

福州废水处理设备 安全设施合理

产品名称	福州废水处理设备 安全设施合理
公司名称	常州蓝阳环保设备有限公司
价格	25620.00/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

1、引言

工业生产过程中排放的难降解有机废水日益增多，采用低成本、高效率的处理方法使难降解有机废水达标排放甚至回收利用，成为近几十年来工业废水处理的难点和热点。

难降解有机物主要指可生化程度低、难以生物降解、半衰期达3~6个月的有机污染物，水中难降解有机污染物主要包括多氯联苯、多环芳烃、卤代烃、酚类、苯胺和硝基苯类、农药类、染料类、表面活性剂、药物中间体、聚合物单体等。目前可有效处理难降解有机废水的方法主要有氧化法、电解法、生化法、膜生物反应器法、吸附法等。其中，氧化法处理难降解有机废水具有处理效率高、氧化速度快、无二次污染等优点，近年来成为难降解有机废水处理方法中关注的热点。氧化法是利用反应体系中产生的活性极强的羟基自由基(OH)来进攻有机污染物分子，终将有机污染物氧化为CO₂、H₂O以及其他无毒的小分子酸。目前，臭氧氧化法、Fenton氧化法、电化学氧化法、湿式氧化法、光催化氧化法等氧化法处理废水已经工业化，且有实际工业案例。超声氧化法、超临界氧化法、非热等离子体氧化法、电子束氧化法等由于工业化成本高、反应条件苛刻、工业化困难，仍然处于实验室研究阶段。

2、氧化法处理难降解有机废水的研究现状

2.1 臭氧氧化

臭氧氧化从反应机理上分为直接氧化法和间接氧化法。直接氧化是臭氧直接对有机物氧化，破坏有机物的结构，反应速率慢、选择性强，对DDT、氯丹和三氯甲烷的去除几乎是无效的。间接氧化是臭氧在一定条件下产生的OH参与氧化反应，该类氧化反应属于非选择性瞬时反应，氧化效率高。因此，臭氧氧化单元很少在水处理工艺中单独使用，通常与其他工艺组合使用。

H₂O₂及UV可以促进臭氧产生OH，刘金泉等人研究发现H₂O₂/O₃、UV/O₃两种组合工艺对焦化废水COD及UV₂₅₄的去除率比单独O₃工艺均有一定程度的提高。H₂O₂/O₃组合工艺通过H₂O₂加速O₃分解产生了高活性的OH实现加强臭氧氧化能力，只需对原有处理单元稍作改进即可明显提高体系的降解效率。U

V/O₃工艺通过紫外光线的照射，加强O₃分解为OH的能力。与H₂O₂/O₃系统相比，UV/O₃工艺操作难度较小，但其缺点在于需加强日常维护如清洗、置换UV灯等，而且能量消耗相对较高。所以选择组合工艺时，需要对氧化效率、操作难易程度、费用和能耗等方面进行综合评价。

在臭氧氧化体系中加入催化剂也可以催化臭氧生成OH，提高臭氧利用率和氧化能力，目前普遍采用金属及其氧化物作为臭氧催化剂。但是钱飞跃认为通过负载金属进行催化臭氧氧化工艺，存在重金属向水溶液中流失的潜在危害，不赞同单独使用催化臭氧氧化技术进行水处理。Xiao等人对石墨相碳化氮用双氰胺修饰，合成非金属型的光催化剂GCN-T和GCN-D，研究发现GCN-D(GCN-T)-可见光体系对对羟基苯酸溶液的TOC去除率仅有3.5%，单独臭氧氧化体系对对羟基苯酸溶液的TOC去除率为55.2%，臭氧-可见光、臭氧-GCN-D(GCN-T)去除率与单独臭氧体系基本一致，然而可见光-臭氧-GCN-D(GCN-T)体系TOC去除率高达98%，远远高于其他组合体系。

臭氧氧化工艺主要装置为臭氧发生器，2000年之前，大型臭氧发生器主要依赖于进口，如瑞士OZONIA、德国VEDECO、法国TRILIGAZ等。在此之后，国内大型臭氧发生器技术不断有新的进展，2012年130千克/小时的大型臭氧发生器已成功投产。臭氧的处理成本(耗电量~20kWh/kg-1O₃)与投加量呈正比，去除单位(mg)COD需消耗1~3mgO₃，因而不适用于处理高浓度的有机废水。

2.2 Fenton氧化技术

Fenton试剂即H₂O₂与亚铁离子的组合，在酸性条件下，亚铁离子催化H₂O₂产生OH，进攻有机污染物，将其有机物分解成小分子物质。亚铁离子反应过程中产生三价铁离子，在一定的pH条件下会生成Fe(OH)₃胶体，可与水中污染物发生絮凝反应。不过这些细小絮体沉淀速度很慢，需要很长时间才能完全沉淀，实际中一般不使用试剂的絮凝能力，而是通过投加絮凝剂加速絮体的形成和沉淀。

Fenton氧化技术是氧化处理废水方法中经典的方法，但是由于单独Fenton氧化技术佳pH范围较窄、反应过程中的絮体会导致大量污泥的产生等缺点，限制了其在难降解有机废水处理方面的应用。近年来对Fenton氧化技术处理难降解有机废水的研究，主要集中在其他技术与Fenton技术的联合作用。

在紫外/可见光(<600nm)照射下，可以促进芬顿试剂中的Fe(OH)₂⁺和H₂O₂产生更多的OH，从而提高芬顿试剂的利用率，将Fenton试剂与紫外/可见光结合的过程称作光-Fenton法。Francesc Torrades等人通过正交试验研究了温度、Fe²⁺投加量、H₂O₂投加量对Fenton和光-Fenton技术处理印染废水的影响，发现光-Fenton比单独Fenton过程更有效，在优处理条件下，120min后，废水中COD的去除率分别是62.9%和76.3%。另外，他们将光-Fenton法与SBR(序批式活性污泥法)技术相结合，小试装置中印染废水COD除去率高达97%，TOC除去率高达95%，处理后的尾水经过反渗透装置，COD、TOC的去除率可达到。

除紫外光/可见光外，超声和电化学与Fenton技术联合使用，也可产生协同作用，提高H₂O₂的利用率。余丽胜等人研究了超声强化铁碳微电解Fenton法降解硝基苯废水，发现超声可以大幅降低铁碳的投加量，同时减弱了体系处理废水时对pH的依赖性。Lazhar Labiadh等人研究了电-Fenton技术降解新型偶氮染料AHPS(4-Amino-3-hydroxy-2-p-tolylazo-naphthalene-1-sulfonic acid)的过程，实验发现使用金刚石薄膜电极，电极表面会电解水产生OH，增加Fenton体系中OH的浓度，提高Fenton技术降解染料的效率。他们用黄铁矿代替可溶性铁盐，不仅降低了电-Fenton成本，由于黄铁矿溶解过程中的质子化效应，不用外加酸，即可达到Fenton过程理想的pH(pH3.0)，同时染料降解率达到90%。

研究发现，一些过渡金属的加入，如Cu²⁺、Co²⁺，可以与Fe²⁺产生协同作用提高催化效果。王楠楠等人将Cu²⁺引入微波-Fenton体系，Cu²⁺会与Fe²⁺、H₂O₂产生协同效应，提高体系中OH的浓度，实现在更短时间和更接近中性pH条件下达到与微波-Fenton体系相近的煤化工废水处理效果。

Fenton氧化工艺主要装置是Fenton反应器，Fenton反应器的制造技术已经成熟。目前，更多的厂家针对Fenton法污泥产量太多的缺点，设计出产泥量低，H₂O₂、FeSO₄的投放量小或者可以将铁盐回用的Fenton反应器。另外，Fenton氧化工艺面临的问题除了氧化过程产生污泥较多以外，工艺过程往往需要较低的pH，对设备管路腐蚀性比较严重。

2.3 湿式氧化技术

早在20世纪50年代，湿式氧化法(WAO)先在美国被提出，并于1958年应用于造纸废液处理中。WAO是指在高温(125~320)和高压(0.5~20MPa)条件下，以空气或氧气为氧化剂，快速将废水中的大分子有机物氧化成为小分子有机物或二氧化碳和水，并同时脱臭、脱色及杀菌消毒的过程。由于WAO反应效率高、降解能力强、处理效果稳定、无二次污染等优点，WAO技术尤其适用于处理10~100g/L的高浓度、难降解工业废水。与芬顿反应和臭氧氧化技术相比，湿式氧化技术反应温度高、压力大、反应时间长，反应器材料必须具有耐高温、高压及耐腐蚀的能力，所以，反应设备一次性投资成本较大。为了提高处理效率、降低处理成本，上世纪70年代，通过在WAO基础上添加催化剂衍生了催化湿式氧化技术(CWAO)。

高催化活性的催化剂可以改变反应历程、降低反应的活动能、提高反应效率，使反应在更温和、更短的时间内完成，因此高效、稳定、环保型湿式氧化催化剂的开发很快成为CWAO的研究热点。CWAO常用的催化剂有Fe、Cu、Mn、Co、Ni、Bi、Pt等金属元素或几种元素的组合。曾旭采用湿式氧化法处理合成制药废水，对于COD高达30,000mg/L的废水，260 、1.2MPa条件下反应2h，未添加催化剂时COD去除率达到54.6%，添加1.0g/L硫酸铜催化剂后，COD去除率提高到76.5%。许银等研究了常温常压下Mo-Cu-Fe-O催化降解染料废水的实验研究，发现常温常压下，CWAO过程中产生的羟基自由基能有效降解离子GTL废水，91.5%的阳离子红GTL被去除，废水毒性随着反应的进行逐渐减小。

除了添加高效催化剂提高湿式氧化的处理效率外，将湿式氧化技术与生化反应联用处理废水也可以提高处理效率，大幅度降低处理成本。Sushma和AnilK.Saroha采用CWAO-生化组合工艺处理含吡啶的有毒、难降解有机萃余液，优选条件下，废液经过CWAO处理后，COD去除率为45%，同时毒性降低，再经过10天生化反应后，COD去除率达98.4%，CWAO和生化法的联用，大大改善了COD的降解效率。SergioCollado等将CWAO与生化法联用处理含4种酚类污染物的模拟制药废水，酚类污染物大去除率均达到95%以上。

湿式氧化工艺核心装置是CWAO反应器，到目前为止，世界上至少有400套以上的湿式氧化装置被用于化工废水、石化废水、制药废水及城市污泥等的处理。Zimpro工艺是商业化程度高、应用广的工艺，在国内，湿式氧化成套装置已在中石油、大连化物所、万华化学等公司被用于碱液废水处理、糖精生产废水以及石化废水处理。

2.4 超声氧化技术

超声氧化技术是一种新型的氧化技术。超声氧化主要是利用频率在15kHz~1MHz的声波辐射溶液产生空化泡，进入空化泡的水蒸气发生分裂和链式反应产生OH，随着空化泡崩溃产生的冲击波和射流，使OH进入整个溶液，从而产生热解去除难降解有机物。

超声氧化技术作为一种新型水处理技术，降解条件温和、操作简单、可用于多种难降解废水的处理。目前，超声氧化技术处理费用较高、还停留在实验室基础研究阶段，研发内容多集中于实验室反应条件的优化。超声功率、超声频率、废水起始浓度、废水pH、反应温度、空化气体、催化剂等都影响超声降解效果。

为进一步改善超声氧化处理效果，将超声和其他技术联合使用，可产生协同效应、实现优势互补，大幅改善反应速度和污染物降解度。NilsunH.Ince[22]将超声氧化和臭氧氧化、Fenton氧化、UV/H₂O₂、UV/Fenton技术联用处理偶氮染料、制药废水等有毒、难降解废水。RanaKidak采用超声-臭氧联合工艺处理抗生素废水，联合臭氧工艺后，超声氧化降解速率提高625倍，有机物矿化度增大50%。ZhilinWu采用超声氧化联用絮凝/Fenton工艺处理软木废水，超声氧化为絮凝工艺提高7~18%COD去除率，为Fenton工艺提高27%COD去除率。乔旭东研究了苯酚废水的处理方法，发现O₃-UV-US协同作用明显好于单独O₃、O₃-UV联合、O₃-US联合的氧化方法，佳反应条件下，苯酚去除率为94.3%，COD去除率为92.1%，所需费用为0.33元/kg。

超声反应器是指将超声波引入并在超声波作用下降解有机物的反应装置，其核心装置是超声发生器。由

于缺乏高效的、能够大批量处理和连续运行的超声波反应器，目前还没有商业化的超声发生器产品用于工业废水处理。

2.5 超临界水氧化技术

超临界水氧化技术是湿式氧化技术的延伸，被认为是有前途的废水处理技术。它利用水在超临界状态(温度高于374℃，压力大于22.1MPa)下，水的密度、介电常数、粘度、扩散系数等发生巨大的变化，此时水气液界面消失成为均相体系，以氧气或过氧化氢为氧化剂发生自由基反应降解有机物。

影响超临界反应分解效率的因素有反应温度、进料流速、氧化系数、停留时间、催化剂等。SeverinaStavbar考察了473~773K，3~5L/min范围内抗生素废水的COD去除率，实验发现，COD去除率随着温度的升高而增大，737K时COD去除率达到大值76%。DonghaiXu发现当反应温度大于500℃时，氧化系数和停留时间对COD去除率影响很大，在600℃、25MPa、氧化系数为3、停留时间3min时，COD去除率达到99.42%。

SCWO反应存在诸多限制，比如腐蚀严重、盐沉积、处理成本高等，SCWO目前处于实验室研究和中试阶段，已见报道的反应器类型主要包括逆流式反应器、蒸发壁式反应器、SUWOX反应器、双壳搅拌反应器、TWN反应器等。由于超临界反应在超高温、超高压条件下进行，反应器的腐蚀问题较为严重，所以未来，反应器的设计、开发将是决定SCWO工业化进程的决定条件之一。

3、总结

氧化技术应用于高浓度难降解有机废水中具有适用范围广、处理速率快、氧化能力强、无污染或少污染等优点，但是，单个氧化工艺处理难降解废水存在氧化效果一般、成本高等限制，难以达到理想的处理效果，因此，2个及多个氧化技术联用或氧化技术与生化法联用可能是未来有发展前景的处理方法之一。综上所述，笔者认为未来氧化发展方向主要集中在以下两方面：(1)研发高效稳定催化剂、优化反应条件和反应器设计提高氧化的反应效率、降低处理成本;(2)研究多种氧化组合、氧化-生化组合工艺，寻找最优组合大化的降低成本、提高处理效率。