

# 超临界水氧化技术处理煤化工废水的 试验研究

王慧斌, 廖传华\*, 陈海军, 朱跃钊

(南京工业大学机械与动力工程学院, 江苏 南京 211816)

**摘要:**采用小型连续式超临界水氧化装置,对煤化工废水进行处理。通过单因素实验考察了反应温度、反应压力、停留时间、过氧量对 COD 去除率的影响,并在此基础上,采用响应面法对超临界水氧化处理煤化工废水工艺条件进行优化。优化结果表明,各因素对 COD 去除率的影响大小为:过氧量 > 反应压力 > 停留时间 > 反应温度。此外,得出该技术对处理煤化工废水的最佳工艺参数为:温度 545℃,压力 25.5 MPa,停留时间 149 s,过氧量 230%。在此条件下,废水 COD 去除率为 99.40%,与响应面优化理论值相差 0.56%,该模型是合理有效的。

**关键词:**超临界水氧化;煤化工废水;响应面法

**中图分类号:**X703.1

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)11-0154-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.036

## Treatment of coal gasification wastewater using supercritical water oxidation

WANG Hui-bing, LIAO Chuan-hua\*, CHEN Hai-jun, ZHU Yue-zhao

(College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** Coal gasification wastewater (CGW) is treated in the small continuous supercritical water oxidation reactor. The relationship between COD removal rate with reaction temperature, reaction pressure, oxygen excess and reaction time has been researched through single factor experiments. The process of CGW is also optimized by response surface methodology. The results show that the influencing level of every factor of COD removal rate is shown as follows: oxygen excess > reaction pressure > reaction time > reaction temperature. The optimal conditions are: 545℃ of reaction temperature, 25.5 MPa of reaction pressure, 149 seconds of reaction time and 230% of oxygen excess. Under the optimal conditions, the COD removal rate of CGW is 99.40%. The difference between the obtained result and the theoretical value is only 0.56%, proving the reasonability of the model.

**Key words:** supercritical water oxidation; coal gasification wastewater; response surface

煤炭是我国的主要能源,在一次能源结构中占 70% 左右。在未来相当长的时期内,煤炭作为主体能源的地位不会改变,仍然是化工主要原料。目前处理煤的主要化工技术包括煤气化、液化、干馏,以及煤焦油加工和电石乙炔化工等。煤化工是指以煤为原料,经化学加工使煤转化为气体、液体、固体燃料及化学品的工艺过程。在此过程中会产生大量的工业废水,该废水浓度高,成分复杂,废水中的化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)可高达 6 000 mg/L,总氮(NH<sub>3</sub>-N)为 200 ~ 500 mg/L,且含有大量的挥发性酚、氰化物、硫氰化物等有毒有害物质,是一种典型的难降解工业废水,直接排放会造成严重的环境污染<sup>[1]</sup>。目前,我国在煤化工废水处理方面已经进行了广泛的研究,煤化工废水处理的主要方法是生物法,生物法主要包含物化性预处理、生物处理、后续深度处理,在废水处理方面有着

经济、简便、环保等优点,但是煤化工废水 COD、氨氮和酚的浓度高,含有难降解有机物,一般生物处理工艺难以达到理想效果<sup>[2-3]</sup>。

超临界水氧化(supercritical water oxidation, SCWO)技术是在温度、压力高于水的临界值(374℃、22.1 MPa)的条件下,以氧气(或双氧水)作为氧化剂,以超临界水(supercritical water, SCW)作为反应介质,使水中的有机物与氧化剂在均一相中发生强烈的氧化反应的过程<sup>[4]</sup>。SCW 具有非同常态水的特性,可与非极性物质、有机物及氧气、二氧化碳等气体任意比互溶,而对无机物的溶解性很低<sup>[5]</sup>。利用 SCWO 可将有机物深度氧化,达到彻底处理污染物的目的。超临界水氧化法在处理一些使用常规方法难以处理的污染物以及在某些场合取代传统方法等方面具有良好的应用前景,具有反应速率快、反应彻底、无二次污染等优点,因而受到国内

收稿日期:2016-04-27;修回日期:2016-09-15

作者简介:王慧斌(1990-),男,硕士生;廖传华(1972-),男,博士,教授,主要从事超临界流体技术领域的研究与开发工作,通讯联系人,0575-86076183,leh@njtech.edu.cn。

外研究者的广泛重视<sup>[6-8]</sup>。

## 1 试验研究

### 1.1 实验装置

本试验采用南通市华安超临界萃取有限公司制造的小型连续式 SCWO 反应装置,该装置主要由高压柱塞泵、预热器、反应器、冷凝器、气液分离器、电气控制器和压力控制系统等组成。其中反应器选用耐高温材料 316L 不锈钢,设计温度 550℃,最大工作压力 50 MPa;高压柱塞泵型号为 2J-XZ 5/50,最大处理量 5 L/h,最大工作压力 50 MPa;预热器主要选用外加热的方式。

对于连续式超临界水氧化系统,根据所处理有机物的不同,通常会有些许差异,但基本的工艺流程大致相同,主要包括动力、预热、反应、分离、能量回收和控制等系统。实验装置工艺流程如图 1 所示。

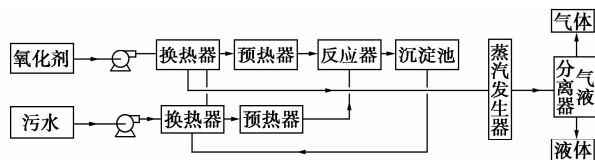


图 1 连续式超临界水氧化工艺流程图

### 1.2 试验原料

污水样品取自陕西某煤化工工厂,测得污水的初始 COD 质量浓度为 7 800 mg/L,氨氮(NH<sub>3</sub>-N)质量浓度为 480 mg/L,pH 为 8.15。本实验以双氧水作为氧化剂。

### 1.3 分析仪器

(1) 多参数水质快速测定仪, Lovibond 公司制造。

(2) pH 计,安莱立思仪器科技有限公司制造。

### 1.4 试验方法

待反应釜内温度与压力达到设定条件后,将废水和双氧水按比例由高压柱塞泵打入反应系统,首先经过预热器进行预热,然后进入反应釜中混合反应,反应完成后经过热交换器和冷凝器降温。经降温降压至室温后,通过气液分离器进行分离,收集所需水样,测定其 COD 浓度、总氮浓度、pH。

## 2 结果与讨论

在不同反应温度、反应压力、停留时间和过量条件下进行实验,探究各因素对实验结果的影响,为了得到精确的实验数据,污水样品一式三份,最后结果取三者平均值。实验过程中衡量废水处理效果的主要参数为 COD 的去除率。

COD 去除率:

$$r_1\% = 1 - (\text{COD}_f / \text{COD}_i) \times 100\% \quad (1)$$

式中,COD<sub>f</sub> 为处理后废水中的 COD 含量,mg/L; COD<sub>i</sub> 为处理前废水中的 COD 含量,mg/L。

$$r_2\% = 1 - [(\text{NH}_3 - \text{N})_f / (\text{NH}_3 - \text{N})_i] \times 100\% \quad (2)$$

式中,(NH<sub>3</sub>-N)<sub>f</sub> 为处理后废水中的(NH<sub>3</sub>-N)含量,mg/L;(NH<sub>3</sub>-N)<sub>i</sub> 为处理前废水中的(NH<sub>3</sub>-N)含量,mg/L。

选用 Origin 8.0 进行数据处理,并利用 Design-Expert 8.05b 对工艺进行响应面优化设计。

(上接第 153 页)

目前我国新建或运行投产的煤化工项目 Claus 装置绝大多数面临尾气排放的环保压力,特别是在新环保标准《GB 31570—2015》颁布之后,更使企业的环保压力有增无减。从我国实际情况来看,大多数煤化工企业 Claus 尾气适合采用此种技术方案,若能进行工业化应用,具有明显的经济效益和环境效益。因此,建议对 Claus 尾气循环至低温甲醇洗工艺方案进一步分析研究,特别是加深该技术对低温甲醇洗单元运行影响的认识,不断积累工业化应用的实践经验,为当前硫回收尾气处理提供一个新思路。

### 参考文献

[1] 赵中. Claus 硫回收工艺在煤化工装置中的应用[J]. 大氮肥, 2012,35(4):229-232.

[2] 丁玲,张宗飞. 硫回收及尾气处理技术综述工艺进展[J]. 化肥设计,2012,50(6):15-18.

[3] 杨瑞华. 硫回收尾气处理工艺分析与选择[J]. 煤化工,2012,40(4):14-16.

[4] 陈康良. SCOT 法尾气处理工艺技术进展[J]. 石油炼制与化工,2003,34(10):28-32.

[5] 颜廷昭,徐荣. 低温克劳斯硫回收及尾气处理技术进展[J]. 天然气与石油,2002,20(2):40-42.

[6] 汪家铭,林鸿伟. SCOT 硫回收尾气处理技术进展及应用[J]. 石油化工技术与经济,2010,50(5):57-62.

[7] 赵中. Claus 硫回收工艺在煤化工装置中的应用[J]. 气体净化, 2012,35(4):229-232.

[8] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. GB 31570—2015. 石油化学工业污染物排放标准[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2015:9-10.

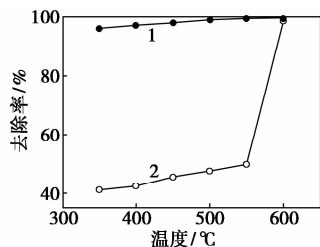
[9] 赵鹏飞,李水弟,王立志. 低温甲醇洗技术及其在煤化工中的应用[J]. 化工进展,2012,31(11):2442-2448.

[10] 王显炎,郑明峰,张骏驰. Linde 与 Lurgi 低温甲醇洗工艺流程分析[J]. 煤化工,2010,38(1):34-37. ■

## 2.1 单因素试验

### 2.1.1 反应温度的影响

在反应压力为 25 MPa, 停留时间为 120 s, 过氧量为 200% 时, 反应温度与 COD 去除率的关系见图 2。



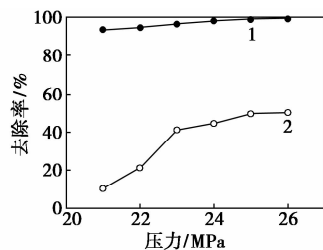
去除率: 1—COD; 2—NH<sub>3</sub>-N

图2 反应温度与 COD 去除率的关系

由图 2 可知, 随着反应温度的升高, 废水 COD 去除率逐渐上升。这是因为在压力一定的情况下, 随着温度的升高, 反应过程中活化分子数会增加, 反应速率会加快, 从而 COD 去除率会提高。而当温度高于 550℃ 时, 随着温度的升高, COD 去除率却变化不明显。这是因为温度升高, SCW 的密度会下降, 反应物浓度也会下降, 从而降低氧化反应速率<sup>[9]</sup>。NH<sub>3</sub>-N 去除率在 550℃ 以下很低, 难以达到国家一级排放标准, 550℃ 以上 NH<sub>3</sub>-N 去除率随温度升高迅速升高, 在 600℃ 时, NH<sub>3</sub>-N 去除率达到 98.5%。温度升高对 COD 去除率的影响比较复杂, 一方面温度升高有利于去除率的升高, 另一方面温度升高加大了对设备材料的要求。综合考虑, 选择 550℃ 为最佳反应温度。

### 2.1.2 反应压力的影响

在反应温度为 550℃, 停留时间为 120 s, 过氧量为 200% 时, 反应压力对 COD 去除率的影响见图 3。



去除率: 1—COD; 2—NH<sub>3</sub>-N

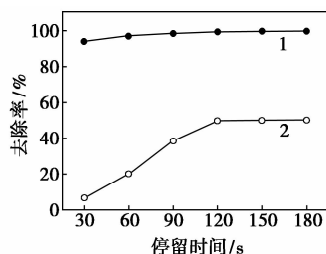
图3 反应压力与 COD 去除率的关系

由图 3 可知, 随着压力的增加, COD 去除率不断上升。这是因为在温度一定的情况下, 一方面升高压力, 氧化反应速率会加快, 从而有利于提高

COD 的去除率; 另一方面, 在超临界状态下, 随着压力的升高, SCW 密度会逐渐变大, 反应物浓度会增加, 反应速率会加快, 从而会提高 COD 去除率。NH<sub>3</sub>-N 去除率随着压力的增加也呈增加趋势。但压力高于 25 MPa, 压力继续增加对 COD 去除率的影响不是很大。考虑到压力过高对设备的要求会更加苛刻, 而且还会增大实验操作的危险性, 故选取 25 MPa 为最佳反应压力。

### 2.1.3 停留时间的影响

在反应温度为 550℃, 反应压力为 25 MPa, 过氧量为 200% 时, 停留时间对 COD 去除率的影响见图 4。



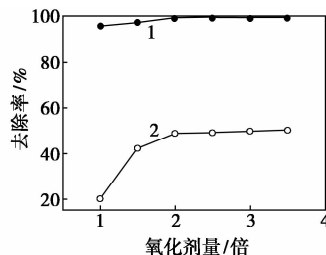
去除率: 1—COD; 2—NH<sub>3</sub>-N

图4 停留时间与 COD 去除率的关系

由图 4 可知, 随着停留时间增加, COD 去除率逐步升高。当停留时间超过 120 s 以后, 随着时间的增加, COD 去除率变化不再明显。这是因为在一定的温度和压力下, 随着反应时间的增长, COD 去除率上升, 有机物浓度下降, 导致反应速率下降, 从而影响到 COD 去除率。NH<sub>3</sub>-N 去除率随着停留时间的增加而增加。考虑到能耗及处理效率等问题, 最佳停留时间选为 120 s。

### 2.1.4 过氧量的影响

在反应温度为 550℃, 反应压力为 25 MPa, 停留时间为 120 s 时, 过氧量对 COD 去除率的影响见图 5。



去除率: 1—COD; 2—NH<sub>3</sub>-N

图5 氧化剂量与 COD 去除率的关系

由图 5 可知, 随着过氧量的增加, COD 去除率由 95.8% 上升到了 99.4%, 上升速度较快。这说明

增加  $H_2O_2$  的用量,有利于提高 COD 去除率。在超临界状态下, $H_2O_2$  能热解为羟基自由基,羟基自由基具有很强的亲电性,几乎能与所有的含氢化合物作用。当过氧量超过 200% 时,随着过氧量的增加,COD 去除率上升趋势不太显著。 $NH_3-N$  去除率随着过氧量的增加而增加。考虑到过氧量加大,双氧水的用量会变大,导致成本过高,因此选择过氧量为 200% 比较合适。

## 2.2 响应面试验

### 2.2.1 试验参数设计

依据单因素实验结果,COD 的去除率主要受温度、压力、停留时间和过氧量的影响。本实验利用中心组合设计原理设计了一个 4 因素 3 水平的实验,实验参数与水平见表 1。

表 1 响应面因素设计水平表

编码	A 温度/°C	B 压力/MPa	C 停留时间/s	D 过氧量/%
-1	500	24	90	1.5
0	550	25	120	2.0
1	600	26	150	2.5

### 2.2.2 试验结果分析

对实验结果进行拟合,建立各个参数和相应量的二项方程式:

$$X_{\text{cod}} = 99.45 + 0.29A + 0.77B + 0.51C + 1.09D + 0.028AB - 0.0020AD - 0.020BC - 0.005BD - 0.18A^2 - 0.71B^2 - 0.42C^2 - 1.01D^2$$

根据上面的方程式,A、B、C、D 前的因子分别为 0.29、0.77、0.51、1.09,说明四者对响应量 Y 的一次影响都是正方向,影响程度大小为: $D > B > C > A$ ,对 COD 去除率影响最大的是过氧量,具体分析结果见表 2 和表 3。

表 2 响应面试验结果

序号	A	B	C	D	COD 去除率/%
1	0	-1	-1	0	97.03
2	1	-1	0	0	98.01
3	1	0	0	-1	97.55
4	1	0	-1	0	98.65
5	0	0	0	0	99.5
6	1	1	0	0	99.62
7	0	1	-1	0	98.6
8	0	0	0	0	99.41
9	0	0	-1	1	98.58
10	-1	1	0	0	99.03
11	1	0	1	0	99.64
12	0	-1	1	0	98.12
13	-1	0	0	-1	96.87

14	0	1	1	0	99.61
15	0	0	0	0	99.47
16	0	0	0	0	99.43
17	0	0	0	0	99.45
18	-1	0	1	0	99.06
19	0	1	0	-1	97.42
20	0	1	0	1	99.61
21	-1	0	-1	0	98.07
22	0	-1	0	-1	95.87
23	0	0	-1	-1	96.39
24	0	-1	0	1	98.08
25	-1	0	0	1	99.06
26	0	0	1	-1	97.41
27	-1	-1	0	0	97.53
28	0	0	1	1	99.62
29	1	0	0	1	99.66

多项式方程的方差分析参见表 3。

表 3 回归模型的方差分析

名称	平方和	自由度	均方差	F 值	P 值
模型	34.21	14	2.44	1665.70	<0.0001
A	1.03	1	1.03	699.84	<0.0001
B	7.13	1	7.13	4860.32	<0.0001
C	3.14	1	3.14	2141.5	<0.0001
D	14.30	1	14.30	9748.19	<0.0001
AB	0.003	1	0.003	2.06	0.2709
AC	0.000	1	0.000	0.000	1.0000
AD	0.0016	1	0.0016	1.09	0.0112
BC	0.0016	1	0.0016	1.09	0.0311
BD	0.0001	1	0.0001	0.068	0.0379
CD	0.0001	1	0.0001	0.068	0.0208
A2	0.20	1	0.20	139.57	<0.0001
B2	3.23	1	3.23	2198.65	<0.0001
C2	1.17	1	1.17	794.57	<0.0001
D2	6.57	1	6.57	4478.45	<0.0001
残差	0.021	14	0.001467		

注:差异极显著( $P < 0.01$ ),差异显著( $0.01 < P < 0.05$ ); $R^2 = 0.9994$ 。

由表 3 可知,模型 P 值  $< 0.01$ ,表示模型对于 COD 去除率是显著的。模型的相关系数  $R^2$  为 0.9994,表明该模型 COD 去除率与实验值之间具有很好的拟合度。该模型的失拟项 P 值  $0.4364 > 0.10$ ,表明该模型是合适的。

### 2.2.3 响应面曲面数据分析

响应面优化 SCWO 处理煤化工废水实验中两因素交互作用影响如图 6 所示。

由图 6(a)可知,过氧量与温度的交互作用显著,在反应压力和停留时间处于最佳值,过氧量不变的情况下,COD 去除率随着温度的升高而增大,但是增幅不明显;当温度不变的情况下,COD 去除率

随过氧量的增加而增大,增幅比较明显。

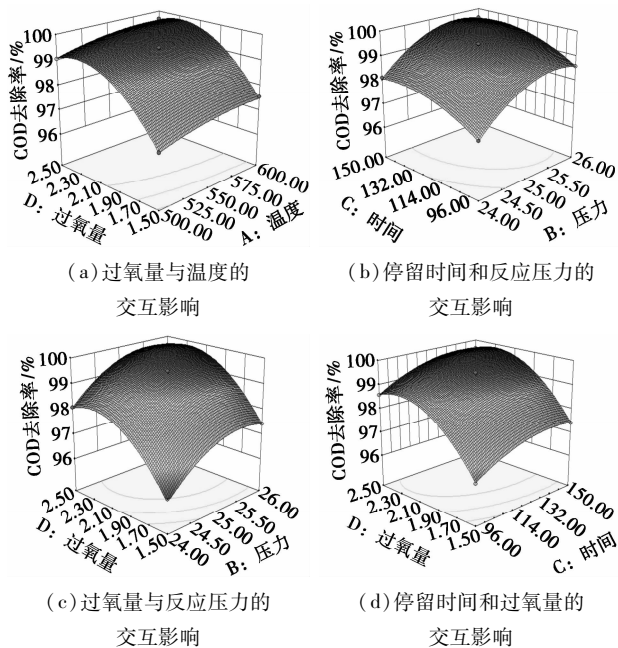


图6 煤化工废水 COD 去除率响应面曲线图

由图6(b)可知,停留时间与反应压力的交互作用显著。在反应温度和过氧量处于最佳值,停留时间不变的情况下,COD去除率随着反应压力的增加而增大,增幅比较明显;当反应压力处于不变的情况下,COD去除率随停留时间增加而增加,整体呈先大幅提升后趋于平缓。

图6(c)可知,过氧量与反应压力的交互作用显著。在反应温度和停留时间处于最近值,过氧量不变的情况下,COD去除率随着反应压力的增加而增加,并呈现先快速提升后趋于平缓的趋势;当反应压力不变的情况下,COD去除率随着过氧量的增加而增大,当过氧量超过2以后,COD去除率增长趋势变缓。

由图6(d)可知,停留时间与过氧量的交互作用显著。在反应温度和反应压力处于最佳值,过氧量不变的情况下,COD去除率随着停留时间的增加而增大,增幅先快后慢;当停留时间不变的情况下,COD去除率随着过氧量的增加而增大,增幅比较明显。

响应面优化结果表明,超临界水氧化处理煤化工废水的最佳工艺条件为:温度 544.81℃,压力 25.57 MPa,停留时间 148.4 s,过氧量 2.32 倍,在此工艺条件下,超临界水氧化处理煤化工废水的 COD 的去除率可达最高值 99.96%。

#### 2.2.4 回归模型验证

考虑到实际操作及实验的可行性,将 SCWO 处

理煤化工废水的最佳工艺参数设定为:温度 545℃,压力 25.5 MPa,停留时间 150 s,过氧量 2.3 倍。在此条件下,COD 去除率为 99.40%,相对偏差为 0.56%,证明该模型是合理有效的。

### 3 结论

超临界水氧化作为一种新型的污水处理技术,在处理煤化工废水等难处理的有机物方面有其独特的优越性,具有反应速率快、去除率高、无二次污染等优点。通过对反应温度、反应压力、停留时间、过氧量进行单因素实验,各因素对 COD 去除率的影响为:随着反应温度、反应压力、停留时间和过氧量的增加,COD 的去除率上升。在反应温度 550℃,反应压力 25 MPa,停留时间 120 s,过氧量 200%时,COD 去除率达到较为理想的效果。并在此基础上,进一步采用响应面法对超临界水氧化处理煤化工废水工艺条件进行优化。通过 Box-Behnken 实验设计建立数学模型,对其数据进行了分析。优化结果表明,各因素对 COD 去除率的影响大小为:过氧量 > 反应压力 > 停留时间 > 反应温度。此外,还得出超临界水氧化处理煤化工废水的最佳工艺参数为:温度 545℃,压力 25.5 MPa,停留时间 150 s,过氧量 230%,在此工艺条件下,废水 COD 去除率为 99.40%,与响应面优化理论值 99.96% 仅相差 0.56%,证明该模型是合理有效的。

### 参考文献

- [1] 王香莲,湛含辉,刘浩.煤化工废水处理现状及发展方向[J].现代化工,2014,34(3):1-4.
- [2] 徐春艳,韩洪军,姚杰,等.煤化工废水处理关键问题解析及技术的发展趋势[J].中国给水排水,2014,30(22):78-80.
- [3] 叶文旗,赵翠,潘一,等.高级氧化技术处理煤化工废水研究进展[J].当代化工,2013,42(2):172-174.
- [4] Modell M. Using supercritical water to destroy tough waters[J]. Chemical Week,1982,4:21-26.
- [5] Modell M. Supercritical-water oxidation. Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal[J]. McGraw-Hill Book Company, New York,1989,(8):153-169.
- [6] 潘明华.超临界水氧化处理铬鞣段废水实验研究[J].环境科学与技术,2014,37(120):406-408.
- [7] 高志远,程乐明,曹雅琴,等.超临界水氧化处理鲁奇炉气化废水的研究[J].化学工程,2014,42(1):6-9.
- [8] 唐颖颖,王树众,张洁,等.超临界水氧化处理醚菊酯生产废水实验研究[J].环境工程,2012,30(5):42-46.
- [9] 杨旭,徐明仙,林春绵.超临界水的物理化学性质[J].浙江工业大学学报,2001,29(4):386-390. ■