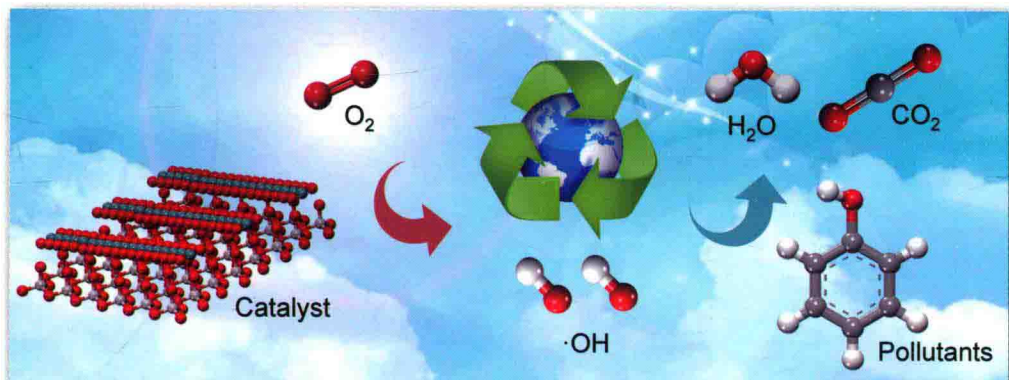


# 催化湿式氧化技术 原理及工程应用

孙承林 卫皇翌 徐爱华 等著



科学出版社

# 催化湿式氧化技术 原理及工程应用

孙承林 卫皇翌 徐爱华 等 著



科学出版社

北京

## 内 容 简 介

催化湿式氧化技术是一种处理高浓度难降解有机废水的绿色低碳技术,随着我国环保要求的日益严格,该技术的研究和开发已经成为环境工程领域研究的热点。本书根据国内外最新研究进展,并结合作者二十几年的研究成果及工业化放大经验,全面系统地介绍了催化湿式氧化技术的原理及工程应用。本书具有较强的实用性、可操作性及应用价值。

本书适用于从事废水处理的科研人员及工程技术人员阅读和参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

---

催化湿式氧化技术原理及工程应用/孙承林等著. —北京: 科学出版社, 2018.7

ISBN 978-7-03-058350-5

I. ①催… II. ①孙… III. ①催化湿式氧化—研究 IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 159002 号

---

责任编辑:周巧龙 / 责任校对:赵桂芬  
责任印制:肖 兴 / 封面设计:东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2018 年 7 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2018 年 7 月第一次印刷 印张: 25 1/2

字数: 510 000

定价: 158.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

## 作者名单

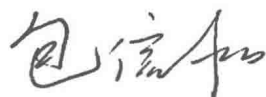
孙承林 卫皇墨 徐爱华 孙文静 李先如  
赵颖 王维 杨旭 于永辉 荣欣  
李敬美 丛培春 靳承煜 吴慧玲 陈丽丽  
尚鸿艳 马瑞 熊子昂 于杨 闫晓淼  
杨云峰 李飞 张光伟 刘晓琴 安路阳

## 序

催化湿式氧化 (CWAO) 是一种高效去除高浓度有机废水的绿色技术, 反应通常在高温 ( $120\sim 320^{\circ}\text{C}$ )、高压 ( $0.5\sim 20\text{MPa}$ ) 及催化剂作用下进行。该技术适用于处理化学需氧量 (COD) 在  $15\,000\sim 100\,000\text{mg/L}$  的有机废水, 当进水  $\text{COD}>15\,000\text{mg/L}$  时, 反应系统可实现自热, 处理过程低碳、节能。能源、化工、农药、医药、染料等生产过程产生的废水不仅有机物含量高, 盐含量也较高, 据统计我国高盐废水排放量占总废水量的 5%, 并且仍以每年 2% 的速度增长。高盐废水会造成设备腐蚀、催化剂中毒、反应系统堵塞等一系列问题。该书第一作者孙承林研究员带领团队长期致力于高盐高浓度难降解废水处理技术研发, 有针对性地解决了催化湿式氧化处理工程中的难点及技术瓶颈问题, 开发出一系列可以在工业装置应用的催化剂, 并在多套催化湿式氧化技术处理装置中投入运行。

该书综述了国内外最新研究进展, 并结合作者二十多年的研究成果及工业化放大经验, 全面系统地介绍了催化湿式氧化技术的原理及工程应用, 内容包括: CWAO 的研究进展、CWAO 技术原理介绍、CWAO 催化剂发展概况及大连化学物理研究所催化湿式氧化 (DICP-CWAO) 催化剂详细介绍、CWAO 反应设备介绍及材质选型、CWAO 工艺研究及工业化放大、检测技术及分析方法、安全与环保、投资概算及运行费用、工程案例及发展方向。

该书具有较强的实用性、可操作性及应用价值。我相信该书的出版可以为从事废水处理的科研及工程技术人员提供参考及借鉴, 对我国高浓度难降解有机废水处理技术的发展具有重要的促进作用。



中国科学技术大学 校长

中国科学院 院士

2018年5月1日

## 前 言

国民经济的高速发展，带动了石油、化工、制药、造纸、食品等行业的快速发展，同时也导致含有高浓度难生化降解有机污染物以及氨氮化合物的排放量大幅度增长，这一问题越来越引起社会各界和政府环保部门的重视。高浓度有机废水具有污染物含量高、毒性大、排放点分散、水量少、处理工艺复杂、投资和运行成本高及管理难等特点，而高浓度工业有机废水又是引发水体严重污染、生态环境恶化、威胁人体健康的典型污染物。由于常规的物理化学和生化处理方法难以或无法满足对此类废水进行净化处理的技术及经济要求，因此开发难降解高浓度有机工业废水高效处理技术已成为国内现阶段亟待解决的难题。催化湿式氧化（catalytic wet air oxidation，简称 CWAO）法是在湿式氧化（wet air oxidation，简称 WAO）法基础上，于 20 世纪 80 年代中期国际上发展起来的一种治理高浓度有机废水的先进环保技术，是在一定的温度、压力和催化剂的作用下，经空气氧化，使污水中的有机物及氨分别氧化分解成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$  等无害物质及易生化降解有机物，再与生化单元结合达到净化的目的。CWAO 法具有净化效率高、流程简单、占地面积小等特点，有广泛的工业应用前景。CWAO 法适用于治理焦化、染料、农药、印染、石化、皮革等工业中含高化学需氧量（COD）或含生化法不能降解化合物（如氨氮、多环芳烃等）的各种有机废水。在 WAO 法基础上发展起来的 CWAO 法由于采用了高效催化剂，可在较 WAO 法更加缓和的操作条件下，达到更高的处理效率，从而可极大降低投资和运行的费用，被认为是一种有广泛工业应用前景的废水处理新技术。因废水种类和处理要求不同，难以明确 CWAO 的技术经济性，但如用单位时间削减千克废水 COD 所需费用来衡量，则 CWAO 技术与生物法技术的运行成本相当，对 COD 几万毫克每升以上的高浓度有机废水，其操作成本低于生物法。由于 CWAO 技术具有的显著特点，其在国外已成功应用 30 多年，包括民用和军用共有几百个公开报道的用户。我国国内 CWAO 处于产业化推广阶段，前些年国内仅有少数几套 CWAO 设备，并且均为日本等国外公司的技术。国外公司高昂的技术使用费及催化剂价格，极大限制了该项技术在国内的推广应用。

笔者所在中国科学院大连化学物理研究所是国内最早开展 CWAO 技术研究的单位，1989 年与鞍山焦耐研究院合作开展 CWAO 处理焦化废水研究。笔者自

2000年10月担任大连化学物理研究所废水处理工程组组长以来,主持国家“十五”863重大项目“湿式氧化催化剂和反应器的研制与开发”课题以及“十一五”863重点项目“高浓度难降解有机废水处理新技术开发”中“强化催化氧化集成技术与装备”课题,取得了一系列突破性的进展。与多家企业合作,并为万华化学集团股份有限公司、通恒环保科技(上海)有限公司、中钢集团鞍山热能研究院有限公司、北京天罡助剂有限责任公司、杭州深瑞水务有限公司、利民化工股份有限公司、沈阳理工大学、中国科学院大连化学物理研究所张家港产业技术研究院及成都美富特环保产业集团有限公司等单位提供小试评价装置。目前有3套工业化装置[万华化学集团股份有限公司(48t/d)、天津北方食品有限公司(80t/d)和北京天罡助剂有限责任公司(72t/d)]投入运行,另有多套工业装置处于调试及建设中。

参与本书写作的人员为作者的同事及学生,书稿的主要内容出自于中国科学院大连化学物理研究所废水处理工程组的研究工作成果及经验总结,在此感谢他们的辛勤工作。在本书的撰写过程中得到中国科学院大连化学物理研究所、大连科铎环境科技有限公司、天津北方食品有限公司、北京天罡助剂有限责任公司等单位的支持,尤其要感谢大连科铎环境科技有限公司在出版经费上的大力资助。感谢包信和院士多年以来对笔者领导的科研团队及笔者本人的鼓励和鼎力支持!笔者是在包信和院士担任大连化学物理研究所所长期间被任命为废水处理工程组组长。

本书内容涉及面广、时间跨度大,虽然在编写时力求注意科学性、前沿性和创新性,但由于水平有限,疏漏之处在所难免,恳请专家和同行批评指正。

孙承林 研究员

2018年3月28日

# 目 录

序	
前言	
第 1 章 技术简介	1
1.1 引言	1
1.2 技术背景	2
1.3 技术特点	3
1.4 反应设备	4
1.4.1 间歇式反应器	5
1.4.2 连续式反应器	6
1.4.3 反应器材质	7
1.5 工艺和应用	7
1.5.1 典型 WAO 工艺	7
1.5.2 典型 CWAO 工艺	11
1.5.3 处理典型废水	15
1.6 CWAO 强化技术	18
1.6.1 SCWO 技术	19
1.6.2 微波辅助 CWAO 技术	20
1.6.3 电场协同 CWAO 技术	22
参考文献	23
第 2 章 技术原理	26
2.1 引言	26
2.2 WAO 反应机理	26
2.3 CWAO 反应机理	27
2.4 污染物降解历程	29
2.5 动力学影响因素	32
2.5.1 温度	32
2.5.2 有机物性质	32
2.5.3 废水 pH	33



2.5.4	催化剂	33
2.5.5	压力	34
2.5.6	反应时间	34
2.6	反应动力学模型	35
	参考文献	36
<b>第3章</b>	<b>非贵金属催化剂</b>	<b>39</b>
3.1	引言	39
3.2	均相非贵金属催化剂	40
3.2.1	均相过渡金属催化剂	40
3.2.2	基于亚硝酸盐的均相 CWAO 反应	41
3.2.3	均相共氧化技术	42
3.3	多相非贵金属催化剂	43
3.3.1	铜基催化剂	43
3.3.2	铈基催化剂	46
3.3.3	铁基催化剂	48
3.3.4	钼基催化剂	50
3.3.5	镍基催化剂	52
3.3.6	钴基催化剂	52
3.4	非贵金属催化剂的失活	53
3.4.1	CWAO 催化剂失活现象	53
3.4.2	CWAO 催化剂失活机理	54
3.4.3	活性组分流失的影响因素	55
	参考文献	59
<b>第4章</b>	<b>贵金属催化剂</b>	<b>64</b>
4.1	引言	64
4.2	负载 Ru 催化剂	66
4.2.1	以碳材料为载体	66
4.2.2	以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体	67
4.2.3	以 $\text{CeO}_2$ 为载体	68
4.2.4	以 $\text{TiO}_2$ 为载体	70
4.2.5	以 $\text{ZrO}_2$ 为载体	72
4.3	负载 Pt 催化剂	73
4.4	负载 Pd 催化剂	75
4.5	负载 Au 催化剂	76

4.6 负载 Ir 催化剂	77
4.7 负载 Rh 催化剂	77
4.8 负载 Ag 催化剂	78
4.9 负载双金属组分催化剂	78
4.10 DICP-CWAO 催化剂	79
4.10.1 大表面 $ZrO_2$ 负载 Ru 催化剂	80
4.10.2 壳层分布型 Ru/TiO <sub>2</sub> 催化剂	85
4.10.3 贵金属-稀土金属双组分催化剂	86
参考文献	87
<b>第 5 章 非金属催化剂</b>	<b>91</b>
5.1 活性炭	91
5.2 碳纳米管	94
5.3 碳凝胶	97
5.4 氧化石墨烯	98
5.5 C <sub>60</sub>	99
5.6 其他碳材料	100
参考文献	100
<b>第 6 章 DICP-CWAO 催化剂</b>	<b>103</b>
6.1 催化剂制备	103
6.1.1 技术背景	103
6.1.2 制备方法	114
6.1.3 技术优点	116
6.2 基本性能	116
6.3 性能测定	119
6.3.1 强度测试	119
6.3.2 抗腐蚀测试	132
6.4 使用注意事项	135
6.5 催化剂回收	135
6.5.1 技术背景	135
6.5.2 钉回收工艺	136
6.6 专利保护	138
参考文献	138
<b>第 7 章 CWAO 材质筛选</b>	<b>144</b>
7.1 腐蚀方案	144

7.1.1 静态腐蚀	144
7.1.2 动态腐蚀	145
7.2 腐蚀实验	145
7.2.1 材料及设备	145
7.2.2 分析方法	146
7.3 研究结果	147
7.3.1 一次静态腐蚀	147
7.3.2 二次静态腐蚀	154
7.3.3 动态腐蚀	164
7.4 结论	168
7.4.1 一次静态腐蚀	168
7.4.2 二次静态腐蚀	169
7.4.3 动态腐蚀	170
参考文献	171
<b>第8章 CWAO 工艺研究</b>	<b>172</b>
8.1 小试研究	172
8.1.1 间歇反应装置	172
8.1.2 连续反应装置	176
8.1.3 反应流程判据	181
8.2 DICP-CWAO 工艺条件	182
8.2.1 进水水质要求	182
8.2.2 反应器进出口温度	182
8.2.3 反应温度	186
8.2.4 反应压力	189
8.2.5 液时空速	190
8.2.6 空气需求量	191
8.2.7 催化剂填充量	191
8.2.8 出水水质	192
8.3 DICP-CWAO 工艺流程	193
8.3.1 操作单元简介	193
8.3.2 工艺流程描述	195
8.4 DICP-CWAO 设计特点	196
8.4.1 反应器设计	196
8.4.2 安全措施	196

8.4.3 尾气吸收装置	196
8.5 DICP-CWAO 工艺特点	196
8.6 装置设计规范	197
8.6.1 设计依据的主要标准、规范、规定	197
8.6.2 施工、安装及验收依据的主要标准、规范	197
8.7 配管原则	198
8.7.1 管道布置	198
8.7.2 阀门布置	198
8.8 平面布置原则	200
8.9 Aspen Plus 模拟	200
8.9.1 模型建立	201
8.9.2 模型验证	203
8.9.3 参数估值	205
8.9.4 结论	206
参考文献	207
<b>第9章 CWAO 技术工程化</b>	<b>208</b>
9.1 DICP-CWAO 工艺主要设备	208
9.1.1 计量泵	208
9.1.2 空压机	209
9.1.3 反应器	211
9.1.4 废水换热器	212
9.1.5 导热油系统	217
9.1.6 自动控制系统	223
9.2 工艺卡片	229
9.3 设备卡片	230
9.4 催化剂工业化生产	231
9.5 催化剂到货现场保管方式	232
9.6 催化剂装填方案	233
9.7 DCS 控制方案	234
9.7.1 控制对象	234
9.7.2 控制方案描述	234
9.8 开车操作	236
9.8.1 试运开车前的准备工作	236
9.8.2 开车前的设备检查	238

9.9 试压方案	240
9.9.1 水压试验	240
9.9.2 气密试验	242
9.9.3 气水混合冷试	243
9.9.4 气水混合热试	244
9.10 开车方案	245
9.11 停车操作	248
9.11.1 停车注意事项	248
9.11.2 停车步骤	248
9.12 操作与管理	249
9.12.1 计量泵操作管理	249
9.12.2 导热油系统操作管理	258
9.12.3 空压机操作管理	260
9.12.4 反应器操作管理	269
9.13 事故处理	270
9.13.1 事故处理的基本原则	270
9.13.2 设备、管线泄漏	270
9.13.3 高温导热油泄漏	271
9.14 采样及分析	271
9.15 投资概算及运行费用	271
9.15.1 投资概算	271
9.15.2 运行费用	276
参考文献	276
<b>第 10 章 分析方法</b>	<b>277</b>
10.1 催化剂分析项目及方法	277
10.1.1 催化剂密度	277
10.1.2 比表面积及孔径分布	277
10.1.3 机械强度	278
10.1.4 X 射线荧光光谱	278
10.1.5 X 射线衍射	279
10.1.6 热分析	281
10.1.7 程序升温还原	282
10.1.8 CO 化学吸附	283
10.1.9 X 射线光电子能谱仪	283

10.1.10	电子显微镜	284
10.1.11	傅里叶变换红外光谱仪	285
10.1.12	Zeta 电位	285
10.2	废水分析指标及方法	285
10.2.1	化学需氧量	285
10.2.2	总有机碳	288
10.2.3	总氮	291
10.2.4	氨氮	292
10.2.5	总磷	293
10.2.6	盐度	293
10.2.7	生化需氧量	294
10.2.8	pH 的测定	295
10.2.9	阴离子	296
10.2.10	金属元素	297
10.2.11	有机污染物	299
10.2.12	甲醇	305
10.3	质量控制	305
10.4	CWAO 出水分析	306
	参考文献	306
<b>第 11 章</b>	<b>安全与环保</b>	<b>308</b>
11.1	安全风险分析	308
11.1.1	概述	308
11.1.2	评估方法	308
11.1.3	CWAO 系统	309
11.2	安全与卫生	314
11.2.1	设计原则	314
11.2.2	主要措施	314
11.3	环境保护	315
11.3.1	法规及标准	315
11.3.2	三废排放	316
	参考文献	317
<b>第 12 章</b>	<b>工程案例</b>	<b>318</b>
12.1	深圳 CWAO	319
12.1.1	简介	319

12.1.2	设计规模及装置能力	320
12.1.3	设计指导思想	321
12.1.4	设计范围与设计分工	321
12.1.5	主要设备选型说明	321
12.1.6	设备布置原则	324
12.1.7	自动控制	324
12.1.8	系统供电功率	324
12.1.9	土建	324
12.1.10	供排水	324
12.1.11	劳动安全卫生	325
12.1.12	装置投资	325
12.2	烟台 CWAO	326
12.2.1	简介	326
12.2.2	项目背景	327
12.2.3	工程建设	328
12.2.4	CWAO 装置试车	334
12.2.5	技改后开车	335
12.2.6	项目验收	339
12.2.7	查新报告	339
12.2.8	科技成果鉴定	350
12.2.9	小结	351
12.3	天津 CWAO	351
12.3.1	简介	351
12.3.2	项目背景	352
12.3.3	项目建设的意义和必要性	354
12.3.4	小试研究	354
12.3.5	设计依据	359
12.3.6	设计指导思想	359
12.3.7	设计内容	360
12.3.8	处理规模确定的依据	360
12.3.9	处理规模	361
12.3.10	主要工艺参数	361
12.4	北京 CWAO	361
12.4.1	简介	361

---

12.4.2	项目背景	362
12.4.3	工艺流程	364
12.4.4	主要工艺参数	364
12.5	宁波 CWAO	366
12.5.1	项目背景	366
12.5.2	研发历程	367
12.5.3	工业装置运行	368
	参考文献	369
第 13 章	发展方向	370
13.1	QSPR 模型	370
13.1.1	研究意义	370
13.1.2	研究内容	374
13.1.3	研究方案	376
13.2	抗盐催化剂	377
13.2.1	研究意义	377
13.2.2	研究内容	382
13.2.3	研究方法	383
13.3	反应工艺	385
	参考文献	387



# 第1章 技术简介

## 1.1 引言

近 40 年工业的迅速发展,促进了我国国民经济的快速增长,但与此同时产生的环境污染已成为制约我国经济发展的一个重要因素,每年因环境污染造成的经济损失已达数千亿元,而高浓度、有毒、有害、生物难降解工业有机废水依然是造成环境污染的主要来源之一,特别是石油化工、染料、制药、农药等工业的发展,使高浓度难降解工业废水排放量逐年上升。此类废水污染物含量高、毒性大、排放点分散,可引发水体严重污染并威胁人体健康,而且处理工艺复杂、投资和运行成本高及管理难,越来越引起社会各界和政府环保部门的重视。

废水处理单元方法按作用原理可分为物理法、化学法和生物法。目前,部分成分简单、生物降解性好、浓度较低的废水都可利用传统组合工艺进行处理,而浓度高、难生物降解的废水却很难得到彻底处理,且经济上可行性差。采用燃烧等方法降解高浓度有机废水,不仅耗能大,运转费用高,且易造成二次污染,而利用其他常规的物理化学方法进行处理也因运行成本过高而难以推广。因此,高浓度难降解工业废水高效处理已成为国内外现阶段亟待解决的难题。

近几十年来研究人员对新型物化、生化等手段处理废水进行了广泛的研究和开发。在物化处理工艺方面,电解、高级氧化和高级还原等技术可以较大幅度地降解工业废水中的有机污染物,作为预处理手段也可以提高废水的可生化性<sup>[1]</sup>。其中高级氧化技术运用催化剂、热能、电能以及光辐照等手段,在反应中产生活性极强的羟基自由基等活性物种,通过自由基与有机化合物之间的加合、取代、电子转移、断键等反应,使水体中的大分子难降解有机物氧化降解为小分子物质,甚至直接矿化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[2]</sup>。根据氧化剂和催化条件的不同,高级氧化技术分为 Fenton 法、臭氧氧化法、光化学氧化法、超声氧化法、超临界水氧化法、湿式氧化法和催化湿式氧化法等,其中湿式氧化和催化湿式氧化技术由于氧化能力强,氧化分解有机物比较彻底,是一种处理高浓度难降解有机废水行之有效的方法,在高浓度废水处理领域有着广泛的应用。