

# 超临界流体技术在环境科学中的应用进展

马承愚<sup>1</sup> 姜安玺<sup>1</sup> 彭英利<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150093;

2. 石家庄开发区奇力科技开发公司, 石家庄 050091)

**摘要:**综述了超临界水氧化(SCWO)技术处理废水废液及固体废弃物、超临界萃取燃煤脱硫、超临界水煤脱硫以及超临界萃取测试大气和土壤中污染物等的应用进展,评述了超临界流体技术的优越性和存在的问题。指出今后要进一步加强超临界设备腐蚀、设备连续运行及热能利用等方面的基础理论研究,加快产业化设备的开发。

**关键词:**超临界流体;水氧化;萃取;环境科学

中图分类号:TQ03-39

文献标识码:A

## Progress of supercritical fluid technology applied in environmental science

MA Cheng-yu<sup>1</sup>, JIANG An-xi<sup>1</sup>, PENG Ying-li<sup>2</sup>

(1. Municipal and Environmental Engineering College, Harbin Institute of Technology, Harbin 150093, China;

2. Shijiazhuang Qili Company of Science and Technology, Shijiazhuang 050091, China)

**Abstract:** The application of supercritical water oxidation (SCWO) technology in sewage and waste treatment, supercritical fluid extraction (SFE) and SCWO in desulfurization of coal, and SFE in pollutant monitoring of atmosphere and soil is summarized. Advantages and problems of supercritical fluid technology applied in environmental science are reviewed. It is pointed out that the basic theoretical researches on corrosion prevention of equipment, continuous operation and utilization of thermal energy recycled should be strengthened, and the development of industrialized process of equipment should be sped up.

**Key words:** supercritical fluid; water oxidation; extraction; environmental science

超临界水氧化(SCWO)和超临界萃取(SFE)技术的研究与应用在近几年有了快速发展。由于超临界流体具有溶解有机物效率高、分离效果好、氧化有机物完全、污染物降解彻底、热能可回收利用等特点,受到环境保护科技工作者的瞩目,已在废水或废液治理、燃煤脱硫、废物处理、环境监测及污染物分析等方面的应用取得了重大进展,并已逐步开始商业化应用。

## 1 超临界水氧化技术处理废水、废液

水在超临界状态( $T \geq 374.3^\circ\text{C}$ 、 $p \geq 22.1\text{ MPa}$ )时,具有突出的特点:①几乎所有的有机物在几秒至几分钟内,与氧气或空气中的氧进行氧化反应,有机物分解率达 99.99% 以上,最终转化成无害化的二

氧化碳、水、氮等;②对无机盐类溶解度很低,以固体形式被分离出来或回收利用;③当被处理的废水或废液中的有机物质量分数  $\geq 10\%$  时,就可以依靠反应过程自身的反应热来维持反应器所需的热量,不需外界加热,而且热能可回收利用;④设备密闭性好,反应过程中不排放污染物。

### 1.1 高浓度、难降解有毒有害废水或废液的处理

对于多数有毒废液、高浓度难降解有机废水,利用传统的物化、生化法处理不甚奏效或处理过程繁琐,且运行费用较高、投资较大,采用超临界法是十分有效的方法。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,连续式较少,但中试装置及工业化运行已具雏形。

收稿日期:2002-06-27

作者简介:马承愚,男,1957年生,博士生,高级工程师;姜安玺,男,1938年生,教授,博士生导师,多年从事萃取分离、“三废”污染物治理研究。

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 Eco 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,1995 年之前美国建成了 3 座超临界水氧化处理污水处理装置。1999 年瑞典也建成一套处理能力为 4 L/min 的水处理装置。

在国内,20 世纪 90 年代中期开始开展 SCWO 处理废水、废液的研究。漆新华等人<sup>[1]</sup>用 SCWO 法对苯胺废水处理进行了研究,发现在 500℃、25 MPa,反应 35 s 时,总有机碳(TOC)去除率为 99% 以上,试验发现 TOC 去除率随原始浓度的增加而提高。向海波等人<sup>[2]</sup>用同样方法对含硫废水进行处理,发现在 723.2 K、26 MPa、氧硫质量比为 3.47,反应空时约为 17 s 时,可将废水中的  $S^{2-}$  完全氧化成  $SO_4^{2-}$  而全部去除。林春锦等人<sup>[3,4]</sup>采用超临界水氧化技术分别对氧乐果、甲胺磷农药废水进行处理,在 390℃、24.1 MPa 时,其 COD 去除率分别为 62.2% 和 71.4%,并分析了超临界水氧化去除率的影响因素及反应动力学。姚华等人<sup>[5]</sup>使用管式推流式 SCWO 试验装置对含芳香族废水进行处理,发现随着反应器压力的增大、温度的升高有利于硝基苯的转化,在 500℃ 以下,提高压力比增加温度更有利于提高转化率,通过反应动力学研究发现,酚的反应级数为 1.07,可认为是一级反应。鞠美庭等人<sup>[6]</sup>用 0.5 ~ 3 L/h 的连续式超临界水氧化装置处理不同的高浓度有机废液,发现增大压力、加大反应时间和提高温度可增大 COD 的去除率,认为速度常数符合阿累尼乌斯常数,反应速度常数随压力升高而增大。笔者使用两级反应器,第一级 1.7 L 反应器采用高频加热,第二级 2.2 L 反应器为外套保温材料的绝热反应器,用柱塞泵将含多硝基的制药废液打入反应器,使用空气压缩机和增压泵两级加压,控制第一级反应器温度为 500 ~ 640℃,第二级反应器温度为 450 ~ 550℃,两反应器压力几乎相等,为 23 ~ 29 MPa,当进水 COD 为 60 000 ~ 172 000 mg/L、反应时间为 2 min 时,其 COD 去除率 > 98%;反应时间大于 4 min 时,其 COD 去除率 > 99%。

### 1.2 反应器材质

超临界水氧化法处理对象为废水、污泥等污染物,废水中含有的  $Cl^-$ 、 $H^+$ 、 $F^-$ 、 $Na^+$ 、 $S^{2-}$  等离子在高温、高压状况时对设备有较强的腐蚀性。Fill 等人<sup>[7]</sup>发现 X2CrNiMo18-10、X5CrNiMo17-12-2、

X5CrNiMo18-10 等 3 种合金不锈钢在 4-氨基苯酚的超临界水中腐蚀速率明显高于镍基超合金,含 0.3% 氯化物和 6% 氧的水溶液在超临界状态(600℃、25 MPa 左右)时,316# 不锈钢腐蚀速度为 51.5 mm/a。王保峰等人<sup>[8]</sup>对超临界水氧化设备使用的 6 种不锈钢进行了试验研究,发现 1Cr18Ni9Ti、316、U2、SAF2507、Sanicro28 和 Ni825 型号不锈钢在超临界水氧化状况条件下都存在着某种程度的腐蚀,腐蚀的主要形式为点蚀。通过测试发现,高合金不锈钢 Sanicro28 和镍基合金 Ni825 有较好的耐腐蚀性,而 1Cr18Ni9Ti 耐腐蚀性较差。

超临界水氧化装置的耐腐蚀性差是影响 SCWO 技术推广和运用的关键问题之一。目前研究人员正对反应器材质的开发进行攻关,研制新材料,力争有所突破和创新。

### 1.3 催化超临界水氧化

虽然利用 SCWO 技术处理各种废水或废液已经成功,在国外已开始商业化运行,但在此过程中发现,SCWO 苛刻的反应条件(370 ~ 680℃、22 ~ 40 MPa)对金属材质有较高的要求。另外,对一些化学稳定的有机污染物需要较长的反应时间。为加快 SCWO 的反应速率,缩短反应时间,减少设备体积,优化反应程序,降低运行成本,许多从事 SCWO 研究的工作者对催化剂进行研究。Aki 等人<sup>[9]</sup>在催化超临界水氧化处理吡啶废水的试验中,以  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  为催化剂,当温度降至 370℃ 时,可使吡啶完全转化。Frisch<sup>[10]</sup>在 SCWO 中加入催化剂,当温度为 400℃、反应时间为 5 min 时,乙酸的去除率由原来的不足 40% 即可提高到 95% 以上。

目前 SCWO 催化剂的研究仍以提高催化剂活性、增强催化剂稳定性、延长催化剂寿命和降低催化剂价格为主。

## 2 超临界技术用于燃煤脱硫研究进展

### 2.1 超临界萃取燃煤脱硫

煤炭燃烧时释放出大量的  $SO_2$ ,造成严重的大气污染,煤中的硫以 3 种形式存在,硫酸盐以  $CaSO_4$ 、 $NaSO_4$  等形式存在,在燃烧温度不高(< 800℃)时,硫固定在煤中,是“无害硫”;硫化物中的硫主要以黄铁矿形式存在,如  $FeS$  等;有机硫是以各种官能团的形式存在于煤的有机分子结构中,如含硫氨基酸、硫醇等。传统的物理、化学方法脱硫只能脱前两种硫分,对有机硫脱除效果甚微,而超临界萃取技术在脱除无机硫的同时,还可以有效脱除有机硫。

国外学者曾进行过间歇式超临界萃取脱硫研究,离工业运行还有一定距离。郭树才、李文<sup>[11]</sup>采用醇碱和醇水作为萃取剂,在半连续式反应器中对含硫 4.9% 的变质煤进行超临界萃取脱硫,使用 5% KOH 乙醇溶液作萃取剂,其脱硫率接近 60%;通过 Mössbauer 和 X 射线光电子能谱(XPS)分析认为,包含亲核取代、热解和氧化热解等反应,KOH 的存在使得煤中 C—S 键更容易断裂;在萃取脱硫过程中,黄铁矿(FeS)转化成为磁黄铁矿( $\text{FeS}_{1-x}$ )和陨铁矿(FeS),转化的程度取决于反应温度。胡浩权等人<sup>[12]</sup>发现煤经吡啶或四氢呋喃溶胀处理后,可以明显改善萃取过程转化率,有利于煤的萃取脱硫。

## 2.2 超临界水煤脱硫

樊文苓等人<sup>[13]</sup>通过超临界水对无烟煤及炼焦煤进行了脱硫试验,发现超临界水对无烟煤及炼焦煤有脱硫作用,煤的脱硫效率主要由煤的硫形及有机硫含量决定,其次受反应温度、压力、反应时间和水煤比影响,初步研究表明,相同反应时间下,无烟煤脱硫效率高于炼焦煤,而且随着反应时间增加,炼焦煤的脱硫效率呈下降趋势。

笔者使用重庆中梁山煤矿的煤样,含硫质量分数为 3.0%,研磨成粒径小于 0.2 mm 的煤粉,加入自来水,按煤水质量比为 15:85 配成煤浆,用泵打入到二级反应器,加热温度为 250~400℃,同时用空气压缩机和增压泵两级加压,送入空气,当压力控制在 15~25 MPa 的条件下,煤中有机质被氧化成  $\text{CO}_2$  和水,煤中硫被氧化成硫酸盐成为无机质沉淀分离。当反应时间超过 2 h 后,脱硫效率大于 80%。添加催化剂可降低反应温度和压力,脱硫效率可超过 90%,并且能够实现连续操作,保证了工业化规模运行的可行性。

## 3 超临界水氧化技术处理固体废弃物

许多剧毒、有害的固体废料采用其他高温氧化或生化法处理都无法降解,而采用超临界水氧化处理可达到预期的目的。李锦统等人<sup>[14]</sup>采用 SCWO 法处理氨基乙二肼、氨基氰和密胺等剧毒、致癌化合物,发现上述污染物在超临界状态下均可氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$  等无害化气体。日本 Ishikawajim-Harima 重工业公司开发出 1 t/d 垃圾处理装置,先将垃圾中的有机物分离出来,研磨成 1 mm 以下的颗粒,将其颗粒与水混合,放入反应器,在超临界状况下进行氧化分解,转化成  $\text{CO}_2$  和水。目前,焚烧法处理城市垃圾会产生二■英,该化合物毒性大、不易分解。日本

学者佐古猛<sup>[15]</sup>利用 SCWO 技术焚烧飞灰中的二■英,发现二■英几乎 100% 去除。在美国国家关键技术所列的六大领域之一的“能源与环境”中指出,最有前途的固体废物处理技术之一是超临界水氧化法(SCWO)。

孟令辉等人<sup>[16]</sup>利用超临界水氧化法作反应溶剂,在 20 ml 不锈钢压力容器内试验,发现在超临界状态下,反应 30 min 后,塑料几乎完全分解。生成对苯二甲酸、乙二醇。但随着反应温度的上升,乙二醇的生成量有所下降,容易产生二次分解。佐古猛<sup>[15]</sup>采用甲醇作为超临界流体进行塑料废物分解试验,发现分解率和回收率达到 100%<sup>[15]</sup>。

传统的污水处理厂污泥处置方法采用焚烧法处理,该方法处理效率低,焚烧炉仍需后续烟气处理设备。自从 1995 年第一座污水处理厂超临界水氧化处理污泥装置运行以来,目前在我国的 Modell 开发公司、Eco-Waste Technologies 公司和 Modar 公司<sup>[17]</sup>以及日本、德国等国家已经先后建成多座超临界水氧化处理污泥中试或示范装置。

## 4 超临界萃取测试污染物的研究进展

超临界萃取测试是利用超临界流体作萃取剂,利用其在超临界状况时对有机污染物具有极强的溶解能力,而在常温常压条件能够萃取出来的特点,对大气、土壤、水样等所含污染物进行测试。目前使用最多的是大气污染物和土壤中污染物萃取测试。该测试方法的特点为:①能满足测试样品复杂性要求;②能满足微量污染物分析的要求;③超临界萃取过程中,所使用的超临界流体为无毒气体,不对环境造成二次污染,也有利于操作人员身体健康;④测试成本低廉;⑤易于在线联用,可对污染物进行选择性的萃取。

### 4.1 超临界萃取分析大气中污染物

多氯代二苯并对二■英(PCDD<sub>5</sub>)为极强毒性的一类化合物,其 1 g 剂量可毒死 2 万人,垃圾焚烧时容易产生该成分进入大气,对环境危害极大。Tarek 等人<sup>[18]</sup>用超临界  $\text{CO}_2$  流体萃取城市空气中总悬浮颗粒物中的烷烃类化合物,当反应器升至 30 MPa、45℃时,可以直接萃取出来,萃取的选择性达 80%~90%。游静等人<sup>[19]</sup>采用超临界萃取法对大气飘尘中的有机污染物进行了分析,共检出 69 种成分,其中 15 种为强致癌物 PAHs 类。

### 4.2 土壤污染物萃取测试

由于有机磷硫农药、除草剂的大量使用,目前的

土壤中残留有大量的该类污染物,采用超临界萃取技术,可对其进行有效分析。Snyder 等人<sup>[20]</sup>采用超临界萃取技术萃取土壤、沙子粉土和江河沉积物中有机氯、有机磷酸脂,并与超声波和索氏抽提法进行了比较。Langenfeldetal 等人<sup>[21]</sup>对超临界二氧化碳萃取的机理进行了研究,认为萃取过程反应分为两个步骤,即有机污染物向基体、流体界面的扩散;在相界面上重新分配,相当于色谱填充柱的分配过程。

### 参考文献

- [1] 漆新华,庄源益,袁有才,等.超临界水氧化处理苯胺废水[J].环境污染与控制,2001,23(2):56~58
- [2] 向海波,王涛,刘军,等.超临界水氧化法处理含硫废水研究[J].化工环保,1999,19(2):75~79
- [3] 林春锦,方建平,袁细宁,等.超临界水氧化法降解氧乐果的研究[J].中国环境科学,2000,20(4):305~308
- [4] 林春锦,袁细宁,杨旭.超临界水氧化法降解甲胺磷的研究[J].环境科学学报,2000,20(11):714~718
- [5] 姚华,吴素芳,陈丰秋,等.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):301~308
- [6] 鞠美庭,冯成武.连续式超临界水氧化装置处理有机废液的应用研究[J].水处理技术,2002,28(1):35~37
- [7] Fill C, Tilscher H. [J]. Materials and Corrosion, 1997, 48(3): 146
- [8] 王保峰,卢建树,张九渊,等.不锈钢及镍基合金在高温水中的腐蚀研究[J].腐蚀与防护,2001,22(5):187~190
- [9] Aki S, Ding Z Y, Abraham M A. Catalytic supercritical water oxidation: stability of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. AIChE J, 1996, 42(7): 1995~2004
- [10] Frisch E U. Supercritical water oxidation of acetic acid catalyzed by CeO<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub>[D]. Austin: University of Texas, 1992
- [11] 郭树才,李文.煤的超临界萃取脱硫[J].洁净煤技术,1997,3(2):21~25
- [12] 胡浩权,钱晖,郭树才.溶胀预处理改善煤超临界萃取研究[J].燃料化学学报,1997,25(3):223~226
- [13] 樊文苓,田戈夫.超临界水条件下煤的脱硫实验研究[J].矿业学报,1998,18(1):55~61
- [14] 李锦统, Brill T B. 某些剧毒有机物废料在高温至超临界水中处理实验[J].环境科学,1998,19(4):43~46
- [15] 佐古猛ら.超临界流体を用いた環境クリーン化技術[J].化学工学,1997,61(2):140~143
- [16] 孟令辉,白永平,冯立群,等.超临界方法在塑料分解回收中的应用研究[J].中国塑料,1999,13(9):76~82
- [17] 吴婉娥,孟晓红.超临界水氧化法在环境保护中的应用研究[J].云南环境保护,2000,19(增刊):222~225
- [18] Tarek M F, Michael E P. Modifier effects in the supercritical fluid extraction of solutes from clay and plant materials[J]. Anal Chem, 1993, 65(10): 1462~1469
- [19] 游静,陈淑莲,王国均.超临界流体萃取对大气飘尘中有机污染物的分析[J].分析测试技术与仪器,1999,5(2):89~93
- [20] Snyder J I, Grob R L. Comparison of supercritical fluid extraction with classical sonication and soxhlet extraction for selected pesticides[J]. Anal Chem, 1992, 64(1): 1940~1946
- [21] Langenfeldetal J J, Hawthorne S B, Miller D J. Kinetic study of supercritical fluid extraction of organic contaminants from heterogeneous environment samples with carbon dioxide and levated temperatures[J]. Anal Chem, 1995, 67: 1727~1736

## 《全国粉体加工设备购销指南》(第二版)征集 入刊单位启事

粉体工业是一个跨行业的领域,涉及化工、医药、冶金、矿山、建材、精细陶瓷、农业等多个行业,其加工过程涉及到的设备种类很多。为了给粉体加工企业购买设备和设备选型提供便利,2001年中国化工信息中心《现代化工》编辑部和中国粉体工业信息网联合编辑出版了《全国粉体加工设备购销指南》(第一版)。

《全国粉体加工设备购销指南》(第一版)收录了1041家相关企业的产品信息,涉及的粉体加工设备包括粉碎、筛分、研磨、分级、固液分离、混合、选料、过滤、乳化、包覆、干燥、成型、烧结、送料、送料、输送、收尘、包装、环保及其他辅助设备。该手册在2001年10月出版后,在全国范围内发行,同时在相关的展会上大量赠送,收到了很好的宣传效果。目前该手册已大部分发行、销售完毕,《现代化工》编辑部决定在此基础上出版《全国粉体加工设备购销指南》(第二版)。

《全国粉体加工设备购销指南》(第二版)将在第一版的基础上修正、补充,并收录部分国外粉体加工设备生产企业的信息。该手册的入刊企业征集工作目前已开始,所有粉体加工设备生产企业均可免费入刊,有意者请速与《现代化工》编辑部联系。入刊资料一定要注明以下项目:单位名称、单位地址、邮编、法人代表、业务联系人、电话、传真、E-mail、主要产品(名称、规格型号,150字以内)。

联系地址:北京安外小关街53号 邮编:100029 E-mail: mci@mail.cncic.gov.cn

入刊联系人:胡世明(010-64444095/64444090 拨 839,837~841)

广告联系人:张淑兰(010-64444105/64444095 拨 840,837~841)