



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114940532 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 26

(21) 申请号 202210689128.8

(22) 申请日 2022.06.17

(71) 申请人 燕山大学

地址 066004 河北省秦皇岛市河北大街西
段438号

(72) 发明人 贺君 袁梦 黄筱晗 崔恩铭
宋涛 和嘉仪 张伊涵 武振兴

(74) 专利代理机构 北京市诚辉律师事务所
11430

专利代理师 范盈

(51) Int. Cl.

C02F 1/461 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 101/34 (2006.01)

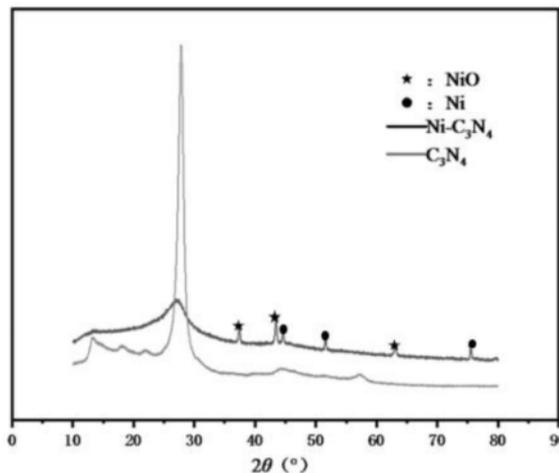
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种改性氮化碳/泡沫铜阴极、制备方法及其在电芬顿系统处理苯酚废水中的应用

(57) 摘要

一种改性氮化碳/泡沫铜阴极、制备方法及其在电芬顿系统处理苯酚废水中的应用,属于环境工程技术领域。本发明方法包括:1称取三聚氰胺、硝酸镍/硫酸锌/硫酸亚铁粉末溶于去离子水,磁力搅拌加热蒸干后高温煅烧,得到掺杂离子的改性氮化碳固体;2泡沫铜裁剪成小块,依次在丙酮和稀盐酸中浸泡后冲洗干净后烘干,得到预处理后的泡沫铜备用;3果胶溶液中加入60%的聚四氟乙烯乳液,加入改性氮化碳固体搅拌,加入预处理后的泡沫铜,超声后取出烘干,高温煅烧,得到改性氮化碳/泡沫铜阴极。本发明中制备的改性阴极在电芬顿体系降解苯酚可达80%~98%。改性阴极结合了泡沫铜材料良好的机械性能和氮化碳优越的催化性能。



1. 一种改性氮化碳/泡沫铜阴极的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 称取三聚氰胺、硝酸镍/硫酸锌/硫酸亚铁粉末,溶于去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌加热蒸干,进行高温煅烧,得到掺杂离子的改性氮化碳固体;

(2) 取原料泡沫铜裁剪成小块,依次在丙酮和稀盐酸中浸泡后冲洗干净,置于烘箱中烘干,得到预处理后的泡沫铜备用;

(3) 配置获得果胶溶液,加入质量分数为60%的聚四氟乙烯乳液,搅拌均匀,加入上述步骤(1)得到的改性氮化碳固体,搅拌均匀,加入上述步骤(2)得到的预处理后的泡沫铜,超声处理后取出,置于烘箱中烘干,得到复合泡沫铜,进行高温煅烧,得到改性氮化碳/泡沫铜阴极。

2. 如权利要求1所述的一种改性氮化碳/泡沫铜阴极的制备方法,其特征在于所述步骤(1)中三聚氰胺与硝酸镍/硫酸锌/硫酸亚铁的质量比为1:0.02~0.1。

3. 如权利要求1所述的一种改性氮化碳/泡沫铜阴极的制备方法,其特征在于所述步骤(1)中三聚氰胺与去离子水的质量比为1:1~2,所述搅拌加热的温度为70℃~90℃。

4. 如权利要求1所述的一种改性氮化碳/泡沫铜阴极的制备方法,其特征在于所述步骤(1)中高温煅烧的条件为:煅烧温度350~550℃,升温速率为4~6℃/min,优选升温速率为5℃/min,煅烧时间3h~5h。

5. 如权利要求1所述的一种改性氮化碳/泡沫铜阴极的制备方法,其特征在于所述步骤(2)中泡沫铜裁剪成小块的尺寸为20x20mm。

6. 如权利要求1所述的一种改性氮化碳/泡沫铜阴极的制备方法,其特征在于所述步骤(2)中浸泡的时间为30~50min,所述烘箱的温度为20~30℃。

7. 如权利要求1所述的一种改性氮化碳/泡沫铜阴极的制备方法,其特征在于所述步骤(3)中所述果胶溶液的果胶含量为0.03~0.1g/mL,所述聚四氟乙烯乳液的加入量与果胶溶液与改性氮化碳固体的体积质量比为1~2mL:5~10mL:0.3~0.8g。

8. 如权利要求1所述的一种改性氮化碳/泡沫铜阴极的制备方法,其特征在于所述步骤(3)中超声处理的时间为1~2h,所述烘箱的温度为60~70℃,所述高温煅烧的条件为:煅烧温度300~400℃,升温速率为4~6℃/min,优选升温速率为5℃/min,煅烧时间1h~3h。

9. 一种改性氮化碳/泡沫铜阴极,其特征在于是通过如权利要求1-8任一所述的制备方法制备得到的。

10. 如权利要求9所述的改性氮化碳/泡沫铜阴极在电芬顿系统处理苯酚废水中的用途。

一种改性氮化碳/泡沫铜阴极、制备方法及其在电芬顿系统处理苯酚废水中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于环境工程技术领域,具体涉及一种改性氮化碳/泡沫铜阴极、制备方法及其在电芬顿系统处理苯酚废水中的应用。

背景技术

[0002] 苯酚通常在化工和石化行业中作为生产烷基酚和树脂的中间体,苯酚还是染料、纺织工业和爆炸性材料的生产原料之一。木材行业的蒸馏过程,造纸业的烘烤过程都会产生苯酚。农业中的苯酚主要来自杀虫剂和除草剂,土壤中的农药会进入附近的水体,导致苯酚污染水源。生活废水和医疗废水中也含有苯酚,它们通常直接排入市政排水沟,很容易污染附近水体。苯酚排放到环境中会给包括人类、动物、植物在内的任何有机体带来各种风险,苯酚有毒,人和动物暴露于9-25mg/L的苯酚中就会受到毒害。此外苯酚具有很强的反应性,可以与水体中的无机物和微生物相互作用,产生二次污染,因此对苯酚排放严格要求就显得尤为重要。

[0003] 泡沫金属是一种在金属基体中形成无数三维空间网状结构的多孔金属材料,由刚性骨架和内部孔洞组成,由于它兼有金属特性和非金属的一些特殊物理性能,如多孔、轻质、高比强度等特性,它们在催化剂及催化剂载体、多孔电极等领域呈现出广阔的应用前景。泡沫金属有不同金属材料、不同孔径大小和不同密度的选择,使得泡沫金属的种类繁多,包括泡沫铝、泡沫镁、泡沫铜、泡沫铁和泡沫镍等。

[0004] 电芬顿技术是一种高级氧化工艺,是目前最受欢迎的类芬顿方法。碳材料由于其优良的导电性和低廉的价格成为电芬顿技术中最常用的电极或者基体。

[0005] 碳材料包括石墨、活性炭、生物炭、乙炔黑、膨胀石墨、碳纳米管等。人们尝试用各种过渡金属及其氧化物对碳材料电极进行改性,或者发掘各种新型催化剂,提高整个体系的效率。崔佳鑫等人采用 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 改性活性炭纤维作为电芬顿的阴极,分别对垃圾渗滤液生化出水进行处理,发现改性提高了活性炭纤维电极的处理效果。杜茂华等人分别采用十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)和磷酸改性电极并负载铁涂覆在碳布表面,制得 $\text{Fe}/\text{OC}-\text{OATC}$ 电极和 Fe/PC 电极用于构建生物电芬顿系统。Li等人采用单宁酸-铁络合物的衍生物修饰石墨毡阴极,用于在较宽pH范围内对有机污染物进行非均相电芬顿处理。

[0006] 除去以上常见的碳材料,氮化碳是一种效果优良、制备简单的催化剂,在紫外光照射的条件下显示出优秀的催化性能,因此广泛应用于光催化领域。人们通常对氮化碳进行改性,希望更进一步提高氮化碳的催化性能。Venkatesan等人制备了钒酸铋/氮化碳催化剂,在太阳光照射下光催化降解罗丹明B,2小时内的降解率达到92.8%,矿化率达到66.4%。Feng等人分别通过热分解法、溶剂热分解法和质子法分别制备氮化碳,用于催化降解亚甲基蓝,降解率分别为67.2%、94.4%和83.8%,表明热溶剂处理法可以有效提高氮化碳的光催化活性。Qiu等人采用水杨酸对氮化碳进行改性,用于光催化固氮反应。结果表明,改性提高了氮化碳的比表面积和吸光效率,从而提高了光催化活性。

[0007] 但是,上述研究都是围绕着氮化碳的光催化进行,因为氮化碳只有在光照条件下才具有催化活性,在无光条件下展现出惰性。因此要实现氮化碳的无光催化,将其应用于更多的领域,就要对氮化碳进行改性。

[0008] 本发明在氮化碳的无光催化方面进行探究,利用金属离子的活性,将金属离子掺杂到氮化碳粉末中,提高催化能力。又因泡沫金属有更好的机械性能和更强的活性,选用泡沫铜作为载体制成阴极,提高改性阴极的稳定性。故本发明提出了一种以改性氮化碳/泡沫铜电极作为阴极、铂电极作为阳极,以三聚磷酸钠作为电解质的新型电芬顿体系,来实现对模拟苯酚废水的高效、快速降解。

发明内容

[0009] 针对上述现有技术中存在的问题,本发明的目的在于设计提供一种改性氮化碳/泡沫铜阴极、制备方法及其在电芬顿系统处理苯酚废水中的应用。本发明方法通过掺杂金属离子实现了氮化碳的无光催化,与泡沫铜结合制成电芬顿体系阴极,用于处理苯酚废水的去除率为80%~98%。本发明改性阴极结合了泡沫铜材料良好的机械性能和氮化碳优越的催化性能,为电芬顿体系阴极的研发和有机物的治理提供技术借鉴。

[0010] 为实现上述目的,本发明采取的技术方案为:

[0011] 一种改性氮化碳/泡沫铜阴极的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

[0012] (1) 称取三聚氰胺、硝酸镍/硫酸锌/硫酸亚铁粉末,溶于去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌加热蒸干,进行高温煅烧,得到掺杂离子的改性氮化碳固体;

[0013] (2) 取原料泡沫铜裁剪成小块,依次在丙酮和稀盐酸中浸泡后冲洗干净,置于烘箱中烘干,得到预处理后的泡沫铜备用;

[0014] (3) 配置获得果胶溶液,加入质量分数为60%的聚四氟乙烯乳液,搅拌均匀,加入上述步骤(1)得到的改性氮化碳固体,搅拌均匀,加入上述步骤(2)得到的预处理后的泡沫铜,超声处理后取出,置于烘箱中烘干,得到复合泡沫铜,进行高温煅烧,得到改性氮化碳/泡沫铜阴极。

[0015] 所述的一种改性氮化碳/泡沫铜阴极的制备方法,其特征在于所述步骤(1)中三聚氰胺与硝酸镍/硫酸锌/硫酸亚铁的质量比为1:0.02~0.1。

[0016] 所述的一种改性氮化碳/泡沫铜阴极的制备方法,其特征在于所述步骤(1)中三聚氰胺与去离子水的质量比为1:1~2,所述搅拌加热的温度为70℃~90℃。

[0017] 所述的一种改性氮化碳/泡沫铜阴极的制备方法,其特征在于所述步骤(1)中高温煅烧的条件为:煅烧温度350~550℃,例如350℃、400℃、450℃、500℃、550℃或它们之间任意的煅烧温度,升温速率为4~6℃/min,优选升温速率为5℃/min,煅烧时间3h~5h,例如3h、3.5h、4h、4.5h、5h或它们之间的任意反应时间。

[0018] 所述的一种改性氮化碳/泡沫铜阴极的制备方法,其特征在于所述步骤(2)中泡沫铜裁剪成小块的尺寸为20x20 mm。

[0019] 所述的一种改性氮化碳/泡沫铜阴极的制备方法,其特征在于所述步骤(2)中浸泡的时间为30~50min,所述烘箱的温度为20~30℃。

[0020] 所述的一种改性氮化碳/泡沫铜阴极的制备方法,其特征在于所述步骤(3)中所述果胶溶液的果胶含量为0.03~0.1g/mL,所述聚四氟乙烯乳液的加入量与果胶溶液与改性

氮化碳固体的体积质量比为1~2mL:5~10mL:0.3~0.8g。

[0021] 所述的一种改性氮化碳/泡沫铜阴极的制备方法,其特征在于所述步骤(3)中超声处理的时间为1~2h,所述烘箱的温度为60~70℃,所述高温煅烧的条件为:煅烧温度300~400℃,例如300℃、350℃、400℃或它们之间任意的煅烧温度,升温速率为4~6℃/min,优选升温速率为5℃/min,煅烧时间1h~3h,例如1h、1.5h、2h、2.5h、3h或它们之间的任意反应时间。

[0022] 一种改性氮化碳/泡沫铜阴极,其特征在于是通过任一所述的制备方法制备得到的。

[0023] 所述的改性氮化碳/泡沫铜阴极在电芬顿系统处理苯酚废水中的用途。

[0024] 与现有技术相比,本发明具有如下优点或者有益效果:

[0025] 1、本发明制备的改性氮化碳/泡沫铜阴极,结合了泡沫铜材料良好的机械性能和氮化碳优越的催化性能,通过对氮化碳掺杂金属离子,实现了氮化碳的无光催化性能,经过多次材料合成使得电极稳定,延长了电极的使用寿命。

[0026] 2、构建一个以改性氮化碳/泡沫铜为阴极、铂电极为阳极、聚磷酸盐为电解质的电芬顿体系,聚磷酸盐可以跟二价铁形成络合物,减少铁泥的产生,同时可以拓宽体系的适宜pH范围,聚磷酸钠电解质体系的降解速率快。选用了区别于传统体系的阴极和电解质,提升了整体体系的运行效率。

[0027] 3、负载到泡沫铜阴极表面的掺杂金属离子的氮化碳固体,进一步提高了电极的氧气两电子还原活性,增多了电极的活性电位,提高了电极的电流效率,大幅度增加了改性阴极在电芬顿体系内的过氧化氢产量,进一步提升电芬顿体系对苯酚废水的降解效果。

附图说明

[0028] 图1为氮化碳和改性氮化碳固体的X-射线衍射分析(XRD)图;

[0029] 图2中a为泡沫铜的扫描电子显微镜(SEM)图,b为改性氮化碳/泡沫铜阴极的扫描电子显微镜(SEM)图;

[0030] 图3为改性氮化碳/泡沫铜阴极的能谱分析(EDS)图;

[0031] 图4为本发明电芬顿体系降解苯酚装置图;

[0032] 其中,1-直流电源,2-磁力搅拌器,3-曝气增氧泵,4-铂电极,5-电化学反应槽,6-复合泡沫铜电极,7-搅拌子,8-曝气头。

具体实施方式

[0033] 下述实施例仅仅是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。因此,以下提供的本发明实施例中的详细描述并非旨在限制要求保护的本发明的范围,而是仅仅表示本发明的选定实施例。基于本发明的实施例,本领域技术人员在没有作出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明的保护范围。

[0034] 实施例1:

[0035] 本实施例中的制备改性氮化碳/泡沫铜阴极,用于电芬顿体系处理苯酚废水的过程如下:

[0036] 1、掺杂镍离子的改性氮化碳固体制备:

[0037] 称取10g三聚氰胺和0.5g硝酸镍,加入10mL去离子水,搅拌至完全溶解。将混合物置于磁力搅拌器上在80℃下加热搅拌,直至蒸干。将完全蒸干的混合物转移到坩埚中,盖上盖子在马弗炉中加热。马弗炉的升温程序设定为5℃/min,煅烧温度为350℃,煅烧3.5h后,得到的是掺杂镍离子的改性氮化碳固体,称重、研磨、过筛后保存备用。

[0038] 制得的掺杂镍离子的改性氮化碳固体X-射线衍射分析图如图1所示,由图可知,纯 C_3N_4 样品存在两个特征衍射峰,一个位于 $2\theta=12.7^\circ$ 处,晶面指数为(100),代表的是3-s-三嗪结构的有序排列;另一个尖锐的特征峰在 $2\theta=27.24^\circ$ 处,晶面指数为(002),代表的是氮化碳具有类似石墨状的层间堆积结构。而Ni- C_3N_4 样品在这两个位置的特征峰都变得平缓,峰高降低、峰面积缩小、峰型也不尖锐,尤其是 $2\theta=12.7^\circ$ 处的特征峰几乎看不出来。可以说明Ni元素已经掺杂进氮化碳的晶体结构中,破坏了氮化碳结构的有序性。此外,Ni- C_3N_4 样品还分别在 $2\theta=44.58^\circ$ 、 51.54° 、 75.56° 处以及 $2\theta=37.38^\circ$ 、 43.5° 、 63.12° 处各存在三个衍射峰,分别符合标准卡片PDF04-0850和PDF47-1049,是Ni单质和NiO的特征衍射峰。认为是未掺杂进氮化碳结构内的部分Ni附着在Ni- C_3N_4 粉末表面,以及被高温氧化成的NiO。

[0039] 2、改性氮化碳/泡沫铜阴极的制备:

[0040] 将泡沫铜裁剪成20x20mm的小块,在丙酮中浸泡30min后,用去离子水冲洗干净,再在稀盐酸中浸泡30min,用去离子水冲洗干净,最后在烘箱中20℃下烘干。

[0041] 称取食品级果胶粉末0.3g于小烧杯中,加入去离子水5mL,超声搅拌直至完全溶解。向上述果胶溶液中加入60%的聚四氟乙烯乳液1mL,搅拌均匀。取0.5g上一步制备的改性氮化碳固体,加入上述混合乳液中,搅拌均匀。将预处理过的泡沫铜置于上述混合物中,超声1h。从混合物中取出复合泡沫铜,置于烘箱中60℃下烘干。将制备的复合泡沫铜置于马弗炉中煅烧1h,升温程序设为5℃min,保温温度为350℃。

[0042] 所用泡沫铜和制得的改性氮化碳/泡沫铜阴极的扫描电子显微镜分析图如图2所示,其中图2a为泡沫铜的扫描电子显微镜(SEM)图,图2b为改性氮化碳/泡沫铜阴极的扫描电子显微镜(SEM)图。可见,纯泡沫铜电极具有光滑的表面,而复合泡沫铜电极则表面粗糙,并且均匀涂覆着Ni- C_3N_4 、PTFE乳液、果胶的混合物;可以初步确认Ni- C_3N_4 成功在泡沫铜电极表面负载。

[0043] 制得的改性氮化碳/泡沫铜阴极的全能谱分析图如图3所示,由图可见,复合泡沫铜电极的组成元素中含有C、N、Cu、Ni,其中C、N、Ni均来自Ni- C_3N_4 ,Cu来自泡沫铜。全能谱图的分析结果可以进一步表明Ni- C_3N_4 成功负载在泡沫铜电极表面。

[0044] 3、电芬顿体系处理苯酚废水装置如下:

[0045] 本装置由直流电源、电化学反应槽、曝气和搅拌系统三部分组装而成,如图4所示。电化学反应槽内径100mm,高80mm,有效容积250mL左右,顶部聚四氟乙烯盖子上分别设有阴极、阳极、曝气和取样用的小孔。通常取200mL待降解液于电化学反应槽内,由曝气增氧泵连接曝气头向溶液中泵入空气,保证体系内供氧充足,反应槽底部设有磁力搅拌器。阴极采用不锈钢电极夹固定自制的改性氮化碳/泡沫铜阴极,阳极采用铂丝电极、柱身是聚四氟乙烯材质。

[0046] 4、电芬顿体系处理苯酚废水过程如下:

[0047] 所有电催化降解实验都是在上述反应装置中进行的。先向电化学反应槽中加入50mg/L的苯酚溶液200mL,再加入0.05mol/L的三聚磷酸钠作为电解质导电和0.07g纳米

四氧化三铁作为铁源,调节溶液pH值到5。分别在聚四氟乙烯盖子上安装复合泡沫铜阴极、铂丝阳极和曝气头,再连接电源线,正极连接阳极,负极连接阴极。准备就绪后打开曝气增氧泵和磁力搅拌器,增氧半小时,溶液的溶解氧浓度达到一定水平后打开直流电源,开始反应。反应30min后,切断电源,终止反应,测得溶液中苯酚含量,计算得出苯酚降解率可达98%。与未负载固体,只是纯泡沫铜做阴极对比,同等反应条件下,反应30min后,切断电源,终止反应,苯酚降解率可达68%。可见,当泡沫铜上负载掺杂镍离子的氮化碳时,苯酚降解率可提高30%,改性效果良好。

[0048] 实施例2:

[0049] 本实施例中的制备改性氮化碳/泡沫铜阴极,用于电芬顿体系处理苯酚废水的过程如下:

[0050] 1、掺杂铁离子的改性氮化碳固体制备:

[0051] 称取10g三聚氰胺和0.5g硝酸亚铁,加入10mL去离子水,搅拌至完全溶解。将混合物置于磁力搅拌器上在80℃下加热搅拌,直至蒸干。将完全蒸干的混合物转移到坩埚中,盖上盖子在马弗炉中加热。马弗炉的升温程序设定为5℃/min,煅烧温度为450℃,煅烧3.5h后,得到的是掺杂镍离子的改性氮化碳固体,称重、研磨、过筛后保存备用。

[0052] 2、改性氮化碳/泡沫铜阴极的制备:

[0053] 将预处理过的泡沫铜置于含铁离子的混合物中,超声1h。从混合物中取出复合泡沫铜,置于烘箱中60℃下烘干。将制备的复合泡沫铜置于马弗炉中煅烧1h,升温程序设为5℃/min,保温温度为400℃。其余同实施例1。

[0054] 3、电芬顿体系处理苯酚废水装置如下:

[0055] 同实施例1。

[0056] 4、电芬顿体系处理苯酚废水过程如下:

[0057] 反应60min后,切断电源,终止反应,测得溶液中苯酚含量,计算得出苯酚降解率可达90%。与未负载固体,只是纯泡沫铜做阴极对比,同等反应条件下,反应30min后,切断电源,终止反应,苯酚降解率可达68%。可见,当泡沫铜上负载掺杂铁离子的氮化碳时,苯酚降解率可提高22%,改性效果良好。其余同实施例1。

[0058] 实施例3:

[0059] 本实施例中的制备改性氮化碳/泡沫铜阴极,用于电芬顿体系处理苯酚废水过程如下:

[0060] 1、掺杂锌离子的改性氮化碳固体制备:

[0061] 称取10g三聚氰胺和0.5g硝酸锌,加入10mL去离子水,搅拌至完全溶解。将混合物置于磁力搅拌器上在80℃下加热搅拌,直至蒸干。将完全蒸干的混合物转移到坩埚中,盖上盖子在马弗炉中加热。马弗炉的升温程序设定为5℃/min,煅烧温度为550℃,煅烧3.5h后,得到的是掺杂镍离子的改性氮化碳固体,称重、研磨、过筛后保存备用。

[0062] 2、改性氮化碳/泡沫铜阴极的制备:

[0063] 将预处理过的泡沫铜置于含锌离子的混合物中,超声1h。从混合物中取出复合泡沫铜,置于烘箱中60℃下烘干。将制备的复合泡沫铜置于马弗炉中煅烧1h,升温程序设为5℃/min,保温温度为300℃。其余同实施例1。

[0064] 3、电芬顿体系处理苯酚废水装置如下:

[0065] 同实施例1。

[0066] 4、电芬顿体系处理苯酚废水过程如下：

[0067] 反应60min后,切断电源,终止反应,测得溶液中苯酚含量,计算得出苯酚降解率可达80%。与未负载固体,只是纯泡沫铜做阴极对比,同等反应条件下,反应30min后,切断电源,终止反应,苯酚降解率可达68%。可见,当泡沫铜上负载掺杂锌离子的氮化碳时,苯酚降解率可提高12%,改性效果良好。其余同实施例1。

[0068] 以上所述仅为本发明的优选实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等效变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

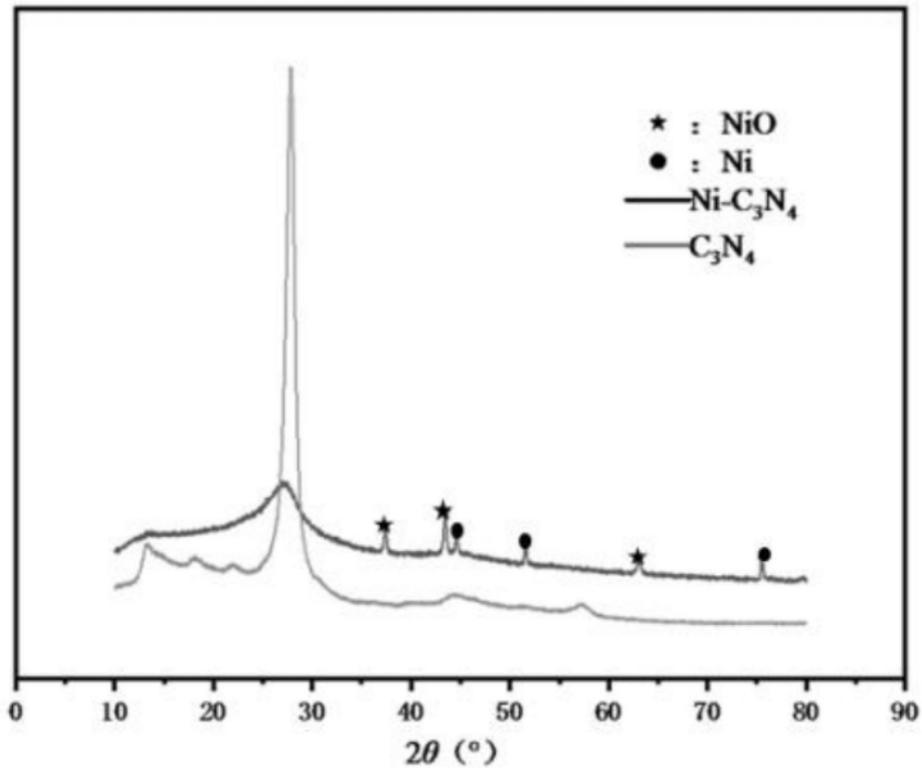


图1

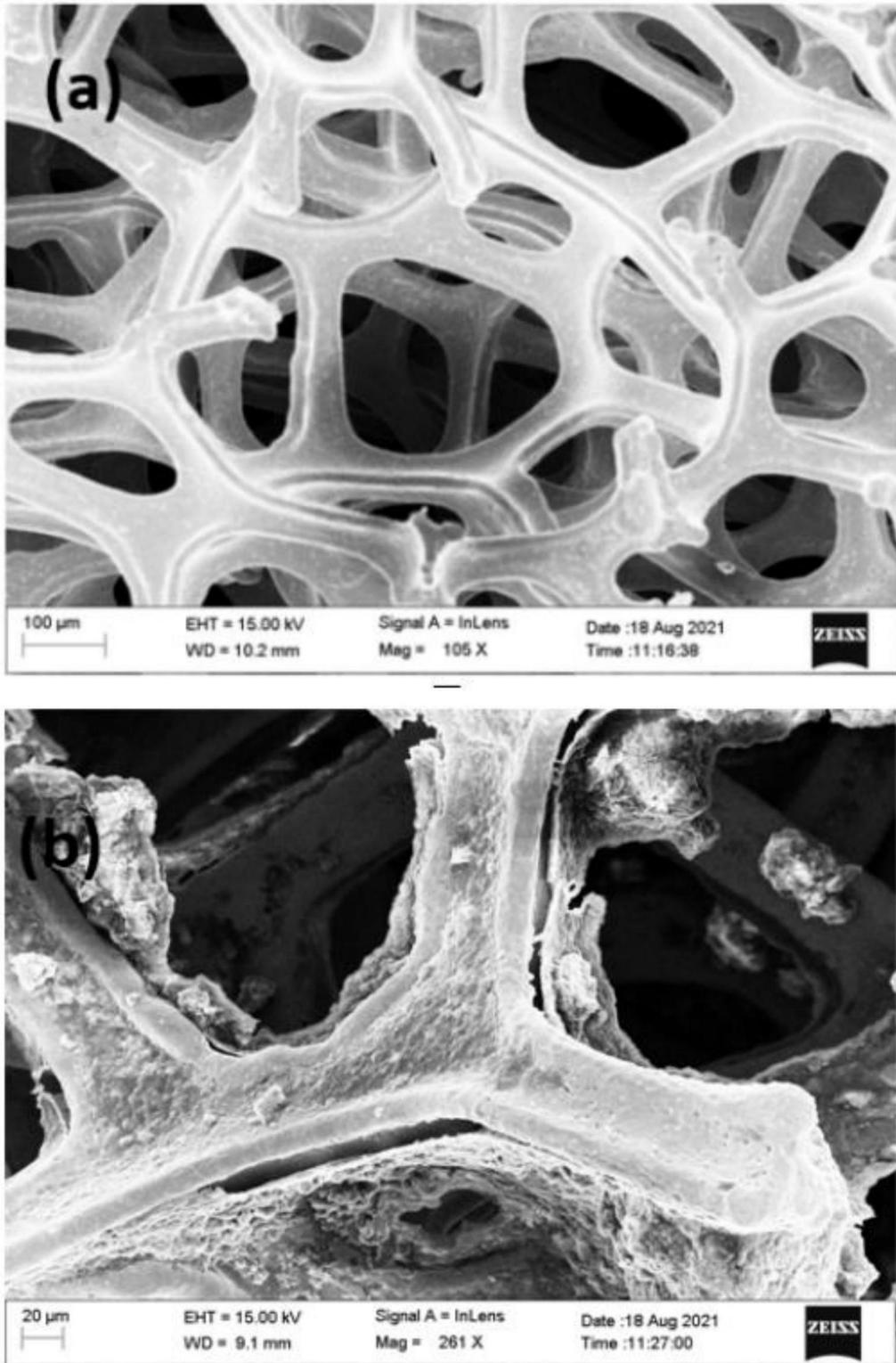


图2

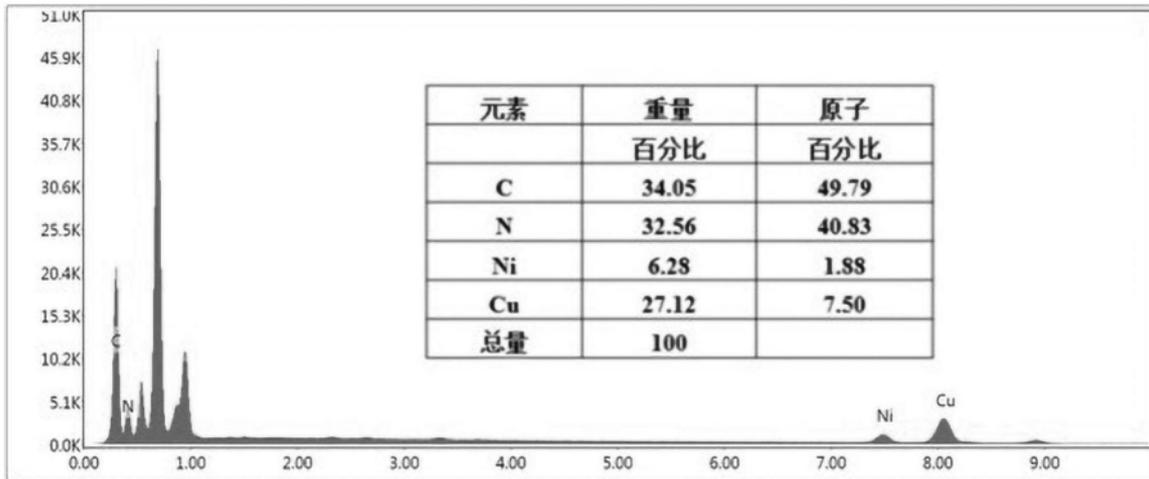


图3

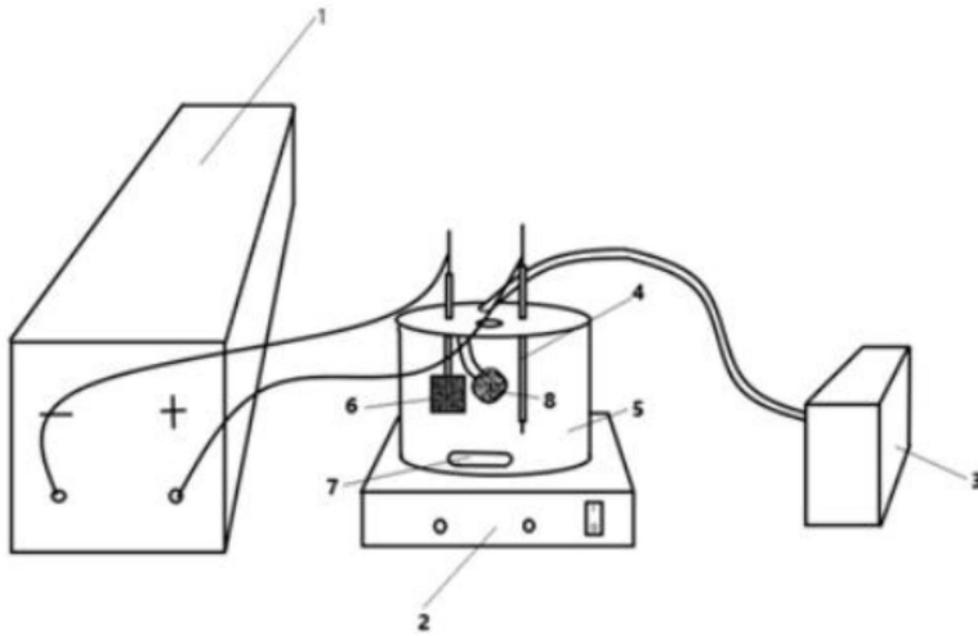


图4