



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116422340 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 14

(21) 申请号 202310471903.7

C02F 101/30 (2006.01)

(22) 申请日 2023.04.27

(71) 申请人 内蒙古大学

地址 010000 内蒙古自治区呼和浩特市赛
罕区大学西路235号

(72) 发明人 王文波 崔晶晶 刘翔宇 何庆东
郝非凡

(74) 专利代理机构 深圳市众元信科专利代理有
限公司 44757

专利代理师 刘莹莹

(51) Int. Cl.

B01J 23/888 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

C02F 1/72 (2023.01)

C02F 1/30 (2023.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种电气石基催化剂、其制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种电气石基催化剂、其制备方法及其应用,属于非金属矿物深加工制备水处理催化剂技术领域。该催化剂的制备方法包括:将天然电气石矿物经过空气等离子体球磨处理后,在其表面原位负载氧化钨光催化活性组分,使含有Fe、B元素的矿物界面与光催化材料产生协同作用,形成W/Fe/B多位点耦合的高活性催化界面,从而达到较高催化活性,用于有机污染物高效催化氧化降解。本发明将自然界中储量丰富的电气石矿物经过所述工艺处理后,制备出了活性极高的催化材料,产品可快速、高效催化降解水中的高浓度的抗生素、霉菌毒素、染料、酚类等多种有机污染物,在实际废水中也表现出很好的降解效果,可用作低成本、高性能的环境催化材料。

1. 一种电气石基催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (1) 将天然电气石矿物破碎后,进行空气等离子体球磨处理1~2h得到电气石粉;
 - (2) 将钨酸盐按固液比1:5~1:10溶解到水中得到钨酸盐水溶液,然后将步骤(1)中所得的所述电气石粉与所述钨酸盐水溶液混合,高速搅拌1~2h后得到混合物;
 - (3) 在搅拌下向步骤(2)中得到的所述混合物中加入少量有机助剂和酸,继续搅拌1~5h,得到前驱体混合物;
 - (4) 将步骤(3)中得到的所述前驱体混合物进行固液分离,然后将固体干燥到半湿状态,进行研磨处理0.5~2h,在惰性气氛下,300~1000℃下热处理2~5h,然后自然冷却至室温得到热处理产物;
 - (5) 将所述热处理产物粉碎处理,得到所述电气石基催化剂。
2. 根据权利要求1所述的电气石基催化剂的制备方法,其特征在于:所述电气石矿物纯度不低于80%。
3. 根据权利要求1所述的电气石基催化剂的制备方法,其特征在于:所述等离子体球磨处理时的放电电压为10~14kV,放电电源功率为1.5~5.5kW,转速为960~1500rpm。
4. 根据权利要求1所述的电气石基催化剂的制备方法,其特征在于:所述钨酸盐为钨酸钠、钨酸钾、钨酸铵中的至少一种。
5. 根据权利要求1所述的电气石基催化剂的制备方法,其特征在于:所述钨酸盐用量为电气石质量的5~100%。
6. 根据权利要求1所述的电气石基催化剂的制备方法,其特征在于:所述有机助剂为天冬酰胺、谷氨酰胺、苏氨酸中的至少一种;所述酸为草酸、盐酸中的至少一种。
7. 根据权利要求6所述的电气石基催化剂的制备方法,其特征在于:所述有机助剂用量为电气石质量的0.1~1%,所述酸用量为电气石质量的0.2~2%。
8. 根据权利要求1所述的电气石基催化剂的制备方法,其特征在于:所述惰性气氛为氮气、氩气、氦气中的一种。
9. 一种电气石基催化剂,其特征在于,由权利要求1-8任一项所述的电气石基催化剂的制备方法制备得到。
10. 一种权利要求9所述的电气石基催化剂在处理废水中有机污染物的应用。

一种电气石基催化剂、其制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电气石基催化剂、其制备方法及其应用,属于非金属矿物深加工制备水处理催化剂技术领域。

背景技术

[0002] 高浓度有机污染物对人类的生活以及生态系统造成了很大的威胁,且高浓度的污染物不易完全去除。为了高效快速地去去除有机污染物,人们已经进行了许多探索,到目前为止,有生物降解、吸附和催化等。其中,光催化由于以光为能量就可将污染物降解为 CO_2 和 H_2O 等无机小分子,没有二次污染,是一种环保的技术而成为研究的热点。虽然光催化对有机污染物有一定的降解效果,但是其降解速率缓慢、条件苛刻、降解中间产物的毒性强、对高浓度有机污染物的降解能力有待提高,在这种情况下也对催化剂性能提出了更高的要求。国内外普遍使用的P25催化剂可以有效降解有机污染物,但价格昂贵。由此迫切需要开发低成本、高性能、环境友好的新型催化材料。

[0003] 电气石是一种天然环状结构的硅酸盐矿物质,富含有多种微量元素。结构通式为 $\text{XY}_3\text{Z}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3\text{W}_4$,其中含有亚铁离子与铁离子,使其本身就可作为类芬顿催化剂;另外,电气石具有红外辐射效应、表面存在强静电场等,这些独特的性能有助于改善光催化中电子空穴对的快速复合,增强溶解在水中的氧,这对于光催化性能的提高至关重要。故电气石是制备催化剂的理想材料。如果将其作为一种载体,通过物理或化学方法在其上负载一种或多种光催化材料,可以获得分散良好性能更高的新型光催化材料。我国电气石矿物资源储量丰富,所蕴藏的潜在应用价值不可限量。

[0004] 电气石由于独有的特点和成本低、稳定性好、环境友好等被应用在环保、化工、催化、抗菌等领域。例如,中国专利CN113582287A用 α -环糊精改性电气石后,放入醋酸乙烯—乙烯共聚乳液中搅拌后加入高锰酸钾粉末继续搅拌,煅烧即可得到一种工业水处理材料。中国专利CN112694677A公开了一种竹炭电气石负载Ag抗菌剂的制备方法,是由竹炭与电气石粉体通过Ag负载改性再混合制得。中国专利CN101147494A通过在电气石溶液中添加硝酸盐溶液,锌和分散剂,经过搅拌、减压抽滤、洗涤、干燥、研磨煅烧后得到载锌电气石的抑制硫酸盐还原菌粉剂,可应用于抗菌方面。

[0005] 近年来,研究绿色环保、低价高效的光催化剂成为工业界关注的目标。其中,电气石作为载体与其他光催化材料复合形成电气石基复合光催化材料在有机污染物降解等方面有着广阔的应用前景。例如,将二氧化钛前驱体溶液和电气石溶液混匀,再加入其它助剂后通过强力搅拌形成凝胶,然后烘干,研磨,煅烧形成复合光催化剂粉体(中国专利CN107774241A)。中国专利CN111450822A对电气石进行包覆进而得到复合光催化剂,将 Na_2MoO_4 、电气石和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 混合得到悬浊液,再将乙醇和油胺的混合液加入得到团聚体溶液,再进行水热进而得到钼酸铋包覆电气石复合光催化剂。此复合光催化剂应用于降解芳香杂环类染料和废水中的有机污染物。中国专利CN108554424A将钼酸盐、硫化物和电气石的混合液通过微波水热,所得的产物经洗涤干燥制得二硫化钼/电气石复合材料。中国专利

CN110743578A公开了一种电气石负载BiOI光催化剂的制备方法,将电气石分散于乙二醇溶液中,加入五水合硝酸铋和乙二醇的混合溶液,搅拌数小时后再加入碘化钾溶液,搅拌后离心洗涤干燥,获得电气石基复合光催化剂。中国专利CN106492796A提供了一种电气石陶瓷负载 TiO_2 -NCP固载光催化剂的制备工艺,是先将电气石和陶土混合形成电气石陶瓷球,再和所制备的 TiO_2 -NCP的无机溶胶的水溶液浸泡,高温煅烧后冷却到室温便得到最终光催化剂。中国专利CN103785390A公开了一种铁电体-电气石等离子体复合催化剂的制备方法,是在铁电体混合溶液中加入一定量的电气石,搅拌均匀,烘干再煅烧后得到复合催化剂。中国专利CN110813294A以天然电气石、碱以及金属铜盐为原料,采用沉淀-水热法制备,所得产物经洗涤,干燥,研磨得到一种零维/二维结构氧化铜与电气石复合光催化材料。中国专利CN102553623A公开了一种多孔电气石板的制备方法,是以电气石、石英、长石、高岭土、玻璃粉为原料,以锯末或椰壳为成孔剂,干压成型、烘干、高温煅烧后,采用真空浸渍的方法将钛醇盐水解制备的纳米 TiO_2 溶胶涂在多孔电气石基板上,煅烧后得到负载纳米 TiO_2 的多孔电气石板。中国专利CN102836728A以黑电气石、钛酸四丁酯和稀土氧化物为原料,采用溶胶-凝胶法制备了一系列 TiO_2 /黑电气石/稀土离子(Nd^{3+} , Gd^{3+})复合光催化材料,其应用于光催化降解各种有机污染物。中国专利CN108928848A用固相法制备二氧化锡-电气石异质结多孔材料,使用的原料是四氯化锡、十二烷基硫酸钠、氢氧化钠和电气石,在室温条件下依次混合研磨反应便可制得。中国专利CN108751249A使用的原料是醋酸锌、十二烷基硫酸钠、氢氧化钠和电气石,在室温条件下依次混合研磨反应得到了氧化锌/电气石异质结纳米棒。除以上示例外,由于电气石在催化方面越来越受到关注,研究者探索了多种电气石基复合光催化材料(中国专利CN111604044A、CN109482191A、CN109012718B等)。

[0006] 三氧化钨(WO_3)是一种禁带宽度为2.5-2.8eV的无毒、光稳定的n型半导体,是一种可见光光催化剂。但是具有电荷转移缓慢和电子空穴对快速复合的缺陷,这些缺陷限制了其效率,于是人们进行了各种探索去改善光催化性能。目前最常见的是通过表面修饰、构筑异质结来提高其在可见光下的光催化能力。中国专利CN112121830A制备了磷酸银/三氧化钨核壳纳米光催化复合材料实现磷酸银表面紧密包裹三氧化钨,其提高了表面接触面积,有利于电子和空穴的分离,在可见光下降解罗丹明B和环丙沙星。中国专利CN112675886A制备了一种三氧化钨/活性炭/磷酸银复合半导体光催化剂,其中将磷酸银和氧化钨之间构建异质结,改善了磷酸银的稳定性,使光催化性能得到了提高,此复合光催化剂对双酚A有着较高的降解率。中国专利CN110327914B发明了三氧化钨/钨酸镉纳米纤维光催化材料,其是将反应原料配置成可纺性前驱体溶液,再经过静电纺丝和煅烧制得所需光催化材料。所得材料的管中管结构,有利于电子的转移及光生载流子的分离,可以保证更多的光生电子空穴参与氧化还原反应,进而提高了光催化效率,对四环素有着较高的降解率。

[0007] 现有技术,还没有将电气石于三氧化钨进行结合的方法,并且也不知道如何进行结合,可以使催化效果更加充分的发挥。

发明内容

[0008] 本发明的目的是:提供一种电气石基催化剂、其制备方法及其应用。本申请提供了一种将电气石和三氧化钨进行有效结合的方法,得到具有协同催化性能的催化剂,该催化剂利用电气石本身含有Fe和B的优势,在其表面上引入氧化钨纳米粒子,形成W/Fe/B高活性

催化界面,实现对抗生素、染料、酚类、烷烃等有机污染物的高效降解。利用天然矿物与催化组分的协同,弥补了二者的缺陷,形成优势互补,得到高性能、低成本的环保型催化材料,不仅解决了天然矿物高值利用的问题,而且也为开发经济高效的催化剂提供新途径。

[0009] 本发明的技术问题通过以下方案来实现:

[0010] 第一方面,本发明提供一种电气石基催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0011] (1)将天然电气石矿物破碎后,进行空气等离子体球磨处理1~2h得到电气石粉;

[0012] (2)将钨酸盐按固液比1:5~1:10溶解到水中得到钨酸盐水溶液,然后将步骤(1)中得到的电气石粉与钨酸盐水溶液混合,高速搅拌1~2h后,得到混合物;

[0013] (3)在搅拌下向步骤(2)中得到的混合物中加入少量有机助剂和酸,继续搅拌1~5h,得到前驱体混合物;

[0014] (4)将步骤(3)中得到的前驱体混合物进行固液分离,然后将固体干燥到半湿状态,进行研磨处理0.5~2h。待研磨均匀后,在惰性气氛下,在300~1000℃下热处理2~5h,然后自然冷却至室温;

[0015] (5)将热处理产物粉碎处理,得到电气石基催化剂。在一种可能的实施方案中,所用电气石矿物的纯度不低于80%的。

[0016] 在一种可能的实施方案中,所用等离子体球磨处理时的放电电压为10~14kV,放电电源功率为1.5~5.5kW,转速为960~1500rpm。

[0017] 在一种可能的实施方案中,所用钨酸盐为钨酸钠、钨酸钾、钨酸铵中的至少一种。

[0018] 在一种可能的实施方案中,所用钨酸盐用量为电气石质量的5~100%。

[0019] 在一种可能的实施方案中,所用有机助剂为天冬酰胺、谷氨酰胺、苏氨酸中的至少一种;所用酸为草酸、盐酸中的至少一种。

[0020] 在一种可能的实施方案中,所用有机助剂用量为电气石质量的0.1~1%,酸用量为电气石质量的0.2~2%。

[0021] 在一种可能的实施方案中,所用惰性气氛为氮气、氩气、氦气中的一种。

[0022] 第二方面,本发明提供一种电气石基催化剂,由第一方面任一项提供的电气石基催化剂的制备方法制备得到。

[0023] 第三方面,本发明提供第二方面的电气石基催化剂在处理废水中有机污染物的应用。

[0024] 本发明的优点是:

[0025] (1)本发明以天然矿物电气石为原料,在其表面上负载氧化钨纳米粒子,构成W/Fe/B高活性光芬顿催化体系,实现了多元耦合界面的可控构建,得到了超高活性的催化剂,活性优于市售德国德固赛的P25催化剂。该催化剂利用天然矿物与催化组分的协同,弥补了二者的缺陷,形成优势互补,得到高性能、低成本的环保型催化材料。

[0026] (2)本发明所述原材料成本低廉、催化剂制备方法工艺简单,过程易于控制,适合大规模生产和应用。

[0027] (3)该催化剂质量稳定,可以在pH值为3~12较宽的pH范围内使用,重复使用性好,实际应用性强,在实际废水例如长江水、海水等当中的有机污染物有很高的降解率;对染料、抗生素、酚类等多种污染物表现出优异的催化降解性能,在环境修复、废水处理等多个领域应用前景广阔。

附图说明

- [0028] 图1为实施例1-5制备的电气石基催化剂TW1、TW2、TW3、TW4和TW5的XRD图谱。
- [0029] 图2为实施例2制备的电气石基复合催化剂TW2的扫描电镜图片。
- [0030] 图3为电气石基催化剂TW2中O、W、Fe、B、Si元素的精细谱图。
- [0031] 图4为电气石基催化剂TW2对四环素的循环降解曲线。
- [0032] 图5为电气石基催化剂TW2对实际水体中四环素的降解曲线。
- [0033] 图6为电气石基催化剂TW2与P25(德国德固赛催化剂粗安排)对四环素催化降解性能的对比。

具体实施方案

[0034] 下面结合实施例对本发明的技术解决方案做进一步说明,这些实施例不能理解为是对技术方案的限制。

[0035] 实施例1:将100kg天然矿物电气石(简称为TM)在放电电压10kV、放电电源功率1.5kW和转速为960rpm条件下进行空气等离子体球磨处理2h,得到表面活性较好的电气石粉体。然后将5kg钨酸钾固体溶于25kg水,再将100kg电气石粉加入至钨酸钾水溶液中,在室温下高速搅拌1h,得到均一的混合物。向该混合物中加入0.1kg天冬酰胺和含有0.2kg盐酸的水溶液,再继续搅拌5h使其混合均匀。然后,将得到的混合物进行固液分离,在半湿状态下研磨0.5h,随后在氮气氛、1000℃温度条件下煅烧2h,自然冷却至室温。最后,将热处理得到的产物进行研磨过100目筛处理,得到电气石基催化剂(产品编号TW1)。

[0036] 实施例2:将100kg天然矿物电气石(简称为TM)在放电电压12kV、放电电源功率3.5kW和转速为1200rpm条件下进行空气等离子体球磨处理1.5h,得到表面活性较好的电气石粉体。然后将10kg钨酸钠和10kg钨酸钾固体溶于150kg去离子水,再将100kg电气石粉加入至钨酸钠和钨酸钾的水溶液中,在室温下高速搅拌2h,得到均一的混合物。向该混合物中加入0.5kg苏氨酸和含有2kg盐酸的水溶液,再继续搅拌4h使其混合均匀。然后,将得到的混合物进行固液分离,在半湿状态下研磨0.5h,随后在氩气氛、800℃温度条件下煅烧3h,自然冷却至室温。最后,将热处理得到的产物进行研磨过100目筛处理,得到电气石基催化剂(产品编号TW2)。

[0037] 实施例3:将100kg天然矿物电气石(简称为TM)在放电电压13kV、放电电源功率5kW和转速为1300rpm条件下进行空气等离子体球磨处理1.5h,得到表面活性较好的电气石粉体。然后将50kg钨酸钠固体溶于400kg水中,再将100kg电气石粉加入至钨酸钠水溶液中,在室温下高速搅拌1.5h,得到均一的混合物。向该混合物中加入1kg天冬酰胺、1kg谷氨酰胺和含有2kg草酸的水溶液,再继续搅拌4h使其混合均匀。然后,将得到的混合物进行固液分离,在半湿状态下研磨1h,随后在氮气氛、600℃温度条件下煅烧5h,自然冷却至室温。最后,将热处理得到的产物进行研磨过100目筛处理,得到电气石基催化剂(产品编号TW3)。

[0038] 实施例4:将100kg天然矿物电气石(简称为TM)在放电电压12kV、放电电源功率3kW和转速为1200rpm条件下进行空气等离子体球磨处理2h,得到表面活性较好的电气石粉体。然后将10kg钨酸铵固体溶于100kg水中,再将100kg电气石粉加入至钨酸铵溶液中,在室温下高速搅拌1.5h,得到均一的混合物。向该混合物中加入0.5kg苏氨酸和含有2kg草酸的水溶液,再继续搅拌5h使其混合均匀。然后,将得到的混合物进行固液分离,在半湿状态下研

磨0.5h,随后在氮气氛、700℃温度条件下煅烧3h,自然冷却至室温。最后,将热处理得到的产物进行研磨过100目筛处理,得到电气石基催化剂(产品编号TW4)。

[0039] 实施例5:将100kg天然矿物电气石(简称为TM)在放电电压11kV、放电电源功率4kW和转速为1000rpm条件下进行空气等离子体球磨处理2h,得到表面活性较好的电气石粉体。然后将30kg钨酸钾固体溶于300kg水中,再将100kg电气石粉加入至钨酸钾溶液中,在室温下高速搅拌1h,得到均一的混合物。向该混合物中加入0.8kg谷氨酰胺和含有2kg盐酸的水溶液,再继续搅拌4h使其混合均匀。然后,将得到的混合物进行固液分离,在半湿状态下研磨1h,随后在氮气氛、900℃温度条件下煅烧2h,自然冷却至室温。最后,将热处理得到的产物进行研磨过100目筛处理,得到电气石基催化剂(产品编号TW5)。

[0040] 对比例1:对比例1与实施例2的区别在于:对比例1中未添加苏氨酸。

[0041] 对比例2:对比例2与实施例2的区别在于:对比例2中未添加盐酸。

[0042] 对比例3:对比例3与实施例2的区别在于:未进行空气等离子体处理,仅进行球磨处理1.5h。

[0043] 对比例4:电气石催化剂。

[0044] 对比例5:氧化钨催化剂。

[0045] 对比例6:质量比为1:1的电气石催化剂和氧化钨催化剂直接混合。

[0046] 实验例1:通过X-射线粉末衍射(XRD)和扫描电镜图证实了电气石基催化剂的结构和形态。

[0047] 从附图1可以看出,所合成的电气石催化剂中观察到了电气石的特征衍射峰,其中实施例2制备的电气石基催化剂TW2的结晶度最好。

[0048] 从附图2可以看出,电气石基催化剂TW2的表面均匀负载了氧化钨活性组分,形成了均匀的复合物。

[0049] 从附图3中可以看出,电气石基催化剂TW2中含有O、W、Fe、B、Si元素。

[0050] 附图4表明电气石基复合催化剂TW2的循环稳定性较好,使用4次后,对四环素的催化降解率仍达到90%以上。

[0051] 从附图5可以看出,电气石基催化剂对实际水体中四环素的降解率最高可达99%以上,催化活性受水体中离子的影响小,表明该催化剂有良好的应用价值。

[0052] 从附图6可看出,电气石基催化剂TW2比P25(市售德国德固赛产品)的催化活性更好,在降解200mg/L四环素时,综合降解性能优于P25。

[0053] 实验例2:

[0054] 使用实施例1~实施例5以及对比例1~对比例5提供的催化剂1.5g分别降解50mg/L四环素水体(体积1L)120min,通过紫外分光光度计测定TC的吸光度,用公式 $\eta = 100\% \times (C_0 - C_t) / C_0$ 计算得到四环素的降解率如表1。

[0055] 表1不同催化剂处理四环素的降解率

[0056]

	四环素降解率(%)		四环素降解率(%)
实施例1	98.8	对比例1	68.7
实施例2	99.8	对比例2	67.8
实施例3	99.7	对比例3	80.3
实施例4	99.3	对比例4	72.9

实施例5	99.1	对比例5	74.1
		对比例6	73.2

[0057] 从表1可以看出,本发明提供的催化剂可以有效降解四环素。

[0058] 对比例1、对比例2和对比例3与实施例2对比可以看出,电气石基催化剂的制备方法对催化剂的催化效果有较大的影响,本发明通过各步骤的协同有效处理,可以得到催化效果高效的催化剂。

[0059] 对比例4、对比例5和对比例6与实施例2对比可以看出,本发明提供的电气石基催化剂对四环素的降解率优于单独的电气石催化剂和单独的氧化钨催化剂对四环素的降解率之和,说明本发明的制备方法提供的电气石基催化剂中的电气石和氧化钨起到了协同作用,弥补了二者的缺陷,形成优势互补,得到高性能、低成本的催化材料。

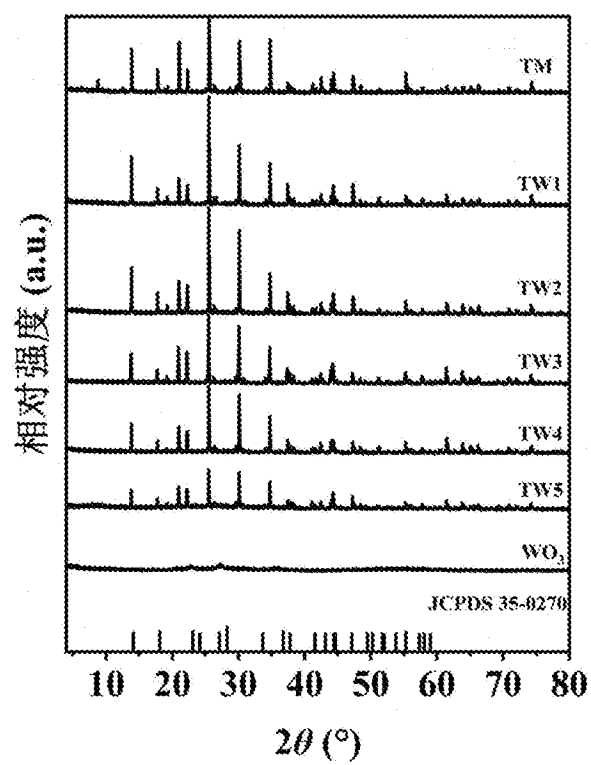


图1

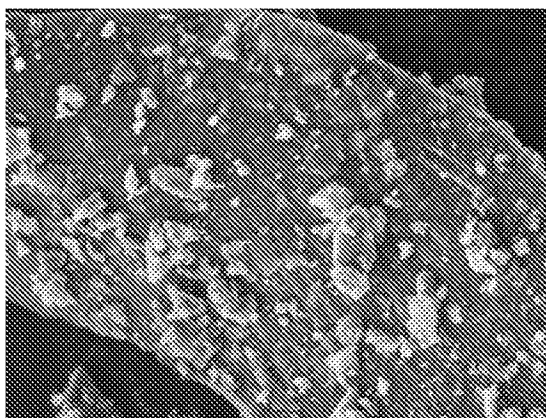


图2

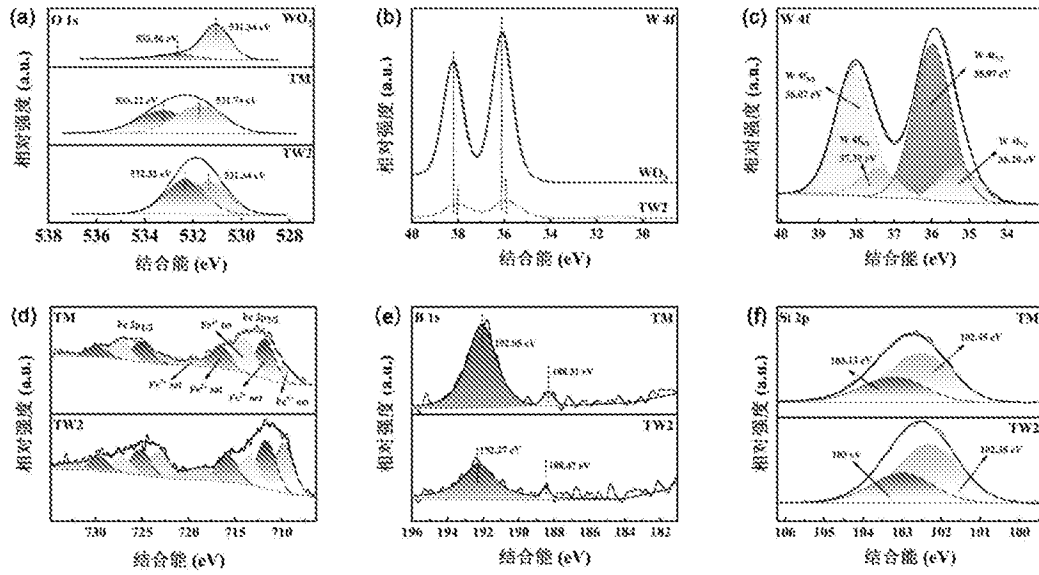


图3

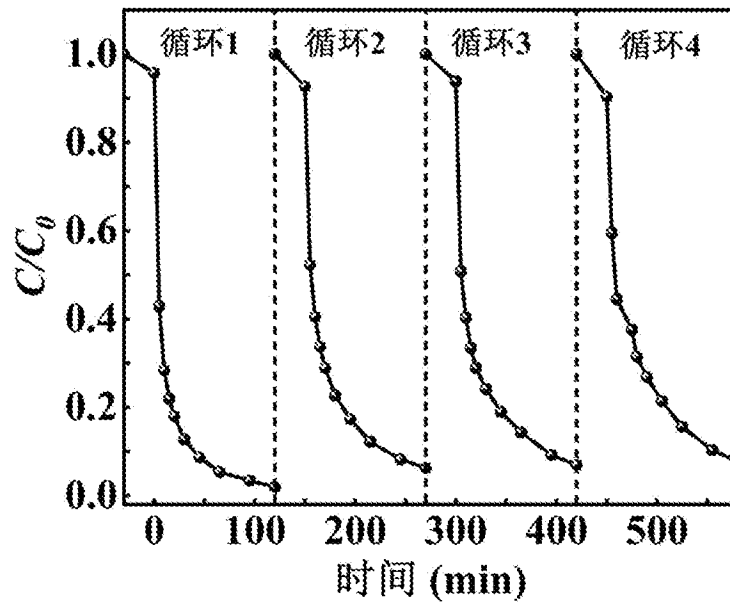


图4

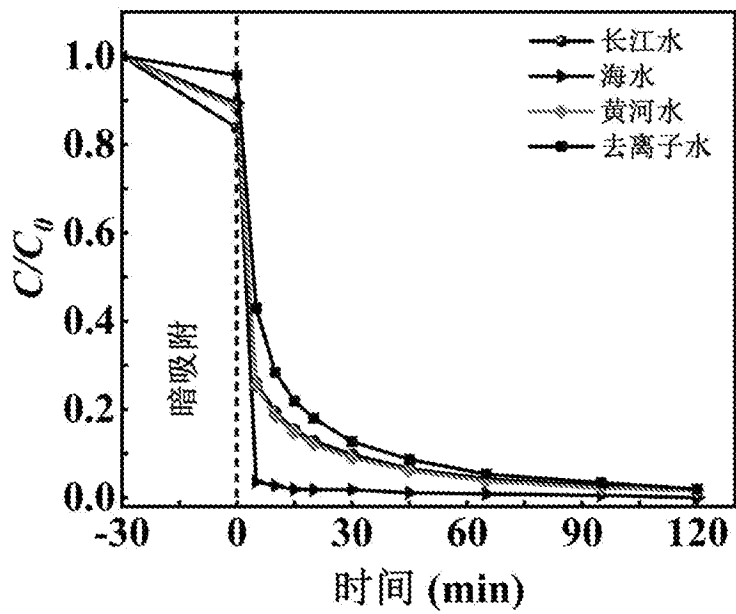


图5

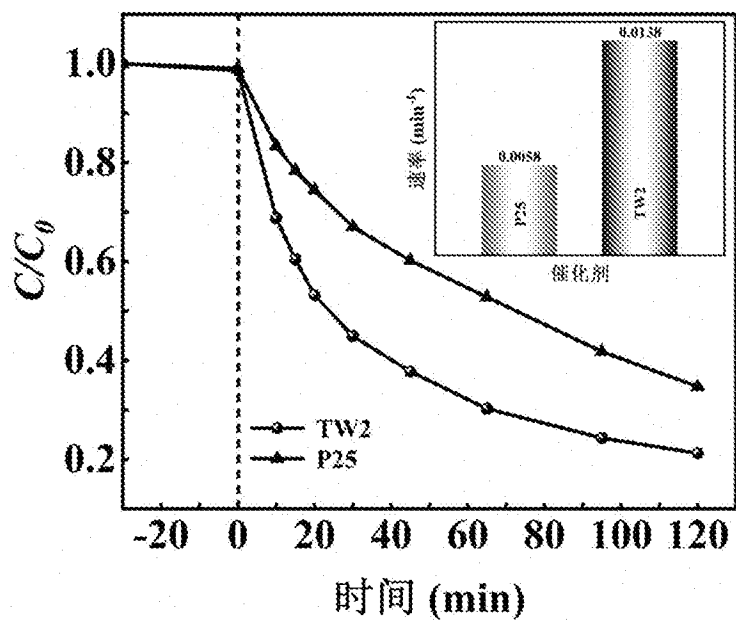


图6