



LCW——低温催化氧化技术在含酚废水脱酚及 煤化工废水处理中的工程应用

浙江清华长三角研究院台州创新中心

浙江美纳环保科技有限公司 辽宁博仕科技股份有限公司

高级工程师 陈敏感



目录 CONTENTS

ENTER YOUR COMPANY NAME



技术背景

Technical
background



LCW技术概要

LCW
Technology overview



工程与实践

Engineering and Practice



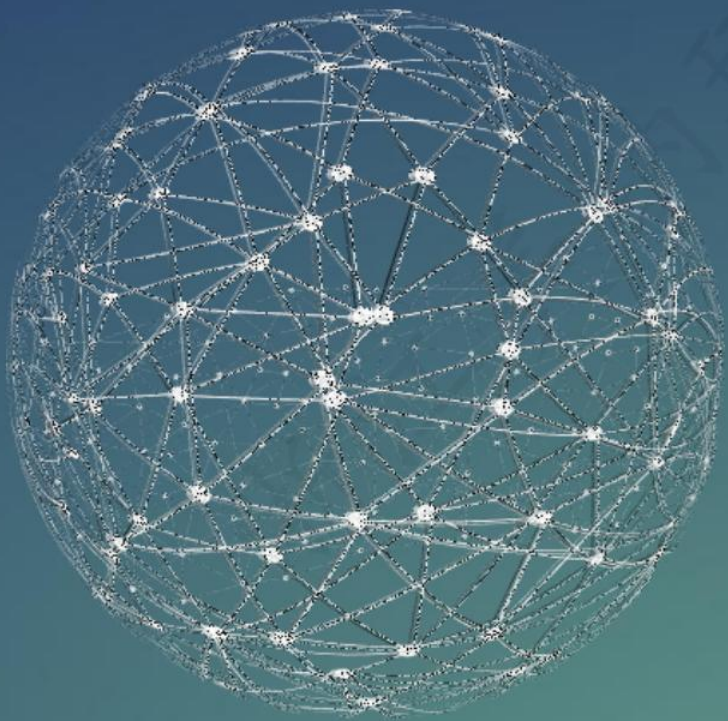
研发团队

R & D team



联系我们

Contact us



技术背景

Technical background

一、焦化（兰炭）废水水质特性及处理难点：

1. 典型的含酚含氰废水，废水生物毒性大；
2. 萃取不彻底，多元酚、氰化物、萘等毒性物质残留量高，严重抑制微生物的活性；
3. 高氨氮。废水毒性大，硝化菌存活不易，脱氮效果差；
4. 可生化性极差， $B/C < 0.2$ 。

二、煤化工及医化高浓废水预处理对排污企业的重要性：

1、预处理不规范的潜在危害：

- 生化系统污泥中毒，解絮
- 污泥沉降性变差，出水浑浊
- 出水氨氮大幅超标
- 出水COD大幅超标
- 生化系统崩溃

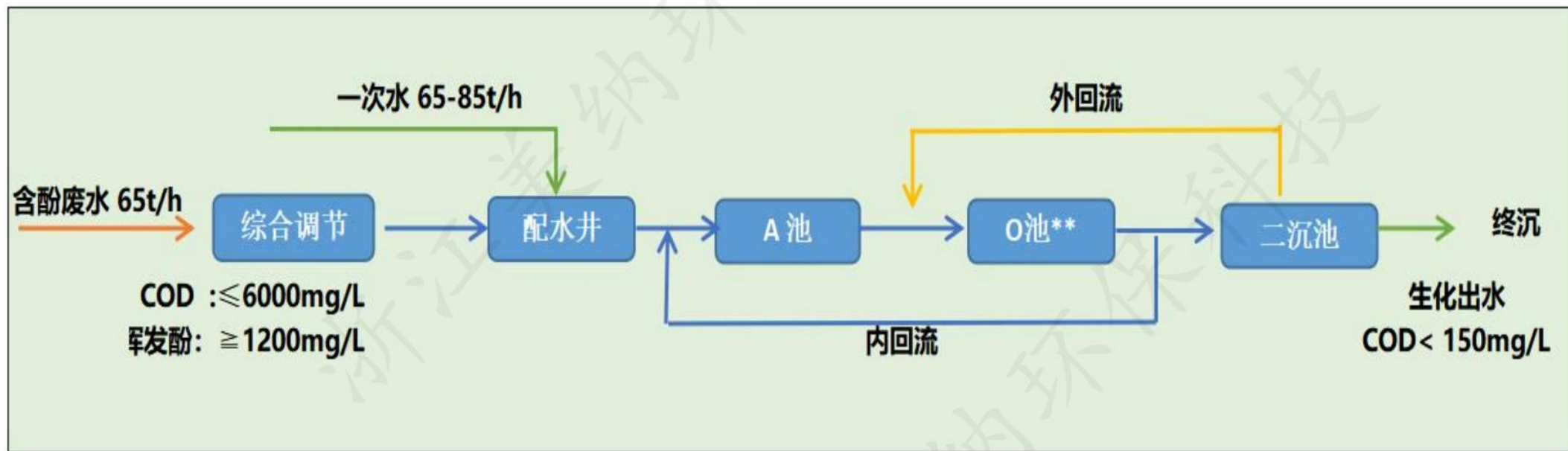
二、煤化工及医化高浓废水预处理对排污企业的重要性：

2、不具备高浓废水预处理技术的治理企业有多难：

- 接单难——容易做的没利润，有钱赚的没技术！
- 不敢接——有资源，有人脉，心里没底不敢干！
- 难确认——心中想了千万遍，没有条件做实验！
- 难设计——没有实验和数据，设计方案没头绪！

三、焦化（兰炭）废水常规处理工艺：

1、焦化废水典型处理工艺：一次稀释 A-O 法

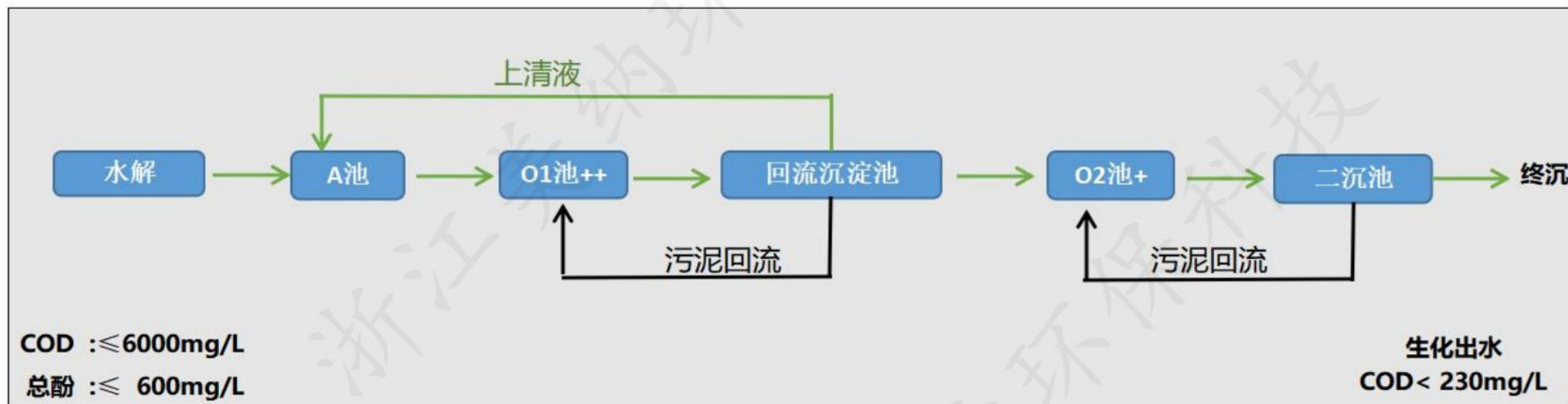


以上为一种焦化废水的直接稀释法处理工艺。

- 一次水稀释后进生化系统，以确保挥发酚等有毒物质浓度低于微生物抑制浓度；
- 以牺牲池容为代价。
- 原水水质波动及环境因素等原因，生化系统极不稳定，出水COD、氨氮极易超标，出水水质离回用水水质要求距离极大！

三、焦化（兰炭）废水常规处理工艺：

2、焦化废水典型处理工艺：大回流稀释 A-O-O 法

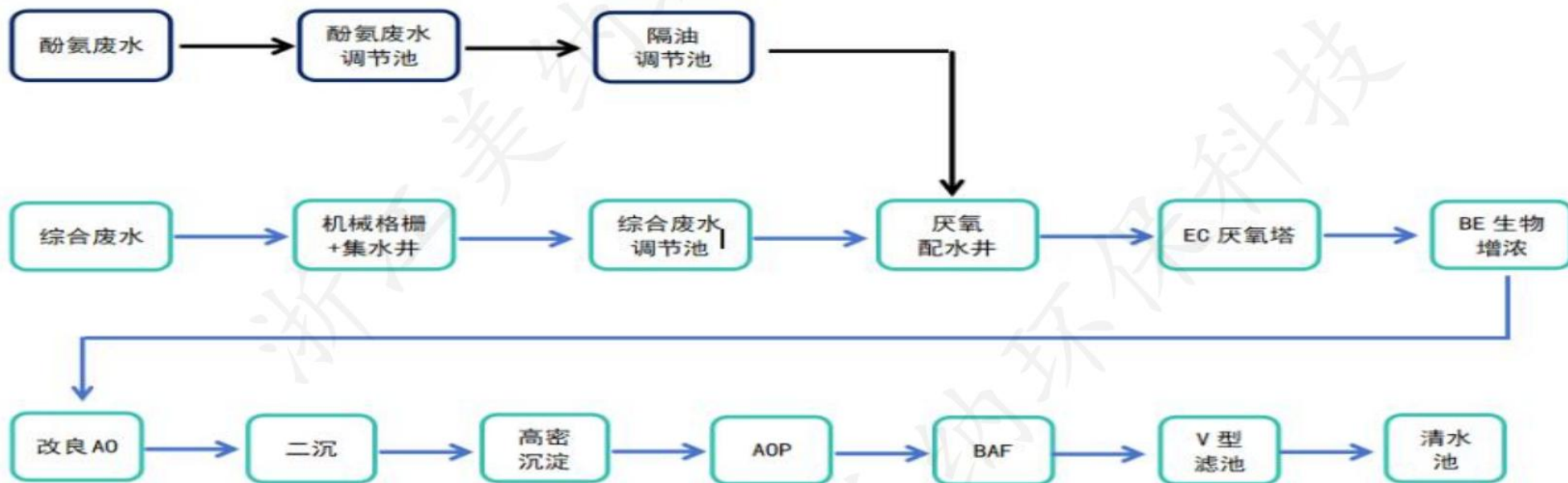


以上为一种焦化废水的回流稀释法处理工艺。

- O池末端大比例回流至A池前端稀释原水后进生化系统，以确保挥发酚等有毒物质浓度低于微生物抑制浓度；
- 以牺牲池容为代价。
- 原水水质波动及环境因素等原因，生化系统极不稳定，出水COD、氨氮极易超标，出水水质离回用水水质要求距离极大！

三、焦化（兰炭）废水常规处理工艺：

3、焦化废水典型处理工艺：EC+PACT生物增浓工艺



以上为一种煤化工废水的厌氧+生物增浓工艺。该工艺有一定的技术难度，工艺参数的选择与控制是整个系统运行稳定和有效的关键。

四、焦化（兰炭）废水常规处理工艺存在的问题：

1. 为稀释有毒物质，导致容积负荷、污泥负荷严重偏低；
2. 池容需大，浪费土地和建设投资；
3. 废水生物毒性大，硝化菌存活不易，生物脱氮效果差；
4. 由于废水可生化性差，二沉池出水COD很难做到150mg/L以下；
5. 末端深度处理压力巨大，膜系统污堵严重；
6. 要使得生化系统持续稳定并高效运行，废水高效脱酚、脱氰，降低生物毒性是预处理关键。

五、酚类化合物及其特征：

- 酚——特指芳环上的一个或多个氢原子为羟基取代而形成的有机化合物。
- 酚按其环上羟基的数目分为一元酚和多元酚。
- 由于酚类化合物大多数具有挥发性，也称挥发酚。
- 酚类化合物绝大多数具有生物毒性，无序排放，将对生态环境带来严重危害。

六、当前含酚废水预处理工艺比较：

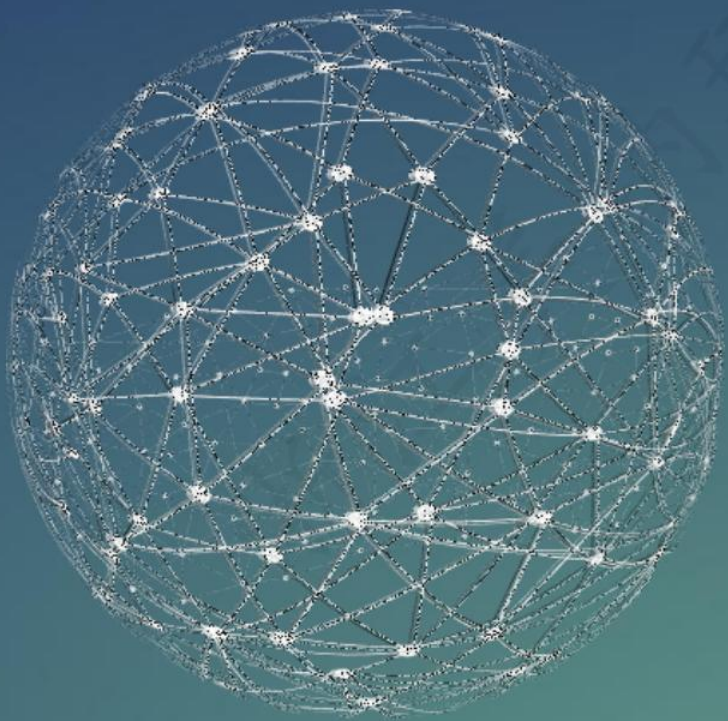
序号	工 艺	技术原理与特点
1	吸附法	树脂或活性炭吸附工艺，只是把挥发酚挪了一个地方，没有从根本上解决问题，同时吸附剂极易污堵，再生废液属危废， 有二次污染 ，运行费用较高；
2	臭氧催化氧化	臭氧制取成本18-28元/kg，低浓度条件下，降解1ppm苯酚大约消耗3ppm臭氧；臭氧消耗量大，运行费用高。最关键的是，催化剂污堵和流失， 前端应用有技术性风险 ；
3	电催化氧化	废水特性复杂，能耗极高，实验室可行，工程应用难以实现； 设备投资大、运行费用高 ，系统寿命低，几乎没有成功运行的案例；
4	溶剂萃取	溶剂萃取是当前含酚废水脱酚预处理的主流技术。 溶剂萃取不彻底、多元酚萃取效果更差、低浓度无效、总酚残留浓度高 ，兰炭废水采用溶剂萃取后，总酚残留浓度高于焦化废水，后续生化处理难度很大！
5	稀释法	一次水直接稀释： GB 16171-2012有专项约束——单位产品基准排水量控制！ 间接稀释法：好氧末端大比例回流至缺氧池前端，稀释进水生物毒性，降低污泥负荷，牺牲池容。但一旦系统出现异常， 极易导致恶性循环 。

七、有没有更加经济、彻底的脱酚技术：

有

**LCW——低温催化氧化，运行温度：30°C-50°C，常压运行！
反应器结构简单，无固体填料，无复杂内构件！**

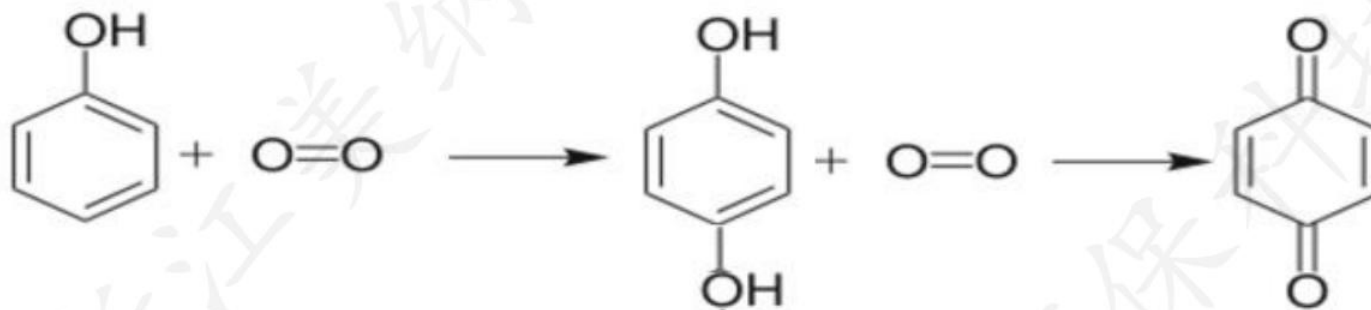
处理效果 —— 一成不变！



LCW技术概要

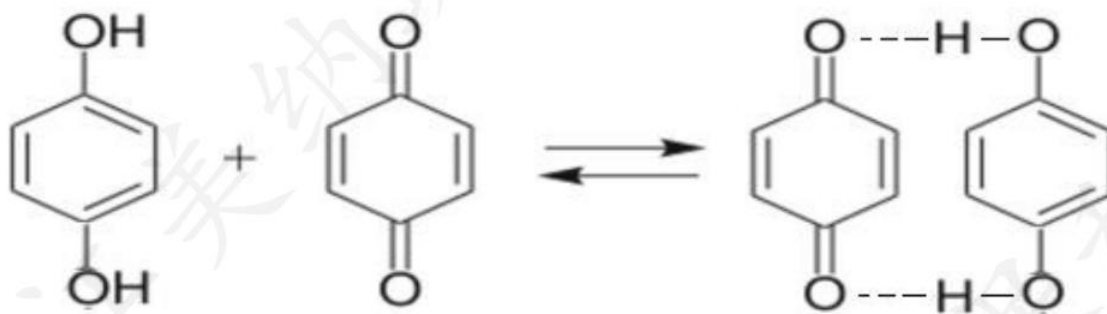
LCW
Technology overview

一、苯酚特性——初级氧化易实现



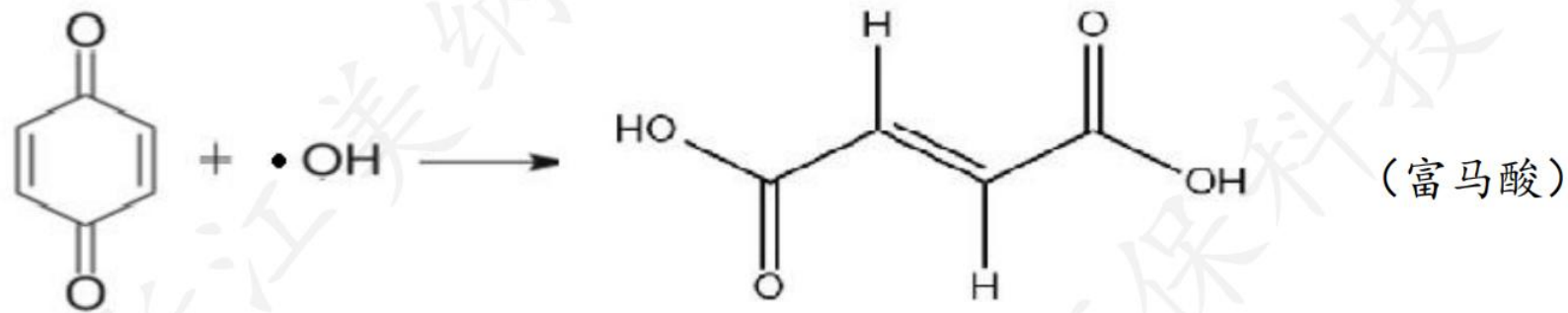
- 苯酚水溶液呈弱酸性，因其苯环上的羟基易电离；
- 苯酚易氧化，其初级氧化产物为双酚、醌及其复合物。

一、苯酚特性——初级氧化易实现



- **初级氧化**比较容易实现，苯酚废水在空气中持续暴露一定时间，废水的颜色将逐渐变为粉红，那并非苯醌的颜色；氧化过程出现红棕色的中间产物是对苯二酚和对苯醌的复合物——醌氢醌，这是苯酚氧化降解的初级阶段。

二、苯酚的深度氧化降解产物

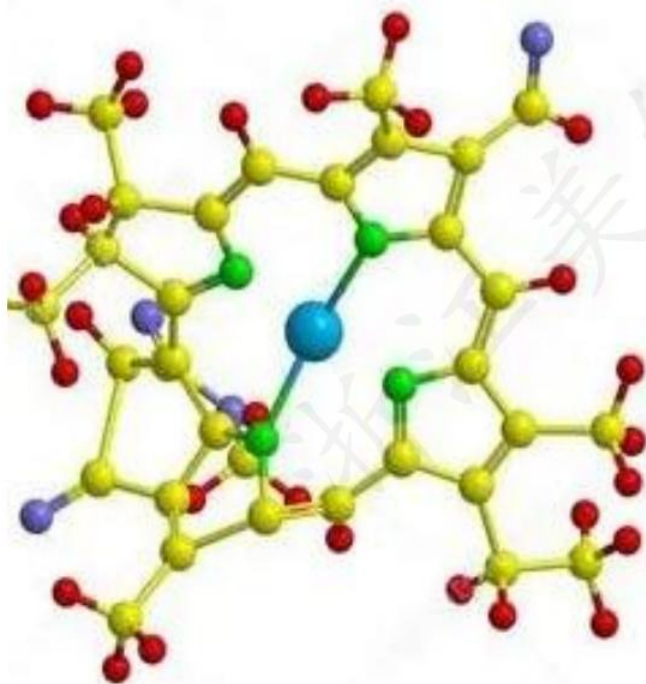


氧化到这一步，体系放热，产生有机酸，PH大幅下降。 这一步反应需要两个因素支持：

- 1、强氧化剂；
- 2、相转移催化剂

三、低温催化湿式氧化LCW——相壁垒的破除

1、LCW 核心技术体系：相转移催化技术



上图：红色圆球为氧化剂，其余为有机物，氧化剂分布在有机相外围。

◆常规湿式氧化技术条件苛刻，全程高温高压，运行安全系数较低，操作风险较大；

◆高浓难降解废水，通常为多相共存混合物；体系中至少存在着水相和有机相，微观上存在着显著的相壁垒，阻碍了外部对有机物的氧化还原反应；

◆离子型反应物（氧化剂）往往易溶于水相，但难溶于有机相，而有机物则可溶于有机溶剂之中。不存在（相转移）催化剂（促进剂）时，两相相互隔离，反应物（氧化剂）无法直接接触有机相内部的每一个有机物分子，氧化还原反应只能在有机相的边缘进行，反应缓慢。

三、低温催化湿式氧化LCW——相壁垒的破除

1、LCW 核心技术体系：相转移催化技术

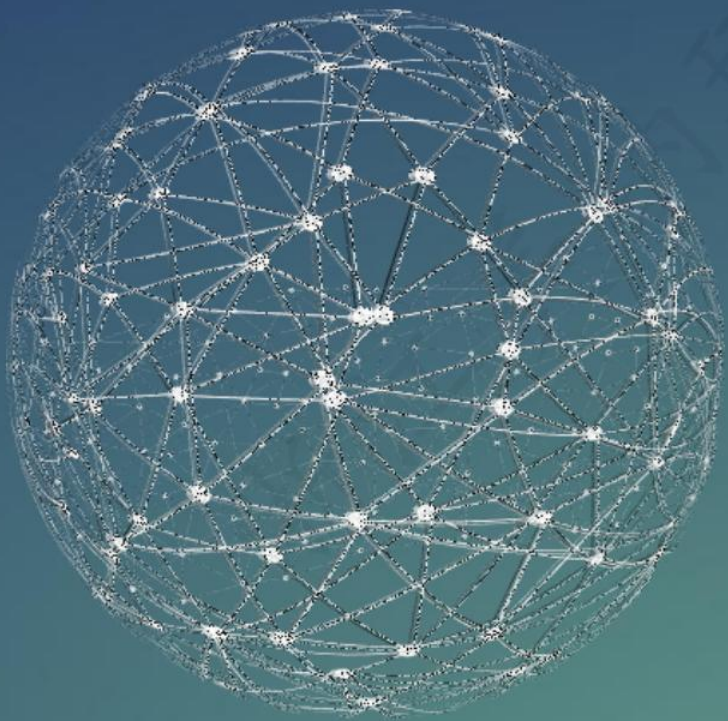


上图：红色圆球为氧化剂，其余为有机物，氧化剂已突破相壁垒，与有机物分子接触。

◆将多种相转移催化剂和具备特殊官能团的化合物，采用基因材料技术进行靶向合成，即可获得具备某种特定功能的常温强化湿式氧化催化剂；

◆这种催化剂可以打破上述相壁垒，并利用自身对有机溶剂的亲水性，将水相中的反应物（氧化剂）转移并扩散到有机相中，大幅提高反应效率；

◆具备这种相转移特性的催化剂，称之为相转移催化剂；LCW——低温催化氧化技术。正因为引入了这种催化剂，使得某些难降解的有机物能够实现在**常温常压环境条件**下的有效降解。



工程与实践

Engineering and Practice

一、浙江****300t/d 高浓含酚废水处理工程——LCW工程实践：

1.1、项目简况

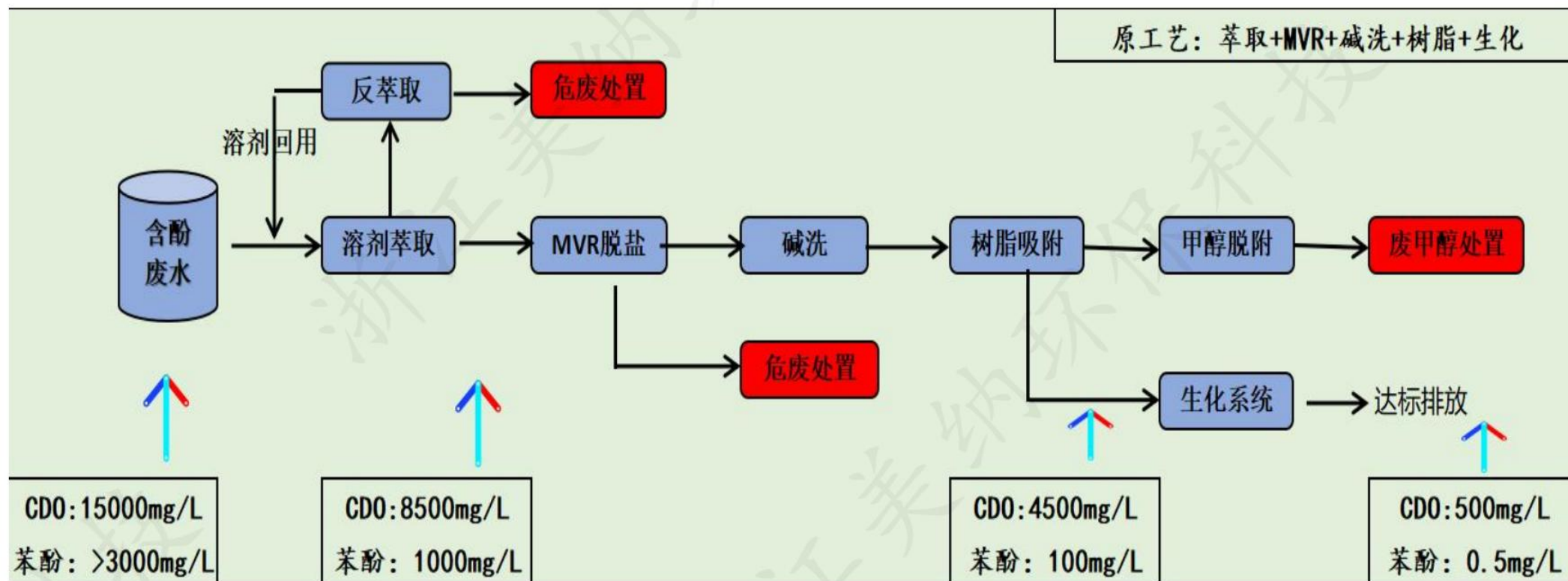
- 项目名称：浙江**股份有限公司高浓苯酚废水预处理工程
- 业 主 方：浙江**股份有限公司
- 项目地址：浙江省台州市
- 项目规模：300吨/天

1.2、进水水质指标

COD (mg/L)	苯酚 (mg/L)	废水来源
15000	>3000	萃取前废水

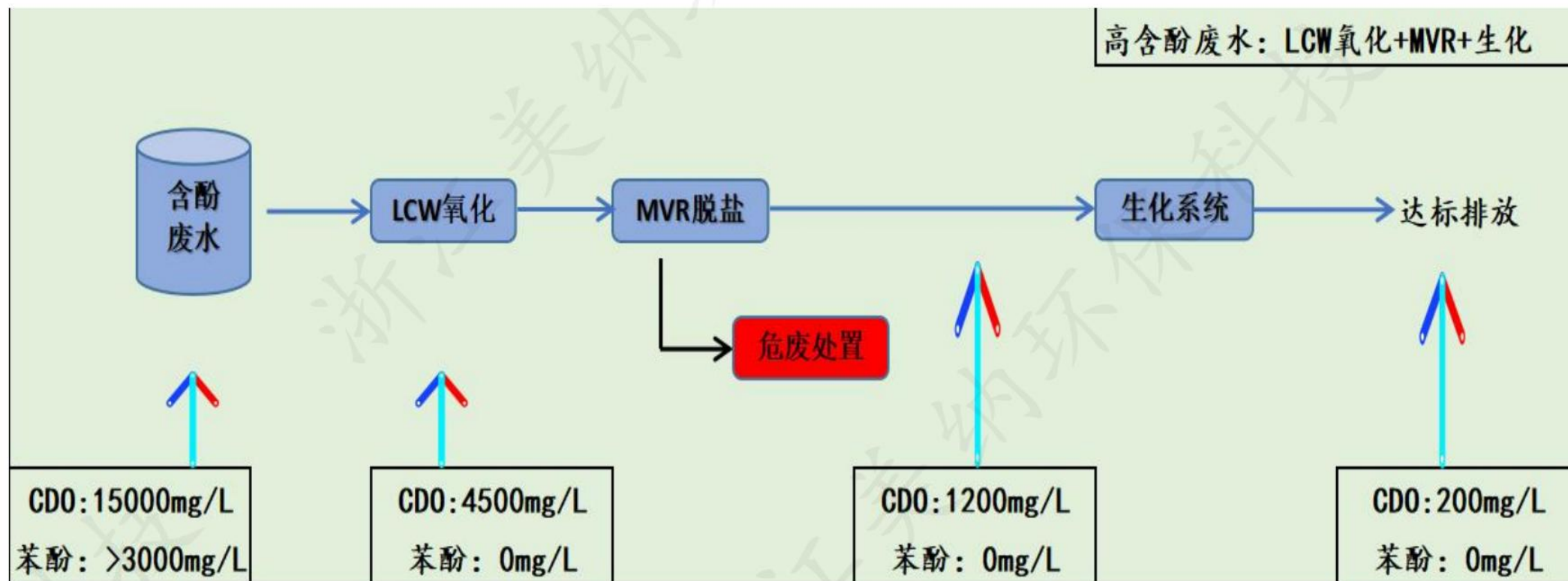
一、浙江****300t/d 高浓含酚废水处理工程——LCW工程实践：

1.3、技术改造前工艺流程



一、浙江****300t/d 高浓含酚废水处理工程——LCW工程实践：

1.4、技改后工艺流程



一、浙江**** 300t/d 高浓含酚废水处理工程——LCW工程实践：

1.5、原水苯酚高达3000-4000ppm：LCW低温催化氧化轻松搞定！



◆ LCW反应器+MVR，出水直接进生化，工艺一步到位：

水样外观			
名称	含酚原水	LCW出水	MVR脱盐
苯酚含量 (mg/L)	3110	0	0

一、浙江**** 300t/d 高浓含酚废水处理工程——LCW工程实践：

1.6、项目现场



钢砼结构，地下式

二、辽宁丹东**** 高浓苯胺废水处理工程——LCW工程实践：

2.1、项目现场



二、辽宁丹东**** 高浓苯胺废水处理工程——LCW工程实践：

2.2、项目现场



三、其他行业含酚废水LCW氧化脱酚测试：

3.1、其他行业含酚废水脱酚测试操作条件及出水水质

项目单位	行业	原水水质	出水水质
云南**制焦有限公司	焦化	挥发酚：1500 ppm COD：5200 ppm	挥发酚：0 ppm COD：1063 ppm
山东**（烟台）新材料	涂料	苯酚：5373 ppm COD：38428 ppm	苯酚：15 ppm COD：19243 ppm
平顶山**化工（硝基酚）	化工	硝基酚：3324 ppm COD：7296 ppm	硝基酚：0 ppm COD：3261 ppm
武汉****股份有限公司	化工	苯酚：5410 ppm COD：27915 ppm	苯酚：0 ppm COD：14855 ppm
扬州**有限公司	石化	挥发酚：522 ppm COD：4433 ppm	挥发酚：0 ppm COD：1134 ppm
****集团有限公司	焦化	挥发酚：5000 ppm COD：44201 ppm	挥发酚：0 ppm COD：14766 ppm

四、焦煤化工废水基本特征及LCW低温催化氧化技术应用：

4.1、焦化（兰炭）废水特性及处理难点：

- 典型的**含酚含氰**废水，生物**毒性强**，可生化性**极差**；
- 废水高效脱酚、脱氰，**降低生物毒性**是预处理关键；
- 挥发酚将严重抑制生化系统微生物的活性，导致生化系统**污泥中毒**，处理效率大幅下降，硝化——反硝化系统频繁崩溃，出水COD、氨氮经常超标；
- 废水中含有大量的有机氮化物，厌氧氨化过程中会释放大量氨氮，导致水体氨氮升高，增加生化**系统脱氮负荷**。

四、焦煤化工废水基本特征及LCW低温催化氧化技术应用：

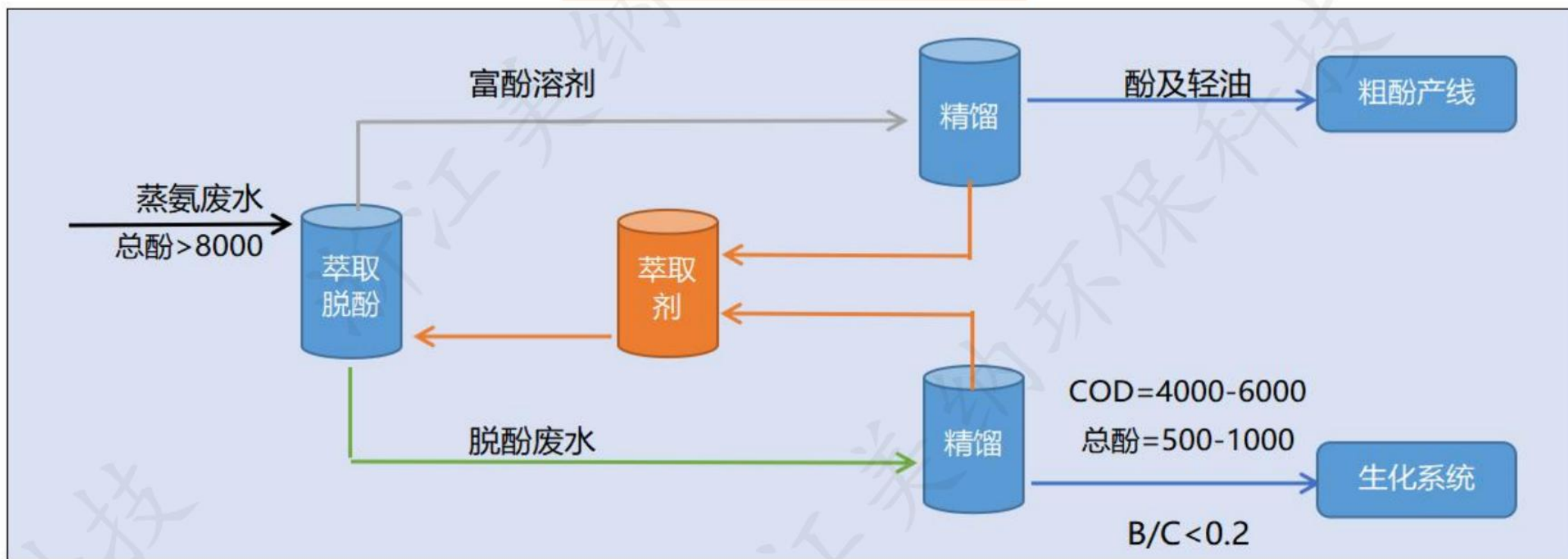
4.2、焦化（兰炭）废水典型脱酚工艺：

序号	工 艺	特点与不足
1	溶剂萃取	溶剂萃取是当前含酚废水脱酚预处理的主流技术。 溶剂萃取不彻底、多元酚萃取效果更差、低浓度无效、总酚残留浓度高 ，兰炭废水采用溶剂萃取后，总酚残留浓度高于焦化废水，后续生化处理难度很大！
2	稀释法	一次水直接稀释：GB 16171-2012有专项约束——单位产品 基准排水量控制 ！ 间接稀释法：好氧末端大比例回流至缺氧池前端，稀释进水生物毒性，降低污泥负荷，牺牲池容。但一旦系统出现异常， 极易导致恶性循环 。
3	吸附法	树脂或活性炭吸附。该法吸附剂极易污堵，再生难度大， 二次污染严重 ，运行成本较高，末端深度处理有应用，主要是作为后续膜处理的前级应用。
4	臭氧催化氧化	前端使用，臭氧消耗量大，设备投资高， 催化剂污堵严重 ，运行费用高；末端深度处理有应用，主要是作为后续膜处理的前级应用。

三、焦煤化工废水基本特征及LCW低温催化氧化技术应用：

3、兰炭废水传统处理工艺与“靶向吸附+催化氧化”预处理工艺对比：

兰炭废水传统脱酚预处理工艺

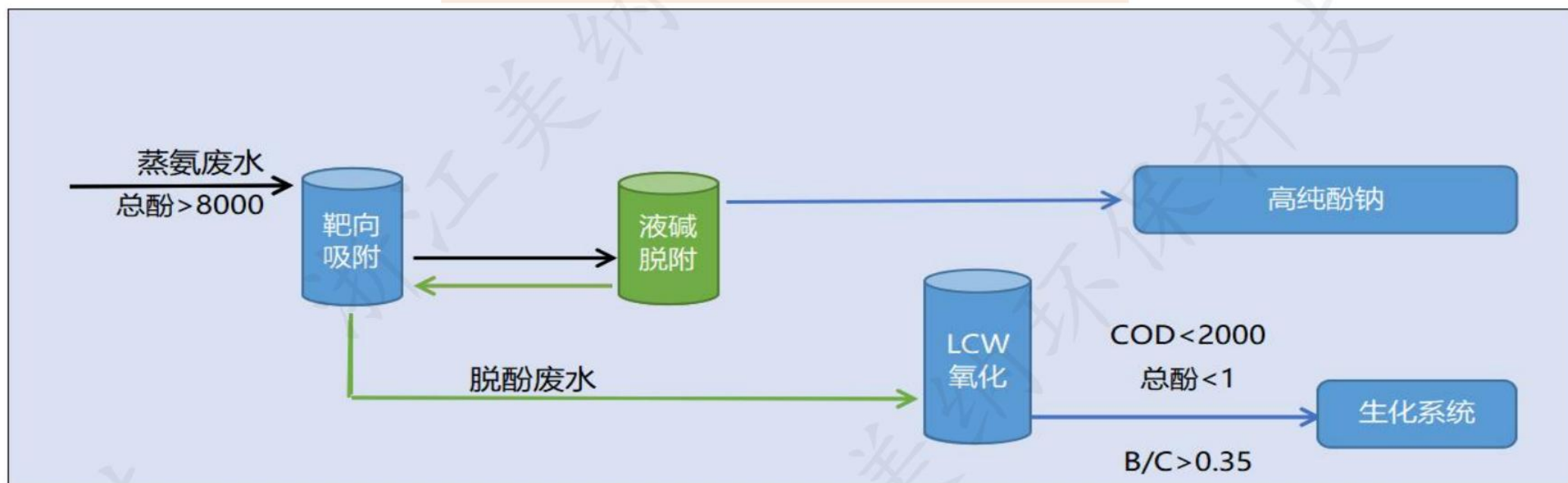


B/C=0.15，稀释状态下，出水仍不易达标

四、焦煤化工废水基本特征及LCW低温催化氧化技术应用：

4.3、兰炭废水传统处理工艺与“靶向吸附+催化氧化”预处理工艺对比：

兰炭废水“靶向吸附+催化氧化”预处理工艺

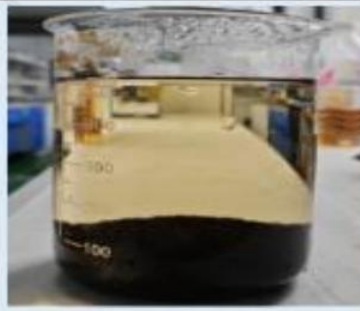


- 靶向固体吸附材料，定向吸附，液碱轻松脱附；
- LCW氧化后， $B/C > 0.35$ ，无需稀释，废水稳定达标！

四、焦煤化工废水基本特征及LCW低温催化氧化技术应用:

4.3、兰炭废水传统处理工艺与“靶向吸附+催化氧化”预处理工艺对比:

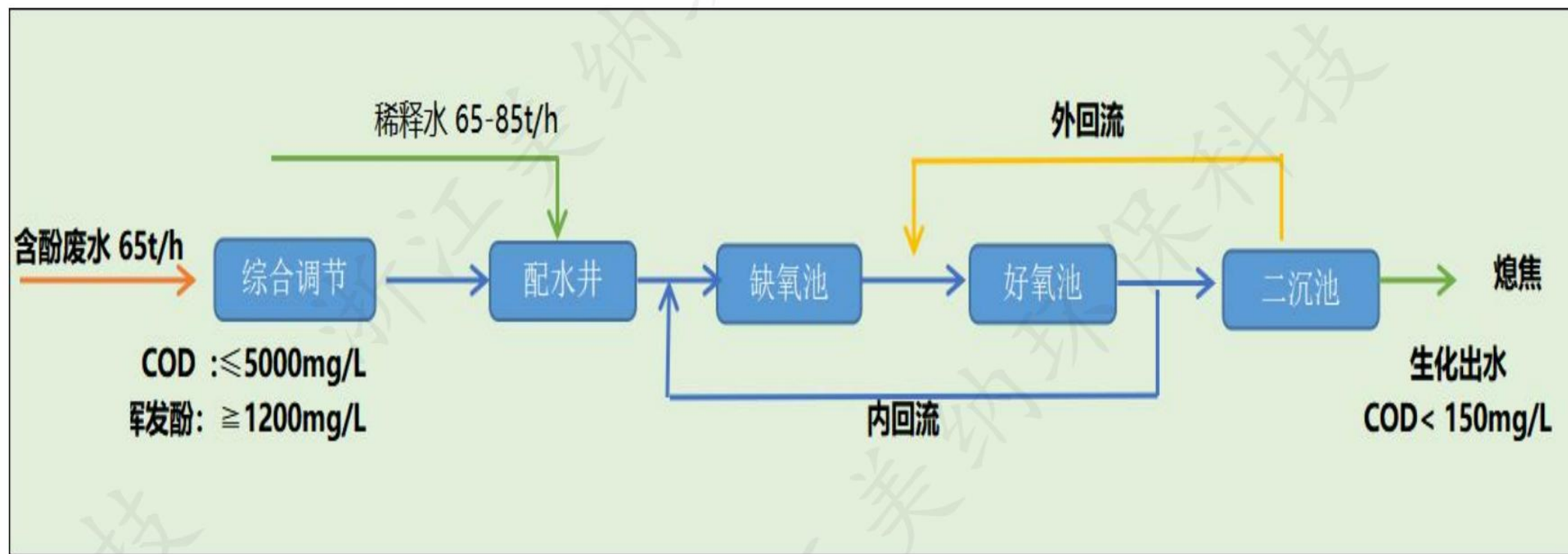
甘肃某兰炭废水“靶向吸附+催化氧化”预处理工艺

表观特征				
工艺阶段	蒸氨废水	一级吸附	二级吸附	LCW氧化
总酚 (mg/L)	16444	4932	1011	<1
COD (mg/L)	52320	23389	14616	4133
B/C	0.15	/	/	0.35

- 靶向固体吸附材料，定向吸附，液碱轻松脱附；
- LCW氧化后， $B/C > 0.35$ ，无需稀释，废水轻松达标！

四、焦煤化工废水基本特征及LCW低温催化氧化技术应用:

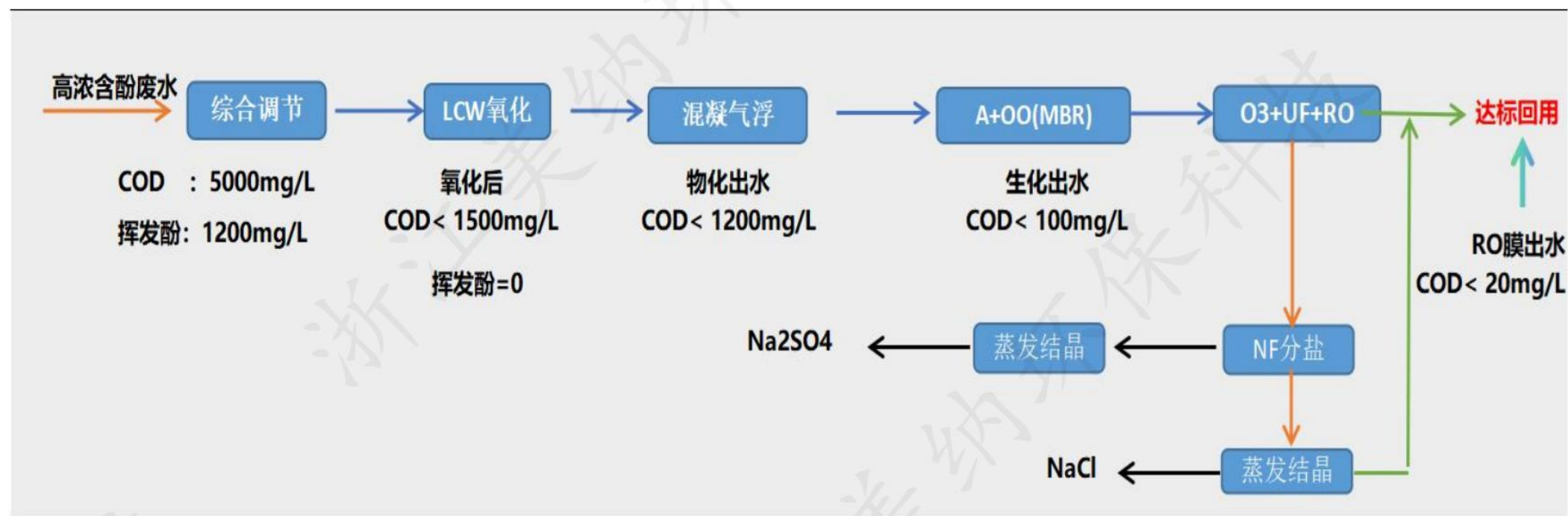
4.4、云南某焦化废水处理现状 (原水1500t/d):



B/C=0.15, 稀释状态下, 出水仍不易达标

四、焦煤化工废水基本特征及LCW低温催化氧化技术应用：

4.5、采用LCW低温催化氧化技术技改后：

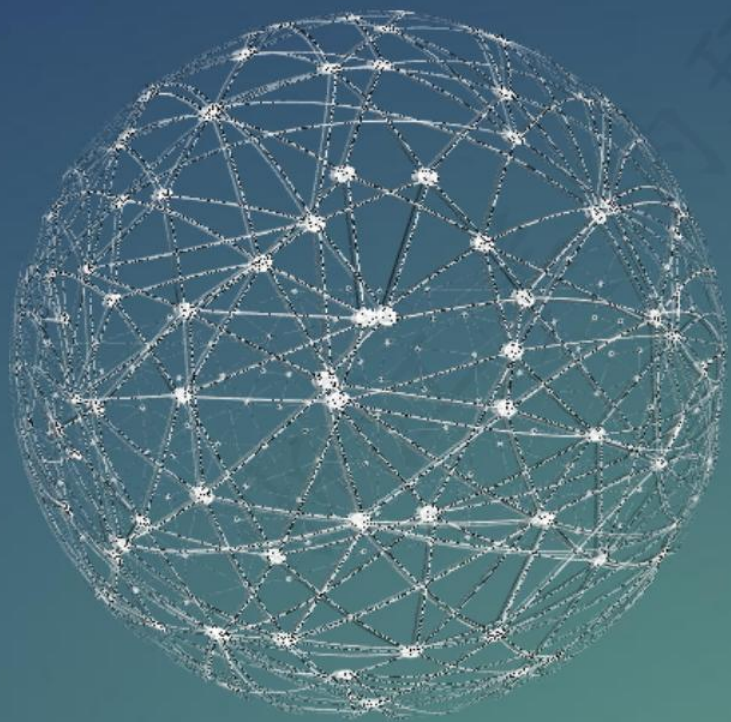


LCW氧化后，废水B/C大于0.35，生化出水COD小于100mg/L

四、焦煤化工废水基本特征及LCW低温催化氧化技术应用：

4.6、二次纳滤浓水再处理与资源化利用：（出盐洁白,各项指标符合GB/T 6009-2014（《工业无水硫酸钠》，表1中Ⅲ类一等品的品质要求）可做副产工业盐出售

纳滤浓水 LCW 氧化+蒸发脱盐			纳滤浓水直接蒸发脱盐		
工艺	实验现象	实验条件及 吨水运行成本	工艺	实验现象	实验条件及 吨水运行成本
原水 TOC: 296mg/L		/	原水 TOC: 296mg/L		/
LCW+沉淀 TOC: 150mg/L		吨水处理成本： 15-20 元	/	/	/
盐白		产盐 160kg 获利 24 元	盐黄、结块		危废处置
蒸发母液	<0.5% 母液处置费小于 5 元		蒸发母液	>3-5% 母液再浓缩+处置费 >20 元	
综合经济效益	24-15-5= 4 元/吨水		综合经济效益	-20.5 元/吨水	



研发团队

R & D team

研发团队

一、团队核心：王德喜工学博士、教授、博士生导师, 首席科学家



王德喜

国家万人计划成员
享受国务院特贴
博士生导师
二级教授

辽阳产业技术研究院院长，辽宁博仕科技股份有限公司董事长，浙江美纳环保科技有限公司特聘首席科学家，中组部第三批国家级高端领军人才“万人计划”——创新创业领军人才，国务院政府特殊津贴获得者，科技部“国家创新人才推进计划 科技创新创业人才”，辽阳市第五批优秀专家”。中国真空学会真空冶金分会会员，辽宁机械工程学会设计分会理事，辽宁机械工程学会环保工程分会理事长。

奖励或荣誉名称	授予单位	奖励日期
国务院特殊津贴	国家人力资源和社会保障厅	2018年8月
辽阳市十大科技创新人物	辽阳市人社局	2016年8月
辽阳市五一劳动奖章获得者	辽阳市总工会	2016年5月
辽阳市第五批优秀专家	辽阳市组织部	2016年5月
创业奖学金荣誉证书	沈阳工业大学辽阳分校	2016年3月
第四届中国创新创业大赛企业组二等奖	辽宁创业创新大赛组委会	2015年4月
辽宁省优秀新产品奖三等奖	辽宁省人民政府	2014年8月
辽宁省教学成果一等奖	辽宁省教育厅	2013年7月
压力容器及工程设备设计（二等奖）	辽宁省自然科学学术成果奖励评审委员会	2011年7月6号

研发团队

陈敏感

浙江美纳环保科技有限公司总经理，西北大学EMBA，沈阳工大辽阳产业技术研究院客座教授，高级工程师，国内电化学技术应用的先行者，LCW工艺的开发之一；曾多次受邀到高校和研究机构进行电化学、高级氧化及其应用的技术讲座，并先后与同济大学、华东理工专家教授等组团在南京、杭州、上海、深圳等地举办了多次电化学和高级氧化技术讲座。

二、团队核心成员：陈敏感、崔玮琳、金友顺、陈劼、夏鑫、黄锦程、刘梅玲.....



二、研发中心：浙江美纳环保科技有限公司电化学及高级氧化技术研究中心



浙江美纳环保科技有限公司作为一家专注于医药化工废水治理的专业化环境治理企业，自2015年开始，便致力于电化学——高级氧化组合工艺的研发与工程实践。公司是国家级高新技术企业，拥有超过600平方米的实验研发中心，中心建有水处理工艺研发实验室、水质数据分析实验室和中试实验室。

中心拥有电催化氧化、电催化脱色、电絮凝、电芬顿、过硫酸盐电絮凝、电催化脱氮除磷、常温靶向强化催化（LCW/LCR/ECR）技术、强化芬顿流化床、定向树脂吸附、溶剂萃取、浓缩蒸馏等研发与实验手段，为我们进行医药化工等高浓度有机废水的治理提供了充分的技术保障，也为我们实施高浓废水预处理的技术和工艺研发提供了强大的实验研究基础。

研发中心设有水质数据分析实验室，拥有液相色谱、TOC、COD、氨氮、总氮、总磷、BOD等先进的水质分析仪器和设备，为中心的工艺研发和技术创新提供了强有力的技术支持。

浙江美纳环保科技有限公司
高浓废水预处理技术研发中心

三、研发成果：医化高浓高盐废水预处理技术概述

医化高浓废水由于其自身的特点，要达到上述的处理目标，其处理手段已经远不是常规环境治理技术所能涵盖的了，其处理过程更加专业化（倾向于化工工艺与化工合成等领域），手段更加精细化（脱溶精馏），思维更加资源化（萃取、浓缩、提纯），尤其是处理工艺更加复杂化，不再是单一的处理工艺能够完成的，通常可供选择的工艺和相应的效果评估如下：

1	精馏汽提脱溶	具有高浓度有机溶剂或卤代烃的废水，采用脱溶精馏工艺后，可大幅度降低有机物含量和生物毒性，并获得溶剂的再利用
2	多效浓缩	脱盐和将氮氧化物、铵根离子留在母液中，大幅降低蒸出液的有机物浓度和氨氮、总氮浓度
3	树脂吸附	选取特定的树脂，实现对特定有机物的吸附分离，分离效率高，是某些特定有机污染物去除的比较经济的工艺手段。
4	溶剂萃取	溶剂萃取可实现对某一特定有机物的高效分离，实现资源化利用，大幅度降低高浓废水的处置成本
5	酸析、氢解、碱解	预处理初期选择的工艺方法，具有效果显著、成本低廉的特点
6	低温催化湿式氧化LCW	采用相转移催化技术，消除相隔离壁垒，应用于蒸发过程防结焦、釜残减量化、生物毒性破除等，处理效率高，成本低廉
7	电絮凝	替代常规化学絮凝（碱+PAC+PAM），具有絮凝效率高，可除SS、重金属、无机磷、氟、砷等
8	电芬顿	替代常规化学芬顿，具有氧化效率高，有机物降解效率高，泥量少，自动化程度高的特点
9	电催化氧化	针对特定的水质，可采用该工艺实现脱氮、脱色、降解有机物的目标
10	铁碳微电解	利用微电解原理，制成的多孔性铁碳填料，实现对大分子有机物开环断链，降解有机物，降低生物毒性，提高B/C 比的目标
11	强化催化还原 LCR	美纳主创技术，基于微电解原理，比常规的铁碳微电解具有高有机物降解效率和总氮降解效率，可实现常温常压状态下的加氢还原和氢解目的，对有机氮化物的降解有特殊的效果，运行成本低，自动化程度高，广泛应用于医化高浓废水的预处理和生物毒性的降解。相比于市场上常规的铁碳填料，LCR填料的COD去除率要高出30%-50%；氨氮 或总氮去除率提高50%-80%以上。
12	强化催化微电解 ECR	美纳主创技术，基本原理同LCR，但该工艺具有更强的催化氧化功能，可实现对难降解有机物的高效去除，有机物去除率比常规铁碳填料高出50%-100%，可大幅提高B/C，提高废水可生化性。

备 注：以上为常规高效低成本的处理工艺，通常情况下高浓废水至少需要以上3-5种工艺的有效组合，方能实现预处理目标

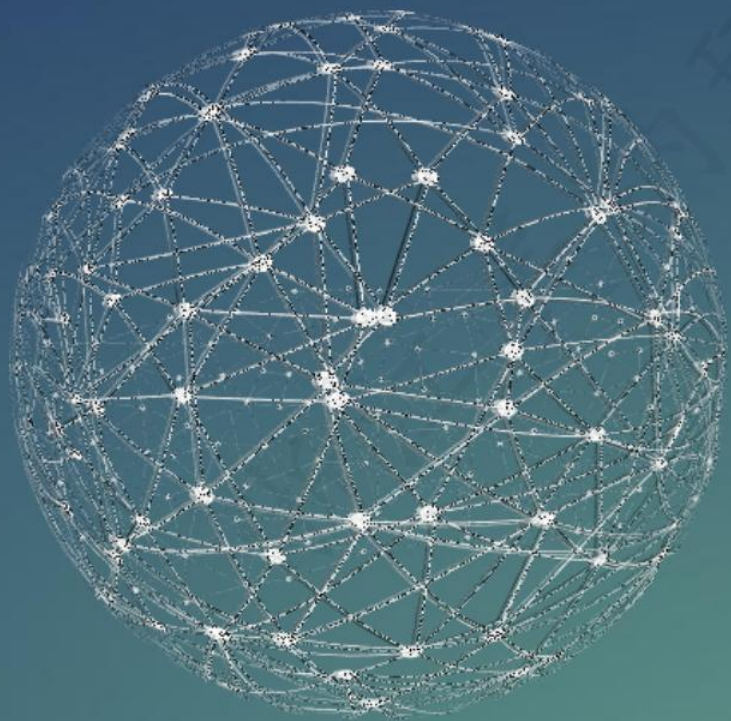
研发团队

三、研发成果：电化学、LCW低温催化氧化中试设备



三、研发成果：LCW低温催化氧化反应器及中试设备





联系我们

Contact Us

联系我们

研发中心：浙江省台州市经济开发区开发大道东段188号——清华长三角研究院台州创新中心

浙江美纳环保科技有限公司

地址：浙江省台州市经济开发区开发大道东段188（浙江清华长三角研究院台州创新中心7号楼）

电话：18957681197

微信：13777621797

辽宁博仕科技股份有限公司

地址：

辽宁省辽阳市太子河区研发街18号

电话：15140996901

微信：15140996901

地理位置

The Position





感谢聆听

Thank you for listening