

金属加工废水处理新工艺

■ 南京科润工业介质股份有限公司 (江苏 211100) 李 解

摘要: 本试验采用铁碳微电解与Fenton氧化联用的方法, 研究并探索了处理高COD值金属加工废水的可行性。试验结果表明, 采用此方法能使矿物油基切削液废水COD去除率达到79.3%, 植物油基半合成切削液废水的COD去除率达到91.0%, 热处理淬火油清洗废水的COD去除率达到82.2%。

随着现代工业的发展, 水污染越来越严重, 尤其是金属加工含乳化油废水, 包括水基金属加工液废水、热处理淬火油的清洗剂废水, 具有乳化程度高、化学成分复杂、COD 可达几万至几十万ppm、可生化性差等诸多特性。其中所含的分散油和乳化油等有机污染物浓度很高, 对整个生态环境都会产生不良的影响。根据2016年9月1日起实施的《GB/T 32529—2016 热处理清洗废液回收及排放技术要求》中所给出的热处理清洗废液中污染物最高容许排放浓度, 热处理清洗废液经过处理后, COD值要求低于150mg/L。而当前普遍采用的废水处理工艺, 要么对废水水质要求高, 只能处理COD值10 000以下的废水; 要么工艺过于复杂, 所需使用的化学药剂用量大, 并且出水水质波动大, 整体处理成本过高。

因此, 针对金属加工行业尤其是热处理行业废水排放总量小、频次低的特点, 开发与此相匹配的废水处理新工艺或成套设备, 正越来越成为行业研究

热点。本文对铁碳微电解结合Fenton氧化法在金属加工废液的处理方面进行了试验研究; 对集成型废水处理成套设备进行了初步开发, 并应用于废水处理中试试验。

1. 试验部分

(1) 废水水质。矿物油基乳化型切削液废液, 其相关参数: COD为82 800mg/L, pH值为7.9; 植物油基半合成切削液废液, 其相关参数: COD为124 800mg/L, pH值为8.2; 热处理淬火油清洗剂废液, 其相关参数: COD为12 500mg/L, pH值为10.5。上述废水均取自南京科润工业介质股份有限公司的不同客户现场。

(2) 试验方法。小试试验: 取200mL待处理含油废水于500mL烧杯中, 置于磁力搅拌器上并开启搅拌, 用浓硫酸调节pH值至2~3; 将20g铁碳微电解填料放入烧杯, 反应30min后取出填料; 再次使用适量浓硫酸调节pH值为2~3; 向烧杯中滴加1.5mL双氧水, 继续反应60~100min;

向烧杯中加入适量氢氧化钙, 调节pH值至8~9; 向烧杯中加入1mL浓度为0.3%的PAM水溶液, 继续搅拌20min; 停止搅拌, 将烧杯内的废液通过真空水泵抽滤, 收集滤液(见图1)。

中试试验: 将200L待处理含油废水注入废水处理中试设备(见图2)废水桶内, 开启鼓泡

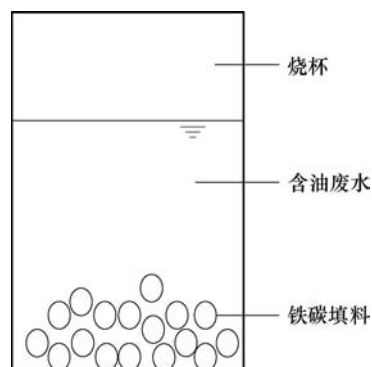


图1 铁碳微电解+Fenton氧化试验



图2 铁碳微电解+Fenton氧化废水处理设备

搅拌，使用浓硫酸调节废水pH值至2~3；开启废水桶的气动隔膜泵，调节气压为0.1MPa，使流量控制在150L/h左右，将废水抽至铁碳微电解反应单元；开启铁碳微电解反应单元的鼓泡，废水注满反应单元后与预先放置在反应器内的铁碳微电解填料反应，并溢流至高级氧化反应单元；待废水全部进入高级氧化反应单元后，开启鼓泡搅拌，并再次使用浓硫酸调节pH值至2~3；向高级氧化反应单元加入2kg双氧水，继续反应3h；使用氢氧化钙调节废水pH值为8~9后，加入1kg浓度为0.3%的PAM，继续搅拌20min；开启板框式压滤机进液泵，将废水进行压滤处理并收集滤液。

2. 原理分析

近年来，微电解工艺和高级氧化技术处理难降解有机废水正成为国内外研究的热点。铁和碳之间存在1.2V的电位差，在酸性条件下，铁与碳之间形成无数个微电流反应池，有机物在微电流的作用下被还原氧化。铁碳处理法无需耗电，只需利用填充在废水中的微电解材料自身产生电位差，就可对废水进行电解处理，从而达到降解有机污染物的目的。

微电解反应如下：

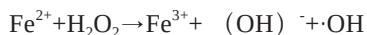
阳极反应： $\text{Fe}-2\text{e}^{-}\rightarrow\text{Fe}^{2+}$

阴极反应： $2\text{H}^{+}+2\text{e}^{-}\rightarrow\text{H}_2\uparrow$

Fenton法是在pH值为2~5的条件下值利用 Fe^{2+} 催化分解 H_2O_2 产生的 $\cdot\text{OH}$ 来降解有机物污染物的过程。与其他氧化剂相比， $\cdot\text{OH}$ 具有较高的氧化还原电位和非常强的氧化能力。生成

的 Fe^{3+} 会发生混凝沉淀去除有机物，因此Fenton法在水处理中有氧化和混凝两种作用。

Fenton反应方程式如下



Fenton氧化法可在常温常压下反应，反应速度快，无二次污染，设备投资少，操作简便，在医药、印染等有机废水的处理中已得到广泛应用，但在处理含油废水方面还比较少见，卢义程等研究了用芬顿试剂处理空调铝质散热片清洗乳化油的废水，其COD去除率达到了90%。

3. 试验结果与讨论

金属加工含油乳化废水采用

铁碳微电解结合Fenton氧化法处理，试验结果如附表所示。

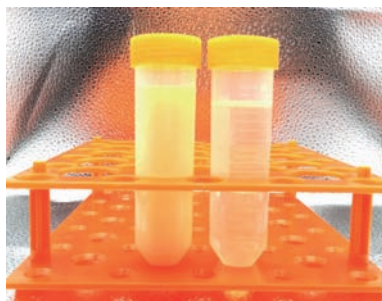
处理前后，废水的外观对比如图3所示。

上述试验结果表明，采用铁碳微电解结合Fenton氧化法处理金属加工含油废水，原水无需经过破乳，处理后的COD即得到大幅降低，平均去除率在80%以上。中试试验结果表明，采用本方法对大批量金属加工含油废水的处理是切实可行的，并且能达到或超过小试试验的效果。铁碳微电解与Fenton氧化联用的机理如图4所示。

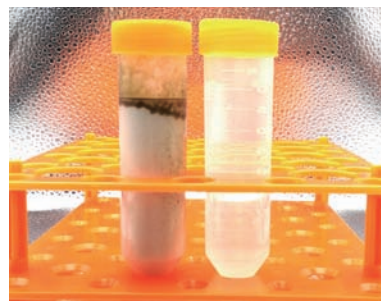
采用铁碳微电解与Fenton氧

小试处理结果

废水名称	方法	COD/ (mg·L ⁻¹)	pH值	COD去除率 (%)
矿物油基乳化型切削液废水	原水	82 800	7.9	—
	小试处理	14 480	8.2	82.5
	中试处理	17 140	8.5	79.3
植物油基半合成切削液废水	原水	12 4800	8.2	—
	小试处理	13 200	8.3	89.4
	中试处理	11 250	8.2	91.0
淬火油清洗废水	原水	12 500	10.5	—
	小试处理	2 170	8.5	82.6
	中试处理	2 230	8.5	82.2



(a) 清洗废液



(b) 切削液废液

图3 废水处理前后外观对比

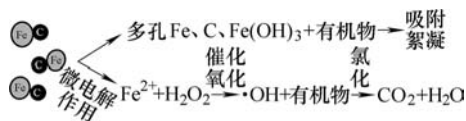


图 4



-凯姆勒-
来自德国的高精度刀柄



全方位的机械加工工具
制造商和供应商



中国区办事处

电话：+86-512-68130878

邮箱：Vikings-KEMMLER@vikingstools.com

网页：www.vikingstools.com

北方联络处

电话：+86-010-65008538

传真：+86-010-65005216

邮箱：Vikings-North@vikingstools.com

南方联络处

电话：+86-512-87811663

传真：+86-512-67686803

邮箱：Vikings-South@vikingstools.com

◆广告 查询编号：3090



Visit us in Beijing
Hall E10 Stand 208

www.kemmler-tools.cn

化联用法处理金属加工含油废水时，需要控制废水pH值、双氧水用量以及反应时间这三个因素。

(1) 铁碳微电解反应需要在酸性条件下及氧气充足时才能进行，酸性越强对反应促进作用越强，阳极释放的 Fe^{2+} 越多，对催化双氧水释放 $\cdot\text{OH}$ 越有利。

(2) 相关研究表明，只有在酸性条件下，Fenton反应才能进行，其所要求的最佳pH值范围为2~3。因此根据铁碳微电解反应方程， H^+ 消耗会导致废水pH有所升高，仍需将其调节到2~3。

(3) 双氧水的量直接决定 $\cdot\text{OH}$ 的产生量，但是随着双氧水用量的增加，过量的双氧水会与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应，造成羟基自由基的量减少，最佳使用量在6~10mL/L之间。

(4) 铁碳微电解反应的时间一般为60~80min，时间过短，微电解反应进行不完全，释放的 Fe^{2+} 少，不利于后道Fenton氧化，反应时间过长，会使废水中沉积物大量沉积于填料空隙，覆盖在铁碳表面，阻碍反应进行，Fenton氧化反应的时间一般在150~180min。时间过短反应不完全，COD去除率低；时间过长，COD去除率趋于稳定，没有明显提升。

4. 结语

本试验结果表明，采用铁碳微电解与Fenton氧化联用法可以直接对高浓度、高COD的金属加工含油废水进行处理，能耗低、投药量低、COD去除率高（80%以上）。因此，可以将其与生化处理工艺进行串联，降低生化处理负荷，使处理后的水质更稳

定，排放达标。同时，通过本文中的研究和探索，对于热处理、机加工等废水排放频次低、总量小的行业，更适合使用小型成套设备处理废水，其处理效果佳、投资成本低、市场前景大。

参考文献

- [1] 刘宏. 电解质破乳特性研究[J]. 江苏理工大学学报, 2000, 21 (2) : 27-29.
- [2] 江传春, 肖蓉蓉, 杨平. 高级氧化技术在水处理中的研究进展[J]. 水处理技术, 2011, 37 (7) : 12-16.
- [3] Hoigne J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water II, dissociating organic compounds[J]. Water Res, 1983 (17) : 185-194.
- [4] 薛向东, 金奇庭. 水处理中的高级氧化技术[J]. 环境保护, 2001 (6) : 13-15
- [5] 王罗春, 闻人勤, 丁垣如. Fenton试剂处理难降解有机废水及其应用[J]. 环境保护与科学, 2001, 27 (3) : 11-14.
- [6] 卢义程, 赵建夫, 李天琪. 高浓度乳化废水芬顿氧化实验研究[J]. 工业用水与废水, 1999, 30 (4) : 20-22.
- [7] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton试剂处理废水中各影响因素的作用机制[J]. 环境科学, 2000, 21 (3) : 93-96.
- [8] 宋现财, 刘东方, 张国威, 等. Fenton /SBR 深度处理头孢类制药废水二级生化出水[J]. 工业水处理, 2013, 33 (4) : 28-30.

MW (收稿日期: 20170318)