

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C02F 1/28 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510004959.3

[43] 公开日 2006年8月9日

[11] 公开号 CN 1814556A

[22] 申请日 2005.1.31

[21] 申请号 200510004959.3

[71] 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工股份有限公司石油化  
工科学研究院

[72] 发明人 张莉 于瑞红 马欣 李本高

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 徐舒 庞立志

权利要求书1页 说明书8页 附图2页

### [54] 发明名称

利用炼油废催化剂处理污水的方法

### [57] 摘要

一种利用废催化剂处理污水的方法,包括:将含有炼油废催化剂的吸附剂与污水充分接触,使吸附剂对污水中的有机物进行吸附,所述炼油废催化剂由分子筛、粘土、粘接剂制成,比表面积为 $100 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ ,孔体积为 $0.01 \sim 0.4\text{ml}/\text{g}$ ;以催化剂总重为基准, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量为 $45 \sim 70$ 重%, $\text{SiO}_2$ 的含量为 $25 \sim 50$ 重%, $\text{P}_2\text{O}_5$ 的含量为 $0.2 \sim 4$ 重%, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的含量为 $0 \sim 0.5$ 重%, $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Re}_2\text{O}_3$ 的总含量为 $3 \sim 8$ 重%。本发明提供的利用炼油废催化剂处理污水的方法,应用范围广泛,使用条件缓和,对于pH为 $2 \sim 10$ ,水温 $0 \sim 60^\circ\text{C}$ 的各种污水均有良好处理效果。

1. 一种利用废催化剂处理污水的方法, 包括: 将含有炼油废催化剂的吸附剂与污水充分接触, 使吸附剂对污水中的有机物进行吸附, 所说炼油废催化剂由分子筛、粘土、粘接剂制成, 比表面积为  $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔体积为  $0.1 \sim 0.4 \text{ ml/g}$ ; 以催化剂总重为基准,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量为  $45 \sim 70 \text{ 重}\%$ ,  $\text{SiO}_2$  的含量为  $25 \sim 50 \text{ 重}\%$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量为  $0.2 \sim 4 \text{ 重}\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量为  $0 \sim 0.5 \text{ 重}\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Re}_2\text{O}_3$  的总含量为  $3 \sim 8 \text{ 重}\%$ 。
2. 按照权利要求 1 所说的处理方法, 其特征在于, 所说炼油废催化剂的比表面积为  $150 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔体积为  $0.15 \sim 0.35 \text{ ml/g}$ ; 以催化剂总重为基准,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量为  $50 \sim 65 \text{ 重}\%$ ,  $\text{SiO}_2$  的含量为  $30 \sim 45 \text{ 重}\%$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量为  $0.3 \sim 3 \text{ 重}\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量为  $0 \sim 0.5 \text{ 重}\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Re}_2\text{O}_3$  的总含量为  $4 \sim 6 \text{ 重}\%$ 。
3. 按照权利要求 1 所说的处理方法, 其特征在于, 吸附剂与污水的接触时间为  $0.1 \sim 12$  小时, 接触温度为  $0 \sim 60^\circ\text{C}$ 。
4. 按照权利要求 1 或 3 所说的处理方法, 其特征在于, 接触时间为  $0.5 \sim 6$  小时, 接触温度为  $20 \sim 45^\circ\text{C}$ 。
5. 按照权利要求 1 所说的处理方法, 其特征在于, 所说粘土选自高岭土、海泡石、蒙脱石、累脱石中的一种或几种。
6. 按照权利要求 1 所说的处理方法, 其特征在于, 所说粘结剂为是包含  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  在内的粘结剂。
7. 按照权利要求 1 所说的处理方法, 其特征在于, 所说的吸附剂是炼油废催化剂与其它吸附剂组成的混合吸附剂, 其它吸附剂选自分子筛、天然沸石、天然或改性硅藻土、天然或改性膨润土、细砂、石英砂、陶瓷粒、树脂吸附剂、合成滤料、活性炭、活化煤、白土、活性氧化铝、焦炭、炉渣、煤灰、木屑、腐殖酸、蒙脱石、高岭土。
8. 按照权利要求 1 所说的处理方法, 其特征在于, 其它吸附剂的比表面积为  $50 \sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$ , 炼油废催化剂与其它吸附剂的重量混合比例为  $1: 1 \sim 10$ 。
9. 按照权利要求 1 所说的处理方法, 其特征在于, 其它吸附剂的比表面积为  $100 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ , 炼油废催化剂与其它吸附剂的重量混合比例为  $1: 2 \sim 8$ 。

## 利用炼油废催化剂处理污水的方法

### 技术领域

本发明涉及一种处理污水的方法，具体地说是利用炼油废催化剂  
5 处理污水的方法

### 背景技术

21 世纪水资源危机将是世界各类资源危机之首，我国是严重缺水  
国家之一，人均占有淡水量仅为世界平均量的 1/4。全国 669 个城市中  
有 400 个城市常年供水不足，110 个城市严重缺水，每年我国因缺水而  
10 造成的经济损失达 1200 亿元。

要缓解水资源短缺，必须从两个方面入手。一是节约用水，特别  
是提高工业用水的利用率；二是寻找新的可利用的水资源，最为可行  
的途径是实现污水回用，即将处理后的达标废水回用于循环水系统。  
但目前很多企业污水经处理后 COD 超标，为劣质污水，若将其回用，  
15 则会给循环水系统的正常运行带来危害，造成微生物繁殖快，生物粘  
泥量大，对系统造成腐蚀。

要将工业污水进行回用，必须对其进行处理。对工业污水进行处  
理有两条工艺路线：一是对污水进行深度处理，使水质近似达到新鲜  
水标准，但此工艺处理成本较高；二是针对污水的具体情况，将污水  
20 进行适度处理，既节约处理成本又较易操作。因此，选择合适的处理  
工艺及处理剂是解决上述问题的关键。

吸附能够降低污水 COD，可以作为污水适度处理工艺。目前所用的  
吸附剂多为活性炭、合成分子筛或沸石，其对污水 COD 有一定的降低  
作用，但对含油污水没有更好的吸附功能，而且一旦吸附饱和，出水  
25 水质因吸附质的穿透有相当大得波动。另外，上述吸附剂再生条件比  
较苛刻，目前所用的再生方法有加热法、化学法、湿式空气氧化法等，  
这些方法使吸附剂的多次利用比较困难，并且容易造成二次污染。

在石化工业炼油生产过程中，炼油车间每天产生大量的废催化剂，  
年炼油能力为 100 万吨的炼油厂每年就要产生废催化剂 800~1200 吨，  
30 这些废催化剂目前主要作为废渣进行填埋处理。实验发现，炼油废催  
化剂因为比表面积比较大、孔结构特殊，对含油污水具有比较好的吸

附功能。同时，废催化剂的再生条件比较温和，再生效果相当好，有利于多次使用。因此，将废催化剂用于含油劣质污水适度处理，既可以废物利用，又使污水得到处理，节省废催化剂填埋和污水处理两部分费用。

- 5 US5457272 介绍一种利用分子筛及粘土吸附处理工业废水的方法，有机物及重金属离子的去除效果较好，但分子筛和粘土在使用前需用无机酸处理。

### 发明内容

本发明提供一种利用炼油废催化剂处理污水的方法。

- 10 本发明提供的利用废催化剂处理污水的方法包括：

将炼油废催化剂和污水充分接触，使废催化剂对污水中的有机物进行吸附，接触时间为 0.1~12 小时，优选 0.5~6 小时，接触温度为 0~60℃，优选 20~45℃。

- 所说的炼油废催化剂是用于炼油厂加氢裂化、加氢精制、烷基异构化、催化裂化、催化重整等炼油工艺的催化剂，一般是由分子筛、15 粘土、粘接剂等成分按照一定工艺制成的带有孔径的四面体，比表面积为 100~300 m<sup>2</sup>/g，优选 150~250 m<sup>2</sup>/g，孔体积为 0.1~0.4 ml/g，优选 0.15~0.35 ml/g；以催化剂总重为基准，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量为 45~70 重%，优选 50~65 重%，SiO<sub>2</sub>的含量为 25~50 重%，优选 30~45 重%，20 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的含量为 0.2~4 重%，优选 0.3~3 重%，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量为 0~0.5 重%，其他成分如 Na<sub>2</sub>O、MgO、K<sub>2</sub>O、CaO、TiO<sub>2</sub>、Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等含量为 3~8 重%，优选 4~6 重%。催化剂中不含镍、铬等元素，因为这些元素容易引起催化剂中毒。

- 25 所说粘土为选自高岭土、海泡石、蒙脱石、累脱石等在内的粘土材料中的一种或几种粘土材料的组合。所说粘结剂为无机氧化物粘结剂，主要是包含 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在内的粘结剂。

所说的污水是指污水中 COD 的含量为 80~300mg/L，优选 100~250mg/L 的各种污水。

- 30 在处理污水时，采用炼油废催化剂与其它吸附剂组成的混合吸附剂，可以提高处理效果。其它吸附剂选自分子筛、天然沸石、天然或改性硅藻土、天然或改性膨润土、细砂、石英砂、陶瓷粒、树脂吸附

剂、合成滤料、活性炭、活化煤、白土、活性氧化铝、焦炭、炉渣、煤灰、木屑、腐殖酸、蒙脱石、高岭土等物质。其它吸附剂的比表面积为  $50 \sim 900 \text{m}^2/\text{g}$ ，优选  $100 \sim 800$ 。炼油废催化剂与其它吸附剂的重量混合比例为  $1: 1 \sim 10$ ，优选  $1: 2 \sim 8$ 。

5 所采用的吸附装置可以是柱式固定床或悬浮—沉降装置。实验装置分别见图 4、图 5。其中固定床法进水可采取自上而下和自下而上两种方式，流速为  $100 \sim 4000 \text{mL/h}$ ，优选  $100 \sim 2000 \text{mL/h}$ ，图 4 中路线 1 为进水采用自上而下形式；路线 2 为进水采用自下而上方式。图 5 中 1 是搅拌悬浮槽，2 是沉降罐，3 是再生罐。悬浮—沉降法中废催化剂与  
10 污水的接触时间为  $0.1 \sim 12$  小时，优选  $0.5 \sim 6$  小时，沉降时间为  $1 \sim 16$  小时，优选  $2 \sim 10$  小时。

吸附饱和的废催化剂可以用再生液再生，再生温度为  $0 \sim 300^\circ\text{C}$ ，优选  $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 。所说的再生液可以是水，或碱金属、碱土金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或铝酸盐的水溶液。具体地说，可以采用热水、  
15 水蒸汽、氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、碳酸氢钠水溶液、碳酸钠水溶液、铝酸钠水溶液等。

本发明提供的利用炼油废催化剂处理污水的方法，应用范围广泛，使用条件缓和，对于 pH 为  $2 \sim 10$ ，水温  $0 \sim 60^\circ\text{C}$  的含有沟渠生物、藻类、有机物、油脂等各种含碳化合物的炼油废水、化工废水、印染废  
20 水、造纸废水、制革废水、化纤废水、含油废水、城市污水等，均有良好处理效果，特别是采用本发明方法处理二级劣质污水，处理后的水质可以达到直接排放的标准。

所说的废催化剂不需经过任何处理即可直接用于吸附，处理方法简便，既可以废物利用，又节省了污水处理的费用，具有良好的社会  
25 经济效益。

#### 附图说明

- 图 1 炼油废催化剂处理炼油水极限吸附曲线  
图 2 炼油废催化剂处理化工水极限吸附曲线  
图 3 炼油废催化剂处理城市污水极限吸附曲线  
30 图 4 固定床装置示意图  
图 5 悬浮—沉降装置示意图

## 具体实施方式

### 实施例 1

本实施例为废催化剂对炼油废水吸附效果实验。污水 COD 为 154mg/L, 废催化剂组成为  $Al_2O_3$  的含量为 52.1 重%,  $SiO_2$  的含量为 42.4 重%,  $P_2O_5$  的含量为 0.38 重%, 其他成分如  $Na_2O$ 、 $MgO$ 、 $K_2O$ 、 $CaO$ 、 $TiO_2$ 、 $Re_2O_3$  等含量为 5.12 重%。

取炼油水 150mL, 加入 250 mL 烧杯中, 开始搅拌, 转速 150r/min。每隔一定时间取样测 COD, 求出瞬间吸附量, 通过画出曲线求得极限吸附量。结果见图 1。由图中结果可以看出, 废催化剂对炼油水的极限吸附量数值较高, 对炼油水中有机物有独特的吸附性。

### 实施例 2

本实施例为废催化剂对化工废水吸附效果实验。污水 COD 为 175.8mg/L, 废催化剂组成为  $Al_2O_3$  的含量为 52.1 重%,  $SiO_2$  的含量为 42.4 重%,  $P_2O_5$  的含量为 0.38 重%, 其他成分如  $Na_2O$ 、 $MgO$ 、 $K_2O$ 、 $CaO$ 、 $TiO_2$ 、 $Re_2O_3$  等含量为 5.12 重%。

取化工水 150mL, 按照实施例 1 方法进行实验, 结果见图 2。图 2 说明废催化剂对炼油水的极限吸附量数值为中等, 废催化剂对不同有机物的吸附有一定的选择性。

### 实施例 3

本实施例为废催化剂对城市污水吸附效果实验。污水 COD 为 212.6mg/L, 废催化剂组成为  $Al_2O_3$  的含量为 52.1 重%,  $SiO_2$  的含量为 42.4 重%,  $P_2O_5$  的含量为 0.38 重%, 其他成分如  $Na_2O$ 、 $MgO$ 、 $K_2O$ 、 $CaO$ 、 $TiO_2$ 、 $Re_2O_3$  等含量为 5.12 重%。

取城市污水 150mL, 按照实施例 1 方法进行实验, 结果见图 3。图 3 说明虽然城市污水 COD 较高, 但与工业污水相比, 污水中有机物较易被吸附, 因此废催化剂对其极限吸附量数值较高。

### 实施例 4

本实施例是采用炼油废催化剂和细砂组成的混合吸附剂处理劣质

污水的实验。污水 COD 为 160.4mg/L。废催化剂组成为  $Al_2O_3$  的含量为 63.1 重%， $SiO_2$  的含量为 30.4 重%， $P_2O_5$  的含量为 1.1 重%， $Fe_2O_3$  的含量为 0.22 重%，其他成分如  $Na_2O$ 、 $MgO$ 、 $K_2O$ 、 $CaO$ 、 $TiO_2$ 、 $Re_2O_3$  等含量为 5.18 重%。

- 5 在玻璃柱下层中装入炼油废催化剂，柱高为 60mm，上层装入粒径  $\leq 0.2mm$  的细砂，柱高为 20mm。按照实施例 5 方法进行，进水采用自上而下方式，通入取自某炼油厂的劣质污水，每隔一定时间取出口水样，测其 COD。实验结果见表 1。

表 1 混合吸附剂处理劣质污水实验结果

平均流量/ $mL \cdot h^{-1}$	空塔流速/ $mL \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$	动态吸附量/ $mg \cdot g^{-1}$
200	0.47	2.14

10

#### 实施例 5

本实施例是采用不同吸附剂的吸附性能比较实验。

- 取炼油厂废催化剂（组成为  $Al_2O_3$  的含量为 59.0 重%， $SiO_2$  的含量为 33.7 重%， $P_2O_5$  的含量为 2.6 重%，其他成分如  $Na_2O$ 、 $MgO$ 、 $K_2O$ 、 $CaO$ 、 $TiO_2$ 、 $Re_2O_3$  等含量为 4.7 重%，记为吸附剂 5）及目前市场现有的吸附剂（记为吸附剂 1~4，吸附剂 1、2 为分子筛，3、4 为陶粒），在玻璃柱中装入吸附剂 1~5（实验装置见图 4），吸附剂柱高按照表 3 所示。打开进水口开关，通入清水冲洗吸附剂粉尘，待出水澄清后，关闭进水口，将水排出。再次打开进水口，采用进水自上而下的方式通入取自某炼油厂的劣质污水，每隔 1 小时取出口水样，测其 COD。结果见表 3。由表中结果可以看出，吸附剂 5 与其他吸附剂相比，具有较好的吸附截污效果。

表 2 不同吸附剂结构组成

项 目	吸附剂 1	吸附剂 2	吸附剂 3	吸附剂 4	吸附剂 5
比表面积, $m^2/g$	750	560	132	76	207
孔体积, $ml/g$	0.2	0.2	0.14	0.14	0.042
$Al_2O_3$ 含量, 重 %	21.87	20.43	15.44	16.74	59.0
$SiO_2$ 含量, 重 %	70.63	71.52	67.57	63.39	33.7
$P_2O_5$ , 重 %	0	0.13	0	0	2.6

表 3 五种吸附剂吸附效果比较

项 目	吸附剂 1	吸附剂 2	吸附剂 3	吸附剂 4	吸附剂 5
玻璃柱直径/mm	38	38	38	38	38
流速/ $m \cdot h^{-1}$	0.016	0.019	0.024	0.044	0.037
吸附剂高度/mm	200	200	60	60	5
吸附剂粒径/mm	4	4	1.2	1.2	0.1
L/d	50	50	50	50	50
进水浊度/NTU	45.23	45.23	45.23	45.23	45.23
出水浊度/NTU	0.75	1.26	1.07	1.50	0.98
浊度去除率/%	98.3	97.2	97.6	96.7	97.8
进水 COD/ $mg \cdot L^{-1}$	138.4	138.4	138.4	138.4	138.4
平均出水 COD/ $mg \cdot L^{-1}$	58.718	67.531	78.432	69.564	50.853
COD 去除率/%	57.5	51.2	43.3	49.7	63.3
工作周期/h	60.75	60.75	60.75	56.58	60.75
动态吸附量/ $mg \cdot g^{-1}$	0.45	0.61	1.05	2.33	34.21

### 实施例 6

本实施例为炼油废催化剂对炼油水进行处理的动态实验。

- 5 采用固定床吸附装置，在玻璃柱中装入炼油废催化剂，吸附剂柱高为 80mm。按照实施例 5 方法进行，进水自下而上，通入取自某炼油厂的劣质污水，每隔一定时间取出口水样，测其 COD。实验结果见表 4。

10 根据表 4 动态实验数据，取运行 8 小时为实验终点，计算得：平均流量为  $196ml \cdot h^{-1}$ ，空塔流速为  $2.45ml \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$ ，动态吸附量为  $1.82mg \cdot g^{-1}$ 。说明污水处理经过连续运行，出水 COD 数值可以达到  $80mg/L$  以下，可以满足污水回用于循环水的水质要求。



表4 炼油废催化剂对劣质污水动态处理结果

运行时间 /h	出水 COD /mg · L <sup>-1</sup>	每小时出水体积 /mL	流量 /mL · h <sup>-1</sup>
0.5	4.181	66	132
1	25.823	106	212
1.5	46.473	96	192
2	60.030	106	212
3	66.211	204	204
4	73.549	210	210
5	82.009	206	206
6	68.917	190	190
7	73.516	185	185
8	70.537	222	210

## 实施例 7

5 本实施例为炼油废催化剂对炼油水处理动态实验（悬浮-沉降吸附装置）

在悬浮槽中装入炼油废催化剂 80g(实验装置见图 5), 并加入 570mL 取自某炼油厂的劣质污水, 中速搅拌, 搅拌吸附 1h 后开启恒流泵, 以 570mL/h 的流量通入劣质污水, 吸附出水进入沉降槽沉降, 澄清水经沉降槽上口流出, 沉降槽下部的吸附剂再生后循环使用。每隔一定时间  
10 取出口水样, 测其 COD。实验结果见表 5。COD 为 164 mg /L, 8h 动态吸附量数值较高, 说明炼油废催化剂对劣质污水的动态处理效果较好。

表5 炼油废催化剂对劣质污水动态处理结果

平均流量/mL · h <sup>-1</sup>	空槽流速/mL · h <sup>-1</sup> · g <sup>-1</sup>	8h 动态吸附量/mg · g <sup>-1</sup>
557	7.95	4.13

## 15 实施例 8

本实施例为不同再生液处理饱和炼油废催化剂实验。

将炼油水吸附饱和的废催化剂在表 6 所示的不同条件下再生, 然

后将废催化剂过滤、烘干备用。称取 1g 左右再生后的废催化剂，加入 100mL 炼油废水，机械振荡 20h，待吸附平衡后，测定溶液中的 COD 浓度，同时进行相同质量的新料的吸附实验。再生效率为再生后废催化剂的吸附容量与新料吸附容量之比。结果见表 6。

5

表 6 不同再生条件的再生效率

再生条件	水, 常温, 2h	水, 50℃, 2h	水蒸气, 2h	0.5%NaHCO <sub>3</sub> 溶液, 常温, 2h
再生效率 /%	85.8	92.1	97.9	100

#### 实施例 9

本实施例为再生液处理饱和炼油废催化剂连续实验。

- 10 再生液采用 0.5%NaHCO<sub>3</sub> 溶液，在 50℃ 条件下按照实施例 8 的方法进行连续再生实验，14 次实验结果见表 7。

表 7 连续再生实验结果

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
再生 率/%	100	83.3	86.4	81.4	87.8	86.3	97.6	79.8	77.3	86.4	80.2	95.3	91.9	83.7

- 15 从表 7 数据可以看出，经过 14 次再生后，再生效果仍然很好，说明炼油废催化剂经多次再生后仍有较好的吸附效果，可以连续使用。

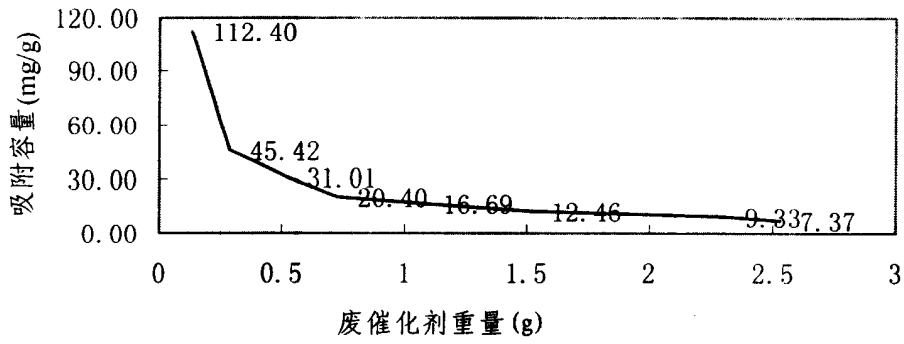


图 1

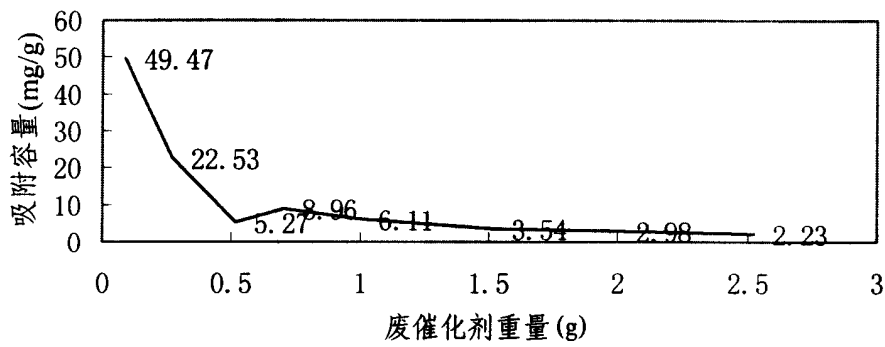


图 2

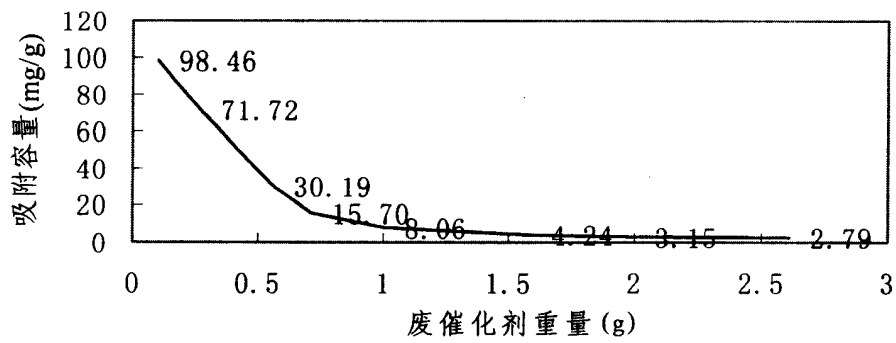


图 3

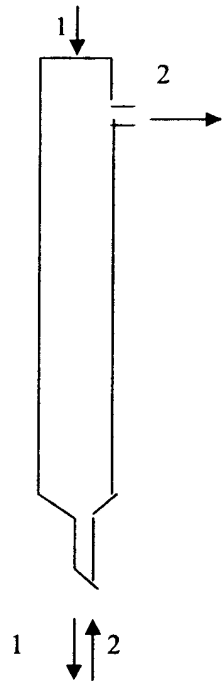


图 4

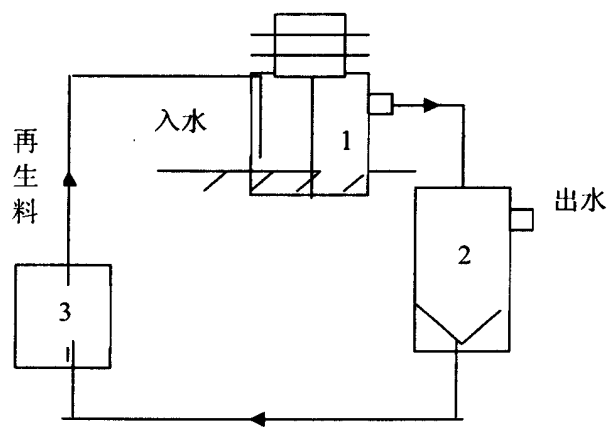


图 5