



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102642947 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 13

(21) 申请号 201210120217. 7

(22) 申请日 2012. 04. 23

(73) 专利权人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市咸宁西路 28 号

专利权人 苏州市艾克沃环境能源技术有限公司

(72) 发明人 王树众 徐东海 唐兴颖 谭璇

公彦猛 张洁 王玉珍

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任

公司 61200

代理人 朱海临

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006. 01)

审查员 邹卫兵

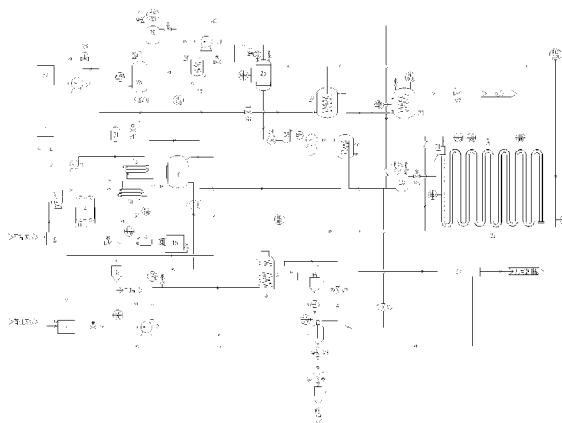
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

高含盐有机废水的超临界水氧化处理系统

(57) 摘要

本发明公开了一种高含盐有机废水的超临界水氧化处理系统,通过液氧的冷能将高盐废水进行冷却结晶,降低废水中无机盐的质量浓度。在超临界水条件下利用水力旋流器脱除废水中析出的大量固体盐颗粒,有效防止水力旋流器后续管路及反应器的堵塞。通过在水力旋流器下部设置脱盐装置可连续将无机盐从系统脱除。此外,通过分离回收部分,回收过量的氧气和CO<sub>2</sub>产物气体;通过设置简单的后续处理单元,降低超临界水氧化反应时间和反应温度;通过设置软化水装置,系统以蒸汽的形式回收反应后高温流体的热量;有效降低了系统的运行成本。本发明系统可以广泛应用于高含盐有机废水的无害化处理过程。



1. 一种高含盐有机废水的超临界水氧化处理系统,该高含盐有机废水的无机盐含量为 5wt% ~ 30wt%,其特征在于:包括预脱盐部分、超临界水处理脱盐部分、混合反应部分和分离回收部分,其中:

预脱盐部分包括第一管式换热器和第二管式换热器,所述第一管式换热器管侧的入口连接高盐废水,第一管式换热器管侧的出口连接冷却结晶器的入口,冷却结晶器的顶部出口与一个储存有机废水的储料池的入口相连,冷却结晶器的底部出口与过滤离心机的入口相连,过滤离心机的顶部出口连接储料池,过滤离心机的底部出口排盐;第一管式换热器和第二管式换热器壳侧通有乙二醇溶液,第二管式换热器管侧的入口通入液氧;

所述超临界水处理脱盐部分包括加热炉,该加热炉的入口连接储料池的出口,加热炉中间出口连接水力旋流器的入口,水力旋流器顶部出口连接加热炉中间入口,加热炉出口连接混合器入口,水力旋流器底部出口连接脱盐装置;

混合反应部分包括第一容积式换热器,该第一容积式换热器管侧的入口连接第二管式换热器管侧的出口,第一容积式换热器管侧的出口连接第一缓冲器的入口,第一缓冲器的出口连接混合器的入口,混合器的出口连接管式反应器的入口,管式反应器出口连接容积式换热器组管侧的入口;

分离回收部分包括高压汽液分离器,该高压汽液分离器的入口连接容积式换热器组管侧的出口,高压汽液分离器顶部出口连接第四容积式换热器管侧的入口,第四容积式换热器管侧的出口连接提纯塔的入口,提纯塔顶部出口连接第二缓冲器的入口,第二缓冲器的出口与高压压缩机入口连接,高压压缩机出口连接第一缓冲器的入口;高压汽液分离器底部出口连接第一容积式换热器壳侧的入口,第一容积式换热器壳侧的出口连接后续处理单元;容积式换热器组壳侧的入口连接软化水装置;容积式换热器组壳侧的出口输出蒸汽;提纯塔底部出口排出 CO<sub>2</sub>。

2. 如权利要求 1 所述的高含盐有机废水的超临界水氧化处理系统,其特征在于:所述的软化水装置包括软化水箱,该软化水箱的出口通过低压变频泵连接容积式换热器组壳侧的入口,容积式换热器组壳侧出口输出蒸汽。

3. 如权利要求 2 所述的高含盐有机废水的超临界水氧化处理系统,其特征在于:所述的容积式换热器组由两个容积式换热器串联组成。

4. 如权利要求 1 所述的高含盐有机废水的超临界水氧化处理系统,其特征在于:所述的脱盐装置包括缓冲氧化器,该缓冲氧化器顶部的入口连接水力旋流器底部出口,缓冲氧化器底部出口与扩容器顶部入口连接,扩容器底部出口与储盐池顶部入口连接,储盐池底部出口排出无机盐。

5. 如权利要求 1 所述的高含盐有机废水的超临界水氧化处理系统,其特征在于:所述高压汽液分离器底部出口与第一容积式换热器壳侧入口之间通过背压阀、敞口集液箱和低压水泵连接。

6. 如权利要求 1 所述的高含盐有机废水的超临界水氧化处理系统,其特征在于:所述的后续处理单元中的污泥出口端通过连接管道与储料池入口连接。

7. 如权利要求 1 所述的高含盐有机废水的超临界水氧化处理系统,其特征在于:所述的第一容积式换热器管侧的出口还连接缓冲氧化器顶部的入口。

8. 如权利要求 7 所述的高含盐有机废水的超临界水氧化处理系统,其特征在于:所述

---

的缓冲氧化器顶部的出口连接水力旋流器顶部的出口。

## 高含盐有机废水的超临界水氧化处理系统

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用超临界水作为反应介质对高含盐（无机盐含量为 5wt%~30wt%）有机废水进行无害化处理的系统。

### 背景技术

[0002] 超临界水是指温度和压力均高于其临界点 ( $T = 374.15^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 22.12\text{MPa}$ ) 的特殊状态的水。超临界水兼具液态和气态水的性质, 该状态下只有少量的氢键存在, 介电常数近似于极性有机溶剂, 具有高的扩散系数和低的黏度。有机物、氧气与超临界水互溶, 从而使非均相反应变为均相反应, 大大减小了传质阻力, 而无机盐在超临界水中的溶解度极低, 很容易被分离出来。

[0003] 超临界水氧化技术 (Supercritical Water Oxidation, 简称 SCWO) 是利用超临界水对有机物和氧化剂都是良好溶剂的特殊性质, 在提供充足氧化剂的前提下, 有机物在富氧环境中进行均相反应, 迅速、彻底地将有机物深度破坏, 转化成  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  等无害化小分子化合物和无机盐。SCWO 主要应用于高毒性、高浓度、难生化降解有机废水的高效无害化处理, 无二次污染, 能够实现自热, 能量回收优化时运行成本低, 具有经济优势, 在取代传统焚烧法方面具有光明的发展前景。因此, SCWO 的发展在国内外受到广泛关注, 美国国家关键技术六大领域之一“能源与环境”指出, 21 世纪最有前途的有机废物处理技术之一是超临界水氧化技术。目前, 国外已有少量商业化 SCWO 装置正在运行, 而国内大多还处在实验研究阶段, 仅出现个别中试装置。

[0004] 高浓度难生化降解有机废水（如农药废水）通过含有大量的无机盐, 质量含量甚至高达 5wt%~30wt%, 部分无机盐具有回收利用价值。而无机盐在超临界水中的溶解度显著降低, 通常小于 100mg/L。例如  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$  和  $\text{KCl}$  在  $400^{\circ}\text{C}$ 、25MPa 的超临界水中的溶解度不超过 1g/L。有机废水超临界水氧化过程中析出的黏性盐在反应器内表面团聚、沉积, 当盐沉积失去控制时反应器会被堵塞, 特别是在低流速条件下析出较大颗粒的黏性盐时更容易造成反应器的堵塞。当堵塞发生时, 整套装置必须停机、冲洗和再启动, 这就降低了 SCWO 装置运行的可靠性, 增加了运行成本。此外, 无机盐特别是含氯离子无机盐的沉积也会加快反应器、输运管路等部位的腐蚀速率, 导致换热器中换热面的传热恶化。高温高压富氧的反应环境致使 SCWO 装置运行成本较高, 这些问题极大地限制了 SCWO 的推广应用。

[0005] 鉴于有机废水 SCWO 过程中复杂的进料特性和苛刻反应条件, 现有的除盐方法（电渗析、反渗透、离子交换、电吸附等）难以用在高含盐有机废水 SCWO 系统中, 高含盐有机废水 SCWO 系统的可靠运行需要更为简单、高效、方便的除盐设备和脱盐方法。因此, 针对高含盐有机废水 SCWO 系统的开发, 需要解决反应器中盐沉积引起的堵塞问题, 并能够有效降低 SCWO 的运行成本。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是克服高含盐有机废水 SCWO 系统设计时面临盐沉积和高运行成本问题,提供一种改进的超临界水氧化处理系统,可以广泛应用于高含盐有机废水的高效、低成本无害化处理。

[0007] 为达到以上目的,本发明是采取如下技术方案予以实现的:

[0008] 一种高含盐有机废水的超临界水氧化处理系统,其特征在于:包括预脱盐部分、超临界水处理脱盐部分、混合反应部分和分离回收部分,其中:

[0009] 预脱盐部分包括第一管式换热器和第二管式换热器,所述第一管式换热器管侧的入口通入高盐废水,第一管式换热器管侧的出口连接冷却结晶器的入口,冷却结晶器的顶部出口与一个储存有机废水的储料池的入口相连,冷却结晶器的底部出口与过滤离心机的入口相连,过滤离心机的顶部出口连接储料池,过滤离心机的底部出口排盐;第一管式换热器和第二管式换热器壳侧通有乙二醇溶液,第二管式换热器管侧的入口通入液氧;

[0010] 所述超临界水处理脱盐部分包括加热炉,该加热炉的入口连接储料池的出口,加热炉中间出口连接水力旋流器的入口,水力旋流器顶部出口连接加热炉中间入口,加热炉出口连接混合器入口,水力旋流器底部出口连接脱盐装置;

[0011] 混合反应部分包括第一容积式换热器,该第一容积式换热器管侧的入口连接第二管式换热器管侧的出口,第一容积式换热器管侧的出口连接第一缓冲器的入口,第一缓冲器的出口连接混合器的入口,混合器的出口连接管式反应器的入口,管式反应器出口连接容积式换热器组管侧的入口;

[0012] 分离回收部分包括高压汽液分离器,该高压汽液分离器的入口连接容积式换热器组管侧的出口,高压汽液分离器顶部出口连接第四容积式换热器管侧的入口,第四容积式换热器管侧的出口连接提纯塔的入口,提纯塔顶部出口连接第二缓冲器的入口,第二缓冲器的出口与高压压缩机入口连接,高压压缩机出口连接第一缓冲器的入口;高压汽液分离器底部出口连接第一容积式换热器壳侧的入口,第一容积式换热器壳侧的出口连接后续处理单元;容积式换热器组壳侧的入口连接软化水装置;容积式换热器组壳侧的出口输出蒸汽;提纯塔底部出口排出 CO<sub>2</sub>。

[0013] 上述系统中,可以进一步改进的技术方案为:

[0014] 所述的软化水装置包括软化水箱,该软化水箱的出口通过低压变频泵连接容积式换热器组壳侧的入口,容积式换热器组壳侧出口输出蒸汽。所述的容积式换热器组可由两个容积式换热器串联组成。

[0015] 所述的脱盐装置包括缓冲氧化器,该缓冲氧化器顶部的入口连接水力旋流器底部出口,缓冲氧化器底部出口与扩容器顶部入口连接,扩容器底部出口与储盐池顶部入口连接,储盐池底部出口排出无机盐。

[0016] 所述高压汽液分离器底部出口与第一容积式换热器壳侧入口之间通过背压阀、敞口集液箱和低压水泵连接。

[0017] 所述的后续处理单元中的污泥出口端通过连接管道与储料池入口连接。

[0018] 所述的第一容积式换热器管侧的出口还连接缓冲氧化器顶部的入口。

[0019] 所述的氧化缓冲器顶部的出口连接水力旋流器顶部的出口。

[0020] 与现有技术相比,本发明系统突出的优点是:

[0021] 1、有两股含盐有机废水作为超临界水氧化处理进料,其中一股含盐量 10wt%~

30wt%有机废水（简称高盐废水），此类无机盐随温度的降低溶解度降低，约占总水量的三分之一，另一股含盐量为5wt%~10wt%有机废水。利用系统中液氧冷能将高盐废水进行冷却结晶，降低废水中无机盐的质量浓度，进而降低两股废水所形成混合废水的无机盐浓度至5wt%~10wt%。混合废水经过高压计量泵加压后输送到加热炉进行预热，本系统加热炉中的换热盘管分两段布置（低温段和高温段），低温段出口（加热炉中间出口）流体达到超临界水温度，进入水力旋流器后利用离心分离作用可以将反应流体中颗粒度10微米以上的大量固体盐颗粒分离出来，经过脱盐处理后水力旋流器顶部出口流体再进入加热炉的高温段，进而可以保证高温段换热盘管的换热系数，有效防止水力旋流器后续管路及反应器的堵塞。同时将水力旋流器底部分离出的固体无机盐利用水力旋流器上的电机螺旋输送到缓冲氧化器中，当缓冲氧化器充满固体无机盐时，关闭缓冲氧化器顶部入口管路上的截止阀，关闭水力旋流器上部的输送电机，缓慢开启缓冲氧化器下部的截止阀，启动缓冲氧化器上的螺旋输送电机，将缓冲氧化器中的固体无机盐输送到扩容器中，含固体无机盐流体在扩容器内膨胀，产生的蒸汽进入储料池，热量回收利用，分离出的固体无机盐进入储盐池，间隔一段时间从储盐池中取出再进行填埋处置。此外，利用水力旋流器分离出的高含盐流体经螺旋输送进入氧化缓冲器后，在氧化缓冲器中与先前从氧气输运管路引入的氧气进行反应，将其中的有机污染物无害化去除。过饱和高含盐流体进入氧化缓冲器后，固体无机盐颗粒沉降到氧化缓冲器下部，氧化缓冲器上部基本不含固体无机盐的超临界流体进入水力旋流器顶部出口管道。

[0022] 因此，本系统利用液氧的冷能对高盐废水冷却结晶处理，降低混合废水的含盐量，然后再利用超临界水的特性通过水力旋流器进行混合废水的脱盐处理，从而有效避免水力旋流器后续管路及反应器等设备的堵塞。

[0023] 2、为降低高含盐有机废水超临界水氧化处理系统的运行成本，系统利用液氧的冷能去冷却结晶高盐废水，回收可能有价值的无机盐，进而产生经济收益。为保证高的有机物去除率，系统采用高氧化系数（3.0~4.0），通过设置第四容积式换热器、冷却机组、提纯塔、第二缓冲器、高压压缩机分离回收再利用过量的氧气，分离出CO<sub>2</sub>液体出售可以获得一定的收益。通过设置软化水箱、低压变频泵、第二容积式换热器、第三容积式换热器将反应后的高温流体换热产生饱和蒸汽，对外输出产生收益。通过降低反应时间和反应温度，降低有机废水超临界水氧化的去除率，同时辅助简单的后续处理单元，在满足混合废水整体处理达标排放要求的前提下，有效降低系统的运行成本。这些方法的耦合使用都能够有效降低高含盐有机废水超临界水氧化处理系统的运行成本。

#### 附图说明

[0024] 下面结合附图及具体实施方式对本发明作进一步的详细说明。

[0025] 图1是本发明系统的结构示意图。







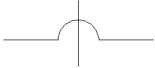




[0026] 图中：1为储料池、2为高压柱塞泵、3为加热炉、4为水力旋流器、5为缓冲氧化器、6为扩容器、7为储盐池、8为高盐废水池、9为低压泵、10为第一套管式换热器、11为乙二醇溶液箱、12为低压离心泵、13为第二套管式换热器、14为液氧贮槽、15为低温液氧泵、16为冷却结晶器、17为隔膜泵、18为过滤离心机、19为第一容积式换热器、20为第一缓冲器、21为混合器、22为管式反应器、23为第二容积式换热器、24为第三容积式换热器、25为高压汽

液分离器、26 为第四容积式换热器、27 为冷却机组、28 为提纯塔、29 为第二缓冲器、30 为高压压缩机、31 为 CO<sub>2</sub> 储罐、32 为软化水箱、33 为低压变频泵、34 为背压阀、35 为敞口集液箱、36 低压水泵、37 为后续处理单元，V1 ~ V5 为电动截止阀，V6 ~ V10 为电动调节阀，V11 为电动减压阀。

[0027] 图 1 中的图例和仪表代码含义见表 1

[0028] 表 1

[0029]

图例	名称	图例	名称	代码	代码意义
	电动截止阀		止回阀		安全阀
	电动调节阀		放空管	F I C	流量显示
	电动减压阀		跨管	T I C	温度显示
	法兰连接		管线交叉	P I C	压力显示
	流体流向		输入或输出	L I C	液位显示

### 具体实施方式

[0030] 参照图 1，储料池 1 出口端与高压柱塞泵 2 入口端连接，高压柱塞泵 2 出口端与加热炉 3 入口端连接，加热炉 3 中间出口端与水力旋流器 4 入口端连接，水力旋流器 4 顶部出口端与加热炉 3 中间入口端连接，加热炉 3 出口端与混合器 21 入口端连接。高盐废水池 8 出口端与低压泵 9 入口端连接，低压泵 9 出口端与第一套管式换热器 10 管侧的入口端连接，第一套管式换热器 10 管侧的出口端与冷却结晶器 16 的入口端连通，冷却结晶器 16 顶部出口端与储料池 1 的入口端相连，冷却结晶器 16 底部出口端与过滤离心机 18 的入口端相连。乙二醇溶液箱 11 出口端与低压离心泵 12 入口端连接，低压离心泵 12 出口端与第二套管式换热器 13 壳侧入口端连接，第二套管式换热器 13 壳侧出口端与第一套管式换热器 10 壳侧入口端连接，第一套管式换热器 10 壳侧出口端与乙二醇溶液箱 11 入口端连接。低温液氧泵 15 的入口与液氧贮槽 14 连接，出口与第二套管式换热器 13 管侧的入口端连接，第二套管式换热器 13 管侧的出口端与第一容积式换热器 19 管侧的入口端连接，第一容积式换热器 19 管侧的出口端与第一缓冲器 20 的入口端连接，第一缓冲器 20 的出口端与混合器 21 入口端连接。混合器 21 出口端与管式反应器 22 入口端连接，管式反应器 22 出口端与第二容积式换热器 23 管侧入口端连接，第二容积式换热器 23 管侧出口端与第三容积式换热器 24 管侧入口端连接，第三容积式换热器 24 管侧出口端与高压汽液分离器 25 入口端连接，高压汽液分离器 25 顶部出口端与第四容积式换热器 26 管侧入口端连接，第四容积式换热器 26 管侧出口端与提纯塔 28 入口端连接，提纯塔 28 顶部出口端与第二缓冲器 29 入口

端连接,第二缓冲器 29 出口端与高压压缩机 30 入口端连接,高压压缩机 30 出口端与第一缓冲器 20 入口管路连接。高压汽液分离器 25 底部出口端与背压阀 34 入口端连接,背压阀 34 出口端与敞口集液箱 35 入口端连接,敞口集液箱 35 出口端与低压水泵 36 入口端连接,低压水泵 36 出口端与第一容积式换热器 19 壳侧入口端连接,第一容积式换热器 19 壳侧出口端与后续处理单元 37 入口端连接,后续处理单元 37 出口端进行液体无污染排放。水力旋流器 4 底部出口与缓冲氧化器 5 顶部入口端连接,缓冲氧化器 5 底部出口端与扩容器 6 顶部入口端连接,扩容器 6 底部出口端与储盐池 7 顶部入口端连接,储盐池 40 底部出口端排除的无机盐进行填埋处置。软化水箱 32 出口端与低压变频泵 33 入口端连接,低压变频泵 33 出口端与第三容积式换热器 24 壳侧入口端连接,第三容积式换热器 24 壳侧出口端与第二容积式换热器 23 壳侧入口端连接,第二容积式换热器 23 壳侧出口端输出蒸汽。

[0031] 图 1 系统中,低压变频泵 33 出口端还有一路通过电动调节阀 V9 与软化水箱入口端连接。后续处理单元 37 产生污泥的出口端通过连接管道与储料池 1 入口端连接。第一容积式换热器 19 管侧的出口端还有一路与缓冲氧化器 5 顶部的入口端连接。缓冲氧化器 5 顶部的出口端通过电动截止阀 V2 与水力旋流器 4 顶部出口端的管路连接。第四容积式换热器 26 壳侧入口端与冷却机组 27 出口端连接,第四容积式换热器 26 壳侧出口端与冷却机组 27 入口端连接。

[0032] 图 1 所示高含盐有机废水的超临界水氧化处理系统工作原理如下:

[0033] 1) 高盐废水池 8 中的高盐废水(无机盐溶解在废水中,随温度的降低溶解度降低,该股有机废水含盐量为 10wt%~30wt%,约占总水量的三分之一)经过低压泵 9 输运到第一套管式换热器 10 的管侧被乙二醇溶液冷却,然后进入冷却结晶器 16 结晶析出沉淀到冷却结晶器的下部,冷却结晶器 16 顶部进行脱盐后的有机废水进入储料池 1 与含盐量为 5wt%~10wt%的废水混合,进而降低两股废水所形成混合废水的无机盐浓度至 5wt%~10wt%。冷却结晶器 16 底部分离出的固体无机盐经过隔膜泵 17 输运到过滤离心机 18 中,经过过滤离心分离作用将结晶析出的无机盐从过滤离心机 18 的底部分离出来,若该无机盐组分相对单一,可以进行出售从而获得一定的收益。过滤离心机 18 的顶部流体进入储料池 1。冷却高盐废水采用系统中反应物质液氧的冷能,通过利用中间换热介质乙二醇溶液进行换热,具体过程可以描述为来自乙二醇溶液箱 11 中的乙二醇溶液经过低压离心泵 12 输运,进入第二套管式换热器 13 壳侧被管侧来自低温液氧泵 15 的液氧冷却,再进入第一套管式换热器 10 壳侧冷却高盐废水,最后再回到乙二醇溶液箱 11。

[0034] 因此,通过系统中作为氧化剂的液氧冷能可以降低高盐废水的温度,进而结晶析出无机盐。一方面,对高盐废水进行了预脱盐,有效降低了混合废水的含盐量,从而降低了系统中反应器的堵塞风险。另一方面,利用系统中自有的冷能去脱除高盐废水中的无机盐,当这种无机盐组分相对单一时,所分离出的无机盐可以出售获得一定的经济收益。

[0035] 2) 储料池 1 中的混合废水经过高压柱塞泵 2 加压输运到加热炉 3 的低温段进行预热,通过调控加热炉 3 的加热功率,使加热炉 3 中间出口 A 位置处理的流体温度达到超临界水温度(约 400℃),然后这股流体进入水力旋流器 4,利用水力旋流器 4 的离心分离作用,将超临界条件下析出的无机盐分离出来,分离后的进料流体进入加热炉 3 的高温段进行进一步预热,达到预热温度后从加热炉 3 的出口流出,再进入混合器 21。

[0036] 因此,高含盐混合废水通过高压计量泵 2 加压和加热炉 3 预热后达到超临界水状



态,无机盐在此条件下析出,再利用水力旋流器 4 的离心分离作用将固体无机盐分离出来,将颗粒度 10 微米以上的大量固体盐颗粒分离出来,经过脱盐处理后流体的含盐质量分数可以降低 90%,再从水力旋流器 4 顶部出口流出进入加热炉 3 的高温段,进而可以保证高温段换热盘管的换热系数,有效防止水力旋流器后续管路及设备(混合器 21,特别是反应器 22)的堵塞。

[0037] 3) 液氧贮槽 14 的液体氧气经过低温液氧泵 15 加压和流量调节后,进入第二套管式换热器 13 管侧被壳侧的乙二醇溶液预热汽化,然后进入第一容积式换热器 19 管侧被壳侧反应后的低温流体(约 50℃)预热,再进入第一缓冲器 20,当第一缓冲器 20 中的气体压力 PIC(201) 达到系统压力时,开启电动截止阀 V6,氧气再进入混合器 21 与预热后的混合废水进行混合。

[0038] 混合器 21 中混合后的反应流体进入管式反应器 22,在管式反应器 22 中充分反应后,反应后的高温流体进入第二容积式换热器 23 管侧被壳侧的软化水冷却,然后进入第三容积式换热器 24 管侧被壳侧低温软化水冷却到 50℃左右,再进入高压汽液分离器 25 进行汽液分离。高压汽液分离器 25 上部分离出的过量氧气和反应生成气体产物(主要为 CO<sub>2</sub>)进入第四容积式换热器 26 管侧被壳侧来自冷却机组 27 的冷却水冷却,CO<sub>2</sub> 气体被液化后汽液两相流体进入提纯塔 28。提纯塔 28 顶部氧气进入第二缓冲器 29 缓冲后进入高压压缩机 30,经过高压压缩机 30 加压后系统反应过量的氧气被输送到第一缓冲器 20,重新进入反应器参与反应。提纯塔 28 底部的 CO<sub>2</sub> 液体经过电动减压阀 V11 减压后储存于 CO<sub>2</sub> 储罐 31,通过电动调节阀 V10 的开度来控制提纯塔 28 的液位。

[0039] 因此,通过高压汽液分离器 25、第四容积式换热器 26、冷却机组 27、第二缓冲器 29、高压压缩机 30、CO<sub>2</sub> 储罐 31 分离回收系统中过量的氧气,使系统具有较高的氧化系数(3.0 ~ 4.0),有效保证了有机废水的超临界水氧化无害化去除效率,同时能够保证具有较低的运行成本。此外,可以将主要的气体产物 CO<sub>2</sub> 分离收集,出售可以获得一定的经济收益。

[0040] 4) 高压汽液分离器 25 底部流体先进入背压阀 34,将流体压力降低到常压,降压后的流体进入敞口集液箱 35 分离出气体产物,液体经过低压水泵 36 输送到第一容积式换热器 19 壳侧去预热管侧氧气,然后进入后续处理单元 37 经简单处理后达标排放,其中后续处理单元 37 产生的少量污泥进入储料池 1。

[0041] 因此,通过在超临界水氧化系统中设置后续处理单元 37,在相对低的反应温度和停留时间条件下处理高含盐有机废水,在相对低的有机物去除率条件下耦合采用常规处理方法,在有效降低系统运行成本的前提下,保证了废水处理最终达标排放要求。

[0042] 5) 当电动截止阀 V3 关闭,电动调节阀 V6 关闭,电动截止阀 V1 和 V2 开启时,利用水力旋流器 4 上的电机将水力旋流器 4 底部分离出的固体无机盐螺旋输送到缓冲氧化器 5 中并沉淀到下部,氧化缓冲器 5 上部基本不含固体无机盐的超临界流体进入水力旋流器 4 顶部出口管道。当缓冲氧化器 5 充满固体无机盐时,关闭水力旋流器 4 上部的输送电机,关闭缓冲氧化器 5 顶部进出口管路上的电动截止阀 V1 和 V2,缓慢开启缓冲氧化器 5 下部出口电动截止阀 V4,启动缓冲氧化器 5 上的螺旋输送电机,将缓冲氧化器 5 中的固体无机盐输送到扩容器 6 中,含固体无机盐流体在扩容器 6 内膨胀,产生的蒸汽进入储料池 1,热量回收利用,分离出的固体无机盐进入储盐池 7。此外,固体无机盐被输运到氧化缓冲器 5 之前,先关闭电动截止阀 V1 ~ V3,开启电动调节阀 V6,从氧气输运管路引入的氧气至氧化缓

冲器 5 中,然后开启 V1 和 V2,利用水力旋流器 4 分离出的高含盐流体经螺旋输送进入氧化缓冲器 5 后,在氧化缓冲器 5 中与氧气进行反应,将其中的有机污染物无害化去除,保证储盐池 7 中的无机盐不含有机物,间隔一段时间从储盐池 7 中取出这些无机盐进行填埋处置。

[0043] 因此,系统通过设置水力旋流器 4、氧化缓冲器 5、扩容器 6 和储盐池 7,可以利用超临界水的特性将混合废水中的无机盐,从而在管式反应器 22 前有效脱除无机盐,避免从而有效避免水力旋流器 4 后续管路及管式反应器 22 等设备的堵塞。

[0044] 6) 软化水箱 32 中的低温软化水经过低压变频泵 33 输送,进入第三容积式换热器 24 壳侧冷却管侧反应后的流体,再进入第二容积式换热器 23 壳侧冷却管侧反应后的高温流体,第二容积式换热器 23 壳侧出口端输出蒸汽。通过电动调节 V7 调控产生蒸汽的压力(约 0.8MPa),通过电动调节阀 V8 调节产生蒸汽的软化水流量。在保证进入 V8 的软化水流量前提下,低压变频泵 33 输出的多余流体经过电动调节阀 V9 返回到软化水箱 32 中。

[0045] 因此,通过设置软化水箱 32、低压变频泵 33、第二容积式换热器 23 和第三容积式换热器 24,可以将反应后高温流体的热量以蒸汽的形式进行回收出售,从而获得收益,有效降低整个系统的运行成本。

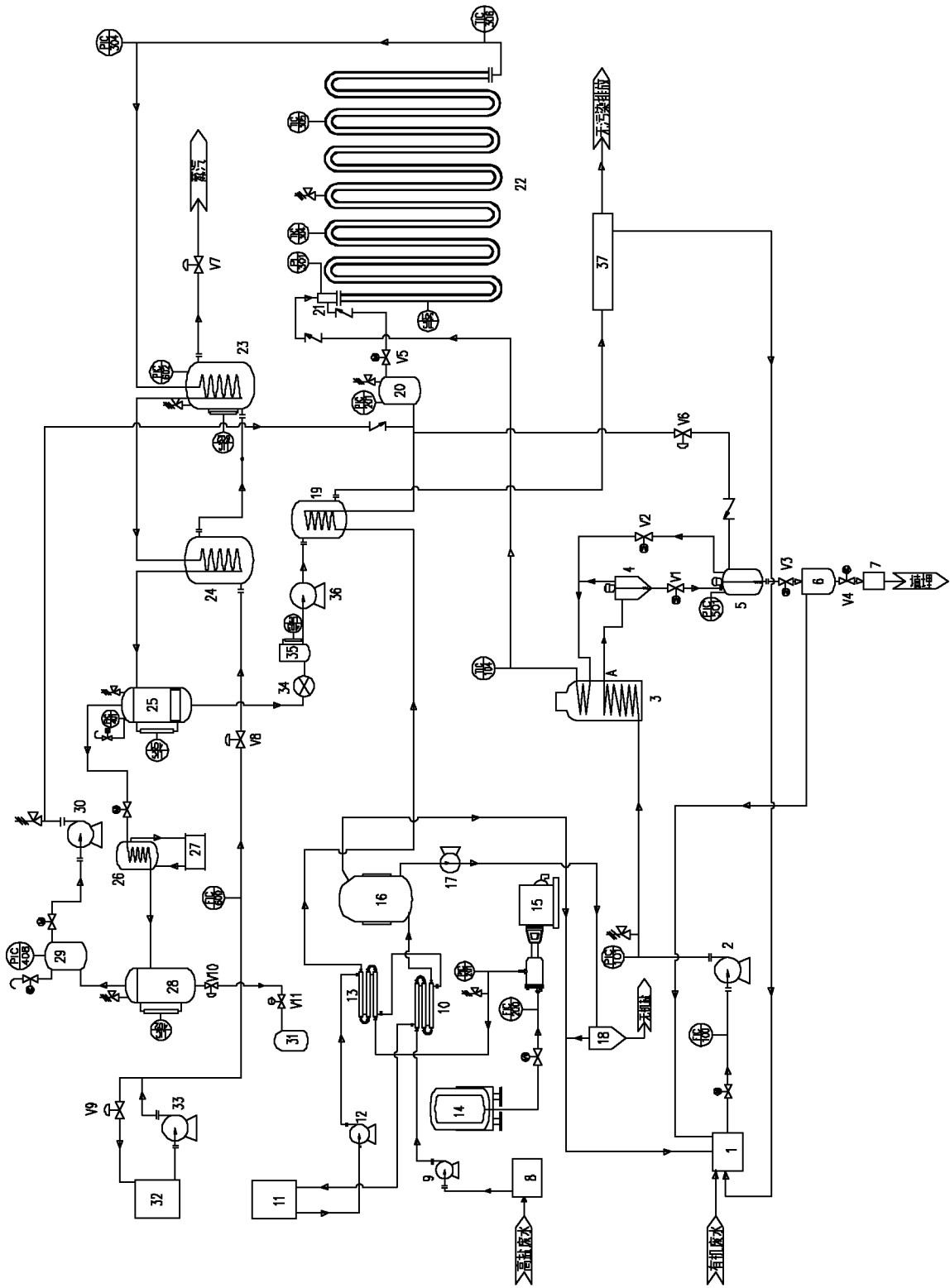


图 1