

# 污泥陶粒催化剂的制备及其对炼油废水深度处理的研究

李超<sup>1</sup>, 颜家保<sup>1\*</sup>, 刘学东<sup>2</sup>, 张惠灵<sup>3</sup>, 刘思炜<sup>2</sup>, 陈美玲<sup>1</sup>, 胡杰<sup>1</sup>, 贾彪<sup>1</sup>

(1. 武汉科技大学化学与化工学院, 煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081;

2. 中国石油化工股份有限公司武汉分公司, 湖北 武汉 430080;

3. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081)

**摘要:**以粉煤灰、黏土和催化活性组分 TiO<sub>2</sub> 为原料, 炼油废水生物处理过程中产生的剩余活性污泥为造孔剂, 经造粒、高温焙烧制备出污泥陶粒催化剂, 对催化剂的活性组分种类、活性组分和剩余活性污泥的添加量、焙烧温度进行了研究。结果表明, TiO<sub>2</sub> 的催化活性优于 CeO<sub>2</sub>、锰盐、铜盐和铁盐; 以 TiO<sub>2</sub> 为活性组分的陶粒 TiO<sub>2</sub> 的最佳添加质量分数为 6%; 随着污泥添加量的增大, 陶粒的催化活性逐渐增强, 污泥添加量为 20% 时催化活性最好; 最佳的焙烧温度为 1 100℃。最优条件下制备的污泥陶粒催化剂催化臭氧反应 25 min, 即可将含盐炼油废水生化尾水中的 COD 从 105.16 mg/L 降至 45.31 mg/L, 达到新修订的国家排放标准。该催化剂重复使用活性无明显衰减, 满足工业应用要求, 具有良好的应用前景。

**关键词:** 剩余活性污泥; 陶粒催化剂; 炼油废水; TiO<sub>2</sub>

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)06-0149-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.06.031

## Preparation of sludge ceramic catalyst and its application in advanced treatment of refinery wastewater

LI Chao<sup>1</sup>, YAN Jia-bao<sup>1\*</sup>, LIU Xue-dong<sup>2</sup>, ZHANG Hui-ling<sup>3</sup>, LIU Si-wei<sup>2</sup>,  
CHEN Mei-ling<sup>1</sup>, HU Jie<sup>1</sup>, JIA Biao<sup>1</sup>

(1. Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Sinopec Wuhan Company, Wuhan 430080, China; 3. School of Resources and Environmental Engineering,

Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** A kind of sludge ceramsite catalyst is prepared by granulation and roasting, with fly ash, clay and catalytic active component TiO<sub>2</sub> as main raw materials, and residual activated sludge produced during biological treatment of refinery wastewater as pore-forming agent. The effects of type of active components, adding amounts of active components and residual activated sludge, roasting temperature on the catalyst are studied. It is shown that the catalytic activity of TiO<sub>2</sub> is better than that of CeO<sub>2</sub>, manganese salts, copper salts and iron salts, and the optimum adding amount of TiO<sub>2</sub> is 6%. With the increase of sludge dosage, the catalytic activity of ceramsite catalyst enhances gradually. The optimal sludge dosage is 20% and the optimum roasting temperature is 1 100℃. The ozone catalytic oxidation by ceramsite catalyst prepared under optimal conditions can reduce COD of the biochemical tail water of salt refinery wastewater from 105.16 mg·L<sup>-1</sup> to 45.31 mg·L<sup>-1</sup> in 25 min, meeting China's newly revised national emission standard. The ceramsite catalyst can be reused without significant attenuation in catalytic activity, which can satisfy the requirements of industrial applications and is expected to have excellent application prospect.

**Key words:** excess activated sludge; ceramsite catalyst; refinery wastewater; TiO<sub>2</sub>

炼油废水是原油炼制、加工及油品水洗等过程中产生的一类工业废水<sup>[1]</sup>, 炼油废水包括含油废水、含硫废水、含盐废水等<sup>[2]</sup>, 其中来源于常减压电脱盐、催化裂化等装置的含盐废水, 由于含有大量的难降解有机物, 水质复杂、盐含量较高且处理难度大<sup>[3]</sup>。含盐炼油废水经隔油、气浮及二级生化处理后, 废水中的 COD 仍难以达到新修订的《石油炼制

工业污染物排放标准》(GB 31570—2015) 中 COD ≤ 60 mg/L 的排放要求<sup>[4]</sup>, 因此必须对含盐炼油废水生化尾水进行深度处理。

臭氧具有很强的氧化能力, 常用于废水深度处理, 臭氧氧化法主要通过直接反应和间接反应进行, 直接反应是臭氧直接攻击带有双键、苯环结构类有机化合物, 表现出较强的选择性; 臭氧的间接氧化主

收稿日期: 2018-09-10; 修回日期: 2019-04-11

基金项目: 湖北省科技创新专项重大项目(2017ACA179)

作者简介: 李超(1988-), 男, 硕士研究生, 研究方向为工业废水深度处理, 598980241@qq.com; 颜家保(1964-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为废水生物强化及深度处理, 通讯联系人, 972787445@qq.com。

要是通过臭氧分解产生的强氧化能力的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )来完成,其反应速度快,且反应无选择性<sup>[5]</sup>。非均相臭氧催化氧化法可以快速矿化废水中各种有机污染物,不存在二次污染,在工业废水深度处理中备受青睐<sup>[6]</sup>。

笔者以炼油废水生物处理过程中产生的剩余活性污泥为造孔剂,并混以粉煤灰、黏土和催化活性组分为原料,经造粒、高温焙烧制成污泥陶粒催化剂,利用催化氧化过程中生成的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 提高臭氧的氧化效率和利用率,同时还达到了污泥资源化利用的目的。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料与废水来源

$\text{TiO}_2$ (日本石原 A-100 锐钛矿)、粉煤灰(武汉钢铁有限公司)、黏土(武汉本地)、污泥(中石化洛阳分公司),其中粉煤灰和黏土的化学组成如表 1 所示,污泥中的有机炭质量分数为 80.51%;锰盐、铜盐、铁盐、COD 分析等实验所用试剂均为分析纯;用水为蒸馏水;炼油废水取自武汉石化含盐炼油废水二级生化尾水,废水 COD 为 80~110 mg/L, pH 为 6.9~7.9。

表 1 粉煤灰和黏土的化学成分  $w/\%$

组成	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	其他
粉煤灰	52.64	30.42	3.84	3.67	0.78	1.24	0.29	7.20
黏土	55.06	15.21	6.23	3.71	2.39	2.59	0.18	15.37

### 1.2 实验装置与方法

实验装置如图 1 所示,该装置由臭氧发生、接触反应、尾气吸收三部分组成。臭氧发生装置包括氧气钢瓶、转子流量计和臭氧发生器,以钢瓶氧气为气源,臭氧发生器为鞍山安思罗斯环保有限公司生产;接触反应柱为有机玻璃制作,内径为 40 mm,高为 300 mm,有效容积为 250 mL,底部设有曝气头,反应器内填充 4 g 污泥陶粒催化剂;尾气吸收瓶装有 2% KI 溶液,用于吸收未反应完的臭氧。

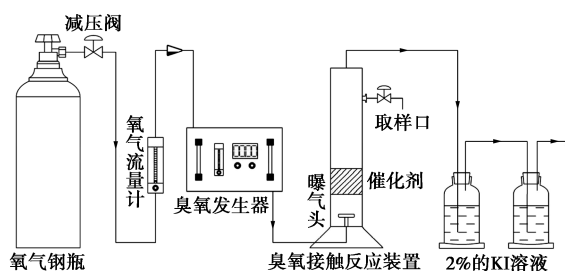


图 1 实验装置示意图

室温条件下,先用蒸馏水冲洗反应器 3 次,然后加入 250 mL 水样,调节臭氧流量,臭氧经砂芯曝气头鼓泡产生大量微气泡,与催化剂发生气-液-固三相反应,处理后的尾气用 2% KI 溶液吸收。

### 1.3 分析方法

废水 COD 采用重铬酸钾法(HJ 828—2017)测定;pH 采用数显 pH 计测定;催化剂原料化学成分采用等离子体光谱仪(ICP)分析。

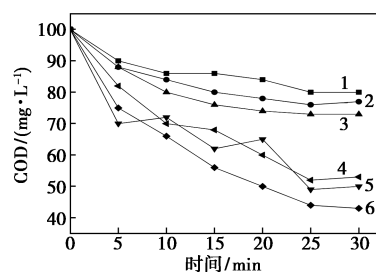
### 1.4 催化剂的制备

分别将干化污泥、黏土、粉煤灰、活性组分等粉碎研磨,并分别过 120 目筛,取筛下部分按照一定配比混合均匀,通过圆盘造粒机造粒,筛分得到 3~5 mm 大小的生料球烘干,置于管式炉中焙烧制成污泥陶粒催化剂。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 活性组分的优选

锰、铜、铁、钛、镍等过渡金属氧化物及稀土金属铈等均对臭氧具有较好的催化作用<sup>[7-12]</sup>,笔者分别以质量分数为 6% 的锰盐、铁盐、铜盐、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  为活性组分制成污泥陶粒催化剂,用其对含盐炼油废水生化尾水进行臭氧催化氧化试验,结果如图 2 所示。



1—臭氧;2—铁盐+臭氧;3—铜盐+臭氧;4— $\text{CeO}_2$ +臭氧;  
5—锰盐+臭氧;6— $\text{TiO}_2$ +臭氧

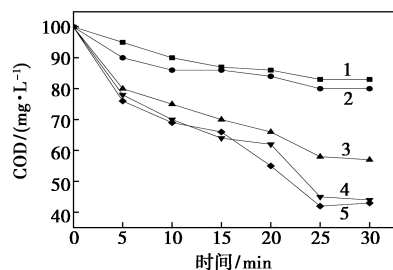
图 2 活性组分的优选

由图 2 可以看出,虽然臭氧具有很强的氧化能力,但由于含盐炼油废水生化尾水中残存的大多为结构稳定的难降解有机物,所以单独臭氧的氧化去除率不到 20%,含铁盐和铜盐的污泥陶粒催化活性虽有所提高,但幅度不大,催化效果相对较好的铜盐也仅提高不到 10%,催化效果最好的是  $\text{TiO}_2$ ,其次是锰盐和  $\text{CeO}_2$ ,但锰盐污泥陶粒催化氧化过程中稳定性不够好,存在波动现象, $\text{CeO}$  的催化效果尚可,但其价格远高于  $\text{TiO}_2$ ,因此  $\text{TiO}_2$  为污泥陶粒适宜的活性组分。

### 2.2 活性组分质量分数的影响

适宜的活性组分添加量不仅能保证炼油废水生

化尾水 COD 的去除效果,而且还有利于控制废水处理的运行费用。不同质量分数  $\text{TiO}_2$  制成的污泥陶粒催化臭氧深度处理含盐炼油废水生化尾水的试验结果如图 3 所示。



1—臭氧;2—陶粒+臭氧;3—3%  $\text{TiO}_2$ +臭氧;  
4—6%  $\text{TiO}_2$ +臭氧;5—8%  $\text{TiO}_2$ +臭氧

图 3  $\text{TiO}_2$  质量分数对催化性能的影响

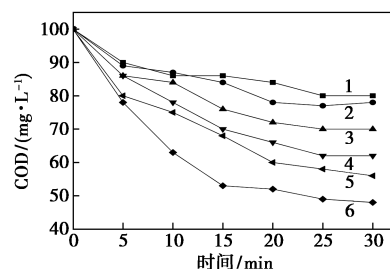
由图 3 可以看出,空白陶粒对废水中 COD 的催化氧化去除效果有限,仅比单独臭氧的效果提高 2%~3%,而  $\text{TiO}_2$  质量分数为 3% 的污泥陶粒则可大幅提高臭氧的催化氧化效果,反应 25 min,废水 COD 由 100.03 mg/L 下降至 58.55 mg/L, COD 的去除率达 41.47%,与单独臭氧提高了 22.22%,说明  $\text{TiO}_2$  制成的污泥陶粒具有良好的催化活性;当  $\text{TiO}_2$  的质量分数增至 6% 时,废水 COD 的去除率提高至 54.78%,提升幅度达 14.31%,增幅明显;但当  $\text{TiO}_2$  的质量分数由 6% 进一步增至 8% 时,废水 COD 的去除率提升不到 3%。造成这一结果的原因是由于活性组分  $\text{TiO}_2$  的质量分数较小时,载体表面并没有完全被活性组分占据,活性位点不足,随着活性组分质量分数的进一步增大,陶粒表面负载的金属氧化物  $\text{TiO}_2$  相应增加,活性位点也相应增多,催化活性提升。当  $\text{TiO}_2$  的质量分数为 8% 时,陶粒表面所负载的金属氧化物  $\text{TiO}_2$  接近饱和,此时的活性位点也几乎不再增加,所以  $\text{TiO}_2$  的最佳质量分数为 6%。

### 2.3 污泥添加量的影响

添加的污泥为炼油废水生化剩余活性污泥,干化污泥中 80.51% 的为有机质,添加有机质的陶粒原料在高温焙烧过程中,有机质与空气反应释放出  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  等气体<sup>[13]</sup>,使陶粒催化剂体积膨胀,在陶粒内部形成丰富的孔道,增加了催化剂的活性位点,有利于催化氧化反应的进行。

在  $\text{TiO}_2$  质量分数为 6% 时,不同污泥质量分数所制成陶粒对含盐炼油废水生化尾水的臭氧催化氧化结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,当污泥质量分数在 10%~20% 范围,随着污泥质量分数的增大,陶粒催化剂的催化活性逐渐增强,污泥添加质量分数

为 20% 时,陶粒催化剂的催化活性最好,与臭氧反应 25 min 时,废水的 COD 由 100.03 mg/L 降至 49.63 mg/L, COD 的去除率达到 50.38%;继续提高污泥质量分数至 25% 时,陶粒催化剂的催化活性反而下降, COD 的去除率只有 41.65%,仅比添加量为 15% 时高出近 4%。造成该现象的原因是污泥质量分数过大时,高温焙烧过程中,催化剂中部分小孔连成大孔,甚至发生孔道坍塌,减小了催化剂的比表面,相应也减小了催化剂的活性位点。因此,适宜污泥质量分数为 20%。



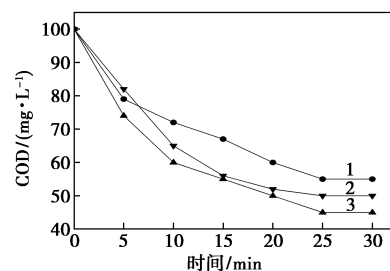
1—臭氧;2—陶粒+臭氧;3—10% 污泥陶粒+臭氧;  
4—15% 污泥陶粒+臭氧;5—25% 污泥陶粒+臭氧;  
6—20% 污泥陶粒+臭氧

图 4 污泥质量分数对催化性能的影响

### 2.4 焙烧温度的影响

焙烧温度是影响催化剂活性的重要因素,适宜的焙烧温度可以使陶粒具有足够的强度,陶粒内部形成丰富的孔结构,得到所需的比表面积,使添加的  $\text{TiO}_2$  能够与载体紧密地结合同时均匀地分布在其孔道中,从而增加催化剂的催化能力。焙烧温度过低,添加的  $\text{TiO}_2$  不能紧密地与载体结合,同时陶粒易粉化、强度不够,陶粒催化剂无法正常使用。焙烧温度过高时,陶粒过烧,形成的孔隙出现塌陷,使得催化剂比表面积减小、活性降低。

不同焙烧温度下所得陶粒对含盐炼油废水生化尾水的臭氧催化氧化结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,焙烧温度为 1 100℃ 时陶粒催化剂的催化氧化性能要明显优于 1 080℃ 和 1 130℃ 陶粒催化剂的性



1—1 080℃;2—1 130℃;3—1 100℃

图 5 焙烧温度对催化剂性能的影响

能, 1 100℃ 的陶粒与臭氧反应 25 min, COD 的去除率高达 54.79%; 而 1 080℃ 和 1 130℃ 的陶粒催化剂, 相同条件下 COD 的去除率则分别只有 44.72% 和 49.84%。综合催化剂的催化活性和强度, 最佳的焙烧温度为 1 100℃。

### 2.5 陶粒催化剂的稳定性

制备的催化剂是否具有工业应用价值, 不仅要求催化剂活性要高、结构稳定, 而且还要求所制备的催化剂的活性衰减慢、可长期重复使用。TiO<sub>2</sub> 质量分数为 6% 所制备的污泥陶粒催化剂重复使用 10 次的结果如图 6 所示。由图 6 可以看出, 所制备的陶粒催化剂使用 10 次对含盐炼油废水生化尾水中 COD 的去除率在 54.87% ~ 56.56% 之间波动, 波动幅度不到 2%, 表明该催化剂的活性稳定, 满足工业应用条件, 具有良好的应用前景。

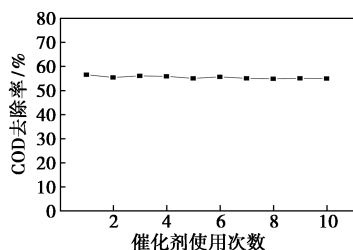


图 6 污泥陶粒催化剂的活性稳定性

### 2.6 污泥陶粒催化剂的应用效果

在 TiO<sub>2</sub> 质量分数为 6%、污泥质量分数为 20%、焙烧温度为 1 100℃ 的条件下制备陶粒催化剂, 并将其应用于臭氧催化氧化深度处理工艺, 考察其对含盐炼油废水中 COD 的降解效果, 结果如图 7 所示。由图 7 可以看出, 该催化剂催化臭氧反应 25 min, 可将含盐炼油废水生化尾水中的 COD 从 105.16 mg/L 降至 45.31 mg/L, COD 去除率达 56.91%, 达到了新修订的国家排放标准 (GB 31570—2015) 中规定的 COD ≤ 60 mg/L 的要求。

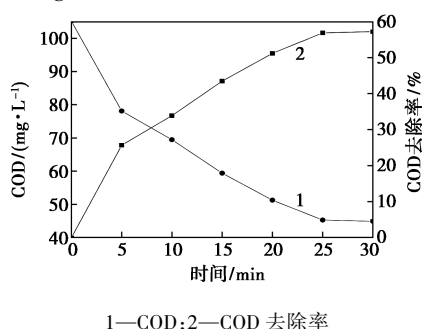


图 7 污泥陶粒催化剂的效果

## 3 结论

(1) 以粉煤灰、黏土和催化活性组分 TiO<sub>2</sub> 为原

料, 炼油废水生物处理过程中产生的剩余活性污泥为造孔剂, 经造粒、高温焙烧制备出对臭氧具有良好催化活性的污泥陶粒催化剂, 实现了污泥的资源化、高值化利用, 环境效益和经济效益明显。

(2) TiO<sub>2</sub> 的催化活性优于 CeO、锰盐、铜盐和铁盐的活性, 以 TiO<sub>2</sub> 为活性组分的陶粒 TiO<sub>2</sub> 的最佳质量分数为 6%; 随着污泥质量分数的增大, 陶粒的催化活性逐渐增强, 污泥质量分数为 20% 时, 催化活性最好; 综合催化剂的催化活性和强度, 最佳的焙烧温度为 1 100℃。

(3) 最优条件下制备的污泥陶粒催化剂催化臭氧反应 25 min 即可将含盐炼油废水生化尾水中的 COD 从 105.16 mg/L 降至 45.31 mg/L, 达到了新修订的国家排放标准。该催化剂重复使用活性无明显衰减, 满足工业应用要求。

## 参考文献

- [1] 宁信道, 李琪蓉. 膜法处理炼化污水的研究[J]. 石油与天然气化工, 2013, 42(5): 528-533.
- [2] 宋启辉. 固定化微生物技术降解石油废水研究进展[J]. 中外能源, 2014, 19(8): 95-100.
- [3] 任燕飞, 王晓慧, 张杉, 等. 催化臭氧化与组合工艺处理废水的研究进展[J]. 现代化工, 2017, 37(6): 24-28.
- [4] 阙小康, 颜家保, 刘学东, 等. 臭氧催化氧化处理炼油生化尾水研究[J]. 应用化工, 2018, 47(4): 750-753.
- [5] 邓凤霞, 邱珊, 岳秀丽, 等. 非均相催化臭氧氧化深度处理炼油废水[J]. 浙江大学学报(工学版), 2015, 49(3): 555-563.
- [6] 王利平, 沈肖龙, 倪可, 等. 非均相催化臭氧氧化深度处理炼油废水[J]. 环境工程学报, 2015, 9(5): 2297-2302.
- [7] Sun Qiangqiang, Li Laisheng, Yan Huihua, *et al.* Influence of the surface hydroxyl groups of MnOx/SBA-15 on heterogeneous catalytic ozonation of oxalic acid [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 242: 348-356.
- [8] Liu Xiaoyu, Zhou Zuoming, Jing Guo Fang, *et al.* Catalytic ozonation of Acid Red B in aqueous solution over a Fe-Cu-O catalyst [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 115: 129-135.
- [9] Jeirani Zahra, Jeirani Soltan. Improved formulation of Fe-MCM-41 for catalytic ozonation of aqueous oxalic acid [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 756-765.
- [10] Beltran Fernando, Francisco J Rivas, Montero-de Espinosa Ramon. A TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47(2): 101-109.
- [11] Li Xukai, Zhang Qiuyun, Tang Lili, *et al.* Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid by activated carbon and nickel supported activated carbon prepared from petroleum coke [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(1): 115-20.
- [12] 刘海兵, 吴叶, 陈云嫩. 金属氧化物催化剂催化氨氮性能研究[J]. 江西理工大学学报, 2017, 38(5): 57-62.
- [13] 刘发强, 曲天煜, 张媛. 炼油厂含油污泥处理技术进展[J]. 工业水处理, 2017, 37(12): 1-5. ■