



全国中文核心期刊

中国科技核心期刊

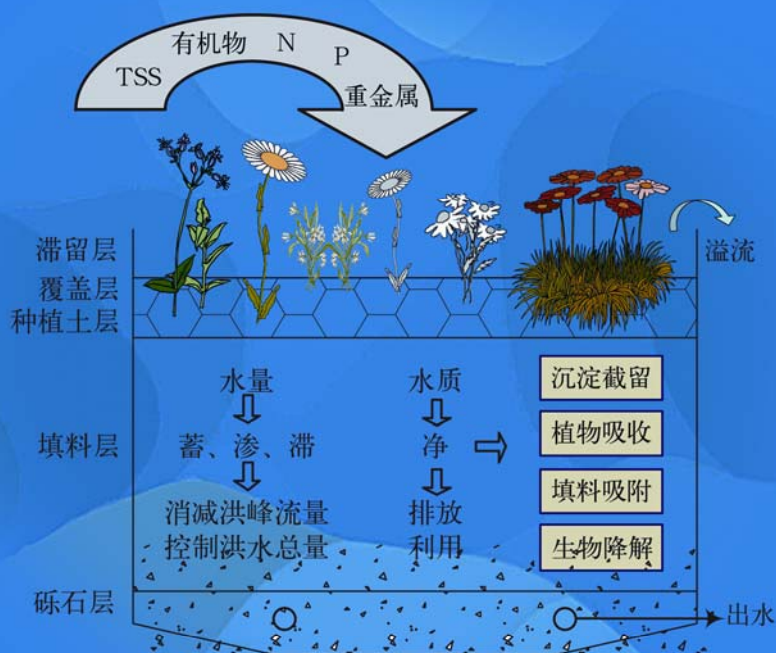
环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering

封面文章

雨水生物滞留系统控制径流污染物研究进展

仇付国, 陈丽霞. 2016, 10(4): 1593-1602



中国科学院
生态环境研究中心

主办



科学出版社

出版

Vol. 10 No. 4

2016.4

目次

综合评述

新型材料碳纤维在水处理应用中的研究进展	张小玲	王靖楠	施雪漪	林燕	王欣泽	孔海南(1577)
燃煤烟气中多种污染物干法同时脱除研究进展			马丽萍	王倩倩	唐剑骁	马贵鹏(1584)
雨水生物滞留系统控制径流污染物研究进展					仇付国	陈丽霞(1593)

水污染防治

悬浮和附着活性污泥反应器处理低温废水的特性比较	周律	彭标	邢秀娟(1603)
一种基于脱氮和除磷分开的强化污染物去除组合工艺中试研究			
..... 杨世东 刘锦伟 刘志国 王培京 郭雪松 肖本益 刘俊新(1609)			
纳米 TiO ₂ 光催化-超滤法处理模拟二级出水	王旭东	唐婧	王磊 黄丹曦 夏四清(1615)
异养硝化-好氧反硝化粪产碱杆菌处理高氨氮污泥厌氧消化液	李建华	刘文静	高桥润一 正田诚 李宁(1621)
细微泥沙粒径对活性污泥产率的影响及其计算公式			吉芳英 来铭笙 何莉 周卫威(1627)
臭氧催化氧化去除水中聚乙烯醇	谭万春	谢鹏	孙士权 王云波 聂小保 万俊力 禹丽娥(1633)
铜改性活性炭纤维高效吸附去除对苯醌	李国亭	冯艳敏	柴晓琪 刘二明 王庆同 张昊(1638)
饱和膨润土复合颗粒吸附剂吸附的重金属离子的固定及其再生			肖丽萍 耿莘惠 裴格(1645)
基于铝盐混凝污泥的新型 LCFM 吸附性能评价	王文东	张银婷	周礼川 蒋云龙 王洪平 丁真真(1651)
高性能二氧化铅电极制备及降解邻甲酚			王炼 张钱丽 王东田 魏杰(1657)
组合工艺处理猪场废水中试实验研究			赵雅光 蔡利芳 万俊锋 彭凯 王岩(1665)
铁表面改性石英砂去除混凝出水中的 Cr(VI)	穆丹琳	徐慧	耿欣 肖峰 王东升 段晋明(1674)
天津市某污水处理厂脱氮效率的评价			张羽 孙力平 钟远(1681)
生活污水 PVA 生物处理工艺			王丽娜 闫爱军 刘磊 李佳凤(1688)
硅质壳及硅藻土对亚甲基蓝吸附性能比较			王丰喜 倪佩军 刘张敏 邓湘云(1693)
陶瓷膜处理含镍电镀废水	张金斌	曾坚贤	张学俊 申少华 喻谢 钱朝辉 张鹏 田俊(1699)
季节气温变化对潜流人工湿地处理效果的影响			张彩莹 杜瑞卿 王岩(1706)
pH 对混凝超滤组合工艺性能的影响			童少磊 孙昕 陈益清 尹娟(1713)
焙烧镁铝水滑石的制备及其对水中 Cl ⁻ 和 SO ₄ ²⁻ 的吸附特性			
..... 李春艳 蒋云福 赵俊 方超 沈跃跃 赵仕林(1719)			
模拟太阳光协同三维电极/电 Fenton 降解甲基橙			
..... 刘钰鑫 喻泽斌 彭振波 项国梁 孙玲芳 龚祝清 朱洁 苏丹丹 刘源(1727)			
多孔载体中微型动物与原位剩余污泥减量的相关性			隋海然 李宏君 巢云龙 董慧 林山杉(1735)
赋硫活性炭对 Cr(VI) 的吸附机理			杨宝滋 毛磊 朱小涛 李振昌(1740)
Box-Behnken 响应面分析法对双阳极电 Fenton 法处理垃圾渗滤液工艺的优化			
..... 祝方 李璐玮 程畅 万鹏 任腾飞(1749)			
微纳曝气技术对城市景观水体修复的影响	陆晖	胡湛波	蒋哲 刘恺华 杨珣蒙 谢欣好(1755)
复合混凝剂(PFC-PDMDAAC)混凝性能与应用研究			任宏洋 何敏 王兵 张聪(1761)
悬浮填料缺氧成膜过程及其强化 TN 去除效能	徐巧	张光生	谭阳 王硕 李激(1769)
蒸发法处理不同填埋龄垃圾渗滤液中的有机物			李济源 程振杰 张明 曹文平(1777)
CMC/NI 复合材料净化水中的 As(Ⅲ)	张晓华	周华	张水丽 卢泽湘 海热提 范立维(1783)
稀土冶炼过程草酸沉淀废水资源化处理技术			杨帆 晏波 权胜祥 李宁 张乐(1789)
SBBR 工艺硝化过程中 DO 对 N ₂ O 产生量的影响			葛光环 赵剑强 高坤 陈爱侠 黄楠(1794)
基于三角随机模拟和 ArcGIS 的河流水环境健康风险评估模型			
..... 陈耀宁 智国铮 袁兴中 梁作显 曾光明 江洪炜(1799)			
香蕉皮改性吸附剂对氨氮吸附特性			董建丰 平巍 张六一 倪斌 付川(1807)
Ag-石墨烯的制备及修饰电极对对苯二酚的电催化氧化			齐亚娥 徐斌 任雪峰(1813)
热解柚子皮吸油材料的制备及性能	刘钊	文明	刘洋 黄爱萍 李厚 万富 柳阿芳(1818)
改性木屑吸附除亚甲基蓝性能			
..... 赵月兰 鄢琳 吴城锋 杨宏(1829)			
沉淀回流对石灰软化法去除地下水硬度的影响			董蛟 董文艺 张先炳 杨浩 王宏杰(1835)
臭氧/微电解工艺对 8 种染料单独及混合配水的处理效能			廖玉华 程群鹏 邓芳 肖波(1842)
半焦吸附养殖废水中的重金属			郭玥 杜磊 李庆 徐慧(1847)
不同铝系混凝剂处理印染废水			
..... 尹述伟 高博 陈向明(1853)			

大气污染防治

Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ 催化剂同时脱硫脱硝性能	任晓光	刘怡宁	张倩楠	田晓良(1857)
基于 PSO-LSSVM 算法的工业废气净化装置电源参数预测模型		荀倩	王培良	蔡志端(1863)

用数值模拟方法研究含硫颗粒物生成过程	郭兴明	邢亚平 (1869)
贵阳市白云区大气 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 污染特征	魏华炜 罗绪强 廖晶晶 罗光杰	彭庆康 (1874)
基于集成神经网络的汽车尾气检测系统设计	刘 萍	简家文 陈志芸 (1883)
双鸭山电厂 SCR 脱硝反应器结构优化的数值仿真分析	王汉青 李福强 李端茹 叶明强 刘畅荣 易 辉 李铖骏	易检长 (1888)
稀土元素对生物塔烟气同时脱硫脱氮的强化作用	魏中华 孙珮石 邹 平 毕晓伊 姜 阅 任洪强	王艳茹 (1893)
2013 年北京市臭氧时空分布及预报	贾海鹰 孟 凡 柴发合 李红霞 李 红	张永锋 (1900)
常温常压下采空区遗煤对电厂烟气的吸附	高 飞 邓存宝 王雪峰	戴凤威 武司苑 (1907)
不同后整理工艺方法对袋式除尘器滤料过滤性能的影响	刘兴成	沈恒根 (1913)
修饰金电极对甲烷的电催化氧化	张利琴 张 彦	董 川 (1919)
北京市交通干道空气中 CO ₂ 和 δ ¹³ C 变化及来源分析	孙守家 舒健骅 丛日晨 郑 宁	何春霞 (1924)
不同过滤介质对 PM _{2.5} 过滤性能与效果	吴夏雯	陆 茵 (1933)
预处理对 CNTs 低温催化氧化 NH ₃ 性能的影响	唐晓龙 李 东 王文勤 易红宏 马 玓 张波文	高风雨 (1939)
SNCR 的喷雾与混合过程及其对脱硝效率的影响	袁淑霞 樊玉光	胡宇波 (1945)
超高温烟尘过滤陶瓷滤料的制备	徐泽丰 崔 荣	金 江 (1951)
静电除尘器气流分布数值模拟		纪世昌 (1956)
入口速度对静电 monolith 过滤器通道过滤性能的影响	李洪根	吴国江 (1961)

固体废物处理与处置

用电石渣、钢渣和煤矸石制备可控性低强度材料	张 骏 兰思杰 李 阳 罗安然	赵由才 (1967)
温度和水蒸气流量对烟秆高温气化的影响	田 甜 李清海 李文妮 何 榕	张衍国 (1973)
纤维素酶添加时间对碱性双氧水预处理玉米秸秆高温厌氧消化的影响	吴 丹 张盼月 金曙光 樊世漾 李 藩	李东一 (1979)
玉米秸秆滤料对猪粪发酵沼液过滤效果	张智烨 李国学 袁 京 孙巧萍 罗 洲	张地方 (1985)
盐酸林可霉素菌渣的厌氧处理可行性静态实验研究	董焕成 买文宁 李海松	刘伟鹏 (1993)
沼气增温与控制系统的设计与仿真	常 婧 任绳凤	李宪莉 (1997)
高温微生物菌剂加速垃圾填埋场好氧稳定化进程的研究	夏向利 唐和清 杨子陆 王继勇	林 卓 (2003)
土霉素对剩余污泥中温厌氧消化的短期和长期影响	余 博 田 哲 池勇志 张 昱	杨 敏 (2009)
共固定化酶对反胶束体系油酸酯化的催化条件优化	包 姗 袁兴中 彭 馨 刘 欢	马玉洁 曾光明 (2016)
枯草芽孢杆菌液态发酵降解茶皂素	刘以清 肖 瑜 覃 妍 唐 沈	黄 浦 张丽丽 (2023)
稻壳对多孔氮化硅陶瓷制备的影响	荆 涛 许晓敏	郭 伟 (2031)
初始含水率及固结特性对湿法磷石膏堆场渗滤液产量的影响	蒙明富 仲 蔚 刘 宁	姜 平 (2035)
印染污泥连续过滤压榨过程	刘丽艳 仲 宽 谭 蔚	冯国红 (2041)
垃圾焚烧飞灰的石材化固化处理	姜正平 宋旭艳 周展钊 何耀晖	明 维 (2046)
金属离子强化餐厨垃圾高温厌氧发酵产酸	王艳琴 张 洁	赵晨曦 刘月娥 (2051)

土壤污染防治

改良剂对土壤 Cu 形态转化及其生物可给性的影响	李 季 黄益宗 胡 莹 金姝兰 保琼莉 王 斐 向 猛	李晓敏 (2057)
冶炼厂周边表层土壤重金属关联特征及污染评价	王成军 冯 涛 赵舒婷 任洋明	刘 勇 (2064)
含水层介质对 Cr(VI) 的吸附特征	李 银 刘 瑜	李昌乐 (2071)

环境生物技术

嗜盐杆菌 HSQAY1 对中肋骨条藻的溶藻物质特性	黄 珺 黄洪辉 吴风霞 戴 明	齐占会 (2077)
不同培养模式对钝顶螺旋藻生长和固碳速率的影响	李 安 徐 倩 任洪艳	阮文权 (2083)

生态修复工程

基于熵权-集对分析的多级生态塘功效综合评价	王高骏 王晓昌 刘言正	宋 佳 (2093)
人工湿地宽叶香蒲对重金属的累积与机理	李 冰 舒 艳 李科林 宋金凤 聂文博	汤春芳 (2099)
构筑根孔湿地夏季浮游植物群落结构特征	王宝玲 王丽卿 张 玮	王为东 (2109)

环境监测技术

基于紫外吸收原理的硝酸盐在线监测传感器研制及应用	孙 浩 郭 慧 赵 辉 王 勤 戚海燕	金庆辉 (2122)
三维荧光光谱评价污水处理厂 COD 去除效率	帅 磊 李卫华 申慧彦	杨 琳 (2127)
地下水中潜在危害有机物识别与筛选方法	曾 颖 何江涛	马文洁 (2132)
碰撞池-电感耦合等离子体质谱测定海水重金属	王 静 王 鑫 耿 哲 赵 一	王 斌 (2139)

工程应用实例

CLR + 立式 A/O-MBR 组合工艺处理垃圾渗滤液的工程实例	沈 鹏 黄振兴 肖小兰 缪恒锋 赵明星 任红艳	阮文权 (2144)
城市生活垃圾焚烧飞灰与矿山废水共处置技术研究与工程应用	孙福成 丁慧敏 柯 伟 张佳萍 张玉环 孙 璐	(2151)

臭氧催化氧化去除水中聚乙烯醇

谭万春^{1,2} 谢鹏¹ 孙士权¹ 王云波¹ 聂小保¹ 万俊力¹ 禹丽娥^{1,2}

(1. 长沙理工大学水利工程学院, 长沙 410004; 2. 水沙科学与水灾害防治湖南省重点实验室, 长沙 410004)

摘要 以 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Cu^{2+} 为催化剂, 运用臭氧催化氧化技术对水中聚乙烯醇进行去除实验。结果表明: 与单独臭氧氧化比较, 臭氧催化氧化对聚乙烯醇的去除效果明显提高, 且与催化剂浓度相关, 去除效果随 Fe^{2+} 浓度的增大而提高, 在 35 mg/L 左右达最大值, 去除率为 85%; 随 Mn^{2+} 浓度的增大而降低, 最佳含量约为 5 mg/L, 去除率为 54%; 加入 Cu^{2+} 催化剂, 在 35 mg/L 时去除率为 5%, 其他剂量时去除效果不明显。3 种催化剂投加量同为 35 mg/L, 反应时间 3 h 条件下, 去除效果对比为: $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ 。

关键词 臭氧催化氧化 聚乙烯醇 去除率

中图分类号 X703 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2016)04-1633-05

Removal of polyvinyl alcohol by ozone catalytic oxidation

Tan Wanchun^{1,2} Xie Peng¹ Sun Shiquan¹ Wang Yunbo¹ Nie Xiaobao¹ Wan Junli¹ Yu Li'e^{1,2}

(1. School of Hydraulic Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410004, China;

2. Key Laboratory of Water-Sediment Sciences and Water Disaster Prevention of Hunan Province, Changsha 410004, China)

Abstract In this study, catalytic ozonation technology was utilized to remove polyvinyl alcohol (PVA) in water with Fe^{2+} , Mn^{2+} , and Cu^{2+} catalysts. It showed that the removal efficiency of PVA by catalytic ozonation is clearly better than with ozonation alone, and is affected by the catalyst concentration. The removal efficiency increased with Fe^{2+} concentration, and the maximum removal rate of PVA was 85% with a concentration of approximately 35 mg/L. However, the removal efficiency decreased with Mn^{2+} concentration, and the maximum efficiency rate was 54% with a concentration of approximately 5 mg/L. The removal rate was 5% with a Cu^{2+} concentration of 35 mg/L; other concentrations had no effect. The removal effect of the three catalysts with equal dosages of 35 mg/L and a reaction time of 3 h decreased in the following order: $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$.

Key words catalytic ozonation; polyvinyl alcohol; removal rate

聚乙烯醇(PVA)是一种微生物难以降解的水溶性有机大分子化合物, 具有粘附性、耐磨性及较高的成膜性等特性, 在工业、医学等领域中应用广泛, 其中工业领域中常被应用于纺织、化纤、印染等行业中。随着现代印染纺织行业的蓬勃发展, 这类企业排放的废水中聚乙烯醇含量急剧增加, 聚乙烯醇在水中属于生物难降解的有机物污染物。含聚乙烯醇废水会造成水体表面泡沫增多、粘度加大, 影响微生物活动及水体复氧能力, 同时也会加剧沉积重金属的迁移^[1-7], 导致一系列严重的环境问题。

目前, 国内外学者对含有聚乙烯醇废水的处理展开了诸多研究, 大体可以分为生化法和物化法两大类。生化法对聚乙烯醇退浆废水进行处理, 发现聚乙烯醇废水的相对耗氧速率大于内源呼吸耗氧速率, 因此, 其属于典型的难降解有机

物, 可生化性很差^[7-10]; 物化法处理聚乙烯醇废水有一定的效果, 但是投资和运行费用较高, 不适于实际应用。臭氧氧化技术逐渐进入人们的视线, 同时发现, 臭氧氧化去除聚乙烯醇废水时加入适当的催化剂可以使去除效率提高, 且运行费用低。本研究以模拟聚乙烯醇废水为实验对象, 采用 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Cu^{2+} 离子催化臭氧氧化的方法对其进行降解, 考察了有无催化剂以及不同种类催化剂不同剂量情况下 PVA 的去除效果及最优情况, 为实际应用提供理论依据。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51309032); 长沙理工大学水沙科学与水灾害防治湖南省重点实验室开放基金项目(2012SS05)

收稿日期: 2014-12-01; **修订日期:** 2015-01-07

作者简介: 谭万春(1975—), 男, 博士, 副教授, 主要从事水处理理论与工艺研究。E-mail: 86504806@qq.com

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:聚乙烯醇(PVA)(平均聚合度为 1 750 ± 50)、硫酸亚铁、硫酸锰、硫酸铜、氢氧化钠;碘化钾、硼酸(H₃BO₃)、碘(以上试剂均为市售分析纯)。

仪器:3S-A5 型臭氧发生器、恒温水浴锅、722S 型分光光度计、电热恒温干燥箱、pH 计、电子天平等。

1.2 PVA 废水

取 0.500 g 聚乙烯醇溶于超纯水并定容于 100 mL 容量瓶中,配制成质量浓度 500 mg/L 的 PVA 溶液。其 pH 值为 6.85,反应温度 20 ℃。

1.3 实验方案

在反应器中加入 500 mL 配置好的 PVA 废水;加入催化剂;打开臭氧发生器(以空气作为气源),通过改变气体的流量来改变臭氧投加量,在空气中开臭氧发生器 3 min 左右后,气相臭氧的浓度基本趋于稳定此时将臭氧气体通入反应器中并开始计时。在反应的 20、40、60、80、100、120、140、160 和 180 min 时取样分析所需测量的指标。

1.4 分析方法

水质测定方法参照《水和废水监测分析方法(第 4 版)》,PVA 浓度采用标准曲线法测得,PVA 溶液的吸光度采用可见光分光光度计进行测定,pH 值利用 pH 计测定。

2 结果与讨论

2.1 单独臭氧氧化 PVA 的去除效果

在 20 ℃,溶液初始 pH 为 6.85 的情况下,改变臭氧的流量大小,调节臭氧发生器的臭氧产量分别为 5、4、3、2 和 1 g/L 进行臭氧单独氧化 PVA。配置 500 mg/L 的 PVA 溶液分别在以上 5 种情况下 180 min 后得到 PVA 的去除率数据,由图 1 可见,随着臭氧浓度升高,PVA 的去除率呈上升状态,在本实验条件下气体流量增加极大促进了臭氧氧化 PVA 反应过程的进行。本实验采用的是 3S-A5 型臭氧发生器,臭氧的最大投加量为 5 g/L。取臭氧浓度 5 g/L,考察时间长短对 PVA 去除的作用。由图 2 可见,当臭氧浓度为 5 g/h 时,作用 3 h 后 PVA 的去除率为 37% 左右,前 1 h 去除率变化缓慢,此后随反应时间增加去除率增大加速,3 h 后 PVA 去除率增长效率明显变小。另外,在实验过程中随着时间的增加出

现白色泡沫。

2.2 不同催化剂催化臭氧氧化 PVA 的去除效果

在温度为 20 ℃,溶液初始 pH 为 6.85 时,加入从分析纯 FeSO₄·7H₂O、MnSO₄·H₂O、CuSO₄·H₂O 直接溶解制取 Fe²⁺、Mn²⁺ 和 Cu²⁺ 的催化剂,为更好地研究不同剂量下 3 种催化剂的作用效果。金属催化剂与反应物处在同一相态,当有机物、臭氧和催化剂同时处在液相态时,臭氧分子会受到金属催化剂的诱导,反应中首先金属离子在溶液中会与液相的臭氧分子反应使其生成·O₂⁻,·O₂⁻ 的一个电子会传递给 O₃ 生成·O₃⁻,最后生成羟基自由基,氧化有机物^[7-11]。

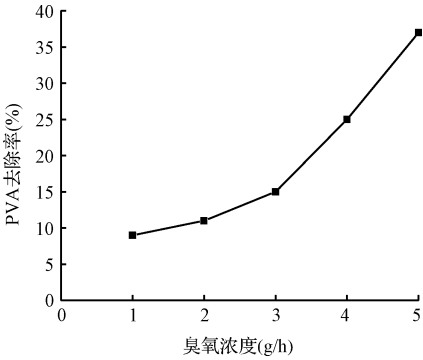


图 1 不同臭氧浓度对 PVA 去除率的影响
Fig.1 Effect of different concentrstions of ozone on PVA removal

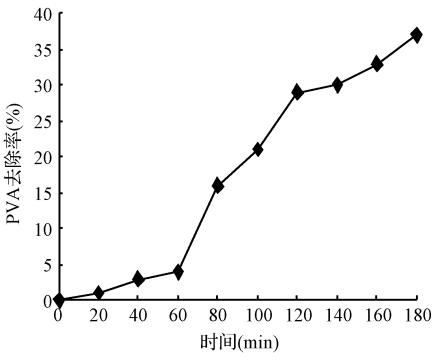


图 2 不同时间对 PVA 去除率的影响
Fig.2 Effect of different times on PVA removal

2.2.1 Fe²⁺ 催化作用下的臭氧氧化效果

分别在 Fe²⁺ 投加量为 11、22、35、45 和 55 mg/L 下进行实验。实验中,每隔 20 min 取样并记录其对应的吸光度,不同浓度的 Fe²⁺ 离子催化臭氧氧化效果如图 3 所示。实验过程中,随着 Fe²⁺ 的投加量增加溶液颜色不断加深直至红褐色,生成了 Fe³⁺。

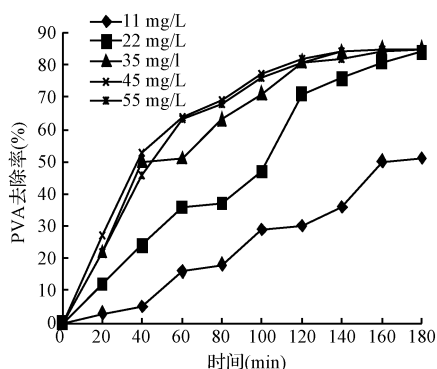
图3 Fe^{2+} 离子催化臭氧氧化 PVA 去除效果

Fig.3 Effect of PVA removal by Fe^{2+} catalytic ozone oxidation

由图3可以看出,当二价铁离子的浓度为11 mg/L时可以提升PVA的降解效率,反应180 min时PVA的去除率为51%,相比单独臭氧氧化去除率37%,去除率提高的并不明显。当 Fe^{2+} 的浓度不断增加时,对PVA的去除率也不断提高,当铁离子浓度为35 mg/L时,去除率可达85%左右。而当浓度继续增大至55 mg/L时,最高去除率仍然保持85%,所以继续增加催化剂浓度,PVA的降解变化不明显。 Fe^{2+} 可以催化 O_3 分解产生 $\cdot\text{OH}$,还可以与 O_2 反应生成 $(\text{FeO})^{2+}$, $(\text{FeO})^{2+}$ 是一种反应活性很强的中间体,并可以继续引发 $\cdot\text{OH}$ 的产生^[5],从而提升臭氧氧化效果。

2.2.2 Mn^{2+} 催化作用下的臭氧氧化效果

金属离子 Mn^{2+} 在金属催化臭氧氧化中有催化作用,当溶液中加入 Mn^{2+} 后臭氧氧化有机物的效率明显提高。张翼等^[12]经过大量的研究发现, Mn^{2+} 可对臭氧氧化去除水中莠产生促进作用;Rivas等^[13]通过实验发现, Mn^{2+} 可有效催化臭氧氧化降解水中的西玛津。本实验分别在 Mn^{2+} 投加量为5、13、22、35和45 mg/L下进行实验。实验中,每隔20 min取样并记录其对应的吸光度,不同浓度的 Mn^{2+} 离子催化臭氧氧化效果如图4所示。

根据理论分析,二价锰离子不是直接催化 O_3 分解,而是生成 Mn^{4+} 聚合水中的 OH^- 离子,通过 OH^- 离子催化 O_3 产生 $\text{MnO}_2\cdot\text{OH}\cdot$ 来氧化PVA^[13-15]。 Mn^{2+} 催化臭氧氧化PVA的过程如下:形成 Mn^{4+} 水合态固体、 Mn^{4+} 水合态固体聚集溶液中的 OH^- 、聚合后产生的高浓度 OH^- 催化臭氧分解产生键和态的羟基自由基与键和态的羟基自由基氧化溶液中

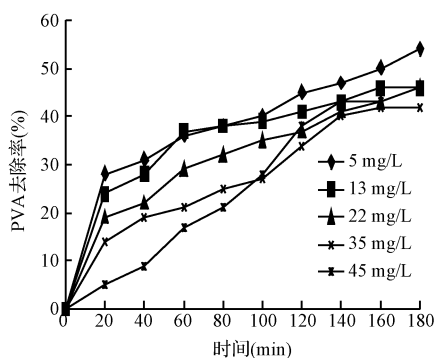
图4 Mn^{2+} 离子催化臭氧氧化 PVA 去除效果

Fig.4 Effect of PVA removal by Mn^{2+} catalytic ozone oxidation

的PVA。

由图4可见, Mn^{2+} 可以提升氧化效果,但 Mn^{2+} 离子浓度增加到一定程度时,由于开始反应时溶液中臭氧浓度较低,过量的催化剂将溶液中的臭氧反应完全,溶液中的臭氧量严重下降,致使废水中PVA的去除率降低,但在反应后期随着溶液中的 Mn^{2+} 被大部分氧化成高价Mn,臭氧浓度逐渐积累,其催化效果得以体现,PVA去除率迅速增加,到180 min时也取得了近45%的去除率。

2.2.3 Cu^{2+} 催化作用下的臭氧氧化效果

Cu^{2+} 作为一种过渡金属离子和大多数过渡金属离子催化剂一样,可以从饱和化合价中得到或失去电子,导致羟基自由基的生成,因此,对臭氧氧化过程起到促进作用。该现象能很直观地被EPR实验所证实^[9];采用电子自旋共振波谱仪对 Cu^{2+} 催化臭氧氧化过程中的活性物质进行测定,用DMPO(5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide)作为羟基自由基的捕获剂,结果见图5。图5有4个明显峰值,这些峰值

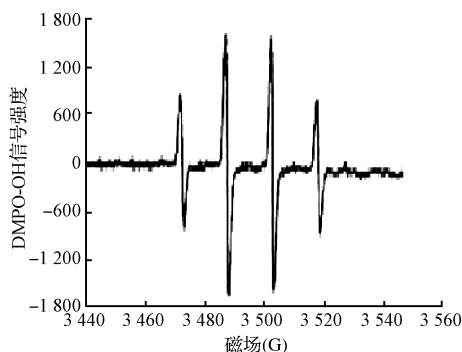
图5 Cu^{2+} 催化臭氧氧化过程中产生的羟基自由基

Fig.5 Hydroxyl radicals generated Cu^{2+} catalytic ozonation process

既是羟基自由基的典型特征峰,这一结论可以证明 Cu^{2+} 在催化臭氧氧化聚乙烯醇的过程中产生了羟基自由基。

分别在 Cu^{2+} 投加量为 5、11、22、35 和 45 mg/L 下进行实验,每隔 20 min 取样并记录其对应的吸光度(图 6)。由图 6 可见,不同浓度的铜离子对臭氧氧化 PVA 有不同的催化作用,加入了铜离子后臭氧的氧化作用有明显的提高。其中当 Cu^{2+} 的浓度为 35 mg/L 时 PVA 的去除率达 53%。 Cu^{2+} 作为催化剂和其他过渡金属离子^[11-15]一样可以从饱和化合价中得到或是失去电子,导致自由基的生成从而促进氧化作用。

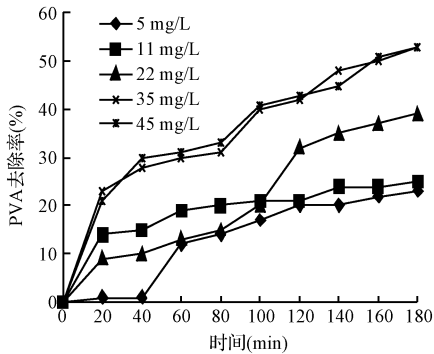


图 6 Cu^{2+} 离子催化臭氧氧化 PVA 去除效果
Fig. 6 Effect of PVA removal by Cu^{2+} catalytic ozone oxidation

2.3 臭氧氧化与臭氧催化氧化效果比较

根据如前所述的臭氧催化氧化关系可知, Fe^{2+} 离子浓度为 35 mg/L, Mn^{2+} 离子浓度为 5 mg/L, Cu^{2+} 离子浓度为 35 mg/L 时为各种催化剂的最优投加量,其与单独臭氧氧化 PVA 的对比关系见图 7。

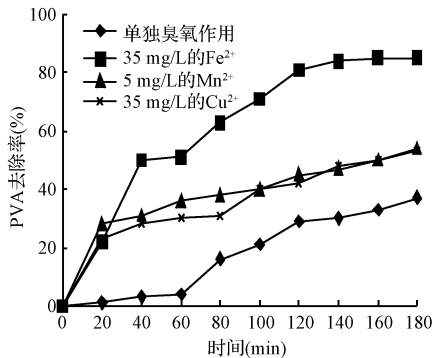


图 7 不同催化剂臭氧氧化 PVA 去除效果对比
Fig. 7 Contrast of PVA removal of different ozone oxidation catalysts

由图 7 可以看出,加入金属催化剂的臭氧氧化效率明显高于单独臭氧氧化的作用,在作用时间为 180 min 时,臭氧单独氧化 PVA 时,去除率为 37%。当加入金属催化剂后,羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的浓度提高,使得臭氧氧化效率有了一定的提升,PVA 去除率增加。 Fe^{2+} 的投加量为 35 mg/L 时 PVA 的去除率达 85%; Mn^{2+} 的投加量为 5 mg/L 时 PVA 的去除率达 54%; Cu^{2+} 的投加量为 35 mg/L 时 PVA 的去除率达 53%。通过实验结果对比,在 PVA 废水中加入这 3 种催化剂时, Fe^{2+} 的催化臭氧氧化去除 PVA 效率优于 Mn^{2+} 和 Cu^{2+} 。

3 结 论

(1)由 PVA 的去除率作为表征催化臭氧氧化 PVA 的指标与臭氧氧化比较, Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Cu^{2+} 均对反应产生催化作用, Fe^{2+} 较 Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 催化去除效果好; Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Cu^{2+} 催化氧化与臭氧氧化过程相比,PVA 的去除率有明显的提高,且在一定范围内随着催化剂量的增加 PVA 的去除率随之提高。

(2)通过单因素实验,当单独使用臭氧氧化作用 180 min 后 PVA 的去除率为 35% 左右,臭氧催化氧化去除 PVA 的去除效果明显优于单独臭氧氧化去除 PVA 的效果。

(3)对于不同金属离子催化剂, Fe^{2+} 离子的最佳投加量为 35 mg/L 时,PVA 的去除率达 85% 左右; Mn^{2+} 离子的最佳投加量为 5 mg/L,PVA 的去除率达 54% 左右; Cu^{2+} 离子的最佳投加量为 35 mg/L,PVA 的去除率达 53% 左右。不同金属催化剂降解水中 PVA 效果对比为: $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ 。

参 考 文 献

[1] 张惠珍,刘白玲,罗荣. PVA 及其复合材料生物降解研究进展. 中国科学院研究生院学报,2005,22(6):657-666
Zhang Huizhen, Liu Bailong, Luo Rong. Recent advances in the biodegradability of PVA and its derivative material. Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences,2005,22(6):657-666 (in Chinese)
[2] 李亚东,胡卉,魏松,等. PVA/PEG 共混流延薄膜制备与表征. 郑州轻工业学院学报(自然科学版),2008,23(4):22-25
Li Yadong, Hu Hui, Wei Song, et al. Preparation and characterization of PVA/PEG blend flow casting film. Journal of Zhengzhou University of Light Industry (Natural Science),

- 2008**,23(4):22-25(in Chinese)
- [3] 赵永增. 聚乙烯醇改性淀粉胶粘剂的研究. 维纶通讯, **2004**,24(2):34-35
- [4] 宁军,陈立伟,蔡天明. 臭氧催化氧化降解苯胺的机理. 环境工程学报, **2013**,7(2):551-556
Ning Jun, Chen Liwei, Cai Tianming. Degradation mechanism of aniline by ozonation catalysis. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2013**,7(2):551-556(in Chinese)
- [5] 邢晓琼,黄程兰,刘敏,等. 臭氧氧化-活性污泥法处理含PVA工业废水的试验研究. 环境科学, **2012**,33(11):3854-3858
Xing Xiaoqiong, Huang Chenglan, Liu Min, et al. Research on the treatment of wastewater containing PVA by ozonation-activated sludge process. Environmental Science, **2012**,33(11):3854-3858(in Chinese)
- [6] 张兴,堵国成,陈坚. 聚乙烯醇降解酶研究进展. 中国生物工程杂志, **2003**,23(2):69-73
Zhang Xing, Du Guocheng, Chen Jian. Developments in study of poly(vinyl alcohol) degrading enzyme. Journal of Chinese Biotechnology, **2003**,23(2):69-73(in Chinese)
- [7] 董丽娟,雷武,夏明珠,等. 聚乙烯醇的生物降解. 中国生物工程杂志, **2005**,25(7):28-33
Dong Lijuan, Lei Wu, Xia Mingzhu, et al. Biodegradation of poly(vinyl alcohol). China Biotechnology, **2005**,25(7):28-33(in Chinese)
- [8] 厉成宣,范雪荣,王强,等. 退浆废水中PVA对环境的影响及其降解性能. 印染助剂, **2007**,24(6):7-10
Li Chengxuan, Fan Xuerong, Wang Qiang, et al. Effects of poly(vinyl alcohol) in desizing wastewater and its degradation performance. Textile Auxiliaries, **2007**,24(6):7-10(in Chinese)
- [9] 陆彩霞,杨清华,白云波,等. 高效硝化耦合臭氧催化氧化深度处理石化废水中试. 中国给水排水, **2014**,30(15):129-131
Lu Caixia, Yang Qinghua, Bai Yunbo, et al. Pilot-scale test on advanced treatment of petrochemical wastewater by coupling process of high efficiency nitrifying tank and catalytic ozone oxidation. China Water & Wastewater, **2014**,30(15):129-131(in Chinese)
- [10] 顾润南,林苗. 退浆废水中的聚乙烯醇(PVA)含量的测定. 东华大学学报(自然科学版), **2005**,31(2):106-109
Gu Runnan, Lin Miao. Determination of PVA content in desizing wastewater. Journal of Donghua University(Natural Science), **2005**,31(2):106-109(in Chinese)
- [11] 刘卫华,季民,张昕,等. 催化臭氧氧化去除垃圾渗滤液中难降解有机物的研究. 环境化学, **2007**,26(1):58-61
Liu Weihua, Ji Min, Zhang Xin, et al. The catalytic ozonation of refractory organics in landfill leachate. Environmental Chemistry, **2007**,26(1):58-61(in Chinese)
- [12] 张翼,马军,胡兵,等. 多相催化-臭氧氧化法处理模拟有机磷农药废水. 环境污染治理技术与设备, **2005**,6(11):51-55
Zhang Yi, Ma Jun, Hu Bing, et al. Multiphase catalytic oxidation of organic phosphorus waste water by ozone. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, **2005**,6(11):51-55(in Chinese)
- [13] Rivas J., Rodríguez E., Beltrán F. J., et al. Homogeneous catalyzed ozonation of simazine. Effect of Mn(II) and Fe(II). Journal of Environmental Science and Health, **2001**,36(3):317-330
- [14] 邢晓琼,黄程兰,刘敏,等. 含聚乙烯醇废水处理技术的研究进展. 印染助剂, **2012**,29(8):1-5
Xing Xiaoqiong, Huang Chenglan, Liu Min, et al. Research development of wastewater treatment technology containing polyvinyl alcohol. Textile Auxiliaries, **2012**,29(8):1-5(in Chinese)
- [15] 冯玥,王璐,陈泉源. 臭氧微气泡深度处理染料废水生化出水. 环境工程学报, **2013**,7(12):4653-4658
Feng Yue, Wang Lu, Chen Quanyuan. Ozone microbubbles in tertiary purification of biological treatment effluent of dye-making wastewater. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2013**,7(12):4653-4658(in Chinese)