

TiO₂ 光催化提高聚乙烯醇废水可生化性的研究

张 勇¹, 秦 杨², 程盼盼¹, 马陈焜¹, 张显球¹

(1. 南京师范大学环境学院, 江苏 南京 210023)

(2. 中石油东北炼化工程有限公司吉林设计院, 吉林 吉林 132011)

[摘要] 以粉末 TiO₂ 为光催化剂研究了光催化技术提高聚乙烯醇(PVA)废水可生化性的可行性. 结果表明, 催化剂的最佳投加量与光照时间有关, 当光照时间为 2 h, 最佳催化剂投加量为 1.38 g/L; pH 对处理效果影响较大, 最佳 pH 值范围为 5~7; 光催化后 PVA 模拟废水中共轭双键生成, 废水 B/C 比则相应提高, 2 h 后可达 0.46, 已满足生化处理要求, 即采用光催化-生化组合工艺时, 光催化时间控制在 2 h 以内较为合理.

[关键词] 聚乙烯醇, 光催化, 废水, 可生化性

[中图分类号] X703.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-1292(2017)02-0075-06

Study on Feasibility of the Biodegradability Increase of Polyvinyl Alcohol Wastewater by TiO₂ Photocatalysis

Zhang Yong¹, Qin Yang², Cheng Panpan¹, Ma Chenhuang¹, Zhang Xianqiu¹

(1. School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(2. CNPC Northeast Refining and Chemical Engineering Co. Ltd Jilin Design Institute, Jilin 132011, China)

Abstract: The feasibility of the biodegradability increase of polyvinyl alcohol (PVA) wastewater by TiO₂ photocatalysis is studied in this article. The study shows that the optimum adding amount of the catalyst is related to the illumination time, such as amount of 1.38g/L to illumination time of 2 hours correspondence. The optimal range of pH value which has a great effect on removal efficiency is from 5 to 7. The conjugated bond is produced in PVA simulated wastewater during the light catalyzed reaction, and the B/C ratio increases correspondingly, which can reach 0.46 after 2 hours. The biodegradability has met the demands of biological treatment, which shows that reasonable photocatalytic time should be controlled within 2 hours during the integrated process of photocatalysis biological treatment.

Key words: polyvinyl alcohol, photocatalysis, wastewater, biodegradability

聚乙烯醇(PVA)具有多元醇的典型化学性质, 有较好的化学稳定性、水溶性、粘结性、热稳定性等独特性能^[1], 被广泛应用于生产涂料、粘合剂、纤维浆料、纸品加工剂、分散剂等产品. 2009 年我国 PVA 消费量近 50 万 t, 其中聚合助剂、织物浆料、涤纶纤维及造纸浆料对 PVA 的需求量分别占总消费量的 36.2%、19.8%、12.1% 和 8.4%^[2]. PVA 普遍存在于纺织、印染及造纸等行业排放的废水中, 是其中主要的难降解物质之一^[3], 该类废水当前处理技术主要为化学法及生物法.

化学法有混凝沉淀、超临界氧化、化学氧化及光催化氧化等. 卢旭东等^[4]以硼砂为混凝剂、硫酸钠为助凝剂、硫酸铁为沉淀剂对含聚乙烯醇的胶粘剂废水进行混凝处理, 反应 4 h 后可使胶粘剂废水的 COD_{Cr} 去除率达到 89.6%. 何凤媚等^[5]采用超临界水气化技术处理 PVA 水溶液, 反应温度达 400~500 °C, 压力达 24 MPa, 以 Ni/ZrO₂ 为催化剂, 气化反应中间产物主要为链状烷烃、环烷烃、芳香烃及小分子酸. 化学氧化法中以 Fenton 试剂为氧化剂降解浓度为 1.5 g/L 的 PVA 模拟废水, 反应时间为 40 min 时 PVA 的降解率可达 93.3%^[6]. 机理层面的研究表明^[7], 当 PVA 被 Fenton 试剂氧化时, 可生成大量 CO₂, 同时生成醛、有机酸等酸性中间产物. 除 Fenton 试剂外, 亦有采用高铁酸钾与次氯酸钠^[8]、臭氧^[9]等氧化剂, 在上述氧化

收稿日期: 2016-12-01.

基金项目: 江苏省环保科研课题(2013014)、江苏省环境工程重点实验室开放课题(KF2014007).

通讯联系人: 张勇, 博士, 副教授, 研究方向: 水处理新技术. E-mail: zy@njnu.edu.cn

剂的作用下,PVA 断链成小分子物质,最终降解产物主要为羧基化合物. 光催化氧化技术因对毒性大、难生物降解的直链烃类、卤代芳香烃等物质具有很好的氧化分解作用,其在 PVA 降解上的应用也日益受到国内外学者的关注^[10-13],但当前大部分研究均以光催化作为单一处理技术,尚未考虑能耗、稳定性等因素.

生物法具有处理效果稳定、运行费用省、二次污染低等优点,但因 PVA 可生化性较差,含 PVA 废水的厌氧或好氧生物处理降解速率慢^[14-15],采用传统的活性污泥法处理很难达到满意的效果^[16]. 20 世纪 70 年代以来,国外学者开始进行高效 PVA 降解菌株的分离^[17-19]. 但分离出的高效 PVA 降解菌株仍需较长的停留时间^[20],即使是以聚乙烯醇为唯一碳源筛选获得的高效降解菌株,其降解 1 g/L 的 PVA 仍需 54 h^[21].

综上所述,化学法可取得较好的 PVA 降解效果,但通常存在运行费用高、二次污染等问题;生物法虽然费用低、处理稳定,但对于可生化性较差的 PVA,直接应用亦有困难. 近年来有研究者尝试将化学法与生物法结合处理难降解 PVA 废水,如采用芬顿预氧化-生化法处理 PVA 废水^[22],与单纯生化法相比,预氧化后 PVA 降解效率可提高 17%. 光催化法作为预处理技术用于提高难降解有机废水可生化性亦有相关文献报道^[23-24],但关于光催化技术处理 PVA 废水的报道大部分以矿化为目的,而完成矿化需足够长的时间,消耗大量电力. 本文拟以光催化为预处理技术对模拟 PVA 废水进行初步降解,以提高 PVA 废水的可生化性为目的,探讨光催化-生化组合工艺处理 PVA 废水的可行性.

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

试验在自制光催化反应器中进行,如图 1 所示. 光源设于反应器内石英套管中心,采用主波长为 254 nm 的 8 W 紫外灯(上海晨辰照明电器有限公司). 套管间为冷却系统,控制体系在室温下进行反应. 套管外石英管中装模拟 PVA 废水进行光催化降解. 为防止模拟废水中粉末 TiO_2 沉淀,通入压缩空气进行搅拌. 本试验不考察曝气量对处理效果的影响,试验初期确定可有效防止催化剂粉末沉淀的最小通气量约 120 mL/min,在整个试验过程中保持该通气量不变. 根据设定的条件反应一段时间后间隔取样、分离并分析相关指标.

1.2 试验用水

称取 0.84 g PVA(平均聚合度 1 750)放入 1 000 mL 烧杯中,将烧杯放在搅拌器上,在 60 °C 水中溶胀 0.5 h,然后加热至 90 °C 直至溶解,冷却后将其稀释至 3 L. 该法配制的模拟 PVA 废水 pH 值约为 5.9, COD 值介于 350~400 mg/L, B/C 比约为 0.07. 采用 NaOH 调整 pH 值至 7 左右作为试验用水.

1.3 实验方法

采用粉末 TiO_2 为光催化剂,粉末粒径约为 0.2~0.3 μm ,相对密度约为 3.8~4.1 g/cm³, TiO_2 质量分数 >98%,晶型为锐钛矿型. 称取一定量该 TiO_2 放入装有 40 mL 模拟 PVA 废水的石英管中,控制曝气量为 120 mL/min 以防止催化剂沉淀. 光催化反应间隔一定时间后取样测定.

1.4 分析方法

废水 COD 采用重铬酸钾法测定(GB 11914-89), BOD_5 分析采用稀释接种法(GB 7488-87), pH 值采用 pH 计(ORION model 250A)测定,光催化前后溶液的吸光度采用紫外-可见分光光度计(VARIAN Cary5000)测定.

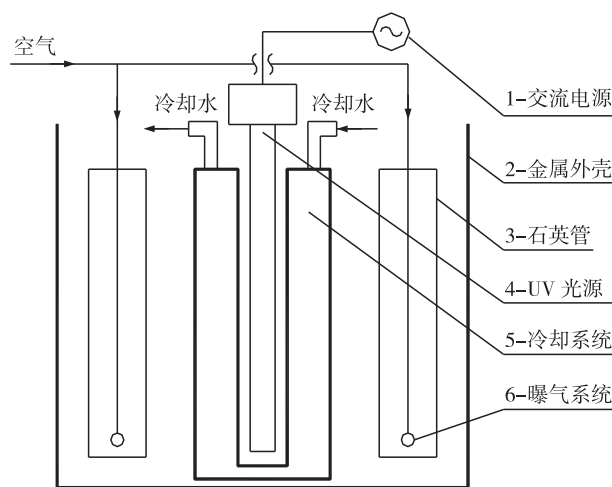


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental device

2 实验结果及分析

2.1 TiO₂ 光催化降解 PVA 反应条件的研究

2.1.1 催化剂用量对处理效果的影响

光照时间为 2 h,进水 COD 为 383 mg/L,pH 值为 6.8,催化剂投加量与 COD 去除率的关系如图 2 所示.从图 2 可以看出,当催化剂投加量小于 1.38 g/L,模拟废水 COD 去除率随投加量的增加总体呈缓慢上升趋势,当 TiO₂ 投加量在 1.38 g/L 时 COD 去除率达到最大值 50.1%;此后随着投加量的进一步增加处理效果反而变差,其原因是投加量过多时反应液浊度增加,悬浮颗粒对紫外光的穿透性产生影响,紫外光的利用率降低导致去除率随之下降.

2.1.2 光照时间对处理效果的影响

按 2.1.1 的方法得到几种光照时间下催化剂最佳投加量及相应 COD 去除率如表 1 所示.其中去除率/最佳投药量 F 表示某光照时间下单位质量催化剂的去除率,以此值近似表示催化剂使用效率, F 越大表示催化剂使用效率越高.由表 1 中数据可知,不同光照时间下所对应的催化剂最佳投加量不同,其中光照时间较短时对应的最佳投加量较低,相应催化剂使用

效率较高,而相应的 COD 去除率则较低.因此从节省光照能耗及药剂费用的角度考虑应采用较短的光照时间,而从提高 COD 去除率的角度考虑应采用较长的光照时间.由表 1 中数据还可看出当光照时间为 2 h 时在相对较低的投药量下可同时获得较高的 COD 去除率及催化剂使用效率.

固定投药量为光照时间 2 h 时的最佳投药量 1.38 g/L,考察投药量不变时光照时间对 COD 去除率的影响如图 3 所示.由图 3 可知,随着光照时间的增加 COD 去除率上升,当光照时间达 3 h 后 COD 去除率上升已较为缓慢,因此就模拟 PVA 废水 COD 的去除而言较为经济的光照时间为 2~3 h.

2.1.3 最佳 pH 值的确定

固定催化剂投加量为 1.38 g/L,光照时间为 2 h,进水 COD 为 396 mg/L,研究不同 pH 值条件下的 COD 去除率如图 4 所示.从图 4 可以看出,pH 对处理效果影响较大,弱酸性溶液的处理效果最好,中性次之,强酸及强碱条件下处理效果最差.图 4 中最高 COD 去除率出现在 pH 为 5~7 范围内,相应 COD 去除率达 56.8%~62.6%.根据 TiO₂ 光催化反应机理,水中存在的 H⁺ 和 OH⁻ 以及本实验的曝气条件所提供的溶解氧均可参与由光生电子和空穴主导的自由基反应,最终生成氧化能力极强的羟基自由基.废水中 H⁺/OH⁻ 比值取决于溶液 pH 值,不同 pH 值条件下两者参与光催化反应的综合效应决定了最终的处理效果,相应的自由基生成过程值得进一步深入研究.工业上含 PVA 的有机废水其 pH 值通常取决于废水中

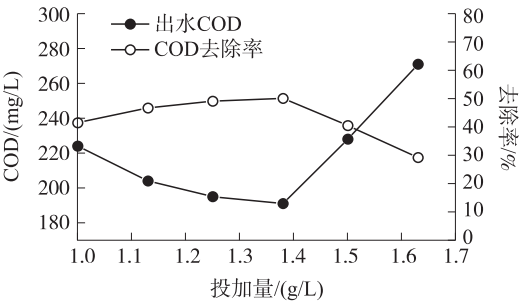


图 2 投加量对 COD 去除效果的影响
Fig. 2 Effect of photocatalyst dosage on COD remove efficiency

表 1 不同光照时间下的最佳催化剂投加量
Table 1 Optimal catalyst dosage under conditions of different irradiation time

光照时间/h	最佳投药量/(g/L)	去除率/%	F
1	1.13	43.1	38.1
2	1.38	50.1	36.3
3	1.63	51.0	31.3
4	1.60	52.5	32.8

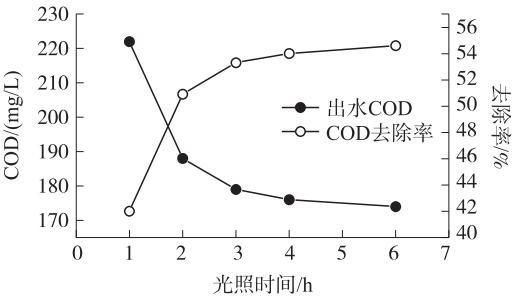


图 3 光照时间对 COD 去除效果的影响
Fig. 3 Effect of irradiation time on COD remove efficiency

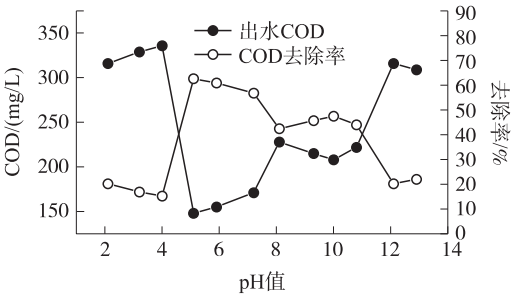


图 4 pH 值对 COD 去除效果的影响
Fig. 4 Effect of pH on COD remove efficiency

的其他组份,如采用光催化-生化组合工艺,光催化阶段将废水 pH 值调整为弱酸性及中性则可同时满足后续生化的要求。

2.2 光催化对废水可生化性的影响

2.2.1 PVA 溶液处理前后紫外扫描分析

为考察不同光照时间对 PVA 的破坏及溶液中新组分的生成情况,控制试验条件为:TiO₂ 投加量 1.38 g/L,进水 COD=396 mg/L,pH=7.1,分别对试验原溶液、光照 2 h 及光照 6 h 溶液进行紫外-可见吸收光谱扫描,结果如图 5 所示。由图 5 可知,光照时间越长,则各波长处吸光度越高,表明光照时间越长则吸光基团的浓度越大,PVA 的降解程度提高;图 5 中 PVA 原溶液曲线平缓无吸收峰,经过 2 h 处理后 295 nm 处有微弱的吸收峰出现,6 h 后 295 nm 处有明显吸收峰出现。根据吸收峰位置、PVA 结构及光催化的可能降解途径推测可能是生成了共轭双键,有可能是羰基。徐腊梅等^[25]的研究亦表明光催化后经紫外扫描 PVA 溶液在 200 nm~300 nm 出现较强的吸收,推测经紫外光辐照后发生降解,可能生成连有杂原子的双键(如羰基)和碳碳双键,而红外光谱测试表明随着辐照时间延长,碳碳双键在氧气的作用下极易被破坏^[26],这与本文研究结果一致。

2.2.2 不同光催化反应时间后废水可生化性的变化

控制 TiO₂ 投加量为 1.38 g/L,进水 COD=383 mg/L,pH=6.8,进一步考察 1 h、2 h 及 6 h 光照时间下模拟 PVA 废水可生化性的变化,结果如图 6 所示(为便于显示 B/C 以百分数表示)。由图 6 可知,随光照时间的增加出水 COD 逐渐降低,COD 去除率及 B/C 比逐渐提高。经光照 1 h 后 B/C 即由原溶液的 0.07 迅速提高到 0.28(图中以 28%表示),2 h 后达 0.46,已满足生化处理的条件,而从 2 h 延长至 6 h,B/C 比仅提高 0.1,即较长时间的光照对可生化性的提升效果并不明显,采用光催化-生化组合工艺时,光催化时间控制在 2 h 以内较为合理。

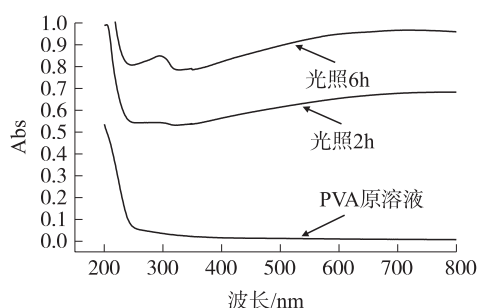


图 5 不同光照时间下的紫外扫描对照

Fig. 5 Comparison of ultraviolet absorbance curves with different irradiation times

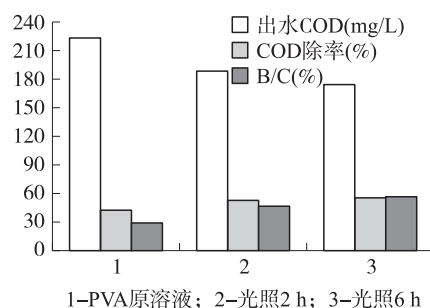


图 6 不同光照时间下废水可生化性的变化

Fig. 6 Changes of biodegradability of wastewater with different irradiation times

3 结论

(1)以主波长为 254 nm 的 8 W 紫外灯为光源降解模拟 PVA 废水,当光照时间为 2 h,最佳催化剂投加量为 1.38 g/L,在此投加量下就 COD 的去除而言较为经济的光照时间为 2~3 h;pH 对处理效果影响较大,弱酸性溶液的处理效果最好,中性次之,强酸及强碱条件下处理效果最差,如采用光催化-生化组合工艺,光催化阶段将废水 pH 值调整为中性左右则可同时满足后续生化的要求。

(2)紫外-可见吸收光谱表明光催化后 PVA 模拟废水中有新的化学键生成,根据吸收峰对应波长及相关文献分析可能为羰基;溶液 B/C 比则相应提高,2 h 后可达 0.46,已满足生化处理的条件,即采用光催化-生化组合工艺时,光催化时间控制在 2 h 以内较为合理。

[参考文献](References)

[1] 杨卫兰,王旭辉. 聚乙烯醇市场现状分析[J]. 化学工业,2011,29(8):27-31.

YANG W L, WANG X H. Status qua analysis of polyvinyl alcohol[J]. Chemical industry, 2011, 29(8): 27-31. (in Chinese)

- [2] 许献智,魏唯瀚. 聚乙烯醇的生产现状与市场前景[J]. 安徽化工,2011,37(5):14-18.
XU X Z,WEI W L. Production situation and market prospect of polyvinyl alcohol[J]. Anhui chemical industry,2011,37(5):14-18.(in Chinese)
- [3] HE C H,GONG J. The preparation of PVA-Pt/TiO₂ composite nanofiber aggregate and the photocatalytic degradation of solid-phase polyvinyl alcohol[J]. Polymer degradation and stability,2003,81(1):117-124.
- [4] 卢旭东,张大男,姜承志. 混凝法处理含聚乙烯醇废水[J]. 辽宁化工,2007,36(5):296-298.
LU X D,ZHANG D N,JIANG C Z. Treatment of PVA-containing wastewater with coagulating method[J]. Liaoning chemical industry,2007,36(5):296-298.(in Chinese)
- [5] 何凤媚,晏波,张伏中,等. 超临界水中 Ni/ZrO₂ 催化气化聚乙烯醇水溶液的产氢特性[J]. 环境化学,2009,28(5):645-650.
HE F M,YAN B,ZHANG F Z,et al. Polyvinyl alcohol gasification in supercritical water for hydrogen production with Ni/ZrO₂ catalyst[J]. Environmental chemistry,2009,28(5):645-650.(in Chinese)
- [6] 李亚焕,王娇,刘冰. Fenton 法氧化降解聚乙烯醇的研究[J]. 化学工程师,2011(8):33-35.
LI Y H,WANG J,LIU B. Study on oxidation degradation of polyvinyl alcohol by Fenton method[J]. Chemical engineer,2011(8):33-35.(in Chinese)
- [7] 华兆哲,曹扬,陈坚. Fenton 法氧化降解聚乙烯醇的机制[J]. 化工环保,2006,26(1):1-4.
HUA Z Z,CAO Y,CHEN J. Oxidation degradation mechanism of polyvinyl alcohol by Fenton process[J]. Environmental protection of chemical industry,2006,26(1):1-4.(in Chinese)
- [8] 周俊,于少明,王华林,等. 高铁酸钾与次氯酸钠联合氧化降解聚乙烯醇的研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版),2010,33(2):297-300.
ZHOU J,YU S M,WANG H L,et al. Study on united oxidative degradation of polyvinyl alcohol by potassium ferrate and sodium hypochlorite[J]. Journal of Hefei university of technology(natural science),2010,33(2):297-300.(in Chinese)
- [9] 荆国华,周作明,李艳,等. 臭氧氧化及其他强化技术协同降解聚乙烯醇[J]. 环境工程学报,2008,2(12):1 594-1 598.
JING G H,ZHOU Z M,LI Y,et al. Degradation of polyvinyl alcohol with ozonation and other synergic oxidation[J]. Chinese journal of environmental engineering,2008,2(12):1 594-1 598.(in Chinese)
- [10] RAMESH T,NAYAK B,AMIRBAHMAN A,et al. Application of ultraviolet light assisted titanium dioxide photocatalysis for food safety:a review[J]. Innovative food science and emerging technologies,2016,38:105-115.
- [11] GIROTO J A,GUARDANI R,TEIXEIRA A C,et al. Study on the photo-Fenton degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solution[J]. Chemical engineering and processing,2006,45(7):523-532.
- [12] 廖金明,成先雄,王鹏辉,等. 二氧化钛纳米管制备及其光催化降解有机物应用研究进展[J]. 水处理技术,2016,42(8):6-10.
LIAO J M,CHENG X X,WANG P H,et al. The preparation of titania nanotubes and its application in photocatalytic degradation of organic matter research progress[J]. Technology of water treatment,2016,42(8):6-10.(in Chinese)
- [13] 黄晓霞,刘茹. 掺铁 TiO₂ 光催化降解聚乙烯醇的实验研究[J]. 环境科技,2010,23(4):27-29.
HUANG X X,LIU R. Photo-catalytic degradation of PVA by UV-light using Fe-TiO₂ [J]. Environmental science and technology,2010,23(4):27-29.(in Chinese)
- [14] TAKASU A,ITOU H,TAKADA M,et al. Accelerated biodegradation of poly(vinyl alcohol) by a glycosidation of hydroxyl groups[J]. Polymer,2002,43(1):227-231.
- [15] 盛季陶. 生化法对聚乙烯醇退浆废水的处理研究[J]. 纺织学报,2002,23(2):69-70.
SHENG J T. A study of biochemical treatment of PVA wastewater[J]. Journal of textile research,2002,23(2):69-70.(in Chinese)
- [16] 谢冰,徐亚同. 含 PVA 退浆废水的处理实践[J]. 环境工程,2002,20(5):7-9.
XIE B,XU Y T. Practice of treating PVA bearing desizing wastewater[J]. Environmental engineering,2002,20(5):7-9.(in Chinese)
- [17] CHEN J,ZHANG Y,DU G C,et al. Biodegradation of polyvinyl alcohol by a mixed microbial culture[J]. Enzyme and microbial technology,2007,40(7):1 686-1 691.
- [18] LEE J A,KIM M N. Isolation of new and potent poly(vinyl alcohol)degrading strains and their degradation activity[J]. Polymer degradation and stability,2003,81(2):303-308.

- [19] 牛海燕,堵国成,陈坚. 一个降解聚乙烯醇混合菌系的降解特性及培养基碳氮源优化[J]. 化工进展,2008,27(2):274-278.
- NIU H Y, DU G C, CHEN J. Characteristics of a mixed culture for degradation of poly(vinyl alcohol) and optimization of culture conditions[J]. Chemical industry and engineering progress, 2008, 27(2): 274-278. (in Chinese)
- [20] 吴强,张亮,刘红琼. 聚乙烯醇高效降解菌的筛选及降解性能的研究[J]. 中国给水排水,2009,25(23):108-110.
- WU Q, ZHANG L, LIU H Q. Screening and degrading characteristics of bacteria for effective degradation of polyvinyl alcohol[J]. China water and wastewater, 2009, 25(23): 108-110. (in Chinese)
- [21] 王能强,邹小明,陈华洪. 聚乙烯醇高效降解菌的筛选及降解特性研究[J]. 微生物学通报,2008,35(3):364-367.
- WANG N Q, ZOU X M, CHEN H H. Study on screening and degradation character of degrading bacterium for polyvinyl alcohol[J]. Microbiology China, 2008, 35(3): 364-367. (in Chinese)
- [22] 赵春禄,楚晓俊. 混合菌降解模拟聚乙烯醇(PVA)废水性能研究[J]. 环境工程学报,2011,5(1):100-102.
- ZHAO C L, CHU X J. Performance study on biodegradation simulated polyvinyl alcohol (PVA) wastewater [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2011, 5(1): 100-102. (in Chinese)
- [23] PARRA S, MALATO S, PULGARIN C. New integrated photocatalytic-biological flow system using supported TiO_2 and fixed bacteria for the mineralization of isoproturon[J]. Applied catalysis B: environmental, 2002(36):131-144.
- [24] CHAN C Y, TAO S, DAWSON R, et al. Treatment of atrazine by integrating photocatalytic and biological processes[J]. Environmental pollution, 2004(131):45-54.
- [25] 徐腊梅,江龙,淡宜. 聚乙烯醇溶液的紫外光催化降解[J]. 高分子材料科学与工程,2011,27(8):83-86.
- XU L M, JIANG L, DAN Y. Photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol aqueous solution under UV light[J]. Polymer materials science and engineering, 2011, 27(8): 83-86. (in Chinese)
- [26] DOBASHI Y, OHKATSU Y. Dependence of ultraviolet absorbers' performance on ultraviolet wavelength[J]. Polym Degrad Stab, 2008(93):436-447.

[责任编辑:严海琳]