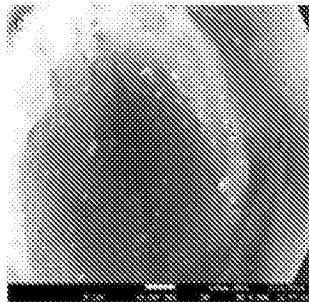


图3

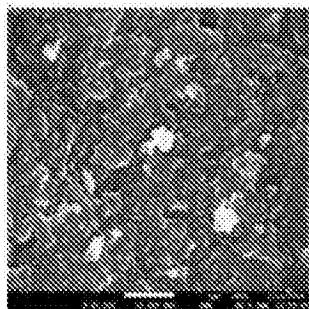


图4