

环保与安全

超(亚)临界水氧化法在固体废物资源化中的应用

孙晓红 汪群慧 孟令辉 谢维民 邓斐今

(哈尔滨工业大学环境科学与工程系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:介绍了超(亚)临界水氧化的特性,综述了国内外超(亚)临界水氧化法在废高分子材料、化学反应残渣、污泥等固体废物资源化、能源化中的应用。探讨了该法在降解人工合成有机高分子废物得到燃料或化工原料,水解纤维素、甲壳素、水产和食品加工下脚料等天然高分子得到葡萄糖、葡糖胺、氨基酸等有机物单体,气化有机固体废物制造氢能源,分解化学反应残渣回收中间原料,催化降解活性污泥回收石油化工产品,以及处理有毒有害废物等方面的应用前景和发展趋势。

关键词:超(亚)临界水氧化法;固体废物处理;资源循环

中图分类号:X705

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)05-0048-04

Application of supercritical(subcritical) water oxidation in the resource recycling of solid waste

SUN Xiao-hong, WANG Qun-hui, MENG Ling-hui, XIE Wei-ming, DENG Fei-jin

(Department of Environmental Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The characteristics of supercritical(subcritical) water oxidation are introduced. The application of supercritical(subcritical) water oxidation at home and abroad in the resource recycling of solid waste, such as waste macromolecular material, chemical reaction residues and sludge is reviewed. The prospect and development tendency of supercritical(subcritical) water oxidation is discussed in the following fields: degrading waste of synthetic macromolecular material to make fuel or chemical material; hydrolyzing natural macromolecular material, such as cellulose, chitin, fish and food processing byproducts, to gain glucose, glycosamine, amino acid, and so on; gasifying organic solid waste to get hydrogen energy; decomposing chemical reaction residues to reclaim intermediates product; catalyzing and decomposing activated sludge to reclaim petrochemicals; treating toxic and harmful waste, etc.

Key words: supercritical(subcritical) water oxidation; disposal of solid waste; resource recycling

随着世界各国城市发展中资源短缺、能源不足等危机的出现,固体废物作为有用资源被各国竞相开发。超临界水氧化法(SCWO法)由于其具有反应快速、处理效率高和过程封闭性好、处理复杂体系更具优势等优点,在有害废物的处理及能源、资源回收方面越来越受到重视^[1]。

1 超(亚)临界水氧化的特性

水的临界温度是 374.3℃, 临界压力是 22.05

MPa, 在此温度和压力之上就是超临界区, 低于该温度和压力被称为亚临界区。对亚临界状态的温度和压力下限目前尚无明确规定, 有人将水处于 200~374℃、10~22 MPa 时的状态, 称为水的亚临界状态, 还有人将温度和压力中的一方达到或超过水的临界点, 而另一方仍低于临界点的高温高压状态也称为亚临界状态。在临界点附近, 发生被称为“簇环”的分子集合体, 即使通常无色的物质此时也散射可见光而呈橙红色。温度在临界点以下时, 可见到气液

收稿日期:2003-01-13;修回日期:2003-03-12

基金项目:国家自然科学基金委员会与中国节能投资公司联合研究基金(50278024);哈尔滨工业大学跨学科交叉性研究基金(HIT.MD.2001.32)

作者简介:孙晓红(1967-),女,博士生,高级工程师;汪群慧(1959-),女,博士,教授,博导,长期从事固体废弃物的资源化及环境电化学的研究,通讯联系人,0451-6418414, wangqh59@hit.edu.cn。

两相,当温度接近临界点时,气液界面变得模糊不清,并呈黄色,到临界点附近,两相界面消失成一均相并呈橙红色,当温度高于临界点时,呈无色均相,即超临界流体状态^[2]。这是一种液体和气体的中间状态,可称为“重的气体”,或“非常松散的液体”。具有许多独特的理化性质。有机可燃物在这种水里便可直接与 O₂ 或空气进行燃烧反应,生成水、CO₂ 和一些其他小分子,并且产生耀眼的火焰。在氧化过程中释放出大量热量,反应一旦开始便可以自己维持,无需外界能量^[3]。

2 超(亚)临界水氧化法在固体废物资源化中的应用

2.1 从废高分子材料中回收化工原料

利用 SCWO 法,可分解或降解高分子废物,得到气体、液体和固体产物。气体和液体可用作燃料或化工原料,黏稠糊状产物可用作防水涂料或胶粘剂,剩下的残渣可用作铺路或其他建筑材料。反应在密闭系统中进行,产物和能量都易于收集,水循环使用,不排污,可彻底实现废物的无害化和资源化。

表 1 几种废高分子聚合物在超临界水中氧化的产物

高分子试样	主要产物
纤维素	葡萄糖、低聚糖
甲壳素	葡糖胺
壳聚糖	葡糖胺
尼龙	ϵ -己内酰胺
聚对苯二甲酸乙二醇酯	对苯二甲酸、乙二醇
聚苯乙烯	苯、甲苯、苯乙烯
聚乙烯	烷烃、烯烃、醇等

在高压容器内加入表 1 所示的几种高分子废料和水^[4],用氮气置换出容器内的空气,将反应器浸入熔融盐浴里升温,反应一定时间后浸入槽中冷却,反应温度设为 380℃ 或 400℃。压力为 25 ~ 35 MPa,反应时间为 2 min(除聚乙烯反应 5 ~ 10 h 以外)。温度和压力越高,其水解速度越快。结果表明,具有醚键、酯键、酰胺键的高分子,经 2 min 反应后就可完全分解。若是聚合物进行超临界氧化,一般都是在这些键位上发生水解,生成各自的单体,如尼龙可分解成 ϵ -己内酰胺,聚氨酯可分解成二胺和聚醇。但这些单体在更高温度条件下,发生胺类的脱氨基反应,从而使所需单体发生二次分解,导致回收率降低。胺类(聚酰胺的单体)在 280 ~ 300℃ 附近易发生

脱氨基反应,而具有芳环结构的单体即使在 400℃ 以上也比较稳定^[5-6]。

聚丙烯因与聚乙烯有类似的化学构造,故有大致相同的反应^[7]。日本研究开发了可连续处理废电线绝缘材料的超临界水装置(处理能力 500 t/d),从中得到烷烃(石蜡)、烯烃及醇类物质。

陈克宇等^[8]在 400℃、34 MPa 条件下使聚苯乙烯反应 30 min 后,其分子质量可降低 98% 左右。另外,聚氯乙烯在反应温度到 300℃ 以上时,脱氯率达 90% 以上,若温度到临界温度以上就达到 100%。此时,氯以外的碳氢成分等也成油状物质^[9]。用传统的热解法难以分解的热固性塑料酚醛树脂,其预聚体在超临界水中发生亚甲基键的断裂而生成酚类,添加 Na₂CO₃ 可促进亚甲基键的断裂,使酚类的回收率提高^[10]。

纤维素在超临界水氧化过程中的主要反应是水解反应和热分解反应,压力越高,越有利于纤维素水解为葡萄糖,而不利于葡萄糖由热分解而产生的异化和脱水。如纤维素在 400℃、25 MPa 条件下反应 25 ms,其葡萄糖的回收率就可达到 75%,比传统的酸催化优越得多^[11]。稻壳除含纤维素外,还含有半纤维素和大量的硅元素。可先将稻壳进行蒸煮、膨爆等预处理,使呈泥状后加入到连续式反应装置中,从反应液中回收生成的糖类、糠醛类等,然后再从反应残渣中回收脂溶性物质、硅化合物(二氧化硅),作为各种工业原料而有效利用^[12]。

用 SCWO 法处理水产加工废物——竹荚鱼、鳀鱼的鱼肉时,不加添加剂也可得到氨基酸(主要是丙氨酸、甘氨酸、亮氨酸)和几种有机酸(如乳酸、乙酸)以及磷酸等。同时生成油状物质,其中含有二十二碳六烯酸(DHA)与二十碳五烯酸(EPA)等高附加值物质^[13]。皮革制造业中排出的皮屑等动物蛋白的 SCWO 法也有报道^[14]。

总之,SCWO 法较适用于难以氧化的有毒有害物质的处理,以及从废物中回收有用的化学原料、有机物单体及热能。在废纸、废建材、废塑料、废轮胎、榨果汁后的残渣等的处理中也将得到广泛应用。

2.2 从固体废物中制取能源

日本三菱水泥公司开发了一种从固体有机废物中制氢的技术。将有机废物(如回收了重油的残渣、废塑料等)20 g 添加到 50 mL 超临界水氧化反应器中,在 650℃、25 MPa 条件下反应,生成以氢和 CO₂ 为主的气体。通过设在反应器内的氢分离管将生成的氢分离并输出收集。氢以外的生成气体经第一气

液分离器分离气体与水,得到的 CO_2 为主的气体再经第二气液分离器分离出少量甲烷(该甲烷返回作反应器的加热燃料),得到液化 CO_2 。该法可得纯度为 99.6% 的氢气,且氢气占发生气体的体积约为 60%^[15]。

对于超临界条件下有机废物分解反应中的气化反应,主要考虑与 C、H、O 有关的水蒸气重整反应(吸热反应)、甲烷生成反应(放热反应)、氢生成反应、水煤气转化反应,后 2 种反应的反应热几乎为零。高温高压促进气化反应,但抑制甲烷的收率。相反,低温高压有利于甲烷的生成。因此,为了利用有机废物有效生成甲烷等燃料,需开发适用于低温高压的有效催化剂,或先在高温低压下进行水蒸气重整反应,生成 CO 和 H_2 后,再由其他方法生成燃料。

高温高压条件下有机废物制氢的反应为 $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ 和 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, 反应体系中添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可吸收并回收副产物 CO_2 , 从而促进氢生成反应^[16]。一般在 650℃、25 MPa 以上的高温高压下,几乎 100% 的碳被气化,氢回收率很高。含糖类及纤维素的有机废物都可作为碳源,污泥、藻类、酒精发酵残渣等含水率高的固体有机废物,在亚临界状态(350℃、20 MPa)并有金属催化剂的作用下,也可制得氢、甲烷等气体燃料。

用 SCWO 法在 300℃ 进行碎木材等的油化,以金属盐作催化剂,可得到热值为 25 ~ 30 MJ/kg 的液化油,其回收率达 40% ~ 50%^[17]。SCWO 法可使硫化橡胶油化,其生成的油状物质中几乎不存在含硫化物。这是由于硫化橡胶的交联点(C—S 键)发生了水解反应而脱硫的结果^[18-19]。

2.3 化工原料制造残渣的资源化

日本 1998 年在世界上率先进行了工业规模的甲苯二异氰酸酯(TDI)制造残渣的超临界水氧化试验。TDI 蒸馏残渣中主要含有 TDI 的二聚物等多聚物,它们在高温高压下水解,可回收得到 TDI 的中间原料甲苯二胺(TDA)。使反应在 190 ~ 290℃ 进行,超过 200℃ 可回收 80% 以上的 TDA,但反应温度在 290℃ 以上时,TDA 的回收率反而降低。这是因为 300℃ 附近易发生 TDA 的脱氨基反应,使其再分解^[20]。

双酚 A(BPA)制造过程中产生的残渣(BPA 焦油),在超临界水氧化中被水解转化成酚和 2-(4-羟基苯基)-2-异丙醇(HPP),HPP 进一步水解生成酚和丙酮,或脱水生成 4-异丙烯酚(IPP)。压力越高,

水解反应的比例越大,酚的回收率越高。另外,在所试验的条件下 IPP 及酚较稳定,它们的再分解可以忽略^[21]。

2.4 污泥的资源化

废水处理厂的污泥是各种微生物的集合体,微生物的细胞壁是由肽聚糖组成的,肽将多糖链架桥结合而形成牢固的三维结构。在高温下这种肽键结合体因热振动而不稳定,而反应性活泼的热水分子进攻多糖链中的糖苷键及氨基酸中的肽键,并发生水解反应而生成单糖、氨基酸或它们的低聚物。

村上等^[22]在 320℃、12.1 MPa 的亚临界水氧化条件下,将难分解的剩余活性污泥转化为易分解物后,返回曝气槽进行生物降解,亚临界水氧化反应时的污泥可溶化率达 98%,可使剩余污泥大幅度减少甚至完全消除,出水水质(生化需氧量、化学需氧量、总有机碳)也没有额外增加。在该亚临界条件下污泥的分解反应以水解反应为主,不生成有害副产物。即使污泥中存在二噁英,也会因脱氯而被无害化。目前,美国有三大公司(Modell Development Corp.、Eco-Waste Technologies 和 Modar Inc.)已经建立了处理 130 ~ 230 L/h 污泥的超临界水氧化试验装置。

日本九州大学还研究了在亚临界条件下从污泥中回收石油化工产品的方法^[23]。首先在价廉且易于被磁选回收的铁催化剂作用下于 250℃ 反应生成丙酮、丁酮,再用沸石作催化剂生成苯、甲苯和二甲苯等石油化工产品。在整个过程中不排放 CO_2 ,并使污泥量大大减少。

3 展望

目前国外 SCWO 法在处理化学武器药剂、造纸厂污泥、污水处理厂污泥等方面取得了较好的效果,有些已实现了工业化,而国内利用该方法处理污染物还只处在实验室研究阶段^[24-28]。为了使实验室研究扩大为工业规模,必须从理论和实验两方面深入研究氧化过程的动力学及反应器内的传质传热特性,确定参数,探求反应机理;开发超临界状态下使用的价格合理、环境友好、适用范围广的催化剂,提高催化剂活性、选择性和使用寿命;研发新的耐腐蚀的特种材料及节能反应器;防止超临界条件下因无机盐沉淀而可能引起的反应器或管路的堵塞。

SCWO 法比传统的湿式氧化法反应迅速和完全,而且最终产物为水和 CO_2 等简单化合物,一般无需进一步处理。典型的超临界氧化处理废水过程在 400 ~ 600℃ 下操作,这比焚烧炉的操作温度 2 000 ~

3 000℃低得多,而且超临界水反应器通常为封闭体系,没有热量散发。如果废水中总有机碳的质量分数大于10%,则可实现能量自给。而焚烧炉则要求废料中总有机碳的质量分数大于30%,否则需外加燃料。更重要的是SCWO法不产生焚烧有机氯化物时的副产物二噁英等,是利用水的超临界特性进行“清洁焚烧”的新技术。因此,SCWO法必将因其本身所具有的突出优势和应用前景而得到迅速发展。

参考文献

- [1] 李占,刘维霞.[J].环境科学与技术,1996,19(3):41-43.
- [2] 佐古猛,佐藤真士.[J].化学と工業(H),1997,50(3):319-321.
- [3] 梁京梅,李复兴.[J].化学教育,2001,(6):7-9.
- [4] 阿尻雅文.[J].PPM(H),1994,(11):51-55.
- [5] 後藤元信.[J].ケミカルエンジニアリング(H),1999,44(9):19-24.
- [6] 福里隆一.[J].Eco Industry,1999,4(7):19-29.
- [7] 木村和明,杉田觉,小林一登,等.[J].三菱重工技报(H),1997,34(6):438-441.
- [8] 陈克宇,汪贺娟,陶巍.[J].环境科学与技术,1998,21(3):19-21.
- [9] 福本兵治,幡山厚志,加藤义重.[J].废弃物学论文志(H),1995,6(1):16-22.
- [10] Tagaya H, Suzuki Y, Kadokawa J, et al. [J]. Chemistry Letters, 1997, 19(1):47-48.
- [11] Adschiri T, Malaluan R, Hirose S, et al. [J]. J Chem Eng Japan, 1993, 26(6):76-680.
- [12] 望月和博,迫田章义,铃木基之.高温高压水処理によるもみ売の再資源化における炭素およびケイ素の物質収支[A].见:环境科学会,1999年会讲演要旨集[C](日).东京,1999.52-53.
- [13] 大門裕之,泽原雄辉,笈江幸一.[J].ケミカルエンジニアリング(日),2000,45(1):14-19.
- [14] 岸田正行,原田修,隅田卓.[J].コンパ テック(日),2000,45(2):57-60.
- [15] 横山千昭.[J].日本エネルギー学会志(日),1997,76(9):853-860.
- [16] 林石英,铃木善三,幡野博之,等.[J].化学工学论文集(H),1999,25(3):498-500.
- [17] Ogi T, Yokoyama S. [J]. Sekiyu Gakkaishi, 1993, 36(2):73-84.
- [18] 天王俊成.[J].化学装置(H),1999,41(7):63-67.
- [19] Park S, Gloyna E F. [J]. Fuel, 1997, 76(11):999-1003.
- [20] 铃木重俊,长瀬佳之.[J].化学工学(H),2000,64(3):146-148.
- [21] 阿尻雅文,柴田隆次,新井邦夫.[J].石油学会志(H),1997,40(4):291-297.
- [22] 村上定澄.水热反麻な利用する余剰汚泥ゼロエミッション型生物処理法[P].JP公开特许公报2000-218295,2000-08-08.
- [23] 孙德智,于秀娟,冯玉杰,等.环境工程中的高级氧化技术[M].北京:化学工业出版社,2002.159.
- [24] 雷乐成,汪大攀.水处理高级氧化技术[M].北京:化学工业出版社,2001.84.
- [25] 向波涛,王涛,沈忠耀.[J].环境科学学报,2002,22(1):17-20.
- [26] 鞠美庭,汲奕君,孟庆堂.[J].城市环境与城市生态,2002,15(2):29-31.
- [27] 张莉,陆晓华.[J].化工环保,2002,22(2):115-118.
- [28] 徐明仙,林春绵,周红艺.[J].环境污染治理技术与设备,2002,15(2):29-31. ■

(上接第44页)

表3 常用螺旋槽换热规格及参数

规格	管外径 d_o/mm	壁厚 t/mm	螺距 s/mm	槽深 h/mm	槽半径 R/mm	螺旋角 α
$\Phi 14 \times 2$	14	2	6	0.8	2	15°
$\Phi 19 \times 2$	19	2	8	0.8	3	15°
$\Phi 25 \times 2$	25	2	10	0.8	4	15°
$\Phi 25 \times 2.5$	25	2.5	10	1.0	4	15°
$\Phi 32 \times 3$	32	3	13	1.2	5	15°
$\Phi 38 \times 3$	38	3	15	1.2	6	15°

高效节能换热器系列产品已在合成氨生产中得

到成功的应用。实践证明这种换热器不仅具有高效、节能、不易结垢等特点,而且彻底解决了流体振动对换热器的破坏,大大提高了设备的使用寿命。由于减少了35%以上的换热面积,设备的体积减小,质量减轻,投资降低,受到了合成氨生产厂家的普遍欢迎。

参考文献

- [1] Small W M, Young R K. [J]. Oil and Gas Journal, 1977, 75(37):77-80.
- [2] Gentry C C, Small W M. Int Heat Transfer Conference [C]. Munich, 1982.
- [3] Gentry C C. [J]. Chemical Engineering Progress, 1990, 86(7):48-56.
- [4] 王学生.新型RRS换热器的性能研究[D].郑州:郑州工业大学,1993. ■