

TiO₂/海泡石对垃圾渗滤液吸附性能的研究

许朋朋, 杨 清, 朱敬林, 刘少敏

(安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南 232001)

摘 要: 通过制备以海泡石为载体的负载二氧化钛的吸附剂, 研究二氧化钛/海泡石对垃圾渗滤液的吸附作用。垃圾渗滤液经过初步处理后, 在不同的浓度、pH、吸附剂投加量下测量吸附后的总有机碳, 在不同的吸附时间点测量相应的总有机碳和化学需氧量。结果表明, 垃圾渗滤液的吸附最佳效果的条件为: TiO₂/海泡石投加量为0.08 g, 投加到稀释至COD为437.2 mg/L的垃圾渗滤液中, pH为3, TOC降解率为65.47%, COD降解率为55.56%。

关键词: 二氧化钛; 海泡石; 渗滤液; 吸附动力学

中图分类号: X703

文献标志码: A

DOI:10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2016.03.016

Adsorption of Landfill Leachate with TiO₂/sepiolite

Xu Pengpeng, Yang Qing, Zhu Jinglin, Liu Shaomin

(School of Earth Science and Environmental Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: In this paper, adsorption of landfill leachate was studied by use of the carried TiO₂ on sepiolite. After primary treatment of the landfill leachate, total organic carbon was measured at different concentrations, pH and adsorbent dosage, and corresponding TOC and COD was tested at different adsorption time points. The results showed that the best conditions for adsorption of the landfill leachate were TiO₂/sepiolite dosage of 0.08 g, diluted landfill leachate with COD of 437.2 mg/L and pH value of 3, with TOC degradation rate of 65.47% and COD degradation rate of 55.56% achieved.

Keywords: Titanium Dioxide; Sepiolite; Leachate; Adsorption Kinetics

CLC number: X703

垃圾渗滤液成分复杂, 处理不当危害人类身体健康^[1]。降雨和垃圾本身内涵水是其主要来自^[2]。垃圾渗滤液中的有机物主要是由大分子的水溶性腐殖质, 中等分子的灰黄霉酸类物质以及小分子的挥发性有机酸、水溶性腐殖质组成^[3-4]。海泡石是一种具有两层硅氧四面体, 中间层为镁氧八面体的结构, 结构特征成链状与层状, 顶层每六个硅氧四面体顶角相反, 形成2:1的层状结构单元上下层相间排列的与键平行的孔道。海泡石这种特殊的结构决定了它极好的吸附性能, 也决定了TiO₂负载在海泡石上较好的稳定性。但由于天然海泡石中杂质较多, 且部分杂质堵塞了原来较小的微孔孔道从而限制了海泡石的作用^[5-8]。

文章在研究垃圾渗滤液的降解中, 以海泡石作为载体, TiO₂作为修饰剂, 利用XRD和FT-IR进行表征, 并在不同的浓度、pH、吸附剂投加量下测量吸附后的总有机碳, 在不同的吸附时间点测量相应的总有机碳和化学需氧量, 研究TiO₂/海泡石对垃圾渗滤液吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验采用双层大容量全温摇床NRY2102(上海南荣实验设备有限公司); S-4800场发射扫描电子显微镜(日本日立高新技术公司); D8 Advance X-ray(德国Bruker AXS公司); Nexus

收稿日期: 2015-11-30

基金项目: 安徽省国际合作项目(12030603003)基金资助

作者简介: 许朋朋(1991-), 男, 硕士研究生。研究方向: 环境化学。E-mail: 1102049722@qq.com

通信作者: 刘少敏(1972-), 男, 副教授。研究方向: 环境化学、水处理。E-mail: shmLiu@aust.edu.cn

470型 FT-IR 光谱仪(美国 Nicolet 公司); TOC-VCPN(日本岛津公司); YHCA-100-标准 COD 消解器(北京绿野创能机电设备有限公司)仪器。所有试剂均为分析纯(钛酸丁酯为化学纯)。

1.2 实验用垃圾渗滤液

实验用垃圾渗滤液水样取自淮南市东部垃圾处理厂,采用现场采样室内实验方法测定垃圾渗滤液的主要物质参数,由于垃圾渗滤液中污染物质浓度较高,多数超出一般测量方法和标准曲线极大值,所以将垃圾渗滤液稀释不同倍数后检测各种污染物含量,垃圾渗滤液颜色发黑,有刺激性气味,COD 为 5 400 mg/L,TOC 为 1 500 mg/L,pH 值为 8.12。

1.3 催化剂的制备

1.3.1 海泡石的预处理 配制 10% 的稀硝酸,将海泡石浸泡其中 24 h、过滤、用去离子水漂洗至中性后烘干,然后放于马弗炉中,在 500 °C 下煅烧 2 h 蒸发去除海泡石中的杂物,增加空隙粒径。经过过滤干燥过筛后,选取粒径为 100~125 μm 的海泡石作为催化剂的载体。

1.3.2 TiO₂溶胶的制备 将 40 mL 的钛酸丁酯溶于 100 mL 的无水乙醇中,加入 10 mL 的乙酰丙酮,得溶液 A,将 2 mL 的去离子水和 50 mL 的无水乙醇混合得到溶液 B,将溶液 B 缓慢加入 A 中,用浓硝酸将混合溶液调为 6,室温下搅拌 1 h,然后加入 2 g 聚乙二醇,加热至 50 °C,搅拌 1 h 得到黄色透明的 TiO₂溶胶。

1.3.3 溶胶-凝胶法制备 TiO₂/海泡石负载型吸附剂 将 30 g 活化过的海泡石放于入制备好的 TiO₂溶胶中,室温下持续搅拌 1 h 使海泡石与溶胶完全混合,然后水浴加热至 80 °C 使溶液蒸至近干,冷却至常温后放入恒温干燥箱(80 °C)烘干,然后在马弗炉中匀速加热至 450 °C 煅烧 4 h,冷却至室温后取出备用。

1.3.4 垃圾渗滤液吸附实验 在血清瓶中加入配置好的渗滤液和一定量负载二氧化钛的海泡石,将所有装有渗滤液的瓶子放在摇床上震荡 24 h 后,取上清液 5 mL,稀释至 50 mL,经过膜过滤后用 TOC 分析仪测量 TOC。垃圾渗滤液在预处理

后,在不同的浓度和一定的 pH、催化剂用量下测量吸附后的总有机碳,在不同的 pH 和一定量的浓度的渗滤液、催化剂用量下测量吸附后的总有机碳以及在不同的催化剂用量和一定的渗滤液浓度、一定的 pH 条件下的吸附后的总有机碳。实验测量 TOC 的数据经下式处理后得到 TOC 的降解率 ω 见式(1)。

$$\omega = \left\{ \frac{\text{TOC}_{\text{总}} / (n_{\text{稀释倍数}} \times 10) - [\text{TOC}_{\text{总}} / (n_{\text{稀释倍数}} \times 10) - \text{TOC}_{\text{测}}] \times (m_2 - m_1) / 15}{\text{TOC}_{\text{总}} / (n_{\text{稀释倍数}} \times 10)} \right\} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 : 空血清瓶质量, mg/L; m_2 : 渗滤液倒入血清瓶中的质量, mg/L。

2 结果与表征

2.1 吸附剂表征结果

2.1.1 XRD(X-ray diffraction)分析 海泡石改性前后衍射图,见图1。

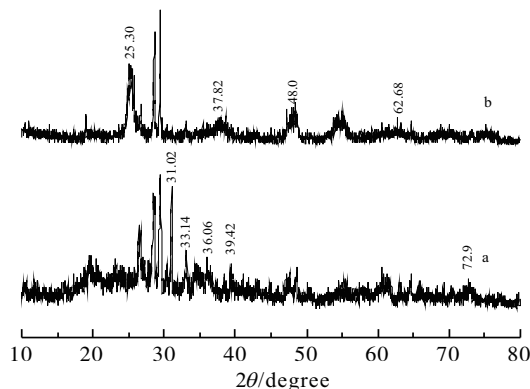


图1 海泡石改性前后衍射图(a、海泡石, b、TiO₂/海泡石)

由图1可知, TiO₂/海泡石中的特征衍射峰与海泡石的特征衍射峰相似,一些海泡石的特征衍射峰 $2\theta = 31.02$ 、33.14、36.06、39.42 和 72.9 在 TiO₂/海泡石中的特征衍射峰没有出现或减弱,表明 TiO₂负载在海泡石的过程中去除了海泡石的一些杂质。TiO₂/海泡石出现了当 $2\theta = 25.30$ 、37.82 和 48.0 时 TiO₂ 的特征衍射峰,但其他的特征峰基本一致,表明二氧化钛负载在海泡石中并没有引起海泡石晶体结构的改变,这是因为二氧化钛取代一些沸石水进入了孔道^[9],可见图1。

2.1.2 FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) 分析 海泡石改性前后红外光谱见图2。

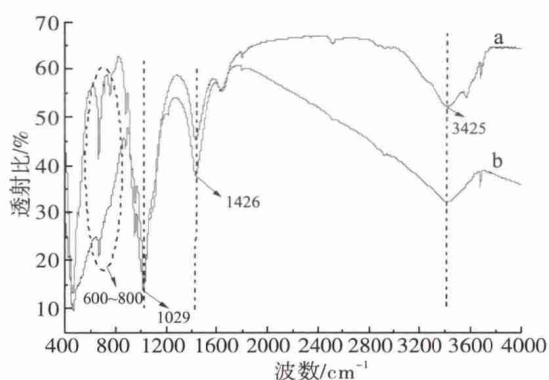


图2 海泡石改性前后红外光谱图(a、海泡石, b、TiO₂/海泡石)

图2可见,整体上海泡石与TiO₂/海泡石多数红外吸峰对应同一波数,改性后的海泡石的基本骨架没有改变。在600~800 cm⁻¹时, TiO₂/海泡石与海泡石的红外光谱图相比较, 668 cm⁻¹处的吸收峰变弱, 755 cm⁻¹处的Si-O外吸收峰消失, 这是因为TiO₂/海泡石中的Ti-O的缘故。1 029 cm⁻¹处的Si-O内的伸缩振动峰强度基本保持不变。3 570 cm⁻¹处的游离的O-H的吸收峰消失, 而3 675 cm⁻¹处仍出现氢氧化镁的吸收峰表明物质中的氢氧根与物质中的其他物质反应, 且535 cm⁻¹处的Si-O-Mg的吸收峰减弱, 说明海泡石中的镁可能被取代, 可能使得Si-O桥倒-Si增多, 从而导致孔隙增多, 吸附量变大^[10-11]。

2.2 TiO₂/海泡石吸附实验

2.2.1 垃圾渗滤液起始浓度对吸附的影响 将原垃圾渗滤液过滤后分别稀释不同倍数, 检测其相应的COD。将稀释倍数不同的垃圾渗滤液稀释液调至pH为3、5、7后进行摇床吸附实验, 实验数据经式(1)处理后得图3。

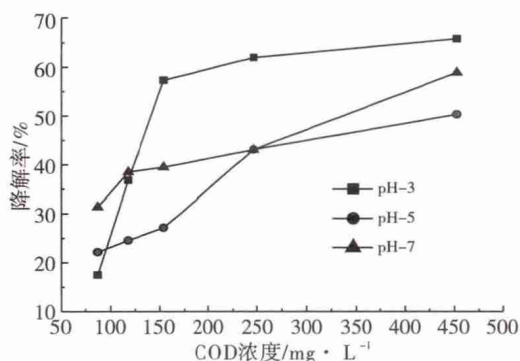


图3 垃圾渗滤液不同初始浓度的TOC降解率

由图3可看出,随着COD的浓度升高,垃圾

渗滤液的TOC的降解率也升高,当垃圾渗滤液稀释50倍, COD为87 mg/L, pH为3时, 降解率最低, 为17.53%。当垃圾渗滤液稀释10倍时, COD为452 mg/L, pH为3时降解率最高, 为65.83%。在稀释50倍时, 垃圾渗滤液的物质浓度较低, TiO₂/海泡石的投加量太多, TiO₂/海泡石之间对于垃圾渗滤液的吸收形成一定的阻碍作用, 而且物质浓度过低分散在溶液各处不易于TiO₂/海泡石的吸收。当稀释为30倍, 垃圾渗滤液COD为154 mg/L, 此时TiO₂/海泡石的浓度适中, 影响以pH为主。当垃圾渗滤液稀释10倍时, COD为452 mg/L, TiO₂/海泡石可以充分吸收垃圾渗滤液中的物质, 吸附量达到最大, TOC降解率达到最高。

2.2.2 TiO₂/海泡石投加量对吸附的影响 将原垃圾渗滤液过滤后分别稀释10, 20, 30及50倍, 检测其相应的COD。将稀释倍数不同的垃圾渗滤液稀释液, 分别加入0.01、0.04、0.08、0.12和0.20 g改性海泡石后进行摇床吸附实验, 实验数据经式(1)处理后得图4。

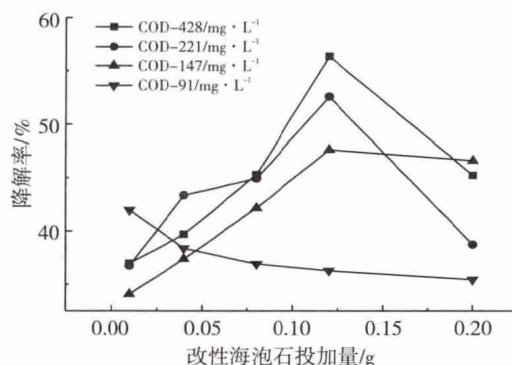


图4 TiO₂/海泡石投加量对吸附的影响

图4可见,在一般情况下垃圾渗滤液的TOC降解率随着TiO₂/海泡石的投加量先增加后减少,在垃圾渗滤液低浓度的时候随着TiO₂/海泡石投加量增加而减少。在COD为91 mg/L时, 0.01 g的TiO₂/海泡石达到的降解率为41.97%, 而TiO₂/海泡石投加量为0.2 g时, 降解率为35.42%, 这与实验垃圾渗滤液起始浓度对吸附的影响结果一致。TiO₂/海泡石吸附的同时带有负电, 海泡石之间有相斥的作用从而影响吸附^[12]。当垃圾渗滤液浓度较高时, TiO₂/海泡石吸附量未达到饱和, TiO₂/海泡石以吸附为主, TiO₂/海泡石在高浓度的

垃圾渗滤液中更容易吸附溶液中的物质, 所以降解率会增加, 在 TiO_2 /海泡石为0.12 g时降解率达到最大, COD为428 mg/L时, 降解率达到了56.36%。当达到吸附饱和后, TiO_2 /海泡石之间就会由于同负负电荷相斥, 吸附量降低, 降解率减少。

2.2.3 不同pH对吸附的影响 将原垃圾渗滤液过滤后, 然后将稀释30倍的垃圾渗滤液稀释液调至pH为3、5、7、9和11, 再分别加入0.04、0.08和0.12 g TiO_2 /海泡石进行摇床吸附实验, 实验数据经式(1)处理后得图5。

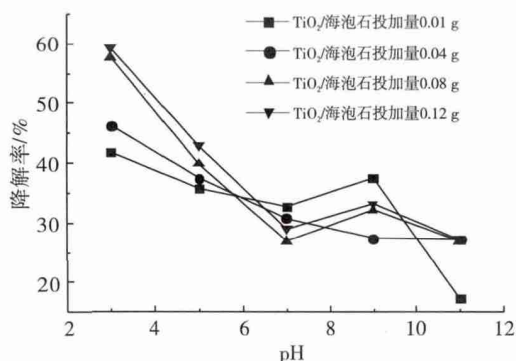


图5 pH对垃圾渗滤液吸附的影响

图5可见, 降解率随着pH的升高呈总体下降的趋势, 在pH为9时, 降解率有轻微的上升趋势。当 TiO_2 /海泡石为0.12 g, pH为3时吸附量最大, 降解率为59.22%。当 TiO_2 /海泡石的投加量为0.01 g, pH为11时, 吸附量最少为17.19%。pH低时, 溶液中的氢离子较多会取代海泡石上

的 Ca^{2+} 、 K^+ 和 Na^+ 等其他阳离子, 特别是脱除海泡石中引起骨架作用的 Mg^{2+} , 致使海泡石中的 Si-O-Mg-O-Mg-Si 键断裂形成两个 Si-OH 键, 使得海泡石更加的疏松, 比表面积增大, 空隙半径增加, TiO_2 /海泡石的降解率提高^[13]。当pH升高大于7时 Mg^{2+} 会与水中的 OH^- 结合, 在pH为9左右时形成氢氧化镁沉淀。所以pH在9时降解率升高, 当pH升高时, 形成更多的氢氧化镁沉淀, 由于 TiO_2 /海泡石中的镁离子很多与氢氧根结合使得 TiO_2 /海泡石空隙坍塌, 阻碍了对垃圾渗滤液中物质的吸收, 降解率下降。

2.2.4 吸附动力学 将原垃圾渗滤液过滤后, 然后将其稀释10倍, 调节pH为3, 在摇床上震荡不同时间后, 取上清液5 mL定容至50 mL容量瓶中, 测得垃圾渗滤液TOC含量与吸附时间的关系见图6-a。然后再测垃圾渗滤液稀释10倍, 初始COD为437.2 mg/L的渗滤液在pH为3, 加入0.12 g TiO_2 /海泡石, 在摇床上震荡不同时间后, 取上清液稀释3倍后测量相应时段的COD, 得到垃圾渗滤液COD含量与吸附时间的关系。利用Lagergren准二级速率方程积分式式(2)对数据拟合得到表1、图6-c与图6-d:

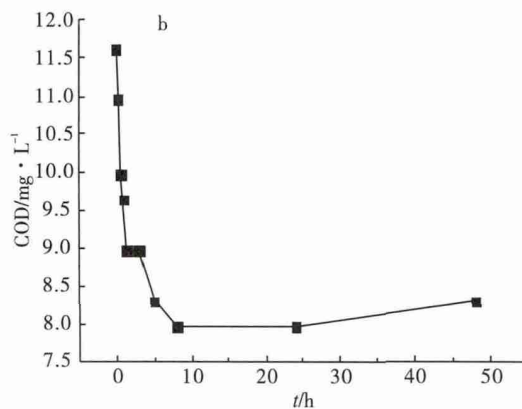
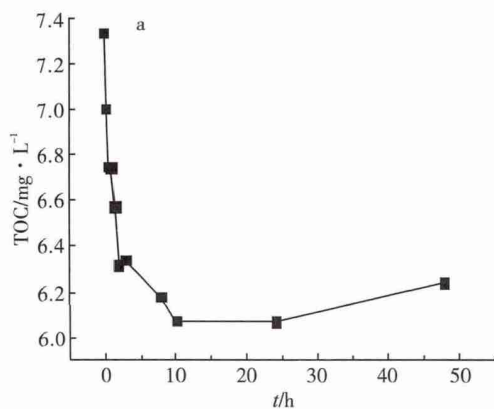
$$t/Q_t = 1/kQ_e^2 + t/Q_e \quad (2)$$

式中: Q_t 为 t 时刻 TiO_2 /海泡石的吸附量, mg/g;

Q_e 为平衡时 TiO_2 /海泡石的吸附量, mg/g。

表1 吸附动力学模型的相关参数

模拟垃圾渗滤液 TOC 曲线参数				模拟垃圾渗滤液 COD 曲线参数			
a	b	k	R^2	a	b	k	R^2
0.081 05	0.003 24	2.027 5	0.999 9	0.002 463	0.001 64	0.003 7	0.999 6



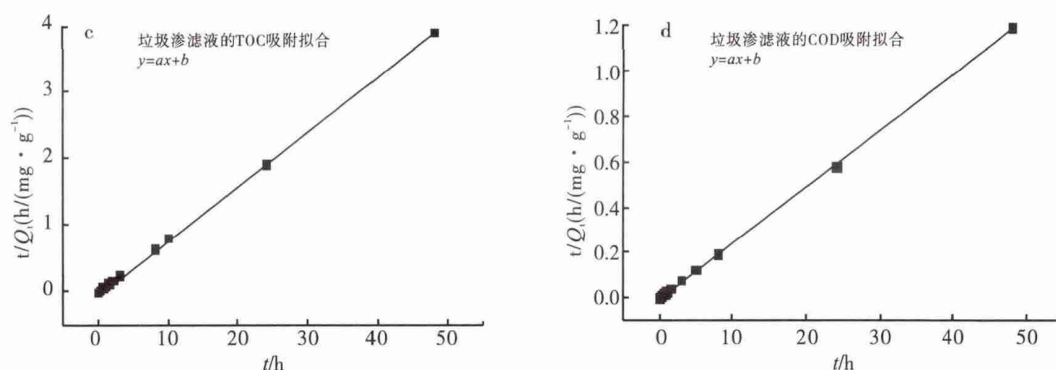


图6 垃圾渗滤液的吸附动力学

图6可见,在前3 h垃圾渗滤液的TOC与COD都迅速降低,从第5 h开始到第10 h,渗滤液的TOC与COD降低量减少,之后TOC与COD基本处于稳定状态。实验刚开始时, TiO_2 /海泡石的吸附是表面吸附,表面空隙多,吸附能力强,吸附速度快,当表面吸附结束时, TiO_2 /海泡石开始内部吸附,依靠着配位吸附与离子交换吸附缓慢吸附渗滤液中的物质,实验后期由于吸附时间较长且 TiO_2 /海泡石吸附已饱和,吸附的有机物质会从 TiO_2 /海泡石表面脱落,使得TOC与COD略微升高,但总体处于一种动态平衡的状态中。

3 结论

(1) XRD与FT-IR分析表明了改性后的海泡石的内部基本骨架改变,XRD分析表明二氧化钛取代一些沸石水进入了孔道,FT-IR分析表明 535 cm^{-1} 处的Si-O-Mg的吸收峰减弱,说明海泡石中的镁可能被取代,可能使得Si-O_桥-Si增多,从而导致孔隙增多,吸附量变大其中海泡石内部的Si-O-Mg减少,孔隙变多,吸附量增大。

(2) TiO_2 /海泡石投加量为0.08 g, pH为3,垃圾渗滤液稀释10倍时, TiO_2 /海泡石的吸附效果达到最好,TOC降解率为65.47%,COD降解率为55.56%。 TiO_2 /海泡石的吸附性能随着pH的升高而降低,在pH为9时,吸附性能有轻微升高趋势。 TiO_2 /海泡石的吸附能力随着投加量的增加先升高后减小,对于不同释放倍数的垃圾渗滤液, TiO_2 /海泡石的吸附能力随稀释倍数增加而减弱。

(3) TiO_2 /海泡石的吸附动力学表明其吸附是从表面开始,吸附速率较快,然后进行 TiO_2 /海泡石内部吸附,所以吸附速率较慢,整个吸附过程的吸附量也几乎达到平衡,吸附过程用Lagergren准二级速率方程能较好拟合。

参考文献

- [1] Chemlal R, Azzouz L, Kernani R, et al. Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment[J]. Ecological Engineering, 2014, 73:281-289.
- [2] 王英,李兵,董志颖,等.某生活垃圾卫生填埋场渗滤液的梯度分离与表征[J].环境工程学报,2012,6(4):1282-1287.
- [3] 陈少华,刘俊新.垃圾渗滤液中有机物分子量的分布及在MBR系统中的变化[J].环境化学,2005,24(2):153-157.
- [4] 楼紫阳,李鸿江,赵由才.渗滤液难降解物质物化性质研究[J].环境化学,2011,30(1):293-299.
- [5] Benli B. Effects of humic acid release from sepiolite on the interfacial and rheological properties of alkaline dispersions[J]. Applied Clay Science, 2014, 102:1-7.
- [6] 张林栋,王先年,李军,等.海泡石的改性及其对废水中氨氮的吸附[J].化工环保,2006,26(1):67-69.
- [7] García-Romero E, Suárez M. Sepiolite-palygorskite: Textural study and genetic considerations[J]. Applied Clay Science, 2013, 86:129-144.
- [8] 贾明畅,戴友芝,杜婷,等.磁性海泡石的研制及吸附特性[J].环境化学,2011,30(9):1546-1552.
- [9] Alkan M, Tekin G, Namli H. FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 84(1-3):75-83.
- [10] Degirmenbasi N, Boz N, Kalyon D M. Biofuel production via transesterification using sepiolite-supported alkaline catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 150-151:147-156.
- [11] Altun G, Osgouei A E. Investigation and remediation of active-clay contaminated sepiolite drilling muds[J]. Applied Clay Science, 2014, 102:238-245.
- [12] 李计元,马玉书,王长平,等.有机海泡石吸附水中刚果红的动力学和热力学研究[J].环境污染与防治,2013,50(03):52-56.
- [13] 李计元,周彩楼,马玉书,等.酸活化和热活化对海泡石显微结构的影响[J].非金属矿,2008,31(06):13-15.