(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108793551 B
(45)授权公告日 2021.06.08

(21)申请号 201810577799.9
(22)申请日 2018.06.07
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108793551 A
(43)申请公布日 2018.11.13
(73)专利权人 山东理工大学
地址 255086 山东省淄博市高新技术开发区高创园A座313室
(72)发明人 崔洪友 王景华 王勇 宋峰 孙秀玉 谢玉娇 赵萍萍 张广俊
(74)专利代理机构 淄博启智达知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 37280
代理人 王燕
(51)Int.Cl.
C02F 9/10(2006.01)
C02F 101/30(2006.01)

(56)对比文件
CN 106495386 A,2017.03.15
CN 106830558 A,2017.06.13
CN 102553628 A,2012.07.11
CN 102897869 A,2013.01.30
CA 949328 A,1974.06.18

审查员 刘青

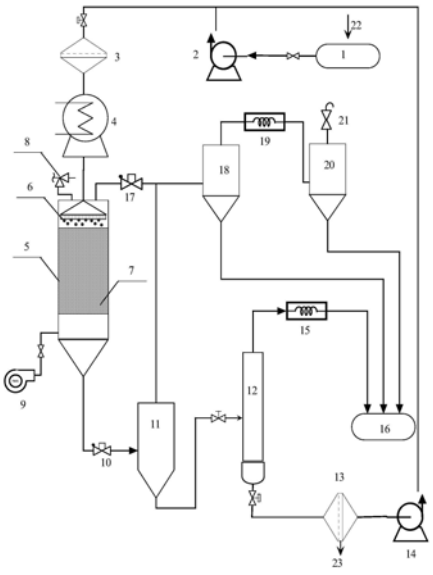
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种高盐高COD有机废水的处理方法及其处理装置

(57)摘要

本发明属于有机废水处理技术领域，具体涉及一种高盐高COD有机废水的处理方法及其处理装置。该处理方法为预先在高盐高COD有机废水中混入催化氧化助剂，经预热进入固定床反应器中，与氧化剂发生氧化反应，从而将废水中的有机物氧化为H_2O和CO_2，反应后的反应液经闪蒸、蒸发浓缩进行脱盐；本发明同时提供高盐高COD有机废水的处理装置。本发明将可溶性亚铁盐和V_2O_5/SBA-15相结合，充分发挥了二者间的协同作用，从而将废水中的有机物快速深度氧化而去除；大大降低有机废水中COD的含量，能够有效分离水和固体盐，且水和固体盐中有机物的含量低，分离出的水能够回用，固体盐也能够作为副产品使用。



CN 108793551 B

1.一种高盐高COD有机废水的处理方法，其特征在于：预先在高盐高COD有机废水中混入催化氧化助剂，经预热进入固定床反应器中，与氧化剂发生氧化反应，从而将废水中的有机物氧化为H_2O和CO_2，反应后的反应液经闪蒸、蒸发浓缩进行脱盐；所述的催化氧化助剂为可溶性亚铁盐，所述的固定床反应器内装SBA-15担载的V_2O_5多孔固体催化剂；

高盐高COD有机废水中混入可溶性亚铁盐后，Fe^{2+}在高盐高COD有机废水中的摩尔浓度为0.2-0.5mmol/L。

2.根据权利要求1所述的高盐高COD有机废水的处理方法，其特征在于：SBA-15担载的V_2O_5多孔固体催化剂为颗粒状，其孔隙率为30%。

3.根据权利要求1所述的高盐高COD有机废水的处理方法，其特征在于：氧化剂为氧气或空气。

4.根据权利要求1所述的高盐高COD有机废水的处理方法，其特征在于：氧化反应温度为120-300℃，氧化反应时间为5-180min，氧化反应压力为2.5-10.0MPa。

5.根据权利要求1所述的高盐高COD有机废水的处理方法，其特征在于：预热温度为120-300℃。

6.根据权利要求1所述的高盐高COD有机废水的处理方法，其特征在于：高盐高COD有机废水中的盐为KCl、NaCl或$CaCl_2$中的一种，盐的含量为1.0-25.0wt.%，COD的含量为2000-100000mg/L。

一种高盐高COD有机废水的处理方法及其处理装置

技术领域

[0001] 本发明属于有机废水处理技术领域，具体涉及一种高盐高COD有机废水的处理方法及其处理装置。

背景技术

[0002] 高盐高COD有机废水是指有机物和总溶解性固体物含量大于3.5wt.％的废水，其产生来源主要是：一、海水直接用于工业生产和生活后排放的废水；二、石油开采废水、医药/农药/染料及其中间体生产工艺废水、印染废水、精细化工废水、奶制品加工废水等。这些废水中无机盐的含量一般在15-25wt.％之间，有机物的COD含量在10^3-10^5mg/L之间，其对环境的污染十分严重。由于这些高盐高COD有机废水中存在大量的无机盐，对微生物具有强的抑制和毒害作用，从而严重影响生物处理系统的净化效果，难以采用生化法进行处理。随着对环保要求的不断提高，高盐高COD废水的处理已成为制约许多企业生产发展的瓶颈。

[0003] 高盐高COD有机废水传统的处理方法有以下两种：

[0004] 一、高盐高COD有机废水稀释后再经生物法、化学氧化法和物理处理法等进行处理，这种方法一般只适用于盐含量较低且COD含量也较低的情况，否则处理成本会很高。

[0005] 二、采用Fenton化学氧化法先对高盐高COD有机废水进行初步处理，然后再送到废水处理厂进行二次处理。Fenton化学氧化法是以双氧水为氧化剂，在亚铁离子作用下对有机物进行氧化降解的一种方法，其优点是操作条件较温和，但其缺点也是显而易见的：1)由于亚铁离子对双氧水具有很强的催化分解作用，导致双氧水的利用率不高，处理成本高；2)Fenton化学氧化法需要先将废水的pH调节接近中性，因而会消耗酸碱，同时会引入其它种类的无机盐；3)Fenton化学氧化法主要是将难降解有机物转化为相对易于生化降解的有机物，一般不能完全降解有机物，因而只能部分去除COD，后续还要进入生化处理装置进行二次降解，因此该方法通常只能作为难降解有机废水的预处理方法；4)对于高盐废水，经Fenton化学氧化法处理后，无机盐含量没有降低，还要通过稀释才能进行生化降解，否则生化降解过程中的细菌无法适应高盐含量；5)经Fenton化学氧化法处理后的高盐废水不适用于直接高效蒸发脱盐，因为Fenton法无法彻底降解有机物，这些残留的有机物易于进入无机盐中，导致脱除后的无机盐成为固体危险废弃物。

[0006] 中国专利CN104925997A公开一种催化剂可循环使用的高盐废水资源化处理方法。该专利处理废水的pH值范围为4.0-6.0，以H_2O_2为氧化剂，Cu^{2+}为催化剂，催化剂和氧化剂均采用分批加入的方式，可将高盐废水中的有机污染物氧化降解。氧化反应完成后用酸把反应液pH值调至2.0-4.0，再加碱中和沉淀回收催化剂，回收的催化剂加盐酸再溶解后，返回催化氧化反应器中循环使用。该专利采用H_2O_2为氧化剂，处理成本高，且Cu^{2+}对H_2O_2具有催化分解作用，因而H_2O_2的消耗量通常要高于理论量很多；另外，该专利采用先中和沉淀、再溶解的方法才能实现催化剂的循环使用，不仅会额外消耗大量的盐酸和氢氧化钠，而且额外产生的无机盐增加了处理成本。

[0007] 中国专利CN101618920A公开一种高COD、高氨氮、高盐度工业废水的处理方法，该

方法采用化学处理、微生物处理、膜生物反应器深度处理，然后经反渗透复合膜脱盐。该专利只限于含盐量为2000-10000mg/L，COD为800-6000mg/L工业废水的处理，不适合工业化生产。

[0008] 中国专利CN104909504A公开一种高盐、高COD废水处理系统及方法，该方法采用电催化氧化和多项催化氧化相结合的方式，处理COD为600ppm的废水。该专利只适用于低COD含量的废水处理。

[0009] 浙江大学龙辉在其硕士学位论文《均相催化湿式空气氧化连续处理高含盐高浓度有机废水》中以正丁醇、正丁醇-邻氯苯酚等模拟组分为研究对象，采用均相催化剂Cu^{2+}和Fe^{2+}，使得废水中COD的去除率达到90％，但在处理有机废水过程中催化剂金属离子的浓度较高，其浓度高至0.833mmol/L，一方面会造成处理成本高，另一方面也会导致回收盐质量指标较差。

[0010] 因此，高盐高COD有机废水的理想处理方法是先将有机物去除，然后再进行盐和水分离，这样不仅可以实现水的回收再利用，而且可以得到纯度较高的固体盐，从而实现零排放。目前高盐高COD有机废水的处理方法中，由于不能将有机物彻底氧化降解，分离出的水中常含有一定量的有机物，难以达到排放要求，而分离出的盐中也掺杂一定量的有机物，导致分离出的无机盐受到污染。此外，氧化反应过程中，如何实现气液两相充分接触以提高传质、传热和反应效率也是一个有待解决的问题。

发明内容

[0011] 本发明的目的是提供一种高盐高COD有机废水的处理方法，大大降低有机废水中COD的含量，能够有效分离水和固体盐，且水和固体盐中有机物的含量低，分离出的水能够回用，固体盐也能够作为副产品使用；本发明同时提供高盐高COD有机废水的处理装置。

[0012] 本发明所述的高盐高COD有机废水的处理方法为预先在高盐高COD有机废水中混入催化氧化助剂，经预热进入固定床反应器中，与氧化剂发生氧化反应，从而将废水中的有机物氧化为H_2O和CO_2，反应后的反应液经闪蒸、蒸发浓缩进行脱盐；所述的催化氧化助剂为可溶性亚铁盐；所述的固定床反应器内装SBA-15担载的V_2O_5多孔固体催化剂，即多孔固体催化剂V_2O_5/SBA-15。

[0013] 其中：

[0014] 高盐高COD有机废水中混入可溶性亚铁盐后，Fe^{2+}在高盐高COD有机废水中的摩尔浓度为0.2-0.5mmol/L。可溶性亚铁盐优选无水氯化亚铁。

[0015] 所述的SBA-15担载的V_2O_5多孔固体催化剂为颗粒状，其孔隙率为30％。

[0016] 所述的氧化剂为氧气或空气。

[0017] 所述的氧化反应温度为120-300℃，氧化反应时间为5-180min，氧化反应压力为2.5-10.0MPa，所述的氧化反应时间为废水在固定床反应器中的停留时间。

[0018] 所述的预热温度为120-300℃。

[0019] 所述的高盐高COD有机废水中的盐为KCl、NaCl或$CaCl_2$中的一种，盐的含量为1.0-25.0wt.％，COD的含量为2000-100000mg/L。

[0020] 本发明所述的高盐高COD有机废水的处理装置：包括废水储存罐，废水储存罐与过滤装置、预热装置、固定床反应器、闪蒸装置、蒸发装置、除盐过滤器依次连接；固定床反应

器还与一次气液分离器、蒸出水储存罐依次连接，固定床反应器底部与空气压缩机连接；蒸发装置与蒸出水储存罐连接。

[0021] 优选地，一次气液分离器还通过第一冷凝器、二次气液分离器与蒸出水储存罐依次连接；蒸发装置通过第二冷凝器与蒸出水储存罐连接；闪蒸装置还连接在固定床反应器和一次气液分离器之间的管路上；除盐过滤器还连接过滤装置。

[0022] 优选地，固定床反应器内部设有多孔固体催化剂床层，多孔固体催化剂床层的上方设有喷淋分布器；固定床反应器顶部设有安全阀。

[0023] 优选地，废水储存罐通过第一加压输送泵与过滤装置连接；固定床反应器与闪蒸装置之间的管路上设有液相减压调节阀；固定床反应器与一次气液分离器之间的管路上且靠近固定床反应器的一端设有汽相减压调节阀；除盐过滤器还通过第二加压输送泵连接过滤装置；二次气液分离器的顶部设有放空阀。

[0024] 本发明的有益效果如下：

[0025] (1)本发明将催化氧化助剂Fe^{2+}和多孔固体催化剂V_2O_5/SBA-15相结合，充分发挥了二者间的协同作用，从而实现废水中的有机物快速深度氧化降解。即充分利用催化氧化助剂Fe^{2+}的作用，将有机物快速氧化为羧酸等小分子中间产物，然后再利用多孔固体催化剂V_2O_5/SBA-15将这些中间产物快速氧化为CO_2和H_2O等最终产物。催化氧化助剂Fe^{2+}和多孔固体催化剂V_2O_5/SBA-15的协同作用还可以抑制多孔固体催化剂V_2O_5/SBA-15表面的结焦，从而延长了多孔固体催化剂V_2O_5/SBA-15的使用寿命。

[0026] (2)与现有技术相比，本发明处理有机废水过程中催化氧化助剂Fe^{2+}的浓度很低，在结晶过程中，催化氧化助剂Fe^{2+}仍然溶解于结晶母液中，避免了催化氧化助剂Fe^{2+}在蒸发浓缩结晶过程中的析出，从而提高了固体盐的质量；另外通过对结晶脱盐后的母液进行套用，实现催化氧化助剂Fe^{2+}的循环使用。

[0027] (3)本发明采用空气或氧气为氧化剂，具有价廉易得的优点，与双氧水、臭氧等氧化剂相比，处理成本低；与次氯酸盐、氯酸盐等氧化剂相比，不会在处理过程中引入其它物种，不产生新的盐种，从而有利于提高回收盐的纯度。

[0028] (4)本发明中的固定床反应器具有气液两相接触好、传质快的优点。在固定床反应器内部的上方设置喷淋分布器，使得进入固定床反应器的有机废水均匀喷洒于固定床反应器内的多孔固体催化剂V_2O_5/SBA-15表面形成液膜层，再依靠重力作用缓慢向下流动；在固定床反应器内，气相(氧气或空气)为连续相，液相为分散相；这样，极大地降低了氧气分子由气相经液膜层扩散至多孔固体催化剂V_2O_5/SBA-15表面的阻力，显著地提高了气液两相接触的面积，解决了传统气液两相反应时过程受传质控制的问题。

[0029] (5)本发明提供一种深度高效氧化工艺，由于氧化反应为放热反应，多孔固体催化剂V_2O_5/SBA-15表面的温度高于液膜层的温度，导致水分子汽化，加速了多孔固体催化剂V_2O_5/SBA-15表面物质的更新，强化了传热和传质速率，从而显著改善了反应效率，同时抑制多孔固体催化剂V_2O_5/SBA-15表面的氧化结焦，延长了催化剂寿命。

[0030] (6)本发明在处理有机废水过程中可以充分利用有机物氧化产生的热量维持系统运转，降低了废水处理过程中的能耗，不仅保证了系统自身的热量平衡，而且可以产生高压蒸汽，对外供热。

[0031] (7)本发明在催化氧化助剂Fe^{2+}和多孔固体催化剂V_2O_5/SBA-15的共同作用下，有

机废水中COD去除率在97％以上，固体盐中TOC与Fe^{2+}的含量极少，固体盐中盐含量≥98.5wt.％；Fe^{2+}≤4.0μg/g；TOC≤20.0μg/g。本发明大大降低有机废水中COD的含量，能够有效分离水和固体盐，且水和固体盐中有机物的含量低，分离出的水能够回用，固体盐也能够作为副产品使用。

附图说明

[0032] 图1是本发明高盐高COD有机废水处理装置的结构示意图；

[0033] 其中：1、废水储存罐；2、第一加压输送泵；3、过滤装置；4、预热装置；5、固定床反应器；6、喷淋分布器；7、多孔固体催化剂床层；8、安全阀；9、空气压缩机；10、液相减压调节阀；11、闪蒸装置；12、蒸发装置；13、除盐过滤器；14、第二加压输送泵；15、第二冷凝器；16、蒸出水储存罐；17、汽相减压调节阀；18、一次气液分离器；19、第一冷凝器；20、二次气液分离器；21、放空阀；22、催化氧化助剂；23、固体盐。

具体实施方式

[0034] 以下结合实施例对本发明做进一步描述。

[0035] 实施例1

[0036] (1)取高盐高COD有机废水(NaCl含量19.0wt.％，COD：20000mg/L)加入到废水储存罐中，加入无水氯化亚铁催化剂搅拌均匀，有机废水中Fe^{2+}的摩尔浓度为0.5mmol/L；

[0037] (2)预热至300℃，进入装有V_2O_5/SBA-15催化剂的固定床反应器中，与氧气发生反应；控制反应温度为300℃，反应压力为7.5MPa，停留时间为5min，废水的流速为200ml/min；

[0038] (3)在固定床反应器出口处取样分析，然后进入闪蒸装置，降温，经除盐过滤器离心分离出固体盐NaCl，离心后的浓缩液返回过滤装置，随后进入预热装置，套用到工艺中，实现催化氧化助剂的循环利用。

[0039] 经检测，处理后的有机废水COD的除去率为98.2％，NaCl的回收率为99.2％，固体盐烘干后进行分析，其质量指标为：NaCl：98.5wt.％；Fe^{2+}：3.1μg/g；TOC：10.8μg/g。

[0040] 实施例2

[0041] (1)取高盐高COD有机废水(NaCl含量24.1wt.％，COD：20000mg/L)加入到废水储存罐中，加入无水氯化亚铁催化剂搅拌均匀，有机废水中Fe^{2+}的摩尔浓度为0.5mmol/L；

[0042] (2)预热至120℃，进入装有V_2O_5/SBA-15催化剂的固定床反应器中，与氧气发生反应；控制反应温度为120℃，反应压力为2.5MPa，停留时间为180min，废水的流速为5.6ml/min；

[0043] (3)在固定床反应器出口处取样分析，然后进入闪蒸装置，降温，经除盐过滤器离心分离出固体盐NaCl，离心后的浓缩液返回过滤装置，随后进入预热装置，套用到工艺中，实现催化氧化助剂的循环利用。

[0044] 经检测，处理后的有机废水COD的除去率为97.25％，NaCl的回收率为99.0％，固体盐烘干后进行分析，其质量指标为：NaCl：98.6wt.％；Fe^{2+}：3.4μg/g；TOC：12.5μg/g。

[0045] 实施例3

[0046] (1)取高盐高COD有机废水(KCl含量10.0wt.％，COD：10000mg/L)加入到废水储存罐中，加入无水氯化亚铁催化剂搅拌均匀，有机废水中Fe^{2+}的摩尔浓度为0.2mmol/L；

[0047] (2)预热至300℃,进入装有V_2O_5/SBA-15催化剂的固定床反应器中,与氧气发生反应;控制反应温度为300℃,反应压力为10.0MPa,停留时间为5min,废水的流速为200ml/min;

[0048] (3)在固定床反应器出口处取样分析,然后进入闪蒸装置,降温,经除盐过滤器离心分离出固体盐KCl,离心后的浓缩液返回过滤装置,随后进入预热装置,套用到工艺中,实现催化氧化助剂的循环利用。

[0049] 经检测,处理后的有机废水COD的除去率为98.5%,KCl的回收率为99.2%,固体盐烘干后进行分析,其质量指标为:KCl:98.8wt.%;Fe^{2+}:2.9μg/g;TOC:15.1μg/g。

[0050] 实施例4

[0051] (1)取高盐高COD有机废水(NaCl含量10.0wt.%,COD:50000mg/L)加入到废水储存罐中,加入无水氯化亚铁催化剂搅拌均匀,有机废水中Fe^{2+}的摩尔浓度为0.2mmol/L;

[0052] (2)预热至200℃,进入装有V_2O_5/SBA-15催化剂的固定床反应器中,与氧气发生反应;控制反应温度为200℃,反应压力为5.0MPa,停留时间为5min,废水的流速为200ml/min;

[0053] (3)在固定床反应器出口处取样分析,然后进入闪蒸装置,降温,经除盐过滤器离心分离出固体盐NaCl,离心后的浓缩液返回过滤装置,随后进入预热装置,套用到工艺中,实现催化氧化助剂的循环利用。

[0054] 经检测,处理后的有机废水COD的除去率为97.9%,NaCl的回收率为99.1%,固体盐烘干后进行分析,其质量指标为:NaCl:98.7wt.%;Fe^{2+}:3.0μg/g;TOC:20.0μg/g。

[0055] 实施例5

[0056] (1)取高盐高COD有机废水(NaCl含量10.0wt.%,COD:100000mg/L)加入到废水储存罐中,加入无水氯化亚铁催化剂搅拌均匀,有机废水中Fe^{2+}的摩尔浓度为0.2mmol/L;

[0057] (2)预热至200℃,进入装有V_2O_5/SBA-15催化剂的固定床反应器中,与氧气发生反应;控制反应温度为200℃,反应压力为6.0MPa,停留时间为30min,废水的流速为33.3ml/min;

[0058] (3)在固定床反应器出口处取样分析,然后进入闪蒸装置,降温,经除盐过滤器离心分离出固体盐NaCl,离心后的浓缩液返回过滤装置,随后进入预热装置,套用到工艺中,实现催化氧化助剂的循环利用。

[0059] 经检测,处理后的有机废水COD的除去率为98.5%,NaCl的回收率为99.0%,固体盐烘干后进行分析,其质量指标为:NaCl:98.5wt.%;Fe^{2+}:3.5μg/g;TOC:10.1μg/g。

[0060] 实施例6

[0061] (1)取高盐高COD有机废水(KCl含量10.0wt.%,COD:50000mg/L)加入到废水储存罐中,加入无水氯化亚铁催化剂搅拌均匀,有机废水中Fe^{2+}的摩尔浓度为0.3mmol/L;

[0062] (2)预热至150℃,进入装有V_2O_5/SBA-15催化剂的固定床反应器中,与氧气发生反应;控制反应温度为150℃,反应压力为4.0MPa,停留时间为60min,废水的流速为16.7ml/min;

[0063] (3)在固定床反应器出口处取样分析,然后进入闪蒸装置,降温,经除盐过滤器离心分离出固体盐KCl,离心后的浓缩液返回过滤装置,随后进入预热装置,套用到工艺中,实现催化氧化助剂的循环利用。

[0064] 经检测,处理后的有机废水COD的除去率为98.8%,KCl的回收率为99.2%,固体盐

烘干后进行分析，其质量指标为：KCl：98.8wt.％；Fe^{2+}：3.3μg/g；TOC：17.6μg/g。

[0065] 实施例7

[0066] (1)取高盐高COD有机废水(NaCl含量15.0wt.％，COD：50000mg/L)加入到废水储存罐中，加入无水氯化亚铁催化剂搅拌均匀，有机废水中Fe^{2+}的摩尔浓度为0.3mmol/L；

[0067] (2)预热至150℃，进入装有V_2O_5/SBA-15催化剂的固定床反应器中，与氧气发生反应；控制反应温度为150℃，反应压力为4.0MPa，停留时间为120min，废水的流速为8.33ml/min；

[0068] (3)在固定床反应器出口处取样分析，然后进入闪蒸装置，降温，经除盐过滤器离心分离出固体盐NaCl，离心后的浓缩液返回过滤装置，随后进入预热装置，套用到工艺中，实现催化氧化助剂的循环利用。

[0069] 经检测，处理后的有机废水COD的除去率为99.0％，NaCl的回收率为99.3％，固体盐烘干后进行分析，其质量指标为：NaCl：98.7wt.％；Fe^{2+}：3.6μg/g；TOC：17.5μg/g。

[0070] 实施例1-7中固定床反应器的有效体积为1000ml。

[0071] 对比例1

[0072] 不添加无水氯化亚铁催化剂，不使用V_2O_5/SBA-15催化剂，其余步骤与实施例1相同。

[0073] 经检测，处理后的有机废水COD的除去率为20.2％，表明不添加无水氯化亚铁催化剂，不使用V_2O_5/SBA-15催化剂，有机废水氧化不彻底。NaCl的回收率为98.5％，固体盐烘干后进行分析，其质量指标为：NaCl：98.2wt.％；Fe^{2+}：未检出；TOC：1558.0μg/g。

[0074] 对比例2

[0075] 不使用V_2O_5/SBA-15催化剂，其余步骤与实施例1相同。

[0076] 经检测，处理后的有机废水COD的除去率为75.5％，表明不使用V_2O_5/SBA-15催化剂，有机废水氧化不彻底。NaCl的回收率为98.3％，固体盐烘干后进行分析，其质量指标为：NaCl：98.0wt.％；Fe^{2+}：3.8μg/g；TOC：756.0μg/g。

[0077] 对比例3

[0078] 不添加无水氯化亚铁催化剂，其余步骤与实施例1相同。

[0079] 经检测，处理后的有机废水COD的除去率为41.1％，表明不添加无水氯化亚铁催化剂，有机废水氧化不彻底。NaCl的回收率为98.1％，固体盐烘干后进行分析，其质量指标为：NaCl：98.0wt.％；Fe^{2+}：未检出；TOC：516.0μg/g。

[0080] 实施例1-7与对比例1-3中的数据如表1。

[0081] 表1数据表

[0082]

实施	催化氧化助剂	多孔固体催化剂	反应温度，	反应压力	停留时间	COD去除	固体盐的质量指标

[0083]

例	Fe^{2+} mmol/L		℃	MPa	Min	率 %	盐 含 量 , wt.%	Fe^{2+} , μg/g	TOC, μg/g
实 施 例 1	0.5	V_2O_5/SBA-15	300	7.5	5	98.2	98.5	3.1	10.8
实 施 例 2	0.5	V_2O_5/SBA-15	120	2.5	180	97.25	98.6	3.4	12.5
实 施 例 3	0.2	V_2O_5/SBA-15	300	10.0	5	98.5	98.8	2.9	15.1
实 施 例 4	0.2	V_2O_5/SBA-15	200	5.0	5	97.9	98.7	3.0	20.0
实 施 例 5	0.2	V_2O_5/SBA-15	200	6.0	30	98.5	98.5	3.5	10.1
实 施 例 6	0.3	V_2O_5/SBA-15	150	4.0	60	98.8	98.8	3.3	17.6
实 施 例 7	0.3	V_2O_5/SBA-15	150	4.0	120	99.0	98.7	3.6	17.5
对 比 例 1	无	无	300	7.5	5	20.2	98.2	未检出	1558.0
对 比 例 2	0.5	无	300	7.5	5	75.5	98.0	3.8	756.0
对 比 例 3	无	V_2O_5/SBA-15	300	7.5	5	41.1	98.0	未检出	516.0

[0084] 通过表1可以看出，本发明在催化氧化助剂Fe^{2+}和多孔固体催化剂V_2O_5/SBA-15的共同作用下，COD去除率在97％以上，固体盐中TOC与Fe^{2+}的含量极少，固体盐中盐含量≥98.5wt.％；Fe^{2+}≤4.0μg/g；TOC≤20.0μg/g。

[0085] 如图1所示，实施例1-7所用的高盐高COD有机废水的处理装置，包括废水储存罐1，废水储存罐1与第一加压输送泵2、过滤装置3、预热装置4、固定床反应器5、液相减压调节阀10、闪蒸装置11、蒸发装置12、除盐过滤器13依次连接；固定床反应器5还与汽相减压调节阀17、一次气液分离器18、蒸出水储存罐16依次连接，固定床反应器5底部与空气压缩机9连接；蒸发装置12上部与蒸出水储存罐16连接。

[0086] 其中：

[0087] 一次气液分离器18还通过第一冷凝器19、二次气液分离器20与蒸出水储存罐16依次连接；蒸发装置12通过第二冷凝器15与蒸出水储存罐16连接；闪蒸装置11还连接在固定床反应器5和一次气液分离器18之间的管路上；除盐过滤器13还通过第二加压输送泵14连接过滤装置3；

[0088] 固定床反应器5内部设有多孔固体催化剂床层7，多孔固体催化剂床层7的上方设有喷淋分布器6，固定床反应器5的顶部设有安全阀8；二次气液分离器20的顶部设有放空阀21。

[0089] 利用本装置处理高盐高COD有机废水时，先向废水储存罐1的有机废水中加入催化氧化助剂22，经第一加压输送泵2加压后进入过滤装置3，过滤后的有机废水再经预热装置4进入固定床反应器5中，通过喷淋分布器6将有机废水喷淋到多孔固体催化剂床层7上的多孔固体催化剂V_2O_5/SBA-15表面，通过空气压缩机9从固定床反应器5底部压入的氧化剂与有

机废水发生氧化反应，利用催化氧化助剂22和多孔固体催化剂V_2O_5/SBA-15的共同作用将废水中的有机物快速氧化为H_2O和CO_2等无毒化合物；

[0090] 氧化反应产生的液体经液相减压调节阀10减压后进入闪蒸装置11，闪蒸后的液体经过蒸发装置12进一步浓缩，产生的液体经除盐过滤器13分离，得到固体盐23和浓缩液，浓缩液中含有催化氧化助剂22，再通过第二加压输送泵14加压返回过滤装置3，随后进入预热装置4，套用到工艺中，实现了催化氧化助剂22的循环利用；经过蒸发装置12产生的气体通过第二冷凝器15冷凝成水，进入蒸出水储存罐16中；

[0091] 氧化反应产生的气体经汽相减压调节阀17减压后与闪蒸产生的气体一起进入一次气液分离器18进行分离，液体进入蒸出水储存罐16中，气体再经过第一冷凝器19进入二次气液分离器20中再次分离，得到的液体再进入蒸出水储存罐16中；通过本装置，实现了固体盐与水的高效分离。

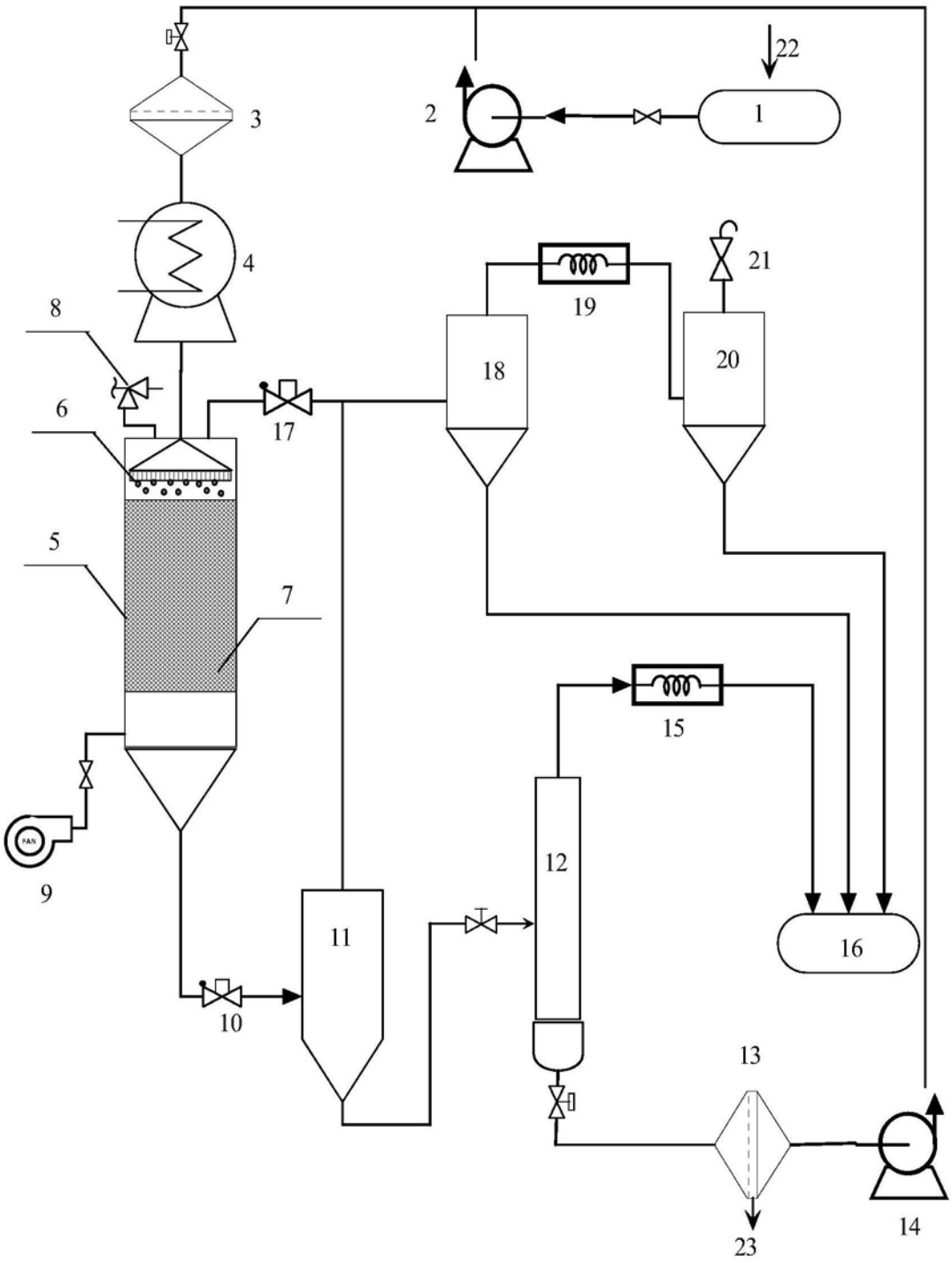


图1