



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00137125.8

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1186273C

[22] 申请日 2000.12.30 [21] 申请号 00137125.8

[71] 专利权人 深圳市宝利达实业有限公司

地址 518040 广东省深圳市福田区车公庙天安数码城 F3.8 栋 6 楼 C 座

共同专利权人 中国科学院地球化学研究所

郭捷

[72] 发明人 郭捷 杨国胜 刘永刚 李文蔚

朱咏煊

审查员 徐晓亚

[74] 专利代理机构 深圳市中知专利代理有限责任公司

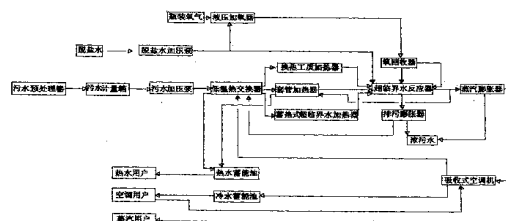
代理人 王雄杰

权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图 11 页

[54] 发明名称 超临界水氧化法流动式污水处理的方法及装置

[57] 摘要

本发明涉及一种超临界水氧化反应处理污水方法和装置，本发明超临界水氧化法流动式污水处理的方法，污水经计量、加压、加热后与通过纯净水施压的氧气送入超临界水反应器；经处理后的高温高压纯净水通过蒸汽膨胀器和孔板联合减压的装置进行减压，减压后的高焓值水进入蒸汽膨胀器，再次排盐、减压，与用热设备对接本发明的超临界水氧化法流动式污水处理及供能装置是由污水预处理器通过水泵及调节阀门连接到污水计量槽；污水计量槽通过高压水泵连接一低温热交换器后输入至超临界水反应器的污水入口，超临界水反应器的另两个入口分别连接液压加氧器和脱盐水；超临界水反应器输出分两路，一路通过蒸汽膨胀器和孔板减压装置连接到用热设备，另一路连接排污闪蒸发器。



- 1、一种超临界水氧化法流动式污水处理的方法，由污水送入超临界水反应器进行超临界氧化反应，有机污染物得以降解而污水中所含无机物因溶解度急剧降低得以析出而被分离的同时，成为一种纯净水，其特征在于污水经计量送入污水预处理池中对污水进行预处理，加入生石灰，使污水的 PH 值保持在 8 左右，使大部分的重碳酸盐沉积，相对降低污水硬度；污水经高压污水泵加压至超临界压力以上后，流入一低温热交换器，将污水加热到超临界点温度 373.95℃以下 20℃ 的温度，与通过纯净水施压的氧气送入超临界水反应器；经处理后的高温高压纯净水通过蒸汽膨胀器和孔板联合减压的装置进行减压，减压后的高焓值水进入蒸汽膨胀器，再次排盐、减压，与用热设备对接。
- 2、根据权利要求 1 所述的超临界水氧化法流动式污水处理的方法，其特征在于所述污水预处理池将经预处理的污水，由一普通污水泵送至不同浓度污水计量槽，用阀门调节送出污水。
- 3、根据权利要求 2 所述的超临界水氧化法流动式污水处理的方法，其特征在于所述的污水计量槽调节后的污水经加压后，送入低温热交换器，低温热交换器收集超临界反应器排污闪蒸废热蒸气，加温污水并进入第一级加热器，再将污水加热到超临界点温度 373.95℃以下 20℃ 的温度，与纯净水、氧气送入超临界水反应器进行第二级加热。

- 4、根据权利要求 3 所述的超临界水氧化法流动式污水处理的方法，其特征在于所述的加热器连接超临界反应器，将超临界反应器出来的高温高压纯净水在其中对污水进行逆流加热，加热器的纯净水和污水换热后，其出口温度控制在 55℃，经减压后直接进入热水蓄池，给用户 提供卫生热水。
- 5、根据权利要求 1 所述的超临界水氧化法流动式污水处理的方法，其特征在于经超临界反应器处理后的高温高压纯净水，通过设置的一种蒸汽膨胀器和孔板联合减压的装置进行减压，经孔板减压后的高焓值水进入蒸汽膨胀器，再次排盐、减压，输入吸收式空调机后，连接空调用户。
- 6、根据权利要求 1 所述的超临界水氧化法流动式污水处理的方法，其特征在于经超临界反应器处理后的高温高压纯净水，通过设置的一种蒸汽膨胀器和孔板联合减压的装置进行减压，经孔板减压后的高焓值水进入蒸汽膨胀器，再次排盐、减压，输入蒸气用户。
- 7、根据权利要求 1 所述的超临界水氧化法流动式污水处理的方法，其特征在于送入超临界水反应器的氧气直接通过阀门放进主体为一厚壁钢管制成的液压加氧装置，关闭气阀，打开高压水阀，高压水进入容器后将逐渐压缩氧气至所需超临界工作压力，供反应使用。
- 8、根据权利要求 7 所述的超临界水氧化法流动式污水处理的方法，其特征在于所述的液压加氧采用为间断进氧操作，设置了 2 套液压加氧装置交替运行，经第一级加热器加温至 360℃左右的污水和

经液压加氧装置加压后的适量氧，分别经不同管路进入超临界反应器的上端的污水入口和氧入口，经超临界反应器内一喷嘴进行充分雾化混合后，由中温热管二级加温装置，将污水和氧的混合物提温至大于  $374^{\circ}\text{C}$  的超临界温度，实现污水中有机物和氧的均相反应，将有机物迅速氧化成二氧化碳和水，同时水中的无机盐析出开始重力沉降，在超临界反应器内部设有一温度低于  $374^{\circ}\text{C}$  亚临界氧分离区和排污及洁净水出口区。

- 9、根据权利要求 1 所述的超临界水氧化法流动式污水处理的方法，其特征在于将超临界反应器中设立超临界反应区和次临界氧逸出区，并在反应器的氧进口进行氧气增压喷射，逸出的高温高压氧将因为氧气增压喷射形成的负压而被吸入反应器，同时和新增氧气进行热交换，提升氧气的总体温度。
- 10、一种超临界水氧化法流动式污水处理装置，包括高压泵、液压加氧器、污水预处理器、超临界水反应器、排污装置等，其特征在于污水预处理器通过水泵及调节阀门连接到污水计量槽；污水计量槽通过高压水泵连接一低温热交换器后输入至超临界水反应器的污水入口，超临界水反应器的另两个入口分别连接液压加氧器和脱盐水；超临界水反应器输出分两路，一路通过蒸气膨胀器和孔板减压装置连接到用热设备，另一路连接排污闪蒸发器。
- 11、根据权利要求 10 所述的超临界水氧化法流动式污水处理装置，其特征在于所述的污水计量槽分两路并联，一路是浓污水计量槽，另一路为稀污水计量槽，污水计量槽通过高压泵连接到超临界水

- 换热器的污水入口端，其污水出口端与第一加热器输入端连接。
- 12、 根据权利要求 11 所述的超临界水氧化法流动式污水处理装置，其特征在于第一加热器采用换热工质加热器或套管加热器或蓄热式超临界水加热器，第一加热器的输出端连接超临界反应器的污水入口端。
- 13、 根据权利要求 10 所述的超临界水氧化法流动式污水处理装置，其特征在于所述的蒸气膨胀器和孔板减压装置输出分别连接到蒸气用户和吸收式空调机蒸气膨胀器和孔板减压装置连接到用通过低温蓄能池连接到空调用户。
- 14、 根据权利要求 12 所述的超临界水氧化法流动式污水处理装置，其特征在于所述的吸收式空调机连接热水池输出到热水用户，还连接到低温热交换器输入端，低温热交换器另一输入端与排污闪蒸发器排污余回收端连接；排污闪蒸发器底端设置有浓渣出口。
- 15、 根据权利要求 10 所述的超临界水氧化法流动式污水处理装置，其特征在于液压加氧装置主体为一钢管制成的高压容器，通过阀门与工业氧气瓶连接；液压加氧装置的低端设置有高压水进口及出口。

## 超临界水氧化法流动式污水处理的方法及装置

本发明涉及一种超临界水氧化反应处理污水方法，特别是一种将污水处理和供能、节能合为一体的环保和能源技术相结合的方法和装置。将各种污水作为水源，把经过超临界水氧化法流动式反应器快速和高效处理后得到的高焓值的高温高压纯净水转变为各种参数的蒸汽，满足工业的各种需求或向用户供暖和提供卫生热水；也可和蒸汽吸收式溴化锂制冷机中央空调系统直接对接实现制冷；也可将其处理后的含高能的高温高压洁净水直接预热污水而大幅降低污水处理能耗，实现低成本、大批量的污水处理。

超临界水氧化法污水处理技术是近年来受到高度关注的一种处理有机污物和污水的极具优势的技术，具有反应速度快，反应完全和无二次污染等特点。其理论根据是水在温度  $T > 373.95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，压力  $P > 22.064\text{Mpa}$  的条件下成为非凝缩性高密度流体，即超临界水，具有常态时水所没有的一些性质，主要为：1)在超临界状态下，水的密度从接近于液体的状态到接近于气体的状态这个广泛的范围内连续变化。因此，以这样的流体作溶剂时，很容易控制它的溶剂特性。如：与密度和溶解特性有关的重要因子介电常数的值，在通常的条件下大约为 80，而温度在  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  的超临界状态下，其介电常数急剧下降到 2 左右。这样，超临界水就显示出了非极性物质的性质，成为对非

极性有机物质具有良好溶解能力的溶剂。相反，它对于无机物质的溶解度则急剧下降，导致原来溶解在水中的无机物由水中析出。2)氧气等气体在通常状态下在水中的溶解度较低，但在超临界水中氧气、氮气等气体的溶解度空前提高，以至于可以任意比例与超临界水互溶，而成为单一相。3)在超临界水中气液相界面消失，传输性能得到极大改善，具有低粘性和高扩散性，表面张力为零，向固体内部的细孔中的浸透能力非常强。4)在临界点附近，其物理化学性质(如密度、介电常数、比热容等)对温度和压力的变化十分敏感，即在不改变化学组成的条件下，可以用压力调节其性质。5)超临界水具有较高的热导率，因此具有良好的导热性能，有很高的传热速度，同时因其具有较高的定压比热容 ( $C_p$  在临界点附近趋近于无穷大)，是一种极好的热载体和热缓冲介质。

有效地利用以上的特异性质，就可以进行超临界水中的氧化反应，这就是“超临界水氧化法”(Supercritical Water Oxidation)。超临界水氧化法实际上是在超临界水状态下对原来悬浮或溶解在水中的有机物质进行氧化并加以去除的一种方法，它可以充分地引入氧参加反应(氧可以以任意比例溶入超临界水)，而且介质流体超临界水有极强的传输能力，不存在气液相界面之间的物质移动等问题(在超临界状态下，液相与气相之间的界面消失)，因此，提供了氧化反应的理想反应环境。最终生成物主要是二氧化碳和水。超临界水氧化法处理污水具有现有的其它污水处理技术所无法比拟的优点，主要体现在：有害物质的清除率几乎达到 100%、降解时间以秒计(取决于有

机物的种类、温度和压力)、几乎对所有有害物质均可处理,盐类和无机物因在超临界水中溶解度的急剧降低,使得将其从水中的分离变得较为容易,可以实现热量自给等。然而,因属于高温高压技术,设备投资可能较高,且操作需要长期在高温、高压、高氧浓度,污水含Cl<sup>-</sup>离子等苛刻条件下进行,如何防止设备的腐蚀成为主要问题。当前,国际上投入了越来越多的人力和物力致力于超临界水氧化法技术的发展,许多的科学研究和工程技术侧重于各种各样设计方式的超临界反应器的开发,以设法解决高温高压下设备材质的腐蚀问题,同时也有许多针对一些难降解、剧毒、爆炸性的特殊有机污料开发的超临界水氧化降解工艺,但是在最基本的超临界水氧化法(SCWO)污水处理工艺流程中,几乎所有的现有技术均将反应实现热量自给,作为节能降耗的必备措施,这仿佛成为了一种不加思索、必须遵守的原则,鉴于此,必须要添加大量的辅助燃料,或对低浓度污水进行浓缩,根据各种有机物热值的不同,污水中有机物的含量至少要达到2%--5%以上,才能使反应实现热量自给,这相当于有机污水的COD值等于80000mg/L—200000mg/L以上,需要耗费大量的氧,处理一吨这样污水的耗氧量至少为80-200公斤,实际上大部分有机污水COD值分布在每升几百~几万毫克之间,如市政污水多在1000mg/L以下,而严重污染环境的造纸厂高浓度有机污水也仅在50000mg/L左右,用这样的技术思想处理绝大部分种类的污水,添加辅助燃料成为不争的事实。这不仅会增加污水的处理成本,同时也带来了其它一系列问题,如:加精煤粉,会将至少2%-7%的灰份带入反应体系,增大超临界



反应器或管道堵塞的几率；添加油、醇等辅助燃料，会使处理成本提高。而且，辅助燃料的增加会增大反应中间产物的复杂性，如反应过程中生成的大量强氧化性自由基会加大对设备材质的腐蚀。同时，伴随而来的高耗氧量，无疑增大了投资成本和运行成本：如果用空气作为氧源，将需要昂贵的大排气量空气压缩机（用空气作氧源，折算氧量必须过量 100%），而且空气中高达 70%以上的氮气，不仅会阻碍超临界水中氧化反应的正常进行，而且会消耗一部分能量；用液氧将需要投资昂贵的空分设备或昂贵的具有良好保温设施的液氧储槽、液氧泵、汽化器等一系列设备；使用过氧化氢或硝酸不仅会大大提升成本，也会加大对设备材质的腐蚀；使用纯氧，会要求储氧罐具有较大体积，作为大体积的高压压力容器，其制造成本是较高的（工作压力必须大于 22.064MPa）。更为严重的是在高温高压的环境条件下，过高的氧浓度将加大设备氧腐蚀的严重程度。这也是为什么当前报道的有关这方面的种种技术方案由于采用了上述技术思想，造成投资或运行成本较高而没有真正获取市场的原因之一。国际上虽已建成几个小规模的中试厂，但近来报道最多的仍然是对特种有机物的超临界水氧化处理，特别是针对服务于军方的有关过期炸药、化学武器的销毁等要求处理量不大、不特别计较成本的用向。大多数从事这方面工作的科技人员，也认同使用超临界水氧化法的最佳有机物处理浓度为 2~20wt%，即仅适合于较高浓度的有机污水处理。

本发明的目的是提出一种技术方法，以及实现这种技术方法的一套装置。使用了超临界水氧化法这一高效、快速的污水处理方法，充

分利用了污水在超临界状态下发生氧化反应，有机污染物得以彻底降解而污水中所含无机物因溶解度急剧降低得以析出而被分离的同时，水具有超临界参数，成为一种含高能纯净水，将超临界反应器视为了一种以污水为水源的流动式超临界参数锅炉，污水以一定流量，氧也以一定流量同时进入超临界反应器，在外部热源或反应放热的作用下或两者共同作用下，得以在短时间内反应完毕后成为超临界流体洁净水流出、供能。

本发明的目的是通过如下技术方案来实现的：本发明由污水送入超临界水反应器进行超临界氧化反应，有机污染物得以降解而污水中所含无机物因溶解度急剧降低得以析出而被分离的同时，成为一种纯净水，其特征在于污水经计量送入污水预处理池中对污水进行预处理，加入生石灰，使污水的PH值保持在8，使大部分的重碳酸盐沉积，相对降低污水硬度；污水经高压污水泵加压至超临界压力以上后，流入一低温热交换器，将污水加热到超临界点温度 $373.95^{\circ}\text{C}$ 以下 $20^{\circ}\text{C}$ 的温度，与通过纯净水施压的氧气送入超临界水反应器；经处理后的高温高压纯净水通过蒸汽膨胀器和孔板联合减压的装置进行减压，减压后的高焓值水进入蒸汽膨胀器，再次排盐、减压，与用热设备对接。

本发明的超临界水氧化法流动式污水处理的方法，所述污水预处理池将经预处理的污水，由一普通污水泵送至不同浓度污水计量槽，用阀门调节送出污水。所述的污水计量槽调节后的污水经加压后，送入低温热交换器，低温热交换器收集超临界反应器排污闪蒸废热蒸

气，加温污水并进入第一级加热器，再将污水加热到超临界点温度 373.95℃以下 20℃的温度，与纯净水、氧气送入超临界水反应器进行第二级加热污水计量槽调节后的污水经高压污水泵加压至超临界压力以上后，流入一低温热交换器进行热交换，低温热交换器收集超临界反应器排污闪蒸废热蒸汽加温污水，加温的污水进入第一级加热器，将污水加热到超临界点温度 373.95℃以下 20℃的温度，送入超临界水反应器进行第二级加热。加热器连接超临界反应器，将超临界反应器出来的含高能高温高压纯净水在其中对污水进行逆流加热，加热器的纯净水和污水换热后，其出口温度可控制在 55℃，经减压后直接进入热水蓄池，给用户卫生热水。

本发明的超临界水氧化法流动式污水处理的方法，是经超临界反应器处理后的高温高压纯净水，通过设置的一种蒸汽膨胀器和孔板联合减压的装置进行减压，经孔板减压后的高焓值水进入蒸汽膨胀器，再次排盐、减压，输入吸收式空调机后，连接空调用户。经超临界反应器处理后的高温高压纯净水，通过设置的一种蒸汽膨胀器和孔板联合减压的装置进行减压，经孔板减压后的高焓值水进入蒸汽膨胀器，再次排盐、减压，输入蒸气用户。

本发明的超临界水氧化法流动式污水处理的方法中送入超临界水反应器的氧气直接通过阀门放进主体为一钢管制成的液压加氧装置，关闭气阀，打开高压水阀，高压水进入容器后将逐渐压缩氧气至所需超临界工作压力，供反应使用。液压加氧采用间断进氧操作，设置了 2 套液压加氧装置交替运行，经第一级加热器加温至 360℃左右

的污水和经液压加氧装置加压后的适量氧，分别经不同管路进入超临界反应器的上端的污水入口和氧入口，经超临界反应器内一喷嘴进行充分雾化混合后，由中温热管二级加温装置，将污水和氧的混合物提温至大于  $374^{\circ}\text{C}$  的超临界温度，实现污水中有机物和氧的均相反应，将有机物迅速氧化成二氧化碳和水，同时水中的无机盐析出开始重力沉降，在超临界反应器内部设有一温度低于  $374^{\circ}\text{C}$  亚临界氧分离区和排污及洁净水出口区。

本发明的超临界水氧化法流动式污水处理的方法，将超临界反应器中设立超临界反应区和次临界氧逸出区，并在反应器的氧进口进行氧气增压喷射，逸出的高温高压氧将因为氧气增压喷射形成的负压而被吸入反应器，同时和新增氧气进行热交换，提升氧气的总体温度。

本发明的超临界水氧化法流动式污水处理的装置，包括高压泵、液压加氧器、污水预处理器、超临界水反应器、排污装置等，其特征在于污水预处理器通过水泵及调节阀门连接到污水计量槽；污水计量槽通过高压水泵连接一低温热交换器后输入至超临界水反应器的污水入口，超临界水反应器的另两个入口分别连接液压加氧器和脱盐水；超临界水反应器输出分两路，一路通过蒸气膨胀器和孔板减压装置连接到用热设备，另一路连接排污闪蒸发器。

本发明的超临界水氧化法流动式污水处理的装置，污水计量槽分两路并联，一路是浓污水计量槽，另一路为稀污水计量槽，污水计量槽通过高压泵连接到超临界水换热器的污水入口端，其污水出口端与第一加热器输入端连接。

第一加热器可采用换热工质加热器或套管加热器或蓄热式超临界水加热器，第一加热器的输出端连接超临界反应器的污水入口端。蒸气膨胀器和孔板减压装置输出分别连接到蒸气用户和吸收式空调机，通过低温蓄能池连接到空调用户。吸收式空调机连接热水池输出到热水用户，还连接到低温热交换器输入端，低温热交换器另一输入端与排污闪蒸发器排污余热回收端连接；排污闪蒸发器底端设置有浓渣出口。

本发明的超临界水氧化法流动式污水处理的装置中的液压加氧装置主体为一厚壁钢管制成的小容积高压容器，通过阀门与工业氧气瓶连接；液压加氧装置的低端设置有高压水进口及出口。

本发明与现有技术相比具有能将各种污水作为水源，经过超临界水氧化法流动式反应器快速和高效处理后得到的高温高压纯净水转变为各种参数的蒸气，满足工业的各种需求或向用户供暖和提供卫生热水，也可以和蒸汽吸收式溴化锂制冷机中央空调系统直接对接实现制冷，还可以将其处理后的含高能的高温高压纯净水直接预热污水而大幅降低污水处理能耗，实现低成本、大批量的污水处理等优点。

本发明的附图说明如下：

图 1 是本发明超临界水氧化法流动式污水处理的方法流程图。

图 2a、2b 是本发明的超临界水氧化法流动式污水处理结构图。

图 3 是本发明的超临界水反应器结构示意图。

图 4 是本发明的排污闪蒸发器结构示意图。

图 5 是本发明的蒸气膨胀器结构示意图。

图 6 是本发明的液压加氧装置结构示意图。

图 7 是本发明的换热工质加热器结构示意图。

图 8 是本发明的低温热交换器结构示意图。

图 9 是本发明的蓄热式超临界水加热器结构示意图。

图 10 是本发明的套管加热器结构示意图。

下面结合附图说明对本发明作进一步详细的描述：如图 1 所示，首先由普通污水泵将待处理污水抽入污水预处理器，污水预处理器可以是一个污水预处理池，也可以用被膜水处理器。如果采用污水预处理池，可加入生石灰，使污水的 PH 值保持在 8 左右，使大部分的重碳酸盐（钙盐、镁盐）沉积，相对降低污水硬度，避免在管道和反应器内结垢，同时适当的弱碱性也可降低超临界的酸性反应环境造成的腐蚀。如果用被膜水处理器，可利用其除垢、除锈、除氧等多种功能，其阻垢率达到 97% 以上，除氧率在 98% 以上，可避免污水加热后在管道内造成的氧腐蚀。经预处理的污水，再由一普通污水泵送至污水计量槽，按不同浓度分装，可用阀门调节，机组启动时送出去的污水浓度在一定范围内保持相对稳定，使后续的超临界反应器运行工况相对稳定，避免频繁调节。污水计量槽调节后的污水经高压污水泵加压至超临界压力以上后，流入一如图 8 的低温热交换器进行热交换，此低温热交换器主要用于收集超临界反应器排污闪蒸废热蒸汽，以充分利用各种低位热能。由其出来经过热交换而被适度加温的污水进入第一级加热器，目的是将污水加热到超临界点温度（ $373.95^{\circ}\text{C}$ ）以下  $20^{\circ}\text{C}$  左右的温度，以避免直接加热进入临界点以后，无机盐大量析出沉

积在管道内堵塞管道，同时此级加热将施加主要的加热能量，避免后级需在超临界反应器内设置大功率的加热装置，不仅占据反应空间，还会带来腐蚀、结垢、承压等多种问题。此加热器可选用三种不同的加热方式，可根据不同的用户随工况来加以选择，分别为：1) 如图7的换热工质加热器：如采用导热姆换热剂和ZGM换热剂，利用其在高温（400℃左右，以利于和污水进行热交换）下饱和蒸汽压较低（约为1.2~1.6MPa）或密度较高或汽化潜热较高的良好特性，利用其饱和蒸汽和污水进行强化换热，有利于快速提升污水温度，而同时加热器因承压低，可降低投资成本。加热源可在较宽范围内选择，可用电能、燃油、燃气、甚至工业废热或低硫煤等。2) 如图9的蓄热式超临界水加热器：当纯水正好加热到临界点时，理论上其定压比热为无穷大，而且在临界点附近，导热系数极高，只要能精确控制临界点附近的温度和压力，不仅可大幅提高和污水的热交换系数，而且在加热器体积不大的情况下，可获取较大的热能储备，这在使用电能为加热源时显得特别重要，可以充分利用电网的低谷电价蓄能。3) 如图10的套管式加热器：设置此加热器的目的，是在污水处理量和实际供暖、制冷负荷或实际所需蒸汽负荷之间作出合理安排。特别是当使用电能加热时，为满足电网调峰的需要，可在白天用电高峰时，根据实际供暖、制冷负荷或实际所需蒸汽负荷确定污水处理量以降低用电负荷；而在夜晚用电低谷期，实际供暖、制冷负荷或实际所需蒸汽负荷较小时，可利用本加热器，将超临界反应器出来的含高能高温高压洁净水在其中对污水进行逆流加热。本加热器可使污水出口温度控制

在 360℃左右，处理后的纯净水和污水换热后，其出口温度可控制在 55℃左右，经减压后直接进入热水蓄池，给用户提供卫生热水。与此同时上述的两种加热器可和本加热器同时工作，以加大用电负荷，除蓄能外，可大大提升污水处理量，将白天用电高峰时未来得急处理的日排污量的余下部分进行全部处理，满足“水不出楼”的低成本污水处理思想。用超临界水氧化法处理污水，还需要将氧送入超临界反应器，为此至少需要将氧加压至超临界工作压力以上（至少要 >22.064Mpa），一般工业氧气瓶装压力为 15Mpa，如果采用机械压缩方式，在现有的技术条件下是不可能的，一方面压缩机使用油脂作润滑，遇氧容易燃烧，另一方面氧在压缩过程中，会氧化机械部件，造成故障，不用说纯氧，就是富氧空气也不行。如果采用其它作为氧化剂，如：用空气作为氧源，将需要昂贵的大排气量空气压缩机（空气中氧含量仅为 21%，且用空气作氧源，折算的氧需要量必须过量 100%），而且空气中高达 70%以上的氮气，不仅会阻碍超临界水中氧化反应的正常进行，而且会消耗一部分能量；如果用液氧将需要投资昂贵的空分设备或昂贵的具有良好保温设施的液氧储槽、液氧泵、汽化器等一系列设备；如果使用过氧化氢或硝酸不仅会大大提升成本，也会加大对设备材质的腐蚀。为此，本系统中设计了一套如图 6 的液压加氧装置，主体为一厚壁钢管制成的小容积高压容器，低成本的工业瓶装氧气可直接通过阀门放进容器，关闭气阀，打开高压水阀，高压水进入容器后将逐渐压缩氧气至所需超临界工作压力，供反应使用。本装置为间断进氧操作，设置了 2 套交替运行，并不影响污水处



理的连续进行。经第一级加热器加温至 360℃左右的污水和经液压加氧装置加压后的适量氧，分别经不同管路进入由厚壁钢管制成，用高压法兰密封，且设计了防腐和排渣功能的超临界反应器（详见图 3）的上端的污水入口和氧入口，经超临界反应器内一特别设计的喷嘴进行充分雾化混合后，由一个或多个（由污水流量决定）中温热管二级加温装置，将污水和氧的混合物提温至适当的超临界温度（大于 374℃），实现污水中有机物和氧的均相反应，将有机物迅速（反应时间取决于温度、压力和有机物种类）氧化成二氧化碳和水，同时水中的无机盐析出开始重力沉降。在超临界反应器内部设有一亚临界（压力不变，温度低于 374℃）氧分离区和排污及纯净水出口区，由于氧化反应需要过量氧（一般过量 50%-500%），未参加反应的剩余氧如果不加以利用，将会在下一道蒸汽膨胀闪蒸工序中混入供能蒸汽，不仅造成后续设备的高温高氧浓度腐蚀，而且也会造成氧的浪费，增加处理成本。设置氧分离区的理论根据是氧可以任意比例和超临界水互溶，而在非临界态水中，氧仅有较低的溶解度；此时的温度、压力对于反应产物二氧化碳来说，则远高于其临界点，为一种高密度超临界态，不会和氧发生混合，同时水为液态，只有氧会逸出，得以进行气、液分离。反应剩余氧通过在反应器的氧进出口设置的一氧气增压喷射泵形成的负压而被吸入反应器，同时和新增氧气进行热交换，这样一方面使氧得以循环使用，另一方面可提升进氧的温度，降低氧气耗费和能源耗费。此时沉降的无机盐和经反应处理的纯净水一同到达超临界反应器的排污区，在此区进行固、液沉降分离，以降低被处理水的杂

质含量，沉降的固体成分可视情况进行定期排污或连续排污。为回收排污余热，设置了排污闪蒸发器（详见图4），可将排污余热送入低温热交换器，以便在第一级加热前通过热交换器预热污水。而经处理后的高温高压纯净水，此时参数较高（温度约为374℃，压力为相应的超临界工作压力），可通过设置的一种蒸汽膨胀器和孔板联合减压的装置（详见图5）进行减压，孔板减压为通过耐磨、耐蚀金属孔板后的一种减压方法，避免了频繁使用减压阀而造成减压阀磨损失效。经孔板减压后的高焓值水进入蒸汽膨胀器，再次排盐、减压，可以和多种用热设备对接，例如以下几种：1) 根据用户要求，设计不同参数的蒸汽膨胀器，向用户提供各种参数的蒸汽；2) 可以减压成为标准饱和干蒸汽驱动蒸汽吸收式溴化锂制冷机，提供7-12℃冷水，满足中央空调制冷的需求；3) 通过蒸汽喷射泵进入蓄热器提供水暖和卫生热水；4) 也可直接加热污水，减少外部能源的供给，降低污水处理成本，并能提供50-60℃的热水，满足人们日常洗浴等对卫生热水的需求。

如图2a、2b所示，本发明的超临界水氧化法流动式污水处理及供能装置包括有超临界水反应器1，超临界水换热器2，套管加热器3，换热工质加热器4，低温热交换器5，液压加氧器6，蒸气膨胀器7，排污闪蒸器8，高压泵9等组成，污水计量槽分两路并联，一路是浓污水计量槽，另一路为稀污水计量槽，污水计量槽通过高压泵9连接到超临界水换热器2的污水入口端，其污水出口端与第一加热器输入端连接。第一加热器可采用换热工质加热器4或套管加热器3或

蓄热式超临界水加热器，第一加热器的输出端连接超临界反应器 2 的污水入口端。蒸气膨胀器 7 和孔板减压装置 22 输出分别连接到蒸气用户和吸收式空调机 25，通过低温蓄能池连接到空调用户。吸收式空调机 25 连接热水池输出到热水用户，还连接到低温热交换器 5 输入端，低温热交换器 5 另一输入端与排污闪蒸发器 8 排污余回收端连接；排污闪蒸发器底端设置有浓渣出口 20。

本发明的超临界水氧化法流动式污水处理装置中的液压加氧装置 6 主体为一厚壁钢管制成的小容积高压容器，通过阀门与工业氧气瓶连接；液压加氧装置 6 的底端设置有高压水进口及出口。

在启动机组前，事先将污水抽入污水预处理池 1，投入生石灰，使污水的 PH 值保持在 8 左右，使大部分的重碳酸盐（钙盐、镁盐）沉积，降低污水硬度。然后用泵抽入稀污水计量槽 2A 待处理；在脱盐水槽 2C 中预先储存脱盐水备用；在液压加氧装置的储氧罐 3 中，事先用工业氧气瓶通过阀门 4A 充氧以备用；在蓄热式超临界水加热器 5 中事先按其容积的 31.55% 填充超纯水，使随后将其水温加热到 373.95℃ 时，压力正好在 22.064Mpa，达到临界点。在正式启动机组前，先低压启动脱盐水加压泵 1A，使管道和反应器内充满清水，然后启动导热姆加热器 6 中的循环泵 1C 和电加热器 7A，或启动蓄热式超临界水加热器 5 中的电加热器 7B，使超临界反应器 9 中污水入口 8 处的水温为 360℃ 左右。然后正式启动机组运行：开动污水加压泵 1B，将稀污水计量槽 2A 中的待处理污水加压至 30Mpa，以 8L/min-24L/min 左右的流量（通过变频恒压调速供水方式控制），将

污水送至导热姆加热器 6 或蓄热式超临界水加热器 5 中进行强化换热式加热，以超临界反应器 9 中污水入口 8 处的水温为 360℃左右，来控制电加热器 7A 和 7B 的加热电功率。在开动污水加压泵 1B 的同时开动脱盐水加压泵 1A，以大约 2L/min 左右的流量（通过变频恒压调速供水方式控制），也将脱盐水加压至 30Mpa，其中一路作为冷却水从超临界反应器 9 中冷却水入口 10 处进入超临界反应器 9，另一路作为液压加氧装置的加压水，此时通过预先调整好的阀门 4B 的开度，将合适流量的高压氧压入超临界反应器 9 中氧入口 11。污水和氧通过超临界反应器 9 中的喷嘴 12 进行充分雾化混合后，由插入超临界反应器 9 中的中温热管 13，将来自电加热器 7C 的加热功率以超音速传至超临界反应器 9 中的反应区，将温度提升至 550℃，反应区的温度控制由安装在超临界反应器 9 中的热电偶 14 测温来控制电加热器 7C 的电功率实现。经反应处理后的纯净水、反应产物二氧化碳、此时开始沉降的无机盐以及未参加反应的过量氧经一定管程（亚临界区 16），在超临界反应器 9 外层夹套 15 中冷却水的热交换作用下，温度降至临界温度以下，水变为液态，一同进入超临界反应器 9 中的排污区 17，在这里通过一氧分离管 18，将分离出来的氧送入一设置在供氧管路中的氧气增压喷射泵 19，将氧增压后送入超临界反应器 9 中循环使用；此时，沉降的无机盐经排污阀 4C 进入排污闪蒸器 20 进行降压、闪蒸排污，并将排污余热送入低温加热器 21，用于后续污水的预热。同时经处理后的高温高压纯净水（温度约为 374℃，压力为 30MPa），通过设置的孔板减压装置 22 后，或者一路经阀门 4D 进入

蒸汽膨胀器，再次排盐、减压为 0.7Mpa 的标准饱和干蒸汽，驱动蒸汽吸收式溴化锂制冷机 25，提供 7~12℃冷水，满足 3000~9000m<sup>2</sup> 中央空调制冷或供暖的需求（以 8L/min~24 L/min 处理量计，分别对应反应滞留时间定为 1 分钟~20 秒）；或者另一路经阀门 4E 送入套管式加热器 24 加热污水。在白天用电高峰时，以供暖或制冷为主，仅启动导热姆加热器 6 作为污水的第一级加热用，关闭蓄热式超临界水加热器 5 和套管式加热器 24，以降低负荷；在晚间用电低谷期，可同时启动套管式加热器 24、蓄热式超临界水加热器 5 或三者同时启动，以加大用电负荷，大批量处理白天余留的污水排量，同时蓄能，满足日供能和污水处理指标。

本发明的附图 2a 中的标记 a、b、c、d、e、f、g、h 分别与附图中标记的 a、b、c、d、e、f、g、h 相连接。本发明的装置和工艺流程中，只有在开启瞬间需要加入纯净水（脱盐水）填充系统，使系统压力提升到设定的工作压力，通过加热到设定的工作温度后，用来对待处理的污水进行换热（第一级加热切，一旦系统达到稳定后就不需要再加入纯净水，随后在污水和定量氧的不断流入中实现对污水的连续处理。如果在启动时就使用污水，会造成系统处于正常式况后，对一些不流通污水位置的污染。至于液压加氧器 6 和超临界反应器 9 外层夹套 15 中所用的脱盐水，在系统达到稳定式况时均为经本系统处理后得到的纯净水。至于蓄热式超临界水加热器 5 中填充的超纯水是一次性填充并封闭的，可永久使用。



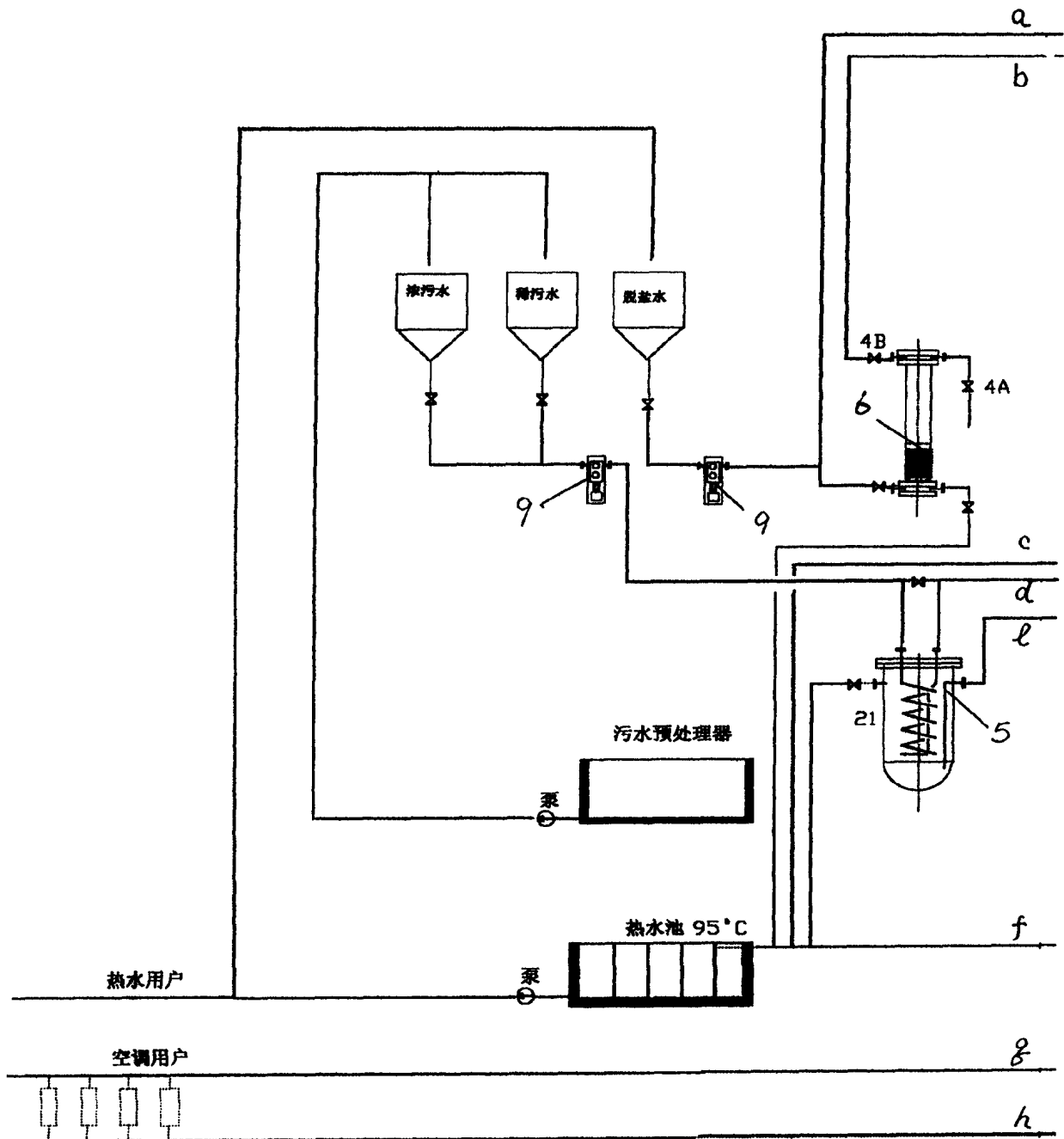


图 2a

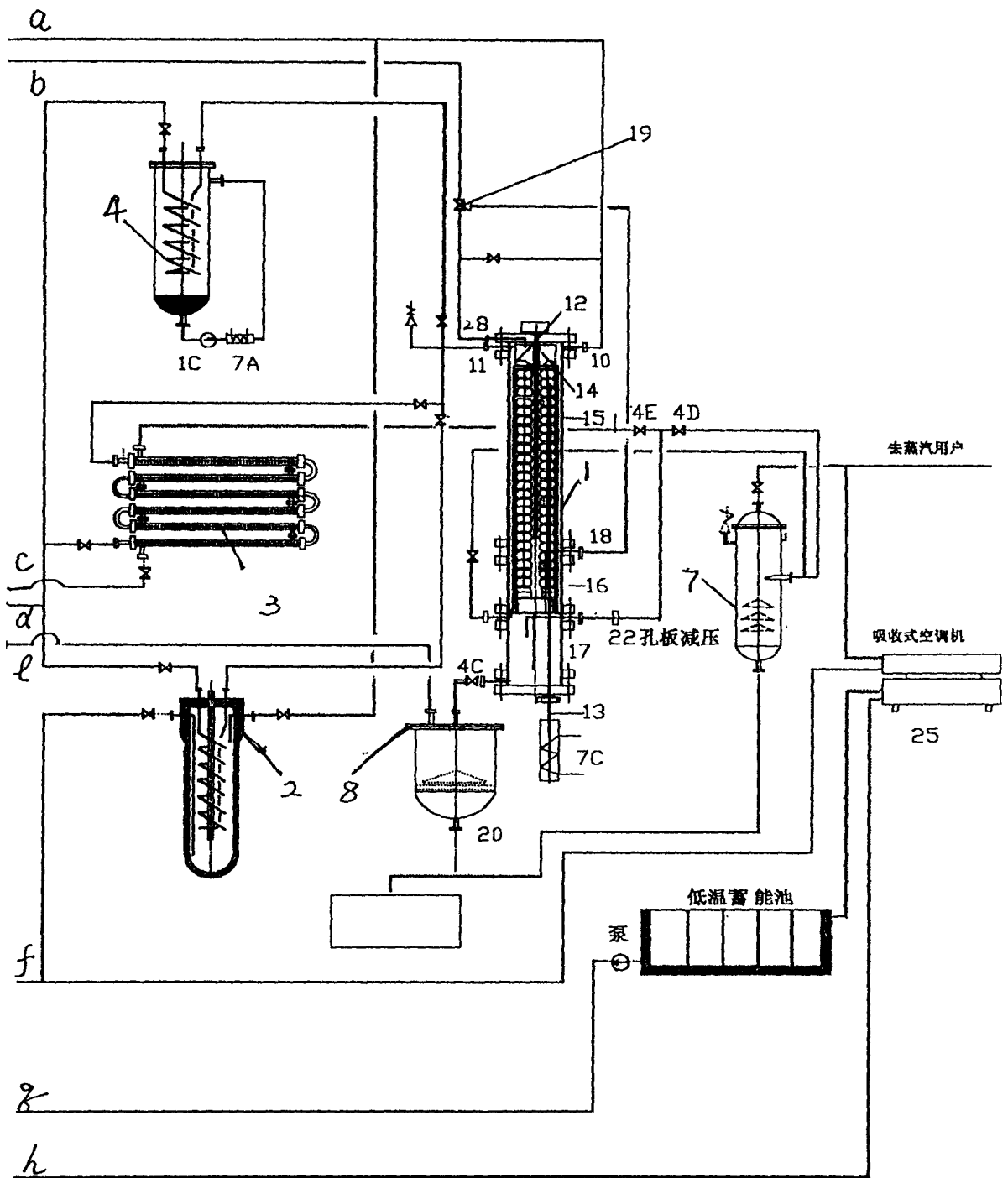


图2b



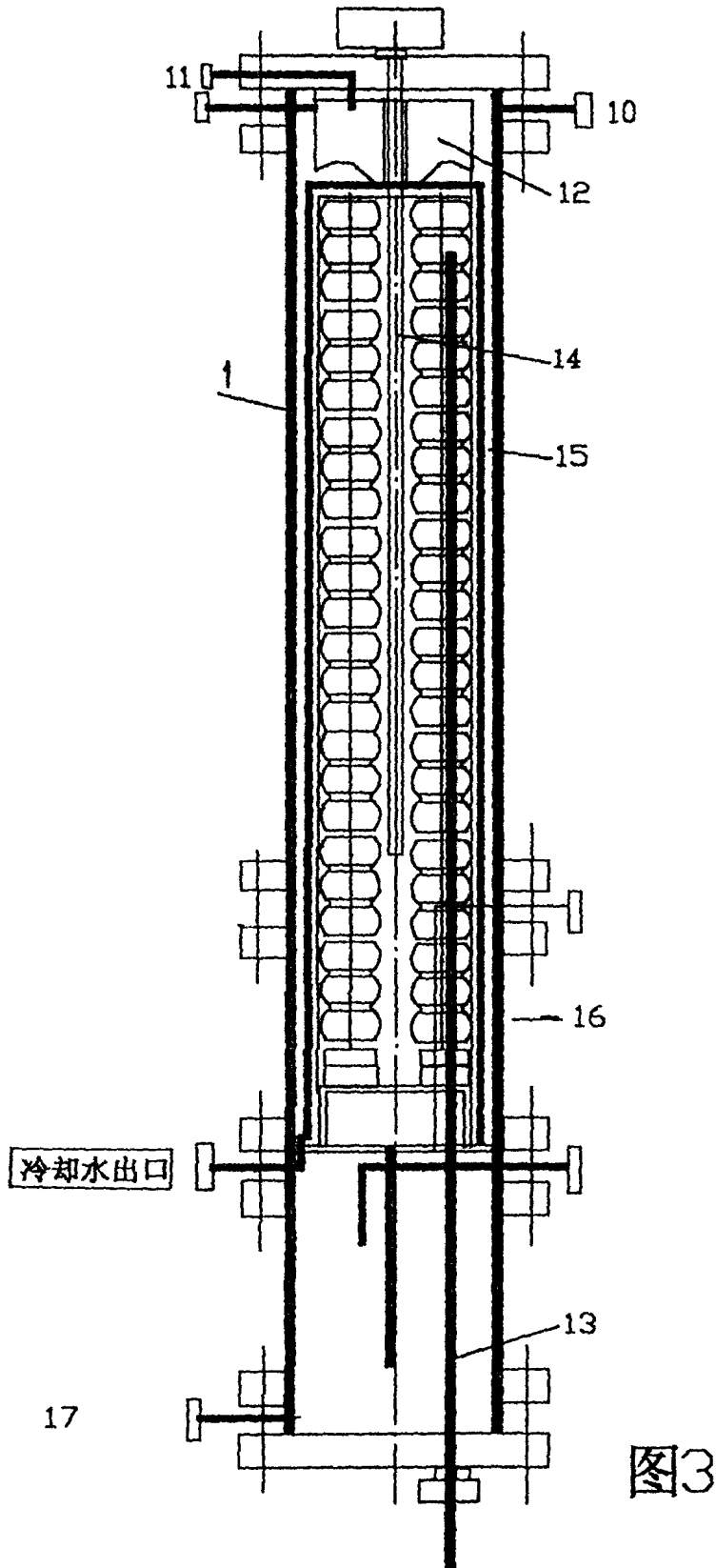


图3

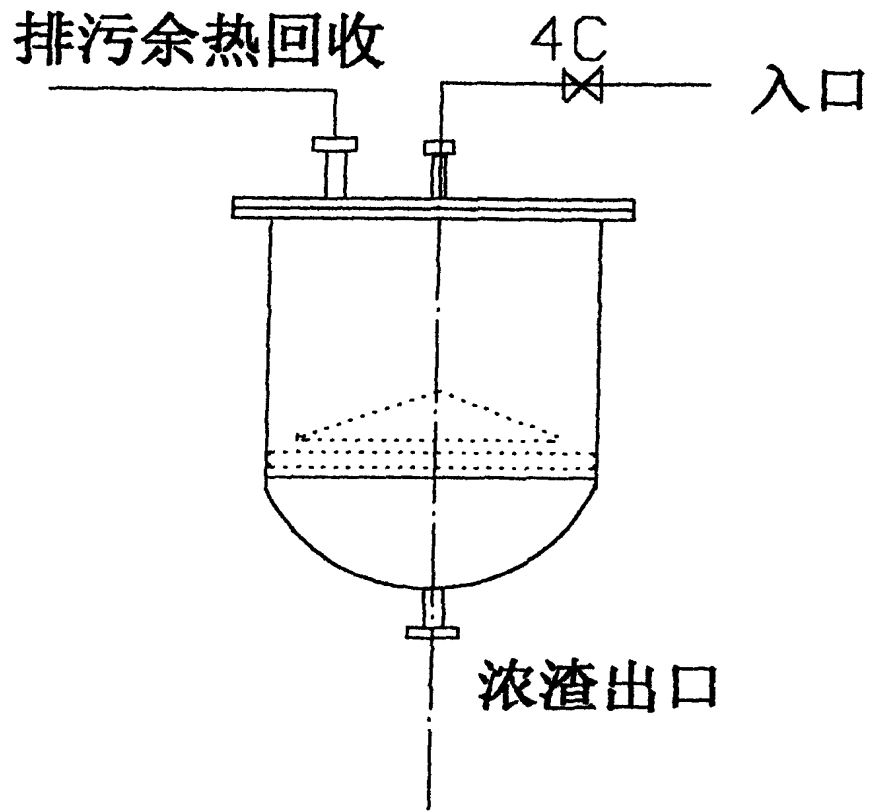


图4

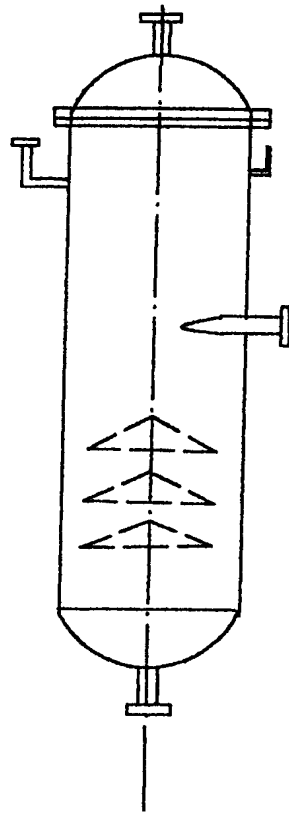


图5

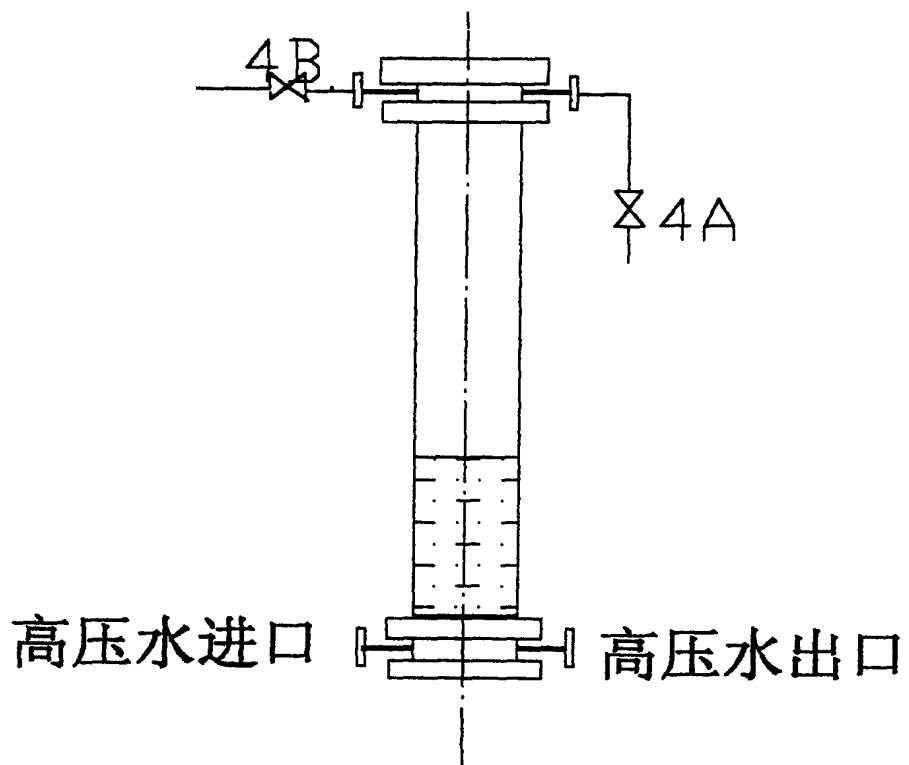


图6

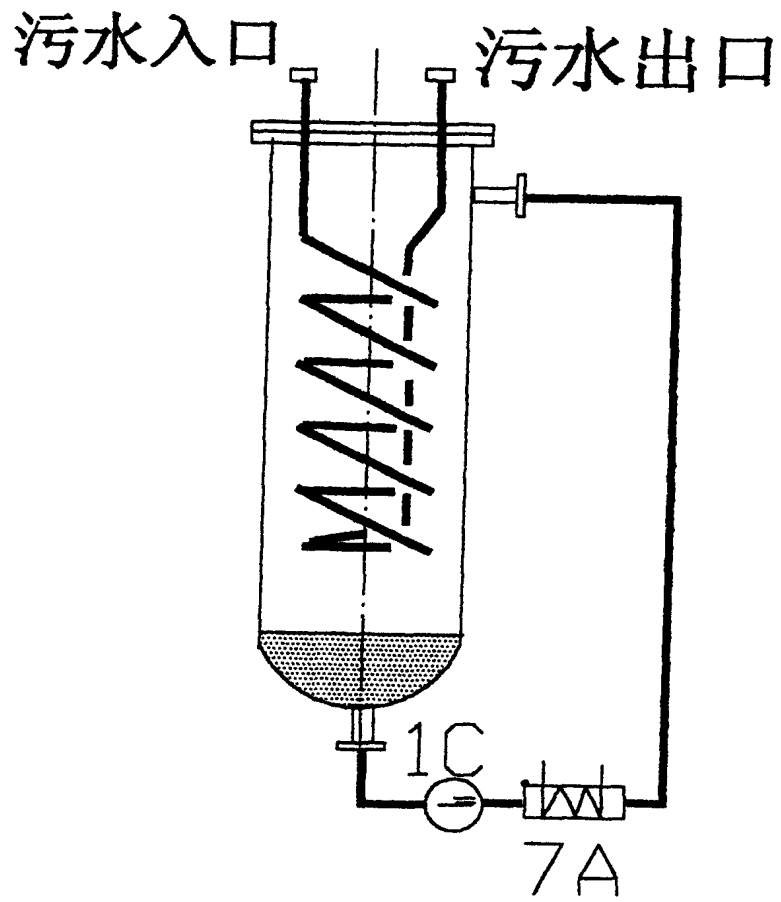


图7

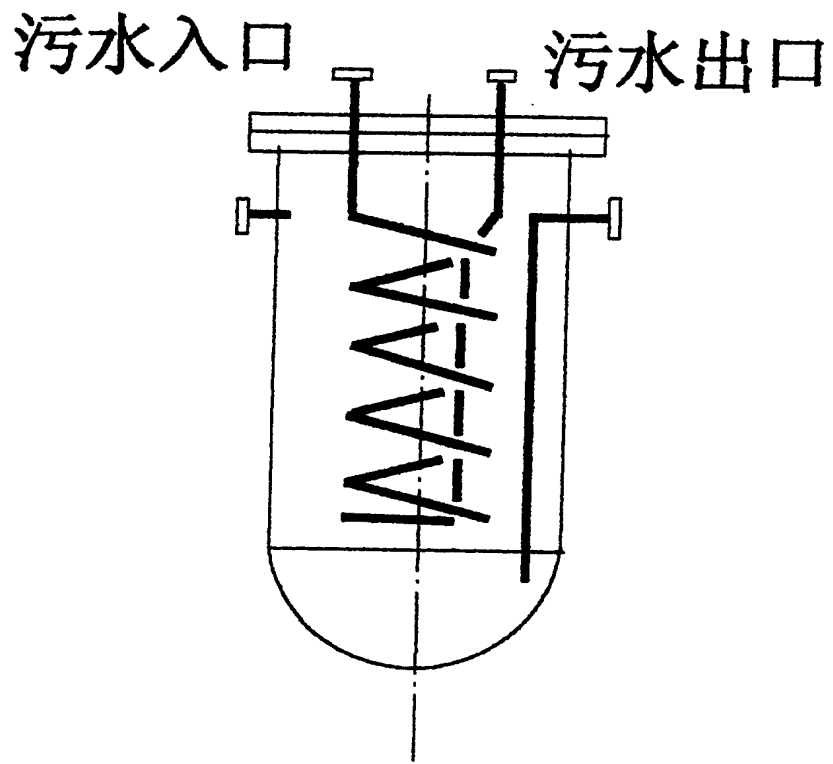


图8

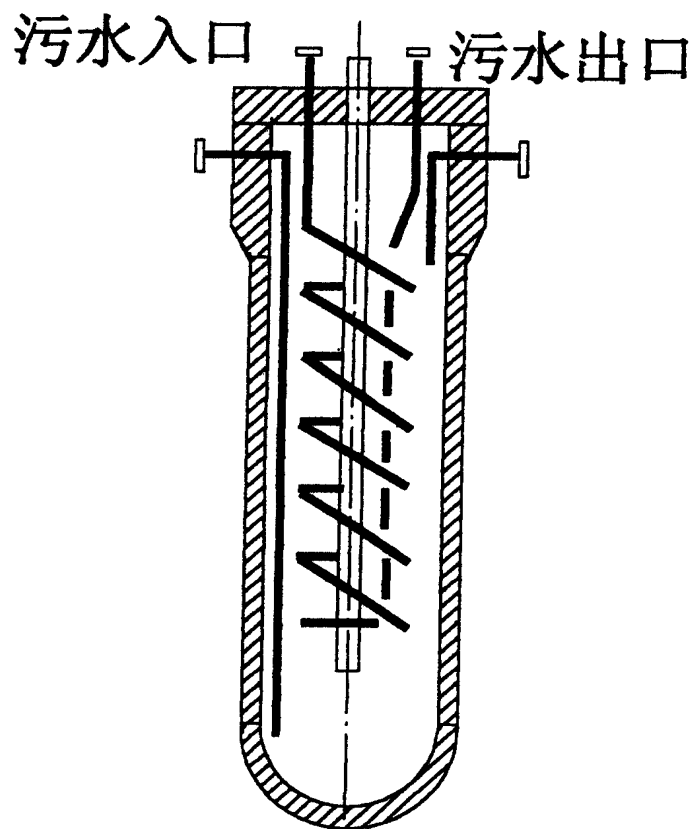


图9

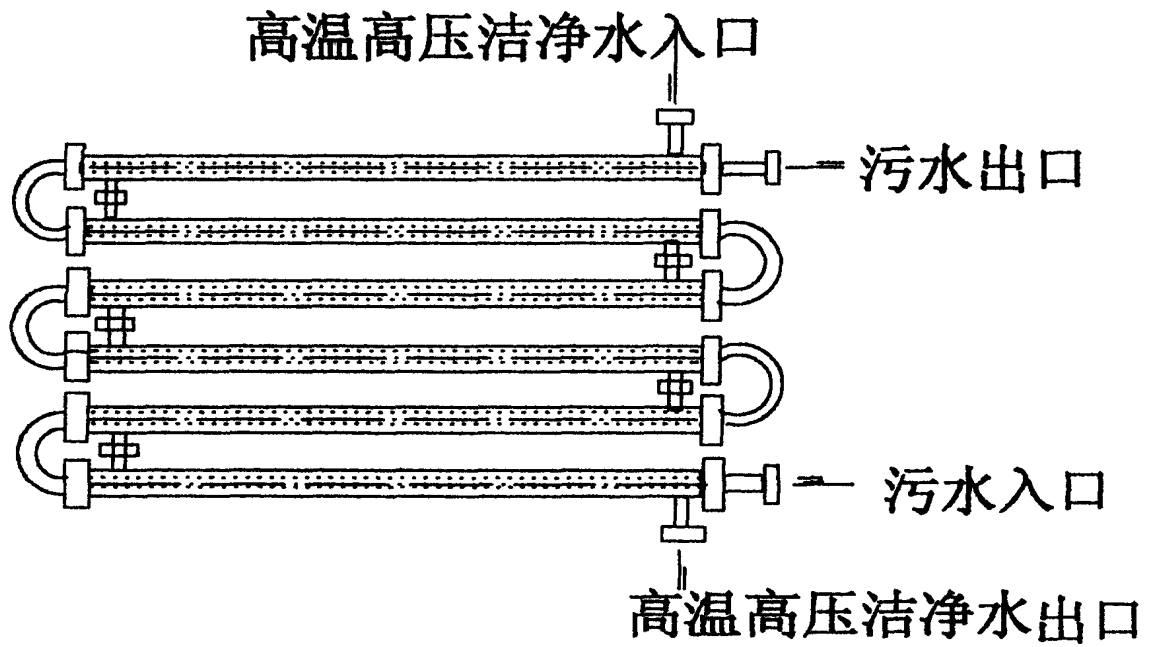


图10