

# 超声协同 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰光催化 联合处理垃圾渗滤液

杨 珍<sup>1</sup>,董延茂<sup>2,3\*</sup>

(1. 镇江高等专科学校化工系, 江苏 镇江 212003; 2. 苏州科技学院, 江苏 苏州 215009;  
3. 江苏省环境功能材料重点实验室, 江苏 苏州 215009)

**摘要:**采用溶胶-凝胶法将 TiO<sub>2</sub> 负载到粉煤灰上,通过 XRD、SEM 对 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰催化剂进行了表征。用该光催化剂对垃圾渗滤液进行了超声辅助光催化降解,比较了不同催化剂种类、催化剂的用量、酸度、催化剂重复使用次数等因素对垃圾渗滤液 COD 降解率的影响。结果表明:煅烧温度对催化剂的晶型有一定影响,550℃煅烧条件下,TiO<sub>2</sub> 平均晶粒尺寸为 11.12 nm,锐钛相约占 80%。在超声波协同作用下,TiO<sub>2</sub>/粉煤灰对垃圾渗滤液 COD 的光催化降解效果良好,当催化剂加入量为 2 g/L,溶液 pH 为 10 时,100 min 降解率可达 73.3%。催化剂经活化处理后,相同条件下重复使用 5 次,对渗滤液的降解率仍达 68.4%。

**关键词:**垃圾渗滤液;光降解;TiO<sub>2</sub>;粉煤灰;超声  
**中图分类号:**X703.1      **文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2014)05-0085-04

## Treatment of landfill leachate by combination of TiO<sub>2</sub>-coated fly ash photocatalyst and ultrasonic technique

YANG Zhen<sup>1</sup>, DONG Yan-mao<sup>2,3\*</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Zhenjiang College, Zhenjiang 212003, China;  
2. Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China;  
3. Jiangsu Key Laboratory for Environment Functional Materials, Suzhou 215009, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub>-coated fly ash catalyst (TiO<sub>2</sub>/FA photocatalyst) is prepared by sol-gel method and characterized by XRD and SEM. The degradation of landfill leachate by combination of ultrasound and light is carried out. The effects of catalyst type and dosage, pH and reusing times of TiO<sub>2</sub>/FA catalysts on degradation ratios are performed. The results show that the calcination temperature has the influence on crystal phase. The average particle size of TiO<sub>2</sub> is 11.12 nm and anatase phase is about 80% when calcination temperature is 550℃. The TiO<sub>2</sub>/FA catalysts are very effective for the degradation of landfill leachate under the light and ultrasonic wave. About 73.3% of landfill leachate can be degraded after 100 minutes when catalyst dosage is 2 g/L and pH is 10. The TiO<sub>2</sub>/FA catalyst can be recovered by filtration and regain the photocatalytic activity by calcination. The degradation ratio is still about 68.4% even if the catalyst is reused for 5 times.

**Key words:** landfill leachate; light degradation; TiO<sub>2</sub>; fly ash; ultrasound

垃圾填埋是中国城市生活垃圾的主要处理方法,但垃圾填埋后产生的大量渗滤液是一种难降解的高浓度有机废水,常常会对地面水、地下水、土壤环境等产生二次污染,仅采用生物法处理难以达到国家所要求的排放标准。近年来,以纳米 TiO<sub>2</sub> 为催化剂代表的光催化氧化技术处理垃圾渗滤液起到了良好的效果<sup>[1-3]</sup>。在这一处理技术中,有 2 个问题是研究的热点:一是制备稳定并具有高催化活性的固定化 TiO<sub>2</sub> 膜,以解决光催化剂的再生和失活问题<sup>[4-6]</sup>;二是进一步提高光催化处理垃圾渗滤液的效果,以便能工业化应用<sup>[7]</sup>。

粉煤灰是火力发电厂燃煤锅炉排出的废渣,其

结构呈多孔性蜂窝状,比表面积大,具有较高的吸附活性。我国电力以燃煤为主,每年排放近亿吨粉煤灰,大部分被废弃,严重污染了环境。笔者将 TiO<sub>2</sub> 负载到粉煤灰上制得光催化剂,解决了催化剂再生和利用问题。为了达到对垃圾渗滤液更好的处理效果,利用超声波能够引发水中有机的物理、化学变化,达到降解水中有有机污染物的目的<sup>[8-10]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 药品与仪器

钛酸四丁酯,CP,上海凌峰化学试剂有限公司生产;无水乙醇、氢氧化钠,AR,上海试剂总厂生产;

收稿日期:2013-12-13

基金项目:江苏省高校科研成果产业化推进拨款项目(JHB2012-48);江苏省环境功能材料重点实验室(SJHG1306)

作者简介:杨珍(1980-),女,硕士,讲师,研究方向为应用化学,sufeny@tom.com;董延茂(1970),男,博士,教授,研究方向为高分子纳米复合材料,dongyanmao@163.com。

甲基橙、三乙醇胺、PEG, AR, 国药集团化学试剂有限公司生产。

马弗炉, L4/10, 德国 Nabertherm 生产; 超声波清洗器, KQ-300, 昆山市超声仪器有限公司生产; X 射线衍射仪, X' PERT PRO MPD 型, Cu 靶, 荷兰帕纳科公司生产; KYKV-1008B 扫描电子显微镜, 美国生产; 水样的 COD 测定采用 LB-100 型 COD 快速测定仪, 青岛路博伟业环保科技有限公司生产。

## 1.2 粉煤灰的活化

将粉煤灰清洗干净后于烘箱中 110℃ 干燥 24 h。用 1% NaOH 浸泡, 再在马弗炉中 500℃ 下灼烧 3~4 h, 将其在干燥皿中冷却至室温。

## 1.3 溶胶凝胶法制备 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰催化剂

将钛酸四丁酯滴加到无水乙醇中, 按  $V[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]:V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):V(\text{H}_2\text{O})=4:16:1$  制成钛酸四丁酯/无水乙醇溶液 170 mL, 剧烈恒速搅拌。向其中逐滴加入 6 mL 三乙醇胺, 然后缓慢加入一定量的去离子水, 搅拌 2~4 h, 加入 1 g PEG (2000) 直至溶解, 称取 40 g 100~120 目活化的粉煤灰加入其中, 搅拌约 4 h, 得到纳米 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰溶胶。密闭陈化 48 h, 将制得的样品于 110℃ 下干燥 5~6 h 后重复浸渍步骤, 用同样方法热处理。而后分别在马弗炉里经 450、500、550、600℃ 焙烧 1 h。

## 1.4 催化降解垃圾渗滤液的试验

垃圾渗滤液取自苏州七子山垃圾填埋场, 呈棕黄色, 经陈化处理, 测定水质: NH<sub>3</sub>-N 质量浓度为 530 mg/L, pH 为 6.3~7.8, COD 质量浓度为 2 046 mg/L。

取垃圾渗滤液 100 mL 于 250 mL 烧杯中, 加入一定量光催化剂, 震荡使之充分混合后置于 50 kHz 的超声反应器中, 打开搅拌器, 在白炽灯光照下催化

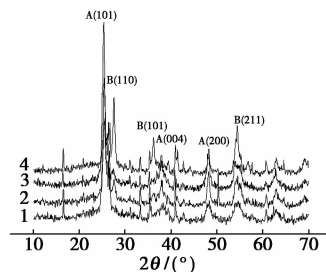
降解 100 min, 每隔 20 min 取样 1 次, 测定溶液的 COD, 计算降解率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰催化剂的表征

#### 2.1.1 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰催化剂的晶型分析

TiO<sub>2</sub>/粉煤灰经 450、500、550、600℃ 处理后的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可见, 利用溶胶凝胶法在 450℃ 煅烧得到的纳米 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰催化剂在  $2\theta=25.3^\circ$  左右出现衍射峰, 为锐钛矿型; 当温度升高到 500℃ 和 550℃ 时, 除了在  $2\theta=25.3^\circ$  左右出现衍射峰, 还在  $2\theta=27.4^\circ$  附近出现衍射峰, 为锐钛矿和金红石相的混合物, 但以锐钛矿为主; 当温度达到 600℃ 时, 锐钛矿型衍射峰变小, 而金红石型衍射峰变大, 仍为锐钛矿和金红石相的混晶型, 表明随着温度升高, 锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰逐渐转变为金红石型 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰。用谢乐公式计算得到 550℃ 煅烧条件下制备的纳米 TiO<sub>2</sub> 平均晶粒尺寸为 11.12 nm, 锐钛相约占 80%。



1—450℃ 煅烧; 2—500℃ 煅烧; 3—550℃ 煅烧; 4—650℃ 煅烧

图 1 催化剂的 XRD 图

#### 2.1.2 SEM 分析

载体和催化剂的 SEM 分析如图 2 所示。由图 2 (a) 和图 2 (c) 可以看出, 粉煤灰中含有很多球形的

水[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(4): 32-33.

[5] 杨宏, 尹瑞, 朱梅, 等. 高锰酸钾沉淀除锰试验研究[J]. 北京工业大学学报, 2007, 33(6): 613-616.

[6] Rout T K, Sengupta D K, Kaur G, et al. Enhanced removal of dissolved metal ions in radioactive effluents by flocculation[J]. Int J Miner Process, 2006, 80: 215-222.

[7] 刘建华, 洪德恩, 潘勇, 等. 从溶液中沉淀钴的方法选择试验[J]. 湿法冶金, 2008, 27(3): 151-153.

[8] 岳巍. 水处理絮凝剂的开发与应用[J]. 科技信息, 2009, (25): 34-35.

[9] Omar H A, Moloukhia H. Use of activated carbon in removal of some radioisotopes from their waste solutions[J]. Hazardous Materials, 2008, 157: 242-246. ■

(上接第 84 页)

## 参考文献

[1] 李小燕, 张叶. 放射性废水处理技术研究进展[J]. 铀矿冶, 2010, 29(3): 153-156.

[2] Grazyna Zakrzewska-Trznadel, Marian Harasimowics. Removal of radionuclides by membrane permeation combined with complexation[J]. Desalination, 2002, 144: 207-212.

[3] Kwang-Wook Kim, Young-Jun Kim, In-Tae Kim, et al. Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen[J]. Water Research, 2006, 40: 1431-1441.

[4] 尹庚明, 马晓鸥, 康思琦, 等. 混凝沉淀法处理锰锌铁氧体生产废

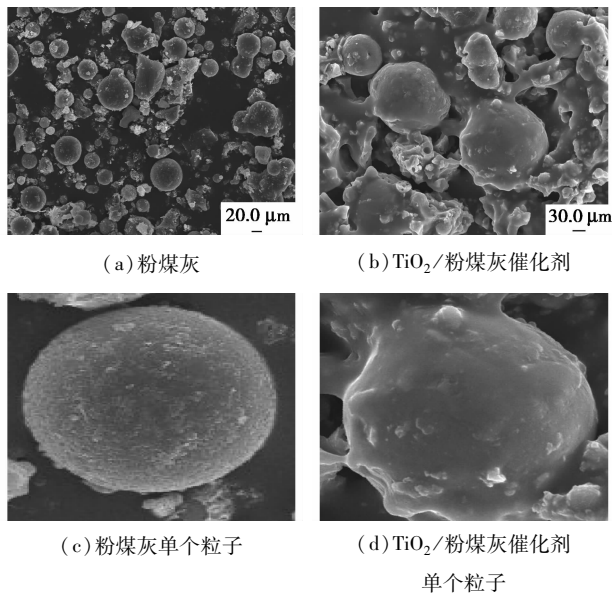


图2 载体和催化剂的SEM图

微珠,微珠直径大约在 10 ~ 40 μm。由图 2(b) 和图 2(d) 可以看出, TiO<sub>2</sub> 在微珠表面形成了一层结晶膜,薄膜中有裂缝和微孔,裂缝主要是薄膜在干燥和焙烧过程中收缩所产生的,而气孔主要是由于制备的时候加入了 PEG(扩孔剂),在焙烧过程中炭化,产生气体膨胀,破壁而形成微孔。

## 2.2 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰光催化剂处理垃圾渗滤液的效果

100 mL 垃圾渗滤液中分别加入纯 TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>/粉煤灰、粉煤灰各 0.2 g 作催化剂,充分混合后于 50 kHz 超声及白炽灯下进行催化降解,不同催化剂对渗滤液降解率的影响如图 3 所示。

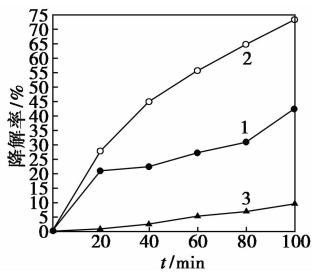
1—TiO<sub>2</sub>; 2—TiO<sub>2</sub>/粉煤灰; 3—粉煤灰

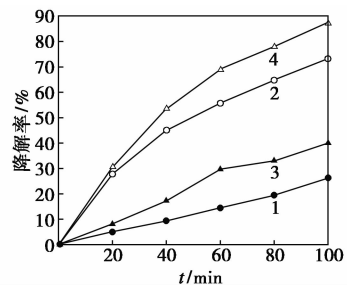
图3 不同催化剂对渗滤液降解率的影响

由图 3 可见,在光照及超声协同作用下,粉煤灰对渗滤液的降解非常小,即粉煤灰的吸附作用可以忽略。而 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰的催化降解作用明显好于单纯的纳米 TiO<sub>2</sub>。这是因为 TiO<sub>2</sub> 在粉煤灰微珠表面形成了一层结晶膜,薄膜中有裂缝和微孔,提高了 TiO<sub>2</sub> 膜的比表面积,从而易于吸附污染物

质到薄膜表面进行反应,同时 TiO<sub>2</sub> 膜易于接受光照,在表面产生更多的羟基自由基,提高催化剂的催化活性。

## 2.3 超声对 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰光催化处理渗滤液效果的影响

100 mL 垃圾渗滤液中,加入 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰催化剂 0.2 g,分别在不同的光照和超声(50 Hz)作用下反应,不同反应条件对渗滤液降解率的影响如图 4 所示。由图 4 可知,TiO<sub>2</sub>/粉煤灰催化剂在光照和超声联合作用下对渗滤液的降解明显高于单独使用超声或光照,表明发生了协同作用。渗滤液在白炽灯光照和超声协同作用 100 min,降解率为 73.3%。当然,太阳光和超声协同作用 100 min,降解率更高达 87.5%,这是由于相对于白炽灯,太阳光中的紫外光更强。



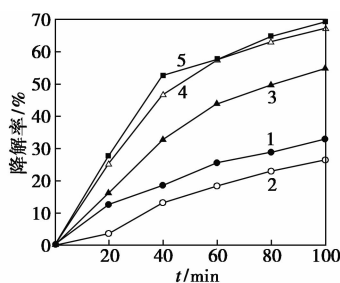
1—白炽灯; 2—白炽灯 + 超声; 3—超声; 4—太阳光 + 超声

图4 不同反应条件对渗滤液降解率的影响

超声通过空化作用产生声致发光和热点,这些能量可以使一些 TiO<sub>2</sub> 的电子从价带跃迁至导带,同时形成电子空穴。电子和空穴可以与溶解在水中的 O<sub>2</sub> 和吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面的水分子反应,生成多种具有强氧化性的自由基,从而提高了原降解物质的氧化<sup>[8]</sup>。超声波与光催化的协同作用,能进一步降低 TiO<sub>2</sub> 禁带宽度<sup>[9-11]</sup>,同时清洗了催化剂表面,更有利于渗滤液在催化剂表面的吸附与降解。

## 2.4 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰光催化剂用量对处理渗滤液效果的影响

催化剂用量对渗滤液降解率的影响如图 5 所示。降解率随着催化剂用量的增加而增加,但当催化剂加入 0.2 g 后对渗滤液的降解效果已基本不变。这是因为催化剂在一定的范围内,随体系中催化剂的增加,吸收光子的概率增大,产生电子-一空穴对较多,因此渗滤液的降解率增加;但是当催化剂的投加量达到一定时,TiO<sub>2</sub> 吸收光子的能力达到或接近饱和,此时降解率不再增加。

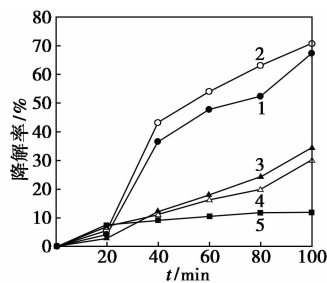


1—0.1 g; 2—0.05 g; 3—0.15 g; 4—0.2 g; 5—0.25 g

图 5 催化剂加入量对渗滤液降解率的影响

## 2.5 pH 对垃圾渗滤液光催化降解率的影响

初始溶液的 pH 对垃圾渗滤液的影响见图 6。在接近中性 pH 时, COD 去除率较低, 因为颗粒大小、表面负荷、TiO<sub>2</sub> 能带位置都受 pH 的强烈影响, 且跟 TiO<sub>2</sub> 在纯水中等电点 6 左右有关。在强酸或强碱情况下, 去除率都高, 因为 pH 较低或较高都使其带上较多的电荷或空穴<sup>[7]</sup>。



1—pH = 4; 2—pH = 10; 3—pH = 5; 4—pH = 9; 5—pH = 7

图 6 pH 对渗滤液降解率的影响

## 2.6 催化剂的重复使用效果

将使用过的催化剂进行过滤回收, 洗涤后于 100℃ 干燥 1 h, 再于 550℃ 焙烧 2 h, 得到再生催化剂。取 100 mL 垃圾渗滤液, 加入再生的 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰催化剂, 在同样的实验条件下反应, 观察降解效果。结果表明: 催化剂循环使用 5 次后, 渗滤液的降解率由 73.3% 下降到 68.4%, 循环使用 10 次后下降到 60.1%, 所研究的催化剂具备较好的循环使用性能。部分活性质点被覆盖或者晶粒聚集烧结是催化剂活性下降的主要原因。

## 3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法将 TiO<sub>2</sub> 负载到粉煤灰上, 利用 XRD、SEM 对 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰催化剂进行表征, 550℃ 煅烧条件下制备的催化剂平均晶粒为

11.12 nm, TiO<sub>2</sub> 锐钛相占约 80%。催化剂对垃圾渗滤液中 COD 的降解效果明显优于纳米 TiO<sub>2</sub>。负载在粉煤灰上, 同时解决了纳米 TiO<sub>2</sub> 的固定化问题和粉煤灰的污染问题, 并且催化剂可多次重复利用。

(2) TiO<sub>2</sub>/粉煤灰催化剂在光照和超声协同作用下对渗滤液的降解明显高于单独使用光照或超声。

(3) 当催化剂加入量为 2 g/L, 溶液 pH 为 10 时, 此催化剂对于垃圾渗滤液的降解效果最好。

## 参考文献

- [1] 宋海燕, 冯艳文, 张青, 等. 电气石/TiO<sub>2</sub> 复合材料光催化深度处理垃圾渗滤液研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(7): 58-60.
- [2] 张俊, 袁霄梅, 曹建新. 纳米 TiO<sub>2</sub>/凹凸棒土光催化处理垃圾渗滤液研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(10): 2022-2025.
- [3] 贾陈忠, 刘松, 张彩香, 等. 光催化氧化降解垃圾渗滤液中溶解性有机物[J]. 环境工程学报, 2013, 7(2): 451-456.
- [4] Jia Y C, Xiao P, He H C, *et al.* Photoelectrochemical properties of polypyrrole/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays nanocomposite under visible light [J]. Appl Surf Sci, 2012, 258(17): 6627-6631.
- [5] Slimen H, Houas A, Philippe Nogier J. Elaboration of stable anatase TiO<sub>2</sub> through activated carbon addition with high photocatalytic activity under visible light [J]. J Photoch Photobio A, 2011, 221: 13-21.
- [6] Surolia P K, Tayade R J, Raksh V J. TiO<sub>2</sub>-Coated cenospheres as catalysts for photocatalytic degradation of methylene blue, *p*-nitroaniline, *n*-decane, and *n*-tridecane under solar irradiation [J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49: 8908-8919.
- [7] 晏飞来, 李静, 肖广全, 等. 超声波-TiO<sub>2</sub> 光催化联合处理垃圾渗滤液[J]. 环境工程学报, 2010, 4(2): 383-386.
- [8] Guo Y W, Cheng C P, Wang J, *et al.* Detection of reactive oxygen species (ROS) generated by TiO<sub>2</sub> (R), TiO<sub>2</sub> (R/A) and TiO<sub>2</sub> (A) under ultrasonic and solar light irradiation and application in degradation of organic dyes[J]. J Hazard Mater, 2011, 192: 786-793.
- [9] Younggyu S M, Jeehyeong K, Muthupandian A. Attenuation of UV light in large-scale sonophotocatalytic reactors: The effects of ultrasound irradiation and TiO<sub>2</sub> concentration [J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51: 232-239.
- [10] Maezawa A, Nakadoi H, Suzuki K. Treatment of dye wastewater by using photocatalytic oxidation with sonication [J]. Ultrason Sonochem, 2007, 14: 615-620.
- [11] Younggyu S M, Jeehyeong K, Muthupandian A. Attenuation of UV light in large-scale sonophotocatalytic reactors: The effects of ultrasound irradiation and TiO<sub>2</sub> concentration [J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51: 232-239. ■