



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106256426 A

(43) 申请公布日 2016. 12. 28

(21) 申请号 201510341074. 6

*B01J 23/745*(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 06. 18

*C02F 1/78*(2006. 01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化  
工研究院

(72) 发明人 邱小云 赵辉 龚小芝 刘正

(74) 专利代理机构 北京卫平智业专利代理事务  
所(普通合伙) 11392

代理人 符彦慈 董琪

(51) Int. Cl.

*B01J 23/72*(2006. 01)

*B01J 29/78*(2006. 01)

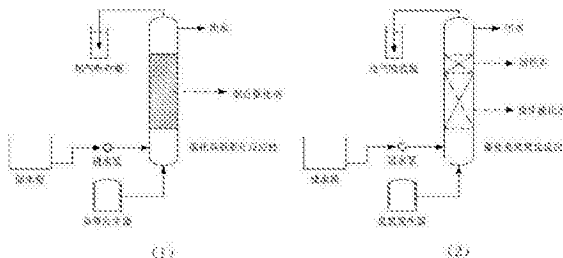
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

## (54) 发明名称

一种用于催化臭氧氧化的催化剂及其制备方法

## (57) 摘要

本发明提供一种用于污水处理的催化臭氧氧化催化剂及其制备方法,解决了催化剂使用过程中金属离子流失造成的水质二次污染和催化剂效用降低的技术问题。本发明提供的催化剂为混合载体催化剂,将陶粒、球状  $Al_2O_3$ 、球状  $SiO_2$ 、二氧化硅、分子筛、沸石中的一种或多种浸渍于铜、铁、铈、锰、钴、镍、铬、钼、银、钛、钒中的一种或多种与硝酸盐或乙酸盐形成的水溶液中,浸渍焙烧,再与一定体积的活性炭混合制得,也可将所述载体与活性炭预混合再浸渍焙烧制得。本发明还提供了一种在催化臭氧氧化反应柱(塔)中分层装填的混合方式,也可达到减少金属流失的目的。本发明可用于污水处理领域,尤其是工业污水的深度处理领域。



1. 一种用于催化臭氧氧化的催化剂,其特征在于:

所述催化剂的制备需要金属、载体与活性炭;

所述金属为铜、铁,铈、锰、钴、镍、铬、钼、银、钛或钒中的一种或多种;

所述载体为陶粒、球状  $Al_2O_3$ 、球状  $SiO_2$ 、分子筛或沸石中的一种或多种;

所述活性炭为煤、木材、椰壳或果壳制成的柱状或颗粒状活性炭。

2. 权利要求 1 所述的用于催化臭氧氧化的催化剂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

步骤 1、将铜、铁,铈、锰、钴、镍、铬、钼、银、钛、钒中的一种或多种与硝酸盐或乙酸盐配制成金属盐溶液,浓度为  $0.1 \sim 0.8\text{mol/L}$ ;

步骤 2、将所述载体浸渍在金属盐溶液中,浸渍时间为  $4 \sim 16\text{h}$ ;

步骤 3、将浸渍完毕的载体沥干溶液,在室温下晾干  $3 \sim 8\text{h}$ ,然后在  $100 \sim 105^\circ\text{C}$  的烘箱中烘干  $2 \sim 4\text{h}$ ;

步骤 4、将烘干的载体置于马弗炉中焙烧,马弗炉的气体氛围为空气,焙烧温度为  $180 \sim 800^\circ\text{C}$ ,焙烧时间为  $2 \sim 6\text{h}$ ;

步骤 5、将焙烧完毕的载体取出,在室温下冷却  $8 \sim 12\text{h}$ ,冷却后与活性炭按体积比  $5\% \sim 30\%$  混合,制得所述催化剂。

3. 权利要求 1 所述的用于催化臭氧氧化的催化剂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

步骤 1、将铜、铁,铈、锰、钴、镍、铬、钼、银、钛、钒中的一种或多种与硝酸盐或乙酸盐配制成金属盐溶液,浓度为  $0.1 \sim 0.8\text{mol/L}$ ;

步骤 2、将所述载体与活性炭混合后浸渍在金属盐溶液中,浸渍时间为  $4 \sim 16\text{h}$ ;

步骤 3、将浸渍完毕载体与活性炭的混合物沥干溶液,在室温下晾干  $3 \sim 8\text{h}$ ,然后在  $100 \sim 105^\circ\text{C}$  的烘箱中烘干  $2 \sim 4\text{h}$ ;

步骤 4、将烘干的载体与活性炭的混合物置于马弗炉中焙烧,马弗炉的气体氛围为氮气,焙烧温度为  $180 \sim 800^\circ\text{C}$ ,焙烧时间为  $2 \sim 6\text{h}$ ;

步骤 5、将焙烧完毕的载体与活性炭的混合物取出,在室温下冷却  $8 \sim 12\text{h}$ ,冷却后即得到所述催化剂。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的用于催化臭氧氧化的催化剂的制备方法,其特征在于,步骤 1 中所述的金属盐溶液,浓度优选为  $0.4 \sim 0.6\text{mol/L}$ 。

5. 如权利要求 2 或 3 所述的用于催化臭氧氧化的催化剂的制备方法,其特征在于,步骤 2 中所述的浸渍时间优选为  $6 \sim 12\text{h}$ 。

6. 如权利要求 2 所述的用于催化臭氧氧化的催化剂的制备方法,其特征在于,步骤 5 中所述的体积比优选为  $10\% \sim 20\%$ 。

7. 如权利要求 3 所述的用于催化臭氧氧化的催化剂的制备方法,其特征在于,步骤 2 中所述的载体与活性炭混合体积比为  $5\% \sim 30\%$ 。

8. 如权利要求 7 所述的用于催化臭氧氧化的催化剂的制备方法,其特征在于,所述的载体与活性炭混合体积比优选为  $10\% \sim 20\%$ 。

9. 如权利要求 2 或 3 所述的用于催化臭氧氧化的催化剂的制备方法,其特征在于,步骤 4 中所述的焙烧温度优选为  $200 \sim 600^\circ\text{C}$ ;所述的焙烧时间优选为  $2.5 \sim 4.5\text{h}$ 。

## 一种用于催化臭氧氧化的催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于污水处理的催化臭氧氧化催化剂及其制备方法,使用该催化剂可以减少催化剂流失。

### 背景技术

[0002] 催化臭氧氧化作为一种高级氧化技术逐渐被应用于污水处理的研究中,尤其是难处理的工业污水。催化臭氧氧化技术利用催化剂催化臭氧产生氧化性强于臭氧的羟基自由基,氧化分解污水中的还原性有机物,达到降低污水 COD 的目的,在污水的深度处理中具有良好的应用前景。

[0003] 现有的催化臭氧氧化技术中所使用的催化剂,具有应用前景的催化剂为过渡金属氧化物。活性炭可以单独作为催化剂使用,但是活性炭作为催化剂长期使用后表面性质会发生变化,导致催化性能降低。

[0004] 现有的催化臭氧氧化所用的催化剂,也有采用负载催化剂的方案,即将过渡金属氧化物负载在一定载体上作为催化剂使用。目前研究应用较多的是使用氧化铝、陶粒、二氧化硅等载体负载金属氧化物的催化剂。

[0005] 负载催化剂一般采用浸渍法制备得到,将载体浸渍于金属盐溶液中,然后通过干燥焙烧制得负载催化剂。虽然催化臭氧氧化技术可以大大降低污水的 COD,但是焙烧制得的催化剂,金属氧化物与载体之间作用力较弱,并且催化反应会产生一定量的过渡金属离子溶解在水中,从而造成二次污染,尤其是在新催化剂使用初期过渡金属离子溶出现象严重,导致污水达不到外排标准。过渡金属离子的流失不仅导致水质不达标,而且导致催化剂效用降低,破坏管网设施(陈言明等,给水排水,2010,36:57-62)。

[0006] 活性炭可以吸附水中溶出的过渡金属元素(关春雨,哈尔滨工业大学博士论文,2009),通常的技术处理为在催化臭氧氧化后设置活性炭过滤池,过滤污水中的悬浮物并吸附水中溶出的过渡金属离子。但是这要新增活性炭过滤池的建设投资和运行费用,为此本发明提供了一种减少催化剂流失的催化臭氧氧化催化剂及其工艺方法。

### 发明内容

[0007] 针对现有技术中催化臭氧氧化催化剂的过渡金属离子溶出问题,本发明提供了一种减少过渡金属离子溶出的催化臭氧氧化剂的制备方法,能够减少催化剂使用过程中过渡金属离子的流失,延长催化剂的使用周期,避免水质的二次污染。

[0008] 本发明提供的用于催化臭氧氧化的催化剂的制备方案为:先制备负载金属的载体催化剂,然后与活性炭混合而成;或先将载体与活性炭混合形成混合物,再负载金属制备而成。

[0009] 所述催化剂使用的载体为陶粒、球状  $Al_2O_3$ 、球状  $SiO_2$ 、分子筛、沸石中的一种或多种,所述金属为铜、铁、钨、锰、钴、镍、铬、钼、银、钛、钒中的一种或多种,所述活性炭为煤、木材、椰壳或果壳制成的柱状或颗粒状活性炭。其中:金属和载体的比例,或金属和载体与活

性炭的混合物的比例,由金属溶液浓度决定。负载金属量主要由金属溶液的浓度决定,因此给定金属溶液浓度基本给定载体与金属的比例,浸渍只要保证过程中载体都浸没在溶液中即可,载体的取用量需要制备多少即可取用多少。

[0010] 所述催化剂负载金属的制备方法为浸渍法。

[0011] 将铜、铁,钪、锰、钴、镍、铬、钼、银、钛、钒中的一种或多种与硝酸盐或乙酸盐配制成金属盐溶液,浓度为 0.1 ~ 0.8mol/L,优选为 0.4 ~ 0.6mol/L。

[0012] 将所述载体或载体与活性炭的混合物浸渍在金属盐溶液中,浸渍时间为 4 ~ 16h,优选为 6 ~ 12h。

[0013] 将浸渍完毕的载体或载体与活性炭的混合物沥干溶液,在室温下晾干 3 ~ 8h,优选为 4 ~ 6h,然后在 100 ~ 105℃的烘箱中烘干 2 ~ 4h。

[0014] 将烘干的载体或载体与活性炭的混合物置于马弗炉中焙烧,马弗炉的气体氛围为空气或氮气,焙烧温度为 180 ~ 800℃,优选为 200 ~ 600℃,焙烧时间为 2 ~ 6h,优选为 2.5 ~ 4.5h。

[0015] 将焙烧完毕的载体或载体与活性炭的混合物取出,在室温下冷却 8 ~ 12h。

[0016] 若在浸渍前未混合活性炭,冷却后还需与一定量的活性炭混合制得所述催化剂,所述混合体积比为 5% ~ 30%,优选为 10% ~ 20% ;

[0017] 若在浸渍前已混合活性炭,冷却后即得到所述催化剂。载体与活性炭混合体积比为 5% ~ 30%,优选为 10% ~ 20%。

[0018] 本发明提供的载体催化剂与活性炭的混合方式还可以在反应塔中以分层装填的方式进行混合,保证出水侧装填一定高度的活性炭吸附水中的金属离子(见图 1)。

[0019] 本发明与现有技术的实质性区别在于,本发明提供的催化剂通过与活性炭进行混合,具有减少催化剂使用过程中过渡金属离子溶出的效用,避免了催化臭氧氧化工艺对水质产生二次污染。

[0020] 本发明的有益效果是减少催化剂使用过程中过渡金属离子的溶出,保证出水金属离子达到排放标准。同时可以减少污水处理厂的建设投资与运营成本。

## 附图说明

[0021] 图 1 为本发明提供的两种催化剂装填方式示意图,其中(1)为混合装填方式,(2)为分层装填方式;

[0022] 图 2 为实施实例 1 所述催化剂对某炼化厂的 RO 浓水处理效果图,图中实线为 COD 去除率,虚线为出水 Cu 离子浓度。

[0023] 图 3 为实施实例 2 所述催化剂对某炼化厂的含盐污水二级生化出水处理效果图,图中实线为 COD 去除率,虚线为出水 Ce、Mn 离子浓度。

## 具体实施方式

[0024] 实施实例 1 :

[0025] 选取球状  $Al_2O_3$  (粒径范围为 2.5 ~ 4.0mm, BET 比表面积为  $172.9m^2/g$ ) 作为载体制备催化剂,将其浸渍于 0.4mol/L 的硝酸铜溶液中,浸渍 8h 之后取出在室温下晾干 4h,置于 105℃烘箱中烘干 4h,再置于空气氛围的马弗炉中,200℃下焙烧 4.5h,取出冷却 8h 至室

温。将制备好的载体催化剂与 15% 的椰壳基活性炭颗粒混合制备成所述催化剂。

[0026] 将本实例制备的未混合活性炭颗粒的  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  与混合催化剂应用于某炼化厂 RO 浓水 (COD 为 109.7mg/L) 的处理, 臭氧投加量为 50mg/L, 臭氧浓度为 50mg/L, 水力停留时间为 40min, 其处理效果见图 2 (实线为 COD 去除率, 虚线为出水残留 Cu 离子浓度)。COD 去除率为 70%~75%, 与未混合活性炭催化剂相当, 处理后 COD 可达到地方排放标准, 出水 Cu 离子浓度两次分别检测到 0.06mg/L、0.08mg/L, 其他的检测样本均为检测出 Cu 离子, 而未混合活性炭的催化剂出水 Cu 离子浓度达到 0.4~0.8mg/L。

[0027] 实施实例 2:

[0028] 选取 4A 型分子筛 (BET 比表面积为 453.8 $\text{m}^2/\text{g}$ ) 与 10% 的无烟煤基柱状活性炭混合, 浸渍于 0.5mol/L 的硝酸铈和 0.5mol/L 硝酸锰的混合溶液中, 浸渍 10h 后取出在室温下晾干 6h, 再置于 100 $^\circ\text{C}$  的烘箱中烘干 2h, 置于氮气氛围中的马弗炉中焙烧, 焙烧温度为 300 $^\circ\text{C}$ , 焙烧时间 4h, 取出冷却 12h 至室温制得混合催化剂。

[0029] 将本实例制备的混合催化剂应用于某炼化厂含盐污水未达标的二级生化出水 (COD 为 96.3mg/L) 的处理, 臭氧投加量为 40mg/L, 臭氧浓度为 50mg/L, 水力停留时间为 30min, 其处理效果见图 3。其 COD 去除率保持在 70%~80% 之间, 处理后达到地方排放标准, 出水中的 Mn 离子两次检测到的浓度分别为 0.08mg/L 和 0.06mg/L, 其他样本均未检测出, 出水中 Ce 离子首次检测到的浓度为 0.09mg/L, 其他样本均未检测出。

[0030] 实施实例 3

[0031] 选取陶粒 (粒径范围为 5.0~6.8mm, 比表面积 1.24 $\text{m}^2/\text{g}$ )、球状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (粒径范围为 3.5~5.0mm, BET 比表面积为 168.3 $\text{m}^2/\text{g}$ ) 分别浸渍于 0.6mol/L 的硝酸铁溶液中, 浸渍 4h 后取出室温晾干 8h, 在 105 $^\circ\text{C}$  烘箱中烘干 3h, 再置于 500 $^\circ\text{C}$  的马弗炉中, 空气氛围下焙烧 2.5h, 冷却 8h 得到陶粒载体和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体催化剂。

[0032] 取体积比 20% 的陶粒载体催化剂装填于催化臭氧氧化反应柱底部, 再取体积比为 60% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体催化剂装填在陶粒载体催化剂上层, 最后装填 20% 的褐煤基柱状活性炭。将此催化剂用于处理某气田碱渣废水 (COD 为 34211mg/L), 臭氧投加量为 100mg/L, 臭氧浓度为 80mg/L, 水力停留时间为 60min, 其 COD 去除率保持在 63%~75% 之间, 出水铁离子基本处于检测线以内。取体积比 20% 的陶粒载体催化剂装填于催化臭氧氧化反应柱底部, 再取体积比为 80% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体催化剂装填在陶粒载体催化剂上层, 同样条件处理该废水, 其 COD 去除率保持在 68%~79% 之间, 出水铁离子浓度在 0.9~1.3mg/L 之间。实施实例 4

[0033] 选取球状  $\text{SiO}_2$  (粒径范围为 1.5~3.6mm, 比表面积 150.38 $\text{m}^2/\text{g}$ )、4A 型分子筛 (BET 比表面积为 453.8 $\text{m}^2/\text{g}$ ) 分别浸渍于 0.1mol/L 的硝酸银溶液中, 浸渍 12h 后取出室温晾干 8h, 在 103 $^\circ\text{C}$  烘箱中烘干 3h, 再置于 600 $^\circ\text{C}$  的马弗炉中, 空气氛围下焙烧 2h, 冷却 10h 得到  $\text{SiO}_2$  载体和 4A 型分子筛载体催化剂。

[0034] 取体积比 15% 的球状  $\text{SiO}_2$  载体催化剂装填于催化臭氧氧化反应柱底部, 再取体积比为 80% 的 4A 型分子筛载体催化剂装填在球状  $\text{SiO}_2$  载体催化剂上层, 最后装填 5% 的木基柱状活性炭。将此催化剂用于处理某页岩气田返排液 (COD 为 2330mg/L), 臭氧投加量为 80mg/L, 臭氧浓度为 80mg/L, 水力停留时间为 60min, 其 COD 去除率保持在 42%~53% 之间, 出水检测不到银离子。取体积比 20% 的球状  $\text{SiO}_2$  载体催化剂装填于催化臭氧氧化反应柱底部, 再取体积比为 85% 的 4A 型分子筛载体催化剂装填在球状  $\text{SiO}_2$  载体催化剂上层,

同样条件处理该废水,其 COD 去除率保持在 40%~57%之间,出水银离子浓度在 0.04~0.18mg/L 之间。

[0035] 实施实例 5:

[0036] 选取沸石 (BET 比表面积为  $276.3\text{m}^2/\text{g}$ ) 与 25% 的木基柱状活性炭混合,浸渍于 0.8mol/L 的硝酸铬溶液中,浸渍 16h 后取出在室温下晾干 6h,再置于  $103^\circ\text{C}$  的烘箱中烘干 2h,置于氮气氛围中的马弗炉中焙烧,焙烧温度为  $180^\circ\text{C}$ ,焙烧时间 6h,取出冷却 9h 至室温制得混合催化剂。

[0037] 将本实例制备的混合催化剂应用于某采气厂采气废水 (COD 为 475mg/L) 的处理,臭氧投加量为 50mg/L,臭氧浓度为 50mg/L,水力停留时间为 60min。其 COD 去除率保持在 58%~72%之间,出水铬离子浓度检测为低于 0.06mg/L。

[0038] 实施实例 6:

[0039] 选取球状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (粒径范围为 2.5~4.0mm, BET 比表面积为  $172.9\text{m}^2/\text{g}$ ) 与沸石 (BET 比表面积为  $276.3\text{m}^2/\text{g}$ ) 各 50% 混合作为载体制备催化剂,将其浸渍于 0.2mol/L 的乙酸铜和 0.2mol/L 的乙酸镍混合溶液中,浸渍 6h 之后取出在室温下晾干 3h,置于  $105^\circ\text{C}$  烘箱中烘干 4h,再置于空气氛围的马弗炉中,  $800^\circ\text{C}$  下焙烧 3h,取出冷却 11h 至室温。将制备好的催化剂与 30% 的褐煤基活性炭颗粒混合制备成所述催化剂。

[0040] 将本实例制备的未混合活性炭颗粒的催化剂与混合催化剂应用于某炼化厂电脱盐污水 (COD 为 2744mg/L) 的处理,臭氧投加量为 80mg/L,臭氧浓度为 50mg/L,水力停留时间为 50min。COD 去除率为 39%~54%,与未混合活性炭催化剂相当。混合活性炭的催化剂处理出水检测不到镍, Cu 离子检测值低于 0.1mg/L,而未混合活性炭的催化剂出水 Cu 离子浓度达到 0.3~0.6mg/L,检测不到镍离子。

[0041] 本说明书中未作详细描述的内容属于本领域专业技术人员公知的现有技术。

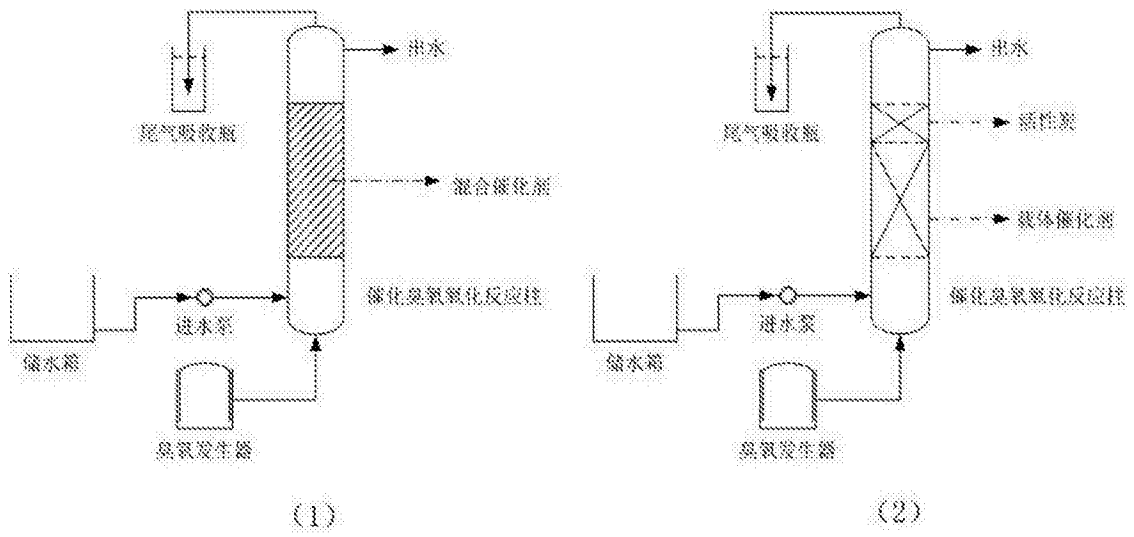


图 1

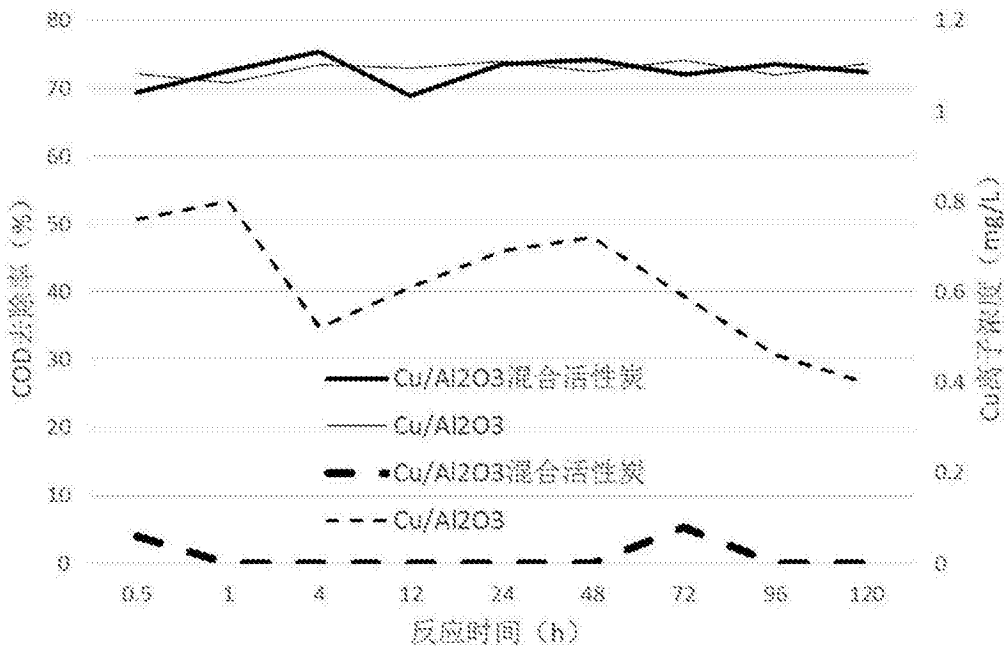


图 2

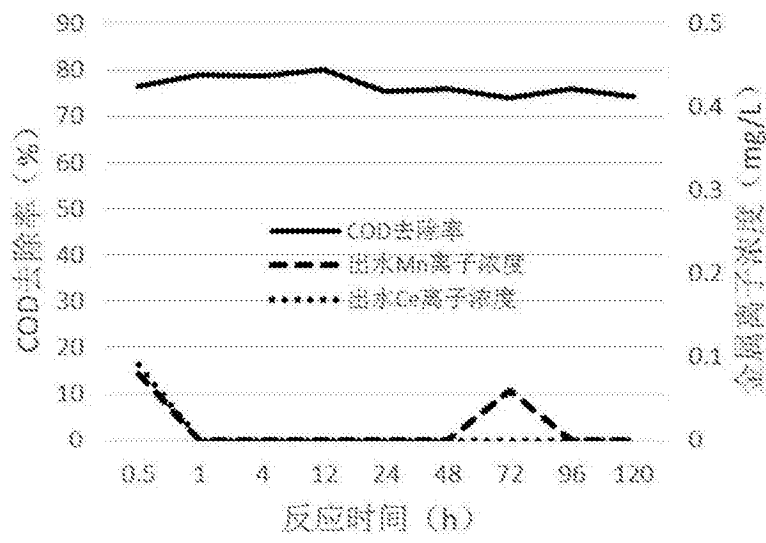


图 3