

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.05.013

TiO₂、Cu₂O 和氧化石墨烯复合氧化垃圾渗滤液效能

蒋宝军, 刘卓驿, 郭昊程, 苑芯茹

(吉林建筑大学 松辽流域水环境教育部重点实验室, 吉林 长春 130118)

摘要: 针对垃圾渗滤液中成分复杂的污染物,在自然光照条件下,使用 TiO₂/氧化石墨烯、Cu₂O/氧化石墨烯和 TiO₂/Cu₂O 三种复合催化剂分别对垃圾渗滤液原液进行催化氧化。结果表明,3 种复合催化剂中,TiO₂/氧化石墨烯复合催化剂对有机物的去除效果最好,当催化剂与渗滤液 COD 的质量比为 0.7 时为该催化剂的最佳投加量,最佳反应时间为 2 h。在最佳试验条件下,对垃圾渗滤液原液进行催化氧化后,对 COD 的去除率达到 92.57%,此时渗滤液出水 COD 为 964.79 mg/L,出水 NH₄⁺-N 为 2 015.84 mg/L,BOD₅/COD 值达到 0.83。

关键词: 垃圾渗滤液; TiO₂; Cu₂O; 氧化石墨烯; 催化氧化

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)05-0086-05

Combined Oxidation Efficiency of Landfill Leachate by TiO₂, Cu₂O and Graphene Oxide

JIANG Bao-jun, LIU Zhuo-yi, GUO Hao-cheng, YUAN Xin-ru

(Key Laboratory of Songliao River Water Environment <Ministry of Education>, Jilin Jianzhu University, Changchun 130118, China)

Abstract: In view of the complex composition of pollutants in landfill leachate, three composite catalysts including TiO₂/graphene oxide (GO), Cu₂O/GO and TiO₂/Cu₂O were used for catalytic oxidation of raw landfill leachate under natural light conditions. Among the three kinds of composite catalysts, the TiO₂/GO composite catalyst had the best treatment effect on organic matters in landfill leachate. The optimum dosage of catalyst was obtained when mass ratio of catalyst and leachate COD was 0.7, and the best reaction time was 2 h. Under the optimum experimental conditions, the removal efficiency of COD reached 92.57% after catalytic oxidation of the raw landfill leachate. At this time, concentrations of COD and NH₄⁺-N in the effluent were 964.79 mg/L and 2 015.84 mg/L, and the BOD₅/COD value reached 0.83.

Key words: landfill leachate; TiO₂; Cu₂O; graphene oxide; catalytic oxidation

近年来,对垃圾渗滤液进行处理受到越来越多的关注^[1]。垃圾渗滤液是一种高浓度的有机污染废水,其水质水量变化大、污染物成分复杂且浓度高,因此采用常规工艺进行处理时,难以有效去除所

含污染物^[2-3]。高级氧化技术的产生,使垃圾渗滤液的处理方法变得简单且高效。

笔者采用 TiO₂/氧化石墨烯^[4]、Cu₂O/氧化石墨烯和 TiO₂/Cu₂O 三种复合催化剂对长春市蘑菇沟垃

基金项目: 吉林省大学生创新创业项目(201910191087)

圾填埋场的垃圾渗滤液进行催化处理,同时分析3种催化剂的处理效果与催化剂投加量、反应时间之间的关系,并优化试验条件。

1 试验材料与方法

1.1 试验试剂、仪器及进水水质

试验试剂:硫酸铜、水合肼、氢氧化钠、葡萄糖、无水乙醇、TiO₂等。

试验仪器:电子天平、恒温磁力搅拌器、离心机、超声清洗仪、干燥箱和紫外可见分光光度计等。

进水水质:试验中使用的垃圾渗滤液原液取自长春市蘑菇沟垃圾填埋场,其COD的平均浓度为12 985 mg/L, NH₄⁺-N平均浓度为1 021.76 mg/L, BOD₅的平均浓度为4 415 mg/L。

1.2 催化剂的制备

Cu₂O的制备:将6.13 g的CuSO₄·5H₂O和12 g的NaOH溶解于200 mL蒸馏水中,加入3 g葡萄糖,充分反应后溶液呈深蓝色。在不断搅拌的条件下,加入0.6 mL水合肼使Cu²⁺还原为Cu⁺,反应完全后溶液呈红色,静置沉淀后去掉上清液。用无水乙醇与去离子水反复洗涤沉淀3~5次。将沉淀放入60℃的烘箱中3 h,取出干燥后的沉淀物,研磨后得到棕红色的氧化亚铜粉末。

氧化石墨烯的制备:向干燥的锥形瓶中加入100 mL浓硫酸,放入冰箱或进行冰浴,使温度为0~5℃。利用恒温磁力搅拌器,将2 g硝酸钾与4 g石墨粉加入低温浓硫酸中,控制温度在20℃以下,待两种物质完全溶于浓硫酸后(约30 min),分批缓慢加入12 g高锰酸钾,此时反应体系中的液体颜色从亮黑色渐变成墨绿色,继续搅拌1 h。将反应温度升高至35℃,搅拌30 min后反应体系成微黏稠状态。再向其中缓慢加入100 mL去离子水,提高温度至90℃以上,继续搅拌10 min后加入一定量的过氧化氢(浓度为30%),不再产生气泡以后,锥形瓶内的溶液为亮黄色。对溶液进行离心(4 000 r/min, 6 min),去上清液,用盐酸溶液和去离子水洗涤沉淀3~5次。将最终产物放入托盘或烘箱中干燥,研磨后得到较为纯净的棕黄色固态氧化石墨烯粉末。

TiO₂/氧化石墨烯复合催化剂的制备:将0.2 g氧化石墨烯和0.2 g的TiO₂加入适量蒸馏水中,用超声清洗仪超声15 min。然后在室温条件下,使用磁力搅拌器搅拌4 h。将溶解后的溶液放入内衬聚四氟乙烯涂料的高压反应釜,将高压反应釜放入温

度为120℃的烘箱中8 h。取出反应釜,降至室温,抽滤沉淀。利用80℃的烘箱烘干沉淀,研磨以后即得到TiO₂/氧化石墨烯复合催化剂粉末。

TiO₂/Cu₂O复合催化剂的制备参照文献[5], Cu₂O/氧化石墨烯复合催化剂的制备参照文献[6]。

1.3 试验方法

垃圾渗滤液存储于进水箱,由提升泵引入反应器中,向反应器投加催化剂,在自然光照射条件下通过搅拌器搅拌均匀,反应后由出水口进入出水箱,检测COD、BOD₅、NH₄⁺-N等水质指标。

COD采用重铬酸钾滴定法测定;NH₄⁺-N采用纳氏试剂分光光度法测定;BOD₅采用稀释与接种法测定。

采用环境扫描电镜(ESEM)表征催化剂的形貌,采用电子探针(EPMA)+能谱仪(EDS)分析催化剂的元素与分布。

2 结果与讨论

2.1 垃圾渗滤液催化氧化试验

2.1.1 催化剂投加量对COD去除率的影响

催化剂投加量对COD去除率的影响如图1所示。可以看出,当催化剂与渗滤液COD的质量比不超过0.6时,3种复合催化剂对COD的去除效果均随着投加量的增加而提高,其中Cu₂O/氧化石墨烯复合催化剂对COD的去除率明显高于其他两种催化剂。当催化剂与渗滤液COD的质量比为0.6~0.7时,TiO₂/Cu₂O复合催化剂对COD的去除率几乎不再升高,对COD的去除率为87.59%,渗滤液的出水COD为1 611.44 mg/L。Cu₂O/氧化石墨烯复合催化剂对COD的去除率在催化剂与渗滤液COD的质量比为0.7时达到最高为91.37%,此时出水COD为1 120.61 mg/L。TiO₂/氧化石墨烯复合催化剂对COD的去除率在催化剂与渗滤液COD的质量比为0.6~0.7时大幅升高,且在质量比为0.7时,COD去除率达到最高为92.57%,此时出水COD为964.79 mg/L。可见,TiO₂/氧化石墨烯复合催化剂去除有机物的能力很强。当催化剂与渗滤液COD的质量比>0.7时,3种复合催化剂对COD的去除率均随着投加量的增加而降低,其中Cu₂O/氧化石墨烯复合催化剂对COD的去除率降低幅度最大。催化剂投加量对垃圾渗滤液中COD的去除效果有很大影响,若催化剂投加不足,则无法使催化氧化过程充分进行;同时过高的催化剂投加量并没有

带来成正比的去除效果,这是由于过高的催化剂投加量影响了催化剂颗粒对紫外光的吸收,催化剂投加量越多对入射的紫外光产生的屏蔽和散射作用也就越大,降低了能量利用率,导致对 COD 的去除效果降低。因此,在催化氧化技术实际应用中,应严格控制催化剂的投加量,使其对污染物的去除效果与经济效益均达到最大。

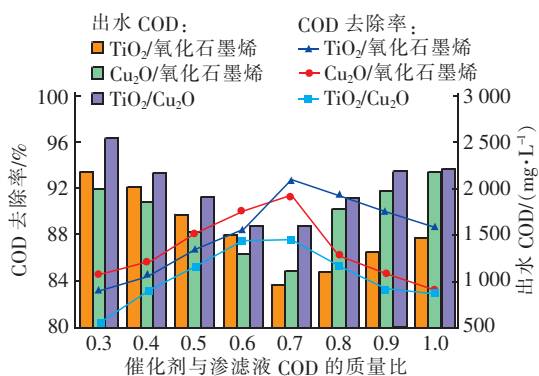


图1 催化剂投加量对 COD 去除率的影响

Fig.1 Effect of catalyst dosage on COD removal rate

2.1.2 催化剂投加量对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的影响

催化剂投加量对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度的影响如图2所示。3种复合催化剂对垃圾渗滤液进行催化氧化后,出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度不但没有降低反而出现了大幅度的升高。当3种催化剂与渗滤液 COD 的质量比为0.7时,渗滤液的出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度都达到了最高值,在 $\text{TiO}_2/\text{氧化石墨烯}$ 复合催化剂、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{氧化石墨烯}$ 复合催化剂和 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 复合催化剂3种条件下,出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度最高值分别为 2 015.84、1 980.71 和 1 900.92 mg/L。分析原因认为,出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度的升高可能是因为垃圾渗滤液原液中的 COD 浓度过高,催化剂在降解 COD 的同时,使大量的有机氮转化为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$,从而导致了 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度的显著升高。

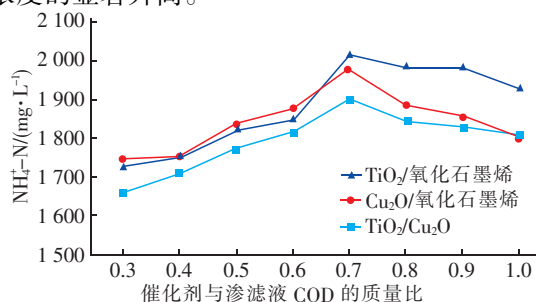


图2 催化剂投加量对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的影响

Fig.2 Effect of catalyst dosage on $\text{NH}_4^+ - \text{N}$

2.1.3 反应时间对 COD 去除率的影响

反应时间对 COD 去除率的影响图3所示。可以看出,在 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 复合催化剂条件下,当反应时间由1 h增加至2 h时,COD 去除率从 57.69% 升高至 87.66%,渗滤液出水 COD 浓度达到 1 602.35 mg/L,继续延长反应时间,COD 去除率不再升高。使用 $\text{TiO}_2/\text{氧化石墨烯}$ 复合催化剂时,当反应时间从1 h增加至2 h后,渗滤液出水 COD 的去除率从 70.21% 升高至 92.57%,出水 COD 浓度达到 964.79 mg/L,继续延长反应时间,COD 去除率无明显变化。在本阶段试验中, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{氧化石墨烯}$ 复合催化剂的表现明显好于其他两种复合催化剂,当反应时间为1 h时,其 COD 去除率就已经达到了 91.01%。另外,在本试验过程中,3种复合催化剂在达到最佳反应时间之前,其对 COD 的去除率都随着反应时间的增加而增大。在达到各自最佳反应时间后,延长反应时间也不会对 COD 的去除率产生影响。

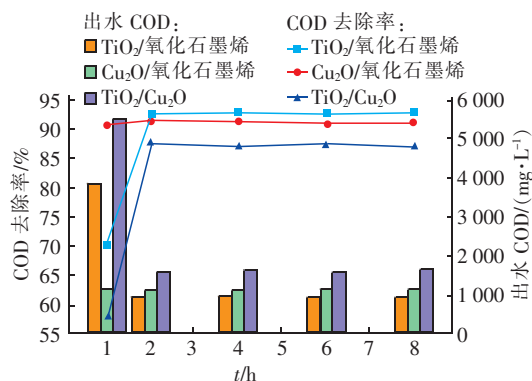


图3 反应时间对 COD 去除率的影响

Fig.3 Effect of reaction time on COD removal rate

2.1.4 反应时间对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的影响

反应时间对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的影响如图4所示。可以看出,反应时间对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度的影响与对 COD 去除率的影响基本一致。在 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{氧化石墨烯}$ 复合催化剂条件下,当反应时间为1 h时,渗滤液出水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度为 1 980.71 mg/L。 $\text{TiO}_2/\text{氧化石墨烯}$ 复合催化剂和 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 复合催化剂在反应时间为2 h时,渗滤液出水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度均达到最大值,分别为 2 015.84 和 1 900.92 mg/L,这再次验证了催化剂在去除垃圾渗滤液中 COD 的同时,将大量有机氮转化为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$,使得 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度大幅度升高。可见,若将催化氧化作为渗滤液前期处理工艺,通过投加催化剂,可提高 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的转化效率,使

得后续脱氮处理能更好地进行。

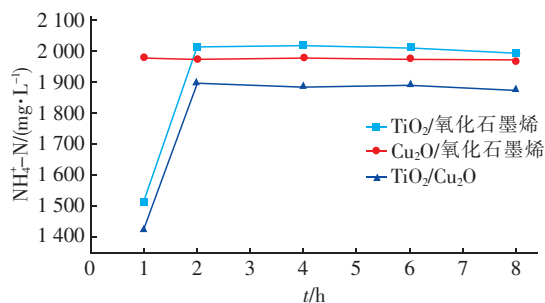


图 4 反应时间对 NH₄⁺-N 的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on NH₄⁺-N

2.1.5 催化剂投加量对渗滤液可生化性的影响

当进水 COD 为 12 985 mg/L、BOD₅ 为 4 415 mg/L 时,进水 BOD₅/COD 值为 0.34。图 5 为催化剂投加量对垃圾渗滤液可生化性的影响。可以看出,3 种复合催化剂对渗滤液的可生化性均有促进作用。在 TiO₂/Cu₂O 复合催化剂条件下,当催化剂与渗滤液 COD 的质量比为 0.7 时,BOD₅/COD 值达到最大值为 0.74。TiO₂/氧化石墨烯复合催化剂和 Cu₂O/氧化石墨烯复合催化剂也均在质量比为 0.7 时,BOD₅/COD 值达到最大为 0.83。这两种复合催化剂对渗滤液可生化性的提升程度大致相等。通过投加适量的催化剂能够极大地改善渗滤液的可生化性,可以使用催化剂作为渗滤液的预处理工艺,提高其可生化性,这对后续工艺的的进行提供了便利,提高了整体的处理效果与效率。

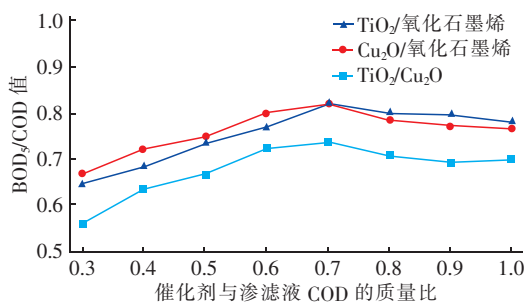


图 5 催化剂投加量对垃圾渗滤液可生化性的影响

Fig. 5 Effect of catalyst dosage on biodegradability of landfill leachate

2.2 催化剂表征分析

2.2.1 催化剂 ESEM 表征分析

结合上述分析,采用 ESEM 表征了 TiO₂/氧化石墨烯复合催化剂,结果如图 6 所示。由图 6(a)可以看出,氧化石墨烯和 TiO₂ 通过复合反应形成了 TiO₂

包围住氧化石墨烯的形态。TiO₂ 聚集在氧化石墨烯表面,使复合产物比表面积增大,当 TiO₂/氧化石墨烯复合催化剂进行催化氧化时,投加较少的量就能去除较多的有机物;同时接触面积的增大使催化剂能快速与有机物进行反应,减少了反应时间,提高了催化氧化过程的处理效率。

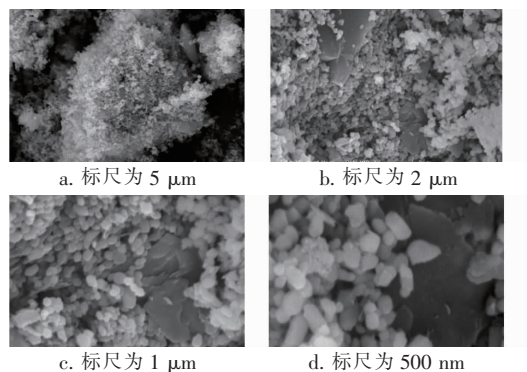


图 6 不同标尺下 TiO₂/氧化石墨烯复合催化剂的 ESEM 照片

Fig. 6 ESEM diagram of TiO₂/GO oxide composite catalyst with different scale

结合图 6(b) ~ (d) 可知,TiO₂ 和氧化石墨烯的复合反应程度很高,复合催化剂具有多孔结构,对大分子有机物有很强的吸附能力。这也解释了该复合催化剂去除有机物效果好的原因。以此催化剂为核心的催化氧化工艺的特点就是在催化剂有强吸附性的同时,催化剂与有机物反应产生活性极高的羟基自由基,羟基自由基作为中间产物,诱导产生链式反应,通过电子转移等方式直接与有机物作用,使其降解成 CO₂、H₂O 和其他无害物质。

2.2.2 催化剂 EPMA 分析

TiO₂/氧化石墨烯复合催化剂 EPMA 分析结果见图 7。可知,碳、氧、钛元素与制备的催化剂中所含元素相符,可以确定该催化剂为 TiO₂ 与氧化石墨烯的复合产物。TiO₂/氧化石墨烯复合催化剂中各元素的原子百分比表明,氧元素达到 75%,证明了该复合催化剂的氧化性很强。同时在 TiO₂ 中 1 个钛原子配 2 个氧原子,在复合催化剂中钛元素的占比为 15.66%,可以得出 TiO₂ 中氧元素的占比为 31.32%,氧化石墨烯中氧元素占比为 43.75%。该复合催化剂中碳元素的原子百分比为 9.27%,说明在制作氧化石墨烯过程中,石墨充分氧化,所制得的氧化石墨烯纯度很高。可见所制备的复合催化剂基本不含杂质,即纯度很高,因此对垃圾渗滤液的处理

效果很好。

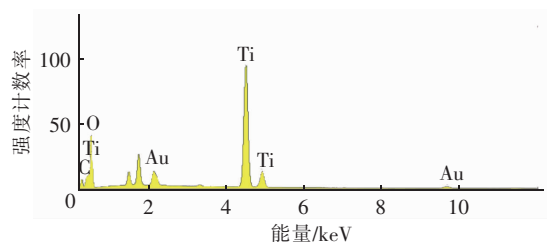


图7 TiO₂/氧化石墨烯复合催化剂 EPMA 分析结果

Fig. 7 EPMA result of TiO₂/GO composite catalyst

2.2.3 催化剂 EDS 分析

TiO₂/氧化石墨烯复合催化剂的 EDS 分析结果如图 8 所示。EDS 的分层图像表明,外层聚集了大量的 TiO₂,内部则为氧化石墨烯。可见,制备的催化剂复合程度很高,元素分布均匀,结构紧密。

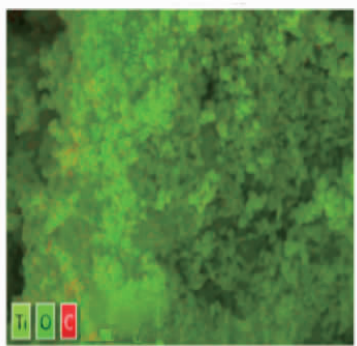


图8 TiO₂/氧化石墨烯复合催化剂 EDS 分析结果

Fig. 8 EDS result of TiO₂/GO composite catalyst

3 结论

① 使用 TiO₂/氧化石墨烯、Cu₂O/氧化石墨烯、TiO₂/Cu₂O 三种复合催化剂分别对垃圾渗滤液原液进行催化氧化处理时,TiO₂/氧化石墨烯复合催化剂对垃圾渗滤液中有机物的去除效果最好。在催化剂与渗滤液 COD 的质量比为 0.7 时为该催化剂的最佳投加量,最佳反应时间为 2 h。在最佳试验条件下,对垃圾渗滤液原液进行催化氧化处理后,对 COD 的去除率达到 92.57%,此时渗滤液出水 COD 浓度为 964.79 mg/L,出水 NH₄⁺-N 浓度为 2 015.84 mg/L,BOD₅/COD 值达到 0.83。使用该催化剂作为生物处理的预处理单元,可极大提升垃圾渗滤液的可生化性,从而提高后续生物处理效果。

② TiO₂/氧化石墨烯复合催化剂结构紧密,具有较大的比表面积,吸附能力强;该催化剂具有大量

氧元素,氧化能力较强;其在制备过程中没有引入大量杂质,这对催化剂性能的提高具有重要作用。

参考文献:

- [1] WHITE J K, BEAVEN R P, POWRIE W, *et al.* Leachate recirculation in a landfill: some insights obtained from the development of a simple 1-D model [J]. Waste Management, 2011, 31(6): 1210-1221.
- [2] CLARKE B O, ANUMOL T, BARLAZ M, *et al.* Investigating landfill leachate as a source of trace organic pollutants [J]. Chemosphere, 2015, 127(11): 269-275.
- [3] LUO H W, ZENG Y F, CHENG Y, *et al.* Recent advances in municipal landfill leachate: a review focusing on its characteristics, treatment, and toxicity assessment [J]. Science of the Total Environment, 2020, 703(21): 381-383.
- [4] 李丹丹, 姚广铮, 梁桂琰, 等. 氧化石墨烯复合二氧化钛光催化剂的制备及模拟染料废水处理 [J]. 材料工程, 2019, 47(12): 104-110.
LI Dandan, YAO Guangzheng, LIANG Guiyan, *et al.* Preparation of GO/TiO₂ composite photocatalyst and treatment of synthetic dye wastewater [J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(12): 104-110 (in Chinese).
- [5] 赵玉鑫, 杨静, 张军军, 等. TiO₂ 与 Cu₂O 复合催化剂的制备及对甲基橙的脱色效能 [J]. 吉林农业大学学报, 2016, 38(3): 320-324.
ZHAO Yuxin, YANG Jing, ZHANG Junjun, *et al.* Fabrication of TiO₂/Cu₂O compound catalyst and its efficiency of decolorizing methyl orange [J]. Journal of Jilin Agricultural University, 2016, 38(3): 320-324 (in Chinese).
- [6] 蒋宝军, 陈玉婷, 刘卓驿. Cu₂O/氧化石墨烯催化氧化垃圾渗滤液的因素分析 [J]. 中国给水排水, 2018, 34(19): 110-113.
JIANG Baojun, CHEN Yuting, LIU Zhuoyi. Influencing factors of catalytic oxidation of landfill leachate by Cu₂O/graphene oxide [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(19): 110-113 (in Chinese).

作者简介: 蒋宝军 (1979-), 男, 吉林双辽人, 博士, 副教授, 研究方向为垃圾渗滤液处理技术。

E-mail: 67958971@qq.com

收稿日期: 2020-07-02

修回日期: 2020-10-23

(编辑: 任莹莹)