

WIPO/PCT

- (84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA,

[见续页]





SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,

CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(57) 摘要:

提供了一种利用辅助燃料补给热量的超临界水氧化反应器,其包括釜体(3)及其中的催化剂箱(2),釜体(3)上端固联有端盖(15),端盖(15)与催化剂箱(2)顶上方之间的空间为高温燃烧区(16),催化剂箱(2)下方为盐分离区(21),釜体(3)底部中心设有固体盐排出口(6),固体盐排出口(6)上方为亚临界溶盐区(17),端盖(15)中心设置燃料芯管(12)轴向伸进端盖(15)于高温燃烧区(16)上方,催化剂箱(2)固定在一个中心管(22)的垂直段周围,中心管(22)的倾斜段与釜体(3)底部的产物出口(7)连通。该反应器能够通过辅助燃料补给有效解决超临界水反应系统经济性的问题,易于工业放大,可以广泛应用于高浓度、难生化降解的有机废水/垃圾渗滤液等有机液体的无害化处理过程。

利用辅助燃料补给热量的超临界水氧化反应器

所属领域

本发明属于环境保护及化工领域，特别涉及利用超临界水作为反应介质
5 对高浓度难生化降解的有机废水/垃圾渗滤液等废有机液体进行无害化处理过程的一种超临界水处理反应器。

背景技术

超临界水是指温度和压力均高于其临界点（ $T=374.2^{\circ}\text{C}$ ， $P=22.1\text{MPa}$ ）的
10 特殊状态的水。超临界水兼具液态和气态水的性质，介电常数近似于非极性有机溶剂，具有高的扩散系数和低的粘度。在此状态下，有机物、氧气能按最大比例与超临界水互溶，从而使非均相反应变为均相反应，大大减小了传质、传热的阻力。而无机盐类在超临界水中的溶解度极低，容易将其分离出来。因此超临界水这种可连续变化的密度、低静电介质常数、低粘滞度的特
15 性使其成为一种具有高扩散能力、高溶解性的理想反应介质。可以利用其温度与压力的变化来控制反应环境、协调反应速率与化学平衡、调节催化剂的选择性等。

超临界水氧化技术(Supercritical Water Oxidation, 简称 SCWO)是利用水在超临界状态下所具有的特殊性质，使有机物和氧化剂在超临界水中迅速发生
20 氧化反应来彻底分解有机物，将其完全转化成无害的 CO_2 、 H_2 和 H_2O 等小分子化合物。SCWO 技术对于处理那些难销毁的有毒有害物质(如染料废物、制药废物、润滑剂废物、含 PCBs 的绝缘油、放射性混合废物、多氯联苯、易挥发性酸等)、高浓度难降解的有机废物（污泥、造纸厂料浆等）、军用毒害物质（化学武器，火箭推进剂，炸药等）具有独特的效果。

25 虽然超临界水处理技术已经取得了很大进步，关于应用超临界水技术的试验装置和商业装置，目前国内外已有相关报道，但是仍有待解决反应器中盐沉积引起的堵塞问题、高腐蚀速率问题、以及运行经济性等问题，具体表现在：

1) 材料腐蚀问题。由于超临界水反应装置处于高温、高压条件下，尤其是有机物中含有卤素、硫或磷等，在超临界水中分解后会产生酸，引起设备的
30 强烈腐蚀；即使具有较好耐蚀性的镍基材料，在超临界水中，特别是在亚

临界水中，仍容易遭受严重的腐蚀。

2) 盐沉积问题。常温下水对大多数盐来说是一种优良溶剂，溶解度较大。相反，大部分盐在低密度的超临界水中溶解度极小。当亚临界溶液被迅速加热到超临界温度时，由于盐的溶解度大幅度降低，有大量沉淀析出，沉积的盐会引起反应器进出口管路堵塞，这不仅影响了反应器的正常运行，还会带来潜在的设备隐患。

3) 经济性问题。虽然 SCWO 过程是一个放热反应，当有机物的质量分数达到 2~3% 时就能实现自热，但在设备启动过程中依然需要外部热源对其进行补热。目前国外的超临界水氧化设备的加热方式绝大部分采用电加热形式，这不仅造成设备投资费用巨大，而且对此项技术的大规模工业化应用造成了巨大障碍。

发明内容

本发明的目的是提供一种利用辅助燃料作为补给反应热量的方法以解决超临界水氧化过程能量补给的问题的新结构超临界水氧化反应器，进而提高装置运行过程的经济性。除此之外，要求该反应器方便拆装，容易装载和更换催化剂，易于检修和维护，能够安全可靠运行，具有多功能性。

为达到以上目的，本发明是采取如下技术方案予以实现的：

一种利用辅助燃料补给热量的超临界水氧化反应器，包括釜体及其中的催化剂箱，其特征在于，釜体上端固联有端盖，端盖与催化剂箱箱顶上方之间的空间为高温燃烧区，催化剂箱下方为盐分离区；釜体底部中心设有固体盐排出口，固体盐排出口上方为亚临界溶盐区；釜体底部设有产物出口、与亚临界溶盐区连通的冷却水出口和液体盐排出口；端盖上设置冷空气入口和物料入口，并通过轴向孔道与高温燃烧区连通；端盖中心设置燃料芯管轴向伸进端盖于高温燃烧区上方；燃料芯管外周与端盖之间有环隙，端盖侧面开有热空气入口通过水平孔道与环隙联通；燃料芯管伸进端盖部分管壁外侧设有螺旋翅片；端盖上开有铠装热电偶的第一测温套管轴向伸进端盖内；催化剂箱固定在中心管的垂直段周围，中心管的倾斜段与釜体底部的产物出口连通；靠近釜体内壁设置有筒状多孔蒸发壁，釜体外侧设置有蒸发壁入水口和铠装热电偶的第二测温套管连通至多孔蒸发壁与釜体内壁所形成的环腔中。

上述方案中，在端盖下面设置端盖冷却环槽，包括用于空气冷却的内环

槽和用于物料冷却的外环槽，内环槽底面有两圈孔，内圈孔向下斜向燃料芯管方向，外圈孔斜向多孔蒸发壁方向；外环槽底面有一圈孔向下斜向燃料芯管方向。

5 所述的燃料芯管下端出口为盲孔结构，燃料流出盲孔时通过管壁四周斜下方向的 4 个开孔向四周形成射流。

所述催化剂箱为筒体，该筒体底部入口和筒体顶部出口均为多孔圆板，其顶部多孔圆板上方设置有可以方便拆卸的球形箱盖。

所述釜体底部亚临界溶盐区与盐分离区附近设有内置铠装热电偶的第三测温套管。

10 与现有的超临界水氧化反应器相比，本发明的优点在于：

1、本发明针对燃料燃烧后可能产生的高温，设置多流通管道的反应器端盖。冷态氧化剂和物料都能对反应器端盖起到冷却作用。进一步的，在反应器端盖下方设置冷却环槽，可将高温燃烧区和端盖下平面有效隔离开。并在冷却环槽下面布置有不同方向的导流孔，使燃料、氧化剂以及物料从不同角度在燃烧区实现充分的射流对撞，促进燃料的高效混合和燃烧，不仅能有效的补给反应所需的热量，而且燃烧时放出的高温能够有效地对氨氮等难降解物质进行彻底分解。

15

2、本发明端盖周侧开有热空气入口通过水平方向孔道与燃料芯管外侧和端盖之间的环隙连通，作为高温氧化剂输送管路。芯管下部设有螺旋翅片，底部出口为盲孔结构，使燃料斜向下部四周进行喷射，扩大燃烧面积，高效实现与氧化剂流体的射流对撞。

20

3、在反应器底部设置冷却水入口，通过调节冷却水流量大小，可精确控制排盐区温度。同时当反应器底部脱盐管道发生堵塞，可以通过调节冷却水流量以提高底部盐的溶解性；当发生反应器超温、超压事故时，可以通入冷却水快速降低反应器内部温度和压力，确保设备的安全运行。

25

4、在反应器内部设置催化剂箱及球形箱盖并由焊接的形式固定在中心管上，催化剂箱入口和出口均为多孔板。反应器端盖和内设置催化剂箱的釜体结合后形成的密封空间，形成多折流式结构，能够克服管式反应器尺寸长的缺点，有效利用反应釜体内容积，增加反应时间。

30 本发明公开的燃料补给热量的超临界水氧化反应器，可以广泛应用于高浓度、难生化降解的有机废水/垃圾渗滤液等废有机液体的无害化处理和资源

化利用过程。

附图说明

图 1 为本发明利用辅助燃料补给热量的超临界水处理反应器的结构示意图。其中 1、紧固螺栓；2、催化剂箱；3、釜体；4、多孔蒸发壁；5、液体盐排出口；6、固体盐排出口；7、产物出口；8、冷却水入口；9、蒸发壁水入口；10、端盖冷却环槽；11、热空气入口；12、燃料芯管；13、冷空气入口；14、物料入口；15、端盖；16、高温燃烧区；17、亚临界溶盐区；18、脱盐区测温套管；19、蒸发壁环腔测温套管；20、反应器端盖测温套管；21、盐分离区；22、中心管。

具体实施方式

如图 1 所示，一种利用辅助燃料补给热量的超临界水氧化反应器，由端盖 15 和釜体 3 通过紧固螺栓 1 结合形成密闭反应空间。端盖 15 与催化剂箱圆顶上方之间的空间为高温燃烧区 16，催化剂箱下方区域为盐分离区 21，釜体底部中心设有固体盐排出口 6，其上方区域为亚临界溶盐区 17。

燃料芯管 12 沿端盖轴向布置于端盖中心孔，通过螺纹密封固定于端盖内，燃料芯管内为燃料（甲醇）输送管道，其下端伸出端盖并达到高温燃烧区 16 上方。燃料芯管下端出口设计成盲孔结构，燃料流出盲孔时通过管壁四周斜下方向的 4 个开孔向四周形成射流。以扩大燃烧面积。端盖周侧开有热空气入口 11 通过水平方向孔道与燃料芯管 12 外侧和端盖之间的环隙连通，作为高温氧化剂（热空气或氧气）输送管路。

燃料芯管采用耐腐蚀、耐高温合金材质，燃料芯管伸进端盖部分管壁外侧设有螺旋翅片（图中未画出），使氧化剂（空气或氧气）流体产生旋流以促进其与燃料的高效混合，同时可方便芯管的安装和定位。端盖上还设置冷空气入口 13（沿端盖中心孔四周均布四个）、物料入口 14（沿端盖中心孔外周均布四个），通过轴向孔道与高温燃烧区 16 连通，低温氧化剂（冷空气或氧气）通过冷空气入口 13 流入反应器。冷态物料由物料入口 14 进入反应器内。冷态物料和低温氧化剂都能起到端盖冷却的作用。端盖上开有铠装热电偶的端盖测温套管 20 轴向伸进端盖内，以测量反应区域温度。

为了防止高温燃烧区 16 可能放出过高的热量而造成端盖超温的安全隐

患，在反应器端盖 15 下方设置端盖冷却环槽 10。环槽焊接在端盖下方，内环槽为空气冷却环槽（相对冷空气入口通道），环槽底部有两圈孔道，内圈孔向下斜向燃料芯管方向，外圈孔斜向多孔蒸发壁方向，前者提供给燃料二次风，保证燃料充分燃烧，后者提供给物料进行完全或部分氧化；外环槽为物料冷却环槽（相对物料入口通道），底面有一圈孔向下斜向燃料芯管方向，使低温物料对火焰区进行有效包裹，降低高温流体对蒸发壁所造成的影响，也可对端盖进行有效冷却。反应器端盖设置测温套管 20 并内置铠装热电偶进行温度测量。此结构能够使物料、冷态氧化剂、高温氧化剂以及燃料流体从不同方向形成射流对撞，进行高效混和并形成高温区，有利于难氧化物质（例如氨氮等）的去除。

靠近釜体 3 内壁设置有筒状多孔蒸发壁 4，釜体外侧设置有蒸发壁入水口 9 和测温套管 19 连通至多孔蒸发壁与釜体内壁所形成的环腔中。洁净水预热后从蒸发壁水入口 9 进入蒸发壁环腔后，穿过多孔蒸发壁并在内侧形成均匀水膜，能够有效的防止盐沉积和腐蚀。测温套管 19 内置铠装热电偶来测量和监测反应器釜体壁温、蒸发壁壁温以及反应器内部反应流体的温度分布，以实现后续反应条件的调节、温度的梯度分布和安全控制。

催化剂箱 2 固定在中心管 22 垂直段周围，中心管的倾斜段与釜体底部的产物出口 7 连通。催化剂箱 2 为筒体，底部入口和顶部出口均为多孔圆板。其顶部出口多孔圆板上方设置可以方便拆卸的球形箱盖，采用螺钉固定于催化剂箱筒体上。该球形箱盖上方可设置有吊环，方便催化剂更换时的机械作业。箱盖将燃烧区和催化区隔离开，而且使反应流体在燃烧区所放出的热量能够有效地对箱盖内流体进行补热，以满足流程工艺要求。

釜体 3 底部设有冷却水入口 8，可在反应过程中根据工艺条件调节冷却水量以控制溶盐区温度。同时还有两个作用：(i) 当反应器底部脱盐管道发生堵塞，可以通过冷却水的通入提高底部盐的溶解性；(ii) 当发生反应器超温、超压事故时，可以通入冷却水快速降低反应器内部温度和压力，确保设备的安全运行。在亚临界溶盐区 17 附近和盐分离区 21 附近设置脱盐区测温套管 18 并内置铠装热电偶深入到催化剂箱体底部的脱盐区域，对盐分离区 21 及储盐区 17 温度进行检测。釜体 3 底部中心出口为固体盐排出口 6，根据实际操作情况，间歇式排出不溶解性盐。溶解性盐通过液体盐排出口 5 连续式排出反应器。

本发明的具体工作过程是，燃料和氧化剂通过高温预热后分别通过燃料芯管 12 和芯管外侧环隙进入反应器内部。当温度达到燃料起燃点时，燃料和氧化剂迅速燃烧放出大量热。经过低温预热的物料和一部分不经过预热的氧化剂分别通过物料入口 14 和冷空气入口 13 进入反应器端盖冷却环槽 10 中。

- 5 物料、氧化剂与燃料从不同方向进行射流、对撞，在燃烧区进行高效混合放热。反应流体经过高温燃烧区后，从催化剂箱外侧和蒸发壁之间的环隙流向反应器下方，固体盐在重力作用下与反应流体在脱盐区 21 进行分离。进行重力除盐过程后，流体由催化剂箱下端多孔圆板进入催化剂箱后向催化剂床层上部流动，经过催化氧化反应过程后，进入中心管 22，由上至下通过产物出口 7 流出反应器。分离后的固体盐进入溶盐区 17，并通过底部的固体盐排出口 6 排出，溶解性盐通过液体盐排出口 5 排出反应器。
- 10

7
权 利 要 求 书

1、一种利用辅助燃料补给热量的超临界水氧化反应器，包括釜体及其中的催化剂箱，其特征在于，釜体上端固联有端盖，端盖与催化剂箱箱顶上方之间的空间为高温燃烧区，催化剂箱下方为盐分离区；釜体底部中心设有固体盐排出口，固体盐排出口上方为亚临界溶盐区；釜体底部设有产物出口、
5 与亚临界溶盐区连通的冷却水入口和液体盐排出口；端盖上设置冷空气入口和物料入口通过轴向孔道与高温燃烧区连通；端盖中心设置燃料芯管轴向伸进端盖于高温燃烧区上方；燃料芯管外周与端盖之间有环隙，端盖侧面开有热空气入口通过水平孔道与环隙联通；燃料芯管伸进端盖部分管壁外侧设有螺旋翅片；端盖上开有铠装热电偶的第一测温套管轴向伸进端盖内；催化剂
10 箱固定在一个中心管的垂直段周围，中心管的倾斜段与釜体底部的产物出口连通；靠近釜体内壁设置有筒状多孔蒸发壁，釜体外侧设置有蒸发壁入水口和铠装热电偶的第二测温套管连通至多孔蒸发壁与釜体内壁所形成的环腔中。

2、如权利要求 1 所述的利用辅助燃料补给热量的超临界水氧化反应器，
15 其特征在于，在端盖下面设置端盖冷却环槽，包括用于空气冷却的内环槽和用于物料冷却的外环槽，内环槽底面有两圈孔，内圈孔向下斜向燃料芯管方向，外圈孔向下斜向多孔蒸发壁方向；外环槽底面有一圈孔向下斜向燃料芯管方向。

3、如权利要求 1 所述的利用辅助燃料补给热量的超临界水氧化反应器，
20 其特征在于，所述的燃料芯管下端出口为盲孔结构，燃料流出盲孔时通过管壁四周斜下方向的 4 个开孔向四周形成射流。

4、如权利要求 1 所述的利用辅助燃料补给热量的超临界水氧化反应器，其特征在于，所述催化剂箱为筒体，该筒体底部入口和筒体顶部出口均为多孔圆板，其顶部多孔圆板上设可拆卸的球形箱盖。

25 5、如权利要求 1 所述的利用辅助燃料补给热量的超临界水氧化反应器，其特征在于，釜体底部亚临界溶盐区与盐分离区附近设有内置铠装热电偶的第三测温套管。

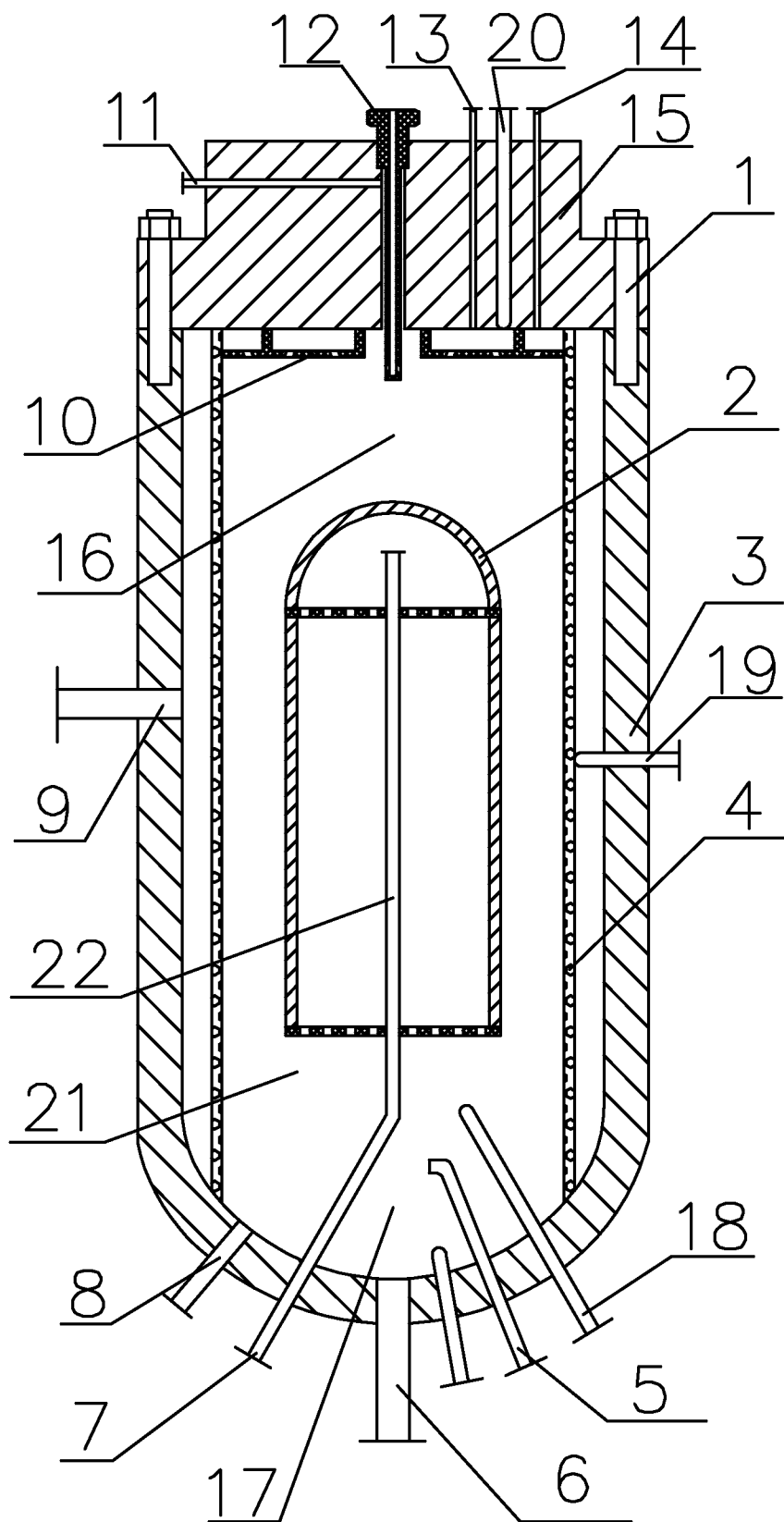


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2011/078050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 1/72 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNKI, CNPAT: SCW, supercritical, water, oxidation, fuel, heat, energy, recovery, reuse, recirculation, salt, catalyst

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN101973621A (UNIV XIAN JIAOTONG) 16 Feb. 2011(16.02.2011) claims 1-2, description, paragraph [0021], figure 1	1-5
A	CN101164912A (UNIV SHANDONG) 23 Apr. 2008(23.04.2008) the whole document	1-5
A	CN101560014A (UNIV XIAN JIAOTONG) 21 Oct. 2009(21.10.2009) the whole document	1-5
A	RU2309009C2 (AS SIBE CATALYSIS INST) 27 Oct. 2007(27.10.2007) the whole document	1-5
A	US5591415A (RPC WASTE MANAGEMENT SERVICES INC) 07 Jan. 1997(07.01.1997) the whole document	1-5
A	US5326540A (CHASTAGNER P) 05 Jul. 1994(05.07.1994) the whole document	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 06 Feb. 2012 (06.02.2012)	Date of mailing of the international search report 01 Mar. 2012 (01.03.2012)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451	Authorized officer GUO, Yanhua Telephone No. (86-10) 62084842

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/078050

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101973621A	16.02.2011	NONE	
CN101164912A	23.04.2008	NONE	
CN101560014A	21.10.2009	CN101560014B	09.02.2011
RU2309009C2	27.10.2007	RU2005128437A	20.03.2007
US5591415A	07.01.1997	NONE	
US5326540A	05.07.1994	NONE	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2011/078050

A. 主题的分类

C02F 1/72 (2006.01) i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C02F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPODOC, CNKI, CNPAT: 超临界, 水, 氧化, 燃料, 热量, 能量, 回收, 循环, 盐, 催化剂, SCW, supercritical, water, oxidation, fuel, heat, energy, recovery, reuse, recirculation, salt, catalyst

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN101973621A (西安交通大学) 16.2 月 2011(16.02.2011) 权利要求 1-2; 说明书第[0021]段, 图 1	1-5
A	CN101164912A (山东大学) 23.4 月 2008(23.04.2008) 全文	1-5
A	CN101560014A (西安交通大学) 21.10 月 2009(21.10.2009) 全文	1-5
A	RU2309009C2 (AS SIBE CATALYSIS INST) 27.10 月 2007(27.10.2007) 全文	1-5
A	US5591415A (RPC WASTE MANAGEMENT SERVICES INC) 07.1 月 1997(07.01.1997) 全文	1-5
A	US5326540A (CHASTAGNER P) 05.7 月 1994(05.07.1994) 全文	1-5



其余文件在 C 栏的续页中列出。



见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇
引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引
用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了
理解发明之理论或原理的在后文件“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的
发明不是新颖的或不具有创造性“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件
结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时,
要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

06.2 月 2012 (06.02.2012)

国际检索报告邮寄日期

01.3 月 2012 (01.03.2012)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

郭彦华

电话号码: (86-10) 62084842

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/078050

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101973621A	16.02.2011	无	
CN101164912A	23.04.2008	无	
CN101560014A	21.10.2009	CN101560014B	09.02.2011
RU2309009C2	27.10.2007	RU2005128437A	20.03.2007
US5591415A	07.01.1997	无	
US5326540A	05.07.1994	无	