



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105772021 B

(45)授权公告日 2018.06.01

(21)申请号 201610217784.2

(22)申请日 2016.04.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105772021 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(73)专利权人 北京今大禹环境技术股份有限公司

地址 100195 北京市海淀区西杉创意园二区4号楼1至3层04

(72)发明人 曹海燕 曹普晖 赵毓璋 曹文彬
尹胜奎 耿天甲 赵童 曹嵩
吴冠龙

(74)专利代理机构 北京宣言律师事务所 11509
代理人 赵建刚

(51)Int.Cl.

B01J 23/889(2006.01)

B01J 23/83(2006.01)

B01J 32/00(2006.01)

B01J 21/06(2006.01)

C02F 1/78(2006.01)

(56)对比文件

CN 1814556 A,2006.08.09,

CN 101259428 A,2008.09.10,

CN 105233838 A,2016.01.13,

审查员 张海峰

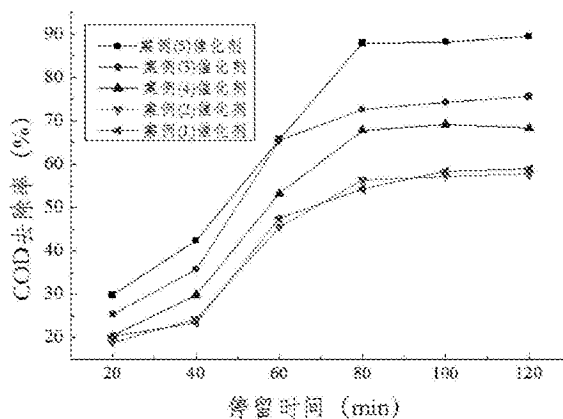
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂的制备方法及其制备的臭氧催化氧化催化剂

(57)摘要

一种强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂的制备方法及其制备的臭氧催化氧化催化剂,其中的制备方法包括特征如下:溶剂抽提、焙烧、水洗、酸化、水洗、干燥、造粒等步骤;获得的催化剂包括活性组分5-10%,再生活化的白土30-70%,扩孔剂2-20%,胶凝剂0.1-8%,氧化铝粉末10%-50%,总质量为100%;活性组分包括混合稀土氧化物,同时还包括Fe₂O₃、MnO₂、Fe₃O₄、TiO₂、CuO或CoO中的一种或几种,其中混合稀土氧化物占质量百分比的5-40%。本发明一方面避免了其对环境产生的二次污染,另一方面节省了催化剂制备原料的用量,大大降低了生产成本;与单独臭氧反应相比较,催化剂的投加不仅加快了反应速率,还大大提高了对有机物的降解效率,在一定程度上减少了运行成本。



1. 一种强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂的制备方法,其特征在于,包括步骤如下:

步骤(1)、溶剂抽提:将炼油厂产生的废白土在40-80℃的有机溶剂中抽提20-60分钟,自然沉淀后,去除上层油和水,过滤后得到去油废白土;所述有机溶剂为质量百分比为1:1-3:1的汽油和苯;

步骤(2)、焙烧:将所述去油废白土于400-800℃的温度下焙烧1-4小时,在焙烧的过程中通入流量为0.1-0.5L/min的空气;

步骤(3)、水洗:将经过步骤(2)焙烧后的废白土冷却至室温后,浸没于去离子水中30-60分钟;

步骤(4)、酸化:将经过步骤(3)处理后的废白土常温下干燥1-4小时,按液固体积质量比3:1-1.1:1的比例投入到质量浓度为2%-10%的硫酸溶液中搅拌20分钟,然后搅拌升温至40-120℃,再酸化1-5小时后过滤,得到活化后的废白土;

步骤(5)、水洗:将所述活化后的废白土用去离子水清洗至pH值不再变化;

步骤(6)、干燥:将经过步骤(5)水洗后的废白土放入100-110℃的烘箱中恒温4-6小时,得到再生活化的白土,放入干燥器中备用;

步骤(7)、造粒:将步骤(6)中获得的所述再生活化的白土与活性组分、扩孔剂、胶凝剂和氧化铝粉末混合,混合的比例按质量百分比为:所述活性组分为5-10%,所述再生活化的白土30-70%,所述扩孔剂2-20%,所述胶凝剂0.1-8%,所述氧化铝粉末10%-50%,总质量为100%;混合并搅拌均匀后投入到造粒机中造粒,得到成型催化剂;

所述活性组分包括混合稀土氧化物,同时还包括Fe₂O₃、MnO₂、Fe₃O₄、TiO₂、CuO或CoO中的一种或几种,其中所述混合稀土氧化物占质量百分比的5-40%;

所述混合稀土氧化物的成份中包括CeO₂质量含量58.4%、La₂O₃质量含量39.9%、Nd₂O₃质量含量0.8%和Y₂O₃质量含量0.3%。

2. 根据权利要求1所述的强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂的制备方法,其特征在于,还包括步骤(8)干燥焙烧:将步骤(7)中得到的所述成型催化剂放置100-110℃的烘箱中干燥2-5小时;然后置于400-800℃的马弗炉内焙烧2-6小时,获得臭氧催化氧化催化剂。

3. 根据权利要求2所述的强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(8)中,将步骤(7)中得到的所述成型催化剂放置105℃的烘箱中干燥2小时;然后置于600℃的马弗炉内焙烧4小时,获得臭氧催化氧化催化剂。

4. 根据权利要求1所述的强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂的制备方法,其特征在于,在步骤(7)中,造粒机中造粒,滚至成型粒径为3-4mm时取出,得到成型催化剂。

5. 根据权利要求1所述强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的有机溶剂为质量比为1:1的汽油和苯,搅拌升温至60℃,抽提时间为30分钟;

步骤(2)中将所述去油废白土于500℃的马弗炉中焙烧2小时,在焙烧的过程中通入空气的流量为100mL/min;

步骤(3)中于去离子水中浸没的时间为30分钟;

步骤(4)中按液固体积质量比为1.5:1的比例投入到质量浓度为8%的酸溶液中使其充

分混匀,然后搅拌升温至100℃,再酸化2小时后过滤,得到活化后的废白土;所述酸溶液中的酸为盐酸、硫酸或硝酸中的一种;

步骤(6)中将经过步骤(5)水洗后的废白土放入105℃的烘箱中恒温4小时,得到再生活化的白土,放入干燥器中备用;

步骤(7)中将步骤(6)中获得的所述再生活化的白土与活性组分、扩孔剂、胶凝剂和氧化铝粉末混合,混合的比例按质量百分比为:所述活性组分为8%,所述再生活化的白土70%,所述扩孔剂5%,所述胶凝剂2%,所述氧化铝粉末15%,总质量为100%。

6.根据权利要求1所述强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(7)中,所述混合稀土氧化物是由稀土矿中分离出包括硅、氟、铁、钙及钡在内的杂质后而形成的混合氧化物,其中的稀土质量含量大于99.5%;

所述扩孔剂为炭黑粉、木粉、煤粉、聚乙二醇或聚乙烯醇中的一种;

所述胶凝剂为石灰、水泥或铝溶胶中的一种。

7.根据权利要求1所述强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(4)中所述酸溶液中的酸为硝酸。

8.一种强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂,其特征在于,包括混合均匀的活性组分、再生活化的白土、扩孔剂、胶凝剂和氧化铝粉末,其中质量百分比为:所述活性组分为5-10%,所述再生活化的白土30-70%,所述扩孔剂2-20%,所述胶凝剂0.1-8%,所述氧化铝粉末10%-50%,总质量为100%;

所述活性组分包括混合稀土氧化物,同时还包括 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Fe_3O_4 、 TiO_2 、 CuO 或 CoO 中的一种或几种,其中所述混合稀土氧化物占质量百分比的5-40%,所述混合稀土氧化物的成份中包括 CeO_2 质量含量58.4%、 La_2O_3 质量含量39.9%、 Nd_2O_3 质量含量0.8%和 Y_2O_3 质量含量0.3%。

9.根据权利要求8所述的强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂,其特征在于,其中质量百分比为:所述活性组分为8%,所述再生活化的白土70%,所述扩孔剂5%,所述胶凝剂2%,所述氧化铝粉末15%,总质量为100%。

10.根据权利要求8所述的强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂,其特征在于,所述混合稀土氧化物是由稀土矿中分离出包括硅、氟、铁、钙及钡在内的杂质形成的混合氧化物,其中的稀土质量含量大于99.5%,所述混合稀土氧化物的成份包括 CeO_2 质量含量58.4%、 La_2O_3 质量含量39.9%、 Nd_2O_3 质量含量0.8%和 Y_2O_3 质量含量0.3%;

所述扩孔剂为炭黑粉、木粉、煤粉、聚乙二醇或聚乙烯醇中的一种;

所述胶凝剂为石灰、水泥或铝溶胶中的一种。

一种强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂的制备方法及其制备的臭氧催化氧化催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及环境催化和废水处理领域,是一种强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂的制备方法及其制备的臭氧催化氧化催化剂。

背景技术

[0002] 炼油厂经过溶剂精制或酸碱精制的润滑油,其中还含有少量的胶质、环烷酸盐、酸渣、磺酸及一些选择性溶剂等有毒物质,而白土对这些极性物质具有强的吸附能力,对润滑油中的理想组份则吸附能力很弱。因此炼油厂在精制润滑油时,需消耗大量的白土,作为补充精制剂。由于白土吸附量一定,经过一段时间的使用后就会达到吸附饱和,并失去活性成为废白土,此时需及时更换新鲜白土。如此一来,炼厂每年产生大量废白土,如果将其任意排放,其中含有的大量胶质、硫、氮等有毒有害物质,将对我国脆弱的生态环境造成极大的污染,也会在资源紧缺的情况下造成了资源的极大浪费。白土的主要成分是硅藻土,氧化硅,氧化铝,氧化铁等无机氧化物,具有天然的多孔结构、较大的比表面积(150-450m²/g)。因此将其再生后用于臭氧催化剂的制备既能够降低催化剂成本,又符合资源节约型、环境友好型生产的要求。

[0003] 臭氧(O₃)的氧化能力非常强,一方面是由于臭氧由高激活氧原子和另外一个氧分子组成,另一方面是臭氧分解产生的新生态氧原子具有很高的氧化性。此性质决定了臭氧在处理难降解污染物方面有着较大的优势。臭氧与水中的有机物反应极为复杂,根据已有的研究表明主要有两种途径:一是臭氧分子与有机物直接发生氧化反应,二是臭氧分解产生羟基自由基(OH·)与污染物间接作用。两者相比较而言,直接反应具有选择性,反应速率慢;间接反应无选择性,OH·氧化能力强,反应是瞬间完成的,可引发链反应使更多有机物得到降解。而催化剂的应用是促使臭氧分解产生更多的OH·,缩短反应时间,也可将单独臭氧不能降解的污染物完全矿化或部分分解。

[0004] 随着现代油脂工业的快速发展,废白土的数量越来越大,一般油厂都将这些废白土丢弃,或者采用填埋、焚烧的方式处理。这不仅造成了环境的二次污染还引起了资源极大的浪费。然而将废白土再生用于臭氧催化氧化催化剂的制备目前尚未有研究。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于设计一种新型的强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂的制备方法,解决上述问题。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 一种强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂的制备方法,包括特征如下:

[0008] 步骤(1)、溶剂抽提:将炼油厂产生的废白土在40-80℃的有机溶剂中抽提20-60分钟,自然沉淀后,去除上层油和水,过滤后得到去油废白土;所述有机溶剂为质量百分比为1:1-3:1的汽油和苯;

[0009] 步骤(2)、焙烧:将所述去油废白土于400-800℃的温度下焙烧1-4小时,在焙烧的过程中通入流量为0.1-0.5L/min的空气;

[0010] 步骤(3)、水洗:将经过步骤(2)焙烧后的废白土冷却至室温后,浸没于去离子水中30-60分钟;

[0011] 步骤(4)、酸化:将经过步骤(3)处理后的废白土常温下干燥1-4小时,按液固体积质量比3:1-1.1:1的比例投入到质量浓度为2%-10%的硫酸溶液中搅拌20分钟,然后搅拌升温至40-120℃,再酸化1-5小时后过滤,得到活化后的废白土;

[0012] 步骤(5)、水洗:将所述活化后的废白土用去离子水清洗至pH值不再变化;

[0013] 步骤(6)、干燥:将经过步骤(5)水洗后的废白土放入100-110℃的烘箱中恒温4-6小时,得到再生活化的白土,放入干燥器中备用;

[0014] 步骤(7)、造粒:将步骤(6)中获得的所述再生活化的白土与活性组分、扩孔剂、胶凝剂和氧化铝粉末混合,混合的比例按质量百分比为:所述活性组分为5-10%,所述再生活化的白土30-70%,所述扩孔剂2-20%,所述胶凝剂0.1-8%,所述氧化铝粉末10%-50%,总质量为100%;混合并搅拌均匀后投入到造粒机中造粒,得到成型催化剂;

[0015] 所述活性组分包括混合稀土氧化物,同时还包括 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Fe_3O_4 、 TiO_2 、 CuO 或 CoO 中的一种或几种,其中所述混合稀土氧化物占质量百分比的5-40%。

[0016] 还包括步骤(8)干燥焙烧:将步骤(7)中得到的所述成型催化剂放置100-110℃的烘箱中干燥2-5小时;然后置于400-800℃的马弗炉内焙烧2-6小时,获得臭氧催化氧化催化剂。

[0017] 步骤(8)中,将步骤(7)中得到的所述成型催化剂放置105℃的烘箱中干燥2小时;然后置于600℃的马弗炉内焙烧4小时,获得臭氧催化氧化催化剂。

[0018] 在步骤(7)中,将步骤(6)中获得的所述再生活化的白土与活性组分、扩孔剂、胶凝剂、氧化铝粉末混合并搅拌均匀后投入到造粒机中造粒成型得到成型催化剂。

[0019] 在步骤(7)中,造粒机中造粒,滚至成型粒径为3-4mm时取出,得到成型催化剂。

[0020] 步骤(1)中所述的有机溶剂为体积百分比为1:1的汽油和苯,搅拌升温至60℃,抽提时间为30分钟;

[0021] 步骤(2)中将所述去油废白土于500℃的马弗炉中焙烧2小时,在焙烧的过程中通入空气的流量为100mL/min;

[0022] 步骤(3)中于去离子水中浸没的时间为30分钟;

[0023] 步骤(4)中按液固体积质量比为1.5:1的比例投入到质量浓度为8%的酸溶液中使其充分混匀,然后搅拌升温至100℃,再酸化2小时后过滤,得到活化后的废白土;所述酸溶液中的酸为盐酸、硫酸或硝酸中的一种;

[0024] 步骤(6)中将经过步骤(5)水洗后的废白土放入105℃的烘箱中恒温4小时,得到再生活化的白土,放入干燥器中备用;

[0025] 步骤(7)中将步骤(6)中获得的所述再生活化的白土与活性组分、扩孔剂、胶凝剂和氧化铝粉末混合,混合的比例按质量百分比为:所述活性组分为8%,所述再生活化的白土70%,所述扩孔剂5%,所述胶凝剂2%,所述氧化铝粉末15%,总质量为100%。

[0026] 步骤(7)中,所述混合稀土氧化物是由稀土矿中分离出包括硅、氟、铁、钙及钡在内的杂质后而形成的混合氧化物,其中的稀土质量含量大于99.5%,所述混合稀土氧化物的

成份中包括CeO₂质量含量58.4%、La₂O₃质量含量39.9%、Nd₂O₃质量含量0.8%和Y₂O₃质量含量0.3%；

[0027] 所述扩孔剂为炭黑粉、木粉、煤粉、聚乙二醇或聚乙烯醇中的一种；

[0028] 所述胶凝剂为石灰、水泥或铝溶胶中的一种。

[0029] 步骤(4)中所述酸溶液中的酸为硝酸。

[0030] 一种强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂,包括混合均匀的活性组分、再生活化的白土、扩孔剂、胶凝剂和氧化铝粉末,其中质量百分比为:所述活性组分为5-10%,所述再生活化的白土30-70%,所述扩孔剂2-20%,所述胶凝剂0.1-8%,所述氧化铝粉末10%-50%,总质量为100%；

[0031] 所述活性组分包括混合稀土氧化物,同时还包括Fe₂O₃、MnO₂、Fe₃O₄、TiO₂、CuO或CoO中的一种或几种,其中所述混合稀土氧化物占质量百分比的5-40%。

[0032] 其中质量百分比为:所述活性组分为8%,所述再生活化的白土70%,所述扩孔剂5%,所述胶凝剂2%,所述氧化铝粉末15%,总质量为100%。

[0033] 所述混合稀土氧化物是由稀土矿中分离出包括硅、氟、铁、钙及钡在内的杂质形成的混合氧化物,其中的稀土质量含量大于99.5%,所述混合稀土氧化物的成份包括CeO₂质量含量58.4%、La₂O₃质量含量39.9%、Nd₂O₃质量含量0.8%和Y₂O₃质量含量0.3%；

[0034] 所述扩孔剂为炭黑粉、木粉、煤粉、聚乙二醇或聚乙烯醇中的一种；

[0035] 所述胶凝剂为石灰、水泥或铝溶胶中的一种。

[0036] 本发明制备一种成本低廉、环境友好型的臭氧催化氧化催化剂,促进臭氧分解产生更多的羟基自由基,缩短反应时间,使大分子有机物完全降解或者生成小分子物质,提高臭氧利用率、加快反应速率,进而高效的处理难降解的工业废水。如图2所示为本发明的工艺流程图。

[0037] 上述制备方法包括以下步骤：

[0038] (1) 溶剂抽提。炼油厂产生的废白土中吸附有一定的润滑油、胶质沥青质及盐类等,需要在40-100℃的有机溶剂中抽提10-60分钟,自然沉淀后,去除上层油和水,过滤后得到去油废白土。

[0039] (2) 焙烧。将去油的废白土于400-800℃的温度下焙烧1-4小时,通入流量为0.1-1L/min的空气。一方面有利于白土结构中金属的脱除,从而降低白土中的金属离子含量;另一方面使部分碳酸盐类分解产生CO₂、部分有机物在空气的作用下氧化分解,使内部结构更为疏松并增加与其他物质的接触机率。

[0040] (3) 水洗。将焙烧后的废白土冷却至室温后,浸没于去离子水中10-60分钟,以去除焙烧后产生的灰份。

[0041] (4) 酸化。将步骤(3)得到的废白土晾干后按液固比10:1-1.1:1的比例投入到浓度为2%-15%的硫酸溶液中充分混匀,搅拌升温至40-150℃,酸化1-5h后过滤,得到活化后的废白土。酸洗的目的首先使白土中部分的碳酸盐与酸反应经水洗而被脱除,其次是结构中的Al³⁺被部分溶出,从而疏松了其内部孔道,增大了比表面积。

[0042] (5) 水洗。将酸化后的废白土用去离子水清洗至pH值不再变化。

[0043] (6) 干燥。将经水洗后的废白土放入100-200℃的烘箱中恒温4-10小时,直至恒重,得到再生活化的白土,备用。

[0044] (7) 造粒。活性组分为混合稀土氧化物或者 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Fe_3O_4 、 TiO_2 、 CuO 、 CoO 中的一种几种。按重量百分比：活性组分为5-10%，其中混合稀土氧化物占5-40%，步骤(6)中再生的白土30-70%，扩孔剂2-20%、胶凝剂0.1-8%、氧化铝粉末10%-50%，总重量为100%。将上述组分搅拌均匀后投入到造粒机中，滚至2-8mm时取出。

[0045] (8) 干燥焙烧。将步骤(7)得到的成型催化剂放置100-200℃的烘箱中干燥1-5小时；然后置于400-800℃的马弗炉内焙烧2-6小时，即得臭氧催化氧化催化剂。

[0046] 本发明制备一种成本低廉、环境友好型的臭氧催化氧化催化剂，促进臭氧分解产生更多的羟基自由基，缩短反应时间，使大分子有机物完全降解或者生成小分子物质，提高臭氧利用率、加快反应速率，进而高效的处理难降解的工业废水。

[0047] 本发明的有益效果可以总结如下：

[0048] 1. 本发明掺杂炼油产生的废白土制备催化剂，一方面避免了其对环境产生的二次污染，另一方面节省了催化剂制备原料的用量，大大降低了生产成本。

[0049] 2. 本发明与单独臭氧反应相比较，催化剂的投加不仅加快了反应速率，还大大提高了对有机物的降解效率，在一定程度上减少了运行成本。

[0050] 3. 本发明生成的催化剂使用寿命长，且可重复利用，从而减少了二次污染。

附图说明

[0051] 图1为本发明获得的臭氧催化氧化催化剂用于炼油废水的深度处理，臭氧投加量为80mg/L，不同停留时间其COD去除率的情况。

[0052] 图2为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0053] 为了使本发明所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明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发明，并不用于限定本发明。

[0054] 一种强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂的制备方法，包括特征如下：

[0055] 步骤(1)、溶剂抽提：将炼油厂产生的废白土在40-80℃的有机溶剂中抽提20-60分钟，自然沉淀后，去除上层油和水，过滤后得到去油废白土；所述有机溶剂为质量百分比为1:1-3:1的汽油和苯；

[0056] 步骤(2)、焙烧：将所述去油废白土于400-800℃的温度下焙烧1-4小时，在焙烧的过程中通入流量为0.1-0.5L/min的空气；

[0057] 步骤(3)、水洗：将经过步骤(2)焙烧后的废白土冷却至室温后，浸没于去离子水中30-60分钟；

[0058] 步骤(4)、酸化：将经过步骤(3)处理后的废白土常温下干燥1-4小时，按液固体积质量比3:1-1.1:1的比例投入到质量浓度为2%-10%的硫酸溶液中搅拌20分钟，然后搅拌升温至40-120℃，再酸化1-5小时后过滤，得到活化后的废白土；

[0059] 步骤(5)、水洗：将所述活化后的废白土用去离子水清洗至pH值不再变化；

[0060] 步骤(6)、干燥：将经过步骤(5)水洗后的废白土放入100-110℃的烘箱中恒温4-6小时，得到再生活化的白土，放入干燥器中备用；

[0061] 步骤(7)、造粒:将步骤(6)中获得的所述再生活化的白土与活性组分、扩孔剂、胶凝剂和氧化铝粉末混合,混合的比例按质量百分比为:所述活性组分为5-10%,所述再生活化的白土30-70%,所述扩孔剂2-20%,所述胶凝剂0.1-8%,所述氧化铝粉末10%-50%,总质量为100%;混合并搅拌均匀后投入到造粒机中造粒,得到成型催化剂;

[0062] 所述活性组分包括混合稀土氧化物,同时还包括 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Fe_3O_4 、 TiO_2 、 CuO 或 CoO 中的一种或几种,其中所述混合稀土氧化物占质量百分比的5-40%。

[0063] 在更加优选的实施例中,所述的强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂的制备方法,还包括步骤(8)干燥焙烧:将步骤(7)中得到的所述成型催化剂放置100-110℃的烘箱中干燥2-5小时;然后置于400-800℃的马弗炉内焙烧2-6小时,获得臭氧催化氧化催化剂。

[0064] 在更加优选的实施例中,步骤(8)中,将步骤(7)中得到的所述成型催化剂放置105℃的烘箱中干燥2小时;然后置于600℃的马弗炉内焙烧4小时,获得臭氧催化氧化催化剂。

[0065] 在更加优选的实施例中,在步骤(7)中,将步骤(6)中获得的所述再生活化的白土与活性组分、扩孔剂、胶凝剂、氧化铝粉末混合并搅拌均匀后投入到造粒机中造粒成型得到成型催化剂。

[0066] 在更加优选的实施例中,在步骤(7)中,造粒机中造粒,滚至成型粒径为3-4mm时取出,得到成型催化剂。

[0067] 在更加优选的实施例中,步骤(1)中所述的有机溶剂为体积百分比为1:1的汽油和苯,搅拌升温至60℃,抽提时间为30分钟;

[0068] 步骤(2)中将所述去油废白土于500℃的马弗炉中焙烧2小时,在焙烧的过程中通入空气的流量为100mL/min;

[0069] 步骤(3)中于去离子水中浸没的时间为30分钟;

[0070] 步骤(4)中按液固体积质量比为1.5:1的比例投入到质量浓度为8%的酸溶液中使其充分混匀,然后搅拌升温至100℃,再酸化2小时后过滤,得到活化后的废白土;所述酸溶液中的酸为盐酸、硫酸或硝酸中的一种;

[0071] 步骤(6)中将经过步骤(5)水洗后的废白土放入105℃的烘箱中恒温4小时,得到再生活化的白土,放入干燥器中备用;

[0072] 步骤(7)中将步骤(6)中获得的所述再生活化的白土与活性组分、扩孔剂、胶凝剂和氧化铝粉末混合,混合的比例按质量百分比为:所述活性组分为8%,所述再生活化的白土70%,所述扩孔剂5%,所述胶凝剂2%,所述氧化铝粉末15%,总质量为100%。

[0073] 在更加优选的实施例中,步骤(7)中,所述混合稀土氧化物是由稀土矿中分离出包括硅、氟、铁、钙及钡在内的杂质后而形成的混合氧化物,其中的稀土质量含量大于99.5%,所述混合稀土氧化物的成份中包括 CeO_2 质量含量58.4%、 La_2O_3 质量含量39.9%、 Nd_2O_3 质量含量0.8%和 Y_2O_3 质量含量0.3%;

[0074] 所述扩孔剂为炭黑粉、木粉、煤粉、聚乙二醇或聚乙烯醇中的一种;

[0075] 所述胶凝剂为石灰、水泥或铝溶胶中的一种。

[0076] 在更加优选的实施例中,步骤(4)中所述酸溶液中的酸为硝酸。

[0077] 一种强化臭氧分解的负载型金属氧化物催化剂,包括混合均匀的活性组分、再生活化的白土、扩孔剂、胶凝剂和氧化铝粉末,其中质量百分比为:所述活性组分为5-10%,所述再生活化的白土30-70%,所述扩孔剂2-20%,所述胶凝剂0.1-8%,所述氧化铝粉末

10%-50%，总质量为100%；

[0078] 所述活性组分包括混合稀土氧化物，同时还包括 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Fe_3O_4 、 TiO_2 、 CuO 或 CoO 中的一种或几种，其中所述混合稀土氧化物占质量百分比的5-40%。

[0079] 在更加优选的实施例中，其中质量百分比为：所述活性组分为8%，所述再生活化的白土70%，所述扩孔剂5%，所述胶凝剂2%，所述氧化铝粉末15%，总质量为100%。

[0080] 在更加优选的实施例中，所述混合稀土氧化物是由稀土矿中分离出包括硅、氟、铁、钙及钡在内的杂质形成的混合氧化物，其中的稀土质量含量大于99.5%，所述混合稀土氧化物的成份包括 CeO_2 质量含量58.4%、 La_2O_3 质量含量39.9%、 Nd_2O_3 质量含量0.8%和 Y_2O_3 质量含量0.3%；

[0081] 所述扩孔剂为炭黑粉、木粉、煤粉、聚乙二醇或聚乙烯醇中的一种；

[0082] 所述胶凝剂为石灰、水泥或铝溶胶中的一种。

[0083] 实施例1：

[0084] (1) 溶剂抽提。取炼油厂产生的废白土500g，加入汽油和苯体积比为2:1的混合溶剂中，边搅拌边升温至40℃，反应时间20分钟，过滤后得到去油废白土；

[0085] (2) 焙烧。将去油废白土置于400℃的管式炉中焙烧1小时，通入流量为300mL/min的空气；

[0086] (3) 水洗。取出步骤(2)中的废白土冷却至室温浸没于去离子水中45分钟；

[0087] (4) 酸洗。将步骤(3)中的废白土常温下干燥1小时，按液固比1.1:1(v/w)的比例投入到浓度为2%的硫酸溶液中搅拌20分钟，并升温至40℃，酸化1h后过滤，得到酸化后的废白土。

[0088] (5) 水洗。将酸化后的废白土用去离子水清洗至pH值不再变化。

[0089] (6) 干燥。将水洗后的废白土放入100℃的烘箱中恒温4小时，得到再生活化的白土，备用。

[0090] (7) 造粒。按重量百分比：所述活性组分8%（其中混合稀土氧化物1%、 Fe_3O_4 4%、 MnO_2 3%）、步骤(1)中再生白土65%、炭黑粉5%、石灰2%、氧化铝粉末20%。将上述组分搅拌均匀后投入到造粒机中，滚至3-4mm时取出。

[0091] (8) 干燥焙烧。将步骤(2)得到的成型催化剂放置100℃的烘箱中干燥2小时；然后置于400℃的马弗炉内焙烧2小时，即得臭氧催化氧化催化剂。

[0092] 实施例2：

[0093] 本案例在实施时同案例1的不同之处在于步骤(7)中各组份的配比如下：所述活性组分10%（其中混合稀土氧化物2%、 Fe_2O_3 4%、 MnO_2 4%）、再生白土37.9%、炭黑粉2%、石灰0.1%、氧化铝粉末50%。将上述组分搅拌均匀后投入到造粒机中，滚至3-4mm时取出。其他步骤相同，得到臭氧催化氧化催化剂。

[0094] 实施例3：

[0095] (1) 溶剂抽提。取炼油厂产生的废白土500g，加入汽油和苯体积比为3:1的混合溶剂中，边搅拌边升温至80℃，反应时间60分钟，过滤后得到去油废白土；

[0096] (2) 焙烧。将去油废白土置于800℃的管式炉中焙烧4小时，通入流量为500mL/min的空气；

[0097] (3) 水洗。取出步骤(2)中的废白土冷却至室温浸没于去离子水中60分钟；

[0098] (4) 酸洗。将步骤(3)中的废白土常温下干燥4小时,按液固比3:1(v/w)的比例投入到浓度为10%的硫酸溶液中搅拌20分钟,并升温至120℃,酸化5h后过滤,得到酸化后的废白土。

[0099] (5) 水洗。将酸化后的废白土用去离子水清洗至pH值不再变化。

[0100] (6) 干燥。将水洗后的废白土放入110℃的烘箱中恒温6小时,得到再生活化的白土,备用。

[0101] (7) 造粒。该案例中的各组份的配比如下:所述活性组分8%(其中混合稀土氧化物2%、Fe₂O₃ 6%)、再生白土65%、炭黑粉9%、石灰8%、氧化铝粉末10%。将上述组分搅拌均匀后投入到造粒机中,滚至3-4mm时取出。

[0102] (8) 干燥焙烧。将步骤(7)得到的成型催化剂放置110℃的烘箱中干燥5小时;然后置于800℃的马弗炉内焙烧6小时,即得臭氧催化氧化催化剂。

[0103] 实施例4:

[0104] 本案例在实施时同案例3的不同之处在于步骤(7)中各组份的配比如下:所述活性组分5%(其中混合稀土氧化物3%、Fe₂O₃ 2%)、再生白土30%、炭黑粉20%、石灰2%、氧化铝粉末43%。将上述组分搅拌均匀后投入到造粒机中,滚至3-4mm时取出。其他步骤相同,得到臭氧催化氧化催化剂。

[0105] 实施例5:

[0106] (1) 溶剂抽提。取炼油厂产生的废白土500g,加入汽油和苯体积比为1:1的混合溶剂中,边搅拌边升温至60℃,反应时间30分钟,过滤后得到去油废白土;

[0107] (2) 焙烧。将去油废白土置于600℃的管式炉中焙烧2小时,通入流量为100mL/min的空气;

[0108] (3) 水洗。取出步骤(2)中的废白土冷却至室温浸没于去离子水中30分钟;

[0109] (4) 酸洗。将步骤(3)中的废白土常温下干燥2.5小时,按液固比1.5:1(v/w)的比例投入到浓度为8%的硫酸溶液中搅拌20分钟,并升温至100℃,酸化2h后过滤,得到酸化后的废白土。

[0110] (5) 水洗。将酸化后的废白土用去离子水清洗至pH值不再变化。

[0111] (6) 干燥。将水洗后的废白土放入105℃的烘箱中恒温4小时,得到再生活化的白土,备用。

[0112] (7) 造粒。该案例中的各组份的配比如下:所述活性组分8%(其中混合稀土氧化物1%、Fe₂O₃ 2%、MnO₂ 5%)、再生白土70%、炭黑粉5%、石灰2%、氧化铝粉末15%。将上述组分搅拌均匀后投入到造粒机中,滚至3-4mm时取出。

[0113] (8) 干燥焙烧。将步骤(7)得到的成型催化剂放置105℃的烘箱中干燥3小时;然后置于600℃的马弗炉内焙烧4小时,即得臭氧催化氧化催化剂。

[0114] 炼油废水深度处理实验

[0115] 使用该制备方法获得的臭氧催化氧化催化剂用于炼油废水的深度处理,臭氧投加量为80mg/L,不同停留时间其COD去除率的情况图1:

[0116] 以上通过具体的和优选的实施例详细的描述了本发明,但本领域技术人员应该明白,本发明并不局限于以上所述实施例,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换等,均应包含在本发明的保护范围之内。

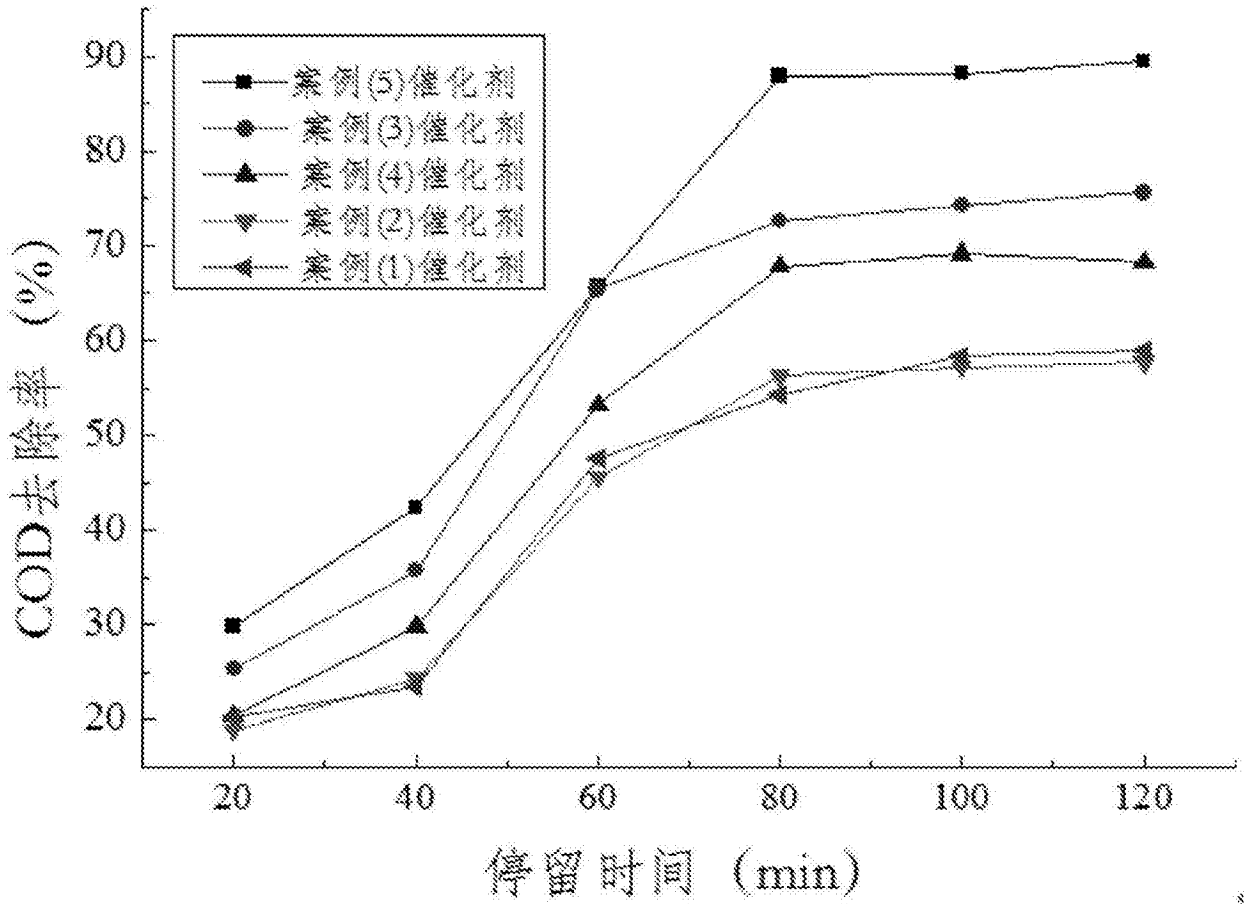


图1

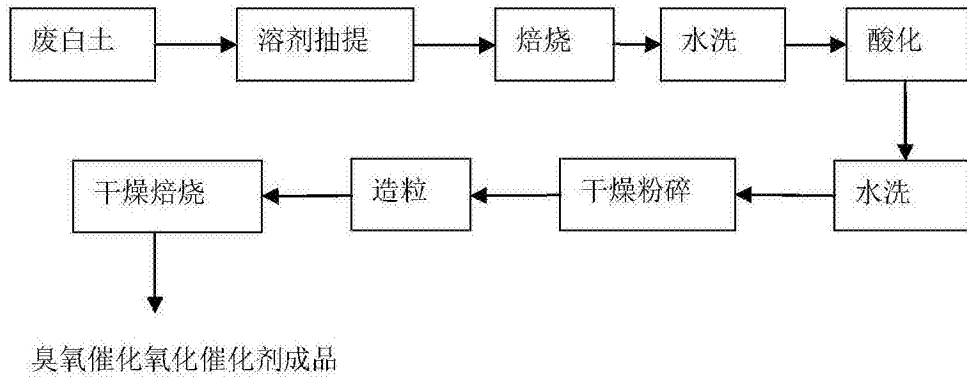


图2