



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104971734 B

(45)授权公告日 2017.12.08

(21)申请号 201510425576.7

C02F 1/00(2006.01)

(22)申请日 2015.07.20

C02F 103/30(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104971734 A

(56)对比文件

CN 103055844 A,2013.04.24,说明书第
[0004]-[0005]、[0009]、[0011]-[0013]段.

(43)申请公布日 2015.10.14

JP 2011168466 A,2011.09.01,全文.

(73)专利权人 湖北工业大学

地址 430068 湖北省武汉市洪山区南李路
28号

CN 102935359 A,2013.02.20,全文.

R. S. Bhavsar, et al.Characterization
of newly synthesized quaternary oxide Li-
Cu-Mo-O for photoelectric device.

(72)发明人 周国华 孙丽霞

《Materials Chemistry and Physics》.2003,第
80卷第143页第2.1-2.2部分.

(74)专利代理机构 武汉帅丞知识产权代理有限
公司 42220

审查员 叶金胜

代理人 朱必武

(51)Int.Cl.

B01J 23/887(2006.01)

C02F 1/58(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种可处理亚甲基蓝废水的催化剂组合物
及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种可处理亚甲基蓝废水的
催化剂组合物及其制备方法和应用。本发明将钾
化合物、铜盐、钼酸盐和柠檬酸,依次加入水中,
搅拌溶解,然后加入一定量的乙二醇,加热到100
~130℃,特别优选为120℃,继续搅拌形成凝胶;
将凝胶在300~1000℃下煅烧4~15小时,特别优
选在400~900℃下煅烧7小时,得到三元复合氧
化物 $K_2CuMo_2O_8$ 催化剂。本发明的催化剂在常温常
压,无需氧化剂,也无需光照射下即能有效处理
亚甲基蓝染料废水,具有制备简单快速,降解有
机污染物速度快且效果显著,处理成本低,不产
生二次污染等优点。

1. 一种可处理亚甲基蓝废水的催化剂组合物, 是一种复合氧化物, 其特征在于: 所述复合氧化物的通式为 $K_2CuMo_2O_8$ 。

2. 一种根据权利要求1所述的可处理亚甲基蓝废水的催化剂组合物的制备方法, 其特征在于: 所述方法包括如下步骤:

(1) 将钾化合物、铜盐、钼酸盐和柠檬酸依次加入水中, 搅拌溶解, 所述钾化合物中的钾、铜盐中的铜、钼酸盐中的钼、柠檬酸和水的摩尔比为 $1:0.5:1:4\sim 10:150\sim 250$;

(2) 加入乙二醇, 乙二醇加入量为柠檬酸摩尔数的4倍, 搅拌10min后, 加热到 $100\sim 130^\circ C$, 继续搅拌形成凝胶;

(3) 将凝胶在 $300\sim 1000^\circ C$ 下煅烧4~15小时, 得到所述具有颗粒状的三元复合氧化物 $K_2CuMo_2O_8$ 。

3. 根据权利要求2所述的可处理亚甲基蓝废水的催化剂组合物的制备方法, 其特征在于: 步骤(1)中所述钾化合物中的钾、铜盐中的铜、钼酸盐中的钼、柠檬酸和水的摩尔比为 $1:0.5:1:5.5:192$ 。

4. 根据权利要求2所述的可处理亚甲基蓝废水的催化剂组合物的制备方法, 其特征在于: 步骤(1)中所述的铜盐为硝酸铜、硫酸铜、醋酸铜、氯化铜中的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述催化剂组合物处理亚甲基蓝染料废水的方法, 其特征在于: 所述方法包括将所述催化剂组合物悬浊于亚甲基蓝废水中进行处理。

6. 根据权利要求5所述处理亚甲基蓝染料废水的方法, 其特征在于: 按 $0.5\sim 4.0g/L$ 废水的比例加入所述复合氧化物 $K_2CuMo_2O_8$, 在搅拌下处理5~30分钟。

一种可处理亚甲基蓝废水的催化剂组合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于无机功能材料制备技术领域,涉及可处理亚甲基蓝废水的催化剂组合物,尤其涉及一种可处理亚甲基蓝废水的三元复合氧化物 $K_2CuMo_2O_8$ 催化剂及制备方法和应用。

背景技术

[0002] 目前有机染料废水已经成为主要的水体污染源之一。该废水具有水量大、浓度高、成分复杂、色度深和难降解等特点。大多数染料还具有毒性、致癌性、致畸和致突变的作用。亚甲基蓝是一种重要的有机化学合成阳离子染料,工业应用非常广泛。例如,可应用于麻、蚕丝织物、纸张的染色及竹、木的着色,应用于生物、细菌组织的染色以及应用于制造墨水和色淀等。亚甲基蓝在工业上的广泛应用也将导致含亚甲基蓝染料废水对水体的严重污染。目前有机染料废水的处理方法主要有生物法、混凝法、高级氧化技术、光催化法、吸附法及膜分离法等。生物法受pH值、温度、盐份和染料种类等因素的影响,使得生物法处理的效果不够理想。混凝法的运行费用较高,泥渣量大而且脱水困难,适用的pH值范围窄。高级氧化技术成本高,常用氧化剂也会表现出氧化能力不强、存在选择性氧化等缺点,而且处理过程中容易引入杂质造成二次污染。光催化法需要光源照射体系,在实际应用中受天气影响大。吸附法易受水中的悬浮物和油脂等影响,而且吸附剂用量大和费用高。膜分离法分为电渗析法、反渗透法、纳滤法和超滤法等,其中电渗析法、反渗透法、纳滤法的优点是染料去除率高,能回收废水中的染料,工艺简单,但是所用膜的成本较高,操作压力较大,造成膜法的能耗偏高,影响了其工业化应用。传统的超滤法由于膜孔径较大,难以去除低分子量的有机污染物。因此,开发一种简单而且高效处理亚甲基蓝染料废水的催化剂具有重要的意义。

[0003] 本专利申请发明人在此之前公开了几项与本专利申请相关的现有技术,例如,申请号为201410598642.6的专利申请“一种降解废水中亚甲基蓝染料的催化剂组合物及其制备方法和应用”和申请号为201210474494.8的专利“一种用于处理亚甲基蓝染料废水的催化剂组合物及其制备方法和应用”,这两项申请分别采用通式为 $M_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot xWO_3$ 和 $Na_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot xMoO_3$ ($x=1 \sim 8$)的三元复合氧化物作为催化剂降解亚甲基蓝染料废水,但降解时间较长或降解效率不理想,因此,仍有待开发出一种新型催化剂组合物或复合氧化物,在进一步降低上述染料降解时间的同时,提高降解率,而本发明专利申请也正是发明人基于前述工作的基础上进一步研究所作出的成果。

发明内容

[0004] 鉴于现有技术的不足,本发明的目的在于解决现有技术中存在的上述技术问题,提供一种简单、高效降解亚甲基蓝废水的催化剂组合物及其制备方法和应用。

[0005] 为了实现上述目的,本发明通过大量试验研究后获得了如下技术方案:

[0006] 一种可处理亚甲基蓝废水的催化剂组合物,是一种复合氧化物,所述复合氧化物

的通式为 $K_2CuMo_2O_8$ 。

[0007] 本发明的另一目的还在于提供一种上述所述可处理亚甲基蓝废水的复合氧化物的制备方法,该方法包括如下步骤:

[0008] (1)将钾化合物、铜盐、钼酸盐和柠檬酸依次加入水中,搅拌溶解,所述钾化合物中的钾、铜盐中的铜、钼酸盐中的钼、柠檬酸和水的摩尔比为1:0.5:1:4~10:150~250;

[0009] (2)加入乙二醇,乙二醇加入量为柠檬酸摩尔数的4倍,搅拌10min后,加热到100~130℃,继续搅拌形成凝胶;

[0010] (3)将凝胶在300~1000℃下煅烧4~15小时,得到所述具有颗粒状的三元复合氧化物 $K_2CuMo_2O_8$ 。

[0011] 优选地,如上所述可处理亚甲基蓝废水的催化剂组合物的制备方法,其中步骤(1)中所述钾化合物中的钾、铜盐中的铜、钼酸盐中的钼、柠檬酸和水的摩尔比为1:0.5:1:5.5:192。

[0012] 优选地,如上所述可处理亚甲基蓝废水的催化剂组合物的制备方法,其中步骤(1)中所述的钾化合物选自如下的一种或多种:氢氧化钾、氯化钾、碳酸钾、碳酸氢钾、硫酸钾、硫酸氢钾、硝酸钾、磷酸钾、磷酸氢钾、磷酸二氢钾、甲酸钾、醋酸钾、柠檬酸钾。

[0013] 优选地,如上所述可处理亚甲基蓝废水的催化剂组合物的制备方法,其中步骤(1)中所述的铜盐为硝酸铜、硫酸铜、醋酸铜、氯化铜中的一种或几种。

[0014] 优选地,如上所述可处理亚甲基蓝废水的催化剂组合物的制备方法,其中步骤(1)中所述的钼酸盐为钼酸铵或/和钼酸钾。

[0015] 优选地,如上所述可处理亚甲基蓝废水的催化剂组合物的制备方法,其中步骤(2)中所述加热到的温度为120℃。

[0016] 优选地,如上所述可处理亚甲基蓝废水的催化剂组合物的制备方法,其中步骤(3)中所述的煅烧温度为400~900℃,煅烧时间为7小时。

[0017] 进一步优选地,如上所述可处理亚甲基蓝废水的催化剂组合物的制备方法,其中步骤(3)中所述的根据上述催化剂组合物处理亚甲基蓝废水的方法,包括将所述催化剂组合物悬浊于亚甲基蓝废水中进行处理。

[0018] 所述处理亚甲基蓝废水的方法,优选按0.5~4.0g/L废水的比例加入所述复合氧化物 $K_2CuMo_2O_8$,在搅拌条件下处理5~30分钟。

[0019] 本发明还涉及上述所述制备得到的 $K_2CuMo_2O_8$ 三元复合氧化物的应用。本发明所述的三元复合氧化物 $K_2CuMo_2O_8$ 催化剂应用于亚甲基蓝废水的处理方法是:以三元复合氧化物 $K_2CuMo_2O_8$ 为催化剂,降解反应条件为:亚甲基蓝浓度在1mg/L~90mg/L范围,处理每升亚甲基蓝废水的催化剂用量为0.5~4g,溶液体系处于常温常压。当亚甲基蓝溶液体积为40mL,浓度为10mg/L时,在搅拌下加入催化剂0.10g,催化降解10分钟,亚甲基蓝的降解率达到90%以上。残余溶液颜色为无色。将残余溶液替换为新的亚甲基蓝溶液后再进行催化剂再循环使用。结果表明,催化剂在第二次循环、第三次循环使用中的亚甲基蓝染料的降解率都达到90.0%以上。

[0020] 本发明在常温常压下,无需氧化剂,也无需光照射下能有效处理亚甲基蓝染料废水。具有催化降解效率高,工艺流程简单,无二次污染产生,并且运行费用低等特点,有很高的实际应用价值。

[0021] 与现有技术相比,本发明涉及的可处理亚甲基蓝染料废水的方法具有如下显著的优点和显著的进步:

[0022] (1) 本发明的催化剂制备方法简单;

[0023] (2) 本发明的催化剂活性高,能在较短的时间内快速而且高效降解污染物;

[0024] (3) 本发明的废水处理方法在常温常压下即可进行,工艺流程简单和成本低;

[0025] (4) 本发明的废水处理方法无需使用氧化剂,也不需要采用任何光源照射降解体系;

[0026] (5) 本发明的催化剂可重复使用多次。

具体实施方式

[0027] 以下通过实施例形式对本发明的上述内容再作进一步的详细说明,但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容所实现的技术均属于本发明的范围。

[0028] 实施例1

[0029] 将1.76g硝酸钾(1.74×10^{-2} mol)、2.10g三水硝酸铜(8.69×10^{-3} mol)、3.10g 四水钼酸铵(2.51×10^{-3} mol)和18.30g柠檬酸(9.34×10^{-2} mol)依次加入60mL (3.33 mol)蒸馏水中,搅拌溶解。加入23.22g乙二醇(0.37mol)后搅拌10min,升温到120℃ 继续搅拌,直至形成凝胶。将凝胶在400℃下加热7小时,得到粉末状的三元复合氧化物 $K_2CuMo_2O_8$ 催化剂。

[0030] 取0.10克按上述方法制备得到的三元复合氧化物 $K_2CuMo_2O_8$ 催化剂降解亚甲基蓝废水。亚甲基蓝浓度为10 mg/L,体积为40mL。在搅拌作用下于常温常压催化降解亚甲基蓝10分钟。然后,在离心机上离心10分钟取上清液。采用分光光度计,在亚甲基蓝最大吸收波长处(660nm) 测量吸光度。按吸光度-浓度工作曲线换算成亚甲基蓝水溶液的浓度。结果如表1所示。当降解时间为10分钟,亚甲基蓝降解率为99.4%。

[0031] 表1降解时间与亚甲基蓝染料降解率

[0032]

催化剂降解时间(min)	3	6	10	13
降解率(%)	98.5	98.9	99.4	99.5

[0033] 实施例2

[0034] 将1.76g硝酸钾(1.74×10^{-2} mol)、2.10g三水硝酸铜(8.69×10^{-3} mol)、3.10g 四水钼酸铵(2.51×10^{-3} mol)和18.30g柠檬酸(9.34×10^{-2} mol)依次加入60mL (3.33 mol)蒸馏水中,搅拌溶解。加入23.22g乙二醇(0.37mol)后搅拌10min,升温到120℃ 继续搅拌,直至形成凝胶。将凝胶在550℃下加热7小时,得到粉末状的三元复合氧化物 $K_2CuMo_2O_8$ 催化剂。

[0035] 取0.10克按上述方法制备得到的三元复合氧化物 $K_2CuMo_2O_8$ 催化剂降解亚甲基蓝废水。亚甲基蓝浓度为10 mg/L,体积为40mL。在搅拌作用下于常温常压催化降解亚甲基蓝10分钟。然后,在离心机上离心10分钟取上清液。采用分光光度计,在亚甲基蓝最大吸收波长处(660nm) 测量吸光度。按吸光度-浓度工作曲线换算成亚甲基蓝水溶液的浓度。当降解时间为10分钟,亚甲基蓝降解率为98.4%。

[0036] 实施例3

[0037] 将1.76g硝酸钾(1.74×10^{-2} mol)、2.10g三水硝酸铜(8.69×10^{-3} mol)、3.10g 四水

钼酸铵 ($2.51 \times 10^{-3} \text{ mol}$) 和 18.30g 柠檬酸 ($9.34 \times 10^{-2} \text{ mol}$) 依次加入 60mL (3.33 mol) 蒸馏水中, 搅拌溶解。加入 23.22g 乙二醇 (0.37 mol) 后搅拌 10min, 升温到 120°C 继续搅拌, 直至形成凝胶。将凝胶在 90°C 下加热 7 小时, 得到粉末状的三元复合氧化物 $\text{K}_2\text{CuMo}_2\text{O}_8$ 催化剂。

[0038] 取 0.10 克按上述方法制备得到的 $\text{K}_2\text{CuMo}_2\text{O}_8$ 催化剂降解亚甲基蓝废水。亚甲基蓝浓度为 10 mg/L , 体积为 40mL。在搅拌作用下于常温常压催化降解亚甲基蓝 10 分钟。然后, 在离心机上离心 10 分钟取上清液。采用分光光度计, 在亚甲基蓝最大吸收波长处 (660nm) 测量吸光度。按吸光度-浓度工作曲线换算成亚甲基蓝水溶液的浓度。当降解时间为 10 分钟, 亚甲基蓝降解率为 97.9%。

[0039] 实施例 4

[0040] 为了考察催化剂的循环使用情况, 取实施例 1 所述催化剂的制备方法得到的三元复合氧化物 $\text{K}_2\text{CuMo}_2\text{O}_8$ 进行连续三次降解亚甲基蓝染料试验。每次降解时间为 10 分钟。

[0041] 在盛有 40mL 的 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液的烧杯中加入 0.10g 的三元复合氧化物 $\text{K}_2\text{CuMo}_2\text{O}_8$, 在磁力搅拌作用下, 于常温常压催化降解 10 分钟后, 在离心机上离心 10 分钟取上清液。采用分光光度计, 在亚甲基蓝最大吸收波长处 (660nm) 测量吸光度。按吸光度-浓度工作曲线换算成亚甲基蓝水溶液的浓度。将离心后的上清液用滴管吸出, 只留下催化剂固体部分。加入 40mL 新的 10 mg/L 亚甲基蓝溶液, 重复上述降解亚甲基蓝过程。如此循环使用三元复合氧化物 $\text{K}_2\text{CuMo}_2\text{O}_8$ 催化剂进行三次降解亚甲基蓝染料试验。结果如表 2 所示。

[0042] 表 2 催化剂循环降解亚甲基蓝染料

[0043]

催化剂使用次数	1	2	3
降解率 (%)	99.3	98.1	97.5

[0044] 由上述表 2 可以看出, 催化剂在三次循环中降解亚甲基蓝染料的降解率都在 90.0% 以上。这表明三元复合氧化物 $\text{K}_2\text{CuMo}_2\text{O}_8$ 催化剂能够循环使用。