

超临界水氧化法(**SCWO**)处理高浓度难降解 废液项目分析书

河北高清环保科技有限公司

一、SCWO 原理及特点

超临界水氧化 (SuperCritical Water Oxidation, 简称 SCWO) 技术是以超临界水 (温度 > 374 , 压力 > 22.1 MPa) 为介质, 利用在超临界条件下不存在气液界面传质阻力来提高反应速率, 并与纯氧在均相条件下使有机物彻底氧化的一种新兴技术。同焚烧、湿式催化氧化相比, 超临界水氧化具有污染物完全氧化、二次污染小、设备与运行费用相对较低等优势。该技术在 20 世纪 80 年代中期由美国学者 Modell 提出, 成为继光催化、湿式催化氧化技术之后国内外专家的研究热点。

处于超临界状态下的水兼具液态和气态水的性质, 其可连续变化的密度、低静电介质常数、低粘滞度等特性使超临界水成为一种具有高扩散能力、高溶解性的理想反应介质, 可以利用温度与压力的变化来控制反应环境、协调反应速率与化学平衡、调节催化剂的选择活性等, 也可以通过不同物质溶解度对超临界流体的依赖性, 实现反应与分离在同一反应器内完成。

超临界水具有如下的特点:

(一) 水中几乎所有的有机物在几秒至几分钟内, 与氧气或空气中的氧进行氧化、分解, 分解率为 99.99% 以上, 有机污染物转化成无害的 CO_2 、水、氮气等;

(二) 无机盐类溶解度很低, 以固体形式被分离出来或回收利用, 例如造纸黑液经处理后可回收碱, 处理后的水也成为洁净的水;

(三) 当被处理的废水或废液中的有机物浓度在 3% 以上时, 就可以依靠反应过程中释放的反应热来维持反应所需的热量平衡, 不需外界加热;

(四) 污水在密闭环境中, 反应彻底, 不排放污染物, 有利于有毒有害物

的处理。

表一 SCWO 法和其它处理方法的对比

参数与指标	超临界水氧化	湿式氧化	焚烧法
温度/℃	400—650	150—350	1200—2000
压力/Mpa	30—40	2—20	常压
催化剂	可不添加	需要	不需要
停留时间/min	≤1	15—20	≥10
去除率/%	≥99	75—90	≥99
自热	是	是	不是
适用性	普适	受限制	普适
排出物	无毒、无色	有毒、有色	二恶英、NO _x 等
后续处理	不需要	需要	需要

二、SCWO 的应用及工艺流程

(一) 应用:

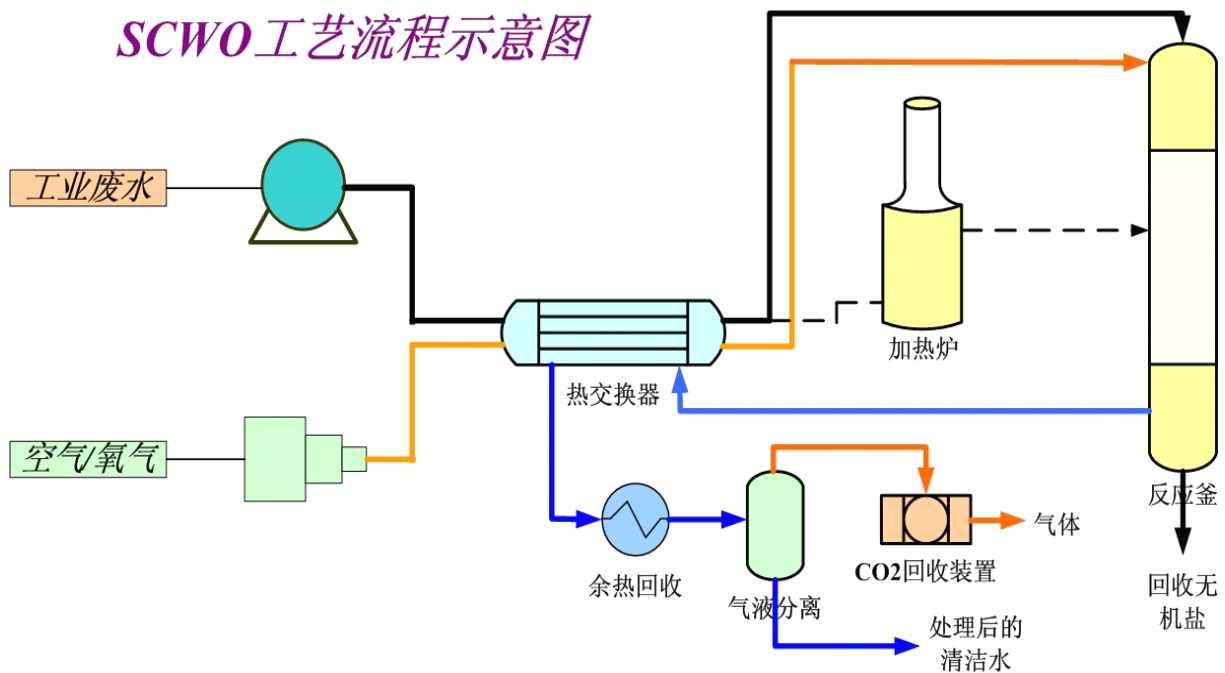
SCWO 在环保方面的应用主要为降解有害废弃物，可应用于造纸、石油、电子、化工、医药、制革、印染、军工等行业的各类高浓度有机废水，尤其是有机污染物浓度在 3%以上的废水处理。

利用 SCWO 处理工业废水，经大量实验和国外工业化运行证明效果良好，可完全消除各种有机物质。已经处理的物质有：二恶英、多氯联苯、苯、硝苯、尿素、氰化物、酚类、醋酸、醇类、氨等。已证实的超临界水氧化法对一些有机物质的去除率如下：

表二 去除率列表:

化合物	温度/℃	停留时间/min	去除率/%
二恶英	574	3.7	>99.9995
氯甲苯	600	0.5	>99.998
2, 4-二硝基甲苯	457	0.5	>99.7
1, 1, 1-三氯乙烷	495	3.6	99.99
1, 2-二氯化物	495	3.6	99.99
1, 1, 2, 2, -四氯乙烯	495	3.6	99.99
六氯环戊二烯	488	3.5	99.99
邻氯甲苯	495	3.6	99.99
多氯代联苯 (PCB)	550	0.05	>99.99
二氯-二苯-三氯乙烷	505	3.7	>99.997

(二) 我公司的 SCWO 工艺流程:



三、超临界水氧化技术在能源环保领域的其他应用

(一) 超临界水中生物质的水解

生物质是重要的可再生原料，主要包括纤维素、木质素、淀粉等，它们在一定条件下可转化为能源、化工原料、食品、饲料等，因此进行生物质转化的研究具有重要意义。近年来，利用高温的超临界水进行生物质转化的研究受到了人们的广泛重视，开展了许多有意义的工作，研究了玉米杆、淀粉、木头粉末等生物质在超临界水中的分解反应，在高温的超临界水中生物质的有机成份分解为氢气、二氧化碳、一氧化碳、甲烷等气体。通过这些研究可知，在超临界水中由生物质转化产生 H₂ 能源是一条环境友好的制氢途径。

（二）超临界水中聚合物的降解

在塑料回收中，以废旧塑料为原料回收得到燃料和化学物质是重要的研究领域。很多聚合物在高温水中，可以降解为液体物质甚至是它们的单体，而这种转化在超临界水中则更为有效。迄今为止，已经研究了 PET、尼龙、聚苯乙烯、聚乙烯等在超临界水中的降解。在一些条件下完全可以转化为有用的化学原料。因此超临界水中废旧塑料的降解为废旧塑料的回收利用提供了新方法。

四、国外 SCWO 应用与成本分析

（一）美国：1985 年开始建造实验工厂，用来破坏含有害性有机废弃物，设计基准为处理能力 190 公升/天的有机物。1993 年建造商业化的 SCWO 工厂处理废纸浆，其设计处理量为 5 吨/天，比焚烧少 1/3 操作成本。

（二）日本：日本神钢的 SCWO 系统是于 1997 年引进美国技术，并与瑞典合作开发，于 2000 年建成，最大处理量为 1.1 吨/小时。日本污水处理部门计划建造一座处理量为 10 吨 /天的实验工厂，针对处理含有 1% 的污泥，用此种方式处理活性污泥可以减少 20-30% 的成本。

(三) 瑞典：于 1998 年在国内完成一套 SCWO 设备，处理量为 0.4 吨/小时。

(四) 英国：2002 年夏天开始运转 SCWO 设备，设计处理量 3 吨/小时，用来处理触媒、回收金属、破坏有机物，其排放 COD < 20mg/L。

SCWO 应用于处理不同废弃物，如表三所示，变动成本中氧气是重要的成本，用压缩空气机取代纯氧将增加 10-20% 的操作成本。收入部份主要是产生的蒸汽收入，投资成本以 10 年计算，利率 10% 为基准。处理成本随处理量的增加而下降，处理成本 20 英镑/吨(湿基)，135 英镑/吨(15%干基)。

表三 国外 SCWO 处理成本

£：英镑

应用	处理量 (吨/时)	变动成本 (£/吨)	收入 (£/吨)	投资成本 (£/吨)	操作成本 (£/吨)
污泥	6	12	4	12	20
胺类废水	3	18	4	17	41
特用化学	2.5	12	2	15	25
去墨污泥	6	10	2+14	12	8
工业污泥	1	23	3	33	53
油漆废水	2	15	4	19	30

EWT 公司国际销售执行长 Ken Cook 在 1998 年 3 月的 AIChE 研讨会表示 SCWO 与焚烧炉比较是有竞争性的, SCWO 成本 0.02-0.03 美元/磅而且可以回收副产物 CO₂, 焚化炉处理成本 0.05-0.10 美元/磅, 副产品 CO₂ 无法回收。

五、国内 SCWO 研究与现状

我国从 20 世纪 90 年代中期开始从事超临界水氧化处理废水废液的研究。

清华大学的王涛、向海波等在对含硫废水处理的研究中发现，当反应温度为 450℃、压力为 26Mpa、反应时间为 17 秒、氧硫比为 3.47 时，超临界水氧化法可将废水中的 S²⁻完全氧化成 SO₄²⁻而全部去除。

浙江大学的林春锦、姚华、吴素芳等采用管式推流式超临界水氧化试验装置分别对氧乐果、甲胺磷农药废水以及含芳香族废水进行了处理研究，同时对超临界水氧化去除率影响因素及反应动力学进行了分析。

南开大学的漆新华以及石油大学的鞠美庭等也分别对连续式超临界氧化装置处理高浓度有机废液进行了研究。

中国台湾于 2001 年开始实验室研究，并于 2005 年 7 月投产第一套 SCWO 设备，设计最大处理量 72 吨/天。

六、我公司 SCWO 的研究进展

1998 年 12 月，独立研制出第一套 SCWO 间歇试验装置。

2002 年 5 月，成功研制出第一套 SCWO 连续试验装置。

2006 年 12 月，建成中国内地目前最大的 SCWO 连续中试装置，处理量 0.3 吨/天。

近年来，在为多所科研机构和大专院校提供试验装置产品的同时，我们针对国内不同种类工业废水及设备的更新改造进行了大量的科学试验，掌握了该技术实际应用的第一手资料。超临界水氧化设备因为长期在高温、高压、充氧等复杂条件下连续工作，对反应釜体材料及排盐管路的畅通提出相当高的要求。

（一）材质腐蚀问题

不锈钢的抗腐蚀能力很强，但其在超临界水氧化环境中很不稳定。研究表明在超临界水的高温氧化过程中，镍基超合金的表面能形成富含 Cr₂O₃、NiO 和 Mo 的保护膜，其耐腐蚀性明显优于表面无保护膜形成的 316 不锈钢，因此目前的研究普遍认为镍基高温合金是用于超临界水中的较好材料。

金、铂和钛等贵金属通常来说很稳定，虽不能作结构材料，但可考虑作容积衬里。用钛作衬里的不锈钢反应器对超临界水具有较好的耐腐蚀性能，但缺点是造价太高。

从目前的研究来看，期望一种反应器材料能抵制所有的酸性溶液，是不可能的，但这些研究也显示一些材料可以很好的抵制一些酸，只是不能同时抵制其它酸，所以可以通过对反应器不同部位应用不同的材料来避免腐蚀和降低制作成本。

（二）盐堵塞问题

为了克服盐堵塞问题，最有效的方法是采用特殊结构的反应釜，防止盐在器壁上的沉积。这类结构包括简单的罐式反应器，在反应器里面盐沉积到温度更低的亚临界区，重新溶解。但由于细颗粒的低沉降速度，加之反应器内存在很强的垂直扰动，又导致它们在器壁上结块。所以必须在反应区的盐沉积于器壁上之前将其溶解，以水溶液形式排出釜外。这可以借助热水锅炉概念和蒸发壁式反应器概念加以解决，前者是通过一种冷的亚临界蒸汽将反应区包围起来而实现，后者是一种安装有外部耐压管和内部多孔管的蒸发壁式反应器，通过多孔壁，干净的超临界或亚临界水被泵入，在釜壁表面形成一种薄保护性水膜，能够防止盐的沉积和减少腐蚀。

我公司的工艺设计确保装置的安全运行。装置可全自动化生产，并配有多重超压安全防范措施，可做到超压报警、超压停机、超压自动泄压，另设手动泄压旁路。产品符合 GB150-1998《钢制压力容器》，GB50235-97《工业金属管道工程及验收规范》，GB50236-98《现场设备、工业管道焊接工程施工及验收规范》。2007年7月14日通过“超临界连续氧化处理高浓度难降解有机废液技术”鉴定，

鉴定该技术整体水平为“国内领先”。我公司已将相关工艺及特殊设计申报国家专利。

下面是我公司历年来用自主研发的 SCWO 设备，对各类工业废水进行试验的部分数据（COD 测定采用 GB11914-89 重铬酸盐法）：

（一）农药废水以张家口某农药厂产生的废水为例，进水 COD 为 80000—130000mg/L，温度 600~650℃，压力 25~30 Mpa 时，COD 去除率 99.75%，色度 < 50、PH 值 6~9。在 2.5L 间歇反应器中实验。

（二）石化废水以某丙烯腈厂产生的废水为例，进水 COD 为 128000mg/L 含氢氰酸 1000ppm，硫胺 10%，硫酸钠 0.3%，聚合物组分 3-10%，丙酮微量，在 2.5L 间歇反应器中进行，温度 450-530℃，压力 24-25Mpa，出水 20mg/L，COD 去除率 99.9999%，色度 ≤ 10，PH 值 5~6。在间歇反应器中实验。

（三）制药废水以石家庄某药厂的多硝基苯制药废水为例：进水 COD 为 60000—172000 mg/L 时，温度为 550℃、压力为 23 Mpa 时，其 COD 去除率 > 99%。在 3L 连续中试反应装置中实验。

抗生素釜残液：进水 COD 值：14.7 万 mg/L，色度：3200。出水 COD 值：55.0mg/L，色度：10。（此数据由河北省环境检测中心站采样、分析）。在连续中试装置中实验。

（四）造纸黑液以河南某造纸厂为例，进水 COD 为 84000mg/L，温度 500~550℃，压力 24~26 Mpa 时，COD 去除率 99.9%，色度 < 50、PH 值 7~9。在连续中试装置中实验。

（五）军工废水以奥克托金（HMX）废水为例，进水 COD 20200mg/L，反应温度 560℃，反应压力 23.4Mpa 时出水 COD 32.0mg/L。在连续中试装置中实验。

七、投资及运行成本估算

经过多年探索和研究，我公司对该技术的工业化运行积累了丰富的经验，认为国内的工业基础及技术条件完全满足工业化的要求。而且我们所测算的投资成本低于国外。以日处理量 3~5 吨为例，设备投资估算见下表：

表四 SCWO 设备投资估算表：

序号	设备名称	产地	价格（万元）
1	高压泵	国产	8.0
2	进气系统	国产	9.0
3	液氧储罐	国产	15.0
4	高压反应釜	国产	40.0
5	预热系统	国产	15.0
6	启动锅炉	国产	11.0
7	阀门系统	国产	11.5
8	管道	国产	8.0
9	储水罐	国产	0.5
10	自动化系统	国产	13.0
11	设计费		20
12	辅助材料		20
13	其他		10
合 计：			181.0

注：设备具体投资需根据废水指标而定。

运行费用估算

1 电费：设备正常运转功率约 15KW，电费以 0.6 元/度计算则

$$15 \times 0.6 \times 24 / 5 = 43.2 \text{ 元/吨}$$

2 氧气：氧气价格按 700 元/吨计算，每吨水的耗氧量约 0.2 吨 则

$$700 \times 0.2 = 140 \text{ 元/吨}$$

3 人工费：按三班每班 2 人计算，每人每月 1000 元，则

$$6 \times 1000 / 30 \times 5 = 40 \text{ 元/吨}$$

4 设备折旧：设备的使用年限以 15 年计算 则

$$1810000 / 15 \times 360 \times 5 = 67 \text{ 元/吨}$$

合计：43.2+140+40+67=290.2 元/吨

5 运行收益：每吨水可产生高压蒸汽约 0.8 吨（240℃、0.5MPa），蒸汽价格按 120 元/吨计，则：0.8 × 120=96 元/吨

该装置处理废水的成本为 290.2 元/吨，处理过程中产生效益 96 元/吨。效益与成本相抵，则废水的处理成本为：194.2 元/吨。

目前华药集团采用的焚烧法的处理费用为：1200 元/吨。

八、推动中国的 SCWO 工业化势在必行

（一）SCWO 处理高浓度难降解有毒有害废水废液，理论依据可靠。国外已开发出大型超临界水氧化处理废水废液设备，因此项目可行。

（二）我国号称“世界工厂”，不具备像发达国家那样对污染高的行业进行转移和关停的条件。据国家环保局公布，2006 年全国 COD 排放量达 1428.2 万吨。主要分布在制药、造纸、化工、印染、酿造等行业。这些行业中高浓度难降解有机废水约占废水排放总量的 5% 左右，却占总 COD 排放量的 50% 以上。集中治理 5% 的高浓度有机废液，可减少一半工业废水的有机物的排放量。

（三）SCWO 处理高浓度难降解有机废水具有不可比拟的优越性，不论是目前处理高浓度废水，还是将来处理固体废弃物，可以代替焚烧工艺。运行成本很低，因此超临界水氧化废水处理设备市场应用前景极为广阔。国家环保总局 2007 年

公布的国家级污水排放监控企业共计 3115 家，如果三分之一企业采用该技术治理污水，其市场容量约 30 亿元人民币。

（四）SCWO 污水处理设备可带来可观的经济效益，同时社会效益和环境效益显著，与国家提倡的循环经济和可持续发展的战略目标相一致。

（五）我公司有多年开发该类设备的经验，拥有一批高层次的技术人员，同时与国内著名高等院校、科研院所建立了密切的合作关系，开发 SCWO 污水处理设备具有雄厚的技术保障。

（六）综上所述，推动和实施中国的 SCWO 技术工业化和产业化治理污水利国利民，势在必行。

河北高清环保科技有限公司

联系电话：0311-85877688

网 址：www.scwo.com.cn

E-mail：gqscwo@sohu.com