

# 高浓度印染废水及污泥的超临界水氧化系统设计与经济性分析

张洁<sup>1</sup>, 王树众<sup>2\*</sup>, 卢金玲<sup>1</sup>, 陈森林<sup>1</sup>, 李艳辉<sup>2</sup>, 任萌萌<sup>2</sup>

(1. 西北旱区生态水利工程国家重点实验室培育基地(西安理工大学), 陕西 西安 710048;

2. 西安交通大学能源与动力工程学院热流科学与工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710049)

**摘要:** 简单介绍了超临界水氧化处理高浓度印染废水及污泥的技术优势, 阐述了一套自主设计的超临界水氧化系统工艺流程和其核心部件反应器的创新设计特点, 重点论述了印染有机物超临界水氧化反应条件的确定以及水热燃烧反应器材料的选择, 同时估算了该系统的设备投资和运行费用。结果表明, 超临界水氧化技术是一种经济可行的高浓度印染废水及污泥处理技术。

**关键词:** 印染废水; 印染污泥; 超临界水氧化; 经济性

中图分类号: X791

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)04-0154-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.038

## A system for treating high concentration textile wastewater and sludge by supercritical water oxidation and its economic analysis

ZHANG Jie<sup>1</sup>, WANG Shu-zhong<sup>2\*</sup>, LU Jin-ling<sup>1</sup>, CHEN Sen-lin<sup>1</sup>, LI Yan-hui<sup>2</sup>, REN Meng-meng<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory Base of Eco-hydraulic Engineering in Arid Area, Xi'an University of Technology,

Xi'an 710048, China; 2. Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of MOE, Xi'an Jiaotong

University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** The advantages in treating high concentration textile wastewater and sludge by supercritical water oxidation are briefly introduced. An originally designed supercritical water oxidation process with the innovational design of the reactor is presented. The determination of supercritical water oxidation conditions for textile pollutants treatment and selection for reactor material are highlighted. The investment and the operational cost of this system are also calculated, respectively. The results show that the supercritical water oxidation technology for treating high concentration textile wastewater and sludge is economically feasible.

**Key words:** textile water; sludge; supercritical water oxidation; economy

在我国工业的四大重点 COD 排放行业中, 纺织印染业的 COD 排放量位居第四位。2011 年, 纺织印染业的废水排放量达到 24.08 亿 t, 占本年度工业废水排放量的 11.3%。印染废水是一种难处理的有机工业废水, 已经成为全世界一个严重的环境问题, 具有水量大、可生化性差、色度大、水质变化大等特点。印染污染物大多是难降解的染料、助剂和有毒有害的重金属、甲醛、卤化物等。每排放 1 t 印染废水, 就能污染 20 t 水体, 因此对印染废水的处理势在必行。并且随着印染加工工艺的发展, 大大提高了废水中浆料和助剂的稳定性, 进而为印染废水的传统处理方法增加了难度。

## 1 现有处理方法及问题分析

印染废水的传统处理方法分为物化法与生物处理法。其中物化法包括混凝法、化学氧化法、电解法、活性炭吸附法等。但是混凝法处理印染废水的 COD 去除率仅为 30%~60%, 并且处理过程中会产生大量的印染污泥。化学氧化法对染料的氧化具有选择性, 降解废水的 COD 作用不明显。电解法处理印染废水 COD 去除率仅为 20%~50%, 处理过程中电量、电极材料消耗大。活性炭吸附法适宜用于处理一般生化与物化方法难处理达标时的深度处理, 不能实现对高浓度有机废水的处理。生物处理

收稿日期: 2015-09-18; 修回日期: 2016-02-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51279160)

作者简介: 张洁(1988-), 女, 博士生, 讲师, 从事超临界水技术研究 029-82312187, jiezhang@xaut.edu.cn; 王树众(1968-), 男, 教授, 博士生导师, 从事超临界水技术研究, 通讯联系人, szwang@aliyun.com。

方法的菌体不稳定,而且废水的色度很难通过生化法有效去除,难以达标排放,需后续处理。综上所述传统处理方法会产生二次污染物印染污泥,每处理1 000 t印染废水将产生10~30 t湿污泥(含水率97%)。而印染污泥由于含有染料、浆料、助剂等,成分非常复杂,其中染料的结构具有硝基和氨基化合物及铜、铬、锌、砷等重金属元素,具有较大的生物毒性,对环境的污染很强,属危险废物。因此需要开发一种工艺简单、处理效果好、占地面积小、设备投资和运行费用低,具有应用前景的印染废水新型处理工艺。

超临界水氧化(supercritical water oxidation, SCWO)是在水的临界点( $T_c = 374^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 22.1\text{ MPa}$ )以上,可以安全、干净、有效地降解有机物质量分数低于20%的有机废液的水处理技术<sup>[1-2]</sup>。在纯水的临界点附近或高于临界点,水的热物理性质相对于常温下的水发生了明显的改变。介电常数的明显降低导致碳氢化合物和气体如氧气、氮气和二氧化碳在超临界水中的溶解度显著增加,氧化反应在均相环境中进行,进而避免了相界面对传质和传热的相间阻力。另外,超临界水的低黏度保证了很多物质在超临界水中的高扩散率,进而促进了快速有效地反应。因此超临界水为有机物的氧化降解提供了理想的反应媒介。尽管大量的实验结果已经证实了SCWO可以达到良好的处理效果,但是传统的SCWO技术仍存在2个主要的不可避免的技术问题—腐蚀<sup>[3]</sup>和盐沉积<sup>[4-6]</sup>。析出的盐经常在设备内表面上形成团聚物和盐疤,进而阻碍了热传递。现有的商业化超临界水氧化装置主要通过2种方式来解决这2种问题:特殊反应器结构设计和过程控制方法。

超临界水热火焰是一种新的燃烧方式,发生在温度高于可燃物自燃温度的超临界水氧化过程中,是由Schilling等<sup>[7]</sup>在1988年发现的。当有机物浓度足够高,并且温度高于其自燃温度的条件下,有可能形成水热火焰,这种现象的产生因为在高压条件下有机物的自燃温度降低。超临界水热燃烧技术适用于对高浓度印染废水的无害化处理,不仅可以克服传统超临界水氧化处理系统中存在的腐蚀和盐沉积问题,尤其是预热过程中有机物的结焦积碳,而且可以实现对能量的高效回收利用。

在超临界水热火焰的条件下,有机污染物可以在数毫秒的停留时间内完全降解,并且不会产生传

统燃烧过程引起的燃烧副产物(如 $\text{NO}_x$ 、二噁英)。引入水热火焰的SCWO过程相对于传统的SCWO具有明显的优势<sup>[8-9]</sup>。

(1)采用水热火焰,可以在数毫秒的反应时间内实现有机物的完全降解,进而可减小反应器的体积。

(2)当选择容积式反应器运行水热火焰的SCWO过程时,进口物料在室温的条件下,反应仍可进行,从而避免了预热阶段的堵塞和腐蚀问题。

(3)较高的操作温度有利于能量回收。

## 2 超临界水氧化处理系统

### 2.1 工艺流程

本文中构建了一个100 t/d的高浓度印染废水及污泥的超临界水氧化耦合水热燃烧的处理系统,如图1所示,其中包括以下单元。

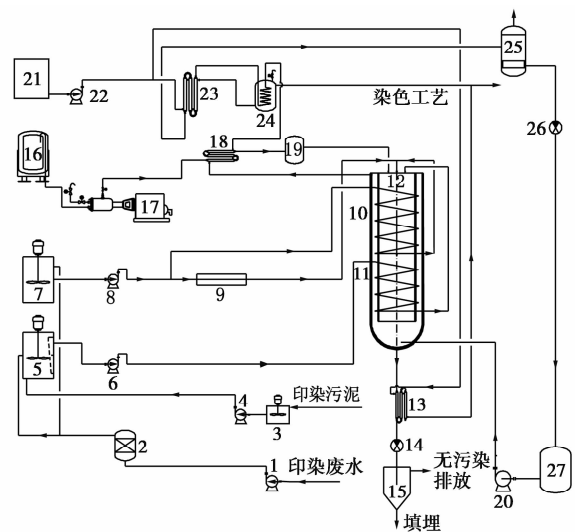


图1 100 t/d的高浓度印染废水及污泥的超临界水氧化耦合水热燃烧处理系统

(1)物料准备单元。500 t/d的退浆废水与染色废水和混合废水进入纳滤膜浓缩模块2后(此部分不在之后的讨论及系统投资中考虑),100 t/d的浓缩液的有机物浓度为75 g/L,分流一部分废水与纯甲醇配制成浓度150 g/L的甲醇-废液混合溶液进入甲醇储罐7,剩余废液与1 t/d的印染污泥混合进入废液储罐5。

(2)物料预热。启动时,首先通过电加热器9对150 g/L的纯甲醇溶液进行预热,直至超临界水热燃烧反应器12中的温度达到150 g/L甲醇溶液的起燃温度 $500^\circ\text{C}$ ,此时切换纯甲醇溶液为甲醇-废

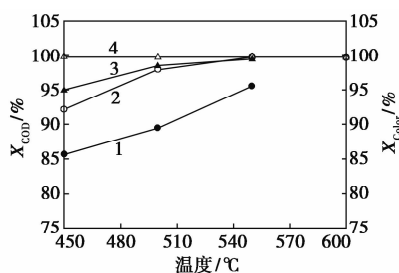
液,启动高压废液泵 6。正常运行过程中,甲醇-废液溶液进入甲醇预热器 10 在反应器内将其预热至熄火温度 350℃,废液进入废液预热器 11 加热至 300℃,之后二者分别喷入水热燃烧反应器 12 中。

(3)超临界水热燃烧反应器。甲醇溶液喷入超临界水热燃烧反应器 12 中后,与燃料氧化剂混合发生水热燃烧,反应后的高温热流体再与印染废液混合后,对废液进行加热至超临界反应温度,加热后的有机废水在反应器内氧化分解放热,温升至 550℃ 后对甲醇溶液和废液进行预热。

(4)热量回收。从超临界水热燃烧反应器 12 中流出的热流体温度为 380℃,依次进入液氧预热器 18、蒸汽发生器 24 和软化水预热器 23 中,将液氧预热至 350℃,蒸汽发生器 21 和软化水预热器 23 中的冷流体为软化水,在冷却反应后热流体的同时,软化水被加热至 0.8 MPa、175.35℃ 饱和蒸汽。反应后流体被冷却至 40℃,进入高压气液分离器 25 进行气水分离,经背压阀 26 降压至常压后排入集液箱 27 中。

(5)脱盐子系统。废液中的无机物在反应器底部通过重力沉降的作用分离而沉在反应器底部,通过反应后的干净冷流体将反应器底部流体冷却至亚临界温度,底部析出的无机盐重新溶入水中,可从反应器底部排出。盐水被排出后进入换热器 13 冷却至 40℃,再通过背压阀 14 降压后进入沉淀池 15 中。

图 2 显示的是氧化系数  $\Phi = 1.5$  和 2.0 条件下,反应温度对混合印染废水 SCWO 反应的 COD 去除率和色度去除率的影响曲线,反应压力和反应时间  $t_R$  分别为 25 MPa 和 1.5 min。从图 2 中可以看出,在氧化系数为 1.5 时,反应温度 450 ~ 550℃ 的范围内,COD 去除率为 85.6% ~ 95.5%,色度去除



1- $X_{\text{COD}}, \Phi=1.5$ ; 2- $X_{\text{COD}}, \Phi=2.0$ ;  
3- $X_{\text{Color}}, \Phi=1.5$ ; 4- $X_{\text{Color}}, \Phi=2.0$

图 2 反应温度和氧化系数对混合印染废水 SCWO 反应的影响

率为 95% ~ 99.5%。随着氧化系数增加至 2.0,对有机物和色度的去除效果有显著的提高,550 和 600℃ 时,  $X_{\text{COD}}$  和  $X_{\text{Color}}$  分别为 99.8% 和 99.75%,说明 SCWO 反应可以实现对印染污染物(尤其是导致废水色度高的染料有机物)的有效分解,另外,从图 2 中可以看出,此时温度对氧化分解反应的影响不明显,因此,超临界水热燃烧反应器中,反应室内的设计反应条件为 550℃、25 MPa、 $t_R = 1.5 \text{ min}$ 、 $\Phi = 2.0$ 。

在系统运行过程中,影响系统运行费用的主要因素为甲醇、氧气消耗和蒸汽收益,计算了不同物料预热温度对这三者费用之和的影响,如表 1 所示。可以得出,提高物料预热温度、甲醇的消耗流量和蒸汽的收益流量明显降低,氧气的消耗流量下降不明显,而最终计算出三者的消耗费用之和显著降低。预热温度从 15℃ 上升至 350℃,三者的费用消耗从 11 171 元/d 减少至 4 057 元/d。这是因为增加物料预热温度的条件下,虽然产生的蒸汽量少,但是消耗的甲醇量也少,而单位热量的甲醇费用(0.129 元/MJ)要高于单位热量的蒸汽费用(0.087 元/MJ)。由此说明,超临界水氧化耦合水热燃烧系统运行过程中,预热物料从经济性角度上是有利的,因此在超临界水热燃烧反应器的设计中,将甲醇预热器 10 和物料预热器 11 内置于反应器 12 中。

表 1 混合印染废水 SCWO 处理系统设备投资估算

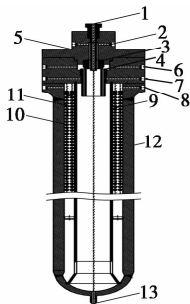
预热 温度/℃	物料流量消耗/(t·h <sup>-1</sup> )			费用/ (元·d <sup>-1</sup> )
	甲醇	氧气	蒸汽	
15	11.3	14.8	142.5	11171
250	5.8	12.7	76.8	8226
350	3.1	11.64	57.5	4057

注:甲醇按照 2 900 元/t 核算,氧气按照 650 元/t 核算,蒸汽按照 220 元/t 核算。

## 2.2 核心装置—超临界水热燃烧反应器

超临界水热燃烧反应器是系统中的核心设备,其简化结构如图 3 所示。甲醇溶液从进口 1 中进入燃烧室,燃料氧化剂由进口 2 进入,二者在燃烧室 3 中混合,产生水热火焰。另一股废液由入口 6 进入反应器,流经废液进口套管 4 与燃烧室 3 之间的环隙进入反应室中,与甲醇燃烧后的高温产物混合升温至反应温度,另外废液氧化剂从入口 7 进入,从环隙喷入反应室,与加热后的废液混合进行超临界水氧化反应。反应后的高温流体从反应室下端出口

绕流至反应室内筒9与外筒12之间的环形通道中,分别与废液预热器10和甲醇溶液预热器11进行换热,将其中的废液和甲醇溶液预热至350℃后,从出口8流出反应器。反应器底部的出口13为排污口。



1—甲醇溶液进口;2—燃料氧化剂进口;3—燃烧室;4—废液进口套管;5—上顶盖;6—废液进口;7—废液氧化剂进口;8—反应后流体出口;9—反应室内筒;10—甲醇溶液预热器;11—燃料溶液预热器;12—反应器外筒;13—排污口

图3 超临界水热燃烧反应器结构图

根据已有文献[10-11],超临界水热燃烧反应器燃烧室材质采用的是镍基合金 N06625,因此进行了混合印染废水中镍基合金 N06625 的腐蚀实验。将经过切割和表面处理后金属样片放置于有印染废水与双氧水混合溶液的超临界水氧化反应釜中,设定反应条件为 600℃、25 MPa、腐蚀时间 150 h,反应结束后,将试样取出后进行电镜扫描分析。其试样表面微观形貌分析结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,N06625 试样经过 150 h 的腐蚀后,表面划痕仍清晰可见,并且可以得出 N06625 试样的腐蚀速率为 4.334 μm/150 h,也就是 0.229 mm/a(按每年 330 天计算)。因此反应器中顶盖及燃烧室的材料可以选择镍基合金 N06625。

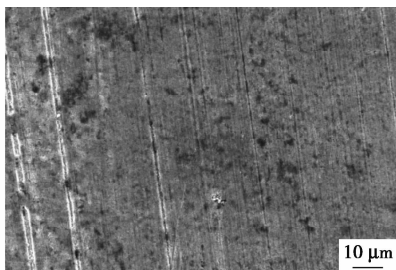


图4 600℃、25 MPa 下 N06625 试样表面腐蚀形貌

反应器中超临界水氧化反应室中的流体温度 550℃,因此分别选取镍基合金 N08825 和不锈钢 316L 进行了印染废水超临界水氧化条件下的腐蚀

实验,反应条件为 550℃、25 MPa。腐蚀试验结果得出,316L 和 N08825 在 550℃ 的超临界水氧化条件下的腐蚀速率分别为 0.493、0.352 mm/a(按 330 天/a 计算)。因此选择 N08825 为水热燃烧反应器的反应室材质。

综上所述,超临界水热燃烧反应器的顶盖和燃烧室材料选择 N06625,而反应管材料选择 N08825。

### 3 经济性核算

混合印染废水 SCWO 系统的设备投资和运行成本估算结果分别如表 2 和表 3 所示。可以看出,处理量为 100 t/d 高浓度印染废水 SCWO 系统投资约为 2 375.6 万元。超临界水热燃烧反应器出口 550℃ 的高温反应后流体分别将甲醇溶液和废液加热至 350℃ 和 300℃,仍富裕热量,可以产生 57.5 t/d、0.8 MPa、175.35℃ 的饱和蒸汽,出售价格取 220 元/t,收益为 527 元/h。另外,氧化处理后系统出水可以满足印染工序要求,因此,回水收益为 5 元/h。

表2 混合印染废水 SCWO 处理系统设备投资估算

序号	设备名称	数量	价格/万元
1	污泥储槽	1	1.5
2	储料池	1	4.0
3	敞口集液箱	1	5.0
4	清水储罐	1	3.5
5	液氧贮槽	1	20.0
6	氧化剂预热器	1	16.0
7	甲醇预热器	1	35.0
8	蒸汽发生器	1	43.0
9	软化水加热器	1	18.0
10	软化水箱	1	4.0
11	缓冲器	1	4.0
12	辅热反应器	1	632.0
13	高压汽液分离器	1	21.0
14	浓盐水换热器	1	15.0
15	沉淀池	1	1.0
16	高压柱塞泵	1	6.0
17	高压物料泵	3	38.4
18	隔膜泵	1	3.0
19	低压变频泵	2	6.0
20	低温液氧泵	2	8.0
21	水质在线监测模块	1	15.0
22	背压阀	2	8.0

续表

序号	设备名称	数量	价格/万元
23	压力传感器	—	7.0
24	流量计	—	12.0
25	热电偶	—	3.0
26	止回阀	—	5.0
27	截止阀	—	35.0
28	安全阀	—	18.0
29	调节阀	—	21.0
30	控制模块	—	200.0
31	连接管材、管件	—	15.0
32	安装费	—	50.0
33	加工费	—	846.0
34	材料损耗	—	66.5
35	设计费	—	166.2
36	环评费	—	15.0
37	安评费	—	10.0
合计		—	2375.6

表 3 混合印染废水 SCWO 处理系统运行费用估算

费用项目	消耗/ h	单价/ 元	运行费用/ (元·h <sup>-1</sup> )	处理成本/ (元·t <sup>-1</sup> )
电力	94 kWh	1.0	94.0	22.6
液氧	485 kg	0.65	315.3	75.7
软化水	2395 kg	0.005	12.0	2.9
甲醇	127 kg	2.9	368.3	88.4
设备维护	—	—	25.0	6.0
人工	0.25	3000 <sup>②</sup>	25.0	6.0
蒸汽	-2395 kg	0.22	-526.9	-126.5
回水	-4167 kg	0.005	-20.8	-5.0
污泥补贴	31.25 kg <sup>①</sup>	0.2	-8.3	-2.0
合计				68.0

注:①80%含水率污泥;②每月·人次。

## 4 结论

超临界水热燃烧技术可实现反应器进口有机废液的低温入射,是商业化 SCWO 系统控制腐蚀和盐沉积途径中的一种有效措施。本文中将超临界水热燃烧技术应用于高浓度印染废水和污泥的 SCWO 处理系统中。通过对比得出,运行过程中预热物料有利于提升系统处理经济性。超临界水热燃烧反应器内,有机物氧化分解的反应条件为 550℃、

25 MPa、 $t_R = 1.5 \text{ min}$ 、 $\Phi = 2.0$ 。基于分析结论,设计了一个超临界水热燃烧反应器,并且根据腐蚀实验结果,对反应器进行了分段选材。最后,处理量 100 t/d 混合印染废水 SCWO 处理系统的设备投资估算为 2 375 万元,处理废水的运行费用估算为 68 元/t。

## 参考文献

- [1] Loppinet-Serani A, Aymonier C, Cansell F. Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment [J]. *Chem Sus Chem*, 2008, 1(6): 486-503.
- [2] Hayashi R, Onishi M, Sugiyama M, *et al.* Kinetic analysis on alcohol concentration and mixture effect in supercritical water oxidation of methanol and ethanol by elementary reaction model [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 40(1): 74-83.
- [3] Asselin E, Alfantazi A, Rogak S. Corrosion of nickel-chromium alloys, stainless steel and niobium at supercritical water oxidation conditions [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(1): 118-124.
- [4] Schubert M, Regler J W, Vogel F. Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Part 1: Type 1 salts [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2010, 52(1): 99-112.
- [5] Schubert M, Regler J W, Vogel F. Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Part 2. Type 2 salts and mixtures of two salts [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2010, 52(1): 113-124.
- [6] Schubert M, Aubert J, Müller J B, *et al.* Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Part 3: Interesting effects in processing type 2 salt mixtures [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2012, 61: 44-54.
- [7] Schilling W, Franck E U. Combustion and diffusion flames at high pressures to 2000 bar [J]. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 1988, 92(5): 631-636.
- [8] Steeper R R, Rice S F, Brown M S, *et al.* Methane and methanol diffusion flames in supercritical water [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1992, 5(4): 262-268.
- [9] Wellig B, Lieball K, Rudolf von Rohr P. Operating characteristics of a transpiring-wall SCWO reactor with a hydrothermal flame as internal heat source [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2005, 34(1): 35-50.
- [10] Bernejo M D, Cabeza P, Queiroz J P S, *et al.* Analysis of the scale up of a transpiring wall reactor with a hydrothermal flame as a heat source for the supercritical water oxidation [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2011, 56(1): 21-32.
- [11] Wellig B, Weber M, Lieball K, *et al.* Hydrothermal methanol diffusion flame as internal heat source in a SCWO reactor [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2009, 49(1): 59-70. ■