

Experimental Study on the pH Variation during the Catalytic Electrolysis of Landfill Leachate

Min Wang^{1,2}, Li Jia¹, Lina Hao², Hui Gao²

¹Department of Power Engineering, School of Mechanical and Electronic Control Engineering, Beijing jiaotong university, Beijing, PR China

²School of Environment and Energy Engineering, Beijing university of Civil Engineering and Architecture, Beijing, PR China
Email address: wangmin@bucea.edu.cn

Address: Beijing university of Civil Engineering and Architecture, No. 1 Exhibition Road, Xicheng District, Beijing, 100044 PR China

Abstract: This paper reports the experimental work that aims to identify the possible causes of choosing the Corrosion-resistant electrode for Catalytic Electrolysis of landfill leachate. Batch experiments were applied to study the effects of initial pH, anodic material and cathode material on the pH Variation. The results from batch experiments indicate that pH varies in a “U” shape as a function of the time, when initial pH was not higher than 7, the pH of leachate was Maintained less than 2 for some time, and then rose to the initial pH Rapidly and was remained almost unchanged for later Electrolysis; With Ni / Fe electrode as cathode, the descending order of the opening size of “U” shaped curve were: Ru-Ta/Ti, Ir-Ti-Sn/Ti, SPR, PbO₂ and Ti Anode; With SPR electrode as Anode, the descending order of the opening size of “U” shaped curve were: Active hydrogen cathode, Pt/Ti cathode, Ni cathode, Stainless steel cathode, Ni/Fe cathode; The shape and opening size of the “U” shaped curve didn’t vary with the initial pH change.

Keywords: landfill leachate; Catalytic electrolysis; pH Variation; initial pH; anodic material; cathode material

垃圾渗滤液催化电解过程中 pH 变化规律的实验研究*

王敏^{1,2,*} 贾力¹ 郝丽娜² 高慧²

¹北京交通大学机电学院, 北京, 中国, 100044

²北京建筑工程学院, 北京, 中国, 100044

Email address: wangmin@bucea.edu.cn

摘要 采用静态实验方法, 研究了阳极材料、阴极材料、初始 pH 对催化电解过程中渗滤液 pH 变化规律的影响, 为催化电解处理垃圾渗滤液选择耐腐蚀性电极材料提供了理论依据。实验结果表明, pH 呈 “U” 型变化, 当 pH₀ ≤ 7 时, 渗滤液的 pH 近似为 2 保持一段时间, 而后快速上升至初始 pH 值并基本保持不变; 以 Ni/Fe 电极作阴极, “U” 型曲线的开口大小依次为: Ru-Ta/Ti > Ir-Ti-Sn/Ti > SPR > PbO₂/Ti; 以 SPR 作阳极, “U” 型曲线的开口大小依次为: Ni/Fe 阴极 > 不锈钢阴极 > Ni 阴极 > Pt/Ti 阴极 > 活性氢阴极; pH₀ 不会改变 “U” 型曲线的形状及开口大小。

关键词 垃圾渗滤液; 催化电解; pH 变化规律; 初始 pH; 阳极材料; 阴极材料

1 引言

目前, 我国垃圾渗滤液的深度处理常采用处理效率比较高的膜法, 但膜更换困难、易发生堵塞、运行成本较高, 污染物没有最终降解掉, 还可能导致二次

污染。催化电解法具备去除污染物彻底、工艺简单等优点, 但存在耗电大、电极材料腐蚀等问题[1]。笔者选用不同的电极材料(其中包括商用电极和自制电极)和不同的渗滤液初始 pH 对催化电解法深度处理垃圾渗滤液进行静态实验研究, 找出催化电解过程中 pH 值变化的规律, 为选择耐腐蚀的电极材料提供理论依据。

*: 北京市教委科技发展计划项目资助, 050600802。

2 实验部分

2.1 实验装置

实验仪器见表 1，实验装置见图 1。

Table 1 Table of laboratory equipment
表 1 实验设备表

序号	名称	规格或型号
1	双路直流稳压电源	DH1718G-4
2	磁力搅拌器	SH-2
3	电解槽	1000mL pvc 槽

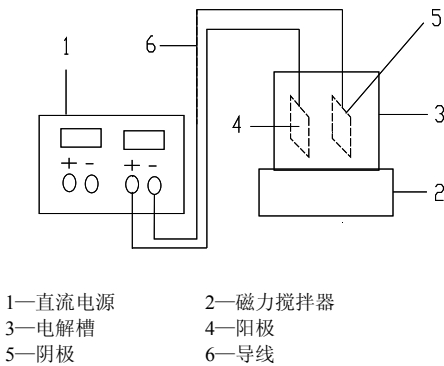


Figure 1. Sketch of the electrolysis device
图 1 电解实验装置图

2.2 实验材料及水样

所用工作电极材料见表 2。

Table 2 Laboratory equipment table
表 2 实验用电极材料表

序号	名称	规格	备注
1	SPR(Ru-Ir-Ti/Ti)	5cm×5cm×1mm	网状
2	PbO ₂ /Ti	5cm×5cm×1mm	网状
3	Ru-Ta/Ti	5cm×5cm×1mm	网状
4	Ir-Ti-Sn/Ti	5cm×5cm×1mm	网状
5	不锈钢	5cm×5cm×1mm	板状
6	Ni	5cm×5cm×1mm	板状
7	Ni/Fe	5cm×5cm×1mm	板状
8	Pt/Ti	5cm×5cm×1mm	板状
9	活性氢	5cm×5cm×1mm	网状

实验水样取自北京某垃圾填埋场垃圾渗滤液 SBR 处理后出水，水质如表 3 所示。

Table 3 Characteristics of landfill leachate
表 3 实验用水水质

COD(mg/L)	NH ₃ -N(mg/L)	pH
1046.15~2353.94	1993.25~2038.49	6.5~7.3

2.3 实验方法

分别用 SPR、PbO₂ /Ti、Ir-Ti-Sn/Ti、Ru-Ta/Ti 等材料作阳极，以 Ni/Fe 作阴极，在极板间距 0.5cm，电流密度 0.1A/cm²，初始 pH 为 7 的条件下，分别电解水样 400mL 180min，测定电解过程中 pH 值变化情况。

以 SPR 为阳极，分别以钢板、Ni 板、Pb/Ti、Ni/Fe、活性氢等材料为阴极，在极板间距 0.5cm，电流密度 0.1A/cm²，初始 pH 为 7 的条件下，催化电解水样 400mL 180min，测定电解过程中 pH 值变化情况。

用 NaOH 和 H₂SO₄ 分别将垃圾渗滤液的 pH 调整到 2、4、7、9、11，以 Ni/Fe 电极为阴极、SPR 电极为阳极，在电极间距 0.5cm，电流密度 10A/dm²，极液比 50cm²/L 的条件下，分别电解水样 400mL 180min，测定电解过程中的 pH 值变化情况。

3 结果与讨论

图 2 和图 3 分别表示不同阳极材料和不同阴极材料对渗滤液电解过程中 pH 变化的影响，图 4 表示了不同初始 pH 值对渗滤液电解过程中 pH 变化的影响。

3.1 不同电解时段 pH 的变化规律

图 2、图 3 及图 4 中，pH 的变化曲线均呈“U”型变化，不同材料开口大小不同，不同 pH₀ 开口深浅不同，大致呈如下规律：渗滤液电解过程中，其 pH 值先上升，直到上升到一个最高点（此阶段持续大约 5~15min），而后 pH 值又开始急剧下降，下降到某个值后，维持平稳一段时间，之后急速上升回到起始 pH 值后不再变化。

渗滤液电解开始约 5~15 min 阶段，pH 值急剧上

升,可能因为:①阴极进行析氢反应,从而导致渗滤液中 H^+ 的减少,使渗滤液碱性增强;②阴极卤代烃的卤素被 H^+ 取代,导致 H^+ 减少,致使 pH 上升;③阴极的还原脱卤反应产生大量的 Cl^- ,使阳极析氯反应速率增大,抑制析氧反应的发生,导致溶液中的 OH^- 增加。

渗滤液电解 15min~30min 阶段, pH 急剧降低,这可能因为:①一些金属离子在阴极析出,抑制了析氢反应,导致 H^+ 增加,致使 pH 下降。②阳极进行着析氧副反应,这就造成了溶液中 OH^- 离子减少,酸性增强。渗滤液电解中期,溶液中的 H^+ 浓度不变,阴、阳极上的 OH^- 和 H^+ 的产销达到平衡。

pH 值平稳期过后,溶液 pH 急速升高,这可能因为:①阴极的还原脱卤反应、脱硝反应完成后,阴极析氢反应快速进行,致使溶液中 H^+ 快速减少,使溶液碱性增强;②随着渗滤液的电解时间增加,电解液温度升高,硝基苯类在阴极被还原生成对氨基酚,消耗了 H^+ ,致使渗滤液碱性增强。

渗滤液电解 60min 后,阴极板上有黑色物质,这可能是电沉积在阴极的金属导致的。而渗滤液电解 150min 后,阴极表面出现多种杂质,呈环状,中间为黑色,外围呈浅黄色和白色,不全溶于水,可溶于盐酸。这可能是反应生成的对氨基酚^[2],它是无臭白色粉末状固体,微溶于水,可溶于酸。

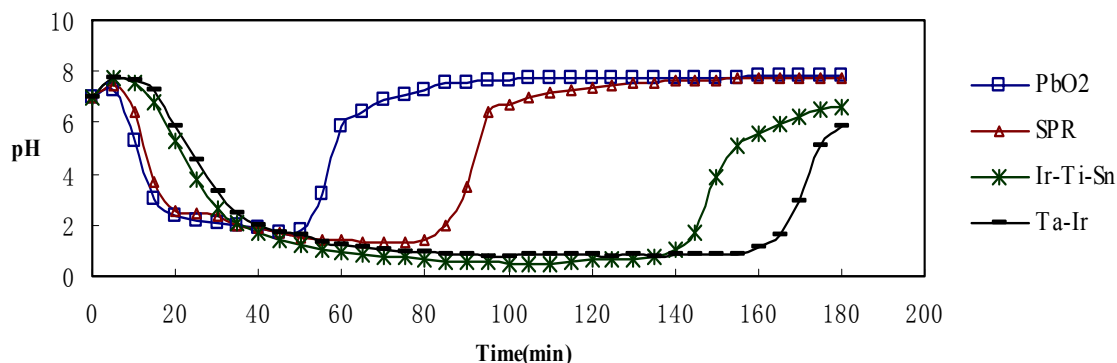


Figure 2. pH change with different anodic material

图 2 阳极材料对 pH 变化的影响

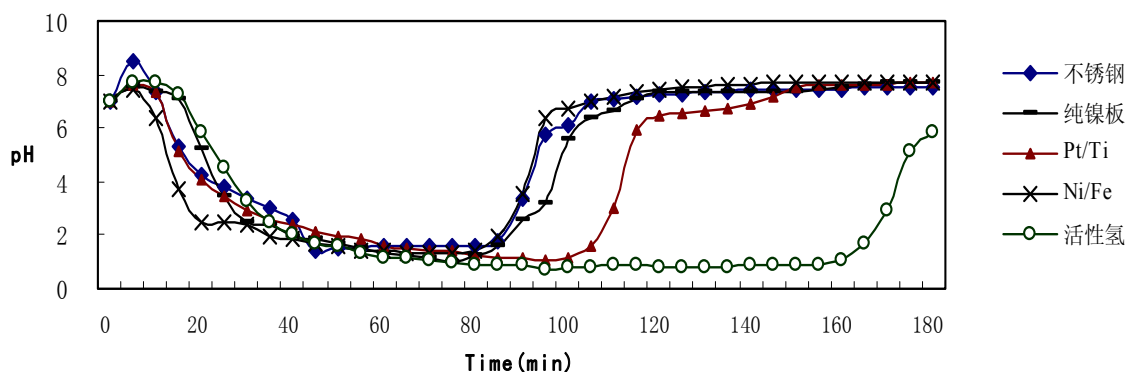


Figure 3. pH change with different cathode material

图 3 阴极材料对 pH 变化的影响

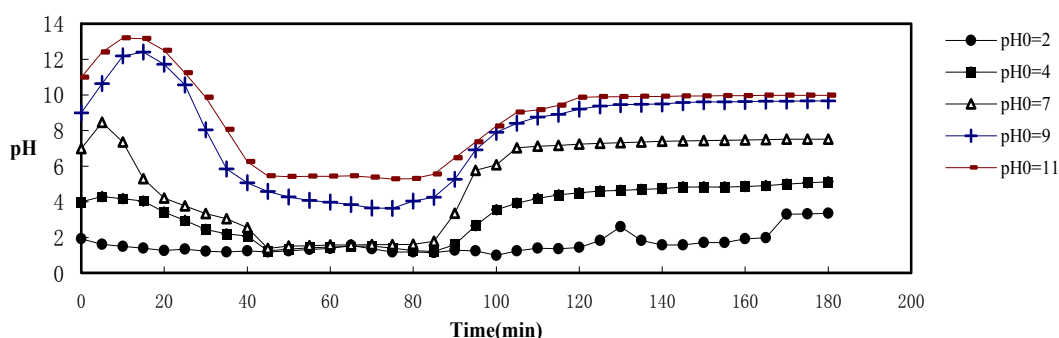


Figure 4. pH change with different initial pH

图4 初始 pH 值对 pH 变化的影响

3.2 电极材料对 pH 变化的影响

以 Ni/Fe 电极为阴极, 以其他材料作阳极时, pH 变化曲线的开口大小依次为: Ru-Ta/Ti>Ir-Ti-Sn/Ti>SPR>PbO₂/Ti。此开口大小与阳极材料的析氧过电位大小相反 (各阳极的析氧过电位大小为: PbO₂/Ti 电极>SPR 电极>Ir-Ti-Sn/Ti 电极>Ru-Ta/Ti 电极), 阳极材料的析氧过电位越高, “U”型开口越小, 此时阳极材料对析氧副反应的抑制能力较强, 实验水样中的有机物在阳极的降解反应速率较快; 阳极材料的析氧过电位越低, “U”型开口越大, 此时阳极材料对析氧副反应的抑制能力较弱, 实验水样中的有机物在阳极的降解反应速率越慢, pH 值维持低值的时间越长。可见, 催化电解垃圾渗滤液过程中 pH 的变化规律一定程度上反应了阳极的催化活性及污染物降解反应的进行程度。

以 SPR 做阳极, 以其他材料做阴极时, pH 变化曲线的开口从大到小依次为: 活性氢阴极>Pt/Ti 阴极>Ni 阴极>不锈钢阴极>Ni/Fe 阴极, 而阴极的析氢过电位高低为: 不锈钢阴极>Pt/Ti 阴极>Ni 阴极>Ni/Fe 阴极>活性氢阴极。可见, 除不锈钢阴极和活性氢阴极外, 其他阴极的 “U” 型曲线开口大小和阴极材料的析氢过电位高低相反, 这可能是由于电解过程中, 不锈钢和活性氢阴极被腐蚀或溶解, 影响了电解过程中 pH 的变化。

3.3 pH₀ 对 pH 变化的影响

由图 4 可见, 当 pH₀>7 时, 渗滤液 pH 先上升,

然后下降至 4<pH<7 范围, 维持一段时间后, 又回到起始值。当 pH₀≤7 时, 渗滤液 pH 缓慢上升, 而缓慢下降到 2 左右, 维持平稳一段时间后, pH 又回到起始值。

因此, 不同 pH₀ 条件下, pH 下降到最低 pH 的时间及平稳段过后开始上升恢复到 pH₀ 的时间是基本一致的, 即 pH₀ 不会改变渗滤液电解过程中 pH 变化的趋势, 即 “U” 型线的形状及开口大小都不变, 不会缩小开口, 也就是说, pH₀ 不会对电解降解渗滤液中污染物的反应速率造成明显影响。

所用渗滤液的初始 pH 值均在 7 左右, 而电解过程中, pH 均有一段小于 2, 因此, 应考虑选用耐酸性电极材料。

4 结论

本实验研究了不同电极材料及不同 pH₀ 对垃圾渗滤液电解过程中的 pH 变化规律的影响, 得到如下结论:

(1) pH 随时间的变化规律如下: 渗滤液电解过程中, 其 pH 值先快速上升, 达到一个最高值, 而后又快速下降到 2 左右, 维持一段时间, 之后快速回到起始 pH 值, 并保持不变, pH 值呈 “U” 型变化。pH 的变化反映了渗滤液电解过程中电极反应进行程度, 电极反应的先后顺序有待进一步研究。

(2) 以 Ni/Fe 材料为阴极, 以其他材料做阳极时, pH 变化曲线的开口大小从大到小依次为: Ru-Ta/Ti>Ir-Ti-Sn/Ti>SPR>PbO₂/Ti。此开口大小与阳极材料的析氧过电位高低相反, 阳极材料的析氧过电

位越高,“U”型开口越小,阳极材料的析氧过电位越低,“U”型开口越大。故催化电解垃圾渗滤液过程中pH的变化规律一定程度上反应了阳极的催化活性。

(3) 以 SPR 做阳极,以其他材料做阴极时,pH变化曲线的开口从小到大依次为:活性氢阴极> Pt/Ti 阴极> Ni 阴极> 不锈钢阴极> Ni/Fe 阴极,与阴极的析氢过电位高低次序关联性不好,还有待进一步研究。

(4) pH_0 不会改变渗滤液电解过程中 pH 变化的趋势,即“U”型线的形状及开口大小基本不变。

(5) 电解过程中,pH 均有一段时间约等于 2,

因此,应考虑选用耐酸性电极材。

References (参考文献)

- [1] Wang Min, 2001, Study on the Electrocatalytic oxidation of landfill leachate and the Loudi Landfill Design. Master degree thesis, Department of Environment Engineering, Hunan University, PR China.
王敏. 垃圾渗滤液的催化电解氧化研究及娄底市垃圾填埋场的设计研究 [D]. 湖南大学硕士学位论文, 2001.
- [2] Ma Luming. Principle and Application of the treatment technology of Catalytic Reduction of waste water [M]. Beijing: Science Press, 2008. 42-45.
马鲁铭, 废水的催化还原处理技术—原理及应用[M], 北京, 科学出版社, 2008, 42-45.