



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114849719 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 05

(21) 申请号 202210644636.4

C02F 1/78 (2006.01)

(22) 申请日 2022.06.08

C02F 101/30 (2006.01)

(71) 申请人 北京碧水源膜科技有限公司

地址 101407 北京市怀柔区雁栖经济开发区
乐园南二街4号

(72) 发明人 陈亦力 邵斌 李新涛 代攀

王蕊 张思强 李战

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务

所(特殊普通合伙) 11463

专利代理师 宋南

(51) Int. Cl.

B01J 23/83 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

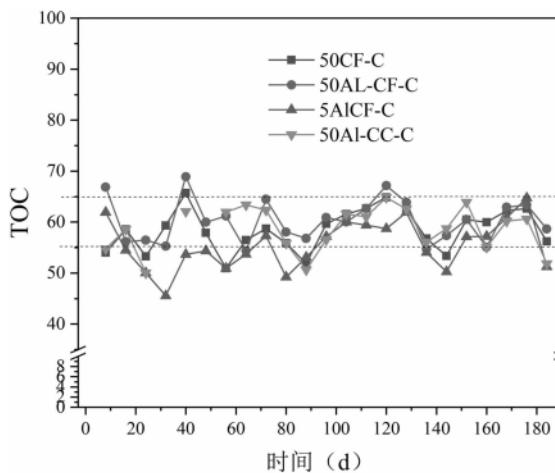
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

复合催化剂及其制备方法和废水处理方法

(57) 摘要

本发明涉及废水处理技术领域,具体涉及一种复合催化剂及其制备方法和废水处理方法。本发明的复合催化剂,包括多孔碳载体以及负载于所述多孔碳载体上的氧化铝、第一金属元素助剂和第二金属元素助剂;第一金属元素助剂包括含有过渡金属元素的助剂A和/或含有稀土金属元素的助剂B;第二金属元素助剂包括含有碱金属元素的助剂C和/或含有碱土金属元素的助剂D;以复合催化剂的质量为基准,氧化铝的质量占比为5%~80%,第一金属元素的质量占比为0.05%~3%,第二金属元素的质量占比为0.05%~3%。该复合催化剂具有较高的稳定性,可增加催化臭氧氧化效率,延长反应环境下运行稳定使用寿命,可高效去除废水中的COD。



1. 一种复合催化剂,其特征在于,包括多孔碳载体以及负载于所述多孔碳载体上的氧化铝、第一金属元素助剂和第二金属元素助剂;

所述第一金属元素助剂包括含有过渡金属元素的助剂A和/或含有稀土金属元素的助剂B;

所述第二金属元素助剂包括含有碱金属元素的助剂C和/或含有碱土金属元素的助剂D;

以所述复合催化剂的质量为基准,所述氧化铝的质量占比为5%~80%,所述第一金属元素助剂中的第一金属元素的质量占比为0.05%~3%,所述第二金属元素助剂中的第二金属元素的质量占比为0.05%~3%。

2. 根据权利要求1所述的复合催化剂,其特征在于,包含以下特征(1)~(8)中的至少一种:

- (1) 所述过渡金属元素包括Mn、Co、Cu、Ni和Fe中的至少一种;
- (2) 所述稀土金属元素包括Ce;
- (3) 所述碱金属元素包括Na和K中的至少一种;
- (4) 所述碱土金属元素包括Ca和Mg中的至少一种;
- (5) 所述助剂A包括所述过渡金属元素对应的氧化物;
- (6) 所述助剂B包括所述稀土金属元素对应的氧化物;
- (7) 所述助剂C包括所述碱金属元素对应的氧化物;
- (8) 所述助剂D包括所述碱土金属元素对应的氧化物。

3. 根据权利要求2所述的复合催化剂,其特征在于,包含以下特征(1)~(3)中的至少一种:

- (1) 所述助剂A的过渡金属元素和所述助剂B的稀土金属元素的质量比为(1~3):1;
- (2) 所述助剂C的碱金属元素和所述助剂D的碱土金属元素的质量比为(0.2~20):(0.01~1)。

4. 根据权利要求1所述的复合催化剂,其特征在于,所述复合催化剂的粒度为3~5mm,比表面积为80~500m²/g。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的复合催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将多孔碳载体原料进行一步浸渍或者分步浸渍,得到混合体系,采用碱液调节所述混合体系的pH至5~10,再进行固液分离,收集固形物并进行干燥处理和焙烧处理;

所述一步浸渍包括:将多孔碳载体原料浸渍于可溶性铝盐、第一金属元素助剂的可溶性盐、第二金属元素助剂的可溶性盐和水形成的混合液中;

所述分步浸渍包括:将多孔碳载体原料浸渍于可溶性铝盐溶液中,经过一次干燥和一次焙烧,得到负载铝元素的多孔碳载体;将所述负载铝元素的多孔碳载体浸渍于第一金属元素助剂的可溶性盐、第二金属元素助剂的可溶性盐和水形成的混合液中。

6. 根据权利要求5所述的复合催化剂的制备方法,其特征在于,包含以下特征(1)~(4)中的至少一种:

- (1) 所述多孔碳载体为球形或柱状;
- (2) 所述多孔碳载体的粒度为3~5mm,比表面积为100~1200m²/g,孔容为0.5~1mL/g,

孔径为0.5~5nm;

(3) 所述碱液包括NaOH、KOH、Na₂CO₃和K₂CO₃中的至少一种;

(4) 所述碱液的浓度为0.01~1mol/L。

7. 根据权利要求5所述的复合催化剂的制备方法,其特征在于,包含以下特征(1)~(5)中的至少一种:

(1) 所述干燥处理的温度为60~200℃,所述干燥处理的时间为2~12h;

(2) 所述焙烧处理的温度为300~1200℃,所述焙烧处理的时间为1~24h;

(3) 所述一次干燥的温度为80~150℃,所述一次干燥的时间为2~10h;

(4) 所述一次焙烧的温度为800~1200℃,所述一次焙烧的时间为1~15h;

(5) 所述一次焙烧和所述焙烧处理分别在真空条件或者保护性气体条件下进行;所述保护性气体包括氢气、氮气或者惰性气体中的至少一种。

8. 废水处理方法,其特征在于,包括以下步骤:

将臭氧、废水及权利要求1~4中任一项所述的复合催化剂混合。

9. 根据权利要求8所述的废水处理方法,其特征在于,所述废水的COD为100~300mg/L, pH为6~9。

10. 根据权利要求9所述的废水处理方法,其特征在于,每升所述废水中,所述臭氧的添加量为15~300mg;

每升所述废水中,所述臭氧和所述COD的质量比为(1~3):1。

复合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技术领域,具体而言,涉及一种复合催化剂及其制备方法和废水处理方法。

背景技术

[0002] 目前,废水除了包含各种难容杂质和金属盐外还有多种难降解的有机物,对人类的健康造成严重的威胁。开发具有高催化性能的臭氧催化剂用于去除水中难降解有机污染物能够满足目前对安全高效水处理技术的需求。其中催化臭氧氧化技术以臭氧作为氧化剂,通过产生大量强氧化性的活性羟基自由基,有效降解水体中的有机物和部分无机物(苯、酚及其衍生物,硫化物,氰化物等),具有低温下反应速率快和污染物脱除效率高等优势,能有效的降解水中有机物,是水处理方向的重点研发领域之一。

[0003] 催化臭氧氧化技术通常包括均相催化和非均相催化。其中非均相臭氧催化剂相比于均相催化剂,更容易回收、适用条件更加宽泛。但现有非均相臭氧催化剂仍存在催化活性不高、稳定性不足、金属溶出等问题,以至于大量催化剂止步于实验研究阶段。

[0004] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0005] 本发明的一个目的在于提供一种复合催化剂,以解决现有技术中的催化剂的催化活性不高、稳定性不足、金属易溶出的问题;本发明的复合催化剂具有稳定、高效的催化作用。

[0006] 本发明的另一个目的在于提供一种所述的复合催化剂的制备方法,简单易行,条件温和,环保。

[0007] 本发明的另一个目的在于提供一种废水处理方法,简单,高效。

[0008] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0009] 一种复合催化剂,包括多孔碳载体以及负载于所述多孔碳载体上的氧化铝、第一金属元素助剂和第二金属元素助剂;

[0010] 所述第一金属元素助剂包括含有过渡金属元素的助剂A和/或含有稀土金属元素的助剂B;

[0011] 所述第二金属元素助剂包括含有碱金属元素的助剂C和/或含有碱土金属元素的助剂D;

[0012] 以所述复合催化剂的质量为基准,所述氧化铝的质量占比为5%~80%,所述第一金属元素助剂中的第一金属元素的质量占比为0.05%~3%,所述第二金属元素助剂中的第二金属元素的质量占比为0.05%~3%。

[0013] 在一种实施方式中,所述过渡金属元素包括Mn、Co、Cu、Ni和Fe中的至少一种。

[0014] 在一种实施方式中,所述稀土金属元素包括Ce。

[0015] 在一种实施方式中,所述碱金属元素包括Na和K中的至少一种。

- [0016] 在一种实施方式中,所述碱土金属元素包括Ca和Mg中的至少一种。
- [0017] 在一种实施方式中,所述助剂A包括所述过渡金属元素对应的氧化物。
- [0018] 在一种实施方式中,所述助剂B包括所述稀土金属元素对应的氧化物。
- [0019] 在一种实施方式中,所述助剂C包括所述碱金属元素对应的氧化物。
- [0020] 在一种实施方式中,所述助剂D包括所述碱土金属元素对应的氧化物。
- [0021] 在一种实施方式中,所述助剂A中的过渡金属元素和所述助剂B中的稀土金属元素的质量比为(1~3):1。
- [0022] 在一种实施方式中,所述助剂C中的碱金属元素和所述助剂D中的碱土金属元素的质量比为(0.2~20):(0.01~1)。
- [0023] 在一种实施方式中,所述复合催化剂的粒度为3~5mm,比表面积为80~500m²/g。
- [0024] 所述的复合催化剂的制备方法,包括以下步骤:
- [0025] 将多孔碳载体原料进行一步浸渍或者分步浸渍,得到混合体系,采用碱液调节所述混合体系的pH至5~10,再进行固液分离,收集固形物并进行干燥处理和焙烧处理;
- [0026] 所述一步浸渍包括:将多孔碳载体原料浸渍于可溶性铝盐、第一金属元素助剂的可溶性盐、第二金属元素助剂的可溶性盐或碱和水形成的混合液中;
- [0027] 所述分步浸渍包括:将多孔碳载体原料浸渍于可溶性铝盐溶液中,经过一次干燥和一次焙烧,得到负载铝元素的多孔碳载体;将所述负载铝元素的多孔碳载体浸渍于第一金属元素助剂的可溶性盐、第二金属元素助剂的可溶性盐和水形成的混合液中。
- [0028] 在一种实施方式中,所述多孔碳载体为球形或柱状。
- [0029] 在一种实施方式中,所述多孔碳载体的粒度为3~5mm,比表面积为100~1200m²/g,孔容为0.5~1mL/g。
- [0030] 在一种实施方式中,所述碱液包括NaOH、KOH、Na₂CO₃和K₂CO₃中的至少一种。
- [0031] 在一种实施方式中,所述碱液的浓度为0.01~1mol/L。
- [0032] 在一种实施方式中,所述干燥处理的温度为60~200℃,所述干燥处理的时间为2~12h。
- [0033] 在一种实施方式中,所述焙烧处理的温度为300~1200℃,所述焙烧处理的时间为1~24h。
- [0034] 在一种实施方式中,所述一次干燥的温度为80~150℃,所述一次干燥的时间为2~10h。
- [0035] 在一种实施方式中,所述一次焙烧的温度为800~1200℃,所述一次焙烧的时间为1~15h。
- [0036] 在一种实施方式中,所述一次焙烧和所述焙烧处理分别在真空条件或者保护性气体条件下进行;所述保护性气体包括氢气、氮气或者惰性气体中的至少一种。
- [0037] 废水处理方法,包括以下步骤:
- [0038] 将臭氧、废水及所述的复合催化剂混合。
- [0039] 在一种实施方式中,所述废水的COD为100~300mg/L,pH为6~9。
- [0040] 在一种实施方式中,每升所述废水中,所述臭氧的添加量为15~300mg。
- [0041] 每升所述废水中,所述臭氧和所述COD的质量比为(1~3):1。
- [0042] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0043] (1) 本发明以多孔活性炭作为载体,通过负载适宜比例范围的氧化铝、第一金属元素助剂和第二金属元素助剂,得到的复合催化剂具有较高的稳定性,可增加催化臭氧氧化效率,延长反应环境下运行稳定使用寿命,可高效去除废水中的COD。

[0044] (2) 本发明在室温下合成复合催化剂,环境条件温和,未使用和生成对环境有害的物质;合成方法简单,多孔碳载体孔道丰富,能有效吸附金属离子,并在后期调节pH值,固定金属组分助剂,有效避免金属的流失和损耗。

[0045] (3) 本发明的废水处理适用于工业有机废水的深度处理,尤其是高COD、高盐、组成复杂的难生化废水(如印染、皮革、医药、造纸、石油化工等),可高效去除COD,高效除色除臭,以达到排放要求。

附图说明

[0046] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0047] 图1是本发明实施例1至实施例4所制备的复合催化剂催化臭氧氧化MBR产水周期评价图;

[0048] 图2是本发明废水处理系统示意图。

具体实施方式

[0049] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0050] 根据本发明的一个方面,本发明涉及一种复合催化剂,包括多孔碳载体以及负载于所述多孔碳载体上的氧化铝、第一金属元素助剂和第二金属元素助剂;

[0051] 所述第一金属元素助剂包括含有过渡金属元素的助剂A和/或含有稀土金属元素的助剂B;

[0052] 所述第二金属元素助剂包括含有碱金属元素的助剂C和/或含有碱土金属元素的助剂D;

[0053] 以所述复合催化剂的质量为基准,所述氧化铝的质量占比为5%~80%,所述第一金属元素助剂中的第一金属元素的质量占比为0.05%~3%,所述第二金属元素助剂中的第二金属元素的质量占比为0.05%~3%。

[0054] 本发明以多孔活性炭作为载体,通过负载适宜比例范围的过渡金属元素和/或稀土金属元素、碱金属元素和/或碱土金属元素,得到的复合催化剂具有较高的稳定性,可用于催化臭氧氧化有机废水处理,具有除色除臭效果好,高效率催化降解有机物,稳定性好,组分流失少,无毒无害绿色环保等优点。

[0055] 在一种实施方式中,以所述复合催化剂的质量为基准,所述氧化铝的质量占比包括但不限于为5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、

70%、75%或80%。第一金属元素包括过渡金属元素和/或稀土金属元素。第一金属元素在复合催化剂中的质量占比包括但不限于为0.05%、0.08%、0.1%、0.2%、0.5%、0.8%、1%、1.5%、2%、2.5%、2.8%或3%。第二金属元素包括碱金属元素和/或碱土金属元素，第二金属元素在复合催化剂中的质量占比包括但不限于为0.05%、0.08%、0.1%、0.2%、0.5%、0.8%、1%、1.5%、2%、2.5%、2.8%或3%。

[0056] 在一种实施方式中，所述过渡金属元素包括Mn、Co、Cu、Ni和Fe中的至少一种。在一种实施方式中，过渡金属元素可以采用Mn、Co、Cu、Ni和Fe中的任一种，或者任意两种、任意三种、任意四种、任意五种的组合。

[0057] 在一种实施方式中，所述碱金属元素包括Na和K中的至少一种。

[0058] 在一种实施方式中，所述稀土金属元素包括Ce。

[0059] 在一种实施方式中，所述碱土金属元素包括Ca和Mg中的至少一种。

[0060] 在一种实施方式中，所述助剂A包括所述过渡金属元素对应的氧化物。

[0061] 在一种实施方式中，所述助剂B包括所述稀土金属元素对应的氧化物。

[0062] 在一种实施方式中，所述助剂C包括所述碱金属元素对应的氧化物。

[0063] 在一种实施方式中，所述助剂D包括所述碱土金属元素对应的氧化物。

[0064] 在一种实施方式中，所述助剂A中的过渡金属元素和所述助剂B中的稀土金属元素的质量比为(1~3):1。例如，可以为1:1、1.2:1、1.5:1、1.8:1、2:1、2.5:1或3:1等。

[0065] 在一种实施方式中，所述助剂C中的碱金属元素和所述助剂D中的碱土金属元素的质量比为(0.2~20):(0.01~1)。例如，可以为0.2:0.01、5:0.1、10:0.6、15:0.8、20:1等。

[0066] 在一种实施方式中，所述复合催化剂的粒度为3~5mm，比表面积为80~500m²/g。

[0067] 根据本发明的另一个方面，本发明还涉及所述的复合催化剂的制备方法，包括以下步骤：

[0068] 将多孔碳载体原料进行一步浸渍或者分步浸渍，得到混合体系，采用碱液调节所述混合体系的pH至5~10，再进行固液分离，收集固形物并进行干燥处理和焙烧处理；

[0069] 所述一步浸渍包括：将多孔碳载体原料浸渍于可溶性铝盐、第一金属元素助剂的可溶性盐、第二金属元素助剂的可溶性盐和水形成的混合液中；

[0070] 所述分步浸渍包括：将多孔碳载体原料浸渍于可溶性铝盐溶液中，经过一次干燥和一次焙烧，得到负载铝元素的多孔碳载体；将所述负载铝元素的多孔碳载体浸渍于第一金属元素助剂的可溶性盐、第二金属元素助剂的可溶性盐和水形成的混合液中。

[0071] 本发明在室温下合成，环境条件温和，未使用和生成对环境有害的物质；合成方法简单，多孔碳载体孔道丰富能有效吸附金属离子，并在后期调节pH值，固定金属组分助剂，有效避免金属的流失和损耗。

[0072] 在一种实施方式中，可溶性铝盐包括氯化铝和/或硫酸铝。

[0073] 在一种实施方式中，第一金属元素助剂的可溶性盐包括过渡金属元素的可溶性盐和/或稀土金属元素的可溶性盐。具体地，过渡金属元素的可溶性盐包括过渡金属元素对应的硝酸盐或硫酸盐。稀土金属元素的可溶性盐包括稀土元素对应的硝酸盐或硫酸盐。

[0074] 在一种实施方式中，第二金属元素助剂的可溶性盐包括碱金属元素的可溶性盐和/或碱土金属元素的可溶性盐。具体地，碱金属元素的可溶性盐包括碱金属元素对应的硝酸盐或硫酸盐。碱土金属元素的可溶性盐包括碱土金属元素对应的硝酸盐或者硫酸盐。

[0075] 在一种实施方式中,所述多孔碳载体为球形或柱状。球形或柱状复合催化剂可直接填装至反应器。

[0076] 在一种实施方式中,所述多孔碳载体的粒度为3~5mm,比表面积为100~1200m²/g,孔容为0.5~1mL/g。

[0077] 在一种实施方式中,所述碱液包括NaOH、KOH、Na₂CO₃和K₂CO₃中的至少一种。

[0078] 在一种实施方式中,采用碱液调节所述混合体系的pH至5、6、7、8、9或10。

[0079] 在一种实施方式中,所述碱液的浓度为0.01~1mol/L。在一种实施方式中,所述碱液的浓度包括但不限于为0.02mol/L、0.05mol/L、0.1mol/L、0.3mol/L、0.5mol/L、0.8mol/L或1mol/L。

[0080] 在一种实施方式中,所述干燥处理的温度为60~200℃,所述干燥处理的时间为2~12h。在一种实施方式中,所述干燥处理的温度包括但不限于为60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、110℃、150℃、180℃或190℃。所述干燥处理的时间包括但不限于为3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、11h、12h。本发明通过采用适宜的干燥温度和时间配合,进而保证复合催化剂的稳定性。

[0081] 在一种实施方式中,所述焙烧处理的温度为300~1200℃,所述焙烧处理的时间为1~24h。在一种实施方式中,所述焙烧处理的温度包括但不限于为400℃、500℃、600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃、1100℃或1200℃。焙烧处理的时间包括但不限于为1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、12h、15h、18h、20h或22h。通过采用适宜的焙烧处理温度和焙烧处理时间,进而保证复合催化剂的稳定性及催化活性。

[0082] 在一种实施方式中,所述一次干燥的温度为80~150℃,所述一次干燥的时间为2~10h。在一种实施方式中,所述一次干燥的温度包括但不限于为90℃、100℃、110℃或150℃。一次干燥的时间包括但不限于为1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h或10h。

[0083] 在一种实施方式中,所述一次焙烧的温度为800~1200℃,所述一次焙烧的时间为1~15h。在一种实施方式中,所述一次焙烧的温度包括但不限于为800℃、900℃、1000℃、1100℃或1200℃。一次焙烧的时间包括但不限于为1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h或10h。

[0084] 在一种实施方式中,所述一次焙烧和所述焙烧处理分别在真空条件或者保护性气体条件下进行;所述保护性气体包括氢气、氮气或者惰性气体中的至少一种。在一种实施方式中,保护性气体的流量为75~85mL/min,例如可以为72mL/min、75mL/min、78mL/min、80mL/min或83mL/min。在一种实施方式中,惰性气体包括氩气、氮气等。

[0085] 根据本发明的另一个方面,本发明还涉及废水处理方法,包括以下步骤:将臭氧、废水及如上所述的复合催化剂混合。

[0086] 本发明的废水处理方法可高效去除COD,高效除色除臭,达到排放要求。

[0087] 在一种实施方式中,所述废水取自MBR出水,COD值仍高达100~300mg/L,可生化性差。在一种实施方式中,所述废水的COD为100~300mg/L。例如,包括但不限于为120mg/L、150mg/L、170mg/L、200mg/L、220mg/L、250mg/L、280mg/L或300mg/L。废水的pH为6~9。在一种实施方式中,废水的体积空速为2~10h⁻¹。

[0088] 在一种实施方式中,每升所述废水中,所述臭氧的添加量为15~300mg;例如可以为20mg、50mg、70mg、100mg、120mg、150mg、200mg、220mg、250mg、280mg或300mg。

[0089] 在一种实施方式中,每升所述废水中,所述臭氧和所述COD的质量比为(1~3):1;

例如可以为1.2:1、1.5:1、1.8:1、2:1、2.5:1或2.8:1。

[0090] 根据本发明的另一个方面,本发明还涉及废水处理系统,如图2所示,包括反应床、臭氧供给装置、臭氧发生器、废水供给装置和清水收集装置;

[0091] 所述反应床中填充有如上所述的复合催化剂;

[0092] 所述反应床的下端设置有臭氧入口和废水入口,所述反应床的上端设置有清水出口;所述臭氧入口通过所述臭氧发生器与所述臭氧供给装置相连,所述废水入口通过泵体与所述废水供给装置相连,所述清水出口与所述清水收集装置相连。

[0093] 本发明的废水处理系统可高效处理废水中的COD。

[0094] 下面将结合具体的实施例进一步说明。

[0095] 实施例1

[0096] 一种复合催化剂,包括多孔碳载体以及负载于所述多孔碳载体上的氧化铝、第一金属元素助剂和第二金属元素助剂;所述第一金属元素助剂包括含有过渡金属元素的助剂A和含有稀土金属元素的助剂B;所述第二金属元素助剂包括含有碱金属元素的助剂C;以所述复合催化剂的质量为基准,氧化铝的质量占比为5.0%,第一金属元素的质量占比约为1.0%,第二金属元素的质量占比约为0.5%;

[0097] 其中,过渡金属元素和稀土金属元素的质量比为7:5;

[0098] 所述过渡金属元素选自Fe

[0099] 所述稀土金属元素选自Ce;

[0100] 所述碱金属元素选自K;

[0101] 复合催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0102] (a)取4.75g六水合三氯化铝、0.25g硝酸铈以及1.05g硝酸铁溶解于100mL超纯水中,得到黄色澄清透明混合溶液;

[0103] (b)以球形多孔活性炭为载体,将上述混合溶液浸渍于19.06g多孔活性炭载体上;

[0104] (c)以0.1mol/L的KOH调节pH至8.0,过滤并以2L的纯水洗涤后,放入烘箱80℃干燥12h,得到黑色催化剂前体;

[0105] (d)将黑色前体转移至气氛炉,通入80mL/min氮气,550℃下焙烧4h,得到复合催化剂(5AlCF-C)。

[0106] 实施例2

[0107] 一种复合催化剂,包括多孔碳载体以及负载于所述多孔碳载体上的氧化铝、第一金属元素助剂和第二金属元素助剂;所述第一金属元素助剂包括含有过渡金属元素的助剂A和含有稀土金属元素的助剂B;所述第二金属元素助剂包括含有碱金属元素的助剂C;以所述复合催化剂的质量为基准,氧化铝的质量占比约为45.5%,第一金属元素的质量占比约为0.9%,第二金属元素助剂的质量占比约为0.3%;

[0108] 其中,过渡金属元素和稀土金属元素的质量比为2:1;

[0109] 所述过渡金属元素选自Fe

[0110] 所述稀土金属元素选自Ce;

[0111] 所述碱金属元素选自Na;

[0112] 复合催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0113] (a)取47.50g六水合三氯化铝、0.25g六水合硝酸铈以及1.05g九水合硝酸铁溶解

于100mL超纯水中,得到黄色澄清透明混合溶液;

[0114] (b)以球形多孔活性炭为载体,将上述溶液浸渍于10.05g多孔活性炭载体上,得到悬浮液;

[0115] (c)以0.1mol/L的NaOH调节pH至8.0,过滤并以2L的纯水洗涤后,放入烘箱80℃干燥12h,得到黑色催化剂前体;

[0116] (d)将黑色前体转移至气氛炉,通入80mL/min氮气,550℃下焙烧4h,得到复合催化剂(50CF-C)。

[0117] 实施例3

[0118] 一种复合催化剂,包括多孔碳载体以及负载于所述多孔碳载体上的氧化铝、第一金属元素助剂和第二金属元素助剂;所述第一金属元素助剂包括含有过渡金属元素的助剂A和含有稀土金属元素的助剂B;所述第二金属元素助剂包括含有碱金属元素的助剂C和含有碱土金属元素的助剂D;以所述复合催化剂的质量为基准,所述氧化铝的质量占比约为45.5%,第一金属元素的质量占比约为0.9%,第二金属元素的质量占比约为0.3%;

[0119] 其中,过渡金属元素和稀土金属元素的质量比为2:1;

[0120] 碱金属元素和碱土金属元素的质量比约为20:1;

[0121] 所述过渡金属元素选自Fe;

[0122] 所述稀土金属元素选自Ce;

[0123] 所述碱金属元素选自K;

[0124] 所述碱土金属元素选自Mg;

[0125] 复合催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0126] (a)以柱状多孔活性炭为载体,将浓度为1.0mol/L的硫酸铝溶液浸渍于10.19g多孔活性炭载体上;经过120℃干燥4h,再于氮气下1000℃焙烧4h,得到负载有铝元素的活性炭(50A1-C);

[0127] (b)将六水合硝酸铈0.25g、六水合氯化镁0.02以及九水合硝酸铁1.05g溶解于100mL超纯水中,得到黄色澄清透明混合溶液;

[0128] (c)将上述黄色澄清透明溶液浸渍于50A1-C中,再以0.1mol/L的KOH调节pH至8.0,过滤并以2L的纯水洗涤后,放入烘箱80℃干燥12h;

[0129] (d)将干燥后的物料转移至气氛炉,通入80mL/min的氮气,550℃下焙烧4h,得到催化剂复合催化剂(50AL-CF-C)。

[0130] 实施例4

[0131] 一种复合催化剂,包括多孔碳载体以及负载于所述多孔碳载体上的氧化铝、第一金属元素助剂和第二金属元素助剂;所述第一金属元素助剂包括含有过渡金属元素的助剂A和含有稀土金属元素的助剂B;所述第二金属元素助剂包括含有碱金属元素的助剂C;以所述复合催化剂的质量为基准,氧化铝的质量占比为45%,第一金属元素的质量占比约为2.0%,第二金属元素的质量占比约为1.5%;

[0132] 其中,过渡金属元素和稀土金属元素的质量比为5:2;

[0133] 所述过渡金属元素选自Cu、Co;

[0134] 所述稀土金属元素选自Ce;

[0135] 所述碱金属元素选自K;

[0136] 复合催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0137] (a) 以柱状多孔活性炭为载体,将浓度为1mol/L的硫酸铝溶液浸渍于10.19g多孔活性炭载体上;经过120℃干燥4h,再于氮气气氛下1000℃焙烧4h,得到载有铝元素的多孔碳(50A1-C);

[0138] (c) 将六水合硝酸铈0.25g、三水合硝酸铜0.62g以及六水合硝酸钴0.33g溶解于100mL超纯水中,得到淡蓝色澄清透明溶液;

[0139] (c) 将上述淡蓝色透明溶液浸渍于步骤(a)的50A1-C中,再以0.1mol/L的KOH调节pH至8以上,过滤洗涤后,在120℃下干燥6h,得到黑色柱状催化剂;

[0140] (d) 将黑色柱状催化剂转移至气氛炉中,通入80mL/min氮气,550℃下焙烧4h,得到复合催化剂(50A1-CC-C)。

[0141] 实施例5

[0142] 一种复合催化剂,包括多孔碳载体以及负载于所述多孔碳载体上的氧化铝、第一金属元素助剂和第二金属元素助剂;所述第一金属元素助剂包括含有过渡金属元素的助剂A和含有稀土金属元素的助剂B;所述第二金属元素助剂包括含有碱金属元素的助剂C;以所述复合催化剂的质量为基准,氧化铝的质量占比为60%,第一金属元素的质量占比为1.5%,第二金属元素的质量占比为2%;

[0143] 其中,过渡金属元素和稀土金属元素的质量比为3:1;

[0144] 所述过渡金属元素选自Fe、Co;其中,Fe、Co的质量比为1:4;

[0145] 所述稀土金属元素选自Ce;

[0146] 所述碱金属元素选自Na。

[0147] 上述复合催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0148] 将多孔碳载体原料浸渍于硫酸铝溶液中,经过一次干燥和一次焙烧,一次干燥的温度为120℃,一次干燥的时间为4h,一次焙烧的温度为1150℃,一次焙烧的时间为1.5h,得到负载铝元素的多孔碳载体;将所述负载铝元素的多孔碳载体浸渍于第一金属元素助剂的硝酸盐、第二金属元素助剂的硝酸盐和水形成的混合液中,得到混合体系,采用0.5mol/L的KOH调节混合体系的pH至8~9,再进行固液分离,收集固形物并进行洗涤,洗涤后进行干燥处理和焙烧处理,干燥处理的温度为150℃,干燥处理的时间为5h,焙烧处理的温度为1100℃,焙烧处理的时间为3h。

[0149] 实施例6

[0150] 一种复合催化剂,除氧化铝的质量占比为5%,所述第一金属元素的质量占比为0.05%,第二金属元素的质量占比为3%;其他条件同实施例5。

[0151] 上述复合催化剂的制备方法同实施例5。

[0152] 实施例7

[0153] 一种复合催化剂,除氧化铝的质量占比为80%,第一金属元素的质量占比为3%,第二金属元素的质量占比为3%;其他条件同实施例5。

[0154] 上述复合催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0155] 将多孔碳载体原料浸渍于硫酸铝、第一金属元素助剂的硝酸盐、第二金属元素助剂的硝酸盐和水形成的混合液中,得到混合体系,采用0.5mol/L的KOH调节混合体系的pH至7.9~8.2,再进行固液分离,收集固形物并进行洗涤,洗涤后进行干燥处理和焙烧处理,干

干燥处理的温度为130℃,干燥处理的时间为4h,焙烧处理的温度为1000℃,焙烧处理的时间为4h。

[0156] 对比例1

[0157] 复合催化剂,除不含有第一金属元素助剂,其他条件同实施例5。

[0158] 复合催化剂的制备方法同实施例5。

[0159] 对比例2

[0160] 复合催化剂,除不含有第二金属元素助剂,其他条件同实施例5。

[0161] 复合催化剂的制备方法同实施例5。

[0162] 实验例

[0163] 一、采用本发明的催化系统,将实施例1至实施例4所制备的复合催化剂分别催化臭氧氧化MBR产水,其中,废水取自MBR出水,COD值为100~300mg/L,pH值为6~9;处理条件:常温常压,臭氧投加量为15~300mg/L, O_3 (mg/L):COD(mg/L)=1.0~3.0,废水体积空速:2~10h⁻¹。

[0164] 具体操作步骤如下:

[0165] 某制膜企业MBR产水原水:进水量400mL/h,废水为隔天直接连续添加,无进一步处理COD在105-330mg/L区间波动。如图2处理装置及方法进行处理:废水在非均相臭氧催化氧化反应器中的水力停留时间为30min,催化剂吸附饱和(24-120h)后开始从底部进行臭氧曝气,非均相臭氧催化氧化反应器中臭氧投加浓度为50-150mg/L,每隔24h取进水口和出水口的水样测试COD值,出水口水量400mL/h,COD为40-100mg/L。

[0166] 处理结果如图1所示,由图1可知,本发明的复合催化剂具有长效、高效的催化性能,可增加催化臭氧氧化效率,延长反应环境下运行稳定使用寿命,可高效去除废水中的COD。

[0167] 二、取实施例5~7、对比例1~2中等量的复合催化剂分别与臭氧混合,分别对相同的废水进行处理,具体操作步骤如下:

[0168] 某制膜企业MBR产水原水稀释至COD值至200mg/L:所有催化反应器进水量控制在400mL/h,废水在非均相臭氧催化氧化反应器中的水力停留时间为30min,吸附至吸附饱和即进出水COD值一致。随后打开底部臭氧进气阀,废水与臭氧在底部预混后经过曝气盘曝气进入反应床,非均相臭氧催化氧化反应器中臭氧投加浓度为100mg/L,每隔24h取进水口和出水口的水样测试COD值,取3-5天平均值。

[0169] 处理结果如表1所示。

[0170] 表1废水处理结果

[0171]

组别	废水的起始COD (mg/L)	COD去除率 (%)
实施例5	200	70.2%
实施例6	200	70.5%
实施例7	200	45.8%
对比例1	200	23.1%
对比例2	200	30.0%

[0172] 由表1可知,本发明以多孔活性炭作为载体,通过负载适宜比例范围的氧化铝、第一金属元素助剂和第二金属元素助剂,得到的复合催化剂具有较高的稳定性,可增加催化

臭氧氧化效率,延长反应环境下运行稳定使用寿命,可高效去除废水中的COD。

[0173] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,但本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

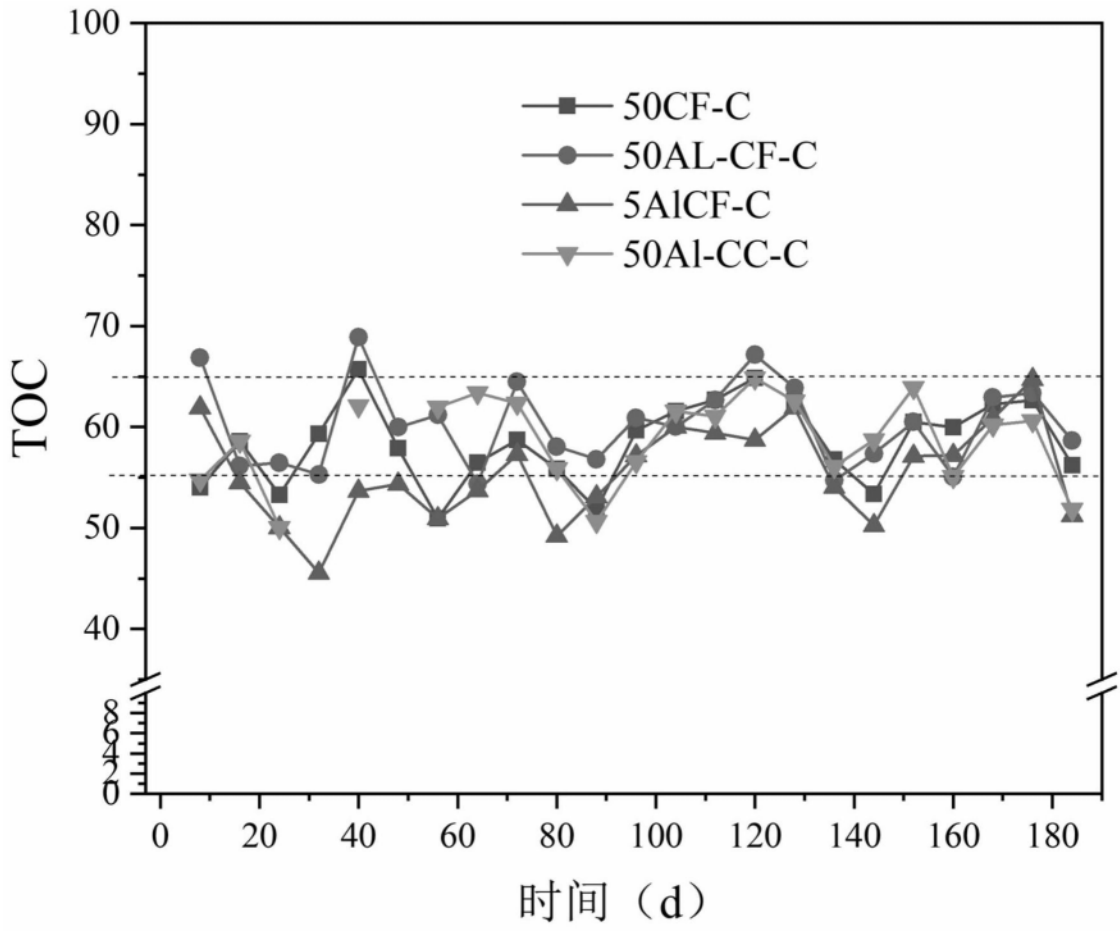


图1

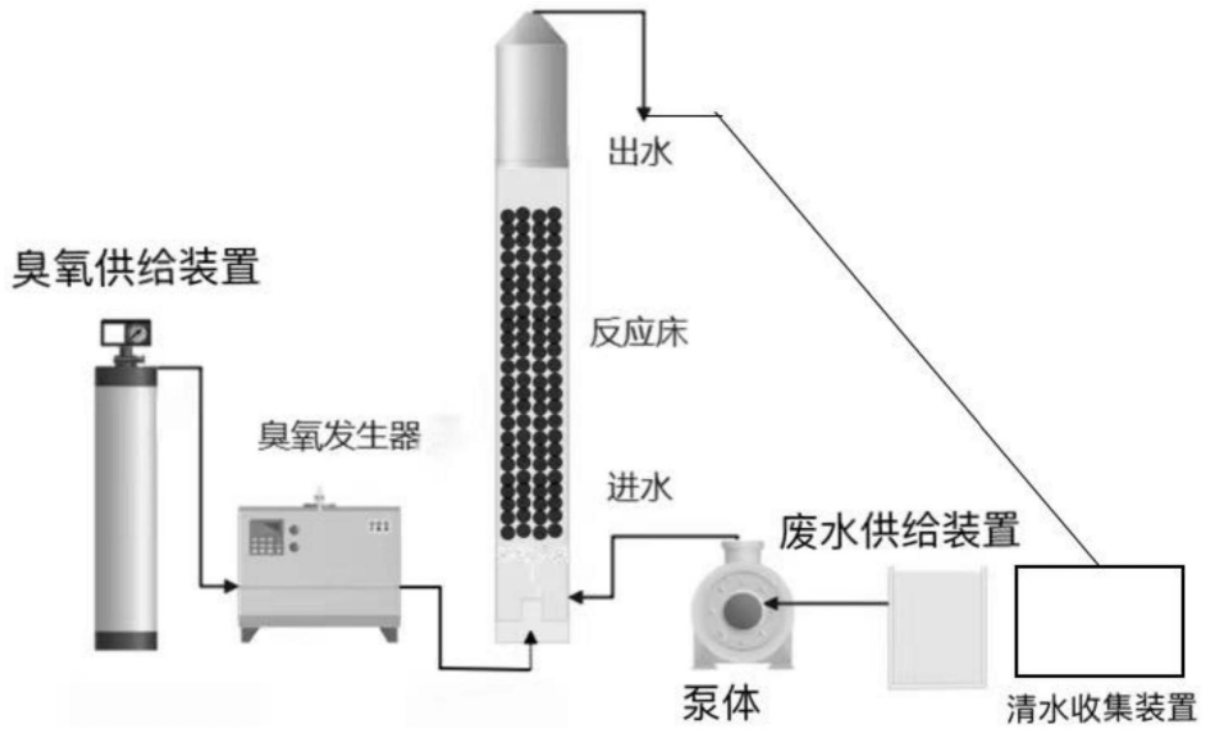


图2