

连续型超临界水氧化反应器中 NaCl 沉积现象与机理探讨

赵光明^{1*}, 刘玉存¹, 柴涛¹, 王洪伟¹, 田江霞²

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051;

2. 山西天和高清科技有限公司, 山西 太原 030051)

摘要:对连续型超临界水氧化装置中出现的几种有关 NaCl 结晶的现象进行了系统的理论解释,对 NaCl 在超临界水氧化反应器中的结晶、沉积、结块的机理进行了探讨。在温度、流场等条件较为稳定的情况下,NaCl 超临界水可能处于稳定的过饱和状态而无明显结晶现象。温度突然升高、NaCl 过饱和度增加、流场扰动、壁面微孔、近壁层高温、壁面吸附、重结晶等诸多因素,都是导致 NaCl 在反应器壁面结晶沉积、结块蓬起的原因,其中前 3 项最为重要。

关键词:废水处理;盐沉积;超临界水氧化;连续型反应器

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)03-0147-05

Phenomena and mechanism of NaCl deposition in continuous supercritical water oxidation reactor

ZHAO Guang-ming^{1*}, LIU Yu-cun¹, CHAI Tao¹, WANG Hong-wei¹, TIAN Jiang-xia²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Shanxi Tianhegaoqing Technology Co., Ltd., Taiyuan 030051, China)

Abstract: The systematic theoretical explanation of several phenomena related to NaCl crystallization occurring in continuous supercritical water oxidation device is given. The mechanism of NaCl crystallization, deposition and caking is also discussed. Under more stable temperature and flow field, NaCl and supercritical water may be in a stable supersaturated state without significant crystallization. Sudden increase in temperature and NaCl supersaturation, flow field disturbance, wall micropore, high temperature of near wall layer, wall surface adsorption, recrystallization and other factors, all cause the NaCl crystal deposition, caking and bulging in the reactor wall, of which the first three are the most important influencing parameters.

Key words: waste water treatment; salt deposition; supercritical water oxidation; continuous reactor

目前对超临界水氧化装置中盐沉积的实验研究多是在专门设计的盐沉积设备中进行,多未耦合废水,也未与超临界水氧化反应器实际运行条件结合,不能真实反映含盐有机废水在超临界水氧化系统中的多元复杂条件下盐的沉积特征^[1-5]。国内对于超临界水中盐沉积的研究,迄今多在盐的溶解度方面,结合反应器分析盐在其中沉积机理的研究较为罕见,对盐在超临界反应器中的沉积现象进行系统分析的研究也未见公开报道^[2-4]。本文课题组研究人员在多年超临界水氧化实验中发现,盐在具体装置中的结晶和沉积,不能仅仅用盐在超临界水中溶解度很小来简单解释。本文中针对超临界水氧化实验中经常遇到的反应器盐结晶、沉积现象,结合连续型超临界水氧化反应装置的实际运行条件,以某次典型实验的 NaCl 结晶为例对反应器内连续操作过程中盐成核、结晶、晶体生长、沉积的基本机理进行了系统的分析探讨。

1 实验过程与现象

1.1 实验设备

超临界水氧化设备为课题组设计,预热器与反应器设备示意图 1。反应器壳体圆柱部分高 1 600 mm,内径 88 mm,设计温度 610℃,设计压力 30 MPa,材质 NS336,采用半球封头。预热器结构材质与反应器相同。预热器和反应器均采用远红外从外部加热。系统进水由高压柱塞泵泵入,流体在反

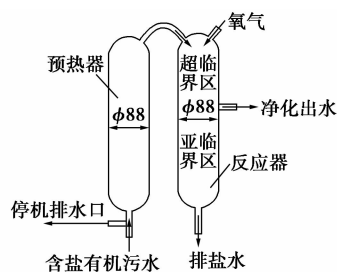


图 1 预热器与反应器

反应器中流速约为 1 cm/s。氧化剂为氧气,由高压隔膜压缩机泵入。反应器净化水出管道设置背压阀,控制净化系统内的压力,保证系统的废水预热、反应净化、净化后排水、排盐连续运行。

1.2 连续型运行方式中的盐结晶

实验处理某六硝基萘(HNS)废水,含 NaClO 质量分数约 30%。实验开始关闭一切排水口,系统注入清水,升温升压达到设定工作条件(压力 23 MPa, 预热器温度 400℃, 反应器温度 500℃),进水由清水切换为污水,同时开启背压阀排出反应器净化出水。在废水进入反应器运行 10 几分钟后反应器压降明显增加,系统压力波动剧烈,关停系统。检查反应器和预热器:预热器中壁面上未见明显积盐层;反应器中在进水口附近壁面出现盐结晶沉积、结块蓬起,位置示意图 2。经实验分析沉积结块的盐为 NaCl。根据 NaClO 水解反应机理,200 ~ 300℃ 之间 NaClO 在净化系统中反应生成 NaCl。

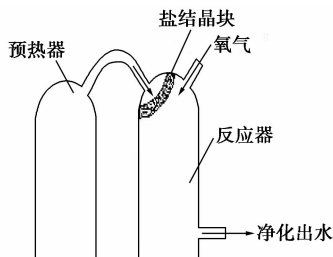


图 2 反应器中盐结块位置示意

1.3 间歇式运行方式中的盐结晶

系统改为间歇操作方式运行,即关闭一切排水口,直接注入废水,升温升压到设定工作条件(压力 23 MPa, 预热器温度 400℃, 反应器温度 500℃),满足反应时间后降温,泄压,结束实验。实验数次,未

出现反应器压降增加,系统无堵塞现象。关停设备后检查反应器和预热器:预热器壁面上未见明显积盐层;在反应器进水口附近壁面无盐结块现象,在其上部超临界段壁面上覆有一层较为均匀的 NaCl 结晶盐。

2 实验现象机理分析

2.1 预热器超临界区无盐沉积分析

NaCl 在超临界水中的溶解度很低^[1-6],通常认为在水的亚临界或超临界状态下 NaCl 会因溶解度急剧下降而结晶析出。在本实验中,预热器内温度 400℃,压力 23 MPa,已经处于水的超临界状态,但是预热器壁面上未见明显积盐层,这与通常的认识相矛盾。在亚临界-超临界状态水中未出现 NaCl 结晶现象,国内也有报道,周黎^[5]发现饱和 NaCl-H₂O 体系在 150℃ 之前未发生明显的盐溶解现象,但当温度高于 180℃ 之后,NaCl 晶体开始溶解直至完全消失,进一步升温在 400℃ 附近,无氯化钠晶体析出,流体也未发生临界均一相变现象。周黎认为实验结果表明,氯化钠在超临界水中的溶解度没有发生骤降,与常温比较,其溶解性反有增大的趋势。NaCl 在超临界水中不结晶的现象国外也有报道^[7],在 400℃、25 MPa 下质量分数 10% 的 NaCl 水溶液的 Cl⁻、Na⁺ 阴阳离子几乎完全可以从反应器出口流体中回收,反应器没有出现堵塞和压力波动。

有研究者认为是盐水混合改变了盐水体系的临界点^[6],因此在水的临界点附近,因未达盐水混合物的临界点,所以盐未结晶析出。

根据经典结晶动力学理论^[8],溶液可能存在 3 种状态,稳定态、介稳态和不稳定态。在稳定态浓度等

507-512.

- [4] Wu H J, Wang L D, Zhang J Q, et al. Catalytic oxidation of benzene, toluene and *p*-xylene over colloidal gold supported on zinc oxide catalyst[J]. Catalysis Communications, 2011, 12(10): 859-865.
- [5] 王文文, 李爱民, 吴伟, 等. 甲苯在两相厌氧系统中降解及其抑制作用[J]. 环境工程学报, 2012, 6(8): 2755-2758.
- [6] 张锦威. 甲醇-甲苯二元共沸物的分离研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [7] 陈义洋, 冯惠生, 李文秀, 等. 减压间歇萃取精馏分离乙酸酯-乙醇过程模拟[J]. 化工进展, 2009, 2(3): 393-395.
- [8] 张志刚, 贾庆波, 李文秀, 等. 减压间歇萃取精馏分离乙酸酯和乙醇[J]. 化学工程, 2010, 38(12): 5-7.
- [9] 黄洪, 李小莹, 梅慈云. 三元恒沸精馏生产无水乙醇工艺研究及其共轭环的应用[J]. 化学工程, 2006, 34(8): 71-74.
- [10] Gomis V, Font A, Saquete M D. Homogeneity of the water + ethanol + toluene azeotrope at 101.3 kPa[J]. Fluid Phase Equilibria, 2008, 266(1): 8-13. ■

(上接第 146 页)

实可行的操作条件,为实验室的绿色生产提供了基础的实践经验,也为减压间歇精馏的工业化提供了有益的参考。

参考文献

- [1] 李贞玉. 间歇精馏分离废溶剂中二甲苯和醋酸丁酯及相关理论研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008.
- [2] Fabiola V H, Vitor J P, Geerlessen, et al. Benzene, toluene and *o*-xylene (BTX) removal from aqueous solutions through adsorptive processes[J]. Adsorption, 2014, 20(4): 577-590.
- [3] Panek, Konieczny. Preparation and applying the membranes with carbon black to pervaporation of toluene from the diluted aqueous solutions[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 57(3):

于或低于平衡浓度而较为稳定。不稳定态的特征是立即自发均相成核。介稳态的第一介稳区不可能马上发生均相成核,只有加入晶种时才有可能结晶;第二介稳区能自发成核,但不是马上发生,要经过一段时间才会发生。过饱和液体处在介稳区,虽为不平衡状态,但可能一直没有出现新相。本实验中废水的 NaCl 含量较高,在预热器内 NaCl 超临界水体系一定处于过饱和状态。没有出现明显结晶,分析认为该系统处于介稳态。至于处于第一介稳区还是第二介稳区,根据现有信息不好判断。

不同物质形成稳定过饱和液的能力不同,溶解度较低的物质在很大程度上趋向于生成稳定的过饱和溶液。在超临界水中 NaCl 溶解度极低,可以认为在很大程度上趋向于生成稳定的过饱和溶液。在过饱和状态下,NaCl 没有从超临界水中结晶析出,可以从 NaCl 超临界水体系的稳定性分析。在第一介稳区,自发结晶实际上并不存在,系统可以永远处于介稳态,当然前提是其他促进结晶的因素(包括晶种加入、搅拌等)都对系统不起作用。介稳态持续时间取决于溶液的过饱和度,过饱和度越接近于极限浓度,则稳定时间越短。介稳态持续时间与温度也有直接关系,当过饱和系数相同时,持续时间随着温度的提高而缩短。在实验中过饱和的 NaCl 没有从超临界水中结晶析出,很有可能是其过饱和度和温度都还没有足够高。

影响过饱和系统稳定的另一个不可忽视的因素是搅拌。搅拌过饱和溶液会使其稳定性降低,它的机理与扩散加速有关。本文实验中预热器内和文献[5]实验中的流场都非常稳定,几乎没有扰动的搅拌作用。因此不存在“搅拌”这个对过饱和系统稳定性的破坏因素。

此外,无论 NaCl 超临界水系统中的初始过饱和度多大,晶核不是一开始就出现的,不论在何种情况下,新相的粒子都是通过核前缔合物的合并而逐渐生成的。在预热器中由于温度不是很高,NaCl 水体系过饱和度不是很大,处于介稳态而未明显析出晶体,但在此阶段依然可能存在粒径极小的离子对缔合物。此后溶液从介稳态转为不稳态的过程中,这些缔合物以及新生的缔合物将开始迅速增大,最后形成新相粒子。

2.2 反应器进水口附近壁面盐结块分析

2.2.1 理论分析基础

实验中 NaCl 在反应器进水口附近迅速结晶,并在进水口附近壁面沉积,结块蓬起。NaCl 在超临界

水氧化装置中的沉积是一个从微观成核、晶体生长、宏观晶体析出的渐变过程,到目前为止对其理论研究尚未展开。根据超临界二氧化碳流体结晶技术研究,超临界流体中的溶质在温度骤然升高时,会形成极高的过饱和度,使溶质在瞬间形成大量晶核,并在极短的时间内快速生长,在过饱和度迅速增加区域,超临界流体的非理想性对溶质结晶相行为的影响几乎不存在^[9]。因此可以参考经典结晶动力学理论分析超临界水氧化反应器中 NaCl 的成核、晶体生长、晶体析出、沉积、结壁现象,忽略超临界水的非理想性对其结晶的影响。过饱和度是整个结晶过程的推动力。系统的结晶速度取决于成核速率和晶体的生长速率。

2.2.2 反应器中 NaCl 结晶成核

(1) 温度与过饱和度的影响

在实验装置中,含 NaCl 有机废液从预热器进入反应器,在入口区域温度骤然升高,因为 NaCl 溶解度随温度骤然升高而迅速降低,所以 NaCl 平衡浓度 c_{eq} 迅速降低。NaCl 超临界水体系的绝对过饱和度 Δc 和过饱和系数 s 都随着 c_{eq} 的减小而迅速增大。在极高的过饱和度下,NaCl 在瞬间形成大量晶核,并在极短的时间内快速生长。NaCl 晶核生成需要一定的时间,成核速率决定于过饱和度、温度、杂质以及其他多种因素。成核速率和过饱和系数的函数关系接近于指数关系^[7],因此新相粒子数随过饱和系数 s 的增高而急剧增大。随着温度的升高,成核速率随温度升高也越来越大。

(2) 流场扰动的影响

在有机废水通过预热器和反应器连接管道进入反应器的瞬间,流场空间突然扩大,流速减慢,在进口附近产生涡流和扰动。流场扰动对成核速率的影响主要有3个方面。一是流场扰动可能使晶粒发生互相碰撞,导致形成晶面缺陷或使晶体破碎,产生更多的晶核。二是由于扰动作用,溶液中出现浓度波动,因而产生局部高过饱和区,在其中更有利于生成晶核。三是流场扰动过饱和溶液会使其稳定性降低,介稳区的宽度和介稳态的时间也都减小,因此流场扰动作用对晶核出现的速度有明显的影响,是相变开始的一个原因。

(3) 杂质的影响

通常杂质的存在会加速晶核的出现。在反应器中由于氧气的加入,有机物与氧气发生氧化反应,生成中间产物众多,可能存在部分中间产物或其聚集体起到杂质的作用,成为结晶核。此外,还要考虑杂

质对过饱和度的影响。当有杂质存在时 NaCl 的溶解度可能发生变化,因而最终导致溶液的过饱和度发生变化。

(4) 黏度的影响

在本文实验条件下流体从预热器到反应器,水黏度变化微小,仅随温度升高略微增大。一般来说,过饱和溶液稳定性随黏度的增加而增加,因此本实验中由于温度升高导致的黏度变化,对 NaCl 过饱和溶液有稍许增加其稳定性、制约结晶的趋势,但影响极其有限。

(5) 结晶相变诱导期的影响

相变结晶过程的一个必然阶段是潜伏转变诱导期。诱导期的延续时间首先取决于过饱和度,总的趋势是在一定的过饱和度范围内,过饱和度越大诱导期的延续时间越短。

2.2.3 NaCl 晶体生长

晶体生长速率可以用晶体生长线速率或晶体生长质量速率表示。二者都取决于溶液的过饱和度、温度、扩散速度、流场干扰搅拌强度、有无杂质存在等,是很多因素的函数^[8]。

(1) 温度和过饱和度的影响

由于晶面生长的线速度随过饱和度的增大而提高,而在实验中温度突然升高导致 NaCl 超临界水体系过饱和度突然增大时,也导致晶体生长线速率迅速增大。

(2) 流场扰动和粒子扩散速度的影响

根据制约晶体生长速率的因素,结晶过程可以分为 3 个不同区域:扩散区、扩散-动力区、动力区。在扩散区,结晶速度则由扩散速度决定。NaCl 在超临界水中溶解度极小^[1-5],NaCl 晶体在超临界水中的生长很可能是处于扩散区。在实验中有有机废水进入反应器的瞬间,由于流场空间突然扩大,流速减慢,在入口区域产生涡流和扰动,加速了 Na^+ 和 Cl^- 从水系向已结晶的 NaCl 晶体表面扩散。同时流场扰动也使 NaCl 晶体表面附近的水层厚度减小,有利于晶体的生长。

(3) 杂质的影响

由于反应器中杂质的存在,可能出现盐析效应导致 NaCl 在超临界水中的过饱和度增加,进而促进晶体生长速率增大。杂质对晶体结构也有影响,杂质可能被吸附在晶粒表面上对晶体的生长产生抑制作用。

(4) 重结晶的影响

因为小粒子的溶解度比大粒子高,所以对大粒子过饱和度高的浓度对小粒子来说过饱和度要低得

多,甚至可能是不饱和的。因此在 NaCl 结晶过程中产生粒径大小不同的粒子后,随着晶体迅速长大,对大粒子来说,有增加过饱和度使其生长速率在结晶过程中越来越快的趋势。由于小粒子的过饱和度相对大粒子要小,所以一部分小的晶体或其晶体部分被溶解,而溶解了的 Na^+ 和 Cl^- 又在其他晶体的界面上结晶析出来。

2.2.4 NaCl 结晶析出与壁面沉积

(1) 壁面结构中的微孔和缺陷的影响

在 NaCl 超临界水体系结晶过程中一个非常重要环节是出现结晶中心。反应器壁面不可避免在微观层面上形成微孔和缺陷,很适合成为结晶过程中天然的结晶中心,而且它和均相成核不同,不需要产生时间和条件。壁面微孔成为结晶中心是 NaCl 超临界水中体系在壁面沉积的不可避免的主要原因之一。

(2) 近壁层高温的影响

由于反应器采用的是外加热,因此在贴近壁面的黏性底层中流体的温度远远高于主流流体的温度,该层流体中 NaCl 的溶解度比主流流体中更低,更容易成核,晶体长大速率也更大。由于再结晶机理的存在,近壁层中的晶体在和其他结晶粒子的竞争中,更容易吸收其他粒子的物质而优先长大。可以认为近壁层的高温也是反应器中 NaCl 超临界水中体系在壁面沉积的主要原因之一。

(3) 壁面吸附性的影响

NaCl 超临界水中产生的晶核、晶粒由于扩散、混合以及流场扰动等作用,必然与反应器壁面发生碰撞、沉降、二次悬浮等两相流中常见的行为。由于反应器壁面微孔的存在,使壁面具有一定的吸附性,而对流体产生一定的黏附力。Hinds^[10]指出颗粒在壁面处产生沉积,主要是受到黏附力的影响,同时颗粒与壁面之间黏附力的大小决定了颗粒能否长期牢固地黏附壁面之上,而且微米级颗粒与壁面之间的黏附力是该颗粒受到其他作用力的数量级的几倍,因此微米级颗粒一旦附着在壁面上就很难使其从壁面脱离。在 NaCl 超临界水中形成的 NaCl 晶核和粒子都是微米级甚至纳米级的,它们一旦在壁面形成或者是主流流体中形成,由于扩散或流场扰动碰到壁面,几乎就附着在壁面上难以脱离了。另外颗粒在壁面上的无量纲沉积速率随着摩擦速度的增加而减少,也存在着颗粒的壁面沉积速率随着颗粒粒径的增大而增加的趋势。

(4) 流场扰动和近壁涡流的影响

在反应器入口区域,由于流场的扰动,产生涡

流。由于附近氧气口的流入,使涡流偏向废水进口一侧的壁面,示意图3。因此在反应器中 NaCl 晶核和晶粒等粒子都随着涡流流向废水进口一侧的壁面。此外由于 NaCl 晶核和晶粒等粒子自身质量轻、惯性小,容易被卷吸进涡流中。被涡流带向壁面的颗粒,或与壁面发生碰撞、吸附而沉积黏壁,或被壁面的晶体吸附在其表面析出。

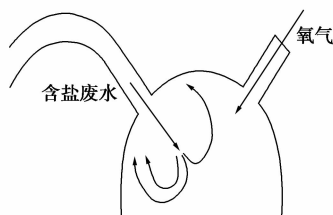


图3 反应器入口区域涡流

(5) 晶体团聚的作用

Kawasaki 等^[7]研究发现,NaCl 在超临界水中结晶趋向于团聚,这种趋势的机理尚待进一步深入研究。

总之,由于反应器壁面微孔、近壁层高温、壁面吸附性、近壁涡流、NaCl 晶体团聚作用等因素的共同作用,一旦在反应器入口周围的壁面上优先产生黏壁的 NaCl 晶核和晶粒,它们很可能迅速长大,并且存在团聚为更大结块的趋势。

2.3 间歇式运行方式中盐结晶现象分析

实验设备在间歇式运行方式中,其工作条件与连续式运行中主要有如下区别:含盐 NaCl 有机废水是逐渐升温到工作压力的,不存在突然升温的现象;反应器中不存在流体的流入过程,没有连续型运行方式中的涡流和流场扰动。

因为不存在进入流体的突然升温过程,所以在 NaCl 超临界水体系的结晶过程中条件较为温和,结晶过程很可能是均相成核,均匀分散的晶核正常长大,基本上不存在瞬间大量成核,并急剧增长的现象。

因为不存在流体的流入和涡流,NaCl 晶核和粒子不会集中偏向进口一侧的壁面或其他任何壁面。因此反应器中 NaCl 晶核和粒子由于扩散作用,向反应器壁面各处均匀运动,撞壁沉积,使反应器上部超临界段壁面上覆有一层较为均匀的结晶 NaCl 盐。当然在这个过程中由于壁面温度依然高于主流溶液的温度,因此壁面比流体中优先成核、晶体生长较快速等现象依然存在,但是这种优先是在整个反应器的超临界段壁面上均匀进行的,因而不存在连续型运行方式中的局部优先成核、加速生长、结块凸起的现象。

现象。

在反应器中,NaCl 结晶后长大的粒子由于重力向下沉积,在落入反应器下部亚临界段后由于温度下降,溶解度升高,结晶出的 NaCl 再次溶解。因此在反应器下部的壁面上不存在明显的 NaCl 盐结晶层。

3 结论

虽然 NaCl 在超临界水中的溶解度很低,但是在无温度和压力突变,流场稳定以及无其他干扰的情况下,可能处于稳定的过饱和状态。实验已经表明,在 400℃、25 MPa 的环境中,NaCl 能够稳定地处于过饱和状态下的介稳区,无明显结晶出现。

在连续型超临界水氧化反应器中能突然打破 NaCl 过饱和和水稳定状态,使其迅速结晶成核、晶体长大并在壁面沉积结块的因素很多,主要有温度突然升高,NaCl 过饱和度增加,流场扰动和扩散增强,杂质、重结晶、壁面的微孔和缺陷,反应器近壁层高温,壁面吸附性,晶体团聚作用等。在这些因素中,温度突然升高引起 NaCl 过饱和度骤然增加,流场扰动扩散增强,是导致 NaCl 在反应器壁面结晶沉积并结块蓬起的最主要因素。

参考文献

- [1] Marc Hodes, Peter Griffith, Kenneth A Smith, *et al.* Salt solubility and deposition in high temperature and pressure aqueous solutions [J]. *AIChE Journal*, 2004, 50(9): 2038 - 2049.
- [2] 徐东海, 王树众, 张峰, 等. 超临界水氧化技术中盐沉积问题的研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(4): 1015 - 1029.
- [3] 燕晶. NaCl 和 Na₂SO₄ 在超临界水中溶解度的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2011.
- [4] 周黎, 潘志彦, 林春绵, 等. 无机盐在超临界水中溶解性研究进展[J]. *现代化工*, 2010, 30(5): 33 - 37.
- [5] 周黎. 无机盐在超/亚临界水中的溶解度和结晶介稳态研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [6] Thomas Driesner, Christoph A Heinrich. The system H₂O-NaCl. Part I: Correlation formulae for phase relations in temperature-pressure-composition space from 0 to 1 000℃, 0 to 5 000 bar, and 0 to 1 X_{NaCl} [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, (71): 4880 - 4901.
- [7] Kawasaki S I, Oe T, Itoh S, *et al.* Flow characteristics of aqueous salt solutions for applications in supercritical water oxidation [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 42(2): 241 - 254.
- [8] 叶铁林. *化工结晶过程原理及应用* [M]. 2 版. 北京: 北京大学出版社, 2012.
- [9] Michael Turk. Influence of thermodynamic behaviour and solute properties on homogeneous nucleation in supercritical solutions [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2000, (18): 169 - 184.
- [10] Hinds W C. *Aerosol Technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles* [M]. New York: Wiley, 1984. ■