



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115282979 B

(45) 授权公告日 2023. 04. 28

(21) 申请号 202210920099.1

(22) 申请日 2022.08.01

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115282979 A

(43) 申请公布日 2022.11.04

(73) 专利权人 深水海纳水务集团股份有限公司
地址 518000 广东省深圳市南山区打石一路深圳国际创新谷六栋B座19层/A座19-20层

(72) 发明人 王胜凡 欧阳清华 叶国杰 林娜
邓晓裕 李海波

(74) 专利代理机构 深圳市六加知识产权代理有限公司 44372
专利代理师 江晓苏

(51) Int.Cl.

B01J 23/889 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

C02F 1/78 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

审查员 张宪国

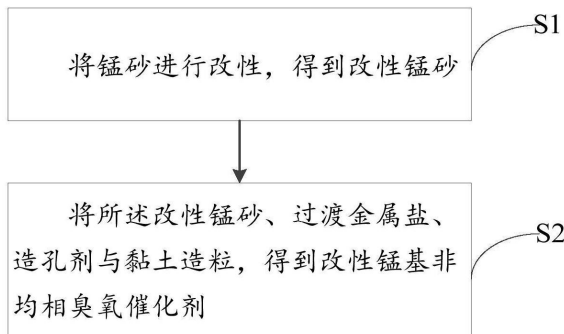
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种改性锰基非均相臭氧催化剂的制备方法及应用

(57) 摘要

本申请涉及一种改性锰基非均相臭氧催化剂的制备方法及应用,该方法包括:将锰砂进行改性,得到改性锰砂,将所述改性锰砂、过渡金属盐、造孔剂与黏土造粒,得到改性锰基非均相臭氧催化剂。改性的锰砂具有较大的比表面积,锰砂中的锰元素被活化,提高锰砂的催化性能,过渡金属盐的添加能与锰离子在催化的过程中起到协同作用,造孔剂的添加可以起到造孔效果,生成的弱碱性物质能调节催化剂的使用环境,提高改性锰基非均相臭氧催化剂的催化效果,减少臭氧的投加量,降低成本。



1. 一种改性锰基非均相臭氧催化剂的制备方法,其特征在于,包括:
将锰砂进行改性,得到改性锰砂;
将所述改性锰砂、过渡金属盐、造孔剂与黏土造粒,得到改性锰基非均相臭氧催化剂;
所述锰砂通过强氧化剂进行改性,所述锰砂与所述强氧化剂的质量体积比为1:100~50:100,所述强氧化剂浓度为1mol/L~10mol/L;
所述强氧化剂包括高铁酸钾;
所述造孔剂包括过氧化镁;
所述过渡金属盐包括锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬金属盐;
所述改性锰砂、所述过渡金属盐、所述造孔剂与所述黏土的质量比为(50~100):(10~20):(5~10):(1~10)。
2. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,所述将锰砂进行改性,得到改性锰砂,包括:
将所述锰砂清洗、干燥、研磨后浸泡在强氧化剂溶液中,预设时间后,取出干燥、研磨得到所述改性锰砂。
3. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,所述将所述改性锰砂、过渡金属盐、造孔剂与黏土造粒,得到改性锰基非均相臭氧催化剂包括:
将所述改性锰砂、所述造孔剂、所述黏土混合后,通过过渡金属盐溶液进行造粒,形成生料球;
将所述生料球干燥后,烧结冷却后得到所述改性锰基非均相臭氧催化剂。
4. 一种如权利要求1~3任一项所述改性锰基非均相臭氧催化剂的制备方法制备的催化剂在工业污水处理的应用。

一种改性锰基非均相臭氧催化剂的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本申请涉及废水处理领域,具体涉及一种改性锰基非均相臭氧催化剂的制备方法及应用。

背景技术

[0002] 工业废水具有污染物浓度大、毒性高、难生物降解等特点,严重威胁着生态系统的安全和人类健康,生态环境保护规划,明确提出将进一步提升水生态环境,污水处理排放要求逐渐提高,采取适当措施将化学量(COD)稳定控制在排放范围内($\text{COD} \leq 30\text{mg/L}$),成为行业亟需解决的问题。

[0003] 臭氧氧化法因其不产生二次污染,反应迅速,流程简单,在工业污水深度处理中得到广泛的应用,臭氧氧化法虽然具有较强的脱色、消毒和去除有机污染物的能力,但是该工艺还面临一些问题包括:(1)适用范围小,对有机物的氧化具有选择性,在低剂量和短时间内不能完全矿化污染物,且分解生成的中间产物会阻止臭氧的氧化进程。(2)处理效果不稳定,出水水质难以稳定达标。(3)臭氧利用率低,臭氧投加量大,运行费用较高。

[0004] 目前,臭氧氧化法通过添加非均相催化剂,加速促进臭氧加速分解生成 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}^{2-}$ 等活性自由基,可进一步降低出水COD,但是现有技术中的非均相催化剂还存在基材成本较高,对废水中的难降解有机物处理效果不佳,非均相催化剂的使用环境受到限制等问题。例如,专利号:CN201810039644.X,提出了“有机废水降解用臭氧氧化催化剂及其制备方法”,但仍存在催化剂制备成本高、无法自调节反应体系的pH值,酸性条件下催化性能差的问题。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术的不足,本申请实施提供一种改性锰基非均相臭氧催化剂的制备方法,采用廉价易得的天然锰砂为原料,制备得到的改性锰基非均相臭氧催化剂,通过在催化剂体系中构建弱碱性环境,改善非均相催化剂的使用环境受限的问题,提高臭氧氧化的催化效果,有效降解废水中的有机物。

[0006] 第一方面,本申请实施例提供一种改性锰基非均相臭氧催化剂的制备方法,包括:将锰砂进行改性,得到改性锰砂;将所述改性锰砂、过渡金属盐、造孔剂与黏土造粒,得到改性锰基非均相臭氧催化剂。

[0007] 优选地,所述改性包括:所述锰砂通过强氧化剂进行改性。

[0008] 优选地,所述强氧化剂浓度为 $1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 。

[0009] 优选地,所述锰砂与所述强氧化剂的质量体积比为 $1:100 \sim 50:100$ 。

[0010] 优选地,所述过渡金属盐包括锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬金属盐中的至少一种。

[0011] 优选地,所述造孔剂包括过氧化镁、碳酸氢钠中的至少一种。

[0012] 优选地,所述改性锰砂、所述过渡金属盐、所述造孔剂与所述黏土的质量比为 $(50 \sim 100) : (10 \sim 20) : (5 \sim 10) : (1 \sim 10)$ 。

[0013] 优选地,所述将锰砂进行改性,得到改性锰砂,包括:将所述锰砂清洗、干燥、研磨

后浸泡在强氧化剂溶液中,预设时间后,取出干燥、研磨得到所述改性锰砂。

[0014] 优选地,所述将所述改性锰砂、过渡金属盐、造孔剂与黏土造粒,得到改性锰基非均相臭氧催化剂包括:将所述改性锰砂、所述造孔剂、所述黏土混合后,通过过渡金属盐溶液进行造粒,形成生料球;将所述生料球干燥后,烧结冷却后得到所述改性锰基非均相臭氧催化剂。

[0015] 第二方面,本申请实施例提供上述改性锰基非均相臭氧催化剂在工业污水处理的应用。

[0016] 区别于相关技术的情况,本申请提供的一种改性锰基非均相臭氧催化剂的制备方法的有益效果是:将锰砂进行改性,得到改性锰砂,将所述改性锰砂、过渡金属盐、造孔剂与黏土造粒,得到改性锰基非均相臭氧催化剂。通过该方法制得的催化剂能改善臭氧氧化的催化效果,添加造孔剂不但能增强有机污染物和催化剂的接触面积,生成的弱碱性物质还能构建弱碱性反应体系,改善非均相催化剂的使用环境受限的问题,减少臭氧的投加量,且天然锰砂廉价易得,降低原料投入成本。

附图说明

[0017] 一个或多个实施例通过与之对应的附图进行示例性说明,这些示例性说明并不构成对实施例的限定,附图中具有相同参考数字标号的元件表示为类似的元件,除非有特别申明,附图中的图不构成比例限制。

[0018] 图1是本申请实施例提供的一种改性锰基非均相臭氧催化剂的制备方法的流程图。

具体实施方式

[0019] 为了使本申请的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本申请进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本申请,并不用于限定本申请。

[0020] 需要说明的是,如果不冲突,本申请实施例中的各个特征可以相互组合,均在本申请的保护范围之内。另外,虽然在流程图中示出了逻辑顺序,但是在某些情况下,可以以不同于流程图中的顺序执行所示出或描述的步骤。

[0021] 除非另有定义,本说明书所使用的所有的技术和科学术语与属于本申请的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。在本申请的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施方式的目的,不是用于限制本申请。本说明书所使用的术语“和/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0022] 如图1所示,图1是本申请实施例提供的一种改性锰基非均相臭氧催化剂的制备方法的流程图,该方法包括:

[0023] 步骤S1:将锰砂进行改性,得到改性锰砂;

[0024] 步骤S2:将所述改性锰砂、过渡金属盐、造孔剂与黏土造粒,得到改性锰基非均相臭氧催化剂。

[0025] 本申请实施例,将锰砂进行改性,锰砂可以是天然锰砂粉,改性方法可以通过强氧化剂进行改性,得到改性锰砂,将改性锰砂、过渡金属盐、造孔剂与黏土混合进行造粒,烧结

后得到颗粒状的改性锰基非均相臭氧催化剂。采用强氧化剂对天然锰砂粉进行改性,改性后的粉末状锰砂具有更大的比表面积,且锰砂中的锰元素被活化,能提高锰砂在臭氧催化反应的催化性能,且天然锰砂为原料节约原料成本,在制备过程中,用过渡金属盐溶液代替传统的纯水,过渡金属盐既能起到粘结造粒的作用,还能与锰离子起到协同催化作用,使得改性锰基非均相臭氧催化剂能够更好的处理工业废水中的难降解有机物。

[0026] 在一些实施例中,锰砂可以通过强氧化剂进行改性,锰砂选用200 目的锰砂粉末状材料,强氧化剂包括:高铁酸钾、高锰酸钾及次氯酸中的至少一种,强氧化剂的浓度为 $1\text{mol/L}\sim 10\text{mol/L}$ 。

[0027] 在一些实施例中,锰砂与强氧化剂的质量体积比为 $1:100\sim 50:100$ 。

[0028] 在一些实施例中,过渡金属盐包括锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬金属盐中的至少一种,具体地,锰(Mn)元素以硝酸锰 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、氯化锰 (MnCl_2) 等形式添加;锌(Zn)元素以硫酸锌 (ZnSO_4) 、氯化锌 (ZnCl_2) 等形式添加;钴(Co)元素以氯化钴 (CoCl_2) 的形式添加;铜(Cu)元素以硫酸铜 (CuSO_4) 、氯化铜 (CuCl_2) 等形式添加;钼(Mo)元素以三氧化钼 (MoO_3) 的形式添加;镍(Ni)元素以硫酸镍 (NiSO_4) 的形式添加;钒(V)元素以钒酸钠 (NaVO_3) 、钒酸铵 (NH_4VO_3) 的形式添加;铬(Cr)元素以硫酸铬钾 $[\text{CrK}(\text{SO}_4)_2]$ 的形式添加,需要说明的是,造粒过程中,需要将过渡金属盐溶解成溶液,通过喷洒的方式将过渡金属盐与改性锰砂、造孔剂黏土造粒混合形成生料球。

[0029] 在一些实施例中,造孔剂包括过氧化镁、碳酸氢钠中的至少一种,其中,过氧化镁含量大于99.9%,碳酸氢钠含量大于99.9%,造孔剂在烧结过程中,会释放气体,能起到造孔效果,并且生成的碱性材料能构建弱碱性反应体系,具有调节环境中pH值的作用,制得的颗粒状的改性锰基非均相臭氧催化剂能够增大与废水的接触面积,提高了催化效率。具体地,如果造孔剂为过氧化镁时,烧结过程中会释放氧气,起到造孔效果,生成的弱碱性材料氧化镁能够调节环境中的pH;如果造孔剂为碳酸氢钠,烧结过程中会释放二氧化碳,起到造孔效果,生成的碱性材料碳酸钠能够调节营造合适的pH值环境,有利于改性锰基非均相臭氧催化剂更好的降解废水中的有机物。

[0030] 在一些实施例中,改性锰砂、所述过渡金属盐、所述造孔剂与所述黏土的质量比为 $(50\sim 100):(10\sim 20):(5\sim 10):(1\sim 10)$ 。

[0031] 在一些实施例中将锰砂进行改性,得到改性锰砂,包括:将锰砂清洗、干燥、研磨后浸泡在强氧化剂溶液中,预设时间后,取出干燥、研磨得到所述改性锰砂。具体地,将天然锰砂粉用去离子水洗净后,干燥研磨成200目粉末状锰砂材料,再将200目粉末状锰砂材料浸泡在浓度为 $1\text{mol/L}\sim 10\text{mol/L}$ 的强氧化剂溶液中24h后,取出风干,研磨得到改性锰砂。

[0032] 在本申请实施例中,通过对锰砂进行改性可以增大锰砂的比表面积,使得锰砂中的锰元素被活化,提高锰砂在臭氧催化反应的催化性能。

[0033] 在一些实施例中,将改性锰砂、过渡金属盐、造孔剂与黏土造粒,得到改性锰基非均相臭氧催化剂包括:将改性锰砂、造孔剂、黏土混合后,通过过渡金属盐溶液进行造粒,形成生料球;将生料球干燥后,烧结冷却后得到改性锰基非均相臭氧催化剂。具体地,将改性粉末状锰砂材料、造孔剂和黏土粉混合均匀后,投加到滚筒造粒机中,通过喷洒过渡金属盐溶液进行造粒形成生料球,将生料球干燥后,烧结成型,冷却后得到颗粒状的改性锰基非均相臭氧催化剂。需要说明的是,所制备的生料球粒径为 $2\text{mm}\sim 8\text{mm}$,生料球烧结的温度为 1000

℃~1300℃,烧结时间为5min~30min。

[0034] 在本申请实施例中,将过渡金属盐溶液代替传统工艺中的纯水,过渡金属盐溶液既能起到粘结造粒的作用,还能在催化过程中与锰离子起到协同催化作用,造孔剂在烧结过程中会释放气体,起到造孔效果,生成的弱碱性材料能构建弱碱性反应体系,调节废水中的pH值,使得改性锰基非均相臭氧催化剂更好的处理工业废水中难降解的有机物。

[0035] 在一些实施例中,通过上述方法制得的改性锰基非均相臭氧催化剂可以应用于污水处理中,高效降解水体中的有机污染物。

[0036] 下面结合具体实施例进行说明:

[0037] 实施例1

[0038] 改性锰基非均相臭氧催化剂A的制备过程具体如下:

[0039] (1) 将天然锰砂用去离子水洗净后,干燥研磨成200目锰砂粉末状材料;

[0040] (2) 将100g 200目锰砂粉末状材料浸泡在500ml浓度为5mol/L的高铁酸钾溶液中24h后,取出后风干,得到粉末状改性锰砂;

[0041] (3) 将10g含锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬的过渡金属盐溶解在50ml去离子水中,得到过渡金属盐溶液;

[0042] (4) 将100g粉末状改性锰砂、10g过氧化镁和5g黏土粉混合均匀后,投加到滚筒造粒机中,喷洒过渡金属盐溶液进行造粒形成生料球;

[0043] (5) 将生料球在1200℃下煅烧15min后冷却,得到颗粒状的改性锰基非均相臭氧催化剂A。

[0044] 实施例2

[0045] 改性锰基非均相臭氧催化剂B的制备过程具体如下:

[0046] (1) 将天然锰砂用去离子水洗净后,干燥研磨成200目锰砂粉末状材料;

[0047] (2) 将100g 200目锰砂粉末状材料浸泡在500ml浓度为5mol/L的高锰酸钾溶液中24h后,取出后风干,得到粉末状改性锰砂;

[0048] (3) 将10g含锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬的过渡金属盐溶解在50ml去离子水中,得到过渡金属盐溶液;

[0049] (4) 将100g粉末状改性锰砂、10g过氧化镁和5g黏土粉混合均匀后,投加到滚筒造粒机中,喷洒过渡金属盐溶液进行造粒形成生料球;

[0050] (5) 将生料球在1200℃下煅烧15min后冷却,得到颗粒状的改性锰基非均相臭氧催化剂B。

[0051] 实施例3

[0052] 改性锰基非均相臭氧催化剂C的制备过程具体如下:

[0053] (1) 将天然锰砂用去离子水洗净后,干燥研磨成200目锰砂粉末状材料;

[0054] (2) 将100g 200目锰砂粉末状材料浸泡在500ml浓度为5mol/L的次氯酸溶液中24h后,取出后风干,得到粉末状改性锰砂;

[0055] (3) 将10g含锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬的过渡金属盐溶解在50ml去离子水中,得到过渡金属盐溶液;

[0056] (4) 将100g粉末状改性锰砂、10g过氧化镁和5g黏土粉混合均匀后,投加到滚筒造粒机中,喷洒过渡金属盐溶液进行造粒形成生料球;

[0057] (5) 将生料球在1200℃下煅烧15min后冷却,得到颗粒状的改性锰基非均相臭氧催化剂C。

[0058] 实施例4

[0059] 改性锰基非均相臭氧催化剂D的制备过程具体如下:

[0060] (1) 将天然锰砂用去离子水洗净后,干燥研磨成200目锰砂粉末状材料;

[0061] (2) 将100g 200目锰砂粉末状材料浸泡在500ml浓度为5mol/L的高铁酸钾溶液中24h后,取出后风干,得到粉末状改性锰砂;

[0062] (3) 将10g含铜、钼、镍、钒、及铬的过渡金属盐溶解在50ml去离子水中,得到过渡金属盐溶液;

[0063] (4) 将100g粉末状改性锰砂、10g过氧化镁和5g黏土粉混合均匀后,投加到滚筒造粒机中,喷洒过渡金属盐溶液进行造粒形成生料球;

[0064] (5) 将生料球在1200℃下煅烧15min后冷却,得到颗粒状的改性锰基非均相臭氧催化剂D。

[0065] 实施例5

[0066] 改性锰基非均相臭氧催化剂E的制备过程具体如下:

[0067] (1) 将天然锰砂用去离子水洗净后,干燥研磨成200目锰砂粉末状材料;

[0068] (2) 将100g 200目锰砂粉末状材料浸泡在500ml浓度为5mol/L的高锰酸钾溶液中24h后,取出后风干,得到粉末状改性锰砂;

[0069] (3) 将10g含锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬的过渡金属盐溶解在50ml去离子水中,得到过渡金属盐溶液;

[0070] (4) 将100g粉末状改性锰砂、10g碳酸氢钠和5g黏土粉混合均匀后,投加到滚筒造粒机中,喷洒过渡金属盐溶液进行造粒形成生料球;

[0071] (5) 将生料球在1200℃下煅烧15min后冷却,得到颗粒状的改性锰基非均相臭氧催化剂E。

[0072] 实施例6

[0073] 改性锰基非均相臭氧催化剂F的制备过程具体如下:

[0074] (1) 将天然锰砂用去离子水洗净后,干燥研磨成200目锰砂粉末状材料;

[0075] (2) 将100g 200目锰砂粉末状材料浸泡在500ml浓度为20mol/L的高锰酸钾溶液中24h后,取出后风干,得到粉末状改性锰砂;

[0076] (3) 将10g含锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬的过渡金属盐溶解在50ml去离子水中,得到过渡金属盐溶液;

[0077] (4) 将100g粉末状改性锰砂、10g过氧化镁和5g黏土粉混合均匀后,投加到滚筒造粒机中,喷洒过渡金属盐溶液进行造粒形成生料球;

[0078] (5) 将生料球在1200℃下煅烧15min后冷却,得到颗粒状的改性锰基非均相臭氧催化剂F。

[0079] 实施例7

[0080] 改性锰基非均相臭氧催化剂G的制备过程具体如下:

[0081] (1) 将天然锰砂用去离子水洗净后,干燥研磨成200目锰砂粉末状材料;

[0082] (2) 将100g 200目锰砂粉末状材料浸泡在500ml浓度为5mol/L的高锰酸钾溶液中

24h后,取出后风干,得到粉末状改性锰砂;

[0083] (3) 将20g含锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬的过渡金属盐溶解在100ml去离子水中,得到过渡金属盐溶液;

[0084] (4) 将100g粉末状改性锰砂、100g过氧化镁和100g黏土粉混合均匀后,投加到滚筒造粒机中,喷洒过渡金属盐溶液进行造粒形成生料球;

[0085] (5) 将生料球在1200℃下煅烧15min后冷却,得到颗粒状的改性锰基非均相臭氧催化剂G。

[0086] 实施例8

[0087] 改性锰基非均相臭氧催化剂H的制备过程具体如下:

[0088] (1) 将天然锰砂用去离子水洗净后,干燥研磨成200目锰砂粉末状材料;

[0089] (2) 将100g 200目锰砂粉末状材料浸泡在500ml浓度为20mol/L 的高锰酸钾溶液中24h后,取出后风干,得到粉末状改性锰砂;

[0090] (3) 将20g含锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬的过渡金属盐溶解在100ml去离子水中,得到过渡金属盐溶液;

[0091] (4) 将100g粉末状改性锰砂、10g过氧化镁和200g黏土粉混合均匀后,投加到滚筒造粒机中,喷洒过渡金属盐溶液进行造粒形成生料球;

[0092] (5) 将生料球在1200℃下煅烧15min后冷却,得到颗粒状的改性锰基非均相臭氧催化剂H。

[0093] 对比例1

[0094] 本对比例1的其它工艺条件及实验步骤与实施例1相同,不同之处在于步骤(1)中硅藻土粉代替天然锰砂,步骤(3)不添加过氧化镁造孔剂。改性锰基非均相臭氧催化剂M的制备过程具体如下:

[0095] (1) 将硅藻土粉用去离子水洗净后,干燥研磨成200目硅藻土粉末状材料;

[0096] (2) 将100g 200目硅藻土粉末状材料浸泡在500ml浓度为5mol/L 的高铁酸钾溶液中24h后,取出后风干,得到粉末状改性硅藻土;

[0097] (3) 将10g含锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬的过渡金属盐溶解在50ml去离子水中,得到过渡金属盐溶液;

[0098] (4) 将100g粉末状改性硅藻土和5g黏土粉混合均匀后,投加到滚筒造粒机中,喷洒过渡金属盐溶液进行造粒形成生料球;

[0099] (5) 将生料球在1200℃下煅烧15min后冷却,得到改性锰基非均相臭氧催化剂M。

[0100] 对比例2

[0101] 本对比例2的其它工艺条件及实验步骤与实施例1相同,不同之处在于步骤(1)中煤矸石代替天然锰砂,步骤(3)不添加含过渡金属锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬盐溶液,改为喷洒去离子水。改性锰基非均相臭氧催化剂N的制备过程具体如下:

[0102] (1) 将煤矸石用去离子水洗净后,干燥研磨成200目煤矸石粉末状材料;

[0103] (2) 将100g 200目煤矸石粉末状材料浸泡在500ml浓度为5mol/L 的高铁酸钾溶液中24h后,取出后风干,得到粉末状改性煤矸石;

[0104] (3) 将100g粉末状改性锰砂、10g过氧化镁和5g黏土粉混合均匀后,投加到滚筒造粒机中,喷洒去离子水进行造粒形成生料球;

[0105] (4) 将生料球在1200℃下煅烧15min后冷却,得到颗粒状的改性锰基非均相臭氧催化剂N。

[0106] 将实施例1~8、对比例1及对比例2制得的改性锰基非均相臭氧催化剂进行有机污染物去除效果测试,测试方法包括:

[0107] 配制10组1L COD为100mg/l的待处理废水,分别投加10g实施例 1~8、对比例1及对比例2制得的改性锰基非均相臭氧催化剂,按照0.1 L/min的气量通入浓度为20mg/L的臭氧,搅拌反应30min,检测每组 COD值,并计算每组COD的去除率。

[0108] 测试结果如下:

[0109] 表1:不同实施例制得的改性锰基非均相臭氧催化剂对COD的去除率。

	实施方案	进水 COD (mg/l)	出水 COD (mg/l)	去除率 (%)
	实施例 1	98	18	81.6%
	实施例 2	98	23	76.5%
	实施例 3	98	35	64.3%
	实施例 4	98	24	75.5%
[0110]	实施例 5	99	36	63.6%
	实施例 6	98	25	74.5%
	实施例 7	98	42	57.1%
	实施例 8	98	46	53.1%
	对比例 1	98	64	34.7%
	对比例 2	98	73	25.5%

[0111] 通过表1可知,实施例1~8制得的改性锰基非均相臭氧催化剂对 COD的去除率均达到50%以上,特别地,实施例1、2、4制得的改性锰基非均相臭氧催化剂分别达到81.6%、76.5%和75.5%,而对比例1和对比例2制得的改性锰基非均相臭氧催化剂对COD的去除率分别为34.7%和25.5%,相较于对比例1和对比例2制得的改性锰基非均相臭氧催化剂,实施例1~8制得的改性锰基非均相臭氧催化剂对COD的去除率明显提高。结合表2可知,实施例1于对比例1相比,COD的去除率提高了46.9%,说明锰基载体在催化反应过程中提供了臭氧催化反应所需的锰离子,造孔剂过氧化镁在制作的过程中起到造孔作用,增大废水有机物与催化剂的接触面积,生成的氧化镁能调剂环境中的pH,改善催化环境;实施例1与对比例2相比,COD的去除率提高了56.1%,说明锰基载体在催化反应过程中提供了臭氧催化反应所需的锰离子,且过渡金属离子与锰离子在催化过程中起到协同作用;对比实施例1与实

施例 2~3,说明强氧化剂为高铁酸钾时,COD的去除效果最佳;对比实施例 1与实施例4,说明过渡金属盐为锰、锌、钴、铜、钼、镍、钒、及铬时COD的去除效果最佳;对比实施例1与实施例5,说明造孔剂为过氧化镁时COD的去除效果最佳;对比实施例1与实施例6~8,说明改性锰砂粉、过渡金属元素、造孔剂、黏土质量比在最佳配比范围中,COD的去除效果最佳,否则影响催化剂的催化性能。

[0112] 表2:不同实施例制备改性锰基非均相臭氧催化剂的原料种类及配比。

	实施 方案	主要 原料	强氧 化剂	过渡金属 元素	造孔剂	B:A	C:A	D:A	E:A
[0113]	实施 例 1	天然 锰砂	高铁 酸钾	锰、锌、钴、 铜、钼、镍、 钒、及铬	过氧化镁	1:4	1:10	1:10	1:20

[0114]

实施 例 2	天然 锰砂	高锰 酸钾	锰、锌、钴、 铜、钼、镍、 钒、及铬	过氧化镁	1:4	1:10	1:10	1:20
实施 例 3	天然 锰砂	次氯 酸	锰、锌、钴、 铜、钼、镍、 钒、及铬	过氧化镁	1:4	1:10	1:10	1:20
实施 例 4	天然 锰砂	高铁 酸钾	铜、钼、镍、 钒、及铬	过氧化镁	1:4	1:10	1:10	1:20
实施 例 5	天然 锰砂	高铁 酸钾	锰、锌、钴、 铜、钼、镍、 钒、及铬	碳酸氢钠	1:4	1:10	1:10	1:20
实施 例 6	天然 锰砂	高铁 酸钾	锰、锌、钴、 铜、钼、镍、 钒、及铬	过氧化镁	1:1	1:10	1:10	1:20
实施 例 7	天然 锰砂	高铁 酸钾	锰、锌、钴、 铜、钼、镍、 钒、及铬	过氧化镁	1:4	1:5	1:1	1:1
实施 例 8	天然 锰砂	高铁 酸钾	锰、锌、钴、 铜、钼、镍、 钒、及铬	过氧化镁	1:1	1:5	1:10	2:1
对比 例 1	硅藻 土粉	高铁 酸钾	锰、锌、钴、 铜、钼、镍、	-	1:4	0	1:10	1:20

			钒、及铬					
[0115]	对比 例 2	煤矸 石	高铁 酸钾	-	过氧化镁	0	1:10	1:10 1:20

[0116] 注:A:天然锰砂质量,B:强氧化剂质量,C:过渡金属元素质量, D:造孔剂质量,E:黏土的质量。

[0117] 综上,本申请实施例制备的改性锰基非均相臭氧催化剂能有效的降解废水中的有机物,提高COD的去除率,提高臭氧的利用率,减少臭氧的投加量,改善催化剂使用环境,降低原料投入成本。

[0118] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本申请的技术方案,而非对其限制;在本申请的思路下,以上实施例或者不同实施例中的技术特征之间也可以进行组合,步骤可以以任意顺序实现,并存在如上所述的本申请的不同方面的许多其它变化,为了简明,它们没有在细节中提供;尽管参照前述实施例对本申请进行了详细的说明,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申请各实施例技术方案的范围。

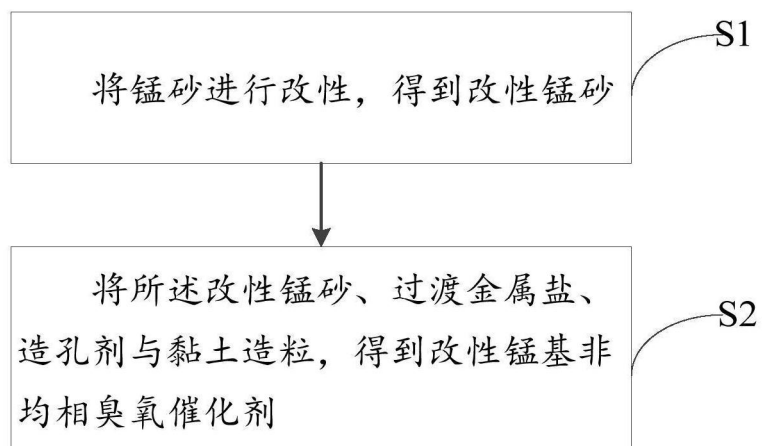


图1