

性随反应时间的增加而降低。CeO₂的加入使催化剂活性和抗积炭性能提高, 10% Ni/5%CeO₂- γ -Al₂O₃催化剂在 CH₄-CO₂重整反应中表现出最高的反应活性, 10%Ni/5%CeO₂- γ -Al₂O₃催化剂上积炭量比10%Ni/ γ -Al₂O₃催化剂降低了63%, 且生成的合成气 H₂/CO 的比例接近于0.90。

在相同的反应条件下, 反应后在10%Ni/ γ -Al₂O₃催化剂主要形成苔藓状的积炭, 而在10%Ni/5%CeO₂- γ -Al₂O₃催化剂上主要形成丝状的积炭。

References (参考文献)

- [1] Bradford M.C.J, Vannice M.A. CO₂ reforming of CH₄ oversupported Pt catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 173 (1), P157-171.
- [2] Tomishige K, Yamazaki O, Chen Y, Yokoyama K, Li X, Fujimoto K. Development of ultra-stable Ni catalysts for CO₂ reforming of methane [J]. *Catalysis Today*, 1998, 45, 35-39.
- [3] Wang J.B, Hsiao S.Z, Huang T.J, Study of carbon dioxide reforming of methane over Ni/yttria-doped ceria and effect of thermal treatments of support on the activity behaviors [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 246, 197-211.
- [4] Xu J, Zhou W, Wang J, Li Z, Ma J. Characterization and Analysis of Carbon Deposited during the Dry Reforming of Methane over Ni/La₂O₃/Al₂O₃ Catalysts [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, 30(11), 1076-1084.
- [5] Guo J J, Luo H, Zhao H. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 273, 75-82.
- [6] Takeguchi T, Furukawa S.N, Inoue M, Eguchi K. Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over CaO-CeO₂-ZrO₂ solid solution [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 240, 223-233.
- [7] Wang J.B, Tai Y.L, Dow W.P, Huang T.J. Study of ceria-supported nickel catalyst and effect of yttria doping on carbon dioxide reforming of methane [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 218, 69-79.
- [8] Chen J, Wang R, Zhang J, He F, Han S. Effects of preparation methods on properties of Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for methane reforming with carbon dioxide [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 235, 302-310.
- [9] Xu G.L, Shi K.Y, Gao Y, Xu H, Wei Y. Studies of reforming natural gas with carbon dioxide to produce synthesis gas. X. The role of CeO and MgO promoters [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, 147, 47-54.
- [10] Kim J.H, Suh D.J, Park T.J, Kim K.L. Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni-alumina aerogel catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 197, 191-200.
- [11] Matsukata M, Matsushita T, Ueyama K. A novel hydrogen/syngas production process: catalytic activity and stability of Ni/SiO₂ [J]. *Chemical Engineering Science*, 1996, 51(11), 2769-2774.
- [12] Chen Y.G, Ren J. Conversion of methane and carbon dioxide into synthesis gas over alumina-supported nickel catalysts. Effect of Ni-Al₂O₃ interactions [J]. *Catalysis Letters*, 1994, 29, 39-48.

Study on the Treatment Process of Emulsion Wastewater in Metal Machining

Xindong Li, Wanfu Huang

School of Architectural and Mapping Engineering
Jiangxi University of Science and Technology Ganzhou, China
lixind@163.com

Abstract: The paper studied the treatment technology of high concentration emulsion wastewater in metal machining plant. By analyzing the properties of emulsion wastewater, we used the combination process of membrane technology+Fe-C micro-electrolysis+membrane bioreactor to treat the wastewater. Through the ceramic membrane, The removal rate of COD_{Cr} can reach 95%. Fe-C micro-electrolysis treatment can improve the biodegradability of wastewater, lastly through the membrane bioreactor treatment systems, COD_{Cr} of the effluent is less than 100mg/L, which meets the requirements of The First Grade of the National Discharge Standard (GB8978-1996).

Keywords: template; format; SRP; academic conference; proceedings

金属加工乳化废液处理工艺研究

李新冬 黄万抚

江西理工大学建筑与测绘工程学院 赣州 中国 341000
lixind@163.com

摘要: 对某金属加工车间的高浓度乳化废液的处理技术进行了研究。通过分析乳液性质,采用膜技术+铁碳微电解+膜生物反应器联合处理。首先通过陶瓷膜分离, COD_{Cr} 去除率达到 95%, 再进行铁碳微电解处理, 提高废水可生化性后, 进入膜生物反应处理系统, 处理后废水 COD_{Cr} 小于 100mg/L, 达到国家污水排放一级标准。

关键词: 金属加工; 乳化废液; 膜处理; 膜生物反应器

1 前言

在钢铁、铜材以及其它有色金属材料加工中, 需用金属加工乳液(乳液主要是由 2-10%的矿物油、阴离子型或非离子型的乳化剂和水组成)来润滑、冷却、清洗、防锈, 以减小摩擦力、降低热效应、延长刀具寿命、提高加工质量和生产效率。乳液在循环使用过程中, 因水分受热蒸发, 使得含盐量增加, 稳定性降低, 也会因氧化或细菌作用而变质^[1]。所以一方面要连续排出部分老的乳液, 另一方面在使用 2-3 个月则需全部更新, 由此产生了大量的难处理的高浓度乳化废液。由于废乳液中的油滴在乳化剂的作用下高度分散在水中, 油滴粒径在 1 微米以下, 处于乳化状态, 所以比分散的油污更难清除, 且更易被植物吸收, 其中所含的许多表面活性剂都有致癌作用, 其危害性甚为严重。

由于金属加工乳化废液污染对环境危害极大, 多年来人们对其无害化处理进行了大量研究工作, 开发了许多处理技术, 但由于油污的种类多, 污染来源的性质繁杂, 排放量大, 处理要求高, 给此类废水的治理带来巨大的困难和压力。目前常用的处理方法归纳起来可分为物理法、化学法和生物法^[2,3,4]。物理法是利用物理作用分离或回收废水中的悬浮油, 如沉淀法、气浮法、筛网过滤法、离心分离法、膜分离法^[5]等; 化学法通过破乳的作用处理废水中的乳化油, 如混凝沉淀法、吸附法、盐析法、酸化法、电化学法等; 生物法是利用微生物的作用将废水中的胶粒状油滴和溶解油去除, 如生物膜法、活性污泥法、生物氧化塘法等。各种处理方法都有各自的特点和适用条件, 在实际处理这类废水时, 由于乳液特性不同, 某些单一的方法难以取得理想效果, 所以目前投入实际工业应用的处理工艺很少。

National natural science foundation. (No. 50864005)

本文在充分调研铝材加工企业产生的乳化废液特性的基础上,研究开发新的乳化废液处理工艺,即采用陶瓷膜-铁碳微电解-膜生物反应器(Membrane Bio-Reactor,简称MBR)联合工艺处理乳化废液,使乳化废液达到国家一级处理标准,并使处理后废水循环利用,达到节能减排、保护环境的目的。同时为同类废水处理技术提供一种新型高效处理方案,具有十分重要的环境效益和社会效益。

2 实验研究

2.1 实验设备与材料

(1) 陶瓷膜:采用上海某公司提供的19通道管式膜,支撑体及膜材质均为 α - Al_2O_3 ,膜孔径 $0.1\mu m$,有效膜面积 $0.1m^2$;

(2) 铁碳微电解系统:由铁屑、碳粒和新型进口填料组成。该系统主要作用是提高陶瓷膜产水的可生化性,一般认为,当 $BOD_5/COD < 0.2$ 时,其废水的很难进行生化。本废水的 $B/C < 0.07$,如果不进行特殊预处理,难以进行生化处理。

(3) MBR系统:采用外置膜生物反应器,由生化池、增压泵和中空纤维超滤膜组件组成。

(4) 乳化废液:试验用的乳化废液取自某铝材轧制车间,该车间有热轧和压延设备,不同的工艺产生的废乳液性质有所差别,因该公司所用乳液进口来源不同,致使废乳液性质也不同,本试验所用乳化废液为较难处理的一种,即乳液性质较为稳定。该乳液的水质分析结果如表1所示。

Table 1, Physical and Chemical Properties of emulsion Wastewater(mg/L)
表1, 乳化废液物化性质

pH	COD_{Cr} /($mg \cdot L^{-1}$)	石油类 /($mg \cdot L^{-1}$)	电导率/($\mu s \cdot cm^{-1}$)
7~8	(2.1~3.41) $\times 10^4$	35.8×10^3	463

2.2 试验方法

(1) 预处理:采用无纺滤布对乳化废液进行过滤,除去大颗粒的悬浮物。

(2) 陶瓷膜处理:分析陶瓷膜过滤后出水的水质、膜通量变化。

(3) 铁碳微电解处理:提高废水的可生化性,作为MBR系统进水的预处理。

(4) MBR处理:培养驯化活性污泥,使系统稳定运行,分析出水水质。

(5) 试验以 COD_{Cr} 的去除率为主要分析指标,其中 COD_{Cr} 采用重铬酸钾法进行分析, BOD_5 采用稀释接种法进行分析。

2.3 试验工艺流程

试验工艺流程如图1所示。

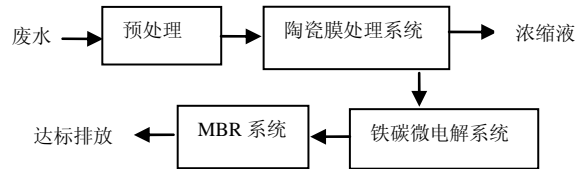


图1, 试验工艺流程图
Figure1, The process flow of the test

3 试验结果与讨论

3.1 陶瓷膜处理试验

陶瓷膜处理系统是本试验的关键单元,陶瓷膜是 α - Al_2O_3 制成的不对称分离膜,呈多通道管状结构,管壁密布微孔。其工作原理是:在外加压力作用下,乳液在膜管内错流流动,小于膜孔径的部分通过膜孔进入渗透侧成为滤液,而大于膜孔的物质被膜截留成为浓缩液,从而达到油水分离的目的。

陶瓷膜处理试验结果表明,在膜面流速 $5.2L/s$,操作压力 $0.12Mpa$ 、室温条件下,采用合适的膜清洗方式,处理效果稳定。试验结果如图2所示。由图2可知,在进水水质有一定波动的情况下,陶瓷膜滤后水 COD_{Cr} 去除率可保持在93%以上,滤后水 COD_{Cr} 均在 $2000mg/L$ 以下。

陶瓷膜每天运行后均进行清洗,基本恢复其通量。在陶瓷膜系统稳定运行后,连续五天,每天运行8小时,检测膜通量变化情况,结果如图3所示。由图3可以看出,2h过后通量下降很小,通量基本是稳定的,8h时通量基本维持在 $90L/(h \cdot m^2)$ 左右。这说明在适宜的条件下,通量可以维持在较为稳定的范围,利于工业化应用。

3.2 铁碳微电解处理

本试验中铁碳微电解是利用铁屑、碳粒之间的电极电位差形成的微原电池反应产生 Fe^{2+} 和原子H,具有高化学活性,从而改变废水中许多有机物的结构和特

性,使有机物发生断链、开环等作用,使废水的可生化性提高。同时加入的新型的进口填料,可解决传统铁碳微电解反应池容易板结导致处理装置不能稳定运行的问题。

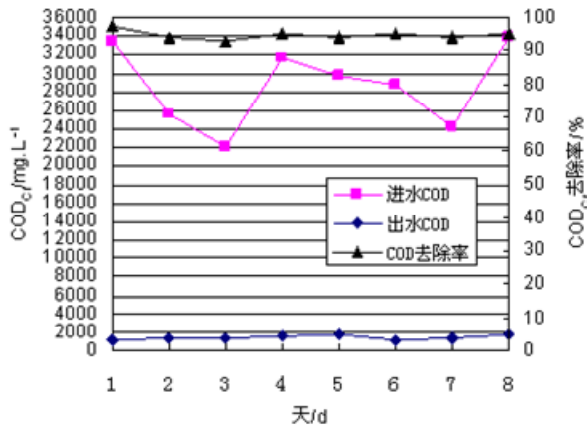


Figure2, COD_{Cr} changing curve of influent and effluent in ceramic membrane system
图 2, 陶瓷膜处理系统进出水 COD_{Cr} 变化图

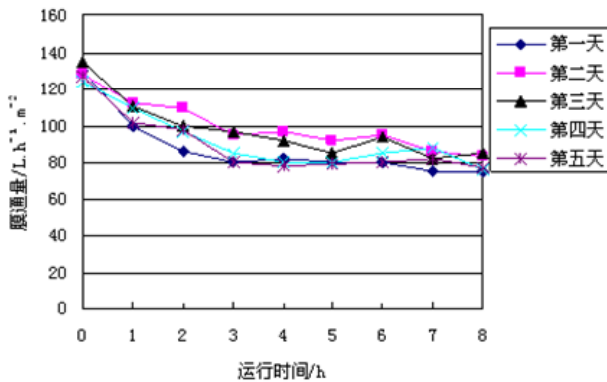


Figure3, Flux changing curve of ceramic membrane
图 3, 陶瓷膜膜通量变化曲线

铁碳微电解处理试验结果如表 2 示。试验表明,经过铁碳微电解废水的 B/C (BOD₅/COD_{Cr}) 值达到 0.3 左右,大大提高了废水的可生化性,同时本试验过程可使 COD_{Cr} 去除 20~30%。

3.3 膜生物反应器处理

废水经过铁碳微电解提高了可生化性,但是其生化性依然不高,且废水中含有少量对微生物生长具有

抑制作用的溶解性油等成分,致使污泥驯化过程较困难,从接种污泥进入曝气池到生化系统基本稳定运行历经近 1 个月。污泥驯化成功后,系统中的微生物基本适应了本废水水质的性质,并对进水水质波动有一定抗冲击能力。试验结果如图 4 所示,由图 4 可以看出,经过 MBR 系统处理后 COD_{Cr} 的去除率均在 90%以上,出水 COD_{Cr} 在 70~90 mg/L 之间,低于国家一级排放标准。

Table 2, The removal rate of COD_{Cr} through Fe-C micro-electrolysis
表 2, 铁碳微电解处理系统 COD_{Cr} 去除率

进水 COD _{Cr} /mg.L ⁻¹	出水 COD _{Cr} /mg.L ⁻¹	进水 B/C 值	出水 B/C 值	COD _{Cr} 去除率
1594	1208	0.06	0.23	24.2%
1652	1307	0.11	0.26	20.9%
1603	1255	0.08	0.35	21.7%
1571	1109	0.07	0.28	29.4%
1703	1249	0.10	0.31	26.7%
1336	1004	0.06	0.32	24.9%
1694	1194	0.09	0.27	29.5%
1231	905	0.08	0.25	26.4%

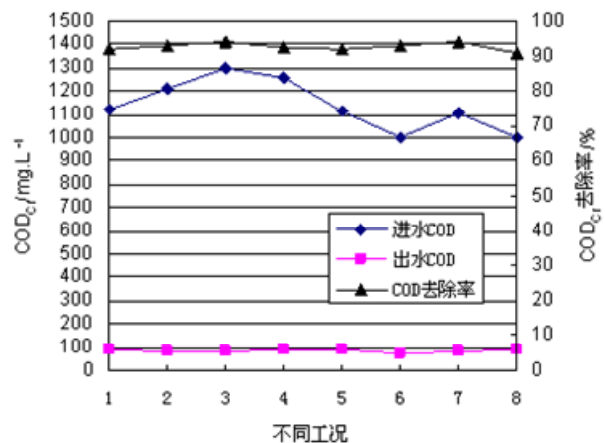


Figure4, COD curve of MBR treatment test
图 4, MBR 处理系统 COD 变化曲线

5 结论

本试验采用陶瓷膜-铁碳微电解-膜生物反应器联合工艺处理金属加工乳化废液,取得较好的处理效果,得出以下结论:

- (1) 采用陶瓷膜能够去除 93%~95%的 COD_{Cr}, 使

CODCr 从几万 mg/L 降低到 2000 mg/L 以下，且陶瓷膜通量保持稳定；

(2) 陶瓷膜出水采用铁碳微电解处理后废水的可生化性得到有效的提高，进入 MBR 处理系统后 CODCr 的去除率达到在 90% 以上，且系统运行稳定；

(3) 陶瓷膜-铁碳微电解-MBR 工艺能够实现乳化废水处理出水 CODCr 降至 70~90 mg/L，低于到国家污水排放一级标准，为下一步废水回用创造了条件。

References (参考文献)

- [1] Wang Dan, Chang Qing. Study on the Stability of Emulsified Oil Wastewater[J]. Water Purification Technology, 2008, 27(1), P41~45(Ch).
王丹, 常青. 乳化液废水稳定性研究[J]. 净水技术, 2008, 27(1), P41~45.
- [2] Qu Yongjie, Zhang Qiuling. Treatment Techniques on Oily Wastewater of Emulsified Liquid[J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2007, (4), P8-12 (Ch).
曲永杰, 张秋玲. 乳化液含油废水处理技术[J]. 环境保护与循环经济, 2007,(4),P8-12.
- [3] Toru Matsui, et al. Effect of fatty oil dispersion on oil-containing wastewater treatment[J]. Journal of Hazardous Materials. 2005,118(1), P255-258.
- [4] Yi Ning, Hu Wei. Several Treating Methods for Emulsion Waste Water from Cold Rolling Plants of Iron and Steel Enterprises[J]. Metallurgical Power, 2004, (5), P58-63 (Ch).
易宁, 胡伟. 钢铁企业冷轧厂乳化液废水的几种处理方法[J]. 冶金动力, 2004, (5), P58-63.
- [5] Nidal Hilal, Gerald Busca, Nick Hankins, et al. The use of ultrafiltration and nanofiltration membranes in the treatment of metal-working fluids[J]. Desalination. 2004, (167), P221-238.