

超临界水氧化法及其在有机废水处理中的应用

孙楹煌,李彦旭,陈佩仪,王国胜

(广东工业大学环境科学与工程学院,广东 广州 510090)

摘要 对超临界水的性质,超临界水氧化法的原理、工艺流程和发展现状进行了介绍和综述。超临界水氧化法处理含芳香族有机废水,随反应温度和压力的升高及停留时间的延长,苯酚去除率提高,在很短的停留时间内,苯酚的去除率可达 96% 以上。超临界水氧化法对废水中的乙酸,去除率最高可达 99%。最后,指出了目前超临界水氧化法存在的问题及今后的发展方向。

关键词 超临界水 氧化 有机废水

中图分类号 X131.2 **文献标识码** A **文章编号** 1004-6933(2005)06-0075-04

Supercritical water oxidation method and its application in organic wastewater treatment

SUN Ying-huang, LI Yan-xu, CHEN Pei-yi, WANG Guo-sheng

(School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Abstract A review was given on the feature of supercritical water and the principle, technological process, and progress of supercritical water oxidation method. In the treatment of wastewater containing aromatic compounds using the supercritical water oxidation method, the removal rate increases with the increase of temperature, pressure, and retention time. The removal rate of phenol can reach 96% or more during a short retention time, and the highest removal rate of acetic acid in wastewater is 99%. The existing problems and development tendency of the method are pointed out.

Key words supercritical water ; oxidation ; organic wastewater

难生物降解物质、有毒有机废水的处理为水处理技术中的难点,超临界水氧化技术处理这类废水有独到的优越性。

1 超临界水氧化法的原理及工艺

1.1 原理

当水的温度超过 374℃ 和压力超过 22 MPa 时,处于超临界状态。处在超临界状态的水称为超临界水(supercritical water,SCW),此时水的定态介电常数从常温的 80 变到临界点的 5~10,在 450℃ 或更高时降到 2 左右,离子解离常数从室温的 10^{-14} 到超临界区的 10^{-23} ,在超临界状态下水中只剩下少部分氢键^[1]。这意味着超临界水的行为与非极性压缩气体相近,而其溶剂性质与低极性有机物近似,因而它与

非极性(或弱极性)的有机物完全互溶,也能够与 O₂、CO₂、N₂、H₂ 等完全互溶,但无机物特别是无机盐类在超临界水中的溶解度很低,见表 1。同时超临界水具有易改变的密度、极强的溶解能力、低的粘度、低的表面张力和高度可压缩性等,容易与许多产物分离。其实,许多要处理的物料本身就是水溶液,在许多情况下产物不必与水分离,这就使得超临界水成为很有潜力的反应介质^[2]。

超临界水氧化(supercritical water oxidation,简

表 1 超临界水与普通水溶解度的对比

溶质	超临界水	普通水
无机物	不溶或微溶	大部分易溶
有机物	易溶	大部分微溶或不溶
气体	易溶	大部分微溶或不溶

称 SCWO) 是指当温度、压力高于水的临界温度 (374℃) 和临界压力 (22 MPa) 条件下水中有机物的氧化。当有机物和氧溶解于超临界水中时, 它们在高温单一相状态下密切接触, 在没有内部相转移限制和有效的高温下, 氧化反应迅速完成 (几秒至几分钟), 有机物的去除率一般在 98% 以上。有机物中的 C、H、N 元素被氧化成 CO_2 、 H_2O 和 N_2 , Cl、P、S 及金属元素转化成盐析出, 并通过降低压力和升温, 有选择性地从溶液中分离产物, 以达到处理有机物的目的^[3]。反应过程如下^[4]:

有机物 + $[\text{O}_2] \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ($[\text{O}_2]$ 代表氧化剂, 一般为氧气或空气)

有机化合物的杂原子 $\rightarrow$ 酸、盐、氧化物、 N_2 等

酸 + 氧化物 + $\text{NaOH} \rightarrow$ 无机盐 + H_2O

可见, 超临界水氧化技术是一种彻底有效降解有毒废水且无有害副产物的好方法。

1.2 工艺流程

超临界水氧化法的工艺流程^[5]如图 1 所示。待处理有机废水和氧气 (或空气) 分别用高压泵打入热交换器中, 使气液混合流体加热达到超临界温度, 加热后进入 SCWO 反应器, 通过氧化反应, 废液中有机物被氧化分解。释放的反应热进一步加热流体, 这时反应器内温度可达 500 ~ 600℃。出反应器的热流体用来加热刚进入热交换器的冷流体。因此, SCWO 运行开始后系统是自持的。出反应器的流体经热交换 (冷却) 或减压, 进入气液分离器, 处理后的水、气分别排放, 或收集后进行分析检测。

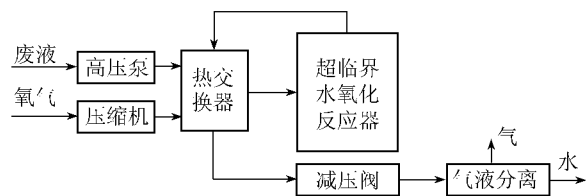


图 1 超临界水氧化系统工艺流程

2 超临界水氧化技术的研究现状

这项技术是在 20 世纪 80 年代由美国学者 Modell M^[6] 首先提出的。20 世纪 80 年代中期, 美国 Modar 公司建立了一套处理能力为 950 L/d 的 SCWO 中试装置, 并开始了超临界水氧化处理废水、废液的研究。1994 年美国 Eec Waste 公司和 Austin 公司建成处理能力为 5 t/d 的超临界水氧化处理厂。1999 年瑞典也建成一套处理能力为 4 L/min 的水处理装置。国内在 20 世纪 90 年代中期也开始了 SCWO 处理废水、废液的一系列研究。

目前, 在欧、美等发达国家, SCWO 处理废水技术已开始商业化运行, 我国在该领域研究仍处于小

试规模, 间歇式反应器居多。

2.1 SCWO 处理含芳香族有机物废水

含芳香族化合物的有机废水大部分毒性很大, 而且结构稳定, 属于难生物降解物质, 传统的焚烧法、湿法氧化法、光催化法等很难彻底除去其中有害物质。

姚华等^[7] 利用管式平推流反应装置, 对苯酚或硝基苯的不同废水的 SCWO 反应进行了研究。以氧气为氧化剂, 考察了 SCWO 法的效率及温度、停留时间对苯酚和硝基苯脱出率的影响, 在较短的停留时间内, 脱除率可达 96% 以上。漆新华等^[8] 利用连续反应装置, 以 H_2O_2 为氧化剂对含苯胺废水的 SCWO 反应进行了研究, 证明 SCWO 技术能够有效地处理高质量分数的含苯胺废水。林春绵等^[9] 建立了超临界水中有机物连续氧化分解的实验装置。探索了超临界水中 β -萘酚分解为邻苯二甲酸、苯甲酸、乙酸, 最后生成 CO_2 、 H_2O 等小分子化合物的过程。丁军委等^[10] 用 SCWO 法处理含酚废水, 在亚临界及超临界条件下 ($T = 400 \sim 500^\circ\text{C}$, $P = 25.3 \sim 30.4 \text{ MPa}$), 在间歇式反应器及连续式反应器中研究了温度、压力、停留时间对苯酚去除率的影响。发现在其它条件不变的情况下, 随反应温度和压力的升高及停留时间的延长, 苯酚去除率提高, 在很短的停留时间内, 苯酚的去除率可达 96% 以上。王涛^[11] 等对 SCWO 法处理废水中的苯二酚进行了初步研究, 结果表明 SCWO 法对苯二酚废水的 COD 有很好的去除效果, 在较短的停留时间内, 有机成分的降解率达到 99% 以上。Zhong Y D 等^[12] 对催化剂提高酚转化率进行了研究, 以 V_2O_5 为催化剂, 在 390℃ 时, 反应时间为 5.4 s, 酚的转化率可提高到 99.85%。

2.2 SCWO 处理其它有机废水

SCWO 可降解含氮有机化合物废水, 降解过程在 NH_3 生成的条件下进行, 过程中的废水被冷却到临界温度以下, 分离成气相和液相, 其中气相用 N_2O 降解催化剂处理除去 N_2O 。王涛等^[13] 用尿素水溶液作为尿液模拟物, 氧气作氧化剂, 使用 SCWO 实验装置进行连续流动实验, 在 400 ~ 500℃ 和 24 ~ 30 MPa 的温度和压力条件下, 用含氮量作为指标, 研究各种因素对有机物尿素的去除。结果表明在 550℃ 以上, 反应时间超过 2 min 时, 可将 95% 以上的含氮有机物除去。Takahashi 等^[14] 对尿液等含氮人体代谢污物超临界水氧化处理的研究表明: SCWO 可将这些含氮污物完全氧化成 CO_2 、 H_2O 和 N_2 , 实现从尿液等人体代谢污物中回收饮用水。

向波涛等^[15] 利用连续反应装置, 研究了乙醇废水的 SCWO 实验, 在 550℃、25 MPa、停留时间大于

15 s 时,乙醇能彻底被氧化成 CO_2 ,升高温度和增大反应时间,乙醇的去除率都有显著增加,压力和氧化剂质量分数的影响不大。刘学武等^[16]利用自制的间歇式超临界水氧化装置对乙醇废水进行了实验研究,结果表明,超临界水在低压下对乙醇废水的氧化效果影响很大,高压下影响逐渐变小,随着温度的升高及停留时间的增加,乙醇废水的去除率随之提高。最终,乙醇可完全被氧化成二氧化碳。最佳工艺条件为:温度 600°C ,压力 30 MPa 及废水停留时间大于 30 s 。

潘志彦等^[17]对影响超临界水中乙酸氧化降解的因素进行了实验研究。实验表明,超临界水氧化法可以有效地去除废水中的乙酸,去除率最高可达 99%。在实验的条件范围内,氧气过量倍数和温度越高,乙酸水溶液质量流量越小,乙酸的降解率也越高。并且求得了能较好地预测实际结果的动力学方程。

戴航等^[18]利用间歇式超临界水氧化处理系统,对造纸废水在超临界状态下的氧化分解和影响因素进行了研究。造纸废水中主要成分是木质素等纤维类物质,可在一定的温度下裂解,生成 CO 、 CO_2 和一些小分子化合物。从试验中发现,氧化剂的添加对造纸废水的降解起很大作用,在 380°C 、 23 MPa 的条件下,随着 H_2O_2 量的增大,造纸废水的 TOC 去除率从 66.1% 增加到 98.2%。无氧化剂的情况下,造纸废水在超临界条件下发生热解,反应后的液体呈淡黄色,有大量的气体产生,并带有烟草气味。反应过程产生大量的热,可以回收利用。

2.3 SCWO 催化氧化技术研究

SCWO 技术最新研究集中在氧化过程中如何使用催化剂来更有效地促进氧化反应。常用的催化剂有 Fe 、 Mn 和 Cu 等盐或者它们的氧化物,如 MnO_2 、 GeO_2 、 CuO 以及 TiO_2 等等。Kuen-song Lin 等^[19]在高压间歇反应器中以 H_2O_2 为氧化剂,研究了在不同载体上 CuO 对 SCWO 氧化 2-氯苯酚结果的影响,在载体 ZSM-48 上的 CuO 催化 2-氯酚氧化可以比以 ZSM-5 和 Y 为载体的 CuO 更多地抑制副产物 PAHs 和多取代氯酚的生成。Yu Jian-li 等^[20]在管式连续反应器中对比了三种催化剂 MnO_2 、 TiO_2 以及 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 单独的催化效果。在同样的反应条件下, $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 是三者催化剂质量相同的情况下催化活性最高的,但是在催化剂面积相同的情况下, MnO_2 的催化活性最高。在对比了稳定性、催化活性的保持等因素之后,单独的 MnO_2 是 SCWO 处理苯酚废水最好的催化剂。

3 超临界水氧化技术的前景

SCWO 法有以下优点^[21]:①效率高,有毒物质的

去除率达 90% 以上,符合全封闭处理的要求;②由于均相反应和停留时间短,反应器机构简单,体积小;③适用范围广,产物清洁,不需要进一步处理;④在低有机物含量(2%)时,也可以实现自热,不需要外界供热。但 SCWO 法也存在一定问题,由于该技术属于高温高压技术,因此,对设备性能要求高、投资大,比如高浓度溶解氧和废水对金属的腐蚀,由于反应后无机产物的溶解度很小而造成盐的沉淀,从而导致反应器或管路堵塞等。

目前,超临界水氧化法作为一种新兴的废水处理技术,在处理高浓度有毒有害废水方面具有其他传统的处理方法无可比拟的优势,尤其对高浓度、成分复杂的有机废水和污泥的处理,具有潜在的使用价值和广阔的应用前景。我国在这方面的研究尤其是基础研究还有待加强。

未来超临界水氧化法的研究方向将主要集中在以下几方面:

- 随着 SCWO 研究的深入,有可能做到优化选择催化剂,降低反应压力和温度,并控制反应物。
- 在盐的形成和沉淀动力学方面的研究,将有可能解决或改善超临界水氧化法的盐沉淀问题。
- 目前主要研制一些耐腐蚀耐高温高压的陶瓷材料或新金属材料,要加强对镍合金、钛合金在超临界水环境中腐蚀机理的研究^[22]。
- 在超临界水氧化反应后,产物体系携带大量的热与能,如何高效回收热与能也是工业化必须解决的问题。这一问题如果解决好,可降低运行成本,有利于技术推广^[23]。
- 超临界水氧化法系统在线检测和监控技术的开发。

参考文献:

- [1] 李武.超临界水氧化技术[J].盐湖研究,1999,7(1):35~38.
- [2] 陶小工,梅成效,王挺,等.超临界流体技术在环境保护中的应用研究[J].化工矿物与加工,2003(4):33~37.
- [3] 庄源益.废水处理新技术中的超临界水氧化法[J].城市环境与城市生活,1998,11(3):8~11.
- [4] 朱自强.超临界流体技术——原理和应用[M].北京:化学工业出版社,2000.484~511.
- [5] 岳松.超临界水氧化技术在废水处理中的应用[J].四川工业学院学报,2003(2):50~51.
- [6] Modell M. Fundamentals of thermochemical biomass conversion [M]. Amsterdam: Elsevier,1995.95.
- [7] 姚华,吴素芳,陈丰秋.超临界水氧化含芳香族有机物

废水的研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2000, 16(3): 301 ~ 304.

[8] 漆新华, 庄源益, 袁有才, 等. 超临界水氧化法处理苯胺废水[J]. 环境污染与防治, 2001, 23(1): 56 ~ 58.

[9] 林春绵, 周红艺, 潘志彦, 等. 超临界水中萘酚氧化分解的研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2000, 16(1): 77 ~ 81.

[10] 丁军委, 陈峰秋, 吴索芳, 等. 超临界水氧化法处理含酚废水[J]. 环境污染与防治, 2000, 22(1): 1 ~ 3.

[11] 王涛, 何胜悦, 刘崇义, 等. 超临界水氧化法处理对苯二酚废水的初步研究[J]. 化工学报, 1996, 47(3): 381 ~ 384.

[12] Zhong Y D. Catalytic supercritical water oxidation: Phenol conversion and product selectivity[J]. Environ Sci Tech, 1995 (11): 2748 ~ 2753.

[13] 王涛, 杨明, 向波涛, 等. 超临界水氧化法去除尿液中有机的探索[J]. 航天医学与医学工程, 1997, 10(5): 370 ~ 372.

[14] Takahashi Y, Wydeven T, Koo C. The destruction of hazardous organic water materials[J]. Adv Space Res, 1991, 99(8): 483 ~ 487.

[15] 向波涛, 王涛, 沈忠耀. 乙醇废水的超临界水氧化处理

工艺研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(1): 17 ~ 20.

[16] 刘学武, 施友民, 李志义, 等. 超临界水氧化法处理乙醇废水溶液工艺研究[J]. 环境技术, 2004(3): 34 ~ 36.

[17] 潘志彦, 林春绵, 周红艺, 等. 超临界水中乙酸氧化降解的研究[J]. 浙江工业大学学报, 2000, 28(4): 298 ~ 301.

[18] 戴航, 黄卫红, 钱晓良, 等. 超临界水氧化法处理造纸废水的初步研究[J]. 工业水处理, 2000, 20(8): 23 ~ 25.

[19] Lin Kuen-song, Wang H P. Shape selectivity oxidation of 2-chlorophenoleffected by CuO/ZSM-48[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1992, 22: 261 ~ 267.

[20] Yu Jian-li, Phillip E S. Catalyst activity stability and transformations during oxidation in supercritical water[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 31: 123 ~ 132.

[21] 宫艳玲, 马沛生, 王军, 等. 超临界流体在化工环境保护中的应用[J]. 化工进展, 2001(8): 1 ~ 5.

[22] 张丽, 王俭, 关辉, 等. 超临界水氧化技术及其环境中材料的腐蚀研究现状[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(5): 270 ~ 274.

[23] 薛文平, 董晓丽, 王少君, 等. 超临界水氧化法处理有机污水的应用研究与展望[J]. 黄金, 2002, 23(1): 42 ~ 45.

(收稿日期: 2005-04-15 编辑: 舒建)

(上接第 71 页)

e. 评价结果。由表 6 中可看出, 2001 年枯水期, 漕河大册营至西庄段(监测点 1 ~ 7)属于 V 级水质, 其他属于 IV 级水质。河水有一定的自净化能力, 下游水得到了净化, 水质好于上游。但总的来说, 这一段的水质污染严重。灰色聚类法评价与综合污染指数评价结果相比, 结果大致是相同的, 唯一明显不同的是监测点 9, 综合污染指数法评价的是严重污染, 而灰色聚类法评价的是 IV 级水质, 究其原因就是因为灰色聚类法忽略了汞因素的影响。漕河段的污水主要为造纸污水、少量生活污水和少量化工污水, 因为造纸污水的汞含量较高, 总汞是此河段水质污染的主要因素, 所以对此评价时, 采用综合污染指数法得出的结果更符合实际。

3 结 论

根据现状调查分析结果, 漕河大册营至西庄河段水环境的治理工作已迫在眉睫。治理工作应从以下几方面着手: ①限制造纸业等高耗水、高排污工业的发展, 对已建企业采取节水措施以降低水耗, 对工艺落后、浪费水与排污严重的企业坚决关、停、并、

转。②大册营集中污水处理厂处理能力仅占河段排污量的 27%, 因此应兴建、扩建污水处理厂, 提高处理率, 并监督其正常运转。③停止建筑业采砂, 对已被采砂坑破坏的河道进行疏导改造, 避免污水汇集渗入地下。④建立污水反漏斗中水水源地, 开采浅层污染地下水以防治地下水污染, 同时, 为市区要求水质不高的行业提供中水水源, 节约优质水源。

参考文献:

[1] 蔡建安, 张文艺. 环境质量评价与系统分析[M]. 合肥: 合肥工业大学出版社, 2003. 13 ~ 26.

[2] 王华东. 水环境污染概论[M]. 北京: 北京师范大学出版社, 1984. 83 ~ 90.

[3] 赵毅. 环境质量评价[M]. 北京: 中国电力出版社, 1997. 56 ~ 60.

[4] 陆洲, 夏秋颖, 周琳, 等. 斜率灰色聚类法在地面水环境质量评价中的应用[J]. 环境保护科学, 2000(10): 43 ~ 46.

[5] 葛大兵, 廖柏寒, 程育芝, 等. 岳阳南湖水环境现状评价及对策[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2001(2): 127 ~ 129.

(收稿日期: 2004-05-19 编辑: 舒建)