

催化裂化废催化剂催化臭氧氧化含酚污水研究

刘 祺^{1,2}, 李本高¹, 陈 妍¹

(1. 中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083; 2. 中海油天津化工研究设计院有限公司)

摘 要: 解决催化裂化(FCC)废催化剂的出路已成为炼油厂十分关心的问题,将其改性用于催化臭氧处理含酚污水意义重大。通过在 FCC 废催化剂上负载具有催化活性的组分进行改性,用于催化臭氧氧化含酚污水,结果显示,FCC 废催化剂用于直接催化臭氧氧化苯酚的作用不明显,负载活性组分后,可大幅提高臭氧对苯酚的氧化效果,当负载 MgO 时,对总有机碳(TOC)的去除率达到 46.50%,明显高于无催化剂时的 28.19%,显示出良好的催化活性。

关键词: FCC 废催化剂 含酚污水 催化臭氧氧化 结构表征

催化裂化工艺(FCC)是炼油工业中最重要的重油轻质化工艺,FCC 催化剂年用量居我国石油加工使用催化剂的首位,每年产生大量高重金属含量的失活废催化剂。FCC 废催化剂已被列入《国家危险废物名录》,处理困难且费用高昂。FCC 催化剂主要由活性组分(主要为分子筛)、基质(一般为高岭土和氧化铝)和黏结剂(主要为铝溶胶)制备而成,具有多孔结构和一定的比表面积。FCC 废催化剂的催化性能虽有所下降,但仍具有多孔结构,具有较强的吸附能力,因此,具备资源化利用的基础。FCC 废催化剂曾作为吸附剂用于废水处理,张洪林等探究了 FCC 废催化剂对硫化物的吸附性能,得到良好的吸附效果^[1]。王东等利用 FCC 废催化剂催化臭氧氧化废水,取得了不错的处理效果^[2]。

含酚污水中酚类化合物含量高,具有生物毒性,对环境和生物体都有十分严重的危害,处理困难^[3]。当前的主要处理技术有生化法、酸化回收法和湿式氧化法。高级氧化是近年来发展起来的一种用于处理难降解有机污染物的新技术,主要包括 Fenton 氧化、光催化、臭氧氧化、超声氧化、湿式氧化和超临界水氧化等^[4]。催化臭氧氧化技术是以臭氧氧化技术为基础发展得到的新技术,具有反应速率快、处理效果好、臭氧利用率高、常温常压下即可反应等优点^[5],因而成为生化污水处理的热点。

催化臭氧氧化催化剂可分为均相催化剂和非均相催化剂,其中均相催化剂以金属氧化物为代

表,一般以金属离子形态存在^[6]。这种反应体系传质效果好,反应速率快,但由于催化剂以离子形式溶解于溶液中,反应完成后催化剂常常与溶液分离困难,导致催化剂浪费。为克服均相催化反应这一不足,将活性组分负载到载体上制备得到负载型催化剂,使反应在相界面上进行,这种形式的催化剂称为非均相催化臭氧氧化催化剂^[7]。由于使用寿命长、处理效果好、分离回收方便等优势,非均相催化剂得到了快速发展和广泛应用。负载型催化剂常用的活性组分有锰、钨、镍、铁、铜等过渡金属,常用载体有活性炭、氧化铝、沸石、分子筛等。本研究以含酚污水为研究对象,以 FCC 废催化剂为原料制备得到臭氧氧化催化剂,并对其表征及评价。

1 实 验

1.1 试剂、材料和仪器

苯酚、乙酸锰、氯化镁、硝酸钨、铁氰化钾、4-氨基安替比林、氯化铵、氨水、盐酸、氢氧化钠、硫代硫酸钠,均为分析纯。

含酚污水为由苯酚配制的模拟水。

所用仪器包括总有机碳分析仪 vario TOC cube、CTL-12 型 COD 速测仪、ZCL-II 型臭氧发生器、756-PC 型紫外分光光度计、VUS-B2V 型真空干燥箱。

收稿日期:2019-04-25; 修改稿收到日期:2019-07-28。

作者简介:刘祺,硕士,从事污水处理的研究工作。

通讯联系人:刘祺,E-mail:lq77vv@163.com。

1.2 催化剂制备

试验所用催化剂为自制催化剂。
金属氧化物催化剂的制备采用共沉淀法:向金属盐(乙酸锰、氯化镁、硝酸铈)溶液中加入沉淀剂(氢氧化钠溶液、碳酸钠溶液),生成沉淀(水合氧化物或碳酸盐),将沉淀物分离、洗涤、干燥、焙烧后即得 MnO_2 , MgO , CeO_2 。

负载型催化剂的制备采用浸渍法:以 FCC 废催化剂作为载体, MgO 为活性组分, MgCl_2 溶液为前躯体,采用等体积浸渍法,经过浸渍、洗涤、干燥、焙烧即得到负载型催化剂 MgO-FCC 。

1.3 试验装置

试验装置以纯氧为气源,经臭氧发生器产生臭氧,反应器底部装有砂板以使臭氧分布均匀,污水在催化剂和臭氧的作用下进行深度处理,臭氧尾气用碘化钾溶液吸收,试验流程如图 1 所示。

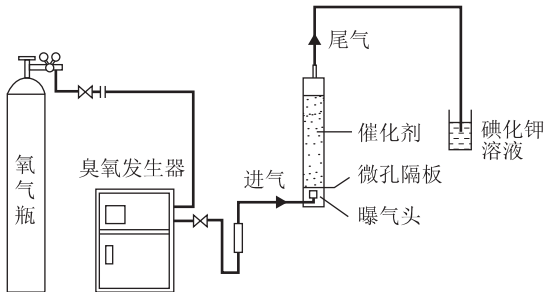


图 1 含酚污水催化臭氧氧化处理流程

1.4 分析及表征

化学需氧量(COD)采用重铬酸钾法(GB 11914—1989)测定;臭氧浓度采用碘量法测定;总有机碳(TOC)量采用总有机碳分析仪 vario TOC cube 测定;酚含量采用 4-氨基安替比林直接光度法(GB 7490—1987)测定;镁离子含量采用钙镁离子总硬度法(GB 7477—1987)测定。

SEM 形貌分析采用 Hitachi S-4800 电子显微镜进行;BET 吸附全分析采用 Micromeritics-ASAP2420 表面吸附仪进行;氮程序升温脱附测定催化剂酸量采用 AutoChem II 2920 V4.02 全自动程序升温化学吸附仪测定;X-射线粉末衍射(XRD)采用 D/MAX-III A 型 X-射线衍射仪进行。

2 结果与讨论

2.1 FCC 废催化剂的结构特性

FCC 催化剂是以分子筛为活性组分制备而

成,具有分子筛的基本多孔结构和性质,FCC 废催化剂虽催化活性降低,但仍具备基本的多孔结构和良好的吸附性能。为探究 FCC 废催化剂对催化臭氧氧化含酚污水的处理效果,选取两种重金属含量不同的 FCC 废催化剂,其主要性质见表 1。由表 1 可以看出,两个样品的比表面积仍然较大,分别为 $136\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $111\text{ m}^2/\text{g}$,其中样品 1 的铁、镍、钒、钠和铈含量很高,质量分数分别达到 3 260, 4 250, 8 080, 1 450, 1 300 $\mu\text{g/g}$,镍、钒和铈含量远高于样品 2。

表 1 两种 FCC 废催化剂的性质

项 目	样品 1	样品 2
微反活性, %	66	55
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	136	111
孔体积/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.34	0.32
$w(\text{C})$, %	0.024	0.016
平均粒径/ μm	80.1	74.8
$w(\text{铁})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	3 260	3 010
$w(\text{镍})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	4 250	160
$w(\text{钒})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	8 080	300
$w(\text{钠})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	1 450	1 820
$w(\text{铈})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	1 300	100
$w(\text{钙})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	760	340

2.2 FCC 废催化剂催化臭氧氧化苯酚的效果

FCC 废催化剂催化臭氧氧化含酚污水的试验条件为:采用模拟含酚污水(苯酚质量浓度为 500 mg/L),催化剂用量 1 g/L ,臭氧投加量 106.43 mg/min ,最长反应时间为 100 min。试验结果如表 2 和图 2 所示。由表 2 和图 2 可知:样品 1 和样品 2 催化臭氧氧化含酚污水,当反应时间为 100 min 时苯酚基本降解,TOC 去除率分别为 28.49% 和 31.24%,略高于无催化臭氧氧化的 TOC 去除率(28.19%);TOC 的降解速率由小到大的顺序为:样品 1 催化臭氧氧化<无催化臭氧氧化<样品 2 催化臭氧氧化。表明 FCC 废催化剂直接用于催化臭氧氧化含酚污水的催化作用较小,且重金属含量越高,催化作用越小。

表 2 FCC 废催化剂催化臭氧氧化含酚污水结果

项 目	O_3	O_3 +样品 1	O_3 +样品 2
苯酚去除率, %	99.61	99.62	100
TOC 去除率, %	28.19	28.49	31.24

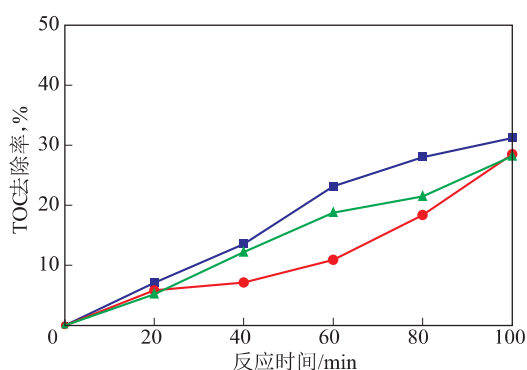


图2 FCC废催化剂催化臭氧氧化含酚污水的
TOC去除率随反应时间的变化
▲—O₃；●—O₃+样品1；■—O₃+样品2

2.3 负载的活性组元选择

为制备高效负载型催化剂并研究不同金属氧化物对臭氧氧化的催化作用,采用所制备的 MnO₂, MgO, CeO₂ 3种金属氧化物催化剂对含酚污水进行催化臭氧氧化。试验条件为:采用模拟含酚污水(苯酚质量浓度为 500 mg/L),催化剂用量 1 g/L,臭氧投加量 106.43 mg/min,反应时间 100 min。试验结果如图 3 和表 3 所示。由图 3 和表 3 可知, MnO₂, MgO, CeO₂ 3种金属氧化物催化臭氧氧化含酚污水时, TOC 去除率随催化氧化时间的延长而增加,当催化臭氧氧化时间延长到 100 min 时,采用 MnO₂, MgO, CeO₂ 催化臭氧氧化含酚污水的 TOC 去除率分别为 54.89%, 62.01%, 44.23%, 明显高于无催化剂时的 28.19%。MnO₂, MgO, CeO₂ 3种催化剂对苯酚的去除率均大于 99%, 接近 100%, 说明 MnO₂, MgO, CeO₂ 催化臭氧氧化含酚污水较无催化臭氧氧化含酚污水效果好, 特别是 MgO, 催化活性较高。

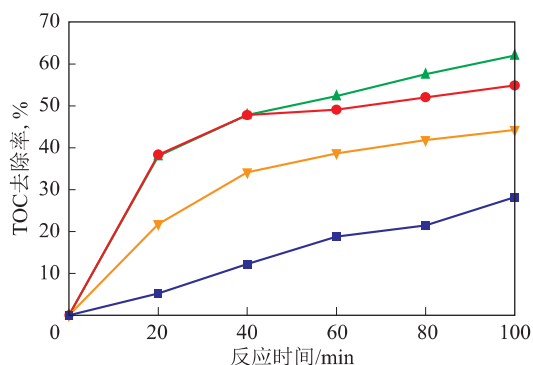


图3 金属氧化物对催化臭氧氧化含酚污水 TOC 去除率的影响
■—O₃；●—O₃+MnO₂；▼—O₃+CeO₂；▲—O₃+MgO

表3 金属氧化物催化臭氧氧化含酚污水试验结果

项 目	O ₃	O ₃ +MnO ₂	O ₃ +MgO	O ₃ +CeO ₂
苯酚去除率, %	99.61	99.14	99.69	100
TOC 去除率, %	28.19	54.89	62.01	44.23

2.4 FCC 废催化剂改性和负载催化剂性能评价

FCC 废催化剂上沉积大量重金属会导致催化剂孔道堵塞, 从而降低催化剂的活性和选择性。通过对 FCC 废催化剂进行预处理, 即焙烧和酸处理, 可脱除部分重金属, 恢复部分孔道结构。将 4%(w) 的 MgO 分别负载于样品 1 和样品 2 上得到催化剂 I 和催化剂 II, 将 4%(w) 的 MgO 负载在经过酸改性的样品 1 上得到催化剂 III, 这 3 种催化剂催化臭氧氧化含酚污水的试验条件为: 采用模拟含酚污水(苯酚质量浓度为 500 mg/L), 催化剂用量 1 g/L, 臭氧投加量 106.43 mg/min, 反应时间 100 min。试验结果如图 4 和表 4 所示。由图 4 和表 4 可知, 3 种催化剂催化臭氧氧化含酚污水的 TOC 去除率随作用时间延长而增加, 当催化臭氧氧化时间达到 100 min 时, 3 种催化剂催化臭氧氧化苯酚的 TOC 去除率均大于 40%, 催化剂 I, II, III 催化臭氧氧化苯酚的 TOC 去除率分别为 42.82%, 46.50%, 45.35%, 较无催化的臭氧氧化和 MgO(催化剂用量 0.04 g/L, 相当于试验中催化剂 I, II, III 中的 MgO 负载量)催化臭氧氧化的 TOC 去除率(28.19%和 30.10%)增效显著, FCC 废催化剂经过酸改性的催化剂 III 较未经过酸改性的催化剂 I 在催化臭氧氧化苯酚时的 TOC 去除率提高 2.53 百分点。由此表明: FCC 废催化剂经负载和改性, 其催化性能大大提高; 以 FCC 废催化剂作为载体, 对催化剂催化性能的提高有重要作用。

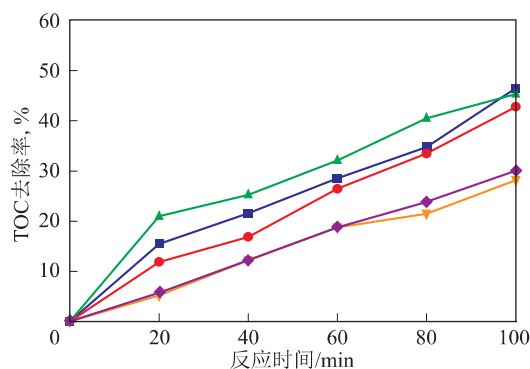


图4 负载和改性 FCC 废催化剂催化臭氧
氧化含酚污水的 TOC 去除率

■—O₃+催化剂 II；●—O₃+催化剂 I；▲—O₃+催化剂 III；
▼—O₃；◆—O₃+MgO(0.04 g/L)

表4 负载和改性 FCC 废催化剂催化臭氧
氧化含酚污水试验结果

项 目	O ₃	O ₃ + 催化剂 I	O ₃ + 催化剂 II	O ₃ + 催化剂 III
苯酚去除率, %	99.61	99.56	99.67	98.94
TOC 去除率, %	28.19	42.82	46.50	45.35

2.5 负载 MgO 催化剂的结构表征

共沉淀法制备的 MgO 金属氧化物催化剂、FCC 废催化剂(样品 1)、催化剂Ⅲ的 XRD 图谱分别如图 5 和图 6 所示。由图 5 可知,利用共沉淀法制备的 MgO 晶体出现特征峰,有特定晶型,衍射峰强度高,结晶度良好。

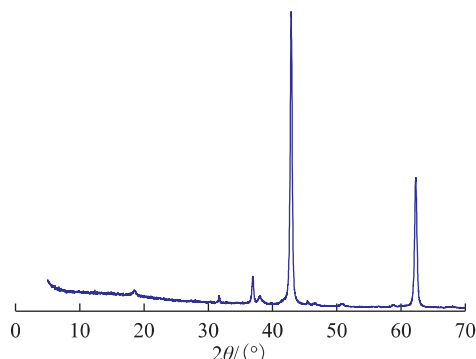


图 5 MgO 的 XRD 图谱

由图 6 可知,样品 1 与催化剂Ⅲ出峰位置和峰形基本相同,表明活性组分 MgO 的引入并未影响载体 FCC 废催化剂的晶型,且未出现 MgO 的特征峰,表明利用浸渍法制备得到的催化剂Ⅲ活性组分分散均匀,金属分散度良好。

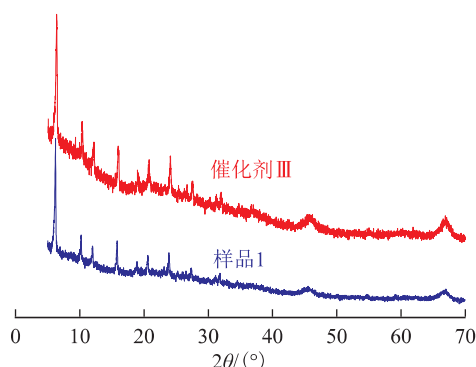


图 6 样品 1 和催化剂Ⅲ的 XRD 图谱

MgO 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线如图 7 所示,吸附等温线为“S”型,类型为 Langmuir-Ⅱ 型,相对压力较低时吸附量迅速上升,拐点处出现单层饱和吸附,随相对压力的升高,出现多层吸附,到达饱和蒸气压时吸附层无穷多。此等温线表明 MgO 为非孔性 or 大孔材料,孔径分布曲线未显现孔分布峰,也可证明上述结论。

催化剂Ⅲ的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线如图 8 所示。催化剂Ⅲ的吸附等温线类型为 Langmuir-Ⅳ型,即在相对压力较低阶段,由于 N_2 分子在较低压力时在介孔内表面单层分散导致脱附支与吸附支能够较好重合,在中等相对压力下,出现滞后回环,原因为 N_2 在介孔内产生毛细凝聚现象, N_2 分子以单层到多层的形式吸附于介孔外表面。孔径

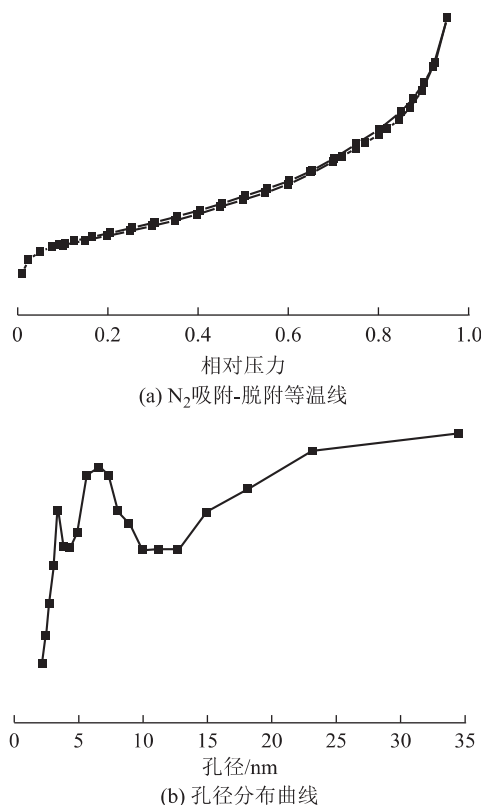


图 7 MgO 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

分布曲线显示,在孔径 3.0~4.5 nm 范围内有一个孔分布峰出现,属于介孔(2~50 nm),样品 1 经过酸处理后出现介孔分布峰,但峰强度较弱,介孔数量较少。

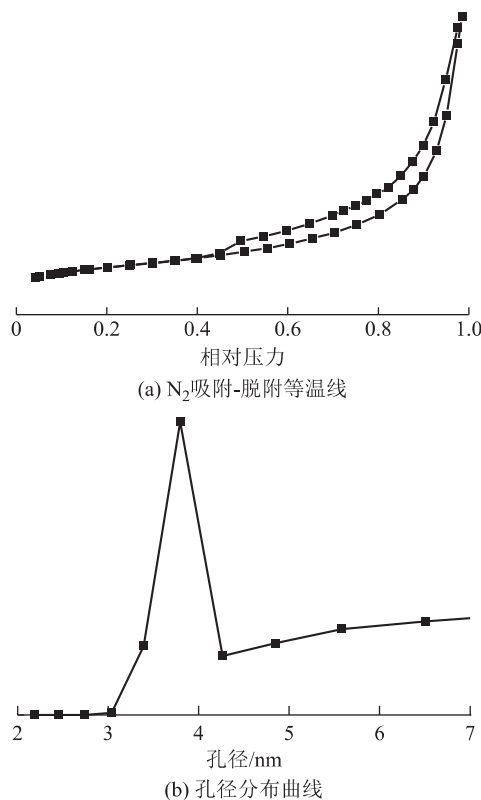


图 8 催化剂Ⅲ的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

几种催化剂的 BET 测定结果如表 5 所示。由表 5 可知, MgO 的比表面积最小, 基本无微孔或介孔存在, 属于非多孔固体, 通过酸改性和活性金属负载, 催化剂Ⅲ比样品 1 的比表面积和基质面积降低, 微孔面积、总孔体积和微孔体积有所提高。

表 5 催化剂的 BET 测定结果

项 目	MgO	样品 1	催化剂Ⅲ
总比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	39	133	129
基质面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	32	41	35
微孔比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	7	91	94
总孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.061	0.163	0.175
微孔孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.003	0.037	0.038

3 结 论

(1) FCC 废催化剂直接用于催化臭氧氧化苯酚的催化作用较弱, 对苯酚和 TOC 的去除率仅略高于无催化剂的情况, 且来源于不同炼油厂的 FCC 废催化剂具有不同的结构特性和重金属含量。

(2) MnO_2 , MgO, CeO_2 对催化臭氧氧化苯酚具有良好的催化作用, 对含酚污水的 TOC 去除率分别达到 54.89%, 62.01%, 44.23%。

(3) 将 4%(w) 的 MgO 负载在不同来源的 FCC 废催化剂上, 得到的负载型催化剂具有良好的催化活性, 3 种不同的负载型催化剂对含酚污水的 TOC

去除率分别达到 42.82%, 46.50%, 45.35%。

(4) FCC 废催化剂经过负载, 金属活性组分不破坏载体的晶型结构, 且活性组分在载体上分散均匀。FCC 废催化剂经过改性并负载 MgO 后, 出现介孔分布峰, 催化剂孔径分布主要在 3.0~4.5 nm 范围。

参 考 文 献

- [1] 张洪林, 陈芳艳, 汪军湘, 等. 催化裂化废催化剂对硫化物的吸附性能研究[J]. 辽宁城乡环境科技, 1997, 17(5): 13-15
- [2] 王东, 刘志, 马延文, 等. FCC 废催化剂对炼油厂生化后废水臭氧氧化催化作用[J]. 辽宁城乡环境科技, 2001, 21(2): 45-47
- [3] Zhu Lili, Deng Yuefeng, Zhang Jianping. Adsorption of phenol from water by *N*-butylimidazolium functionalized strongly basic anion exchange resin[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 364: 462-468
- [4] 孟冠华, 邱菲, 方玲, 等. 臭氧氧化法连续处理焦化废水生化出水[J]. 化工环保, 2017, 37(3): 315-319
- [5] Zhang Zilian, Li Zhipeng, Jiao Nianzhi. Effects of D-amino acids on the EPS production and cell aggregation of *Alteromonas macleodii* strain JL2069[J]. Current Microbiology, 2014, 68(6): 751-755
- [6] Hu Guangji, Li Jianbing, Zeng Guangming. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review[J]. J Hazard Mater, 2013, 261: 470-490
- [7] Wang Shijie, Wang Xiang, Zhang Chao, et al. Bioremediation of oil sludge contaminated soil by landfarming with added cotton stalks[J]. Int Biodeter Biodegr, 2016, 106: 150-156

CATALYTIC OZONATION OF WASTEWATER CONTAINING PHENOLS BY WASTE FCC CATALYST

Liu Qi^{1,2}, Li Bengao¹, Chen Yan¹

(1. SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083;

2. CNOOC CenerTech Tianjin Chemical Research Design Institute Co. Ltd.)

Abstract: The solution of waste FCC catalyst has become a very important issue for refineries. It has great significance to modify it for catalytic ozonation of waste water containing phenols. Modified waste FCC catalyst through loading catalytic active component was used for catalytic ozonation in this work. The results showed that the effect of modified waste FCC catalyst was much better than the waste catalyst itself on degradation of waste water containing phenols. When MgO was loaded, the removal rate of TOC reached 46.50%, significantly higher than the removal rate of 28.19% without catalyst, indicating great catalytic activity of modified FCC waste catalyst.

Key Words: waste FCC catalyst; waste water containing phenols; catalytic ozonation; structural characterization