

超临界水氧化处理核电厂去油污溶剂 及反应动力学分析

袁誉坤, 尹宇发宁, 舒睿, 林鹏, 汪栋, 刘夏杰, 李坤锋, 李丽丽

中广核研究院有限公司, 广东深圳 518028

摘要:采用超临界水氧化技术对核电厂去油污溶剂进行处理,控制不同的过氧系数、停留时间、反应温度和反应压力等实验条件,研究各参数对产水的化学需氧量(COD)及化学需氧量去除率的影响。结果表明:装置的最佳处理条件为过氧系数1.2、停留时间45 s、反应温度450 °C、反应压力22.5 MPa,有机废液的COD去除率可达到99.8%以上。对核电厂有机废液的超临界水氧化反应动力学规律进行了研究,在22.5 MPa下,反应活化能 $E_a = (24.64 \pm 1.25)$ kJ/mol,频率因子 $k_0 = 2.38$ s⁻¹,动力学模型计算值和实验值的误差在±7%以内。

关键词:核电厂去油污溶剂;超临界水氧化技术;过氧系数;COD;反应动力学

中图分类号:TL941 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2020)03-0192-06

doi:10.7538/hhx.2020.YX.2019065

Treatment and Reaction Kinetic Analysis of Waste Solvent From Nuclear Power Plants by Supercritical Water Oxidation

YUAN Yu-kun, YINYU Fa-ning, SHU Rui, LIN Peng, WANG Dong,
LIU Xia-jie, LI Kun-feng, LI Li-li

China Nuclear Power Technology Research Institute Co., Ltd, Shenzhen 518028, China

Abstract: Supercritical water oxidation(SCWO) is applied to treat waste solvent from nuclear power plants. The effects of peroxide coefficient, reaction time, temperature and pressure on the treatment of waste solvent from nuclear power plants are investigated. The result shows the equipment has the best treatment effect under the conditions of peroxide coefficient 1.2, reaction time 45 s, temperature 450 °C, pressure 22.5 MPa, and the COD degradation rate is up to 99.8%. The kinetic laws of supercritical water oxidation reaction of waste solvent from nuclear power plants are discussed. At 22.5 MPa, the value of activation energy is (24.64 ± 1.25) kJ/mol, the frequency factor is 2.38 s⁻¹. The deviation between calculation and experimental values is within ±7%.

Key words: waste solvent from nuclear power plants; supercritical water oxidation; peroxide coefficient; COD; reaction kinetic

核电厂放射性有机废液主要包括放射性废油和废溶剂。放射性废油主要是与一回路接触受到放射性污染的润滑油、液压油和汽轮机油等。放射性废溶剂主要是设备、零件的去油污溶剂和实验室分析产生的废闪烁液,主要以去油污溶剂为主^[1]。根据我国某压水堆核电厂运行经验,每两台核电机组每年产生放射性废油 600 L、废溶剂 400 L。废油的放射性活度浓度一般为 0.1~1.5 MBq/m³,特殊情况下可达到 4.5 MBq/m³;废溶剂的放射性活度浓度一般为 0.1~0.4 MBq/m³,特殊情况下可达到 30 MBq/L。这些放射性有机废液主要含有微量的⁶⁰Co和¹¹⁰Ag^m。废油主要成分为长链烷烃,闪点 221 ℃;废溶剂为短链烷烃(9~12 个碳链),闪点 55~60 ℃。由于这些放射性废液的特殊性状,处理难度大,很难利用针对放射性废水的一般处理手段对其进行净化处理,目前我国核电厂普遍采取厂区长期贮存的方式管理此类废物^[1]。对这些有机废液如不加处理而直接采用固化方法进行稳定化处理,最终废物固化体对放射性核素包容性较差,将对最终处置长期安全性造成影响^[1-3]。所以,通常先将放射性有机废液进行无机化处理,将其转化为无机废液后,再进行减容。

常见的有机废液处理技术包括焚烧法^[4-5]、化学氧化法^[6]、光化学氧化法^[7]及电化学氧化法^[8-9]等。但焚烧法产生二次污染物多,且运行成本高,设备腐蚀严重;传统化学氧化法反应速率慢、处理不彻底;光化学氧化法产生二次废物,光容易被沉淀吸收;电化学氧化法电极价格较高,能耗较大^[2]。超临界水氧化法^[10-14]是一种能够彻底破坏有机物结构的新型氧化技术。当水的温度和压力升高到

其临界点($t=374.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=22.1\text{ MPa}$)以上时,水会处于一种既不同于气态也不同于液态、固态的新流体态——超临界态,该状态下的水被称为超临界水,其具有低的介电常数、高的扩散性和快的传输能力。超临界水氧化技术(SCWO)利用超临界水的特殊性质,将其作为反应介质氧化分解有机物,最终产物为 CO₂、H₂O、N₂ 及少量的无机盐,无二次污染。SCWO 反应为均相反应,反应时间短,生成的无机盐易分离,反应能量可以回收,适用于有毒、有害、高浓度、难降解有机废物的处理,如军工废料^[12]、印染废水^[15]、炸药废水^[16]、造纸废水^[17]等。本工作拟以核电厂去油污溶剂为实验对象,采用超临界水氧化技术对去油污溶剂进行氧化降解处理,研究过氧系数、停留时间、反应温度及反应压力对核电厂去油污溶剂降解效果的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

去油污溶剂(品名 AROSEL CN),产品代码 ASC01151,法国罗纳化工产品,成分为碳氢化合物(C₁₁~C₁₂),异烷烃、芳香族化合物质量分数小于 2%。氧化剂:过氧化氢溶液,质量分数为 30%,国药集团化学试剂有限公司。

COD 分析仪(包括 DRB200 消解仪和 DR1010 分光光度计),质量浓度检测范围 20~15 000 mg/L,误差低于 0.1 mg/L,哈希公司。

1.2 实验装置

超临界水氧化装置的示意图示于图 1。装置主要由预处理单元、超临界单元和尾端处理单元三部分组成。预处理单元包括进料箱和高压柱塞

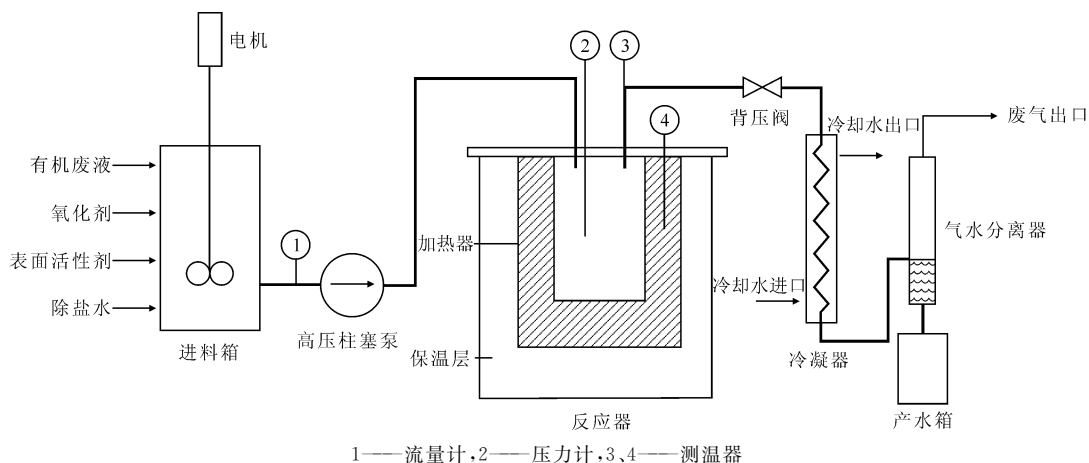


图 1 超临界水氧化装置的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of supercritical water oxidation equipment

泵,进料箱配有搅拌装置,有机废液、氧化剂(过氧化氢溶液)和表面活性剂在进料箱中混匀后,再通过高压柱塞泵进入反应器。高压柱塞泵最大进料压力为 30 MPa。超临界单元主要包括反应器和压力、温度传感器,反应器为连续釜式反应器,反应腔体有效体积为 600 mL,设计压力为 25 MPa,腔体外部装有电加热器,釜内温度最高可达 600 °C。尾端处理单元主要包括背压阀、冷凝器、气水分离器和产水箱。反应后的高温流体经背压阀降压后进入冷凝器进行降温,背压阀可设定压力范围为 0.1~30 MPa,降温降压后的产水再进入气水分离器中进行气液分离,水相进入产水箱中暂存,气相通过废气出口排出。

反应器还设有一套温控系统,反应器内部压力、内部温度和加热器的温度实时显示在温控系统中,可根据反应器内部温度调节加热器的功率,使反应器内部满足超临界水氧化反应条件。

1.3 实验方法

首先在进料箱中按质量比 4.5 : 0.5 : 95 加入有机废液、表面活性剂和除盐水,氧化剂的加入量根据实验参数确定。开启搅拌装置,将进料混匀。然后以除盐水为进料,开启高压柱塞泵、加热器和冷凝器,设定相应的流量,对超临界水氧化装置进行预热和增压;当反应器内部满足超临界水氧化反应条件后,将进料切换为有机废液,开始处理有机废液;由于超临界水氧化反应为放热反应,需实时关注反应器内部温度、压力变化情况,并及时调节加热器和背压阀;待系统稳定运行后,可开始取样;取样结束后,将进料切换为除盐水,关闭加热器,逐步对超临界水氧化装置降温降压。

1.4 计算方法

采用过氧系数(K)来表征系统中的氧浓度,计算如式(1)。

$$K = \frac{\text{COD}_i}{\text{COD}_0} \quad (1)$$

式中: COD_0 为进水的理论化学需氧量,mg/L; COD_i 为实验中处理每升废水实际添加的氧气质量,mg/L。

通过调节进料流速控制有机废液在反应器中的停留时间(t),计算如式(2)。

$$t = \frac{V}{v} \times \frac{\rho_i}{\rho_0} \quad (2)$$

式中: V 为反应器有效体积,mL; v 为进料流速,mL/min; ρ_i 为超临界状态下水的密度,g/L; ρ_0 为

标准状态下水的密度,g/L。

通过进水和产水的 COD 值,计算 COD 去除率($x(\text{COD})$),计算如式(3)。

$$x(\text{COD}) = \frac{\text{COD}_0 - \text{COD}_i}{\text{COD}_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: COD_i 为产水的化学需氧量,mg/L。

2 结果与讨论

采用超临界水氧化装置对核电厂去油污溶剂进行了氧化降解处理,分别研究了过氧系数、反应时间、反应温度和反应压力等因素对产水 COD 的影响。

对超临界水氧化装置的流出物进行了收集与检测,检测结果表明:装置产生的废气主要由二氧化碳和水蒸气组成,废液中仅含有少量由于反应内部腐蚀产生的金属离子,如镍离子、钼离子等,无其他二次污染物生成。

2.1 过氧系数的影响

为保证有机物能够充分地进行超临界水氧化反应,通常需添加过量的氧化剂。当进料中有机废液的质量分数为 5%、400 °C、反应压力为 22.5 MPa 时,不同过氧系数对产水 COD 和 COD 去除率的影响示于图 2。由图 2 可知:当 $k < 1.2$ 时,随着过氧系数的增加,COD 去除率快速增加;当 k 达到 1.2 以后,随着过氧系数的增加,COD 去除率增长较小;产水的 COD 值变化趋势与 COD 去除率相反,当 $k < 1.2$ 时,产水的 COD 值随着过氧系数的增加而迅速降低;当 $k > 1.2$ 时,产水的 COD 值随着过氧系数的增加而缓慢降低。该结果说明:当过氧系数不足 1.2 时,反应器内部氧化剂的含量还未达到饱和,提高氧化剂的含量可进一步

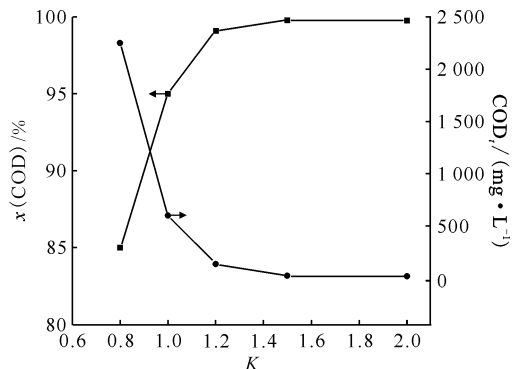


图 2 过氧系数对产水 COD 及 COD 去除率的影响

Fig. 2 Effect of peroxide coefficient on COD of yielding water and COD removal rate

增加有机物发生氧化反应的几率,从而提高反应效率;当过氧系数达到 1.2 以后,反应器内部氧化剂的含量已趋于饱和,继续提高氧化剂的含量对氧化反应的影响较小,且进一步加入过量的氧化剂会加剧反应器内部的腐蚀。因此综合考虑过氧系数在 1.2 左右较佳。

2.2 停留时间的影响

停留时间对超临界水氧化反应有很大的影响,当进料 COD 值偏高时,应保证足够的停留时间,使有机物得到充分的氧化降解。当进料中有机废液的质量分数为 5%、过氧系数为 1.2、450 °C、反应压力为 22.5 MPa 时,不同停留时间对产水 COD 及 COD 去除率的影响示于图 3。从图 3 可知:随着停留时间的增加,产水 COD 逐渐下降然后趋于稳定,COD 去除率逐渐增加然后趋于稳定;当停留时间为 45 s 时,产水的 COD 为 18 mg/L,COD 去除率达 99.8%,继续延长停留时间对产水 COD 和 COD 去除率影响不大,说明进料中去油污溶剂质量分数为 5%、停留时间为 45 s 时,进料中的有机物已基本完成超临界水氧化反应,进一步延长停留时间仅会降低超临界水氧化装置的处理能力,因此,停留时间在 45 s 左右最佳。

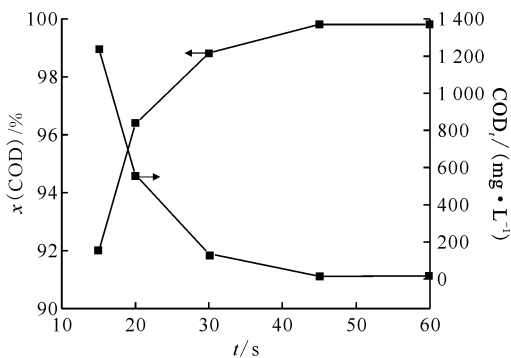


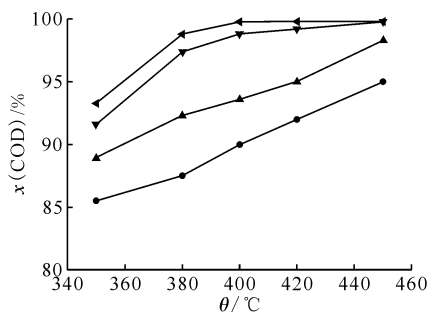
图 3 停留时间对产水 COD 及 COD 去除率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on COD of yielding water and COD removal rate

2.3 反应温度的影响

反应温度和反应压力是决定水是否处于超临界态的关键因素。当进料中有机废液的质量分数为 5%、过氧系数为 1.2、停留时间为 45 s 时,不同反应温度对 COD 去除率的影响示于图 4。由图 4 可知:随着温度的增加,不同压力条件下对应的 COD 去除率均呈现增长的趋势,这是因为温度越高,分子活性越大,所以反应效率越高;当

温度增长到 380 °C、且压力满足超临界条件时 ($p > 22.1 \text{ MPa}$),COD 去除率快速增长到 95% 以上;当温度增加到 400 °C 以后,进一步升高反应温度对 COD 去除率的影响较小,因此反应温度在 400 °C 较佳。其他处于亚临界状态所对应的 COD 去除率均随着反应温度的增大而增大,最终当温度为 450 °C 时,COD 去除率可达到 90% 以上。



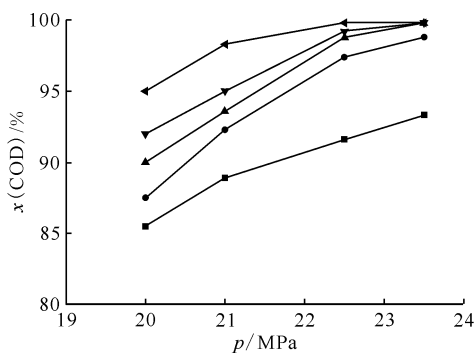
p, MPa : ● — 20.0, ▲ — 21.0, ▼ — 22.5, ◀ — 23.5

图 4 温度对 COD 去除率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on COD removal rate

2.4 反应压力的影响

当进料中有机废液的质量分数为 5%、过氧系数为 1.2、停留时间为 45 s 时,不同反应压力对 COD 去除率的影响示于图 5。由图 5 可知:随着压力的增加,不同温度条件下对应的 COD 去除率均呈现增长的趋势。这是因为压力增加,单位体积内有机物和氧化剂的浓度增大,同时也增大了相互之间发生氧化反应的几率,所以反应效率提高,COD 去除率也随之增大。当温度满足超临界条件时,随着压力的增加,当 $p \geq 22.5 \text{ MPa}$ 时,COD 去除率迅速增长到 95% 以上,继续增加压力,



$\theta, ^\circ\text{C}$: ■ — 350, ● — 380, ▲ — 400, ▼ — 420, ◀ — 450

图 5 不同压力对 COD 去除率的影响

Fig. 5 Effect of reaction pressure on COD removal rate

对 COD 的去除率影响较小。压力越大,对反应容器的要求越高,实验系统的安全性降低,因此反应压力在 22.5 MPa 左右较佳。

3 反应动力学分析

由于超临界水氧化反应过程复杂,且反应速率快,不易对中间产物进行监控,因此采用幂指数模型对超临界水氧化反应的反应动力学进行研究,该模型不考虑中间产物,反应速率方程如式(4)。

$$r = -\frac{d\text{COD}_t}{dt} = k \cdot \text{COD}_t^\alpha \cdot \rho_t^\beta(\text{O}) \rho^\gamma(\text{H}_2\text{O}) \quad (4)$$

式中: r 为反应速率,以有机废液中 COD 值来衡量,mg/(L·s); k 为反应速率常数, s^{-1} ; $\rho_t(\text{O})$ 为 t 时刻氧化剂的质量浓度,mg/L; $\rho(\text{H}_2\text{O})$ 为水的质量浓度,mg/L; α 、 β 和 γ 分别为有机废液、氧化剂和水的反应级数。

将 COD 去除率计算公式(式(3))代入式(4),可得式(5)。

$$\frac{dx(\text{COD})}{dt} = k \cdot \text{COD}_0^{1-\alpha} \cdot (1-x(\text{COD}))^\alpha \rho_0^\beta(\text{O}) \rho^\gamma(\text{H}_2\text{O}) \quad (5)$$

在超临界水氧化反应过程中,通常都加入过

量的氧化剂,因此可近似认为 $\rho_t(\text{O}) \approx \rho_0(\text{O})$;虽然水参与了超临界水氧化反应过程,但在反应体系中,水的摩尔分数在 99% 以上,且反应前后水的浓度变化很小,因此通常将 $\rho^\gamma(\text{H}_2\text{O})$ 看作常数并入反应速率常数中,即式(6)。

$$k_1 = k \rho^\gamma(\text{H}_2\text{O}) \quad (6)$$

进一步简化式(5)可得式(7)。

$$\frac{dx(\text{COD})}{dt} = k_1 \cdot \text{COD}_0^{1-\alpha} \cdot (1-x(\text{COD}))^\alpha \rho_0^\beta(\text{O}) \quad (7)$$

当 $\alpha \neq 1$ 时,初始条件为 $t=0$ 、 $x(\text{COD})=0$,对式(7)进行积分得到式(8)。

$$\int_0^{x(\text{COD})} (1-x(\text{COD}))^{-\alpha} dx(\text{COD}) = \int_0^t k_1 \cdot \text{COD}_0^{1-\alpha} \cdot \rho_0^\beta(\text{O}) dt \quad (8)$$

简化后可得 COD 去除率如式(9)。

$$x(\text{COD}) = 1 - [1 - k_1(1-\alpha) \cdot \text{COD}_0^{1-\alpha} \cdot \rho_0^\beta(\text{O}) t]^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (9)$$

结合实验数据,采用 Origin 软件对式(9)进行多参数非线性拟合,22.5 MPa 条件下的拟合结果列入表 1。

表 1 22.5 MPa 下不同温度对应动力学参数分析结果

Table 1 Results of kinetic analysis of different temperature under pressure of 22.5 MPa

θ	k_1/s^{-1}	$\ln [k_1/\text{s}^{-1}]$	α	β	R^2 (相关系数)
380 °C	0.026 8	-3.619	1.149 7	0.013 5	0.943 5
400 °C	0.029 0	-3.540	1.122 7	0.064 2	0.995 5
420 °C	0.033 2	-3.405	1.073 3	0.097 8	0.989 2
450 °C	0.038 8	-3.250	1.090 9	0.072 5	0.994 7
470 °C	0.045 0	-3.102	1.016 1	0.121 5	0.992 5
500 °C	0.053 6	-2.926	0.954 9	0.159 7	0.993 6

根据 Arrhenius 定理,对于反应速率常数可写作式(10)。

$$k_1 = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

式中: k_0 为频率因子, s^{-1} ; E_a 为活化能,J/mol; R 为通用气体常数,J/(mol·K),通常取 8.314 J/(mol·K); T 为温度,K。

将式(10)线性化,可得式(11)。

$$\ln k_1 = -E_a \frac{1}{RT} + \ln k_0 \quad (11)$$

采用表 1 的参数对 $\ln k_1$ 和 $-1/(RT)$ 进行线性拟合,可以得出: $E_a = (24.64 \pm 1.25)$ kJ/mol,

$k_0 = 2.38 \text{ s}^{-1}$ 。将拟合结果代入反应速率方程可以得到 22.5 MPa 下超临界水氧化的反应动力学方程,如式(12)和式(13)。

$$r = 2.38 \exp\left(\frac{-24.64 \pm 1.25}{RT}\right) \cdot \text{COD}_0^{1.07} \cdot \rho_0^{0.09}(\text{O}) \quad (12)$$

$$x(\text{COD}) = 1 - \left\{ 1 + 0.166 6 \cdot \exp\left(\frac{-24.64 \pm 1.25}{RT}\right) \cdot \text{COD}_0^{0.07} \cdot \rho_0^{0.09}(\text{O}) \cdot t \right\}^{-14.29} \quad (13)$$

将计算值与实验值进行对比,对比结果示于图6。由图6可知,根据动力学方程计算得到的COD去除率($x_{\text{cal}}(\text{COD})$)和实验得到的COD去除率($x_{\text{exp}}(\text{COD})$)误差在 $\pm 7\%$ 以内,说明计算结果与实验值吻合较好,该动力学方程可行。

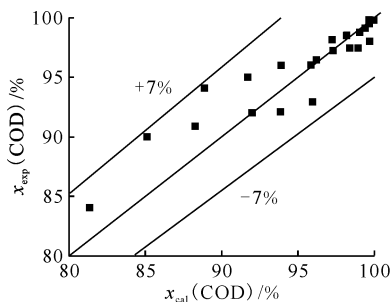


图6 COD去除率实验值与计算值的对比结果

Fig. 6 Comparison of experimental data and calculation data of COD removal rate

4 结论

采用超临界水氧化技术对核电厂去油污溶剂进行氧化降解处理,考察了过氧系数、停留时间、反应温度和反应压力对氧化降解效果的影响,并对超临界水氧化的反应动力学进行了研究,结果表明:

(1) 超临界水氧化技术能有效处理核电厂去油污溶剂,处理后产物主要为二氧化碳、水及少量无机盐,无二次污染;

(2) 当进料中有机废液质量分数为5%时,最佳处理条件为:过氧系数为1.2,停留时间为45 s,反应温度为450 °C,反应压力为22.5 MPa,该条件下产水COD仅为20 mg/L,COD去除率在99.8%以上。

(3) 在有机废液质量分数为5%、22.5 MPa、380~500 °C、过氧系数为1.2时,超临界水氧化动力学参数为:反应活化能为 (24.64 ± 1.25) kJ/mol,频率因子 $k_0 = 2.38 \text{ s}^{-1}$,动力学模型计算值和实验值的误差在 $\pm 7\%$ 以内。本工作可为进一步研究超临界水氧化技术处理放射性有机废液提供参考。

参考文献:

[1] 甘学英,蒋婧,祝兆文,等.核电厂放射性有机废液安全管理的建议[J].核安全,2018,17(1):1-5.

- [2] 韩宝华.放射性去污废液中的有机物及其处理技术[J].辐射防护通讯,2007,27(1):36-41.
- [3] 方祥洪,李斌.放射性有机废液的处理技术研究[J].工业技术,2018,6:113-116.
- [4] 张绍坤.焚烧法处理高浓度有机废液的技术探讨[J].工业炉,2011,33(5):25-28.
- [5] 张永梅,孙洁,吴茂.焚烧法处理高浓度有机农药生产废水[J].给水排水,2008,34(1):59-61.
- [6] 熊键,贾琰,耿翠玉,等.化学氧化法深度处理含三乙胺废水的研究[J].环境工程,2016,34:172-249.
- [7] 张顺喜,李胜利.光化学氧化法处理垃圾渗滤液影响因素的研究[J].环境科学与管理,2009,34(9):53-56.
- [8] 崔艳萍,杨昌柱.电化学氧化法在难降解有机废水处理中的应用[J].工业安全与环保,2004,30(6):12-14.
- [9] 王爱民,杨立红,张素娟,等.电化学方法治理含染料废水的现状与进展[J].工业水处理,2001,21(8):4-7.
- [10] Modell M. Treatment for oxidation of organic material in supercritical water: U. S., 4338199[P]. 1982-04-26.
- [11] Modell M. Processing methods for the oxidation of organics in supercritical water: U. S., 4543190[P]. 1985-09-24.
- [12] Bermejo M D, Cocero M J. Supercritical water oxidation: a technical review[J]. AICHE Journal, 2006, 52(11): 3933-3951.
- [13] Shin Y H, Shin N C, Bambang V, et al. Supercritical water oxidation of waste water from acrylonitrile manufacturing plant[J]. J Hazard Mater, 2009, 163: 1142-1147.
- [14] Brunner G. Near critical and supercritical water part I: hydrolytic and hydrothermal process[J]. J Supercrit Fluid, 2009, 47: 373-381.
- [15] 李倩,崔景东,路丹丹,等.超临界水氧化处理模拟染料废水[J].印染,2018,3:10-14.
- [16] Chang S J, Liu Y G, Yang X Q. Study on explosive wastewater treatment by supercritical water oxidation[J]. Adv Mater, 2013, 610/613: 1934-1938.
- [17] 戴航,黄卫红,钱晓良,等.超临界水氧化法处理造纸废水的初步研究[J].工业水处理,2000,20(8):23-25.