

铜陵水处理设备 有机废水净化装置

产品名称	铜陵水处理设备 有机废水净化装置
公司名称	常州蓝阳环保设备有限公司
价格	23330.00/套
规格参数	品牌:蓝阳环保 产地:江苏常州 加工定制:是
公司地址	常州市新北区罗溪镇王下村民营工业园58号
联系电话	13585459000 13585459000

产品详情

生活污水和工业废水是我国水体的主要污染源，目前，生活污水处理技术已经趋于成熟，而工业废水处理还未得到根本解决，尤其是高浓度难降解有机工业废水的处理技术更不成熟。农药废水作为有机物含量很高的一支工业废水，化学需氧量含量高，可生化性低，处理难度大，投资和运行费高，并且有效和成熟的处理技术难以寻求，很多企业都没有找到一种有效的处理措施。

光催化氧化是有机污染物降解领域的一种新型绿色环保技术，在紫外光激发下可以产生具有强氧化性的羟基自由基以及超氧负离子等，将有机污染物分解为小分子然后再进一步降解为CO₂和H₂O。有研究者通过对含有一些农药成分（主要是毒死蜱、高效氯氟氰菊酯和二嗪磷）的实际工业废水进行处理，比较了光芬顿和太阳能光催化两种方法，得出光芬顿的去除率（90.7%）要大于光催化的去除率（79.6%）。

本实验以湖南海利综合农药废水为试验对象，拟采用Fenton氧化法和纳米TiO₂/UV光催化法进行氧化预处理。通过研究pH、纳米TiO₂用量、Fenton试剂用量及配比和一些辅助催化措施的影响，确定佳的工艺参数，在控制能耗和试剂用量的前提下，使COD、总磷、总氮、氨氮去除率大，提升废水可生化性，使各项污染物浓度达到业主要求标准。

1、试验材料

1.1 试剂与仪器

试剂：过氧化氢（30%w/w，分析纯），七水硫酸亚铁（分析纯）、浓硫酸（分析纯）、氢氧化钙（分析纯）、氢氧化钠（分析纯）、纳氏试剂（分析纯）、高分子有机絮凝剂

试验所用纳米TiO₂光催化氧化剂粉末为锐钛型，来源于浙江省杭州市，平均原级粒径25 ± 5nm，比表面积60~80m²/g，白色粉末状固体。

仪器：四氟乙烯消解罐、恒温磁力搅拌器、恒温干燥箱、电子天平、微波消解装置、紫外分光光度计、高压蒸汽消毒器、定氮蒸馏装置、恒温培养箱、光催化氧化装置（见图1）。

1.2 试验用水来源

实验水样取自湖南海利湖南农药化工有限公司综合废水气浮箱水样，经检测分析，特征污染物浓度情况如表1：

1.3 水质检测方法

COD测定方法：采用快速密闭催化消解法《水和废水监测分析方法》（第四版增补版）测定；

总磷的测定方法：采用钼酸铵分光光度GB/T11893-1989测定；

总氮的测定方法：采用碱性过硫酸钾消解，紫外分光光度法HJ636-2012测定；

氨氮的测定方法：采用纳氏试剂分光光度法HJ535-2009测定；

BOD5测定方法：采用稀释与接种法HJ505-2009测定；

pH测定方法：采用雷磁pHs-25计测定。

2、实验结果与讨论

2.1 芬顿氧化试验

取一定体积的综合废水，调节pH后加入Fenton试剂，搅拌反应一段时间后，调节pH后加入絮凝剂进行絮凝沉淀，固液分离后，取上清液待用。

2.1.1 pH对降解COD的影响

为确定Fenton氧化工艺的佳pH，在固定 $Fe^{2+}=0.4g/L$ 、 $H_2O_2=1.2\%$ 、反应时间 $t=90min$ 等实验参数不变的情况下改变废水的pH，分别在pH为1、3、5、7和9条件下进行单因素实验，实验完后取处理后水样测COD含量并比较分析，以确定佳反应pH值。实验结果如图2所示。

从图2结果可以看出，随着废水pH的增加，废水的COD去除率先增大后逐渐降低。当调节的pH=3左右时，废水的COD去除率达到大值，约37%；随着pH的增大，COD去除率逐渐减小，其原因是碱度增强， Fe^{2+} 更容易形成 Fe^{3+} ， Fe^{3+} 更容易水解形成羟基铁复合物，形成 $Fe(OH)_3$ 胶体或 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ 无定型沉淀，从而降低了体系的催化活性，抑制了羟基自由基的产生。故Fenton氧化的适宜pH=3。

2.1.2 H_2O_2 对降解COD的影响

为确定Fenton氧化阶段佳 H_2O_2 用量，在固定pH=3、 $Fe^{2+}=0.4g/L$ 、反应时间 $t=90min$ 等实验参数不变的情况下改变 H_2O_2 用量，分别在 H_2O_2 为0.3%、0.6%、0.8%、1.5%和2.4%条件下进行单因素实验，实验完后取处理后水样测COD含量并比较分析，以确定佳反应 H_2O_2 的浓度。实验结果如图3所示。

从图3可以看出，在固定 Fe^{2+} 浓度等条件不变的情况下，随着 H_2O_2 浓度的增加，废水COD去除率逐渐增加，当 H_2O_2 浓度为0.8%左右时，COD去除率达到大值39%左右，进一步增大 H_2O_2 浓度，COD去除率不但没有增加，反而有一定的下降趋势，这可能是由于 H_2O_2 浓度过量时， H_2O_2 成为了一种羟基自由基捕捉剂，使反应生成的一部分羟基自由基被消耗掉，因此导致了COD去除率的下降。故Fenton氧化处理时

适宜的H₂O₂浓度为0.8%。

2.1.3 Fe²⁺对降解COD的影响

为确定Fenton氧化阶段佳Fe²⁺浓度，在固定pH=3、H₂O₂=0.8g/L、反应时间t=90min等实验参数不变的情况下改变Fe²⁺浓度，分别在Fe²⁺浓度为0.2g/L、0.4g/L、0.6g/L、0.8g/L和1.2g/L条件下进行单因素实验，实验完后，取处理后水样测COD含量并比较分析，以确定佳反应Fe²⁺浓度。实验结果如图4所示。

从图4可以看出，在固定H₂O₂浓度等条件不变的情况下，随着Fe²⁺浓度的增加，废水COD去除率逐渐增加，当Fe²⁺浓度达到0.8g/L时，COD去除率增加到36%，进一步增大Fe²⁺浓度，COD去除率增加的速度变得很缓慢，并逐渐趋于平稳。从药剂成本及产生沉淀量等方面综合考虑，Fenton氧化处理段适宜的Fe²⁺浓度为0.8g/L左右。

2.1.4 反应时间对降解COD的影响

为确定Fenton氧化阶段适宜的反应时间，在固定pH=3、Fe²⁺=0.8g/L、H₂O₂=0.8g/L等实验参数不变的情况下，改变Fenton氧化处理的时间，处理时间分别设置为30min、60min、90min、120min和180min，实验完后取处理后水样测COD含量并比较分析，以确定适宜的反应时间。实验结果如图5所示。

从图5可以看出，在固定Fe²⁺、H₂O₂浓度等条件不变的情况下，随着处理时间的增加，出水COD去除率也逐渐增加，当处理时间为30min时，COD去除率只有15%左右，当处理时间增加到120min，COD去除率增大到33%左右，随后进一步增大反应时间，COD去除率增加量很小，并基本变得稳定。从处理效率等方面综合考虑，Fenton氧化处理段合适的处理时间为120min左右。

2.2 纳米TiO₂/UV光催化氧化试验

2.2.1 pH对纳米TiO₂/UV催化氧化效果的研究

取经Fenton氧化处理后的废水进行实验，为确定纳米TiO₂/UV催化氧化段的佳pH，在固定纳米TiO₂=2.0g/L、UV灯光照强度为5w、反应时间t=90min等实验参数不变的情况下改变废水的pH，分别在pH为2、4、6、8、10和12条件下进行单因素实验，实验完后取处理后水样测COD含量并比较分析，以确定佳反应pH值。实验结果如图6所示。

从图6可知，随着溶液pH的增加，废水的COD去除率先逐渐增加，后逐渐下降，在pH=6左右时，COD的去除率大，约为35%；在pH=1和pH=12时，COD的去除率均偏低。因此，纳米TiO₂在弱酸性条件下降解效果较好，过酸和过碱条件下，均不适合纳米TiO₂/UV催化氧化反应的进行。这可能与TiO₂在水溶液中等电点有关，查知TiO₂的等电点大约为pH=6.25，当溶液pH>6.25时，TiO₂表面带负电，当溶液pH<6.25时，TiO₂表面带正电，表面电荷的改变，影响着有机物和H₂O、OH在其表面的吸附，从而影响光催化降解效果。因此纳米TiO₂/UV催化氧化处理综合废水的佳pH=6左右。

2.2.2 纳米TiO₂用量对催化氧化效果的研究

取经Fenton氧化处理后的废水进行实验，为确定纳米TiO₂/UV催化氧化段的纳米TiO₂的佳用量，在固定溶液pH=6、UV灯光照强度为5w、反应时间t=120min等实验参数不变的情况下改变纳米TiO₂的加入量，浓度分别为1.0g/L、2.0g/L、3.0g/L、4.0g/L和5.0g/L实验完后取处理后水样测COD含量并比较分析，以确定佳纳米TiO₂的加入量。实验结果如图7所示。

从图7可知，随着纳米TiO₂的浓度的增加，废水COD的去除率逐渐增加，当纳米TiO₂的浓度达到3.0g/L时，COD去除率增加到40%左右，废水COD浓度也从37000mg/L降低至22000mg/L左右，进一步增加纳米TiO₂的浓度，COD去除率增加的幅度不明显，并且当纳米TiO₂的浓度达到5.0g/L时，COD去除率反而有微弱的下降，这可能是由于纳米TiO₂浓度太大，导致溶液的透光率下降，从而影响了UV光的传递，终使COD去除率呈现微弱的下降趋势。因此采用纳米TiO₂/UV催化氧化对综合废水进行处理的佳纳米TiO₂的浓度为3.0g/L。

2.2.3 纳米TiO₂/UV光催化氧化时间的影响

取经Fenton氧化处理后的废水进行实验，为确定佳的TiO₂/UV催化氧化处理的时间，在固定纳米TiO₂用量、溶液pH=6、光照强度等实验参数不变的情况下，改变催化氧化反应的时间，处理时间分别设置为30min、60min、90min、120min和180min，实验完后取处理后水样测COD含量并比较分析，以确定适宜的反应时间。实验结果如图8所示。

从图8可以看出，随着处理时间的增加，出水COD去除率也逐渐增加，当处理时间为30min时，COD去除率只有17%左右，当处理时间增加120min，COD去除率增大到38%左右，出水COD浓度也从37000mg/L降低至23000mg/L左右，随后继续增大反应时间，COD去除率增加的速度变得非常慢。由于UV照射可以促进Fenton试剂中的Fe³⁺向Fe²⁺的转化，从而加速Fe³⁺/Fe²⁺的循环反应，进而加快H₂O₂产生OH⁻的速度，终加速有机物的降解。综合能耗、效率等考虑，纳米TiO₂/UV催化氧化处理段合适处理时间为120min左右。

2.2.4 纳米TiO₂回收利用效率

纳米TiO₂是一种白色粉末状的无机材料，经光照后可以产生具有强氧化性的羟基自由基而不会发生腐蚀，化学性质稳定，可反复利用，但价格较贵，因此反应后对纳米TiO₂进行回收再利用，对节约药剂成本和实现其工业利用具有重要的意义。本实验方案采用PAM对纳米TiO₂/UV催化处理后废水中的TiO₂进行絮凝沉淀干燥后，再经超声波震荡进行分散，然后再进行重复使用。实验探究了PAM用量对纳米TiO₂回收率的影响，如图8所示，同时研究了回收后的纳米TiO₂催化效率的变化趋势，如图9所示。

从图9可以看出，在溶液pH=6时，加入PAM溶液对纳米TiO₂/UV催化处理后的废水中纳米TiO₂进行絮凝沉淀回收，在不加絮凝剂时，TiO₂回收率可达80%以上，随着PAM浓度的增加，TiO₂回收率在PAM浓度为2.0mg/L~4.0mg/L，先有微弱的下降后，然后逐渐上升，在PAM=12.0mg/L时回收率达到大值97.5%，随后进一步增大PAM浓度，TiO₂回收率慢慢下降，因此在对TiO₂回收时佳的PAM浓度为12.0mg/L左右。

从表2可以看出，随着纳米TiO₂回收次数的增加，TiO₂粒径的增加和表面吸附的物质的影响，对废水COD去除效率逐渐下降，次回收后活化使用，对废水COD去除效率仍然可达到30%左右，当第四次回收使用时，对废水COD去除率从38.08%下降到了15.6%，但相对初次使用的效果来说，仍然还具有4成左右的处理效率。因此TiO₂的回收利用价值很高，可至少回收利用4次。

2.3 优化实验

经过单因素实验，基本确定了高浓度有机废水Fenton/纳米TiO₂-UV催化氧化处理工艺的工艺参数，Fenton试剂对高浓度有机废水进行次氧化处理的佳工艺条件为：pH=3、Fe²⁺=0.8g/L、H₂O₂=0.8%（0.8g/L）、反应时间为2.0h、Ca(OH)₂用量约为12.5g/L；经Fenton试剂氧化处理后的废水再进行纳米TiO₂/UV光催化氧化处理，其佳工艺条件为pH=6、纳米TiO₂=3.0g/L、处理时间为2.0h，PAM=12.0mg/L，Ca(OH)₂用量约为7.5g/L，在上述佳条件下进行三次稳定性实验后出水进行COD、总磷、氨氮和总氮的测定，结果如表3所示。

从表3可以看出，采用Fenton-纳米TiO₂/UV催化氧化预处理工艺处理湖南海利综合废水，对COD、总磷、总氮和氨氮等污染物均具有明显的去除效果，具体对COD、总磷、总氮和氨氮的去除率分别约为62%、53%、49%和57%，原水COD由65900mg/L降至25342mg/L，均达到了较好的减量化效果，且B/C值由0.28提高到了0.46，经处理后的水样可生化性得到了提高，并有效的降低了废水的色度（见图10）。并且通过三次平行试验，稳定性较好。

3、结论

采用Fenton-纳米TiO₂/UV催化氧化工艺对湖南海利综合废水进行氧化预处理，在佳工艺条件下，废水COD、总磷、总氮、氨氮等去除效果分别为62%、53%、49%和57%左右，出水各项污染物浓度均得到了减量化处理，达到了厂家的预处理要求。根据项目预设的原有工艺，经光催化和氧化预处理后，水样的可生化性得到了有效的提高，结合后续的A₂/O生化处理，预计水样可实现达标排放，并实现节能减排的目标。综上，应用氧化Fenton法和纳米TiO₂光催化氧化法，对有机物的降解能力较好，且光催化剂回收效率较高，应用于高浓度废水处理中具有很大的潜力。