

DSA 电极处理垃圾渗滤液中污染物的研究

伍海辉, 吴 优, 陈永恒, 张欢欢
(上海应用技术大学, 上海 201418)

摘要: 以垃圾渗滤液作为研究对象, 使用自制的 Ti-Ta₂O₅-SiO₂ 电极应用于电絮凝处理垃圾渗滤液中, 探究其对总磷 (TP) 和悬浮物 (SS) 的去除效果。研究表明, 在 25 mA/cm² 和弱碱条件下, 电絮凝处理垃圾渗滤液具有更高的处理效率; 分别在稀释 10 倍原水和极板间距为 4 cm 时的各污染物去除率最高。当电流密度为 25 mA/cm², pH 为 9, 极板间距为 4 cm, 原水稀释十倍后, 经过电絮凝处理 6 h 后, 总磷 (TP) 和悬浮物 (SS) 的去除率可分别达到 99.6% 和 82.74%。该研究提供了一种电催化活性较高的新型钛基金属氧化物的电极, 为电絮凝技术应用于垃圾渗滤液处理具有一定的指导意义。

关键词: 垃圾渗滤液; DSA 电极; 电絮凝; 总磷; 悬浮物

中图分类号: X523

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2021120036

Application of DSA electrode for treatment of pollutants in Landfill Leachate

WU Haihui, WU You, Chen Yongheng, ZHANG Huanhuan
(Shanghai Institute of Technology, Shanghai, China)

Abstract: Taking landfill leachate as the research object, the self-made Ti-Ta₂O₅-SiO₂ electrode was applied to the electro-flocculation treatment of landfill leachate to explore its removal effect on total phosphorus and suspended solids. The results showed that under the condition of 25 mA/cm² and weak alkali, electrocoagulation had a higher treatment efficiency. When the raw water was diluted 10 times and the distance between plates was 4 cm, the removal rate of pollutants was the highest. When the current density was 25 mA/cm², the pH was 9, the distance between plates was 4 cm, the raw water was diluted 10 times, and after electro-flocculation treatment for 6h, the removal rates of total phosphorus and suspended solids could reach 99.6% and 82.74%, respectively. A new type of titanium oxide electrode with a high electrocatalytic activity was provided, which had a certain guiding significance for the application of electrocoagulation technology in landfill leachate treatment.

Keywords: landfill leachate; DSA electrode; electrocoagulation; total phosphorus; suspended solids

CLC number: X523

随着我国经济的飞速增长, 国民生活水平不断提高, 生活垃圾产生的数量也在随之不断提升。据 2020 上海统计年鉴表明^[1], 上海市在 2019 年产生的生活垃圾为 1 038 万吨, 较 2014 年生活垃圾产生量上升了 39.7%。生活垃圾目前一般都使用卫生填埋处理, 但由于生活垃圾中本身含有水分, 以及自然降水, 会产生大量的垃圾渗滤液。垃圾渗滤液水质、水量波动较大, 污染物种类多、有机物浓度高, 可生化性较差, 危害性较高^[2]。

电絮凝设备简易, 占地空间小, 操作简单^[3], 可以与其他处理工艺联合使用。反应过程中不需要投加其他的化学药剂, 电极溶解后污水中的金属离

子较为单一, 成分纯净, 不会产生二次污染。电极的溶解产生的金属离子, 具有较高的活性, 形成的胶粒水含量低, 絮凝性能较强; 同时, 水解产生的小气泡还会产生搅拌和气浮的作用, 实现对颗粒物的浮选, 使处理效果更好。阴阳电极之间存在电极分布, 使颗粒中的正负电荷受到洛伦兹力的影响, 使电荷在颗粒中产生两侧分布, 有利于颗粒之间的相互吸引和凝结^[4]。并且, 在工艺运行时, 可使用风能、太阳能等绿色能源驱动。

AOUDJEHANE et al^[5] 利用电絮凝处理切削油乳液, 采用铁电极作为阳极, 研究了在 pH 为 2 和 9.3 时, 电导率对去除效率和能耗的影响, 实验证

收稿日期: 2021-12-14

录用日期: 2022-03-13

作者简介: 伍海辉(1978—), 男, 博士、高级工程师。研究方向: 水处理技术。E-mail: whhpost@hotmail.com

引用格式: 伍海辉, 吴 优, 陈永恒, 等. DSA 电极处理垃圾渗滤液中污染物的研究[J]. 环境保护科学, 2023, 49(4): 93-97.

明, 电流密度为 200 A/m^2 时, 电解 15 min, 去除效率可达到最高, 此时电导率为 81 ms/cm ; 当 pH 为 2, 极板间距为 1 cm, 在此条件下, 浊度和 COD 的去除率分别可达到 98% 和 72%。KOBAYA et al^[6] 研究探讨了采用化学混凝和电絮凝工艺处理金属加工废水的性能, 结果表明, 在弱酸性条件下, 电流密度为 80 A/m^2 时, 反应 25 min 后, 此工艺对于 COD 和 TOC 的去除率分别可达到 93% 和 80%, 而在中性条件下, 电流密度为 80 A/m^2 , 反应时间为 25 min 时, 铁电极的 COD 和 TOC 的去除率分别为 93% 和 82%, 其他化学混凝剂在最佳条件下也基本可以达到此去除效率。LUCAS et al^[7] 采用电絮凝处理汽车工业废水时, 使用商用铝电极作为阳极材料, 实验结果表明, 在电絮凝处理中, 随着羟基的浓度的增加使得水中的 pH 也随之升高; 同时水中因为有氯离子的存在, 使得电极发生点蚀, 从而获得了 150% 以上的电流效率, 在处理时间为 50 min, 电流密度为 20 mA/cm^2 时, 处理后的废水可以达标排放。

本文以自制的 $\text{Ti-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 电极作为阳极, 不锈钢作为阴极, 研究了电絮凝对垃圾渗滤液处理的可行性。探究了电絮凝工艺对垃圾渗滤液中总磷和悬浮物的去除效果及影响因素。研究了初始 pH、极板间距、电流密度以及水中污染物的初始浓度对处理效率的影响, 分析了这些因素对于本实验处理效率的影响, 为电絮凝处理垃圾渗滤液提供实验依据和理论支持。

1 材料与方法

1.1 原水水质

本实验的垃圾渗滤液取自上海市奉贤区生活固体废弃物第二中转站, 原水水质, 见表 1。

表 1 垃圾渗滤液水质

Table 1 The quality of landfill leachate water

		mg.L ⁻¹
总磷	悬浮物	pH
602.85	4 189	7.8

1.2 实验装置

电解实验过程中使用的直流稳压电源为兆信 KXN-305D; 电解池为有机玻璃制成, 规格为 $15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$; 阳极为 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 复合涂层电极; 阴极为 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 铁电极。实验处理水量为 1 L, 电极有效面积为 $4 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 。

阳极的制作方法: 将 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的 Ti 极板经过打磨、碱洗、酸洗后, 将乙醇和异丙醇按照体积比 1 : 1 混合, 取 100 mL 的混合液, 将 TaCl_5 和原硅酸四乙酯溶解至混合液中, TaCl_5 和原硅酸四乙酯的摩尔比按照 7 : 3 配置, 溶液中 TaCl_5 和原硅酸四乙酯总离子浓度为 0.2 mol/L 。配置好溶液后, 用软毛刷将溶液均匀地涂覆在钛板正反面, 每次涂覆量约为 8 mL, 然后将涂有溶液的钛板放入烘箱中, 以 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 蒸干钛板表面的溶剂, 防止溶剂在经过后续的氧化工序后, 对电极的电化学性能产生影响。再将烘干后的钛板放入马弗炉中, 在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 15 min, 重复烘干和煅烧 11 次后, 第 12 次烘干后将电极放入马弗炉中以 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温退火 2 h。即可得到本实验中所使用的 DSA 电极。此 DSA 电极经过电化学性能测试发现该电极析氧电位为 1.6 V, 双电层电容为 26.93 mF, Tafel 斜率为 59.53 mV/dec 。

1.3 实验方法

采用 DSA 电极处理垃圾渗滤液, 分别在反应进行 0.5、1、2、4 和 6 h 的时间点取样分析, 取样前先将反应后的水静置 1 h, 考察初始 pH、极板间距、电流密度以及污染物负荷对总磷和悬浮物处理效率的影响。

1.4 分析方法

废水中污染物分析方法, 见表 2。

表 2 污染物分析方法

Table 2 Contaminant analysis methods

指标	分析方法
pH	雷磁 pH 计
总磷	钼酸铵分光光度法
悬浮物	重量法

2 结果与讨论

2.1 初始污染物负荷对总磷和悬浮物的处理效率的影响

垃圾渗滤液会随着地理位置, 气候条件的改变, 垃圾渗滤液中污染物的浓度也会随着这些条件的改变而改变, 所以为了探索出不同污染物浓度对电絮凝处理效率的影响, 将垃圾渗滤液原液稀释不同比例, 在经过电絮凝相同条件处理后, 将其处理效率进行对比。将垃圾渗滤液原液分别不稀释、稀

释 1、5、10 和 20 倍进行实验后,总磷和悬浮物的去除效率随时间的变化,实验条件: pH 为 7、电流密度为 25 mA/cm^2 、极板间距为 4 cm,电解时间 6 h,见图 1 和图 2。

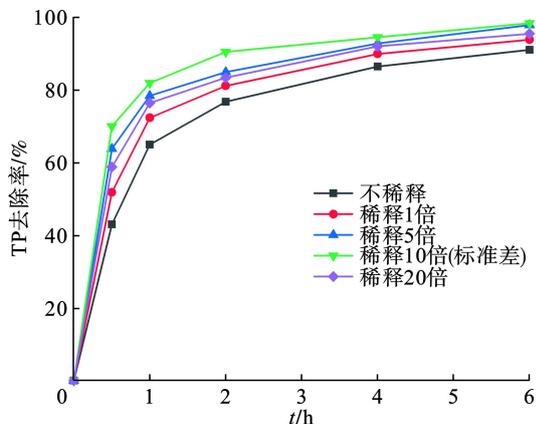


图 1 初始污染物负荷对总磷去除效率的影响
Fig. 1 Effect of initial contaminant loading on total phosphorus removal efficiency

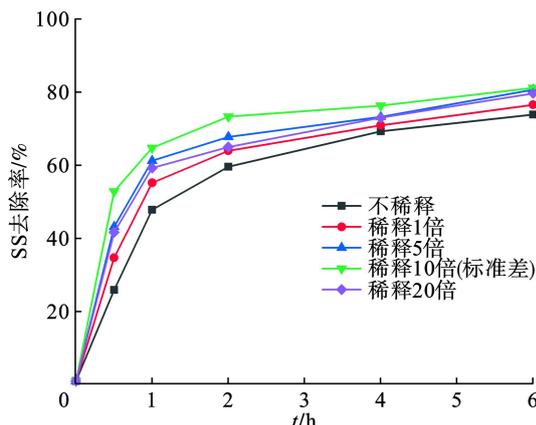


图 2 初始污染物负荷对悬浮物去除效率的影响
Fig. 2 Effect of initial contaminant loading on suspended solids removal efficiency

图 1 可知,总磷的去除受稀释倍数的影响较小,在五种浓度的垃圾渗滤液中,电絮凝处理 6 h 后,总磷的去除率均可达到 90% 以上,尤其稀释 5、10 和 20 倍,去除效率均可达到 95% 以上,尤其是稀释 10 倍时,总磷的去除效率在 2 h 时就可以达到 90%,可以更快地去除总磷。因为在随着垃圾渗滤液稀释倍数的增加,絮凝剂的浓度也在随之增加,可以更快地去除总磷,但稀释倍数过大,会引起絮凝作用减小^[8],所以会导致稀释 20 倍时处理效率的降低。

图 2 可知,悬浮物的去除与总磷的去除率的变化较为相似,各稀释比的垃圾渗滤液在电絮凝处理 6 h 后,悬浮物的去除率均可达到 70% 以上,稀释 10 倍的渗滤液在处理 2 h 后,悬浮物的去除率就可

达到 70% 以上。而未经稀释的垃圾渗滤液在刚开始处理的 0.5 h 时,去除率仅能达到 24.91%。因为渗滤液的浓度过高时,其中含有的悬浮物较多,会导致悬浮物不能有效沉降,而浓度过低时,悬浮物浓度也会过低,颗粒间的碰撞概率会大大降低,使混凝效果变差。基于以上实验,随后的实验都以稀释 10 倍后的原水进行实验。

2.2 电流密度对总磷和悬浮物的处理效率的影响

电流密度是影响电絮凝处理效率的关键条件,电流密度的改变会影响反应中絮凝体现形成速度,也会造成电极的钝化。为了探究电流密度对污染物处理效率的影响,选用稀释 10 倍的垃圾渗滤液,实验条件为初始 pH 为 7,极板间距为 4 cm,分别采用 5、10、15、20 和 25 mA/cm^2 的电流密度对渗滤液进行处理,总磷和悬浮物的去除效率,见图 3 和图 4。

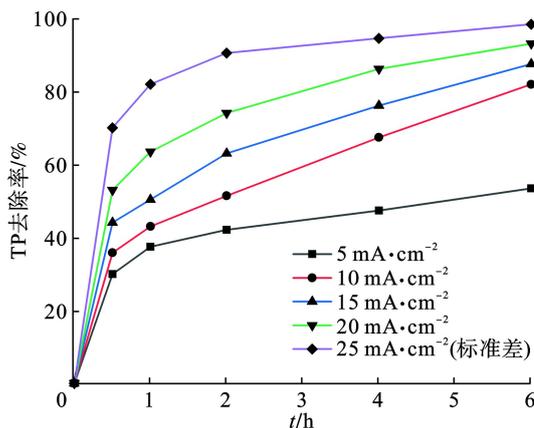


图 3 电流密度对总磷去除效率的影响
Fig. 3 Effect of current density on total phosphorus removal efficiency

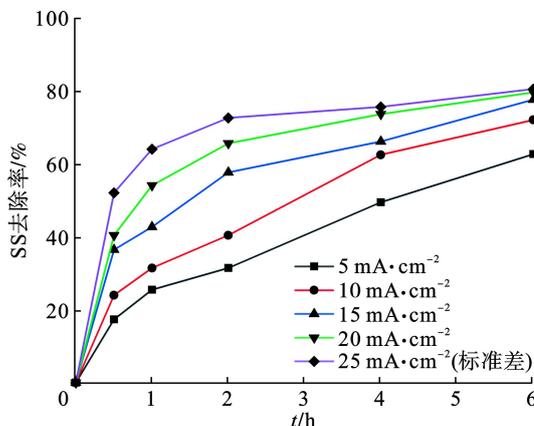


图 4 电流密度对悬浮物去除效率的影响
Fig. 4 Effect of current density on suspended solids removal efficiency

图 3 可知,总磷在 5 mA/cm^2 时的处理效率不佳,最高处理效率只能达到 53.27% 。当电流密度增加后,总磷的去除率有显著的提升,在 10 mA/cm^2 时,处理效率最高即可达到 81.72% ,随着电流密度不断地增大,总磷的去除率也会随之增加。当电流密度达到 25 mA/cm^2 时,处理 6 h 后,总磷去除率可达到 98.12% ,并且此时在 $1 \sim 4 \text{ h}$ 之间的去除率有明显提升,此时的电流密度对水中羟基自由基的产生有明显的提升作用。

图 4 可知,电流密度对悬浮的去除效率影响不明显。悬浮物在 5 和 25 mA/cm^2 的去除率差值仅为 18% 左右,但在电流强度较高时,悬浮物的去除较快,在 25 mA/cm^2 时,仅反应 1 h ,悬浮物的去除率即可大于 5 mA/cm^2 时的去除效率。在 25 mA/cm^2 时,反应进行 6 h ,悬浮物的去除率可达到 80.12% 。

2.3 初始 pH 对总磷和悬浮物处理效率的影响

pH 是影响电絮凝处理效果的重要因素。DSA 电极去除污染物的机理显示,pH 的高低直接影响着电解过程中羟基生成的数量的多少,从而影响电絮凝的污染物去除效率。为了探究 pH 对垃圾渗滤液污染物处理效率的影响,本实验选用稀释 10 倍的垃圾渗滤液,电流密度为 25 mA/cm^2 ,极板间距为 4 cm ,分别采用在 pH 为 $3、5、7、9、11$ 的条件下对渗滤液进行处理,最终总磷和悬浮物的去除效率,见图 5 和图 6。

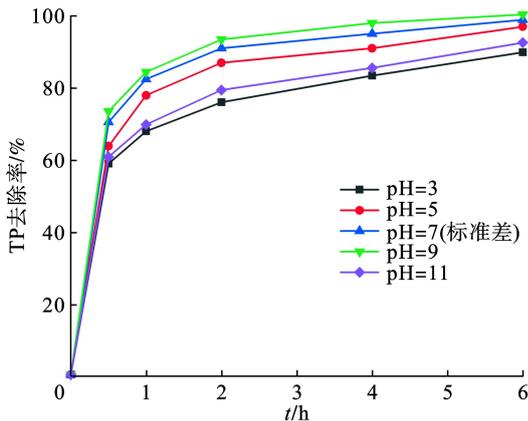


图 5 初始 pH 对总磷去除率的影响
Fig. 5 Effect of initial pH on total phosphorus removal efficiency

图 5 可知,总磷在所有 pH 条件下去除效率均较高,即使在强酸条件下,电絮凝仅反应 0.5 h ,总磷去除率即可达到 58.37% , 6 h 去除率也可达到 89.17% 。在弱碱和中性条件下的总磷去除率均可达到 98% ,这也印证了在碱性条件下电絮凝反应中

可以产生更多的絮体,而强碱条件下,电絮凝的现象有少许减弱,使得强碱条件下总磷去除效率降低。

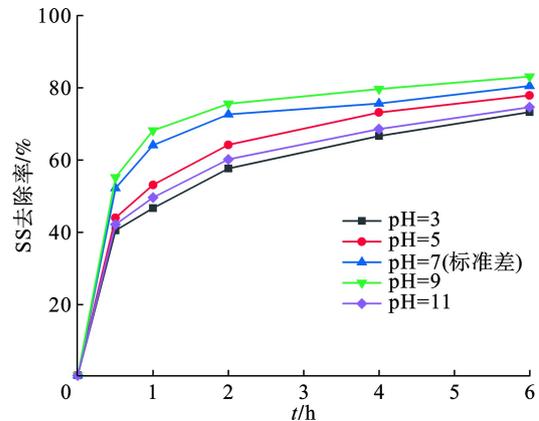


图 6 初始 pH 对悬浮物去除率的影响
Fig. 6 Effect of initial pH on suspended solids removal efficiency

图 6 可知,悬浮物的去除效率趋势与总磷的去除效率基本相同,在强酸和强碱的条件下,水中的羟基自由基会溶解,会使水中的聚合物较难絮凝生成絮凝剂,不利于水中悬浮物的聚集去除。弱碱性和中性条件下,处理效率较为稳定,反应 6 h 后去除率均可达到 80% 以上,相较于 $\text{pH}=3、5、11$ 时,电絮凝的反应在刚开始 0.5 h 内去除率就上升了 10% 以上,说明,对于悬浮物的去除效率在 pH 为中性或弱碱性时较好^[9]。

2.4 极板间距对总磷和悬浮物处理效率的影响

电絮凝反应中,极板间距对污染物的去除有重要的影响。极板间距影响着溶液中离子和质子的迁移与运动,同时,极板间距的大小也影响着电极间的电压差,从而影响了反应所消耗的电能。为探究极板间距对垃圾渗滤液中污染物的去除效率的影响,本实验选用稀释 10 倍的垃圾渗滤液,电流密度采用 25 mA/cm^2 ,pH 为 7 时,在极板间距分别为 $1、2、3、4$ 和 5 cm 的条件下进行反应,最终总磷和悬浮物的去除效率,见图 7。

图 7(a) 可知,总磷在除极板间距 1 cm 的条件下处理效率略差外,其他条件下的处理效率均可达到 90% ,且在 0.5 h 时,总磷去除率已经达到了 55% 以上,此时各极板间距的处理效率相差不到 15% 。而极板间距为 1 cm 时,反应 0.5 和 6 h 的处理效率分别为 49.12% 和 84.24% ,由此可以看出,极板间距对于总磷的去除并无太大影响。可能原因是在改变极板间距的条件下,并不影响反应中絮体的产生,所以也不会影响总磷的去除效率。

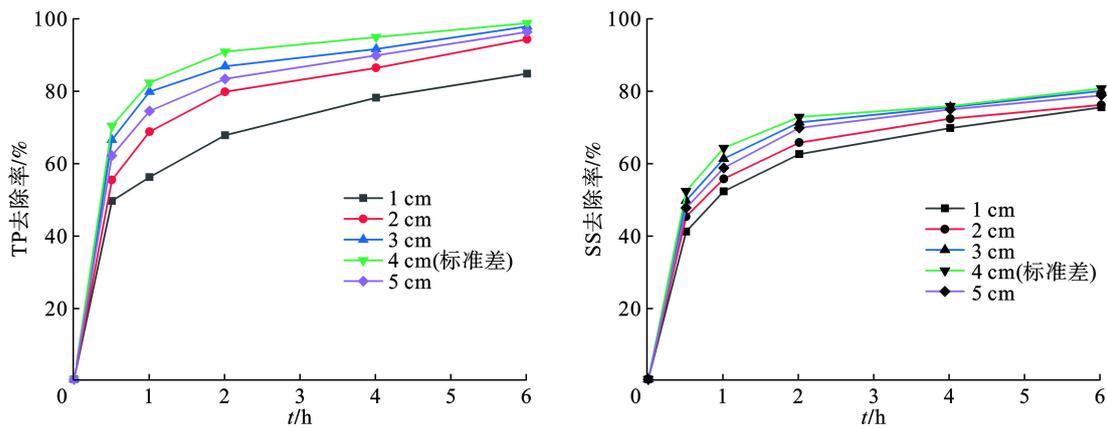


图7 极板间距对总磷和悬浮物处理效率的影响

Fig. 7 Effect of plate spacing on total phosphorus and suspended solids treatment efficiency

图7(b)可知,悬浮物的去除效率也不受极板间距的影响,其处理效率在5种极板间距的条件下均可达到75%以上,其去除效率与总磷有相似的机理,与反应中絮体产生的量有关。

3 结论

(1)通过对垃圾渗滤液的稀释来改变水中污染物的负荷,在经过电絮凝处理6 h后,随着污染物负荷的减低,对总磷和悬浮物处理效率也会上升,在污染物负荷量为原水的1/10时达到最大值,但当污染物负荷量进一步降低,导致电解质浓度下降,电絮凝处理效率降低。由此可见,虽然降低污染物负荷可以提高电絮凝的处理效率,但污染物浓度过低也会导致处理效率的降低。

(2)电流密度在5和10 mA/cm²时,污染物处理效率较低,此时电流密度过低,导致电絮凝作用难发生^[10],使得污染物降解效率较低。随着电流密度的增大,污染物处理效率呈阶梯式上升。在电流密度为25 mA/cm²时处理效率可达到最大。

(3)电絮凝处理效率在弱碱性时处理效率最高,总磷的去除率可达到98%以上,且pH对总磷和悬浮物去除效率影响较小。

(4)极板间距过小时,极板间污染物流动性较差,造成污染物去除效率较低,且随着絮凝物的生成甚至会导致极板间短路;当极板间距过大时,电絮凝反应中,极板间的传质距离增加,传质速度就会因此下降,导致污染物去除效率降低。当极板间距为4 cm时,污染物去除效率最高。

(5)电絮凝技术应用于处理垃圾渗滤液中总磷和悬浮物的实验表明,最佳条件参数为电流密度为

25 mA/cm², pH为9,初始污染物负荷为原水1/10,极板间距为4 cm,垃圾渗滤液总磷去除效率为99.60%,悬浮物去除效率为82.74%。

参考文献

- [1] 上海市统计局,国家统计局上海调查总队. 2020上海统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2020.
- [2] 尚鸣, 顾万建, 徐兆瑜, 等. 垃圾渗滤液水质特性及其处理技术探讨[J]. 农村实用技术, 2020(3): 183.
- [3] BAZRAFESHAN E, MOHAMMADI L, ANSARI-MOGHADDAM A, et al. Heavy metals removal from aqueous environments by electrocoagulation process – a systematic review[J]. Journal of Environmental Health Science & Engineering, 2015, 13(1): 74.
- [4] 张瑞, 赵霞, 李庆维, 等. 电化学水处理技术的研究及应用进展[J]. 水处理技术, 2019, 45(4): 11–16.
- [5] AOUDJEHANE M, CHAFOU A, KELLIL A, et al. Treatment of cutting oil emulsion by electrocoagulation with iron electrodes.[J]. Water Quality Research Journal of Canada, 2010, 45(4): 499–508.
- [6] KOBYA M, HIZ H, SENTURK E, et al. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation[J]. Desalination, 2006, 190(1-3): 201–211.
- [7] ZINI L P, LONGHI M, JONKO E, et al. Treatment of automotive industry wastewater by electrocoagulation using commercial aluminum electrodes[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 142.
- [8] SWAIN K, ABBASSI B, KINSLEY C. Combined electrocoagulation and chemical coagulation in treating brewery wastewater[J]. Water, 2020, 12(3): 726.
- [9] 张显宇, 盛贵尚, 李琬黎, 陆天友. Ti/RuO₂-CoO₂电极制备及其氨氮降解性能[J]. 广州化学, 2019, 44(2): 25–31.
- [10] BENSALAH N, DBIRA S, CANIZA RES P, et al. The electrolytic treatment of synthetic urine using DSA electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015.