



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114870876 A

(43) 申请公布日 2022.08.09

(21) 申请号 202210668412.7

C02F 101/30 (2006.01)

(22) 申请日 2022.06.14

(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 王蕊 李新涛 邵斌

代攀 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 王焕

(51) Int.Cl.

B01J 27/224 (2006.01)

B01J 23/78 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 1/78 (2006.01)

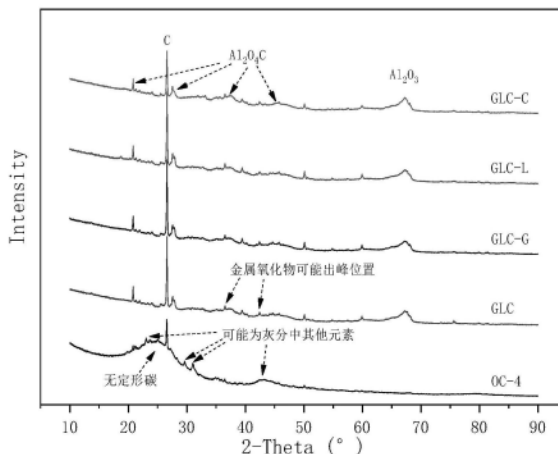
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及水处理领域,具体而言,涉及一种催化剂及其制备方法和应用。所述的催化剂,包括:载体以及负载在所述载体表面上的碳材料和硝酸盐;所述载体包括氧化硅以及包裹在所述氧化硅外表面的氧化铝。所述的催化剂能够连续稳定的催化降解工业废水中的有机物,具有氧化铝包覆氧化硅的载体结构,能够很好的负载稳固过渡金属和贵金属离子,催化剂的结构稳定,催化活性高,金属不易流失,机械强度大,价格低廉。



1. 一种催化剂,其特征在于,包括:载体以及负载在所述载体表面上的碳材料和硝酸盐;

所述载体包括氧化硅以及包裹在所述氧化硅外表面的氧化铝。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,所述氧化硅和所述氧化铝的质量比为10:(1~10)。

3. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,所述载体的形状包括球形;

优选地,所述载体的直径为3~5mm;

优选地,所述碳材料的质量为所述载体的1wt%~20wt%;

优选地,所述碳材料主要由原料焙烧得到;

优选地,所述原料包括:蔗糖、葡萄糖、聚葡萄糖、果糖、柠檬酸、环糊精、聚乙二醇、聚偏氟乙烯和聚乙烯醇中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,所述硝酸盐的质量为所述载体的负载量的0.5wt%~5wt%;

优选地,所述硝酸盐包括:硝酸铁、硝酸铜、硝酸钾、硝酸钡和硝酸镍中的至少一种。

5. 如权利要求1~4任一项所述的催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将氧化铝包裹在氧化硅外表面,得到载体;将碳材料和硝酸盐溶于去离子水中,得到浸渍液;将所述载体在所述浸渍液中进行浸渍处理;所述浸渍处理后的所述载体进行干燥和焙烧。

6. 根据权利要求5所述的催化剂的制备方法,其特征在于,所述浸渍液中的去离子水与所述载体的吸水量的质量比为1:(0.5~1.5)。

7. 根据权利要求5所述的催化剂的制备方法,其特征在于,所述浸渍处理的方式包括:逐滴浸渍和/或喷雾浸渍。

8. 根据权利要求5所述的催化剂的制备方法,其特征在于,所述干燥的温度为50~200℃;

优选地,所述干燥的时间为2~12h。

9. 根据权利要求5所述的催化剂的制备方法,其特征在于,所述焙烧在真空条件下进行;

优选地,所述焙烧的升温速率为3~10℃/min;

优选地,所述焙烧温度为500~1300℃;更优选地,所述焙烧时间为2~12h。

10. 一种工业废水的处理方法,使用权利要求1~4任一项所述的催化剂催化臭氧氧化反应。

一种催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及水处理领域,具体而言,涉及一种催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 现代工业生产过程中要消耗大量的淡水资源,同时会产生大量高毒性难生化有机废水。水体中难降解有机物具有长期残留性、生物积累性以及高毒性,对周围环境和生物有很大的危害性,且处理难度较大。因此,解决水体污染,深度处理降解水中污染物尤为重要。

[0003] 催化臭氧氧化技术具有氧化能力强、工艺简单、无二次污染以及成本较低的特点。其中非均相催化臭氧氧化,催化剂为固体形式,反应可在溶液主体或在催化剂表面上进行,催化剂催化臭氧氧化作用的效果高于在相同pH值下臭氧单独氧化和催化剂吸附的综合效果。催化剂是催化臭氧氧化反应体系的核心,因此开发具有高稳定性和高催化活性的固体催化剂为重中之重。

[0004] 催化臭氧氧化技术中非均相臭氧催化剂存在催化活性不高、稳定性不足、金属溶出等问题。现有催化剂主要有金属氧化物、碳基材料、分子筛、氧化铝等。传统碳基催化剂结构相对脆弱,机械强度低,在使用过程中容易磨损和脱落,且成本较高。传统铝基催化剂表面相对惰性且缺乏充足的电子空穴,导致其对反应物吸附和解离很弱。大部分催化剂只针对废水中单一有机物进行降解,对于其他有机物处理效不突出。在处理成分复杂的实际工业废水时,效果较差。现有技术中公开了一种催化臭氧氧化去除废水中喹啉的催化剂,其使用过量浸渍法制备得到 Al_2O_3 催化剂,催化剂只能针对去除废水中特定有机物。

[0005] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0006] 本发明的一个方面,涉及一种催化剂,包括:载体以及负载在所述载体表面上的碳材料和硝酸盐;

[0007] 所述载体包括氧化硅以及包裹在所述氧化硅外表面的氧化铝。

[0008] 所述的催化剂载体具有核壳结构,结构稳定,催化活性高,能够连续稳定的催化降解工业废水中的有机物,机械强度大,价格低廉。

[0009] 本发明的另一个方面,还涉及所述的催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0010] 将氧化铝包裹在氧化硅外表面,得到载体;将碳材料和硝酸盐溶于去离子水中,得到浸渍液;将所述载体在所述浸渍液中进行浸渍处理;所述浸渍处理后的所述载体进行干燥和焙烧。

[0011] 所述的催化剂的制备方法,方法简单,易操作,环境友好,生产成本低,制备得到的催化剂的催化性能好,结构稳定。

[0012] 本发明的另一个方面,还涉及一种工业废水的处理方法,使用所述的催化剂催化臭氧氧化反应。

[0013] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0014] (1) 本发明提供的催化剂,能够连续稳定的催化降解工业废水中的有机物,具有氧化铝包覆氧化硅的载体结构,能够很好的负载稳固过渡金属和贵金属离子,催化剂的结构稳定,催化活性高,金属不易流失,机械强度大,价格低廉。

[0015] (2) 本发明提供的催化剂的制备方法,方法简单,易操作,成本低,对环境友好,制备得到的催化剂催化活性高,结构稳定。

附图说明

[0016] 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。

[0017] 图1为本发明提供的水处理系统结构示意图;

[0018] 图2为本发明提供的催化剂的XRD表征图。

[0019] 附图标记:

[0020] 1-氧气储存装置、2-臭氧发生装置、3-反应装置、4-待处理废水储存装置。

具体实施方式

[0021] 下面将结合附图和具体实施方式对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,但是本领域技术人员将会理解,下列所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例,仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。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,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0022] 本发明的一个方面,涉及一种催化剂,包括:载体以及负载在所述载体表面上的碳材料和硝酸盐;

[0023] 所述载体包括氧化硅以及包裹在所述氧化硅外表面的氧化铝。

[0024] 所述的催化剂的载体具有核壳结构,结构稳定,能够连续稳定的催化降解工业废水中的有机物,催化运行时间可达3000h,催化活性高,机械强度大,价格低廉。

[0025] 所述的催化剂,将氧化铝包裹在氧化硅外,形成具有核壳结构的载体,碳材料和金属离子吸附在载体表面。氧化铝易成球,自身有丰富的孔道,能够很好的负载稳固过渡金属和贵金属离子,且机械强度大,价格低廉;碳材料具有较大的表面积,表面有丰富的官能团,表面活性大。碳和氧化铝的结合,使催化剂拥有丰富的孔道结构、较大的比表面积和丰富的表面官能团,使其能很好的稳固金属助剂组分,有效防止组分流失;能稳定快速生成大量强氧化性的羟基自由基,去除有机废水中的大部分有机物。催化剂既有稳定的结构又有高活性,可以很好的应用于实际工业废水中,并降低了催化剂生产成本。

[0026] 优选地,所述氧化硅和所述氧化铝的质量比为10:(1~10)。

[0027] 在一些具体的实施方式中,所述氧化硅和所述氧化铝的质量比例如可以为,但不限于10:1、10:2.5、10:3、10:4.5、10:5、10:6.5、10:7、10:8或10:9。

[0028] 优选地,所述载体的形状包括球形。

- [0029] 优选地,所述载体的直径为3~5mm。
- [0030] 在一些具体的实施方式中,所述载体的直径例如可以为,但不限于3mm、3.5mm、4mm、4.5mm或5mm。
- [0031] 优选地,所述碳材料的质量为所述载体的1wt%~20wt%(例如1wt%、5wt%、7wt%、9wt%、13wt%、15wt%、17wt%、19wt%或20wt%)。
- [0032] 优选地,所述碳材料主要由原料焙烧得到。
- [0033] 优选地,所述原料包括:蔗糖、葡萄糖、聚葡萄糖、果糖、柠檬酸、环糊精、聚乙二醇、聚偏氟乙烯和聚乙烯醇中的至少一种。
- [0034] 优选地,所述硝酸盐的质量为所述载体的负载量的0.5wt%~5wt%。
- [0035] 优选地,所述硝酸盐包括:硝酸铁、硝酸铜、硝酸钾、硝酸钡和硝酸镍中的至少一种。
- [0036] 本发明的另一个方面,还涉及所述的催化剂的制备方法,包括以下步骤:
- [0037] 将氧化铝包裹在氧化硅外表面,得到载体;将碳材料和硝酸盐溶于去离子水中,得到浸渍液;将所述载体在所述浸渍液中进行浸渍处理;所述浸渍处理后的所述载体进行干燥和焙烧。
- [0038] 所述的催化剂的制备方法,方法简单,容易操作,环境友好,生产成本低,制备得到的催化剂的催化性能好,结构稳定。
- [0039] 优选地,所述浸渍液中的去离子水与所述载体的吸水量的质量比为1:(0.5~1.5)。
- [0040] 在一些具体的实施方式中,所述浸渍液中的去离子水与所述载体的吸水量的质量比例例如可以为,但不限于1:0.5、1:0.7、1:0.8、1:0.9、1:1、1:1.2或1:1.5。
- [0041] 优选地,所述浸渍处理的方式包括:逐滴浸渍和/或喷雾浸渍。
- [0042] 通过浸渍法将有机碳源和金属助剂组分浸入到氧化铝孔道内以及包覆在球形表面。采用逐滴或喷雾的添加方式,避免了浸渍液的浪费和二次污染,避免载体溶损,可控制浸渍程度,如只浸渍表面或全部浸渍等;无需后续过滤沥干等步骤;过程没有使用和产生有毒有害物质,对环境友好;
- [0043] 优选地,所述干燥的温度为50~200℃。
- [0044] 在一些具体的实施方式中,所述干燥的温度例如可以为,但不限于50℃、60℃、70℃、80℃、100℃、120℃、130℃、140℃、160℃、170℃、180℃或200℃。
- [0045] 优选地,所述干燥的时间为2~12h。
- [0046] 在一些具体的实施方式中,所述干燥的时间例如可以为,但不限于2、4h、6h、8h、10h或12h。
- [0047] 优选地,所述焙烧在真空条件下进行。
- [0048] 焙烧过程中,不需气氛保护,只需要隔绝空气即可。
- [0049] 优选地,所述焙烧的升温速率为3~10℃/min。
- [0050] 在一些具体的实施方式中,所述焙烧的升温速率例如可以为,但不限于3℃/min、4℃/min、5℃/min、6℃/min、7℃/min、8℃/min、9℃/min、或10℃/min。
- [0051] 优选地,所述焙烧温度为500~1300℃。
- [0052] 焙烧温度需在一定范围内,在一定温度范围内焙烧得到的催化剂比表面积和孔体

积良好。焙烧温度如果不在适宜范围内,得到的催化剂的机械强度低,耐磨损性差,且抗氧化性差。

[0053] 在一些具体的实施方式中,所述焙烧温度例如可以为,但不限于500℃、600℃、700℃、800℃、900℃、950℃、1000℃、1100℃、1200℃或1300℃。

[0054] 更优选地,所述焙烧时间为2~12h。

[0055] 在一些具体的实施方式中,所述焙烧时间为2h、4h、6h、8h、10h或12h。

[0056] 本发明的另一个方面,还涉及一种工业废水的处理方法,使用所述的催化剂催化臭氧氧化反应。

[0057] 优选地,实施所述工业废水的处理方法的水处理系统,如图1所示,包括:氧气储存装置1、臭氧发生装置2、反应装置3和待处理废水储存装置4。

[0058] 优选地,所述氧气储存装置1、所述臭氧发生装置2、所述反应装置3和所述待处理废水储存装置4依次相连。

[0059] 优选地,所述催化剂填充在所述反应装置3中。

[0060] 下面将结合实施例和对比例对本发明的实施方案进行详细描述。

[0061] 实施例1

[0062] 本实施例提供的催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0063] (1) 将53g的柠檬酸用100ml的去离子水溶解,配制成溶液;

[0064] (2) 将12.89g硝酸铁、16.8g硝酸铜和20.43g硝酸钾溶于步骤(1)的溶液中,并充分搅拌;

[0065] (3) 将200g氧化铝-碳化硅球置于烧杯中,逐滴加入步骤(2)中的溶液,过程中不断搅拌使溶液浸渍均匀,待溶液被完全吸收后浸渍完成;

[0066] (4) 将浸渍后的样品置于50℃的烘箱中烘干6h;

[0067] (5) 使用马弗炉,在700℃下焙烧10h。

[0068] 实施例2

[0069] 本实施例提供的催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0070] (1) 将31g的果糖和135g的聚乙二醇(PEG)用100ml的去离子水溶解,配制成溶液;

[0071] (2) 将6.74g硝酸钾、13.22g硝酸镍和10.35g硝酸钡溶于步骤(1)的溶液中,并充分搅拌;

[0072] (3) 将200g氧化铝-碳化硅球置于烧杯中,逐滴加入步骤(2)中的溶液,过程中不断搅拌使溶液浸渍均匀,待溶液被完全吸收后浸渍完成;

[0073] (4) 将浸渍后的样品置于80℃的烘箱中烘干3h;

[0074] (5) 使用马弗炉,在1000℃下焙烧5h。

[0075] 实施例3

[0076] 本实施例提供的催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0077] (1)~(3)同实施例1;

[0078] (4) 将浸渍后的样品置于200℃的烘箱中烘干2h;

[0079] (5) 使用马弗炉,在500℃下焙烧12h。

[0080] 实施例4

[0081] 本实施例提供的催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0082] (1)～(3)同实施例1；

[0083] (4)将浸渍后的样品置于100℃的烘箱中烘干4h；

[0084] (5)使用马弗炉,在1300℃下焙烧2h。

[0085] 实施例5

[0086] 本实施例提供的实施所述工业废水的处理方法的水处理系统,包括:氧气储存装置1、臭氧发生装置2、反应装置3和待处理废水储存装置4;所述氧气储存装置1、所述臭氧发生装置2、所述反应装置3和所述待处理废水储存装置4依次相连;所述催化剂填充在所述反应装置3中。

[0087] 对比例1

[0088] 本实施例提供的催化剂的制备方法,与实施例1相比,区别仅在于焙烧温度为300℃。

[0089] 实验例

[0090] 将实施例1得到的催化剂进行XRD表征观察,得到的结果见图2。从图2中可以看出,制备的催化剂中主要含有碳、 Al_2O_3 、 Al_2O_3C 的晶相,以及一些金属氧化物的晶相。

[0091] 将实施例1～4和对比例1制备得到的催化剂用于废水处理,采用实施例5提供的水处理系统中完成废水的处理。待处理废水为某污水处理厂取回的有机废水(COD浓度约为300mg/L),进水量为400mL/h,在臭氧投加量为50mg/L的催化臭氧氧化体系下进行曝气,每24h取样一次。首先要使催化剂吸附饱和,然后开始臭氧曝气。

[0092] 表1COD去除率

[0093]

	COD 去除率%						
	1 天	10 天	20 天	30 天	40 天	50 天	60 天
实施例 1	70	67	64	60	58	57	57
实施例 2	65	65	62	60	58	55	53
实施例 3	68	66	65	63	60	58	58
实施例 4	72	72	70	69	66	66	66
对比例 1	63	60	59	58	55	52	52

[0094] 由表1中的试验结果可以看出,本发明提供的催化剂用于废水的处理具有较好的效果。24h取样有机废水中COD去除率最高可达70%,在连续臭氧曝气下运行60天后,出水的COD去除率最高保持在55%以上。

[0095] 尽管已用具体实施例来说明和描述了本发明,然而应意识到,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;本领域的普通技术人员应当理解:在不背离本发明的精神和范围的情况下,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;因此,这意味着在所附权利要求中包括属于本发明范围内的所有这些替换和修改。

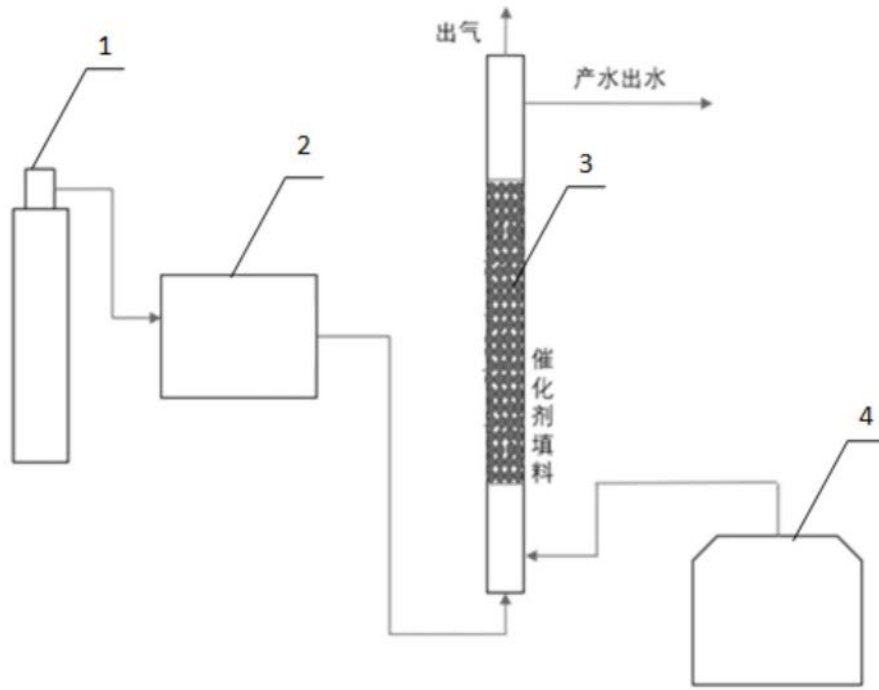


图1

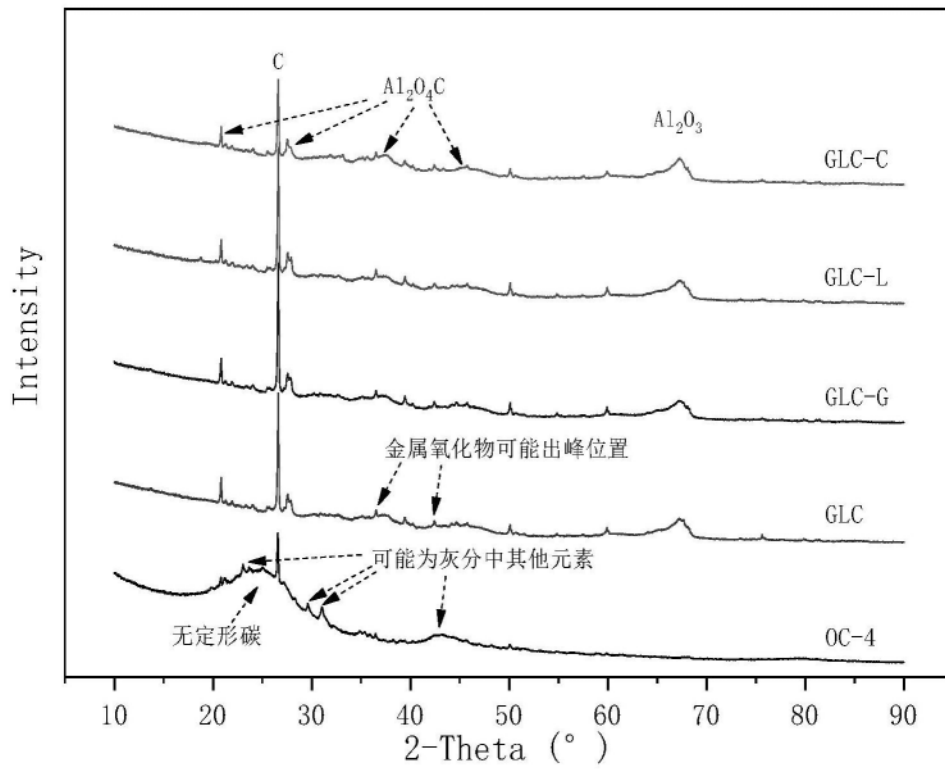


图2