



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105013518 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 04

(21) 申请号 201410153424. 1

C02F 1/78(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 04. 16

C02F 1/30(2006. 01)

(71) 申请人 中国石化扬子石油化工有限公司

地址 210048 江苏省南京市六合区大厂新华路 777 号

申请人 中国石油化工股份有限公司

(72) 发明人 王哲明 沈树宝 王桂林 黄勇

陈英文 罗翔 章继龙 孙南南

刘娟 郭玉旗

(74) 专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任

公司 32112

代理人 李建芳

(51) Int. Cl.

B01J 27/24(2006. 01)

B01J 35/06(2006. 01)

B01J 37/025(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

### (54) 发明名称

一种用于废水处理的可见光强化的臭氧氧化复合催化剂的制备方法

### (57) 摘要

本发明涉及一种用于废水处理的可见光强化的臭氧氧化复合催化剂的制备方法,包括顺序相接的如下步骤:将碳纤维浸渍于  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  和  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  组成的混合溶液中,取出陈化、干燥、焙烧,得  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  固溶体改性的碳纤维,其中,  $0.1 \leq x \leq 0.9$ ;将所得  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  固溶体改性的碳纤维浸渍于  $La(NO_3)_3$  与  $Ni(NO_3)_2$  组成的混合溶液中,取出陈化、干燥、焙烧,得  $La_2O_3/NiO$  二元氧化物碳纤维;将所得  $La_2O_3/NiO$  二元氧化物碳纤维浸渍于掺杂有 N、F 的  $TiO_2$  溶胶中,取出陈化、干燥、焙烧,即得。该催化剂制作成本低,结构均匀,比表面积大,稳定性好。

1. 一种用于废水处理的可见光强化的臭氧氧化复合催化剂的制备方法,其特征在于:包括顺序相接的如下步骤:

A、将碳纤维浸渍于浓度为  $19.1\text{mmol/l}$ – $57.1\text{mmol/l}$  的  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和浓度为  $6.3\text{mmol/l}$ – $172.3\text{mmol/l}$  的  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  组成的混合溶液中,取出陈化、干燥、焙烧,得  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  固溶体改性的碳纤维,其中,  $0.1 \leq x \leq 0.9$ ;

B、将步骤 A 所得  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  固溶体改性的碳纤维浸渍于浓度为  $110.4\text{mmol/l}$ – $134.9\text{mmol/l}$  的  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  与浓度为  $55.1\text{mmol/l}$ – $269.6\text{mmol/l}$  的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  组成的混合溶液中,取出陈化、干燥、焙烧,得  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  二元氧化物碳纤维;

C、将步骤 B 所得  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  二元氧化物碳纤维浸渍于掺杂有 N、F 的  $\text{TiO}_2$  溶胶中,取出陈化、干燥、焙烧,即得。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:掺杂有 N、F 的  $\text{TiO}_2$  溶胶的制备为:将质量比为  $(16:16:15:0.15)$ – $(12:11:10:0.01)$  的乙醇、乙酸、水和氟化铵的混合液缓慢滴加至质量比为  $(4:5)$ – $(9:10)$  的钛酸四丁酯和乙醇的组成的混合溶液中,混匀,即得。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:碳纤维载体为 PAN 基碳纤维,步骤 C 所得产品上,  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  固溶体负载量为  $1\text{--}5\text{wt}\%$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  二元氧化物负载量为  $5\text{--}10\text{wt}\%$ ,掺杂有 N、F 的  $\text{TiO}_2$  负载量为  $5\text{--}10\text{wt}\%$ ;  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  固溶体、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  二元氧化物和掺杂有 N、F 的  $\text{TiO}_2$  的总负载量为  $11\text{--}25\text{wt}\%$ 。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:步骤 A 中,浸渍时间为  $2 \sim 6\text{h}$ ;干燥温度为  $60 \sim 80^\circ\text{C}$ ,时间为  $1 \sim 2\text{h}$ ;焙烧为  $\text{N}_2$  保护下焙烧,温度为  $400 \sim 600^\circ\text{C}$ ,时间为  $4 \sim 6\text{h}$ 。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:步骤 B 中,浸渍时间为  $2 \sim 6\text{h}$ ;干燥温度为  $60 \sim 80^\circ\text{C}$ ,时间为  $1 \sim 2\text{h}$ ;焙烧为  $\text{N}_2$  保护下焙烧,温度为  $400 \sim 600^\circ\text{C}$ ,时间为  $4 \sim 6\text{h}$ 。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:步骤 C 中,浸渍时间为  $2 \sim 6\text{h}$ ;干燥温度为  $60 \sim 80^\circ\text{C}$ ,时间为  $1 \sim 2\text{h}$ ;焙烧为  $\text{N}_2$  保护下焙烧,温度为  $400 \sim 600^\circ\text{C}$ ,时间为  $4 \sim 6\text{h}$ 。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:步骤 B 中,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  与  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  的摩尔比为  $(2:1) \sim (1:2)$ 。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:步骤 C 中,掺杂有 N、F 的  $\text{TiO}_2$  溶胶中, F 与 Ti 摩尔比为  $0.01 \leq \text{F}/\text{Ti} \leq 0.1$ , N 与 Ti 摩尔比为  $0.01 \leq \text{N}/\text{Ti} \leq 0.1$ 。

## 一种用于废水处理的可见光强化的臭氧氧化复合催化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于废水处理的可见光强化的臭氧氧化复合催化剂的制备方,催化臭氧氧化同时可以可见光降解有机污染物,属于废水处理研究领域。

### 背景技术

[0002] 加速发展的工业化进程导致工业废水大量产出,环境污染问题日趋严重。目前已应用的处理技术有物理的、生物的、化学的或者生化、物化处理等手段。然而工业废水成分复杂、难降解、有毒有害,传统水处理方法难于治理,促进了高级氧化技术的发展。

[0003] 臭氧在水中的氧化还原电位很高仅次于氟,氧化性强,且不引入二次污染,使得臭氧氧化技术在水处理领域应用较广。研究证明单独臭氧氧化能有效的去除多种难降解有机污染物,但是单独臭氧氧化有一定的选择性,并且不能将大部分污染物矿化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,限制了臭氧氧化技术的大规模应用。目前一般利用催化剂强化臭氧生成大量羟基自由基来提高臭氧氧化效率,即采用催化臭氧氧化工艺提高臭氧氧化对难降解有机物的降解甚至完全矿化。然而,高效、经济和稳定的催化剂开发和应用仍是催化臭氧氧化工艺中最关键的问题。

[0004] 光催化与臭氧催化组合工艺作为高级氧化技术中的一种,以其独特的优点而受到了人们的重视。近年发展起来的  $\text{UV}/\text{O}_3$  方法处理水中的难降解有机污染物已被证实有良好的效果,但由于其对反应器要求较高,激发产生 UV 紫外光光源的成本较高,困扰其应用于实际的水处理领域。以可见光  $/\text{O}_3$  组合高级氧化是近期研究的热点,专利公开号为 CN102259035A、发明名称为《一种非金属掺杂型  $\text{TiO}_2$  光催化剂的制备方法》的中国专利公布了一种以钛酸丁酯为前驱体,选择不同于硝酸铵的燃烧体系,制备 N、P、S、Si、C 等非金属掺杂型  $\text{TiO}_2$  光催化剂,所制备催化剂与非掺杂型  $\text{TiO}_2$  相比较,吸收光谱发生红移,增加了对 400nm 以上可见光的响应性能,光催化活性提高 10% 以上。专利公开号为 CN101837300A、发明名称为《基于臭氧的光催化耦合催化剂及其制备方法》的中国专利将分子筛水溶液浸入到金属离子可溶性前驱溶液中,经过过滤水洗及烘干处理后得到氧化物分子筛催化剂,将氧化物分子筛催化剂加入到乙醇中并依次滴加钛酸四丁酯以及去离子水,经搅拌过滤后煅烧得到基于臭氧的光催化耦合催化剂,该催化剂对室内空气中的甲醛、苯系物等有机挥发物及细菌具有高效、连续、持久的净化功能。

[0005] 目前光催化体系在气相降解领域的应用有较多研究,光催化技术作为污水处理的新技术因其具有选择性好,且在常温常压下进行等优点,近年来日益受到人们的重视。但是将可见光催化技术实际应用于废水处理的研究较少,而可见光  $/\text{O}_3$  耦合催化技术在废水处理领域的研究应用则更少,这大都因受到实际废水水质、色度、杂质悬浮物、污染物附着等影响,使得催化剂对可见光的吸收、转化效率低,表现出的活性不高。因此为提高可见光  $/\text{O}_3$  耦合催化技术的催化效率,需改良催化剂的制备方法、优化催化剂的制作工艺、拓宽催化剂的应用领域。开发一种在增强可见光光催化活性的同时又提高催化臭氧氧化效率的复合催化剂是可见光光催化技术与催化臭氧氧化技术联合应用于废水处理领域的重要研究方向。

## 发明内容

[0006] 本发明提供一种用于废水处理的可见光强化的臭氧氧化复合催化剂的制备方法。

[0007] 为解决上述技术问题,本实发明采用如下技术方案:

[0008] 一种用于废水处理的可见光强化的臭氧氧化复合催化剂的制备方法,包括顺序相接的如下步骤:

[0009] A、将碳纤维浸渍于浓度为 19.1mmol/l-57.1mmol/l 的  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  和浓度为 6.3mmol/l-172.3mmol/l 的  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  组成的混合溶液中,取出陈化、干燥、焙烧,得  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  固溶体改性的碳纤维,其中,  $0.1 \leq x \leq 0.9$ ;

[0010] B、将步骤 A 所得  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  固溶体改性的碳纤维浸渍于浓度为 110.4mmol/l-134.9mmol/l 的  $La(NO_3)_3$  与浓度为 55.1mmol/l-269.6mmol/l 的  $Ni(NO_3)_2$  组成的混合溶液中,取出陈化、干燥、焙烧,得  $La_2O_3/NiO$  二元氧化物碳纤维;

[0011] C、将步骤 B 所得  $La_2O_3/NiO$  二元氧化物碳纤维浸渍于掺杂有 N、F 的  $TiO_2$  溶胶中,取出陈化、干燥、焙烧,即得。

[0012] 上述分三次分别将  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  固溶体、 $La_2O_3$ 、 $NiO$  二元氧化物及 N、F 掺杂型  $TiO_2$  三种活性物质依次涂布于碳纤维上,与一次混合涂层相比,三步涂层能够使各活性组分形成层状分布结构,以最大量均匀稳定地附着在载体之上,最大程度地发挥各自的催化性能。附着于最内层的  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  固溶体作为第二载体均匀分布使得中间层催化臭氧氧化催化剂吸附均匀、抗烧结、寿命长,特别是最外层改性光催化剂单独涂层,使得具有光催化活性的接触位点直接暴露于光照之下,增大了与光的接触面积,更易于可见光催化氧化的发生,提高了光催化效率及活性,进而与中间层催化臭氧氧化催化剂协同作用,切实实现以可见光强化的臭氧氧化过程。

[0013] 上述在  $CeO_2$  中添加  $ZrO_2$  形成  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  固溶体,该固溶体作为第二载体负载于碳纤维表面不仅使碳纤维的比表面积及热稳定性大大提高,增强碳纤维对表面物质的吸附性能,有利于活性组分的负载和分散;而且利用  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  固溶体的高贮氧性能和稳定性,提高附着于其表面催化剂的抗烧结性能,延长催化剂的使用寿命,进而使催化剂的活性大大增强。将稀土元素镧与过度金属镍的二元氧化物作为催化剂,应用于催化臭氧化,催化臭氧产生大量无选择性的羟基自由基,提高了臭氧的催化能力,且溶于水中稳定性好,无金属溶出现象。非金属元素氮、氟掺入  $TiO_2$ ,扩大了  $TiO_2$  的可见光响应范围,提高对太阳能的利用率;该活性物质位于载体最外层,光接触面积最大化且所有活性位点直接与光接触,大大提高了该催化剂的光催化效率与性能。

[0014] 掺杂有 N、F 的  $TiO_2$  溶胶的制备为:将质量比为 (16:16:15:0.15) - (12:11:10:0.01) 的乙醇、乙酸、水和氟化铵的混合液缓慢滴加至质量比为 (4:5) - (9:10) 的钛酸四丁酯和乙醇的组成的混合溶液中,混匀,即得。

[0015] 为了保证所得催化剂的综合性能,碳纤维载体为 PAN 基碳纤维,步骤 C 所得产品上,  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  固溶体负载量为 1-5wt%,  $La_2O_3/NiO$  二元氧化物负载量为 5-10wt%,掺杂有 N、F 的  $TiO_2$  负载量为 5-10wt%; $Ce_xZr_{1-x}O_2$  固溶体、 $La_2O_3/NiO$  二元氧化物和掺杂有 N、F 的  $TiO_2$  的总负载量为 11-25wt%。

[0016] 步骤 A 中,浸渍时间为 2 ~ 6h;干燥温度为 60 ~ 80°C,时间为 1 ~ 2h;焙烧为  $N_2$

保护下焙烧,温度为 400 ~ 600℃,时间为 4 ~ 6h。步骤 B 中,浸渍时间为 2 ~ 6h;干燥温度为 60 ~ 80℃,时间为 1 ~ 2h;焙烧为 N<sub>2</sub> 保护下焙烧,温度为 400 ~ 600℃,时间为 4 ~ 6h。步骤 C 中,浸渍时间为 2 ~ 6h;干燥温度为 60 ~ 80℃,时间为 1 ~ 2h;焙烧为 N<sub>2</sub> 保护下焙烧,温度为 400 ~ 600℃,时间为 4 ~ 6h。

[0017] 为了进一步保证所得产品稳定性和催化性能,步骤 B 中,La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 与 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的摩尔比为(2:1)~(1:2);步骤 C 中,掺杂有 N、F 的 TiO<sub>2</sub> 溶胶中,F 与 Ti 摩尔比为 0.01 ≤ F/Ti ≤ 0.1,N 与 Ti 摩尔比为 0.01 ≤ N/Ti ≤ 0.1。

[0018] 上述的臭氧氧化复合催化剂可应用于生活污水、工业废水如造纸、焦化、印染等废水中难降解有机物的催化处理。

[0019] 本发明未提及的技术均为现有技术。

[0020] 将本发明所制备的用于废水处理的可见光强化的臭氧氧化复合催化剂引入臭氧氧化系统,高效催化臭氧氧化过程的同时又充分利用了周围环境的可见光强化降解有机污染物,光催化效率与臭氧催化效率均得到较大提高;且该催化剂制作成本低,结构均匀,比表面积大,稳定性好,集光催化技术与催化臭氧氧化技术于一体,扩大了催化剂的应用范围,丰富了催化剂的应用形式,应用于废水处理领域,具有潜在的研究及应用价值。

## 具体实施方式

[0021] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0022] 实施例 1

[0023] 按如下步骤制备该复合催化剂:

[0024] 步骤 1:将 0.920g ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 和 0.136g Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶于 50ml 去离子水中搅拌均匀后得到混合溶液,称取 10g 碳纤维(PAN 基碳纤维)浸渍于该混合溶液 6h 后取出晾干,经 80℃,2h 干燥,600℃,6h 于 N<sub>2</sub> 保护中焙烧,得经 Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 固溶体改性的碳纤维,其中 Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 固溶体中铈、锆摩尔比为 1:9;

[0025] 步骤 2:称取 2.39g La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 与 0.801g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶于 50ml 去离子水中,将步骤 1 中得到均匀负载 Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 固溶体的碳纤维浸渍于上述混合溶液中 6h,浸渍完成后取出晾干,经 80℃,2h 干燥,600℃,6h 于 N<sub>2</sub> 保护中焙烧,得经 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO 二元氧化物二次涂层改性的碳纤维,其中,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 NiO 摩尔比为 2:1;

[0026] 步骤 3:量取 10ml 钛酸四丁酯(C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti)和 15ml 乙醇,混合均匀得到溶液 A;量取 15ml 乙醇、10ml 乙酸、10ml 去离子水和 0.00923g 氟化铵,混合均匀得到溶液 B,将溶液 B 缓慢滴加至溶液 A 中,搅拌均匀经陈化得到掺杂有 N、F 的 TiO<sub>2</sub> 溶胶,将步骤 2 中经二次涂层改性的碳纤维再次浸渍于该溶胶中,取出晾干,经 80℃,2h 干燥,600℃,6h 于 N<sub>2</sub> 保护中焙烧制得具有高效光催化活性与催化臭氧氧化特性的复合催化剂,其中,F 与 Ti 摩尔比为 F/Ti=0.01,N 与 Ti 摩尔比为 N/Ti=0.01;

[0027] 最后制得具有光催化与催化臭氧氧化特性的复合催化剂,活性物质总负载量为 11wt%,其中,Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 固溶体负载量为 1wt%,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO 二元氧化物负载量为 5wt%,N、F 掺杂型 TiO<sub>2</sub> 负载量为 5wt%;

[0028] 将制备的该复合催化剂对造纸废水进行处理,效果如下:

[0029] 取某污水处理厂造纸废水 400ml 注入到反应器中。取上述制备的催化剂 1g, 臭氧浓度为 :16mg/l ;反应时间 20min ;环境光照情况为室内正常自然光, 对比实验变量为将反应器包裹进行暗处理, 在无任何光照下进行臭氧氧化, 其它参数不变。所有反应均在室温 ( $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) 下进行。

[0030] 表 1 可见光强化的臭氧氧化复合催化剂处理造纸废水实验结果

[0031]

| 项目        | COD <sub>Cr</sub> (mg/L) | BOD <sub>5</sub> (mg/L) | 色度  | B/C  |
|-----------|--------------------------|-------------------------|-----|------|
| 氧化前       | 933                      | 84                      | 710 | 0.09 |
| 单独臭氧氧化后   | 592                      | 82                      | 206 | 0.14 |
| 无光照催化氧化后  | 541                      | 130                     | 149 | 0.24 |
| 正常光照催化氧化后 | 457                      | 210                     | 92  | 0.46 |

[0032] 实验结果表明 :单独臭氧氧化过程造纸废水 COD 和色度去除率仅为 36.5% 和 71%, COD 减少明显而 BOD 几乎不变, BOD/COD 由氧化前的 0.09 增加到氧化后的 0.14 ;加入催化剂, 在无光照条件下 COD 去除率、色度去除率和 BOD/COD 增加到 42%、79% 和 0.24, 在正常光照条件下 COD 和色度去除率增加了 9% 和 8%, 达到 51% 和 87%, BOD/COD 由最初的 0.09 提高到 0.46。以上数据表明 :在该复合催化剂的催化作用下, COD 和色度去除率都显著提高, BOD/COD 也明显增大, 废水的可生化性大幅度提升 ;光照条件下各项指标均比无光照条件下提高很多, 说明该复合催化剂具有光催化活性, 且可以协同催化臭氧氧化过程强化对有机污染物有效地去除。

[0033] 实施例 2

[0034] 按如下步骤制备该复合催化剂 :

[0035] 步骤 1 :将 0.308g  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和 3.74g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于 50ml 去离子水中搅拌均匀后得到混合溶液, 称取 10g 碳纤维 (PAN 基碳纤维) 浸渍于该混合溶液 4h 后取出晾干, 经  $80^{\circ}\text{C}$ , 2h 干燥,  $500^{\circ}\text{C}$ , 4h 于  $\text{N}_2$  保护中焙烧, 得经  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  固溶体改性的碳纤维,

[0036] 其中  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  固溶体中铈、锆摩尔比为 :9:1 ;

[0037] 步骤 2 :称取 2.92g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与 3.92g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于 50ml 去离子水中, 将步骤 1 中得到均匀负载  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  固溶体的碳纤维浸渍于上述混合溶液中 4h, 浸渍完成后取出晾干, 经  $80^{\circ}\text{C}$ , 2h 干燥,  $500^{\circ}\text{C}$ , 4h 于  $\text{N}_2$  保护中焙烧, 得经  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$  二元氧化物二次涂层改性的碳纤维, 其中,  $\text{La}_2\text{O}_3$  与  $\text{NiO}$  摩尔比为 1:2 ;

[0038] 步骤 3 :量取 15ml 钛酸四丁酯 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ ) 和 20ml 乙醇, 混合均匀得到溶液 A ;

[0039] 量取 20ml 乙醇、15ml 乙酸、15ml 去离子水和 0.142g 氟化铵, 混合均匀得到溶液 B, 将溶液 B 缓慢滴加至溶液 A 中, 搅拌均匀经陈化得到掺杂有 N、F 的  $\text{TiO}_2$  溶胶, 将步骤 2 中经二次涂层改性的碳纤维再次浸渍于该溶胶中, 取出晾干, 经  $80^{\circ}\text{C}$ , 2h 干燥,  $500^{\circ}\text{C}$ , 5h 于  $\text{N}_2$  保护中焙烧制得具有高效光催化活性与催化臭氧氧化特性的复合催化剂, 其中, F 与 Ti 摩尔比为  $\text{F}/\text{Ti}=0.1$ , N 与 Ti 摩尔比为  $\text{N}/\text{Ti}=0.1$  ;

[0040] 最后制得具有光催化与催化臭氧氧化特性的复合催化剂, 活性物质总负载量为 20wt%, 其中,  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  固溶体负载量为 4wt%,  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$  二元氧化物负载量为 8wt%, N、F 掺

杂型 TiO<sub>2</sub> 负载量为 8wt%；

[0041] 将制备的该复合催化剂对造纸废水进行处理，效果如下：

[0042] 取某污水处理厂造纸废水 400ml 注入到反应器中。取上述制备的催化剂 1g，臭氧浓度为：16mg/l；反应时间 20min；环境光照情况为室内正常自然光，对比实验变量为将反应器包裹进行暗处理，在无任何光照下进行臭氧化，其它参数不变。所有反应均在室温（25℃ ± 2℃）下进行。

[0043] 表 2 可见光强化的臭氧化复合催化剂处理造纸废水实验结果

[0044]

| 项目        | COD <sub>Cr</sub> (mg/L) | BOD <sub>5</sub> (mg/L) | 色度  | B/C  |
|-----------|--------------------------|-------------------------|-----|------|
| 氧化前       | 933                      | 84                      | 710 | 0.09 |
| 单独臭氧化后    | 592                      | 82                      | 206 | 0.14 |
| 无光照催化氧化后  | 494                      | 173                     | 107 | 0.35 |
| 正常光照催化氧化后 | 429                      | 234                     | 50  | 0.55 |

[0045] 实验结果表明：单独臭氧化过程造纸废水 COD 和色度去除率仅为 36.5% 和 71%，COD 减少明显而 BOD 几乎不变，BOD/COD 由氧化前的 0.09 增加到氧化后的 0.14；加入催化剂，在无光照条件下 COD 去除率、色度去除率和 BOD/COD 增加到 47%、85% 和 0.35，在正常光照条件下 COD 和色度去除率增加了 18.5% 和 22%，达到 54% 和 93%，BOD/COD 由最初的 0.09 提高到 0.55。以上数据表明：在该复合催化剂的催化作用下，COD 和色度去除率都显著提高，BOD/COD 也明显增大，废水的可生化性大幅度提升；光照条件下各项指标均比无光照条件下提高很多，说明该复合催化剂具有光催化活性，可以协同催化臭氧化过程强化对有机污染物有效地去除，且较实例 1 中活性物质负载量增加，其表现出的活性也在增强。

[0046] 实施例 3

[0047] 按如下步骤制备该复合催化剂：

[0048] 步骤 1：将 4.60g ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 和 0.680g Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 溶于 50ml 去离子水中搅拌均匀后得到混合溶液，称取 10g 碳纤维（PAN 基碳纤维）浸渍于该混合溶液 2h 后取出晾干，经 60℃，2h 干燥，400℃，4h 于 N<sub>2</sub> 保护中焙烧，得经 Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 固溶体改性的碳纤维，其中 Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 固溶体中铈、锆摩尔比为 1:9；

[0049] 步骤 2：称取 4.77g La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 与 1.60g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 溶于 50ml 去离子水中，将步骤 1 中得到均匀负载 Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 固溶体的碳纤维浸渍于上述混合溶液中 2h，浸渍完成后取出晾干，经 60℃，2h 干燥，400℃，4h 于 N<sub>2</sub> 保护中焙烧，得经 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO 二元氧化物二次涂层改性的碳纤维，其中，La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 NiO 摩尔比为 2:1；

[0050] 步骤 3：量取 20ml 钛酸四丁酯（C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti）和 25ml 乙醇，混合均匀得到溶液 A；

[0051] 量取 25ml 乙醇、20ml 乙酸、20ml 去离子水和 0.0185g 氟化铵，混合均匀得到溶液 B，将溶液 B 缓慢滴加至溶液 A 中，搅拌均匀经陈化得到掺杂有 N、F 的 TiO<sub>2</sub> 溶胶，将步骤 2 中经二次涂层改性的碳纤维再次浸渍于该溶胶中，取出晾干，经 80℃，2h 干燥，400℃，4h 于 N<sub>2</sub> 保护中焙烧制得具有高效光催化活性与催化臭氧化特性的复合催化剂，其中，F 与 Ti 摩尔比为 F/Ti=0.01，N 与 Ti 摩尔比为 N/Ti=0.01；

[0052] 最后制得具有光催化与催化臭氧化特性的复合催化剂,活性物质总负载量为 25wt%,其中, $Ce_xZr_{1-x}O_2$  固溶体负载量为 5wt%, $La_2O_3$ 、NiO 二元氧化物负载量为 10wt%,N、F 掺杂型  $TiO_2$  负载量为 10wt%;

[0053] 将制备的该复合催化剂对印染废水进行处理效果如下:

[0054] 取某染织厂印染废水 400ml 注入到反应器中。取上述制备的催化剂 1g,臭氧浓度为:16mg/l;反应时间 20min;环境光照情况为室内正常自然光,对比实验变量为将反应器包裹进行暗处理,在无任何光照下进行臭氧化,其他参数不变。所有反应均在室温( $25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$ )下进行。

[0055] 表 3 可见光强化的臭氧氧化复合催化剂处理印染废水实验结果

[0056]

| 项目        | COD <sub>Cr</sub> (mg/L) | BOD <sub>5</sub> (mg/L) | 色度  | B/C  |
|-----------|--------------------------|-------------------------|-----|------|
| 氧化前       | 2843                     | 483                     | 445 | 0.17 |
| 单独臭氧氧化后   | 1905                     | 457                     | 147 | 0.24 |
| 无光照催化氧化后  | 1336                     | 588                     | 58  | 0.44 |
| 正常光照催化氧化后 | 910                      | 556                     | 27  | 0.61 |

[0057] 实验结果表明:单独臭氧化过程废水 COD 和色度去除率仅为 33% 和 67%,COD 减少明显而 BOD 变化不大,BOD/COD 由氧化前的 0.17 只增加到氧化后的 0.24;加入催化剂,在无光照条件下 COD 去除率、色度去除率和 BOD/COD 增加到 53%、87% 和 0.44,在正常光照条件下 COD 和色度去除率为 68% 和 94%,BOD/COD 由最初的 0.17 提高到 0.61。以上数据表明:在该复合催化剂的催化作用下,COD 和色度去除率都显著提高,BOD/COD 也明显增大,废水的可生化性大幅度提升;光照条件下各项指标均比无光照条件下提高很多,说明该复合催化剂具有光催化活性,且可以协同催化臭氧化过程强化对有机污染物有效地去除,且与实例 1、2 对比发现该复合催化剂针对不同类型的废水均得到良好的催化效果。