

# 废金属切削液的处理

李延珍\*, 李天一

(长春工业大学化学工程学院, 吉林 长春 130012)

**摘要:**废金属切削液中含有大量的 COD, 严重破坏水生态环境, 需处理达标后才可排放。建立了破乳-混凝-氧化-吸附法处理废切削液的方法。取 1 L 废水加浓硫酸破乳, 破乳后取上层清液 100 mL, 调节 pH 为 7 时加入聚合硫酸铁(PFS) 0.18 g、阳离子型聚丙烯酰胺(PAM) 5 mg, 混凝效果达到最佳; 混凝后取 100 mL 上层清液加入  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  7 g, 20 min 后加入 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 调节 pH 为 3, 氧化后再将 pH 调为碱性, 使  $\text{Fe}^{2+}$  以  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  形式沉淀下来, 氧化效果最佳; 氧化后再用颗粒状活性炭吸附, COD 去除率为 92.2%, 效果较佳, 可为处理废金属切削液提供参考。

**关键词:**废金属切削液; 破乳; 混凝; Fenton 氧化; 吸附; COD

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)S-0282-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.S.057

## Treatment of spent metal cutting fluid

LI Yan-zhen\*, LI Tian-yi

(School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

**Abstract:** Spent metal cutting fluid contains a large amount of COD, which may seriously damage the water ecological environment. A method containing demulsification, coagulation, oxidation and adsorption is established to treat with spent metal cutting fluid. One liter of spent fluid is demulsified with concentrated sulfuric acid. After demulsification, 100 mL of the supernatant is taken out, into which 1.8 g of polyferrous sulfate and 5 mg of cationic polyacrylamide are added after its pH value is adjusted to 7, the best coagulation effect is obtained. After coagulation, 100 mL of the supernatant is taken out and is added with 7 g of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  at first, and added with 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  20 min later. Then, the pH value of the supernatant is adjusted to 3, and further to alkaline after oxidation, so that  $\text{Fe}^{2+}$  can be precipitated in the form of  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . The best oxidation effect is gotten finally. After oxidation, granular activated carbon is used for adsorption treatment to the supernatant, and COD removal rate can reach 92.2%, which can provide a reference for the treatment of waste metal cutting fluid.

**Key words:** spent metal cutting fluid; demulsification; coagulation; Fenton oxidation; adsorption; COD

金属切削液广泛用在机械加工行业, 主要作用是润滑、冷却、防锈、清洗等, 进而减少机器之间的磨损、延长机床寿命、提高加工效率, 所加工产品的质量也会提高<sup>[1]</sup>。切削液又被称作冷却液, 种类非常多, 但作用却大不一样, 通常由水、表面活性剂和一些添加剂配制而成。切削液分为水基切削液和油基切削液, 水基切削液使用之前需要用水稀释, 目前市场上应用较多的是水基切削液<sup>[2]</sup>。

切削液在使用过程中, 空气中的浮尘、加工工件中的杂质、切屑等会混入其中, 长期使用会导致切削液变质发臭且失去功效, 所以切削液需要定期更换, 更换下来的废液就是废切削液。

废切削液会对人类健康、水体及大气环境造成严重危害<sup>[3]</sup>。切削液中含有油类, 如果水中废切削液含量过多, 则会威胁水中生物生存; 有些废切削液中矿物油的含量相对较高, 人体长期接触会导致皮肤干燥、红肿、发炎; 还有些切削液的极压添加剂中含有 Cl、S 元素, 挥发到空气中将引发人类呼吸系统

疾病; 切削废水中含有大量 COD, 处理难度大, 该废水若混入其他污水处理系统将导致系统故障。目前国内外常用的废切削液处理方法有物理法<sup>[4-8]</sup>、化学法<sup>[9-15]</sup>、生物法<sup>[16-19]</sup>、联合处理法<sup>[20-26]</sup>等。

废切削液成分复杂、性质稳定, 采用一种处理方法通常很难达到理想效果, 本研究采用破乳-混凝-氧化-吸附法联合处理切削液废水, 处理效果较为满意。

## 1 实验废水

实验废水来自长春一汽某车间, 废水颜色为乳白色, 上层有黑色固体漂浮物, 含有较多棕红色油类, pH 为 8~10 之间, COD 为 22 300 mg/L。

## 2 实验方法

### 2.1 试剂及材料

聚丙烯酰胺(PAM, 阳离子型), 聚合硫酸铁(PFS), 浓硫酸, PAM(阴离子型), 聚合氯化铝

收稿日期: 2021-03-30; 修回日期: 2021-06-07

作者简介: 李延珍(1988-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事废切削液处理方面的研究, 通讯联系人, liyanzhen69@163.com。

(PAC),  $H_2O_2$ , 活性炭粒。

## 2.2 仪器

恒温磁力搅拌器(金坛市科技仪器有限公司), CJB-S 磁力搅拌器(上海普渡生化科技有限公司), pH计(上海佑科科技有限公司), 分析天平(梅特勒)。

## 2.3 实验步骤

### 2.3.1 破乳

取废水 1 L 置于 1 L 烧杯中, 加浓硫酸 5 mL 调节 pH 为 2~3, 用玻璃棒搅拌后倒入 2 个 500 mL 分液漏斗中, 静置 12 h 以上。待液体分层后取下层液体测 COD。

### 2.3.2 混凝

取破乳后的废水 100 mL 置于 250 mL 烧杯中, 将烧杯放在磁力搅拌器上, 加入不同的混凝剂 PAC 和 PFS, 从中选出合适的混凝剂, 然后用 KOH 调 pH 为 7, 确定阳离子型助凝剂 PAM 的最佳用量, 最后确定最佳 pH。

### 2.3.3 Fenton 试剂氧化实验

取混凝后的上层清液 100 mL 置于 250 mL 烧杯中, 用硫酸调 pH 为 3, 先加入  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , 20 min 后加 30% 的  $H_2O_2$ , 静置 2 h 以上, 用 KOH 调 pH 为 8~9, 待沉淀完全后取上层清液测 COD。

### 2.3.4 吸附实验

取氧化后的上层清液 100 mL 置于 250 mL 烧杯中, 调 pH 为中性, 加入不同量的颗粒状活性炭, 静置 2 h 以上, 取上层清液测 COD。

## 2.4 分析方法

由于切削废水成分复杂、有机物浓度高, 本研究统一用水质指标 COD 来表示处理程度。COD 采用重铬酸钾法(GB/T 11903—1989)测定<sup>[27]</sup>, 即  $COD_{Cr}$ 。

## 3 结果与分析

### 3.1 破乳实验

对于含有离子型乳化剂的切削液废水可以选用带有相反电荷的无机盐类进行盐析破乳, 或者选用絮凝剂破乳。在废切削水中加入酸, 可使其中的皂类乳化剂变成不溶于水的脂肪酸类, 由于脂肪酸的乳化效果比皂类差, 故在切削废水中加入酸可以达到破乳效果。破乳后  $COD = 16\ 615.5\ mg/L$ 。

### 3.2 混凝实验

#### 3.2.1 混凝剂的筛选

取破乳后的上层清液 600 mL 置于 6 个 250 mL

烧杯中(每个烧杯加 100 mL), 分别加入 0.14、0.15、0.16、0.17、0.18、0.19 g PAC, PAC 加入量对出水 COD 的影响见图 1。

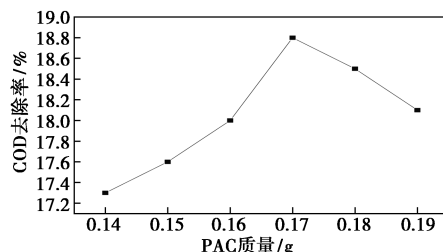


图1 PAC的加入量对出水COD的影响

由图1知, 随着 PAC 加入量的增加, COD 去除率先增加后减小, 当 PAC 用量为 0.17 g 时 COD 去除率最大。

取破乳后的上层清液 600 mL 置于 6 个 250 mL 烧杯中(每个烧杯加 100 mL), 分别加入 0.15、0.16、0.17、0.18、0.19、0.20 g PFS, PFS 加入量对出水 COD 的影响见图 2。

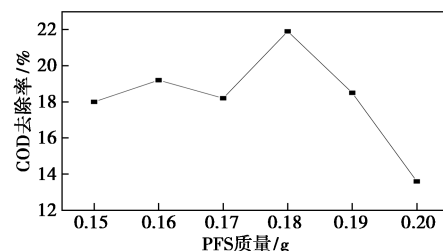


图2 PFS加入量对出水COD的影响

由图2知, 随着 PFS 加入量的增加, COD 去除率先增加后减小, 当 PFS 的用量为 0.18 g 时 COD 去除率最大。

由图1、图2可知, PFS 的混凝效果要比 PAC 的混凝效果好, 故选择 PFS 做混凝剂。

#### 3.2.2 助凝剂 PAM 的加入量对混凝效果的影响

阴、阳离子型 PAM 对出水 COD 的影响见表 1。

表1 阴、阳离子型 PAM 对出水 COD 的影响

| PFS 质量/g | PAM 类型 | PAM 体积/mL | 滴定体积/mL | 处理后 COD/ $(mg \cdot L^{-1})$ | 总去除率/% |
|----------|--------|-----------|---------|------------------------------|--------|
| 0.18     | 阴离子型   | 1         | 14.05   | 13041.6                      | 21.5   |
| 0.18     | 阴离子型   | 2         | 14.06   | 13024.9                      | 21.6   |
| 0.18     | 阳离子型   | 1         | 14.05   | 13041.6                      | 21.5   |
| 0.18     | 阳离子型   | 2         | 14.25   | 12707.2                      | 23.5   |

由表1知, 阳离子型 PAM 的助凝效果比阴离子型好, 故选阳离子型 PAM 作为助凝剂。

量取加完 PFS 的上层清液 600 mL 置于 6 个 250 mL 烧杯中(每个烧杯加 100 mL),分别加入 1、2、3、4、5、6 mL PAM, COD 去除结果见图 3。

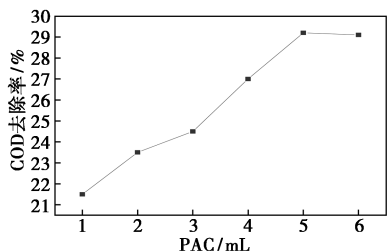


图 3 PAM 加入量对出水 COD 的影响

由图 3 可知,随着 PAM 加入量的增加, COD 去除率先增加后趋于稳定,当 PAM 的用量为 5 mL 时 COD 去除率最大。

### 3.2.3 pH 对混凝效果的影响

pH 对混凝效果的影响见图 4。

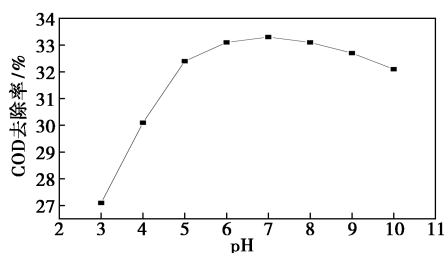


图 4 pH 对混凝效果的影响

由图 4 可知,随着 pH 的增大, COD 去除率先增大后减小,在中性偏弱酸条件下去除率最好。pH 为 7 时,出水 COD 为 11 085.4 mg/L, COD 去除率为 33.3%。

通过两种混凝剂对比可以看出, PFS 的去处效果要比 PAC 好,不仅药品用量少、条件相对简单,而且处理效果更好,故选择 PFS 为最佳混凝剂。

## 3.3 氧化实验

查阅文献[9]发现, Fenton 反应的最佳 pH 为 2~4,故先将 pH 调为 3 进行探索实验。

### 3.3.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入量对氧化效果的影响

在 6 个 250 mL 烧杯中分别放入 100 mL 混凝后的上层清液,将 pH 调为 3,先加 0.6 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 20 min 后在每个烧杯中分别加入 1、3、5、7、9、11 mL 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,反应结束后静置 2 h 以上,再将 pH 调为 8~9,结果见图 5。

由图 5 可知,随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入量的增加, COD 去除率先增大后减小,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入量为 7 mL 时 COD 去除率最高。主要原因是当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入量过低时, Fe<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → Fe<sup>3+</sup>+·OH+OH<sup>-</sup>,反应不能顺利进

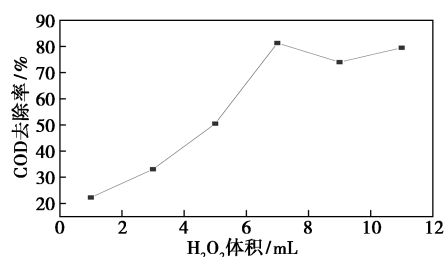


图 5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入量对氧化效果的影响

行,·OH 较少, COD 去除率低;当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入量过高时, Fe<sup>2+</sup>被迅速氧化成 Fe<sup>3+</sup>,还会发生副反应 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+·OH → H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>O·,进一步导致了·OH 减少,并且过量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 也会降低 COD 去除率。

### 3.3.2 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 加入量对氧化效果的影响

在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 最佳加入量下, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 加入量分别为 0.3、0.5、0.7、0.9、1.1 g,反应结束后静置 2 h 以上,再将 pH 调为 8~9, COD 的去除结果见图 6。

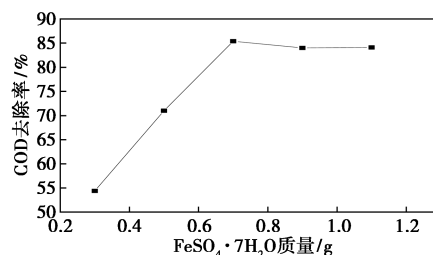


图 6 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 加入量对氧化效果的影响

由图 6 可知,随着 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 加入量的增加 COD 去除率先增大后趋于平稳,当 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 加入量为 0.7 g 时 COD 去除率最高。因为 Fe<sup>2+</sup>在反应中作为催化剂,当 Fe<sup>2+</sup>浓度过低时催化反应较慢,产生的·OH 较少, COD 的降解受到抑制,当 Fe<sup>2+</sup>浓度过高时, Fe<sup>2+</sup>被 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化成 Fe<sup>3+</sup>,增加了出水色度。

### 3.3.3 pH 对氧化效果的影响

取 100 mL 废水加入到 250 mL 烧杯中,用硫酸调 pH 为 2~5,先加入 0.7 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 20 min 后加入 7 mL 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,反应结束后静置 2 h 以上,再将 pH 调为 8~9, COD 去除结果见图 7。

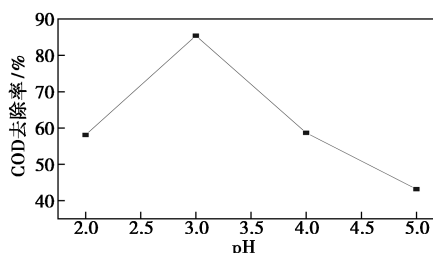


图 7 pH 对氧化效果的影响

由图7可知,pH为3时COD去除率最高,因为 $\text{Fe}^{2+}$ 的存在形式因pH的变化而变化,根据Fenton试剂反应理论,pH升高不仅抑制 $\cdot\text{OH}$ 的产生,而且会使 $\text{Fe}^{2+}$ 转化成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀,失去催化能力,pH过低时, $\text{Fe}^{2+}$ 以自由基的形式存在,催化能力降低。

### 3.4 吸附实验

在6个250 mL烧杯中分别加入氧化后的废水100 mL,依次加入0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 g颗粒状活性炭,反应结束后静置2 h以上,COD去除结果见图8。

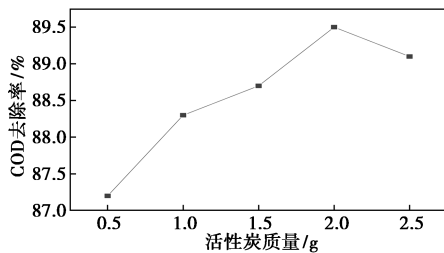


图8 活性炭加入量对吸附反应的影响

由图8可知,活性炭加入量为2 g时COD去除率最佳。由于活性炭具有较大的比表面积,内部也有十分丰富的孔隙,这种增大吸附面积的方式使其吸附能力更强。此外,颗粒状活性炭再生后可以重复利用。

## 4 结论

(1)采用破乳-混凝-氧化-吸附法处理废切削液,1 L废水用5 mL浓硫酸破乳,破乳后取上层清液100 mL,加入PFS 0.18 g、PAM 5 mg,调节pH为7,混凝效果最佳。

(2)混凝后取上层清液加入0.7 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,20 min后加入7 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,调节pH为3,氧化后再将pH调为碱性,此时COD去除率最高。

(3)氧化后再用颗粒状活性炭吸附,COD去除率可以达到92.2%,效果较佳。

### 参考文献

- [1] 戴永红.金属切削液的应用现状及发展趋势[J].设备管理与维修,2014,(4):66-67.
- [2] 叶茂盛.金属切削液[M].北京:机械工业出版社,1994.
- [3] 金志宇,孔庆华,马笑蓉.切削液的危害及解决方法[J].机械工程师,2005,(10):136-137.
- [4] Christina Cheng, David Phipps, Rafid M Alkhaddar. Treatment of spent metalworking fluids [J]. Water Research, 2005, 39 (17): 4051-4063.
- [5] 陆顺.切削液废水絮凝-UV/Fenton-吸附联合处理工艺及一体机设计研究[D].青岛:山东科技大学,2017.
- [6] Siripak Songsaeng, Patchanita Thamyongkit, Sirilux Poompradub. Natural rubber/reduced-graphene oxide composite materials: Morphological and oil adsorption properties for treatment of oil spills [J]. Journal of Advanced Research, 2019, 20: 79-89.
- [7] 卢瑞.聚苯胺修饰多孔膜的制备及其油水乳液分离研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.
- [8] 张强,张志伟,王鑫,等.陶瓷膜在废切削液处理中的应用研究[J].当代化工,2018,47(4):707-710.
- [9] 汪迎春,廖蓉,王中琪,等.酸析-Fenton氧化法处理采气废水[J].环境工程学报,2015,9(6):2893-2898.
- [10] 郭一令,刘丽军.混凝法处理铝制品机械加工拉伸油废水的研究[C].《环境工程》2019年全国学术年会论文集(中册),北京:《工业建筑》杂志社有限公司,2019.
- [11] 李翔君.高级氧化技术处理水中难降解苯系物的研究[D].济南:山东建筑大学,2018.
- [12] 刘颖.臭氧氧化处理废乳化液试验研究[D].成都:西南交通大学,2013.
- [13] 贺文静.活性炭纤维阴极电芬顿高效去除草甘膦机理与机制研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2013.
- [14] Wei Xipeng, Wu Honghai, He Guangping, et al. Efficient degradation of phenol using iron-montmorillonite as a Fenton catalyst: Importance of visible light irradiation and intermediates [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321: 408-416.
- [15] 李雪伟,张春桃,梁文懂,等.类Fenton反应催化剂的制备及其处理废切削液的研究[J].现代化工,2018,38(8):94-98.
- [16] 王伸,邓良伟,徐则,等.pH值对好氧处理及污泥性能的影响[J].中国沼气,2016,34(5):22-26.
- [17] 李雪伟.废切削乳化液处理工艺研究[D].武汉:武汉科技大学,2018.
- [18] 雷婷婷.大孔树脂生物固定床处理切削液废水研究[D].大连:大连交通大学,2015.
- [19] 史晨,杨庆,李娜.生物接触氧化法处理机务段含油废水试验研究[J].工业水处理,2012,32(12):42-44,92.
- [20] 李延珍.废金属切削液中的废水处理工艺的研究[D].长春:长春工业大学,2016.
- [21] Zhang Q, Yu C J, Fang J, et al. Using the combined Fenton-MBR process to treat cutting fluid wastewater [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2017, 26(3): 1375-1383.
- [22] 薛懂,李长波,张洪林,等.絮凝-Fenton试剂氧化处理印染废水[J].环境工程报,2014,8(9):3601-3606.
- [23] 毛谕章,彭娟,冯凡让.加温酸化-Fenton-水解酸化-MBR处理废切削液[J].合成材料老化与应用,2016,45(4):85-89.
- [24] 倪鑫鑫,张明,王占诚,等.微电解-电Fenton法处理乳化液中段废水[J].中国科技论文,2015,10(12):1419-1423,1449.
- [25] 赵路霞,张洛红,王蔚,等.混凝-热活化过硫酸盐氧化处理金属切削液废水[J].西安工程大学学报,2017,31(2):192-196,203.
- [26] 姜鑫,黄天寅,李晓峰,等.超滤+UASB+接触氧化组合工艺处理乳化液废水[J].中国给水排水,2018,34(22):100-103.
- [27] 国家环保局.水和废水监测分析方法(第4版)[M].北京:中国环境科学出版社,1998. ■