

试验研究

强电离放电处理饮用水中吡啶的试验研究

王舒,郭晨祺,依成武,刘莎莎,陆钊江

(江苏大学,江苏镇江 212013)

摘要:采用强电离放电技术处理饮用水中的吡啶,考察了外加电压、吡啶初始浓度、pH值等参数对处理效果的影响规律。结果表明:在2.6 kV、3.3 kV和3.8 kV输入电压下处理60 min,吡啶的降解率分别为68.40%、83.62%和96.42%;在吡啶初始浓度为5 mg/L条件下处理30 min,吡啶解率达到100%,在吡啶初始浓度为40 mg/L条件下处理60 min,吡啶的降解率达到73.37%;中性条件下处理效果较好,在pH=7.40的条件下处理60 min,吡啶降解率达到95.64%。

关键词:有机物;吡啶;强电离放电;降解

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2018)05-0012-03

EXPERIMENTAL RESEARCH ON THE TREATMENT OF PYRIDINE IN DRINKING WATER BY STRONG IONIZATION DISCHARGE

WANG Shu, GUO Cheng-qi, YI Chen-wu, LIU Sha-sha, LU Yi-jiang
(Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Strong ionization discharge was used to treat pyridine in drinking water in this paper. The impacts of applied voltage, initial pyridine concentration(C_0), pH value on pyridine degradation rate were discussed. The results showed that, after 60min treatment with input voltage of 2.6kV, 3.3kV, 3.8kV, the degradation rates were 68.40%, 83.62%, 96.42%, respectively. The degradation rate reached 100% when $C_0=5\text{mg/L}$, treatment time (t)=30min, and reached 73.37% when $C_0=40\text{mg/L}$, $t=60\text{min}$. High degradation rate appeared near neutral pH environment. The degradation rate reached 95.64% after 60min treatment at pH 7.4.

Key words: Organic matter; Pyridine; Strong ionization discharge; Degradation.

吡啶及其同系物是一类难降解的含氮杂环有机物,具有较强的水溶性,很容易转移到地下水中。吡啶在工业上可作变性剂、助染剂,以及合成一系列产品(包括药品、消毒剂、染料、粘合剂等)的起始物。其使用的广泛性给饮用水带来了突发性污染的潜在威胁,影响到水源地的生态环境,进而影响人的身体健康^[1]。目前,应用高级氧化技术处理吡啶的方法受到了广泛关注,其对吡啶的降解

有着不同观点,一种认为羟基自由基对吡啶的降解是直接C=N的开环反应,中间不生成羟基吡啶^[2];另一种则认为是羟基自由基与吡啶发生亲电反应,首先生成羟基吡啶再进一步氧化开环^[3]。显然,羟基自由基的产生是降解吡啶的关键,但由于不能高浓度、规模化产生羟基自由基,这个方法无法投入工业应用,而本试验采用强电离放电可产生大量的羟基自由基,解决这个问题。

1 实验仪器

本试验采用了一套强电离放电实验仪器,如

收稿日期:2018-05-16

基金项目:国家自然科学基金(50778083);江苏省科技支撑计划(社会发展)项目(BE2011732)

图1,当O₂经过高压电场时,被电离、激发,产生大量的具有强氧化性的等离子体。

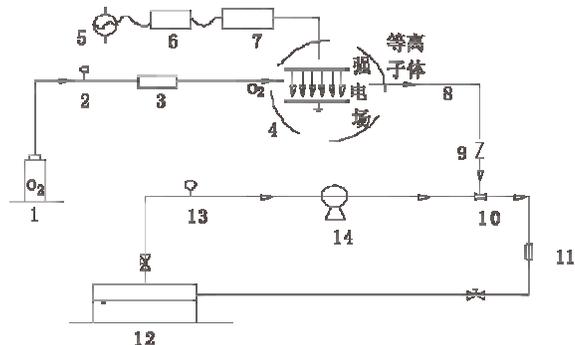


图1 强电离放电降解吡啶的实验装置

1.氧气瓶,2.压力监测,3.流量计,4.等离子体产生器,5.工频电源,6.稳压器,7.高频高压电源,8.活性粒子输送管道,9.止回阀,10.溶解单元,11.气液分离器,12.蓄水池,13.流量监测,14.输水泵

2 实验方法分析

2.1 吡啶标准曲线的绘制

配制吡啶标准溶液浓度分别为1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、30 mg/L、50 mg/L、80 mg/L,暗处保存。用蒸馏水作为对比样,利用紫外-可见分光光度法在波长254 nm处分别测得不同浓度吡啶溶液的吸光度。测得的吡啶标准曲线的相关系数为 $R^2=0.9999$,说明了吡啶在254 nm波长下吸光度和浓度具有良好的线性关系。

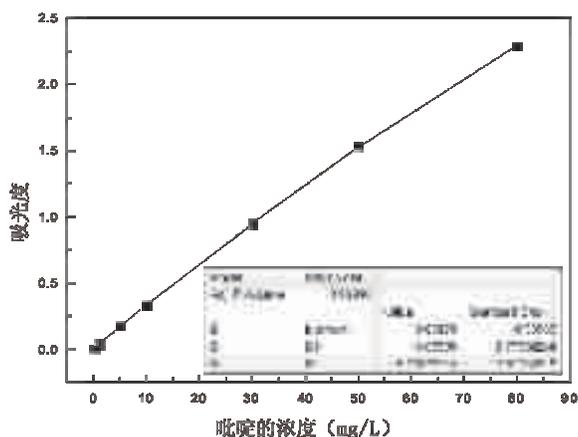


图2 吡啶的标准曲线

2.2 吡啶降解率的测定

采用分光光度计对吡啶溶液吸光度进行测量,通过吡啶标准曲线可换算出吡啶的浓度,水样中吡啶降解率计算如下:

$$\eta = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\%$$

式中: C_0 —处理前吡啶浓度,mg/L

C_t —处理后吡啶浓度,mg/L

3 对吡啶降解的影响

3.1 外加电压对吡啶降解率的影响

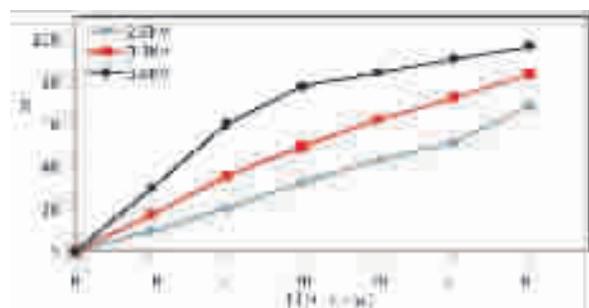


图3 不同输入电压下吡啶的降解率变化曲线

由图3所示,随着输入电压的提高,吡啶的降解率也逐渐升高,说明提高输入电压能够直接提高放电过程中活性粒子的产生量,从而促进了活性粒子对吡啶的氧化作用。在2.6 kV、3.3 kV和3.8 kV不同输入电压下,处理60 min后,吡啶的降解率可分别达到68.40%、83.62%和96.42%。输入电压的提高,可以增强放电间隙电场的强度,使得氧气分子电离程度更强,产生的活性粒子的能量更高。为了保护装置的安全性和稳定性,同时为了更有效的降解水中有机污染物,所以在实际实验中输入电压保持在3.8 kV。

3.2 吡啶初始浓度对其降解率的影响

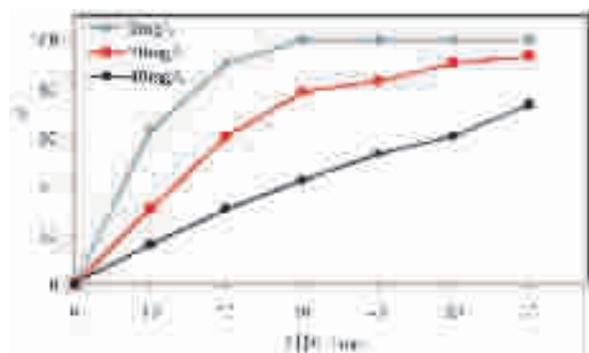


图4 不同初始浓度下吡啶的降解率变化曲线

如图4所示,相同反应时间内,吡啶的初始浓度越高,其降解率越低,随着吡啶初始浓度的提高,吡啶对水中活性粒子的消耗量增加,其降解率则逐渐下降。当吡啶初始浓度为5 mg/L时,处理

30 min 后其降解率已经达到 100 % (分光光度法无检出)。当吡啶初始浓度为 40 mg/L 时,处理 60 min 后,吡啶的降解率达到 73.37 %。说明了水中污染物的初始浓度对强电离放电处理系统影响较大。在实际工业应用时,应考虑高浓度有机物废水的特点,可采用在强电离放电系统处理前进行预处理或者二级处理的方式,降低水中的有机污染物浓度,处理效果更理想。也可开发出功率更高的强电离放电系统,提升活性粒子的产生量,能够有效的去除水中的高浓度的污染物质。

3.3 pH 值对吡啶降解的影响

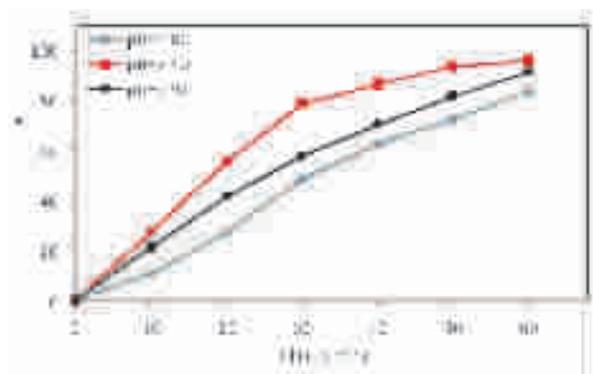


图5 不同 pH 值下吡啶的降解率变化曲线

由图 5 所示,在不同 pH 值下,吡啶的降解率变化趋势差异不明显,一定程度上说明了强电离放电水处理设备在针对偏酸性和偏碱性水质的普遍适用性,相比传统处理工艺,具有水体物化因素对污染物去除效果影响小的优点。研究表明,在中性条件下处理效果最好,在 pH 值为 7.40 时,吡啶降解率可达到 95.64 %。而在相同条件下,pH 值为 5.66 和 9.92,其降解率则为 83.57% 和 91.57 %。在碱性条件下,对吡啶的降解效果比酸性条件下要好。该现象的出现主要是由于两个方面:

(1) 通过考察大量的文献发现,在放电系统处理有机污染物的过程中,臭氧在酸性条件下其半衰周期比碱性条件更长,碱性条件下 OH⁻能够促

进臭氧的分解产生氧化活性更强的羟基自由基,且羟基自由基氧化速率更快,但由于 OH⁻的存在在一定程度上又能够促进羟基自由基的快速产生和分解,因此相比碱性条件下,在中性条件下吡啶的降解速率更快^[4]。

(2) 吡啶由于吡啶环的电子云密度较低,一般不易被氧化,且表现为弱碱性,吡啶在酸性条件下能够产生吡啶盐,吡啶成盐后使得吡啶环上氮原子上带有正电荷,导致氮原子吸电子的诱导效应加强,使得环上的电子云密度更低,其氧化势能升高,对氧化剂也更加稳定,不利于吡啶的降解^[5]。

4 总结

本试验通过考察影响因素(外加电压、pH 值、初始浓度)在强电离放电水处理系统中对吡啶的降解率的影响,得到结论如下:

输入电压的提高,增强了放电间隙的电场强度,使得氧气分子电离程度更高,产生的活性粒子的能量更高。随着吡啶初始浓度的升高,吡啶对水中活性粒子的消耗量增加,则其降解率逐渐下降。在其他条件相同时,中性条件下吡啶的降解率略高于酸性和碱性。

参考文献

- [1] Yang Li, Rongjie Yi, Chengwu Yi, et al. Research on the degradation mechanism of pyridine in drinking water by dielectric barrier discharge [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 53: 238-247.
- [2] 邹芳, 吴祖成, 康颖, 等. 直流电晕放电降解杂原子有机物的电化学过程[J]. 化工学报, 2010(S1): 91-95.
- [3] 刘建伟. 氮杂环化合物介质阻挡放电降解的实验研究及机理初探[D]. 南昌大学, 2009.
- [4] Kasprzyk-Hordern B, Ziśek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2007, 37(1): 82-82.
- [5] Li D, Tang J, Zhou X, et al. Electrochemical degradation of pyridine by Ti/SnO₂-Sb tubular porous electrode [J]. Chemosphere, 2016, 149: 49-56.