

Cu₂O/氧化石墨烯催化氧化垃圾渗滤液的因素分析

蒋宝军, 陈玉婷, 刘卓驿

(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: 采用 Cu₂O、氧化石墨烯、Cu₂O/氧化石墨烯复合催化剂处理垃圾渗滤液, 分析催化剂种类、投加量、反应时间对处理效果的影响。试验结果表明, Cu₂O/氧化石墨烯复合催化剂处理垃圾渗滤液的效果最好, 最佳试验条件为复合催化剂质量: 渗滤液 COD 质量 = 0.7, 反应时间为 1 h。在最佳试验条件下, 处理后的垃圾渗滤液的 NH₄⁺ - N 浓度达到 2 454 mg/L, 对 COD 的去除率可达 93.33%, BOD₅/COD 值为 0.84。

关键词: 垃圾渗滤液; Cu₂O; 氧化石墨烯; 催化氧化

中图分类号: TU993 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)19-0110-04

Influencing Factors of Catalytic Oxidation of Landfill Leachate by Cu₂O/Graphene Oxide

JIANG Bao-jun, CHEN Yu-ting, LIU Zhuo-yi

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

Abstract: Cu₂O, graphene oxide and composite catalytic oxidant were used to treat landfill leachate, and the influences of catalyst type, dosage of catalyst and reaction time on the treatment effect were analyzed. The results showed that the best effect of catalytic oxidation of landfill leachate was achieved by Cu₂O/graphene oxide composite catalyst, and the optimal experiment condition was mass ratio of catalyst to leachate COD = 0.7 and the reaction time of 1 h. Under the optimal reaction condition, NH₄⁺ - N concentration of the effluent reached 2 454 mg/L, and the removal rate of COD and BOD₅/COD were up to 93.33% and 0.84 respectively.

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

垃圾渗滤液为含有高浓度悬浮物和高浓度有机或无机成分的液体^[1,2], 成分十分复杂。由于含有高浓度的氨氮和难降解有机物, 因此采用常规的生物法处理较难取得理想效果^[3]。催化氧化技术通过向垃圾渗滤液中加入催化剂, 可使污染物质分解成小分子的碳氢化合物、二氧化碳和水^[4,5]。该技术对水质、水量的变化没有要求, 且对渗滤液的处理

效果较好。由于化学催化氧化技术成本相对较低、操作性较强, 成为渗滤液处理领域的研究热点^[6]。

笔者采用 Cu₂O、氧化石墨烯和 Cu₂O/氧化石墨烯复合催化剂处理某垃圾填埋场的垃圾渗滤液, 分析催化剂种类、投加量和反应时间对处理效果的影响, 同时研究垃圾渗滤液的可生化性, 并优化反应条件。

1 试验材料与方法

1.1 试验试剂与仪器

试验试剂:硫酸铜,水合肼,氢氧化钠,葡萄糖,石墨粉,高锰酸钾,硝酸钾,浓硫酸,无水乙醇等。

仪器:聚四氟乙烯的高压反应釜,超声清洗仪,干燥箱,蒸汽压力锅,磁力搅拌器,离心机,紫外可见分光光度计等。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 氧化亚铜的制备

取6.13 g 硫酸铜和12 g 氢氧化钠分别溶于100 mL 蒸馏水中。取3 g 葡萄糖加入250 mL 烧杯中,再将溶解的硫酸铜和氢氧化钠加入烧杯中。调节温度为20 ℃,在搅拌条件下缓慢加入0.6 mL 的水合肼,溶液完全变红后反应结束。静置一段时间后,分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤沉淀4次,在60 ℃真空环境中干燥6~8 h,得到超细Cu₂O粉末。

1.2.2 氧化石墨烯的制备

将2 g 石墨粉和1 g 硝酸钾加入到50 mL 浓硫酸中,搅拌均匀后放入冰水中冷却,在搅拌过程中缓慢加入6 g 高锰酸钾,并保持温度不超过20 ℃,然后放在磁力搅拌器上搅拌,直至溶液黏稠为止。随后升温至35 ℃,继续搅拌30 min,在搅拌过程中加入蒸馏水,然后加入30%的过氧化氢直至不再产生气泡,将溶液放入离心机中,离心(4 000 r/min)后倒掉上清液,向沉淀中加入盐酸溶液洗涤,重复3次。最后将沉淀倒入干净托盘中自然晾干。

1.2.3 Cu₂O/氧化石墨烯复合催化剂的制备

将0.5 g 氧化石墨烯粉末加入500 mL 蒸馏水中,超声溶解,然后加入5 g 氧化亚铜粉末,室温下磁力搅拌3~4 h,将混合溶液移入聚四氟乙烯的高压反应釜中,置于烘箱中,在120 ℃条件下保温6~8 h,将沉淀抽滤后,放入60~80 ℃干燥箱中,得到氧化亚铜与氧化石墨烯的复合物。

1.3 催化氧化试验流程

垃圾渗滤液存储于进水箱后由提升泵引入反应器中,向反应器中投加催化剂,并用搅拌器搅拌均匀,反应一定时间后的垃圾渗滤液由出水口流入出水水箱,检测COD、BOD₅、NH₄⁺-N等水质指标。

2 结果与讨论

2.1 垃圾渗滤液催化氧化试验

2.1.1 催化剂投加量的影响

① 对COD的影响

在垃圾渗滤液COD为24 019 mg/L, NH₄⁺-N为598.69 mg/L,渗滤液体积为100 mL,催化剂质量与渗滤液COD质量之比分别为0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0条件下,反应1 h后,催化剂投加量对COD去除率的影响如图1所示。

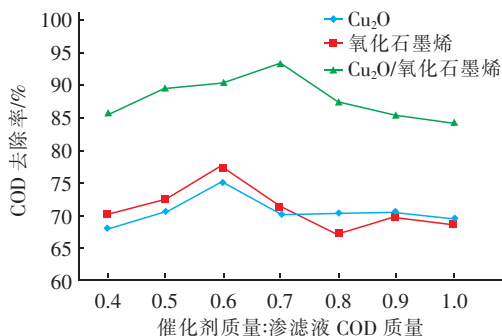


图1 催化剂投加量对COD去除率的影响

Fig.1 Effect of catalyst dosages on COD removal rates

由图1可知,采用Cu₂O/氧化石墨烯复合催化剂时,COD去除率明显高于其他两种催化剂的。当Cu₂O或氧化石墨烯为催化剂时,在催化剂质量与COD的质量之比为0.6的条件下,对COD的去除率最高,分别为75.12%和77.26%。而采用Cu₂O/氧化石墨烯复合催化剂时,在催化剂质量与COD的质量之比为0.7的条件下,对COD的去除率最高,可达到93.33%,且催化剂质量与COD的质量比值小于0.7时,COD去除率随投加比的增加而升高,当投加比大于0.7时,COD的去除率随投加比的增加而下降。可见,过量的催化剂不但会增加成本,也会降低对COD的去除效果。

② 对氨氮的影响

图2为催化剂投加量对氨氮浓度的影响。

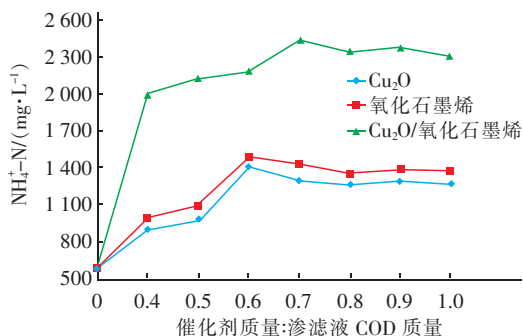


图2 催化剂投加量对NH₄⁺-N浓度的影响

Fig.2 Effect of catalyst dosages on NH₄⁺-N concentration

从图2可以看出,使用Cu₂O、氧化石墨烯和Cu₂O/氧化石墨烯复合催化剂后,垃圾渗滤液的

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量不但没有降低反而升高,且投加 Cu_2O /氧化石墨烯复合催化剂时 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的含量明显升高。当 Cu_2O /氧化石墨烯复合催化剂的质量与渗滤液中 COD 的质量之比为 0.7 时, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量最高,达到 2 454 mg/L。结合图 1 可以看出,催化剂在去除 COD 时将有机氮转化为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$,所以当垃圾渗滤液的 COD 降低时, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度反而升高。

2.1.2 反应时间的影响

① 对 COD 的影响

在 Cu_2O 、氧化石墨烯和 Cu_2O /氧化石墨烯复合催化剂与渗滤液 COD 的质量之比分别为 0.6、0.6、0.7 的条件下,考察反应时间(1、2、4、6、8 h)对 COD 去除率的影响。结果表明,当以 Cu_2O 和氧化石墨烯为催化剂时,COD 去除率随着反应时间的增加呈现先增加后趋于稳定的趋势,并且两种催化剂与渗滤液反应 4 h 时,对 COD 的去除率均最大,分别为 80.25% 和 82.63%。但采用 Cu_2O /氧化石墨烯复合催化剂时,反应时间对 COD 去除率的影响不明显,反应 1 h 后对 COD 的去除率即可达到 93.33%,继续延长反应时间,COD 去除率基本不变。

② 对氨氮的影响

试验结果表明,不同反应时间下,采用 Cu_2O /氧化石墨烯复合催化剂时, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度明显高于 Cu_2O 和氧化石墨烯为催化剂的。在 Cu_2O 和氧化石墨烯为催化剂的条件下, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度随着反应时间的延长呈现先增加后趋于稳定的趋势,且采用此两种催化剂时,反应时间为 4 h 的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度最高,而后趋于稳定。采用 Cu_2O /氧化石墨烯复合催化剂时,反应时间对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度的影响不大,且当该复合催化剂与垃圾渗滤液反应时间为 1 h 时, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度约为 2 454 mg/L,继续延长时间, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度基本没有明显变化,进一步说明使用 Cu_2O /氧化石墨烯复合催化剂处理垃圾渗滤液时,1 h 左右催化剂即将有机氮转化为氨氮。

2.1.3 催化剂对垃圾渗滤液可生化性的影响

由于垃圾渗滤液属于难降解废水,在厌氧反应后期, BOD_5/COD 值较低,一般只能达到 0.2 左右,可见采用生物法处理垃圾渗滤液无法取得理想的效果。但是加入催化剂后, BOD_5 呈现先下降后上升的趋势。图 3 为催化剂投加量对可生化性的影响。可以看出,在以 Cu_2O 、氧化石墨烯为催化剂的条件

下,催化剂投加质量与渗滤液 COD 的质量之比为 0.6 时, BOD_5/COD 值均最高,分别为 0.67 和 0.72。而采用 Cu_2O /氧化石墨烯复合催化剂时,在催化剂投加质量与渗滤液 COD 的质量之比为 0.7 的条件下, BOD_5/COD 值最大,为 0.84。可见,采用 Cu_2O /氧化石墨烯复合催化剂时,垃圾渗滤液的可生化性得到明显提高。采用催化氧化技术对垃圾渗滤液进行预处理后,可以提高后续生物法的处理效果,同时降低垃圾渗滤液的处理成本。

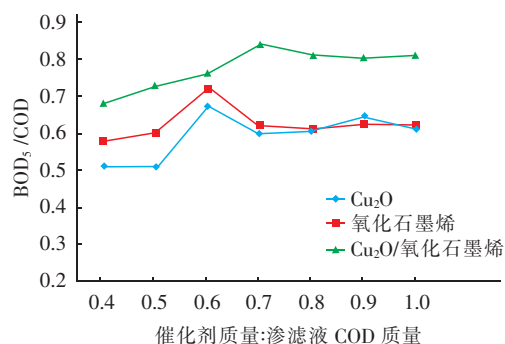


图3 催化剂投加量对 BOD_5/COD 的影响

Fig. 3 Effect of catalyst dosages on BOD_5/COD

2.2 催化剂的表征

2.2.1 扫描电子显微镜(SEM)分析

图 4 为 Cu_2O /氧化石墨烯复合催化剂的 SEM 照片。可知,该复合催化剂呈颗粒状,并且团聚在一起,表面粗糙,比表面积较大,因此能把更多的污染物吸附到催化剂表面。污染物和复合催化剂反应后,产生了羟基自由基,可将污染物分解成 CO_2 和 H_2O ,从而使污染物得以去除。同时,可以看到复合催化剂上有晶体形成,该晶体的吸附能力较强,但具体成分有待进一步研究。

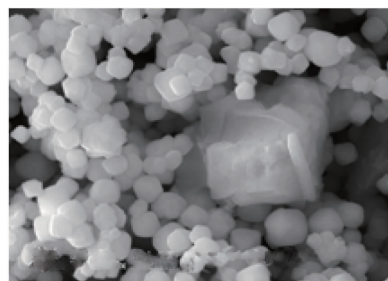


图4 Cu_2O /氧化石墨烯复合催化剂的 SEM 照片

Fig. 4 SEM image of Cu_2O /graphene oxide composite catalyst

2.2.2 电子探针显微(EDAX)分析

Cu_2O /氧化石墨烯复合催化剂的 EDAX 图谱表

明,该催化剂中仅含有C、Cu、O元素,与Cu₂O/氧化石墨烯复合催化剂成分相吻合。经计算,C、Cu以及O元素在复合型催化剂中的含量分别为4.78%、84.20%、10.41%。可见,该催化剂纯度较高。

2.2.3 EDS分析

图5为Cu₂O/氧化石墨烯复合催化剂的EDS分层图像。可知,该复合型催化剂的内层空间较大,通过内层空间也能吸附垃圾渗滤液中的污染物,提高对污染物的去除效果。

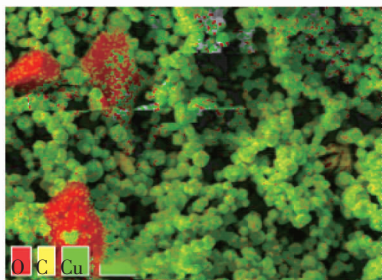


图5 Cu₂O/氧化石墨烯复合催化剂的EDS分层图像

Fig. 5 EDS stratification image of Cu₂O/graphene oxide composite catalyst

3 结论

① 采用Cu₂O、氧化石墨烯、Cu₂O/氧化石墨烯复合催化剂处理垃圾渗滤液过程中,Cu₂O/氧化石墨烯复合催化剂对垃圾渗滤液的COD去除率最高,该复合催化剂的最佳反应条件是:催化剂质量与渗滤液COD的质量之比为0.7,反应时间为1 h。在此反应条件下,垃圾渗滤液的NH₄⁺-N浓度达到2 454 mg/L,对COD的去除率可达93.33%,BOD₅/COD为0.84。通过复合催化剂的催化氧化,垃圾渗滤液的可生化性增强,可提高后续生物法的处理效果,并且可大大降低处理成本。

② Cu₂O/氧化石墨烯复合催化剂表面粗糙,比表面积较大,对污染物的去除效果较好。同时,催化剂的内层空间较大,可吸附更多的污染物,从而提高对污染物的去除率。另外,制备的复合催化剂的纯度较高,催化性能较好。

参考文献:

- [1] 余红伟,汪涛,王源升. Fenton法对垃圾渗滤液生化活性影响研究[J]. 海军工程大学学报,2016,28(1):94-98.

Yu Hongwei, Wang Tao, Wang Yuansheng. Research of Fenton process effects on landfill leachate biochemical properties[J]. Journal of Naval University of Engineering, 2016, 28(1): 94-98 (in Chinese).

- [2] 尹军,蒋宝军,吴晓燕,等. 混凝与Fenton联用处理垃圾渗滤液的效能及成本[J]. 环境工程学报,2010,4(5):988-992.
Yin Jun, Jiang Baojun, Wu Xiaoyan, et al. Effect and cost of coagulation combined with Fenton for leachate treatment[J]. Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(5): 988-992 (in Chinese).
- [3] Rojviroon O, Rojviroon T, Sirivithayapakorn S. Removal of color and chemical oxygen demand from landfill leachate by photocatalytic process with AC/TiO₂ [J]. Energy Procedia, 2015, 79: 536-541.
- [4] Hassan M, Zhao Y P, Xie B. Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development[J]. Chem Eng J, 2016, 285: 264-275.
- [5] Poblete R, Otal E, Vilches L F, et al. Photocatalytic degradation of humic acids and landfill leachate using a solid industrial by-product containing TiO₂ and Fe [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 102(1/2): 172-179.
- [6] Meeroff D E, Bloetscher F, Reddy D V, et al. Application of photochemical technologies for treatment of landfill leachate[J]. J Hazard Mater, 2012, 209/210: 299-307.



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

E-mail: 67958971@qq.com

收稿日期:2018-04-23