

徐州市废水生物处理高浓度有机废水处理设备工业废水处理工程

产品名称	徐州市废水生物处理高浓度有机废水处理设备工业废水处理工程
公司名称	常州天环净化设备有限公司
价格	49000.00/件
规格参数	品牌:盈和 功率:8.5KW 作用:水净化
公司地址	常州市新北区薛集镇吕墅东路2号
联系电话	13961410015

产品详情

焦化废水来源及水特征

焦化废水中有机物成分复杂，主要的有机物有COD_{Cr}含量2500-4500mg/L;氰化物10-20mg/L;DOD51200-2000mg/L;NH₃-N400-1000mg/L;酚150~200mg/L;硫化物6-15mg/L;油分200-1000mg/L，pH6.5-8.5。焦化废水的来源是煤高温裂解得到焦炭和煤气并在生产过程中回收焦油和苯等副产品的过程。焦化废水的水质特点，一是成分复杂。按污染物可分为无机物和有机物两大类：无机物以铵盐形式存在，有机物以酚类化合物为主。二是含有大量的难降解的物质和有毒有害的物质。三是氨氮浓度大且危害大。

焦化废水处理中存在的问题

焦化厂酚氰废水处理站采用OAO工艺，排放废水满足GB13456-1992《钢铁工业水污染物排放标准》中的一级标准要求;后根据GB16171-2012《炼焦化学工业污染物排放标准》要求进行了提标改造。具体改造内容如下：

生化段改造为HLA+O1-A/O2工艺;

后处理改为二级加药沉淀工艺;

新增深度处理段，由臭氧接触氧化、中间水池、曝气生物滤池、多介质过滤、活性炭过滤、清水池组成。

提标改造工程进行调试并投用，部分水质指标并没有达到设计要求，后经过多方排查发现焦化废水进水中的硫氰化物是影响提标改造后水质指标异常的关键。当初提标改造设计并没有考虑硫氰化物对系统的影响，但是通过现场数据分析和理论研究，发现SCN⁻是影响后续生化处理系统脱氮的主要因素，而且SCN⁻的生化降解需要足够的水力停留时间，并受废水中挥发酚浓度的直接影响;另外，SCN⁻降解后的产物主要是氨氮，增加了脱氮负荷，未完全降解的SCN⁻

又会抑制硝化菌的活性，使整个生化系统出现连锁抑制反应，终影响整个生化系统的处理效果。

解决方案

针对酚氰废水中硫氰化物含量高且不稳定的情况，必须对现有系统进行工艺改造，经过工艺技术论证后确定在现有工艺基础上增加1套预脱氰系统。

曝气脱氰池改造：原有初曝池改造为曝气脱氰池，增加曝气管336m；

曝气脱氰沉淀池改造：将现有未投入使用的沉淀池2改造为曝气脱氰沉淀池，增加1台中心传动刮泥机，2台污泥回流泵，2台消泡泵；

管路改造：将气浮器出水连接到曝气脱氰池，预脱氰池出水自流到脱氰沉淀池，沉淀池底部污泥回流到预脱氰曝气池，脱氰沉淀池出水满流到HLA池，另外保持气浮池到HLA池管路不变。

调试情况

调试步骤

调试小组根据前期的脱氰池生物菌培养方案由沉淀池分批向脱氰池输送泥水，在确保不影响原酚氰生化系统运行情况下分3次将总计约1500m³的生化污泥送进脱氰池，此期间原生化系统运行稳定无异常；

2天后向预脱氰池补充工业水约300m³，此时预脱氰池3廊道基本满流。开启脱氰池污泥回流泵并微开曝气进行内部循环，确保脱氰池生物污泥均匀及活性，期间持续补充工业水至脱氰池满流。因脱氰池生化污泥较多，刚开始曝气就发现预脱氰池泡沫较多且不可控，通过调节曝气管阀门控制预脱氰池曝气量，同时开消泡液回流泵对系统泡沫进行消泡；

逐步提高进入预脱氰池的气浮池来水量，控制脱氰池溶氧在2%-5%，期间化验各项指标正常，脱氰池出水氨氮、COD、硫氰化物都有所下降，但系统的碱度也出现一定下降；

稳定1周后将脱氰池系统进水提高至5m³/h，溶氧仍控制在2%-5%，检测各项指标比较稳定，但脱氰池曝气硝化反应后碱度下降较快，立即向脱氰池均匀加1t纯碱，以后根据碱度连续向脱氰系统补充碱源。预脱氰池系统逐步趋于稳定，1周后逐步提高脱氰池进水量直至满负荷运行(35m³/h)，检测各项指标正常、稳定，预脱氰池各指标基本达到设计要求。

调试过程中存在的问题

脱氰池生化污泥浓度较高，SV₃₀超过60%；

刚开始风量不好调节，要在保证原生化系统稳定情况下做好溶氧控制；

泡沫较多不好控制，风管开很小的情况下出现了泡沫溢流现象，因此各个廊道风管要分别开，开始只开三分之一，后续开一半；

脱氰池硝化反应后碱度下降明显，影响系统运行，之前方案考虑不周；

调试过程中原计划加葡萄糖，根据脱氰池实际运行情况不需要投加，系统本身碳源可以满足脱氰池要求；

脱氰池进水指标波动对系统有一定影响，化验跟踪不足。

阿斯巴甜生产过程中产生的废水浓度高并且成分复杂，是一种典型的高浓度难降解有机废水。目前，对阿斯巴甜生产废水处理的方法主要包括：一是通过大量稀释后直接进入生化系统，缺点是无法有效控制处理量，从而增加了处理成本，此外该方法无法回收有效成分；二是通过膜处理，但该类废水COD浓度很高，极其容易造成膜的污染，从而大大降低了膜的使用寿命，导致处理成本很大。三是传统的氧化法如Fenton氧化法等，但也存在降解效率低、运行不稳定等缺点。

催化湿式氧化法是在高温高压和催化剂共同作用下，利用分子氧(空气或纯氧)深度氧化废水中高浓度、难降解的有机物，使有机物氧化分解成CO₂、H₂O及N₂等无害物质或小分子有机物，达到净化水质目的的一种氧化方法。该方法具有适用范围广、无二次污染以及处理效率高等优点。催化剂是该技术的关键，催化剂的好坏直接关系到整个反应体系的降解效率、操作工艺、设备工艺以及经济成本，因此高效稳定的非均相催化剂成为当下的研究热点。目前，非均相催化剂主要包括贵金属系列、过渡金属系列和稀土金属系列。贵金属催化剂则由于价格过于昂贵，难以进一步得到应用。含铜复合金属氧化物催化剂目前得到了广泛应用，但在使用过程中存在活性组分溶出问题，催化剂活性和稳定性受到限制。因此，增强湿式氧化催化剂的稳定性是目前亟待解决的问题。据报道，目前以Ce为代表的稀土氧化物已被广泛应用于非均相催化剂中，CeO₂可以提高金属的表面分散度，其出色的氧储存能力可以起到稳定晶型结构的作用，从而提高催化剂的活性和稳定。故本研究尝试制备CuCeO_x催化剂来催化氧化处理阿斯巴甜生产废水。

本工作以TiO₂-ZrO₂复合金属氧化物为载体，制备了CuCeO_x/TiO₂-ZrO₂负载型催化剂，采用XRD、BET、XPS手段对其进行了表征；以阿斯巴甜生产废水为处理对象，考察了活性组分负载量、煅烧温度以及Ce添加量对处理效果的影响，分析和讨论了催化剂结构和催化性能之间的关系。

实验部分

主要仪器和试剂

仪器：KHCOD-8Z型COD消解装置、pHS-3C型pH计、TFM-500型高压反应釜、SG-XL1600型马弗炉、BAS-C型电子天平、XD-6型转靶X射线衍射分析仪。

试剂：浓硫酸、***、硫酸银、硫酸汞、硫酸亚铁、硫酸亚铁铵、Ce(NO₃)₃·6H₂O溶液、Cu(NO₃)₂·3H₂O溶液、ZrOCl₂·8H₂O溶液、氨水、TiO₂粉末等，所用溶液皆为分析纯。

催化剂的制备

TiO₂-ZrO₂载体制备

根据文献中的方法，首先将在烧杯中加入TiO₂粉末并加入去离子水直到溶解，使液体呈悬浮态，然后缓慢滴加配制好的ZrOCl₂·8H₂O溶液，使ZrOCl₂·8H₂O与TiO₂的物质的量比为1:1，边搅拌边在悬浮液上方滴加氨水，调节pH值至7左右。将凝胶静置过夜，然后用去离子水冲洗过滤多遍后，用***滴定冲洗水，当不再出现白色沉淀时，到达滴定终点。将凝胶体放置在烘箱中干燥10h，干燥后的凝胶体研磨直至粉末状。将研磨好的粉末在650℃温度的马弗炉中煅烧5h，这样就能得到终的TiO₂-ZrO₂复合氧化物。

负载型CuCeO_x/TiO₂-ZrO₂催化剂制备

按照一定的比例，称取Cu(NO₃)₂·3H₂O和Ce(NO₃)₃·6H₂O并配置成一定浓度的溶液，然后将预处理后的载体浸渍到预先配制好的溶液中，浸渍24h，然后放在100℃烘箱干燥10h，后放在马弗炉中进行煅烧5h，即得所制备催化剂。

实验方法

将一定量的废水加入到反应釜中，再加入称取好的催化剂；向反应釜中充入氧气直至达到指定压力；打开反

反应釜控制装置，设定所需反应温度，调节搅拌至一定转速，开始升温；待温度升至设定温度时，开始计时；反应结束后进行取样分析，测定COD并记录反应温度和反应压力。

分析方法

COD的测定采用****法(HJ828-2017);pH采用玻璃电极法;反应后废水中金属离子浓度采用TAS-990火焰型原子吸收分光光度计测量。

1.5 催化剂表征分析

1.5.1 BET表征

在BEL日本公司的Belsorp 比表面积测定仪上测定催化剂的比表面积。实验方法：将催化剂磨成粉末，称取0.2g，在压力0.5Pa，温度200 下进行脱水过程，然后利用液氮吸附容量法，吸附等温线的脱附分支和吸附分支在相对分压为0.001 ~ 0.99的范围内进行测定。

1.5.2 XRD表征

将样品放置在Cu-K 辐射($\lambda=1.7890$)的条件下，设置管电流40mA，管电压30kV，扫描范围为 $10 \sim 80^\circ$ ，扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$ 。

1.5.3 XPS表征

X射线光电子能谱(XPS)在ThermoESCALAB250Xi仪器上进行，测试使用双阳极Al/Mg靶，分析室的压力是 $6.5 \times 10^{-5}\text{Pa}$ ，所有XPS测试窄扫数据以C1s284.8eV进行校准。