

# 催化湿式氧化技术处理高浓度污染废水的研究进展及应用

赵训志, 刘赞, 程志林

(天津化工研究设计院, 天津 300131)

**[摘要]** 催化湿式氧化技术是一种可有效处理高浓度、高毒性以及难生物降解有机废水的方法。作者介绍了催化湿式氧化技术的发展过程, 重点分析和归纳了催化湿式氧化技术的工艺流程、催化剂的研究进展和应用领域, 分析了该技术存在的技术和应用问题, 总结了我国湿式催化氧化技术工业应用的现状, 对该技术的研究方向提出了建议。

**[关键词]** 催化; 湿式氧化; 废水处理

**[中图分类号]** X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2007)07-0012-06

## Research progress on wet catalytic oxidation technology for treating highly concentrated polluted wastewater and its application

Zhao Xunzhi, Liu Zan, Cheng Zhilin

(Tianjin Research & Design Institute of Chemical Industry, Tianjin 300131, China)

**Abstract:** A brief introduction of the development process of wet catalytic oxidation, which is a useful kind of advanced oxidation process for treating wastewater containing high concentration, toxic, hazardous and non-biodegradable pollutants, is given. Its technical flow, catalyst research progress and applied fields are analysed and summarized. The problems existing in current industrial application are analyzed, too. The present situation of its application in China is reviewed. Several pieces of advice about its research directions are proposed.

**Key words:** catalysis; wet oxidation; wastewater treatment

对于高浓度、高毒性以及难生物降解的有机废水采用常规的物化或生化法处理无法达到对此类废水净化处理的技术及经济要求, 因此, 难降解高浓度有机工业废水的高效处理成为国内外亟待解决的难题。

湿式氧化(WAO)技术, 于 1944 年由 F. J. Zimmermann 提出, 也称齐默尔曼法。它是在高温(125~320 ℃)和高压(0.5~10 MPa)条件下, 以空气中的氧气(或其他氧化剂, 如臭氧过氧化氢等)为氧化剂, 在液相中将有机污染物氧化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 等无机物或小分子有机物的方法<sup>[1]</sup>。由于 WAO 技术需要在高温、高压下进行, 因此设备费用高, 反应条件苛刻限制了它的应用。

20 世纪 70 年代出现的催化湿式氧化法(WCAO)是对传统 WAO 法的改进。它通过加入催化剂降低反应活化能, 使反应能在更加温和的条件下和更短的时间内完成。WCAO 技术是目前处理高

浓度难降解废水最有效的手段之一, 也是水处理行业的前沿技术。它适用于治理焦化、染料、农药、印染、石化、皮革等工业中产生的含高浓度 COD 或高浓度难生物降解化合物(如氨氮、多环芳烃、致癌物)的有机废水。目前, 该技术只有少数发达国家实现了工业应用。我国是从 20 世纪 90 年代后期开始开发该技术, 研究的主体多为高校和中科院等研究机构, 而真正达到或接近工业应用水平的只有少数。为了打破国外在这一技术方面的长期垄断地位, 提高我国在废水处理高端技术上的竞争力, 亟待以企业为主体, 通过自主创新实现这一技术的国产化。开发这一技术不仅具有很好的社会和经济效益, 同时也符合我国创建创新性国家的战略方针。笔者对 WCAO 技术所使用的催化剂及其应用领域进行了介绍。

### 1 工艺流程

WCAO 反应装置流程见图 1。

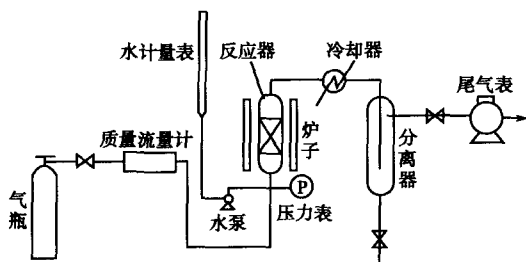


图1 催化湿式氧化反应装置流程

经过预处理(隔油、隔渣)后的废水首先进行加压预热,空气经空压机压缩至与废水同等压力,二者混和后进入填充有足量催化剂的反应器内,废水中的污染物被氧化分解。装置开始运行时,在加热器中加热气液混合物至反应的起始温度,当反应器中的催化氧化分解反应能够正常连续进行时,即可停止外部热源供给,利用氧化反应放出的热来维持反应温度。反应器排出的气液混合物经必要的热回收、冷却、气液分离后排出。

## 2 催化剂

WCAO 中使用的催化剂根据存在状态的不同,可分为均相催化剂和非均相催化剂两大类。相应地,WCAO技术也可分为均相湿式氧化和非均相湿式氧化两大类。一般来说,均相催化剂比非均相催化剂活性高,反应速度快,设备简单,但金属离子流失易引起二次污染并造成经济损失,需要在反应后附加混凝沉淀或离子交换等方法来回收催化剂,因此流程复杂,成本较高;非均相催化剂虽然在很大程度上防止了催化剂的流失且易分离、处理流程短,但相间有传质阻力,废水中悬浮物和反应中间产物(如焦炭)可能会包覆或堵塞催化剂而使催化剂失活。

### 2.1 均相湿式氧化催化剂

WCAO 技术的早期研究主要集中在均相催化剂上。它是通过向反应溶液中加入可溶性的金属盐作为催化剂,以分子或离子水平对反应过程起催化作用。因此均相催化的反应较温和,反应性能好,有特定的选择性。

常用的均相湿式催化剂为可溶性的过渡金属(如 Co、Cu、Ni、Fe、Mn、V 等)盐类,其中以铜盐催化效果最好,价格也不贵。L. Lei 等<sup>[2]</sup>分别用  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{FeSO}_4$  和  $\text{CuSO}_4$  对印染废水进行处理,发现效果最好的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  对 COD 的去除率均 > 80%。S. Imamura<sup>[3]</sup>以乙酸为对象,研究了多种金属硝酸盐的催化作用,发现  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  的催化活性最好, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  次之,其他盐类几乎无催化作用。且

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  的催化能力优于  $\text{CuSO}_4$  和  $\text{CuCl}_2$ 。

张秋波等<sup>[4]</sup>对煤气化废水的均相催化氧化法进行了研究,发现  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{FeCl}_2$  的混合物具有高的催化活性,对酚、氰、硫化物的去除率接近 100%,COD 去除率达 65%~90%,对多环芳烃类也具有明显的去除效果。

### 2.2 非均相湿式氧化催化剂

非均相催化剂即固体催化剂具有活性高、易分离、稳定性好等优点,目前已成为湿式氧化技术研究的热点。根据活性成分的不同,非均相催化剂可分为金属及其盐类和金属氧化物(包括复合氧化物)催化剂。根据制备工艺的不同,分为使用载体与不使用载体两大类。

#### 2.2.1 金属及其盐类/载体催化剂

在多相催化中,贵金属催化剂以其活性高、寿命长、适应性强等特点而广泛应用于催化湿式反应。用 Pt、Pd、Ru 等贵金属为活性组分制成的催化剂不仅有合适的烃类吸附位,而且还有大量的氧吸附位,随表面反应的进行,能快速地发生氧活化和烃吸附。研究表明,贵金属系列催化剂的活性和稳定性都很好,S. Imamum<sup>[5]</sup>用几种金属(Ru、Rh、Pt、Ir、Pd、Cu、Mn)与载体(NaY 沸石、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ )制备的催化剂处理丙醇、丁酸、苯酚、乙酰胺、乙酸、甲酸等有机废水,发现 Ru 的催化活性最好, $\text{CeO}_2$  是最优的载体,而  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 TOC 降解率超过了被认为活性较好的 Cu 系均相催化剂。

Z. P. G. Masende 等<sup>[6]</sup>将 Pt 负载于石墨上处理苯酚废水,TOC 去除率达 99%。K. Okitsu 等<sup>[7]</sup>用不同的贵金属 Pt、Pd、Ru、Rh、Ag 等,负载于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  上处理 *p*-氯苯甲酸,实验发现  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的降解效率最好,在 150 °C,反应 30 min 后,TOC 的去除率达 90%。

我国在 20 世纪 80 年代开始了这方面的研究。江义等<sup>[8]</sup>研究了用 WCAO 法处理几种典型有机废水时几种  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  催化剂的催化活性。结果发现,几种催化剂对不同污染物有不同程度的催化氧化活性,但催化效果都是显著的。如 WT-501 催化剂可使焦化废水的 COD 去除率达到 93.2%, $\text{NH}_3$  去除率达到 99%<sup>[8]</sup>。

研究开发高效廉价的非贵金属固态催化剂以降低能耗和成本是 WCAO 研究领域的又一个重要课题。G. Centi<sup>[9]</sup>研究了  $\text{Fe}^{3+}$ -分子筛型非均相催化剂催化氧化水中的羧酸的效果,发现它比均相  $\text{Fe}^{3+}$ 催

化剂具有更高的催化活性,而且受溶液的 pH 影响也小。K. Fajerweg 等<sup>[10]</sup>发现,Fe-ZSM-5 非均相催化剂催化降解苯酚时表现出很高的催化活性。何莼等<sup>[11]</sup>发现,Fe<sup>3+</sup>/人造沸石和 Fe<sup>3+</sup>/活性炭催化剂在氧化降解苯酚的过程中,均显示出比均相催化剂更高的催化活性,可使苯酚降解率达 90% 以上。

### 2.2.2 金属氧化物(包括复合氧化物)/载体催化剂

在催化湿式氧化过程中催化剂的选择需要考虑众多因素,如溶液的性质、催化剂的催化能力以及其在水中的热稳定性等。其中,金属氧化物因具有很高的稳定性和良好的活性而受到重视。研究表明:氧化钛、氧化钒、氧化铬、氧化镁、氧化锌和氧化铝比氧化铁、氧化钴、氧化镍和氧化铅更稳定。一些研究人员采用一些金属氧化物的混合物作催化剂,发现用  $n(\text{Mn}):n(\text{Ce})=1:1$  的氧化物作催化剂,在 200 °C 下处理乙酸比用均相催化剂  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  处理活性高 25 倍。

F. Luck<sup>[12]</sup>采用负载量为 10% 的  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂,在 290 °C,  $P(\text{O}_2)=0.9\text{ MPa}$  条件下,反应 9 min 可使 90% 的酚转化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,此外,该催化剂对顺丁烯二酸和乙酸的氧化也有很好的催化活性。

R. P. Kochetkoa 等<sup>[13]</sup>通过研究多种工业催化剂,如用 Ag/浮石、Co/浮石、Bi/Fe、Bi/Sn、Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  等催化剂氧化处理含酚废水,发现 Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  的催化活性最高,其在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上加入碱性  $\text{TiO}_2$  和 CoO 来加强催化效果,结果表明,催化活性与此时 Co 的含量有密切关系。

A. Fortuny 等<sup>[14]</sup>以苯酚为目标物,分别用质量分数 2% 的  $\text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{ZnO}$  和质量分数 10% 的  $\text{CuO}$ ,以  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  作载体,制备出 2 种金属共负载型催化剂,在 140 °C、0.9 MPa 下,在高压反应器内反应 8 d,实验表明,几种催化剂的降解效果都较好,其中  $\text{ZnO-CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂活性最好。

近年来,国内也对过渡金属氧化物催化剂进行了研究。谭亚军等<sup>[15]</sup>在 200~230 °C,  $P(\text{O}_2)=3.0\text{ MPa}$  下,采用催化湿式氧化法对染料中间体 H-酸配水进行处理,发现 Cu 系催化剂的活性明显优于其他过渡金属氧化物。

刘琰等<sup>[16]</sup>以 Fe、Mn、Cu 和 Zn 的金属氧化物为活性组分,以  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体,制备负载型催化剂,并对比了常温常压条件下催化湿式氧化工艺对甲基橙模拟废水的处理效果。结果表明,Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催

化剂较其他催化剂的催化活性和稳定性更好,在一定的反应条件下,可使甲基橙模拟废水的脱色率和 COD 去除率在 3 h 内达到 70% 以上,与传统的 Fenton 试剂法相比,矿化程度高,催化剂易回收。

## 3 WCAO 应用领域

WCAO 法是处理高浓度、有毒、有害、生物难降解废水的高效稳定的环保技术。该方法已广泛用于处理炼焦、化工、石油及合成工业产生的高浓度工业污水,特别是一些有毒性物质、难以用其他方法处理的污水,如有机农药、染料、合成纤维、易燃易爆物质及难以生物降解的高浓度工业废水。与常规水处理方法相比,它具有应用范围广、处理效率高、氧化速度快、能耗少、二次污染少等特点。

### 3.1 化学制药废水的处理

董俊明等<sup>[17]</sup>采用浸渍法制备了 4 种氧化物为主活性组分的负载固定型催化剂,用于过氧化氢催化湿式氧化处理有机农药废水。通过实验确定了 WCAO 的条件,不同催化剂处理效果的比较表明,四元组合  $\text{MnO}_2\text{-CuO-CeO}_2\text{-CoO}$  催化剂性能较好,在常温常压下反应,维持 pH 7~9,反应时间 40 min 时,COD 去除率 > 80%,色度去除率 > 90%。韩玉英等<sup>[18]</sup>采用湿式氧化法在 2 L 反应釜中处理吡虫啉农药废水,并研究了温度及硝酸盐或 Cu/Ce 复合金属氧化物作催化剂对处理效果的影响。结果表明,采用湿式氧化技术处理吡虫啉农药废水的适宜温度为 190 °C,均相催化剂硝酸铜对吡虫啉农药废水有较高的催化活性。采用共沉淀法制备了一系列 Cu/Ce 非均相催化剂,用于催化湿式氧化吡虫啉农药废水。结果表明,Cu/Ce 催化剂对吡虫啉农药废水也具有较好的催化活性;优化催化剂的设计和制备方法,不但可以提高 COD 的去除率,而且可有效降低  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  的溶出量,使该类催化剂具有广阔的应用前景。

### 3.2 染料废水的处理

P. Daewon 等<sup>[19]</sup>用 Fe/MgO 作催化剂, $\text{H}_2\text{O}_2$  作氧化剂,在室温条件下处理活性和分散染料废水。在 30 d 运行试验中,废水的脱色率达 100%,COD 去除率为 30%,提高了其可生化性。

国内对染料废水的处理也做了不少研究。杜鸿章等<sup>[20]</sup>研制了具有高氧化活性的含贵金属-稀土金属双活性组分催化剂,对 H-酸母液工业废水进行 WCAO 处理。WCAO 试验在固定床鼓泡式反应器连续反应装置上进行。试验考察了反应温度、反应压力、进水空速、废水的 pH 和气水比对 WCAO 法

处理 H-酸废水效果的影响。考虑反应工艺条件的影响和工厂实际情况以及对处理费用的要求,选定在 248 ℃、4.0 MPa、空速 2.0 h<sup>-1</sup>、V(空气):V(水)=220:1, 废水的 pH 6.0 的条件下, 处理含 COD<sub>C</sub> 46 391 mg/L, 色度 5 600 倍的 H-酸母液废水, COD<sub>C</sub> 和色度去除率分别达到 95.4% 和 98.2%。处理后的废水可生化性有所提高, B/C > 0.3, 可进一步用生化法降解排放。催化剂运转稳定性良好, 展示了较好的工业应用前景。

### 3.3 石化废水的处理

炼油厂、石油化工厂、焦化厂等在生产过程中将产生大量的高化学耗氧量的含硫污水。这种污水具有强烈的恶臭和较大的毒性, 如不处理, 将对环境产生十分严重的影响。杨民等<sup>[21]</sup>用 WCAO 技术对其进行处理, 考察了各种反应条件对废水处理效果的影响。结果表明, 在 230 ℃、6.6 MPa、空速 8 h<sup>-1</sup> 的反应条件下, COD<sub>C</sub> 去除率 78%, 硫去除率 99%。B/C 超过 0.8, 并对 WCAO 处理后的尾气进行了分析, 结果表明, 除空气和 CO<sub>2</sub> 以外没有其他有害气体。

### 3.4 造纸废水的处理

D. B. Akolekar 等<sup>[22]</sup>考察了 Cu、Mn、Pd 及复合催化剂 Cu/Mn、Mn/Pd、Cu/Pd 的催化活性, 发现复合催化剂比单组分催化剂效果好, 在 463 K、P(O<sub>2</sub>) = 0.74 MPa 及入口 pH 11.3 条件下, 对 TOC 的去除率: Cu/Mn 系列达 57.8%, Mn/Pd 系列达 74.1%, Cu/Pd 系列达 78.8%。

## 4 存在的主要技术问题

### 4.1 催化剂的失活

催化剂在反应过程中除了要具有高活性和选择性之外, 还必须要具有较好的机械强度和稳定性。其中稳定性是影响催化剂寿命的重要因素, 催化剂使用一段时间后活性会下降甚至消失, 即出现失活现象。

催化剂活性组分的流失是 WCAO 催化剂失活的一个主要原因。由于 WCAO 催化剂是在一定温度、压力和水热条件下长期使用, 因此要求催化剂必须具有足够高的强度, 并耐酸、耐碱的腐蚀。贵金属氧化物催化剂有较好的性能, 但费用很高。Cu 催化剂以活性高、廉价易得等优点成为主要研究对象。国内外对此有很多报道。虽然 Cu 催化剂具有非常高的活性, 但 Cu 在苛刻的反应条件下容易溶出流失, 从而导致 Cu 催化剂无法在工业上成功应用。诸多研究表明, 反应过程中催化剂活性组分的溶出主

要受 pH 的影响<sup>[23-25]</sup>。Q. Zhang 等<sup>[25]</sup>的研究也证明了上述观点, 他们用 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 处理酸性漂白废水, 发现催化剂在不同的 pH 条件下, 反应 3 h 后, Pd、Pt 和 Al 的溶出量与 pH 有密切关系, 在酸性条件下, 反应速率低, 失活率高; 当 pH 为 7 时, Pd 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的流失最小。

催化剂积炭失活是 WCAO 催化剂失活的另一个主要原因。催化剂积炭失活也就是催化剂的污染失活, 是由于反应过程中产生的 C、N 等物质在催化剂的表面沉积引起的。K. Belkacemik 等<sup>[26]</sup>用 Mn/Ce 和 Cu/沸石催化剂降解高浓度乙醇发酵废水时发现, 在一定的时间内, Mn/Ce 催化剂降解率很高, 然后催化剂出现失活现象。利用 ESCA 扫描催化剂的表面, 发现有炭沉积现象, 因而阻碍了液相中的反应物与催化剂表面的接触, 使催化剂失活。

### 4.2 反应设备材质要求高

WCAO 法是在 150~350 ℃ 和 0.5~20 MPa 下进行, 而且在反应过程中, 一般有酸性的中间产物生成。因此, 对反应器材质提出了耐高温、高压、酸腐蚀等较苛刻的要求。解决这个问题主要有两个途径: 一是继续寻找高性能材料; 二是寻求使反应条件变得温和的办法。对于后者, 通过研制高性能的催化剂可以实现, 比如低压 WCAO 法(压力 0.1~0.6 MPa, 温度 104~165 ℃)。因此, 研制高活性、高稳定性且廉价的催化剂, 同时研制高性能的设备材料, 可以降低反应条件、加快反应速度、降低基础投资和运行费用, 从而利于整个 WCAO 技术的推广和普及, 其在环境保护的过程中将起到无可替代的作用。

## 5 国产化开发进展

国内 WCAO 尚处于产业化阶段, 作为国家“十五”期间环保重点攻关项目, 目前仅有少数几套催化湿式氧化设备, 并且大部分为日本大阪煤气公司的技术。由于技术使用费和催化剂价格高, 限制了该项技术在我国的推广应用。由洛阳石化公司制造的用湿式氧化技术处理碱渣废水的装置, 日前在广州石化总厂一次开车成功, 经过 72 h 的连续运行, 各项技术指标均达到设计要求。广州石化总厂投资 3 000 万元新建的炼油碱渣废水“湿式催化氧化技术”处理工程, 即将动工建造。该装置处理量为 7 000 t/a, 采用云南高科环境保护工程有限公司的“湿式催化氧化技术”, 对炼油精制过程中产生的碱渣废水进行处理, 使废水中的挥发性酚、有机物、硫化物和氮氢化合物等一同被深度氧化分解成 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 等,

处理后的工业废水可以达到排放标准,经污水场再处理后将优于广州市新的排放标准,并且不产生二次污染。另外,该技术还可以对废水进行脱色、除臭、灭菌和消毒,使处理后的工业废水能够循环利用。大连物化所近期研制成功的车载型催化湿式氧化处理废水装置(最大处理量为 0.5 t/d),已通过了国家经贸委组织的技术鉴定,获准进行工业化应用批量生产,并被列入国家“十五”期间环保重点攻关项目的新产品,但其处理量小,无法大规模应用。从技术角度看,与国外技术相比,我国的技术无论是在催化活性和稳定性上还是在反应条件温和程度上,仍然存在较大差距;从处理成本和催化剂制造技术上,少数单位研发的技术都存在处理成本高、催化剂制备工艺复杂的缺点,阻碍了工艺的推广和普及。

## 6 结语

WCAO 技术自问世以来,一直是处理污物、保护环境的最有效的方法之一,国外一些发达国家已有工业化应用。与国外发达国家相比,我国 WCAO 技术还存在很大差距。为了尽快实现工业应用,应加强几方面的研究:

(1)开发性能优良、具有广谱活性、多组分以及高稳定性的催化湿式氧化催化剂,解决非均相催化剂中普遍存在的活性组分流失、烧结和中毒以及载体的表面积缩小等问题。

(2)开发温和的催化湿式氧化工艺,降低催化湿式氧化反应过程中温度、压力等条件,将有利于湿式氧化过程中反应器的选择和工业应用推广。

(3)湿式催化氧化法是一种十分有效的污水处理技术,在高浓度工业废水的处理中表现出了很高的处理能力,应注重催化湿式氧化工艺与其他处理工艺联合应用研究,以使其得到广泛的应用。

## [参考文献]

- [1]Hamoudi S, Larach F, Sayari A. Wet oxidation of phenolic solutions over heterogeneous catalysts: degradation profile and catalyst behaviour[J]. *Catalysis*, 1988, 177: 247-258.
- [2]Lei L, Hu X, Chu H P, et al. Catalytic wet oxidation of dyeing and printing wastewater[J]. *Wat. Sci. Tech.*, 1997, 35: 311-319.
- [3]Imamura S. Wet Oxidation of Acetic Acid Catalyzed by Copper Salts[J]. *Japan Petrol. Inst.*, 1982, 25(2): 74.
- [4]张秋波,李忠,胡克源. 酸性及煤气化废水的湿式氧化处理[J]. *环境科学学报*, 1987, 7(3): 305.
- [5]Imamun S. Wet Oxidation Catalyzed by Ruthenium Supported on Cerium[J]. *Ind. Eng. Chem.*, 1988, 27: 718-721.
- [6]Masende Z P G, Kuster B F M, Ptasiniski K J, et al. Platinum catalytic wet oxidation of phenol in a stirred slurry reactor[J]. *App. Cata.*, 2003, 41: 247-267.
- [7]Okitsu K, Higallenbrand K, Nagata D T, et al. Treatment of wastewater[J]. *Nippon Kagaku Karshi*, 1995(3): 208-216.
- [8]江义,于春英,陈怡萱,等. 工业废水催化湿式氧化处理的研究[J]. *环境科学*, 1990, 11(5): 34-37.
- [9]Centi G. Catalytic wet oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts[J]. *Catal. Today*, 2000, 55: 61-69.
- [10]Fajerwerg K, Debellefontaine H. Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide using heterogeneous catalysis Fe-ZSM-5: a promising catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, 10: 1 229-1 235.
- [11]何蕊,徐科峰,奚红霞,等. 均相和非均相 Fenton 型催化剂催化氧化含酚废水[J]. *华南理工大学学报:自然科学版*, 2003, 31(5): 51-55.
- [12]Luck F. Wet air oxidation: past present and future[J]. *Catal. Today*, 1999, 53: 81-91.
- [13]Kochetkoa R P, Rdfeng R T. Catalytic wet air oxidation[J]. *Chem. Tech. Fuels Oils*, 1992, 28: 225-232.
- [14]Fortuny A, Bengoa C, Font J, et al. Bimetallic catalysts for continuous catalytic wet air oxidation of phenol[J]. *J. Hazardous Materials B*, 1999, 64: 181-193.
- [15]谭亚军,蒋展鹏,祝万鹏,等. 用于有机污染物湿式氧化的 Cu 系催化剂活性研究[J]. *化工环保*, 2000, 20(3): 6-10.
- [16]刘琰,孙德智. 甲基橙废水的常温常压催化湿式氧化实验研究[J]. *安全与环境学报*, 2005, 5(5): 109-112.
- [17]董俊明,曾光明,杨朝晖,等. 环境污染治理技术与设备[J]. 2005, 6(8): 64-68.
- [18]韩玉英,赵彬侠,张小里,等. 催化湿式氧化吡虫啉农药废水的研究[J]. *工业催化*, 2005, 13(2): 43-46.
- [19]Daewon P, Wonseok C. Decoloring dye wastewater with low temperature catalytic oxidation[J]. *Wat. Sci. Tech.*, 1999, 40(4/5): 115-121.
- [20]杜鸿章,戴锡海,王斌,等. 催化湿式氧化法治理 H-酸母液废水的研究[J]. *工业水处理*, 2004, 24(9): 25-28.
- [21]杨民,杜书,王贤高,等. 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.
- [22]Akolekar D B, Bhargava S K, Shirqoankar I, et al. An environmental solution for organic pollutant removal from paper and pulp industrial waste liquor [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 236: 255-262.
- [23]Levec J, Pintar A. Catalytic oxidation of aqueous solution of organic A: effective method for removal of toxic pollutants from waste water[J]. *Catal. Today*, 1995, 24: 51-58.
- [24]Miro C, Alejanre A, Fortuny A, et al. Aqueous phase catalytic of phenol in a trickle bed reaction: effect of the pH[J]. *Wat. Res.*, 1999, 33(4): 1 005-1 013.
- [25]Zhang Q, Chuang T. Wet oxidation of bleach plant effluents: effect of pH on the oxidation with or without a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *Can. Chem. Eng.*, 1999, 77(4): 399-405.

## 试验研究

## 曝气微电解—絮凝沉淀法处理高浓度化工废水

段宁<sup>1</sup>, 刘文海<sup>2</sup>, 李秀金<sup>2</sup>

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 北京化工大学, 北京 100029)

**[摘要]** 对两步曝气微电解—絮凝沉淀工艺处理高浓度化工废水进行了中试研究, 结果 pH 由偏酸、偏碱性调整至中性, 矿化度降低 44%; 两步微电解 COD 去除率为 45%, 絮凝沉淀 COD 去除率 49%, COD 总去除率达 72%; 废水可生化性由 0.18 提高到 0.38, 为后续生化处理工艺奠定了良好基础。

**[关键词]** 微电解; 絮凝沉淀; 废水处理

**[中图分类号]** X703.1 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-829X(2007)07-0017-03

## The treatment of the highly concentrated chemical wastewater by the aerated micro-electrolysis and flocculation-deposition process

Duan Ning<sup>1</sup>, Liu Wenhai<sup>2</sup>, Li Xiujin<sup>2</sup>(1. *China Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012;*2. *Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*)

**Abstract:** Pilot research has been carried out on the highly concentrated chemical wastewater by the two-step aerated micro-electrolysis and flocculation-deposition process. The results show that the pH has been adjusted from acidic or alkaline to neutral, the mineralization reduced 44%. The removal rate of the COD of two-step micro-electrolysis process and flocculation-deposition process are 45%, 49%, respectively. The total removal rate of the COD is 72%, and the biodegradability is improved from 0.18 to 0.38. Such results has established an appropriate foundation for the subsequent bio-process.

**Key words:** micro-electrolysis; flocculation-deposition; wastewater treatment

微电解法又称内电解法、零价铁法。它是利用铁屑中的铁和碳组分(或另外加碳源如石墨、焦炭、活性炭等)构成原电池,以各类废水为电解质溶液,通过电化学反应,集合多种去污作用,实现大分子有机污染物的断链、发色与助色基团脱色的一种水处理方法。用其对生物难降解废水如化工、染料、印染、农药、制药等工业废水进行预处理,可提高废水的可生化性,同时具有良好的絮凝吸附作用,从而利于后续生化反应的进行,达到以废治废的目的<sup>[1]</sup>。

某化工厂排出的废水主要有三种:糠醛、炔敌稗和吡啶酸废水。糠醛废水中的主要污染物是乙酸、

糠醛、甲醇和木质素,可生化性较差;吡啶酸废水和炔敌稗废水均以无机盐组成为主,它们的酸性或碱性极强,矿化度、Cu<sup>2+</sup>含量很高,水质不利于微生物的生存和生长,若直接采用生化法处理,活性污泥很难生存<sup>[2]</sup>。笔者针对该化工厂废水特点,采用两步微电解法—絮凝沉淀进行前期物化处理中试实验,取得了良好效果,为后续生化处理奠定了良好基础。

### 1 试验部分

#### 1.1 水量与水质

该化工厂废水水量、水质见表 1。吡啶酸废水根据排放车间及酸碱性的不同,分为吡啶酸 A 和吡啶

[26] Belkacemik K, Larach F, Hamoud S, et al. Inhibition and deactivation affects in catalytic wet oxidation of high strength alcohol-distillery liquors[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38: 2 268-2 274.

[27] 程志林, 马群, 于海滨, 等. 一种生产层状阴离子型金属氢氧化

物材料的方法[P]. CN 200610013420. 9.

**[作者简介]** 赵训志(1981—), 2006年毕业于大庆石油学院。电话: 26689229, E-mail: zhaozhixun@126.com。

**[收稿日期]** 2007-01-20(修改稿)