



超临界水氧化技术及其在放射性废物处理的应用

秦 强^{1,2}, 夏晓彬¹, 李世斌^{1,2}, 王 帅¹

(1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

[摘要] 超临界水氧化技术(SCWO)自 1980 年被提出以来得到了快速的发展,在废物处理、尤其是有机危废的处理上发挥了重要的作用。从超临界水自身的特性出发,系统地介绍了 SCWO 的特点,并从基础研究进展、技术应用领域、关键技术难题及其解决方案等方面综述了 SCWO 的发展历程,重点对 SCWO 在放射性废物处理领域的研究和应用进行了总结和分析。针对目前 SCWO 工艺的废水增容问题,指出了废水最小化的建议,提出通过提高现有 SCWO 体系的氧化容量和提高 SCWO 工艺过程中水的利用率实现废水减容的措施。

[关键词] 超临界水氧化;放射性有机废物;废水最小化

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)09-0038-08

Supercritical water oxidation technology and its application in radioactive waste treatment

QIN Qiang^{1,2}, XIA Xiaobin¹, LI Shibin^{1,2}, WANG Shuai¹

(1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Supercritical water oxidation technology (SCWO) has been developed rapidly since it was proposed in 1980, and has played an important role in waste treatment, especially the treatment of organic hazardous waste. Starting from the characteristics of supercritical water, the advantages of SCWO are systematically introduced. The development process is also systematically reviewed, in terms of scientific research progress, technical application, key problems and solutions and so on. Importantly, the research and application of SCWO in the field of radioactive waste treatment were summarized and analyzed. In particular, in view of the increase in waste water caused by the current SCWO process, suggestions for wastewater minimization were pointed out. A solution to reduce the volume of wastewater by jointly increasing the oxidation capacity of the existing SCWO system and achieving high water utilization in the SCWO process was proposed.

Key words: supercritical water oxidation; radioactive wastes; minimization of wastewater

超临界水氧化技术(SCWO)是有机物在超临界水(SCW)介质中,通过与氧化剂(H_2O_2 和 O_2 等)发生均相氧化反应而彻底降解的过程。当水的温度达到 $374.3\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,同时压力达到 22.1 MPa 以上时,水进入超临界状态,其物化性质发生了巨大的变化,其氢键数量、密度、热导、扩散系数、黏度、介电常数和离子积等都明显不同于液相水^[1]。在 25 MPa 时,当温度由室温升高到近临界点时,水的静态相对介电常

数由 80 降低到 $5\sim 10$ 左右,解离常数(数量级)也由 10^{-14} 降低到 $10^{-18}\sim 10^{-23}$ 附近^[2],当温度升高到 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 及以上时,介电常数稳定在 2 左右^[3]。这些变化直接影响了水的溶解性能,SCW 可以与烃类($C_2\sim C_7$)和气体(N_2 、 CO_2 、 H_2 、 O_2 等)任意比互溶^[4]。此外,SCW 的扩散系数远远高于常温下的水,甚至有媲美气体的传质能力。水在常温常压及超临界点时的主要物性参数对比见表 1。所有这些优良的性质,使得

[基金项目] 上海市青年科技英才扬帆计划(19YF1458000)

SCW 成为有机物的理想介质,目前已有的研究中,绝大多数液态有机物与 SCW 互溶。同时,无机盐在超临界水中的溶解度非常低,以盐类析出或以浓缩盐水的形式存在。

表1 水的主要物性参数
Table 1 Main properties of water

项目	水	超临界水
温度/ $^{\circ}\text{C}$	25	374.3
压力/MPa	0.1	22.1
比容/ $(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	0.001	0.004
导热系数/ $(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	0.607	0.457
黏度/ $(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	8.927×10^{-7}	1.343×10^{-7}
介电常数	78.408	3.838
氧溶解度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	8	∞
解离常数	10^{-14}	10^{-18}

相对于常规的水处理手段,SCWO 可以在极短的时间内实现对废液中有机物的高效降解。SCWO 体系中能产生具有高度反应活性的 $\text{HO} \cdot$, 其氧化还原电位 $E^0=2.80 \text{ V}$, 仅次于 F, 氧化能力大于 502 kJ/mol , 大于 C—X 键, 理论上可以彻底氧化有机污染物^[5]。此外, 羟基自由基具有较高的电负性或电子亲和力, 容易进攻电子云密度点, 具有一定的选择性。发生在 SCW 下的降解反应是一种物理-化学处理过程, 容易加以控制, 以满足处理需求, 甚至可以以近似扩散的速率[数量级在 $10^9 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 以上]降解 10^{-9} 数量级质量浓度的污染物。SCWO 反应具有以下优点^[6]: (1) 没有相间传质和传热阻力, 反应速度极快, 反应时间短(一般小于 1 min); (2) 降解效率高, 对体系中有机碳的降解效率能达 99% 以上, 有机污染物最终可被氧化为 CO_2 、 H_2O 、 N_2 等无害小分子, S、Cl、P 等杂原子被氧化为相应的酸; (3) 反应释热, 体系中有机物的质量分数高于 3%~4% 时, 可实现自热, 减少能源消耗。基于此, SCWO 自提出以来, 便获得了大量的关注和研究, 并随着材料腐蚀和盐沉积等问题的逐步解决, SCWO 获得了更好的发展空间, 是目前为止国际公认的最有可能替代焚烧的处理方法^[7]。美国国家关键技术所列的六大领域之一“能源与环境”中把 SCWO 列为最有前途的废物处理技术^[8], 我国的工业和信息化部在关于加快推进环保装备制造业发展的指导意见中也将 SCWO 列为 2017 年水污染防治领域的关键技术方向。

1 超临界水氧化研究现状

SCWO 技术最早由 Modell 于 20 世纪 80 年代提出, 随后便受到了世界各国广泛的研究, 美国有 MODAR、MODEC (Modell Environmental Corp)、General Atomics、EWT (ECO Waste Technologies)、Foster Wheeler 等公司; 日本有 Shinko Pantec 公司、Kobe Steel 公司、Organo 公司、Mitsubishi Heavy Ind 公司、Hitachi 公司等; 欧洲有德国的 Forschungszentrum Karlsruhe 公司、法国的 CEA 与 CNRS 公司、瑞典的 Chematur Engineering AB 公司等^[9]; 我国对 SCWO 的研究始于 20 世纪 90 年代初期, 研究工作开展较早的有清华大学、浙江大学、西安交通大学、天津大学、上海交通大学、中科院金属研究所、南京工业大学、浙江工业大学、中北大学、中科院上海应用物理研究所等单位。

为了深入地了解有机物在 SCWO 中的变化过程, 同时更好地实现 SCWO 技术的实际应用, 研究人员围绕工艺条件、降解机理和装置开发等开展了大量的研究工作, 同时发表了大量的成果。SCWO 下反应动力学研究也经历了从简单模型到复杂模型, 从宏观研究发展到分子和原子水平的微观研究。在动力学研究的基础上形成了经验模型、半经验模型和详细化学动力学模型(DCKM)等^[10], 以适应不同的 SCWO 反应体系。对于有机物在 SCWO 下的氧化反应, 学者们研究了碳氢化合物、含 N 化合物、含 Cl 化合物的反应网络, 探索了杂原子在 SCWO 反应中的转化过程^[11]。对此, Zhuohang JIANG^[12]系统地综述了 SCWO 过程的机理和动力学研究进展, 概述了其中氧、过氧化氢等的作用, 综述了经验模型、半经验模型和详细化学动力学模型的研究现状和进展, 总结了量子化学和分子动力学模拟的研究进展。

随着研究的深入, SCWO 也从最初的国防军工用于火箭推进剂、炸药废液等的处理研究, 拓展到了各传统行业^[13-15], 涵盖了农药、医疗、纺织和电子行业等, 同时也积累了大量的研究数据和设备运行经验。SCWO 的研究不再拘泥于实验室研究, 近几年, 新奥环保、中广核、中国航天科工集团和中国石油化工等企业也加大了研发力度, 重点攻关 SCWO 技术的反应系统、装备制造等方面。

SCWO 工艺也存在自身的缺点, 运行中的盐沉积、设备腐蚀等已成为其工业化应用的最大障碍。一方面, SCWO 下的盐的低溶解度会导致盐沉积, 进而导致传

热效果恶化,甚至会引起反应器堵塞,影响SCWO系统的正常运转。另一方面,由于SCWO的高温、高压和强氧化等苛刻的运行环境,会对设备本体造成严重的腐蚀,SCWO的发展史上由于组件材料的严重腐蚀,一些SCWO工厂被迫关闭^[16]。为解决SCWO工艺的技术难题,学者们针对发生在SCWO下的盐沉积和腐蚀问题开展了大量的研究攻关工作。

2 超临界水氧化技术难题

2.1 盐沉积

由于SCW具有弱极性的特性,无机盐在SCW中的溶解度极低,它们在超临界条件下经过饱和析出一结晶生长—沉积三个过程,最后沉积在反应器内部^[17]。研究人员通过实验、数值模拟及实验和模拟相结合等方法对工业废液中常见的 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 盐等在SCWO下的沉积现象进行了大量的研究^[18]。研究结果表明可以通过以下几类方法缓解SCWO下的盐沉积问题。

(1)添加干扰盐。在SCWO下干扰盐的添加能有效地改变某些盐的沉积行为。S. V. MAKAEV等^[19]发现通过向第二类盐(K_2SO_4 、 Na_2SO_4)的初始溶液中添加第一类盐(KCl 、 K_2CO_3 、 NaCl)能够有效地避免第二类盐的沉积,且 Na_2PO_4 能有效地干扰 Ca 、 Al 和 Mg 离子形成固体盐^[20]。

(2)改变操作条件。通过控制操作条件可以使盐沉积发生在远离器壁的位置以微粒沉积的形式沉积,从而将盐沉积控制在允许的范围内。当盐析出发生时,W. TRACY WOFFORD III等^[21]通过控制操作条件使盐仅在反应主流中均相成核析出,而远离反应器壁面处。当盐进一步在反应器壁面上产生沉积时,M. S. KHAN^[22]报道相比结晶沉积,微粒沉积不稳定,其沉积层会被流动的流体去除掉,从而有助于降低纯盐沉积量。

(3)优化反应器结构。J. W. TESTER等^[9]研究了重点针对商业规模应用的SCWO盐沉积控制,指出通过特定的反应器设计和特定技术缓解盐沉积问题。特殊反应器的设计如逆流釜式反应器、蒸发壁式反应器、逆流釜式蒸发壁反应器、逆流管式反应器、冷壁反应器、离心反应器等^[23-25]。特定技术如反应器内部设置机械刷、旋转刮刀等^[26]。

2.2 设备腐蚀

SCWO环境的高温、高压和强氧化性对设备材料

提出了很大的挑战。在SCWO环境下,材料表面的氧化速率成指数增长^[27],并形成双氧化层,外层为富铁层,内部为富铁铬的尖晶石氧化层。常见的结构材料在SCWO下通常会发生普通腐蚀和应力腐蚀^[28],如常见的316不锈钢,在亚临界环境下主要发生应力腐蚀,在SCWO环境下存在点蚀现象,腐蚀速率随温度的升高而增高,且 Cl^- 等的存在也会加剧腐蚀的进行^[29]。通过对多种材料在SCWO下腐蚀动力学及腐蚀机理的研究,学者们也提出了缓解设备腐蚀的主要措施。

(1)选用合适的结构材料。相比不锈钢,镍基合金(Incoloy 800、Incoloy 825、Inconel 625、Hastelloy C-276等)在高温下有较强的强度和抗腐蚀能力^[30],是目前为止较好的SCWO设备材料,并且镍基合金中提高镍的含量可以提高其在碱性环境下的抗腐蚀能力^[31]。Jianqiao YANG等^[32]研究了镍基合金625、825、800在SCWO下的腐蚀行为,发现合金表面会形成双层结构,富Ni富Fe外层疏松多孔,富Cr内层致密。另外也可以通过向材料中添加Al、Mg、Ce、Si等这些元素以有效地限制氧化物中空位等的扩散,增加氧化层的稳定性,降低腐蚀速率^[33]。

(2)新材料及技术的开发。SCWO下的结构材料开发是解决腐蚀问题的关键措施之一。在SCWO耐腐材料的研究中,钛、铌、锆、铪合金以及铪铌合金等^[34-35]均表现出了优异的耐腐蚀性能,但受制于当前的加工工艺及成本等,尚未有应用案例。近年来,通过激光涂覆工艺将耐腐涂层涂覆至反应器内壁,既可以增加反应器的抗腐蚀能力,又可以降低设备材料成本,如在材料表面涂覆一层Ni-W-P涂层可有效地降低SCWO对设备本体的腐蚀作用^[36]。

(3)反应器设计优化。在结构设计方面,研究人员同样设计和改进了一系列抗腐蚀的反应器^[37],如SUWOX反应器、水膜反应器、气膜反应器和射流反应器等,通过气膜或水膜层的设置,减少SCWO与设备本体的直接接触,从而很好地缓解设备腐蚀问题。

随着盐沉积和腐蚀问题的缓解,SCWO得到了一批企业的青睐。到目前为止,SCWO的主要研究概况如图1所示。至今,SCWO在工业领域的应用研究长达几十年,也取得了很好的成果,并已在国防、化工、制药和市政垃圾处理等领域有了应用案例。近几年,为了解决放射性有机废物的处理难题,SCWO开始被用于放射性废物处理研究。

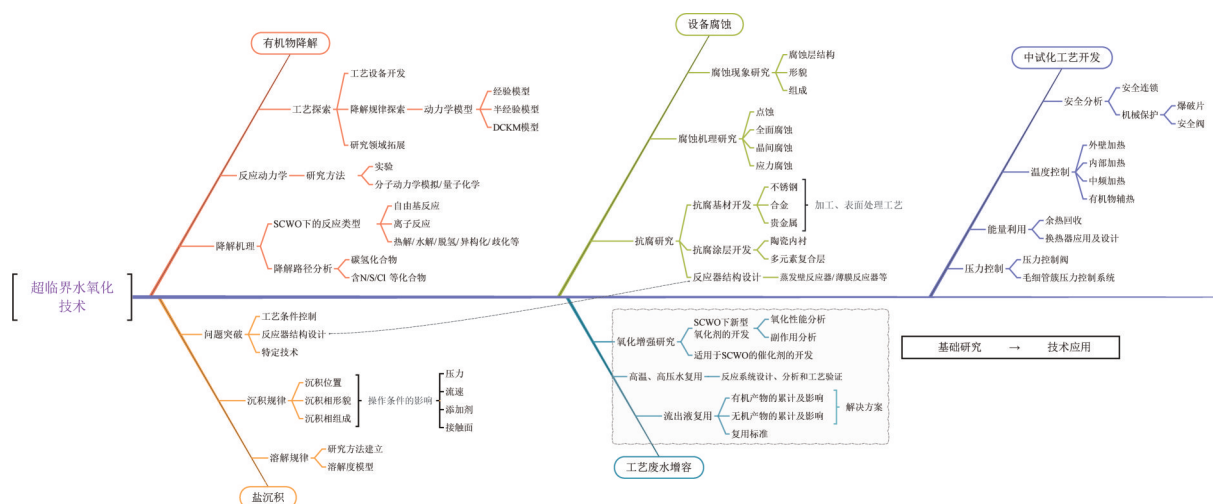


图1 SCWO研究概况

Fig. 1 Overview of SCWO research

3 SCWO在放射性废物处理中的应用研究

放射性有机废物主要产生于核工业及核技术利用单位,包括放射性有机废液类和废离子交换树脂等。此类放射性有机废物的管理需要考虑其放射性和化学毒性,极难处理。放射性有机废液类通常易燃、易挥发,有机物的存在会加速放射性核素在水、土壤中的迁移,目前国际上只能通过高成本和产生二次污染的焚烧处理,我国对此尚无成熟的工业处理方法。离子交换树脂在核工业中被广泛用于去除放射性污染物,当载有放射性核素的树脂不能再生和重复使用时,这类废树脂需得到适当的处理和处置,以尽量减少其对环境的潜在危害。不幸的是,所产生的放射性废树脂,由于其放射性、易燃性、腐蚀性、分散性和膨胀不稳定性,在工业上没有得到令人满意的处理。放射性有机废物的处理和处置已成为核电发展中一个迫切需要解决的问题^[38]。随着SCWO在非放射性领域的应用研究逐步深入,SCWO逐渐也开始被用于放射性废物处理研究。

(1)放射性离子交换树脂。针对于难处理的废离子交换树脂,Y. J. HUANG等^[39-41]均在SCWO条件下实现了离子交换树脂99%以上的减容效果,苯甲酸、苯酚和乙酸是主要中间产物,树脂最终被分解为 CO_2 、 H_2O 和 H_2SO_4 等小分子,原料中的Co等核素几乎全被保留在固体残渣中。Tiantian XU等^[42]研究了核工业阴离子交换树脂在SCWO的氧化降解历程,提出了树脂的降解主要包括霍夫曼分解、解聚、氧化、开环、重组,最后氧化成小分子。该研究中废

树脂的COD去除率高达99.9%,废气中无放射性核素,为放射性废物的减量化和无机化处理提供了理论基础和指导。K. KIM等^[43]系统地研究了SCWO各工艺参数对离子交换树脂降解的影响,从而为离子交换树脂的亚临界和超临界氧化降解建立了最佳的操作参数。该团队基于上述研究,尝试了SCWO处理废树脂的小试和中试研究,在220 mL实验装置的基础上,完成了24 L反应器中试装置的放大实验,在515 °C、24.8 MPa下,流出液COD为85~185 mg/L,降解效率超过99.8%。随后开始了从实验室规模的设施到工业规模化道路的探索,详细设计了一套处理能力达150 kg/h的商业设施^[44]。

(2)放射性有机废液。针对于核电站及乏燃料后处理所产生放射性有机废液的处理难题,中国原子能科学院的杨林月等^[45]探究了放射性磷酸三丁酯(TBP)在间歇釜式SCWO系统的降解行为,在450 °C、24 MPa下,10 min内对TBP的去除率可达99.9%,TBP中99.9%以上的磷元素转化为磷酸根。李腾等^[46]开展了后处理实验产生放射性废TBP/煤油的SCWO热实验,9 min实现TBP/煤油的无机化率大于99.9%,绝大部分的放射性核素聚集在固体残渣中。上海应用物理研究所团队先后完成了2 L/h和10 L/h的SCWO系统样机的搭建。随后完成了放射性废润滑油、去污剂、废溶剂萃取剂等处理研究^[47-48],通过对有机物降解规律和气相产物的分析研究,获取了最佳的SCWO工艺条件,在1 min内实现了废溶剂萃取剂总有机碳99%以上的去除率,去

污剂总有机碳 95% 以上的去除率。在 SCWO 过程中, ^{90}Sr 、 ^{144}Ce 、 ^{95}Zr 、 ^{60}Co 等核素绝大部分以固体盐的形式沉积在反应器内, 少数随流出液流出, 气体中检测不到相关成分^[49]。研究成果表明 SCWO 在放射性有机废液处理上表现出了极大的应用前景, 该团队从 2020 年开始启动了 500 L/h 中试化 SCWO 装置的开发和制造, 该装置预计 2021 年底完成调试。

(3) 其他放射性废物。对于其他类的放射性有机废物, 主要包括核电运行过程中产生的工艺有机废物以及放射性检测产生的液体闪烁剂等。日本的 W. SUGIYAMA 等^[50]初步探索了用 RuO_2 为催化剂情况下核电厂防火片材、橡胶手套等混合废物, 在 SCWO 下的降解减容过程, 在多次运行中, 气体成分均不含放射性成分, 有机物成分在 30 min 内几乎可以被全部降解^[51], 流出液透明无色, ^{59}Fe 、 ^{60}Co 等核素仅存在于固相中, 初步验证了 SCWO 可以用于分解核电站产生的不可燃低放有机废物, 并能实现核素的回收^[52]。Y. AKAI 等^[53]开发了一套紧凑型、处理能力为 33 g/h 的用于放射性液体闪烁剂混合物等降解研究的 SCWO 装置, 在 500 °C、30 MPa 下, 3.8 min 内 99.96% 的有机物完全分解为水和 CO_2 等小分子, 同样的装置也已经应用在了日本的核设施中, 用于放射性有机废液的处理研究, 装置运行状况良好。

由此, SCWO 在放射性有机废物的处理研究上获得了长足的进展, 处理对象涵盖了多种核电放射性有机废物, 实验装置的处理能力也逐步提高, SCWO 在放射性废物的处理上展现出了极大的应用前景。但要实现 SCWO 在放射性有机废物处理的应用, 还需要解决一个重要的问题, 即 SCWO 工艺废水增容问题, 以满足核电废物处理的最小化原则。

4 SCWO 废水最小化

在 SCWO 氧化降解过程中, 水主要作为溶剂, 参与反应的比例非常少, 大部分的水会在反应结束后, 作为废液排出, 最终导致流出废水的量远大于进料有机物的量。尤其对于核电放射性有机废物, 其有机物质量分数高, 近乎 100%, COD 一般在几十万 mg/L 到一百多万 mg/L, 受制于目前 SCWO 体系氧化容量的限制, 要达到合理的处理效果, 有机物的进样比例并不高, 不符合核电废物处理的最小化原则。以目前 SCWO 工艺过程氧化能力高且常用的 30% 双氧水为例, 其最高有机物进料质量分数在 4%~5% 左

右, 废水增容约 20 倍。严重的废水增容问题是当前 SCWO 工艺普遍面临的问题, 也是 SCWO 规模化应用必须要解决的重要问题之一。

到目前为止, SCWO 尚未大规模的工业化应用, 尤其在国内, 对于 SCWO 的废水增容问题关注较少, 尚未有相关报道。随着 SCWO 商业化的加速, 废水增容问题也将会更加突出, 开展相关的研究, 减少废水产量, 具有重要的现实意义。从 SCWO 工艺废水增容的原因出发, 实现 SCWO 废水最小化, 可以从两个方面着手, 路线见图 2, 即提高 SCWO 体系氧化容量, 从而提高有机物的占比, 减少废水产量; 提高 SCWO 过程中的水利用率, 减少废水排量。

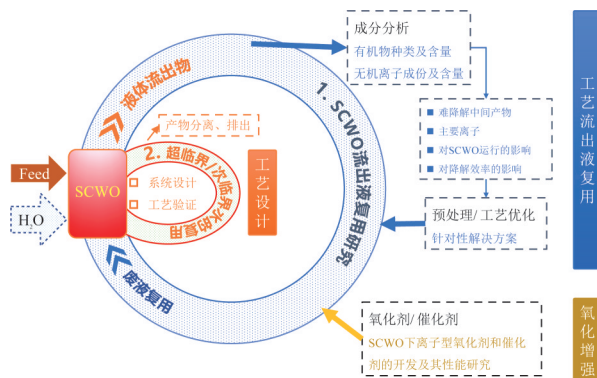


图 2 SCWO 工艺废水最小化路线

Fig. 2 Wastewater minimization scheme of SCWO process

(1) 提高 SCWO 体系氧化容量。增大现有 SCWO 体系的氧化容量, 可以从氧化剂入手。SCWO 工艺中, 常用双氧水和氧气作为反应中的氧化剂, 如前所述, 其氧化容量有限, 应同时开展 SCWO 下其他类氧化剂的研究工作, 如离子型氧化剂。通过氧化剂间的协同、耦合等增强 SCWO 体系的氧化容量。

到目前为止, Fenton 试剂、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 KMnO_4 、 NaNO_3 等已被证实是 SCWO 下有效的氧化剂, 能有效地提高复杂有机物的转化率, 缩短反应时间, 降低所需的反应温度。在 SCWO 体系中引入 Fe^{2+} 、 Fe^{2+} 和 H^+ 与 H_2O_2 在一定时间内构成一种新的高级氧化环境, 即超临界 Fenton 氧化 (SCFO) 体系, 充分发挥 SCWO 和 Fenton 的协同作用, 从而能在较低的温度和较短的时间内快速氧化降解有机物。相对于 SCWO, 对氨基苯酚水溶液 ($\text{TOC}=1\ 000\ \text{mg/L}$) 在温度为 420 °C、 $\text{pH}=3.0$ 、 Fe^{2+} 质量浓度为 0.3 mg/L 的 SCFO 条件下, SCFO 能将 TOC 的去除率由 75% 提高到 90% 以上^[54]。J. KRONHOLM 等^[55]研究了在

SCWO下 $K_2S_2O_8$ 对 4-氯-3-甲基苯酚降解的影响,在 40 mmol/L $K_2S_2O_8$ 、390 °C 下,在 16 s 以内就能达到 90% 以上的转化率, $K_2S_2O_8$ 表现出来比 H_2O_2 或 O_2 更高的氧化能力,有效地降低了降解温度。Kengchen CHANG 等^[56]在对乙酸乙酯的 SCWO 降解研究中发现, $KMnO_4$ 在 SCWO 条件下不但提供了氧气,还能促进氧化过程,400 °C 时能实现有机物 77% 的降解率,优于 H_2O_2 和 O_2 。多年来,基于销毁高爆炸/推进剂废物流和汉福德储罐废物中的有机物,洛斯阿拉莫斯国家实验室持续开展了硝酸盐类在热液系统中的氧化行为,并指出 NO_3^- 在 SCWO 环境下也能发挥很好的氧化能力^[57]。P. C. DELL'ORCO 等^[58]研究了 450~530 °C,压力 30 MPa 条件下硝酸盐和氨的反应,系统中不会引入其他元素的情况下完成氨氮类有机物的降解。在基于硝酸盐促进的多氯联苯 SCWO 降解研究中^[59],氮原子的氧化数分别从 +5、+3 到 0 连续变化发生多电子转移,在 450 °C 时能有效地将多氯联苯的降解率提高到 99.95% 以上。

另外,在笔者的初步研究中发现,SCWO 体系中外加氧化剂不仅能够提升原有 SCWO 体系的降解能力,某类氧化剂的加入还能有效提高 SCWO 体系的氧化容量,有效提高 SCWO 系统的处理能力。氧化剂的加入可能会通过以下几种方式对 SCWO 过程产生影响:促进体系中自由基的产生量;与体系中的自由基作用,延长自由基寿命;参与反应的同时提供其他氧化碎片;增加 SCWO 体系中离子反应份额等,目前这项研究还在进行中。另外,除了要关注氧化剂的效果之外,还要充分考虑氧化剂加入带来的副作用:氧化剂的应用量少、副产物易除去、无毒无害、易获取且不会引发严重的设备腐蚀等。总之,为提高 SCWO 的处理能力,减少废水产量,SCWO 下氧化剂的开发及其性能研究是很有意思且值得期待的一个方向。

(2) 提高 SCWO 过程中水的利用率。在生产过程中,对部分废水进行回收复用,不仅可以节约水资源,还能减少废水的排放量^[60]。在 SCWO 工艺过程中,同样可以通过对工艺废水进行回收复用,减少废水排量。目前为止,关于 SCWO 工艺废水的回收复用未见报道,具体的实施应针对具体的 SCWO 过程,对流出液中的主要成分进行分析,探讨废液主要的有机成分及无机离子等对 SCWO 效率、操作条件等的影响,进而确定废液复用标准和工艺条件等。

除了实现 SCWO 工艺废水的回收复用外,另外一个重要的措施是实现 SCWO 过程中高温、高压水的利

用。这项工作应结合 SCWO 反应系统设计进行,一个锥形反应系统是充分利用水在超临界状态和亚临界状态密度、溶解性能等的差异,实现 SCWO 过程中产物的分离,在排出主要产物的同时,高温、高压水可继续回到反应系统中,从而提高水的利用率。

随着相关研究工作的陆续开展,SCWO 工艺的废水增容问题将会逐步得以缓解,进而促进 SCWO 的进一步发展。

5 总结

水在超临界状态物化性质的转变,使得基于 SCW 的 SCWO 技术在处理有机废物呈现出极强的氧化特性,随着 SCWO 基础研究的进展,SCWO 技术逐步从实验室开始走向工业化,尤其是在国防、制药和化工等领域展现出了极大的前景。SCWO 下的盐沉积和设备腐蚀问题的解决,是 SCWO 走向工业化的前期基础。针对于 SCWO 下的盐沉积问题,学者们也从原理到解决方案进行了探索,并通过工艺条件控制和反应器设计等改善盐沉积引发的问题。同样针对于发生在 SCW 下的设备腐蚀问题,学者们以耐腐蚀材料的开发为切入点,同时配合特殊反应器的设计,减少 SCW 与设备的直接接触,延长设备的使用寿命。近年来,对 SCWO 用于处理放射性有机废物也开展了大量的研究工作,期望通过 SCWO 解决目前放射性有机废物的处理处置难题。现阶段要实现 SCWO 的大规模应用,还需要解决废水增容问题,尤其是针对放射性有机废物的处理。针对目前尚无相关研究报道的废水增容问题,笔者认为可以从以下两方面开展工作:(1)通过 SCWO 下氧化剂的研究,提高料液进样占比,减少废液的产量;(2)利用水在超临界状态和亚临界状态密度、溶解性能等的差异,设计合理的 SCWO 系统,在排出产物的同时实现水的继续利用,提高 SCWO 过程中水的利用率。废水增容问题的解决将进一步促进 SCWO 的工业化进程。

参考文献

- [1] BELLISSENT-FUNEL M C. Structure of supercritical water [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2001, 90(1/2/3): 313-322.
- [2] MARSHALL W L, FRANCK E U. Ion product of water substance, 0-1 000 °C, 1-10 000 bars new international formulation and its background [J]. *Journal of Physical & Chemical Reference Data*, 1981, 10(2): 295-304.
- [3] LÜMMEN N, KVAMME B. Kinetics of NaCl nucleation in supercritical water investigated by molecular dynamics simulations [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(25): 3251-3260.
- [4] TIAN Yiling, MICHELBERGER T, FRANCK E U. High-pressure

- phase equilibria and critical curves of (water+n-butane) and (water+n-hexane) at temperatures to 700 K and pressures to 300 MPa[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1991, 23(1): 105-112.
- [5] MANDAL A, OJHA K, DE A K, et al. Removal of catechol from aqueous solution by advanced photo-oxidation process[J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 102(2): 203-208.
- [6] LI Yanhui, WANG Shuzhong. Supercritical water oxidation for environmentally friendly treatment of organic wastes[M]. Advanced Supercritical Fluids Technologies. Intech Open, 2019: 1-28.
- [7] KOSARI M, GOLMOHAMMADI M, TOWFIGHI J, et al. Decomposition of tributyl phosphate at supercritical water oxidation conditions: Non-catalytic, catalytic, and kinetic reaction studies[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2018: S0896844617304199.
- [8] 戴航, 黄卫红, 钱晓良, 等. 超临界水氧化法水处理技术进展[J]. 化工环保, 2001, 21(2): 79-83.
- DAI Hang, HUSUNG Weihong, QIAN Xiaoliang, et al. Progress in supercritical water oxidation process for water treatment[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2001, 21(2): 79-83.
- [9] TESTER J W, MARRONE P A, HODES M, et al. Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation—Part A: Fundamentals and research[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2004, 29(3): 265-288.
- [10] BROCK E E, SAVAGE P E. Detailed chemical kinetics model for supercritical water oxidation of C_1 compounds and H_2 [J]. AIChE Journal, 1995, 41(8): 1874-1888.
- [11] TAN Yujia, YANG Bowen, GAO Xiaoping, et al. A novel synergistic denitrification mechanism during supercritical water oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 382: 123004.
- [12] JIANG Zhuohang, LI Yanhui, WANG Shuzhong, et al. Review on mechanisms and kinetics for supercritical water oxidation processes[J]. Applied Sciences, 2020, 10(14): 4937.
- [13] LI Jianna, WANG Shuzhong, LI Yanhui, et al. Supercritical water oxidation of glyphosate wastewater[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2021, 168: 122-134.
- [14] TOP S, AKGÜN M, KPAK E, et al. Treatment of hospital wastewater by supercritical water oxidation process[J]. Water Research, 2020, 185: 116279.
- [15] MYLAPILLI S, REDDY S N. Sub and supercritical water oxidation of pharmaceutical wastewater[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(3): 103165.
- [16] YANG Jianqiao, WANG Shuzhong, LI Yanhui, et al. Novel design concept for a commercial-scale plant for supercritical water oxidation of industrial and sewage sludge[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 233: 131-140.
- [17] ZHANG Yishu, WANG Shuzhong, SONG Wenhan, et al. Characteristics of sodium sulfate deposition in hydrogen production from supercritical water gasification: A review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(56): 29467-29482.
- [18] SCHUBERT M, AUBERT J, MÜLLER J B, et al. Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Part 3: Interesting effects in processing type 2 salt mixtures[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2012, 61: 44-54.
- [19] MAKAEV S V, BITOKHOV T M, KRAVCHUK K G, et al. Salt deposition from hydrothermal solutions in a flow reactor[J]. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2011, 5(7): 1045-1055.
- [20] 张平, 王景昌, 张晓冬, 等. 超临界水氧化法进行废水处理的研究进展[J]. 环境保护科学, 2003(5): 15-17.
- ZHANG Ping, WANG Jiangchang, ZHANG Xiaodong, et al. Progress on waste water treatment of supercritical water oxidation[J]. Environmental Protection Science, 2003(5): 15-17.
- [21] TRACY WOFFORD III W, GRIFFITH J W, HUMPHRIES R W, et al. Apparatus and method for applying an oxidant in a hydrothermal oxidation process: US, 6475396[P]. 2002-11-05.
- [22] KHAN M S. Deposition of sodium carbonate and sodium sulfate in supercritical water oxidation systems and its mitigation[D]. Vancouver: The University of British Columbia, 2005.
- [23] GONG Weijin, LI Fang, XI Danli. Supercritical water oxidation of acrylic acid production wastewater in transpiring wall reactor[J]. Environmental Engineering Science, 2009, 26(1): 131-136.
- [24] XU Donghai, WANG Shuzhong, GAO Yanmeng, et al. A novel concept reactor design for preventing salt deposition in supercritical water[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2010, 88(11): 1515-1522.
- [25] BAUR S, SCHMIDT H, KRÄMER A, et al. The destruction of industrial aqueous waste containing biocides in supercritical water: Development of the SUWOX process for the technical application[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2005, 33(2): 149-157.
- [26] 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[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2004, 29(3): 289-312.
- [27] PENG Q J, TEYSSEYRE S, ANDRESEN P L. Stress corrosion crack growth in type 316 stainless steel in supercritical water[J]. Corrosion, 2007, 63(11): 1033-1041.
- [28] FÉRON D. Nuclear corrosion science and engineering[M]. Elsevier, 2012: 880-896.
- [29] GAO Xin, WU Xinqiang, ZHANG Zhanen, et al. Characterization of oxide films grown on 316L stainless steel exposed to H_2O_2 -containing supercritical water[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2007, 42(1): 157-163.
- [30] SUN Chuanwen, HUI R, QU Wei, et al. Progress in corrosion resistant materials for supercritical water reactors[J]. Corrosion Science, 2009, 51(11): 2508-2523.
- [31] KRITZER P. Corrosion in High-temperature and supercritical water and aqueous solutions: A review[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2004, 29(1): 1-29.
- [32] YANG Jianqiao, WANG Shuzhong, WANG Jiahua, et al. Effect of high flow velocity on corrosion behavior of Ni based and Ni-Fe based alloys in supercritical water oxidation environment[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2021, 170: 105126.
- [33] MICKAËL P, LOÏC M, MICHEL T, et al. Corrosion mechanism of a Ni-based alloy in supercritical water: Impact of surface plastic deformation[J]. Corrosion Science, 2015, 100: 47-56.
- [34] ASSELIN E, ALFANTAZI A, ROGAK S. Corrosion of Nickel-chromium alloys, stainless steel and niobium at supercritical water

- oxidation conditions[J]. Corrosion Science, 2010, 52(1): 118-124.
- [35] MARRONE P A, HONG G T. Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification processes[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2009, 51(2): 83-103.
- [36] CHEN Yanhai, REN Lu, YI Guoming, et al. Oxidation resistance of Fe-Cr-Ni laser cladding layer under supercritical water[J]. Surface Topography Metrology and Properties, 2020, 8(2): 025035.
- [37] 陈忠, 王光伟, 陈鸿珍, 等. 气封壁高浓度有机污染物超临界水氧化处理系统[J]. 环境工程学报, 2014, 8(9): 3825-3831.
- CHEN Zhong, WANG Guangxu, CHEN Hongzhen, et al. Gas seal supercritical water oxidation system for treatment of concentrated organic wastes[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(9): 3825-3831.
- [38] WANG Jianlong, WAN Zhong. Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry[J]. Progress in Nuclear Energy, 2015, 78: 47-55.
- [39] HUANG Y J, WANG H P, LI C T, et al. Minimization of cobalt nuclide emissions in supercritical water oxidation of spent resin[J]. Chemosphere, 2000, 40(4): 347-349.
- [40] AKAI Y, YAMADA K, SAKO T. Ion-exchange resin decomposition in supercritical water[J]. High Pressure Research, 2001, 20(1/2/3/4/5/6): 515-524.
- [41] LEYBROS A, RUIZ J C, D'HALLUIN T, et al. Treatment of spent ion exchange resins: Comparison between hydrothermal and acid leaching processes[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(4): 103873.
- [42] XU Tiantian, WANG Shuzhong, LI Yanhui, et al. Optimization and mechanism study on destruction of the simulated waste ion-exchange resin from the nuclear industry in supercritical water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(40): 18269-18279.
- [43] KIM K, SON S H, KIM K S, et al. Treatment of radioactive ionic exchange resins by super- and sub-critical water oxidation(SCWO)[J]. Nuclear Engineering & Design, 2010, 240(10): 3654-3659.
- [44] KIM K, KIM K S, CHOI M, et al. Treatment of ion exchange resins used in nuclear power plants by super- and sub-critical water oxidation: A road to commercial plant from bench-scale facility[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 189: 213-221.
- [45] 杨林月, 张振涛. 超临界水氧化技术处理磷酸三丁酯的实验研究[J]. 原子能科学技术, 2016, 50(12): 2138-2144.
- YANG Linyue, ZHANG Zhentao. Experiment study on treating tributylphosphate by supercritical water oxidation[J]. Atom Energy Science and Technology, 2016, 50(12): 2138-2144.
- [46] 李腾, 包良进, 鲜亮, 等. 超临界水氧化处理放射性废 TBP/煤油技术研究[J]. 原子能科学技术, 2021, 55(4): 594-602.
- LI Teng, BAO Liangjin, XIAN Liang, et al. Study on radioactive TBP/kerosene treatment by supercritical water oxidation[J]. Atom Energy Science and Technology, 2021, 55(4): 594-602.
- [47] WANG Shuai, QIN Qiang, XIA Xiaobin, et al. Supercritical water oxidation of spent extraction solvent simulants[J]. Nuclear Science and Techniques, 2015, 26(3): 30601.
- [48] QIN Qiang, WANG Shuai, WANG Hongyu, et al. Treatment of radioactive spent extraction solvent by supercritical water oxidation[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017, 314(2): 1169-1176.
- [49] QIN Qiang, WANG Shuai, PENG Honghua, et al. Solubility of radioactive inorganic salt in supercritical water[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2018, 317(2): 947-957.
- [50] SUGIYAMA W, YAMAMURA T, PARK K C, et al. An Extreme disposition method for low-level radioactive wastes using supercritical water(3)[J]. Progress in Nuclear Energy, 2005, 47(1/2/3/4): 448-453.
- [51] SUGIYAMA W, PARK K C, YAMAMURA T, et al. Decomposition of radioactive organic wastes with supercritical water medium containing RuO₂[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2005, 42(2): 256-258.
- [52] SUGIYAMA W, YAMAMURA T, PARK K C, et al. Recovery of radioactivity as solids from nonflammable organic low-level radioactive wastes using supercritical water mixed with RuO₂[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2005, 35(3): 240-246.
- [53] AKAI Y, OHMURA H, YAMADA K, et al. Liquid scintillation counter cocktail decomposition in supercritical water[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2007, 44(8): 1089-1094.
- [54] 卜君如, 周新凯, 刘欢, 等. 超临界芬顿氧化法处理对氨基苯酚[J]. 石油化工, 2019, 48(2): 143-148.
- BU Junru, ZHOU Xinkai, LIU Huan, et al. Treatment of p-aminophenol by supercritical Fenton oxidatin[J]. Petrochemical Technology, 2019, 48(2): 143-148.
- [55] KRONHOLM J, METSÄLÄ H, HARTONEN K, et al, et al. Oxidation of 4-chloro-3-methylphenol in pressurized hot water/supercritical water with potassium persulfate as oxidant[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(15): 3247-3251.
- [56] CHANG Kengchen, LI Lixiong, GLOYNA E F. Supercritical water oxidation of acetic-acid by potassium-permanganate[J]. Journal of Hazardous Materials, 1993, 33(1): 51-62.
- [57] DELL'ORCO P C, FOY B, WILMANN S E, et al. Hydrothermal oxidation of organic compounds by nitrate and nitrite[J]. Innovations in Supercritical Fluids, 1995, 12: 179-196.
- [58] DELL'ORCO P C, GLOYNA E F, BUELOW S J. Reactions of nitrate salts with ammonia in supercritical water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997, 36(7): 2547-2557.
- [59] LEE S H, PARK K C, MAHIKO T, et al. Supercritical water oxidation of polychlorinated biphenyls based on the redox reactions promoted by nitrate and nitrite salts[J]. Journal of supercritical fluids, 2006, 39(1): 54-62.
- [60] 刘子煜. 工业废水的产生、治理及回收利用[J]. 化工管理, 2021(10): 33-34.
- LIU Ziyu. Analysis of industrial wastewater production, treatment and recycling[J]. Chemical Enterprise Management, 2021(10): 33-34.
- 【作者简介】 秦强(1987—), 博士。E-mail: qinqiang@sinap.ac.cn。通讯作者: 夏晓彬, 博士, 研究员。E-mail: xiaxiaobin@sinap.ac.cn。
- 【收稿日期】 2022-07-06(修改稿)