

第十二届 2024工业废水处理新技术与研发成果交流大会



中国石化
SINOPEC

紫外高级氧化技术处理石化难降解废水的应用基础研究

王 辉 博士/高级工程师

第25研究室 副主任

中石化石油化工科学研究院有限公司
SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing Co.,Ltd.

2024.03.17 浙江·杭州

- 一、石化环保污染治理面临的趋势和挑战
- 二、紫外高级氧化技术（UV-AOPs）
- 三、典型石化难降解废水研究及应用案例
- 四、结论及展望

Contents 目录

一、石化环保污染治理面临的趋势和挑战



中国石化
SINOPEC



石化行业环保要求

- 国家/地方、行业/企业标准要求更精细、更严苛
- 新污染物治理行动
- 长江/黄河大保护



炼化工艺转型升级

- 污染处理复杂性、不确定性提高
- 污染物排放强度增加
- 搬迁→场地污染风险



原料重质/劣质化

- 高硫、高氮→生物毒性
- 高盐、高金属→固/危废
- 含油污水、油泥、污油产量增加



低碳与治污的矛盾

- 污染治理实为用能耗换取水/气/土质量的过程
- 多污染协同治理
- 污染治理→资源工厂

一、石化环保污染治理面临的趋势和挑战



中国石化
SINOPEC

治污技术需求



源头化

- 末端治理向前端工艺延伸，向过程控制、源头减排延伸
- 油转化/油转特新污染物治理



装置化

- 土地资源约束下的装置化污染治理技术；
- 密闭、短流程、移动式的应急污染治理技术



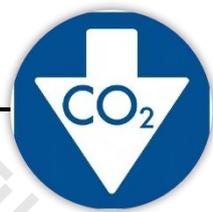
智能化

- 智能环境分析平台、污染物溯源系统；
- 智慧水务；
- 环境风险防控体系



资源化

- 污水化学能、热能利用及非常规水资源利用
- 固废、危废、污油/油泥资源利用



低碳化

- 新型节能、低耗技术开发；
- 现有污染治理技术低碳升级；
- 绿色、高效新材料研制及应用

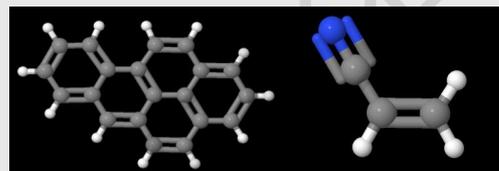
一、石化环保污染治理面临的趋势和挑战



中国石化
SINOPEC

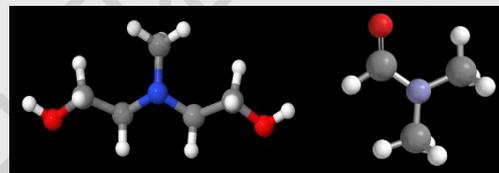
难点：石化行业难降解有机废水

- 石化行业废水年排放量**超20亿吨**，其中包含大量难降解有机物，水环境中有机物的重要来源之一；
- 多环芳烃类、腈(氰)类、有机胺类等：生物**毒性**；**致癌**性；生态环境风险、法律风险；
- 国家标准的严格限制；**沿江沿河**企业对外排污染物的关注；炼化企业转型发展→**新污染物**



苯并(a)芘

丙烯腈



N-甲基二乙醇胺

N,N-二甲基甲酰胺

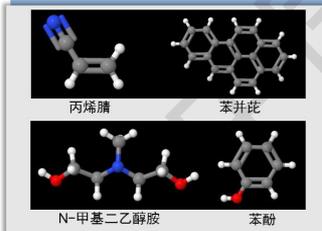


一、石化环保污染治理面临的趋势和挑战

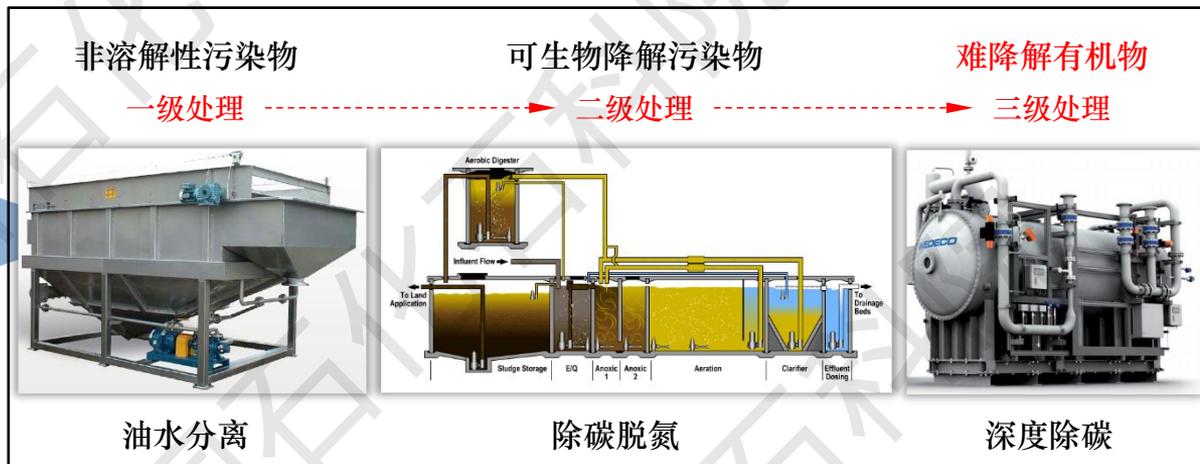


中国石化
SINOPEC

石化污水处理流程



装置界区 (进口)
源头控制



污水处理场界区 (出口)
末端治理

面临的问题：当前的技术难以满足越来越严的**外排标准**以及越来越复杂的水质

一、石化环保污染治理面临的趋势和挑战

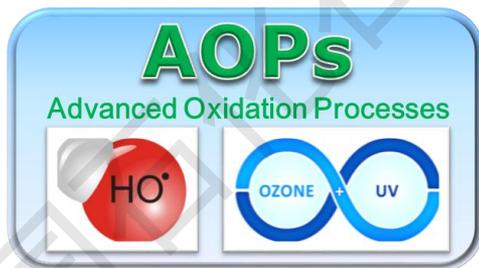


中国石化
SINOPEC

高级氧化技术 (Advanced Oxidation Processes)

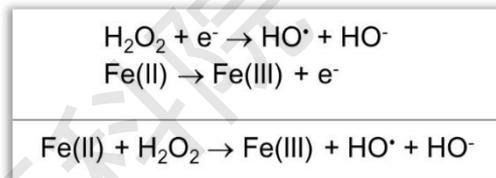
- 一种原位产生强氧化性自由基的技术，如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{SO}_4^-$ 、 $\cdot\text{Cl}$ 等，利用多种自由基的高氧化电势，实现水体中有机物的氧化断键、降解、脱毒；
- 应用场景：难生化降解有机废水预处理→提高可生化性；外排污水深度处理→达标

氧化介质	氧化电势 (V)
氟	3.06
正电空穴	3.0
硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)	2.5-3.1
羟基自由基($\cdot\text{OH}$)	2.80
原子氧	2.42
氯自由基($\cdot\text{Cl}$)	2.40
臭氧	2.07
次氯酸	1.49
氯气	1.36

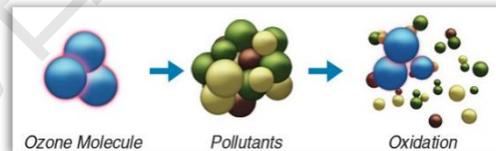


常见高级氧化技术

Fenton (类Fenton) 催化氧化、紫外高级氧化、催化臭氧氧化、电催化氧化等



Fenton反应



臭氧氧化反应

- 一、石化环保污染治理面临的趋势和挑战
- 二、紫外高级氧化技术（UV-AOPs）
- 三、典型石化难降解废水研究及应用案例
- 四、结论及展望

Contents 目录

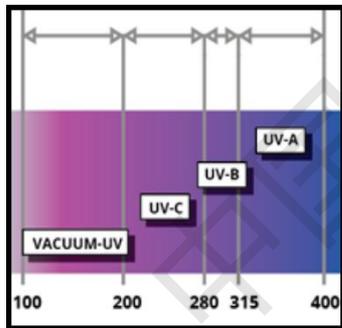
二、紫外高级氧化技术 (UV-AOPs)



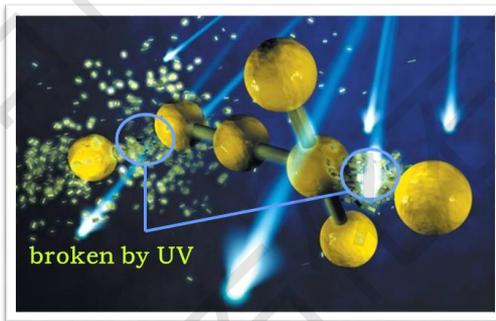
中国石化
SINOPEC

紫外高级氧化 (UV-AOPs)

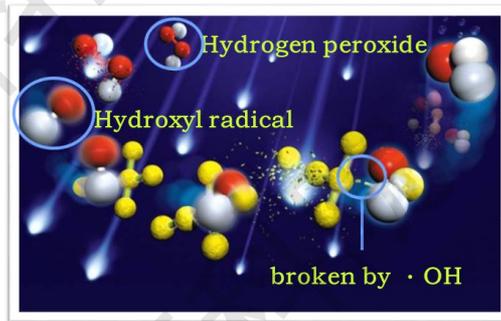
高级氧化 (AOPs) 的一种，利用紫外光协同氧化剂 (催化剂) 构建**直接光解**、**间接光解**反应体系



UV波段



直接光解



间接光解

- 应用领域：市政污水、微污染水体、饮用水→杀菌、消毒、痕量污染物去除
- 工业废水：**鲜有应用**→水质复杂（有机物、无机盐、浊度）、投资运行成本
- 限制瓶颈**：光能利用率、催化剂、废水紫外高级氧化技术放大路径

应用基础研究

二、紫外高级氧化技术 (UV-AOPs)

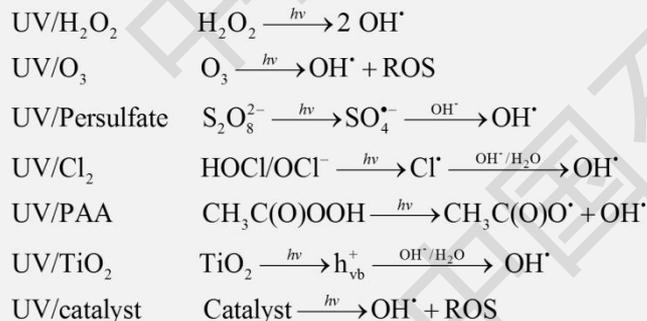


中国石化
SINOPEC

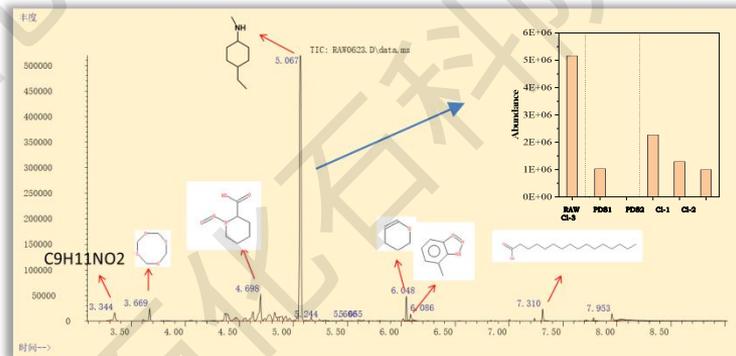
研究思路-光能利用率

科学问题1：有机物对紫外波长（波段）的吸光特性及其与自由基的选择性作用机制

- **紫外光源强化**：单波段 (UV-A/C、UV-LED) → 双波段 (VUV/UV-C)、多波段 (MPUV)
波段强化 → 增加自由基的种类、产率 (**间接光解**)；不同有机物的吸光特性 (**直接光解**)
- 自由基的**选择性**：自由基前驱化合物 (RPCs) → ROS、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 Cl^{\cdot} 、有机碳自由基等



UV-AOPs过程中的自由基种类



$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基对环己胺的**选择性去除**

二、紫外高级氧化技术 (UV-AOPs)

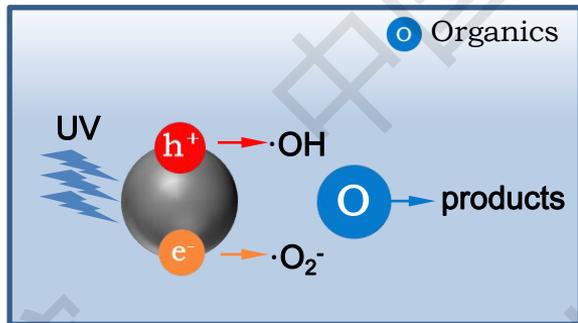


中国石化
SINOPEC

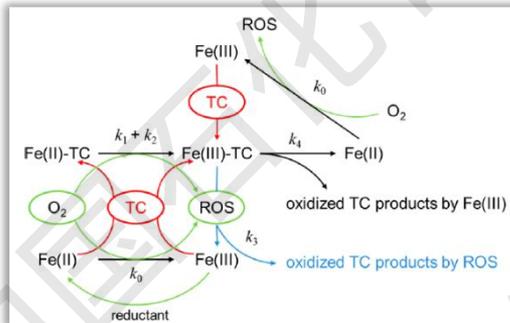
研究思路-催化剂 (非均相)

科学问题2: 高选择性低耗的催化材料理性设计及其与紫外光源的协同作用机制

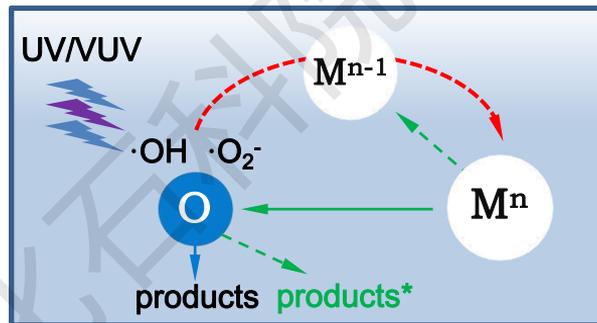
- 活性金属**强化**: 高价金属离子**络合作用诱导**的非自由基氧化与自由基氧化相结合
- 活性组分**再生**: 高级氧化剂与紫外氧化协同, 活性金属“氧化-还原-再氧化”, 实现**原位再生**



半导体材料经典高级氧化原理



Hui Wang. *ES&T*. 2016,50,145-153



双波段紫外协同催化机制



中国石化
SINOPEC

二、紫外高级氧化技术 (UV-AOPs)

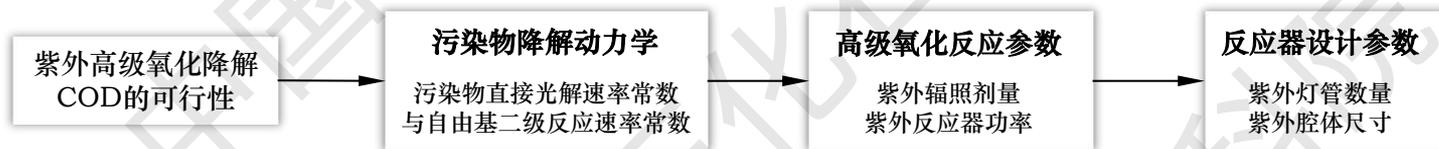


中国石化
SINOPEC

研究思路-技术放大路径

科学问题3: 污染物降解速率常数、自由基种类及浓度与反应器设计间的定性定量关系

- 小试→中试→应用: 污染物降解动力学→高级氧化反应参数→反应器设计参数?
- **计算流体动力学**模型 (CFD): 流态模型、辐射模型、组分模型的构建及计算



- 一、石化环保污染治理面临的趋势和挑战
- 二、紫外高级氧化技术（UV-AOPs）
- 三、典型石化难降解废水研究及应用案例
- 四、结论及展望

Contents 目录

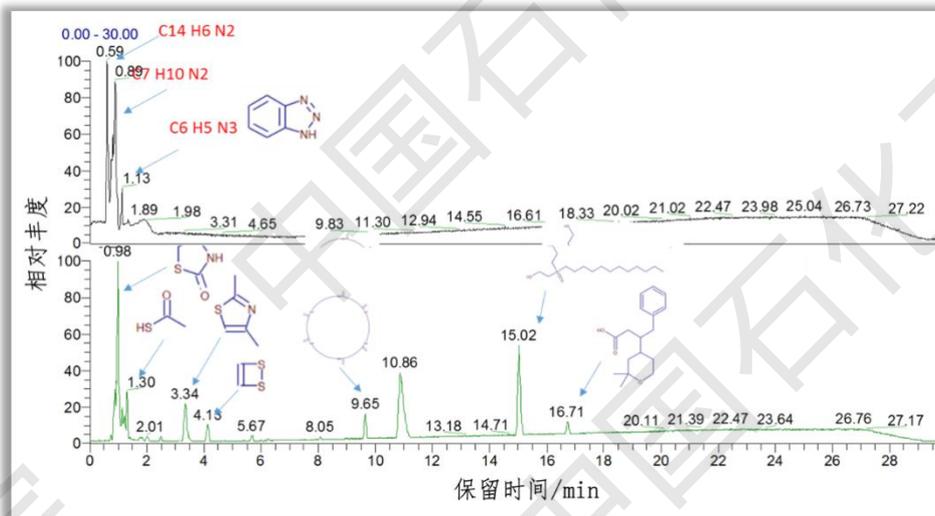
三、典型石化难降解废水研究及应用案例



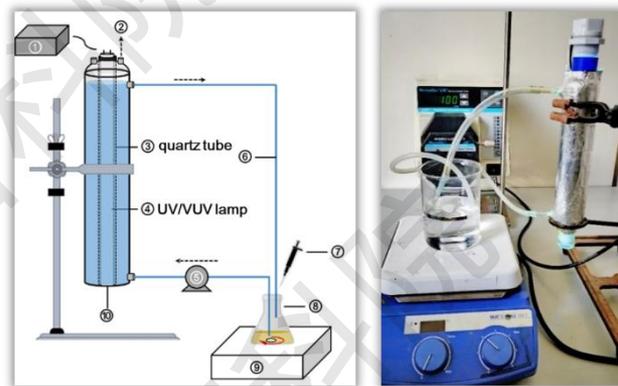
中国石化
SINOPEC

1. 污染物降解行为研究

□ 常规水质参数、有机组成解析



某典型难降解有机废水有机组成解析



小试装置

光源功率: 14-60 W 体积: 200 mL

反应时间: 0-120 min

催化剂投加: 不同种类、不同浓度

三、典型石化难降解废水研究及应用案例



中国石化
SINOPEC

1. 污染物降解行为研究-典型石化难降解废水—含苯并芘废水



- 环境中的持久性有机污染物之一；致癌、致畸和急性毒性；
- 延迟焦化废水：污油、酚类、硫化物、多环芳香族化合物等；
- GB-31570 排放限值：苯并芘浓度 $\leq 0.03 \mu\text{g/L}$ 。

检测批次	pH值	电导率($\mu\text{S/cm}$)	COD(mg/L)	石油类(mg/L)	苯并芘($\mu\text{g/L}$)
第一批	9.54	1371	466	79	0.59~0.95
第二批	9.25	962	1385	257	65.2~96.6
第三批	9.26	1356	2714	521	162.9
第四批	9.10	1250	2413	413	144.5



废水外观性状

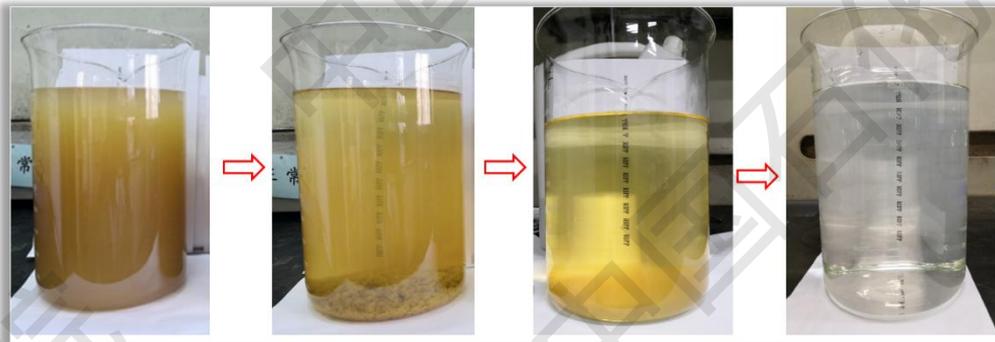
三、典型石化难降解废水研究及应用案例



中国石化
SINOPEC

1. 污染物降解行为研究-紫外高级氧化技术可行性

检测批次	原水	一级预处理	二级预处理	紫外高级氧化	总去除率
苯并芘 / (μg/L)	162.9	5.39	0.14	<0.03	99.99%
工艺段去除率 / (%)	--	96.7%	97.4%	92.9%	



原水

一级预处理

二级预处理

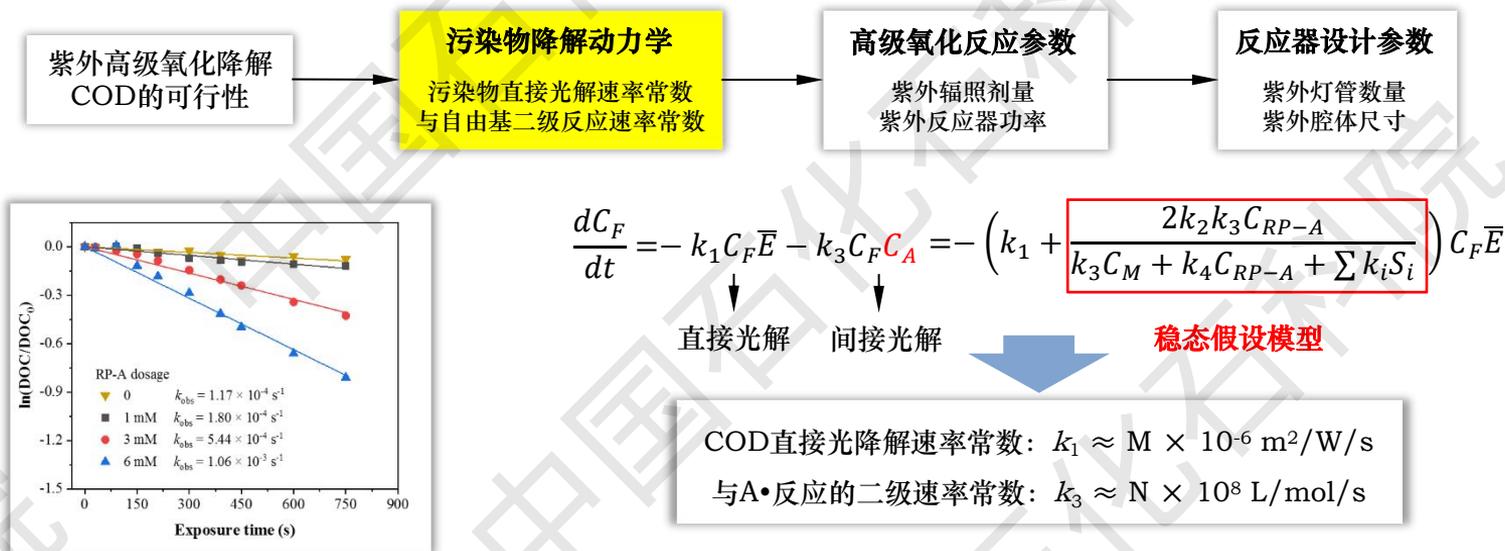
紫外高级氧化

石化行业 3 类 14 种典型废水

处理对象	反应条件	处理效果
难降解有机废水	炼厂生化出水	B/C提高3.08倍
	炼厂反渗透浓水	B/C提高3.43倍
	煤化工高盐水I	TOC去除率36.2%
	煤化工高盐水II	TOC去除率50.9%
	脱硫脱硝废水	COD去除率68.5%
典型难降解有机污染物	汽提净化水	COD去除率64.9%
	苯酚废水	苯酚去除率100%
	DMF废水	DMF去除率100%
	MDEA废水	MDEA去除率100%
循环水排污水有机杀菌剂	苯并芘废水	苯并芘低于检出限
	1227、有机溴	COD去除率70-85%
	异噻唑啉酮、戊二醛	TOC去除率30-40%

2. 污染物降解动力学模型构建

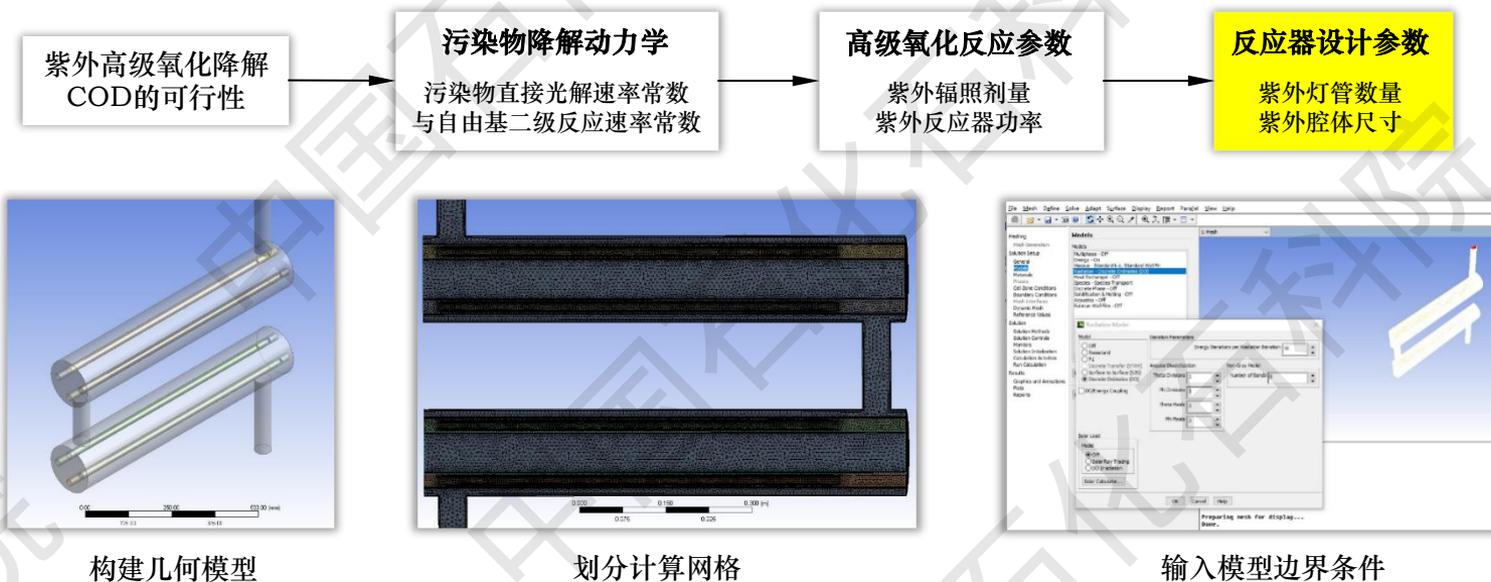
□ 紫外高级氧化过程中的关键参数如何转化为反应器的设计参数? **计算+CFD模拟**



C_F, C_A : 有机物、自由基浓度; k_1, k_2 : 有机物和RP-A的直接光降解速率常数 ($\text{m}^2/\text{W}/\text{s}$)
 k_3, k_4, k_i : 有机物、RP-A、水中其它物质 (S_i) 与A•的二级反应速率常数 ($\text{L}/\text{mol}/\text{s}$)

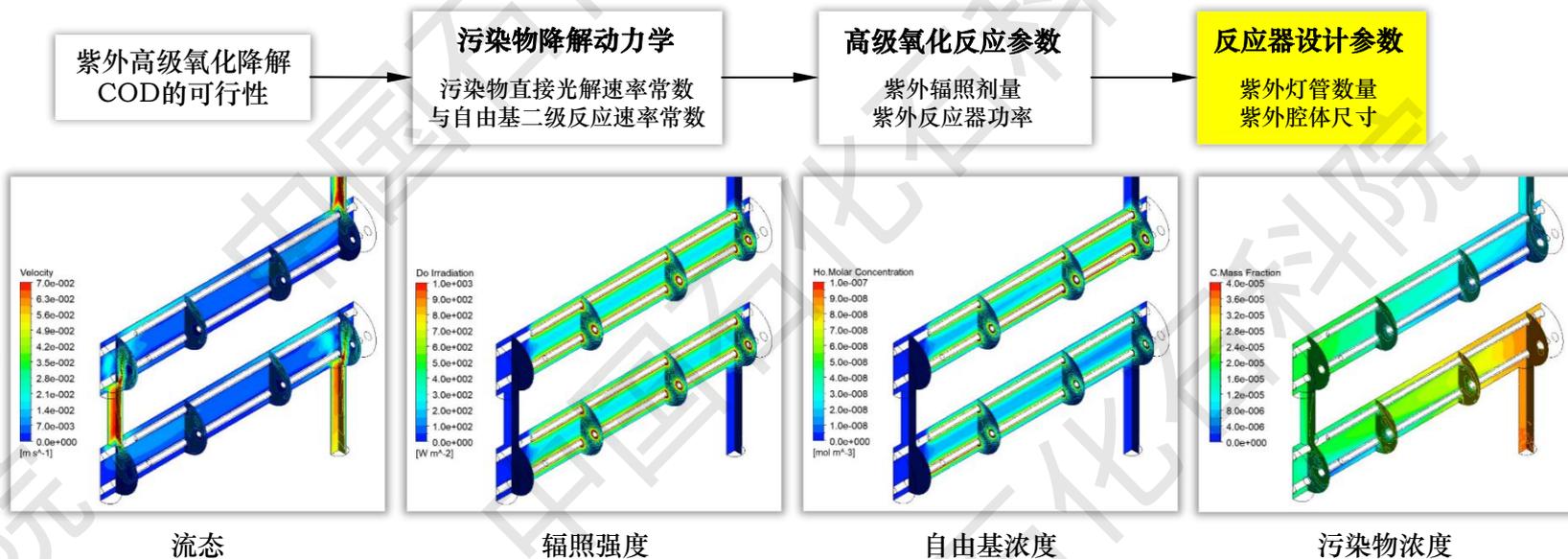
3. 计算流体力学模型构建及优化

□ 紫外高级氧化过程中的关键参数如何转化为反应器的设计参数? **计算+CFD模拟**



3. 计算流体力学模型构建及优化

□ 紫外高级氧化过程中的关键参数如何转化为反应器的设计参数? **计算+CFD模拟**

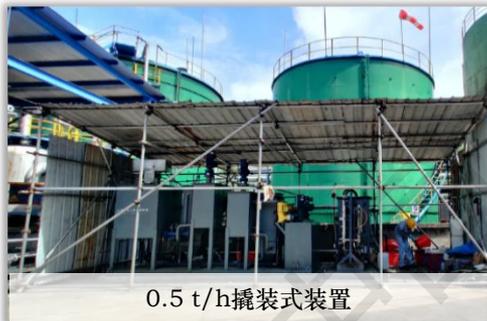


三、典型石化难降解废水研究及应用案例



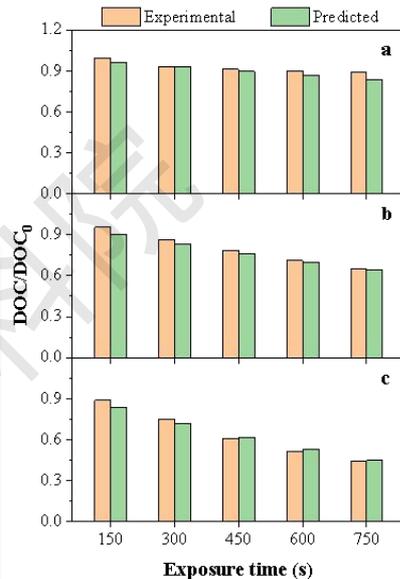
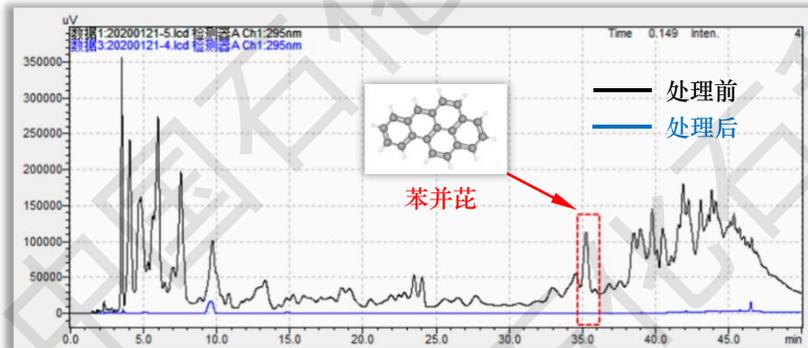
中国石化
SINOPEC

4. 中试研究及验证 紫外高级氧化技术处理焦化废水中苯并芘



名称	ρ (苯并芘)/($\mu\text{g/L}$)	COD/(mg/L)	BOD/(mg/L)	ρ (石油类)/(mg/L)	浊度/NTU	ρ (TOC)/(mg/L)	pH 值
冷焦水	15.5	522	125	43.1	104	136	9.54
处理出水	< 0.03	125	30	0.84	3.74	35.6	7.10
进水要求	≤ 0.03	600~800	240~320	≤ 500	-	-	-

备注：苯并芘质量浓度要求参考标准（GB 31570-2015）中车间废水排放口数值。



--Chemosphere, 287(2022), 131999

5. 紫外高级氧化工业应用技术方案

某煤化工企业450 m³/h高盐水高效氧化工业应用



几何模型→网格划分→计算求解→结果分析

紫外反应器设计构型性能评估与优化

- 一、石化环保污染治理面临的趋势和挑战
- 二、紫外高级氧化技术（UV-AOPs）
- 三、典型石化难降解废水研究及应用案例
- 四、结论及展望

Contents 目录

四、结论及展望



中国石化
SINOPEC

- ◆ 针对紫外高级氧化技术应用难题，以**光源强化、催化剂强化及流场强化**为切入点，利用多波段紫外光与均相、非均相催化剂调控体系自由基种类及产率，结合污染物降解动力学和计算流体动力学模型（CFD）提出紫外高级氧化技术放大路径；
- ◆ 形成了以紫外高级氧化为核心的成套工艺，**初步**突破了其在工业废水处理领域的瓶颈，为石化难降解废水处理及污水资源化提供技术支撑。

专家团队

研发团队



秦冰
教授、博士



桑军强
高工、博士



晋超
副研、博士



孙飞
高工、博士



赵锐
高工、博士



高嵩
高工、博士



孙钰林
工程师、硕士



杨春鹏
工程师、博士



强志民
研究员



李梦凯
研究员



李文涛
副研究员

- ◆ 中国科协第七届青年人才托举工程项目，2021QNRC001；
- ◆ 国家自然科学基金青年基金，石化废水典型含氮有机物的VUV-高级氧化还原降解机制及工艺优化（52100110），2022-2024
- ◆ 中国石化科技部优秀青年基金项目，分子筛高级氧化材料在石化行业难降解有机废水处理领域的应用（320001）
- ◆ 中国石化科技部项目，煤化工高盐水高效氧化技术开发（319021-6）

■ 石科院简介



中国石化
SINOPEC

石科院成立于1956年。拥有**石油炼制全流程技术平台**，是国内炼油企业的**主要技术供应商**，具备**支撑、引领**现代化炼油厂建设、生产和发展的综合**能力**，在**国际**上拥有较高的知名度和影响力。

愿景：建设世界一流的绿色低碳能源化工科学研究院



中国石化
SINOPEC

中石化石油化工科学研究院有限公司
SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing Co.,Ltd.

25

■ 石科院简介

“八大科研领域”

炼油领域

化工领域

资源循环利用领域

材料领域

环保领域

石油产品领域

新能源领域

智能化领域

■ 研究室简介



中国石化
SINOPEC

技术应用

70 余套

污水回用技术推广应用

100 余套

循环水处理技术推广应用

15 余套

污水及污泥处理技术推广应用

30 余个

退役井场开展土壤修复

数万 平方米

在役场地修复



中国石化
SINOPEC

中石化石油化工科学研究院有限公司
SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing Co.,Ltd.

27

谢谢！期待未来合作



中国石化
SINOPEC