

# 邳州污水处理一体化设备国内污水处理企业一对一服务

产品名称	邳州污水处理一体化设备国内污水处理企业一对一服务
公司名称	常州天环净化设备有限公司
价格	66000.00/件
规格参数	品牌:天环净化设备 尺寸:可加工定制 售卖地:全国
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

生化单元设计规模350m<sup>3</sup>/h，来水为甲醇制烯烃(MTO)净化废水、低浓度污水、PP/PE造粒水、生活污水及初期污染雨水等。MTO工艺在生产轻烯烃产品的同时副产约56%的水，另外还有少量的油类。MTO装置来水COD小于1500mg/L，BOD<sub>5</sub>大于600mg/L，油小于100mg/L。

污水处理主要工艺流程为预处理，活性污泥法和MBR工艺进行处理有机工业废水。MTO工艺废水中的油类物质主要以浮油、乳化油或分散油等形式存在于废水中，且后续生化处理采用MBR工艺，对污水中的油含量要求较高。采用平流式隔油池、涡凹气浮和溶气气浮工艺去除水中浮油，乳化油、分散油及大比重的悬浮物、杂质。经过两级气浮处理后出水石油类降到20mg/L以下，两级气浮池前均加入聚合氯化铝(PAC)及聚丙烯酰胺(PAM)，将废水中的乳化油进行破乳，增强气浮效果。

生化部分采用水解酸化。水解酸化池进水采用升流式配水，在污水上升的过程中与填料充分接触，增加废水与微生物的接触面积，提高处理效率。将难降解并可能抑制生化的有机高分子物质转为小分子、易于生化降解的中间体，提高污水的可生化性。曝气池采用推流式配水，采用活性污泥法将污水中的大部分好氧污染物进行氧化分解。曝气池出水自流进入MBR池，使用平板膜进行过滤处理，由于膜的截留作用，使泥水分离，活性污泥回流到曝气池进水端，MBR产水达到初级再生水水质标准，主要用于循环水补水

含盐膜处理单元设计规模350m<sup>3</sup>/h，主要处理来自循环水场排污水和除盐车站含盐废水，主要污染物有硬度、碱度，溶解性固体和含盐量，来水总硬小于1150mg/L，钙硬小于550mg/L，总碱度小于500mg/L。

主要工艺为经调节、均质后的含盐废水依次进入石灰乳注射池控制反应pH为10.5~11之间，纯碱注射池及混凝池和废水中的钙镁的碳酸氢盐反应，使Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>分别生成难溶的CaCO<sub>3</sub>和Mg(OH)<sub>2</sub>沉淀，降低暂时硬度。通过投加聚合硫酸铁和絮凝剂(PAM)增加矾花的密度，提高沉淀效果，在沉淀区设置斜管提高沉淀效果。高效澄清池出水自流到变孔隙滤池，进一步去除水中的悬浮物、胶体，产水浊度降低到5NTU以下。变孔隙滤池出水经自清洗过滤器过滤后至超滤装置，进一步去除胶体和悬浮物。超滤产水经水泵增压输送至一级、二级钠离子交换器去除硬度。出水硬度降低至40mg/L以下，出水经反渗透供水泵

增压通过保安过滤器，进入反渗透膜，在渗透压作用下，水分子透过反渗透膜，成为产品水进入优质再生水罐，反渗透出水达到优质再生水水质标准，作为循环水装置和动力锅炉的补充水，其主要指标见表2。

本装置包括蒸发单元处理量为60t/h，结晶单元处理量为8.3t/h，主要处理反渗透浓水，一级、二级钠离子交换器再生废液等，蒸发单元主要来水指标：电导率15000~30000  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ，总溶解固体小于25000mg/L，钙硬200~500mg/L，氯离子小于7000mg/L，COD<sub>Cr</sub>小于800，总硬250~600mg/L，暂时硬度小于100mg/L。

主要工艺采用“机械蒸汽再压缩循环蒸发技术”、“晶种法技术”及“混合盐结晶技术”，从含盐废水膜处理单元来的浓盐水进均质调节，再经含盐废水输送泵进入蒸发进料罐，加硫酸调节pH约至5.5~6，浓盐水通过板式换热器与蒸发蒸馏液换热至95℃后进入脱气塔进行脱除盐水中氧气和CO<sub>2</sub>等不凝气，避免进料在蒸发器中浓缩产生碳酸盐，造成结垢。经除氧的浓盐水进入蒸发循环泵入口与循环盐水混合，盐水从底部经蒸发循环泵送到溢流箱，采用液体分布器将料均匀分布到每个管束内壁形成液膜，然后被蒸发器壳程的蒸汽加热蒸发。蒸汽和盐水一起下降至盐水槽，盐水槽中形成微小硫酸钙晶体，并由盐种循环泵输送到旋流分离器中将盐种与浓盐水分离，盐种重新回到蒸发器。蒸汽经除雾器去除夹带液滴后排出送至蒸汽压缩机，经压缩升压后进入蒸发器壳程继续加热盐水，冷凝后的蒸汽凝液送入蒸馏液罐，然后送入板式换热器与进料换热。

蒸发结晶产生的浓盐水进入结晶器进行加热闪蒸，蒸汽经过冷凝进行回收利用，浓盐水通过离心脱水机进行固液分离，固体进入危废填埋场。蒸发结晶产生的蒸馏液经过活性炭过滤器和离子交换器去除微量有机物、氨氮，产水质达到优质再生水水质标准，作为循环水和动力装置补充水，产品水控制指

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，极易容易造成膜的污染，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CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O及N<sub>2</sub>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，CeO<sub>2</sub>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<sub>x</sub>催化剂来催化氧化处理阿斯巴甜生产废水。

本工作以TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>复合金属氧化物为载体，制备了CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>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。

## 1、实验部分

### 1.1 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、zhonggesuanjia、硫酸银、硫酸汞、硫酸亚铁、硫酸亚铁铵、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶液、氨水、 $\text{TiO}_2$ 粉末等，所用溶液皆为分析纯。

## 1.2 催化剂的制备

### 1.2.1 $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 载体制备

根据文献中的方法，首先将在烧杯中加入 $\text{TiO}_2$ 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 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶液，使 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{TiO}_2$ 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xiao suanyin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，这样就能得到最终的 $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 复合氧化物。

### 1.2.2 负载型 $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 催化剂制备

按照一定的比例，称取 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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。

## 1.3 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。

## 1.4 分析方法

COD的测定采用zhonggesuanjia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 $\alpha$ 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Thermo ESCALAB250Xi仪器上进行，测试使用双阳极Al/Mg靶，分析室的压力是 $6.5 \times 10^{-5}$ Pa，所有XPS测试窄扫数据以C1s284.8eV进行校准。

## 2、结果与讨论

在1L的高压反应釜中，以氧气为氧化剂，装入500mL废水，加入制备的催化剂2.5g，搅拌速度为200r/min进行CWAO实验，此外，反应温度为200℃，氧分压为2MPa，反应时间为2h。