



电化学法去除工业垃圾渗滤液中的总磷

于 洋,陈立波,刘治中,王建刚

(吉林化工学院资源与环境工程学院,吉林市 132022)

[摘要] 采用电絮凝-电化学氧化组合工艺对工业垃圾渗滤液中的总磷(TP)进行去除。首先考察了电极材质、电极间距、电解电压、电解时间、曝气时长、反应体系 pH 等反应条件对电絮凝 TP 去除效果的影响,并综合经济性得到电絮凝除磷的最佳工艺条件为:铁、铝电极,脉冲电源,电极间距 1.0 cm,铁电极电解电压 2.0 V,电解 20 s 倒极,铝电极电解电压 2.5 V,电解 10 s 倒极,反应体系 pH 7~8,电解总时间 15 min,电絮凝结束后无需采用曝气辅助除磷。在此最佳条件下,TP 为 11~15 mg/L 的渗滤液样本经电絮凝处理后残余 TP 降至 1.0~1.3 mg/L,TP 去除率可达 91.7%。将电絮凝工艺同 Ti/RuO₂-IrO₂ 电极电化学氧化工艺组合,用于处理 TP 为 14.7 mg/L 的渗滤液,处理后渗滤液残余 TP 为 0.2 mg/L,满足工业垃圾渗滤液 TP≤0.3 mg/L 的直接排放标准。同时,处理后渗滤液 COD 及氨氮也大幅下降,表明电絮凝-电化学氧化组合工艺对渗滤液样本中氨氮、COD 也具有一定的处理能力。

[关键词] 工业垃圾渗滤液;电絮凝;电化学氧化;除磷

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)11-0145-08

Removal of total phosphorus in industrial landfill leachate by electrochemical method

YU Yang, CHEN Libo, LIU Zhizhong, WANG Jiangang

(College of Resources and Environmental Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

Abstract: The total phosphorus (TP) in industrial landfill leachate was removed by the combined process of electro-flocculation and electrochemical oxidation. In this paper, the effects of electrode materials, electrode spacing, electrolysis voltage, electrolysis time, aeration time, pH of reaction system and other reaction conditions on the removal of TP by electro-flocculation were investigated. Additional consideration of economy, the optimum technological conditions of electro-flocculation were as follows: Iron and aluminum electrodes, pulse power supply, 1.0 cm of electrode spacing, 2.0 V of electrolysis voltage of iron electrodes and 20 s of electrolysis time, 2.5 V of electrolysis voltage of aluminum electrodes and 10 s of electrolysis time, pH of the reaction system 7~8, the total electrolysis time 15 min. There was no need to use aeration-assisted phosphorus removal after the electro-flocculation. Under the optimum condition, the residual TP in the leachate samples with TP of 11~15 mg/L was reduced to 1.0~1.3 mg/L after electroflocculation, and the TP removal rate could reach 91.7%. The electro-flocculation process was combined with the Ti/RuO₂-IrO₂ electrode electrochemical oxidation process to treat the leachate with TP of 14.7 mg/L. The residual TP in the leachate after treatment was 0.2 mg/L, which met the direct discharge standard of TP≤0.3 mg/L of industrial waste leachate. At the same time, the COD and ammonia nitrogen of the leachate also was decreased significantly after treatment, indicating that the combined process of electro-flocculation and electrochemical oxidation also had a certain ability to treat ammonia nitrogen and COD in the leachate samples.

Key words: industrial landfill leachate; electric-flocculation; electrochemical oxidation; phosphorus removal

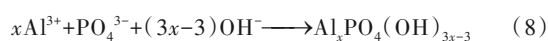
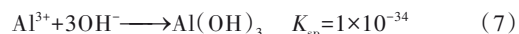
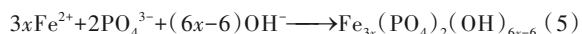
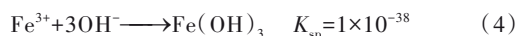
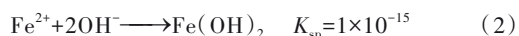
化工、医药等行业产生的工业垃圾被称作工业危险废弃物,其在危险废弃物填埋场安全填埋处置

过程中会产生高盐含磷的工业垃圾渗滤液^[1]。因高盐污水中微生物的代谢活性较差^[2],不宜采用生化

[基金项目] 吉林省科技发展规划重点科技研发项目(20180201019SF)

法对工业垃圾渗滤液中的磷进行处理。化学除磷以硫酸铁、硫酸铝等金属盐及其金属(氢)氧化物等为除磷剂^[3],通过沉析反应与絮凝反应对污水中的磷进行脱除,是目前应用较广的除磷方法,但除磷剂投加量难以精确计算^[4]。

电化学法包含电絮凝、电化学氧化、电化学还原、电渗析等方法。电化学法通过对电极材质、电解电压、电解时间等参数的调整可实现反应控制,其易于操作的特点使其在水处理中被广泛应用。电絮凝多以铁、铝等金属为电极^[5-6],通过铁电极、铝电极溶蚀产生的 Fe^{2+} 和 Al^{3+} 对污水中的磷进行去除,除磷过程包含磷酸盐沉析与氢氧化物絮凝两部分^[7],涉及到的具体反应见式(1)~式(8)^[8-10]。



电化学反应过程中,采用直流电源的电絮凝,其阳极发生氧化反应造成电极溶蚀,阴极发生还原反应,污水中的金属离子等污染物析出附着于阴极表面。随着电解时间的增加,阴极表面附着的污染物增多,电极电势发生改变致使电极钝化。采用脉冲电源的电絮凝,电极极性交替倒极,可以避免电极长期处于单一极性,减缓电极钝化,从而提高电絮凝工艺的除磷效率^[11]。

某危险废弃物填埋场负责周边化工、医药等企业危险废弃物的安全处置,产生的工业垃圾渗滤液为高盐含磷污水,高盐污水的高电导率有助于降低电化学法的能耗。基于此,本研究拟采用电絮凝、电化学氧化等方法对工业垃圾渗滤液中的总磷(TP)进行去除,并确定相应的电化学条件,为工业垃圾渗滤液TP处理提供参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂与材料

工业垃圾渗滤液取自某危险废弃物填埋场,渗滤液水质见表1。

表1 垃圾渗滤液水质

Table 1 Landfill leachate quality

项目	COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氨氮/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TP/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Cl^- /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	铁/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	铝/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH
数值	260~510	200~240	11~15	6 000~7 000	0.4~0.5	0.1~0.2	7~8

试剂:磷标准溶液,分析纯,购自国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院;钼酸铵、酒石酸钾钠、抗坏血酸、过硫酸钾、氢氧化钠、硫酸(质量分数95%~98%)等试剂均为分析纯,购自天津市大茂化学试剂厂。

材料:铁电极($L \times B \times H = 10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 3 \text{ mm}$)、铝电极($L \times B \times H = 10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 3 \text{ mm}$)、Ti/RuO₂-IrO₂电极($L \times B \times H = 10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 1 \text{ mm}$)。

1.2 实验装置与仪器

采用如图1所示的电化学装置对工业垃圾渗滤液中的TP进行去除。电源选用GKPD-36V/5A数控型智能双脉冲电源(深圳市实诚电子科技有限公司)和WYG-60V/50A直流稳压电源(扬州裕红电源制造厂);电絮凝选取铁电极、铝电极;电化学氧化采用Ti/RuO₂-IrO₂电极;采用S-6A磁力搅拌仪(上海梅香

仪器有限公司)对溶液进行搅拌。

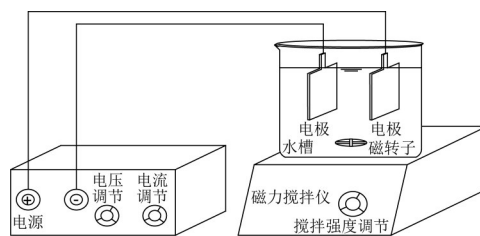


图1 电化学装置

Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical device

其他主要仪器:AUY-120电子天平(日本岛津公司)、T6新世纪紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司)、PHSJ-4A pH计(上海精密科学仪器有限公司)、ACO-003电磁式空气泵(浙江渔亭)、DHG-9920A电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 电絮凝

将铁电极、铝电极与脉冲电源连接后置于一定体积的渗滤液样本中,在一定的电极间距条件下,设置电解电压及倒极时间,电解一定时间后,待静置充分,取待测样。

1.3.2 电化学氧化

将Ti/RuO₂-IrO₂电极与脉冲电源连接,对渗滤液或电絮凝处理后的渗滤液进行电化学氧化处理。在一定的电极间距条件下,设置电解电压及倒极时间,电解一定时间后,待静置充分,取待测样。

1.4 检测方法与排放标准

采用钼酸铵分光光度法(GB 11893—1989)对TP进行测定。TP排放标准按照危险废弃物填埋场污水排放标准(GB 18598—2019)中对工业垃圾渗滤液作出的规定,执行间接排放 3.0 mg/L和直接排放 0.3 mg/L的限值要求。

2 结果与讨论

2.1 电絮凝法去除TP的影响因素

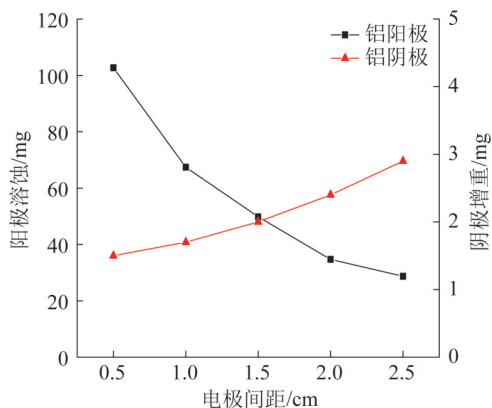
2.1.1 电极间距

电极间距的改变会对电絮凝阳极溶蚀与阴极增重产生影响,阳极溶蚀量增多可以提高电絮凝除磷的效果,阴极增重过多则会改变电极电势,造成电极钝化。基于此,实验分别选用铝、铁电极作为电絮凝电极,进行不同电极间距下直流电絮凝去除TP性能的研究。

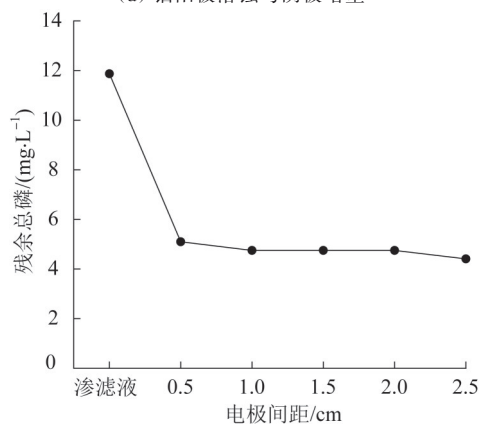
(1) 铝电极。

选用铝电极对 500 mL 渗滤液样本进行不同电极间距的直流电絮凝TP去除实验,调整电极有效利用面积为 10 cm²,设置铝电极电解恒压为 2.0 V,电解时间选取 10 min,磁力搅拌强度设置为 350 r/min,对铝电极间距和电絮凝TP去除性能的关系进行探究。实验前将铝电极打磨称重,待电解结束后洗去表面浮渣,喷淋乙醇晾干后再次称重。不同电极间距条件下铝电极阳极溶蚀与阴极增重情况见图2(a),电极间距对TP去除效果的影响见图2(b)。

从图2(a)可以看出,在铝电极间距为 0.5 cm 时,阳极溶蚀 102.7 mg,阴极增重 1.5 mg,之后,随电极间距增大,铝阳极溶蚀量减少,而阴极增重量增多,这与费琼等^[12]的研究结果一致,至电极间距增加至 2.5 cm 时,阳极溶蚀 28.7 mg,阴极增重 2.9 mg。



(a) 铝阳极溶蚀与阴极增重



(b) 电絮凝TP去除效果

图2 电极间距对铝电极直流电絮凝去除TP的影响

Fig. 2 Effect of electrode spacing on TP removal by direct electro-flocculation with aluminum electrode

由图2(b)可知,电极间距为 0.5 cm 时,渗滤液样本经电絮凝处理后残余TP为 5.1 mg/L;电极间距增大至 1.0 cm,残余TP为 4.8 mg/L;继续增大电极间距至 1.5 cm、2.0 cm,残余TP仍保持在 4.8 mg/L;当电极间距为 2.5 cm 时,残余TP为 4.4 mg/L。电极间距增大对铝电极电絮凝去除TP的效果影响较小,结合图2(a)中不同电极间距对电极溶蚀与增重的影响,可以得出电极间距为 1.0 cm 时,铝电极电絮凝对TP的去除性能最佳,此时渗滤液样本残余TP为 4.8 mg/L。

(2) 铁电极。

采用铁电极进行直流电絮凝去除TP的实验,设置铁电极电解恒流为 1.6 A,电解时间为 10 min,探究铁电极间距对电絮凝法去除渗滤液TP的影响。铁电极阳极溶蚀、阴极增重受电极间距的影响见图3(a),电极间距对铁电极电絮凝去除TP效果的影响见图3(b)。

由图3(a)可知,电极间距为 0.5 cm 时,铁阳极溶蚀 289.9 mg,阴极增重 78.0 mg;电极间距增加至 2.5 cm

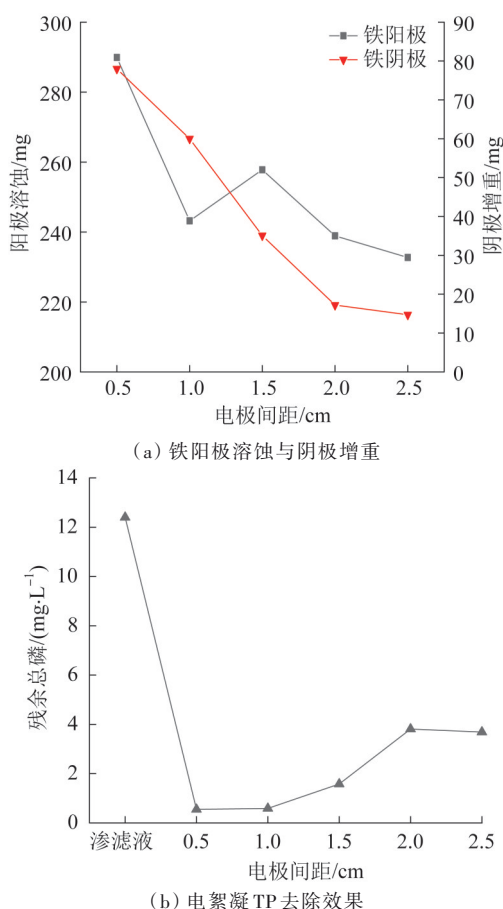


图3 电极间距对铁电极直流电絮凝去除TP的影响

Fig. 3 Effect of electrode spacing on TP removal by direct electro-flocculation with iron electrode

时,阳极溶蚀 232.7 mg,阴极增重 14.7 mg。由此可知,在恒流电絮凝中,电极间距过小不利于阳极溶出离子的扩散,致使阳极溶出的 Fe^{2+} 更容易在阴极表面沉积,促进阴极增重,加剧阴极钝化。

由图 3(b)可知,电极间距为 0.5 cm 和 1.0 cm 时,经电絮凝处理后的渗滤液样本中残余 TP 为 0.6 mg/L;之后随电极间距增大,TP 去除效果降低,至电极间距增大至 2.0 cm 时,残余 TP 为 3.8 mg/L;而后继续增大电极间距,残余 TP 保持稳定。结合图 3(a)中电极间距对电极溶蚀与增重的影响,得出电极间距为 1.0 cm 时铁电极对 TP 的去除性能最佳,此时渗滤液样本中残余 TP 约为 0.6 mg/L。

2.1.2 电解电压

电絮凝过程中,阳极溶蚀速率会受电解电压的影响,电解电压增大可以减少阳极溶出一定质量的 Fe^{2+} 或 Al^{3+} 所需的时间,提高电絮凝对 TP 的处理效

率。为探究电解电压对电絮凝 TP 去除的影响,设置电极间距 1.0 cm、电解时间 10 min,分别进行不同电解电压下铁电极、铝电极直流电絮凝去除渗滤液样本中 TP 的实验,结果见图 4。

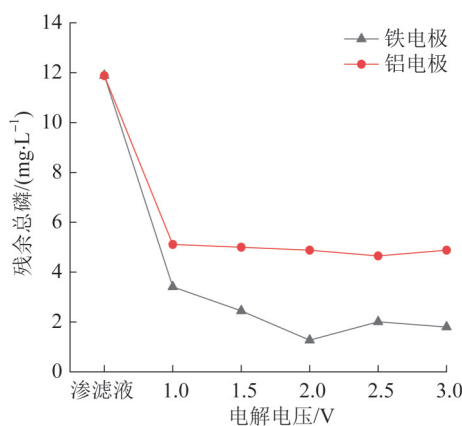


图4 电解电压对直流电絮凝去除TP的影响

Fig. 4 Effect of electrolytic voltage on TP removal by direct electro-flocculation

由图 4 可知,在相同电压条件下,铁电极电絮凝对 TP 的处理效果优于铝电极。铁电极在电解电压为 2.0 V 时,对渗滤液中 TP 的去除效果较好,此时渗滤液中残余 TP 为 1.3 mg/L;铝电极在 2.5 V 的电解电压下有较好的 TP 去除效果,渗滤液中残余 TP 为 4.6 mg/L。由此可以得出,铁电极最佳电解电压为 2.0 V,铝电极最佳电解电压为 2.5 V。

2.1.3 电解时间

在铁电极间距 1.0 cm、电解电压 2.0 V,铝电极间距 1.0 cm、电解电压 2.5 V 条件下采用经 2.1.2 节实验后的铁、铝阳极进一步分别进行直流电絮凝处理渗滤液样本的实验,对直流电絮凝电解时间与渗滤液样本残余 TP 的关系进行探究,结果见图 5。

由图 5 可以看出,随着电解时间由 5 min 增加至 10 min,铁电极电絮凝体系渗滤液样本残余 TP 由 3.0 mg/L 降至 2.1 mg/L,渗滤液样本底部沉积的絮体量也相应增多,表明铁电极溶蚀产生的 Fe^{2+} 随着电解时间的延长而增多,提高了对样本中 TP 的去除效果,但相较于 2.1.2 节在相同实验条件下电解时间为 10 min 时的残余 TP,本实验数据偏高,这主要是因为铁电极在 2.1.2 节实验中已发生钝化,电极溶蚀效率降低;继续增加电解时间至 15 min,残余 TP 降至 1.7 mg/L,并在一定时间内保持稳定;当电解时间增

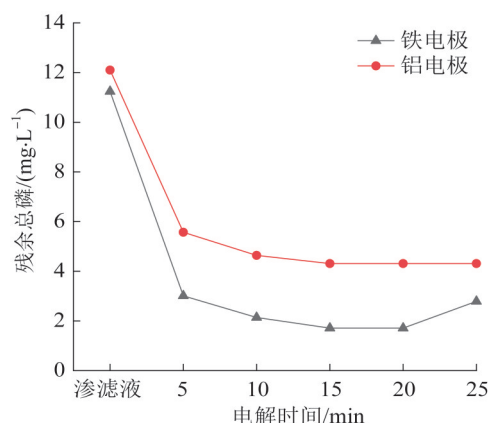


图5 电解时间对直流电絮凝去除TP的影响

Fig. 5 Effect of electrolysis time on on TP removal by direct electro-flocculation

加至 25 min, TP 去除效果减弱, 残余 TP 为 2.8 mg/L, 这是由于阳极溶出的 Fe^{2+} 过多, 对 TP 的吸附沉降产生了抑制作用。由此可知, 铁电极最佳电解时间为 15 min。

铝电极体系电解时间从 5 min 延长至 10 min 时, 渗滤液样本中残余 TP 由 5.6 mg/L 降至 4.7 mg/L, TP 去除效果提升幅度较小; 继续增加电解时间至 15、20、25 min, TP 去除效果并无显著提升, 残余 TP 介于 4.2~4.4 mg/L 之间。铝电极电絮凝对渗滤液样本除磷效果稳定, 溶蚀产生过量的 Al^{3+} 并未对除磷效果产生影响。综合经济性考虑, 铝电极最佳电解时间选取 5 min。

2.1.4 曝气时间

曝气有助于将铁电极溶出的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 在溶液中生成溶度积更小的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体, 提高电絮凝对 TP 的混凝沉降效果。设置铁电极间距 1.0 cm、电解电压 2.0 V, 电解 15 min 后取出电极, 沿水槽一侧放入曝气装置的气体扩散器, 启动曝气泵并调节曝气流量为 150 mL/min, 间隔一定时间取样, 进行铁电极电絮凝-曝气组合工艺去除渗滤液中 TP 的实验, 探究曝气时间对铁电极电絮凝去除 TP 效果的影响, 结果见图 6。

由图 6 可知, 随着曝气时间的增加, 渗滤液样本中 TP 去除率呈现先减小后增大的趋势。在最初的 5.0 h 连续曝气过程中, 样本 TP 去除率由 85.1% (仅电絮凝处理) 降低至 37.4%, 这是由于实验所采用的工业垃圾渗滤液成分复杂, 其除含有高浓度氨氮外,

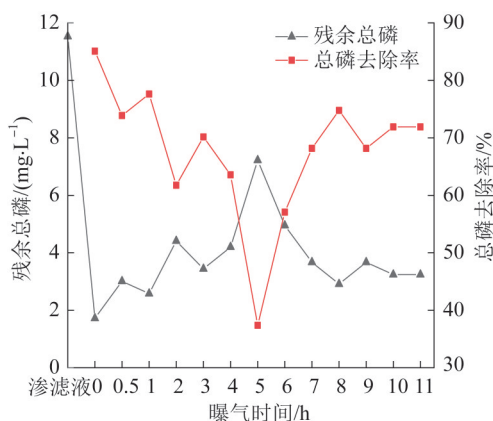


图6 曝气时间对铁电极电絮凝去除TP的影响

Fig. 6 Effect of aeration time on TP removal by electro-flocculation with iron electrode

还可能含有 Mg^{2+} 等金属离子, 曝气在对渗滤液中氨氮进行吹脱去除的同时, 会促进体系中 MgNH_4PO_4 等沉淀物溶解, 从而释放出部分 PO_4^{3-} , 因此反应初始, 随曝气时间的延长磷的去除效果变差。曝气时间由 5.0 h 增加至 8.0 h 时, 样本 TP 的去除率由 37.4% 上升至 74.8%, 这是由于电絮凝对磷的去除多为对 PO_4^{3-} 的脱除, 对于其他价态磷的去除能力不足, 而曝气能够对污水中的磷起到一定氧化作用, 促使渗滤液中 TP 更多地以 PO_4^{3-} 的形式存在, 从而提高了电絮凝对 TP 的处理效果。但曝气的氧化能力有限, 无法进一步提高 TP 中 PO_4^{3-} 的占比, 因此再继续增加曝气时间对 TP 的去除率并无显著提升。综上, 曝气工艺无法改善电絮凝除磷效果, 电絮凝-曝气组合工艺对渗滤液的处理无法满足 $\text{TP} \leq 0.3 \text{ mg/L}$ 的直接排放要求。

2.1.5 反应体系 pH

铝是两性金属, 电絮凝反应体系的 pH 会对 Al^{3+} 所形成的氢氧化物絮体产生影响, 而 Fe^{2+} 在反应体系 pH 为 7 时便可形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 絮体。工业垃圾渗滤液样本 pH 为 7~8, 能够满足铁电极电絮凝所需的 pH, 因此本研究仅探究反应体系 pH 对铝电极电絮凝去除 TP 效果的影响。通过滴加质量分数 5% 的氢氧化钠溶液对待处理渗滤液样本 pH 进行调节, 在电极间距 1.0 cm、电解电压 2.5 V 条件下电解 5 min 后将溶液静置 30 min 取样。不同反应体系 pH 条件下电絮凝对渗滤液 TP 的去除率见图 7。

由图 7 可以看出, pH 由 5.06 上升至 10.06 时, 体

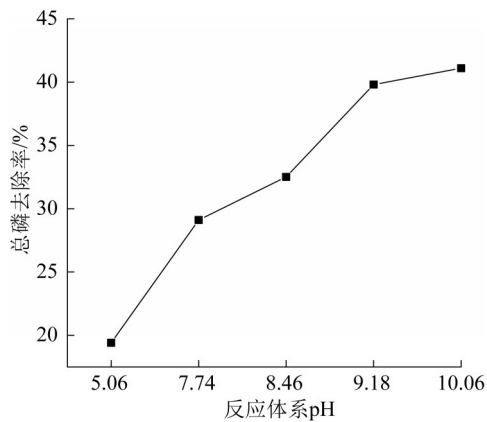


图7 反应体系 pH 对铝电极电絮凝去除 TP 的影响

Fig. 7 Effect of reaction system pH on TP removal by electro-flocculation with aluminum electrode

系对渗滤液 TP 的去除率由 19.4% 提高至 41.1%，反应体系 pH 的增大有助于 Al^{3+} 水解形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮体，提高电絮凝对渗滤液中 TP 的脱除率。反应体系 pH 由 9.18 增加至 10.06 时，电絮凝处理后的渗滤液样本底部絮体有所减少，这是由于部分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮体在碱性条件下生成溶解性 AlO_2^- ，但絮体减少对渗滤液 TP 的去除效果影响较小，表明铝电极电絮凝体系磷多以 AlPO_4 沉淀的形式被去除。

由图 7 还可以看出，反应体系 pH 在中性及弱碱

性时即有较好的除磷效果，TP 去除率介于 30%~40% 之间，即工业垃圾渗滤液在不对 pH 作出调整时，即可达到较好的除磷效果。加之工业垃圾渗滤液样本组分复杂，有较强的酸碱缓冲能力，对反应体系 pH 的调节需要较多的酸(碱)溶液，采用药剂调整反应体系 pH 会进一步增大渗滤液的含盐量，且反应体系 pH 的提高对除磷效果的提升有限，因此在采用铝电极对渗滤液进行电絮凝处理时无需对反应体系 pH 作出调整。

2.1.6 电极组合方式

铁电极电絮凝生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 絮体沉降快，但 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后对 PO_4^{3-} 的沉淀去除效果变差；铝电极生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮体体积大、沉降速度慢，但 Al^{3+} 对 PO_4^{3-} 的处理效果稳定。直流电絮凝中阴极增重明显，易发生钝化，致使电极电势发生改变，进而影响电絮凝对 TP 的去除效果，脉冲电源倒极的工作模式可以避免阴极的钝化。选用脉冲电源分别对 Fe-Fe、Al-Al、Fe-Al 3 种电絮凝电极组合方式进行 TP 去除实验，总反应时间选取铁电极最佳通电时间 15 min，反应完毕后对电极损耗进行计算。不同电极材质组合的电化学参数见表 2，脉冲电絮凝对渗滤液中 TP 的处理结果见图 8。

表 2 不同电极组合方式下铁(铝)电极电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of iron(aluminum) electrode in different electrode combinations

电极材质	板间距/cm	电压/V	电流/A	倒极时间/s	总反应时间/min	电极溶蚀量/mg
铁(铁)	1.0	2.0(2.0)	0.4(0.4)	20(10)	15	280
铝(铝)	1.0	2.5(2.5)	0.9(0.9)	20(10)	15	20
铁(铝)	1.0	2.0(2.5)	0.4(0.8)	20(10)	15	300(10)

注：(1)若电极材质相同，两极电极总损失量为溶蚀量。(2)脉冲电源共设置 2 个周期循环运行，电解时间为单一周期电解时间，电解结束后倒极运行下一周期。

表 2 中，对于铁-铝电极组合电絮凝除磷工艺，电解后铁电极质量减少 300 mg，铝电极质量减少 10 mg，表明铁电极、铝电极均发生溶蚀，脉冲电源可以实现铁电极、铝电极的协同电絮凝。

由图 8 可以看出，电絮凝采用 Fe-Fe 电极组合对渗滤液样本中 TP 的去除率为 73.8%，Al-Al 电极组合 TP 去除率为 65.5%，Fe-Al 电极组合 TP 去除率可达 91.7%。3 种电极组合方式中 Fe-Al 电极组合对 TP 的去除效果最佳，渗滤液 TP 由 14.5 mg/L 降至 1.2 mg/L。

采用 Fe-Al 电极组合对渗滤液样本进行多次电絮凝除磷实验，处理后的渗滤液样本残余 TP 介于 1.0~1.3 mg/L，TP 的处理效果达到工业垃圾渗滤液间接排放所要求的 3.0 mg/L 的限值，但无法满足残余 $\text{TP} \leq 0.3 \text{ mg/L}$ 的直接排放标准。

2.1.7 小结

采用铁-铝电极组合电絮凝除磷工艺处理 TP 在 11~15 mg/L 的渗滤液样本，在电极间距 1.0 cm，铁电极电解电压 2.0 V，电解 20 s 倒极，铝电极电解电压 2.5 V，电解 10 s 倒极，电解总时间 15 min 的电化学

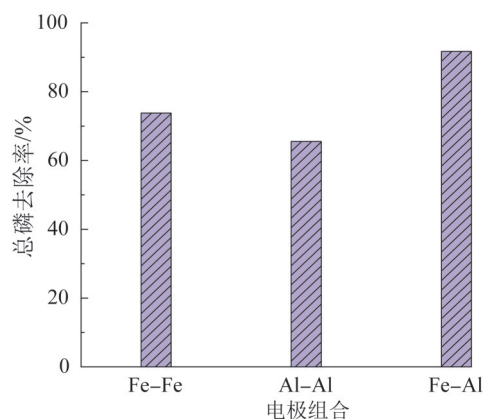


图8 电极组合方式对脉冲电絮凝去除TP的影响

Fig. 8 Effect of electrode combination mode on TP removal by pulse electro-flocculation

条件下可取得较好的TP去除效果,处理后残余TP降至1.0~1.3 mg/L。

2.2 电絮凝-电化学氧化组合工艺处理垃圾渗滤液

电化学氧化法可以将工业垃圾渗滤液所含TP更多地转化为 PO_4^{3-} 。渗滤液中 Cl^- 的质量浓度为6 000~7 000 mg/L,将电化学氧化工艺置于电絮凝工艺后,可以将 Cl^- 氧化为活性氯,借助活性氯将渗滤液样本中的磷氧化为 PO_4^{3-} ,形成磷酸铁、磷酸铝等磷酸盐沉淀。此外,渗滤液样本中剩余的活性氯还可以将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,形成溶度积更小的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,通过絮凝反应进一步去除渗滤液中的磷。

渗滤液样本经电絮凝处理后存在较多未形成絮体的金属离子。电化学氧化若选用直流电源,则阴极会有大量金属离子析出附着于电极表面,从而改变阴极电势影响电化学氧化。因此,电化学氧化采用脉冲电源以减少样本中金属离子对电极电势的影响。

按方法1.3.1及方法1.3.2对工业垃圾渗滤液样本进行电絮凝、电化学氧化、电絮凝-电化学氧化组合工艺除磷实验,电絮凝采用2.1.7小节中的最佳条件,电化学氧化条件为 $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ 电极间距1.5 cm,电极有效面积 10 cm^2 ,磁力搅拌速率350 r/min,电解电压10 V,电解20 s倒极,电解总时长30 min。各工艺TP去除率取4次平行实验的平均值。不同处理工艺对渗滤液样本中TP的去除效果见图9。

由图9可知,电絮凝工艺对渗滤液样本TP的去除率为92.2%,残余TP为1.2 mg/L。电化学氧化工

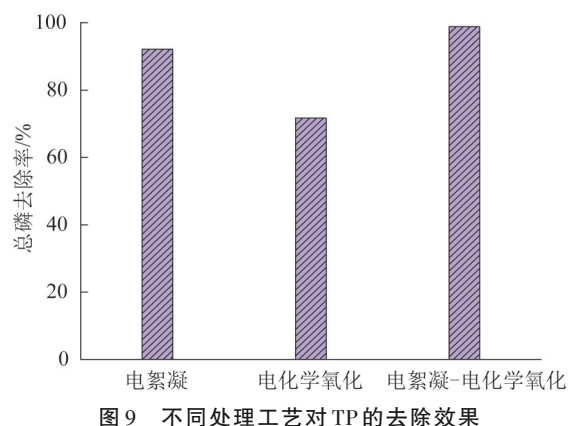


图9 不同处理工艺对TP的去除效果

Fig. 9 Removal effect of TP of different treatment processes

艺的TP去除率为71.7%,残余TP为4.2 mg/L。电化学氧化法对渗滤液样本中的TP具有一定的去除能力源于渗滤液样本中含有的铁(0.4~0.5 mg/L)、铝(0.1~0.2 mg/L)可以对渗滤液中经电化学氧化生成的 PO_4^{3-} 进行部分脱除,但铁、铝等金属离子含量不足以将 PO_4^{3-} 完全沉降,需要结合电絮凝电极溶蚀产生的 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 对其进行处理。4次平行实验中,电絮凝-电化学氧化组合工艺对工业垃圾渗滤液TP的去除率介于98.7%~99.2%,平均去除率为98.9%,样本TP由14.7 mg/L降至0.2 mg/L,处理结果满足工业垃圾渗滤液 $\text{TP} \leq 0.3\text{ mg/L}$ 的直接排放标准。

此外,工业垃圾渗滤液样本经电絮凝-电化学氧化组合工艺处理后COD由261.9 mg/L降至70.7 mg/L,氨氮由263.1 mg/L降至3.5 mg/L,表明电絮凝-电化学氧化组合工艺对渗滤液样本中的氨氮、COD也具有一定的处理能力。

3 结论

(1)电絮凝可通过电极溶蚀替代化学除磷的药剂投加过程,可通过调控电极间距、电解电压、电解时间等参数实现对电极溶蚀的控制。

(2)铁铝电极协同脉冲电絮凝对渗滤液TP的去除效果优于单一材质电极处理效果。

(3)铁铝电极脉冲电絮凝协同 $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ 电极电化学氧化组合工艺对渗滤液样本TP去除效果最佳,当渗滤液中TP为14.7 mg/L时,经最佳工艺条件下处理后,渗滤液残余TP为0.2 mg/L,TP去除率达98.9%。同时电化学氧化对渗滤液中氨氮、COD等污染物起到一定的去除作用,提高了出水水质。

参考文献

- [1] 顾娅,王丽佳,戚水法,等.危险废弃物填埋场渗滤液固化处置效果评估[J].环境污染与防治,2021,43(1):57-61.
- GU Ya, WANG Lijia, QI Shuifa, et al. An evaluation of the solidification disposal of hazardous waste landfill leachate [J]. Environmental Pollution & Control, 2021, 43(1): 57-61.
- [2] 王之敏,杨铭,王晓慧,等.盐度对SBR处理低碳氮比废水脱氮性能的影响[J].水处理技术,2019,45(9):120-125.
- WANG Zhimin, YANG Ming, WANG Xiaohui, et al. Effects of salinity on nitrogen removal performance of SBR for low C/N wastewater treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(9): 120-125.
- [3] 魏婷,王洪杰,龙泽清,等.金属(氢)氧化物类除磷吸附剂研究进展[J].水处理技术,2021,47(10):12-17.
- WEI Ting, WANG Hongjie, LONG Zeqing, et al. Research progress in metal(hydr) oxide adsorbents for phosphate removal [J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47(10): 12-17.
- [4] 李振华,蔡丽云,王鸿辉,等.污水厂化学强化除磷投药量精准自动控制[J].工业水处理,2020,40(10):55-59.
- LI Zhenhua, CAI Liyun, WANG Honghui, et al. Automatic control of precise dosage for chemical enhanced phosphorus removal in wastewater treatment plant [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(10): 55-59.
- [5] LI Juan, YANG Zhaohui, XU Haiyin, et al. Electrochemical treatment of mature landfill leachate using Ti/RuO₂-IrO₂ and Al electrode: Optimization and mechanism [J]. RSC Advances, 2016, 6(53): 47509-47519.
- [6] HECTOR A, DAVID L, JEWEL A. Electrochemical reactions for electrocoagulation using iron electrodes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(4): 2275-2282.
- [7] DEVLIN T, BIASE A, WEI V, et al. Removal of soluble phosphorus from surface water using iron(Fe-Fe) and aluminum(Al-Al) electrodes [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(23): 13825-13833.
- [8] 张继华.化学沉淀法处理磷化废水[J].工业水处理,2000,20(5):43-44.
- ZHANG Jihua. Treatment of phosphate coating wastewater by chemical precipitation [J]. Industrial Water Treatment, 2000, 20(5): 43-44.
- [9] Guo Min, Feng Li, Liu Yongze, et al. Electrochemical simultaneous denitrification and removal of phosphorus from the effluent of a municipal wastewater treatment plant using cheap metal electrodes [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2020, 6(6): 1095-1105.
- [10] 师路远,吴耀东,柏永生,等.电凝聚在餐饮废水处理中的应用研究[J].给水排水,2020,56(S1):797-801.
- SHI Luyuan, WU Yaodong, BAI Yongsheng, et al. Application of electrochemical method to catering wastewater [J]. Water & Wastewater Engineering, 2020, 56(S1): 797-801.
- [11] 黄雪琪,靖波,陈文娟,等.电絮凝过程中倒极消除极板钝化[J].环境工程学报,2019,13(11):2661-2667.
- HUANG Xueqi, JING Bo, CHEN Wenjuan, et al. Elimination of electrode passivation by reversing electrodes in the process of electroflocculation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(11): 2661-2667.
- [12] 费琼,王少坡,罗伟,等.电絮凝法在水处理过程中影响因素研究现状[J].工业水处理,2016,36(12):16-21.
- FEI Qiong, WANG Shaopo, LUO Wei, et al. Current situation of the research on the influencing factors of electro-coagulation method in the process of water treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(12): 16-21.
- [作者简介] 于洋(1996—),硕士研究生。E-mail: yuyang20190501@163.com。通讯作者:王建刚,教授。E-mail: wjg6670@126.com。
- [收稿日期] 2022-08-10(修改稿)