

FCC 废催化剂用于含胺污水臭氧催化氧化处理及其反应动力学研究

裴旭东¹, 张鹏辉²

(1. 中石化炼化工程(集团)股份有限公司洛阳技术研发中心, 河南 洛阳 471003; 2. 中国石油大学(北京))

摘要:以 FCC 废催化剂作为臭氧催化氧化催化剂对含胺污水进行处理,考察臭氧浓度、FCC 废催化剂添加量、污水 pH、反应温度等因素对含胺污水化学需氧量(COD)降低效果的影响,并与工业常用臭氧催化氧化催化剂进行对比,分析采用 FCC 废催化剂时臭氧催化氧化有机胺反应动力学的影响因素,测定不同条件下的表现速率常数。结果显示:增大臭氧浓度和废催化剂添加量能快速降低污水 COD;碱性条件会促进臭氧分解产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$),提高氧化反应速率;适当升高反应温度有利于氧化反应的进行,但温度过高会降低臭氧溶解度;FCC 废催化剂协同臭氧的催化氧化效果明显优于工业常用臭氧催化氧化催化剂。动力学分析表明,在不同 pH、温度和废催化剂添加量下臭氧催化氧化含有机胺污水过程均符合表观一级反应动力学。

关键词: FCC 废催化剂 臭氧 催化氧化 化学需氧量 动力学

炼油行业每年都会产生大量 FCC 废催化剂^[1],因其含有 Ni、V 等重金属,《国家危险废物名录》已将其列入 HW50 系列^[2],属于有毒性废催化剂。“非法排放、倾倒、处置危险废物 3 t 以上的”即构成刑法第三百三十八条严重污染环境罪,因此 FCC 废催化剂必须进行无害化处理,而如何固定废催化剂上的重金属和资源化利用成为人们关注的焦点。国外催化裂化废催化剂利用技术成熟^[3-5],日本约 60%、美国约 30%催化裂化废催化剂的最终用途是建筑材料。中国石化海南炼化公司考察了 FCC 废催化剂替代铝矾土作水泥原料对原料适应性及产品质量的影响,结果显示添加 0.81% FCC 废催化剂替代 2.74% 的铝矾土时对产品物理性能及化学组成无明显影响,环保指标满足国家标准要求^[6]。中国石化青岛安全工程研究院提出以废催化剂制备地质聚合物的新型无害化技术路线,并确定了 FCC 废催化剂制备地质聚合物的工艺过程。该工艺操作简单,有害物浸出浓度满足国家标准 GB 5085.3—2007 要求^[7]。臭氧作为一种强氧化剂^[8],其生产工艺简单、方便、无残留,被广泛应用到难降解污水处理工艺中,但单一的臭氧氧化效果不理想,臭氧消耗较大^[9],因此开发了臭氧催化氧化催化剂。该剂以氧化铝或活性炭为载体,浸渍 Mn、Ni、V、Fe 等金属^[10],研究表明稀土、Ni、V 等金属元素对臭氧氧化反应具有良好的催化活性^[11-14]。将 FCC 废催化剂用于难降解污水臭氧催化氧化处理,能提高臭氧利用率,降低污水处理成本。

本课题以含胺污水为研究对象,将 FCC 废催化剂作为臭氧催化氧化催化剂,考察污水 pH、废催化剂添加量、催化剂类型等因素对氧化效果的影响;通过分析含胺污水中有机物的降解规律,研究该催化氧化反应的动力学规律,得到在不同 pH、反应温度和废催化剂添加量下的动力学参数。

1 实验

1.1 试验原料、试剂和仪器

重铬酸钾、硫酸亚铁铵、硫酸汞、硫酸、氢氧化钠,均为优级纯;水为去离子水。

含胺污水为由哌嗪配制的模拟污水。取少量哌嗪,按照一定比例加入去离子水搅拌溶解,控制化学需氧量(COD)为 600 mg/L 左右。根据试验要求,将配制好的含胺污水通过加入盐酸以及氢氧化钠调节 pH 至所需值。

FCC 废催化剂来自某石化企业,采用随机取样法进行现场取样,将 FCC 废催化剂样品于 120 °C 下干燥 2 h 后装入密封罐中待用。

所用仪器包括 CF-YG5 臭氧发生器、LT-200 型臭氧浓度检测仪、ED400 型干燥箱、JJ2000B 型

收稿日期:2021-04-08; 修改稿收到日期:2021-08-17。

作者简介:裴旭东,高级工程师,主要从事烟气净化、污水处理、FCC 催化剂资源化利用等研究工作,主持、参与多项中石化科技开发项目,申请中国发明专利 20 余件,发表多篇。

通讯联系人:裴旭东, E-mail: peixudong_sgr@sinopec.com。

电子分析天平等。

1.2 试验装置及试验过程

试验在自制的玻璃管反应器内进行,试验装置如图 1 所示,反应器尺寸为 $\Phi 35\text{ mm}\times 1\,200\text{ mm}$ 。

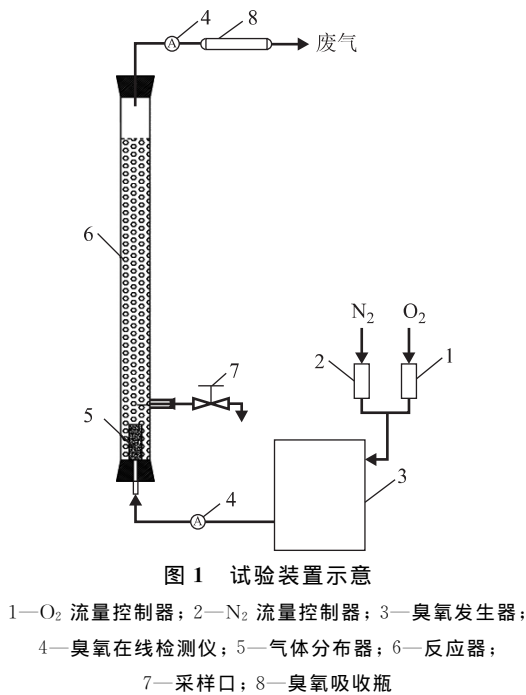


图 1 试验装置示意

1—O₂ 流量控制器; 2—N₂ 流量控制器; 3—臭氧发生器;
4—臭氧在线检测仪; 5—气体分布器; 6—反应器;
7—采样口; 8—臭氧吸收瓶

试验过程:向反应器内添加 1 L 含胺污水,以 O₂ 和 N₂ 混合气为气源,通过质量流量计控制 O₂ 和 N₂ 的比例来调整臭氧浓度,混合气进入臭氧发生器产生臭氧,从底部经气体分布器进入反应器,与含胺污水接触形成气液固三相鼓泡床并发生反应,处理后的污水从底部采样口采样分析其 COD,每隔 20 min 采一次样,尾气经吸收瓶吸收后排空。

1.3 分析及表征

污水 COD 采用国家标准 GB 11914—1989《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》测定。FCC 废催化剂形貌分析采用德国 Zeiss 公司生产的 Supra55 型真空式扫描电子显微镜(SEM);元素分析采用 multi EA 2000 元素分析仪;BET 比表面积和孔径分布测定采用 SA3100 型表面吸附仪。

2 结果与讨论

2.1 FCC 废催化剂表征

FCC 废催化剂的 SEM 微观形貌分析结果见图 2。由图 2 可以看出,FCC 废催化剂表面粗糙,凹凸不平,废催化活性虽然降低,但其分子筛基本的多孔结构仍然存在,判断催化剂具有一定的吸附性能。

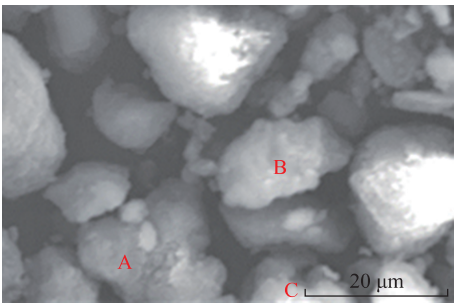


图 2 FCC 废催化剂的 SEM 照片

为了解重金属组分在 FCC 废催化剂上的分布是否均匀,随机选取图 2 中 3 个不同区域进行元素分析,结果见表 1。由表 1 可知,FCC 废催化剂的主要成分是氧化铝、二氧化硅,还含有稀土和少量的 Ni、V 金属氧化物等,具有一定的催化活性,并且金属 Ni、V、Fe、Ti、La、Ce 在 FCC 废催化剂上分布均匀,6 种活性金属的质量分数总和为 14% 左右,说明 FCC 废催化剂能提供较多活性位点,具有协同臭氧催化氧化处理污水的潜力。

表 1 FCC 废催化剂的元素组成			w, %
元素	A 区域	B 区域	C 区域
O	29.16	29.36	29.25
Al	34.26	31.26	33.85
Si	32.16	34.15	32.10
Ni	3.56	3.75	3.59
V	1.57	1.60	1.55
Fe	3.01	2.99	3.02
Ti	0.46	0.50	0.48
La	4.62	4.70	4.65
Ce	1.82	1.85	1.80

FCC 废催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线如图 3 所示。由图 3 可以看出,FCC 废催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线属于 Langmuir IV 型,在相对压力为 0.4~1.0 范围内出现了一个 H1 型滞后环,说

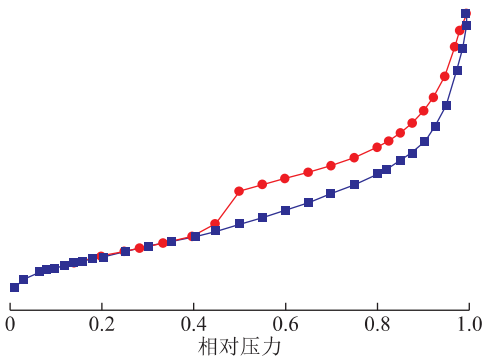


图 3 FCC 废催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线

明 FCC 废催化剂中大部分孔道两端是相通的。FCC 废催化剂的孔径分布如图 4 所示。由图 4 可以看出, FCC 废催化剂在孔径 5 nm 左右出现分布峰, 这部分孔主要由活性基质和一部分二级孔组成, 处于介孔(2~50 nm)范围, 有利于有机物大分子在废催化剂孔道内的扩散和吸附, 促进催化反应连续进行。

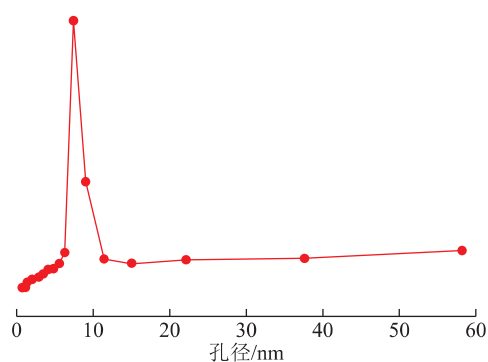


图 4 FCC 废催化剂的孔径分布

2.2 臭氧催化氧化工艺条件考察

2.2.1 臭氧浓度

在 FCC 废催化剂添加量(ρ ,下同)为 20 g/L、污水 pH 为 9、室温条件下反应 120 min, 考察臭氧浓度对有机物降解效果的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 臭氧浓度对含胺污水 COD 降低效果影响明显, 随着臭氧浓度增加, COD 降低率上升, 但当臭氧质量浓度增加到 20 mg/L 后, 臭氧的溶解度已接近饱和, 继续增加臭氧浓度时 COD 降低率提高幅度很小, 因此臭氧质量浓度以 20 mg/L 为宜。

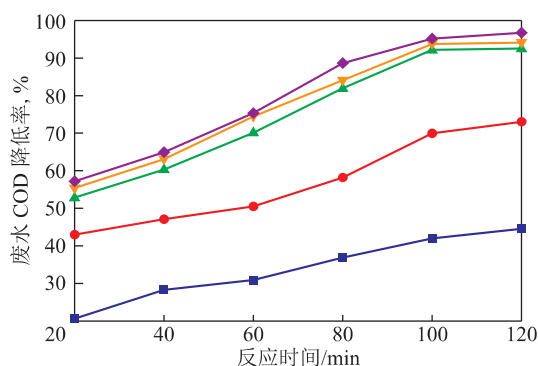


图 5 臭氧浓度对有机物降解效果的影响

臭氧质量浓度, mg/L: ■—5; ●—10; ▲—20; ▼—30; ◆—40

2.2.2 FCC 废催化剂添加量

在臭氧质量浓度为 20 mg/L、污水 pH 为 9、室温条件下反应 120 min, 考察废催化剂添加量对有机物降解效果的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 可知: 随着废催化剂添加量增加, 污水 COD 降低率

逐渐上升; 当 FCC 废催化剂添加量为 20 g/L 时, 含胺污水有机物脱除效果较好, 当反应时间为 100 min 时, 污水 COD 降低率达到 90% 左右; 但 FCC 废催化剂添加量过多时, 反应器内的废催化剂分布效果变差, 部分废催化剂会沉积在反应器底部, 影响臭氧氧化效果。因此, FCC 废催化剂添加量以 20 g/L 为宜。

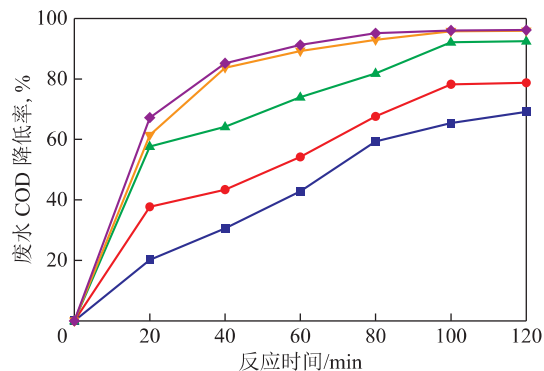


图 6 FCC 废催化剂添加量对有机物降解效果的影响

FCC 废催化剂添加量, g/L: ■—5; ●—10; ▲—20; ▼—30; ◆—40

2.2.3 污水 pH

在臭氧质量浓度为 20 mg/L、FCC 废催化剂添加量为 20 g/L、室温条件下反应 120 min, 考察污水 pH 对有机物降解效果的影响, 结果如图 7 所示。由图 7 可知: 含胺污水中有机物脱除效果与污水 pH 有关, 与酸性条件相比, 在中性和碱性条件下臭氧催化氧化处理含胺污水效果更好; 当 pH 为 7~11、反应时间为 60 min 时, 污水 COD 降低率达 65% 以上。含胺污水的酸碱性能改变 FCC 废催化剂的表面活性, 当含胺污水偏酸性时, 污水中酸根离子会与废催化剂的金属活性组分发生反应, 导致废催化剂活性下降, 影响臭氧氧化脱除污水中有机物; 当含胺污水偏碱性时, 废催化剂上的活性组分会促进臭氧分解产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 使得反应速率增大。因此, 适宜的污水 pH 为 9。

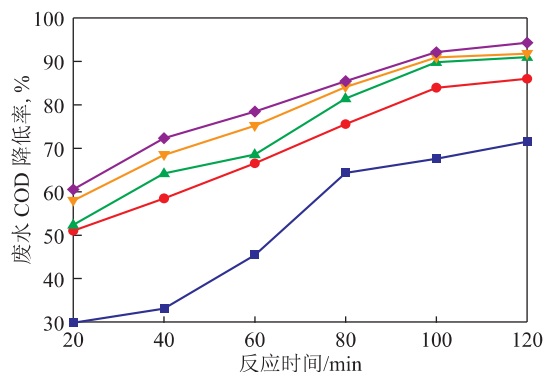


图 7 污水 pH 对有机物降解效果的影响

废水 pH: ■—3; ●—5; ▲—7; ▼—9; ◆—11

2.2.4 反应温度

在臭氧质量浓度为 20 mg/L、FCC 废催化剂添加量为 20 g/L、污水 pH 为 9 的条件下反应 120 min,考察反应温度对有机物降解效果的影响,结果如图 8 所示。由图 8 可知:当温度由 25 ℃ 提高到 40 ℃ 时,污水 COD 降低率提高了 10 个百分点,说明适当升高温度有利于促进臭氧分解生成羟基自由基,加快脱除污水中有机物;当温度由 40 ℃ 继续升高到 55 ℃ 时,COD 降低率增幅不大,说明此时继续提高温度促进臭氧氧化反应效果不明显,反而会出现臭氧溶解度降低、能耗变大、成本增加等问题。

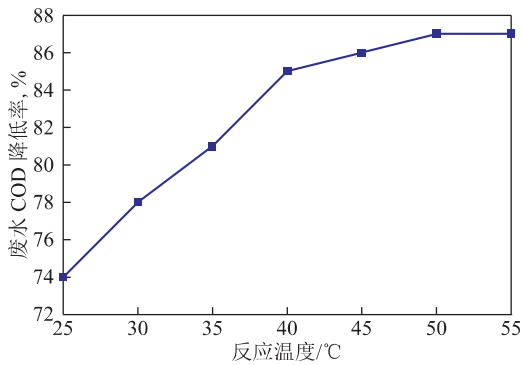


图 8 反应温度对有机物降解效果的影响

综上所述,含胺污水臭氧催化氧化最优工艺条件为:臭氧质量浓度 20 mg/L、FCC 催化剂添加量 20 g/L、污水 pH 为 9、反应时间 120 min、反应温度 40 ℃。

2.2.5 FCC 废催化剂与工业臭氧催化氧化催化剂处理效果对比

在上述最优工艺条件下,FCC 废催化剂与几种工业臭氧催化氧化催化剂对含胺污水的处理效果对比见图 9。由图 9 可知,各催化剂对含胺污水均表现出良好的处理效果,随着反应时间的延长,污水

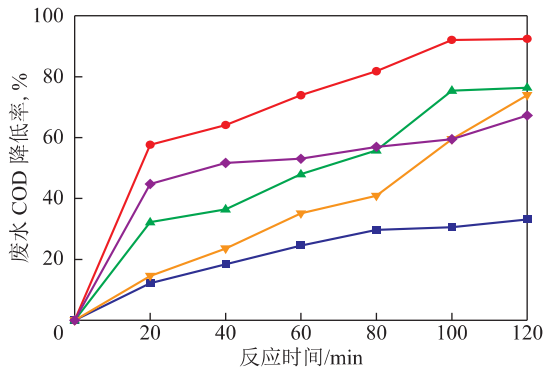


图 9 FCC 废催化剂与几种工业臭氧催化氧化催化剂对含胺污水的处理效果对比

■—O₃ ; ●—O₃+FCC 废催化剂;
▲—O₃+工业臭氧催化氧化催化剂 A;
▼—O₃+工业臭氧催化氧化催化剂 B;
◆—O₃+工业臭氧催化氧化催化剂 C

COD 降低率不断提高,其中 FCC 废催化剂与臭氧协同处理难降解含胺污水的效果最好,当反应时间为 40 min 时,污水 COD 降低率达到 62.35%。与工业臭氧催化氧化催化剂相比,FCC 废催化剂具有成本低、处理效果好、来源广泛等优点,将其与臭氧协同处理含胺污水能达到危险废物重新利用的目的。

3 臭氧催化氧化处理含胺污水动力学研究

由于含胺污水组成复杂,难以定量分析,本课题从宏观角度考虑,选择 COD 作为分析对象,计算不同条件下污水中有机物降解的动力学参数。由前人研究结果可知,臭氧催化氧化处理污水符合表观一级反应动力学规律,含胺污水的反应动力学方程为:

$$\ln(y_0/y) = k \times t \quad (1)$$

式中: y_0 为设定含胺污水的初始 COD,mg/L; y 为处理后污水的 COD,mg/L; t 为反应时间,min; k 为表观速率常数,min⁻¹。

对 FCC 废催化剂在不同条件下处理含胺污水的试验数据进行处理,建立动力学方程[$\ln(y_0/y)-t$ 关系],通过数据拟合得到动力学参数, R^2 为决定系数。

不同污水 pH 下 $\ln(y_0/y)$ 与 t 的关系见图 10,对相应数据进行拟合后得到的表观速率常数见表 2。由图 10 和表 2 可以看出:在污水不同 pH 下 $\ln(y_0/y)$ 与 t 呈线性关系,含胺污水中有机物降解反应符合表观一级反应动力学;当污水 pH 分别为 3,5,7,9,11 时,反应速率常数分别为 0.010 1,0.013 4,0.018 1,0.019 1,0.019 8 min⁻¹,其中 pH 为 11 时反应速率常数最大。

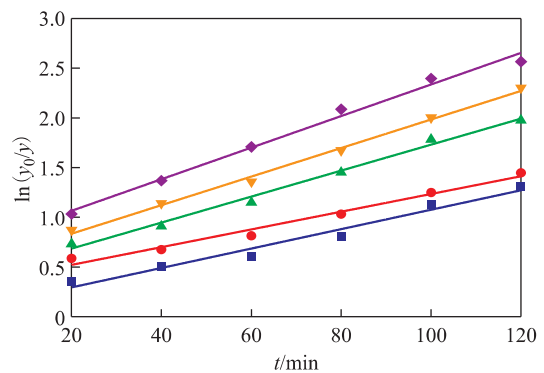


图 10 不同污水 pH 下 $\ln(y_0/y)$ 与 t 的关系

废水 pH: ■—3; ●—5; ▲—7; ▼—9; ◆—11

表 2 污水不同 pH 下的表观速率常数

项目	pH				
	3	5	7	9	11
k/min^{-1}	0.010 1	0.013 4	0.018 1	0.019 1	0.019 8
R^2	0.971 1	0.980 6	0.991 5	0.995 7	0.990 3

不同反应温度下 $\ln(y_0/y)$ 与 t 的关系见图 11, 对相应数据进行拟合后得到的表观速率常数见表 3。由图 11 和表 3 可以看出: 在不同反应温度下, $\ln(y_0/y)$ 与 t 具有良好的线性关系, 含胺污水中有机物降解规律符合表观一级反应动力学; 当反应温度从 10 °C 增大到 50 °C 时, 反应速率常数呈现先增大后减小的变化趋势; 当温度为 40 °C 时反应速率常数最大, 是温度为 10 °C 时反应速率常数的 4 倍多。

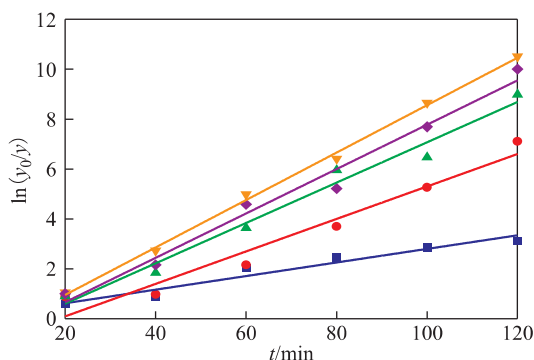


图 11 不同反应温度下 $\ln(y_0/y)$ 与 t 的关系

反应温度, °C: ■—10; ●—20; ▲—30; ▼—40; ◆—50

表 3 不同反应温度下的表观反应速率常数

项目	反应温度/°C				
	10	20	30	40	50
k/min^{-1}	0.025 9	0.065 1	0.085 5	0.093 1	0.088 9
R^2	0.964 5	0.954 0	0.989 7	0.997 7	0.979 6

因为含胺污水中有机物降解反应符合表观一级反应动力学, 可根据 Arrhenius 方程来计算臭氧催化氧化反应的活化能, 见式(2)。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{T} \quad (2)$$

式中: T 为反应温度, K; E_a 为活化能, kJ/mol; A 为指前因子。

采用表 3 中数据对 $\ln k$ 与 $1/T$ 进行线性拟合, 得到线性方程 $y = -2\,661.3x - 6.078\,8$, $R^2 = 0.730\,5$, 计算出臭氧催化氧化反应的活化能为 22.74 kJ/mol, 与臭氧单一氧化反应 ($E_a = 60 \sim 80$ kJ/mol) 相比, 活化能显著下降, 氧化反应速率增大, 说明升高反应温度有利于促进臭氧分解产生羟基自由基, 能加快降低污水 COD。

不同 FCC 废催化剂添加量下 $\ln(y_0/y)$ 与 t 的关系见图 12, 对相应数据进行拟合后得到的表观反应速率常数见表 4。由图 12 和表 4 可以看出: 在不同 FCC 废催化剂添加量下 $\ln(y_0/y)$ 与 t 呈线

性关系, 含胺污水中有机物降解反应属于一级反应动力学; 当 FCC 废催化剂添加量分别为 5, 10, 20, 30, 40 g/L 时, 反应速率常数分别为 0.010 3, 0.012 2, 0.019 0, 0.021 5, 0.022 8 min^{-1} 。催化剂添加量的增加有利于臭氧氧化脱除污水中有机物, 反应速率提高。

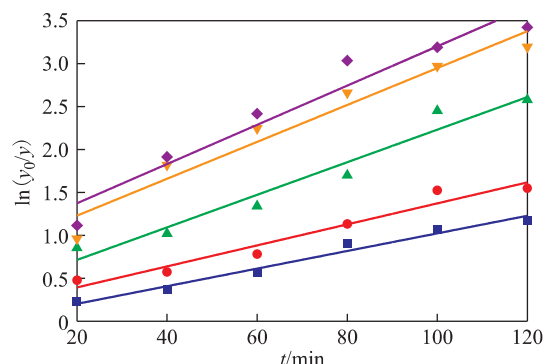


图 12 不同 FCC 废催化剂添加量下 $\ln(y_0/y)$ 与 t 的关系

FCC 废催化剂添加量, g/L: ■—5; ●—10; ▲—20; ▼—30; ◆—40

表 4 不同 FCC 废催化剂添加量下的表观反应速率常数

项目	FCC 废催化剂添加量/(g · L ⁻¹)				
	5	10	20	30	40
k/min^{-1}	0.010 3	0.012 2	0.019 0	0.021 5	0.022 8
R^2	0.978 3	0.954 9	0.956 4	0.948 4	0.940 7

4 结 论

(1) 通过对 FCC 废催化剂进行表征, 发现其具有良好的比表面积和孔隙结构, 废催化剂上金属 Ni, V, Fe, Ti, La, Ce 分布均匀, 其质量分数总和为 14% 左右, 能为反应提供更多活性位点, 表现出良好的催化活性, 具有协同臭氧催化氧化处理污水的潜力。

(2) 臭氧浓度、FCC 废催化剂添加量、污水 pH、反应温度等条件对臭氧催化氧化处理含胺污水都有一定的影响, 增大臭氧浓度和催化剂添加量能加快污水中有机物脱除; 碱性条件会促进臭氧分解产生羟基自由基, 加快氧化反应; 适当升高反应温度有利于氧化反应的进行。

(3) FCC 废催化剂用于含胺污水臭氧催化氧化的效果优于 3 种常用的工业臭氧催化氧化催化剂, 将其用作臭氧氧化催化剂处理有机污水, 是一条实现“以废治废”的有效途径。

(4) 动力学分析结果表明, 在不同污水 pH、反应温度和 FCC 废催化剂添加量的条件下, 臭氧催化氧化处理含胺污水过程中有机物降解反应均符合表观一级反应动力学。

参 考 文 献

- [1] 周明,吴聿,叶红,等. FCC废催化剂的处理与综合利用[J]. 石油化工安全环保技术,2011,27(4):57-59
- [2] 赵晓敏. FCC废催化剂的综合回收利用[J]. 炼油技术与工程,2017,47(4):51-55
- [3] 张宏哲. 催化裂化废催化剂综合利用技术[J]. 化工进展,2016,35(2):358-362
- [4] 陈祖庇. 废催化剂的处理和利用[J]. 炼油技术与工程,2005,35(3):1-6
- [5] 苑志伟,孟佳,何捍卫. FCC催化剂再生利用的研究现状及进展[J]. 当代石油石化,2010,18(7):27-30
- [6] 修振东. 催化裂化废催化剂水泥资源化利用研究[J]. 炼油技术与工程,2015,45(1):61-64
- [7] 张宏哲,房师平,刘政伟,等. 一种利用催化裂化废催化剂制备地质聚合物材料的方法:中国,CN201711133842.4[P]. 2019-02-05
- [8] 牛瑞胜,程鹏飞,徐亚慧,等. 臭氧催化氧化工艺在废水处理领域的应用[J]. 再生资源与循环经济,2019,12(8):36-38
- [9] 刘晶冰,燕磊,白文荣,等. 高级氧化技术在水处理的研究进展[J]. 水处理技术,2011,37(3):11-17
- [10] 刘祺,李本高,陈妍. 催化裂化废催化剂催化臭氧氧化含酚污水研究[J]. 石油炼制与化工,2019,50(12):74-78
- [11] 董琴,董亚梅,赵昆峰,等. 负载型稀土臭氧氧化催化剂在水处理中的应用进展[J]. 化工进展,2019,38(1):226-231
- [12] 余稷,姜蕊,陈中涛. 废FCC催化剂协同臭氧催化氧化处理石化污水[J]. 当代化工,2018,47(11):2281-2184
- [13] 李亚男,谭煜,吴昌永,等. 臭氧催化氧化在石化废水深度处理应用中的若干问题[J]. 环境工程技术学报,2019,9(3):275-281
- [14] 王东,刘志,马延文,等. FCC废催化剂对炼油厂生化后废水臭氧催化氧化作用[J]. 辽宁城乡环境科技,2001,21(2):45-47

APPLICATION OF WASTE FCC CATALYST IN CATALYTIC OZONATION OF AMINE-CONTAINING WASTEWATER AND ITS KINETICS STUDY

Pei Xudong¹, Zhang Penghui²

(1. Luoyang R & D Center of Technology, SINOPEC Engineering (Group) Co., Ltd., Luoyang Henan, 471003;

2. China University of Petroleum (Beijing))

Abstract: The waste FCC catalyst was used as catalyst for catalytic ozonation of amine-containing wastewater. The effects of ozone concentration, waste FCC catalyst addition, wastewater initial pH value, and reaction temperature on the reduction efficiency of COD in amine-containing wastewater were investigated, and the catalytic oxidation effect of waste FCC catalyst was compared with conventional ozonation catalysts used in industry. The factors affecting the kinetics of the ozone catalytic oxidation of organic amines by waste FCC catalyst were analyzed, and the apparent reaction rate constants under different conditions were determined. The results show that increasing the ozone concentration and the amount of waste catalyst can accelerate the reduction rate of COD in wastewater; alkaline conditions will promote the decomposition of ozone to produce hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) and speed up the oxidation reaction rate; the appropriate increase of the reaction temperature is beneficial to the oxidation reaction, but too high temperature will reduce the solubility of ozone; the synergistic catalytic oxidation effect of waste FCC catalyst is obviously better than conventional ozonation catalysts. The results of kinetic analysis show that ozone catalytic oxidation of wastewater containing amine at different pH, temperature and the amount of waste catalyst addition is consistent with the first-order reaction kinetics.

Key Words: waste FCC catalyst; ozone; catalytic oxidation; COD; kinetics