



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116020462 A

(43) 申请公布日 2023. 04. 28

(21) 申请号 202111250228.2

B01J 32/00 (2006.01)

(22) 申请日 2021.10.26

G02F 1/72 (2006.01)

G02F 1/78 (2006.01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

C02F 101/30 (2006.01)

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

C02F 101/38 (2006.01)

申请人 中国石化催化剂有限公司

(72) 发明人 韩帅 赵保槐 胡海强 于晨雨

石勤智 任靖 杨柳 殷喜平

李柯志

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限

公司 11283

专利代理师 刘兵 王崇

(51) Int. Cl.

B01J 23/745 (2006.01)

B01J 35/08 (2006.01)

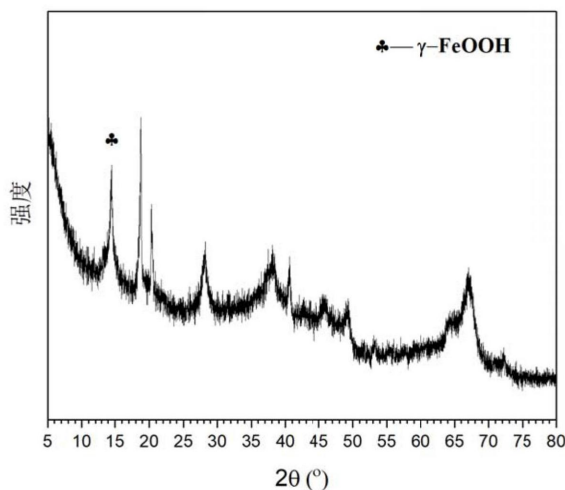
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

臭氧催化氧化催化剂及其制备方法和废水处理
处理方法

(57) 摘要

本发明涉及废水处理领域,公开了一种臭氧催化氧化催化剂及其制备方法以及采用该臭氧催化氧化催化剂的废水处理方法。所述催化剂包括载体和负载在所述载体上的活性组分,其中,所述载体为氧化铝小球、分子筛小球、硅铝小球和活性炭小球中的一种或多种,所述活性组分含有羟基氧化铁。本发明提供的臭氧催化氧化催化剂在有机废水处理中具有优异的催化性能。



1. 一种臭氧催化氧化催化剂,所述催化剂包括载体和负载在所述载体上的活性组分,其特征在于,所述载体为氧化铝小球、分子筛小球、硅铝小球和活性炭小球中的一种或多种,所述活性组分含有羟基氧化铁。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其中,所述羟基氧化铁为 α -羟基氧化铁和/或 γ -羟基氧化铁,

优选地,所述羟基氧化铁为 γ -羟基氧化铁;

优选地,以铁元素计的所述羟基氧化铁的含量为所述臭氧催化氧化催化剂总重量的0.5-15重量%;

更优选地,以铁元素计的所述羟基氧化铁含量为所述臭氧催化氧化催化剂总重量的1-5重量%。

3. 根据权利要求1或2所述的催化剂,其中,所述载体为氧化铝小球,

优选地,所述载体为 γ -氧化铝小球;

优选地,所述氧化铝小球的直径为1-10mm;

更优选地,所述氧化铝小球的直径为3-5mm。

4. 一种臭氧催化氧化催化剂的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

1) 将载体与第一溶液进行第一接触;

2) 将步骤1)得到的进行第一接触后的载体进行第一干燥处理;

3) 将步骤2)得到的第一干燥后的载体与第二溶液进行第二接触;

4) 将步骤3)得到的进行第二接触后的载体进行第二干燥处理,

其中,所述第一溶液为铁盐溶液,所述第二溶液为NaOH溶液或 H_2O_2 溶液,所述载体为氧化铝小球、分子筛小球、硅铝小球和活性炭小球中的一种或多种。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其中,步骤1)中,在分散剂的存在下进行第一接触,

优选地,所述分散剂为柠檬酸、羧甲基纤维素钠、焦磷酸钠、和聚丙烯酸钠中的一种或多种;

优选地,相对于1g的所述载体,所述分散剂的用量为0.01-0.5g,更优选为0.01-0.1g;

所述第一溶液中所述铁盐的浓度为0.1-5mol/L;

优选地,步骤1)中,所述第一溶液中所述铁盐的浓度为1-2mol/L;

优选地,所述铁盐选自硝酸铁、硫酸铁和氯化铁中的一种或多种;

优选地,所述载体为氧化铝小球,更优选为 γ -氧化铝小球;

优选地,所述氧化铝小球的直径为1-10mm,更优选为3-5mm;

优选地,相对于1g的所述载体,所述第一溶液的用量为1-5mL,更优选为2-3mL;

优选地,所述第一接触的条件包括:接触温度为10-45 $^{\circ}C$,接触时间为0.5-5h;

更优选地,所述第一接触的条件包括:接触温度为15-30 $^{\circ}C$,接触时间为1-3h。

6. 根据权利要求4或5所述的制备方法,其中,步骤3)中,相对于1g所述第一干燥后的载体,所述第二溶液的用量为1-10mL,优选为2-5mL;

优选地,所述第二溶液为NaOH溶液,所述NaOH溶液中NaOH的浓度为0.05-5mol/L,更优选为1-2mol/L;

优选地,所述第二溶液为 H_2O_2 溶液,所述 H_2O_2 溶液中 H_2O_2 的浓度为0.05-5mol/L;更优选为1-2mol/L;

优选地,所述第二接触的条件包括:接触温度为0-50℃,接触时间为0.5-5h;

更优选地,所述第二接触的条件包括:接触温度为10-30℃,接触时间为1-3h。

7. 根据权利要求4-6中任意一项所述的制备方法,其中,步骤2)中,所述第一干燥处理的条件包括:干燥温度为45-200℃,干燥时间为0.5-24h;

优选地,所述第一干燥处理的条件包括:干燥温度为80-120℃,干燥时间为2-6h;

优选地,步骤4)中,所述第二干燥处理的条件包括:干燥温度为50-250℃,干燥时间为0.5-24h;

更优选地,所述第二干燥处理的条件包括:干燥温度为150-180℃,干燥时间为2-8h。

8. 权利要求4-7中任意一项所述的制备方法制备得到的臭氧催化氧化催化剂。

9. 一种有机废水的处理方法,其特征在于,在臭氧存在下,将权利要求1-3中任意一项所述的臭氧催化氧化催化剂和/或权利要求8所述的臭氧催化氧化催化剂与有机废水进行接触。

10. 根据权利要求9所述的废水处理方法,其中,所述废水的pH为4-9,

优选地,相对于所述有机废水中1mg的COD,所述臭氧催化氧化催化剂用量为0.01-50g,更优选为0.01-2g,进一步优选为0.01-0.05g;

优选地,相对于所述有机废水中1mg的COD,所述臭氧的用量为0.01-2mg,更优选为0.01-1mg;

优选地,所述接触的条件包括:接触温度为5-50℃,接触时间为1-300min;

更优选地,所述接触的条件包括:接触温度为10-35℃,接触时间为30-180min。

臭氧催化氧化催化剂及其制备方法和废水处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理领域,具体涉及一种臭氧催化氧化催化剂及其制备方法以及采用该臭氧催化氧化催化剂的废水处理方法。

背景技术

[0002] 能源作为当今工业化不可或缺的必需品,保障着社会的持续发展。随着能源需求和消耗的大量增加,伴随而来的是过度的水体污染,这对对生态环境和人类健康造成了严重的危害。

[0003] 近年来,随着现代化工业的迅猛发展,污水中的污染物种类不断增加,难降解物质数量骤增。采用传统的废水处理工艺已经无法彻底去除水体中难降解有机污染物,并且传统的处理方式成本较高。因此,开发低成本、对环境无害、氧化处理能力强、适用于大规模废水处理的新型污水处理工艺已经迫在眉睫。目前高级氧化技术结合了各种类型的氧化剂,能有效地降解掉难降解且化学物质复杂的污染物,因此高级氧化技术作为一种极具前景的工艺得到了广泛的研究与应用。

[0004] 臭氧多相催化氧化技术作为高级氧化技术的一种,目前被认为是一种处理难降解有机污染物的优选技术,被广泛应用于污水处理领域。

[0005] 臭氧多相催化氧化技术通常利用一些典型的过渡金属氧化物负载于载体上,完成催化氧化过程。催化剂的存在能够促进臭氧产生羟基自由基,使得有机物分解速率加快。但是现有的臭氧催化剂往往选用干燥和焙烧两道工序,导致催化剂的成本较高,且催化性能不足,限制了其大规模的普及和应用,导致催化剂本身的成本占臭氧催化氧化处理污水的成本中的很大部分。

[0006] 因此,如何降低臭氧催化氧化催化剂成本的同时提高其催化性能是本领域亟需解决的问题。

发明内容

[0007] 本发明的目的是为了克服现有技术存在的臭氧催化氧化催化剂制备成本高、催化性能不良的问题,提供一种臭氧催化氧化催化剂及其制备方法,采用该方法制备臭氧催化氧化催化剂时无需经过高温焙烧工艺,大大降低了制备成本,且制备得到的臭氧催化氧化催化剂在有机废水处理中具有优异的催化性能。

[0008] 为了实现上述目的,本发明一方面提供一种臭氧催化氧化催化剂。所述催化剂包括载体和负载在所述载体上的活性组分,其中,所述载体为氧化铝小球、分子筛小球、硅铝小球和活性炭小球中的一种或多种,所述活性组分含有羟基氧化铁。

[0009] 优选地,所述羟基氧化铁为 α -羟基氧化铁和/或 γ -羟基氧化铁。

[0010] 更优选地,所述羟基氧化铁为 γ -羟基氧化铁。

[0011] 优选地,以铁元素计的所述羟基氧化铁的含量为所述臭氧催化氧化催化剂总重量的0.5-15重量%。

[0012] 更优选地,以铁元素计的所述羟基氧化铁含量为所述臭氧催化氧化催化剂总重量的1-5重量%。

[0013] 优选地,所述载体为氧化铝小球。

[0014] 更优选地,所述载体为 γ -氧化铝小球。

[0015] 优选地,所述氧化铝小球的直径为1-10mm。

[0016] 更优选地,所述氧化铝小球的直径为3-5mm。

[0017] 本发明第二方面提供一种臭氧催化氧化催化剂的制备方法,其中,该方法包括以下步骤:

[0018] 1) 将载体与第一溶液进行第一接触;

[0019] 2) 将步骤1)得到的进行第一接触后的载体进行第一干燥处理;

[0020] 3) 将步骤2)得到的第一干燥后的载体与第二溶液进行第二接触;

[0021] 4) 将步骤3)得到的进行第二接触后的载体进行第二干燥处理,

[0022] 其中,所述第一溶液为铁盐溶液,所述第二溶液为NaOH溶液或 H_2O_2 溶液,所述载体为氧化铝小球、分子筛小球、硅铝小球和活性炭小球中的一种或多种。

[0023] 优选地,步骤1)中,在分散剂的存在下进行第一接触。

[0024] 更优选地,所述分散剂为柠檬酸、羧甲基纤维素钠、焦磷酸钠、和聚丙烯酸钠中的一种或多种。

[0025] 优选地,相对于1g的所述载体,所述分散剂的用量为0.01-0.5g,更优选为0.01-0.1g。

[0026] 所述第一溶液中所述铁盐的浓度为0.1-5mol/L。

[0027] 优选地,步骤1)中,所述第一溶液中所述铁盐的浓度为1-2mol/L。

[0028] 优选地,所述铁盐选自硝酸铁、硫酸铁和氯化铁中的一种或多种。

[0029] 优选地,所述载体为氧化铝小球,更优选为 γ -氧化铝小球。

[0030] 优选地,所述氧化铝小球的直径为1-10mm,更优选为3-5mm。

[0031] 优选地,相对于1g的所述载体,所述第一溶液的用量为1-5mL,更优选为2-3mL。

[0032] 优选地,所述第一接触的条件包括:接触温度为10-45 $^{\circ}C$,接触时间为0.5-5h。

[0033] 更优选地,所述第一接触的条件包括:接触温度为15-30 $^{\circ}C$,接触时间为1-3h。

[0034] 优选地,步骤3)中,相对于1g所述第一干燥后的载体,所述第二溶液的用量为1-10mL,更优选为2-5mL。

[0035] 优选地,所述第二溶液为NaOH溶液,所述NaOH溶液中NaOH的浓度为0.05-5mol/L,更优选为1-2mol/L。

[0036] 优选地,所述第二溶液为 H_2O_2 溶液,所述 H_2O_2 溶液中 H_2O_2 的浓度为0.05-5mol/L;更优选为1-2mol/L。

[0037] 优选地,所述第二接触的条件包括:接触温度为0-50 $^{\circ}C$,接触时间为0.5-5h。

[0038] 更优选地,所述第二接触的条件包括:接触温度为10-30 $^{\circ}C$,接触时间为1-3h。

[0039] 优选地,步骤2)中,所述第一干燥处理的条件包括:干燥温度为45-200 $^{\circ}C$,干燥时间为0.5-24h。

[0040] 优选地,所述第一干燥处理的条件包括:干燥温度为80-120 $^{\circ}C$,干燥时间为2-6h。

[0041] 优选地,步骤4)中,所述第二干燥处理的条件包括:干燥温度为50-250 $^{\circ}C$,干燥时

间为0.5-24h。

[0042] 更优选地,所述第二干燥处理的条件包括:干燥温度为150-180℃,干燥时间为2-8h。

[0043] 本发明第三方面提供一种本发明第二方面所述的制备方法制备得到的臭氧催化氧化催化剂。

[0044] 本发明第四方面要求保护一种有机废水的处理方法,其中,在臭氧存在下,将本发明第一方面所述的臭氧催化氧化催化剂和/或本发明第三方面所述的臭氧催化氧化催化剂与有机废水进行接触。

[0045] 优选地,所述废水的pH为4-9。

[0046] 优选地,相对于所述有机废水中1mg的COD,所述臭氧催化氧化催化剂用量为0.01-50g,更优选为0.01-2g,进一步优选为0.01-0.05g。

[0047] 优选地,相对于所述有机废水中1mg的COD,所述臭氧的用量为0.01-2mg,更优选为0.01-1mg。

[0048] 优选地,所述接触的条件包括:接触温度为5-50℃,接触时间为1-300min。

[0049] 更优选地,所述接触的条件包括:接触温度为10-35℃,接触时间为30-180min。

[0050] 通过上述技术方案,制备得到的臭氧催化氧化催化剂具有优异的催化性能,对有机废水处理效果良好。

[0051] 另外,本发明提供的臭氧催化氧化催化剂的制备方法简便,无需高温焙烧工艺,大大降低了制备成本,十分适用于大规模的工业生产。

具体实施方式

[0052] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0053] 本发明第一方面提供一种臭氧催化氧化催化剂,所述催化剂包括载体和负载在所述载体上的活性组分,其特征在于,所述载体为氧化铝小球、分子筛小球、硅铝小球和活性炭小球中的一种或多种,所述活性组分含有羟基氧化铁。

[0054] 本发明的发明人发现,通过将含有羟基氧化铁的活性组分与本发明的载体小球结合,可以保证臭氧催化氧化催化剂具有优异的催化活性,从而保证其对有机废水的处理效果。

[0055] 本发明中,所述羟基氧化铁可以为 α -羟基氧化铁和/或 γ -羟基氧化铁。为了提高所述臭氧催化氧化催化剂的催化性能,优选地,所述羟基氧化铁为 γ -羟基氧化铁。

[0056] 本发明中,为了保证所述臭氧催化氧化催化剂的催化性能,优选地,以铁元素计的所述羟基氧化铁的含量为所述臭氧催化氧化催化剂总重量的0.5-15重量%。更优选地,以铁元素计的所述羟基氧化铁含量为所述臭氧催化氧化催化剂总重量的1-5重量%。

[0057] 本发明中,所述载体优选为氧化铝小球,其中,更优选地,所述载体为 γ -氧化铝小球。当所述载体为 γ -氧化铝小球时,与所述羟基氧化铁相互协同,可以进一步增强所述催化剂的催化性能。

[0058] 根据本发明,优选地,所述氧化铝小球中的氧化铝含量为90重量%以上。

[0059] 所述氧化铝小球的尺寸可以为本领域的常规大小,本发明中,优选地,所述氧化铝小球的直径为1-10mm,更优选为3-5mm,这样可以进一步发挥制备得到的臭氧催化氧化催化剂的性能,提高对含有机物污水的处理效果。

[0060] 本发明第二方面提供一种臭氧催化氧化催化剂的制备方法,其中,该方法包括一下步骤:

[0061] 1) 将载体与第一溶液进行第一接触;

[0062] 2) 将步骤1)得到的进行第一接触后的载体进行第一干燥处理;

[0063] 3) 将步骤2)得到的第一干燥后的载体与第二溶液进行第二接触;

[0064] 4) 将步骤3)得到的进行第二接触后的载体进行第二干燥处理,

[0065] 其中,所述第一溶液为铁盐溶液,所述第二溶液为NaOH溶液或H₂O₂溶液,所述载体为氧化铝小球、分子筛小球、硅铝小球和活性炭小球中的一种或多种。在本发明中,所述NaOH溶液和H₂O₂溶液为水溶液。

[0066] 根据本发明,优选地,在分散剂存在下将载体和铁盐溶液进行第一接触,分散剂的存在可以使得作为活性金属的铁在所述载体表面的分散更加均匀,防止其进入载体内部,从而保证制备得到的催化剂的催化性能。

[0067] 本发明中,所述分散剂可以选自柠檬酸、羧甲基纤维素钠、焦磷酸钠、和聚丙烯酸钠中的一种或多种。优选地,所述分散剂为柠檬酸和/或羧甲基纤维素钠。当选择上述两种物质作为分散剂时,能保证活性金属更好地在载体表面进行分布。

[0068] 根据本发明,所述分散剂的用量可以根据载体的量来决定。优选地,相对于1g的所述载体,所述分散剂的用量为0.01-0.5g,更优选为0.01-0.1g。

[0069] 本发明中,在分散剂存在下将载体与第一溶液进行第一接触时,优选地,首先将所述分散剂溶解在所述第一溶液中,然后将所述载体与所述第一溶液进行第一接触,由此可以保证活性组分在载体表面的均匀分布,并且能够通过后续的制备过程使得活性组分主要以羟基氧化铁的形式存在。

[0070] 根据本发明,所述载体优选为氧化铝小球,其中,更优选地,所述载体为 γ -氧化铝小球。当所述载体为 γ -氧化铝小球时,与所述羟基氧化铁相互协同,可以进一步增强所述催化剂的催化性能。

[0071] 根据本发明,优选地,所述氧化铝小球中的氧化铝含量为90重量%以上。

[0072] 本发明中,所述氧化铝小球的尺寸可以为本领域的常规大小,优选地,所述氧化铝小球的直径为1-10mm,更优选为3-5mm,这样可以进一步发挥制备得到的臭氧催化氧化催化剂的性能,提高对有机污水的处理效果。

[0073] 本发明中,所述第一溶液为铁盐溶液,优选地,所述铁盐选自硝酸铁、硫酸铁和氯化铁中的一种或多种。

[0074] 优选地,所述第一溶液中所述铁盐的浓度为0.1-5mol/L,更优选为0.5-2mol/L,进一步优选为1-2mol/L。

[0075] 另外,本发明中,相对于1g的所述载体,所述第一溶液的用量可以为1-5mL,更优选为2-3mL,由此可以保证所述活性金属铁组分在所述载体上的均匀分布,从而提高制备得到的臭氧催化氧化催化剂的催化性能。

[0076] 根据本发明,在分散剂存在下将所述载体与所述第一溶液进行第一接触的条件包括:接触温度为10-45℃,接触时间为0.5-5h;优选地,所述第一接触的条件包括:接触温度为15-30℃,接触时间为1-3h。通过在上述条件下进行第一接触,可以保证提高负载效率的同时进一步提高金属组分在所述载体上的分散效果,进而提高制备得到的催化剂的有机污水处理效果。

[0077] 根据本发明,对第一接触后的载体进行第一干燥处理,从而保证将铁物种初步负载到载体上。

[0078] 对于所述第一干燥处理的条件没有特别的限定,可以为本领域的常规选择。优选地,所述第一干燥处理的条件包括:干燥温度为45-200℃,干燥时间为0.5-24h;更优选地,所述第一干燥处理的条件包括:干燥温度为80-120℃,干燥时间为2-6h。由此可以保证第一干燥的效果。

[0079] 根据本发明,将第一干燥后的载体与所述第二溶液进行第二接触。所述第二溶液为NaOH溶液或H₂O₂溶液,通过将干燥后的负载有活性金属组分铁的载体与NaOH溶液或H₂O₂溶液进行第二接触,可以保证铁物种转变成羟基氧化铁,从而进一步保证制备得到臭氧催化氧化催化剂的催化能力。

[0080] 本发明中,所述第二溶液为NaOH溶液时,所述NaOH溶液中NaOH的浓度可以在较宽范围内变化,例如,所述NaOH溶液中NaOH的浓度可以为0.05-5mol/L。优选地,所述NaOH溶液中NaOH的浓度为0.1-2mol/L。优选地,所述NaOH溶液中NaOH的浓度为1-2mol/L。

[0081] 另外,所述第二溶液为H₂O₂溶液时,所述H₂O₂溶液中H₂O₂的浓度也可以在较宽范围内变化,例如,所述H₂O₂溶液中H₂O₂的浓度可以为0.05-5mol/L。优选地,所述H₂O₂溶液中H₂O₂的浓度为0.1-2mol/L,更优选地,所述H₂O₂溶液中H₂O₂的浓度为1-2mol/L。

[0082] 本发明中,相对于所述1g经过第一干燥后的载体,所述第二溶液的用量为1-10mL,优选为2-5mL。由此可以保证将负载于载体上的活性金属组分铁盐充分地羟基化,从而进一步保证制备得到臭氧催化氧化催化剂的催化能力。

[0083] 根据本发明,所述第二接触的条件可以包括:接触温度为0-50℃,接触时间为0.5-5h;优选地,所述第二接触的条件包括:接触温度为10-30℃,接触时间为1-3h。通过在上述条件下进行第二接触,更有助于后续羟基氧化铁的生成。

[0084] 本发明中,所述负载有活性金属组分铁的载体与所述第二溶液进行第二接触后,为了将铁组分转化为羟基氧化铁,需要将第二接触后的载体进行第二干燥处理。

[0085] 所述第二干燥处理的条件包括:温度为50-250℃,时间为0.5-24h;优选地,所述第二干燥处理的条件包括:温度为150-180℃,时间为2-8h。通过在上述条件下进行第二干燥处理,可以保证负载于载体上的铁组分转化为羟基氧化铁形态,从而保证制备得到的臭氧催化氧化催化剂的性能。

[0086] 由此,无需进行成本高昂的高温焙烧步骤,仅通过低温干燥即可制备得到臭氧催化氧化催化剂。

[0087] 本发明第三方面提供本发明第二方面所述方法制备得到的臭氧催化氧化催化剂。

[0088] 如上所述,该催化剂在制备过程中能够避免常规的高温焙烧步骤,仅仅通过两次低温干燥即可,大大降低了制备成本和制备工艺的复杂程度,非常适用于大规模的工业生产。

[0089] 并且,将所述臭氧催化氧化催化剂用于有机废水的催化处理时,其催化性能良好,能够大幅降低有机废水的COD值。

[0090] 本发明第四方面提供一种有机废水的处理方法,其中,该方法包括在臭氧存在下,将本发明第一方面和/或第三方面所述的臭氧催化氧化催化剂与有机废水进行接触的步骤。

[0091] 根据本发明的第四方面,所述有机废水可以为本领域常见的各种有机废水,例如,可以为石油化工领域中产生的各种石化废水,例如,含酚废水、含胺有机废水和含油有机废水等。

[0092] 本发明中,根据本发明提供的所述臭氧催化氧化催化剂的耐酸碱的性质,优选地,所述废水的pH为4-9。

[0093] 根据本发明,所述臭氧催化氧化催化剂的用量可以根据有机废水中COD的含量进行调整。当所述有机废水中COD含量较高时,可以适当提高所述臭氧氧化催化剂的用量,当所述有机废水中COD含量较低时,可以适当降低所述臭氧氧化催化剂的用量。

[0094] 具体地,相对于所述有机废水中1mg的COD,所述臭氧催化氧化催化剂用量可以为0.01-50g,为了进一步提高对有机废水的处理效果。优选地,相对于所述有机废水中1mg的COD,所述臭氧催化氧化催化剂用量为0.01-2g。更优选地,相对于所述有机废水中1mg的COD,所述臭氧催化氧化催化剂用量为0.01-1g。进一步优选地,相对于所述有机废水中1mg的COD,所述臭氧催化氧化催化剂用量为0.01-0.05g。

[0095] 另一方面,所述臭氧的用量也可以根据所述有机废水中的COD含量进行调整,当所述有机废水中的COD含量较高时,需要适当提高臭氧用量以保证对有机废水的出来效果,反之,则可以适当降低臭氧的用量。

[0096] 具体的,相对于所述有机废水中1mg的COD,所述臭氧的用量可以为0.01-2mg。为了进一步保证对有机废水的出来效果。优选地,对于所述有机废水中1mg的COD,所述臭氧的用量为0.01-1mg。更优选地,对于所述有机废水中1mg的COD,所述臭氧的用量为0.01-0.05mg。

[0097] 根据本发明,在臭氧存在下,使用本发明提供的臭氧氧化催化剂与有机废水进行接触时,所述接触的条件没有特别的限制,例如,所述接触的温度可以为5-50℃,接触的时间可以为1-300min。为了进一步提高对有机废水的处理效果,优选地,所述接触的条件包括:接触温度为10-35℃,接触时间为30-180min。

[0098] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0099] 以下实施例中,如无特别说明,采用的原料均为常规市售品。

[0100] 以下实施例中,采用的载体为 γ -氧化铝小球,其中的氧化铝含量为92重量%。

[0101] 实施例1

[0102] 1) 将0.1g柠檬酸加入200mL浓度为2mol/L的氯化铁水溶液中,充分混合后向其中加入100g直径为3mm的载体小球,在10℃下浸渍1h;

[0103] 2) 将步骤1)得到的载体小球在120℃下干燥4h;

[0104] 3) 将步骤2)干燥后的载体小球放入500mL的浓度为2mol/L的 H_2O_2 溶液中,在10℃下浸渍1h;

[0105] 4) 将步骤3)得到的载体小球在150℃下干燥8h。

[0106] 制备得到臭氧催化氧化催化剂S1。

- [0107] 测定S1的X射线衍射谱图(XRD图),如图1所示,可以确定其中含有 γ -羟基氧化铁。
- [0108] 实施例2
- [0109] 1) 将5g羧甲基纤维素钠加入250mL浓度为1.5mol/L的硫酸铁水溶液中,充分混合后向其中加入100g直径为4mm的载体小球,在20℃下浸渍2h;
- [0110] 2) 将步骤1)得到的载体小球在100℃下干燥2h;
- [0111] 3) 将步骤2)干燥后的载体小球放入300mL的浓度为1mol/L的 H_2O_2 溶液中,在20℃下浸渍2h;
- [0112] 4) 将步骤3)得到的载体小球在160℃下干燥4h。
- [0113] 制备得到臭氧催化氧化催化剂S2。
- [0114] 通过测定S2的X射线衍射谱图,可以确定其中含有 γ -羟基氧化铁。
- [0115] 实施例3
- [0116] 1) 将10g柠檬酸钠加入300mL浓度为1mol/L的硝酸铁水溶液中,充分混合后向其中加入100g直径为5mm的载体小球,在30℃下浸渍3h;
- [0117] 2) 将步骤1)得到的载体小球在80℃下干燥6h;
- [0118] 3) 将步骤2)干燥后的载体小球放入200mL的浓度为1mol/L的NaOH溶液中,在30℃下浸渍3h;
- [0119] 4) 将步骤3)得到的载体小球在180℃下干燥2h。
- [0120] 制备得到臭氧催化氧化催化剂S3。
- [0121] 测定S3的X射线衍射谱图,如图2所示,可以确定其中的羟基氧化铁为 γ -羟基氧化铁。
- [0122] 实施例4
- [0123] 按照实施例1的方法进行,不同的是,
- [0124] 步骤1)中,氯化铁溶液的浓度为0.5mol/L;
- [0125] 步骤3)中, H_2O_2 溶液的浓度为0.1mol/L。
- [0126] 制备得到臭氧催化氧化催化剂S4。
- [0127] 通过测定S4的X射线衍射谱图,可以确定其中含有 γ -羟基氧化铁。
- [0128] 实施例5
- [0129] 按照实施例1的方法进行,不同的是,
- [0130] 载体小球的直径为1mm。
- [0131] 制备得到臭氧催化氧化催化剂S5。
- [0132] 通过测定S5的X射线衍射谱图,可以确定其中含有 γ -羟基氧化铁。
- [0133] 实施例6
- [0134] 按照实施例1的方法进行,不同的是,
- [0135] 步骤4)中,将步骤3)得到的载体小球在120℃下干燥8h。
- [0136] 制备得到臭氧催化氧化催化剂S6。
- [0137] 通过测定S6的X射线衍射谱图,可以确定其中含有 γ -羟基氧化铁。
- [0138] 实施例7
- [0139] 按照实施例1的方法进行,不同的是,
- [0140] 步骤1)中,不使用分散剂柠檬酸。

- [0141] 制备得到臭氧催化氧化催化剂S7。
- [0142] 通过测定S7的X射线衍射谱图,可以确定其中含有 γ -羟基氧化铁。
- [0143] 对比例1
- [0144] 按照实施例1的方法进行,不同的是,
- [0145] 不进行步骤4)的第二干燥。
- [0146] 制备得到臭氧催化氧化催化剂D1。
- [0147] 测定D1的X射线衍射谱图,如图3所示,未发现其中含有 γ -羟基氧化铁。
- [0148] 测试例
- [0149] 采用上述实施例和对比例的臭氧催化氧化催化剂(S1-S7以及D1)处理石化有机胺废水,其中的COD含量为2800mg/L。
- [0150] 相对于所述有机废水中1mg的COD,臭氧催化氧化催化剂的投入量为0.04g,臭氧的添加量为0.04mg,在25℃下反应处理180min。
- [0151] 从处理开始起算,每半小时测试一次有机废水中的COD含量,按照下式计算COD去除率:
- [0152] $\text{COD去除率} = (\text{处理前COD含量} - \text{测试时COD含量}) / \text{处理前COD含量} \times 100\%$ 。
- [0153] 测试结果如表1所示。
- [0154] 表1

编号	COD 去除率 (%)					
	第 0.5h	第 1h	第 1.5h	第 2h	第 2.5h	第 3h
S1	7.6%	35.4%	59.3%	89.6%	99.6%	99.7%
S2	7.1%	29.6%	50.7%	86.8%	98.6%	99.6%
S3	5.1%	27.9%	45.5%	83.6%	96.6%	97.8%
S4	4.5%	23.7%	44.5%	80.6%	92.1%	94.7%
S5	4.1%	22.5%	43.3%	76.5%	90.5%	92.1%
S6	4.0%	21.6%	42.6%	75.1%	89.2%	90.4%
S7	3.8%	18.9%	38.6%	73.4%	88.5%	90.1%
D1	3.2%	14.7%	27.4%	60.6%	75.9%	80.2%

[0155] 通过表1的结果可以看出,采用本发明制备方法制备得到的臭氧催化氧化催化剂进行有机废水处理时,具有优异的处理效果,可以在短时间内大幅降低有机废水中的COD含量。

[0157] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

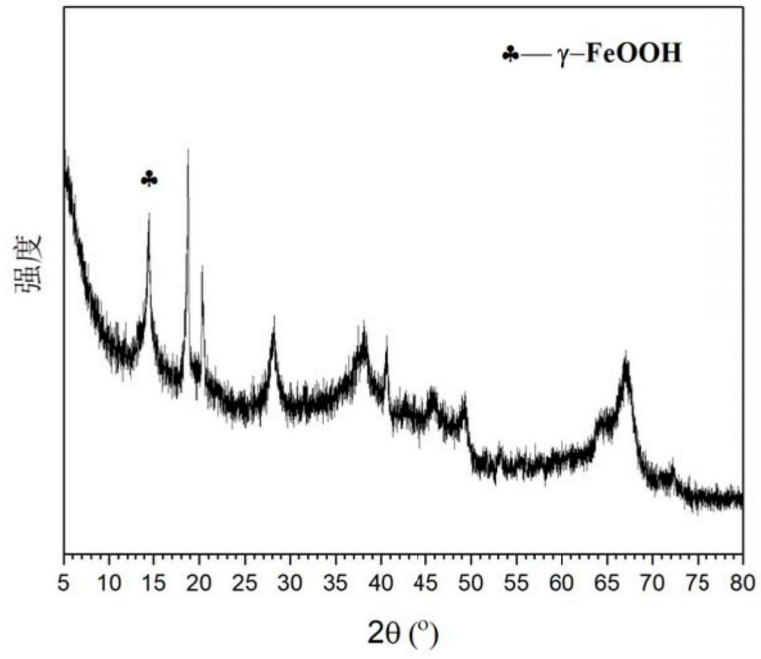


图1

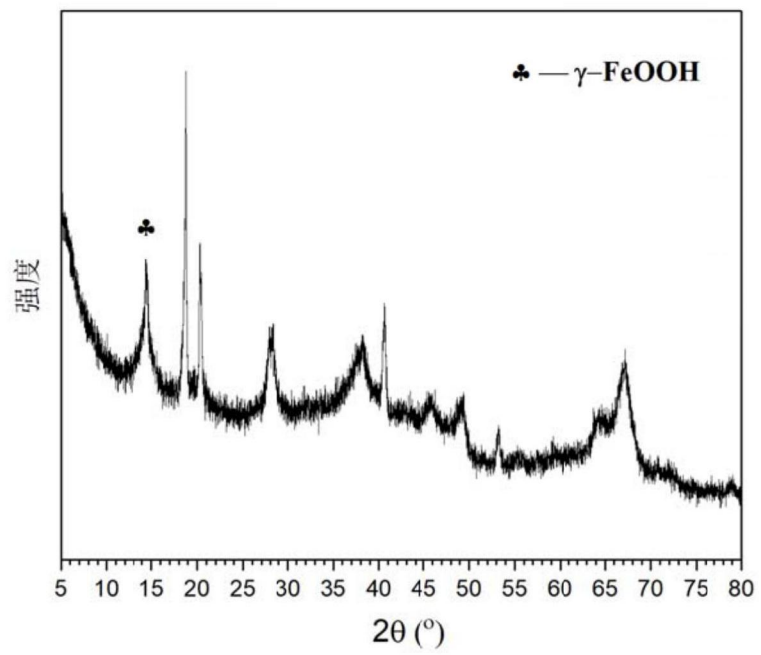


图2

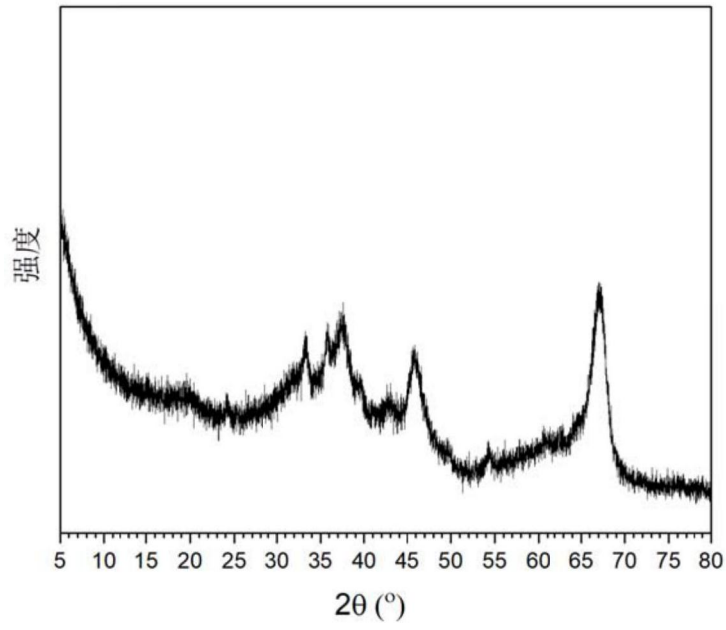


图3