

芬顿氧化法处理铝合金化铣清洗液的研究

刘会军¹, 乔永莲², 董宇³, 张书海², 张燕燕²

(1.中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护实验室, 沈阳 110016; 2.沈阳飞机工业(集团)有限公司, 沈阳 110850; 3.中国人民解放军驻沈阳飞机工业(集团)有限公司军事代表室, 沈阳 110034)

摘要:目的 铝合金化铣加工过程产生的大量清洗液, 因三乙醇胺的存在而使其具有很高的化学吸氧量(COD), 必须通过有效的方法予以除去才能安全排放。方法 采用芬顿氧化法对化铣清洗废液进行处理, 通过试验方法优化, 研究了废液初始 pH、H₂O₂ 浓度、 $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$ 以及芬顿反应时间对清洗液 COD_{Cr} 去除率的影响。结果 初始 pH 值对 COD_{Cr} 去除率的影响最大。在正交试验的基础上, 通过单因素试验进一步优化了反应条件, 得出芬顿氧化法去除化铣清洗液中三乙醇胺的最佳反应条件为: pH=2.5, H₂O₂ 浓度为 325 mmol/L, $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})=12.5$, 反应时间为 45 min。在此条件下, 出水 COD_{Cr} 可降至 40 mg/L 以下, COD_{Cr} 去除率达到 99.1%。结论 芬顿氧化法可以有效地降解化铣清洗液中的三乙醇胺。

关键词: 铝合金; 化铣; 三乙醇胺; 芬顿氧化; COD_{Cr}

中图分类号: TG174.42+1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2017)02-0220-04

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.02.037

Treatment of Cleaning Solution of Chemical Milling for Aluminum Alloy by Fenton Oxidation Process

LIU Hui-jun¹, QIAO Yong-lian², DONG Yu³, ZHANG Shu-hai², ZHANG Yan-yan²

(1.Laboratory for Metal Corrosion and Protection, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2.Shenyang Aircraft Industries (Group) Co., Ltd, Shenyang 110850, China; 3.PLA Military Representative Office in Shenyang Aircraft Industries (Group) Co., Ltd, Shenyang 110034, China)

ABSTRACT: Much cleaning solution generated during chemical milling for aluminum alloy must be effectively removed before safe discharge because it has high chemical oxygen demand (COD) due to the presence of triethanolamine. The cleaning solution produced during the chemical milling was treated by fenton oxidation process. The effects of initial pH, H₂O₂ concentration, $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$ and fenton reaction time of the effluent on COD_{Cr} removal rate of the cleaning solution were studied by optimizing test methods. The initial pH had most significant influence on the COD_{Cr} removal rate. Based on the orthogonal test, single factor experiment was carried out to further optimize reaction conditions, and optimum conditions for removing triethanolamine in chemical milling cleaning solution by virtue of fenton oxidation process were as follows: pH=2.5, H₂O₂ concentration=325 mmol/L, $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})=12.5$ and reaction time=45 min. Under such circumstance, effluent COD_{Cr} might decrease to 40 mg/L and a COD_{Cr} removal rate might amount to 99.1%. The triethanolamine in cleaning solution for chemical milling can

收稿日期: 2016-06-01; 修订日期: 2016-06-30

Received: 2016-06-01; Revised: 2016-06-30

基金项目: 辽宁省自然科学基金-航空联合开放基金(2015022001)

Fund: Supported by Liaoning Province Natural Science Foundation of China Aviation Joint Open Fund (2015022001)

作者简介: 刘会军(1984—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事材料化学与电化学研究。

Biography: LIU Hui-jun(1984—), Male, Doctor, Associate research fellow, Research focus: direction for materials chemistry and electrochemistry.

be effectively degraded by fenton oxidation process.

KEY WORDS: aluminum alloy; chemical milling; triethanolamine; fenton oxidation; COD_{Cr}

化学铣切是铝合金加工过程中一种重要的、不可缺少的关键技术。近年来,随着我国航空航天事业的飞速发展,铝合金件的加工量日益增多,化铣液消耗量不断增大,由此产生的化铣清洗废液量亦逐渐增加^[1]。这种清洗废液不仅 pH 值高,而且其化学吸氧量(COD)高达 2000~10 000 mg/L。COD 高的主要原因是化铣液中含有一定量的三乙醇胺^[2]。因此,降低化铣清洗废液中三乙醇胺的浓度,使其达到国家化工污水的排放标准,已经成为企业以及环保科技工作者面临的重要及热点问题。

目前,已有微生物法处理三乙醇胺的报道。吴颖等^[3]研究了醇胺类有机物的可生物降解性、降解反应动力学及其对活性污泥法的影响。结果表明:三乙醇胺的生物降解反应速率常数为 0.0124,去除率仅为 23%。Speranza 等^[4]研究了厌氧型微生物降解三乙醇胺的机制,结果显示,三乙醇胺的降解速率特别低。然而,对于非生物法处理含三乙醇胺废水的研究国内外均鲜有报道。

以 Fenton 反应为基础的高级氧化技术是处理有机废水发展最快的技术之一^[5-6],具有一般化学氧化法无法比拟的优点,如反应条件温和、设备要求低、工艺操作简单、COD_{Cr}去除率较高等,至今已成功应用于多种工业污水的处理^[7-13]。鉴于此,本文拟采用 Fenton 氧化处理铝合金化铣清洗废液,研究芬顿试剂对三乙醇胺的分解转化能力,获得处理三乙醇胺废液的最佳工艺。通过本项目研究不仅可以为三乙醇胺废水处理提供可靠的技术支持,而且对于节能环保、减少污染物的排放、降低企业的生产成本、改善社会生产生活环境和人民生活质量等方面有着至关重要的意义。

1 试验

1.1 材料

本试验取用的原水为某铝合金化铣车间的清洗废水,用 PHB-3 型便携式 pH 计测得其 pH 值大于 10,5B-3C 型(V7)COD 快速测定仪测得其 COD_{Cr} 质量浓度为 4306 mg/L。用 H₂SO₄ 调节 pH 至 3.0,测得其 COD_{Cr} 质量浓度为 4309 mg/L。

1.2 方法

取 300 mL 水样置于 500 mL 的烧杯中,在 DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器的搅拌作用下,用 H₂SO₄

调节 pH 至所需的值,然后向水样中加入一定量的硫酸亚铁和双氧水,反应一定的时间后取出,用 NaOH 调节 pH 值至中性,静置,待沉淀分离后取上清液进行分析,采用 COD 快速测定仪测定水样的 COD_{Cr} 值。

根据以往的研究结果^[14-15],影响芬顿反应的主要因素有:水样初始 pH、H₂O₂ 加入量、 $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$ 、反应温度和反应时间。考虑到芬顿反应为放热反应以及工业废水处理工程的实际条件,本文设计了水样初始 pH、H₂O₂ 加入量、 $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$ 和反应时间 4 个因素 3 个水平的正交试验,如表 1 所示。通过正交试验获得各因素的最佳试验范围,进行水样初始 pH、H₂O₂ 加入量、 $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$ 和反应时间的单因素优化试验。最终通过分析确定最佳的工艺条件,并得到最佳条件下的 COD_{Cr} 去除率。

表 1 正交试验设计
Tab.1 Design of the orthogonal experiment

Level	pH 值	$c(\text{H}_2\text{O}_2)/$ (mmol·L ⁻¹)	反应时间 / h	$c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$
1	2	250	0.5	10
2	3	300	1	15
3	4	350	2	20

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果

正交试验结果见表 2。由表 2 可见,在本试验条件下,当水样初始 pH=2.0、H₂O₂ 加入量为 300 mmol/L、 $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})=15$ 和反应时间为 1 h 时,COD_{Cr} 去除效果最佳,达到 98.1%。对正交试验结果

表 2 正交试验结果
Tab.2 Results of orthogonal experiment

编号	pH 值	$c(\text{H}_2\text{O}_2)/$ (mmol·L ⁻¹)	反应 时间/h	$c(\text{H}_2\text{O}_2)/$ $c(\text{Fe}^{2+})$	处理后 COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	去除 率/%
1	2	250	0.5	10	483	88.8
2	2	300	1	15	84	98.1
3	2	350	2	20	121	97.2
4	3	250	1	20	322	92.5
5	3	300	2	10	467	89.2
6	3	350	0.5	15	681	84.2
7	4	250	2	15	1087	74.7
8	4	300	0.5	20	1234	71.3
9	4	350	1	10	876	79.7

进行极差分析得出:各因素对于 COD_{Cr} 去除率的影响大小顺序为:水样初始 pH >反应时间> H_2O_2 投加量> $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$ 。

2.2 pH 值对 COD_{Cr} 去除率的影响

控制 H_2O_2 加入量为 300 mmol/L 、 $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})=15$ 和反应时间为 1 h , 研究 pH 分别为 1.5 、 2.0 、 2.5 、 3.0 、 3.5 、 4.0 时, 芬顿反应对 COD_{Cr} 去除率的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可见, pH 值低于 2.0 或高于 3.0 时, COD_{Cr} 的去除率明显下降, 芬顿反应在 $\text{pH}=2.5$ 时的处理效果最佳。此外, Fenton 试剂处理其他污染物时也具有相同的最佳 pH 值^[16]。这主要是因为 H^+ 浓度较高时, H_2O_2 的稳定性增强, 从而使 $\cdot\text{OH}$ 生成的速率减慢, 降低了其氧化能力, 且 pH 值较低时, 化铣清洗液对反应设备有很强的腐蚀作用; 而当 pH 过高时, 大量的 OH^- 使 H_2O_2 分解速率过快, 故 $\cdot\text{OH}$ 的生成量减小, 从而导致 $\cdot\text{OH}$ 与清洗废水中的三乙醇胺反应量减小, 最终降低芬顿反应的效率。另外, 当 pH 过高时, 溶液中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 易以氢氧化物的形式沉淀而使其失去催化能力。因此, pH 过高或过低都会降低体系的氧化能力。

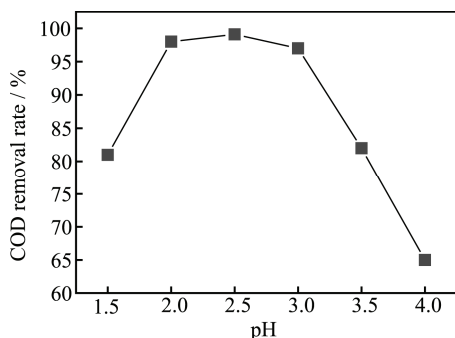


图 1 pH 对 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig.1 The effect of pH on COD_{Cr} removal rate

2.3 H_2O_2 浓度对 COD_{Cr} 去除率的影响

控制化铣清洗废水的 $\text{pH}=2.5$ 、 $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})=15$ 和反应时间为 1 h , 研究 H_2O_2 的投加量分别为 0 、 200 、 225 、 250 、 275 、 300 、 325 、 350 、 375 、 400 mmol/L 时, 芬顿反应对 COD_{Cr} 去除率的影响, 结果如图 2 所示。由图 2 可见, 在试验范围内, COD_{Cr} 去除率随着 H_2O_2 投加量的增加而升高。当 H_2O_2 加入量为 325 mmol/L 以上时, COD_{Cr} 去除率达到最大, 继续增加双氧水的加入量, COD_{Cr} 基本保持不变。综合经济等因素考虑, H_2O_2 的最优加入量为 325 mmol/L 。

2.4 反应时间对 COD_{Cr} 去除率的影响

控制化铣清洗废水的 pH 为 2.5 , H_2O_2 加入量为 325 mmol/L 、 $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})=15$, 测定反应时间对 COD_{Cr} 去除率的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 可见,

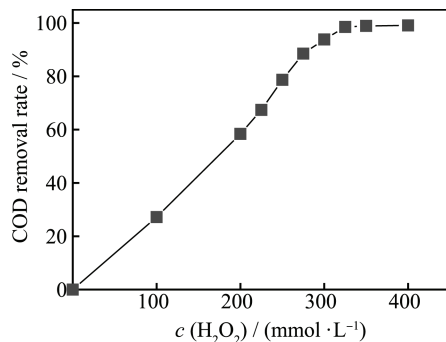


图 2 H_2O_2 投加量对 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig.2 The effect of H_2O_2 dosage on COD_{Cr} removal rate

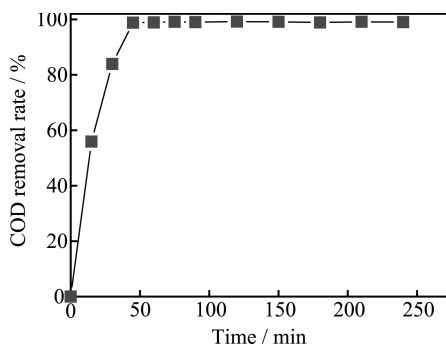


图 3 反应时间对 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig.3 The effect of reaction time on COD_{Cr} removal rate

芬顿氧化的反应速率很快, 当反应时间为 45 min 时, COD_{Cr} 去除率即可达到最大值。此后, 随着反应时间的延长, COD_{Cr} 基本保持不变。因此在实际工程运行中, 反应时间控制在 45 min 左右即可。

2.5 $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$ 对 COD_{Cr} 去除率的影响

控制化铣清洗废水的 pH 为 2.5 , H_2O_2 加入量为 325 mmol/L 、反应时间为 45 min , 测定 $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$ 对芬顿反应 COD_{Cr} 去除率的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可见, 芬顿反应的 COD_{Cr} 去除率随着 $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$ 的增加呈先增大后减小的趋势。当 $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})=12.5$ 时的处理效果最佳, 在此条件下, 出水 COD_{Cr} 可降至 38.7 mg/L , COD_{Cr} 去除率达到 99.1% 。分析其主要原因为: Fe^{2+} 的主要作用是催

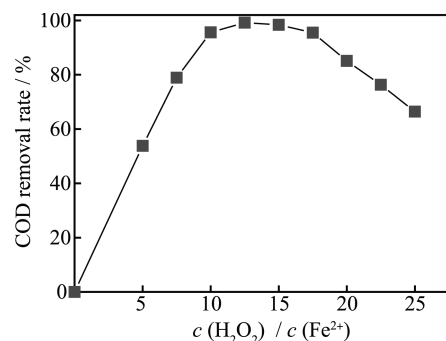


图 4 $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$ 对 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig.4 The effect of $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$ on COD_{Cr} removal rate

化产生·OH自由基,在 Fe^{2+} 的浓度过低时, H_2O_2 分解产生·OH的速率很小,三乙醇胺的降解过程缓慢;而当 Fe^{2+} 的浓度过高时, Fe^{2+} 与 H_2O_2 发生氧化还原反应而使自身氧化为 Fe^{3+} ,因此 $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})=12.5$ 时的处理效果最佳。

3 结语

1) 通过对水样初始pH、 H_2O_2 加入量、 $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$ 和反应时间4个因素3个水平的正交试验研究,结果显示各因素对于 COD_{Cr} 去除率的影响大小顺序为:水样初始pH>反应时间> H_2O_2 投加量> $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$ 。

2) 在正交试验的基础上,通过单因素试验优化,得出芬顿氧化法去除化铣清洗废液中三乙醇胺的最佳反应条件为:pH=2.5, H_2O_2 浓度为325 mmol/L, $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})=12.5$,反应时间为45 min。在此条件下,出水 COD_{Cr} 可降至40 mg/L以下, COD_{Cr} 去除率达到99.1%。

3) 芬顿氧化法可以有效地降解化铣清洗液中的三乙醇胺,使清洗液的出水 COD_{Cr} 由4306 mg/L降低到40 mg/L以下,达到环保要求的排放标准。

参考文献

- [1] 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.
LIU Bing, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, et al. Recent Development and Prospects for Giant Plane Aluminum Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(9): 1705—1715.
- [2] 刘章.航空铝材化铣废液回用技术研究[D].南昌:南昌航空大学,2011.
LIU Zhang. Research on Recycling Technology of Waste Solution from Chemical Milling for Aviation Aluminum [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2011.
- [3] 吴颖,酆和生,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—70,80.
WU Ying, LI He-sheng, WANG Dong, et al. Study on Biodegradation Kinetics of Alcohol Amines and the Influence of N-methyl Diethanolamine on Activated Sludge Process[J]. Industrial Water Treatment, 2013, 33(3): 68—70, 80.
- [4] 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.
- [5] 方嘉声,于光认,陈晓春,等.石墨烯掺杂分子筛负载氧化铁芬顿催化降解苯酚影响因素的研究[J].环境科学学报,2015,35(11):3529—3537.
FANG Jia-sheng, YU Guang-ren, CHEN Xiao-chun, et al. The Influence Factors on the Fenton Catalytic Degradation of Phenol Using Iron-loaded Graphene Modified Molecular Sieve Catalyst[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(11): 3529—3537.
- [6] 洪晨,邢奕,司艳晓,等.芬顿试剂氧化对污泥脱水性能的影响[J].环境科学研究,2014,27(6):615—622.
HONG Chen, XING Yi, SI Yan-xiao, et al. Influence of Fenton's Reagent Oxidation on Sludge Dewaterability[J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(6): 615—622.
- [7] 孙艳慧,张卿,季常青.芬顿试剂在有机废水处理中的应用[J].净水技术,2014,33(1):25—29.
SUN Yan-hui, ZHANG Qing, JI Chang-qing. Application of Fenton Reagent in Organic Wastewater Treatment[J]. Water Purification Technology, 2014, 33(1): 25—29.
- [8] 张先炳,袁佳佳,董文艺,等.芬顿法处理活性艳红X-3B的试验优化及降解规律[J].化工学报,2013,64(3):1049—1054.
ZHANG Xian-bing, YUAN Jia-jia, DONG Wen-yi, et al. Process Optimization for Degradation of Reactive Brilliant Red X-3B by Fenton's Reagent[J]. CIESC Journal, 2013, 64(3): 1049—1054.
- [9] 张金玲,于军亭,张帅.芬顿法深度处理造纸废水[J].水资源与水工程学报,2011,22(3):154—156.
ZHANG Jin-ling, YU Jun-ting, ZHANG Shuai. Advanced Treatment of Papermaking Wastewater by Fenton Method[J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2011, 22(3): 154—156.
- [10] 林海,王亚楠,韦威,等.芬顿试剂处理煤矿矿井水中硫化氢技术[J].煤炭学报,2012,37(10):1760—1764.
LIN Hai, WANG Ya-nan, WEI Wei, et al. Treatment of H_2S in Mine Water Using Fenton Reagent [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(10): 1760—1764.
- [11] 孙敬权,尚鸿艳.芬顿氧化法处理高浓度霜脲氰废水的实验研究[J].精细化工中间体,2013,43(5):67—70.
SUN Jing-quan, SHANG Hong-yan. Study on Fenton Oxidation of Wastewater Containing High Concentration of Cymoxanil[J]. Fine Chemical Intermediates, 2013, 43(5): 67—70.
- [12] 欧晚霞,张凤杰,王崇,等.芬顿氧化法处理水中酸性品红的研究[J].环境工程学报,2010,4(7):1453—1456.
OU Xiao-xia, ZHANG Feng-jie, WANG Chong, et al. Oxidation of Acid Magenta Aqueous Solution by Fenton's Reagent[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(7): 1453—1456.
- [13] 汪林,杜茂安,李欣.芬顿氧化法深度处理亚麻生产废水[J].工业用水与废水,2008,39(1):52—54.
WANG Lin, DU Mao-an, LI Xin. Advanced Treatment of Wastewater from Flax Production by Fenton-Oxidation Process[J]. Industrial Water & Wastewater, 2008, 39(1): 52—54.
- [14] FU J, ZHANG Z M, TANG J Y, et al. Photoreduction of Reactive Brilliant Red X-3B by Ultraviolet Irradiation/Potassium Borohydride/Sodium Bisulfite[J]. Journal of Environmental Engineering, 2010, 136(11): 1314—1319.
- [15] HERNEY-RAMIREZ J, LAMPINEN M. Experimental Design to Optimize the Oxidation of Orange II Dye Solution Using a Clay-Based Fenton-Like Catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(2): 284—294.
- [16] WANG S A. Comparative Study of Fenton and Fenton-like Reaction Kinetics in Decolourisation of Wastewater [J]. Dyes and Pigments, 2008, 76(3): 714—720.