

# 负载型 $\text{TiO}_2$ 光催化降解垃圾渗滤液的动力学研究

刘春英 (江西财经大学资源与环境管理学院, 江西南昌 330032)

**摘要** [目的] 探讨玻璃负载  $\text{TiO}_2$  光催化降解垃圾渗滤液的影响因素及反应动力学。[方法] 选取一定浓度的垃圾渗滤液 pH 值为 8 左右, COD 值为 300 ~ 600 mg/L, 600 ml, 将催化剂- 纳米  $\text{TiO}_2$ / 玻璃筒膜插入溶液中, 通入空气, 将 400 W 的高压汞灯插入筒内进行照射。研究反应时间、进水浓度、pH 值、光源强度等因素对垃圾渗滤液  $\text{COD}_G$  和色度去除率的影响。[结果] 光强越大、光照时间越长, 催化效果越好; 溶液的初始浓度越大, 降解率越低; 反应液在偏酸、偏碱的条件下有利于光催化氧化反应进行。动力学研究表明, 垃圾渗滤液光催化降解反应符合一级动力学规律。反应速率方程为:  $C_t = C_0 e^{-0.0238t}$  mg/L (初始  $\text{COD}_G$  为 472.7 mg/L)。[结论] 以负载型  $\text{TiO}_2$  膜作光催化剂降解垃圾渗滤液是可行的。

**关键词** 光催化降解; 二氧化钛; 垃圾渗滤液; 动力学

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)24-10665-03

## Study on Kinetics of Photodegradation of Supported $\text{TiO}_2$ on Landfill Leachate

LIU Chunying (Institute of Resource and Environment Management Jiangxi University of Finance and Economics, Nanchang, Jiangxi 330032)

**Abstract** [Objective] The study aimed to discuss the influencing factors and reaction kinetics of photodegradation of  $\text{TiO}_2$  supported on glass on the landfill leachate were studied. [Method] 600 ml landfill leachate (pH of about 8, COD of 300 ~ 600 mg/L) with a certain concn. was taken, and the catalyst of nm  $\text{TiO}_2$ / glass tube membrane was inserted in it. After the air was pumped in, the high pressure mercury lamp with 400 W was inserted in the tube to irradiate. The effects of the factors such as reaction time, influent concentration, pH value and intensity of light source on the  $\text{COD}_G$  and chroma removal rate of the landfill leachate were studied. [Result] The higher the light intensity was and the longer the illumination time was, the better the catalytic effect was. The higher the initial concentration of the solution was, the lower the degradation rate was. It was beneficial for carrying through the photocatalysis reaction when the reaction solution was under the deflecting acid and alkali conditions. The study of kinetics showed that the reaction of photodegradation on landfill leachate conformed to first-order kinetics. The reaction rate equation was  $C_t = C_0 e^{-0.0238t}$  mg/L (the initial  $\text{COD}_G$  was 472.7 mg/L). [Conclusion] It was feasible of using supported  $\text{TiO}_2$  membrane as photocatalyst for degrading landfill leachate.

**Key words** Photodegradation;  $\text{TiO}_2$ ; Landfill leachate; Kinetics

城市生活垃圾渗滤液属于难降解的高浓度有机污水。研究资料表明, 采用单一生物法处理废水, 尤其对于那些 BOD/ COD 低时难以生物降解或含有毒性物质的垃圾渗滤液, 难以达到国家所要求的排放标准。半导体光催化剂在紫外光辐射条件下, 可产生强氧化能力的羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ),  $\cdot\text{OH}$  可氧化(降解) 各类有机物并使之矿化, 最终生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等对环境无害的无机小分子化合物<sup>[1-2]</sup>。其中,  $\text{TiO}_2$  因其易得、耐腐蚀、对光稳定以及较强的光催化氧化能力而受人瞩目。稳定、牢固并具有高催化活性的固定化  $\text{TiO}_2$  膜的制备及其光催化活性的提高是目前研究的热点<sup>[3-4]</sup>。研究者曾对半导体催化剂  $\text{TiO}_2$  的固定化技术进行了研究, 并以玻璃纤维布为载体负载  $\text{TiO}_2$ , 作为光催化剂对垃圾渗滤液进行了深度处理, 同时研究了  $\text{TiO}_2$  的负载量等因素对降解率的影响, 取得了较好的处理效果<sup>[5-7]</sup>。在前人研究基础上, 笔者采用自制玻璃筒为载体负载  $\text{TiO}_2$  光催化剂, 对垃圾渗滤液进行处理, 探讨了玻璃负载  $\text{TiO}_2$  光催化降解垃圾渗滤液的影响因素及反应动力学。

## 1 材料与方

**1.1 材料** 高压汞灯: 功率 400 W、波长 253.7 nm、光强  $210 \mu\text{W cm}^2$  (长沙科星光源电器厂); 紫外灯: 功率 10 W、波长 253.7 nm、光强  $21.4 \mu\text{W cm}^2$  (长沙科星光源电器厂); 微波密封消解 COD 速测仪(汕头环海工程总公司制造); 722 型光栅分光光度计(山东高密度分析仪器厂); 反应装置见图 1。

## 1.2 方法

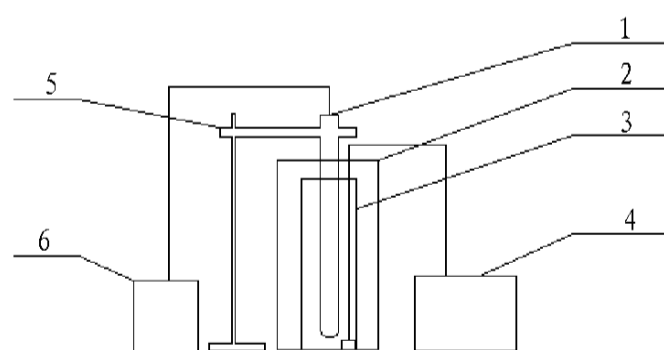
**1.2.1 试验设计。**量取一定浓度的垃圾渗滤液 600 ml, 按图

基金项目 国家教育部《高等学校骨干教师资助计划》资助项目 (1965)。

作者简介 刘春英 (1976 - ), 女, 江西南康人, 讲师, 在读硕士, 从事环境监测与评价、水处理研究。

收稿日期 2008-06-02

1 所示, 将催化剂纳米  $\text{TiO}_2$ / 玻璃筒膜插入溶液中, 空气发生器的曝气头放在反应器底部间断鼓气, 在提供光催化反应所需氧的同时起搅拌作用。用 400 W 的高压汞灯作光源插入玻璃筒内进行照射, 观测记录垃圾渗滤液的光催化降解率与反应时间的变化关系。考察 UV、UV/  $\text{O}_2$ 、UV/  $\text{O}_3$ 、UV/ Ferton、UV/  $\text{TiO}_2$ /  $\text{O}_2$  在初始 pH 值 3 ~ 4, 初始  $\text{COD}_G$  为 327 mg/L, 以 10 W 石英紫外灯作光源, 分别对垃圾渗滤液进行光催化氧化和光氧化处理, 对去除效果进行  $-\ln(C_t/C_0) - t$  的拟合, 比较催化活性。



注: 1 为高压汞灯; 2 为反应器; 3 为  $\text{TiO}_2$  膜; 4 为臭氧/空气发生器; 5 为铁架台; 6 为电源稳压器。

Note: 1. High pressure mercury lamp; 2. Photo-reactor; 3.  $\text{TiO}_2$  film; 4. Ozone/air generator; 5. Ring stand; 6. The manostat of power supply.

图 1 光催化降解垃圾渗滤液的试验装置

## Fig. 1 Test device of photocatalyzing landfill leachate

**1.2.2 分析方法。**试验所用垃圾渗滤液取自南昌市麦园垃圾填埋场经过生物处理过的溶液, 其 pH 值为 8 左右, COD 值为 300 ~ 600 mg/L。取 600 ml 垃圾渗滤液, 调 pH 值后移到内有  $\text{TiO}_2$  膜的反应器内, 通入空气, 用高压汞灯进行光照, 一定时间后, 取反应前后的溶液  $\text{COD}_G$  采用微波消解快速测定并计算  $\text{COD}_G$  去除率<sup>[8]</sup>。

2 结果与分析

2.1 光催化降解时间和初始浓度对降解率的影响 由图2可知,随着溶液初始 COD<sub>G</sub> 值的增加,COD<sub>G</sub> 的降解率降低。当初始 COD<sub>G</sub> 为 191.6 mg/L 时,60 min 内降解率可达81.0%,当初始 COD<sub>G</sub> 为 876 mg/L 时,60 min 内降解率只有36.2%。因为随着溶液初始 COD<sub>G</sub> 值的增加,反应液中的有机物质越多,这就需要消耗更多的·OH 和 O<sub>2</sub><sup>2-</sup>,而在相同的光照时间和 TiO<sub>2</sub> 膜的条件下,所产生的电子-空穴对和·OH 的量是恒定的,因此 COD<sub>G</sub> 值越高,降解率就越低。

2.2 溶液起始 pH 值对降解率的影响 由图3可知,pH 值在接近7 时,COD<sub>G</sub> 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 值的强烈影响,且跟 TiO<sub>2</sub> 在纯水中等电点6 左右有关。在强酸性或强碱性情况下,去除率较高,因为 pH 值较低或较高都使其带上较多的电荷或空穴。

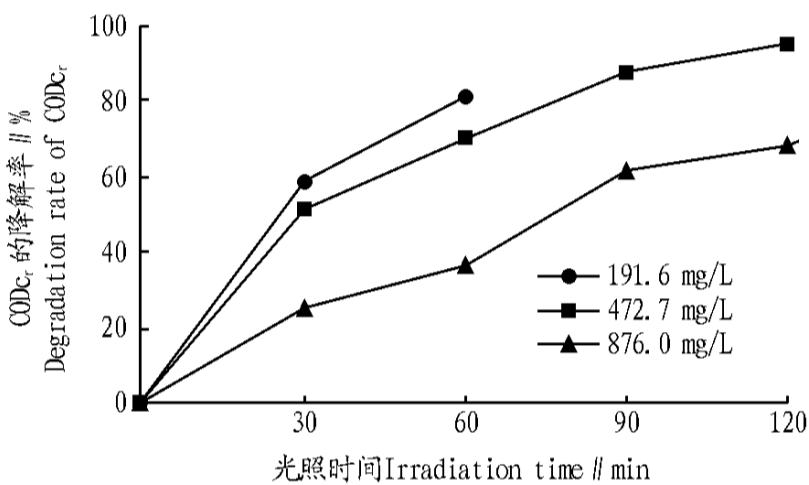


图2 垃圾渗滤液的初始浓度与光催化降解率的关系

Fig.2 Relation of initial concentration of landfill leachate and photodegradation rate

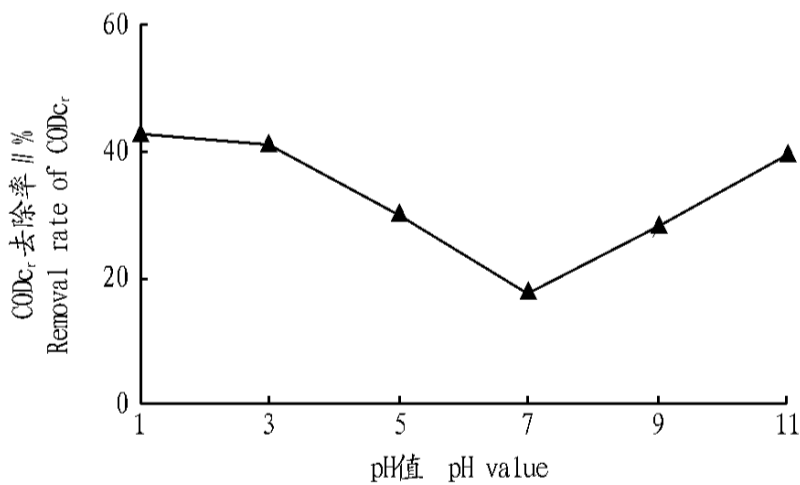


图3 pH 值对垃圾渗滤液光催化降解率的影响

Fig.3 Effects of pH value on the photodegradation rate of landfill leachate

2.3 反应动力学研究结果 试验结果表明,以 TiO<sub>2</sub> 为催化剂的光催化反应动力学普遍符合 Langmuir-Hrshwood 动力学方程<sup>[9]</sup>。在 TiO<sub>2</sub> 光催化反应中,决定反应速率的主要因素是:空穴产生的速率;表面吸附·OH 和 A·(底物)的速率。表面的空穴、·OH 和 A·的反应速率公式可表示为:

$$V = k_1 = k_1 k_2 C / (1 + k_2 C)$$

式中, V 为反应速率; C 为底物的浓度; k<sub>1</sub> 和 k<sub>2</sub> 分别为表观反应速率常数及吸附平衡常数。当底物的浓度很低时, k<sub>2</sub> C << 1, 则: V ≈ k<sub>1</sub> k<sub>2</sub> C; -ln(C/C<sub>0</sub>) = k<sub>1</sub> k<sub>2</sub> t = K。此时反应表现为表观一级反应, -ln(C/C<sub>0</sub>) 与 t 为线性关系, K = k<sub>1</sub> k<sub>2</sub>, 为表观一级反应速率常数。将不同初始浓度的垃圾渗滤液在试验条件下进行光降解,结果见 ln(C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>) - t 的关系图(图4)。

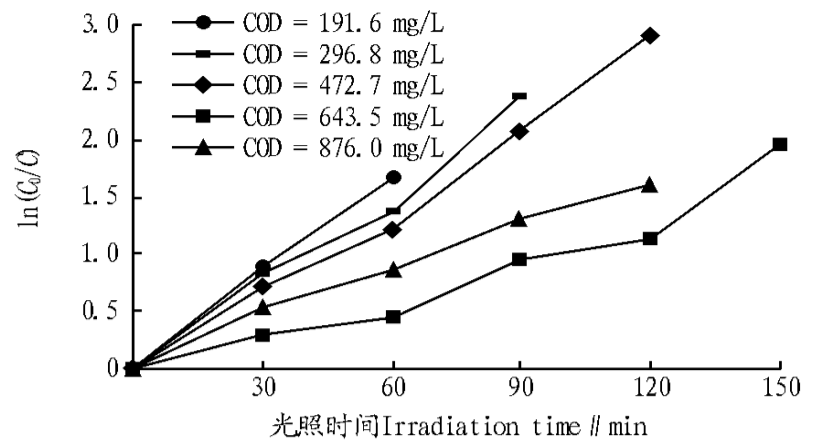


图4 -ln(C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub>) - t 的关系

Fig.4 Relation of -ln(C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub>) - t

由图4可知,ln(C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>) 与 t 呈线性关系(其中 C<sub>t</sub> 为反应时间 t 时 COD 的瞬时浓度(mg/L), C<sub>0</sub> 为原水 COD 的初始浓度, t 为反应时间(s)),当初始浓度为 191.6 mg/L 时,拟合直线方程为:

$$\ln C_t = \ln C_0 - 0.0277 t \quad (R = 0.9993)$$

$$\text{即 } C_t (\text{mg/L}) = C_0 e^{-0.0277 t}$$

$$\text{或 } r [\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{min})] = \frac{-dC_t}{dt} = 0.0277 C_t$$

同理,分别求出其他浓度的反应速率方程(表1)。

表1 不同初始浓度的一级反应动力学方程及参数

Table 1 First-order kinetics equation and parameters of different initial concentrations

浓度 mg/L	动力学方程	R	反应速率常数 K min	t 半衰期 min
Concentration	Kinetics equation		Reaction rate constant	t <sub>1/2</sub> life
191.6	C <sub>t</sub> = C <sub>0</sub> e <sup>-0.0277t</sup>	0.99	0.0277	25
296.8	C <sub>t</sub> = C <sub>0</sub> e <sup>-0.0256t</sup>	0.99	0.0256	27
472.7	C <sub>t</sub> = C <sub>0</sub> e <sup>-0.0238t</sup>	0.99	0.0238	29
643.5	C <sub>t</sub> = C <sub>0</sub> e <sup>-0.0133t</sup>	0.99	0.0133	52
876.0	C <sub>t</sub> = C <sub>0</sub> e <sup>-0.0122t</sup>	0.96	0.0122	57

由试验结果可知, -ln(C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub>) - t 呈线性相关性,且相关系数 R > 0.9,表明垃圾渗滤液光催化降解反应为一级反应。

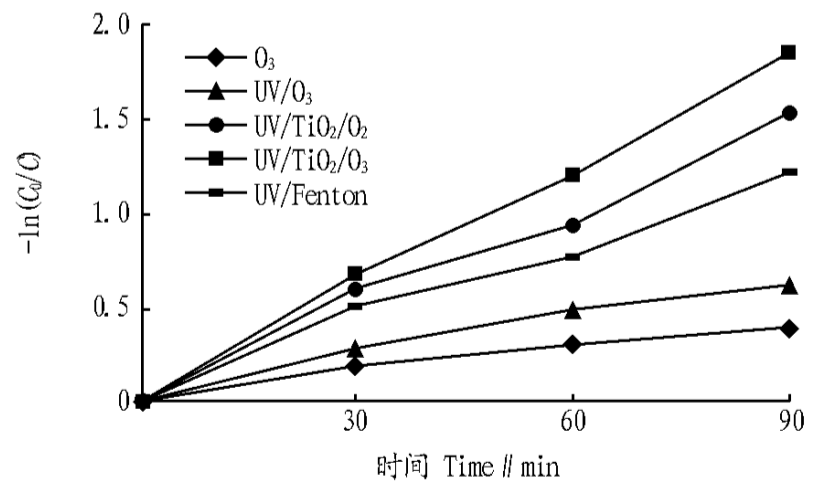


图5 不同工艺条件下 -ln(C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub>) - t 的关系

Fig.5 Relation of -ln(C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub>) - t under different process conditions

2.4 催化活性的比较结果 由图5和表2可知,O<sub>3</sub>、UV/O<sub>3</sub>、UV/TiO<sub>2</sub>、UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>和UV/Fenton对垃圾渗滤液的降解均符合一级反应动力学。由 COD<sub>G</sub> 的反应速率 K<sub>UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub></sub> > K<sub>UV/TiO<sub>2</sub></sub> > K<sub>UV/Fenton</sub> > K<sub>UV/O<sub>3</sub></sub> > K<sub>O<sub>3</sub></sub>,可知处理效果最好的是 UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>,其次是 UV/TiO<sub>2</sub>,这说明 TiO<sub>2</sub> 膜具有很好的光催化氧化效果,O<sub>3</sub> 对光催化氧化反应具有协同作用。TiO<sub>2</sub> 膜

光催化氧化去除COD<sub>G</sub>的效果与UV/ Fenton 反应体系中的光氧化处理效果相当,因为Fenton 试剂是亚铁离子和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的组合,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 是强氧化剂,而Fe<sup>2+</sup> 是催化剂,它能催化分解H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生的自由基(·OH) 等强氧化剂,因此UV/ Fenton 的光氧化反应也有较好的处理效果。

表2 垃圾渗滤液降解的 $-\ln(C_t/C_0) - t$  的回归分析结果

Table 2  $-\ln(C_t/C_0) - t$  regression analysis of the landfill leachate degradation

处理方法 Treatment method	动力学方程 Kinetics equation	反应速率 常数 K min Reaction rate constant	相关系数 R Correlation coefficient	T <sub>半衰期</sub> min T <sub>half-life</sub>
O <sub>3</sub>	$C_t = C_0 e^{-0.0045t}$	0.004 5	0.98	154.0
UV/ O <sub>3</sub>	$C_t = C_0 e^{-0.0068t}$	0.006 8	0.98	102.0
UV/ TiO <sub>2</sub>	$C_t = C_0 e^{-0.0164t}$	0.016 4	0.99	42.3
UV/ TiO <sub>2</sub> / O <sub>3</sub>	$C_t = C_0 e^{-0.0201t}$	0.020 1	0.99	34.5
UV/ Fenton	$C_t = C_0 e^{-0.0131t}$	0.013 1	0.99	52.9

### 3 结论

(1) 负载TiO<sub>2</sub> 光催化氧化技术用于垃圾填埋场渗滤液的深度处理是可行的,可氧化一般生物处理难于降解的有机污染物。

(2) 光催化氧化降解垃圾渗滤液的影响因素为反应时间、溶液的初始浓度、溶液初始pH 值等。动力学研究结果表

明,COD<sub>G</sub> 的去除率对COD<sub>G</sub> 的浓度为一级反应,反应速率方程为: $C_t = C_0 e^{-0.0238t}$  (mg/L) (初始COD<sub>Cr</sub> 为472.7 mg/L)。

(3) 综合O<sub>3</sub>、UV/ O<sub>3</sub>、UV/ TiO<sub>2</sub>、UV/ TiO<sub>2</sub>/ O<sub>3</sub> 和UV/ Fenton 5 种方法处理生化液的试验结果可知,5 种方法去除COD<sub>G</sub> 的反应速率常数K 为K<sub>UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub></sub> > K<sub>UV/TiO<sub>2</sub></sub> > K<sub>UV/Fenton</sub> > K<sub>UV/O<sub>3</sub></sub> > K<sub>O<sub>3</sub></sub>, 处理效果最好的是UV/ TiO<sub>2</sub>/ O<sub>3</sub>, 其次是UV/ TiO<sub>2</sub>, 这说明TiO<sub>2</sub> 膜具有很好的光催化氧化效果,O<sub>3</sub> 对光催化氧化反应具有协同作用。

### 参考文献

- [1] 席北斗,刘鸿亮. 钛酸四丁酯水解制备TiO<sub>2</sub> 半导体光催化剂研究[J]. 环境科学学报,2001,21(2):144-147.
- [2] 尹晓敏,程永清. 纳米TiO<sub>2</sub> 光催化剂在废水处理中的应用研究[J]. 纳米材料与应用,2006,2(3):10-14.
- [3] 贺飞,唐怀军,赵文宽,等. 纳米TiO<sub>2</sub> 光催化剂负载技术研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2001,2(2):47-58.
- [4] 银董红,邓吨英,陈恩伟,等. 溶胶-凝胶法制备TiO<sub>2</sub> 薄膜的研究进展[J]. 工业催化,2004,12(1):1-6.
- [5] 弓晓峰,樊华,孔新红. 紫外光氧化法处理垃圾渗滤液的研究[J]. 环境保护,2003(3):15-17.
- [6] 弓晓峰,简敏菲,刘春英. 玻璃纤维布负载TiO<sub>2</sub> 膜光催化氧化垃圾渗滤液[J]. 重庆环境科学,2003,25(11):56-57,76.
- [7] 刘春英,弓晓峰. 玻璃负载TiO<sub>2</sub> 膜光催化降解垃圾渗滤液的研究[J]. 生态科学,2006,25(4):363-366.
- [8] 廖建萍,于珊. 微波密封消解COD 速测仪的应用及探讨[J]. 中国公共卫生,2001,17(5):444-445.
- [9] PRASHANT V K. Photochemistry on nonreactive and reactive( semiconductor) surfaces[J]. Chem Rev,1993,93:267-300.