

# 徐州污水处理设备 有机污水净化装置

产品名称	徐州污水处理设备 有机污水净化装置
公司名称	常州蓝阳环保设备有限公司
价格	20213.00/台
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

煤化工项目不仅消耗大量新鲜水，同时也产生每年约10亿t的废水。我国煤化工企业主要集中在内蒙古、山西、陕西和新疆等水资源缺乏，生态环境脆弱的地区。受水资源和水环境问题的双重约束，国家对煤化工废水的排放提出了更高要求，即煤化工废水要“零排放”。目前，企业多以“废水生化处理-中水回用-膜浓缩-蒸发结晶”为核心工艺处理煤化工废水，以实现煤化工废水“零排放”的同时，回收大量水资源。然而，煤化工废水经膜浓缩处理后，将会产生大量的高含盐废水，其含有大量Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>等盐类物质，这些盐的大量存在对常规生物处理具有明显抑制作用，难以生化处理，且高COD浓度会造成膜污染，无法通过常规膜进行除盐，并会引起后续蒸发结晶过程中的有机物污染，致使煤化工高含盐废水进一步浓缩或者资源化利用受到限制。

近年来，氧化工艺广泛应用于反渗透含盐废水的处理，尤其是臭氧氧化工艺取得了一定的效果，但臭氧对有机物的直接氧化能力有限，处理成本也较高。催化臭氧氧化是一种以提高臭氧利用率为目的的氧化技术，主要通过使用催化剂，催化臭氧分解产生大量强氧化性羟基自由基氧化分解水中有机物，以达到去除有机物的目的。催化臭氧氧化主要分为均相催化臭氧氧化和非均相催化臭氧氧化。相比于均相催化臭氧氧化，非均相催化臭氧氧化不仅克服了臭氧水溶性差的问题，而且其催化剂以固态存在，与水易分离，可重复使用，避免了催化剂的流失，后续处理成本较低，已广泛应用于水中污染物的降解。刘占孟等使用活性炭催化臭氧氧化甲基蓝废水，COD降解率达60%左右；刘宏等研究发现，选用CuO作催化剂，催化臭氧氧化降解含微囊藻毒素污水，COD去除率达64%以上；陈志伟等采用负载MnO的陶粒作为催化剂，催化臭氧处理食品添加剂废水，废水COD质量浓度从400mg/L降到了220mg/L，去除率达45%。然而，有关非均相催化臭氧处理煤化工废水的研究较少，尤其是处理煤化工高含盐废水的报道更是少见。

在高浓盐水中，由于Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>等阴离子的吸附，占据活性位点，使得臭氧催化剂活性下降。现有的臭氧催化剂在高浓盐水中有机物去除效果不佳，不具备耐盐的性能。而MgO具有很好的稳定性和高活性的表面碱性位，对高浓盐水中的Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等阴离子吸附作用弱，优先催化O<sub>3</sub>生成强氧化性自由基。因此，笔者采用无定形氧化铝粉末为原料，制备了负载型MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂，考察催化剂投加量和臭氧投加量对催化臭氧处理煤化工高含盐废水的影响，研究非均相催化臭氧处理煤化工高含盐废水的处理效果，以为煤化工高含盐废水的“零排放”提供技术支持。

## 1、材料与方法

### 1.1 废水来源

原水来自中国石化长城能源化工(宁夏)有限公司高盐水零排放项目的反渗透浓盐水,废水呈淡黄色。考虑到硬度可能在催化剂表面沉淀造成催化剂效率降低,反渗透浓盐水首先经 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 软化去除 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ,再经聚合硫酸铁混凝沉淀,过滤后作为试验水样,软化过滤后煤化工高含盐废水的水质水质特点如下:COD质量浓度为260~430mg/L,pH为7.8,TDS质量浓度为24500mg/L,电导率为16.25mS/cm, $\text{Cl}^-$ 质量浓度为3300mg/L。

### 1.2 催化剂的制备

首先以无定形氧化铝粉末为原料,加入黏合剂,造粒形成粒径为2~4 $\mu\text{m}$ 的催化剂内核;之后将催化剂内核、无定形氧化铝粉末、xiao suan mei金属盐溶液、造孔剂、黏合剂加入造粒机,形成粒径为4~8mm的催化剂成型球体;后将成型球体在120℃下干燥10h后,并在600℃下焙烧8h获得负载型 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

### 1.3 试验装置及试验过程

催化臭氧氧化反应装置主要由 $\text{O}_3$ 发生器、有机玻璃反应柱以及尾气吸收装置组成,如图1所示。

$\text{O}_3$ 发生器氧气源采用纯氧,反应柱内径为4cm,高为1.5m。臭氧催化氧化试验采用间歇性试验方式,取经软化混凝后过滤的废水1L,废水用蠕动泵循环,循环速度约200mL/min,臭氧发生器开启10min后接入反应柱进行曝气。先考察催化臭氧氧化对COD的降解效果,2组反应柱,一组添加催化剂(反应前一次性加入反应柱),一组不添加催化剂,并控制臭氧发生器出口 $\text{O}_3$ 气体流量一致,每隔一段时间取样测定COD<sub>Cr</sub>。随后考察 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂投加量的影响,在臭氧投加量360mg/(Lh)的条件下,分别考察 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂投加量为100、300、500g/L时COD的去除效果。之后,探讨臭氧投加量的影响,考察臭氧投加量为180、260、360mg/(Lh)时COD的去除效果。

### 1.4 催化剂结构表征及废水处理效果分析方法

废水化学需氧量COD采用GB11914—1989《重铬酸盐法》测定;催化剂比表面积利用仪器MicromeriticsASAP2020通过氮气等温吸附-脱附法测定,表面微观形貌通过FE-SEM-4800-1型场发射扫描电子显微镜进行观察。

## 2、结果与讨论

### 2.1 催化剂微观形貌及比表面积表征

催化剂的表面特性会直接影响其催化能力的展现,放大倍数6000倍下所制备的 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的表面形貌如图2所示,由图2可以明显看出其表面不平整,且表面均含有较多的白色颗粒物,这些白色颗粒物为负载的金属氧化物 $\text{MgO}$ ,可促进臭氧过程中羟基自由基的产生,加速有机污染物的氧化降解。通过氮气等温吸附-脱附法,测定出 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的比表面积为153.5m<sup>2</sup>/g,可见其比表面积较大,这有利于臭氧催化氧化反应在表面的进行。

### 2.2 臭氧单独氧化和催化臭氧氧化对COD的去除效果

臭氧单独氧化和催化臭氧氧化对煤化工高含盐废水COD的去除效果如图3所示。从图3可以看出,从90min开始,催化臭氧氧化的COD浓度明显低于臭氧单独氧化的COD浓度,反应进行到180min时,催化臭氧

氧化的COD浓度从372mg/L下降至144mg/L，去除率为61%，臭氧单独氧化的COD浓度从372mg/L下降至205mg/L，去除率约为45%，说明催化臭氧氧化对COD的去除效果明显好于臭氧单独氧化。试验过程中观察到废水色度发生不同程度的降低(图4)，表明臭氧单独氧化和催化臭氧氧化对废水中的有机物均具有一定的去除效果，尤其是催化臭氧氧化对于废水中的难降解有机物也有一定的去除效果。马军等研究也表明在废水处理过程中催化臭氧氧化比臭氧单独氧化对难降解或降解效率低的有机物具有更好的去除效果

### 2.3 催化剂投加量对催化臭氧氧化去除COD的影响

催化剂能够为催化臭氧氧化反应提供一定的活性位点，通过吸附臭氧、水和有机物，产生三相反应界面，进而影响催化臭氧氧化的效果。臭氧投加量为360mg/(Lh)，催化剂投加量分别为100、300、500g/L的条件下，催化剂投加量对催化臭氧氧化去除煤化工高含盐废水中COD浓度的影响如图5所示。从图5可知，当催化剂投加量由100g/L增加至300g/L时，废水中COD浓度明显下降，COD去除率也显著提高。可见在一定范围内，适量加大催化剂的投加量，可以明显改善催化臭氧氧化的效果，提高COD去除率。然而，当催化剂投加量由300g/L增加至500g/L时，废水中COD浓度下降并不明显，COD去除率也没有得到较大提高，这是因为过量的催化剂提供了过多的活性位点，降低了单位活性位点上臭氧和有机物的浓度，导致局部反应速率降低，致使整体的反应速率并没有显著提高，COD去除率增幅不明显。张冉在以锰氧化物/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂催化臭氧氧化处理煤化工废水时，也发现一定量的催化剂投加量能够显著提高氯苯酚的降解，但是进一步增加催化剂投加量并没有对反应起到明显的促进作用。