

含油废水的超临界水氧化反应机理及动力学特性

王 亮, 王树众, 张钦明, 沈林华, 段百齐

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 针对传统的处理方法不能有效地去除油田开采废水中化学需氧量(COD)的缺点, 引入超临界水氧化法作为含油废水的深度处理技术, 研究了含油废水在超临界水中的氧化降解过程, 并用自由基反应机理解释了超临界水氧化反应的机理. 实验结果表明: 超临界水氧化法是一种高效快速的有机废物处理技术, COD 的去除率近 90%; 反应温度、停留时间是影响废水 COD 去除率的主要因素, 随着反应温度、停留时间的增加, 废水 COD 去除率显著增大; 氧化反应对废水的反应级数为 1.62, 对氧为 0.22, 反应活化能和频率因子分别为 $(92.2 \pm 9.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $(3.53 \pm 3.33) \times 10^3$, 所建立的反应动力学模型与实验结果的偏差在 $\pm 10\%$ 之内. 此外, 在分析综述基础上指出了超临界水氧化处理过程存在的问题及可能的解决方法.

关键词: 超临界水氧化; 含油废水; 反应机理; 动力学

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2006)01-0115-05

Reaction Mechanism and Kinetics of Oil-Bearing Sewage Disposal by Supercritical Water Oxidation

Wang Liang, Wang Shuzhong, Zhang Qinming, Shen Linhua, Duan Baiqi

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The conventional treatments are unable to effectively remove the chemical oxygen demand (COD) of waste water produced during oil extraction, and thus, it has seriously threatened the environment and the normal production of oil-field. An advanced method for oil-bearing sewage treatment, supercritical water oxidation (SCWO), was proposed. The oxidative degradation was investigated and the process of SCWO was explained with mechanism of free radical reaction. The experimental results show that SCWO is a high-efficiency treatment and disposal technique for organic wastes. Temperature and residence time serve as the main influence factors in removing COD of oil-bearing sewage, with which the COD removal rate obviously increases. The reaction of SCWO is 1.62 order in sewage COD and 0.22 order in oxygen, the frequency factor and activation energy are $(3.53 \pm 3.33) \times 10^3$ and $(92.2 \pm 9.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ under 26 MPa, respectively. The deviation between the model and experimental data is ranged within $\pm 10\%$. The existing problems in the process of SCWO and the possible solutions are discussed.

Keywords: supercritical water oxidation; oil-bearing sewage; reaction mechanism; kinetics

石油开采过程中会产生大量的含油废水. 研究表明^[1], 经过传统的物理、化学、生物等废水处理方法联合处理后, 出水化学需氧量(COD)仍高达 $350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 无论是外排还是回注, 这个值都比环保和

工农业应用的标准高得多, 严重威胁到动植物的生长和人体的健康, 如果不寻找到一条切实有效的解决途径, 势必成为生态平衡的隐患.

20世纪80年代, 美国学者 Modell^[2] 提出的超

收稿日期: 2005-05-24. 作者简介: 王 亮(1981~), 男, 硕士生; 王树众(联系人), 男, 教授, 博士生导师. 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(2003CB214500).

临界水氧化(SCWO)技术是一种新型的水热氧化技术,可广泛应用于有机废水、有机废物和城市污泥的处理.经国内外大量研究表明,有机污染物在超临界水中可以迅速彻底地氧化降解,产物为 N_2 、 H_2O 、 CO_2 和盐类等无机小分子化合物,没有二次污染.高效且清洁的超临界水氧化技术建立在超临界水独特的物理化学性质之上.

水的临界温度 $T_c = 374.15\text{ }^\circ\text{C}$,临界压力 $P_c = 22.1\text{ MPa}$.当水处于临界点之上时,物理化学性质会发生显著的变化:密度比常态水的低(约为常态的 $1/3$);水分子间的氢键减弱;介电常数变低,由 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 的 87.7 变到超临界状态下的 $2\sim 30$,与有机溶剂相当;离子积大幅度提高,为常态水的 $10\sim 100$ 倍;扩散系数高,黏度低等.此时的水相当于非极性溶剂,对无机盐的溶解性极小,而对 O_2 、 CO_2 和有机物等非极性分子具有极强的溶解能力,即能与 O_2 、 CO_2 等互溶形成均相,消除了相界面对传热传质的相间阻力,因而可以作为良好的反应介质.

本文以石油工业产生的含油废水为典型污染物,进行超临界水氧化的实验研究和动力学探索.

1 超临界水氧化反应的实验研究

1.1 实验结果

本实验的实验系统及流程参见文献[3].

为了考察含油废水在超临界水中氧化降解的效率以及各反应条件对氧化过程的影响,选择反应温度 T 、压力 p 、停留时间 t 及氧化剂(H_2O_2)过氧量为主要考察因素.鉴于目前国内大型油田含油废水初始 COD 值介于 $1\ 200\sim 1\ 300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,本实验确定废水初始 COD 值为 $1\ 280.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.主要实验结果见图 1~3.

结果表明,在设计实验条件下,含油废水有机污染物在超临界水中可以有效地氧化降解,最大 COD 去除率 X_{COD} 可以达到近 90% 的水平.由于初始 COD 值不高,如此高的氧化程度足以满足石油工业和环境保护的要求,取得了较为理想的实验效果.

1.2 反应过程机理分析

含油废水中有机废物在超临界水除了发生氧化反应外,还伴随着有机物的水解、热解等复杂反应,近些年来国内外许多学者致力于超临界水氧化反应过程的研究,力图准确详尽地描述 SCWO 过程的反应路径和反应机理.在湿式氧化法基础上提出的自由基反应机理是解释超临界水氧化反应比较典型的机理^[4],尽管它不能解释全部的超临界水氧化反应,

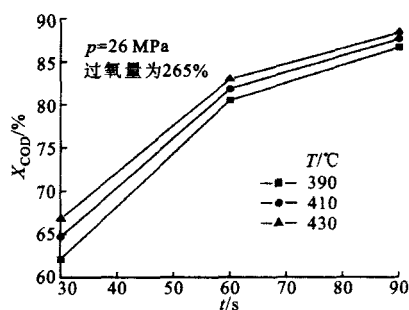


图1 COD去除率与停留时间的关系

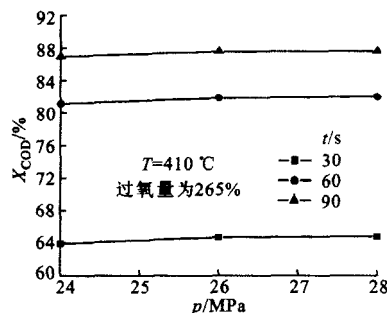


图2 COD去除率与压力的关系

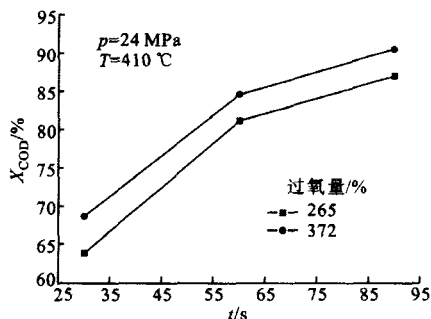
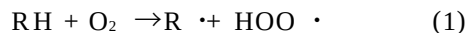


图3 COD去除率与过氧量的关系

但是对研究含油废水中有机物氧化降解的过程仍有极大的启示.该机理认为,自由基是 O_2 进攻有机物中较弱的 C-H 键产生的



($R\cdot$ 为自由基; RH 为有机物)



过氧化氢进一步被分解成羟基自由基



M 是均质或非均质界面.在反应条件下,过氧化氢也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



上述过程产生的自由基 $R\cdot$ 能与氧作用生成过氧化自由基,后者能进一步获取氢原子生成过氧化物



过氧化物通常分解生成分子较小的化合物,这种断裂迅速进行直至生成甲酸或乙酸为止,甲酸和乙酸最终也转化为 CO_2 和水,其中比较难氧化的甲酸或乙酸是反应的控制步骤。

向波涛等^[5]研究表明,氧气和过氧化氢可以在超临界水中相互转化,无论初始添加的氧化剂是氧气还是过氧化氢,混合体系都可以迅速达到 $H_2O_2-O_2$ 的平衡状态,体系的主要氧化过程是在这样的平衡分布下进行的。以上 6 式反应物中出现的 O_2 和 H_2O_2 应该理解为体系平衡后氧化剂的状态。

综上所述,自由基反应机理能够很好地解释油脂类化合物在超临界水中的氧化降解过程。

1.3 影响因素分析

对于不可逆的化学反应而言,温度的提高有助于化学反应的进行,如图 1 所示,在其他实验条件不变的前提下,有机污染物的 COD 去除率随温度的升高而增大。但是,在反应停留时间较长时,废水的 COD 去除率随温度的变化不太明显,这是因为在压力不变的情况下,温度的提高会导致超临界水的密度变小,这样反应物的浓度降低,从而引起反应速率减慢。温度升高所带来的去除率增大和减小的作用相互抵消,表现为去除率随温度升高非线性增大的趋势。在工业应用中,提高反应温度是以消耗更多的能源为代价的,从经济实用的角度分析,一味地提高温度是没有意义的,温度选择在 $410 \sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 应该足够。

如图 2 所示,压力对 COD 去除率的影响不是很显著,压力在比较高的范围内对 COD 去除率的影响小于低压范围。其原因可以从以下 3 个方面分析^[6]: ①在超临界条件下,压力升高,氧化反应速率常数增大; ②压力升高,超临界水的密度增大; ③压力升高,单位体积内反应物的量增加,对于一定的反应速度来说,COD 的去除率就有所下降。几个方面综合作用的结果,使 COD 去除率与压力的关系曲线出现一个最高点。由于实验中压力对去除率的影响不太显著,特别是在高压区对去除率的影响弱于低压区,而且压力升高,对材料和设备的性能要求也会大大提高,所以在工业应用中压力不宜过高,同时应避开临界压力区附近的密度敏感区,选择在 $24 \sim 28\text{ MPa}$ 应该较为合适。

停留时间是影响 COD 去除率最为明显的因素,如图 1 所示,在反应时间为 90 s 的情况下,COD

去除率可以达到将近 90 % 的水平。可以预见,如果延长反应时间,COD 去除率还会上升,但由实验结果可以看出,当反应时间超过一定的值,反应时间对 COD 去除率的影响已经很小了。反应时间再延长将没有多大的价值,只能无谓地消耗能源和原材料,增加系统的体积,使系统变得庞大,增加投资,所以选择反应时间为 $60 \sim 100\text{ s}$ 是最为经济合理的。

研究表明^[7],超临界水氧化技术尤其适用于高浓度的有机废水(废水中有机物的质量分数一般为 10 % 左右),由于 O_2 能以任意比例溶解于超临界水中,工业应用中氧化剂(一般为 O_2)相对于废水中高含量的有机污染物仍然是大大过量的(通常为 10 倍)。为了考察低过氧量条件下氧化剂对反应结果的影响,我们选择过氧量为 265 % 和 375 % 的两种情况进行比较,发现 COD 去除率随过氧量的增加而增大,但氧化剂的量并非越大越好。因为 SCWO 属于自由基反应,增加 H_2O_2 的量在反应初期能产生较多的自由基,导致初期反应速率很快,但到后来就趋于平稳了。国内外的一些研究发现,废有机物的氧化降解率不是随过氧量的增加而单调增加的,而是存在着一个最佳值,超过这个最佳值后,过氧量对 COD 去除率的影响很小,所以并不能为了得到较高的 COD 去除率而一味地提高过氧量。

1.4 动力学分析

本文借助幂函数模型来描述含油废水 SCWO 的动力学方程,此模型不考虑中间反应产物,可以用某一综合指标例如 COD、TOC 等来对氧化降解进行研究。本实验中以 COD 去除率表示的总的速率方程为

$$r = - \frac{d(1 - X_{\text{COD}})}{dt} =$$

$$k[\text{COD}]_0^{(a-1)}(1 - X_{\text{COD}})^a[\text{O}]^b[\text{H}_2\text{O}]^c \quad (7)$$

$$X_{\text{COD}} = \frac{[\text{COD}]_0 - [\text{COD}]}{[\text{COD}]_0} = 1 - \frac{[\text{COD}]}{[\text{COD}]_0} \quad (8)$$

式中: r 为反应速率, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; k 为反应速率常数,其量纲与反应级数 a 、 b 、 c 有关; $[\text{COD}]_0$ 为含油废水的初始化学需氧量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{COD}]$ 为反应液的化学需氧量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{O}]$ 为氧化剂的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{O}] = [\text{O}]_0 - X_{\text{COD}}[\text{COD}]_0$, 实际的反应体系中氧气的含量是大大过量的,故近似认为 $[\text{O}] = [\text{O}]_0$; $[\text{H}_2\text{O}]$ 为水的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由于在超临界水氧化降解的反应过程中,体系中水的浓度很大,其摩尔分数均在 99 % 以上,可以认为反应过程中水的浓度几乎不变,因此将其作为一个常

数来处理.考虑上述原因即把 $[\text{H}_2\text{O}]^c$ 合并到速率常数 k 中,于是式(7)可以简化为

$$r = - \frac{d(1 - X_{\text{COD}})}{dt} = k[\text{COD}]_0^{(a-1)} (1 - X_{\text{COD}})^a [\text{O}]_0^b \quad (9)$$

当 $a \neq 1$ 时,对上式积分,得

$$X_{\text{COD}} = 1 - \{1 + (a - 1) k[\text{COD}]_0^{(a-1)} [\text{O}]_0^b t\}^{1/(1-a)} \quad (10)$$

在处理实验数据的基础上,用 Gauss-Newton 算法进行多参数曲线拟合,得到 26 MPa 下的动力学相关参数,见表 1.

表 1 不同温度下的反应动力学参数

$T/^\circ\text{C}$	k	$\ln k$	a	b
390	6.55×10^{-5}	-9.634 18	1.577 5	0.174 15
410	9.79×10^{-5}	-9.231 95	1.624 1	0.215 71
430	1.71×10^{-4}	-8.679 71	1.666 2	0.240 96

根据 Arrhenius 定理

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

式中: k_0 为频率因子,与 k 具有相同的量纲; E_a 为反应活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为通用气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

对上式进行线性化,可得到以 T^{-1} 为自变量的线性方程

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0 \quad (12)$$

采用最小二乘法对 $\ln k$ 与 $1/(RT)$ 进行回归分析,进而获得废水超临界水氧化的活化能和频率因子,其结果如表 2 所示.

表 2 26 MPa 下含油废水 SCWO 动力学方程的参数

a	b	k_0	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	相关系数
1.62	0.22	$(3.53 \pm 3.33) \times 10^3$	(92.2 ± 9.9)	0.983 64

SCWO 去除废水中 COD 的总动力学方程为

$$r = - \frac{d[\text{COD}]}{dt} = (3.53 \pm 3.33) \times 10^3 \exp[-(9.22 \pm 0.99) \times 10^4 / (RT)] [\text{COD}]^{1.62} [\text{O}]_0^{0.22} \quad (13)$$

将动力学回归得到的曲线和实验数据点一并示于图 4,实验数据显示出良好的动力学规律.结合式(10)的模型对文中各实验点的 COD 去除率进行了计算,模型计算值 X_c 与实验值 X_e 的比较见图 5.可以看出,含油废水在不同条件下降解的模型计算值与实验值吻合较好,偏差不超过 $\pm 10\%$,所以式(13)的动力学方程是可信的.

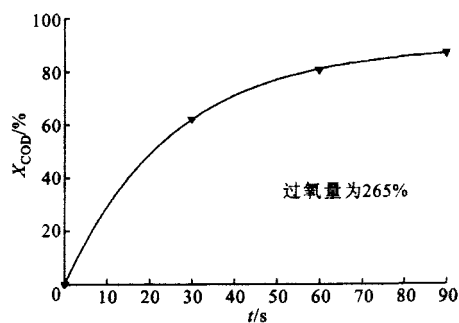


图 4 停留时间和废水 COD 去除率的关系

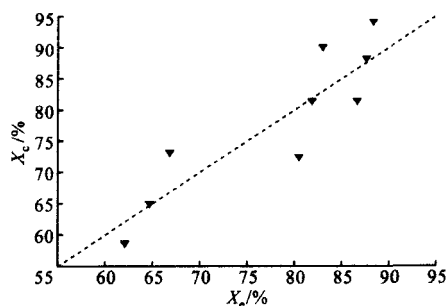


图 5 模型计算值和实验值的比较

2 SCWO 存在的问题

在超临界条件下,高温、高压、高浓度的溶解氧、反应中产生的活性自由基、强酸及某些盐类物质都对反应器有加速腐蚀的作用.在 300°C 的亚临界状态下,由于水的介电常数和无机盐的溶解度均较大,故主要以电化学腐蚀为主.当温度升至 400°C 以上时,水的介电常数和盐的溶解度迅速下降,这时以化学腐蚀为主^[8].对世界上已有的主要耐蚀合金的实验表明^[9],不锈钢、镍基合金、钛等高级耐蚀材料在 SCWO 系统中均遭受到了不同程度的腐蚀.腐蚀问题不仅影响了反应器系统的正常工作,导致其寿命的降低,而且由于腐蚀而溶出的 Cr^{6+} 等金属离子还会影响后续处理的质量.目前,主要的解决方法是研制新型耐压耐腐蚀的材料来优化反应器设计,以及采用催化剂或更强的氧化剂 (H_2O_2 等) 来降低超临界反应的压力和温度,减弱对反应器的腐蚀.

SCWO 工业化应用过程中一个很大的技术难题是固体颗粒特别是无机盐类对设备的堵塞,这是因为盐类在超临界水中溶解度极低.解决堵塞的途径主要从以下几个方面尝试^[10]:首先,增加反应系统的压力,美国 LOS ALAMOS 实验室就采用加压到 110 MPa 来改善无机盐在超临界水中的溶解性能;其次,优化反应器设计,如蒸发壁反应器等;最

后,引入可移动性表面,通过移动的表面把沉积盐带走.

此外,从经济角度考虑,如何以最大效率回收利用 SCWO 反应中产生的热能,也是工业化应用过程中面临的另一个挑战.

上述 SCWO 过程中产生的种种问题,国内外众多学者已经或正在进行相关的研究和探索,相信一旦解决了这些制约超临界氧化技术发展的关键问题,作为一项前途光明的高效处理技术,SCWO 必将在环保、能源领域发挥越来越重要的作用.

3 结 论

(1) SCWO 是一种清洁高效的废水处理技术,在实验条件下,废水 COD 去除率达到近 90 % 的水平,满足石油工业的环保要求.

(2) 反应温度和停留时间是影响超临界水氧化反应的显著因素,氧化反应的程度随着温度和时间增加而增大.

(3) 自由基反应机理可以较好地解释含油废水在超临界水中氧化降解的过程.

(4) 式(13)是含油废水在超临界水条件下氧化降解的动力学方程.

(5) SCWO 作为一种新兴的有机废弃物处理和资源化利用技术具有极其光明的应用前景,但目前在其商业化应用的过程中还存在许多问题亟待解决.

参考文献:

- [1] 陈国华. 水体油污染处理[M]. 北京:化学工业出版社, 2002. 5-8.
- [2] Modell M. Treatment for oxidation of organic material in supercritical water [P]. US Patent, 4338199. 1982-07-06.
- [3] 曾元峰,王树众,林宗虎. 超临界水氧化工艺处理城市污泥[J]. 中国给水排水, 2004, 20(9): 9-12.
- [4] Li Lixiong, Chen Peishi, Gloyne E F. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds [J]. AIChE J, 1991, 37(11): 1687-1697.
- [5] 向波涛,王涛,沈忠耀. 含乙醇废水的超临界水氧化反应动力学及反应机理[J]. 化工学报, 2003, 54(1): 80-85.
- [6] 林春绵,袁细宁,沈雁,等. α -酸在超临界水中的氧化降解[J]. 高校化学工程学报, 2000, 14(5): 480-483.
- [7] 林春绵,方建平,袁细宁,等. 超临界水氧化法降解氧乐果的研究[J]. 中国环境科学, 2000, 20(4): 305-308.
- [8] Kronholm J, Huhtala S. Oxidation of 4-chloro-3-methylphenol in pressurized hot water in liquid and vapor phases[J]. Advances in Environmental Research, 2002(6): 199-206.
- [9] 韩恩厚. 超临界水环境中材料的腐蚀研究现状[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(1): 53-56.
- [10] Kritzer P, Dinjus E. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO) existing problems, possible solutions and new reactor concepts[J]. Chemical Engineering Journal, 2001(83): 207-214.

(编辑 荆树蓉)

(上接第 52 页)

(3) 当考虑温度变化的影响时,模糊规则表需要做进一步改进.

参考文献:

- [1] 管华. 电动汽车用先进电池组试验研究及性能仿真[D]. 北京:清华大学汽车工程系, 2003.
- [2] 李 楦,陈全世. 混合动力电动汽车中电池特性的研究[J]. 汽车技术, 1999(10): 11-14.

- [3] Ekdunge P. A simplified model of the lead/acid battery[J]. Journal of Power Sources, 1993, 46(2): 251-262.
- [4] Wang L X. Adaptive fuzzy systems and control: design and stability analysis[M]. Englewood Cliffs, NJ: PTR Prentice-Hall, 1994. 96-110

(编辑 管咏梅)