



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112007615 B

(45) 授权公告日 2021.04.27

(21) 申请号 202010876629.8

C02F 101/30 (2006.01)

(22) 申请日 2020.08.27

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 105944763 A, 2016.09.21

申请公布号 CN 112007615 A

WO 2017075263 A1, 2017.05.04

US 2012000533 A1, 2012.01.05

(43) 申请公布日 2020.12.01

CN 108079294 A, 2018.05.29

(73) 专利权人 南京工业大学

瞿建等. 基于二茂铁的功能材料研究. 《第30届学术年会摘要集-第二十七分会》. 中国化学会, 2016, 摘要.

地址 210000 江苏省南京市鼓楼区新模范马路5号

(72) 发明人 景苏 查国金 吉玮

审查员 王丹

(74) 专利代理机构 江苏圣典律师事务所 32237

代理人 肖明芳

(51) Int. Cl.

B01J 20/22 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

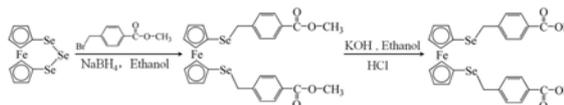
权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54) 发明名称

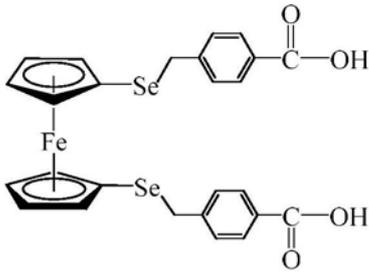
一种用于回收有机含硫染料的复合吸附材料制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明涉及水污染处理技术领域,具体公开一种用于回收有机含硫染料的复合吸附材料制备方法及其应用。所述的复合吸附材料的制备方法为将如式(1)所示的二茂铁硒醚与二氧化钛进行第一反应制备得到中间物;所述的中间物与CuI进行第二反应,即得。本发明提供了一种新的亚铜簇-二氧化钛复合吸附材料及其制备方法,具有成本低、反应条件温和、工艺操作方便的特点。同时,本发明提供了所述复合吸附材料,通过光控处理含硫染料废水实验证明,与纯二氧化钛和活性炭相比,该复合吸附材料可实现环境绿色、节能降耗、省时高效、资源再生的目标。此项含硫染料再生绿色技术的发明将对工业废水资源化处理提供技术支持,具有重要参考价值。



1. 一种复合吸附材料在回收有机含硫染料中的应用,其特征在于,所述复合吸附材料的制备方法为如式(1)所示的二茂铁硒醚与二氧化钛进行第一反应制备得到中间物;所述的中间物与CuI进行第二反应,即得;



(1)。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述的第一反应中,如式(1)所示的二茂铁硒醚与二氧化钛的摩尔比为1:2~4,所述的第一反应为在40℃下反应24h。

3. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述的第一反应为将式(1)所示的二茂铁硒醚溶于溶剂中,再向其中加入二氧化钛,反应,即得;其中,所述的溶剂为二氯甲烷;式(1)所示的二茂铁硒醚的浓度为0.004mmol/mL。

4. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述的第二反应中,CuI与式(1)所示的二茂铁硒醚的摩尔比为1.5~2.5:1;所述的第二反应为在室温避光下反应24h。

5. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述的第二反应为将CuI溶于溶剂中,再向其中加入中间物,反应,即得;其中,所述的溶剂为乙腈;CuI的浓度为0.008mmol/mL。

6. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,将上述复合吸附材料置于含硫染料污染物的水溶液中进行固硫反应,含硫染料污染物固载于所述的复合吸附材料上;离心,将所得固体于光源驱动下,利用脱附溶剂脱除其表面的含硫染料,回收并富集。

7. 根据权利要求6所述的应用,其特征在于,所述的含硫染料污染物为亚甲基蓝、甲苯胺蓝和偶氮类含硫染料中的任意一种。

8. 根据权利要求6所述的应用,其特征在于,所述的光源为白光LED,光强度为100mW/cm²;所述的脱附溶剂为乙醇。

一种用于回收有机含硫染料的复合吸附材料制备方法及其 应用

技术领域

[0001] 本发明涉及水污染处理技术领域,具体涉及一种用于回收有机含硫染料的复合吸附材料制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 随着工业的不断发展,日益突出的水污染问题在威胁着人们的正常生活的同时也严重影响着经济的发展。染料废水是指加工棉、麻、化学纤维及其混纺产品为主的纺织印染厂排出的废水,具有有机污染物含量高、色度深、碱性大、水质变化大等特点,属难处理的工业废水。目前,我国染料废水处理普遍采用物化/生化处理工艺,出水水质仅达到纺织染整工业污染物排放标准中的二级标准,随着环境保护观念的不断深入,纺织染整工业水污染物排放标准提高,亟需加大科技投入进一步提高出水水质。

[0003] 随着纺织印染行业不断发展和进步,大量的新型人工合成染料、助剂、表面活性剂的使用,使得染料废水的可生化性大大降低。其中,各种有机硫化物等,如噻唑类、异噻唑类、噻二唑类及噻吩类等,具有鲜艳的色调和较高的摩尔消光系数,作为染料染色性能优异,晒牢度、洗牢度、耐酸碱牢度、光牢度等复合牢度优良。但此类染料多具有毒性、腐蚀性,具恶臭味,对大气、水、土壤等环境亦造成极大的污染,且会对废水处理装置的正常运转产生很大影响。现行含硫染料废水处理现状:

[0004] 1. 常规生化处理工艺难以降解此类污染物;

[0005] 2. 物化处理工艺中的混凝法、吸附法、膜技术和高级氧化法等针对含硫染料分子的适用性亦普遍较低,如活性炭为吸附法中最常用的吸附剂,尽管其对水中BOD、COD、色度和部分有机物有一定的去除能力,但活性炭再生能耗大、对于处理低浓度有机含硫染料不符合经济效益,且再生活性炭的吸附能力有不同程度下降,工业化广泛应用受限;

[0006] 3. 目前正逐步推广的采用太阳光且可重复使用光触媒技术,虽可部分降低能耗,但此种“先吸附,后光催化氧化降解”方式处理含硫染料废水存在严重的二次污染。因而寻找低能耗、高效益的有机污染物质处理方法,成为目前染料废水处理的重要攻关方向。

[0007] 4. 研究发现亚铜离子易与含硫有机物形成配位键,并可在外界条件刺激下改变配位环境释放含硫有机物。基于该原理,设计一种适用于含硫有机物的铜基功能材料,可为染料废水处理技术开拓新方向。

[0008] 因此,我们设计兼具金属配位性和可见光响应活性的亚铜簇,并通过化学键连在 TiO_2 表面以构筑复合吸附材料,针对有机含硫染料开发低能耗、高效益的废水处理新技术。

发明内容

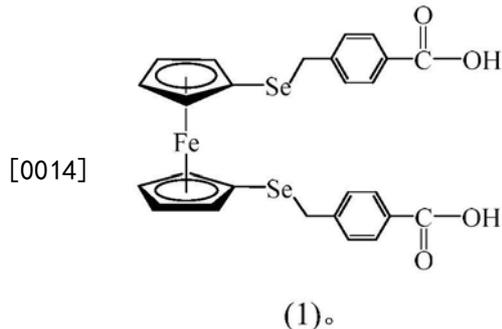
[0009] 发明目的:本发明所要解决的技术问题是针对现有技术的不足,提供一种可以实现环境绿色、节能降耗、省时高效、资源再生的处理废水中有机硫化物的复合吸附材料。

[0010] 本发明还要解决的技术问题是提供上述复合吸附材料的制备方法。

[0011] 本发明最后要解决的技术问题是提供上述复合吸附材料的应用。

[0012] 发明思路：首先利用二茂铁硒醚中的桥联单元，与基底 TiO_2 之间形成稳定的化学键，实现稳定负载，得到第一步负载中间物；利用中间物表面二茂铁硒醚中的有效配位点—Se，与CuI原位构筑稳定高效的亚铜簇-二氧化钛复合吸附材料。针对有机含硫染料分子，特选亚甲基蓝作为本发明模板染料，其结构中的有机硫可作为配位点，与复合吸附材料有效匹配。

[0013] 为解决上述技术问题，本发明公开了一种复合吸附材料的制备方法，如式(1)所示的二茂铁硒醚与二氧化钛进行第一反应制备得到中间物；所述的中间物与CuI进行第二反应，即得：



[0015] 其中，所述的第一反应中，如式(1)所示的二茂铁硒醚与二氧化钛的摩尔比为1:2~4，优选为1:3；所述的第一反应为在40℃下反应24h。

[0016] 优选地，所述的第一反应为将式(1)所示的二茂铁硒醚溶于溶剂中，充分超声溶解，再向其中加入二氧化钛，充分超声分散后反应，将所得反应液离心洗涤后所得固体即为中间物；其中，所述的溶剂为二氯甲烷；式(1)所示的二茂铁硒醚的浓度为0.004mmol/mL；所述的二氧化钛为P25，德固赛二氧化钛。

[0017] 其中，所述的第二反应中，CuI与式(1)所示的二茂铁硒醚的摩尔比为1.5~2.5:1，优选为2:1；所述的第二反应为在室温避光下反应24h。

[0018] 优选地，所述的第二反应为将CuI溶于溶剂中，充分超声溶解，再向其中加入固体中间物，反应，将所得反应液离心洗涤后所得固体即得；其中，所述的溶剂为乙腈；CuI的浓度为0.008mmol/mL。

[0019] 上述方法制备得到的复合吸附材料也在本发明的保护范围之内。

[0020] 上述的复合吸附材料在回收含硫染料中的应用也在本发明的保护范围之内。

[0021] 其中，所述的应用为将上述复合吸附材料置于含硫染料污染物的水溶液中进行固硫反应，含硫染料污染物固载于所述的复合吸附材料上；离心，将所得固体于光源驱动下，利用脱附溶剂去除其表面的含硫染料污染物，回收并富集。

[0022] 其中，所述的含硫染料污染物为亚甲基蓝、甲苯胺蓝和偶氮类含硫染料中的任意一种；其中，所述的偶氮类含硫染料如分散红88、137、145、152、153、177、179、206、2B、338、339、340，分散蓝96、102、106、124、148、284、367、3RT、R-PC，分散紫S，分散艳蓝870，分散绿9。

[0023] 其中，所述的含硫染料污染物的水溶液中，亚甲基蓝的浓度为15~18mg/L。

[0024] 其中，所述的复合吸附材料的用量为1~2mg/mL亚甲基蓝水溶液。

[0025] 其中，所述的固硫反应为(室温)反应3min。

[0026] 其中,所述的光源为白光LED,光强度为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0027] 其中,所述的脱附溶剂为乙醇。

[0028] 其中,所述的脱硫反应时间为5min。

[0029] 有益效果:与现有技术相比,本发明具有如下优势:

[0030] 本发明提供了一种新的亚铜簇-二氧化钛复合吸附材料及其制备方法,具有成本低、反应条件温和、工艺操作方便的特点。同时,本发明提供了所述复合吸附材料,通过光控处理含硫染料废水实验证明,与纯二氧化钛和活性炭相比,该复合吸附材料可实现环境绿色、节能降耗、省时高效、资源再生的目标。此项含硫染料再生绿色技术的发明将对工业废水资源化处理提供技术支持,具有重要参考价值。

附图说明

[0031] 下面结合附图和具体实施方式对本发明做更进一步的具体说明,本发明的上述和/或其他方面的优点将会变得更加清楚。

[0032] 图1为本发明实施例1中二茂铁硒醚FcSe的合成路线;

[0033] 图2为本发明实施例1中二茂铁硒醚FcSe的 ^1H -NMR图;

[0034] 图3为本发明实施例1中复合吸附材料 $\text{TiO}_2@[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{FcSe})_2]$ 的X射线能谱图;

[0035] 图4为本发明实施例1中复合吸附材料 $\text{TiO}_2@[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{FcSe})_2]$ 的傅里叶红外光谱图;

[0036] 图5为本发明实施例1中复合吸附材料 $\text{TiO}_2@[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{FcSe})_2]$ 的高分辨透射电镜图;

[0037] 图6为本发明实施例1中复合吸附材料 $\text{TiO}_2@[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{FcSe})_2]$ 的固体紫外-可见光漫反射图;

[0038] 图7为本发明实施例1中复合吸附材料 $\text{TiO}_2@[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{FcSe})_2]$ 回收有机含硫染料多次循环性能。

[0039] 图8为本发明实施例1中复合吸附材料 $\text{TiO}_2@[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{FcSe})_2]$ 处理有机含硫染料的固硫性能;

[0040] 图9为本发明实施例1复合吸附材料 $\text{TiO}_2@[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{FcSe})_2]$ 固硫反应后的傅里叶红外光谱图;

[0041] 图10为本发明实施例中资源回收前后亚甲基蓝的傅里叶红外光谱图。

具体实施方式

[0042] 实施例1

[0043] (1) 二茂铁硒醚(FcSe)的合成:

[0044] 250mL三颈烧瓶反复三次抽真空充氮气,首先注入干燥处理后的无水乙醇(150mL),反复三次抽真空充氮气。称取二茂铁三硒(0.264g,0.5mmol)加入,加冰浴后加入 NaBH_4 (0.189g,5mmol)。反应10min后恢复室温反应2h。氮气保护下加入4-(溴甲基)苯甲酸甲酯的THF溶液(1mL,0.108g,0.5mmol),室温反应24h。反应结束后低温旋蒸得固体混合物,分别加入蒸馏水(25mL)洗涤及二氯甲烷溶液($3\times 25\text{mL}$)多次萃取有机相,所得下层有机相用无水 MgSO_4 干燥抽滤后旋蒸。300-400目柱层析提纯处理,流动相石油醚及乙酸乙酯的混合液洗脱分离,所获第二段产物,旋蒸得淡黄色固体中间体(0.185g,0.45mmol),产率90%。元素分析理论值:C 55.24%,H 4.39%,O 13.52%,测试值:C 55.23%,H 4.39%,O

13.53%。¹H NMR (CDCl₃) : 7.85-6.98 (C₆H₄, d, 4H), 4.07 (C₅H₄, t, 2H), 4.01 (C₅H₄, t, 2H), 3.70 (SeCH₂Ph, s, 2H), 1.53 (CH₃, s, 1H)。

[0045] 150mL三颈烧瓶反复三次抽真空充氮气后加入干燥处理后的无水乙醇(50mL),反复三次抽真空充氮气。称取前述合成得到中间体(0.32g,0.5mmol),加入氢氧化钾(0.224g,4mmol),加热60℃回流反应约1h。反应结束后加入30mL水,低温旋蒸去除部分溶剂,后加入适量二氯甲烷溶液并多次萃取水相。所得水相中加入逐滴加入6N的盐酸调节体系pH=2,溶液中出现大量沉淀物质,静置过滤真空干燥得到目标产物二茂铁硒醚(0.260g,0.43mmol),产率85%,合成线路见图1。元素分析理论值:C 51.01%,H 3.62%,O 9.12%,测试值:C 51.02%,H 3.62%,O 9.11%。¹H NMR (CDCl₃) : 12.76 (OH, s, 1H) 7.87-7.05 (C₆H₄, d, 4H), 4.12 (C₅H₄, t, 2H), 4.05 (C₅H₄, t, 2H), 3.76 (SeCH₂Ph, d, 2H) (图2)。

[0046] (2) 亚铜簇和二氧化钛复合吸附材料TiO₂@[Cu₂I₂(FcSe)₂]的制备:称取二茂铁硒醚FcSe(0.128g,0.2mmol),50mL二氯甲烷溶液溶解。另称量TiO₂(0.05g,0.6mmol)加入后超声分散约30min。之后升温至40℃加热回流反应24h,所得混合液离心分离并采用二氯甲烷溶液多次洗涤固体物去除残留。称取CuI(0.076g,0.4mmol)溶解于约50mL的乙腈溶液中,上述离心洗涤所得固体在此溶液中超声分散,之后室温下避光反应24h。反应结束后同上述操作获得目标产物复合吸附材料。

[0047] 通过X射线能谱测试样品获得图3,确认本实施例1中复合吸附材料有效组成元素为Ti,Cu,Fe,I和Se。通过ICP等离子发射光谱测试其Cu:Fe摩尔比为1:1,和预测[Cu₂I₂(FcSe)₂]簇合物中Cu:Fe的摩尔比一致,证明TiO₂表面为[Cu₂I₂(FcSe)₂]簇合物。通过傅里叶红外光谱法,以溴化钾作为参比测试获得图4,证明二茂铁硒醚FcSe、CuI分步负载到TiO₂表面获得本发明实施例1中复合吸附材料TiO₂@[Cu₂I₂(FcSe)₂]。通过高分辨透射电镜测试样品获得图5,证明本发明实施例1中复合吸附材料TiO₂@[Cu₂I₂(FcSe)₂]具有稳定核壳结构。通过固体紫外漫反射光谱法,以硫酸钡作为参比测试样品获得图6,证明本发明实施例1中复合吸附材料TiO₂@[Cu₂I₂(FcSe)₂]相比纯P25,在可见光区域有优异光吸收性能并具光反应活性。

[0048] (3) 复合吸附材料TiO₂@[Cu₂I₂(FcSe)₂]用于资源回收含硫染料:在玻璃管中加入约20mL亚甲基蓝水溶液(16mg/L),称量上述制备所得复合功能材料TiO₂@[Cu₂I₂(FcSe)₂]30mg投加后室温搅拌反应3min,结束后离心分离获得吸附染料的复合吸附材料。

[0049] 将此固体物质重新投加至20mL乙醇溶液超声分散、白光光照反应5min结束。离心分离所得复合吸附材料TiO₂@[Cu₂I₂(FcSe)₂]可用于重复循环使用,溶液中的脱附的含硫染料结构组成与纯品染料一致,可资源回收再利用。

[0050] 结果显示,本实施例1目标复合吸附材料TiO₂@[Cu₂I₂(FcSe)₂]对有机含硫染料废水可实现高效光控固硫-脱硫回收并富集,其针对染料废水中有机硫化物吸附率96%,即吸附量达到10.18mg亚甲基蓝/催化剂g,资源再生率即亚甲基蓝回收率81%,复合吸附材料吸附脱附5次,循环质量损耗率4%以下,第1~5次循环吸脱附实验数据见图7和表1,证明本实施例1中复合吸附材料TiO₂@[Cu₂I₂(FcSe)₂]回收有机含硫染料多次循环性能稳定。通过亚甲基蓝染料吸附实验,测算数据获得图8,图示对比证明本发明实施例1中复合吸附材料TiO₂@[Cu₂I₂(FcSe)₂]在有机含硫染料的固硫反应中具有快反优势。通过傅里叶红外光谱法,以溴化钾作为参比测试样品获得图9,证明本发明实施例1中复合吸附材料TiO₂@[Cu₂I₂(FcSe)₂]

在固硫反应中亚甲基蓝染料的有效吸附。通过傅里叶红外光谱法,以溴化钾作为参比测试样品获得图10,证明本发明实施例1中吸脱附反应后回收所得亚甲基蓝与纯品组成结构一致,可资源回收再利用。

[0051] 表1本发明实施例1中复合吸附材料用于回收亚甲基蓝五次循环数据

循环次数	吸附量(mg/g)	吸附率(%)	脱附量(mg/g)	脱附率(%)	亚甲基蓝回收率(%)
1	10.2	96	8.6	85	81
[0052] 2	10	94	7.8	78	73
3	9.9	93	7.2	73	68
4	9.8	92	7.1	73	67
[0053] 5	9.7	91	6.2	65	58

[0054] 相关计算公式:

[0055] 亚甲基蓝水溶液回归线 $c(w) = 0.1794A(w) + 0.0173$ ($R^2 = 0.9955$)

[0056] 亚甲基蓝乙醇溶液回归线 $c(e) = 0.2312A(e) + 0.0047$ ($R^2 = 0.9999$)

[0057] 吸附量 $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) = [c(0) - c(w)] \times \frac{V}{m}$

[0058] 脱附量 $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) = c(e) \times \frac{V}{m}$

[0059] 吸附率(%) = $\frac{[c(0) - c(w)]}{c(0)}$

[0060] 脱附率(%) = $\frac{c(e)}{[c(0) - c(w)]}$

[0061] MB 回收率(%) = $\frac{c(e)}{c(0)}$

[0062] 其中: $c(0)$ 为初始亚甲基蓝水溶液浓度 (mg/L)

[0063] $c(w)$ 吸附后亚甲基蓝水溶液浓度 (mg/L)

[0064] $c(e)$ 脱附后亚甲基蓝乙醇溶液浓度 (mg/L)

[0065] V 溶液体积 (L)

[0066] m 复合材料质量 (mg)

[0067] 实施例2: 分别对比常见吸附剂用于资源回收处理有机含硫染料:

[0068] (1) 纯二氧化钛用于资源回收有机含硫染料: 在玻璃管中加入约20mL亚甲基蓝水溶液 (16mg/L), 称量纯二氧化钛30mg投加后搅拌反应3min, 结束后离心分离获得固体; 将此固体物质重新投加至20ml乙醇溶液超声分散、白光光照反应5min结束。

[0069] (2) 活性炭用于资源回收有机含硫染料: 在玻璃管中加入约20mL亚甲基蓝水溶液 (16mg/L), 称量活性炭30mg投加后搅拌反应3min, 结束后离心分离获得固体; 将此固体物质重新投加至20ml乙醇溶液超声分散、白光光照反应5min结束。

[0070] 结果显示,本实施例2中纯二氧化钛对有机含硫染料无固硫-脱硫性能;活性炭显示较优异吸附性能,其染料废水中有机硫化物吸附率最高可达到98% (5min),但该材料在后续脱硫实验中脱附率仅为2%,因此,复合吸附材料 $\text{TiO}_2@[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{FcSe})_2]$ 的96%吸附率、81%资源再生率远远优于传统吸附剂活性炭。

[0071] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

[0072] 本发明公开了一种可资源回收再利用有机含硫染料的复合吸附材料,并提供其制备方法,具有合成成本低,反应条件温和,工艺操作方便的特点。同时,本发明提供了所述复合吸附材料在含硫废水处理中的应用,通过对有机硫化物染料的光控固硫-脱硫实验证明本发明所提供的复合吸附材料可有效资源回收再利用光处理含硫染料。同时,实验证明本发明所提供的复合吸附材料是一种环境绿色、节能降耗、省时高效、资源再生的光处理废水中有机硫化物的复合吸附材料。本发明对于有机含硫染料废水处理具有重要参考价值。

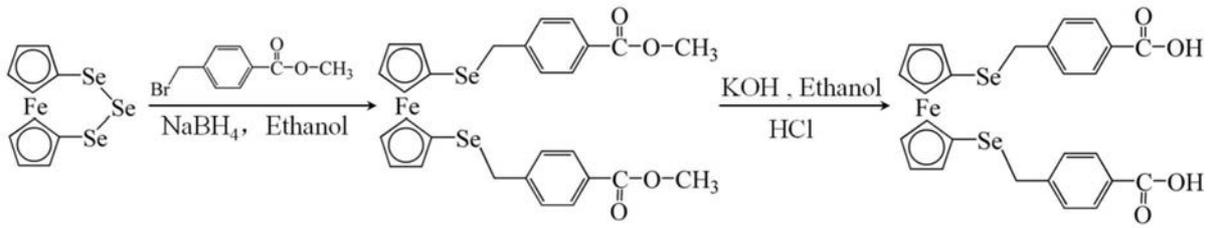


图1

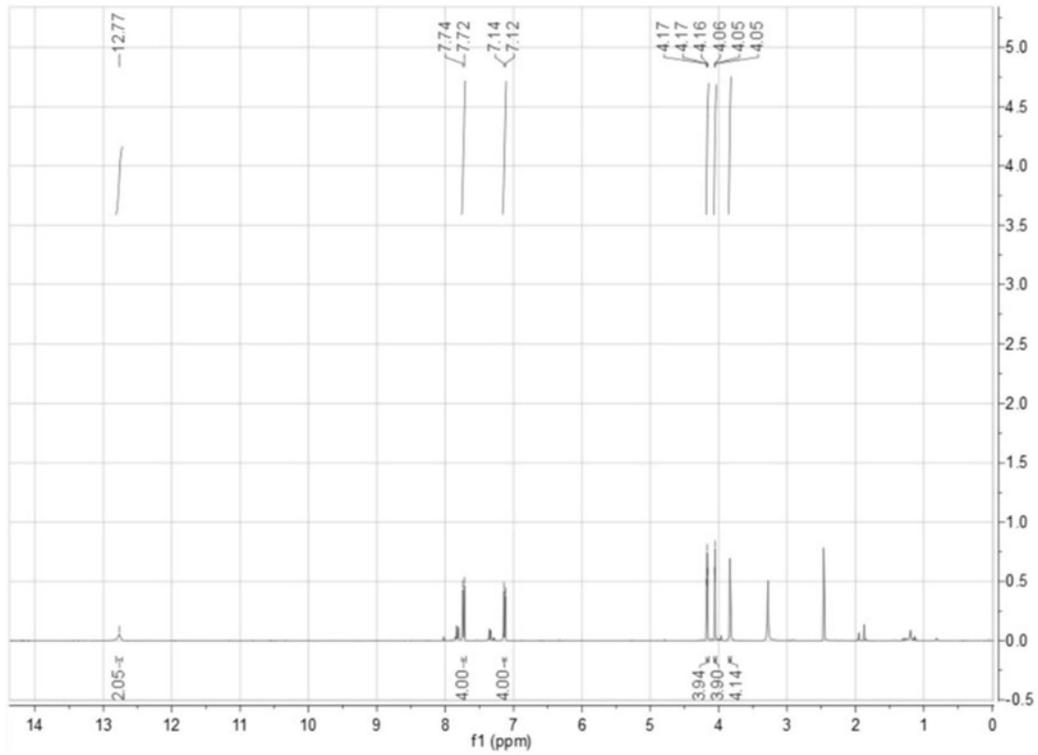


图2

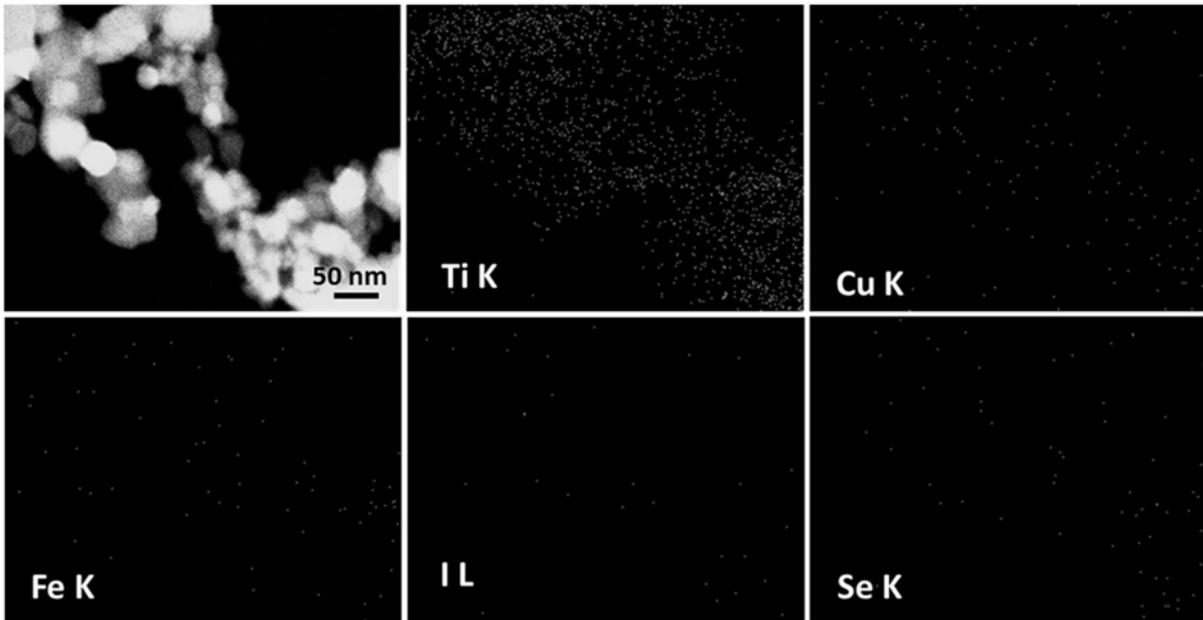
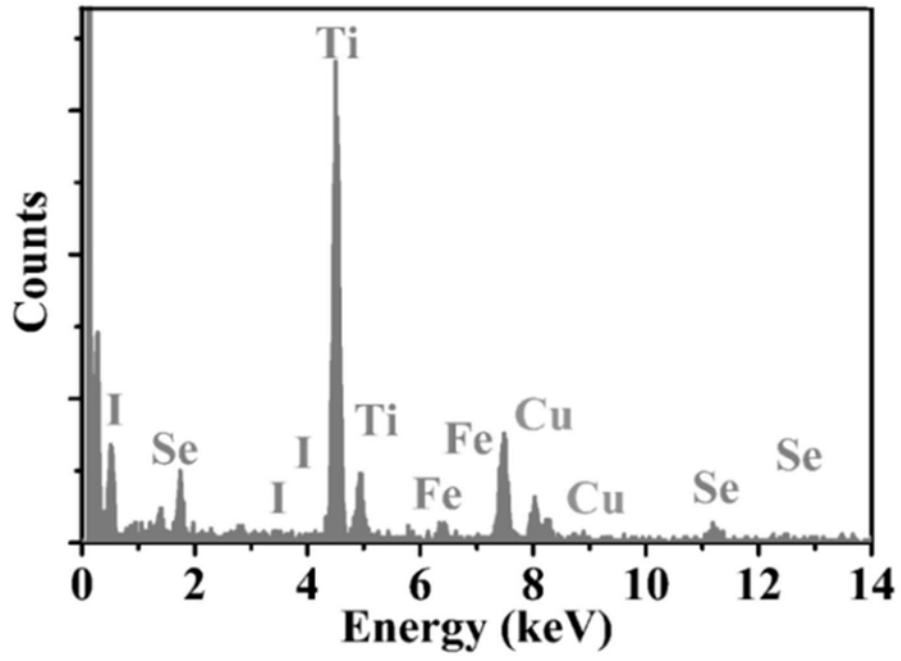


图3

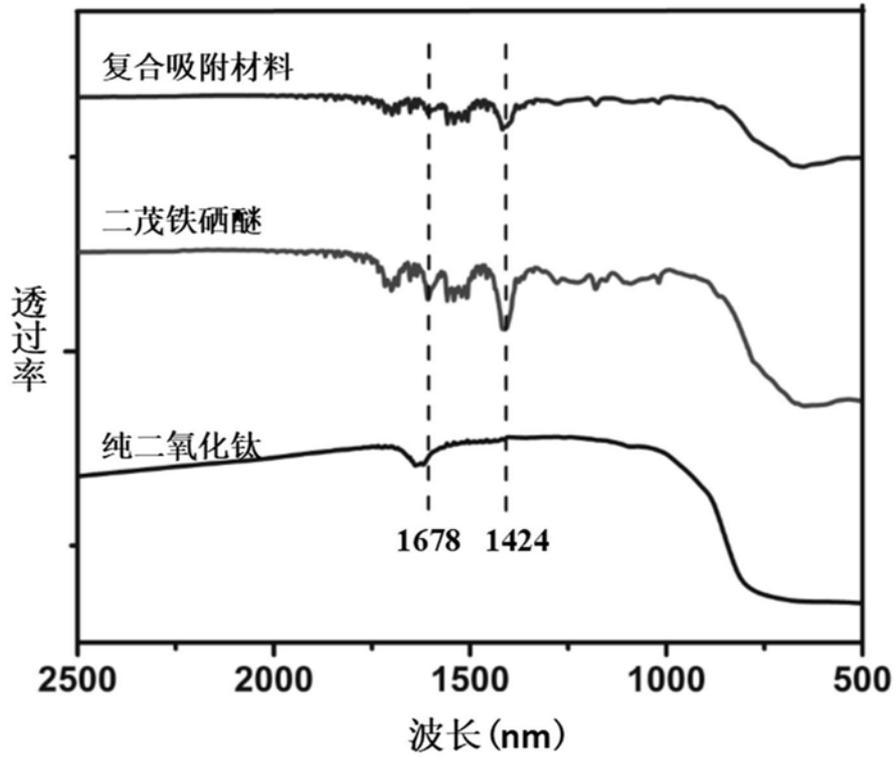


图4

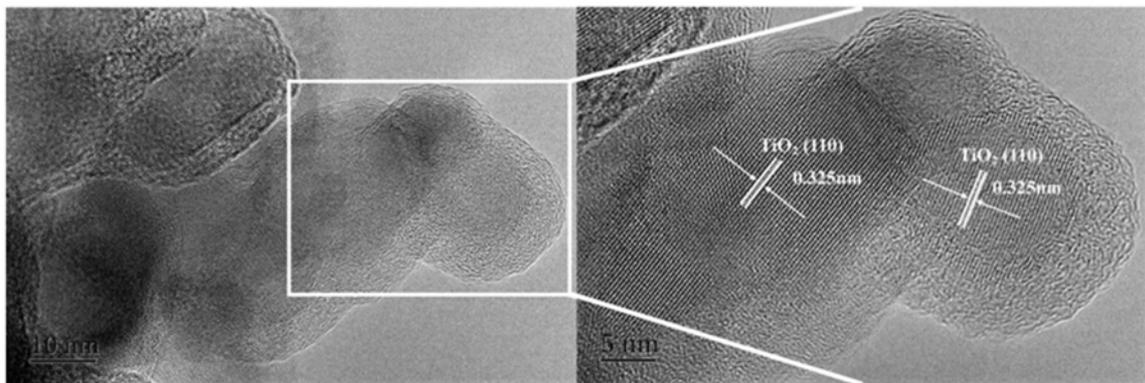


图5

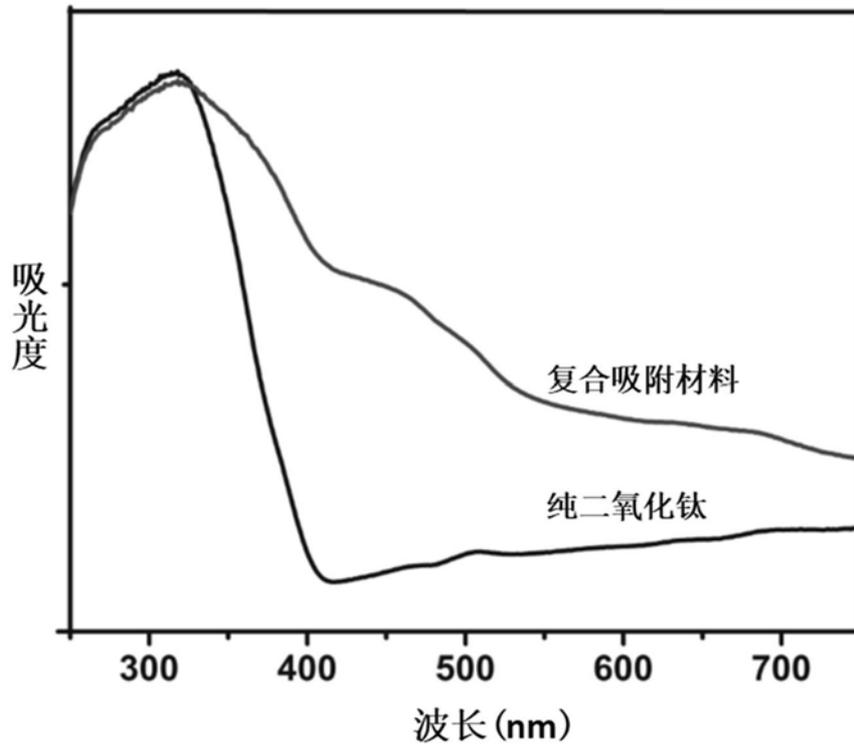


图6

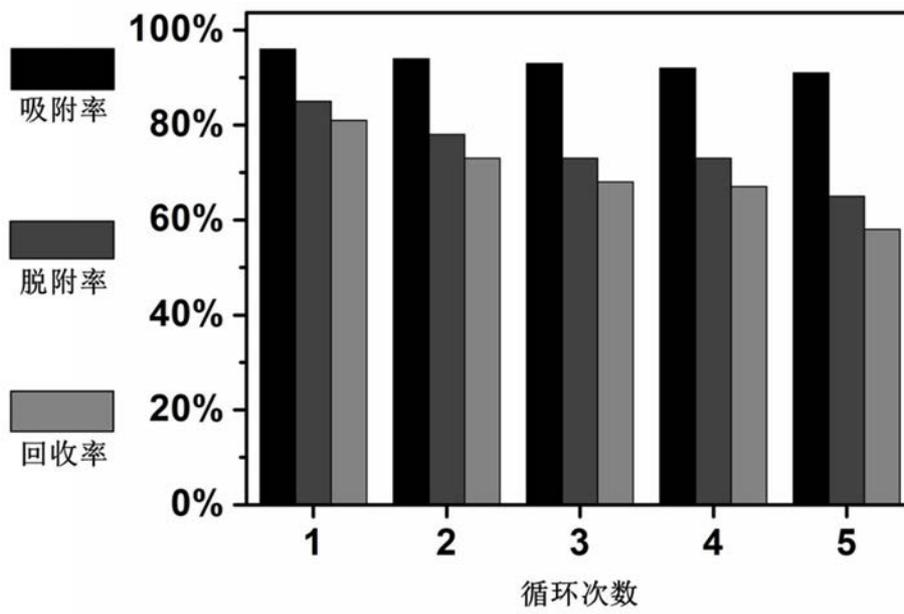


图7

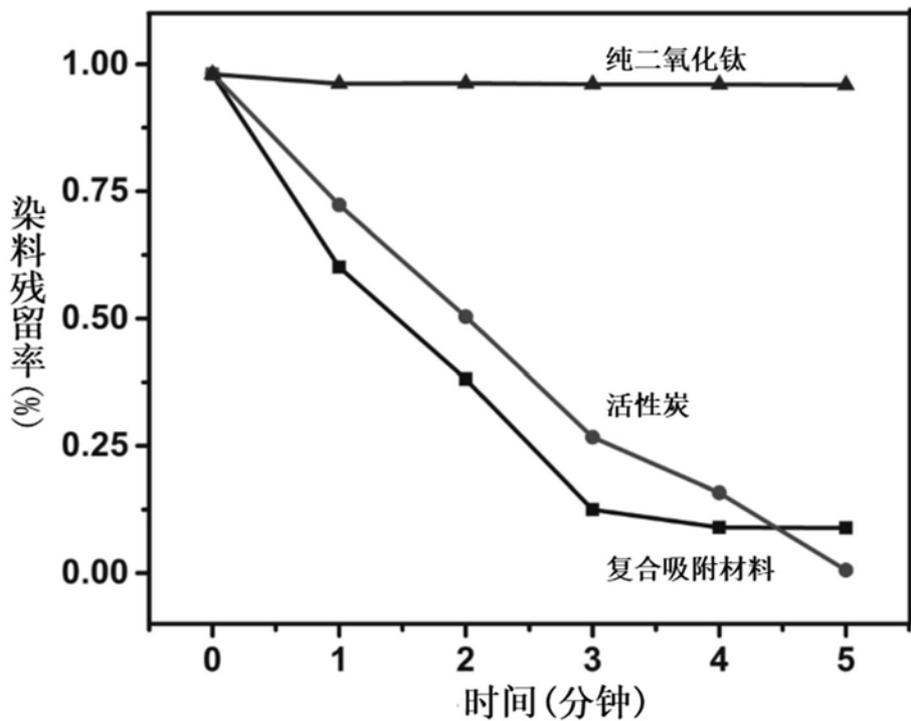


图8

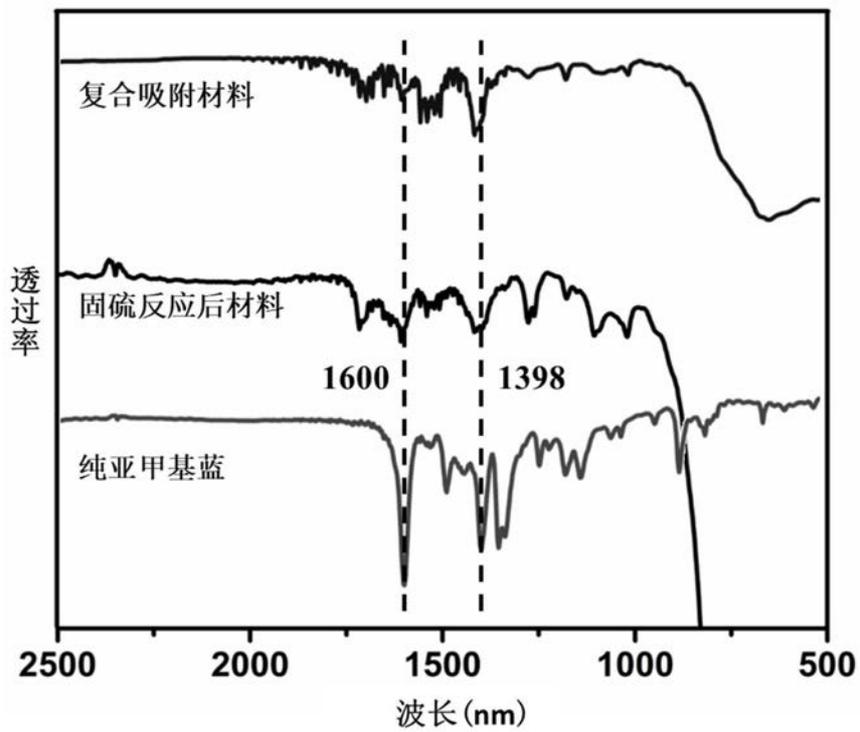


图9

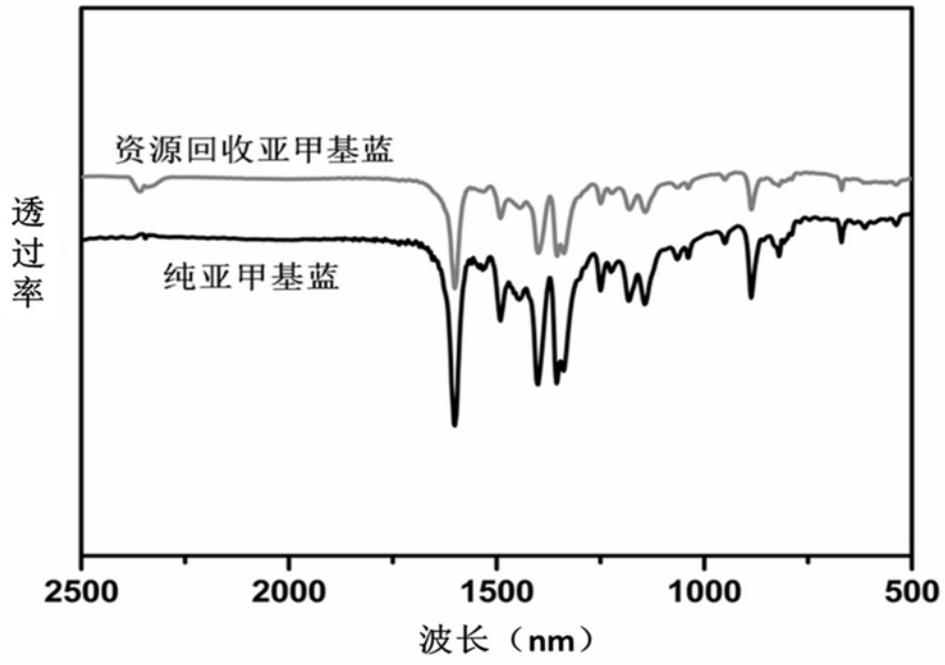


图10