

# Fenton-UV 照射法对超高浓度 聚乙烯醇有机废液的降解效能

刘夏杰<sup>1,2</sup>, 刘 峰<sup>1,2</sup>, 詹 杰<sup>1,2</sup>, 李家文<sup>1,\*</sup>, 何 焯<sup>1</sup>, 林 鹏<sup>1,2</sup>

1. 中广核研究院有限公司, 广东 深圳 518028;

2. 广东省核电厂安全性能提升与放废处理工程技术研究中心, 广东 深圳 518028

**摘要:**采用 Fenton-紫外照射(Fenton-UV)联用工艺对核电厂超高浓度聚乙烯醇(PVA)有机废液进行处理,研究了 PVA 转化率、平均分子量、溶液黏度等随时间的变化规律。结果表明:对于 50 g/L 的 PVA 溶液,  $H_2O_2$  投加质量浓度为 15 g/L,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  投加质量浓度为 0.050 g/L, 初始 pH 值为 3, 经过 2 h Fenton 反应和 2 h UV 照射 ( $3 \text{ mW/cm}^2$ ) 之后, PVA 转化率达到 100%, 溶液平均分子量从 60 000~80 000 Da 降低到 1 000 Da 以下, 黏度降低到 1.1 mPa·s, 但总有机碳和化学需氧量(COD)变化不大。Fenton-UV 法可作为预处理方法, 前期 Fenton 阶段提高 PVA 的溶解度, 增加反应溶液中的 PVA 含量, 并进行初步降解和氧化; 后期 UV 法进一步降解溶液中的 PVA, 有效降低其分子量和黏度, 为后续处理提供有利条件, 最终形成经济可行的超高浓度 PVA 有机废液处理工艺。

**关键词:**聚乙烯醇; Fenton; 有机废液; 降解

**中图分类号:** TL941.13      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0253-9950(2021)06-0517-06

**doi:** 10.7538/hhx.2021.YX.2021054

## Degradation Efficiency of Ultra-High-Concentration Polyvinyl Alcohol Organic Waste Liquid by Fenton-UV Irradiation

LIU Xia-jie<sup>1,2</sup>, LIU Feng<sup>1,2</sup>, ZHAN Jie<sup>1,2</sup>, LI Jia-wen<sup>1,\*</sup>, HE Ye<sup>1</sup>, LIN Peng<sup>1,2</sup>

1. China Nuclear Power Technology Research Institute Co., Ltd, Shenzhen 518028, China;

2. Guangdong Nuclear Power Plant Safety Performance Improvement and  
Waste Disposal Engineering Technology Research Center, Shenzhen 518028, China

**Abstract:** Fenton-ultraviolet irradiation(Fenton-UV) combined process was used to treat ultra-high-concentration polyvinyl alcohol(PVA) organic waste liquid of nuclear power plants, and the changes of PVA conversion rate, average molecular weight, solution viscosity, etc. over time were studied. The results show: for 50 g/L PVA solution, the concentration of  $H_2O_2$  is 15 g/L, the concentration of  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  is 0.050 g/L, the initial pH is 3, after 2 h Fenton reaction followed by 2 h UV irradiation( $3 \text{ mW/cm}^2$ ), the removal efficiency of PVA reaches 100%, and the average molecular weight in solution decreases from 60 000~80 000 Da to <1 000 Da. The viscosity decreases to 1.1 mPa·s, while only slight variations

are observed for total organic carbon and COD. Fenton-UV method can be used as a pre-treatment. In the former Fenton stage, the solubility increases, and the concentration of PVA in solution can reach a very high level. A preliminary degradation and oxidation are also conducted in this stage. During the later UV stage, PVA can be further degraded, and the molecular weight and viscosity are significantly decreased. Fenton-UV treatment will be benefit to the further treatment, and it can be a cost-effective treatment method for ultra-high concentration PVA solution.

**Key words:** polyvinyl alcohol; Fenton; organic waste liquid; degradation

辐射防护用品降解技术是利用可降解材料(主要是聚乙烯醇,简称 PVA)的特殊水溶性,将固体废物转化为液态废物,更有利于实现高减容比的处理,从而有效减少需作为放射性废物处理的干废物量<sup>[1]</sup>,目前该技术已在国内核电厂实现工程化应用<sup>[2]</sup>。核电厂将传统辐射防护用品替代为聚乙烯醇(PVA)材料制成的可降解辐射防护用品,高温水溶后将产生超高浓度聚乙烯醇有机废液,核电厂既有的废液处理手段(过滤、除盐、蒸发等)无法对其进行处理,通常需要借助高级氧化+高温裂解组合工艺对其进行彻底矿化,转化为无机废液后,再进行净化处理。

聚乙烯醇有机废液常用的高级氧化(AOPs)方法包括臭氧氧化、超声波氧化、光化学催化氧化、电催化氧化、Fenton 氧化、超临界水氧化等,目前大多数研究采用 AOPs 对低浓度 PVA 废液进行降解处理<sup>[3]</sup>,针对  $\mu\text{g/L} \sim \text{mg/L}$  级的 PVA 有机废液,臭氧氧化<sup>[4]</sup>、超声波氧化法<sup>[5]</sup>、电催化氧化<sup>[6]</sup>和 Fenton 氧化<sup>[7]</sup>均表现出较好的处理效果。而在核电厂,为减少含 PVA 放射性有机废液的总产生量,需控制溶解可降解废物的热水用量,这就导致 PVA 溶液浓度升高。高浓度 PVA 溶液具有较高黏度,不能与核电厂废液收集、处理系统及相关输送设备相兼容。因此,为了实现可降解废物的无机化处理,需要开发针对超高浓度 PVA 有机废液的处理方法。与低浓度 PVA 有机废液相比,超高浓度 PVA 有机废液由于具有不同的物理化学特征,使其在降解处理过程中所需的反应条件不尽相同,呈现出的反应过程和效能也有所差异;目前,国内外采用高级氧化技术处理超高浓度 PVA 有机废液的研究较少。本工作拟以 Fenton-紫外照射(Fenton-UV)联用工艺为主要处理方法,探索并优化其处理超高浓度 PVA 有机废液的效能,为实现其高效预处理和降解提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

聚乙烯醇树脂,分析纯(AR 级),分子量 60 000~80 000 Da,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,赛默飞世尔科技公司 Nanopure 超纯水系统自制,电阻率  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ,总有机碳(TOC)  $< 5 \times 10^{-9}$ ;其他试剂均为市售分析纯试剂。

凝胶色谱仪,沃特世科技有限公司;NDJ-5S 数显旋转黏度计,邦西仪器科技(上海)有限公司;G10S UV-Vis 紫外-可见光分光光度计,赛默飞世尔科技公司;TOC 分析仪,艾力蒙塔贸易(上海)有限公司。

### 1.2 反应装置

自制的 Fenton-UV 联用装置示意图示于图 1。采用照射波长峰值为 254 nm、功率 8 W 的 UV 灯(Heraeus)作为光源,紫外线平均照射功率为  $3 \text{ mW/cm}^2$ ,装置配备有搅拌装置、恒温加热装置和溶液输送泵,反应器为圆柱体,半径 8 cm、高 20 cm。

### 1.3 实验方法

采用去离子水为溶剂,AR 级 PVA 固体为溶质,配制质量分数 5% 的 PVA 溶液(50 g/L PVA), $\text{H}_2\text{O}_2$  最终投加质量浓度为 15 g/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  最终投加质量浓度为 0.050 g/L。为了防止产生沉淀和絮凝, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加浓度控制在较低浓度。具体实验步骤:量取 5 L 去离子水,投入 Fenton 反应装置,开启搅拌装置和恒温加热设备,加热至  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ ,然后加入预期浓度 50% 投加量的 PVA 固体,维持加热,将 pH 调节至 3,加入预期浓度 50% 投加量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液,其终质量浓度为 7.5 g/L,再加入  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  母液,其终质量浓度为 0.050 g/L,开始进行 Fenton 反应,反应进行至 1 h 之后,再加入 50% 的 PVA 固体和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液,继续反应,反应时间维持 2 h,反应维

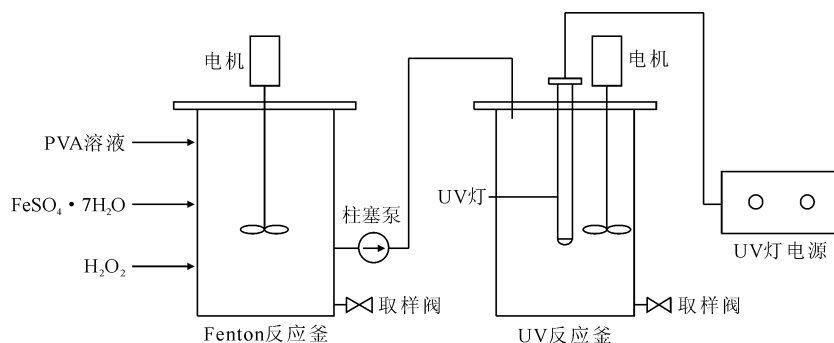


图1 Fenton-UV 联用装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of Fenton-UV combined equipment

持阶段内,溶液温度保持在 95 °C,在预先确定的时间点取样。之后,将反应溶液移入 UV 反应装置中,开启 UV 灯和搅拌装置,进行 UV 阶段反应,反应时间维持 2 h,UV 反应在室温下进行,在预定的时间点取样。

#### 1.4 分析方法

**1.4.1 分子量凝胶色谱检测** 采用凝胶色谱仪(配备示差检测器)进行分子量凝胶色谱检测,流动相为 1.6 mmol/L 的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、2.4 mmol/L 的  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  和 25 mmol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  混合溶液,流速为 0.5 mL/min,每次进样量为 20  $\mu\text{L}$ 。

**1.4.2 黏度测定** 溶液中高分子有机物的含量和溶液的黏度有近似线性关系,因此可将黏度作为溶液中 PVA 含量的评估指标。使用数显旋转黏度计对 PVA 反应溶液进行黏度检测。

**1.4.3 PVA 定量检测** 根据文献[8]所述方法来对 PVA 进行定量检测,其原理为:硼酸和碘在一定条件下和 PVA 生成稳定的蓝绿色化合物,在波长 690 nm 处有最大吸收值,且和水中 PVA 含量呈线性正相关关系。采用紫外-可见分光光度计进行 PVA 定量检测。

**1.4.4 紫外-可见光吸收光谱测定** 将反应后 PVA 溶液稀释至一定的浓度范围,经过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜过滤,采用紫外-可见分光光度计进行吸光度波长扫描,比色皿光程 1 cm,扫描波长范围 200~900 nm。紫外吸收光谱可以反映紫外光对溶液中有有机物的吸收能力,从而间接反映溶液中有有机物的含量和结构特征。

**1.4.5 总有机碳(TOC)和化学需氧量(COD)检测** TOC 检测步骤主要为:将反应后 PVA 溶液稀释至一定的浓度范围,经过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜过滤,采用 TOC 分析仪进行 TOC 检测,检测限

0.5~60 000 mg/L,检测方法为热催化氧化-红外光谱检测方法,检测结果表征溶液中所含有机碳的浓度(以 C 计,mg/L)。COD 采用国标 HJ 828-2017<sup>[9]</sup> 方法进行检测。

除紫外-可见光吸收光谱测定未进行平行测量外,以上实验均平行测量 3 次,取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVA 残留率

PVA 残留率示于图 2。如图 2 所示,首先, Fenton 反应阶段,由于在 60 min 时又加入一部分 PVA 和氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,因此 PVA 浓度呈现 2 个阶段变化,前一阶段经过 60 min 的均相 Fenton 氧化,将 90% 以上的 PVA 转化为其他物质,但加入新的 PVA 之后,PVA 的浓度又升高,由于体系中还有一些尚未降解完全的 PVA,所以此时相对浓度比初始时更高。然后在反应过程中 PVA 浓度继续下降,经过整个 120 min 的 Fenton

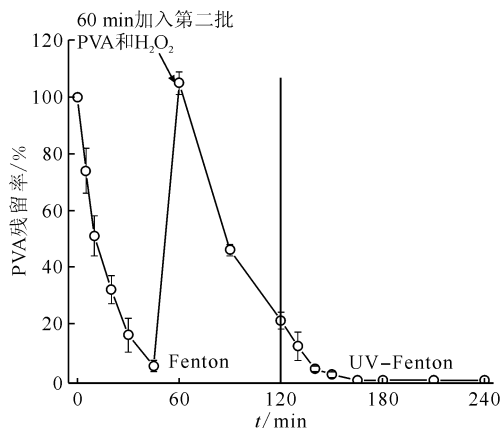


图2 PVA 残留率随反应时间的变化

Fig.2 Change of PVA conversion rate with reaction time

反应之后, PVA 的总体转化率达到 79%。在随后的 UV 阶段, PVA 转化率进一步提升, 在 UV 反应时间 45 min (总体反应时间 165 min) 之后, PVA 的残留率为 0, 即其转化率达到 100%。经过 Fenton-UV 反应之后, 溶液中超高浓度的 PVA (50 g/L) 基本被完全转化为其他物质, 可能主要为中、小分子的氧化产物。

## 2.2 分子量变化

分子量的结果也呈现类似过程 (图 3), 初始 PVA 溶液的平均分子量为 60 000~80 000 Da, 经过 120 min 的 Fenton 反应之后, 溶液的平均分子量降低到约 23 000 Da。在后续的 UV 反应过程中, 经过 90 min 的反应之后, 溶液的平均分子量降低到 1 100 Da; 在经过 120 min 的 UV 反应之后, 溶液的平均分子量降低到 1 000 Da 以下。这些结果也说明溶液中 PVA 的降解程度并不完全, 仅被氧化性物质切断成为中、小分子降解产物。

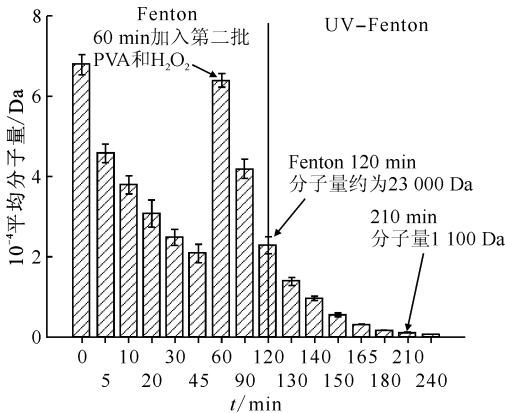


图 3 平均分子量随反应时间变化情况

Fig. 3 Change of average molecular weight with reaction time

## 2.3 黏度变化情况

反应过程中黏度的变化示于图 4。如图 4 所示: 初始 PVA 质量浓度约为 25 g/L, 其黏度达到 2.1 mPa·s 左右, 在加入第二批 PVA 前的反应过程中逐渐降低到 1.4 mPa·s, 加入第二批 PVA 之后, 又提升到 2.2 mPa·s, 高于最初的 2.1 mPa·s, 这可能是因为 PVA 被氧化成中、小分子后的产物使得黏度增加。在后半段 60 min 的 Fenton 反应过程中, 黏度逐渐降低到 1.5 mPa·s 左右。进入 UV 反应之后, 黏度有明显下降, 最终降低到 1.1 mPa·s。在两个反应过程中, 黏度和分子量 (图 3) 具有近似的变化趋势, 说明在实际的反应过程中, 可以采用黏度作为反应程度的表征参数。

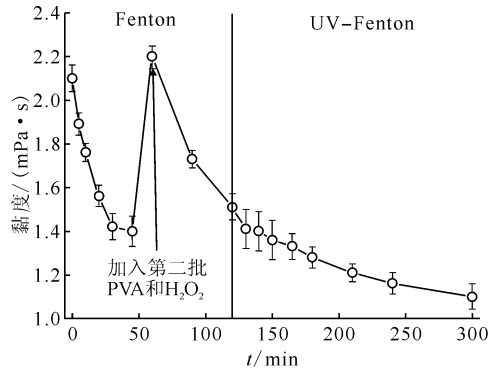
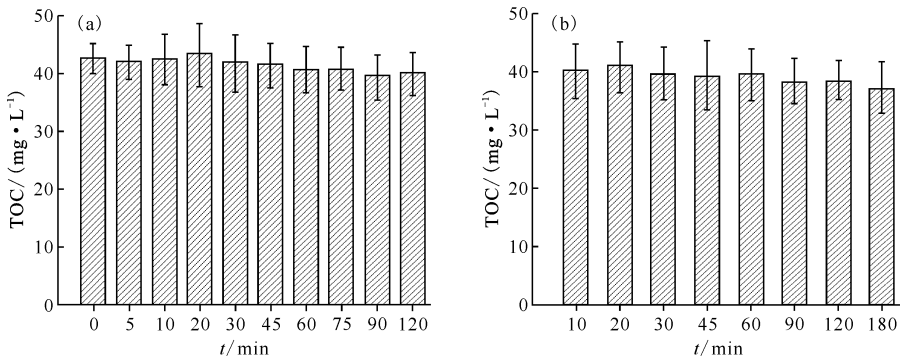


图 4 黏度随反应时间变化情况

Fig. 4 Change of viscosity with reaction time

## 2.4 TOC 和 COD 变化情况

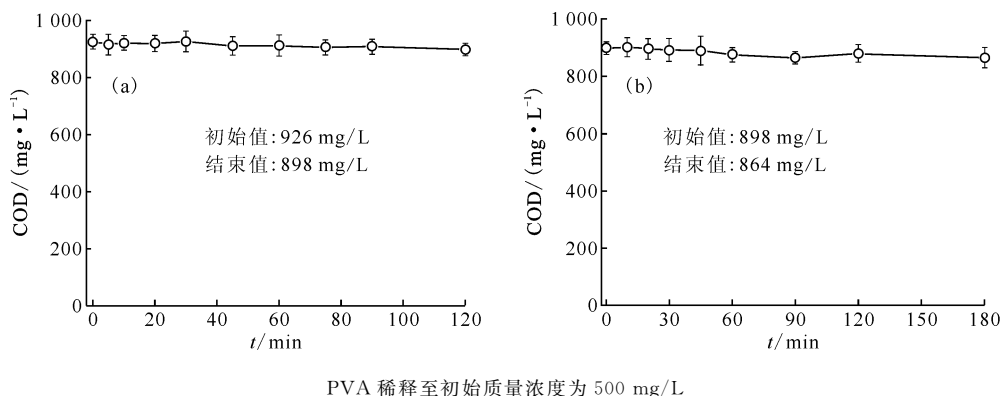
降解过程的 TOC 和 COD 变化情况示于图 5、图 6。TOC 和 COD 均按照固定的基础值进行归一化稀释, 由图 5、图 6 可见, 在两个阶段的



PVA 稀释至初始质量浓度为 100 mg/L

图 5 Fenton(a) 和 UV-Fenton(b) 阶段 TOC 变化情况

Fig. 5 TOC changes in Fenton(a) and UV-Fenton(b) stage



PVA 稀释至初始质量浓度为 500 mg/L  
 图 6 Fenton(a)和 UV-Fenton(b)阶段 COD 变化情况  
 Fig. 6 COD changes in Fenton(a) and UV-Fenton(b) stage

反应过程中,不管是 TOC 还是 COD 的变化均不是很明显,但两者之间仍存在差异。在 180 min 的后续 UV 反应过程中,TOC 呈现略微下降趋势,而 COD 也具有类似的趋势。TOC 和 COD 的结果说明,溶液中的总有机碳,即含碳有机物的总量有微弱变化,能够被重铬酸钾氧化的有机物部分被转化,这和 Fenton 以及 Fenton-UV 处理之后 PVA 及其产物被部分氧化为较高的氧化态物质有关。

### 2.5 紫外-可见光光谱变化情况

紫外-可见光光谱变化情况示于图 7。由图 7 可知,原始 PVA 溶液紫外吸收光谱微弱,经过 Fenton 和 UV 处理之后,光谱强度有明显增强,所呈现的两部分主要特征光谱为:200~220 nm

波段和 260~280 nm 波段。这两个波段的光谱有明显增强,说明 PVA 被降解成为含有共轭双键和带有羰基的化合物。紫外-可见光光谱的整体变化情况特征明显,在均相 Fenton 阶段,前 60 min 反应过程中光谱的增强并不明显,这可能是因为该阶段 PVA 的分解产物在波段的吸光度并不强。但在加入另一部分 PVA 和  $H_2O_2$  之后,后 60 min 反应过程中光谱有明显的增强,这说明反应体系中物料明显增加,反应进程加快;在 UV 反应过程中,光谱呈现逐渐降低的过程,这说明 UV 反应逐渐将 PVA 的降解产物进一步氧化和转化,Fenton-UV 照射法的依次使用能实现对 PVA 的深度降解。

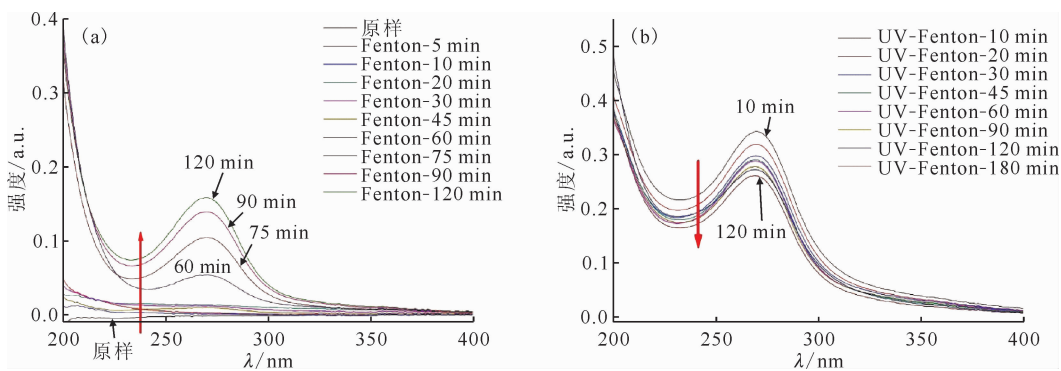


图 7 Fenton(a)和 UV-Fenton (b)阶段紫外-可见光光谱变化情况  
 Fig. 7 UV-visible light spectrum changes in Fenton(a) and UV-Fenton(b) stage

## 3 结论

本研究所采用 Fenton-UV 联用法能降低超高浓度 PVA 有机废液的黏度和平均分子量,但对有机物的矿化和完全降解效果有限。采用

Fenton-UV 联用的处理方法,前期 Fenton 法能提高 PVA 的溶解度,增加反应溶液中的 PVA 含量,并对溶液中的 PVA 进行初步降解和氧化;后期 UV 法能进一步降解溶液中的 PVA,有效削减其分子量,并降低其黏度,为后续处理提供有利条

件。对于 50 g/L 的 PVA 溶液,  $H_2O_2$  投加质量浓度为 15 g/L,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  最终投加质量浓度为 0.050 g/L, 经过 2 h Fenton 反应和 3 mW/cm<sup>2</sup> 的 UV 照射 2 h 之后, 能将 PVA 溶液的平均分子量从 60 000~80 000 Da 降低到 1 000 Da 以下, 但 TOC 和 COD 值变化不大。因此, Fenton-UV 法适宜作为预处理方法, 先将溶液中的 PVA 降解成为中、小分子产物, 然后采用其他物理、化学工艺对其进一步处理, 经过多个工艺的联用, 形成经济可行的超高浓度 PVA 有机废液处理工艺。

#### 参考文献:

- [1] 国家核安全局. HAD 401/08-2016 核安全导则[S]. 北京: 国家核安全局, 2016.
- [2] 贾晓鸿. 可降解技术在田湾核电站的应用[J]. 科技传播, 2014(18): 181-182.
- [3] 苏扬帆, 葛明桥. 高级氧化技术处理聚乙烯醇废水研究综述[J]. 浙江纺织服装职业技术学院学报, 2017, 16(3): 19-26.
- [4] 刘赛, 高强, 葛明桥. 臭氧氧化技术降解高浓度 PVA 有机废液的研究[J]. 化学工程, 2018, 46(9): 19-23, 79.
- [5] Grönroos A, Pirkonen P, Heikkinen J, et al. Ultrasonic depolymerization of aqueous polyvinyl alcohol[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001, 8(3): 259-264.
- [6] Kim S, Kim T H, Park C, et al. Electrochemical oxidation of polyvinyl alcohol using a  $RuO_2/Ti$  anode[J]. Desalination, 2003, 155(1): 49-57.
- [7] Kang S F, Liao C H, Chen M C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process[J]. Chemosphere, 2002, 46(6): 923-928.
- [8] 徐竟成, 郑涛. 分光光度法测定印染废水中聚乙烯醇含量[J]. 化工环保, 2004, 24(z1): 387-388.
- [9] 环境保护部. HJ 828-2017 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.