(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111252975 A
(43)申请公布日 2020.06.09

(21)申请号 201811467722.2

(22)申请日 2018.12.03

(71)申请人 广州中国科学院先进技术研究所
地址 511458 广东省广州市南沙区海滨路1121号A栋
申请人 中国科学院深圳先进技术研究院

(72)发明人 苏闯建 张凤鸣 陈智宇 丁雅馨 陈顺权

(74)专利代理机构 广州容大专利代理事务所（普通合伙）44326
代理人 刘新年 何雪霞

(51)Int.Cl.
C02F 9/10(2006.01)
C02F 101/20(2006.01)
C02F 101/30(2006.01)

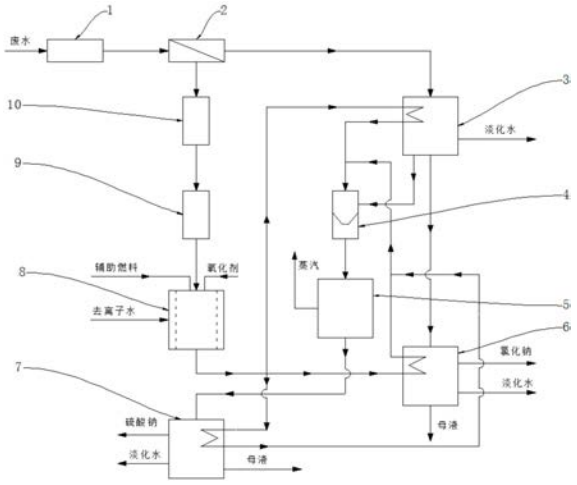
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

基于超临界水氧化的高盐有机废水资源化处理工艺与系统

(57)摘要

本发明涉及节能环保领域，具体公开了基于超临界水氧化的高盐有机废水资源化处理系统与工艺。本发明的高盐有机废水通过纳滤膜装置实现一价盐和二价盐的分离；二价浓盐水经超临界反应器氧化降解后，含有二价盐离子的高温高温反应流体进入低温多效蒸馏装置和强制循环蒸发结晶器加热一价盐溶液和二价浓缩盐溶液，冷却后进入引射器降压后，进入闪蒸罐蒸发浓缩，浓缩液进一步蒸发结晶，析出Na_2SO_4结晶盐；一价盐溶液进入低温多效蒸馏装置蒸发浓缩，产生浓盐溶液进入强制循环蒸发结晶器进一步蒸发结晶，获得淡化水和NaCl结晶盐。本发明COD降解彻底、无二次污染，能量重复利用效率高，不产生混盐产品，回收成品盐纯度高，环保节能。



CN 111252975 A

1.一种基于超临界水氧化的高盐有机废水资源化处理工艺，其特征在于，包括：包括以下步骤：

S1、纳滤分盐：高盐有机废水通过纳滤过滤，获得纳滤浓缩液和纳滤透过液；

S2、所述纳滤浓缩液采用超临界水氧化反应，去除其中的有机物，同时产生高温高压反应流体；

所述纳滤透过液先经低温多效蒸馏，获得淡化水和一价浓缩盐溶液；其中淡化水外排，一价浓缩盐溶液进一步蒸发结晶，获得一价盐晶体；

S3、所述高温高压反应流体，分别作为纳滤透过液浓缩过程的热源、一价浓缩盐溶液蒸发结晶过程的热源、二价浓缩盐溶液蒸发结晶过程的热源，换热后的高温高压反应流体变为低温反应流体；

S4、所述低温反应流体经过引射器后，进入闪蒸罐蒸发浓缩得到二价盐浓缩液，二价浓缩盐液进一步蒸发结晶，获得二价盐晶体。

2.根据权利要求1所述的基于超临界水氧化的高盐有机废水资源化处理工艺，其特征在于，还包括前处理步骤，在纳滤分盐前先对高盐有机废水进行前处理，去除高盐有机废水中的硬度、碱度、重金属离子、部分COD。

3.根据权利要求1所述的基于超临界水氧化的高盐有机废水资源化处理工艺，其特征在于，浓缩盐溶液蒸发结晶过程产生的母液及时外排。

4.一种基于超临界水氧化的高盐有机废水资源化处理系统，其特征在于，包括：

纳滤膜装置(2)、低温多效蒸馏装置(3)、引射器(4)、闪蒸装置(5)、第一强制循环蒸发结晶器(6)、第二强制循环蒸发结晶器(7)、内预热式超临界水膜反应器(8)、加热装置(9)及升压装置(10)；

所述纳滤膜装置(2)的透过液出口与低温多效蒸馏装置(3)盐溶液入口管路连接；纳滤膜装置(2)的浓缩液出口与升压装置(10)的物料入口管路连接；

所述升压装置(10)的物料出口与加热装置(9)的物料入口管路相连；所述加热装置(9)的物料出口与内预热式超临界水膜反应器(8)盐溶液入口相连；

所述内预热式超临界水膜反应器(8)的反应流体出口分别与低温多效蒸馏装置(3)的热源入口、第一强制循环蒸发结晶器(6)的热源入口和第二强制循环蒸发结晶器(7)的热源入口管路连接；

所述低温多效蒸馏装置(3)的热源出口、第一强制循环蒸发结晶器(6)的热源出口、第二强制循环蒸发结晶器(7)的热源出口分别与引射器(4)的工作流体入口管路相连；所述引射器(4)的出口与闪蒸装置(5)的入口管路相连；所述闪蒸装置(5)的浓缩液出口与第二强制循环蒸发结晶器(7)的盐溶液入口相连；

所述低温多效蒸馏装置(3)的浓缩液出口与第一强制循环蒸发结晶器(6)盐溶液入口相连。

5.根据权利要求4所述的基于超临界水氧化的高盐有机废水资源化处理系统，其特征在于，还包括前处理系统(1)，所述前处理系统(1)与纳滤膜装置(2)的盐溶液入口管路相连。

6.根据权利要求4所述的基于超临界水氧化的高盐有机废水资源化处理系统，其特征在于，所述内预热式超临界水膜反应器设置有去离子水注入口。

7.根据权利要求4所述的基于超临界水氧化的高盐有机废水资源化处理系统，其特征在于，所述第一强制循环蒸发结晶器和第二强制循环蒸发结晶器分别设置有母液排出口。

基于超临界水氧化的高盐有机废水资源化处理工艺与系统

技术领域

[0001] 本发明涉及节能环保领域，具体公开了基于超临界水氧化的高盐有机废水资源化处理工艺与系统。

背景技术

[0002] 高盐有机废水具有含盐量高、成分复杂、易产生结垢和腐蚀现象、有机物浓度高且难以降解等特点。若直接排放必然对环境产生极为不利的影响，造成大量水资源的严重浪费。

[0003] 目前最具潜力的有机废水处理技术之一，是采用超临界水氧化处理，在超过水的临界点(Pc＝22.1MPa,Tc＝374℃)的条件下，利用氧化剂将有机物进行“燃烧”氧化降解的方法。该技术利用超临界水的独特性质(如密度、粘度、介电常数、离子积降低，氢键减弱，扩散性能、非极性特征显著增强等)，将有机污染物彻底氧化为CO_2、H_2O等无毒无害产物，具有反应速率快、降解彻底、无二次污染等独特优势。

[0004] 当前，浓盐废水的处理方式主要是预处理技术、膜分离和低温多效蒸发浓缩或机械蒸汽再压缩蒸发技术等形成一系列工艺组合，以完成浓盐废水的浓缩与蒸发结晶，但这些处理方式存在有机物降解不彻底而易产生二次污染，产生的结晶杂盐按照危险废物处理，不仅处理成本高，而且由于高浓盐水中盐类浓度常常很高，特别经过浓缩后，其含量将达到10％-20％左右，这其中含有较为丰富的无机盐资源，造成无机盐资源的浪费。若长期堆放，可能造成结晶盐淋融，污染土壤和地下水，且对固化材料有很强的腐蚀性，具有严重的环境隐患。以反渗透为主的膜法脱盐技术回收率仅为75％，还有25％的含盐量更高的浓缩液排放，且还存在膜污堵严重的问题。因此，有必要开发一种低能耗、高处理效率的新技术，实现高盐废水的经济高效处理。

发明内容

[0005] 有鉴于此，本发明为解决高盐有机废水处理成本高、有机物降解不彻底处理易产生二次污染和无机盐资源化利用率低的问题，提出一种基于超临界水氧化的高盐有机废水资源化处理系统与工艺。

[0006] 为实现上述目的，本发明采取以下的技术方案：

[0007] 本发明的基于超临界水氧化的高盐有机废水资源化处理工艺，包括以下步骤：

[0008] S1、纳滤分盐:高盐有机废水通过纳滤过滤，获得纳滤浓缩液和纳滤透过液；

[0009] S2、所述纳滤浓缩液采用超临界水氧化反应，去除其中的有机物，同时产生高温高压反应流体；

[0010] 所述纳滤透过液先经低温多效蒸馏，获得淡化水和一价浓缩盐溶液;其中淡化水外排，一价浓缩盐溶液进一步蒸发结晶，获得一价盐晶体；

[0011] S3、所述高温高压反应流体，分别作为纳滤透过液浓缩过程的热源、一价浓缩盐溶液蒸发结晶过程的热源、二价浓缩盐溶液蒸发结晶过程的热源，换热后的高温高压反应流

体变为低温反应流体；

[0012] S4、所述低温反应流体经过引射器后，进入闪蒸罐蒸发浓缩得到二价盐浓缩液，二价浓缩盐液进一步蒸发结晶，获得二价盐晶体。

[0013] 作为本发明的其中一种实施方式，还包括前处理步骤，在纳滤分盐前先对高盐有机废水进行前处理，去除高盐有机废水中的硬度、碱度、重金属离子和部分COD。

[0014] 作为本发明的其中一种实施方式，为保证浓缩盐溶液蒸发结晶过程中结晶盐的出盐稳定性，浓缩盐溶液蒸发结晶过程产生的母液及时外排。

[0015] 本发明的基于超临界水氧化的高盐有机废水资源化处理系统，包括：

[0016] 纳滤膜装置、低温多效蒸馏装置、引射器、闪蒸装置、第一强制循环蒸发结晶器、第二强制循环蒸发结晶器、内预热式超临界水膜反应器、加热装置及升压装置；

[0017] 所述纳滤膜装置的透过液出口与低温多效蒸馏装置盐溶液入口管路连接；纳滤膜装置的浓缩液出口与升压装置的物料入口管路连接；

[0018] 所述升压装置的物料出口与加热装置的物料入口管路相连；所述加热装置的物料出口与内预热式超临界水膜反应器盐溶液入口相连；

[0019] 所述内预热式超临界水膜反应器的反应流体出口分别与低温多效蒸馏装置的热源入口、第一强制循环蒸发结晶器的热源入口和第二强制循环蒸发结晶器的热源入口管路连接；

[0020] 所述低温多效蒸馏装置的热源出口、第一强制循环蒸发结晶器的热源出口、第二强制循环蒸发结晶器的热源出口分别与引射器的工作流体入口管路相连；所述引射器的出口与闪蒸装置的入口管路相连；所述闪蒸装置的浓缩液出口与第二强制循环蒸发结晶器的盐溶液入口相连；

[0021] 所述低温多效蒸馏装置的浓缩液出口与第一强制循环蒸发结晶器盐溶液入口相连。

[0022] 作为本发明的其中一种实施方式，还包括前处理系统，所述前处理系统与纳滤膜装置的盐溶液入口管路相连。

[0023] 作为本发明的其中一种实施方式，所述内预热式超临界水膜反应器设置有去离子水注入口。

[0024] 作为本发明的其中一种实施方式，所述第一强制循环蒸发结晶器和第二强制循环蒸发结晶器分别设置有母液排出口。

[0025] 内预热式超临界水膜反应器，通过在反应器内形成热液火焰，该火焰可将常温注入反应器的物料迅速预热至反应温度，实现物料的预热从反应器外转移到反应器内，从而解决了物料在预热段的热解结焦及无机盐沉积，造成换热设备效率降低、甚至发生设备和管路堵塞的问题，此外，有机物在超临界水氧化反应时会释放大量的热能，当系统时稳定运行时，可达到系统的能量平衡，实现高盐有机废水的常温注入。

[0026] 引射器是一种利用射流湍动扩散作用卷吸空气产生真空度的装置，它没有运动部件，结构简单，工作可靠，便于综合利用，在高压流体降压工艺流程中也得到应用并显示出其独特的优越性。

[0027] 本发明的有益效果为：

[0028] 本发明的高盐有机废水通过纳滤膜装置截留浓盐水中二价盐离子(SO_4^{2-})和COD获

得浓缩二价浓盐水，允许Na^+、Cl^-和NO_3等流过获得一价盐水，实现一价盐和二价盐的分离；二价浓盐水经加压加热装置达到超临界状态(22.1MPa，374℃)后进入超临界反应器氧化降解，COD分解为CO_2和H_2O，含有二价盐离子的高温高温反应流体进入低温多效蒸馏装置和强制循环蒸发结晶器加热一价盐溶液和二价浓缩盐溶液，冷却后进入引射器降压，降压后反应流体进入闪蒸罐蒸发，获得蒸汽和浓缩液，浓缩液进入强制循环蒸发结晶器吸热蒸发，析出Na_2SO_4结晶盐，获得淡化水；一价盐溶液进入低温多效蒸馏装置吸收热量后蒸发浓缩接近饱和状态、获得淡化水，产生浓盐溶液进入强制循环蒸发结晶器进一步吸热蒸发浓缩结晶，获得淡化水和NaCl结晶盐，为保证NaCl结晶盐和Na_2SO_4结晶盐的出盐稳定性，强制循环蒸发结晶器及时外排母液，获得工业级NaCl和Na_2SO_4，实现高盐有机废中无机盐的资源化利用。

[0029] 本发明COD降解彻底、无二次污染，能量重复利用效率高，不产生混盐产品，成品盐纯度高，有效回收无机盐资源，环保节能。

附图说明

[0030] 图1为本发明基于超临界水氧化的高盐有机废水资源化处理系统结构示意图。

[0031] 图中标记：1-前处理系统，2-纳滤膜装置，3-低温多效蒸馏装置，4-引射器，5-闪蒸装置，6-第一强制循环蒸发结晶器，7-第二强制循环蒸发结晶器，8-内预热式超临界水膜反应器，9-加热装置，10-升压装置。

具体实施方式

[0032] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明实施例，对本发明的技术方案作进一步清楚、完整地描述。需要说明的是，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0033] 实施例1

[0034] 参照图1，基于超临界水氧化的高盐有机废水资源化处理系统，包括纳滤膜装置2、低温多效蒸馏装置3、引射器4、闪蒸装置5、第一强制循环蒸发结晶器6、第二强制循环蒸发结晶器7、内预热式超临界水膜反应器8、加热装置9及升压装置10；作为优选的，还包括前处理系统1。

[0035] 所述前处理系统1与纳滤膜装置2的盐溶液入口管路相连。

[0036] 所述纳滤膜装置2的透过液出口与低温多效蒸馏装置3的盐溶液入口管路连接；纳滤膜装置2的浓缩液出口与升压装置10的物料入口管路连接。

[0037] 所述升压装置10的物料出口与加热装置9的物料入口管路相连；所述加热装置9的物料出口与内预热式超临界水膜反应器8的盐溶液入口相连。

[0038] 所述内预热式超临界水膜反应器8的反应流体出口管路分为三条支路，第一条支路与低温多效蒸馏装置3热源入口连接；第二条支路与与第一强制循环蒸发结晶器6热源入口连接；第三条支路和第二强制循环蒸发结晶器7热源入口连接。三条支路将内预热式超临界水膜反应器8内的高温高压反应流体分流，作为低温多效蒸馏装置3、第一强制循环蒸发结晶器6、第二强制循环蒸发结晶器7的热源。

[0039] 所述低温多效蒸馏装置3的热源出口与引射器4的工作流体入口管路相连；第一强

制循环蒸发结晶器6的热源出口与引射器4的工作流体入口管路相连;所述第二强制循环蒸发结晶器7的热源出口与引射器4的工作流体入口连接;即高温高压反应流体在三条支路上分别换热降温后,汇流入引射器4。所述引射器4的出口与闪蒸装置5的入口管路相连;所述闪蒸装置5的出口与第二强制循环蒸发结晶器7的盐溶液入口相连。

[0040] 所述低温多效蒸馏装置3的浓缩液出口与第一强制循环蒸发结晶器6的盐溶液入口相连。

[0041] 系统初始启动时:

[0042] 高盐有机废水进入前处理系统1中,除去高盐废水中的硬度、碱度、重金属离子、部分COD;经前处理系统1的高盐有机废水进入纳滤膜装置2截留浓盐水中二价盐离子(SO_4^{2-})和COD获得二价浓盐水,允许Na^+、Cl^-和NO_3^-等流过获得一价盐水,实现一价盐和二价盐的分离。

[0043] 纳滤装置2截留的二价浓盐水经升压装置10和加热装置9达到超临界状态(22.1MPa,374℃)后,进入内预热式超临界水膜反应器8,在助燃剂和辅助燃料形成的热液火焰作用下燃烧氧化降解,COD分解为CO_2和H_2O。

[0044] 内预热式超临界水膜反应器8上的去离子水注入口注入去离子水形成亚临界水膜保护反应器。

[0045] 内预热式超临界水膜反应器8流出的含有二价盐离子的高温高压反应流体分别进入低温多效蒸馏装置3、第一强制循环蒸发结晶器6和第二强制循环蒸发结晶器7加热一价盐水和二价盐水。高温高压反应流体换热冷却后进入引射器4卷吸低温多效蒸馏器3内不凝性气体维持其低压状态。

[0046] 经引射器4降压后的反应流体进入闪蒸罐5蒸发,获得蒸汽和二价盐浓缩液,二价盐浓缩液进入第二强制循环蒸发结晶器7吸收高温高压反应流体热量蒸发浓缩,析出Na_2SO_4结晶盐,获得淡化水。为保证Na_2SO_4结晶盐的出盐稳定性,及时外排部分母液。

[0047] 由纳滤装置2分离出的一价盐水进入低温多效蒸馏装置3,吸收高温高压反应流体的热量后蒸发浓缩产生接近饱和状态的一价浓盐水,并获得淡化水,一价浓盐水进入第一强制循环蒸发结晶器6进一步吸收高温高压反应流体的热量蒸发浓缩结晶,获得淡化水和NaCl结晶盐。为保证NaCl结晶盐的出盐稳定性,及时外排少量浓缩母液。

[0048] 系统稳定运行时:

[0049] 加热装置9停止工作。高盐有机废水进入前处理系统1中,除去高盐废水中的硬度、碱度、重金属离子、部分COD;经前处理系统1的高盐有机废水进入纳滤膜装置2截留浓盐水中二价盐离子(SO_4^{2-})和COD获得二价浓盐水,允许Na^+、Cl^-和NO_3^-等流过获得一价盐水,实现一价盐和二价盐的分离。

[0050] 纳滤装置2截留的二价浓盐水经升压装置10和加热装置9达到超临界状态(22.1MPa,374℃)后,进入内预热式的超临界水膜反应器8,在助燃剂和辅助燃料形成的热液火焰作用下燃烧氧化降解,COD分解为CO_2和H_2O。

[0051] 内预热式超临界水膜反应器8上的去离子水注入口注入去离子水形成亚临界水膜保护反应器。

[0052] 内预热式超临界水膜反应器8流出的含有二价盐离子的高温高压反应流体进入分别低温多效蒸馏装置3、第一强制循环蒸发结晶器6和第二强制循环蒸发结晶器7加热一价

盐水和二价盐水。高温高压反应流体换热冷却后反应流体进入引射器4卷吸低温多效蒸馏器3内不凝性气体维持其低压状态。

[0053] 经引射器4降压后的反应流体进入闪蒸罐5蒸发，获得蒸汽和二价盐浓缩液，二价盐浓缩液进入第二强制循环蒸发结晶器7吸收高温高压反应流体热量蒸发浓缩，析出Na_2SO_4结晶盐，获得淡化水，为保证Na_2SO_4结晶盐的出盐稳定性，及时外排部分母液。

[0054] 由纳滤装置2流出的一价盐水进入低温多效蒸馏装置3，吸收高温高压反应流体的热量后蒸发浓缩产生接近饱和状态的一价浓盐水，并获得淡化水，产生浓盐水进入第一强制循环蒸发结晶器6进一步吸热蒸发浓缩结晶，获得淡化水和NaCl结晶盐。为保证NaCl结晶盐的出盐稳定性，及时外排少量浓缩母液。

[0055] 本发明方案可获得工业级NaCl、Na_2SO_4，实现高盐有机废水中无机盐的资源化利用。

[0056] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

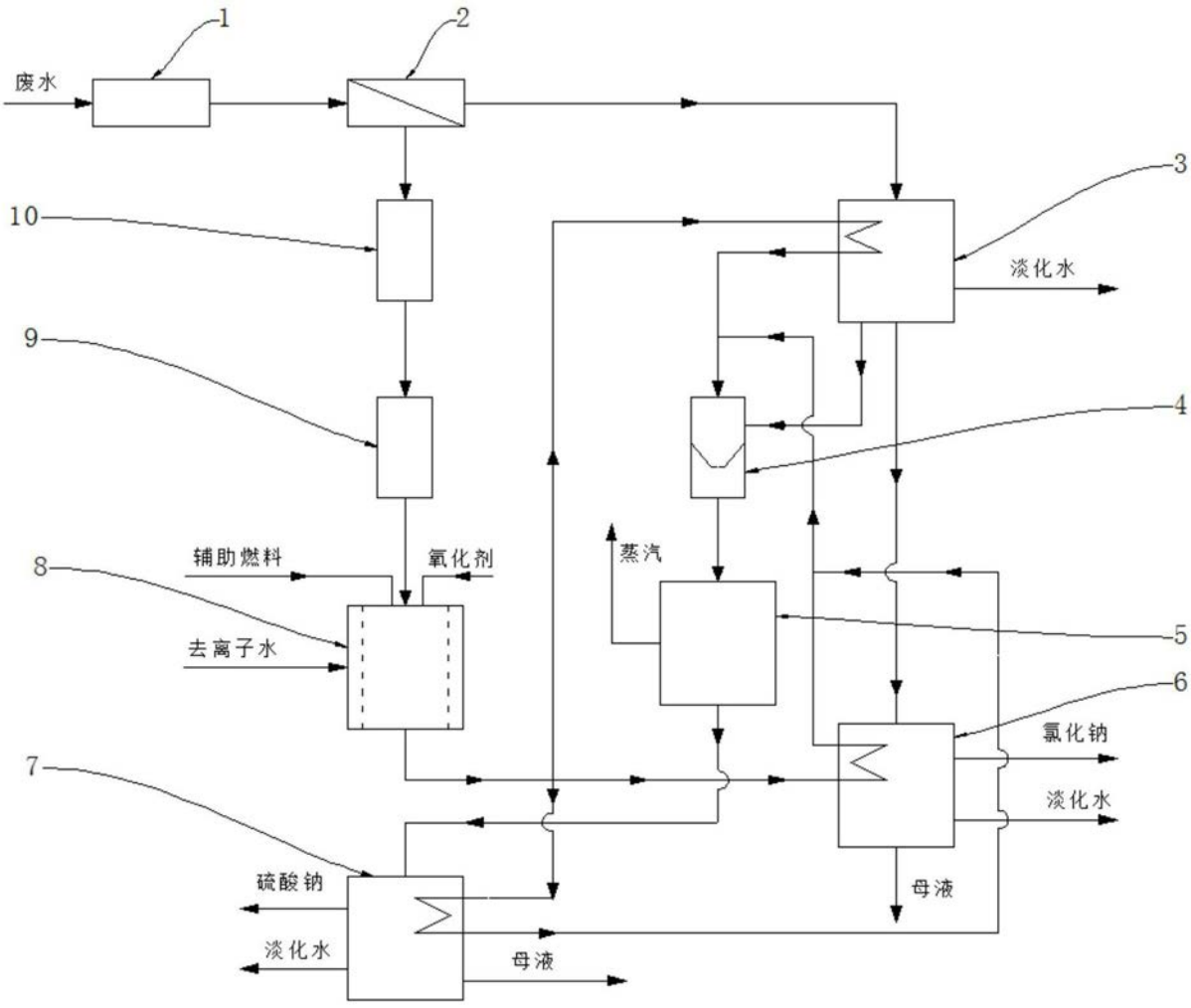


图1