



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114011426 B

(45) 授权公告日 2023.05.09

(21) 申请号 202111526917.1

C02F 1/78 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.14

C02F 101/10 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C02F 101/20 (2006.01)

申请公布号 CN 114011426 A

C02F 101/30 (2006.01)

C02F 101/34 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.02.08

审查员 王玉丽

(73) 专利权人 南京大学

地址 210023 江苏省南京市栖霞区仙林大道163号

(72) 发明人 单超 潘丙才 封睿 张炜铭

(51) Int.Cl.

B01J 23/83 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

B01J 35/08 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

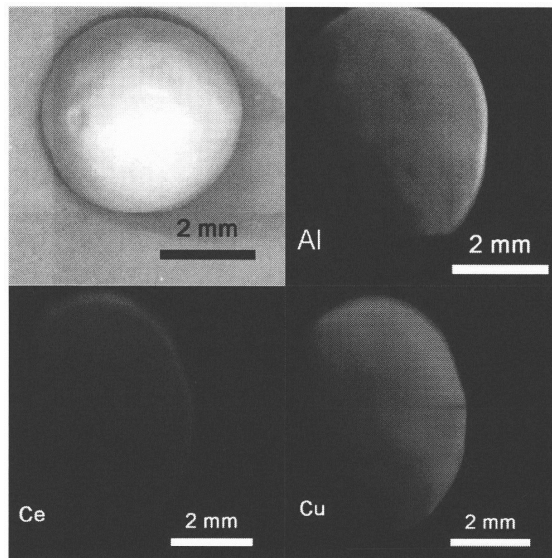
权利要求书2页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

一种废水处理臭氧氧化催化剂及其应用方法

(57) 摘要

本发明涉及一种废水处理臭氧氧化催化剂及其应用方法,属于水处理技术领域。本发明提供的催化剂兼具高效稳定的催化活性、优良的流体力学特性、丰富的孔结构、较高的机械强度,具有适宜的变价活性、吸附活性、催化臭氧分解活性和催化臭氧氧化降解活性,适用于鼓泡塔等反应器,可规模量产,处理实际废水有机污染物降解效率相比单独臭氧氧化或陶粒基催化剂大幅提升,还可用于强化络合态重金属臭氧氧化破络释放游离重金属,也可提高臭氧氧化将有机磷、次磷酸盐、亚磷酸盐等转化为正磷酸盐的效率,运行效果稳定,适合用于工业废水以及工业园区废水深度处理。



1. 一种废水处理臭氧氧化催化剂,其特征在于:所述的催化剂同时具有如下特征:

(1) 所述的催化剂含有铝元素、铜元素、铈元素和氧元素,铝元素的质量分数为35%~53%,铜元素的质量分数为0.5%~5%,铈元素的质量分数为0.2%~2%,氧元素的质量分数为35%~65%;

(2) 所述的催化剂由含有铝、铜、铈的复合金属氧化物组成,所有组分中除氧化铝包括 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶型外,其他组分均为无定形,所述的催化剂X射线衍射谱中除 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 外不含有其他晶态物质衍射峰;

(3) 所述的催化剂形貌为介孔毫米球,粒径为3~5mm,抗压强度 $>100\text{N/颗}$ ,振实密度为 $0.70\sim 0.80\text{g/cm}^3$ ,磨损率 $<1.5\%$ ,比表面积 $>180\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容 $>0.40\text{cm}^3/\text{g}$ ;

(4) 所述的催化剂含有的铈元素的价态为三价和四价,其中三价铈元素占铈元素总比例的20%~50%;

(5) 所述的催化剂含有的铈元素对于草酸是变价活性的,所述的铈元素对于草酸是变价活性的是指,催化剂与草酸溶液A接触后,所含三价铈元素占铈元素总比例相比未接触草酸溶液之前提高5~30%,所述的草酸溶液A为草酸的水溶液,其草酸浓度为 $0.01\sim 1\text{mol/L}$ ;

(6) 所述的催化剂含有的铈元素对于臭氧是变价活性的,所述的铈元素对于臭氧是变价活性的是指,催化剂与臭氧溶液B后,所含四价铈元素占铈元素总比例相比未接触臭氧溶液之前提高5~20%,所述的臭氧溶液B为臭氧的水溶液,其臭氧浓度为 $0.02\sim 0.25\text{mol/L}$ ;

(7) 所述的催化剂对于草酸是吸附活性的,所述的催化剂对于草酸是吸附活性的是指,催化剂以 $50\text{g/L}$ 的固液比与草酸溶液C接触60min后,草酸的吸附去除率为20%~40%,所述的草酸溶液C为草酸的水溶液,其草酸浓度为 $0.5\sim 1.5\text{mol/L}$ ,pH为2.5~3.5;

(8) 所述的催化剂对于臭氧是催化分解活性的,所述的催化剂对于臭氧是催化分解活性的是指,催化剂以 $50\text{g/L}$ 的固液比与臭氧溶液D接触,使得臭氧分解的准一级速率常数相比无催化剂的相同条件下提高2~8倍,所述的臭氧溶液D为臭氧的水溶液,其臭氧浓度为 $0.1\sim 0.25\text{mol/L}$ ,pH为2.0~3.5,离子强度为 $0.01\sim 0.1\text{mol/L}$ ,总有机碳 $<0.5\text{mg/L}$ ;

(9) 所述的催化剂对于草酸是催化臭氧氧化降解活性的,所述的催化剂对于草酸是催化臭氧氧化降解活性的是指,催化剂以 $50\sim 500\text{g/L}$ 的固液比与草酸溶液E接触并向固液混合物中以每升液体 $0.3\sim 1.5\text{mol O}_3/\text{min}$ 的投量通入含有臭氧的气体F持续60min后草酸的去除率差减无催化剂的相同条件下的草酸去除率提高 $>50$ 个百分点,所述的草酸溶液E为草酸的水溶液,草酸浓度为 $0.5\sim 1.5\text{mol/L}$ ,所述的含有臭氧的气体F为臭氧与氧气的混合气体。

2. 一种如权利要求1所述的废水处理臭氧氧化催化剂的应用,其特征在于:将催化剂放入固定床或流化床反应器中,将废水连续或批量通入上述反应器;将含有臭氧的气体连续或间歇通入废水中,在催化剂的催化作用下,强化产生大量羟基自由基使污染物降解或转化,将废水连续或间歇排出反应器,所述复合金属氧化物介孔毫米球臭氧氧化催化剂依靠重力作用或网孔筛分装置与废水分离而留在反应器内,完成对废水的处理。

3. 根据权利要求2所述的废水处理臭氧氧化催化剂的应用,其特征在于:用于含有有机污染物的废水处理,使得废水化学需氧量和总有机碳得到削减。

4. 根据权利要求2所述的废水处理臭氧氧化催化剂的应用,其特征在于:用于含有重金属络合物的废水处理,使得其中的重金属从络合态转化为游离态。

5. 根据权利要求2所述的废水处理臭氧氧化催化剂的应用,其特征在于:用于含有有机磷、次磷酸盐、亚磷酸盐当中至少一种的废水处理,使得其中的有机磷或次磷酸盐或亚磷酸盐形态的磷转化为正磷酸盐。

## 一种废水处理臭氧氧化催化剂及其应用方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及水处理技术领域,具体而言,是一种废水处理臭氧氧化催化剂及其应用方法。

### 背景技术

[0002] 臭氧作为一种新型的绿色清洁氧化剂,已在废水处理领域广泛应用,但单独臭氧氧化仅能去除部分有机物,对于有机物的深度矿化降解效率低,实际应用效果不佳。臭氧在催化剂的催化作用下分解为氧化性更强的活性氧物种,可以大幅提升臭氧氧化的效率,减少臭氧投量从而节约成本,可提高各种污染物的去除效率。

[0003] 臭氧催化氧化使用的催化剂的活性组分一般为过渡金属元素,类型主要有过渡金属氧化物、负载在载体上的过渡金属及其氧化物,根据所用催化剂的相态,将臭氧催化剂分为均相催化臭氧化和非均相催化氧化。前者主要是金属离子,后者主要是固体催化剂。前者因金属离子溶解于水中难以分离,易造成二次污染。与均相催化剂相比,非均相催化剂以固态形式存在,具有适当粒径的催化剂与水分离较为容易,工艺流程简单,既避免了催化剂的流失,也降低了后续处理的成本。

[0004] 研究论文中报道的臭氧催化剂大多为粉体催化剂,粉体催化剂由于颗粒细小而导致在操作过程中需要低效耗时的分离操作,限制了其规模化应用。与之相比,宏观尺寸在毫米级的球形催化剂不仅易于分离回收,其规则外形还能够满足工业应用中所需的水力学性能;其中介孔材料(孔径2-50nm)还具备较大的比表面积以及适合污染物或活性物种孔内扩散的动力学特性。

[0005] 金属氧化物介孔毫米球臭氧催化剂操作简便,可实现规模生产,可以利用较大的比表面积提升活性组分的分散性进而提高催化活性,可适用于鼓泡塔、固定床、流化床等多种废水处理反应器形式,应用前景广阔。

### 发明内容

[0006] 1、要解决的问题

[0007] 针对现有废水处理中臭氧氧化催化剂的流体力学性能差、催化效率低、稳定性差的问题,本发明提供一种高效的铈基多金属氧化物介孔毫米球臭氧氧化催化剂及其应用方法。本发明的催化剂同时具有高效稳定的催化活性、优良的流体力学特性、丰富的孔结构、较低的制备成本、较高的机械强度等优点;本发明的臭氧氧化催化剂可适用于运行成本低廉的鼓泡塔、固定床或流化床反应器,已实现吨级量产,处理实际废水不仅有有机污染物降解效率相比单独臭氧氧化大幅提升,还可用于强化络合态重金属氧化破络释放游离重金属,也可提高臭氧氧化将有机磷、次磷酸盐、亚磷酸盐等非活性磷转化为活性磷即正磷酸盐的效率,运行效果稳定。

[0008] 2、技术方案

[0009] 为解决上述问题,本发明提供如下的技术方案:

[0010] 一种废水处理臭氧氧化催化剂,所述的催化剂具有如下特征:

[0011] (1)所述的催化剂含有铝元素、铜元素、铈元素和氧元素,铝元素的质量分数为35%~53%,铜元素的质量分数为0.5%~5%,铈元素的质量分数为0.2%~2%,氧元素的质量分数为35%~65%;

[0012] (2)所述的催化剂由含有铝、铜、铈的复合金属氧化物组成,所有组分中除氧化铝包括 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶型外,其他组分均为无定形,所述的催化剂X射线衍射谱中除 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 外不含有其他晶态物质衍射峰;

[0013] (3)所述的催化剂形貌为介孔毫米球,粒径为3~5mm,抗压强度 $>100\text{N/颗}$ ,振实密度为 $0.70\sim 0.80\text{g/cm}^3$ ,磨损率 $<1.5\%$ ,比表面积 $>180\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容 $>0.40\text{cm}^3/\text{g}$ ;

[0014] (4)所述的催化剂含有的铈元素的价态为三价和四价,其中三价铈元素占铈元素总比例的20%~50%;

[0015] (5)所述的催化剂含有的铈元素对于草酸是变价活性的,所述的铈元素对于草酸是变价活性的是指,催化剂与浓度为草酸溶液A接触后,所含三价铈元素占铈元素总比例相比未接触草酸溶液之前提高5~30%,所述的草酸溶液A为草酸的水溶液,其草酸浓度为 $0.01\sim 1\text{mol/L}$ ;

[0016] (6)所述的催化剂含有的铈元素对于臭氧是变价活性的,所述的铈元素对于臭氧是变价活性的是指,催化剂与臭氧溶液B后,所含四价铈元素占铈元素总比例相比未接触臭氧溶液之前提高5~20%,所述的臭氧溶液B为臭氧的水溶液,其臭氧浓度为 $0.02\sim 0.25\text{mol/L}$ ;

[0017] (7)所述的催化剂对于草酸是吸附活性的,所述的催化剂对于草酸是吸附活性的是指,催化剂以 $50\text{g/L}$ 的固液比与草酸溶液C接触60min后,草酸的吸附去除率为10%~40%,所述的草酸溶液C为草酸的水溶液,其草酸浓度为 $0.5\sim 1.5\text{mol/L}$ ;

[0018] (8)所述的催化剂对于臭氧是催化分解活性的,所述的催化剂对于臭氧是催化分解活性的是指,催化剂以 $50\text{g/L}$ 的固液比与臭氧溶液D接触,使得臭氧分解的准一级速率常数相比无催化剂的相同条件下提高2~8倍,所述的臭氧溶液D为臭氧的水溶液,其臭氧浓度为 $0.1\sim 0.25\text{mol/L}$ ,pH为2.0~3.5,离子强度为 $0.01\sim 0.1\text{mol/L}$ ,总有机碳 $<0.5\text{mg/L}$ ;

[0019] (9)所述的催化剂对于草酸是催化臭氧氧化降解活性的,所述的催化剂对于草酸是催化臭氧氧化降解活性的是指,催化剂以 $50\sim 500\text{g/L}$ 的固液比与草酸溶液E接触并向固液混合物中以每升液体 $0.5\sim 1.5\text{mol O}_3/\text{min}$ 的投量通入含有臭氧的气体F持续60min后草酸的去除率差减无催化剂的相同条件下的草酸去除率提高 $>50$ 个百分点,所述的草酸溶液E为草酸和草酸钠的水溶液,草酸和草酸钠的总摩尔浓度为 $0.3\sim 1.5\text{mol/L}$ ,在无催化剂投加且与上述其他条件相同的臭氧氧化处理情况下的草酸去除率 $<40\%$ ,所述的含有臭氧的气体F为臭氧与氧气的混合气体。

[0020] (10)所述的催化剂对于络合态镍是催化臭氧氧化破络活性的,所述的催化剂对于络合态镍是催化臭氧氧化破络活性的是指,催化剂以 $50\sim 500\text{g/L}$ 的固液比与含络合态镍的液体G接触并向固液混合物中以每升液体 $0.3\sim 1.5\text{mol O}_3/\text{min}$ 的投量通入含有臭氧的气体F持续60min后络合态镍以Ni计的浓度 $<0.1\text{mg/L}$ ,络合态镍转化为游离态镍的转化率差减无催化剂的相同条件下的转化率提高 $>30$ 个百分点,所述重金属络合态镍溶液G为含有镍的络合物的水溶液或废水,其中络合态镍以Ni计的浓度为 $0.1\sim 1.5\text{mg/L}$ ,在无催化剂投加且

与上述其他条件相同的臭氧氧化处理情况下络合态镍以Ni计的浓度 $>0.2\text{mg/L}$ ,络合态镍转化为游离态镍的转化率 $<60\%$ ,所述的络合态镍是指用阳离子交换树脂处理不能去除的镍,所述的游离态镍是指用阳离子交换树脂处理可以去除的镍,所述的含有臭氧的气体F为臭氧与氧气的混合气体。

[0021] (11)所述的催化剂对于有机磷、次磷酸盐、亚磷酸盐是催化臭氧氧化矿化活性的,所述的催化剂对于有机磷、次磷酸盐、亚磷酸盐是催化臭氧氧化矿化活性的是指,催化剂以 $50\sim 500\text{g/L}$ 的固液比与含有机磷、次磷酸盐、亚磷酸盐中至少一种的液体H接触并向固液混合物中以每升液体 $0.3\sim 1.5\text{mol O}_3/\text{min}$ 的投量通入含有臭氧的气体F持续60min后正磷酸盐形态的磷占总磷的比例差减无催化剂的相同条件下处理后的正磷酸盐形态的磷占总磷的比例提高 $>30$ 个百分点,所述含有机磷、次磷酸盐、亚磷酸盐中至少一种的液体H为含有有机磷、次磷酸盐、亚磷酸盐中至少一种的水溶液或废水,其中正磷酸盐形态的磷占总磷的比例 $<40\%$ ,在无催化剂投加且与上述其他条件相同的臭氧氧化处理情况下处理后的正磷酸盐形态的磷占总磷比例 $<60\%$ ,所述的含有臭氧的气体F为臭氧与氧气的混合气体。

[0022] 一种上述废水处理臭氧氧化催化剂的应用如下:将催化剂放入固定床或流化床反应器中,将废水连续或批量通入上述反应器;将含有臭氧的气体连续或间歇通入废水中,在催化剂的催化作用下,强化产生大量羟基自由基使污染物降解或转化,将废水连续或间歇排出反应器,所述铈钛氧化物介孔毫米球臭氧氧化催化剂依靠重力作用或网孔筛分装置与废水分离而留在反应器内,完成对废水的处理。

[0023] 一种上述废水处理臭氧氧化催化剂的应用如下:用于含有有机污染物的废水处理,使得废水化学需氧量以及总有机碳得到削减。

[0024] 一种上述废水处理臭氧氧化催化剂的应用如下:用于含有重金属络合物的废水处理,使得其中的重金属从络合态转化为游离态。

[0025] 一种上述废水处理臭氧氧化催化剂的应用如下:用于含有有机磷、次磷酸盐、亚磷酸盐当中至少一种的废水处理,使得其中的有机磷或次磷酸盐或亚磷酸盐形态的磷转化为正磷酸盐。

[0026] 一种上述废水处理臭氧氧化催化剂的再生方法如下:当催化剂表面积累了污染物致使催化性能下降时,将催化剂取出反应器,经水洗、干燥和焙烧可实现活化再生。

[0027] 上述废水处理臭氧氧化催化剂具有持久活性,在至少30天催化臭氧氧化废水深度处理中试运行过程中性能保持稳定。

[0028] 3、有益效果

[0029] 相比现有技术,本发明的有益效果包括:

[0030] (1)本发明提供的废水处理臭氧氧化催化剂,呈毫米级球形颗粒状,具有良好的流体力学特性、较大的比表面积和孔容;催化剂对臭氧氧化反应具有较高的催化活性和传质特性,可提高臭氧转化为羟基自由基的效率,显著促进污染物的降解或转化率;

[0031] (2)本发明提供的废水处理臭氧氧化催化剂,抗压强度大于 $100\text{N/颗}$ ,磨耗率 $<1.5\%$ ,具有较高的机械强度,有利于在反应器内堆积承重或碰撞条件下大幅减少破碎的发生;

[0032] (3)本发明提供的废水处理臭氧氧化催化剂,具有较高的稳定性,不会造成二次污染;

- [0033] (4) 本发明提供的废水处理臭氧氧化催化剂,成本低廉,适合规模批量生产;
- [0034] (5) 本发明提供的废水处理臭氧氧化催化剂,具有持久活性,在长期稳定运行或反复使用过程中催化性能保持稳定;
- [0035] (6) 本发明的一种负载型臭氧氧化催化剂的应用方法,适用于运行成本低廉的固定床或流化床反应器,显著提高废水中草酸等小分子羧酸的矿化程度,不仅可用于削减废水的化学需氧量(COD)或总有机碳(TOC),而且可用于废水中络合态重金属以及有机磷、次磷酸盐、亚磷酸盐等非正磷酸盐形态的磷的转化,分别转化为游离态重金属以及正磷酸盐,上述技术效果对于不同废水可以分别实现,也可针对复合污染废水同时实现,且催化剂性能下降时可再生,适合电镀、化工、制革等工业废水以及工业园区废水的深度处理。

## 附图说明

- [0036] 图1为本发明提供的催化剂的X射线荧光(XRF)成像图;
- [0037] 图2为本发明提供的催化剂的X射线衍射(XRD)谱图;
- [0038] 图3为本发明提供的催化剂催化臭氧氧化降解草酸(pH为3.0)效果图;
- [0039] 图4为本发明提供的催化剂催化臭氧氧化降解草酸(pH为7.0)效果图;
- [0040] 图5为本发明提供的催化剂连续5轮催化臭氧氧化降解草酸效果图;
- [0041] 图6为本发明提供的催化剂催化臭氧氧化降解双氯芬酸、对氯苯甲酸、对硝基苯酚、对氯硝基苯效果图;
- [0042] 图7为本发明提供的催化剂催化臭氧氧化处理实际电镀废水化学需氧量(COD)削减效果图;
- [0043] 图8为本发明提供的催化剂连续5轮催化臭氧氧化处理实际电镀废水的络合态镍氧化破络效果图;
- [0044] 图9为本发明提供的催化剂应用于日处理水量为 $10\text{m}^3/\text{d}$ 的实际电镀废水深度处理中试30天的处理效果图。

## 具体实施方式

- [0045] 下面结合附图对本发明进行举例详细描述。
- [0046] 实施例1
- [0047] 一种废水处理臭氧氧化催化剂,具有如下特征:
- [0048] (1) 催化剂含有铝元素、铜元素、铈元素和氧元素,铝元素的质量分数为43%,铜元素的质量分数为1.4%,铈元素的质量分数为1.6%,氧元素质量分数为39%,其X射线荧光成像图(见图1)表明上述金属元素均匀分布于整个催化剂球体;
- [0049] (2) 催化剂由含有铝、铜、铈的复合金属氧化物组成,所有组分中除氧化铝包括 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶型外,其他组分均为无定形,所述的催化剂X射线衍射谱(见图2)中除 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 外不含有其他晶态物质衍射峰;
- [0050] (3) 催化剂形貌为介孔毫米球,粒径分布在 $3\sim 5\text{mm}$ 范围,采用《HG/T 3927-2020工业活性氧化铝》规定的方法测试,抗压强度为 $124\text{N}/\text{颗}$ ,振实密度为 $0.74\text{g}/\text{cm}^3$ ,磨损率为 $1.02\%$ ,比表面积为 $221\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容为 $0.45\text{cm}^3/\text{g}$ ;
- [0051] (4) 催化剂含有的铈元素的价态为三价和四价,其中三价铈元素占铈元素总比例

的26%；

[0052] (5) 催化剂含有的铈元素对于草酸是变价活性的, 催化剂与浓度为草酸溶液A接触后, 所含三价铈元素占铈元素总比例相比未接触草酸溶液之前提高11%, 所述的草酸溶液A为草酸的水溶液, 其草酸浓度为0.020mol/L;

[0053] (6) 催化剂含有的铈元素对于臭氧是变价活性的, 催化剂与臭氧溶液B后, 所含四价铈元素占铈元素总比例相比未接触臭氧溶液之前提高6%, 所述的臭氧溶液B为臭氧的水溶液, 其臭氧浓度为0.21mol/L;

[0054] (7) 催化剂对于草酸是吸附活性的, 催化剂以50g/L的固液比与草酸溶液C接触60min后, 草酸的吸附去除率为36% (见图3), 所述的草酸溶液C为草酸的水溶液, 其草酸浓度为1.1mol/L, pH为3.0;

[0055] (8) 催化剂对于臭氧是催化分解活性的, 催化剂以50g/L的固液比与臭氧溶液D接触, 使得臭氧分解的准一级速率常数相比无催化剂的相同条件下提高2.6倍, 所述的臭氧溶液D为臭氧的水溶液, 其臭氧浓度为0.22mol/L, pH为3.0, 离子强度为0.01mol/L, 总有机碳0.2mg/L;

[0056] (9) 催化剂对于草酸是催化臭氧氧化降解活性的 (见图3), 催化剂以50g/L的固液比与草酸溶液E接触并向固液混合物中以每升液体0.8mol O<sub>3</sub>/min的投量通入含有臭氧的气体F持续60min后草酸的去除率为99%, 无催化剂的相同条件下的臭氧氧化处理情况下草酸去除率为9%, 两者差减, 草酸去除率提高了90个百分点, 所述的草酸溶液E为草酸的水溶液, 草酸的浓度为1.1mol/L, 溶液pH为3.0, 所述的含有臭氧的气体F为臭氧与氧气的混合气体。

[0057] 实施例2

[0058] 一种废水处理臭氧氧化催化剂, 具有如下特征:

[0059] (1) 催化剂含有铝元素、铜元素、铈元素和氧元素, 铝元素的质量分数为46%, 铜元素的质量分数为2.3%, 铈元素的质量分数为1.2%, 氧元素质量分数为42%;

[0060] (2) 催化剂由含有铝、铜、铈的复合金属氧化物组成, 所有组分中除氧化铝包括 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶型外, 其他组分均为无定形, 催化剂X射线衍射谱中除 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>外不含有其他晶态物质衍射峰;

[0061] (3) 催化剂形貌为介孔毫米球, 粒径分布在3~5mm范围, 采用《HG/T 3927-2020工业活性氧化铝》规定的方法测试, 抗压强度为150N/颗, 振实密度为0.76g/cm<sup>3</sup>, 磨耗率为0.62%, 比表面积为280m<sup>2</sup>/g, 孔容为0.49cm<sup>3</sup>/g;

[0062] (4) 催化剂含有的铈元素的价态为三价和四价, 其中三价铈元素占铈元素总比例的33%;

[0063] (5) 催化剂含有的铈元素对于草酸是变价活性的, 催化剂与浓度为草酸溶液A接触后, 所含三价铈元素占铈元素总比例相比未接触草酸溶液之前提高16%, 所述的草酸溶液A为草酸的水溶液, 其草酸浓度为0.02mol/L;

[0064] (6) 催化剂含有的铈元素对于臭氧是变价活性的, 催化剂与臭氧溶液B后, 所含四价铈元素占铈元素总比例相比未接触臭氧溶液之前提高12%, 所述的臭氧溶液B为臭氧的水溶液, 其臭氧浓度为0.21mol/L;

[0065] (7) 催化剂对于草酸是吸附活性的, 催化剂以50g/L的固液比与草酸溶液C接触



60min后,草酸的吸附去除率为32%,所述的草酸溶液C为草酸的水溶液,其草酸浓度为1.1mol/L,pH为3.0;

[0066] (8) 催化剂对于臭氧是催化分解活性的,催化剂以50g/L的固液比与臭氧溶液D接触,使得臭氧分解的准一级速率常数相比无催化剂的相同条件下提高3.9倍,所述的臭氧溶液D为臭氧的水溶液,其臭氧浓度为0.22mol/L,pH为3.0,离子强度为0.02mol/L,总有机碳0.15mg/L;

[0067] (9) 催化剂对于草酸是催化臭氧氧化降解活性的,催化剂以50g/L的固液比与草酸溶液E接触并向固液混合物中以每升液体0.8mol O<sub>3</sub>/min的投量通入含有臭氧的气体F持续60min后草酸的去除率为95%,无催化剂的相同条件下的臭氧氧化处理情况下草酸去除率为9%,两者差减,草酸去除率提高了86个百分点,所述的草酸溶液E为草酸的水溶液,草酸的浓度为1.1mol/L,溶液pH为3.0,所述的含有臭氧的气体F为臭氧与氧气的混合气体。

[0068] 对比例1

[0069] 一种废水处理臭氧氧化催化剂,与实施例1中的催化剂相比区别在于,不含有铜元素,由含有铝和铈的复合金属氧化物组成,催化剂含有的铈元素对于草酸不是变价活性的,催化剂与浓度为草酸溶液A接触后,所含三价铈元素占铈元素总比例相比未接触草酸溶液之前提高1.5%,所述的草酸溶液A为草酸的水溶液,其草酸浓度为0.02mol/L;催化剂含有的铈元素对于臭氧不是变价活性的,催化剂与臭氧溶液B后,所含四价铈元素占铈元素总比例相比未接触臭氧溶液之前提高2.3%,所述的臭氧溶液B为臭氧的水溶液,其臭氧浓度为0.21mol/L;催化剂对于草酸不是吸附活性的,催化剂以50g/L的固液比与草酸溶液C接触60min后,草酸的吸附去除率为2%,所述的草酸溶液C为草酸的水溶液,其草酸浓度为1.1mol/L,pH为3.0;催化剂对于臭氧不是催化分解活性的,催化剂以50g/L的固液比与臭氧溶液D接触,使得臭氧分解的准一级速率常数相比无催化剂的相同条件下提高14%,所述的臭氧溶液D为臭氧的水溶液,其臭氧浓度为0.22mol/L,pH为3.0,离子强度为0.02mol/L,总有机碳0.15mg/L;催化剂对于草酸不是催化臭氧氧化降解活性的,催化剂以50g/L的固液比与草酸溶液E接触并向固液混合物中以每升液体0.8mol O<sub>3</sub>/min的投量通入含有臭氧的气体F持续60min后草酸的去除率为26%,无催化剂的相同条件下的臭氧氧化处理情况下草酸去除率为9%,两者差减,草酸去除率提高了17个百分点,所述的草酸溶液E为草酸的水溶液,草酸的浓度为1.1mol/L,溶液pH为3.0,所述的含有臭氧的气体F为臭氧与氧气的混合气体。

[0070] 对比例2

[0071] 一种废水处理臭氧氧化催化剂,与实施例1中的催化剂相比区别在于,不含有铈元素,由含有铝和铜的复合金属氧化物组成,催化剂对于草酸不是吸附活性的,催化剂以50g/L的固液比与草酸溶液C接触60min后,草酸的吸附去除率为5%,所述的草酸溶液C为草酸的水溶液,其草酸浓度为1.1mol/L,pH为3.0;催化剂对于臭氧不是催化分解活性的,催化剂以50g/L的固液比与臭氧溶液D接触,使得臭氧分解的准一级速率常数相比无催化剂的相同条件下提高3.5%,所述的臭氧溶液D为臭氧的水溶液,其臭氧浓度为0.22mol/L,pH为3.0,离子强度为0.02mol/L,总有机碳0.15mg/L;催化剂对于草酸不是催化臭氧氧化降解活性的,催化剂以50g/L的固液比与草酸溶液E接触并向固液混合物中以每升液体0.8mol O<sub>3</sub>/min的投量通入含有臭氧的气体F持续60min后草酸的去除率为10%,无催化剂的相同条件下的臭

臭氧氧化处理情况下草酸去除率为9%，两者差减，草酸去除率提高了1个百分点，所述的草酸溶液E为草酸的水溶液，草酸的浓度为1.1mol/L，溶液pH为3.0，所述的含有臭氧的气体F为臭氧与氧气的混合气体。

[0072] 实施例3

[0073] 实施例1所述的催化剂，还具有以下特征或有益效果：

[0074] (1) 催化剂对于草酸是催化臭氧氧化降解活性的(见图4)，催化剂以50g/L的固液比与草酸溶液E1接触并向固液混合物中以每升液体0.8mol O<sub>3</sub>/min的投量通入含有臭氧的气体F持续30min后草酸的去除率为99%，无催化剂的相同条件下的臭氧氧化处理情况下草酸去除率为22%，两者差减，草酸去除率提高了77个百分点，所述的草酸溶液E1为草酸的水溶液，草酸的浓度为1.1mol/L，溶液pH为7.0，所述的含有臭氧的气体F为臭氧与氧气的混合气体；将上述投入臭氧气体F的持续时间延长至60min时，投加催化剂草酸的去除率为99%，无催化剂的相同条件下的臭氧氧化处理情况下草酸去除率为26%，两者差减，草酸去除率提高了74个百分点；

[0075] (2) 催化剂对于草酸具有吸附活性(见图4)，催化剂以50g/L的固液比与草酸溶液C1接触60min后，草酸的吸附去除率为15%，所述的草酸溶液C1为草酸的水溶液，其草酸浓度为1.1mol/L，pH为7.0；

[0076] (3) 催化剂连续5轮催化臭氧氧化降解草酸，每轮反应条件与实施例1中(9)相同，催化活性稳定(见图5)，每轮草酸的去除率均>99%；

[0077] (4) 催化剂对于双氯芬酸、对氯苯甲酸、对硝基苯酚、对氯硝基苯是催化臭氧氧化降解活性的(见图6)，催化剂以50g/L的固液比分别与上述四种有机污染物水溶液接触并向固液混合物中以每升液体0.8mol O<sub>3</sub>/min的投量通入含有臭氧的气体F持续60min后总有机碳(TOC)去除率差减无催化剂的相同条件下的TOC去除率提高52~68个百分点，上述四种有机污染物水溶液pH为7.0，所述的含有臭氧的气体F为臭氧与氧气的混合气体；

[0078] (5) 催化剂连续5轮催化臭氧氧化处理实际电镀废水生化尾水，以500g/L固液比与废水接触，通入臭氧条件与(3)相同，对于化学需氧量(COD)削减具有强化作用(见图7)，每轮催化反应处理后废水COD可从50.7mg/L削减至20mg/L以下，作为对比，无催化剂的相同条件下臭氧氧化处理后废水COD仅降低至39mg/L，同样作为对比，某陶粒基臭氧催化剂相同条件下臭氧氧化处理后废水COD仅降低至30.2mg/L；

[0079] (6) 催化剂催化臭氧氧化处理某工业园区废水，废水处理前COD为106.3mg/L，处理条件与(5)相同，COD每轮催化反应处理后废水COD可从106.3mg/L削减至28mg/L，作为对比，无催化剂的相同条件下臭氧氧化处理后废水COD仅降低至74.6mg/L，同样作为对比，某陶粒基臭氧催化剂相同条件下臭氧氧化处理后废水COD仅降低至65mg/L；

[0080] (7) 催化剂对于络合态镍是催化臭氧氧化破络活性的(见图8)，催化剂以500g/L的固液比与含络合态镍的废水G接触并向固液混合物中以每升液体0.8mol O<sub>3</sub>/min的投量通入含有臭氧的气体F持续60min后络合态镍以Ni计的浓度未检出，络合态镍转化为游离态镍的转化率差减无催化剂的相同条件下的转化率提高48个百分点，所述重金属络合态镍废水G为含有镍的络合物的实际电镀废水生化尾水，其中络合态镍以Ni计的浓度为0.60mg/L，废水电导率8.25mS/cm，在无催化剂投加且与上述其他条件相同的臭氧氧化处理情况下处理后络合态镍以Ni计的浓度为0.29mg/L，络合态镍转化为游离态镍的转化率为51.7%，所述

的络合态镍是指用阳离子交换树脂处理不能去除的镍,所述的游离态镍是指用阳离子交换树脂处理可以去除的镍,所述的含有臭氧的气体F为臭氧与氧气的混合气体;

[0081] (8) 催化剂连续5轮催化臭氧氧化处理实际电镀废水生化尾水,处理条件与(7)相同,对于络合态镍的氧化破络具有强化作用且活性稳定(见图8),每轮处理后均未检出络合态镍,作为对比,陶粒基臭氧氧化催化剂在与上述其他条件相同的臭氧氧化处理情况下处理后络合态镍以Ni计的浓度为0.27mg/L,络合态镍转化为游离态镍的转化率为55%;

[0082] (9) 催化剂对于有机磷、次磷酸盐、亚磷酸盐是催化臭氧氧化矿化活性的,催化剂以500g/L的固液比与含有机磷、次磷酸盐、亚磷酸盐的电镀废水H接触并向固液混合物中以每升液体0.8mol O<sub>3</sub>/min的投量通入含有臭氧的气体F持续60min后正磷酸盐形态的磷占总磷的比例差减无催化剂的相同条件下处理后的正磷酸盐形态的磷占总磷的比例提高37个百分点,废水H中正磷酸盐形态的磷占总磷的比例为5.4%,在无催化剂投加且与上述其他条件相同的臭氧氧化处理情况下处理后的正磷酸盐形态的磷占总磷比例为45%,所述的含有臭氧的气体F为臭氧与氧气的混合气体。

[0083] 实施例4

[0084] 将实施例1所述催化剂以固液比400g/L用于在鼓泡塔反应器中催化臭氧氧化处理实际电镀废水生化尾水中试,日处理废水量10m<sup>3</sup>,进行中试处理30天,通入臭氧气体中所含臭氧浓度为65~75mg/L,气体流量5.5~6.5L/min,处理效果如图9,本发明提供的催化剂相比陶粒基臭氧氧化催化剂或无催化单独臭氧氧化的COD削减率明显提高且性能稳定。

[0085] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

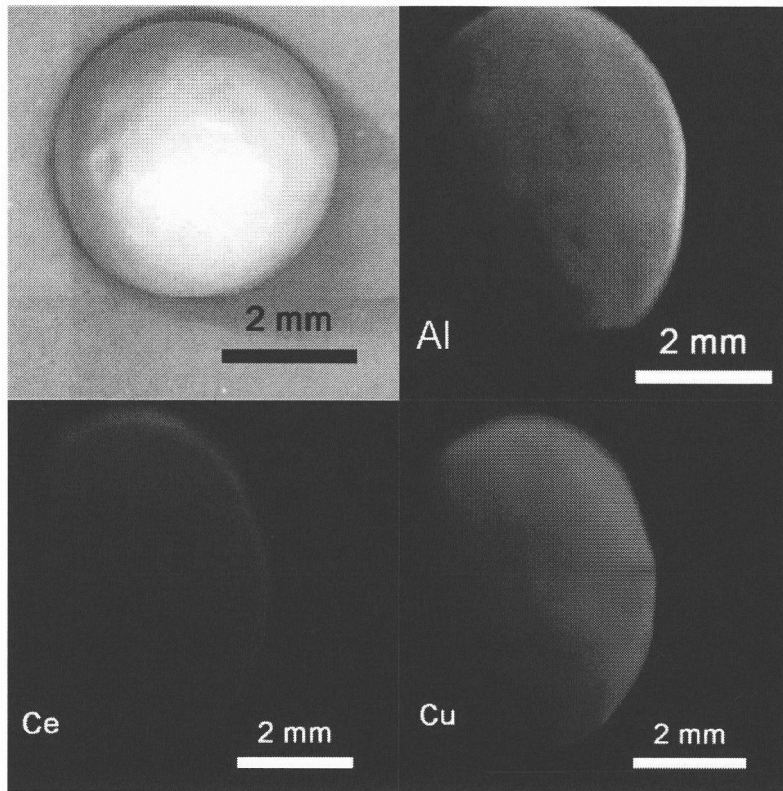


图1

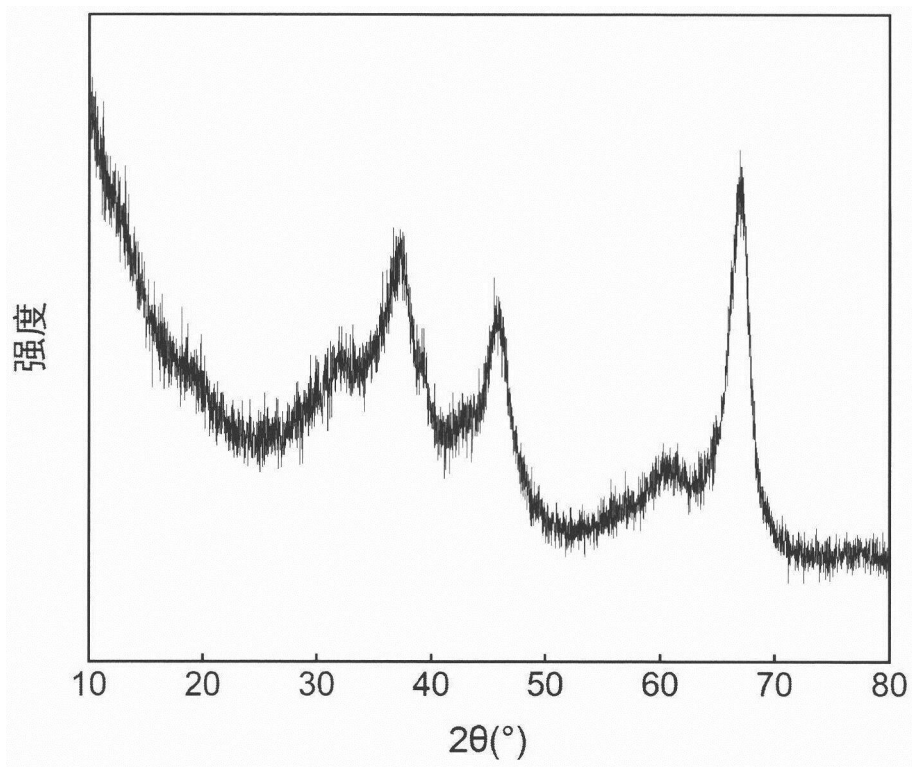


图2

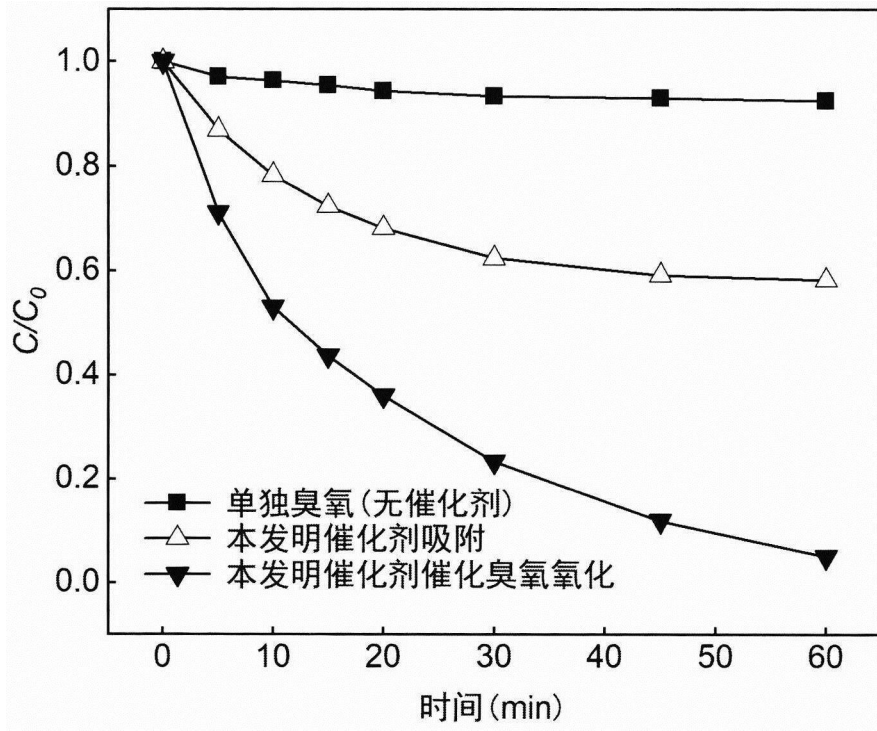


图3

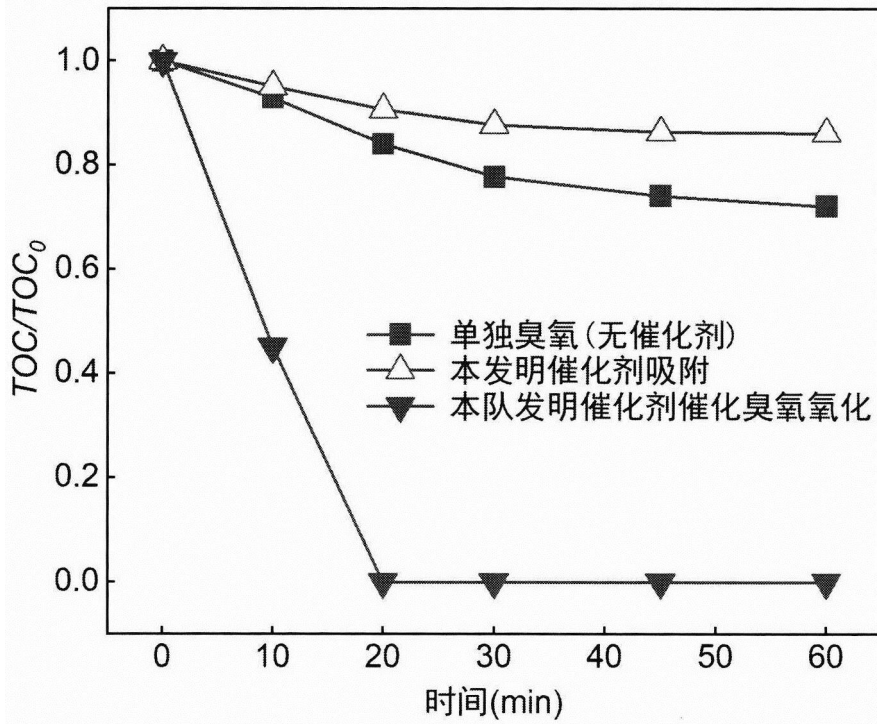


图4

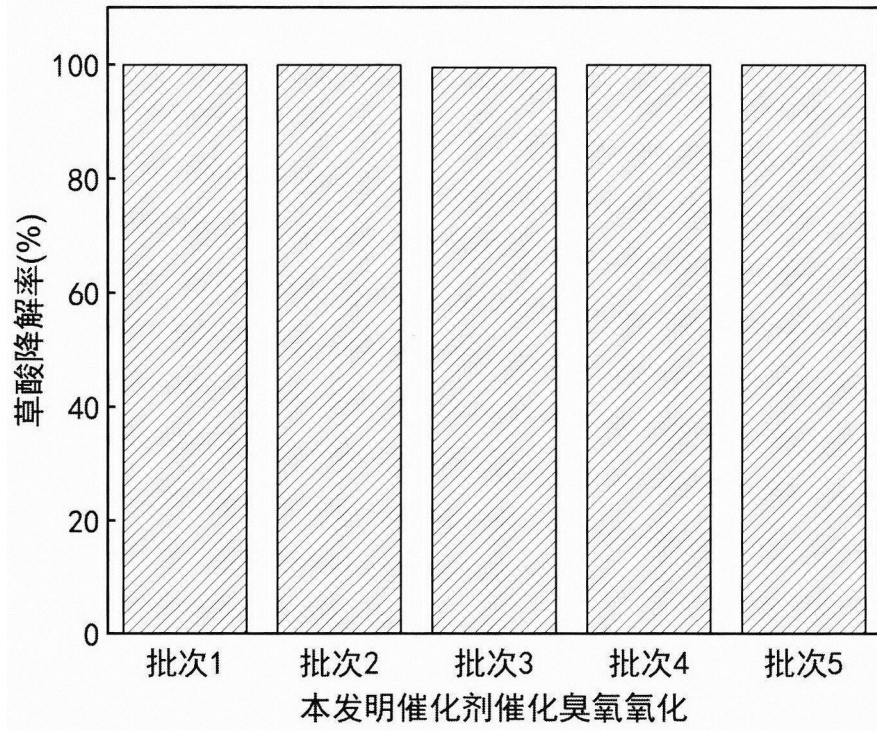


图5

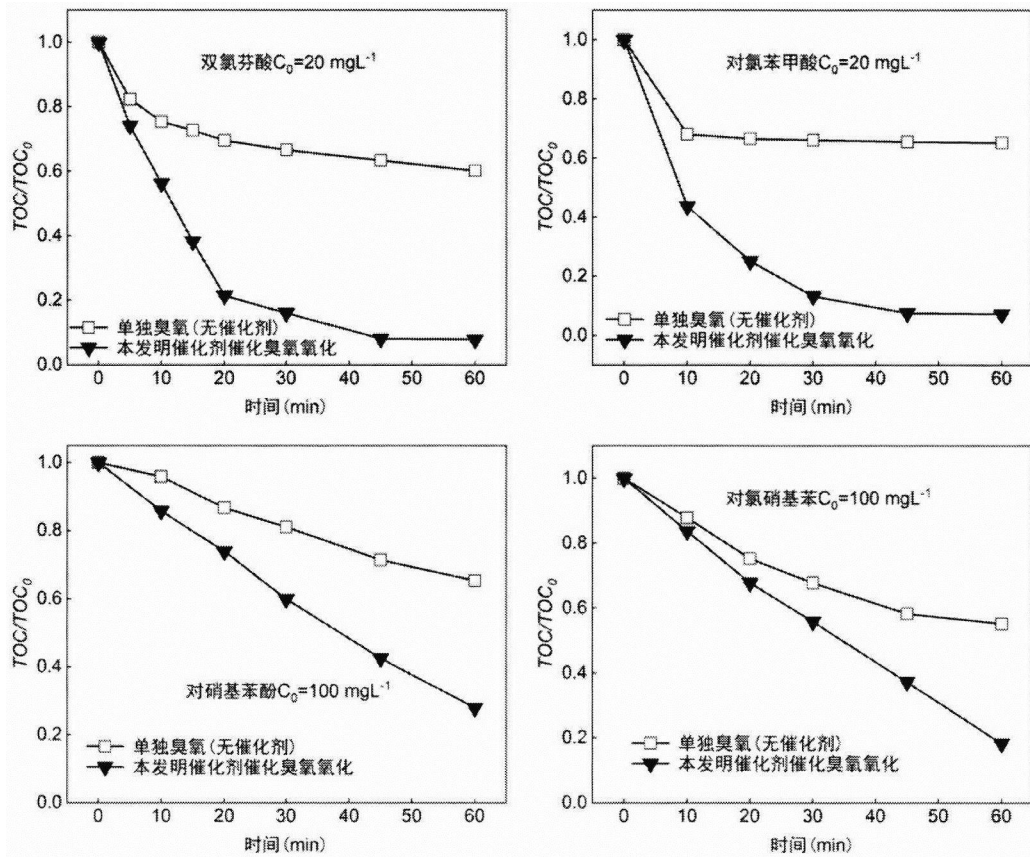


图6

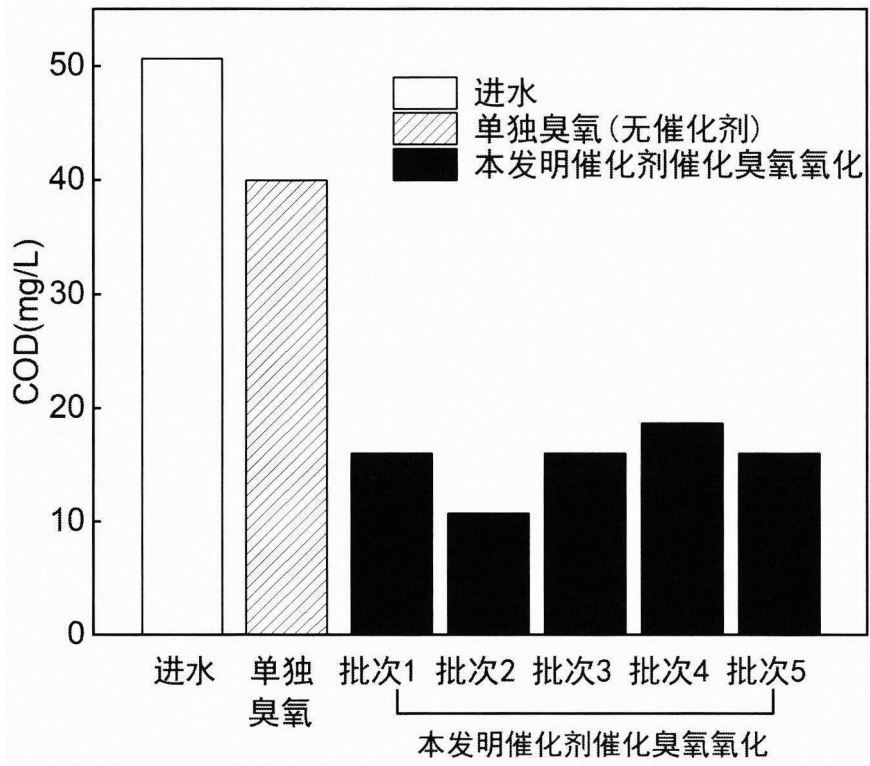


图7

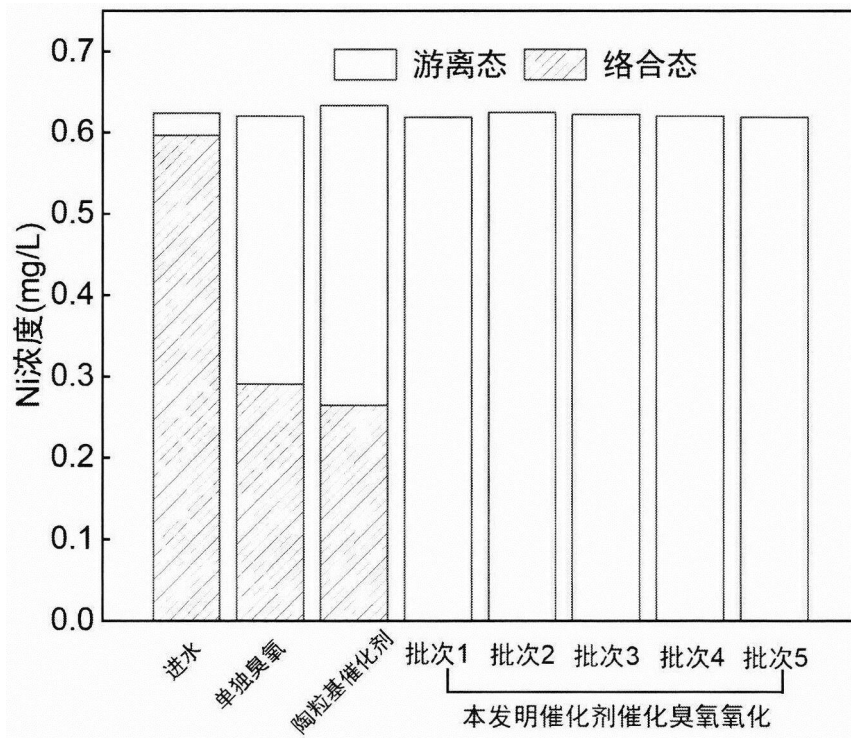


图8

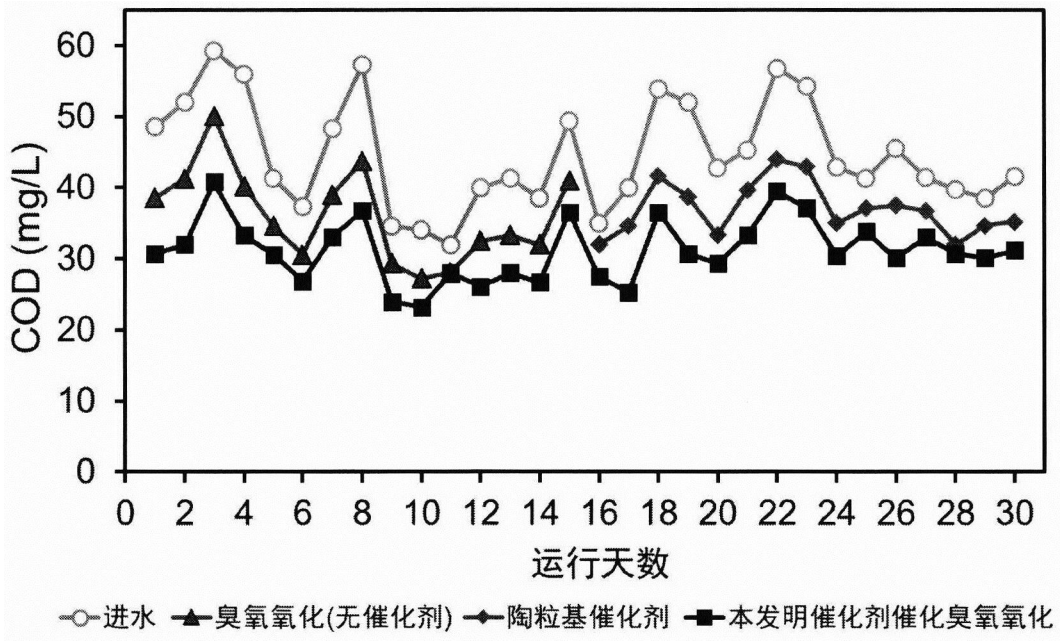


图9