

催化氧化-反应精馏法处理炼油废水的研究

高晓明, 付峰, 曹振恒, 王瑞, 王继武

(延安大学化学与化工学院陕西省化学反应工程重点实验室, 陕西延安 716000)

摘要:利用反应精馏与催化氧化相耦合的工艺,以浸渍法制备的负载型金属氧化物为催化剂,对氧化降解炼油废水的工艺参数进行了考察,同时探讨了催化剂的催化寿命与稳定性。结果表明在 100℃、常压、CuO/ γ -Al₂O₃ 用量为 30 g/mL、H₂O₂ 用量为 200 mL/L,反应时间 90 min 时,催化氧化-反应精馏处理炼油废水的 COD 去除率可达 96.2%。催化剂连续使用效果好。

关键词:催化氧化;反应精馏;催化剂;废水处理;耦合工艺

中图分类号:TQ051.81

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)10-0055-03

Study on treatment of refinery wastewater by catalytic oxidation-reactive distillation method

GAO Xiao-ming, FU Feng, CAO Zhen-heng, WANG Rui, WANG Ji-wu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Provincial Key Laboratory for Chemical Reaction Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

Abstract: By a catalytic oxidation-reactive distillation process, the treatment technology of refinery wastewater catalyzed by supported catalysts which are prepared by the impregnation method is studied. The life period and stability of the catalysts are also studied. The results show that the catalyst, CuO/ γ -Al₂O₃ has better catalytic effect and can be used well continuously, about 96.2% COD removal rate can be achieved by the catalytic oxidation-reactive distillation.

Key words: catalytic oxidation; reactive distillation; catalyst; wastewater treatment; combined process

湿式催化氧化法是近 20 多年发展起来的一种高效处理高浓度废水的先进环保技术,是对传统化学氧化法的改进和强化^[1-3],但是它要求在极为苛刻条件下进行,开发条件温和、高效的废水处理工艺引起越来越大的关注^[4]。催化氧化-反应精馏技术是将催化氧化技术与反应精馏技术结合成新的耦合工艺,利用这些单元操作的优势,有效地解决炼油废水处理过程中单一操作不能克服的问题,达到综合治理的目的。目前它在炼油废水的处理方面尚无相关报道,笔者在总结前人技术的基础上进行了探索研究。采用浸渍法制备了负载型催化剂,利用反应精馏与催化氧化相耦合的工艺,以炼油污水为目标降解物,以负载型催化剂为降解助剂,在低温常压条件下处理炼油厂废水,此联合工艺的开发对废水在温和条件下的高效处理有指导意义。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备和表征

将一定量经活化处理的 γ -Al₂O₃ 载体^[5]浸渍于温度为 25℃,一定浓度的硝酸铜、硝酸铁、硝酸锰、硝酸锌、硝酸铬、硝酸镍溶液中,浸渍时间为 12 h,过

滤上清液,滤渣 80℃水浴蒸干 12 h,110℃烘干 2 h,放入程控箱式电炉中,350℃焙烧 3 h^[6],即得负载型 CuO/ γ -Al₂O₃、Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃、MnO₂/ γ -Al₂O₃、ZnO/ γ -Al₂O₃、CdO/ γ -Al₂O₃ 和 NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂。采用 Cu Ka 源、管压 40 kV、管流 100 mA 的 XRD-7000 型 X 射线粉末衍射仪进行结构分析。

1.2 催化氧化-反应精馏处理炼油废水

采用延安某炼油厂炼油污水(COD 平均值为 10 000 mg/L),一次性加入反应釜,同时加入自制催化剂和氧化剂 H₂O₂,采用天津大学北洋化工实验设备有限公司的 Fn-G-1A 多功能精馏实验装置,间歇处理。以炼油废水的 COD 去除率评价催化剂的活性(按照国标 GB 11914-1989 测定 COD)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构分析

6 种催化剂的 XRD 表征如图 1 所示。谱图中分别出现了 γ -Al₂O₃ 载体[(012)、(110)、(202)等]晶面、Fe₂O₃[(104)、(110)、(113)等]晶面、NiO[(111)、(200)、(220)等]晶面、CdO[(222)、(311)、(111)等]晶面、ZnO[(100)、(002)、(204)等]晶面以及 CuO

收稿日期:2009-07-01

基金项目:陕西省教育厅专项科研基金(09JK816);陕西省科技厅项目(07JK435)

作者简介:高晓明(1979-),男,硕士,讲师,主要从事能源化工和工业催化的研究,dawn1026@163.com。

[(110)、(002)、(111)等]晶面的特征衍射峰。催化剂载体的结构和性质对活性组分的分散和存在状态产生重要的影响^[7-8]。图 1(a)中 Fe₂O₃ 晶面与标准谱图峰位相符且无杂质峰出现,衍射峰尖锐而清晰,可见此催化剂晶化程度相对较高;图 1(b)中只出现 γ-Al₂O₃ [(111)、(222)、(400)、(511)、(440)]晶面的特征衍射峰,没有出现 MnO 特征衍射峰且峰形杂乱,含较多杂质峰,观察不到 MnO 特征衍射峰,说明此为单层分布,且单层分布较为均匀,造成单层分布的可能原因是 MnO 与 γ-Al₂O₃ 晶粒相互作用,相互影响,以致 MnO 特征衍射峰被 γ-Al₂O₃ 晶粒所掩盖;图 1(c)中 2θ = 38.9°时峰形最大,谱图中各衍射峰尖锐而清晰,且无不纯杂质峰出现,可见其催化活性较好;图 1(d)中催化剂 ZnO/γ-Al₂O₃ 衍射峰峰形弥散,但峰位与标准谱图极为符合;图 1(e)和(f)与标准谱图峰位也极为吻合,且峰形尖锐,但峰杂乱而弥散,这可能是由于晶粒尺寸变小,活性组分在载体表面分散均匀所致。

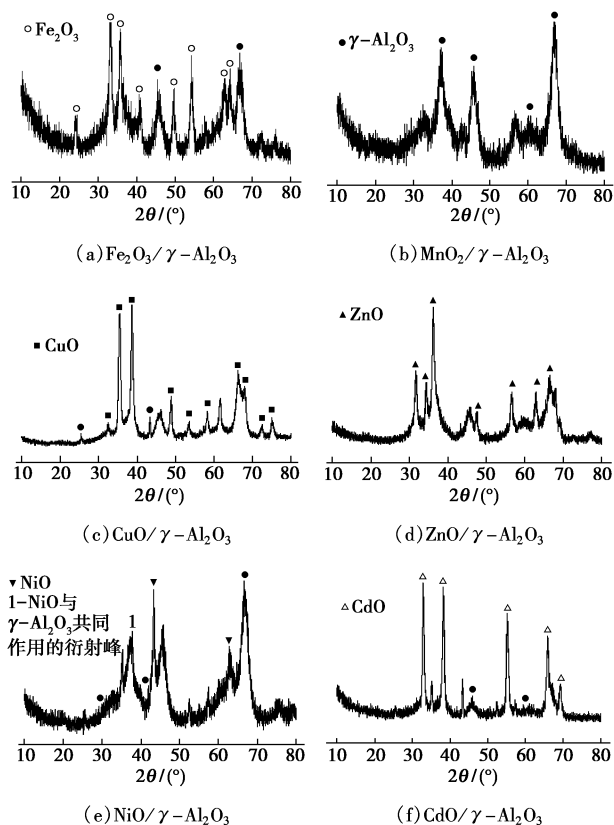


图 1 不同催化剂的 XRD 图谱

2.2 催化氧化-反应精馏实验结果

在一定条件下,分别考察了以 H₂O₂ 为氧化剂, Fe₂O₃/γ-Al₂O₃、MnO₂/γ-Al₂O₃、CuO/γ-Al₂O₃、ZnO/γ-Al₂O₃、NiO/γ-Al₂O₃、CdO/γ-Al₂O₃ 氧化降解炼

油污水的效果。实验结果表明不同的催化剂对炼油废水 COD 的去除效果不同, Fe₂O₃/γ-Al₂O₃·H₂O₂、MnO₂/γ-Al₂O₃·H₂O₂、CuO/γ-Al₂O₃·H₂O₂、ZnO/γ-Al₂O₃·H₂O₂、NiO/γ-Al₂O₃·H₂O₂、CdO/γ-Al₂O₃·H₂O₂ 对炼油污水 COD 的去除率分别为 84.4%、86.9%、96.2%、82.7%、81.9%、82.6%。

采用催化氧化-反应精馏耦合法处理炼油废水, COD 去除率整体较高, 都在 80% 以上, 用催化剂加快了反应速度, 缩短了反应时间, 而在废水处理过程中, 由于催化氧化反应与分离同时进行, 处理过的水被分离到塔顶, 使反应平衡不断破坏, 能得到较纯的水, 同时由于反应发生在塔釜, 反应放出的热量可以作为精馏的加热源, 减少了塔釜热负荷。因此催化氧化-反应精馏耦合法在炼油废水的净化方面有极大的应用前景。另外分析发现加入不同种类催化剂对炼油废水 COD 的去除率有着明显的差距, CuO/γ-Al₂O₃·H₂O₂ 对炼油废水 COD 去除有较为理想的效果, COD 去除率高达 96.2%, 这也验证了 XRD 的结论: 在 CuO/γ-Al₂O₃ 的 XRD 谱图中各衍射峰尖锐而清晰, 且无不纯杂质峰出现, 其催化效果相对较强。

2.3 催化氧化-反应精馏工艺条件优化

2.3.1 催化剂 CuO/γ-Al₂O₃ 用量的选择

反应温度 100℃、反应时间 90 min、氧化剂 H₂O₂ 的用量为 200 mL/L, 考察催化剂 CuO/γ-Al₂O₃ 的用量为 0、15、30、45 g/L 时, 对炼油废水 COD 去除率的影响, 结果如图 2 所示。催化剂用量对 COD 去除率有较大的影响, 当催化剂用量大于 30 g/L 时, 对 COD 去除率影响较小。同时还看出, 只加氧化剂时利用此耦合工艺 COD 的去除率就达到了 82.8%。可以认为当催化剂质量浓度为 30 g/L 时可获得较好的结果。

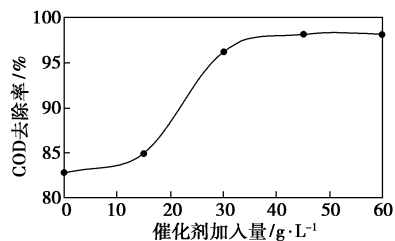


图 2 CuO/γ-Al₂O₃ 用量对 COD 去除率的影响

2.3.2 氧化剂 H₂O₂ 用量的选择

反应温度 100℃、反应时间 90 min, 催化剂 CuO/γ-Al₂O₃ 的用量为 30 g/L, 考察氧化剂 H₂O₂ 的用量为 0、100、200、300 mL/L 时, 对炼油废水 COD 去除率

的影响,结果如图3所示。不加入 H_2O_2 时反应精馏-催化氧化工艺中只单独添加催化剂也能降低炼油废水的 COD。随着 H_2O_2 加入量的增加, COD 去除率随之升高,当 H_2O_2 的加入量大于 200 mL/L 时, COD 去除率变化幅度比较小。

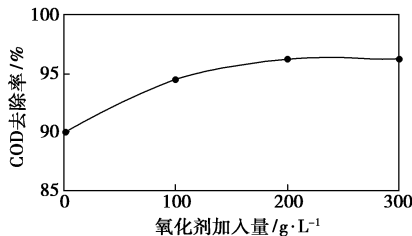


图3 H_2O_2 用量对 COD 去除率的影响

2.3.3 反应时间

固定其他实验条件不变,考察反应时间对 COD 去除率的影响,结果如图4所示。反应时间越长, COD 去除率越高。反应时间为 90 min 时, COD 去除率为 96.2%,再延长时间对 COD 的去除效果不明显。

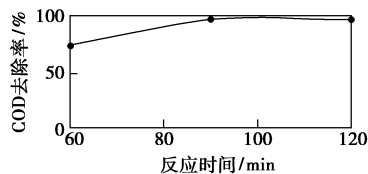


图4 反应时间对 COD 去除率的影响

2.3.4 其他反应条件

反应温度在催化氧化过程中至关重要,废水氧化深度主要取决于反应能达到的最高温度。温度越高反应速率也越大,同时温度对传质速率也有很大影响^[9]。但升温将增加能耗,同时对反应器的耐酸、耐压性能要求也会提高。因此从经济角度考虑,最佳反应温度选择在水的常压沸点 100℃,在此温度条件下利用反应-精馏技术对炼油废水 COD 去除率可达 96.2% 以上。

提高反应压力会使氧化反应推动力增加,加快反应速率^[10],但是压力的升高对反应器耐压性能要求也会提高,故选择常压即可。

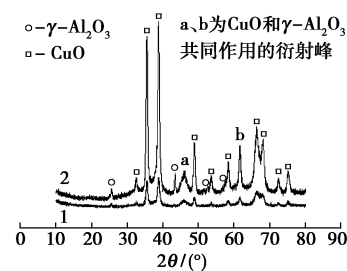
2.4 $CuO/\gamma-Al_2O_3$ 的寿命与稳定性

以炼油废水为原料、反应温度 100℃、反应时间 90 min,考察了催化剂的使用寿命。表 1 是催化剂连续使用 5 次所得到的数据,图 5 是催化剂连续使用 5 次前后 $CuO/\gamma-Al_2O_3$ XRD 分析图谱。该催化剂具有较高的初活性,第 3 次使用时催化剂活性有

所下降,连续使用 5 次其回收率变化幅度不大,表明该催化剂活性比较稳定。由图 5 可看出,催化剂反应后与反应前相比,在 $2\theta = 40^\circ \sim 80^\circ$ 范围内出现展宽而矮小的弥散峰,这是由于催化剂在反应后晶粒尺寸变小,分散也更为均匀所造成的。由于 CuO 的特征峰并未消失,峰形没有发生改变,只是特征衍射峰的强度变弱,可见此催化剂依然具有良好的晶形。

表 1 $CuO/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂重复性与稳定性实验结果

使用次数	COD 去除率/%	回收率/%
1	96.2	85.1
2	96.2	88.1
3	95.9	99.6
4	95.4	99.6
5	95.0	99.8



1—反应后催化剂;2—反应前催化剂

图5 反应前后 $CuO/\gamma-Al_2O_3$ 的 X 射线衍射图谱

3 结语

以 $CuO/\gamma-Al_2O_3$ 为催化剂,以 H_2O_2 为氧化剂,利用反应精馏-催化氧化耦合工艺对炼油废水的 COD 有较明显的处理效果。结果表明当催化剂的用量为 30 g/L、 H_2O_2 用量为 200 mL/L、反应时间 90 min、反应温度 100℃、常压时可以得到较好的实验结果。该 $CuO/\gamma-Al_2O_3$ 可重复处理炼油废水,且可以保持较好的催化活性。采用催化氧化-反应精馏法处理炼油废水是一次新尝试,由于它具有易操作、设备少和投资少等优点,前景广阔。

参考文献

- [1] Safia H. Catalytic oxidation of aqueous phenolic solutions catalyst deactivation and kinetics [J]. *Chemical Engineering Science*, 1999 (54): 3569 - 3576.
- [2] Harada Y. Treatment of high concentration organic wastewater by catalytic wet oxidation process [C] // IDA & WRPC World Conference on Desalination and Treatment. Yokohama, 1993: 2.

(下转第 57 页)

倾入水中,析出白色沉淀,水洗过滤。将得到的白色固体溶于 DMF 中,再在水中沉淀,反复 3 次,产品真空干燥至恒重,得到聚合物 A。

单体 NIPAAm 和 DMAEMA 的共聚合反应,在以铈-醇为引发剂的氧化还原体系中进行。将 NIPAAm(30 mmol)、DMAEMA(6 mmol)以及三羟甲基胺(1.5 mmol)和 70% 硝酸溶液 1 mL 溶解于 70 mL 去离子水中,然后将混合溶液通入氮气流除氧 30 min。加热至 55℃,搅拌 1 h。加入溶有 6 mol 硝酸铈铵(IV)的 0.5 mol/L 硝酸溶液 3 mL 继续搅拌反应 8 h,然后冷却至室温。反应液移入透析袋中,在蒸馏水中透析 4 d,以除去未反应的单体,冷冻干燥得到聚合物 B。

将以上制备的共聚物 B 1.0 g、A 0.5 g 及 *N*-羧基琥珀酰亚胺 0.6 mmol 溶于 10 mL 二氧六环中。在氮气保护下往上述溶液中逐滴加入含有 DCC(0.6 mmol)的二氧六环 5 mL。滴加完毕后,室温下搅拌反应 48 h。产物在大量的乙醚中沉淀以除去未参与反应的聚合物 A。产物在真空中干燥至恒重,其结构如图 1 所示。

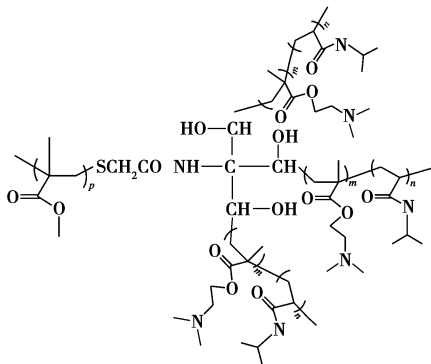


图 1 星型共聚物的结构

1.3 聚合物的表征和体外药物释放行为

所得聚合物分子质量的测定使用 Waters 2690D 凝胶渗透色谱进行;核磁共振氢谱(¹H-NMR)用 Varian VX-300 Mercury(300 MHz)核磁共振仪测定;

溶液光学透过率测定使用配有循环水浴夹套的 UV-8500 紫外光谱仪测定;用 JEM-100CX II 透射电镜观察聚合物胶束在溶液中的尺寸和形态。

将 8 mg 共聚物和 8 mg 氨甲蝶呤(MTX)溶于 4 mL 二甲酰胺中。溶液移入透析袋中,在 1 000 mL 蒸馏水中透析 24 h。将载药聚合物溶液过滤,除去不溶物,然后冷冻干燥,得到载药聚合物粉末。将一定质量的载药聚合物粉末溶于二甲酰胺中,用紫外光谱标准曲线法测定药物的量,吸收波长 371 nm。实验测得该共聚物的载药率约为 31.5%(质量分数)。

通过透析装载药物后,将透析袋直接浸入 400 mL 具有不同 pH 或温度的释放介质中,搅拌。每隔一定时间,从蒸馏水中移取 3 mL 溶液,测定药物浓度。每次取完样后,补加 3 mL 的释放介质,以保持溶液体积恒定。从聚合物胶束中释放出的药物浓度用紫外吸收光谱法测定。

2 结果与讨论

2.1 共聚物胶束的形成

比较了共聚物分别在 CDCl₃ 和 D₂O 溶剂中的 ¹H-NMR 图谱(图 2)。结果表明在 CDCl₃ 溶剂的图谱中,出现了共聚物中所有组成链段的共振峰,然而在 D₂O 溶剂的图谱中,只出现了 PNIPAAm 和 PDMAEMA 链段的共振峰而 PMMA 链段特征的 CH₃O—的共振峰($\delta = 3.55$)未出现。这表明在水溶液中共聚物中疏水的 PMMA 链段被亲水的链段所包裹,形成了具有疏水核/亲水壳结构的共聚物胶束。

2.2 温度和 pH 敏感的共聚物胶束结构变化

PNIPAAm 是具有低临界溶液温度(LCST)的聚合物,而且通过 NIPAAm 单体与不同比例的亲水或疏水单体进行共聚合,可以在一定范围内调节 PNIPAAm 的 LCST 值。图 3 给出了不同 pH 条件下共聚物的 LCST 值,表明随着温度的升高,共聚物胶束的亲水链结构由伸展的亲水链转变为收缩的疏水

(上接第 59 页)

- [3] Pintar A, Levec J. Catalytic oxidation of organics in aqueous solutions [J]. J of catalysis, 1992(135): 345 - 375.
- [4] 杜鸿章,房廉清,江义,等. 难降解高浓度有机废水催化湿式氧化净化技术[J]. 水处理技术, 1997, 23(2): 83 - 87.
- [5] 景晓燕,于学清,张密林. 纳米 γ -Al₂O₃ 的制备研究[J]. 应用科技, 2004, 31(9): 56 - 58.
- [6] 刘琰,孙德智. 常温常压催化湿式氧化工艺处理染料废水的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2006.

- [7] Santos A C S F, Damyanova S, Teixeira G N R, et al. Effect of ceria content on the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in the Partial oxidation of methane[J]. APPL Catal: A, 2005, 290(1/2): 123 - 132.
- [8] Teschner D, Wootsch A, Roder T, et al. Ceria as a new support of noble metal Catalysts for hydrocarbon reactions: Chemisorption and catalytic studies[J]. Solid State Ionics, 2001, 141/142(1): 709 - 713.
- [9] Pintar A, Levec J. Catalytic oxidation of organics in aqueous solutions: Kinetics of phenol oxidation[J]. Journal of Catalysis, 1992, 135: 345 - 354.
- [10] 王鹏,孙柳. 催化湿式氧化法处理高浓度染料废水的研究[J]. 染料与染色, 2006, 43(5): 45 - 46. ■