



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112811564 A

(43) 申请公布日 2021.05.18

(21) 申请号 202011509068.4

(22) 申请日 2020.12.18

(71) 申请人 上海大学

地址 200444 上海市宝山区上大路99号

(72) 发明人 邓振炎 郭晓晗 杨阳

(74) 专利代理机构 上海上大专利事务所(普通合伙) 31205

代理人 顾勇华

(51) Int. Cl.

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

C02F 101/34 (2006.01)

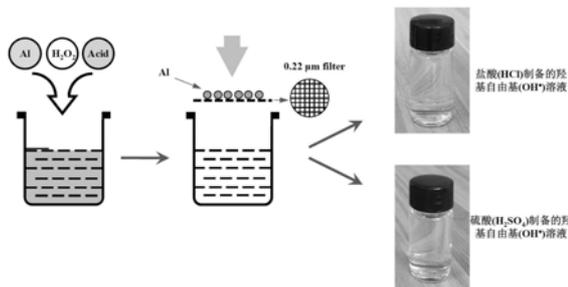
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

制备自由长寿命羟基自由基溶液的方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种制备自由长寿命羟基自由基溶液的方法及其应用,用酸溶液与水配制成酸性溶液,将双氧水和颗粒的粒径为微米尺度的铝粉体加入酸性溶液中,形成悬浊液;对悬浊液加热并搅拌,反应,产生自由羟基自由基;然后用树脂膜过滤掉悬浊液的产物溶液中的铝颗粒及其它固体物质,得到无色透明的自由长寿命羟基自由基溶液。本发明使羟基自由基在水溶液中不依赖催化剂而能够独立存在。水溶液中自由且具有长寿命的羟基自由基能够更方便和高效地用于有机污染物的去除、生物医学领域的检测与消毒、微纳米电子器件的制备等,避免了由于催化剂的存在而产生的二次污染。可应用于水中有机污染物的去除、生物医学领域的检测与消毒、微纳米电子器件制备。



1. 一种制备自由长寿命羟基自由基溶液的方法,其特征在于,包括如下步骤:

a. 用酸溶液与水配制成pH值不大于2的酸性溶液,将双氧水和颗粒的粒径为微米尺度的铝粉体加入酸性溶液中,形成悬浊液;

b. 对以上悬浊液加热到不低于35℃,并搅拌进行反应至少2小时,发生如下反应,产生自由羟基自由基:



c. 然后用孔径不大于0.22μm聚醚砜树脂膜过滤掉以上悬浊液的产物溶液中的铝颗粒及其它固体物质,得到无色透明的自由长寿命羟基自由基溶液。

2. 根据权利要求1所述制备自由长寿命羟基自由基溶液的方法,其特征在于:在所述步骤a中,使用pH值低于2的酸溶液、摩尔浓度为40mM的双氧水和铝粉体形成悬浊液,得到的悬浊液中铝粉体的重量比不大于4g L⁻¹。

3. 根据权利要求1所述制备自由长寿命羟基自由基溶液的方法,其特征在于:在所述步骤a中,铝粉体的颗粒尺寸不大于50μm。

4. 根据权利要求1所述制备自由长寿命羟基自由基溶液的方法,其特征在于:在所述步骤a中,配制酸性溶液采用的酸溶液为pH≤1.0的硫酸或盐酸。

5. 根据权利要求1所述制备自由长寿命羟基自由基溶液的方法,其特征在于:在所述步骤c中,得到的羟基自由基溶液的pH值为1.5-4.5。

6. 根据权利要求5所述制备自由长寿命羟基自由基溶液的方法,其特征在于:在所述步骤c中,得到的羟基自由基溶液的pH值为2.0-4.0。

7. 根据权利要求6所述制备自由长寿命羟基自由基溶液的方法,其特征在于:在所述步骤c中,得到的羟基自由基溶液的pH值为2.5-4.0。

8. 一种权利要求1所述制备自由长寿命羟基自由基溶液的方法的应用,其特征在于:将羟基自由基溶液在常温常压大气气氛条件下储存20天的时间,保持羟基自由基的反应活性,并在常温至55℃的条件下,降解并矿化水溶液中的有机污染物。

9. 根据权利要求8所述应用,其特征在于:所述有机污染物为苯酚、双酚A和有机染料甲基橙中至少一种污染物。

制备自由长寿命羟基自由基溶液的方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备可长时间存储的羟基自由基溶液的方法及其应用,属于环境化学领域的高级氧化技术领域。

背景技术

[0002] 随着社会经济的发展、工业化的推进,水资源污染问题已成为影响我们生活、生产的严重问题。如何净化我们的水资源、去除废水中的污染物成为发展绿色经济及经济可持续发展的关键。水中污染物中重要的一类是有机污染物,它们来源于工业废水向自然水体的排放、城市污水、农业化肥和杀虫剂的使用等等。如何有效去除水中的有机污染物是一技术难题,也是当前环境化学领域研究的前沿热点问题。目前生物处理方法降解水中有机污染物的路径,对可生化性差、相对分子质量大的有机污染物处理困难,如何彻底降解和矿化水中的有机污染物需要发展新的方法。

[0003] 高级氧化技术(Advanced Oxidation Process,简称AOPs)是上世纪80年代提出的降解水中有机污染物的高效技术,其机理是通过反应产生暂态性的具有强氧化性的羟基自由基 $\text{OH}\cdot$ 。羟基自由基 $\text{OH}\cdot$ 有非常高的氧化势, $E^0=2.8\text{V}$;其值在自然界仅次于氟的氧化势, $E^0=3.06\text{V}$;几乎能无差别地有效降解和矿化水中的各种有机污染物,使它们转化成水和二氧化碳。经科学家们的不懈努力,已发展出适用各种需要的不同高级氧化技术,它们包括光化学氧化、催化湿式氧化、声化学氧化、臭氧氧化、电化学氧化、Fenton氧化等技术。

[0004] 在所有已发展的高级氧化技术中,羟基自由基 $\text{OH}\cdot$ 的存在是暂态的和不自由的,它们在水中的寿命只有 2×10^{-8} 秒量级,严重依赖于催化剂的存在。因此,发展制备具有长寿命自由的羟基自由基 $\text{OH}\cdot$ 的方法一直是这一领域追求的梦想。

发明内容

[0005] 为了解决现有技术现有高级氧化技术中羟基自由基 $\text{OH}\cdot$ 寿命短只能依赖催化剂暂态存在的问题,本发明的目的在于克服已有技术存在的不足,提供一种制备自由长寿命羟基自由基溶液的方法及其应用,使羟基自由基在水溶液中不依赖催化剂而能够独立存在。水溶液中自由且具有长寿命的羟基自由基能够更方便和高效地用于有机污染物的去除、生物医学领域的检测与消毒、微纳米电子器件的制备等,避免了由于催化剂的存在而产生的二次污染。

[0006] 为达到上述发明创造目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种制备自由长寿命羟基自由基溶液的方法,包括如下步骤:

[0008] a. 用酸溶液与水配制成pH值不大于2的酸性溶液,将双氧水和颗粒的粒径为微米尺度的铝粉体加入酸性溶液中,形成悬浊液;

[0009] b. 对以上悬浊液加热到不低于 35°C ,并搅拌进行反应至少2小时,发生如下反应,产生自由羟基自由基:





[0012] c. 然后用孔径不大于0.22 μm 聚醚砜 (PES) 树脂膜过滤掉以上悬浊液的产物溶液中的铝颗粒及其它固体物质, 得到无色透明的自由长寿命羟基自由基溶液。

[0013] 优选地, 在所述步骤a中, 使用pH值低于2的酸溶液、摩尔浓度为40mM的双氧水和铝粉体形成悬浊液, 得到的悬浊液中铝粉体的重量比不大于4g L⁻¹。

[0014] 优选地, 在所述步骤a中, 铝粉体的颗粒尺寸为不大于50 μm

[0015] 优选地, 在所述步骤a中, 配制酸性溶液采用的酸溶液为pH \leq 1.0的硫酸或盐酸。

[0016] 优选地, 在所述步骤c中, 得到的羟基自由基溶液的pH值为1.5-4.5。进一步优选地, 在所述步骤c中, 得到的羟基自由基溶液的pH值为2.0-4.0。更进一步优选地, 在所述步骤c中, 得到的羟基自由基溶液的pH值为2.5-4.0。

[0017] 一种本发明制备自由长寿命羟基自由基溶液的方法的应用, 将羟基自由基溶液在常温常压大气气氛条件下储存20天的时间, 保持羟基自由基的反应活性, 并在常温至55 $^\circ\text{C}$ 的条件下, 降解并矿化水溶液中的有机污染物。

[0018] 优选地, 所述有机污染物为苯酚、双酚A和有机染料甲基橙中至少一种污染物。

[0019] 本发明与现有技术相比较, 具有如下显而易见的突出实质性特点和显著优点:

[0020] 1. 本发明突破现有技术障碍在国际上首次获得自由长寿命的羟基自由基溶液, 目前还没有现存的其它合成自由长寿命羟基自由基的方法;

[0021] 2. 本发明合成自由长寿命羟基自由基溶液的条件、过程简单, 只需要35 $^\circ\text{C}$ 的温度加热和磁力搅拌反应2小时; 本发明使用的铝粉体和其它化学试剂容易获得且价格低廉: 金属铝是一种常用的金属材料, 1千克铝粉体只需要十几元人民币; 硫酸、盐酸和双氧水是常用的工业化学产品, 容易获得且价格便宜; 因此, 本发明合成自由长寿命羟基自由基溶液的方法非常容易实现工业化工艺和规模量产, 且生产的羟基自由基溶液成本低廉;

[0022] 3. 本发明合成的自由长寿命羟基自由基溶液无色无味, 且只需要在常温常压大气气氛条件下储存和运输;

[0023] 4. 由于本发明合成的自由长寿命羟基自由基溶液不依赖于催化剂的存在, 因此可方便无二次污染地用于有机污染物的去除、生物医学领域的检测与消毒、微纳米电子器件的制备;

[0024] 5. 本发明方法简单易行, 成本低, 适合推广使用。

附图说明

[0025] 图1是本发明自由长寿命羟基自由基溶液制备流程图。

[0026] 图2为苯酚在不同pH值硫酸 (H_2SO_4) 溶液制备的本发明羟基自由基溶液中的降解率和溶液中总的有机碳 (TOC) 去除率随时间变化的曲线图。

[0027] 图3为苯酚 (Phenol)、甲基橙 (MO) 和双酚A (BPA) 和它们溶液中总的有机碳 (TOC) 在本发明不同羟基自由基溶液中随时间变化的降解率和去除率曲线图。

[0028] 图4为苯酚的降解率和它们溶液中总的有机碳 (TOC) 的去除率随本发明羟基自由基溶液在空气中储存时间的变化情况图。其中图4b和图4d中总的有机碳的去除率是苯酚在羟基自由基溶液中反应24小时后的去除率。

[0029] 图5为在具有不同初始pH值的本发明羟基自由基溶液中, 苯酚的降解率和它们溶

液中总的有机碳 (TOC) 的去除率的变化情况图。其中图5b和图5d中总的有机碳的去除率是苯酚在羟基自由基溶液中反应24小时后的去除率。

[0030] 图6为在空气中储存不同时间的本发明羟基自由基溶液加入自由基的俘获剂5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide, DMPO) 后的电子自旋共振图谱 (ESR)。

具体实施方式

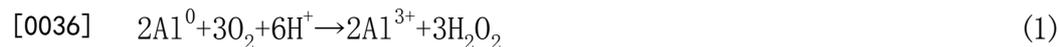
[0031] 以下结合具体的实施例子对上述方案做进一步说明,本发明的优选实施例详述如下:

[0032] 实施例一:

[0033] 在本实施例中,参见图1,一种制备自由长寿命羟基自由基溶液的方法,包括如下步骤:

[0034] a. 用酸溶液与水配制成pH值不大于2的酸性溶液,将双氧水和颗粒的粒径为微米尺度的铝粉体加入酸性溶液中,形成悬浊液;

[0035] b. 对以上悬浊液加热到不低于35℃,并搅拌进行反应至少2小时,发生如下反应,产生自由羟基自由基:



[0038] c. 然后用孔径不大于0.22μm聚醚砜 (PES) 树脂膜过滤掉以上悬浊液的产物溶液中的铝颗粒及其它固体物质,得到无色透明的自由长寿命羟基自由基溶液。

[0039] 本实施例方法利用铝粉体和双氧水在酸性水溶液中的反应成功合成出寿命达20天以上自由的羟基自由基,本实施例方法将对水中有机污染物的去除、生物医学领域的检测与消毒、微纳米电子器件的制备等产生重要影响。

[0040] 实施例二

[0041] 在本实施例中,如图1所示,一种制备自由长寿命羟基自由基溶液的方法,具有以下的过程和步骤:

[0042] 使用pH值低于2的酸溶液 (acid)、40mM剂量的双氧水 (H₂O₂) 和7.29μm微米尺寸的铝 (Al) 粉体形成悬浊液,得到的悬浊液中铝粉体的重量比不大于4g L⁻¹;在35℃加热并以500转/分钟的速度磁力搅拌反应2小时,然后用孔径为0.22μm聚醚砜 (PES) 树脂膜过滤掉以上悬浊液的产物溶液中的铝颗粒及其它固体物质,得到无色透明的自由长寿命羟基自由基溶液。图中使用的盐酸溶液和硫酸溶液的pH=1.0,由盐酸溶液和硫酸溶液制备的羟基自由基溶液的pH值分别为3.6和3.3。在图1中,Al—铝,H₂O₂—双氧水,Acid—酸,μm—微米,filter—过滤网。

[0043] 实施例三

[0044] 在本实施例中,图2为苯酚在不同pH值硫酸 (H₂SO₄) 溶液制备的本发明羟基自由基溶液中的降解率和溶液中总的有机碳 (TOC) 去除率随时间变化的曲线图。其中苯酚的浓度为10mg L⁻¹、反应温度为45℃,表明羟基自由基溶液能够有效降解苯酚。降解率或去除率的定义为 (C₀-C_t)/C₀,其中C₀和C_t分别是初始和t时刻的浓度。羟基自由基溶液是由硫酸溶液+40mM剂量的双氧水 (H₂O₂) +4g L⁻¹重量比的7.29μm微米尺寸的铝 (Al) 粉体形成悬浊液,在35

℃加热并以500转/分钟的速度磁力搅拌反应2小时后经过滤得到。在图2中,Phenol—苯酚,MO—甲基橙,BPA—双酚A,HCl—盐酸, H_2SO_4 —硫酸, H_2O_2 —双氧水。

[0045] 如图2所示,由pH值低于2的硫酸溶液制备的羟基自由基溶液均能有效降解和矿化水中的苯酚。随硫酸溶液pH的降低,所制备的羟基自由基溶液降解和矿化水中苯酚的效率提高。实验结果显示,pH=2.0的硫酸溶液制备的羟基自由基溶液完全降解水溶液中的苯酚需要约8小时,而pH=0.5的硫酸溶液制备的羟基自由基溶液完全降解苯酚只需要0.5小时。同时,pH=2.0的硫酸溶液制备的羟基自由基溶液去除苯酚溶液中总的有机碳(TOC)的量24小时为约40%,而pH=0.5的硫酸溶液制备的羟基自由基溶液去除苯酚溶液中总的有机碳(TOC)的量24小时达到66%。

[0046] 实施例四

[0047] 在本实施例中,图3为苯酚(Phenol)、甲基橙(MO)和双酚A(BPA)和它们溶液中总的有机碳(TOC)在本发明不同羟基自由基溶液中随时间变化的降解率和去除率曲线图。其中反应温度为45℃、有机物的浓度为 $C_{\text{phenol}} = C_{\text{MO}} = C_{\text{BPA}} = 10\text{mg L}^{-1}$ 。图中HCl或 H_2SO_4 代表羟基自由基溶液是由铝粉+酸制备,HCl+ H_2O_2 或 H_2SO_4 + H_2O_2 代表羟基自由基溶液是由铝粉+酸+双氧水制备。制备羟基自由基溶液使用的盐酸溶液和硫酸溶液的pH=1.0,使用的铝粉体重量比、双氧水的剂量及温度等反应条件与图1中的一致。在图3中,HCl—盐酸, H_2SO_4 —硫酸,day—天。

[0048] 如图3所示,由铝粉+酸(HCl或 H_2SO_4)制备的滤液已经能够部分降解有机物苯酚,参见图3a,说明由铝粉+酸(HCl或 H_2SO_4)制备的滤液中已经存在羟基自由基。而由铝粉+酸(HCl或 H_2SO_4)+双氧水(H_2O_2)制备的羟基自由基溶液能够在0.5~3小时内分别完全降解双酚A(BPA)、苯酚(Phenol)和甲基橙(MO)三种有机物质,参见图3a,且24小时后苯酚(Phenol)、双酚A(BPA)和甲基橙(MO)溶液中的总有机碳(TOC)分别去除约40%~76%,参见图3b,这在已报道的已有文献中有机物矿化(有机物变成水和二氧化碳)的数据是比较高的。同时我们注意到,由盐酸(HCl)制备的羟基自由基溶液去除水中有机污染物的效率比硫酸(H_2SO_4)制备的更高。

[0049] 实施例五

[0050] 在本实施例中,图4为苯酚的降解率和它们溶液中总的有机碳(TOC)的去除率随本发明羟基自由基溶液在空气中储存时间的变化情况图,其中,图4b和图4d中总的有机碳的去除率是苯酚在羟基自由基溶液中反应24小时后的去除率。反应温度为45℃,苯酚的浓度为 10mg L^{-1} ,图中HCl(H_2SO_4)代表羟基自由基溶液是由铝粉+HCl(H_2SO_4)+双氧水制备。制备羟基自由基溶液使用的盐酸溶液和硫酸溶液的pH=1.0,使用的铝粉体重量比、双氧水的剂量及温度等反应条件与图1中的一致。在图4中,HCl—盐酸, H_2SO_4 —硫酸。

[0051] 如图4所示,由铝粉+酸(HCl或 H_2SO_4)+双氧水制备的羟基自由基溶液在空气中储存20天左右的时间仍然保持反应活性,并能完全降解水中的苯酚和部分矿化溶液中的有机物。当然随着储存时间的增加,羟基自由基溶液的反应活性减弱。以上实验结果表明,本发明合成的羟基自由基具有几个星期的寿命。以上结果还显示,硫酸(H_2SO_4)制备的羟基自由基比盐酸(HCl)制备的羟基自由基有更长的寿命。

[0052] 实施例六

[0053] 在本实施例中,图5为在具有不同初始pH值的本发明羟基自由基溶液中,苯酚的降

解率和它们溶液中总的有机碳(TOC)的去除率的变化情况图。其中图5b和图5d中总的有机碳的去除率是苯酚在羟基自由基溶液中反应24小时后的去除率。反应温度为45℃,苯酚的浓度为10mg L⁻¹,图中HCl(H₂SO₄)代表羟基自由基溶液是由铝粉+HCl(H₂SO₄)+双氧水制备。制备羟基自由基溶液使用的盐酸溶液和硫酸溶液的pH=1.0,使用的铝粉体重量比、双氧水的剂量及温度等反应条件与图1中的一致。羟基自由基溶液初始pH值的调整是通过加入适量的酸或适量的碱(NaOH)来实现的,与制备它们所使用的酸相同。在图5中,HCl—盐酸,H₂SO₄—硫酸。

[0054] 如图5所示,羟基自由基溶液的初始pH值对其羟基自由基(OH[•])的稳定性和反应活性有重要影响,由铝粉+酸(HCl或H₂SO₄)+双氧水(H₂O₂)制备的羟基自由基溶液在初始pH=3.5左右最为稳定、活性最高。随着初始pH的降低或增大,羟基自由基溶液的反应活性逐渐减弱;在pH大于5.5后,羟基自由基溶液的反应活性完全消失。这里说明一下,羟基自由基溶液在去除有机物质过程中pH值基本不变化。

[0055] 实施例七

[0056] 在本实施例中,图6为在空气中储存不同时间的本发明羟基自由基溶液加入自由基的俘获剂5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide,DMP0)后的电子自旋共振图谱(ESR)。显示溶液中DMP0俘获自由基(OH[•])后形成加合物的存在,证实了储存不同时间的溶液中自由羟基自由基(OH[•])的真实存在。图中HCl(H₂SO₄)代表羟基自由基溶液是由铝粉

[0057] +HCl(H₂SO₄)+双氧水制备。制备羟基自由基溶液使用的盐酸溶液和硫酸溶液的pH=1.0,使用的铝粉体重量比、双氧水的剂量及温度等反应条件与图1中的一致。图中♥代表DMP0-OH加合物的ESR谱峰位置,DMP0在羟基自由基溶液中的浓度为16.7mM。在图6中,HCl—盐酸,H₂SO₄—硫酸,day—天,Magnetic field—磁场强度,G—高斯。

[0058] 如图6所示,在由铝粉+酸(HCl或H₂SO₄)+双氧水(H₂O₂)制备的羟基自由基溶液中加入自由基的俘获剂5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide,DMP0),然后进行电子自旋共振(ESR)实验。结果显示溶液中DMP0俘获自由基(OH[•])后形成加合物,证实了储存不同时间的溶液中羟基自由基(OH[•])的真实存在。图中的结果还表明,随着羟基自由基溶液储存时间的增加,其羟基自由基的数量是减少的,与图4中的结果一致。

[0059] 综上所述,上述实施例制备自由长寿命羟基自由基溶液的方法,用高浓度酸溶液(硫酸或盐酸)与一定量的水配制成pH值小于2的酸性溶液。将一定量的双氧水和一定量的微米尺寸的铝粉体加入以上配置酸性溶液中形成悬浊液,对以上悬浊液在35℃左右的温度下加热并搅拌反应2小时。然后用孔径为0.22μm聚醚砜(PES)树脂膜过滤掉悬浊液中的铝颗粒和其它固体物质,得到无色透明的自由长寿命羟基自由基溶液。以上羟基自由基溶液能够在常温常压大气气氛条件下储存20天左右的时间,仍然保持羟基自由基的反应活性。以上羟基自由基溶液能够在常温至55℃的条件下有效分解并矿化水溶液中的有机污染物(如苯酚,双酚A和有机染料甲基橙等)。这一发明为首次证实不依赖于催化剂的自由长寿命羟基自由基的存在,可广泛应用于水中有机污染物的去除、生物医学领域的检测与消毒、微纳米电子器件的制备。

[0060] 上面对本发明实施例结合附图进行了说明,但本发明不限于上述实施例,还可以

根据本发明的发明创造的目的做出多种变化,凡依据本发明技术方案的精神实质和原理下做的改变、修饰、替代、组合或简化,均应为等效的置换方式,只要符合本发明的发明目的,只要不背离本发明的技术原理和发明构思,都属于本发明的保护范围。

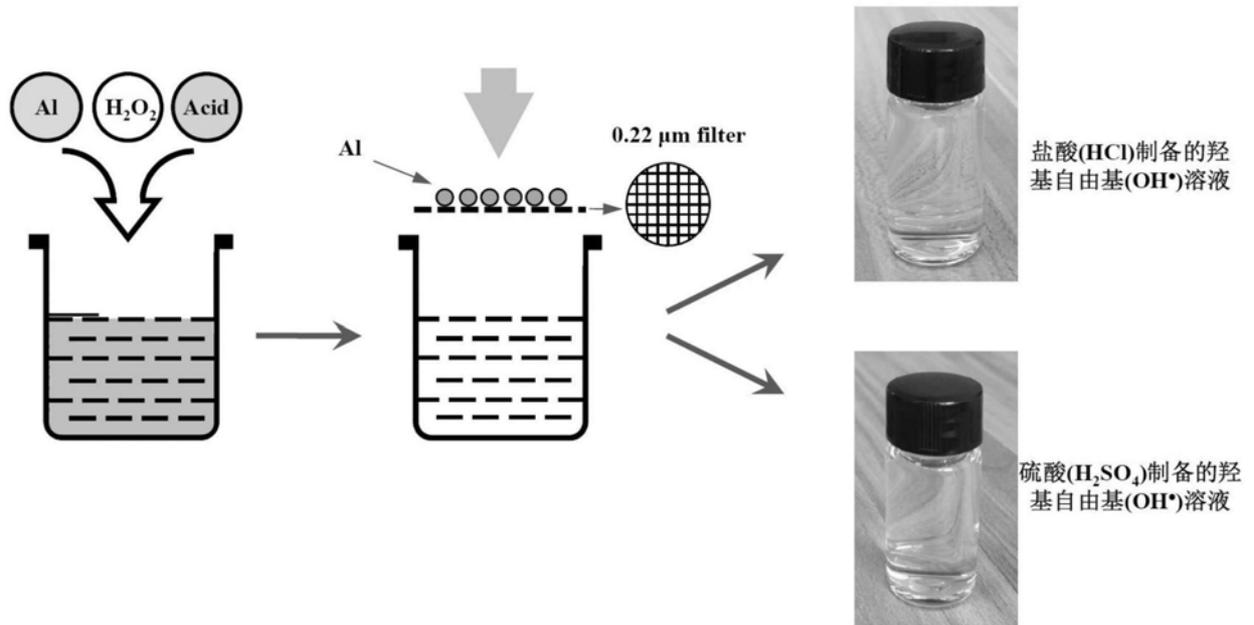


图1

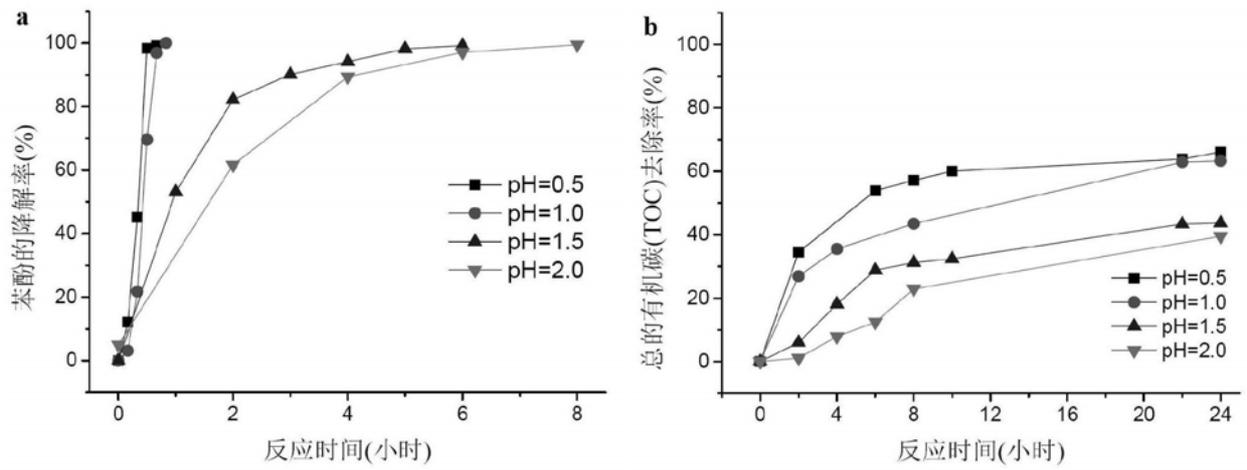


图2

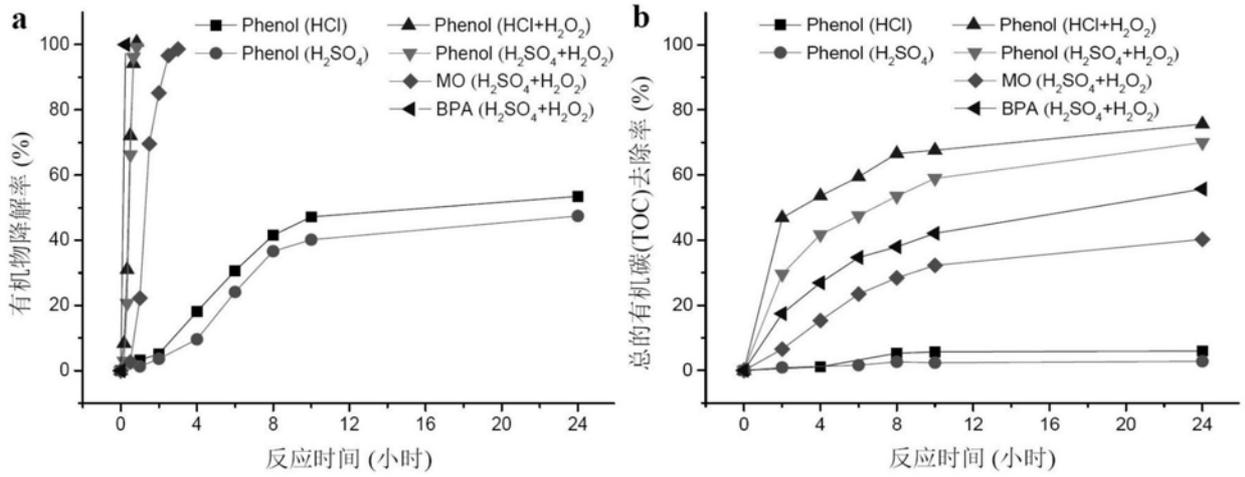


图3

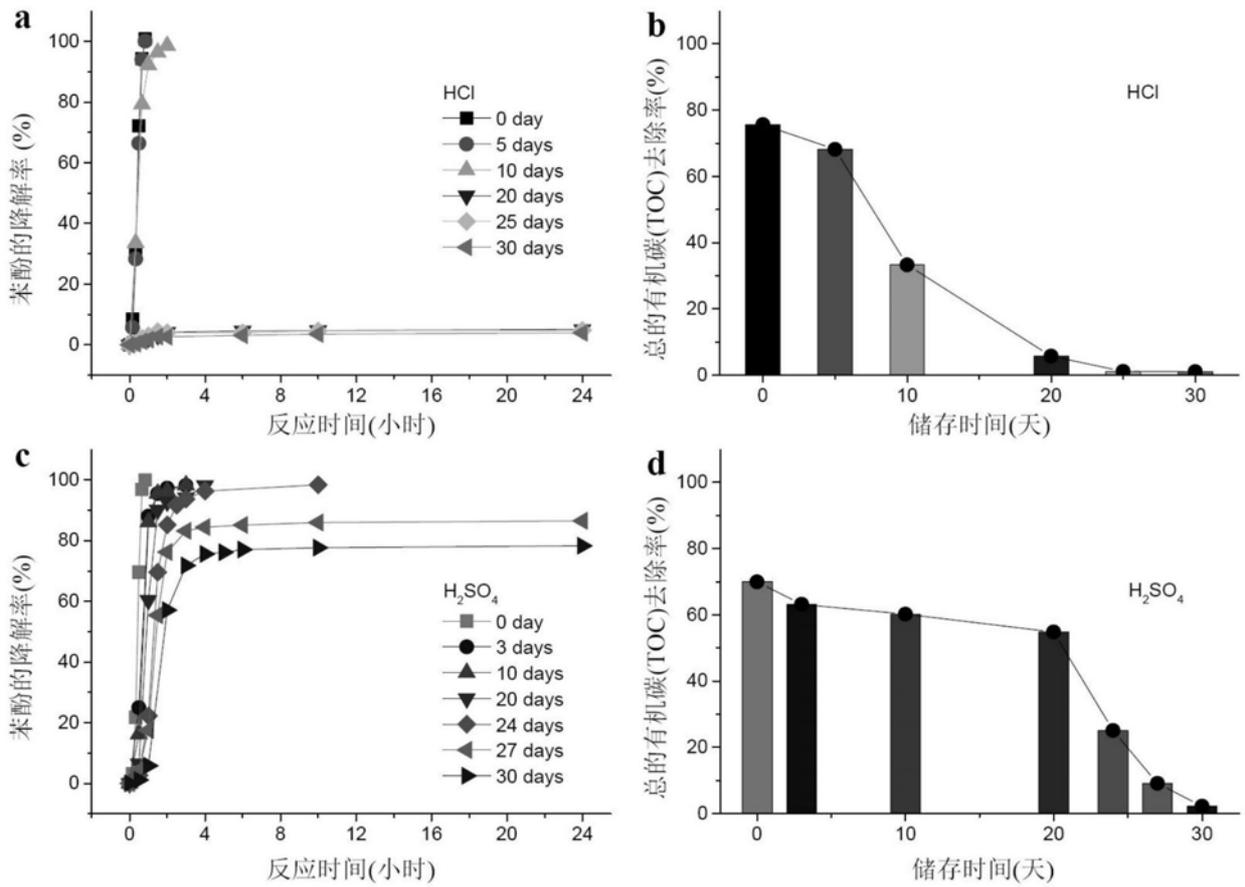


图4

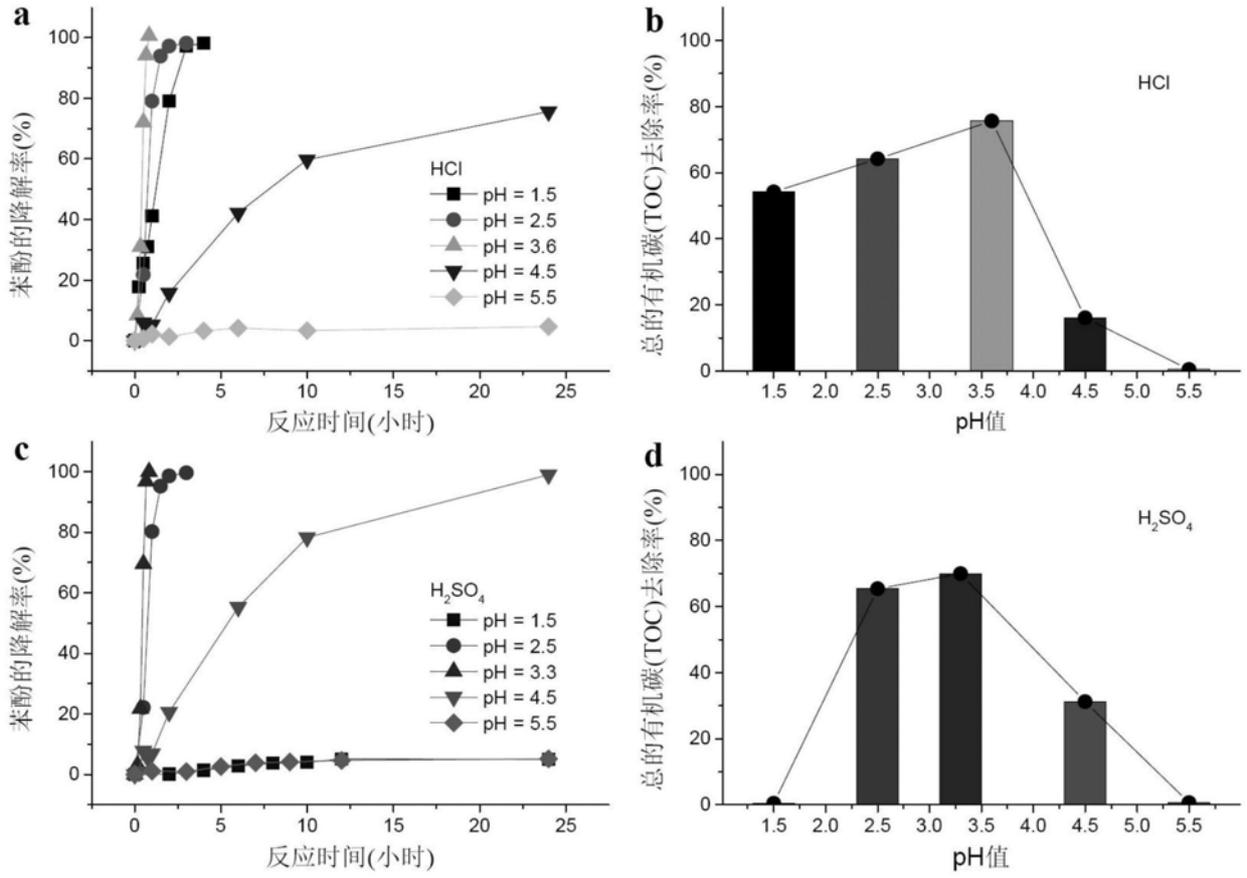


图5

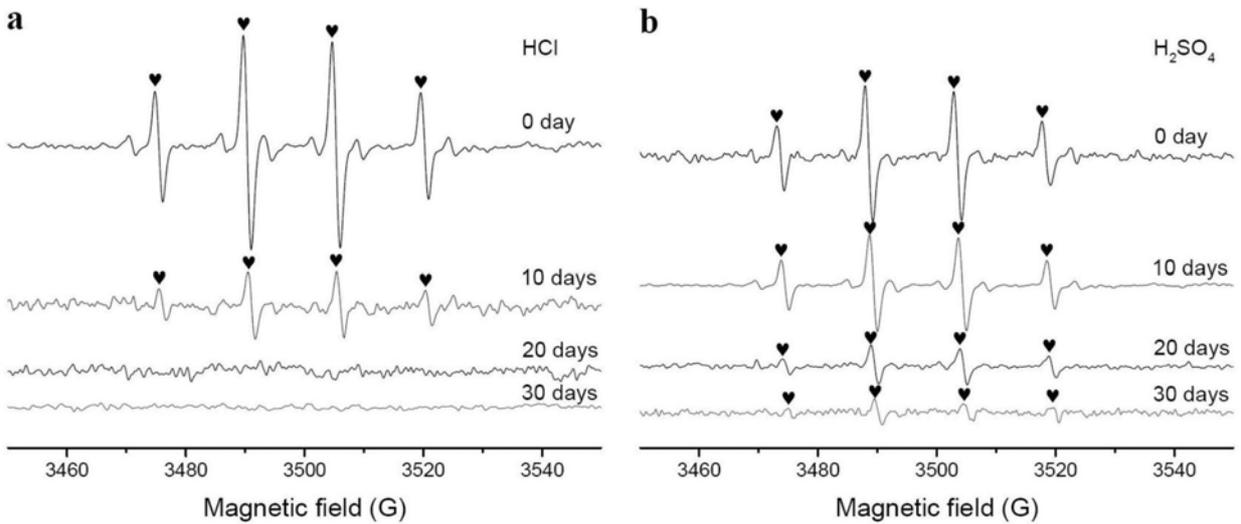


图6