

超临界水氧化法处理盐酸硫胺 生产残釜液的中试研究

韩美清¹, 马承愚², 王路光³, 张亮², 郭平毅¹

(1. 山西农业大学农学院, 山西 太谷 030801; 2. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 200051;
3. 河北省环境科学研究院, 河北 石家庄 050051)

摘要:利用超临界水氧化中试装置对盐酸硫胺生产中排放的高浓度残釜液进行处理。试验结果表明:在反应温度为480℃、反应压力为26 MPa、氧化反应时间为300 s时,其COD去除率达到99.93%。处理后的排水达到国家规定的废水排放标准。同时对残釜液超临界水氧化过程中排放热流体的热值进行了计算,其值为1 867.81 kJ/kg,并对该热流体热能利用进行了探讨。

关键词:超临界水氧化;残釜液;化学需氧量(COD);高浓度有机废水;热能

中图分类号:TK229.2;X783

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)02-0072-03

Study on treatment for waste still liquor of hydrochloric thiamine manufactured by supercritical water oxidation

HAN Mei-qing¹, MA Cheng-yu², WANG Lu-guang³, ZHANG Liang², GUO Ping-yi¹

(1. School of Agriculture, Shanxi University of Agriculture, Taigu 030801, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China;

3. Hebei Provincial Academy of Environmental Science, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: A pilot-scale experiment for treatment of waste still liquor by using supercritical water oxidation (SCWO) reactors is discussed. The experimental results show that when reaction temperature is 480℃, the pressure, 26 MPa, reaction time, for 300 seconds, the COD removal rate can reach 99.93%. Effluent water quality can meet the National Wastewater-discharging Standard. And the basic condition of self-igniting for the SCWO process is investigated, the thermal flow value left that has been figured out is 1 867.81 kJ/kg, and the utilization of heat energy for discharged supercritical fluid is discussed.

Key words: supercritical water oxidation (SCWO); waste still liquor; chemical oxygen demand (COD); high concentration organic wastewater; heat energy

自从1985年美国麻省理工学院(Massachusetts Institute of Technology)的Michael Modell教授建成了1套超临界水氧化法处理难降解有机废液装置,20多年来该技术得到了较快的发展,国外已将该技术投入商业化运行^[1],而国内对该技术的研究目前仍处于小试阶段。天津中津药业有限公司生产盐酸硫胺的精馏塔排出的残釜液排放量为600~1 000 L/d,原工艺采用焚烧处理,但随着柴油价格的不断上涨,处理成本越来越高。为此,笔者采用了目前国内最大容积(第一反应器容积为2.2 L,第二反应器容积为1.7 L)的超临界水氧化中试装置对残釜液进行处理。本文就其处理效果、超临界流体热焓值等进行研究。

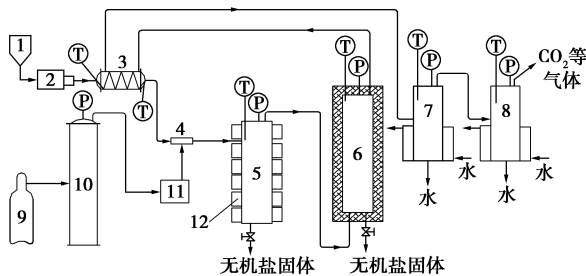
1 试验装置及过程

超临界水氧化(supercritical water oxidation, SCWO)反应过程中,在水的超临界温度($\geq 374^\circ\text{C}$)和超临界压力($\geq 22.1\text{ MPa}$)下,几乎所有的有机物都可以被氧化分解,达到很高的分解效率,有机物被氧化成 CO_2 和 H_2O ,无机盐、固体颗粒等不溶于超临界水而沉淀分离出来。超临界水氧化法又称热力燃烧^[2-3],由于超临界水氧化法对废水中的有机物几乎可以完全氧化,且其在超临界水氧化反应过程中会释放出反应热,当废水中的反应热达到一定值时,所需的热量可通过超临界水氧化反应释放的热量来供给,无需外部供热。

收稿日期:2007-10-11

作者简介:韩美清(1971-),女,博士生;马承愚(1957-),男,博士,副教授,主要从事环境工程及化学工程方面的研究,通讯联系人, machengyu@sohu.com。

SCWO 中试装置工艺^[2]见图 1。装置处理残釜液能力为 900 ~ 1 100 L/d, 废水经污水筒流入计量柱塞泵, 升压后经热交换器预热, 进入气液混合器。氧气钢瓶产生的高压氧气储存于气体储罐中, 经计量增压泵升压后进入气液混合器, 气液充分混合后进入第一级反应器。第一级反应器为 $\Phi 60 \text{ mm} \times 800 \text{ mm}$ 的无缝不锈钢容器, 外侧包裹有 6 个 1.5 kW 的电加热套管。为了使超临界水氧化反应充分彻底, 在第一级反应器后又串联第二级反应器, 反应器为 $\Phi 40 \text{ mm} \times 1 400 \text{ mm}$ 的无缝不锈钢容器, 外侧为耐高温的保温材料。容器内压力由压力表来显示, 温度由热电偶温度计来显示, 反应后流出的超临界流体进入热交换器, 经降温、降压后流入第一级分离器, 之后进入第二级分离器, 2 台分离器外侧均为水冷凝套筒, 超临界水蒸气经降温降压、冷凝成为液态水从分离器底部阀门排出。无机盐、固体分别从 2 个反应器底部阀门排出, CO_2 等气体从第二级分离器顶部排放口排出。



1—污水桶; 2—计量柱塞泵; 3—热交换器; 4—气液混合器;
5—第一级加热反应器; 6—第二级反应器; 7—第一级分离器;
8—第二级分离器; 9—氧气钢瓶; 10—气体储罐;
11—计量空气增压器; 12—高频电加热套管

图 1 超临界水氧化试验流程图

2 分析方法

2.1 污染物的测定

按照国标 GB 11914—89 采用重铬酸盐法测定原废水和经超临界水氧化法处理后流出液的化学需氧量(COD), 计算出残釜液 COD 的去除率; pH 采用玻璃电极法测定; 色度采用比色法测定; 悬浮物采用滤纸过滤法测定。

2.2 排放热流体热焓值分析

将第二级分离器顶部阀门排放的气体通入采样气胎中, 用 KN-300 烟气自动分析仪探头插入该气胎中进行成分分析, 该仪器通过针对不同气体成分的敏感元件反应程度, 自动显示烟气中 CO 、 CO_2 、 O_2 等气体成分和含量。

3 试验结果及分析

3.1 残釜液 SCWO 法污染物降解及分析

3.1.1 正交试验结果

该残釜液污染物成分极为复杂, 其主要污染物指标见表 1, 可知该废水偏酸性、含盐量大、有机物浓度高, 由于这些特性, 采用生化法处理效果欠佳。

表 1 残釜液水质分析

| COD 质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | pH | Cl^- 质量 分数/% | 色度 | 悬浮物质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ |
|--|-----|--------------------------|-------|---|
| 102314 | 6.0 | 2.5 | 800 倍 | 640 |

影响超临界水氧化处理效果的主要因素有反应温度、压力、反应时间等。选择反应温度、压力、反应时间、氧气过剩比 4 个影响因素, 对每一因素选取 3 个不同水平, 按 $L_9(3^4)$ 正交表进行试验, 结果见表 2。

表 2 不同试验条件超临界水氧化正交试验去除 COD 的结果

| 试验 序号 | 反应 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 反应 压力/ MPa | 反应 时间/ s | 氧气 过剩 比 | 出水 COD 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | COD 去除率/ % |
|----------|---------------------------------|------------------|----------------|---------------|--|------------------|
| 1 | 400 | 24 | 120 | 1:1 | 40168 | 60.74 |
| 2 | 400 | 26 | 240 | 1:1.15 | 34511 | 66.27 |
| 3 | 400 | 28 | 300 | 1:1.2 | 29272 | 71.39 |
| 4 | 480 | 24 | 240 | 1:1.2 | 35093 | 65.70 |
| 5 | 480 | 26 | 300 | 1:1 | 72 | 99.93 |
| 6 | 480 | 28 | 120 | 1:1.15 | 10262 | 89.97 |
| 7 | 510 | 24 | 300 | 1:1.15 | 9761 | 90.46 |
| 8 | 510 | 26 | 120 | 1:1.2 | 10518 | 89.72 |
| 9 | 510 | 28 | 240 | 1:1 | 2026 | 98.02 |
| I_j | 198.40 | 226.37 | 240.43 | 249.22 | | |
| II_j | 246.13 | 246.45 | 229.99 | 256.17 | | |
| III_j | 287.67 | 259.38 | 261.78 | 226.81 | | |
| K_j | 29.76 | 10.60 | 11.00 | 9.79 | | |

由表 2 可见, 当第一级加热反应器温度为 510°C 、压力为 24 MPa、反应时间为 300 s 时, 其 COD 去除率为 90.46%; 当第一级加热反应器温度为 480°C 、压力为 26 MPa、反应时间达到 300 s 时, 其 COD 去除效率可达到 99.93%。

超临界水氧化反应后经 2 级分离器分离, 超临界水经冷凝后由阀门排出, 其水质分析结果见表 3。

表 3 出水水质情况

| COD 质量浓度/ mg·L ⁻¹ | pH | Cl ⁻ 质量 分数/% | 色度 | 悬浮物质量浓度/ mg·L ⁻¹ |
|---------------------------------|-----|----------------------------|------|--------------------------------|
| 72 | 7.0 | 0 | 20 倍 | 0 |

表 4 超临界参数与超临界流体热焓值关系

| 流体成分 | CO | CO ₂ | H ₂ O | O ₂ | NO _x | 其他 | 混合流体 |
|-----------------------------|--------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|---------------------|---------|
| 质量分数/% | 1 | 22 | 53 | 11 | 10 | 3 | 100 |
| 热焓值/ kJ·kg ⁻¹ | 548.98 | 378.35 | 3146.5 | 500.07 | 320.47 | 812.78 ^① | 1867.81 |

注:①参考空气的热焓值。

3.1.2 试验结果分析

由正交试验极差分析可知,试验参数对出水浓度和 COD 去除率变化的影响顺序是:反应温度 > 反应时间 > 反应压力 > 氧气过剩比。分析原因为:温度升高引起反应速率常数变大,使反应加快,有利于有机物的分解氧化。当反应时间较短时,流出液的颜色呈红棕色,这说明残釜液还含有未完全分解的中间产物,随着反应时间的增加,中间产物也迅速分解成 CO₂ 和 H₂O。压力的影响可能来自 2 个方面:首先,超临界水是压缩流体,压力升高,水密度增大,使反应物浓度升高,从而使反应速率加快;其次,压力升高可以直接影响到反应速率常数,通过增大反应速率常数使反应速率加快。Cl⁻ 在超临界水氧化过程中生成无机盐而沉淀析出,悬浮颗粒物由于不溶于超临界水而沉淀分离。

3.2 残釜液超临界水氧化过程中热能分析

分析第二级分离器顶部阀门排放气体中 CO、CO₂、H₂O、O₂ 等的含量,并通过分离器底部阀门测量出超临界水氧化后排出水的质量,换算出超临界流体中各组分的质量分数,查阅手册中相关的热焓值^[4-5],采用内插法计算出 26 MPa、510℃时,所测试到的超临界流体中各气体组分的热焓值,再计算出超临界流体总的热焓值,其结果见表 4。

4 结语

(1)利用容积为 2.2 L + 1.7 L 超临界水氧化反应

(上接第 71 页)

- [2] 乔映宾. 炼厂气的综合利用技术[J]. 石油炼制与化工, 1997, 28(6): 20-24.
- [3] 吴茨萍, 孙利. 炼厂干气的分离回收和综合利用[J]. 现代化工, 2001, 21(5): 20-23.
- [4] 高玉婵, 王连义, 冯志霞. 大庆催化裂化干气的利用[J]. 黑龙江石油化工, 1997(1): 11-12.
- [5] 蔡耀日. 催化裂化干气的加工与综合利用[J]. 炼油技术, 2000, 30(6): 35-38.
- [6] 龚建友, 魏家禄. 催化裂化干气制氢新工艺的工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(6): 30-34.

中试装置对残釜液进行处理,当温度 480℃、压力 26 MPa、反应时间为 300 s 时,其 COD 去除率可以达到 99.93%。

(2)通过正交试验极差分析知,对该废液 COD 去除率的影响因素由大到小是:反应温度 > 反应时间 > 反应压力 > 氧气过剩比。

(3)处理后的排水 COD、pH、色度、悬浮物指标均达到《废水综合排放标准》(GB8978—1996)的要求,可以回用。

(4)测试超临界水氧化过程中排放的流体成分,分析热焓值,间接计算出混合热流体的热焓值,其值为 1 867.81 kJ/kg,热值较高,可以作为热流体发电、供热等利用。

参考文献

- [1] Griffith J W, Raymond D H. The first commercial supercritical water oxidation sludge processing plant[J]. Waste Management, 2002, 22(4): 453-459.
- [2] Serikawa Roberto M, Usua Takashi, Nishimura Tatuya, et al. Hydrothermal flames in supercritical water oxidation: Investigation in a pilot scale continuous reactor[J]. Fuel, 2002, 81(9): 1147-1159.
- [3] 马承愚, 姜安玺, 彭英利, 等. 超临界水氧化法中试装置的建立和思考[J]. 化工进展, 2003, 22(10): 1102-1104.
- [4] 彭英利, 马承愚. 超临界流体技术应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 35-50.
- [5] 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: 15-17. ■
- [7] 杜红岩. 变压吸附分离技术用于催化裂化干气提纯氢[J]. 石油炼制与化工, 1998, 29(4): 8-12.
- [8] 张沛生. 重油催化裂化干气氢提纯技术的开发[J]. 炼油设计, 1998, 28(3): 8-10.
- [9] 李恒泰, 陶志林, 孙秀芬. 炼厂干气的综合利用[J]. 石油化工动态, 1997, 5(5): 19-23.
- [10] 林泰明, 谷育生, 李吉春, 等. 催化裂化干气的综合利用[J]. 石化经济与应用, 2004, 22(5): 315-319.
- [11] 张惊涛. 炼产气分离回收烯烃的先进技术[J]. 炼油技术与工程, 2003, 33(1): 18-21.
- [12] 王建, 麻毅进, 王崇明. 催化干气变压吸附精制生产乙烯技术的应用[J]. 乙烯工业, 2006, 18(1): 60-64. ■