



# Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>/Ti电极电催化氧化法处理铝合金化铣清洗废液

乔永莲<sup>1</sup>, 轩立卓<sup>1</sup>, 单英吉<sup>1</sup>, 解二伟<sup>1</sup>, 李茹<sup>2</sup>, 刘会军<sup>3\*</sup>

(1. 沈阳飞机工业(集团)有限公司, 辽宁 沈阳 110850; 2. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 3. 松山湖材料实验室, 广东 东莞 523808)

**摘要:** 铝合金化学铣切过程产生的清洗废液具有高碱度和富含有机物的特性, 常规的生化处理方法难以有效处理, 直接排放会对环境造成严重危害。采用电催化氧化法处理铝合金化铣清洗废液, 以亚氧化钛涂层的钛电极作为阳极、不锈钢作为阴极, 研究了化铣清洗废液中的典型有机物在Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>/Ti电极表面的氧化和降解机制及电解工艺参数(如初始pH、电流密度、搅拌方式、污染物初始浓度及处理时间等)对清洗液COD<sub>Cr</sub>去除率的影响。结果表明: 铝合金化铣清洗废水中的三乙醇胺无法在Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>/Ti电极表面直接氧化, 其降解机制为Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>/Ti电极表面产生·OH对其间接氧化; 采用曝气搅拌方式, 在溶液pH=7、电流密度5 mA·cm<sup>-2</sup>优化条件下, 处理后的铝合金化铣清洗废液的COD<sub>Cr</sub>由初始5 210 mg·L<sup>-1</sup>降至42 mg·L<sup>-1</sup>, 低于300 mg·L<sup>-1</sup>环保排放标准。因此, 以Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>/Ti为阳极的电催化氧化法可有效地处理铝合金化铣清洗废液, 使其达到环保排放标准。本研究为含醇胺类有机废水的处理提供可靠的理论和技术支持, 在降低企业生产成本、改善人类生存环境等方面具有重要理论和实际意义。

**关键词:** 电催化氧化; 亚氧化钛; 涂层; 铝合金; 化铣加工; 三乙醇胺; COD<sub>Cr</sub>; 废液

**中图分类号:** TQ110.9

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9981(2024)01-0009-08

**引文格式:** 乔永莲, 轩立卓, 单英吉, 等. Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>/Ti电极电催化氧化法处理铝合金化铣清洗废液[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(1): 9-16.

QIAO Yonglian, XUAN Lizhuo, SHAN Yingji, et al. Electrocatalytic Oxidation of Aluminum Alloy Chemical Milling Wastewater Using Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>/Ti Electrode[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(1): 9-16.

## 0 引言

化学铣切(Chemical Milling), 是一种依靠化学溶液对铝合金表面腐蚀溶解的特种加工工艺。随着化铣工件的增加, 当化铣槽液中的铝离子浓度达到70 g·L<sup>-1</sup>时, 化铣质量和化铣速度会急剧下降, 为确保生产只能将化铣槽液报废并重新配槽<sup>[1]</sup>。检测报废化铣槽液发现, 其化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)高达10×10<sup>4</sup>左右。此外, 化铣后的零件在清洗过程中产生的大量碱性清洗废水也具有较高的COD<sub>Cr</sub>(约为3 000—5 000 mg·L<sup>-1</sup>), 若将化铣液或化铣清洗废液直接排放到环境中会造成严重的污染<sup>[2]</sup>。因此, 降低铝合金化学铣切清洗废液中有机物的浓度, 使其达到国家化工污水的出水COD低于300 mg·L<sup>-1</sup>的排放标准, 已经成为所有企业及科研人员面临的重要且热点的问题<sup>[3]</sup>。

铝合金化铣废液或清洗废水中的COD<sub>Cr</sub>一般在3 000—100 000 mg·L<sup>-1</sup>, 属于高浓度、强碱性有机废水范畴, 且处理难度较大, 因此鲜有关于该类废水的研究报道<sup>[4]</sup>。Speranza等<sup>[5]</sup>对厌氧型微生物处理含三乙醇胺废水进行了研究并发现, 厌氧性微生物对三乙醇胺的降解速率特别低。吴颖等<sup>[6]</sup>研究了微生物对醇胺类有机物的降解效率及降解反应动力学发现, 微生物对三乙醇胺的降解效率仅为23%。刘会军等<sup>[7]</sup>采用Fenton氧化法处理铝合金化学铣切产生的含三乙醇胺的清洗废液, 发现采用Fenton氧化法可快速降解铝合金化学铣切清洗废液中的有机物, 使出水COD达到排放标准。然而, 传统芬顿法会产生大量的污泥, 因此开发含醇胺类有机废水处理新工艺对降低企业生产成本、改善人类生存环境及提高生活质量等具有重要的理论和实际意义。

收稿日期: 2023-09-20

基金项目: 辽宁省自然科学基金-航空联合开放基金项目(2015022004)

作者简介: 乔永莲, 博士, 研究员级高级工程师, 研究方向为表面处理。E-mail: qiaoyonglian80@163.com。

通信作者: 刘会军, 博士, 研究员, 研究方向为高性能导电陶瓷材料的制备及其应用。E-mail: liuhuijun@sslab.org.cn。

电催化氧化技术是一种新的环保型且极具应用潜力的处理技术<sup>[8-10]</sup>,其可将有机污染物在阳极表面直接氧化,或者被阳极表面电催化生成的强氧化性活性物质或基团间接氧化,具有简单、便捷、无二次污染、高自动化程度及易于与其他技术组合等优点<sup>[11-14]</sup>。由于有机物的氧化是在电极/溶液界面上直接或间接进行的,因此阳极材料对有机物矿化过程的效率和选择性有着至关重要的影响<sup>[15-16]</sup>。目前,可选的阳极材料主要包括形稳阳极(简称DSA电极)<sup>[17]</sup>、硼掺杂金刚石薄膜电极(简称BDD电极)<sup>[18]</sup>和亚氧化钛电极<sup>[19]</sup>。其中,Magnéli相亚氧化钛具有高电导率、高化学稳定性和电化学稳定性,主要包括 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Ti}_5\text{O}_9$ 、 $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$ 和 $\text{Ti}_7\text{O}_{13}$ 等相,而 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 的电导率最高( $1\,500\,\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )<sup>[20-21]</sup>。Liu等<sup>[22]</sup>测得 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 在不同类电解质水溶液中的电化学稳定窗口均高于3.5 V,为现有报道中具有最宽电化学窗口的电极材料<sup>[23]</sup>。因此,亚氧化钛电极是最有潜力使电催化氧化技术实现工业化应用的阳极材料之一。

本文采用电催化氧化法处理含三乙醇胺的铝合金化铣清洗废液,即以 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}$ 为阳极、201不锈钢为阴极,研究三乙醇胺在 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}$ 电极表面的降解机制,以及电解工艺参数(如初始pH、电流密度、搅拌方式、污染物初始浓度、处理时间等)对清洗液 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率的影响,以获得处理铝合金化铣清洗废液的最佳工艺,这不仅可以为含醇胺类有机废水的处理提供可靠的理论和技术支持,还对降低企业生产成本、改善人类生存环境等方面具有重要的理论和实际意义。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料及仪器

试验对象为某公司铝合金化学铣切生产车间的清洗废水,其pH值约为14,主要成分包括氢氧化钠、三乙醇胺、硫化钠及铝合金铣切过程中产生的铝酸钠等。试验所用电极亚为氧化钛涂层电极,其有效工作面积为 $60\,\text{mm}\times 100\,\text{mm}$ ,由中科熠钛先进陶瓷技术(东莞)有限公司提供。利用扫描电子显微镜(SEM, FEI Inspect F, 美国)和X射线衍射仪(XRD, Panlytical X'PertPro, 荷兰),对 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}$ 电极的微观组织结构和相组成进行研究。

### 1.2 试验方法及方案

#### 1.2.1 电催化氧化机制测试

采用三电极体系,以 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 块体电极为工作电极、

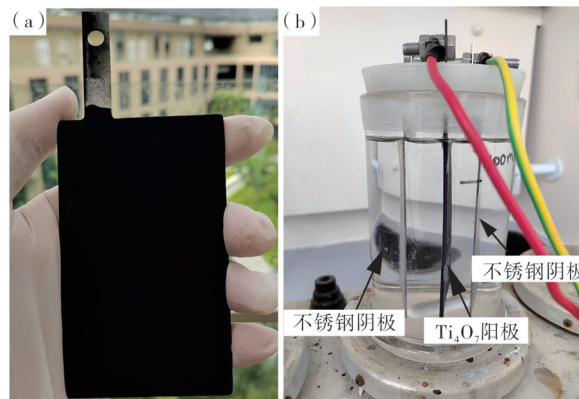
铂片为对电极、饱和甘汞电极(SCE 0.242 V vs. SHE)为参比电极,对比研究 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 电极在 $\text{NaNO}_3(1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 和 $\text{NaNO}_3(1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})+\text{TEOA}(1\,\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ 水溶液中的循环伏安曲线和线性扫描伏安曲线。

#### 1.2.2 水质分析

采用PHB-3型pH,计测量原水的pH值。采用美国哈希公司生产的DR3900分光光度计,测量溶液的 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 。

#### 1.2.3 电催化氧化法处理铝合金化铣清洗废液

$\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}$ 作为阳极、不锈钢板作为阴极,构建了电催化氧化实验装置(见图1)。取400 mL的水样置于反应装置中,在磁力搅拌器的搅拌作用下,采用恒电流电解方式处理铝合金化铣清洗废液。经过一定的时间处理后取样,采用分光光度计快速测量水样的 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 值,计算 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率。



(a)— $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}$ 电极;(b)—电催化氧化实验装置。

(a)— $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}$  electrode;(b)—electrocatalytic oxidation experimental device.

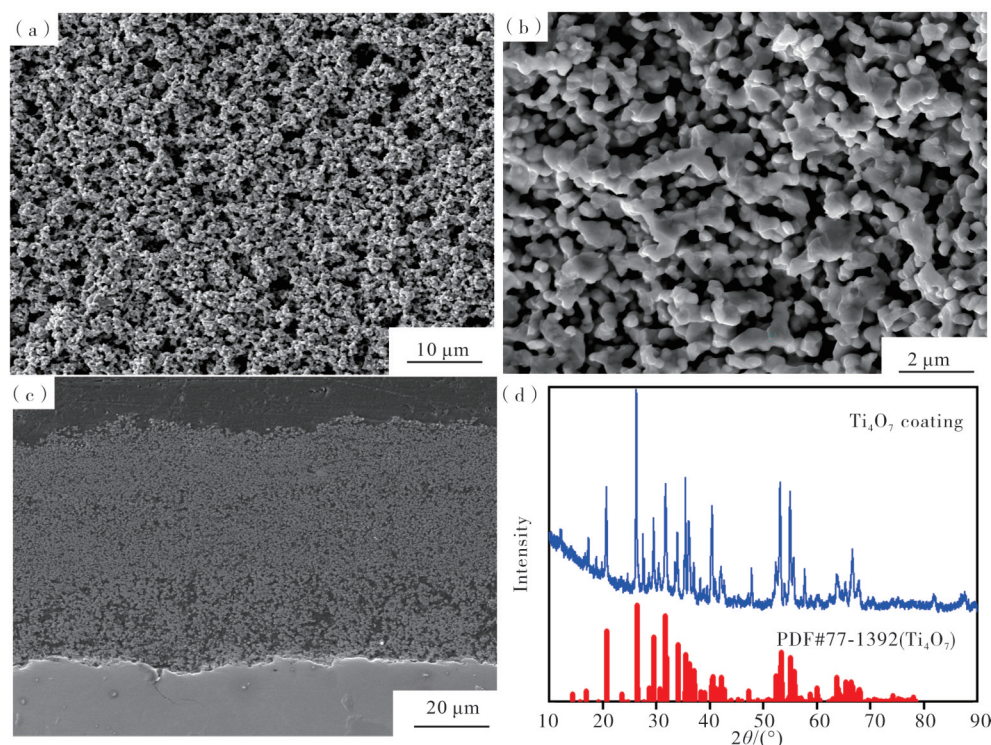
图1  $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}$ 电极及电催化氧化实验装置

Figure 1  $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}$  electrode and electrocatalytic oxidation experimental device

## 2 结果与讨论

### 2.1 亚氧化钛涂层电极的微观组织结构和相组成

图2为 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}$ 涂层电极的表面和横截面SEM图。从图2可见:涂层均匀且含有大量直径约为1—2  $\mu\text{m}$ 的孔洞,并且涂层颗粒间烧结良好; $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 涂层的厚度约为100  $\mu\text{m}$ ,与钛基体结合紧密;涂层表面和截面均分布有大量的贯穿性孔洞,说明 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}$ 电极具有三维多孔结构,可为电化学反应提供更多的活性位点;涂层中除检测到Magnéli相 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 外,未检测到其他的Magnéli相,表明涂层由单相的Magnéli相 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 所组成,从而保证了涂层具有较高的电导率。



(a,b)—电极表面 SEM 图;(c)—电极截面 SEM 图;(d)—涂层电极的 XRD 图谱。  
(a,b)—SEM image of the surface;(c)—SEM image of the cross-sectional;(d)—XRD patterns of the titanium suboxide electrode.

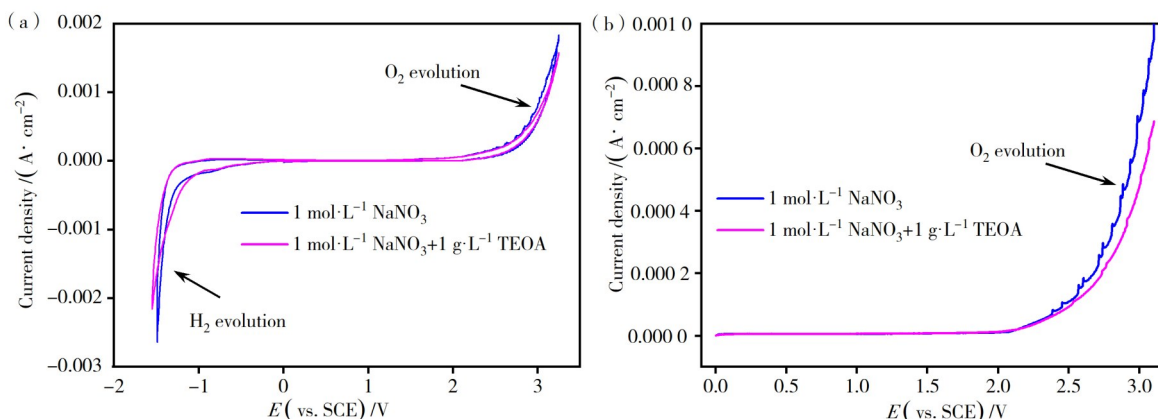
图2 亚氧化钛涂层电极的表面形貌及 XRD 图谱

Figure 2 Surface morphology and XRD patterns of the surface of the titanium suboxide coating electrode

## 2.2 铝合金化铣清洗液的电催化氧化机制

由于铝合金化铣清洗废水中的 COD 主要源于表面活性剂(即三乙醇胺),为了减小杂质的影响,配制了  $\text{NaNO}_3(1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) + \text{TEOA}(1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$  水溶液,研究了三乙醇胺在亚氧化钛电极表面的电催化氧化机制。图3为亚氧化钛电极分别在  $\text{NaNO}_3(1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$  和  $\text{NaNO}_3(1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) + \text{TEOA}(1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$  水溶液中

的循环伏安和线性扫描伏安曲线。从图3可见:除在 2.6 V 处出现了析氧峰、在 -1.2 V 处出现了析氢峰外,并未观察到其他氧化还原峰,表明三乙醇胺不能在亚氧化钛表面直接氧化,同样线性扫描伏安曲线也证实了这一点;此外,循环伏安曲线还表明亚氧化钛电极在硝酸钠水溶液中的电化学稳定窗口大于 3.8 V,进一步说明亚氧化钛电极具有较宽的电化学稳定窗口,有潜力作为电催化氧化法的惰性阳极。



(a)—循环伏安曲线;(b)—线性扫描伏安曲线。

(a)—cyclic voltammetric curves;(b)—linear sweep voltammetric curves.

图3 三乙醇胺在亚氧化钛电极表面的电催化氧化机制

Figure 3 Electrochemical oxidation mechanism of the triethanolamine on the surface of titanium dioxide electrode

### 2.3 pH对 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 及其去除率的影响

由于原液为强碱性,因此采用硝酸将铝合金化铣清洗废液的pH值分别调至11和7。量取400 mL调整pH前后的铝合金清洗废液置于反应装置中,然后在电磁搅拌转速为 $300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、电流密度为 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下电解,经一定的时间后取2 mL的水样稀释一定倍数,测量溶液的COD并计算其去除率,结果如图4所示。从图4可见:当铝合金化铣清洗废液pH值分别为14、11和7时,电解24 h后的出水COD分别为 $946$ 、 $558$ 和 $158 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,相应的COD去除率分别为81.8%、89.3%和97.0%,表明

pH值对铝合金化铣清洗废液的COD及其去除率影响较大;当pH值为7时,电解24 h后可使铝合金清洗废液的出水COD低于环保排放标准的要求( $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),表明三乙醇胺在亚氧化钛电极表面的氧化机制为间接氧化而非直接氧化。上述结果表明,亚氧化钛电极对于强碱性溶液中的有机物具有很好的处理效果,但对碱性有机废水的处理效果较中性溶液差一些,这可能是由于阳极产生的羟基自由基受pH值影响较大,在酸性或中性环境中更有利于羟基自由基的生成,而羟基自由基在三乙醇胺降解中又发挥着重要的作用,因此pH值对三乙醇胺的降解效能有着显著影响<sup>[24]</sup>。

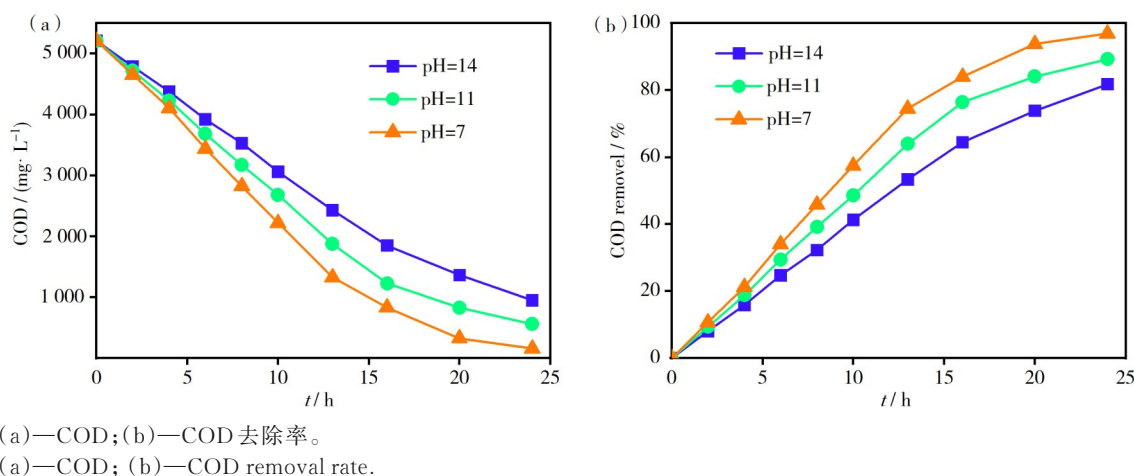


图4 pH值对电催化氧化法处理铝合金化铣清洗废水COD及其去除率的影响

Figure 4 Effect of pH on COD and its removal rate of cleaning wastewater of the chemical milling of aluminum alloy treated by electrocatalytic oxidation method

### 2.4 电流密度对 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 及其去除率的影响

图5为电流密度对电催化氧化法处理铝合金化铣清洗废水中COD及其去除率的影响。从图5可见:当溶液pH为7、电磁搅拌转速为 $300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,

随着电流密度越大,前期的COD去除率越高,但当COD降低至 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时降解效率明显减缓,即使延长也很难将COD降低至 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,这可能是由于电流密度越大槽压越高,电极表面产

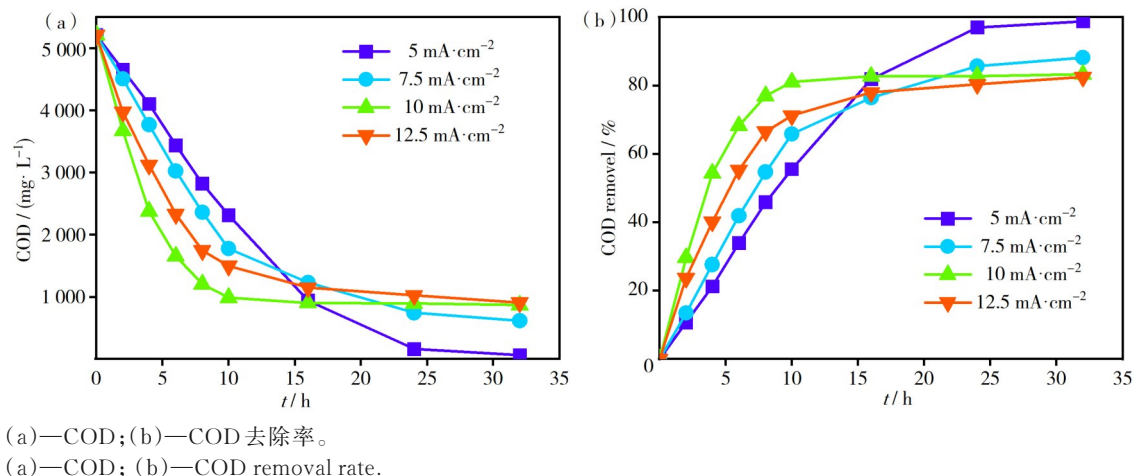


图5 电流密度对电催化氧化法处理铝合金化铣清洗废水COD及其去除率的影响

Figure 5 The effect of current density on the COD and removal rate of the cleaning wastewater of the chemical milling of aluminum alloy treated by electrocatalytic oxidation method

生的副反应越多,导致同样条件下产生的羟基自由基等强氧化性试剂的数量减少,从而导致COD去除率减缓;此外,当电流密度为 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,处理24 h后可将铝合金化铣清洗废水的COD由原水的 $5\,210\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $156\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,COD去除率达到97.0%;继续电解处理32 h,出水COD达到 $62\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,此时COD去除率达98.8%。

## 2.5 有机物初始浓度对COD<sub>Cr</sub>及其去除率的影响

为研究有机物初始浓度对电催化氧化法处理铝合金化铣清洗废水的影响,从化铣车间取400 mL初始COD分别为14 800、10 720、8 640和5 540  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水样,并将pH调至7,在电磁搅拌转速为 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、

电流密度为 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下,经过一定的时间电解后,取2 mL水样,测量溶液的COD<sub>Cr</sub>并计算COD去除率,结果如图6所示。从图6可见:铝合金化铣槽液的初始COD越高电化学氧化处理所需的时间越长,将废液处理90、72、48和24 h后COD分别降低至146、217、108、185  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,达到了环保要求的排放标准,而且COD去除率均高于96.6%,表明三乙醇胺能够在亚氧化钛电极表面完全降解,并且铝合金化铣清洗废液的初始浓度对COD和COD去除率没有明显的影响。因此,电催化氧化法可直接处理现场报废的强碱性且含高浓度三乙醇胺的铝合金化铣槽液。

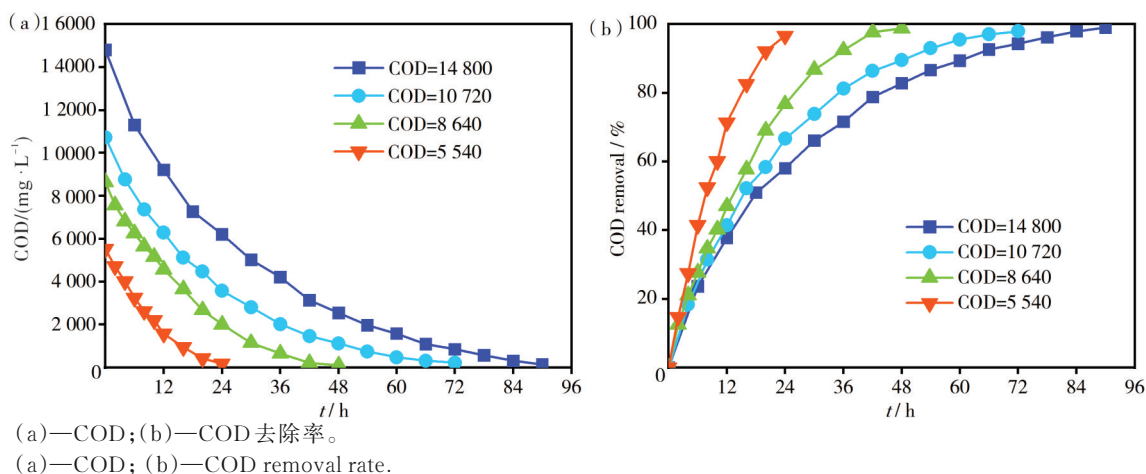


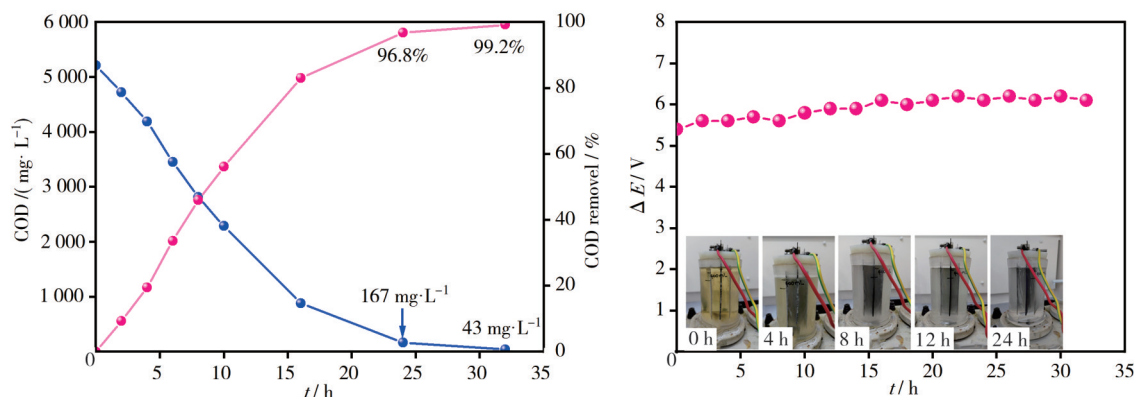
图6 有机物初始浓度对电催化氧化法处理铝合金化铣清洗废水COD及其去除率的影响

Figure 6 Effect of initial concentration of organic on COD and removal rate of the cleaning wastewater of chemical milling of aluminum alloy treated by electrocatalytic oxidation method

## 2.6 电催化氧化时间对COD<sub>Cr</sub>及其去除率的影响

在溶液初始COD为 $5\,218\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH=7、电磁搅拌转速为 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、电流密度为 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下,电解一定的时间后测量溶液的COD并计算

COD去除率,结果如图7所示。从图7(a)可见:随着电解时间延长水样的COD逐渐减小,前16 h基本呈线性变化规律,之后COD去除率逐渐减缓;当电解时间为24 h时,废水的COD为 $167\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,对应



(a)—COD及COD去除率;(b)—槽电压随时间的变化(插图为处理过程中水样随时间的变化情况)。

(a)—COD and its removal rate;(b)—the variation of cell pressure with time during the electrolysis process(the inset shows the variation of the sample during the treatment process)。

图7 电解时间对COD、COD去除率和槽电压的影响

Figure 7 The influence of electrolysis time on COD, COD removal rate, and cell voltage

的COD去除率达到96.8%;当电解32 h后,出水COD降至 $43 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,远低于环保要求( $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )的排放标准,此时COD去除率达到了99.2%。因此,采用电催化氧化技术,以亚氧化钛涂层电极为阳极、不锈钢板为阴极,可高效处理铝合金化铣报废槽液和清洗废液,使其达到环保要求的排放标准,其平均能耗约为 $41.4 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ COD}$ 。图7(b)为处理过程中槽压随时间的变化情况。从图7(b)可见:虽然电催化氧化法处理废水装置的槽电压略有波动,但基本维持在 $6.1\text{—}6.3 \text{ V}$ 之间,表明亚氧化钛涂层电极具有良好的稳定性;此外,随着电解时间的延长,铝合金化铣清洗废水的色度逐渐减小,电解8 h后水质基本呈无色状(见如图7(b)中插图所示)。

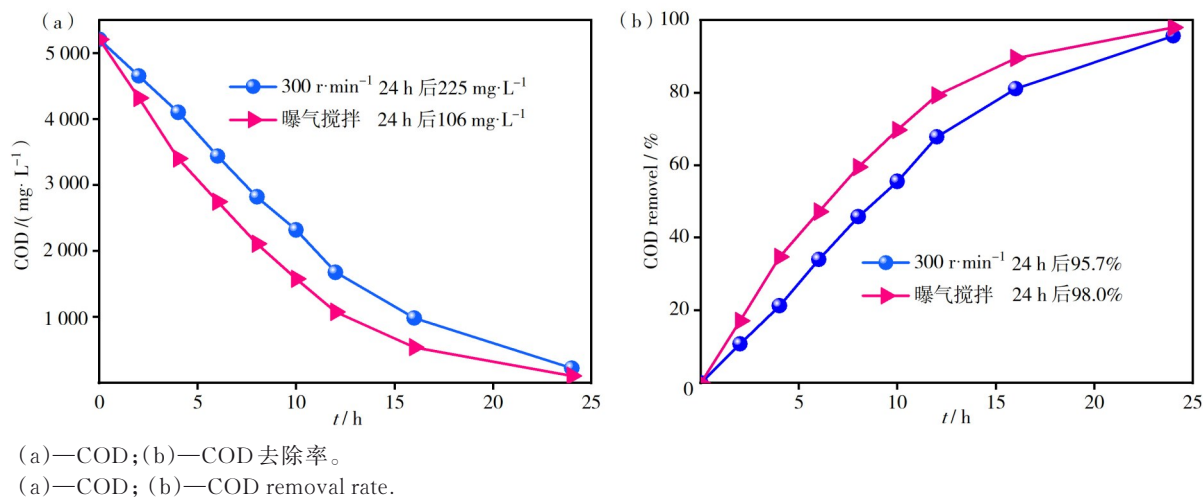


图8 搅拌方式对电催化氧化法处理铝合金化铣清洗废水中COD及其去除率的影响

Figure 8 Effect of stirring method on the treatment of COD and its removal rate of the cleaning wastewater of chemical milling of aluminum alloy treated by electrocatalytic oxidation method

### 3 结论

(1)以亚氧化钛为阳极、不锈钢为阴极,采用电化学氧化法,成功将铝化铣清洗液的COD由原水的 $5210 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至 $43 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,满足环保要求的排放标准,展示了高效处理废水的可行性。

(2)铝合金化铣清洗废液中,有机物不能在亚氧化钛电极表面发生直接氧化。降解机制是通过阳极表面生成的 $\cdot\text{OH}$ 进行间接氧化。最优的电化学氧化法处理工艺为溶液 $\text{pH}=7$ 、电流密度 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、曝气搅拌。

(3)在处理铝合金化铣清洗废水时,当初始COD不高于 $15000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,有机物初始浓度对电化学氧化法的COD去除率没有显著影响,其综合能耗约为 $41.4 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ COD}$ 。

### 2.7 搅拌方式对 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 及其去除率的影响

由于工业生产中多采用曝气搅拌的方式来提高传质效果,因此研究了搅拌方式(曝气搅拌和电磁搅拌)对电催化氧化法处理铝合金化铣清洗废水处理效果的影响,结果如图8所示。从图8可见,相同条件下,曝气搅拌较电磁搅拌具有更高的COD去除率。这可能是由于曝气搅拌不仅能提高传质效果,使阳极产生的羟基自由基等强氧化性物质与铝合金化铣清洗废水中的有机物充分接触,从而将其完全矿化为二氧化碳和水,而且还能提高水中氧气的溶解量,其氧化产生的臭氧能够进一步加快水体中三乙醇胺的氧化。此外,曝气搅拌还有一定的气浮作用,可在一定程度上降低废水的COD。

### 参考文献:

- [1] 孟莉莉,朱彦海,曾元松.响应面法优化2A97铝锂合金化铣工艺的研究[J].表面技术,2017,46(7):255-261.
- [2] 刘兵,彭超群,王日初,等.大飞机用铝合金的研究现状及展望[J].中国有色金属学报,2010,20(9):1705-1715.
- [3] 宋梓鹏,林自力,林泽铭,等.不同氧化剂处理三乙醇胺缓蚀剂废水的试验研究[J].工业用水与废水,2020,51(6):33-35.
- [4] FRINGS J, WONDRAK C, SCHINK B. Fermentative degradation of triethanolamine by a homoacetogenic bacterium [J]. Archives of Microbiology, 1994, 162(1-2): 103-107.
- [5] GIOVANNA S, CARLO F M, PAOLA C, et. al. Mechanism of anaerobic degradation of triethanolamine

- by a homoacetogenic bacterium [J]. *Biochemical Biophysical Research Communications*, 2006, 349: 480-484.
- [6] 吴颖, 酃和生, 王崇, 等. 醇胺类的生物降解动力学及其对活性污泥法影响研究[J]. *工业水处理*, 2013, 33(3): 68-70.
- [8] 刘会军, 乔永莲, 董宇, 等. 芬顿氧化法处理铝合金化铣清洗液的研究[J]. *表面技术*, 2017, 46(2): 220-223.
- [10] YOU S, LIU B, GAO Y, et al. Monolithic porous Magnéli-phase Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> for electro-oxidation treatment of industrial wastewater [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 214: 326-335.
- [11] NAYAK S, CHAPLIN B P. Fabrication and characterization of porous, conductive, monolithic Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 263: 299-310.
- [12] ZENG W, BAI L, LIANG H, et al. Dual role of boron-doped diamond (BDD) anode in effluent organic matter degradation and ultrafiltration membrane fouling mitigation[J]. *Chemosphere*, 2022, 288: 132660.
- [13] 张冬梅, 刘蕾, 褚衍洋. 电-Fenton氧化降解2,4-二氯酚[J]. *环境科学研究*, 2012, 25(9): 1041-1046.
- [14] XU H, XU Z, GUO Y, et al. Research and application progress of electrochemical water quality stabilization technology for recirculating cooling water in China: A short review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101433.
- [15] 田春锁, 彭雪连, 宋树祥, 等. 等离子体电化学法在污水处理中的应用[J]. *材料研究与应用*, 2020, 14(3): 226-229.
- [16] MARTINEZ-HUTLE C A, RODRIGO M A, SIREN I, et al. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: A critical review [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115: 13362-13407.
- [17] 蒋玉思, 黄奇书, 雷一锋, 等. 酸性蚀刻废液再生用钛基电极的电催化与耐腐蚀性能[J]. *材料研究与应用*, 2012, 6(4): 251-255.
- [18] ZHOU B, YU Z, WEI Q, et al. Electrochemical oxidation of biological pretreated and membrane separated landfill leachate concentrates on boron doped diamond anode [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 377: 406-415.
- [19] ELAOSSAOUI I, AKROUT H, GRASSINI S, et al. Effect of coating method on the structure and properties of a novel PbO<sub>2</sub> anode for electrochemical oxidation of amaranth dye [J]. *Chemosphere*, 2019, 217: 26-34.
- [20] YU X, ZHOU M, HU Y, et al. Recent updates on electrochemical degradation of bio-refractory organic pollutants using BDD anode: a mini review [J]. *Environmental Science and Pollution Research* volume, 2014 21: 8417-8431.
- [21] LIANG S, LIN H, YAN X, et al. Electro-oxidation of tetracycline by a Magnéli phase Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> porous anode: Kinetics, products, and toxicity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332: 628-636.
- [22] 王文俊, 刘会军, 罗梦琪, 等. 亚氧化钛块体电极的电化学特性及其对几种工业有机废水的降解效能研究[J]. *材料研究与应用*, 2022, 16(3): 393-401.
- [23] WALSH F C, WILLS R G A. The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(22): 6342 - 6351.
- [24] LIU H, XIAO H, QIAO Y, et al. Preparation, characterization, and electrochemical behavior of a novel porous Magnéli phase Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-coated Ti electrode [J]. *Ceramics International*, 2023, 49: 20564-20575.
- [25] 智丹, 王建兵, 王维一, 等. Ti/Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>阳极电化学氧化降解水中的美托洛尔[J]. *环境科学学报*, 2018 38(5): 1858-1867.
- [26] 谭阳. 亚氧化钛电极膜反应器降解4-氯酚废水的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.

## Electrocatalytic Oxidation of Aluminum Alloy Chemical Milling Wastewater Using Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>/Ti Electrode

QIAO Yonglian<sup>1</sup>, XUAN Lizhuo<sup>1</sup>, SHAN Yingji<sup>1</sup>, XIE Erwei<sup>1</sup>, LI Ru<sup>2</sup>, LIU Huijun<sup>3\*</sup>

(1. Shenyang Aircraft Industries (Group) Co., Ltd., Shenyang 110850, China; 2. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 3. Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China)

**Abstract:** The cleaning water generated during the chemical milling of aluminum alloys exhibits high alkalinity and organic-rich compounds, posing challenges for conventional biochemical methods. Direct discharge may cause severe environmental harm. This study employs electrocatalytic oxidation to treat wastewater from chemical milling of aluminum alloy. Using a titanium

suboxide coated electrode and stainless steel as the cathode, this study investigates the oxidation and degradation mechanisms of typical organic compounds in the chemical milling wastewater on the  $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}$  electrode surface. In addition, this study explores the effects of electrolysis process parameters such as initial pH, current density, stirring method, initial pollutant concentration, and treatment time on the  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  removal rate of the wastewater. The results indicate that triethanolamine in the cleaning wastewater of the chemical milling of aluminum alloy cannot be directly oxidized on the  $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}$  electrode surface. Under optimized conditions, the  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  of the treated aluminum alloy chemical milling wastewater decreases from the initial  $5\,210\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  to  $42\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , meeting the environmental discharge standard of  $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . The optimal treatment conditions are:  $\text{pH}=7$ ,  $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , and aeration stirring. Therefore, electrocatalytic oxidation with  $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}$  as the anode proves effective in treating wastewater from aluminum alloy chemical milling, bringing it into compliance with environmental discharge standards.

**Keywords:** electrocatalytic oxidation; titanium suboxide; coating; aluminum alloy; chemical milling; triethanolamine;  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ; wastewater

(学术编辑:褚欣)