



环境工程新技术丛书

HUANJING GONGCHENG XINJISHU CONGSHU

废水处理 水热氧化技术

唐受印 戴友芝 编著



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

环境工程新技术丛书

废水处理水热氧化技术

唐受印 戴友芝 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

废水处理水热氧化技术/唐受印, 戴友芝编著. —北京:
化学工业出版社, 2002.8
(环境工程新技术丛书)
ISBN 7-5025-3977-8

I. 废… II. ①唐…②戴… III. 废水处理-氧化-
技术 IV. X703.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 052898 号

环境工程新技术丛书

废水处理水热氧化技术

唐受印 戴友芝 编著

责任编辑: 陈 丽 管德存

责任校对: 李 林

封面设计: 于 兵

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 24 插页 1 字数 659 千字

2002 年 10 月第 1 版 2002 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3977-8/X·214

定 价: 50.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内 容 提 要

这是废水处理水热氧化技术的第一本著作。全书共分 8 章，第 1 章绪论，第 2 章水热氧化系统热力学分析，第 3 章化合物的水热氧化，第 4 章工业废水（液）的水热氧化，第 5 章催化剂与催化水热氧化，第 6 章水热氧化动力学，第 7 章水热氧化实验技术，第 8 章水热氧化系统工艺设计。

本书内容系统实用，可供环境工程、化学工程专业的研究、设计人员参考。

序

随着我国社会经济的高速发展，城乡面貌发生了深刻的变化。人们对改善环境污染状况、提高生活质量、建设生态城市的要求与呼声与日俱增。我国的环境污染经过长期治理，虽然部分地区已经有所改善，但总体上还是比较严重的。在有些地区要寻找一个合格的饮用水源也不容易。工业“三废”的治理依然存在很多技术、工艺及经济可行性方面的难点。针对这种状况，近几年来，国家和地方政府加大了环境项目的投资力度，同时允许社会力量参与投资和建设，用市场经济的方式运作，形成了多元投资的格局。投资的多元化，排污收费的市场化，大大推动了环境项目的建设。缺少投资、缺少运行费用的状况得到了很大的改善。

环境问题很复杂，涉及众多学科，需要很多技术。它的科学研究和开发已远远超出了传统的学科范畴和科研单位范围。多学科交叉，多单位合作已经成为环境工程学科发展的重要方向。社会对环境的需求为环保事业的发展提供了动力，使环境工程成为目前发展最快的学科之一，近几年来取得了不少新的成果。化学工业出版社为了大力宣传环保知识，推动环保的科技进步，及时组织了一套环境工程新技术丛书。这套书能在一定程度上反映国内外环境技术的进展状况，供有关人员参考。应该说化工出版社是一个很有活力的出版社，及时出版了不少有参考价值的新书，深受读者的欢迎，是一座沟通作者与读者的很好的桥梁。在科学技术日新月异，人类进入数字化、信息化的时代，我们希望这座桥梁更为宽广通畅，共同为推动我国环保技术的发展做出贡献。

顾国维

2002年3月

前 言

水热氧化技术(Hydrothermal Oxidation—HTO)是一类高效的废水处理化学氧化技术(ATO),可以在低于或高于水的临界点的条件下操作,前者称为湿式空气氧化(WAO),后者称为超临界水氧化(SCWO)。HTO 特别适合于处理高浓度难降解有机废水。

作者曾以“湿式氧化高浓度有害有机废水”为题完成了浙江大学博士学位论文,后来又主持完成了一个省级科研项目“高浓度有机废水湿式氧化技术研究”。从那以后,一直比较关注该领域的研究与应用进展,发现近年来相关文献比较多,尤其是国内的研究很活跃,但尚未见有专著出版。故在化学工业出版社的支持下,并得到许多同仁的鼓励,我们撰写了这本《废水处理水热氧化技术》。

全书共分8章。第1章介绍了水热氧化法的技术特点、发展沿革、影响因素及经济性。第2章介绍了水热氧化系统的相平衡、反应热、能量回收以及超临界水特性。第3章介绍了12类化合物的水热氧化研究结果,包括酚类、羧酸、含氮有机物、醇类、氯代烃、高分子聚合物、碳水化合物、表面活性剂等处理。第4章介绍了13种工业废水和污泥的水热氧化,包括农药废水、造纸黑液、染料废水、城市污水、含硫废水、焦化废水和污泥等的处理以及活性炭的再生。第5章介绍了催化水热氧化,包括催化剂和催化水热氧化工艺。第6章介绍了水热氧化动力学,包括反应机理和动力学模型。第7章简介了水热氧化实验技术,包括间歇式和连续式实验系统以及几种分析方法。最后一章介绍了水热氧化系统工艺设计,包括各种流程、主要设备及材料选择。

在写作过程中,得到了杨润昌、易辰俞、曹建平、陈颖、石璐、张选军、黄明、葛飞、钟志贤、贺利民、刘林、肖利平、秦祖泽、丁维明等人的支持和帮助。

作为该领域的第一本著作，相信本书对从事水热氧化技术研究、设计和生产管理等方面的科技人员以及环境工程、化学工程等专业的读者会有助益。

由于我们学术水平和实践经验有限，时间仓促，书中错误和疏漏之处，敬请专家和读者批评指正。

唐受印

2002.5

目 录

1 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 水热氧化法的分类	4
1.3 水热氧化法的特点	5
1.4 水热氧化法的经济性比较	7
1.5 水热氧化技术的发展	13
1.6 水热氧化法影响因素的分析	19
1.7 湿式热裂解	29
1.8 水热氧化技术展望	29
参考文献	32
2 水热氧化系统热力学分析	37
2.1 溶解度、扩散系数与温度的关系	37
2.2 废水有机物浓度与反应热的关系	39
2.3 废水的反应热与消耗空气量的关系	40
2.4 加压系统气液相平衡	45
2.5 湿式氧化过程的能量回收	58
2.6 超临界水的特性与相图	70
参考文献	75
3 化合物的水热氧化	77
3.1 苯酚及其取代酚水溶液水热氧化	77
3.2 羧酸水热氧化	117
3.3 含氮有机物的水热氧化	137
3.4 醇类的水热氧化	173
3.5 氯甲烷和多氯联苯水热氧化	197
3.6 高分子材料水热氧化	209
3.7 葡萄糖和果糖的水热氧化	222
3.8 表面活性剂水热氧化	227

3.9	甲基叔丁基醚水热氧化	229
3.10	硫化物的水热氧化	233
3.11	超临界水氧化氧乐果	237
3.12	其他化合物的水热氧化	238
	参考文献	241
4	工业废水的水热氧化	251
4.1	高浓度农药生产废水水热氧化	251
4.2	制浆造纸废水湿式氧化	293
4.3	高浓度染料废水湿式氧化	307
4.4	污泥水热氧化	333
4.5	污泥热化学处理技术	357
4.6	城市污水湿式氧化	387
4.7	含硫废水湿式氧化	393
4.8	焦炭炉气体脱硫废液湿式氧化	401
4.9	废碱性洗涤液湿式氧化	412
4.10	含氰化物、氰酸盐和腈废水水热氧化	416
4.11	酒精蒸馏废水水热氧化	420
4.12	废活性炭和废活性土的水热氧化再生	428
4.13	其他工业废水湿式氧化	444
	参考文献	467
5	催化剂与催化水热氧化	477
5.1	概述	477
5.2	催化剂	479
5.3	均相催化湿式氧化	508
5.4	非均相催化湿式氧化	532
	参考文献	599
6	水热氧化反应动力学	604
6.1	水热氧化反应机理	604
6.2	动力学模型	620
6.3	计算机自动建模	660
	参考文献	676
7	水热氧化实验技术	684
7.1	水热氧化间歇实验方法	684

7.2 水热氧化连续实验方法	694
7.3 几种分析方法	701
参考文献	720
8 水热氧化系统工艺设计	724
8.1 水热氧化工艺系统	724
8.2 水热氧化的主要设备装置	740
8.3 水热氧化过程设备材料选择	745
参考文献	757

1 绪 论

1.1 概 述

水是人类生活和生产不可缺少的物质资源。水在使用过程中由于受各种物质污染而丧失了使用价值被废弃外排，并以多种形式使受纳水体受到影响，这种水就称为废水。根据来源不同，废水可分为生活污水和工业废水两大类。工业废水是在工业生产过程中的废水，又可分为加工废水和冷却废水。加工废水的水质、水量随工艺本身而不同，即使从单一制造装置排出的废水，其特性也随时变化。废水成分可能主要是有机物（如食品工业废水、化学工业废水）或主要是无机物（如冶金工业废水、电镀工业废水等），但以含有机物废水居多，且难以处理。

各种工业废水需要处理以达到国家或当地的排放标准。对不同的废水，所需的处理与处置方法不同。对某种废水处理方法的选择取决于多种因素，如废水组分（有机或无机）、浓度、流量或体积、对微生物的毒性等。

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。物理法是利用物理作用使废水中的悬浮状态污染物与水分离而除去。属于物理处理的方法有沉淀、气浮、过滤（包括筛滤）、离心分离等。化学法是利用化学反应来分离或转化废水中的污染物。属于化学和物理化学处理的方法有中和、混凝、化学沉淀、化学氧化还原、吸附、离子交换、膜分离等。生物法是利用微生物降解废水中溶解性有机污染物。按照微生物不同的呼吸特性，相应地将生物法分为好氧生物处理法和厌氧生物处理法。属于好氧生物法的有活性污泥法、生物膜法、生物接触氧化法等。属于厌氧生物法的有厌氧消化池、上流式厌氧污泥床、厌氧生物膜法等。这些处理

方法的原理及应用在很多废水处理的文献中都可以找到。由于废水中一般都含有多种污染物，只用一种处理方法往往达不到处理要求，故常用上述单元方法组合成不同的处理工艺流程以得到更好的处理效果。

化学氧化法是用氧化剂如 O_3 、 ClO_2 、 Cl_2 、 H_2O_2 或 O_2 将废水中的有机物和还原性污染物氧化分解，有时也辅以催化剂和紫外线等。在常温常压条件下的化学氧化工艺中，氧化速率较小，需要氧化剂过量很大，反应达到的平衡点可能不满足废水排放的浓度要求。

生物处理法虽然适用于大多数有机废水，但是生物处理产生的污泥需要用填埋或焚烧方法处置。焚烧前污泥需要进行浓缩和脱水，焚烧时能量消耗很大。然而有些有机物对生物是有毒有害的，因为其毒性或高负荷，此类废水不适合于用生物处理，需要用其他方法处理或预处理。另外，生物处理占地面积大，这是很昂贵的。因此，对有机废水选择处理工艺时应综合考虑。

高浓度有机废水根据它的性质和来源可分为以下三类：(1) 易于生物降解的高浓度有机废水，这类废水一般来自以农牧产品为原料的工业生产过程，如食品工业废水；(2) 废水中有机物大多是可以生物降解的，但含有有害物质，这类废水主要来自制药工业和化学工业；(3) 难于生物降解的和有害的高浓度有机废水。这类废水主要来自有机合成化学工业如农药厂等。针对这三大类性质不同的高浓度有机废水，必须采取不同的技术路线进行处理。在第(1)类高浓度有机废水中的主要有机组分是糖类、蛋白质和脂肪，一般以糖类为主。这类高浓度废水实际上是一种宝贵的资源，可以采用现代的生物技术来生产单细胞蛋白或用厌氧法回收能源，也可采用蒸发浓缩的办法回收固体物，这种有机固体可作为优质饲料。对第(2)类高浓度有机废水，通过适当的预处理控制和去除废水中有害物质后仍然可以用生物法进行处理，微生物通过一定程度的驯化培养仍可降解有机物。如果有害物质浓度较高又难以去除，不能采用生物法时，可采用化学氧化方法进行治理。如采用湿式氧化或焚烧

等方法进行处理，可以回收一部分能源并达到无害化目的。对第(3)类高浓度有机废水，由于废水中的有机物主要是生物难以降解且有害的有机物，如有机氰化物、脂肪族和氯代脂肪族化合物、芳烃、芳香族和含非卤代功能基的卤代芳香族化合物等，而且含量又很高。对这类高浓度有机废水通过焚烧法或水热氧化等化学氧化法进行处理，可以大幅度地降低有害化合物的浓度，并可提高残余有机物的可生化性。如有必要，还可进行补充生物处理。

水热氧化(Hydrothermal Oxidation—HTO)是一种非常有效的化学氧化技术，特别适用于有毒害的和高浓度的有机废水的处理。它主要包括湿式空气氧化法(Wet Air Oxidation—WAO)和超临界水氧化法(Supercritical Water Oxidation—SCWO)两类技术。

水热氧化法是在高温高压下，以空气或其他氧化剂，将废水(液)中溶解的和悬浮的有机物或还原性无机物在水相氧化分解，大幅度去除 COD、BOD₅、SS 等方法。反应在热水相中进行是这类方法的特征。当反应温度和压力在水的临界点以下时，习惯称为湿式氧化法(Wet Oxidation—WO)，其典型的运行条件为温度 150~350℃，压力 2~20MPa，反应时间 15~120min。多用空气作氧化剂，即湿式空气氧化法(Wet Air Oxidation—WAO)。当反应温度和压力超过水的临界点时，习惯称为超临界水氧化法，其典型的运行条件为温度 400~600℃，压力 25~40MPa，反应时间为数秒至几分钟。超临界水氧化法一般多用空气作氧化剂，当然，也可用其他氧化剂。当在反应系统中加入催化剂时，相应地称为催化湿式氧化法(CWAO)和催化超临界水氧化法。

提高压力的目的是维持液相中的水分，以减少水分蒸发所需要的热量，并防止蒸干。在提高温度和压力时，氧气在水溶液中的溶解度增大，提供了强大的氧化反应推动力。实践证明，HTO 可将有机物氧化成 CO₂ 和其他无害的终端产物。碳被氧化成 CO₂，杂原子转化为无机化合物，其中氮氧化成 NH₃、N₂、N₂O 或 NO₃⁻，磷转化为磷酸盐，硫转化成硫酸盐。温度越高，达到的氧化程度越高。由于反应温度比焚烧温度低，因此不会形成 NO_x 和 SO₂。

WAO 出水中主要含低分子量氧化产物，以羧酸占优势。氧化程度取决于温度、氧分压、停留时间和在研究条件下污染物的可氧化性。氧化条件决定处理目标。在水热氧化中水也起一种调节剂和传热介质的作用，调节反应历程，并通过蒸发排除多余的热量。

超临界水是一种处于超临界温度、压力下的流体。水的临界压力是 22.7MPa，临界温度是 374.1℃。在超临界状态下，水的密度、介电常数、氢键等物性与常态水显著不同，而与有一定极性的有机液体相似。它可与苯、庚烷等有机物任意混溶，也可与空气、氧气等气体按任意比例混合于同一相中，而且具有低粘度、高扩散性、几乎无界面扩散阻力等特性。由于氢键减弱或消失、无机物在超临界水中溶解度和电离度都很小，而且随温度升高而显著减小。因此在废水超临界湿式氧化过程中，无机盐将沉淀析出，回收容易。

HTO 法对废水中的有机物或还原性无机物的处理效果，采用氧化率 E (即去除率) 来表示：

$$E = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%$$

式中 C_0 为 HTO 法处理前废水或污泥中污染物的浓度； C 为 HTO 法处理后废水或污泥中污染物的浓度。

1.2 水热氧化法的分类

按热源划分，即根据是否需要添加辅助燃料，水热氧化法可分为自燃型和外部供给热源型两类。自燃型又分为回收型和非回收型。

自燃型就是靠废液氧化的发热量来维持氧化反应所需要的温度。当进水 COD 浓度在 25~40g/L 以上，其氧化率为 40%~60% 时，可实现自燃氧化；如果 COD 浓度不够高，需加辅助燃料提高温度，才能完成氧化，叫外部供给热源型。外部供给热源型一般仅适用于小型装置或有可利用热源的场合。

自燃型水热氧化法在氧化过程中，由于废液浓度高，反应放出的热量多，反应剩余热量作为能源回收的水热氧化法，称为回收

型。如果不回收剩余热量，则叫非回收型。

按运行方式水热氧化法可分为两类，即连续式与间歇式。自燃型与外部供热型均为连续式。间歇式包括单个与多个间歇式。

按处理程度分类，即根据达到的氧化率或去除率，水热氧化法可分为低去除率（预处理）法和高去除率（彻底氧化）法。

水热氧化法的操作温度与操作压力是偶合因素，操作温度越高所需的操作压力也越高。按操作压力可分为 4 类。

(1) 超临界法，压力 25~40MPa，对一般有机物去除率可达 99% 以上。

(2) 高压法，压力在 8~12MPa 左右，氧化率达 70% 以上。氧化后需抛弃的残渣量及氧化液中的有机物均较少，氧化发热量大，可进行动力回收。

(3) 中压法，压力控制在 4~7MPa 左右，氧化率达到 30%~60%，不需辅助燃料。设备费用及动力消耗较高压法低，缺点是氧化分离液的有机物浓度较高。

(4) 低压法，压力控制在 4MPa 以下，氧化率在 30% 以下，设备费用及动力消耗小，缺点是氧化分离液有机物和氧化后残渣量较多，需辅助燃料和附属焚烧设备。

此外还可按处理对象划分，分为废液处理、污泥处理、活性炭再生等。

1.3 水热氧化法的特点

与上述常规处理方法相比，HTO 具有以下特点。

(1) 适用范围广。HTO 几乎能有效地处理各类高浓度有机废水，特别适合于毒性大、难以用常规方法处理的农药废水、染料废水、制药废水、煤气洗涤废水、造纸废水、合成纤维废水及其他危险性废物的处理。该法也可用于吸附剂的再生、电镀金属的回收、放射性废物处理等。

HTO 对进水有机物浓度的适用范围也相当宽，几乎没有限制。但从技术经济上考虑，COD 范围在几千到十几万(mg/L)为宜。此

种浓度的废水，用生化法处理浓度过高或毒性太大，用焚烧法处理浓度偏低。

(2) 处理效率高。选择适当的温度、压力和催化剂，HTO 可降解 99% 以上的有机物，残留物数量和体积均很小。有机物在 HTO 过程中经历一系列中间阶段。其分解与解毒速度均比 COD 去除速度更快。一般 WAO 的 COD 去除率不超过 95%，经 WAO 处理的出水不能直排，但后续可处理性（尤其是可生化法）明显提高。大多数的湿式氧化系统和生化处理系统联合运行。此时，可根据后续处理需要控制不同的湿式氧化程度。

(3) 二次污染低。HTO 排出的废气主要是反应后的 N_2 、 $H_2O(g)$ 、 CO_2 、 O_2 （过量时）及少量挥发性有机物和 CO，不会产生 NO_x 和 SO_2 。通常不需要复杂的尾气净化系统。因而在现有的有机废水处理工艺中 HTO 对大气造成的污染最低。

液相中的氧化产物主要是水、灰分和低分子量有机物（如乙酸），残留有机物的数量和毒性通常比原始有机物小得多。对某些废水处理，可能还含有焦炭和无机盐；在中等氧化率下，某些处理水可能带有颜色。对氧化液中的固体物可用沉淀或过滤除去，低分子有机物可进一步降解，使出水达到排放标准。

(4) 氧化速度快，装置小。HTO 反应速度视有机物的种类、浓度及操作条件而定。大多数 WAO 反应在 30~60min 内完成，SCWO 反应在数秒至几分钟完成。与生化法相比，废水停留时间短得多。一般 HTO 系统不需要预处理和后处理，流程短，占地少，装置紧凑，易于调节、管理和实现自动化。

(5) 可回收能量与有用物质。HTO 系统反应热可用来加热进料，使系统维持热量自给，进水浓度越高，可达到的反应温度越高。反应的高温高压尾气可用来发电和产生低能蒸汽，机械能用于驱动空气压缩机和高压泵。通过湿式热裂解，可将有机废料转化为重油。湿式氧化和超临界水氧化都可以回收无机盐等有机物质。

(6) HTO 工艺在较高温度和压力下操作，需要耐高温、高压和耐腐蚀的设备，因此，一次性投资较大，对操作管理技术也要求

较高。但运行费用可较低。

表 1-1 列出了超临界水氧化法和湿式空气氧气以及焚烧法间的比较。

表 1-1 SCWO、WAO 与焚烧法的比较

参数与指标	SCWO	WAO	焚 烧 法
温度/℃	400~600	150~350	2000~3000
压力/MPa	30~40	2~20	常压
催化剂	不需	需	不需
停留时间/min	≤1	15~120	≥10
去除率/%	≥99.99	75~90	99.99
自热	是	是	不是
适用性	普适	受限制	普适
排出物	无毒、无色	有毒、有色	含 NO _x 等
后续处理	不需要	需要	需要

1.4 水热氧化法经济性比较

水热氧化工艺的处理费用与处理量、处理程度、操作条件等有关。去除高浓度有机物废水的 COD 通常用生化处理法和焚烧法。下面将水热氧化法与之作经济性比较。

1.4.1 WAO 与生化法比较

设废水量 45.4m³/h, 进水 COD120g/L, BOD50g/L。湿式氧化去除 COD95%。由于废水 BOD₅/COD = 0.42, 可生化性较好, 故假设废水稀释 10 倍后, 生化处理可去除 90% 的 BOD。按 Pradt^[2]的计算, 两方法的比较结果如表 1-2 所示。

由表 1-2 可见, WAO 法投资虽然比活性污泥法高约 1/3, 但运转费因回收能量而明显较小, 只占活性污泥法的 15%。每吨原废水的处理总成本比活性污泥法少 0.76 美元。

原田吉明^[3]对焦化废水处理作过催化 WAO 与传统工艺的经济性比较。该焦化废水流量 1000m³/d, COD600mg/L, 要求去除率 97%; NH₃-N 5000mg/L, 要求去除率 99.6%。若采用传统工艺,