第18卷 第2期 2018年1月
1671—1815(2018)002-0367-05
科 学 技 术 与 工 程
Science Technology and Engineering
Vol. 18 No. 2 Jan. 2018

引用格式:周海云, 崔卫方, 姜伟立. 超临界水氧化处理毒死蜱产生的缩合废水[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(2): 367—371
Zhou Haiyun, Cui Weifang, Jiang Weili. Treatment of wastewater from production of chlorpyrifos by supercritical water oxidation[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(2): 367—371

环境科学、安全科学

超临界水氧化处理毒死蜱产生的缩合废水

周海云[1,2] 崔卫方[2] 姜伟立[1,2]
(江苏省环境科学研究院[1],江苏省环境工程重点实验室[2],南京 210036)

摘 要 采用连续流超临界水氧化技术处理毒死蜱生产废水,研究了反应温度、压力、停留时间及过氧量4个因素对处理毒死蜱生产废水效果的影响。结果表明:温度、压力、停留时间和过氧倍数均对超临界水氧化的污染物转化进程产生影响,其中温度对有机氮的转化影响最为显著,温度大于450 ℃,有机氮转化完全,COD、TN的去除率分别大于99%和90%,而氨氮转化去除的反应条件较为苛刻,与同步脱氮技术相结合,可实现COD、氨氮等污染物的高效去除和达标排放。

关键词 超临界水氧化 毒死蜱 废水
中图法分类号 X703.1; **文献标志码** A

超临界水氧化(supercritical water oxidation, SCWO)技术是指在超临界水条件(温度 > 374 ℃, $P > 22.1$ MPa)下以水为介质发生氧化反应,将有机物中的C转化为CO_2,H转化为H_2O,S转化为硫酸盐,P转化为磷酸盐,Cl转化为氯离子,彻底去除有机污染物的技术[1]。利用超临界水的特殊性质:水成为一种良好的非极性溶剂,介电常数低(450 ℃时,水的介电常数由20 ℃时80降低至1~2),高度可压缩性、高扩散系数,可以与有机物、氧气等物质任意比例混合[2—4],使得超临界水氧化反应传质阻力小,对有机物和气体能以任意比例互溶,反应速率快,反应器体积小[5—7],处理效率高,能够有效分离无机组分[8,9],无二次污染[10],特别适合用于处理高浓度有毒有害有机废水。

毒死蜱生产废水为典型的高浓度有毒有机废水之一,一直是废水处理领域的难题之一。毒死蜱为有机磷类农药,在我国农业生产中广泛应用,被大量用于防治水稻、麦类、甘蔗、玉米、棉花、茶树、果树、蔬菜、花卉、等方面的螟虫、卷叶螟等害虫。目前毒死蜱已成为我国害虫防治的主要农药品种,2016年第一季度毒死蜱总产量11 400 t,环比上调11.5%[11]。国内毒死蜱的主流生产方法是三氯乙酰氯工艺,以中间体三氯吡啶醇钠[12],与乙基氯化物在催化剂作用下缩合制得原药毒死蜱[13]。该工艺每生产1 t毒死蜱,会产生来自于碱解和缩合两个工段的废水3~6 t。废水中主要含有三氯吡啶醇钠、毒死蜱、偏磷酸衍生物等有毒有害有机污染物,以及氯化钠、硫化钠、磷酸盐等无机盐。废水具有浓度高、盐度高7%~8%、难生物降解等特点,处理难度大,长期以来制约了国内毒死蜱产品的进一步发展。寻求一种新方法来处理农药废水已成为现今亟待解决的问题。

采用自主研发的连续式超临界水氧化装置,去除有毒有害有机污染物,同步将有机氮转化为氨氮,实现废水的高效处理,为毒死蜱生产行业的可持续发展提供技术支撑。

1 实验方法

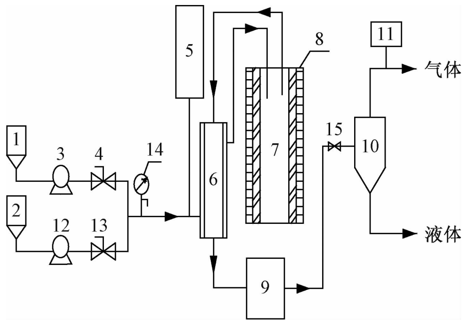
1.1 实验装置

采用自主研发的连续超临界水氧化反装置,实验装置工艺流程如图1所示。废水和氧化剂分别经高压泵计量泵依次进入换热器和超临界水氧化反应器,反应后依次经换热器换热,冷凝器降温和气液分离器进行气液分离,所得液体即为反应处理后的水。

1.2 废水来源

毒死蜱实际废水取自某企业的毒死蜱缩合废水,水质指标见表1;硝氮、亚硝氮未检出,废水中的氮主要以有机结合态的形式存在。

2017年5月8日收到 江苏省重点研发计划(社会发展)工业废盐高温熔融处理及资源化与工程示范项目(BE2017764)资助
第一作者简介:周海云,男,博士研究生,高级工程师。研究方向:固体废物处理处置及资源化。E-mail:joisen@163.com。



1 为废水；2 为氧化剂；3、12 为高压计量泵；4、13 为单向阀；5 为压力变送器；6 为热交换器；7 为反应釜；8 为加热套；9 为冷凝器；10 为气液分离器；11 为气体流量计；14 为压力表；15 为手动阀

图 1 连续式 SCWO 工艺流程图

Fig. 1 The process flow diagram of supercritical water oxidation

表 1 毒死蜱废水水质主要指标参数值

Table 1 The main parameters of chlorpyrifos wastewater

水质指标	pH	TOC/(mg·L^{-1})	总氮/(mg·L^{-1})	氨氮/(mg·L^{-1})
参数值	1.1	4316	435.4	102.6

1.3 检测方法

TOC 采用日本岛津公司 TOC—VCPH 分析仪测定；总氮采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法（GB 11894—89）；氨氮采用纳氏试剂分光光度法（HJ 535—2009）；所用化学试剂均为分析纯。

因原水中含三氯吡啶醇钠和其他吡啶类物质，采用重铬酸盐法（GB 11914—89）不能测定吡啶类有机物含量，从而不能准确表示废水中的有机物浓度，因此将 *TOC* 作为废水的主要参数指标之一。

废水经超临界水氧化处理后，出水含吡啶类等难降解的物质极少，可采用 *COD* 表示有机物浓度，且处理后水样 *COD* 与 *TOC* 之间具有较好的线性关系，R^2 为 0.995 5，线性关系如图 2 所示。

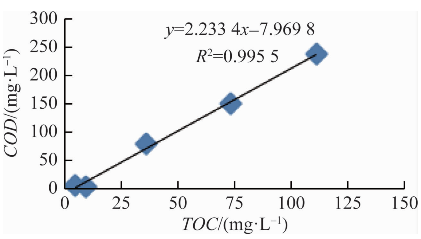


图 2 毒死蜱废水 SCWO 出水 *TOC* 与 *COD* 的关系

Fig. 2 The relationship between *TOC* and *COD* of treated chlorpyrifos wastewater

2 结果与讨论

2.1 温度的影响

温度为超临界水氧化反应重要的影响因素之一，温度升高导致水的密度降低，水中氢键数量和键能降低，使水表现出和大多数有机物相似的非极性[14]，更易于有机物的氧化分解；升高温度，反应速率常数以指数形式增大，加快了反应速率[15]。

如图 3、图 4 所示，随温度升高，出水 *COD*、总氮、氨氮含量逐渐降低。反应温度为 400～450 ℃，*COD*、总氮和氨氮分别降低至 10 mg/L、38.3 mg/L 和 29.3 mg/L；当反应温度超过 450 ℃，有机氮已完全转化为氨氮，废水 *COD*、总氮和氨氮浓度趋于稳定。

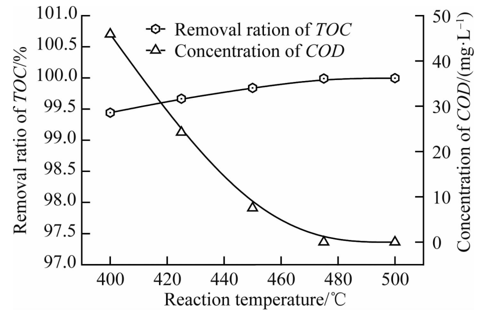


图 3 温度对有机污染物降解的影响

（P = 23 MPa，t = 90 s，过氧倍数 n = 2.5 倍）

Fig. 3 Effect of temperature on degradation of organic pollutants（P = 23 MPa，t = 90 s，n = 2.5）

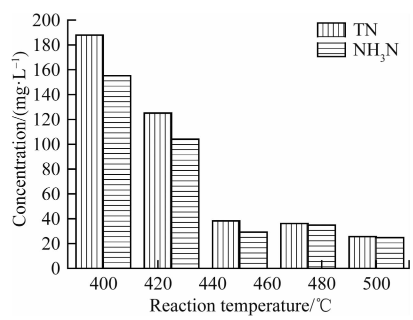


图 4 温度对总氮、氨氮的影响

（P = 23 MPa，t = 90 s，过氧倍数 n = 2.5）

Fig. 4 Effect of temperature on total nitrogen and ammonia nitrogen（P = 23 MPa，t = 90 s，n = 2.5）

2.2 压力的影响

不改变其他反应条件，提高反应压力可导致水密度增加，从而增大了有机物和氧的浓度，使反应速率加快；另一方面，由于水密度的增加，有机物在反应器中氧化降解的停留时间增加，也有利于其氧化降解。图 5 说明，临界点（22 MPa）以前，出水 *COD* 随压力变化比较大，且 *COD* 下降的幅度存在先快后慢的趋势。图 6 说明，氨氮浓度随压力变化较小，下降不明显，且氨氮在含氮有机物中占的比例越来越大，这是因为超临界水氧化反应中，有机氮转化为氨氮的速度快、效率高，而氨氮转化为氮气则通常需要更高的温度和压力，从而氨氮浓度下降不明显。当压力超过水临界点（22.1 MPa）时，总氮和氨氮浓度相当，有机氮已全

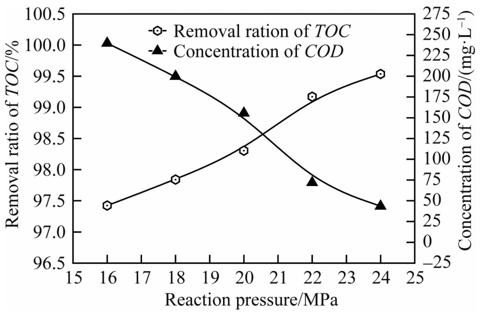


图 5　压力对有机污染物降解影响
(T = 400 ℃,t = 90 s,过氧倍数 n = 2.5)
Fig. 5　Effect of pressure on degradation of organic pollutants (T = 400 ℃,t = 90 s,n = 2.5)

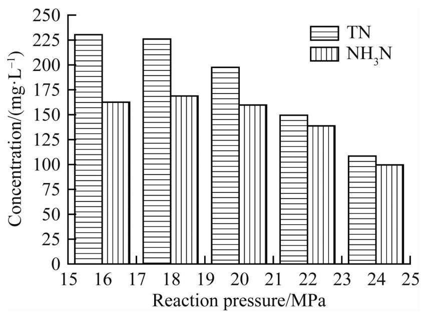


图 6　压力对总氮、氨氮浓度的影响
(T = 400 ℃,t = 90 s,过氧倍数 n = 2.5)
Fig. 6　Effect of pressure on total nitrogen and ammonia nitrogen (T = 400 ℃,t = 90 s,n = 2.5)

部转化为氨氮。

2.3　停留时间的影响

增加停留时间,有机物的转化率提高,中间产物的含量降低,最终产物的生成率增大。随停留时间的延长,反应物的浓度逐渐降低,同时,反应速率也会降低。因此,有机物的转化率会随停留时间的延长,最终趋于稳定。

如图 7 所示,停留时间为 60 ~ 150 s 时,COD 降低至 10 mg/L,然后趋于稳定。图 8 所示,随反应停留时间的延长,总氮、氨氮浓度均下降,但下降幅度

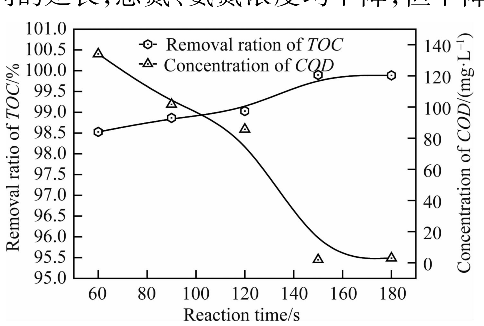


图 7　停留时间对有机污染物降解的影响
(T = 400 ℃,P = 23 MPa,过氧倍数 n = 2.5)
Fig. 7　Effect of residence time on degradation of organic pollutants (T = 400 ℃,P = 23 MPa,n = 2.5)

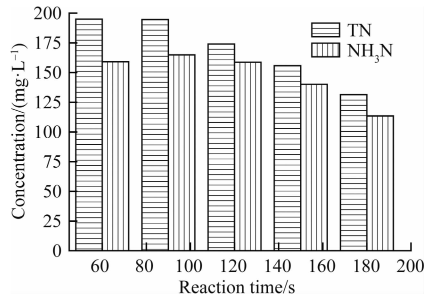


图 8　停留时间对总氮、氨氮浓度的影响
(T = 400 ℃,P = 23 MPa,过氧倍数 n = 2.5)
Fig. 8　Effect of residence time on total nitrogen and ammonia nitrogen (T = 400 ℃,P = 23 MPa,n = 2.5)

均不明显,这是由于有机氮转化过程中,只有小部分转化为亚硝氮和硝态,大部分转为氨氮,而亚硝氮和硝态可以作为氧化剂进一步转化为氮气,但氨氮在超临界水氧化条件下的转化效率则低得多,从而导致总氮、氨氮浓度均下降,但下降幅度均不明显。

2.4　过氧量的影响

超临界水氧化反应的实验研究一般采用过氧化氢作为氧化剂。氧化剂在有机物氧化反应速率方程中的反应级数为正值,理论上,增大氧化剂浓度,有机物的转化速率增大。但并非氧化剂的量越大越好,当氧化剂过量至一定程度时,再增加氧化剂量,一方面增加了压缩机或高压泵的能耗,增加了氧化剂的消耗,提高了运行成本;另一方面,大幅度提高氧化剂量,对提高有机污染物转化效率的作用微乎其微,效果不明显;因此,选择合适的氧化剂用量至关重要。

过氧倍数 n 为实验添加过氧化氢经折算后的氧量与理论上完全氧化有机污染物所需要的氧量比值,无量纲。如图 9、图 10 所示,当 $0 < n < 1.5$ 时,较小的氧化剂增量就可以使出水 COD、氨氮、总氮迅速减小,n 在此区间,氧化剂量对反应进程起着决定性作用。之后,随着过氧量的升高,水 COD、氨氮、总氮浓度下降速率明显变缓,说明在有机物及有机氮浓度已大幅度降低的条件下,进一步增加氧量,对有机物及氨氮、总氮的转化影响不明显。

3　结论

(1)利用超临界水氧化技术处理毒死蜱生产废水,能高效去除有机污染物,可以将全部的有机氮转化为氨氮。

(2)温度、压力、停留时间和过氧倍数均对超临界水氧化反应的进程产生影响,其中温度对有机氮

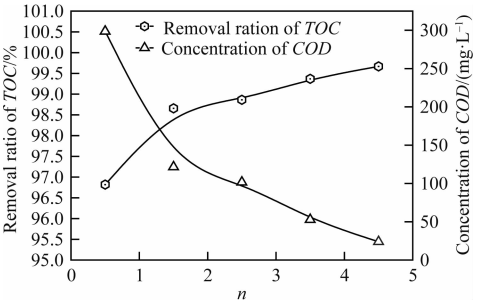


图 9 停留时间 90 s 时过氧量对有机污染物降解的影响
($T=400$ ℃, $P=23$ MPa, $t=90$ s)

Fig. 9 Effect of the oxygen multiples on degradation of organic pollutants ($T=400$ ℃, $P=23$ MPa, $t=90$ s)

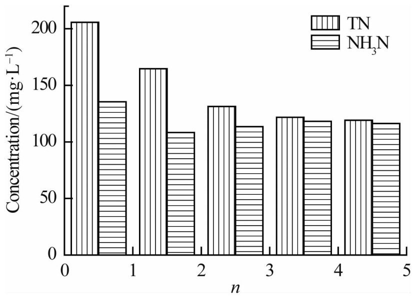


图 10 过氧量对总氮、氨氮浓度的影响
($T=400$ ℃, $P=23$ MPa, $t=90$ s)

Fig. 10 Effect of the oxygen multiples on total nitrogen and ammonia nitrogen ($T=400$ ℃, $P=23$ MPa, $t=90$ s)

的转化影响最为显著。

(3)氨氮转化去除的反应条件较为苛刻,可以与同步脱氮技术相结合,实现氨氮的高效去除和达标排放。

参 考 文 献

1 Takahashi F, Sun Z R, Fukushi K, *et al.* Enhanced removal of sodium salts supported by in-situ catalyst synthesis in a supercritical water oxidation process. Water Science and Technology, 2012; 65(11): 2034—2041

2 Hodes M, Marrone P A, Hong G T, *et al.* Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation——Part A: fundamentals and research. The Journal of Supercritical Fluids, 2004; 29(3): 265—288

3 Marrone P A, Hodes M, Smith K A, *et al.* Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation——Part B: commercial/full-scale applications. The Journal of Supercritical Fluids, 2004; 29(3): 289—312

4 Lavric E D, Weyten H, De Ruyck J, *et al.* Delocalized organic pollutant destruction through a self-sustaining supercritical water oxidation process. Energy Conversion and Management, 2005; 46(9): 1345—1364

5 Mateos D, Portela J R, Mercadier J, *et al.* New approach for kinetic parameters determination for hydrothermal oxidation reaction. The Journal of Supercritical Fluids, 2005; 34(1): 63—70

6 Cabeza P, Al-Duri B, Bermejo M D, *et al.* Co-oxidation of ammonia and isopropanol in supercritical water in a tubular reactor. Chemical Engineering Research and Design, 2014; 92(11): 2568—2574

7 Chang K H, Chen S M, Yeh T K, *et al.* Effect of dissolved oxygen content on the oxide structure of alloy 625 in supercritical water environments at 700 ℃. Corrosion Science, 2014; 81: 21—26

8 García-Jarana M B, Kings I, Súnchez-Oneto J, *et al.* Supercritical water oxidation of nitrogen compounds with multi-injection of oxygen. The Journal of Supercritical Fluids, 2013; 80: 23—29

9 Shin Y H, Shin N C, Veriansyah B, *et al.* Supercritical water oxidation of wastewater from acrylonitrile manufacturing plant. Journal of Hazardous Materials, 2009; 163(2): 1142—1147

10 Bermejo M D, Martin A, Cocero M J. Application of the Anderko-Pitzer EoS to the calculation of thermodynamical properties of systems involved in the supercritical water oxidation process. The Journal of Supercritical Fluids, 2007; 42(1): 27—35

11 杨益军. 去产能, 去库存形势下的毒死蜱市场以淡稳为主. 农药市场信息, 2016; 13: 31
Yang Yijun. In the situation of decreasing production and reducing inventory, the market of chlorpyrifos is mainly stationary. Pesticide Market News, 2016; 13: 31

12 谭南中, 李德生, 洪飞宇, 等. 国内铁炭微电解预处理有机废水的研究进展. 广州化工, 2010; 38(5): 62—64
Tan Nanzhong, Li Desheng, Hong Feiyu, *et al.* Development of ferric-carbon micro-electrolysis on pretreatment of high concentration and refractory organic wastewater. Guangzhou Chemical Industry, 2010; 38(5): 62—64

13 王大六, 平丽芳, 马金花. 催化湿式氧化处理三氯吡啶醇钠废水的研究. 广州化工, 2013; 41(10): 183—185
Wang Daliu, Ping Lifang, Ma Jinhua. Study on catalytic wet oxidation of trichloro pyridinol sodium production wastewater. Guangzhou Chemical Industry, 2013; 41(10): 183—185

14 Kim K, Kim K S, Son S H, *et al.* Supercritical water oxidation of transformer oil contaminated with PCBs—a road to commercial plant from bench-scale facility. The Journal of Supercritical Fluids, 2011; 58(1): 121—130

15 王洪伟, 刘玉存, 俞昌吉, 等. 超临界水氧化法处理 HTS 分子筛生产废水. 科学技术与工程, 2015; (5): 318—321
Wang Hongwei, Liu Yucun, Yu Cangji, *et al.* Treatment of wastewater from HTS zeolite production by supercritical water oxidation. Science Technology and Engineering, 2015; (5): 318—321

Treatment of Wastewater from Production of Chlorpyrifos by Supercritical Water Oxidation

ZHOU Hai-yun[1,2], CUI Wei-fang[2], JIANG Wei-li[1,2]

(Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science[1], Jiangsu Key Laboratory of Environmental Engineering[2], Nanjing 210036, China)

[**Abstract**] Continuous supercritical water oxidation was used to treat with wastewater from production of chlorpyrifos. Studied four factors of chlorpyrifos production wastewater treatment effect such as the reaction temperature, pressure, residence time and the oxygen multiples. The results show that the temperature, pressure, residence time and the oxygen multiples are impact on pollutants of supercritical water oxidation process, the temperature effect on organic nitrogen transformation is the most significant, temperature higher than 450 ℃, organic nitrogen into completely, the removal rate of *COD*, *TN* is greater than 99% and 90% respectively, and the removal efficiency of ammonia nitrogen conversion reaction conditions are harsh, combined with simultaneous denitrification technology, can realize high removal of *COD* and ammonia nitrogen pollutants and emissions standards.

[**Key words**] supercritical water oxidation　chlorpyrifos　wastewater