

有机废水过热近临界水氧化技术

赵光明¹, 刘玉存¹, 柴涛¹, 王洪伟¹, 田江霞²

1. 中北大学化工与环境学院, 太原 030051
2. 山西天和高清科技有限公司, 太原 030051

摘要 根据超临界水氧化处理废水反应效率的影响机理, 增加温度能明显促进反应速率, 降低压力可以减小反应器壁厚、降低设备投资和运行成本、减缓腐蚀。通过实验研究了在水的过热近临界区域对废水氧化处理的可行性。选择焦化废水、青霉素废水、造纸厂废水、丙烯腈废水、TNT 废水 5 种较难降解的典型有机废水进行净化处理实验。实验温度为 420~530℃, 压力为 21~26 MPa。实验结果表明: 在恒压下随着温度增加, 5 种典型废水的化学需氧量(COD_{Cr}) 净化率都迅速增加; 在恒温下随着压力增加, 5 种典型废水的 COD_{Cr} 净化率只稍有上升; 随着温度增加, 不同压力下系统反应出水 COD_{Cr} 的差值和净化率的差值都在逐渐减小。在温度 520~530℃, 压力 21 MPa 时 5 种典型废水净化后的 COD_{Cr} 值均小于 200 mg/L。通过对过热近临界水氧化技术的技术经济性分析, 从工程实际考虑, 对工业有机废水处理更适宜采用过热近临界水氧化技术, 而不是超临界水氧化技术。

关键词 有机废水处理; 过热近临界水氧化; 超临界水氧化

中图分类号 X703.1

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.03.003

Organic wastewater treatment by using superheated and near-critical water oxidation

ZHAO Guangming¹, LIU Yucun¹, CHAI Tao¹, WANG Hongwei¹, TIAN Jiangxia²

1. School of Chemical and Environmental Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China
2. Shanxi Tianhegaoqing Technology Co., Ltd., Taiyuan 030051, China

Abstract In this paper, the feasibility of waste water oxidation treatment in superheated near-critical region of water is studied through experiments. Five kinds of typical industrial organic wastewater which are difficult to biodegrade are chosen for purification experiments. They are coking wastewater, penicillin wastewater, papermaking wastewater, acrylonitrile wastewater and TNT wastewater, respectively. The temperature of the experiment is 420~530℃ and the pressure 21~26 MPa. The results show that at a constant pressure the COD_{Cr} removal ratios of the five kinds of wastewater are increasing rapidly with temperature increase, whereas at a constant temperature the COD_{Cr} removal ratios are only slightly increased as the pressure increases. Additionally, the differences of COD_{Cr} removal rates and purification rate of water in the outlet of the system at different pressures are gradually reduced as the temperature increases. Under conditions of temperature at 520~530℃ and pressure at 21 MPa, the purified COD_{Cr} values of the five typical kinds of wastewater are less than 200 mg/L, even less than 100 mg/L. Through a technological and economic analysis, it is pointed out that considering the engineering practice, the superheated and near-critical water oxidation is more suitable for industrial organic wastewater treatment, instead of the supercritical water oxidation technology.

Keywords treatment of organic wastewater; superheated and near-critical water oxidation; supercritical water oxidation

超临界水氧化技术(supercritical water oxidation, SCWO) 是在超过水的临界温度和临界压力的条件下, 以氧气(或其他氧化剂)作为氧化剂, 使有机物和氧化剂在超临界水中发生强烈的氧化反应去除有机物的一种方法。该方法是一种

收稿日期: 2014-10-22; 修回日期: 2014-12-21

作者简介: 赵光明, 讲师, 研究方向为污染物控制技术, 电子信箱: zhaoguangming@nuc.edu.cn

引用格式: 赵光明, 刘玉存, 柴涛, 等. 有机废水过热近临界水氧化技术[J]. 科技导报, 2015, 33(3): 24-28.

净化效率高、反应速率快、分解彻底、无二次污染的废弃物处理技术,已经成为极具潜力的绿色水处理技术^[1-5]。

温度和压力是超临界水氧化技术中最重要的2个参数。有机物在超临界水中的反应分解服从指数定律,其反应速率常数 k 在一定条件下随温度的增加呈指数形式递增,升高温度加快反应速率已经成为共识^[3,6]。但是压力对超临界水氧化速率的影响仍不清楚,多数研究者认为压力变化引起反应物浓度变化,从而影响反应速率,因此压力增加即密度增加,氧化效率也增加^[7,8]。有研究者指出,压力对超临界水氧化反应速率的影响相比温度小很多,可以忽略^[9]。也有研究者认为压力对超临界水氧化速率没有影响^[9,10]。国内外多数实验研究有机废水的超临界水氧化反应时,将压力直接设定在水临界压力之上,通常为23~30 MPa。国内多数研究的压力范围为25~30 MPa,温度为400~450℃,也有少数研究温度延伸到500℃附近^[11-15]。

从温度和压力对超临界水氧化反应的机理分析可知,增加温度可以明显促进反应速率。虽然降低压力对反应速率的影响还不清楚,但是降低压力却可以带来很多益处,如减小反应器壁厚^[16]、降低设备投资和运行成本、减缓腐蚀^[17]等。因此在温度相对较高、压力低于但接近水的临界值的区域,即过热近临界区,进行氧化反应处理有机废水更具有工程价值和实际意义,但是目前鲜见相关报道。

本文通过实验并结合工程实际研究在水的过热近临界区(温度500~600℃,压力20~22 MPa)对典型难降解有机废水进行氧化反应的处理技术——过热近临界水氧化技术(superheated and near-critical water oxidation, SNCWO)。

1 实验设备与内容

1.1 设备与方法

实验用超临界水氧化设备为连续型设备。反应器壳体圆柱部分高1600 mm,内径88 mm,材质为镍基合金钢NS336,采用半球封头。反应器由远红外外加热,在其内布设

WRNK-331铠装热电偶测量温度。系统进水由高压柱塞计量泵泵入,在预热器加热到400℃后进入反应器。高压柱塞计量泵额定满负荷流量为15 L/h,额定压力28 MPa,共2台,一用一备,也可同时开启。氧化剂为氧气,由高压隔膜压缩机泵入,额定容积流量3 Nm³/h。氧气流量由DMF-1科氏质量流量计计量。系统净化水出水管设背压阀,控制系统内压力,保证系统废水预热、反应净化、净化后排水、排盐连续运行。废水的化学需氧量(COD_{Cr})用国标法检测。

因为温度、压力变化会导致密度变化,在固定容积的反应器中使废水停留时间产生改变。为排除停留时间对净化效率的影响,在实验确定适宜反应停留时间后,进行温度或压力单因素实验分析时通过控制流量调整维持稳定的停留时间。实验的反应温度为420~530℃,压力为21~26 MPa。

1.2 实验与结果

选取5种较难降解的典型工业有机废水进行净化处理实验,分别是:焦化废水、青霉素废水、造纸厂废水、丙烯腈废水、TNT废水。实验以废水化学需氧量值代表有机物浓度高低。为便于比较单因素对实验结果产生的影响,尽可能地统一实验条件。通入氧气的过氧系数都取为1.5。废液在反应器中有效停留时间与参与反应的有机物的性质有关,根据实验选取最佳值,并保持同种废水的停留时间相同。选择列出有代表性的典型实验数据。

1) 焦化废水。取自焦化厂的废水,在反应系统进口COD_{Cr}值为3527 mg/L,反应条件和实验检测结果见表1。

2) 制药厂废水。取自制药厂的青霉素废水,在反应系统进口COD_{Cr}值为88667 mg/L,反应条件和实验检测结果见表2。

3) 造纸厂废水。取自造纸厂的黑液废水,在反应系统进口COD_{Cr}值为62159 mg/L,反应条件和实验检测结果见表3。

4) 丙烯腈废水。丙烯腈生产废水,在反应系统进口COD_{Cr}值为12862 mg/L,反应条件和实验检测结果见表4。

5) TNT废水。取自拆弹厂TNT废水,在反应系统进口COD_{Cr}值为51718 mg/L,反应条件和实验检测结果见表5。

表1 焦化废水实验条件与结果

Table 1 Experimental conditions and results of coking wastewater

检测样	温度/℃	压力/Pa	反应停留时间/s	出口COD _{Cr} 值/(mg·L ⁻¹)	净化率 η /%
1	420	26	40	934	73.51
2	480	26	40	528	85.03
3	420	21	40	1071	69.63
4	480	21	40	650	81.56
5	520	21	40	145	95.88
6	520	26	40	133	96.22
7	530	21	40	91	97.43
8	530	26	40	49	98.61

表2 青霉素废水实验条件与结果

Table 2 Experimental conditions and results of penicillin wastewater

检测样	温度/°C	压力/Pa	反应停留时间/s	出口 COD _{Cr} 值/(mg·L ⁻¹)	净化率η/%
1	420	26	35	12183	86.26
2	480	26	35	2234	97.48
3	420	21	35	12564	85.83
4	480	21	35	2367	97.33
5	520	21	35	186	99.79
6	520	26	35	142	99.84
7	530	21	35	98	99.89
8	530	26	35	53	99.94

表3 造纸厂废水实验条件与结果

Table 3 Experimental conditions and results of papermaking wastewater

检测样	温度/°C	压力/Pa	反应停留时间/s	出口 COD _{Cr} 值/(mg·L ⁻¹)	净化率η/%
1	420	26	35	6421	89.67
2	480	26	35	1063	98.29
3	420	21	35	7683	87.64
4	480	21	35	1144	98.16
5	520	21	35	162	99.74
6	520	26	35	131	99.79
7	530	21	35	93	99.85
8	530	26	35	50	99.92

表4 丙烯腈废水实验条件与结果

Table 4 Experimental conditions and results of acrylonitrile wastewater

检测样	温度/°C	压力/Pa	反应停留时间/s	出口 COD _{Cr} 值/(mg·L ⁻¹)	净化率η/%
1	420	26	40	2750	78.62
2	480	26	40	1357	89.45
3	420	21	40	2602	79.77
4	480	21	40	1480	88.49
5	520	21	40	174	98.65
6	520	26	40	147	98.86
7	530	21	40	54	99.58
8	530	26	40	37	99.71

表5 TNT废水实验条件与结果

Table 5 Experimental conditions and results of TNT wastewater

检测样	温度/°C	压力/Pa	反应停留时间/s	出口 COD _{Cr} 值/(mg·L ⁻¹)	净化率η/%
1	420	26	45	7985	84.56
2	480	26	45	3269	93.68
3	420	21	45	8611	83.35
4	480	21	45	3584	93.07
5	520	21	45	191	99.70
6	520	26	45	155	99.81
7	530	21	45	98	99.81
8	530	26	45	72	99.86

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果

由表1~表5可以看出,在恒压下,随着温度增加,5种典型废水的COD_{Cr}净化率都迅速增加;在恒温下,随着压力增加,5种典型废水的COD_{Cr}净化率略有上升。

随着温度的增加,不同压力下系统反应出水COD_{Cr}的差值和净化率的差值都在逐渐减小。在温度520~530℃,压力21 MPa时5种典型废水出口的COD_{Cr}值和净化效率都仅是略小于压力26 MPa时的值。

在温度520~530℃,压力21 MPa时5种典型废水净化出水的COD_{Cr}值均小于200 mg/L。

2.2 结果分析

在本实验中5种典型废水的处理温度为520~530℃。对不同有机物,反应速率有高低差异,但是在20~22 MPa压力下,通过实验可以确定一个高于500℃的合理的工作温度。

一般来说,成本昂贵的超临界水氧化设备主要适用于工厂某个具体工艺的少量高浓、难降解有机废水的预处理,防止其汇入全厂总排水加剧污染,而不是用于处理总量较大浓度相对较低的全厂各车间、各工艺排水混合后的总排水。通常特定的高浓度小流量废水用超临界水氧化技术处理后都汇入全厂总排水,然后再经过成本较为低廉的生化工艺进一步处理。

如果超临界水氧化技术处理后的废水是随同全厂废水汇入一般的污水处理厂,那么要满足污水处理厂的进水要求。根据《GB 18918—2002 城镇污水处理厂污染物排放标准》设计的城镇污水厂进水设计标准一般是COD_{Cr}值≤350 mg/L,而普通工业园区的污水处理场进场水质要求一般是COD_{Cr}值≤500 mg/L。

从实验结果可以看出,在520~530℃,压力21 MPa时5种典型废水净化水质的COD_{Cr}值都满足排入污水处理厂的进水要求。继续升高压力达到水的超临界状态虽然还能进一步降低出水的COD_{Cr}值,但也会使设备成本和运行费用进一步增加。在可以选择廉价排入普通污水处理厂后续处理的前提下,为降低COD_{Cr}值采用更高压力而大幅度增加设备成本,并不明智。

通过上述分析,从工程实际出发,处理高浓有机废水采用过热近临界水氧化技术比超临界水氧化技术更具有经济价值和实际意义。

3 过热近临界水氧化技术的界定与技术经济性分析

3.1 过热近临界水氧化技术的所属领域与区别

在压力20~22 MPa,温度500℃以上的范围属于水的过热近临界区,因此本文把在这个区域的水氧化反应称为过热近临界水氧化反应(SNCWO)。

过热近临界水氧化反应从反应机理上属于水热氧化(hydrothermal oxidation,HTO)的研究领域。该领域目前主要

包括湿式空气氧化(WAO)和超临界水氧化(SCWO)两类技术^[5]。湿式空气氧化习惯称为湿式氧化法,其运行条件为温度150~350℃,压力2~20 MPa,反应时间15~20 min。超临界水氧化是温度和压力超过水的临界点,其运行条件为温度400~600℃,压力25~40 MPa,反应时间数秒至几分钟。

湿式空气氧化又可细分为:高压法、中亚法、低压法。高压法典型压力在8~12 MPa,氧化率达70%以上;中压法典型压力在4~7 MPa,氧化率达30%~60%;低压法典型压力在4 MPa以下,氧化率在30%以下。超临界水氧化的典型压力在25~30 MPa,温度在400~500℃,氧化率约可达99%。

过热近临界水氧化与湿式空气氧化和超临界水氧化的运行温度和压力区间的区别如图1所示。

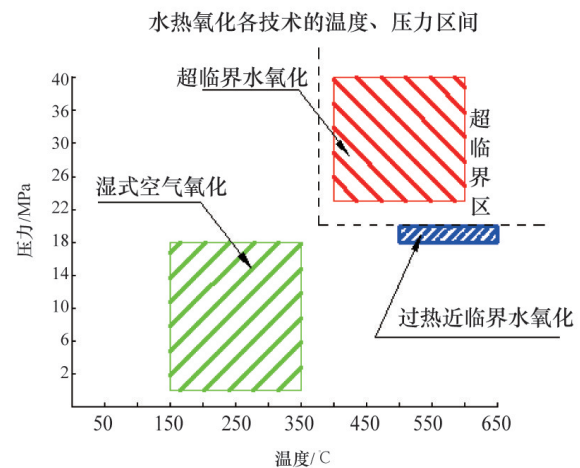


图1 过热近临界水氧化区间

Fig. 1 Superheating near-critical water oxidation zone

3.2 过热近临界水氧化技术的技术经济性分析

过热近临界水氧化技术的净化效率远远高于湿式空气氧化技术,接近于超临界水氧化技术,但是它与压力相对较高的超临界水氧化技术相比,具有很多技术经济优势。

1) 根据高压容器设计规范^[6],压力降低可以减薄壁厚,节省系统耗材。压力从26 MPa降到21 MPa,按常用内径估算,反应器、预热器等部件壁厚能减薄到原来的70%~80%。超临界水氧化技术的反应器和预热器的工作条件比一般高压化工容器更苛刻,不仅承受高温、高压,还要经常承受各种腐蚀性废水的侵蚀,因此反应器材质一般都选用耐高温高压耐腐蚀的昂贵合金材料。反应器是该技术中最重要也是占设备成本比例最大的部件(一般占系统设备总成本的40%~70%),因此过热近临界水氧化技术能减少设备对昂贵合金的消耗,满足工业用户极为关心的降低设备成本的需求。

2) 腐蚀一直是困扰超临界水氧化技术工业化推广的两大问题之一,腐蚀一般随压力增加而增加^[7],采用过热近临界水氧化技术因为其较低的工作压力所以减弱了对系统的腐蚀。腐蚀减小可以在两个方面带来益处。一是反应器、预热器的腐蚀裕量相应减小,可以减薄壁厚,节省耗材。二是提

高了系统的安全性和稳定性。

3) 在较低的工作压力下无机盐类的溶解度也下降,更容易结晶析出^[18],减缓困扰超临界水氧化技术工业化推广另一大问题“盐结晶堵塞”。

4) 降低工作压力,对废水泵和氧气泵的额定功率要求下降,也相应减小了运行能耗和费用。

5) 采用较低的压力对系统的管道、阀门、压力和温度检测仪表等的要求相应降低。

6) 降低压力,废水的定压比热 C_p 相应降低,升高到相同温度所需的供热量相应减少,有一定的节能效果。

此外,降低压力将会导致废水进入系统后密度减小,在反应器容积不变的情况下,如果进入系统废水的质量流量不变,将缩短废水在反应器内的反应停留时间。但提高反应温度同时又可以缩短反应对时间的需求。因此需要进一步研究过热近临界水氧化的精确反应时间,然后调控废水进入系统的质量流量,或者在设计反应器时相应改变反应器的长度。

4 结论

通过实验研究了在水的过热近临界区(温度远高于水的临界温度,压力稍低于水的临界压力)对废水氧化的可行性。选择了焦化废水、青霉素废水、造纸厂废水、丙烯腈废水、TNT 废水 5 种较难降解的典型有机废水进行实验。实验温度为 420~530℃,压力为 21~26 MPa。实验结果表明:在恒压下随着温度增加 5 种典型废水的 COD_{Cr} 净化率都迅速增加;在恒温下随着压力增加 5 种典型废水的 COD_{Cr} 净化率只稍有上升。在温度 520~530℃,压力 21 MPa 时 5 种典型废水净化后的 COD_{Cr} 值均小于 200 mg/L,甚至小于 100 mg/L。通过对过热近临界水氧化技术的技术经济性分析,从工程实际考虑,对工业有机废水处理更适宜采用过热近临界水氧化技术,而不是超临界水氧化技术。

参考文献 (References)

- [1] Medoll M. Treatment for oxidation of organic material in supercritical water[P]. US: 4338199, 1982-07-06.
- [2] Brunner G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2009, 47(3): 373-381.
- [3] Brunner G. Near critical and supercritical water. Part II: Oxidative processes[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2009, 47(3): 382-390.
- [4] Marrone P A. Supercritical water oxidation-current status of full-scale commercial activity for waste destruction[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2013, 79: 283-288.
- [5] 王有乐, 李双来, 蒲生彦. 超临界水氧化技术及应用发展[J]. 工业水处理, 2008, 28(7): 1-3.
Wang Youle, Li Shuanglai, Pu Shengyan. Supercritical water oxidation technology and its application development[J]. Industrial Water Treatment, 2008, 28(7): 1-3.

- [6] Li L, Chen P, Gloyna E F. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds[J]. AIChE Journal, 1991, 37(11): 1687-1697.
- [7] Koo M, Lee W K, Lee C H. New reactor system for supercritical water oxidation and its application on phenol destruction[J]. Chemical Engineering Science, 1997, 52(7): 1201-1214.
- [8] Bermejo M D, Bielsa I, Cocero M J. Experimental and theoretical study of the influence of pressure on SCWO[J]. AIChE Journal, 2006, 52(11): 3958-3966.
- [9] Krajnc M, Levec J. On the kinetics of phenol oxidation in supercritical water[J]. AIChE Journal, 1996, 42(7): 1977-1984.
- [10] Oshima Y, Hori K, Toda M, et al. Phenol oxidation kinetics in supercritical water[J]. Journal of Supercritical Fluids, 1998, 13(1): 241-246.
- [11] 王亮, 王树众, 张钦明, 等. 含油废水的超临界水氧化反应机理及动力学特性[J]. 西安交通大学学报, 2006, 40(1): 115-119.
Wang Liang, Wang Shuzhong, Zhang Qinming, et al. Reaction mechanism and kinetics of oil-bearing sewage disposal by supercritical water oxidation[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2006, 40(1): 115-119.
- [12] 马承愚, 朱飞龙, 彭英利, 等. 超临界水氧化法处理垃圾渗滤液的试验研究[J]. 中国给水排水, 2008, 24(1): 102-104.
Ma Chengyu, Zhu Feilong, Peng Yingli, et al. Study on treatment of land fill leach ate by supercritical water oxidation[J]. China Water & Wastewater, 2008, 24(1): 102-104.
- [13] 林春绵, 金耀门, 潘志彦. 超临界水中苯酚的氧化分解[J]. 高校化学工程学报, 1998, 12(1): 86-89.
Lin Chunmian, Jing Yaomen, Pan Zhiyan. Oxidative decomposition of phenol in supercritical water[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 1998, 12(1): 86-89.
- [14] 崔宝臣. 超临界水氧化处理含油污泥研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
Cui Baochen. Research on treatment of oily sludge by supercritical water oxidation[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009.
- [15] 唐受印, 戴友芝. 废水处理水热氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
Tang Shouyin, Dai Youzhi. Wastewater treatment hydrothermal oxidation technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 150.3-4-2011 压力容器第 3 部分: 设计[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB 150. 3-4-2011 Pressure vessels- Part 3: Design[S]. Beijing: China Standard Press, 2011.
- [17] Kritzer P. Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2004, 29(1): 1-29.
- [18] Hodes M, Marrone P A, Hong G T, et al. Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation- Part A: fundamentals and research[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2004, 29(3): 265-288.

(编辑 田恬)