

超临界水氧化技术处理难降解有机废液研究

侯瑞琴

北京特种工程设计研究院, 北京

收稿日期: 2022年8月20日; 录用日期: 2022年9月20日; 发布日期: 2022年9月29日

摘要

超临界水氧化技术具有净化效率高、反应速率快、有机物降解彻底、无二次污染等优点, 常用于高浓度难降解有机废液无害化处理中。本文比较了超临界水氧化法、焚烧法、Fenton试剂法、湿式空气氧化法处理有机废液的特点及其处理不同浓度、不同热值有机废液的应用条件, 介绍了超临界水氧化降解火炸药废液、推进剂废液、放射性废液等的反应机理、工艺运行参数及其主要元素降解路径, 为超临界水氧化处理难降解有机废液大规模工程应用奠定了基础。

关键词

超临界水氧化, 难降解有机废液处理, 火炸药废液, 推进剂废液, 放射性废液

Study on the Treatment of Refractory Organic Waste Liquid by Supercritical Water Oxidation Technology

Ruiqin Hou

Beijing Special Engineering Design and Research Institute, Beijing

Received: Aug. 20th, 2022; accepted: Sep. 20th, 2022; published: Sep. 29th, 2022

Abstract

Supercritical water oxidation (SCWO) technology has the advantages of high efficiency, fast reaction rate, complete degradation of organic and no secondary pollution. It is often used in the harmless treatment of high-concentration refractory organic waste liquid. This paper compares the characteristics of SCWO, incineration method, Fenton reagent method and wet air oxidation in the treatment of organic waste liquid and its application conditions for the different concentrations and calorific values of organic waste liquid. The reaction mechanism, process operation pa-

rameters and degradation paths of the main elements of SCWO treatment explosive waste liquid, propellant waste liquid, and radioactive waste liquid are introduced, which lays a foundation for SCWO large-scale engineering application.

Keywords

Supercritical Water Oxidation (SCWO), Refractory Organic Waste Liquid Treatment, Explosive Waste Liquid, Propellant Waste Liquid, Radioactive Waste Liquid

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

超临界水氧化(supercritical water oxidation, SCWO)处理有机废液是利用水的超临界态($T_C = 374.15^\circ\text{C}$ 、 $P_C = 22.13 \text{ MPa}$)特性,使有机污染物和氧化剂(氧气、空气或 H_2O_2)在超临界水均相体系中发生氧化反应,降解有机污染物的绿色水处理技术。Medoll M.在美国宇航局资助下于1982年首次研究提出该技术[1],美国空军与新墨西哥矿业及材料学院研究了军用含能废弃物在超临界水中的降解行为[2],开创了SCWO降解军事特种废弃物的研究和应用先例;Brunner G等研究了有机物在超临界水流体中的水解、水热和氧化行为,探索了SCWO降解有机污染物的机理研究方法[3] [4];张凤鸣等研究了蒸发壁式反应器降解有机物的热平衡影响因素[5],提出了通过热量计算设计SCWO反应器的方法,为该技术的工程应用提供了可行性。目前,建成的SCWO工程装置有10多套,主要分布在美国、瑞典、西班牙、日本等国家,用于处理军事废弃有机污染物、有害溶剂和污染土壤、活性污泥等[6],研究表明该技术具有净化效率高、反应速率快、有机物降解彻底、无二次污染等优势,是近年来国内外处理难降解有机污染物研究热点之一。

本文比较了难降解有机废液常用处理技术及其应用条件,介绍了SCWO处理火炸药废液、推进剂废液、含放射性废树脂等运行工艺参数、降解机理及其主要元素降解路径,为SCWO技术工程应用奠定了基础。

2. 难降解有机废液及常用处理技术

2.1. 难降解有机废液及危害

根据有机物生物降解速度及其对微生物的毒性,难降解有机物可以分三类:①基本不能被微生物利用转化的有机物,如塑料、橡胶等高分子聚合物;②对微生物无毒但生物氧化分解速度很慢的有机物,如纤维素、木质素等;③在环境条件下,低浓度时可被微生物缓慢降解、浓度较高时对微生物有抑制、毒性作用,难以被生物降解的有机物,如有机农药、多氯联苯等。主要含有难降解有机物的废液称为难降解有机废液。本文主要针对的是对微生物有抑制、毒性作用的难降解有机废液。

难降解有机废液因其不易被生物降解,不能采用常规的生物处理法去除,废液排放到环境后其中的有机物会在水体、土壤自然环境介质中不断累积,对生态环境造成危害,并通过食物链进入人体,危及人体健康,难降解有机废液对人体的危害主要有急性中毒、慢性中毒等。

一般通过废液的可生化性判定其降解难易程度,判定方法有瓦氏呼吸仪法和水质指标法。瓦氏呼吸仪法是通过比较有机物好氧生化呼吸线与内源呼吸线分析其可生化性,当生化呼吸线与内源呼吸线基本

重合或生化呼吸线在内源呼吸线之下，有机物可生化性差、属于难降解有机物。水质指标法是测定计算废液的 BOD_5/COD 比值，通常认为 $BOD_5/COD < 0.3$ 的废液生物降解性差， $BOD_5/COD < 0.2$ 的废液可生化性差、属于难生物降解废液，试验研究和工程设计中常用水质指标法确定有机废液的可生化性。

2.2. 难降解有机废液常用处理技术

难降解有机废液不易生物降解，常用焚烧法、Fenton 试剂法、湿式空气氧化法、超临界水氧化等化学法处理。

1) 焚烧法

难降解有机废液焚烧处理是集物理变化、化学变化、反应动力学、燃烧空气动力学和传热学等多学科的综合过程。有机废液在高温下可以分解成无毒、无害的无机小分子物质，有机氮化物、有机硫化物、有机氯化物等可被氧化成 NO_x 、 SO_x 、 ClO^- 等酸性物质，尾气进一步净化后达标排放。有机废液焚烧过程可以回收热量，因此，焚烧法可实现有机废液减量化、无害化和热量资源化，焚烧处理有机废液首先要估算废液的热值。废液热值 Q (kJ/kg) 可以根据下式理论计算或通过废液的 COD 值类比估算[7]。

$$Q = 337.4C + 603.3(H - O/8) + 95.13S - 25.08W^y \quad (1)$$

式中， C 、 H 、 O 、 S 、 W^y 分别是有机物中碳、氢、氧、硫的质量分数和有机废液的含水率。

根据有机物焚烧时每消耗 1gCOD 所放出热量的平均值为 13.983 kJ [7]，可以通过检测废液的 COD 值类比估算废液的热值，最大计算误差介于-10%~7%之间。当有机废液的热值很低时不能满足自身蒸发所需热量，不宜采用焚烧法处理，一般认为焚烧法处理有机废液的热值 Q 应大于 3300 kJ/kg。

焚烧法处理有机废液去除率可高达 99% 以上，适应性广，比其他方法更经济合理，中间产物少。尤其是高浓度含盐有机废液，不仅含有无机盐而且含有高浓度溶解性难降解有机物，物化法和生化法均难以奏效，焚烧处理技术是最佳选择。焚烧法需要关注废液处理过程的反应条件，防止二噁英等污染物超标。

2) Fenton 试剂法

1894 年，法国科学家 H.J.H. Fenton 首次发现 H_2O_2 在 Fe^{2+} 催化作用下具有氧化多种有机物的能力，后来研究者将 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的组合称为 Fenton (芬顿) 试剂，该试剂中 H_2O_2 在 Fe^{2+} 的同质催化作用下产生的羟基自由基($HO\cdot$)氧化电位远高于其他氧化剂，具有强氧化能力，适用于处理难降解、高浓度有机废水。研究者以 Fenton 试剂为基础改变反应条件，得到了多种 Fenton 试剂变化体系。Fenton 试剂法降解有机废液的主要影响因素是液体的 pH、 H_2O_2 和 Fe^{2+} 的投加量及其投加比例，废液处理过程需要持续投加 H_2O_2 和 Fe^{2+} 以保证体系中的 $HO\cdot$ 浓度，实现有机污染物的高效降解。

3) 湿式空气氧化法

湿式空气氧化(wet air oxidation, WAO)是从 20 世纪 50 年代发展起来的一种处理有毒、有害、高浓度有机废液的方法，其反应条件为高温(150℃~350℃)和高压(2~20 MPa)或常压，以空气中氧气为氧化剂，在液相中将有机污染物氧化为二氧化碳和水等无机小分子物质的过程。该方法反应进程一般分为前后两段，前段属于氧的传质控制，后段为反应动力学控制。温度升高可以提高化学反应的速率，同时增加氧气的传质速度，减小液体的黏度。一定的压力可保证氧的分压维持在一定范围内，以确保液相中较高的氧气浓度。WAO 及催化湿式空气氧化技术处理高浓度难降解有机废液有一定的局限性，污染物去除率较高，但难以完全实现废液无害化。

4) 超临界水氧化(SCWO)

表 1 列出了常温常压水和超临界水的主要特性[8]，超临界条件下水的密度、黏度、介电常数发生了

较大变化, 此时的超临界水更像是一种非极性溶剂, 在此均相体系中有有机物和氧气界面消失、二者完全互溶, 可以自由反应, 反应速度急剧提高, 难降解有机物几乎可以 100% 分解, 因此, 常用于处理难降解有机废液。

Table 1. Main characteristics of normal temperature and pressure water and supercritical water

表 1. 常温常压水和超临界水的主要特性

参数	常温常压水	超临界水
温度/°C	25	≥374.15
压力/MPa	0.1	≥22.13
密度/kg·m ⁻³	1000	80~150
黏度/×10 ⁻⁶ Pa·s	800~1000	30~40
离子积常数	14	14~26
介电常数	78.36	1~9
氧溶解性/mg·L ⁻¹	8	∞
无机盐溶解度(NaCl)	大	极小

焚烧法、Fenton 试剂法、湿式空气氧化法、超临界水氧化法可分别用于不同浓度的难降解有机废液处理中, 一般可以根据有机废液的 COD 值估算热值, 当有机废液的热值大于 3300 kJ/kg [7] (或 COD 值大于 235,700 mg/L), 且待处理有机废液量较大, 可以连续处理时, 宜采用焚烧法处理。有机废液的 COD 值大于 5000 mg/L 且处理量较大时, 可选用 Fenton 试剂法和湿式空气氧化法处理。当有机废液 COD 值较高(大于 5000 mg/L)、采用 Fenton 试剂法和湿式空气氧化法不能实现达标排放、废液热值较低不能采用焚烧法处理时, 可采用超临界水氧化法处理。

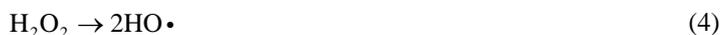
3. 超临界水氧化处理难降解有机废液机理

3.1. 超临界水氧化反应机理

研究表明 SCWO 去除有机物的反应属于自由基反应[9] [10], 通常分为三个阶段, 即链引发、链发展或传递和链终止, 也可称为诱导期、增殖期、退化期或结束期。

1) 链引发

超临界水氧化中通常采用 O₂ 和 H₂O₂ 做诱发剂, 诱发有机物(RH)分子生成最初自由基, O₂ 直接和废水中的有机物 RH 反应产生(R·)和(HO₂·)自由基; H₂O₂ 热解形成(HO·)自由基。反应如下:

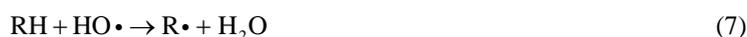


在超临界水中也可能发生下列反应生成自由基:

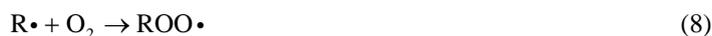


2) 链发展和传递

链发展和传递主要是自由基与分子相互作用的交替过程, 包括过氧化物和自由基的破坏和再现。 $\text{HO}\cdot$ 具有很高的活性, 几乎能与所有的含氢化合物反应。



上述各过程产生的自由基($\text{R}\cdot$)和氧气生成过氧化自由基、进一步获取氢原子生成过氧化物。



从反应式(7)~(9)可知, 自由基($\text{HO}\cdot$)和有机物反应生成羧酸 ROOH , 进一步分解成为甲酸或乙酸, 并最终转换成二氧化碳和水。

3) 链终止

自由基经过碰撞生成稳定分子或分子间重排形成稳定分子, 则链终止。



过氧化物不稳定, 很快分解生成小分子的甲酸、乙酸等, 进一步经过自由基氧化转化为 CO_2 和水。自由基($\text{HO}\cdot$)和($\text{HO}_2\cdot$)的链反应实质上是通过 H 去除机理实现的, 一般认为 H 去除是速率控制步骤。

3.2. 超临界水氧化难降解有机废液机理

3.2.1. 超临界水氧化降解有机废液主要工艺参数

超临界水氧化技术可用于处理难降解有机废液, 常双君等研究人员试验优化了 SCWO 降解火炸药、火箭推进剂、放射性废物和造纸、制药等有机废液的运行参数, 具体如表 2 所示, 主要研究对象有: 三硝基甲苯(TNT) [11] [12]、二硝基甲苯(DNT) [13]、环三亚甲基三硝胺(RDX 黑索金) [11]、二硝基重氮酚(DDNP) [14]、环四亚甲基四硝胺(HMX 奥克托今) [15]、六硝基蔗(HNS) [16]、偏二甲肼[17]、单推-3 [18]、甲基磷酸二甲酯(DMMP)、放射性阳离子树脂[19]、放射性阴离子树脂等有机废液和造纸黑液、青霉素制药废液、丙烯腈生产废液[20]。

SCWO 降解火炸药废液时, 处理条件为 26 MPa、585℃以下、反应时间 ≤ 150 s, 火炸药废液原始浓度为 3619.8~63000 mg/L 时, 处理后 COD 去除率大于 99.5%、排出液的 COD 浓度 ≤ 40 mg/L。

SCWO 氧化降解推进剂偏二甲肼、单推-3 废液和甲基磷酸二甲酯(DMMP)废液时, 不仅可满足 COD 去除要求, 同时可实现废液中的氮、磷污染物达标, 降解推进剂偏二甲肼废液时[17], 将有机物中的氮元素转化为氮气; 当 DMMP 原液的总磷浓度为 5233 mg/L 时 SCWO 降解后排出液中的总磷浓度低于 0.3 mg/L。

SCWO 处理含放射性钴、锶元素的废有机溶剂时, 在表 2 的运行条件下, 原水钴为 16.8 mg/L 时出水钴为 0.00629 mg/L, 原水锶为 21.1 mg/L 时出水锶为 0.00327 mg/L, 钴和锶的分离度分别为 99.96%、99.98%; 处理含放射性的废树脂时, 废弃阳离子树脂中的硫元素和阴离子树脂中的氮元素分别转变为硫酸根和氮气排出系统, SCWO 处理放射性废液后的清液可达标排放, 含放射性核素的富集浓缩液收集后按照放射性物质进行玻璃固化地质深埋处理, 实现了放射性废液的减量目标, 大大减少了放射性物质地

质深埋的占地面积和整体处理费用。

当造纸黑液原液 COD 高达 62159 mg/L 时[20], SCWO 处理后出水 COD 为 50 mg/L; 青霉素制药废液 COD 浓度为 88667 mg/L 时, SCWO 处理后出水 COD 为 53 mg/L, SCWO 技术可实现高浓度难降解有机废液的达标排放。

Table 2. Process parameters and treatment effect of refractory organic waste liquid such as explosives by supercritical water oxidation

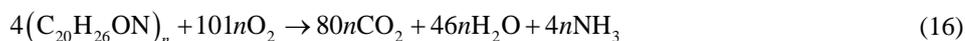
表 2. 超临界水氧化降解火炸药等难降解有机废液工艺参数及处理效果

	废液类型	温度/°C	压力/MPa	时间/s	原水 COD/mg/L	出水 COD/mg/L	COD 去除率/%	文献
火炸药	TNT 废液	570	24	120	60613	34.2	99.94	[11] [12]
	DNT 废液	585	23.2	100	17094	18.2	99.89	[13]
	RDX 废液	550	25	150	17056	34.1	99.80	[11]
	DDNP 废液	470	24	50	3619.8	2.17	99.94	[14]
	HMX 废液	560	26	100	20202	32.0	99.84	[15]
	HNS 废液	560	24	30	63000	40	99.94	[16]
推进剂	偏二甲肼废液	574	20	163	82800	10.80	99.99	[17]
	单推-3 废液	540	21.5	240	14400	82	99.43	[18]
	甲基磷酸二甲酯废液(DMMP)	570	18.7	120	53581	0.42	99.99	试验数据
放射性有机物	含钴废有机溶剂	540	18.5	180	50598	42.6	99.92	试验数据
	阴离子废树脂	580	26	240	20960	106	99.49	[22]
	阳离子废树脂	520	23	1800	16000	80	99.5	[19] [22]
其他	造纸黑液	530	26	35	62159	50	99.92	[20]
	青霉素制药废液	530	26	35	88667	53	99.94	[20]
	丙烯腈生产废液	530	21	40	12862	54	99.58	[20]

3.2.2. 难降解有机废液中主要元素降解路径

1) 氮元素

推进剂偏二甲肼、阴离子废树脂等有机物中的氮元素在 SCWO 中主要以 N₂ 和少量 N₂O 气体排放[21] [22], 降解反应中首先生成 NH₃ 或 NH₄⁺, 继续氧化为 N₂ 和 N₂O, N₂O 可进一步转变为 N₂, 当温度达到 550°C 以上时, 有机物中氮元素有 60% 以上转化为 N₂, 约有 18% 转化为 N₂O, 气体中氮氧化物含量极低, 排出液中氨氮浓度随温度升高逐渐降低。为保证排出液中氨氮浓度稳定达标, SCWO 降解含氮有机物时, 一般反应温度应高于 550°C, 或加入催化剂使反应条件温和。阴离子树脂降解方程式如下:



含氮的阴离子废树脂在高温高压的超临界水环境中首先开环变为直连烷烃类化合物和小环状含氮化合物, 进一步降解为小分子羧酸等, 最终转变为无机 CO₂、H₂O, 氮元素主要变为氮气排出系统。

2) 硫元素

有机废液中的硫元素降解后主要变为 SO_4^{2-} ，以阳离子废树脂降解过程为例[22] [23]，其反应式如下：



由上述反应式可知阳离子树脂中的磺酸官能团在氧化降解过程中转变为硫酸根，有机物中的大量氢原子通过自由基反应转变为水分子排出系统，小部分氢原子与硫酸根形成缔合物排出系统[24]，缔合物离开超临界反应区到达常温常压区时离解为 H^+ 和 SO_4^{2-} ，导致反应后的排水呈酸性。

当系统进料中加入少量 NaOH 时，由于 H_2SO_4 在超临界水中离解常数下降，离解能力比 Na_2SO_4 和 NaOH 更弱，更倾向于成为 H_2SO_4 分子缔合物，而 Na_2SO_4 在超临界水中结晶成核形成了 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaOH}$ 碱性固体沉积物。酸性缔合物和碱性固体沉积物共存于超临界水中不发生常态下的中和反应。排出物离开超临界反应区到达常温常压区时，由于温度下降，盐的溶解度升高，结晶形成的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaOH}$ 碱性固体沉积物溶解，并与 H_2SO_4 分子缔合物离解的 H^+ 发生中和反应[24]，使排出液趋于中性，不仅避免了酸性液体对反应釜和管道的腐蚀，且提高了有机污染物 COD 的去除率[22]，因此，在处理含放射性阳离子树脂废液时常加入少量 NaOH 。

磷元素的降解路径与硫元素相似，甲基磷酸二甲酯(DMMP)中的磷元素在 SCWO 环境下主要以 PO_4^{3-} 随液相排出系统。

4. 结论

1) 难降解有机废液可通过水质指标法判定，通常认为 $\text{BOD}_5/\text{COD} < 0.2$ 的废液属于难生物降解废液。

2) 焚烧法、Fenton 试剂法、湿式空气氧化法、超临界水氧化法均可处理高浓度有机废液。工程设计中当废液热值大于 3300 kJ/kg、有机废液量较大可以连续处理时，常采用焚烧法处理。当有机废液 COD 值较高、采用 Fenton 试剂法和湿式空气氧化法不能实现达标排放、废液热值较低不能采用焚烧法处理时，可采用超临界水氧化法处理。

3) 超临界水氧化技术具有净化效率高、反应速率快、有机物降解彻底、无二次污染等优点，可用于处理高浓度火炸药废液、推进剂废液、含放射性有机废液等，在优化的工艺参数条件下，可以实现高浓度难降解有机废液的污染物达标排放。

4) SCWO 降解有机废液属于自由基反应，有机废液中不同元素的降解路径不同，通常氮元素首先转化为 NH_3 ，随着温度的升高进一步转变为 N_2 ，最终主要以 N_2 排出系统；硫元素和磷元素分别转变为 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} ，随液相排出系统。

目前我国已建成了 SCWO 处理六硝基萘(HNS)火炸药废液装置一套，处理规模为 1 m^3/h ，实际应用表明该技术解决了企业高浓度废液的处理难题，实现了浓度高达数万 COD 的难降解有机废液达标排放。于 2021 年底完成的推进剂偏二甲肼、单推-3 废液的 SCWO 处理装置实现了我国航天发射场火箭推进剂燃料废液的无害化，为火箭发射场提供了环境安全保障。正在设计加工的放射性废树脂有机废液 SCWO 处理装置，将用于我国核电站放射性废物无害化处理中，不仅可实现放射性废物的减量化和无害化，而且可大大减少放射性物质地质深埋的处理费用。相信未来该技术将在难降解有机废液处理领域不断推广应用。

基金项目

国家重点研发计划资助(项目编号: 2018YFB1900202)。

参考文献

- [1] Medoll, M. (1982) Treatment for Oxidation of Organic Material in Supercritical Water. US: 4338199, 1982-07-06.
- [2] Buelow, S.J., Allen, D., Anderson, G.K., *et al.* (2002) Destruction of Energetic Materials in Supercritical Water. US: AFRL-ML-TY-TR-2002-4522.
- [3] Brunner, G. (2009) Near Critical and Supercritical Water. Part I. Hydrolytic and Hydrothermal Processes. *Journal of Supercritical Fluids*, **47**, 373-381. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.09.002>
- [4] Brunner, G. (2009) Near Critical and Supercritical Water. Part II: Oxidative Processes. *Journal of Supercritical Fluids*, **47**, 382-390. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.09.001>
- [5] Zhang, F.M., Shen, B.Y., Su, C.J., Xu, C.Y., *et al.* (2017) Energy Consumption and Exergy Analyses of a Supercritical Water Oxidation System with a Transpiring Wall Reactor. *Energy Conversion and Management*, **145**, 82-92. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.082>
- [6] Marrone, P.A. (2013s) Supercritical Water Oxidation-Current Status of Full-Scale Commercial Activity for Waste Destruction. *The Journal of Supercritical Fluids*, **79**, 283-288. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.12.020>
- [7] 马承愚, 彭英利. 高浓度难降解有机废水的治理与控制[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [8] 张家荣, 赵廷元. 工程常用物质的热物理性质手册[M]. 北京: 新时代出版社, 1989: 127-128.
- [9] 张亚朋, 侯吉礼, 崔龙鹏, 等. 催化超临界水氧化技术研究进展[J]. 工业水处理, 2022, 42(1): 29-37.
- [10] 石德智, 张金露, 胡春艳, 等. 超临界水氧化技术处理污泥的研究与应用进展[J]. 化工学报, 2017, 68(1): 37-49.
- [11] 常双君, 刘玉存. 超临界水氧化处理 TNT-RDX 混合炸药废水的试验[J]. 环境工程, 2009, 27(3): 36-38+48.
- [12] 常双君, 刘玉存, 董国庆, 等. TNT 在超临界水中的氧化反应动力学[J]. 火炸药学报, 2010, 33(1): 56-61.
- [13] 赵保国, 刘玉存, 耿鹏印. 超临界水氧化降解 DNT 废水的实验研究[J]. 化学工程, 2008, 36(10): 62-65.
- [14] 孟兆龙, 刘玉存, 柴涛. 超临界水氧化处理 DDNP 废水的动力学研究[J]. 火炸药学报, 2007, 30(5): 78-80.
- [15] 赵保国, 刘玉存, 耿鹏印, 等. 超临界水氧化 HMX 废水的动力学研究[J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 61-63+70.
- [16] 赵军霞, 柴涛, 赵双喜, 等. 超临界水氧化六硝基蔗废水及其对反应釜腐蚀研究[J]. 水处理技术, 2010, 35(12): 50-54.
- [17] 侯瑞琴, 刘占卿, 马文, 等. 高浓度偏二甲胍废液近临界水氧化处理试验研究[J]. 给水排水, 2019, 45(4): 82-87.
- [18] 兰树仁, 柴涛, 刘玉存, 等. 催化超临界水氧化技术处理硝酸胍和无水胍[J]. 工业水处理, 2020, 40(9): 80-84.
- [19] 柴涛, 刘玉存, 高亚华, 等. 间歇式超临界水氧化处理核电站废弃阳离子交换树脂研究[J]. 核科学与工程, 2019, 39(4): 646-651.
- [20] 赵光明, 刘玉存, 柴涛, 等. 有机废水过热近临界水氧化技术研究[J]. 科技导报, 2015, 33(3): 1-5.
- [21] 张家明. 超临界水氧化过程动力学及氮元素转移机理研究[D]: [博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2012.
- [22] 高亚华. 超临界水氧化处理阴阳离子交换树脂的研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 中北大学, 2018.
- [23] Kim, K., Kim, K.S., Choi, M., Son, S.H. and Han, J.H. (2012) 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. *Chemical Engineering Journal*, **189-190**, 213-221. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.060>
- [24] 赵光明, 刘玉存, 柴涛, 等. 连续型超临界水氧化系统出水酸碱性分流试验研究[J]. 安全与环境学报, 2016, 16(4): 297-301.