(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107311263 B
(45)授权公告日 2020.11.03

(21)申请号 201710552358.9

(22)申请日 2017.07.07

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107311263 A

(43)申请公布日 2017.11.03

(73)专利权人 四川大学
地址 610065 四川省成都市武侯区一环路南一段24号

(72)发明人 蒋炜 孙福进 牟科全 梁斌

(74)专利代理机构 成都科海专利事务有限责任公司 51202
代理人 黄幼陵 麦迈

(51)Int.Cl.
C02F 1/30(2006.01)
C02F 1/32(2006.01)
C02F 1/70(2006.01)
B01J 23/26(2006.01)
B01J 23/34(2006.01)
C02F 101/22(2006.01)

(56)对比文件
CN 102531095 A,2012.07.04
CN 102531095 A,2012.07.04
CN 101264953 A,2008.09.17
CN 104773806 A,2015.07.15
CN 101982240 A,2011.03.02
CN 106362718 A,2017.02.01
FR 2493181 A1,1982.05.07
G. Cappelletti et al..Nano-titania assisted photoreduction of Cr(VI) The role of the different TiO2 polymorphs.《Applied Catalysis B: Environmental》.2007,第78卷第193-201页.
周美华等.剥离MoS_2负载TiO_2的制备与甘油水溶液光催化制氢.《高校化学工程学报》.2017,第31卷(第03期),第610页第1-2段.

审查员 许金丽

权利要求书1页 说明书8页 附图7页

(54)发明名称

一种含铬离子废水处理并副产含铬催化剂的方法

(57)摘要

本发明提供一种含铬离子废水处理并副产铬催化剂的方法,以导带电势小于-0.74eV、禁带宽度大于2.1eV的无机半导体材料为光催化剂,以紫外光或者自然光为光源,在光源照射下,将光催化剂与经过去除固体杂质处理且pH值为4～9的含铬离子废水动态接触,进行光催化反应不少于30分钟,使含铬废水中的六价铬离子还原成不溶的三价铬化合物和零价铬,不溶的三价铬化合物和零价铬负载在光催化剂表面形成铬-光催化剂复合物,从而实现含铬离子废水的处理。本发明通过光催化反应即可使污水中的总铬浓度和Cr(VI)浓度达到排放标准并获得副产物含铬催化剂,不仅避免了后续处理所带来的二次污染,而且简化了工艺,提高了经济效益。

CN 107311263 B

1.一种含铬离子废水的处理并副产含铬催化剂的方法，其特征在于以导带电势小于-0.74eV、禁带宽度大于2.1eV的无机半导体材料为光催化剂，以紫外光或者自然光为光源，所述光催化剂的量不小于废水中所含六价铬离子质量的10倍，在光源照射下，将光催化剂与经过去除固体杂质处理且pH值为4~9的含铬离子废水动态接触，进行光催化反应不少于30分钟，使含铬废水中的六价铬离子还原成不溶的三价铬化合物Cr_2O_3和零价铬，不溶的三价铬化合物Cr_2O_3和零价铬负载在光催化剂表面形成铬-光催化剂复合物，从而实现含铬离子废水的处理，所述铬-光催化剂复合物即为含铬催化剂；

作为光催化剂的无机半导体材料为ZrO_2、Ga_2O_3、La_2O_3、MnO、SnO或$SrTiO_3$。

2.根据权利要求1所述的含铬离子废水处理并副产铬催化剂的方法，其特征在于光催化剂的使用形式有无机半导体材料粉体、无机半导体材料纳米管、粒径不小于0.1mm的无机半导体材料形成的颗粒、粒径不小于0.1mm的负载有无机半导体材料纳米粉体的颗粒、负载有无机半导体材料膜的板体或装填有无机半导体材料的固定床。

3.根据权利要求1或2所述的含铬离子废水处理并副产铬催化剂的方法，其特征在于所述光催化反应过程中还添加有牺牲剂，所述牺牲剂为有机污染物捕获剂或中性光催化空穴捕获剂。

4.根据权利要求3所述的含铬离子废水处理并副产铬催化剂的方法，其特征在于所述中性光催化空穴捕获剂为甲醇、乙醇、甲酸盐、亚硫酸盐或草酸盐；有机污染物捕获剂为苯酚、葡萄糖、结晶紫或甲基橙。

5.根据权利要求2所述的含铬离子废水处理并副产铬催化剂的方法，其特征在于当光催化剂的使用形式为无机半导体材料粉体、无机半导体材料纳米管、粒径不小于0.1mm的无机半导体材料形成的颗粒或粒径不小于0.1mm的负载有无机半导体材料纳米粉体的颗粒时，将光催化剂加入经过去除固体杂质处理且pH值为4~9的含铬离子废水中，在搅拌或鼓泡状态下与废水组成悬浮体系完成光催化反应。

6.根据权利要求2所述的含铬离子废水处理并副产铬催化剂的方法，其特征在于当光催化剂的使用形式为负载有无机半导体材料膜的板体或装填有无机半导体材料的固定床时，将其放置在经过去除固体杂质处理且pH值为4~9的含铬离子废水中，使所述废水流动通过负载有无机半导体材料膜的板体或装填有无机半导体材料的固定床完成光催化反应。

7.根据权利要求5所述的含铬离子废水处理并副产铬催化剂的方法，其特征在于通过沉降法回收含铬催化剂。

8.根据权利要求6所述的含铬离子废水处理并副产铬催化剂的方法，其特征在于通过收集负载膜层的板体或固定床中的填料回收含铬催化剂。

一种含铬离子废水处理并副产含铬催化剂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及污水治理技术领域，特别是涉及一种利用光催化剂光催化还原治理含铬离子废水的方法。

背景技术

[0002] 目前水体和土壤中的重金属，尤其是铬，是一种对环境威胁较大的污染，亟待解决。而铬污染废水中，铬的主要存在形式是六价铬Cr(VI)和三价铬Cr(III)，其中Cr(VI)的毒性远胜于Cr(III)，危害大，难处理，持续时间久，是铬污染治理的首要处理对象。我污水排放中对铬含量有着严格的要求，根据污水排放标准GB8978-1996，污水中总铬的浓度要求小于1.5mg/L，Cr(VI)的浓度要求小于0.5mg/L。而对于饮用水，世界卫生组织(WHO)和我国饮用水标准GB 5749-2006均要求Cr(VI)含量小于0.05mg/L。

[0003] 近年来光催化还原被运用到有机物污染和重金属离子污染处理的过程中。例如，Jae-Kyu Yang等(Yang J,Lee S.Removal of Cr(VI)and humic acid by using TiO_2photocatalysis[J].Chemosphere,2006,63(10):1677-1684.)用二氧化钛作为光催化剂，在紫外光的照射下，还原去除污水中的Cr(VI)。Fang Jiang等(Jiang F,Zheng Z,Xu Z,et al.Aqueous Cr(VI)photo-reduction catalyzed by TiO2and sulfated TiO2[J].Journal of Hazardous Materials,2006,134(1-3):94-103.)用硫酸酸化后的二氧化钛作为光催化剂还原Cr(VI)。

[0004] 此外，在利用除二氧化钛外的光催化剂处理铬污染方面，Bang Qin等(Qin B,Zhao Y,Li H,et al.Facet-dependent performance of Cu2O nanocrystal for photocatalytic reduction of Cr(VI)[J].Chinese Journal of Catalysis,2015,36(8):1321-1325.)用氧化亚铜作为光催化剂，在可见光的照射下，对Cr(VI)进行还原。以及Liu等(Liu T Y,Zhao L,Tan X,et al.Effects of physicochemical factors on Cr(VI) removal from leachate by zero-valent iron and alpha-Fe2O3 nanoparticles.[J].Water Science&Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research,2010,61(11):2759-2767.)用α-Fe_2O_3作为光催化剂在可见光的照射下，Cr(VI)的去除率可以达到大于99.0%。

[0005] 但上述所利用的光催化剂只能把Cr(VI)还原为水溶性的三价铬，后续处理仍然需要配合沉淀法，靠pH值调节以完全除去三价铬，同样会产生铬泥，带来二次处理和二次污染的问题。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服现有技术的不足，提供一种通过光催化反应还原废水中的Cr(VI)并副产可直接使用的含铬催化剂的方法，此种方法通过光催化反应即可使污水中的总铬浓度和Cr(VI)浓度达到排放标准并获得副产物含铬催化剂，不仅避免了后续处理所带来的二次污染，而且简化了工艺，提高了经济效益。

[0007] 本发明所述含铬离子废水的处理并副产含铬催化剂的方法，以导带电势小于-0.74eV、禁带宽度大于2.1eV的无机半导体材料为光催化剂，以紫外光或者自然光为光源，所述光催化剂的量不小于废水中所含六价铬离子质量的10倍，在光源照射下，将光催化剂与经过去除固体杂质处理且pH值为4～9的含铬离子废水动态接触，进行光催化反应不少于30分钟，使含铬废水中的六价铬离子还原成不溶的三价铬化合物和零价铬，不溶的三价铬化合物和零价铬负载在光催化剂表面形成铬-光催化剂复合物，从而实现含铬离子废水的处理，所述铬-光催化剂复合物即为含铬催化剂。所述pH值为4～9的含铬离子废水，包括经过去除固体杂质处理直接得到的pH值为4～9的含铬离子废水，也包括经过去除固体杂质处理后用酸或碱进行调节后得到的pH值为4～9的含铬离子废水。

[0008] 上述方法中，废水的pH值控制在4～9是因为在强酸性和强碱性的环境中，Cr(VI)被导带电势小于-0.74eV、禁带宽度大于2.1eV的光催化剂还原后生成的Cr(III)难以被进一步还原为Cr(0)(强酸性条件下转化为可溶性Cr(III)离子，强碱性条件下转化为$Cr(OH)_3$絮状沉淀或转化为可溶性Cr(III)离子)，且三价铬的氧化物Cr_2O_3是两性氧化物，在强酸性或强碱性的环境中均会溶解，因而Cr(VI)的还原产物难以负载在光催化剂的表面，导致处理后的污水还需进行二次处理。

[0009] 上述光催化剂的使用形式有无机半导体材料粉体、无机半导体材料纳米管、粒径不小于0.1mm的无机半导体材料形成的颗粒、粒径不小于0.1mm的负载有无机半导体材料纳米粉体的颗粒、负载有无机半导体材料膜的板体或装填有无机半导体材料的固定床。负载有无机半导体材料纳米粉体的颗粒采用Fe_3O_4、$CoFe_2O_4$、$ZnFe_2O_4$、$NiFe_2O_4$、Fe、Co或Ni作为负载载体，负载无机半导体材料膜的板体采用玻璃、塑料、陶瓷或金属制作。

[0010] 上述作为光催化剂的无机半导体材料为ZrO_2、Ga_2O_3、$KTaO_3$、La_2O_3、MnO、Nd_2O_3、Pr_2O_3、Sm_2O_3、SnO、$SrTiO_3$、Tb_2O_3或Yb_2O_3。

[0011] 上述以紫外光或者自然光为照射光源，参照光催化领域的常规知识，本领域技术人员可自行选择合适的光照强度、光源位置针对含铬污水进行光催化反应。

[0012] 所述光催化反应过程中还可添加牺牲剂，所述牺牲剂为有机污染物捕获剂或中性光催化空穴捕获剂。添加牺牲剂可提高光催化反应的效率。

[0013] 所述中性光催化空穴捕获剂为甲醇、乙醇、甲酸盐、亚硫酸盐或草酸盐；有机污染物捕获剂为苯酚、葡萄糖、结晶紫或甲基橙。

[0014] 当光催化剂的使用形式为无机半导体材料粉体、无机半导体材料纳米管、粒径不小于0.1mm的无机半导体材料形成的颗粒或粒径不小于0.1mm的负载有无机半导体材料纳米粉体的颗粒时，将光催化剂加入经过去除固体杂质处理且pH值为4～9的含铬离子废水中，在搅拌或鼓泡状态下完成光催化反应。然后，通过沉降法回收副产物含铬催化剂。

[0015] 当光催化剂的使用形式为负载有无机半导体材料膜的板体或装填有无机半导体材料的固定床时，将其放置在经过去除固体杂质处理且pH值为4～9的含铬离子废水中，使所述废水流动通过负载有无机半导体材料膜的板体或装填有无机半导体材料的固定床完成光催化反应。然后，通过收集负载膜层的板体或固定床中的填料回收副产物含铬催化剂。

[0016] 所述去除固体杂质处理是通过过滤、离心等现有技术手段去除含铬污水中的固体杂质，本领域人员可自行选择合适的技术手段。

[0017] 所述副产物含铬催化剂可直接用于催化一氧化碳逆水气变换反应、乙烷脱氢反

应、二氧化碳甲烷化反应、丙烷脱氢反应、催化燃烧过程或烯烃聚合过程。

[0018] 本发明的原理如下：

[0019] 在光照下，光催化剂生成电子(e^-)和空穴(h^+)，Cr(VI)得到电子还原为Cr(III)，部分Cr(III)再进一步还原为零价Cr，零价Cr和Cr(III)氧化物Cr_2O_3负载在光催化剂表面形成铬-光催化剂复合物，该复合物即为含铬催化剂，命名为Cr@光催化剂。

[0020] $$\text{光催化剂} + h\nu \xrightarrow{UV} h^+ + e^-$$

[0021] 牺牲剂+h^+→CO_2+H_2O

[0022] $Cr^{6+}+3e^-\rightarrow Cr^{s+}+3e^-\rightarrow Cr$

[0023] Cr_2O_3+Cr+光催化剂→Cr@光催化剂

[0024] 本发明具有如下有益效果：

[0025] 1、使用本发明所述方法对含铬离子污水进行处理，经检测，处理后的污水中总铬浓度小于0.0528mg/L，Cr(VI)浓度远小于0.5mg/L，Cr(VI)去除率大于99%，达到国标GB8978-1996排放标准。

[0026] 2、由于本发明所述方法以导带电势小于-0.74eV、禁带宽度大于2.1eV的无机半导体材料为光催化剂，并对Cr(III)还原成零价铬和不溶三价铬化合物所需的废水pH值范围进行了优选，因而使用本发明所述方法对含铬离子污水进行处理，在进行光催化反应的过程中Cr(VI)还原成的零价Cr和Cr(III)氧化物不断负载到光催化剂的表面，使得污水中的Cr(VI)不断减少，当光催化反应完成后，Cr(VI)还原成的零价Cr和Cr(III)氧化物基本上完全负载到了光催化剂的表面，形成铬-光催化剂复合物，回收铬-光催化剂复合物后的污水不需进行任何处理即可达到国标GB8978-1996排放标准，因而简化了工艺。

[0027] 3、所回收的铬-光催化剂复合物无毒性，能够直接用于催化一氧化碳逆水气变换反应、乙烷脱氢反应、二氧化碳甲烷化反应、丙烷脱氢反应、催化燃烧过程或烯烃聚合过程，免去传统技术后续处理所带来的二次污染问题，提高了含铬废水治理过程的经济效益。

附图说明

[0028] 图1为实施例1中光催化剂纳米ZrO_2和副产物Cr@ZrO_2的电镜照片，其中，照片(a)为纳米ZrO_2，照片(b)为副产物Cr@ZrO_2。

[0029] 图2为实施例1中模拟废水在光催化反应过程中Cr(VI)浓度变化曲线、总铬浓度变化曲线及ZrO_2表面所负载铬含量变化曲线。

[0030] 图3为应用例1中ZrO_2、Cr@ZrO_2催化乙烷脱氢过程中乙烯收率随时间的变化曲线。

[0031] 图4为实施例5中以苯酚为牺牲剂、ZrO_2为光催化剂光催化降解Cr(VI)的曲线。

[0032] 图5为实施例6中皮革废水处理前后的照片，其中，照片a为处理前的皮革废水，照片b为处理后的皮革废水。

[0033] 图6为实施例8中光催化剂ZrO_2纳米管的电镜照片，其中照片a为ZrO_2纳米管正面；b为ZrO_2纳米管背面；照片c、d分别为ZrO_2纳米管左右侧面。

[0034] 图7为实施例8中副产物Cr@ZrO_2纳米管的电镜照片，其中照片a为Cr@ZrO_2纳米管侧面；照片b为Cr@ZrO_2纳米管底面。

[0035] 图8为应用例2中Cr@ZrO_2纳米管作为催化剂用于乙烷脱氢反应，乙烯收率随时间

的变化曲线。

[0036] 图9为实施例9中纳米级Ga_2O_3和副产物Cr@Ga_2O_3的电镜照片，其中，照片a为纳米Ga_2O_3，照片b为副产物Cr@Ga_2O_3。

[0037] 图10为应用例3中Ga_2O_3、Cr@Ga_2O_3作为光催化剂用于催化乙烷脱氢过程中乙烯收率随时间的变化曲线。

[0038] 图11为实施例11中的$SrTiO_3$光催化还原Cr(VI)后生成副产物Cr@$SrTiO_3$的电镜照片。

[0039] 图12为实施例12中SnO作为光催化剂光催化降解Cr(VI)的曲线。

[0040] 图13为实施例13中MnO作为光催化剂光催化降解Cr(VI)的曲线。

具体实施方式

[0041] 下面结合附图对本发明进一步说明。

[0042] 实施例1

[0043] 本实施例采用溶胶-凝胶法制备纳米ZrO_2光催化剂，其制备方法如下：

[0044] 配制A液：依次向第一容器中加入1.9095g浓硫酸(浓度98wt％)、35mL异丙醇、10mL正丁醇锆混合而成A液；配制B液：依次向第二容器中加入17mL异丙醇、4mL去离子水混合而成B液。在磁力搅拌下，将B液滴加入A液中，滴加完后停止搅拌熟化2h，然后用烘箱在80℃干燥2h，再放入马弗炉中于775℃煅烧3h，即得到白色的块状ZrO_2。将得到的块状ZrO_2进行研磨形成ZrO_2纳米粉体，其SEM照片如图1(a)所示。

[0045] 本实施例用重铬酸钾溶液模拟含铬离子废水进行实验，操作如下：

[0046] 量取20ml重铬酸钾浓度为10mg/L的重铬酸钾溶液，加入2ml甲醇作为牺牲剂并混合均匀，测得上述混合液的pH值为7，然后称取0.1g ZrO_2粉体加入上述混合液中并将加入ZrO_2粉体的混合液以500W的汞灯作光源，在搅拌下照射120分钟完成光催化反应，再后离心沉降5分钟，除去上层清液，取出沉淀物烘干，得到含铬催化剂Cr@ZrO_2(即Cr_2O_3和Cr负载在ZrO_2微粒表面形成的铬-光催化剂复合物)，其SEM照片如图1(b)所示，从图1(b)可以看到，光催化反应后的ZrO_2表面呈现大量絮状物。

[0047] 测试光催化反应过程中处于不同时间点时反应液中Cr(VI)含量和总铬含量，以及纳米ZrO_2上负载的铬的含量，测试结果如图2所示。从图2可以看出，经过80min光催化反应，ZrO_2可以把反应液中Cr(VI)的浓度降低到0.11mg/L，去除率为99.4％，使Cr(VI)的浓度能够达到国标GB8978-1996排放标准(Cr(VI)小于0.5mg/L)，反应液中总铬含量为1.18mg/L，小于1.5mg/L，达到国标GB8978-1996中污水总铬排放标准。光催化反应经过120min后，ZrO_2上铬的含量为ZrO_2质量的0.384％。

[0048] 应用例1

[0049] 将实施例1所得副产品Cr@ZrO_2用于乙烷脱氢反应，Cr@ZrO_2用量为100mg，气体流量为17mL/min条件下，结果如图3所示，其最大乙烯的收率可以达到12.98％。

[0050] 将ZrO_2用于乙烷脱氢反应，ZrO_2用量为100mg，气体流量为17mL/min条件下，结果如图3所示，其乙烯的最大收率为2.19％。

[0051] 上述实验表明，Cr@ZrO_2作为乙烷脱氢反应的催化剂，催化效果明显优于ZrO_2。

[0052] 实施例2

[0053] 本实施例所用纳米ZrO_2光催化剂与实施例1相同，且制备方法相同。

[0054] 本实施例用重铬酸钾溶液模拟含铬离子废水进行实验，操作如下：

[0055] 将0.5g ZrO_2光催化剂装填在固定床上，在500W的汞灯照射下，使pH值为8、浓度为1mg/L的重铬酸钾溶液200ml循环流动通过固定床，55分钟完成光催化反应，然后收集固定床中的填料并烘干，得到含铬催化剂Cr@ZrO_2(即Cr_2O_3和Cr负载在ZrO_2微粒表面形成的铬-光催化剂复合物)。

[0056] 实施例3

[0057] 本实施例所用纳米ZrO_2光催化剂与实施例1相同，且制备方法相同。

[0058] 本实施例用重铬酸钾溶液模拟含铬离子废水进行实验，操作如下：

[0059] 量取20ml重铬酸钾浓度为10mg/L的重铬酸钾溶液，加入2ml乙醇作为牺牲剂并混合均匀，加入浓硫酸调节上述混合液的pH值为4，然后称取0.1g ZrO_2粉体加入上述混合液中并将加入ZrO_2粉体的混合液以500W的汞灯作光源，在搅拌下照射120分钟完成光催化反应，再后离心沉降5分钟，除去上层清液，取出沉淀物烘干，得到含铬催化剂Cr@ZrO_2(即Cr_2O_3和Cr负载在ZrO_2微粒表面形成的铬-光催化剂复合物)。

[0060] 实施例4

[0061] 本实施例所用纳米ZrO_2光催化剂与实施例1相同，且制备方法相同。

[0062] 本实施例用重铬酸钾溶液模拟含铬离子废水进行实验，操作如下：

[0063] 量取20ml重铬酸钾浓度为10mg/L的重铬酸钾溶液，加入2ml乙醇作为牺牲剂并混合均匀，加入氢氧化钠调节上述混合液的pH值为9，然后称取0.1g ZrO_2粉体加入上述混合液中并将加入ZrO_2粉体的混合液以500W的汞灯作光源，在搅拌下照射120分钟完成光催化反应，再后离心沉降5分钟，除去上层清液，取出沉淀物烘干，得到含铬催化剂Cr@ZrO_2(即Cr_2O_3和Cr负载在ZrO_2微粒表面形成的铬-光催化剂复合物)。

[0064] 实施例5

[0065] 本实施例所用纳米ZrO_2光催化剂与实施例1相同，且制备方法相同。

[0066] 本实施例用重铬酸钾溶液模拟含铬离子废水进行实验，操作如下：

[0067] 量取20ml重铬酸钾浓度为10mg/L的重铬酸钾溶液，加入2ml苯酚作为牺牲剂并混合均匀，测的混合液的pH值为7，然后称取0.1g ZrO_2粉体加入上述混合液中并将加入ZrO_2粉体的混合液以500W的汞灯作光源，在搅拌下照射120分钟完成光催化反应，再后离心沉降5分钟，除去上层清液，取出沉淀物烘干，得到含铬催化剂Cr@ZrO_2(即Cr_2O_3和Cr负载在ZrO_2微粒表面形成的铬-光催化剂复合物)。ZrO_2对Cr(VI)降解结果如图4所示

[0068] 实施例6

[0069] 本实施例所用纳米ZrO_2光催化剂与实施例1相同，且制备方法相同。

[0070] 本实施例对某工厂皮革废水进行处理，皮革废水中的悬浮物浓度高达2000～4000mg/L，总铬含量大于1200mg/L，悬浮物主要是油脂、碎肉、皮渣、石灰、毛、泥沙、血污，以及一些不同工段的废水混合时产生的蛋白絮、$Cr(OH)_3$等絮状物。

[0071] 本实施例的操作如下：

[0072] 首先通过过滤处理除去皮革废水中的大部分悬浮物，过滤处理后的废水见图5(a)，经测量，废水中Cr(VI)的含量为72mg/L，废水的pH值为9。

[0073] 量取20mL废水，然后称取0.1g ZrO_2光催化剂加入废水中。以500W的汞灯作光源，

在搅拌下照射150分钟完成光催化反应，然后采用重力沉降法，放置1个小时，除去上清液，取出沉淀物烘干，得到含铬催化剂Cr@ZrO_2(即Cr_2O_3和Cr负载在ZrO_2微粒表面形成的铬-光催化剂复合物)。

[0074] 对已处理废水回收含铬催化剂Cr@ZrO_2后进行检测，测得Cr(VI)含量为0.32mg/L，小于0.5mg/L，达到国标GB8978-1996中污水总铬排放要求。回收含铬催化剂Cr@ZrO_2后的废水见图5(b)。

[0075] 实施例7

[0076] 本实施例采用ZrO_2多孔颗粒为光催化剂。

[0077] ZrO_2多孔颗粒制备方法：称取6.0g ZrO_2纳米粉(市售)加入烧杯中，然后向烧杯中加入50ml氨水(市售质量浓度25％～28％的氨水)，搅拌5分钟，用孔径为0.22微米的微孔滤膜抽滤20分钟，再将抽滤后得到的ZrO_2研磨成纳米粉，加入经过研磨的1.0g萘粉和0.5g田菁粉混合后，将该混合粉体装入挤出机中以2.5Mpa恒压挤出，挤出颗粒直径为0.5mm，经切刀切割为长1mm、直径为0.5mm的条状颗粒，随后将条状颗粒放入烘箱以2℃/min的升温速度升温到200℃恒温3h，热压结束后冷却至室温即得到长1mm、直径为0.5mm ZrO_2多孔颗粒。

[0078] 本实施例用重铬酸钾溶液模拟含铬离子废水进行实验，操作如下：

[0079] 量取20ml重铬酸钾浓度为10mg/L的重铬酸钾溶液，加入2ml葡萄糖作为牺牲剂并混合均匀，测得上述混合液的pH值为7，然后称取0.3g ZrO_2多孔颗粒加入上述混合液中并将加入ZrO_2多孔颗粒的混合液以500W的汞灯作光源，在搅拌下照射38分钟完成光催化反应，再后采用重力沉降法，放置1个小时，除去上层清液，取出沉淀物烘干，得到含铬催化剂Cr@ZrO_2(即Cr_2O_3和Cr负载在ZrO_2微粒表面形成的铬-光催化剂复合物)。

[0080] 实施例8

[0081] 本实施例采用ZrO_2纳米管为光催化剂。

[0082] ZrO_2纳米管采用阳极氧化法制备，其制备方法为：用1mol/L$(NH_4)_2SO_4$+0.5wt％NH_4F的水溶液为阳极氧化电解液，然后在15℃、氟离子浓度为0.25wt％、电压为20v下，以锆片为阳极，铂片为阴极，极间距保持为2cm，电解时间2h，电解期间加磁力搅拌，即制备得到ZrO_2纳米管。阳极氧化结束后，将ZrO_2纳米管阵立即用去离子水冲洗，再用氮气吹干，然后放入烘箱中于80℃干燥5h。干燥结束后，收集ZrO_2纳米管，其电镜照片见图6。

[0083] 本实施例用重铬酸钾溶液模拟含铬离子废水进行实验，操作如下：

[0084] 量取20ml重铬酸钾浓度为10mg/L的重铬酸钾溶液，加入2ml甲醇作为牺牲剂并混合均匀，测得上述混合液的pH值为6，然后称取0.2g ZrO_2纳米管加入上述混合液中并将加入ZrO_2纳米管的混合液以500W的汞灯作光源，在搅拌下照射120分钟完成光催化反应，再后离心沉降5分钟，除去上层清液，取出沉淀物烘干，得到含铬催化剂Cr@ZrO_2(即Cr_2O_3和Cr负载在ZrO_2纳米管表面形成的铬-光催化剂复合物)，其电镜照片见图7。

[0085] 应用例2

[0086] 将实施例8所得副产品Cr@ZrO_2直接用于乙烷脱氢反应和煅烧后用于乙烷脱氢反应，反应条件：空速8400mL/(g.min)，气体组成乙烷：二氧化碳为1:1。结果如图8所示，图8表明，煅烧和未煅烧的副产品Cr@ZrO_2对于乙烷脱氢反应同样具有较高活性。

[0087] 实施例9

[0088] 本实施例采用纳米Ga_2O_3作为光催化剂。

[0089] 纳米Ga_2O_3采用水热法制备，其制备方法为：①用去离子水将硝酸镓和表面活性剂溶解，形成硝酸镓浓度为0.01mol/L、表面活性剂浓度为3.2×10^{-3}mol/L的溶液；②用氨水(市售25％～28％浓氨水)调节上述溶液的pH值到8；③将调节pH值后的溶液放入聚四氟乙烯内衬的水热釜中，再将水热釜放入自动程控烘箱中于140℃水热10小时，然后取出水热釜自然冷却至室温；④将水热釜中的上层清液倒掉，底部混合物倒入离心管中，8000r/min离心5分钟，吸走层清液，之后用去离子水清洗，再离心，如此反复进行三次，再用无水乙醇清洗一次，之后用去离子水清洗；⑤将离心管底部的固体粘稠物与离心管一起在50℃干燥12小时；⑥干燥后的固体产品倒入瓷舟中，放入管式炉，于900℃下烘培3小时，得到Ga_2O_3纳米粉体，其电镜照片见图9(a)。

[0090] 本实施例用重铬酸钾溶液模拟含铬离子废水进行实验，操作如下：

[0091] 量取20ml重铬酸钾浓度为10mg/L的重铬酸钾溶液，加入2ml甲醇作为牺牲剂并混合均匀，测得上述混合液的pH值为7，然后称取0.1g Ga_2O_3纳米粉加入上述混合液中并将加入Ga_2O_3纳米粉的混合液以500W的汞灯作光源，在搅拌下照射160分钟完成光催化反应，再后离心沉降5分钟，除去上层清液，取出沉淀物烘干，得到含铬催化剂Cr@Ga_2O_3(即Cr_2O_3和Cr负载在Ga_2O_3微粒表面形成的铬-光催化剂复合物)，其电镜照片见图9(b)。

[0092] 从图9可以看出，纳米Ga_2O_3光催化剂形状大小均匀，外表面较粗糙，存在大量沟壑；含铬催化剂Cr@Ga_2O_3表面变得相对光滑，沟壑结构明显变浅，说明Cr_2O_3和Cr负载在Ga_2O_3微粒表面。

[0093] 应用例3

[0094] 将实施例9所得副产品Cr@Ga_2O_3用于乙烷脱氢反应，Cr@Ga_2O_3用量为100mg，气体流量为17mL/min条件下，结果如图10所示。

[0095] 将Ga_2O_3用于乙烷脱氢反应，Ga_2O_3用量为100mg，气体流量为17mL/min条件下，结果如图10所示。

[0096] 从图10可以看出，Cr@Ga_2O_3作为乙烷脱氢反应的催化剂，催化效果明显优于Ga_2O_3。

[0097] 实施例10

[0098] 本实施例采用纳米La_2O_3作为光催化剂。

[0099] 纳米La_2O_3采用水热法制备，其制备方法为：①称取0.2630gCTAB(十六烷基三甲基溴化铵)，加入30ml去离子水配成溶液；②加入0.5860g氯化镧继续搅拌，形成透明、均一、稳定的溶液；③向上述溶液中滴加0.1-0.6ml浓度为25wt％的氨水，溶液变成半透明、胶状，再继续搅拌一小时；④将搅拌好的溶液转移至50ml水热釜中，将水热釜放入烘箱中在80℃加热24h，加热完毕后，将高压釜从烘箱中取出，待高压釜的温度降至室温后，离心分离，并收集其中的白色沉淀，将白色沉淀用蒸馏水和无水乙醇交替反复洗涤去除杂质，然后在60℃干燥2h得La_2O_3纳米粉体。

[0100] 本实施例用重铬酸钾溶液模拟含铬离子废水进行实验，操作如下：

[0101] 量取20ml重铬酸钾浓度为10mg/L的重铬酸钾溶液，加入2ml甲醇作为牺牲剂并混合均匀，测得上述混合液的pH值为7，然后称取0.1g La_2O_3纳米粉加入上述混合液中并将加入La_2O_3纳米粉的混合液以500W的汞灯作光源，在搅拌下照射180分钟完成光催化反应，再后离心沉降5分钟，除去上层清液，取出沉淀物烘干，得到含铬催化剂Cr@La_2O_3(即Cr_2O_3和Cr负载在La_2O_3微粒表面形成的铬-光催化剂复合物)。

[0102] 实施例11

[0103] 本实施例采用纳米$SrTiO_3$作为光催化剂。

[0104] 纳米$SrTiO_3$采用水热法制备，其制备方法为：称取0.01mol钛酸四丁酯溶于装有50ml异丙醇的烧杯中配成A液；称取0.01mol硝酸锶溶于装有50mL水的烧杯中配成B溶液。在搅拌下将B溶液滴加入A溶液中，然后加入100mL浓度为2mol/L的KOH溶液混合均匀。将上述混合悬浊液移至聚四氟乙烯内衬的高压水热釜中，将水热釜放入烘箱中在90℃下预热1h，然后升温至190℃反应3h，加热完毕后，将高压釜从烘箱中取出，待高压釜的温度降至室温后，离心分离，并收集其中的沉淀，将沉淀用蒸馏水和丙酮各清洗3遍，然后在60℃干燥24h得$SrTiO_3$纳米粉体。

[0105] 本实施例用重铬酸钾溶液模拟含铬离子废水进行实验，操作如下：

[0106] 量取20ml重铬酸钾浓度为10mg/L的重铬酸钾溶液，加入2ml甲醇作为牺牲剂并混合均匀，测得上述混合液的pH值为7，然后称取0.1g $SrTiO_3$纳米粉加入上述混合液中并将加入$SrTiO_3$纳米粉的混合液以500W的汞灯作光源，在搅拌下照射260分钟完成光催化反应，再后离心沉降5分钟，除去上层清液，取出沉淀物烘干，得到含铬催化剂Cr@$SrTiO_3$(即Cr_2O_3和Cr负载在$SrTiO_3$微粒表面形成的铬-光催化剂复合物)，其电镜照片见图11所示。

[0107] 实施例12

[0108] 本实施例采用市售SnO粉末作为光催化剂。

[0109] 本实施例用重铬酸钾溶液模拟含铬离子废水进行实验，操作如下：

[0110] 量取20ml重铬酸钾浓度为10mg/L的重铬酸钾溶液，加入2ml甲醇作为牺牲剂并混合均匀，测得上述混合液的pH值为7，然后称取0.1g SnO粉末加入上述混合液中并将加入SnO粉末的混合液以500W的汞灯作光源，在搅拌下照射980分钟完成光催化反应，再后离心沉降5分钟，除去上层清液，取出沉淀物烘干，得到含铬催化剂Cr@SnO(即Cr_2O_3和Cr负载在SnO粉末表面形成的铬-光催化剂复合物)。SnO对Cr(VI)降解结果如图12所示。

[0111] 施施例13

[0112] 本实施例采用市售MnO粉末作为光催化剂。

[0113] 本实施例用重铬酸钾溶液模拟含铬离子废水进行实验，操作如下：

[0114] 量取20ml重铬酸钾浓度为10mg/L的重铬酸钾溶液，加入2ml甲醇作为牺牲剂并混合均匀，测得上述混合液的pH值为7，然后称取0.1g MnO粉末加入上述混合液中并将加入MnO粉末的混合液以500W的汞灯作光源，在搅拌下照射830分钟完成光催化反应，再后离心沉降5分钟，除去上层清液，取出沉淀物烘干，得到含铬催化剂Cr@MnO(即Cr_2O_3和Cr负载在MnO粉末表面形成的铬-光催化剂复合物)。MnO对Cr(VI)降解结果如图13所示。

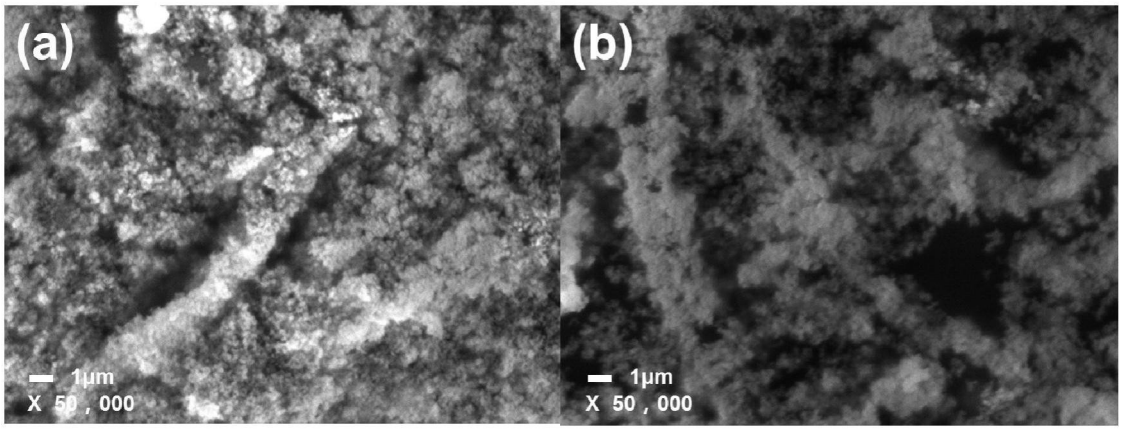
(a)
1μm
X 50 , 000
(b)
1μm
X 50 , 000

图1

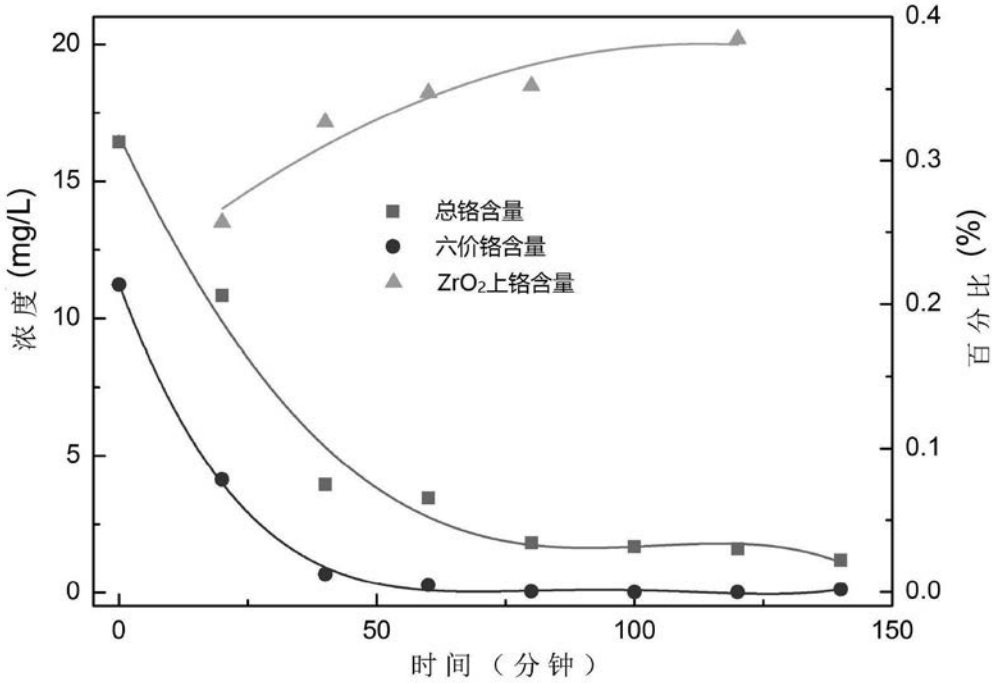
浓度 (mg/L)
百分比 (%)
时间（分钟）
总铬含量
六价铬含量
ZrO2上铬含量
0
5
10
15
20
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0
50
100
150

图2

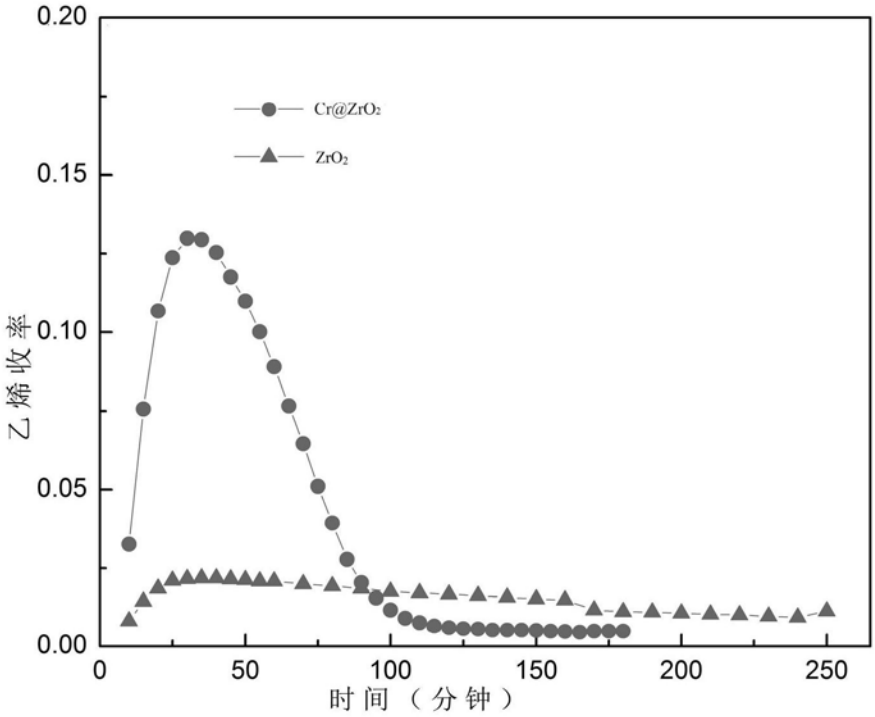
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
乙烯收率
Cr@ZrO2
ZrO2
0
50
100
150
200
250
时间（分钟）

图3

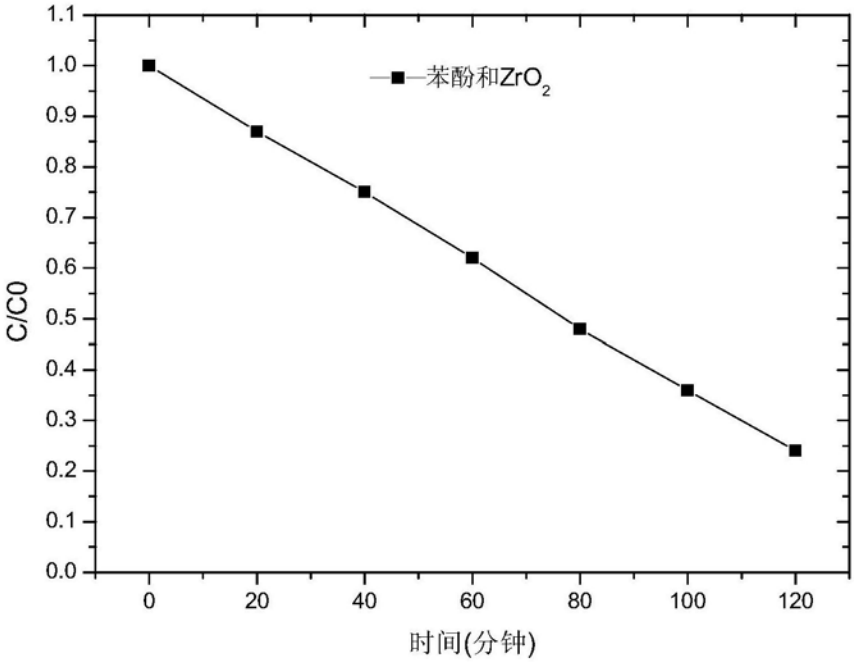
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
C/C0
苯酚和ZrO2
0
20
40
60
80
100
120
时间(分钟)

图4

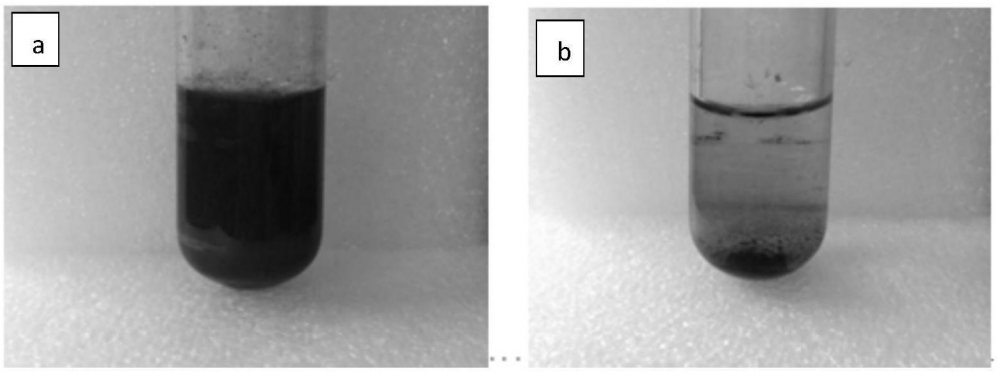

图5

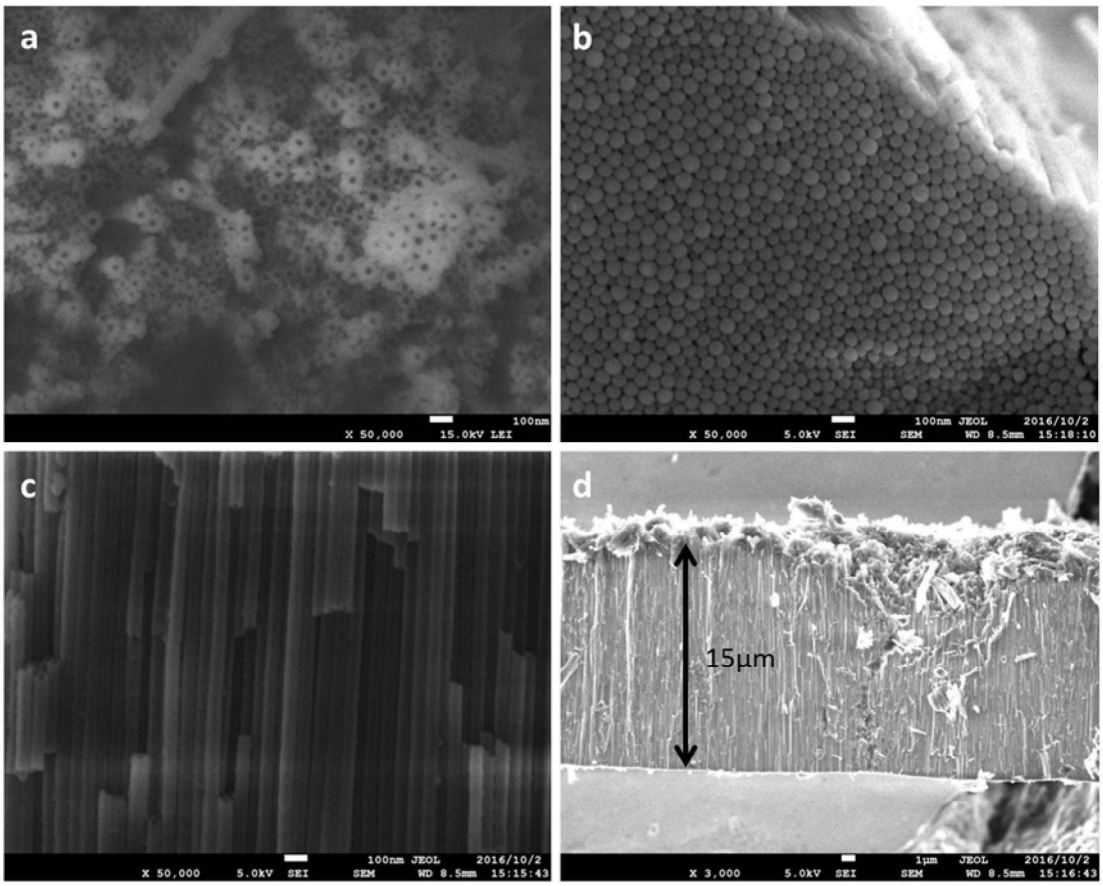

图6

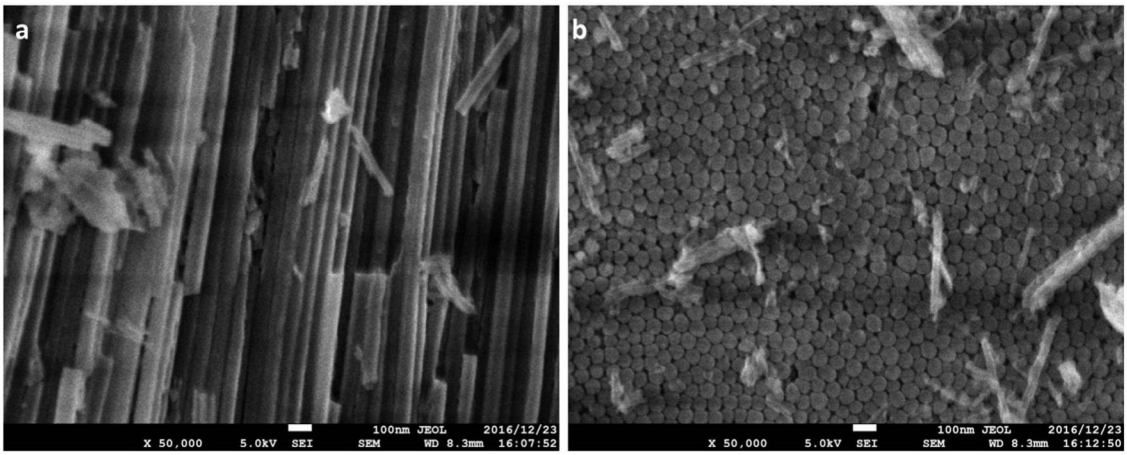
a
100nm JEOL 2016/12/23
X 50,000 5.0kV SEI SEM WD 8.3mm 16:07:52
b
100nm JEOL 2016/12/23
X 50,000 5.0kV SEI SEM WD 8.3mm 16:12:50

图7

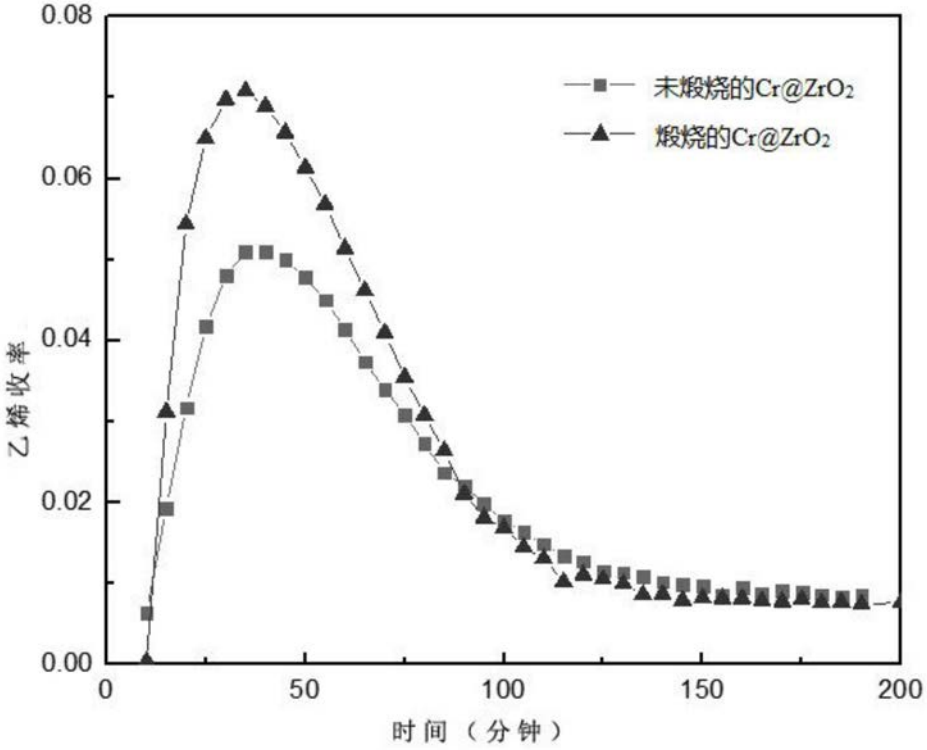
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
乙烯收率
0
50
100
150
200
时间（分钟）
未煅烧的Cr@ZrO2
煅烧的Cr@ZrO2

图8

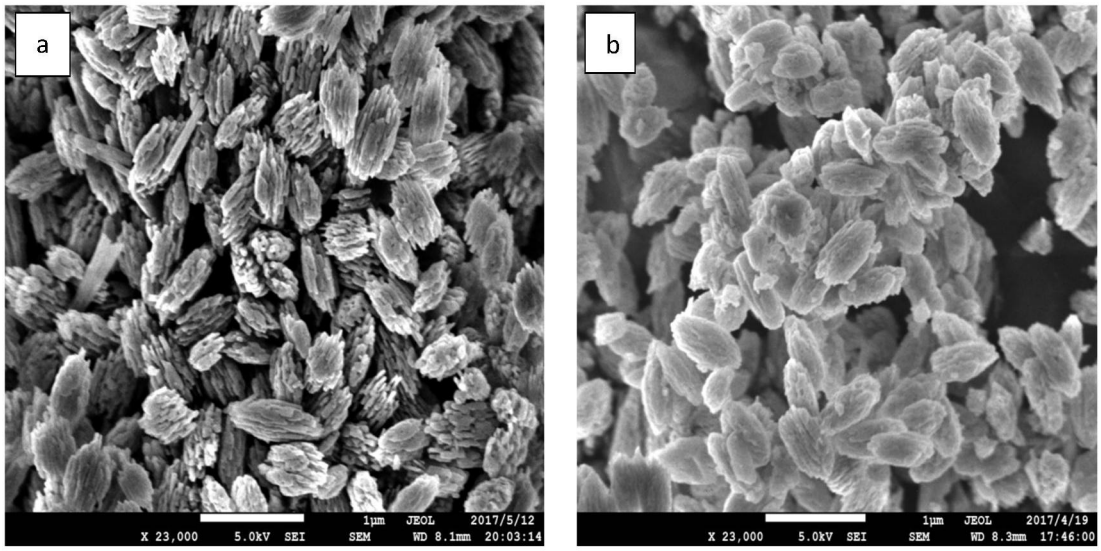
a
b
1μm JEOL 2017/5/12
X 23,000 5.0kV SEI SEM WD 8.1mm 20:03:14
1μm JEOL 2017/4/19
X 23,000 5.0kV SEI SEM WD 8.3mm 17:46:00

图9

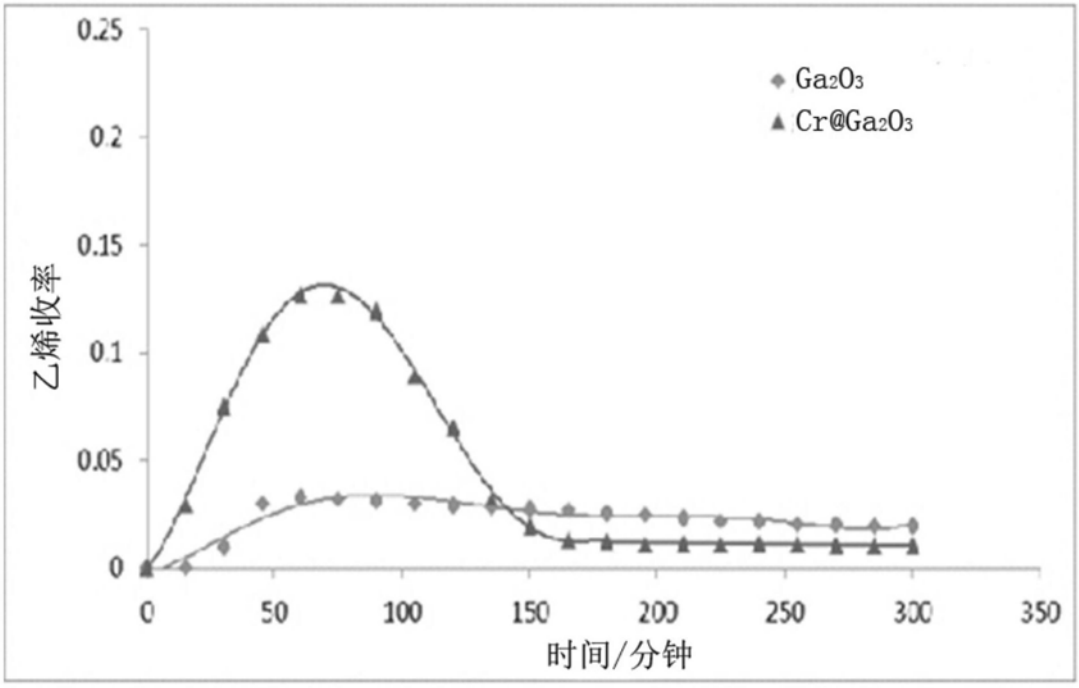
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
乙烯收率
0
50
100
150
200
250
300
350
时间/分钟
Ga2O3
Cr@Ga2O3

图10

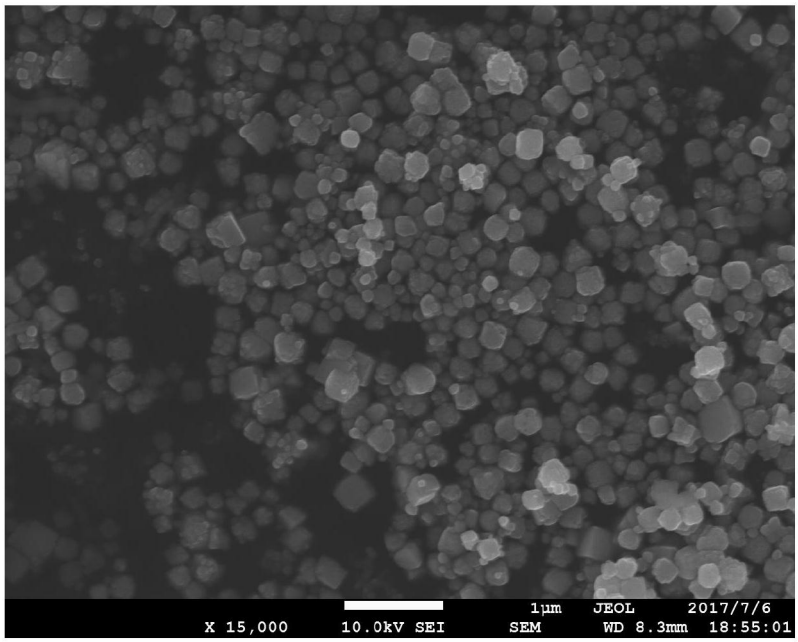
1μm JEOL 2017/7/6
X 15,000 10.0kV SEI SEM WD 8.3mm 18:55:01

图11

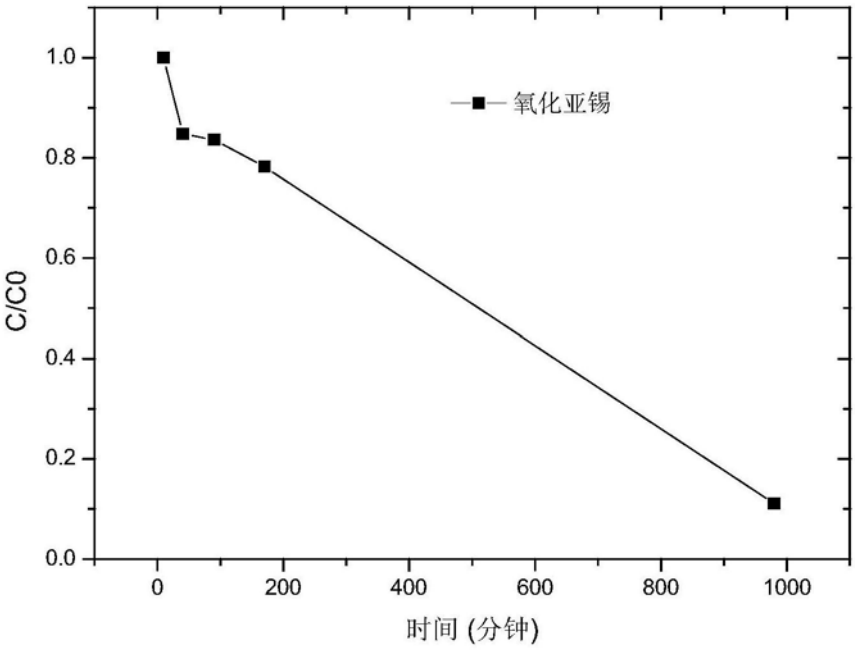
氧化亚锡
C/C0
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
200
400
600
800
1000
时间 (分钟)

图12

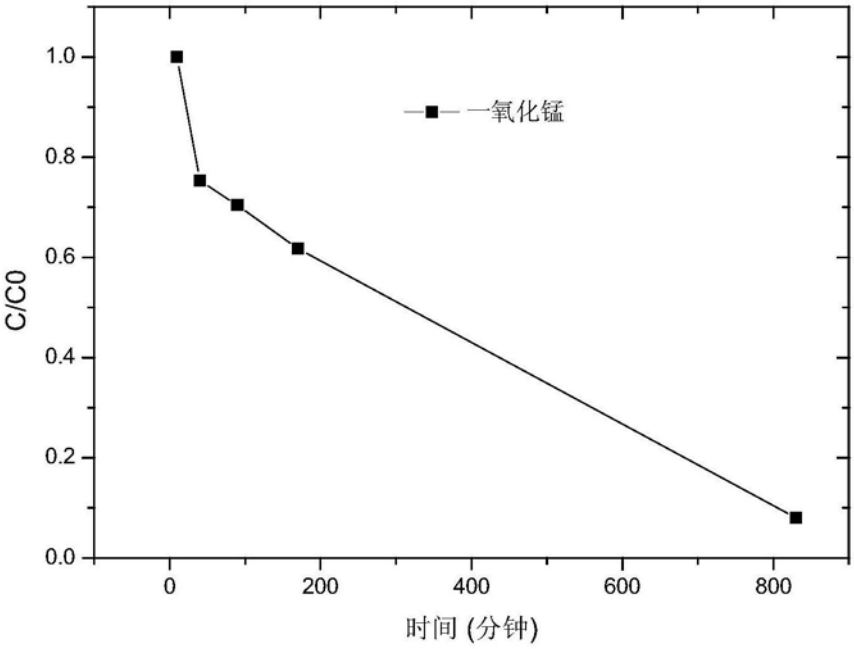

图13