



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102211832 B

(45) 授权公告日 2013.02.27

(21) 申请号 201010141324.9

C02F 1/66 (2006.01)

(22) 申请日 2010.04.01

C02F 101/30 (2006.01)

(73) 专利权人 深圳市兰科环境技术有限公司
地址 518067 广东省深圳市南山区蛇口沿赤
湾少帝路一号赤湾工业区 A 栋 2 楼

审查员 许国宽

(72) 发明人 洪川

(74) 专利代理机构 深圳市睿智专利事务所
44209

代理人 陈鸿荫

(51) Int. Cl.

C02F 9/12 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 1/48 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

光催化氧化处理切削液废水的方法

(57) 摘要

光催化氧化处理切削液废水的方法,将所述切削液废水通过电催化费吨氧化反应器进行预处理,反应器用铁阳极和不锈钢阴极,通过滴加 H_2O_2 和硫酸钠溶液进行预处理;预处理后的切削液废水用 NaOH 调节 PH 并加入 PAM 沉淀过滤;过滤后的切削液废水进入光催化费吨氧化反应器,所述光催化费吨氧化反应器采用 380nm 紫外灯,光密度为 10 ~ 20W/L,光催化剂为附载在空心玻璃珠上的钛活性物;并按 2 ~ 5g/h/L 滴加 50% 的 H_2O_2 、1 ~ 2g/h/L 滴加 10% 的硫酸亚铁溶液对切削液废水进行处理,经过光催化费吨氧化反应器出来的废水再用 NaOH 调节 PH 并加入 PAM 沉淀过滤后,经常规手段处理即可。本发明具有设备简单、成本低、废水中的低化学耗氧量 COD 去除率高的有益效果。

1. 一种光催化氧化处理切削液废水的方法,包括如下步骤:

A. 所述切削液废水均匀流过电催化费吨氧化反应器进行预处理;所述电催化费吨氧化反应器的阳极采用铁质材料、阴极采用不锈钢材料;电场中电极板间距为 100mm,直流电压为 20 ~ 30V,电流密度为 15 ~ 25mA/cm²,按 3 ~ 6g/h/L 滴加质量比为 50%的 H₂O₂, 30 ~ 50g/h/L 滴加质量比为 10%的硫酸钠溶液;

B. 经过步骤 A 预处理后的切削液废水用质量比为 10%的 NaOH 调节 PH 值为 9,加入聚丙烯酰胺 PAM 后沉淀过滤;

C. 经过步骤 B 过滤后的切削液废水均匀流过光催化费吨氧化反应器,所述光催化费吨氧化反应器采用 380nm 紫外灯,光密度为 10 ~ 20W/L,光催化剂为附载在空心玻璃珠上的钛活性物;并按 2 ~ 5g/h/L 滴加质量比为 50%的 H₂O₂、1 ~ 2g/h/L 滴加质量比为 10%的硫酸亚铁溶液;

D. 经过步骤 C 处理后的切削液废水用质量比为 10%的 NaOH 调节 PH 值为 9,加入 PAM 沉淀过滤后,再经常规手段处理后即可排放。

2. 根据权利要求 1 所述的光催化氧化处理切削液废水的方法,其特征在于:步骤 A 的预处理过程中,切削液废水在所述电催化费吨氧化反应器中停留时间至少为 1 小时。

3. 根据权利要求 1 所述的光催化氧化处理切削液废水的方法,其特征在于:步骤 B 中 NaOH 用量为切削液废水重量的 0.03 ~ 0.05%, PAM 用量为 0.03 ~ 0.05%。

4. 根据权利要求 1 所述的光催化氧化处理切削液废水的方法,其特征在于:步骤 C 的处理过程中,切削液废水在所述光催化费吨氧化反应器中停留时间至少为 4 小时。

5. 根据权利要求 1 所述的光催化氧化处理切削液废水的方法,其特征在于:步骤 D 中 NaOH 用量为切削液废水重量的 0.03 ~ 0.05%, PAM 用量为 0.03 ~ 0.05%。

6. 根据权利要求 1 所述的光催化氧化处理切削液废水的方法,其特征在于:步骤 D 中所述的常规手段为活性炭过滤。

光催化氧化处理切削液废水的方法

[0001] 技术领域本发明涉及水、废水或污水的处理,尤其是涉及用光照法对切削液废水进行处理的方法。

[0002] 背景技术切削液是机械加工行业广泛应用的一种金属加工液,循环使用后容易变质、变性发臭,其失效后产生切削液废水。此类废水含有乳化剂、矿物油、防腐剂及金属屑,是一种高浓度、难降解的有机废水。

[0003] 1894年,法国人Fenton发现采用 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系能氧化多种有机物,后人为纪念他将亚铁盐 Fe^{2+} 和过氧化氢 H_2O_2 的组合称为Fenton试剂,它能有效氧化去除传统废水处理技术无法去除的难降解有机物。Fenton(费吨)法在处理难降解的有机污染物时具有独特的优势,其采用Fenton试剂来氧化去除难降解的有机物,工作原理是 H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化作用下生成具有高反应活性的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 。 $\cdot\text{OH}$ 氧化电位达到2.8V,可与大多数有机物作用使其降解,是除氟元素外最强的无机氧化剂,它通过电子转移等途径将有机物氧化分解成小分子;同时, Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 产生混凝沉淀,去除大量有机物。Fenton试剂在水处理中具有氧化和混凝作用,且黑暗中就能降解有机物,能节省设备;不足之处在于 H_2O_2 的利用率不高,不能充分矿化有机物。研究表明,利用 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 等均相催化剂和铁粉、石墨,铁、锰的氧化矿物等非均相催化剂同样可使 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$,其基本反应过程与Fenton试剂类似而被称为类Fenton体系。如果用 Fe^{3+} 代替 Fe^{2+} ,由于 Fe^{2+} 是即时产生的,减少了 $\cdot\text{OH}$ 被 Fe^{2+} 还原的机会,还可提高 $\cdot\text{OH}$ 的利用效率。若在Fenton体系中加入某些络合剂(如草酸盐 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、螯合剂乙二胺四乙酸EDTA等),可增加对有机物的去除率。

[0004] 现有技术处理切削液的方法一般采用絮凝剂沉淀后再进行生化处理,该方法存在工艺复杂、处理效率低的缺点(通过絮凝剂沉淀法处理切削液废水的实验结果如表1,其中待处理的切削液废水中 $\text{COD} = 23615\text{mg/L}$,分别以质量比为0.6%的亚铁和质量比为0.4%的聚铁作为絮凝剂进行实验,经过处理后的切削液废水中 COD 去除率均低于85%),并且所需要的设备复杂、占地面积大。而Fenton法处理切削液废水这种难降解的有机废水时,具有一般化学氧化法无法比拟的优点,但 H_2O_2 价格昂贵,单独使用成本太高。近年来,高级氧化技术或称深度氧化技术用于处理难降解有机废水的研究已获得很大进展,包括电化学氧化法、湿式氧化法、超临界水氧化法、光催化氧化法和超声降解法等,但将高级氧化技术和Fenton法结合处理切削液废水的工艺则尚未被使用。

[0005] 表1

[0006]

絮凝剂	质量比为0.6%的亚铁	质量比为0.4%的聚铁
COD	3660mg/L	4675mg/L
COD去除率	84.5%	80.2%

[0007] 发明内容本发明要解决的技术问题在于避免上述现有技术的不足之处,而对现有技术做进一步的改进,提出一种使用设备简单、成本低且处理效率高的光催化氧化处理切削液废水的方法。

[0008] 本发明为解决所述技术问题而提出的技术方案是,设计一种光催化氧化处理切削液废水的方法,包括如下步骤:

[0009] A. 所述切削液废水均匀流过电催化费吨氧化反应器进行预处理;所述电催化费吨氧化反应器的阳极采用铁质材料、阴极采用不锈钢材料;电场中电极板间距为 100mm,直流电压为 20 ~ 30V,电流密度为 15 ~ 25mA/cm²,按 3 ~ 6g/h/L 滴加质量比为 50%的 H₂O₂, 30 ~ 50g/h/L 滴加质量比为 10%的硫酸钠溶液;

[0010] B. 经过步骤 A 预处理后的切削液废水用质量比为 10%的 NaOH 调节 PH 值为 9,加入聚丙烯酰胺 PAM 后沉淀过滤;

[0011] C. 经过步骤 B 过滤后的切削液废水均匀流过光催化费吨氧化反应器,所述光催化费吨氧化反应器采用 380nm 紫外灯,光密度为 10 ~ 20W/L,光催化剂为附载在空心玻璃珠上的钛活性物;并按 2 ~ 5g/h/L 滴加质量比为 50%的 H₂O₂、1 ~ 2g/h/L 滴加质量比为 10%的硫酸亚铁溶液;

[0012] D. 经过步骤 C 处理后的切削液废水用质量比为 10%的 NaOH 调节 PH 值为 9,加入 PAM 沉淀过滤后,再经常规手段处理后即可排放。

[0013] 其中,步骤 A 的预处理过程中,切削液废水在所述电催化费吨反应器中停留时间至少为 1 小时。

[0014] 步骤 B 中 NaOH 用量为 0.03 ~ 0.05%,PAM 用量为 0.03 ~ 0.05%。

[0015] 步骤 C 的处理过程中,切削液废水在所述光催化费吨氧化反应器中停留时间至少为 4 小时。

[0016] 步骤 D 中 NaOH 用量为 0.03 ~ 0.05%,PAM 用量为 0.03 ~ 0.05%。

[0017] 步骤 C 中所述的常规手段为活性炭过滤。

[0018] 与现有技术相比较,本发明具有设备简单、成本低、切削液废水中的低化学耗氧量 COD 去除率高的有益效果。本发明方法采用了紫外线光照法和普通 Fenton 法联用的方法,降低了 H₂O₂ 的使用量,并且该方法能够使处理设备一体化,也大大降低了成本。对切削液废水进行预处理后再进行正式处理也大大降低了废水中的 COD。

[0019] 附图说明 无

[0020] 具体实施方式 以下结合本发明之优选实施例作进一步详述。

[0021] 本发明光催化氧化处理切削液废水的方法中的电催化费吨氧化反应器采用聚氯乙烯 PVC 材料制成。本发明方法需要对切削液废水进行预处理步骤后再进行。经过预处理过程后,切削液废水中的低化学耗氧量 COD 去除率高达 90%以上,然后经后续过程处理,使 COD 总去除率能到 99%以上。

[0022] 对切削液废水的预处理过程:在电催化费吨氧化反应器中,平行放置铁阳极板和不锈钢阴极板,电极板间距为 100mm,极板间电压为 20 ~ 30V,电流密度为 15 ~ 25mA/cm²;使切削液废水均匀流过电催化费吨氧化反应器,对流过的切削液废水按照 3 ~ 6 克 / 小时 / 升滴加质量比为 50%的 H₂O₂、30 ~ 50 克 / 小时 / 升滴加质量比为 10%的硫酸钠溶液;切削液废水在电催化费吨氧化反应器中至少停留 1 小时,切削液废水从该反应器中出来后用质量比为 10%的 NaOH 溶液调节 PH 值为 9,并加入聚丙烯酰胺 PAM 搅拌沉淀。其中,NaOH 溶液的用量为切削液废水重量的 0.03 ~ 0.05%,PAM 为 0.03 ~ 0.05%。经过电催化费吨氧化预处理后对切削液废水进行 COD 测定,结果如表 2(实验过程中切削液废水原水的 COD = 23615mg/L)。

[0023] 表 2

[0024]

取样时间	1 小时后	2 小时后	3 小时后
COD	1964mg/L	1901mg/L	1955mg/L
COD 去除率	91.7%	92.0%	91.7%

[0025] 经过预处理后的切削液废水即开始进行下述光催化费吨氧化处理过程：使经过预处理的切削液废水均匀流过光催化费吨氧化反应器，所述光催化费吨氧化反应器采用 380nm 紫外灯，光密度为 10 ~ 20W/L，光催化剂为附载在空心玻璃珠上的钛活性物；对流过的切削液废水按照 2 ~ 5g/h/L 滴加质量比为 50% 的 H₂O₂、1 ~ 2g/h/L 滴加质量比为 10% 的硫酸亚铁溶液；废水在光催化费吨氧化反应器中至少停留 4 小时。对经过光催化费吨氧化反应器处理后产生的切削液废水用质量比为 10% 的 NaOH 溶液调节 PH 值为 9，并加入聚丙烯酰胺 PAM 搅拌沉淀。其中，NaOH 溶液的用量为切削液废水重量的 0.03 ~ 0.05%，PAM 为 0.03 ~ 0.05%。调节后对切削液废水进行 COD 测定，处理结果见表 3（此处采用预处理过程中切削液废水在电催化费吨氧化反应器中停留 1 小时后的切削液废水进行的实验结果，即切削液废水中 COD = 1964mg/L）。

[0026] 表 3

[0027]

取样时间	4 小时后	5 小时后	6 小时后	平均值
COD	160mg/L	167mg/L	162mg/L	163mg/L
COD 去除率	91.9%	91.5%	91.8%	91.7%

[0028] 以上实验数据表明，采用切削液废水在电催化费吨氧化反应器中停留 1 小时和在光催化费吨氧化反应器中停留 4 小时的方案处理完切削液废水后，废水中的 COD 去除率为：

[0029] $(23615\text{mg}-160\text{mg}) \div 23615\text{mg} \times 100\% = 99.3\%$

[0030] 处理后的切削液废水再经常规手段处理后即可排放，此处的常规手段可采用活性炭过滤的方法，也可以采用本技术领域其他的公知手段进行，此处不赘述。

[0031] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的详细说明，不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干简单推演或替换，都应当视为属于本发明所提交的权利要求书确定的专利保护范围。