

零价铁降解水中聚乙烯醇的试验研究

董子萱¹, 李攀^{1,2}, 于水利^{1,2}, 侯立安¹, 陶征³, 刘亚男³

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 3. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 针对含有高浓度聚乙烯醇(PVA)的印染退浆废水可生化性差的问题,采用零价铁(ZVI)降解PVA,研究了ZVI投加量、初始pH值、反应温度、DO浓度等因素的影响,采用加入羟基自由基屏蔽剂的间接方法和电子自旋共振波谱检测羟基自由基的直接方法探究了反应机理,并分析了ZVI降解PVA的反应动力学。结果表明,增加ZVI投加量、降低溶液初始pH值、升高反应温度、增加DO浓度能够提高零价铁对PVA的去除率,采用微气泡曝气可使PVA去除率提高10%,在酸性有氧条件下ZVI对PVA的去除作用主要归因于类芬顿反应中产生的羟基自由基。

关键词: 聚乙烯醇; 零价铁; 羟基自由基; 微气泡

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)01-0114-04

Experimental Study on Degradation of Polyvinyl Alcohol in Water by Zero-valent Iron

DONG Zi-xuan¹, LI Pan^{1,2}, YU Shui-li^{1,2}, HOU Li-an¹, TAO Zheng³, LIU Ya-nan³

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: To solve the problem of poor biodegradability of desizing wastewater containing high concentration of polyvinyl alcohol (PVA), zero-valent iron (ZVI) was used to degrade PVA. The influence of ZVI dosage, initial pH, reaction temperature and DO concentration on the degradation of PVA was investigated. The degradation mechanisms using an indirect method of hydroxyl radical scavenger and a direct method of radical detection by electron spin resonance (ESR) were studied, and the degradation kinetics of PVA by ZVI were analyzed. The results showed that larger ZVI dosage, lower initial pH, higher temperature, and higher DO concentration could improve the degradation rate of PVA by ZVI, and under the condition of microbubble aeration, the removal rate of PVA could be increased by 10%. The degradation of PVA by ZVI under acidic and aerobic condition was mainly attributed to hydroxyl radicals produced in the Fenton-like reaction.

Key words: PVA; ZVI; hydroxyl radical; microbubble

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51208366); 上海市自然科学基金资助项目(12ZR1451000); 污染控制与资源化研究国家重点实验室自主研究基金资助项目(PCRRY11011)

通信作者: 李攀 E-mail: lipan@tongji.edu.cn

聚乙烯醇(PVA)普遍应用于纺织印染行业,是一种人工合成的、易溶于水的高分子印染原料。PVA 会使水体表面生成大量泡沫,阻碍了水体与大气的传质传递,使得好氧微生物活动减弱,进而引起水质恶化。PVA 可生化性差,目前国内外对含有 PVA 的印染废水的处理技术主要有生物法、物理法和高级氧化法^[1~3]。近年来,很多学者对零价铁在印染废水处理应用方面进行了一系列创新性的研究,证明零价铁是一种对有机染料普遍有效的还原剂^[4,5],另外,零价铁与其他水处理工艺的联用,在印染废水处理方面也具有广泛的应用前景^[6~8]。零价铁在去除难降解有机物方面具有独特的优势,但是对于零价铁的降解机理仍缺乏进一步研究。基于此,笔者采用零价铁粉末降解 PVA,研究其降解 PVA 的影响因素和降解机理。

1 试验材料与方法

1.1 试剂与仪器

聚乙烯醇(PVA)、碘化钾、碘、硼酸、零价铁粉末、叔丁醇等试剂均购自国药集团化学试剂有限公司。

所用仪器包括 pH 计、溶氧仪、紫外可见分光光度计、六联搅拌机、微气泡发生装置、电子自旋共振波谱分析仪、扫描电子显微镜(SEM)等。

1.2 试验方法

将 1 L 浓度为 30 mg/L 的 PVA 溶液置于烧杯内,在六联搅拌机上搅拌,保持试验所需温度,用盐酸和氢氧化钠溶液调节初始 pH 值,加入 ZVI,定时取样测定 PVA 浓度。在使用微气泡发生装置的试验中,将进水口与出水口同时置于溶液中,启动微气泡发生装置,同时监测溶液中的 DO 浓度。

1.3 分析方法

PVA 浓度采用紫外可见分光光度法测定;羟基自由基采用 ESR 谱仪检测,自由基捕获剂为 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)。

2 结果与讨论

2.1 ZVI 降解 PVA 的影响因素

2.1.1 ZVI 投加量的影响

在初始 pH 值为 3.0、温度为 25 ℃ 的条件下,改变 ZVI 投加量,PVA 去除率随时间的变化如图 1 所示。可知,ZVI 投加量越大,PVA 去除率就越高,这是因为该反应为表面反应,较多的 ZVI 能提供较多的反应活性位点,从而加速 PVA 的降解。

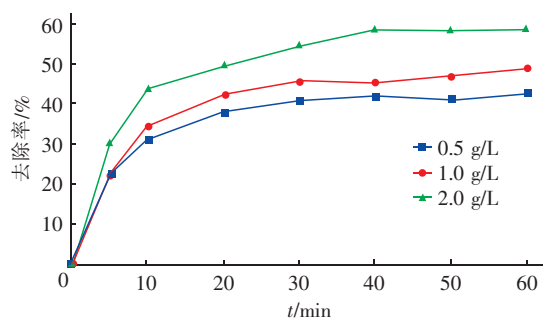


图 1 ZVI 投加量对降解 PVA 的影响

Fig. 1 Influence of ZVI dosages on degradation of PVA

2.1.2 初始 pH 值的影响

在 ZVI 投加量为 1.0 g/L、温度为 25 ℃ 的条件下,改变初始 pH 值,考察初始 pH 值对 ZVI 降解 PVA 的影响,结果见图 2。可知,PVA 去除率随初始 pH 值的降低而迅速升高。这说明 ZVI 降解 PVA 是酸驱反应,这是因为低 pH 值条件有利于 ZVI 迅速释放大量电子并与溶液中的 H^+ 反应,使溶液 pH 值升高,生成的新生态 Fe^{2+} 与 H_2O_2 构成 Fenton 反应的条件,从而加快破坏 PVA 中的 C—C 键。

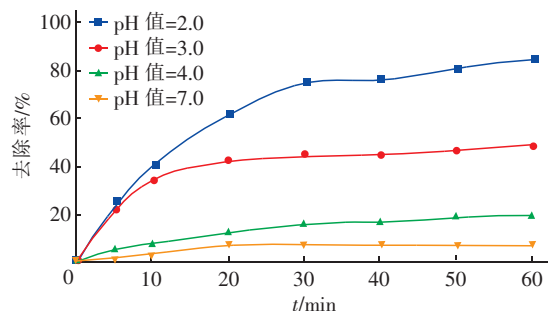


图 2 初始 pH 值对 ZVI 降解 PVA 的影响

Fig. 2 Influence of initial pH on degradation of PVA by ZVI

2.1.3 温度的影响

在初始 pH 值为 3.0、ZVI 投加量为 1.0 g/L 的条件下,改变反应温度(15、20、25、35 ℃),考察其对 ZVI 降解 PVA 的影响。结果表明,当温度为 15 ℃ 时,反应 60 min 后 PVA 去除率为 32%;当温度升高到 35 ℃ 时,去除率增加至 56%。温度越高,反应速率越快,对 PVA 的去除率就越高,这说明零价铁降解 PVA 的过程是一个吸热过程。

2.1.4 DO 浓度的影响

在 ZVI 投加量为 1.0 g/L、初始 pH 值为 3.0、温度为 25 ℃ 的条件下,向 PVA 溶液中通入氮气使其 DO 浓度保持为零,结果表明,在无氧条件下,ZVI 对 PVA 的去除率几乎为零,说明溶解氧是 ZVI 降解

PVA 的必要条件。

为了进一步提升 ZVI 对 PVA 的降解速率,尝试采用普通空气大气泡和微米气泡曝气增加 DO 浓度,结果如图 3 所示。

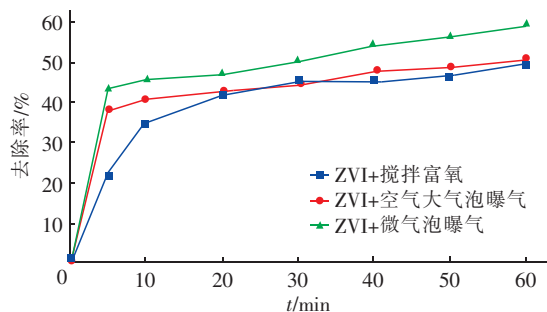


图3 曝气方式对 ZVI 降解 PVA 的影响

Fig.3 Influence of aeration on degradation of PVA by ZVI

由图 3 可知,在 PVA 溶液中无论通入大气泡还是微气泡进行曝气,反应前 10 min 都能提高 ZVI 对 PVA 的降解速率。通入大气泡曝气时,反应 60 min 后对 PVA 的总去除率没有明显变化;而通入微气泡曝气时,反应 60 min 后对 PVA 的总去除率提高更为明显,相比搅拌富氧提高了 10%。这是由于空气大气泡在 ZVI 反应前期提供了必要的溶解氧,在高浓度 H^+ 刺激下,加速了 ZVI 的反应速率。而在酸性条件下,空气微气泡在收缩破灭过程中能产生大量的羟基自由基^[9],另外,气液传质速率和效率均与气泡直径成反比^[10],微气泡强化了氧气传质速率,加快了反应速率,从而使 PVA 去除率提高。

2.2 ZVI 降解 PVA 的机理

2.2.1 羟基自由基屏蔽剂对降解 PVA 的影响

采用叔丁醇(TBA)作为羟基自由基屏蔽剂,研究 ZVI 降解 PVA 的机理,为保证屏蔽剂过量,TBA 投量为 100 mg/L,ZVI 对 PVA 的降解效果见图 4。

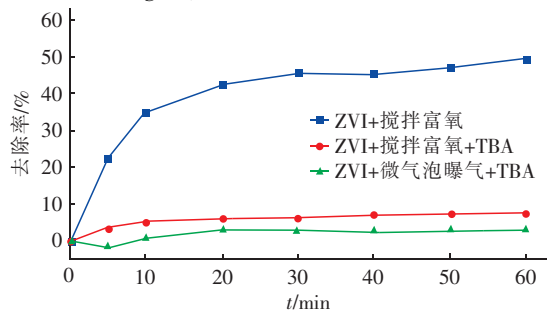


图4 添加 TBA 对 ZVI 去除 PVA 的影响

Fig.4 Influence of TBA addition on degradation of PVA by ZVI

由图 4 可知,在搅拌富氧和微气泡曝气两种条件下,添加 TBA 对 ZVI 降解 PVA 均有非常明显的抑制作用,这间接证明了 ZVI 降解 PVA 的反应是羟基自由基主导的反应。

2.2.2 羟基自由基的直接检测对比

控制溶液初始 pH 值为 3.0,采用 ESR 谱仪对微气泡曝气和无氧(通入氮气)两种条件下进行羟基自由基的定性检测,结果表明,在微气泡曝气条件下,反应 3.5 min 后,可在 ESR 谱仪上观察到产生 DMPO/ $\cdot OH$ 复合物的信号强度比为 1:2:2:1 的四线谱,而在无氧条件下,DMPO/ $\cdot OH$ 复合物的信号几乎观测不到。这说明在有氧条件下,反应体系中产生了 $\cdot OH$,ZVI 对 PVA 的降解主要归因于类芬顿反应中产生的 $\cdot OH$ 。

2.2.3 ZVI 降解 PVA 的反应动力学及机理

针对初始 pH 值为 2.0 和 3.0 的反应体系进行反应动力学研究。结果表明,当初始 pH 值为 2.0 时,整个反应过程中 pH 值变化不大,符合准二级动力学,得到的动力学方程为: $1/C = 0.00293t + 0.03132$, $R^2 = 0.9876$,其中, C 为 t 时刻溶液中的 PVA 浓度。由此得到的表观反应速率常数 $K_{obs} = 0.00293 \text{ L}/(\text{mg} \cdot \text{s})$,半衰期 $t_{1/2} = 10.7 \text{ min}$ 。

当初始 pH 值为 3.0 时,整个反应过程中 pH 值在不断变化,并不符合准二级动力学,但是分别在 pH 值变化较快的前 10 min 和基本稳定的 20 ~ 60 min 均满足准一级动力学,得到的动力学方程分别为: $\ln(C/C_0) = -0.04179t - 0.02422$, $R^2 = 0.9693$; $\ln(C/C_0') = -0.0277t - 0.08178$, $R^2 = 0.9050$ 。其中, C_0 为初始 PVA 浓度, C_0' 为反应 10 min 时的 PVA 浓度。由此得到前 10 min 的表观反应速率常数 $K_{obs} = 0.04179 \text{ min}^{-1}$,20 ~ 60 min 的表观速率常数 $K_{obs} = 0.0277 \text{ min}^{-1}$ 。可以看出,前 10 min 的反应速率明显比之后的反应速率要快,这是由于 ZVI 降解 PVA 的过程对 H^+ 和溶解氧的依赖性很强,这与前 10 min pH 值急剧升高、DO 浓度急剧下降(见图 5)相符。在前 10 min,溶液的 pH 值较低,DO 浓度较高,会加速 ZVI 的氧化腐蚀,从而促进 ZVI 释放更多的电子和新生态氢,加速了 PVA 中 $C=C$ 键的断裂,同时类芬顿反应产生 $\cdot OH$,促进了对 $-OH$ 的氧化和 $C-C$ 键的断裂;而在 20 ~ 60 min 内,由于体系的 pH 值保持在 6.0 左右, H^+ 过少,从而使反应速率下降。

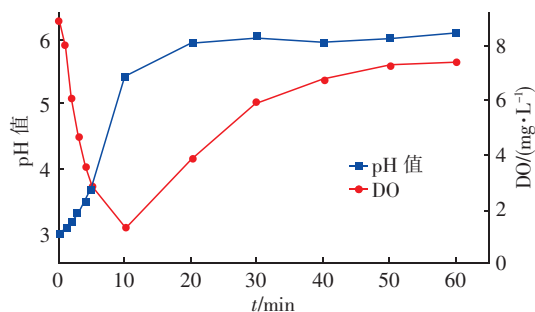


图 5 pH 值和 DO 浓度随时间的变化(初始 pH 值 = 3.0)

Fig. 5 Change of pH and DO with time at initial pH = 3.0

3 结论

① 增加 ZVI 投加量、降低溶液初始 pH 值、升高反应温度、增加溶解氧浓度能够提高零价铁对 PVA 的去除率,零价铁与微气泡曝气联用可使 PVA 去除率提高 10%。

② 酸性有氧条件下零价铁降解 PVA 主要归因于类芬顿反应中产生的羟基自由基。

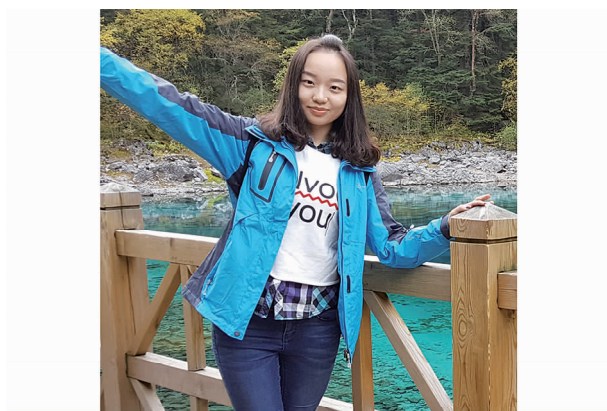
③ 零价铁对 PVA 的降解在初始 pH 值 = 2.0 时符合准二级动力学;初始 pH 值 = 3.0 时,在前 10 min 和 20 ~ 60 min 分别符合准一级动力学,前 10 min 反应速率快,这是因为低 pH 值、高 DO 浓度的条件有利于零价铁释放电子和产生 $\cdot\text{OH}$ 。

参考文献:

- [1] Wang J, Long M C, Zhang Z J, *et al.* Removal of organic compounds during treating printing and dyeing wastewater of different process units[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(1): 195 - 202.
- [2] Verma A K, Dash R R, Bhunia P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters [J]. *J Environ Manage*, 2012, 93(1): 154 - 168.
- [3] Meric S, Sencuk H, Belgiorno V. Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation - flocculation processes[J]. *Water Res*, 2005, 39(6): 1147 - 1153.
- [4] He Y, Gao J F, Feng F Q, *et al.* The comparative study

on the rapid decolorization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes by zero-valent iron[J]. *Chem Eng J*, 2012, 179(4): 8 - 18.

- [5] Pan F, Luo Y, Zhang L R, *et al.* Degradation of reactive Brilliant Red X-3B by zero-valent iron/activated carbon system in the presence of microwave irradiation [J]. *Water Sci Technol*, 2011, 64(12): 2345 - 2351.
- [6] Le C, Wu J H, Li P, *et al.* Decolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 19 by the combination of persulfate and zero-valent iron[J]. *Water Sci Technol*, 2011, 64(3): 754 - 759.
- [7] Shu H Y, Chang M C, Chang C C. Integration of nanosized zero-valent iron particles addition with UV/H₂O₂ process for purification of azo dye Acid Black 24 solution [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 167(1/3): 1178 - 1184.
- [8] 赵宗山, 刘景富, 邵超, 等. 离子交换树脂负载零价纳米铁快速降解水溶性偶氮染料[J]. *中国科学 B 辑: 化学*, 2008, 38(1): 60 - 66.
- [9] Takahashi M, Chiba K, Li P. Formation of hydroxyl radicals by collapsing ozone microbubbles under strongly acidic conditions[J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111(39): 11443 - 11446.
- [10] Li P, Takahashi M, Chiba K. Degradation of phenol by the collapse of microbubbles [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(10): 1371 - 1375.



作者简介:董子萱(1992 -), 女, 山西运城人, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术。

E-mail: dongzixuanbslt@163.com

收稿日期: 2016 - 06 - 25