

高浓度含酚废水超临界水氧化连续化装置设计研究 与市场应用前景

邓志军 杨玉宇 (杭州聚纬科技工程有限公司, 浙江 杭州 310000)

摘要: 本文针对高浓度含酚废水, 设计了一套基于超临界水氧化技术的连续化处理装置。通过优化反应条件、合理配置供氧系统、选择耐腐蚀材料, 并配套热能回收装置, 提升整体处理效率和经济性。进一步分析装置在石化、制药及危废处理等领域的推广价值, 并探讨其海外市场潜力。文章最后从成本构成、投资回报周期等角度进行经济性分析, 为相关行业提供实用的技术路径与决策参考。

关键词: 高浓度含酚废水; 超临界水氧化; 连续化装置; 工业应用; 经济性分析

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5167 (2026) 003-0010-03

Design Research and Market Application Prospect of Continuous Supercritical Water Oxidation Device for High-Concentration Phenol-Containing Wastewater

Deng Zhi-Jun, Yang Yu-Yu (Hangzhou Juwei Technology Engineering Co., Ltd., Hangzhou Zhejiang 310000, China)

Abstract: This paper designs a continuous treatment device based on supercritical water oxidation technology for high-concentration phenolic wastewater. By optimizing reaction conditions, rationally configuring the oxygen supply system, selecting corrosion-resistant materials, and equipping with heat energy recovery devices, the overall treatment efficiency and economy can be enhanced. Further analyze the promotion value of the device in fields such as petrochemicals, pharmaceuticals, and hazardous waste treatment, and explore its overseas market potential. At the end of the article, an economic analysis is conducted from the perspectives of cost structure and investment payback period, providing practical technical paths and decision-making references for related industries.

Key words: High-concentration phenolic wastewater Supercritical water oxidation Continuous device Industrial application; Economic analysis

随着经济的快速发展,我国工业化进程不断推进,在一定程度上满足了人类的生产生活需要,但在同时,工业生产产生的废水量也在急剧增加,最终也影响了人类的生存环境。含酚废水广泛来源于焦化、炼油、煤气发电、化工等行业,其中焦化废水中挥发酚可达 1600 - 3200 mg/L, 不挥发酚为 300 - 500 mg/L, COD 最高达 12500 mg/L。研究表明,酚类浓度超过 10 mg/L 会使鱼类死亡, 100 - 750 mg/L 浓度的废水用于灌溉可导致农作物枯死。2011 年全国含酚废水排放量达 5110 万 t, 酚浓度最高纪录为 7000 mg/L。因其毒性强、成分复杂,处理难度大,传统工艺面临处理深度与成本的双重瓶颈^[1]。

1 高浓度含酚废水的性质及处理难点

废水中的酚类物质一般以毒性最大的苯酚为主,所以目前环境监测通常以苯酚作为污染指标参数。高浓度含酚废水常出现在焦化、炼油、煤气发电等工业过程中,它的毒性很强,成分也非常复杂,不容易被常规方法处理。焦化废水中的挥发酚一般在 1600 - 3200 mg/L 之间,不挥发酚也有 300 - 500 mg/L, COD

最高能达到 12500 mg/L。除了酚,还常带有氰化物、硫化物、焦油等物质,酸碱度波动大,油也多,水质呈现乳化状态。这些特点让传统的生化法、氧化法很难处理彻底。尤其在高盐、高毒环境下,生物菌群的活性会迅速下降,效果更差。更棘手的难题是,挥发酚容易在高温或碱性条件下挥发出来,带来二次污染。

2 超临界水氧化技术原理与适用性分析

超临界水氧化 (SCWO) 是一种利用超临界水状态下独特性质分解有机污染物的技术。水在 374℃、22.1 MPa 以上就进入超临界状态,这时候它的很多物理特性都会发生变化。比如,介电常数会明显下降,氧气和有机物可以很好地溶进去,不再像常温下那样“分层”。污染物中的碳、氢在这种条件下会迅速氧化成 CO₂ 和水,硫、氮等元素能转化为硫酸根、硝酸根等无害形式,反应彻底且速度快,几乎没有二次污染,特别适合处理那些毒性强、难降解、含盐高的废水类型。表 1 为典型超临界水物理参数与处理反应条件参数。

由表 1 可知,超临界水下的反应环境完全不同。

表 1 超临界水氧化典型参数对比表

参数名称	临界点值	超临界状态	常规液态水
温度 (T)	374 °C	400 - 650 °C	25 °C
压力 (P)	22.1 MPa	25 - 35 MPa	0.1 MPa
密度 (ρ)	322 kg/m ³	200 - 400 kg/m ³	998 kg/m ³
介电常数 (ϵ)	80 (水)	5 - 20	78.5
氧气溶解度 (mg/L)	极低	极高	较低
有机物溶解性	低	高	极低
反应时间 (Residence Time)	-	5 - 30 s	>60 min

表 2 常见药品废水典型污染参数统计表

药品类型	酚类浓度 (mg/L)	COD (mg/L)	氨氮 (mg/L)	波动范围 ($\pm\%$)
抗生素类	1000 - 2500	8000 - 15000	200 - 400	$\pm 40\%$
合成激素类	600 - 1200	5000 - 12000	100 - 300	$\pm 35\%$
中间体合成	800 - 1800	7000 - 13000	150 - 350	$\pm 50\%$

水和污染物能迅速混合，氧气也能高效参与反应，没有传统水处理里常见的传质障碍。

3 高浓度含酚废水超临界水氧化连续化处理装置设计

3.1 优化反应系统参数提升氧化效率

在 SCWO 系统中，核心反应参数的设置直接决定处理效果。反应温度建议保持在 450 ~ 600 °C，这一温度区间有助于快速破坏有机分子结构。压力需控制在 25 ~ 30 MPa 之间，才能确保体系始终处于超临界状态，从而提高氧化速率。反应时间不宜过长，通常控制在 10 ~ 30 s 即可，一方面可以保证反应完全，另一方面也能避免能源浪费。此外，氧气与废水中的 COD 摩尔比应保持在 1.5 : 1 到 2.0 : 1 之间，既能满足反应所需，又能避免氧气过量引起副反应和热负荷增加^[2]。

3.2 合理布局高压供氧系统确保反应充分

供氧系统是 SCWO 装置中不可或缺的一部分。为了让氧气充分参与反应，供氧压力必须达到 25 ~ 35 MPa。这通常依赖多级压缩机完成。氧气进入系统后需调节阀稳定流量，并通过耐高温高压的输送管道传输至反应器。在反应区内，应采用多点注氧设计，让氧气均匀分布、充分混合。这样可有效形成均相体系，避免局部缺氧。为防止流量波动，还需安装在线监测装置，实时调节压力和流速。

3.3 设置耐腐蚀反应器材料延长使用寿命

SCWO 反应器长期处于高温高压状态，同时还会接触到腐蚀性强的中间产物，如氯化氢和硫酸。普通材料难以长时间承受这样的环境，因此必须选用具备高耐蚀性的金属材料。哈氏合金 C-276 和钛合金 Ti-6242 是目前应用较多的材料，它们在 600 °C、30 MPa 条件下，腐蚀速率低于 0.05 mm/a，表现稳定。为同时兼顾耐压与耐蚀要求，反应器通常采用复合结构设计，

外壳为高强度碳钢，内层借助热喷涂工艺覆盖一层耐腐蚀合金膜。

3.4 配套安装热能回收系统降低能耗消耗

超临界水氧化反应是一个强烈放热过程，反应结束后的出水温度可高达 550 °C。为提升能源利用率，装置常配置热能回收系统。通常选用高效换热器，将高温出水与低温进水进行热交换，使进水在进入反应器前就获得预热。这样可显著降低加热系统的负荷，节省运行能耗。此外，系统释放的部分余热还可进一步利用，用于加热其他工艺用水或供暖。选材方面，换热器需耐高温、耐腐蚀，316L 不锈钢或哈氏合金较为常见。

4 高浓度含酚废水 SCWO 连续化装置的市场应用前景

4.1 石化废水治理领域具备广阔推广前景

石化行业废水排放量大，酚类浓度普遍较高，尤其是在炼油、乙烯裂解和焦化等环节，废水中酚含量常超过 1000 mg/L，个别装置甚至达到 3000 mg/L 以上。除酚类外，这类废水还含有大量油类、氨氮及高 COD 物质，成分复杂，波动频繁。传统处理工艺难以长期稳定运行，深度达标更具挑战^[3]。随着排放标准持续趋严，石化企业正面临升级改造压力。SCWO 连续化装置能够实现彻底氧化反应，出水中 COD 稳定低于 50 mg/L，酚类浓度可控制在 0.5 mg/L 以内，符合一级排放要求。

4.2 制药行业有望实现清洁生产转型

医药行业废水以高浓度、高波动和强毒性著称，特别是在抗生素、中间体和激素类合成过程中，酚类浓度常见在 800 - 2500 mg/L 之间，同时伴随大量氨氮和有机污染负荷。由于生产具有批次特性，废水水质极不稳定，导致生化系统频繁受冲击，长期运行难以达标。相比之下，SCWO 具备快速反应、不受毒性抑

制影响的优势,在应对这类高难废水时表现更为可靠。根据行业调研数据,不同药品类型对应的废水特性如表 2 所示。

从表 2 可以看出,不仅污染物浓度高,而且波动性极强,SCWO 装置在这类场景中具备良好的工艺适应性。随着医药企业清洁生产政策推进,SCWO 有望逐步成为主流深度处理技术。

4.3 危废处理需求推动装备技术外延

近年来,危险废物年产量持续攀升。以含酚类危废为例,这类废液年产量就超过 1200 万 t。其中超过 60% 为高浓度、难生化降解的废水,传统焚烧处理成本高、二次污染风险大,而填埋方式早已面临环保政策的限制^[4]。SCWO 作为一种无焰、高温氧化技术,在几秒内即可将酚类彻底分解为 CO₂ 和 H₂O,同时可实现对氰化物、硫化物等共存污染物的同步降解。装置运行中无烟气、无固残,处理过程封闭安全,适合危废处理的高要求场景。更重要的是,SCWO 系统可与危废收集、运输、暂存等环节协同配置,形成完整闭环处理链。

4.4 海外市场出口潜力亟待系统开发

根据联合国环境统计,全球每年排放的含酚类工业废水超过 3 亿 t,其中仅有 20% 左右经过深度处理,这为高端处理装备的进入提供了空间。目前我国 SCWO 连续化装置在技术成熟度、系统集成水平等方面已接近国际主流水平,设备单位处理成本比欧美产品低约 30%,具备较强的价格与技术优势。在欧盟 REACH 法规、美国清洁水法等政策推动下,化工、医药、农药、涂料等行业的企业正积极寻求新技术替代传统系统。未来若能推动模块标准化、提升自动化控制系统的国际适配能力,并借助“一带一路”等国家政策平台开展产业出海,SCWO 装置有望从单一设备出口,发展为面向海外市场的整体解决方案提供者,形成更具竞争力的产业生态。

5 高浓度含酚废水超临界水氧化连续化装置设计的经济性分析

5.1 成本构成与投资分析

SCWO 连续化装置在经济结构上主要由五类成本构成:设备投入、运行能耗、维护检修、试剂投加以及人工运维^[5]。其中设备成本占比最高,主要集中在反应系统、高压供氧模块、耐腐蚀构件及自动化控制单元。按每吨/日处理能力计算,设备投资大致在 45 - 60 万元之间。运行阶段,热源系统和高压泵组是主要能耗点,单位废水电耗约为 160 - 210 kWh/t。氧气作为反应核心参与物,消耗量约为 0.3 - 0.5 Nm³/kg COD,若选用液氧方式,气体费用可占总运营成本

的 20% 以上。此外,系统中高耐蚀合金材料使用频繁,定期更换及维护费用不可忽略,需纳入长期运营评估体系中。

5.2 投资回报周期与市场竞争力

在政策监管日益趋严的背景下,具备深度处理能力的 SCWO 装置显示出良好的经济回报潜力。以一套年处理 10000t 高浓度含酚废水的系统为例,按年运行 8000h 计算,年运营支出约为 700 - 900 万元,主要由电力和氧气费用构成。但由于该技术可实现 COD 去除率超过 99%,酚类物质深度降解,出水稳定达标,可有效规避因排放不合规而产生的额外处罚与整改成本。在具备资源回收条件的场景中,还可叠加热能回收或酚类萃取单元,进一步提升经济效益。从项目财务模型测算,在废水污染强度较高、处理负荷较重的行业,装置的投资回收周期普遍在 3—5 年之间。相比传统处理技术,SCWO 虽然初期投入略高,但在自动化控制、连续运行和处理深度等方面优势显著,特别适合面向高标准排放的细分市场,具备较强的工程化竞争力。

6 结语

本研究围绕高浓度含酚废水的处理难题,系统构建了一种基于超临界水氧化原理的连续化工艺方案。结果表明,在 374℃、22.1 MPa 以上的运行条件下,含酚废水中复杂有机污染物可实现快速而彻底的矿化反应,反应效率高,适应性强,具有明确的工程可行性。装置在多种行业场景中展现出良好的适配能力,为工业废水深度治理提供了新的技术路径。后续建议结合不同行业废水特点,开展多规模示范应用,加快从试点装置向商业化工程的转化进程,推动其在绿色制造和环保装备领域实现更广泛的落地。

参考文献:

- [1] 李林英,付渊,孙雅静.化学实验室废水污染防治的探索与实践[J].内蒙古石油化工,2024,50(5):73-77.
- [2] 莫康.超临界水氧化毒品无害化处理的方法研究[D].南昌:江西科技师范大学,2021.
- [3] 付渊.过氧化氢超临界水催化氧化含酚废水的研究[J].内蒙古石油化工,2021(03):2.
- [4] 王超群.气升式内循环反应器连续化制备氢氧化镁中试实验研究[D].石家庄:河北科技大学,2025.
- [5] 安熠.连续强制组装法强化导电/导热复合材料性能的研究[D].北京:北京化工大学,2024.

作者简介:

邓志军(1989.7-),男,汉族,云南昭通人,硕士,中级工程师,研究方向:化工工艺与工程设计。