

研究报告

# 处理我国高浓度工业废水的工艺技术研究

孙珮石<sup>1</sup>, 钱彪<sup>2</sup>, 洪品杰<sup>3</sup>, 原田吉明<sup>4</sup>, 杨英<sup>2</sup>, 郝玉昆<sup>2</sup>

(1. 昆明理工大学, 昆明 650093; 2. 昆明环境工程技术研究中心, 昆明 650032;  
3. 云南大学, 昆明 650091; 4. 日本大阪煤气公司, 大阪 554)

**[摘要]** 利用引进的CWO处理技术及其200 L/d小型工业试验装置, 对我国焦化、造纸、生物制药等十多种行业的高浓度工业有机废水进行处理试验研究, 结果表明CWO技术及装置对处理我国高浓度工业有机废水具有良好的适用性。在昆明自主设计、制造、集成建设和运行了一套20 m<sup>3</sup>/d工业应用装置, 完成了对该技术的国产化研究与示范工程。该工业化应用装置对造纸黑液、焦化废水等两种高浓度生化难降解工业有机废水具有良好的净化处理性能, 废水中的COD<sub>Cr</sub>, NH<sub>3</sub>-N等的去除率均达99%以上, 可以使废水经处理后连续稳定地达标排放, 并具有较好的经济性。

**[关键词]** 湿式催化氧化技术(CWO); 高浓度工业废水; 工艺流程

**[中图分类号]** X505 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2003)06-0068-06

## 1 前言

随着我国经济的高速发展, 含有高浓度生化难降解有机污染物以及氨氮化合物、悬浮物的各种工业废水正在日益增多。由这类高浓度工业有机废水引发的一系列水体污染、生态环境恶化、威胁人体健康以及阻碍相关工业发展等问题, 越来越受到社会各界和各级政府环保部门的广泛关注。由于采用常规的生物或物理化学净化方法处理已难以或无法满足净化处理的技术和经济要求, 使得这类高浓度工业废水的净化处理变成了现阶段国内外环境保护技术领域中亟待解决的一个难题<sup>[1~4]</sup>。

对于高浓度工业废水的净化处理, 目前国内外研究较多的主要有湿空气氧化法技术(WAO)、湿式催化氧化法技术(CWO)、超临界水氧化技术(SCWO)等。WAO和SCWO技术的处理过程实质就是在高温高压条件下(一般250~400℃, 18~25 MPa)将废水中的污染物氧化分解为H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>等无机小分子物质, 而CWO技术则是

采用专用催化剂来降低上述处理条件(一般170~300℃, 1.0~10 MPa), 其结果是在保证处理效果的前提下, 降低了处理设备在耐腐蚀、耐温、耐压方面的性能要求, 从而大幅度降低了设备制造投资和运行成本。由于CWO技术具有突出的优势, 因此其研究和应用的发展也较快, 目前在日本、德国、美国等发达国家已有工业装置在运行<sup>[4~7]</sup>。

本研究自1997年起, 引进了日本大阪煤气公司先进的CWO高浓度生化难降解工业有机废水处理技术及200 L/d CWO小型工业试验装置, 通过消化、吸收在昆明完成了对该技术的国产化研究, 并自主设计、制造、集成建设和运行了一套20 m<sup>3</sup>/d CWO技术工业应用装置, 取得了预期成果, 居国内领先水平。于1999年被列为国家高技术产业化推进项目。本研究的目的是引进国外先进的高浓度有机废水处理CWO技术, 通过消化吸收与共同开发, 实现新的知识产权, 并最终在中国实现产业化应用, 为解决我国高浓度生化难降解有机废水处理的难题提供一项高水准的实用工业新技术。

**[收稿日期]** 2002-11-18; **修回日期** 2003-01-22

**[基金项目]** 国家高技术产业化推进项目(99-257); 云南省计委“九五”重点科技攻关项目(97-023); 昆明市科委重点科技项目(98-016)

**[作者简介]** 孙珮石(1957-), 男, 吉林吉林市人, 工学博士, 昆明理工大学教授

## 2 CWO 高浓度工业废水处理技术概要

专门用于高浓度工业废水处理的湿式催化氧化处理技术 (catalytic wet oxidation process, 简称为 CWO) 是一种废水的深度处理技术<sup>[5~7]</sup>。该处理工艺在一定温度 (170~300℃) 和压力 (1.0~10 MPa) 条件下, 在填充专用固体催化剂的反应器中, 利用氧气 (空气), 不经稀释一次性对高浓度工业有机废水中的 COD, TOC、氨、氰等污染物进行催化氧化分解的深度处理 (接触时间 0.1~2.0 h), 使之转变为 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 和水等无害成份, 并同时脱臭、脱色及杀菌消毒, 从而达到净化处理废水的目的。该工艺不产生污泥, 只有少量装置内部的清洗废液须要单独处置。当达到一定处理规模时, 还可以热能形式回收大量能量。CWO 技术典型工艺流程如图 1 所示。

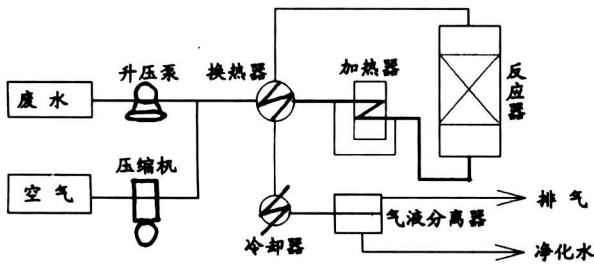


图 1 CWO 技术工艺流程示意图

Fig.1 Schematic flow chart of CWO process

CWO 技术是目前处理高浓度生化难降解工业有机废水的最佳方法之一, 日本及其他发达国家, 把 CWO 技术视为第二代工业废水处理高新技术, 专用于解决第一代常规技术 (如生物处理、物理化学处理等) 难以解决或无法解决的高浓度生化难降解工业废水的净化处理问题。CWO 技术将成为 21 世纪工业废水处理的替代新技术之一。

采用 CWO 工艺处理废水, 根据需要可由一个独立的废水处理系统操作将废水直接处理达标, 也可通过催化氧化使废水中的有机污染物低分子化处理后, 再与常规活性污泥法或厌氧消化法组合使用达到所需排放标准。经处理达标后的废水可以直接排放, 也可以循环利用。

## 3 CWO 技术处理我国高浓度工业废水的适应性研究

为了研究和考察 CWO 技术及装置对中国高浓度工业废水的处理性能, 项目组利用 1997 年 12 月从日本大阪煤气公司成套引进的 200 L/d CWO 小型试验装置, 对我国国内的焦化、造纸、生物制药、植物化工、制糖、印染、香料、石化炼油、化学合成制药、农药等十个行业的十多种高浓度工业有机废水进行了处理试验研究, 试验结果 (表 1) 表明, CWO 技术及装置对处理我国高浓度工业有机废水具有良好的适用性, 在技术上是可行的。除农药、石化炼油和化学合成制药废水尚需进一步研究确定最佳处理条件外, 其他各种废水一次处理 COD<sub>Cr</sub>、NH<sub>3</sub>-N 的去除率即可达到 99% 以上, 并可满足浓度达标要求, 而且脱色、脱臭效果明显。

引进的 200L/d CWO 小型装置是现阶段日本大阪煤气公司专用于研究确定废水处理设计条件的小型工业试验装置, 其主要由一个加热器和三个反应器组成, 制作材料具有良好的耐腐蚀性。该装置是目前国内唯一的一套连续流动型 CWO 技术小型工业应用条件参数的试验装置, 其自动化控制水平高, 操作控制及紧急报警停车均为自动控制。目前, 项目组的技术人员已经能够熟练操作和维护该引进装置, 并使其在废水处理设计条件试验研究和新型 CWO 专用催化剂的性能评价试验研究中发挥着重要作用。

## 4 国产化 CWO 技术工业装置及其工程应用研究

为了实现利用 CWO 技术解决中国高浓度工业废水污染问题的目标, 项目组于 2001 年 3 月完成了 20m<sup>3</sup>/d CWO 技术工业化应用装置的自主国产化设计、制造、集成建设及试运行, 并进行了该装置的工业应用运行稳定性的考察, 完成了 CWO 技术在中国产业化应用的示范工程项目的相关工作。

20 m<sup>3</sup>/d CWO 技术工业化应用装置由反应器、预热器、加热器、冷却器、气液分离器、空气压缩机、升压水泵、热煤油加热炉等主要设备组成。本研究采用造纸黑液和焦化废水对该工业装置进行了处理性能研究。在工业应用处理运行期间, 该装置

中各主体设备运行状况良好, 达到设计指标要求, 运行结果如表2所示。表2中的结果表明: 该工业化应用装置对造纸黑液和焦化废水等两种高浓度生化难降解工业有机废水具有良好的净化处理性能,

废水中的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$  等的去除率均达 99 % 以上, 且处理出水无色、无臭, 可以实现达标排放。

表1 CWO技术及装置对国内部分行业高浓度工业废水的处理试验结果(200 L/d装置)

Table 1 Test results of treating some kinds of industrial wastewater with high concentration by the CWO-200 L/d test plant in China

编号	废水类型	处理条件	水样类型	pH	$\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NH}_3 - \text{N} / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
1	焦化废水	250℃ 5.0 MPa	原水	9.5	10664	1268
			处理水	5.4	65	ND
2	造纸黑液	250℃ 7.0 MPa	原水	12.2	50048	386
			处理水	7.5	39	0.5
3	生物制药废水	270℃ 7.0 MPa	原水	9.9	31280	2111
			处理水	5.6	14	ND
4	糖厂糖蜜废水	270℃ 7.0 MPa	原水	5.1	50320	1064
			处理水	7.8	65	0.8
5	化工乙糠酸废水	250℃ 7.0 MPa	原水	3.2	43520	397
			处理水	4.9	48	0.3
6	植物化工烤胶废水	250℃ 7.0 MPa	原水	5.6	39440	3674
			处理水	7.1	68	0.6
7	合成香料厂废水	270℃ 9.0 MPa	原水	7.0	20680	1.6
			处理水	7.6	100.8	ND
8	硫化染料废水	270℃ 9.0 MPa	原水	12.6	17517	4.9
			处理水	1.2	88	ND
9	石油化工炼油废水	270℃ 9.0 MPa	原水	14.0	39600	5.6
			处理水	8.9	239	ND
10	化学合成制药废水	270℃ 9.0 MPa	原水	12.3	22669	2
			处理水	8.0	463	ND
11	农药扑草净废水	250℃ 7.0 MPa	原水	13.2	20128	65
			处理水	1.3	1727	8.3
12	农药扑灭净废水	250℃ 7.0 MPa	原水	11.7	4488	39
			处理水	2.7	462	2.7
13	试验用模拟废水	250℃ 7.0 MPa	原水	9.4	10737	3758
			处理水	3.5	4.8	ND
14	垃圾渗沥液	270℃ 9.0 MPa	原水	8.1	13377	1730
			处理水	6.8	97.6	ND
15	植物助长剂废水	270℃ 9.0 MPa	原水	7.1	10878	1071
			处理水	2.0	80	1.7

注: 表中 ND 为浓度低于检测限值

使用焦化废水进行的 100 d 连续运行稳定性考察结果显示: 20 m<sup>3</sup>/d 工业装置在处理废水的连续

处理运行中, 具有良好的装置运行稳定性和处理效果稳定性。在废水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  及  $\text{NH}_3 - \text{N}$  浓度变化

时，该装置均表现出了良好的处理性能，处理出水中的 COD<sub>Cr</sub> 及 NH<sub>3</sub>-N 浓度始终保持在国家排放标准以下 (COD<sub>Cr</sub> < 100 mg/L, NH<sub>3</sub>-N < 15 mg/L)

，使废水经处理后能够实现连续稳定地达标排放 (见图 2 和图 3)。

表 2 20 m<sup>3</sup>/d CWO 工业装置对造纸黑液和焦化废水的处理结果

Table 2 Running test results of CWO-20 m<sup>3</sup>/d industrial plant for treating the black liquor of the paper making plant and the waste liquor of cokes making plant

运行时间/h	废水类型	处理运行条件	水样类型	pH	COD <sub>Cr</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	NH <sub>3</sub> -N /mg·L <sup>-1</sup>
0	造纸黑液	250℃ 7 MPa	原水	11.2	17563	104.5
24			处理水	7.0	57.2	0.1
			η		99.7%	99.9%
48			处理水	6.7	55.5	0.1
			η		99.7%	99.9%
72			处理水	7.0	77.5	0.1
			η		99.6%	99.9%
0	焦化废水	270℃ 9 MPa	原水	9.73	13422.4	102.2
24			处理水	7.46	51.30	ND
			η		99.6%	100%
48			处理水	7.33	97.83	ND
			η		99.3%	100%
72			处理水	7.28	40.57	ND
			η		99.7%	100%

(注：表中 ND 为浓度低于检测限值。)

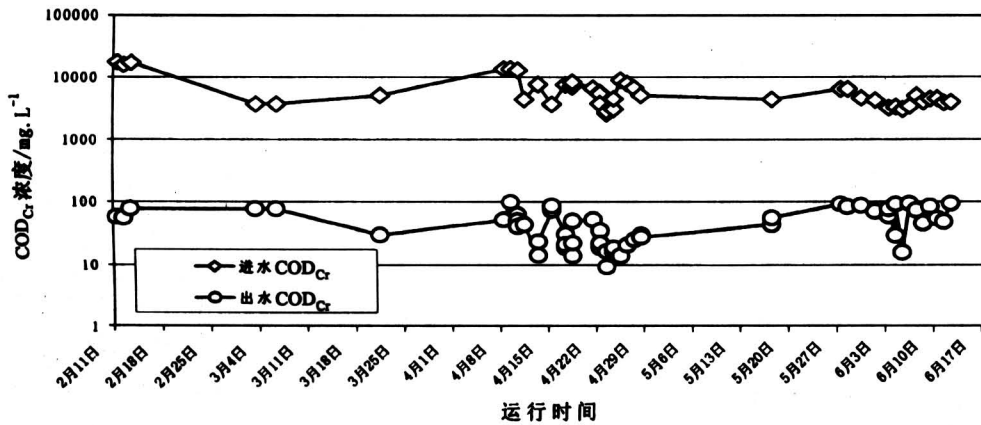


图 2 20m<sup>3</sup>/d CWO 工业装置连续的运行处理焦化废水时的 COD<sub>Cr</sub> 浓度测定值

Fig.2 The measured concentration of COD<sub>Cr</sub> in the waste liquor of cokes making plant during the continuous running of CWO-20 m<sup>3</sup>/d industrial plant

本研究对上述两种工业高浓度废水的处理运行进行了经济性分析估算。由分析结果可知，对于上述两种废水的处理，CWO 处理技术与常规生物处理方法相比较，其投资偏高 10%~30%，而运行

费用和处理成本则比常规生物处理方法的略低约 5%~10%。由于 CWO 处理技术的处理效果明显优于常规生物法的处理效果，因此可以认为 CWO 技术具有较好的经济性。

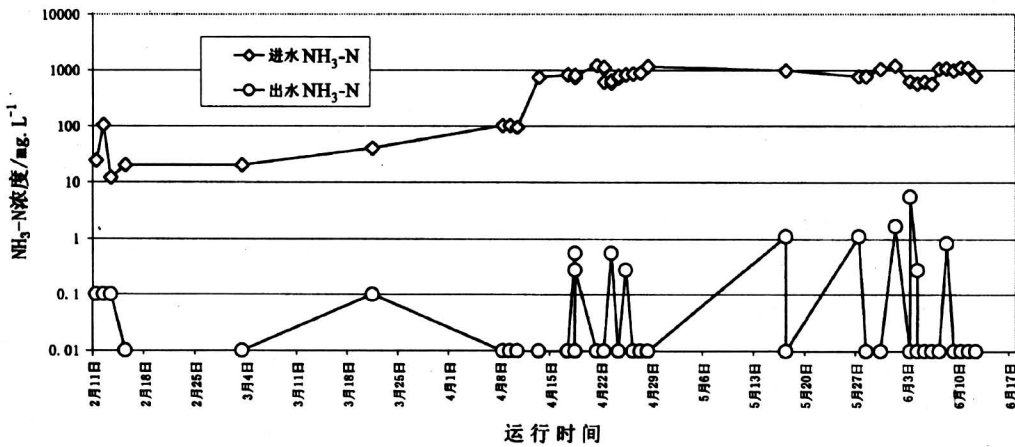


图3 20 m<sup>3</sup>/d CWO 工业装置连续的运行处理焦化废水时的 NH<sub>3</sub>-N 浓度测定值

Fig.3 The measured concentration of NH<sub>3</sub>-N in the waste liquor of cokes making plant during the continuous running of CWO-20 m<sup>3</sup>/d industrial plant

### 5 国产化 CWO 专用催化剂研究

CWO 专用催化剂是 CWO 技术装置的核心。而且，由于在昆明建成的 20 m<sup>3</sup>/d CWO 工业装置的建设费用中约有 30 % 是 CWO 催化剂的费用，因此，CWO 催化剂的国产化也是降低设备建设投资、提高经济竞争力的关键之一。

项目组自 2000 年起即开始了研制国产化 CWO 专用催化剂的相关工作，目前已掌握了制作 CWO 专用催化剂的从载体制作到贵金属涂布、活化等关键制作工艺技术，自制的 CWO 催化剂样品在 200L/d CWO 小型试验装置上进行的 3 000 h 耐久性试验结果（见图 4）显示，国产 CWO 催化剂对于高浓度工业废水的处理效果稳定，高浓度的 COD<sub>Cr</sub>和 NH<sub>3</sub>-N 经处理后均达到了排放标准，且催化剂自身不粉化、不破碎、活性金属不溶出、催化活性不降低，具有较好的稳定性和可靠性（经对比，总体效果已达到日本 CWO 催化剂的水平）。

依据 CWO 催化剂的国产化制作工艺技术成果，项目组进一步开展了催化剂批量化生产技术及设备的建设与建设，现已完成了 5 m<sup>3</sup>/a CWO 专用催化剂生产线的设备建设。初步生产运行结果表明，国产 CWO 催化剂的制作费用将比日本 CWO 催化剂低 30 % 以上。这些工作为利用 CWO 技术及装置解决我国的高浓度工业废水问题奠定了坚实的基础。

### 6 结论

由研究结果可以确认 CWO 技术是先进可靠的，其对我国国内各种高浓度生化难降解工业有机废水的净化处理具有广泛的适用性，它不仅能够高效能地净化处理各种生化难处理的工业废水，而且还具有较好的经济性。

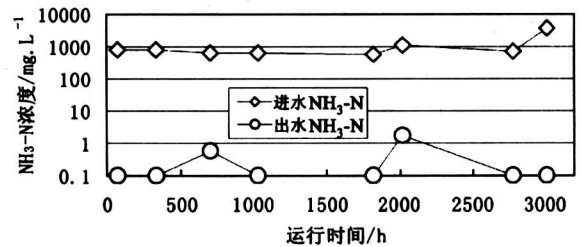
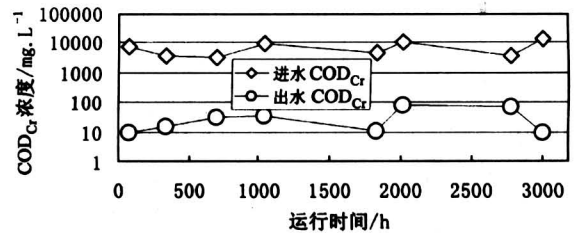


图4 国产化 CWO 专用催化剂 3 000 h 耐久试验结果

Fig.4 The running results of lasting test of homebred CWO catalyst

（注：耐久试验运行条件 250℃，7 MPa。废水种类：焦化废水、石化废水、化工废水。）

工程应用的研究成果表明, CWO 技术及装置在中国实现产业化应用是可行的, 其为许多面临关闭的企业解决高浓度工业废水处理的难题提供了一项高水平的实用新技术, 对我国的水资源保护具有重要意义。

本项目研究成果的推广应用将会促进我国环保产业的发展, 同时还将带动国内的催化剂制作、高压容器制造、机电配套与自动化控制等行业的发展。

#### 参考文献

- [1] 王永仪. 废水湿式催化氧化处理研究进展[J]. 环境科学进展, 1995, 3 (2): 35~41
- [2] 唐文伟, 顾国维. 废水处理中湿式氧化技术研究进展[J]. 上海环境科学, 1999, 18 (5): 220~222
- [3] 杜鸿章. 难降解高浓度有机废水催化湿式氧化净化技术: I. 高活性、高稳定性的湿式氧化催化剂的研制 [J]. 水处理技术, 1997, 23 (2): 83~87
- [4] 杨民, 杜书. 催化湿式氧化处理碱渣废水的研究[J]. 环境工程, 2001, 19 (1): 13~15
- [5] 孙珮石. 净化处理高浓度有机废水的催化湿式氧化法技术[J]. 云南化工, 1996, (4): 53~57
- [6] 孙珮石, 原田吉明. 高浓度有机废水的催化湿式氧化法处理试验研究[J]. 环境污染与防治, 1999, 21 (1): 4~6
- [7] 宾月景, 蒋展鹏. 催化湿式氧化催化剂及处理技术研究 [J]. 环境科学, 1999, 20 (2): 42~44

## Research on Treatment Technology for the Industrial Wastewaters With High Concentration in China

Sun Peishi<sup>1</sup>, Qian Biao<sup>2</sup>, Hong Pinjie<sup>3</sup>, Harada Yoshiaki<sup>4</sup>, Yang Ying<sup>2</sup>, Hao Yukun<sup>2</sup>

- (1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Environmental Engineering Technology Research Center of Kunming City, Kunming 650032, China; 3. Yunnan University, Kunming 650091, China; 4. Osaka Gas Co. Ltd, Osaka 554, Japan)

**[Abstract]** By using the introduced CWO technology and its 200 L/d plant, more than 10 kinds of industrial wastewaters with high concentration in China, such as the waste liquor of coking, the black liquor of paper making, the waste mother liquor of bio-pharmacy and so on, were treated in this research. The results showed that the CWO technology and its equipment had a good applicability for treating the industrial wastewaters with high concentration in China. One set of CWO - 20 m<sup>3</sup>/d industrial plant, as a demonstration engineering installation of CWO technology, was independently designed, made and operated in Kunming city. During the running test, the CWO - 20 m<sup>3</sup>/d plant displayed a favorable treatment capability for the bio-degradedly difficult industrial wastewaters with high concentration. For the treatment of the waste liquor from coking and the black liquor of paper making, more than 99 % of COD<sub>Cr</sub> and NH<sub>3</sub> - N in the wastewater could be removed. The CWO - 20 m<sup>3</sup>/d plant could be run continuously and stably. The treated wastewater could meet the discharge standard and the treatment process with CWO technology showed up a good economic advantage.

**[Key words]** catalytic wet oxidation process (CWO); industrial wastewaters with high concentration; technology process