

引用格式:高圣炜,刘知邦,邵磊. 旋转填充床中臭氧高级氧化法处理 PVA 废水[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2020,47(1):25-31.

GAO ShengWei, LIU ZhiBang, SHAO Lei. Treatment of PVA wastewater by ozone-based advanced oxidation in a rotating packed bed[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020,47(1):25-31.

## 旋转填充床中臭氧高级氧化法处理 PVA 废水

高圣炜<sup>1,2</sup> 刘知邦<sup>1,2</sup> 邵磊<sup>1,2\*</sup>

(北京化工大学 1. 有机无机复合材料国家重点实验室; 2. 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

**摘要:**在旋转填充床(RPB)中进行了  $O_3/FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (用  $Fe(II)$  表示) 和  $O_3/Fenton$  两种高级氧化工艺处理模拟聚乙烯醇(PVA)废水的研究,考察了  $Fe^{2+}$  浓度、初始 pH、RPB 转速、反应温度以及气相  $O_3$  浓度对 PVA 降解率的影响,结果表明  $O_3/Fenton$  工艺比  $O_3/Fe(II)$  工艺表现出更好的 PVA 降解性能。在  $O_3/Fenton$  工艺中,在初始 PVA 浓度 200 mg/L、pH=2、反应温度 25 °C、RPB 转速 1000 r/min、 $O_3$  浓度 30 mg/L、气体流量 90 L/h、液体流量 30 L/h、 $Fe^{2+}$  浓度 0.8 mmol/L、 $H_2O_2$  浓度 35 mg/L 的条件下,PVA 的降解率可以达到 99.4%。此外,还对  $O_3/Fe(II)$  和  $O_3/Fenton$  工艺降解 PVA 的反应动力学进行了研究,发现这两种工艺中 PVA 降解反应均为一级反应。

**关键词:** 旋转填充床; 高级氧化; PVA 废水; 降解; 动力学

**中图分类号:** X703.1 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.01.005

### 引言

聚乙烯醇(PVA)是一种用途广泛的水溶性有机高分子聚合物,具有良好的成膜性、耐磨性、抗静电性以及气体阻隔性,因此被广泛应用于纺织、建筑、造纸、食品、农业及医疗行业<sup>[1]</sup>。随着近年来印染、纺织等行业的快速发展,PVA 废水排放量逐年增加。PVA 废水具有较大的表面活性,易产生泡沫,对水体的复氧会产生不利影响,另外 PVA 废水直接排放还会增强湖泊、海洋中重金属的活性,促进水中重金属的迁移,造成严重的环境污染<sup>[2-4]</sup>。因此,如何快速有效降解水中的 PVA 具有重要的实际意义。

PVA 废水的处理方法有物理法、化学法和生物法。常见的物理法包括吸附法、膜分离法、萃取法等,化学法包括高级氧化法(AOPs)、电化学法、混凝法等,生物法包括好氧生物法、厌氧生物法以及好氧-厌氧生物联用法等<sup>[5-6]</sup>。其中,AOPs 是一种利用  $\cdot OH$  和  $\cdot SO_4^-$  等自由基氧化难降解有机物的高效处

理方法。由于这些自由基对富电子基的高亲和力以及对有机污染物的良好处理效果,AOPs 被广泛应用于有机废水处理领域<sup>[7-9]</sup>。单独使用 AOPs 操作简单,处理效果好,但所需的反应时间较长,而在 AOPs 中加入金属离子催化剂能有效提高氧化效率,改善有机废水的处理效果<sup>[10]</sup>。AOPs 中加入金属离子催化剂处理 PVA 废水使用的装置一般为搅拌反应器<sup>[11-13]</sup>,而利用超重力装置与 AOPs 工艺结合的方式来处理 PVA 废水的研究尚未有报道。

超重力技术是一种高效的过程强化技术,在吸收、解吸、精馏、纳米材料制备等领域中得到了广泛的应用。超重力技术通过转子高速旋转所形成的离心力模拟超重力环境,将液体破碎成微小的液膜和液滴,并使气液、液液界面快速更新,从而使得传质和混合得到了极大的强化<sup>[14]</sup>。将超重力技术与臭氧 AOPs 相结合处理石化、农药、印染废水的结果表明,该工艺可以达到快速降解有机物、改善废水可生化性、显著降低废水色度的效果<sup>[15-17]</sup>。

本文首次提出将一种典型的超重力装置—旋转填充床(RPB)与金属离子均相催化臭氧 AOPs 相结合,进行模拟 PVA 废水的降解研究,考察了 RPB 中  $O_3/Fe(II)$  和  $O_3/Fenton$  两种 AOPs 处理 PVA 废水的效果。利用超重力环境对 PVA 废水的高度分散作用来促进  $O_3$  的气液传质过程,从而提

收稿日期:2019-07-01

第一作者:女,1995年生,硕士生

\*通信联系人

E-mail: shaol@mail.buct.edu.cn

高  $O_3$  的吸收及其与 PVA 的反应效果,提升 PVA 的降解效率,以期为 PVA 废水的处理提供新的技术路线。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及设备

PVA( $\geq 99.0\%$ )、KI(分析纯),国药集团化学试剂有限公司; $H_2O_2$ 、浓  $H_2SO_4$ 、NaOH、 $H_3BO_3$  和  $I_2$ ,均为分析纯,北京化工厂; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,分析纯,西陇化工股份有限公司。除非另有说明,所配制 PVA 溶液的初始浓度均为  $200\text{ mg/L}$ ,初始 pH 为 5.7。实验中采用  $1\text{ mol/L}$  的 NaOH 和  $1\text{ mol/L}$  的  $H_2SO_4$  调节 PVA 溶液的 pH 值。

实验所使用的旋转填充床主要包括转子、液体分布器和外壳等。转子的内径  $40\text{ mm}$ ,外径  $120\text{ mm}$ ,轴向厚度  $15\text{ mm}$ ,其内部充填不锈钢丝网填料。转子带动填料旋转从而达到破碎和分散 PVA 废水的目的,强化气液传质过程。其他设备包括 3S-A10 型臭氧发生器(北京同林高科科技有限责任公司),台式双光路紫外臭氧浓度检测仪(广州立美臭氧技术开发中心),DR6000 型紫外分光光度仪(美国哈希),PHSJ-3F 雷磁数显 pH 计(上海精密科学仪器有限公司)等。

### 1.2 实验流程及条件

实验装置如图 1 所示,将配置好浓度的 PVA 溶液调节到所需的 pH 值,放入进液贮槽中,加入一定量的  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,启动 RPB,再开启氧气瓶,调节气体流量为  $90\text{ L/h}$ ,待其稳定后打开臭氧发生器,产生的含  $O_3$  气体经进气口进入 RPB,通过填料后经出气口流出 RPB,随后流经臭氧检测仪后排放。通过调节臭氧发生器的功率改变  $O_3$  浓度,使臭氧检测仪的示数稳定在所需值。 $O_3$  示数稳定后在进液贮槽中加入一定量的  $H_2O_2$ ,同时立即打开蠕动泵通过进液口向 RPB 中通入 PVA 溶液,含  $O_3$  气体与 PVA 溶液在填料中逆流接触完成  $O_3$  的吸收和 PVA 的降解反应,而后剩余气体和处理后的 PVA 溶液分别从出气口和出液口排出。出气口的  $O_3$  浓度通过臭氧检测仪检测,待其示数稳定时在出液口处对 PVA 溶液取样分析,考察 PVA 的降解效果。

实验条件为:PVA 质量浓度  $200\text{ mg/L}$ ,pH = 5.7,温度  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,液体流量  $30\text{ L/h}$ ,气体流量  $90\text{ L/h}$ ,RPB 转速  $1000\text{ r/min}$ , $Fe^{2+}$  浓度  $0.8\text{ mmol/L}$ , $O_3/Fe(II)$  工艺  $O_3$  质量浓度  $50\text{ mg/L}$ (反应温度为变量时

$O_3$  质量浓度为  $60\text{ mg/L}$ ), $O_3/Fenton$  工艺  $O_3$  质量浓度  $30\text{ mg/L}$ , $H_2O_2$  质量浓度  $35\text{ mg/L}$ 。当考察某一因素的影响时,则将其设为变量。

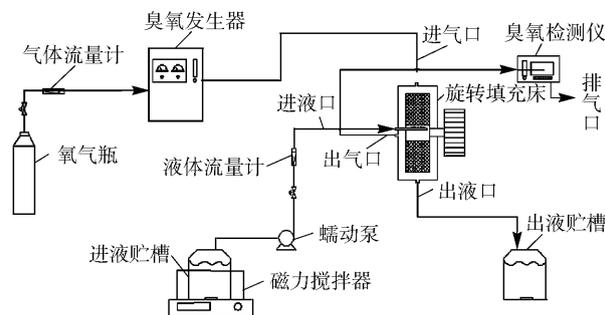


图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental set-up

### 1.3 分析方法

PVA 的降解效果用降解率表示。PVA 的浓度采用紫外-可见分光光度法进行检测:PVA 会与  $KI-I_2$  和  $H_3BO_3$  的混合溶液生成蓝绿色的络合物,此络合物在波长  $690\text{ nm}$  处有一最大吸收峰,通过测量其吸光度可以求出 PVA 的含量并作出标准曲线<sup>[18]</sup>。

通过得到的标准工作曲线将待测 PVA 溶液的吸光度转换成浓度。降解率  $\eta$  的计算公式为

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

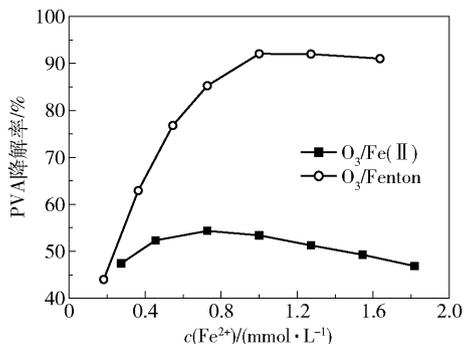
式中, $\rho_0$ 和  $\rho$  分别表示处理前后的 PVA 溶液质量浓度,mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $Fe^{2+}$ 浓度对 PVA 降解效果的影响

$Fe^{2+}$  浓度对 PVA 处理效果影响的实验结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, $O_3/Fenton$  工艺的效果明显优于  $O_3/Fe(II)$  工艺。两个工艺的降解率均随着  $Fe^{2+}$  浓度的增加先增加后降低, $O_3/Fenton$  工艺和  $O_3/Fe(II)$  工艺的最佳  $Fe^{2+}$  浓度分别为  $1.1\text{ mmol/L}$  和  $0.8\text{ mmol/L}$ ,对应的 PVA 的最高降解率分别为  $95.8\%$  和  $51.7\%$ 。在  $Fe^{2+}$  浓度小于最佳值时,作为催化剂的  $Fe^{2+}$  还未达到饱和,可以和气相  $O_3$  或液相中的  $H_2O_2$  反应,从而促进  $\cdot OH$  的产生,使降解效果不断得到增强;但当  $Fe^{2+}$  浓度继续增加,过量的  $Fe^{2+}$  会消耗溶液中的  $\cdot OH$ ,使溶液中的  $\cdot OH$  数目减少,影响催化氧化的效果,如式(2)所示,从而使得 PVA 的降解率有下降的趋势。这一结论与前人的研究结果一致<sup>[14,19]</sup>。



图 2  $\text{Fe}^{2+}$  浓度对 PVA 降解率的影响Fig. 2 Effect of  $\text{Fe}^{2+}$  concentration on the degradation efficiency of PVA

## 2.2 溶液初始 pH 对 PVA 降解效果的影响

溶液初始 pH 对 PVA 处理效果影响的实验结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,在初始 pH 从 1 升至 10 的过程中,PVA 的降解率先增加后下降,在 pH 为 2 时达到最大值,此时  $\text{O}_3/\text{Fenton}$  工艺和  $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$  工艺对应的 PVA 的降解率分别为 99.4% 和 67.4%。pH 为 1 时  $\text{H}^+$  浓度过大,大量的  $\text{H}^+$  会破坏溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的氧化还原平衡,见式(3),使大量  $\text{Fe}^{2+}$  转化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,丧失了其催化性能,另外过量的  $\text{H}^+$  也会消耗溶液中产生的  $\cdot\text{OH}$ <sup>[20]</sup>。以上原因都会使 PVA 的降解效果变差。pH 由 1 升至 2,作为自由基引发剂的  $\text{OH}^-$  会使  $\text{O}_3$  快速分解产生大量的  $\cdot\text{OH}$ ,另外, $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$  工艺下  $\text{Fe}^{2+}$  催化  $\text{O}_3$  生成  $\cdot\text{OH}$ <sup>[21]</sup>, $\text{O}_3/\text{Fenton}$  工艺下除了  $\text{Fe}^{2+}$  催化  $\text{O}_3$  外, $\text{H}_2\text{O}_2$  也会分别与  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{O}_3$  反应产生  $\cdot\text{OH}$ <sup>[22]</sup>,使得 PVA 降解率增大。随着 pH 的继续增加,溶液中的  $\text{OH}^-$  浓度增加, $\text{Fe}^{2+}$  的稳定性受到影响,部分  $\text{Fe}^{2+}$  会以沉淀的形式存在,不利于  $\cdot\text{OH}$  的产生,导致 PVA 降解率逐渐下降。

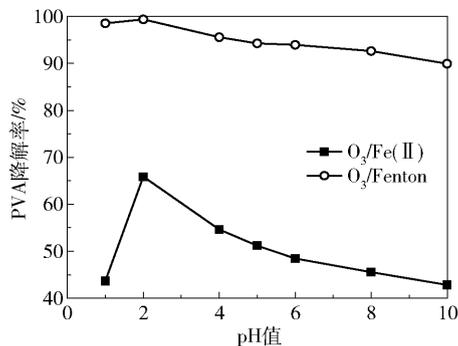
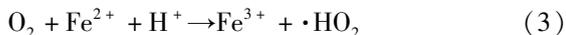


图 3 溶液初始 pH 对 PVA 降解率的影响

Fig. 3 Effect of initial pH value on the degradation efficiency of PVA

## 2.3 RPB 转速对 PVA 降解效果的影响

RPB 转速对 PVA 处理效果影响的实验结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着 RPB 转速的不断提高, $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$  工艺下 PVA 的降解率不断增大,转速为 1 200 r/min 时的降解率达到 50.8%; $\text{O}_3/\text{Fenton}$  工艺下 PVA 的降解率在转速为 1 000 r/min 时达到最大值 91.2%。

比较  $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$  和  $\text{O}_3/\text{Fenton}$  工艺对 PVA 的处理效果可看出,当转速超过 1 000 r/min 时  $\text{O}_3/\text{Fenton}$  工艺的处理效果呈现下降的趋势,而  $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$  工艺的处理效果则继续上升。RPB 转速对  $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$  和  $\text{O}_3/\text{Fenton}$  工艺有两方面的影响:一方面,RPB 转速提高可以将废水切割成更薄的液膜和更小的液滴<sup>[23]</sup>,有利于气液传质,从而改善  $\text{O}_3$  的吸收效果,促进  $\cdot\text{OH}$  的形成,使 PVA 降解率提高;另一方面,RPB 转速提高使废水流速加大,废水在 RPB 中的停留时间变短,气液接触时间随之降低,使 PVA 降解率下降。对于  $\text{O}_3/\text{Fenton}$  工艺,当 RPB 转速为 1 000 r/min 时,PVA 的降解率已超过 90%, $\text{O}_3$  的吸收效率已经达到较高的水平,随着转速的增加,即使液滴继续变小也难于进一步提高  $\text{O}_3$  的吸收率,而此时废水停留时间变短的影响居于支配地位,导致 PVA 的降解率随着转速的增加而下降;而在  $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$  工艺中,当 RPB 转速为 1 000 r/min 时,PVA 的降解率不高,进一步增加转速,液滴变小会提高  $\text{O}_3$  的吸收效果,促进 PVA 的降解,这一影响超过废水停留时间变短所带来的不利影响,从而使 PVA 的降解率随着 RPB 转速的增加而不断上升。

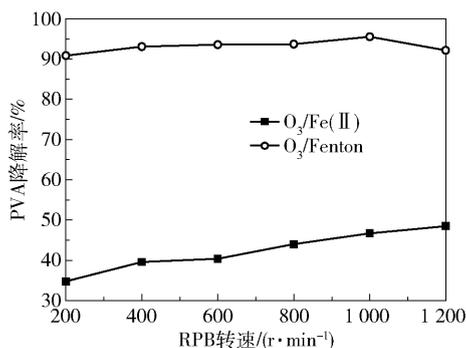


图 4 RPB 转速对 PVA 降解率的影响

Fig. 4 Effect of rotation speed on the degradation efficiency of PVA

## 2.4 反应温度对 PVA 降解效果的影响

反应温度对 PVA 处理效果影响的实验结果如图 5 所示。由图 5 可看出,随着反应温度的升高,

$O_3$ /Fenton 工艺下 PVA 的降解率先增加后基本不变,反应温度由  $20\text{ }^\circ\text{C}$  上升至  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , PVA 降解率从  $93.2\%$  增加至  $98.0\%$ , 进一步升高温度至  $70\text{ }^\circ\text{C}$  的过程中 PVA 降解率稳定在  $98\%$  左右; $O_3$ /Fe(II) 工艺下 PVA 的降解率则随温度升高而一直增加,在反应温度由  $20\text{ }^\circ\text{C}$  上升至  $70\text{ }^\circ\text{C}$  时, PVA 降解率从  $59.7\%$  增加至  $81.0\%$ 。温度的升高可以加快  $\cdot\text{OH}$  与反应物分子之间的碰撞从而加大反应的速率<sup>[24]</sup>, 温度越高,  $\text{Fe}^{2+}$  在溶液中的溶解效果越好, 这些原因都会使 PVA 降解率升高。 $O_3$ /Fenton 工艺中,  $O_3$  不仅与  $\text{Fe}^{2+}$  反应生成  $\cdot\text{OH}$ , 还会和溶液中的  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生反应, 所以  $O_3$ /Fenton 工艺下  $O_3$  在溶液中的溶解情况会对反应产生较大的影响, 随着温度的进一步升高,  $O_3$  在溶液中的溶解度降低, 产生的负面影响与反应速率升高带来的正面影响相抵消, 使 PVA 的降解率基本保持不变。

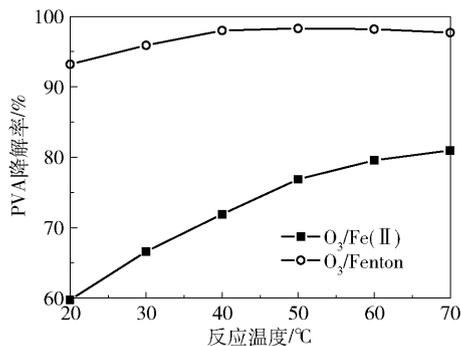


图5 反应温度对 PVA 降解率的影响

Fig. 5 Effect of temperature on the degradation efficiency of PVA

## 2.5 气相 $O_3$ 质量浓度对 PVA 降解效果的影响

气相  $O_3$  质量浓度对 PVA 处理效果影响的实验结果如图 6 所示。由图 6 可以看出, 两个工艺下 PVA 的降解率均随着  $O_3$  质量浓度的升高而增加, 在气相  $O_3$  质量浓度为  $60\text{ mg/L}$  时,  $O_3$ /Fenton 工艺和  $O_3$ /Fe(II) 工艺下 PVA 的降解率分别达到  $96.0\%$  和  $65.5\%$ 。这是由于较高的气相  $O_3$  浓度会增加传质的推动力, 促进  $O_3$  在 PVA 溶液中的吸收, 提高液相  $O_3$  浓度, 从而增强 PVA 的降解效果。

## 2.6 PVA 降解前后的红外光谱分析

将未经处理的 PVA 和分别通过  $O_3$ /Fe(II) 与  $O_3$ /Fenton 两种高级氧化工艺处理后的样品进行红外光谱分析, 处理条件与 1.2 节处所述相同, 红外光谱检测结果如图 7 所示。

由图 7 可以看出, PVA 经处理后产物的红外光

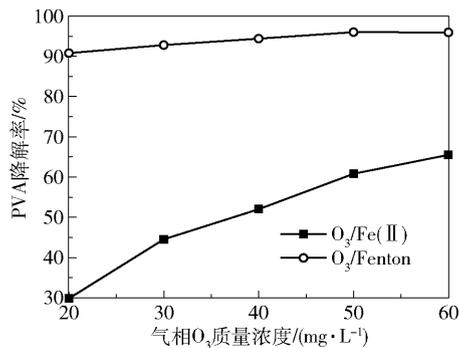


图6 气相臭氧浓度对 PVA 降解率的影响

Fig. 6 Effect of gaseous ozone concentration on the degradation efficiency of PVA

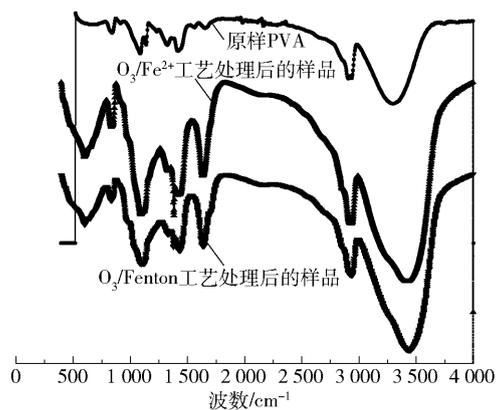


图7 氧化降解前后 PVA 的红外光谱

Fig. 7 Infrared spectra of PVA before and after oxidative degradation

谱在  $1639\text{ cm}^{-1}$  处出现较强峰, 说明  $O_3/\text{Fe}^{2+}$  和  $O_3$ /Fenton 工艺降解 PVA 的产物中存在着羰基  $\text{C}=\text{O}$  的特征峰, 表明产物中可能存在含有羰基的醛、酮和酸,  $2600\sim 3600\text{ cm}^{-1}$  范围内羟基的特征峰明显变强变宽。由以上两点可以确定产物中羧酸的存在。此外,  $3424\text{ cm}^{-1}$  和  $3440\text{ cm}^{-1}$  处的强峰还可能包括醛基的倍频峰, 所以不能排除醛类的存在。通过以上分析可知, PVA 被氧化生成羧酸, 另外还可能生成醛类等中间产物, 证实 PVA 确实发生了降解。

## 2.7 降解 PVA 的动力学分析

$O_3/\text{Fe}(\text{II})$  工艺和  $O_3$ /Fenton 工艺氧化 PVA 的基本过程均可由式(4)描述。假定两个反应符合一级动力学规律, 且由于  $\cdot\text{OH}$  极不稳定, 生成和消耗的速率近似为相等的, 所以可以认为  $\cdot\text{OH}$  的浓度在反应过程中保持恒定<sup>[25-26]</sup>, 则降解 PVA 的动力学方程可用式(5)表示。



$$-\frac{d\rho_{\text{PVA}}}{dt} = k_i c_{\cdot\text{OH}} \rho_{\text{PVA}} = k \rho_{\text{PVA}} \quad (5)$$

式(5)两边积分,得

$$\ln\left(\frac{\rho_{\text{PVA},0}}{\rho_{\text{PVA}}}\right) = kt \quad (6)$$

式中,  $k_i$  为  $\cdot\text{OH}$  与 PVA 反应的本征反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k$  为一级动力学表观反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $c_{\cdot\text{OH}}$  为  $\cdot\text{OH}$  的浓度,  $\text{mol/L}$ ;  $\rho_{\text{PVA}}$  为 PVA 的质量浓度(下文用  $\rho$  代替),  $\text{mg/L}$ ;  $\rho_{\text{PVA},0}$  为初始 PVA 溶液的质量浓度(下文用  $\rho_0$  代替),  $\text{mg/L}$ 。

由式(6)可知,若该反应符合一级反应的动力学假设,那么在一定的反应时间内,  $\ln(\rho_0/\rho)$  与反应时间  $t$  的曲线应该是线性相关的。本文对该假设进行了实验验证。

利用 RPB 循环进料,在 PVA 质量浓度 1 000  $\text{mg/L}$ 、 $\text{pH} = 5.9$ 、液体流量 30  $\text{L/h}$ 、气体流量 90  $\text{L/h}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  浓度 0.8  $\text{mmol/L}$ 、RPB 转速 1 000  $\text{r/min}$ 、 $\text{O}_3$  质量浓度 30  $\text{mg/L}$ 、温度 27  $^\circ\text{C}$  ( $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$  工艺)、温度 32  $^\circ\text{C}$  ( $\text{O}_3/\text{Fenton}$  工艺)、 $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度 25  $\text{mg/L}$  ( $\text{O}_3/\text{Fenton}$  工艺)的条件下考察了 PVA 浓度随时间的变化规律,结果如图 8 所示。

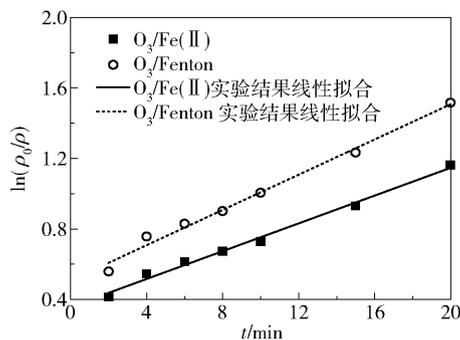


图 8  $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$  和  $\text{O}_3/\text{Fenton}$  工艺降解 PVA 的反应级数判断

Fig. 8 Determination of the reaction order of PVA degradation by the  $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$  and  $\text{O}_3/\text{Fenton}$  processes

根据图 8 可以看出,  $\ln(\rho_0/\rho)$  与  $t$  呈现出较好的线性相关关系,拟合线性方程如式(7)、(8)所示。

$\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$  工艺

$$\ln(\rho_0/\rho) = 0.0394t + 0.3582 \quad (7)$$

$\text{O}_3/\text{Fenton}$  工艺

$$\ln(\rho_0/\rho) = 0.0500t + 0.5076 \quad (8)$$

式(7)和式(8)的相关系数分别为  $R^2 = 0.9920$  和  $R^2 = 0.9901$ ,由此可以判断这两个工艺降解 PVA 的反应均为一级反应。 $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$  工艺降解 PVA

的一级表观反应速率常数为 0.0394  $\text{min}^{-1}$ ,  $\text{O}_3/\text{Fenton}$  工艺降解 PVA 的一级表观反应速率常数为 0.0500  $\text{min}^{-1}$ 。

### 3 结论

(1) 在 RPB 中利用  $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$  和  $\text{O}_3/\text{Fenton}$  工艺降解 PVA,结果表明 RPB 对于上述工艺降解 PVA 具有良好的促进作用,这是由于 RPB 中超重力场对液体的高度分散促进了  $\text{O}_3$  的气液传质过程。

(2)  $\text{O}_3/\text{Fenton}$  工艺的处理效果明显优于  $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$  工艺。两种工艺均在  $\text{pH} = 2$  时对 PVA 具有最好的降解效果,此时  $\text{O}_3/\text{Fenton}$  工艺和  $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$  工艺对于 PVA 的降解率分别为 99.4% 和 67.4%。

(3)  $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$  和  $\text{O}_3/\text{Fenton}$  工艺降解 PVA 的反应均为一级反应,  $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$  和  $\text{O}_3/\text{Fenton}$  工艺降解 PVA 的一级表观反应速率常数分别为 0.0394  $\text{min}^{-1}$  和 0.0500  $\text{min}^{-1}$ 。

### 参考文献:

- [1] SUN Y Y, HUA X Y, GE R, et al. Investigation on pre-treatment of centrifugal mother liquid produced in the production of polyvinyl chloride by air-Fenton technique [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(8): 5797-5805.
- [2] 彭关中. UV/Fenton 氧化法处理 PVA 废水的研究[J]. 企业技术开发, 2017, 36(6): 5-7.  
PENG G Z. Advanced oxidation of polyvinyl-alcohol by the photo-fenton reaction [J]. Technological Development of Enterprise, 2017, 36(6): 5-7. (in Chinese)
- [3] CHIellini E, Corti A, D'ANTONE S, et al. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based materials [J]. Prog Polym Sci, 2003, 28: 963-1014.
- [4] 刘云柯, 周云横, 卫亚红. 聚乙烯醇微生物降解研究进展[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2018, 46(6): 124-128.  
LIU Y K, ZHOU Y H, WEI Y H. Research progress on microbial degradation of PVA [J]. Journal of Northwest A&F University (Nat Sci Ed), 2018, 46(6): 124-128. (in Chinese)
- [5] 刘赛, 高强, 王阳毅, 等. 湿式氧化法降解含聚乙烯醇有机废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2018, 38(8): 6-10.  
LIU S, GAO Q, WANG Y Y, et al. Research progress in the degradation of organic wastewater containing polyvinyl

- alcohol by wet oxidation method [J]. *Industrial Water Treatment*, 2018, 38(8): 6–10. (in Chinese)
- [6] 李志涛, 徐卫东, 史超群, 等. 含聚乙烯醇废水处理技术研究进展[J]. *广东化工*, 2012, 39(4): 117–119.  
LI Z T, XU W D, SHI C Q, et al. Research progress on determination of the treatment of wastewater containing polyvinyl alcohol [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2012, 39(4): 117–119. (in Chinese)
- [7] KILIC M Y, ABDELRAHEEM W H, HE X X, et al. Photochemical treatment of tyrosol, a model phenolic compound present in olive mill wastewater, by hydroxyl and sulfate radical-based advanced oxidation processes (AOPs) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 367: 734–742.
- [8] 刘祖庆, 魏晓波, 王德喜. 臭氧高级氧化污水处理技术综述[J]. *广州化工*, 2018, 46(17): 14–16.  
LIU Z Q, WEI X B, WANG D X. Overview of advanced ozone oxidation wastewater treatment technology [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2018, 46(17): 14–16. (in Chinese)
- [9] NIDHEESH P V, GANDHIMATHI R, RAMESH S T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2013, 20: 2099–2132.
- [10] 李鑫, 曾泽泉, 孙宝昌, 等. 旋转填充床中均相催化臭氧化处理酸性红 B 染料废水[J]. *化学反应工程与工艺*, 2011, 27(1): 21–25, 31.  
LI X, ZENG Z Q, SUN B C, et al. Homogeneous catalytic ozonation of dye wastewater with acid red B in a rotating packed bed [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2011, 27(1): 21–25, 31. (in Chinese)
- [11] 曹扬. Fenton 氧化法降解 PVA 的条件确定及机理初探[D]. 无锡: 江南大学, 2005.  
CAO Y. Research on the condition and mechanism of PVA degradation by Fenton oxidation [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2005. (in Chinese)
- [12] 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)
- [13] 兰明. 含 PVA 的退浆废水处理工艺研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.  
LAN M. Study on treatment process of PVA-bearing desizing wastewater [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016. (in Chinese)
- [14] ZHAO H, SHAO L, CHEN J F. High-gravity process intensification technology and application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156: 588–593.
- [15] WANG D, WANG W, LIU T R, et al. Ozonation of polyoxymethylene effluent in a rotating packed bed [J]. *Environmental Technology*, 2019, 40(7): 807–812.
- [16] AROWO M, ZHAO Z M, LI G J, et al. Ozonation of *o*-phenylenediamine in the presence of hydrogen peroxide by high-gravity technology [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26: 601–607.
- [17] GE D M, ZENG Z Q, AROWO M, et al. Degradation of methyl orange by ozone in the presence of ferrous and persulfate ions in a rotating packed bed [J]. *Chemosphere*, 2016, 146: 413–418.
- [18] 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(增刊): 387–388.  
XU J C, ZHENG T. Spectrophotometric determination of polyvinyl alcohol in printing and dyeing wastewater [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2004, 24(Suppl): 387–388. (in Chinese)
- [19] CARRASCO-DÍAZ M R, CASTILLEJOS-LÓPEZ E, CERPA-NARANJO A, et al. On the textural and crystalline properties of Fe-carbon xerogels. Application as Fenton-like catalysts in the oxidation of paracetamol by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 237: 282–293.
- [20] 赵楠楠. 高 Fe(II) 浓度 Fenton 系统构建及强化罗丹明 B 降解性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2018.  
ZHAO N N. Construction of Fenton system with high Fe(II) concentration and study on enhancing degradation performance of rhodamine B [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2018. (in Chinese)
- [21] ZENG Z Q, ZOU H K, LI X, et al. Ozonation of phenol with O<sub>3</sub>/Fe(II) in acidic environment in a rotating packed bed [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(31): 10509–10516.
- [22] JIANG C C, PANG S Q, OUYANG F, et al. A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1–3): 813–817.
- [23] JIAO W Z, LUO S, HE Z, et al. Applications of high gravity technologies for wastewater treatment: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 912–927.

- [24] GAN L, LI B B, GUO M Y, et al. Mechanism for removing 2, 4-dichlorophenol via adsorption and Fenton-like oxidation using iron-based nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2018, 206: 168–174.
- [25] 胡瑜娜. 高级氧化法处理甲苯二胺工业废水的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2012.  
HU Y N. Advanced oxidation processes for the degradation of toluenediamine wastewater [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012. (in Chinese)
- [26] NICHELA D, HADDOU M, BENOIT-MARQUIÉ F, et al. Degradation kinetics of hydroxy and hydroxynitro derivatives of benzoic acid by fenton-like and photo-fenton techniques: a comparative study [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 98: 171–179.

## Treatment of PVA wastewater by ozone-based advanced oxidation in a rotating packed bed

GAO ShengWei<sup>1,2</sup> LIU ZhiBang<sup>1,2</sup> SHAO Lei<sup>1,2\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites; 2. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The  $O_3/FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (for the sake of simplicity,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  is represented below by  $Fe(II)$ ) and  $O_3/Fenton$  advanced oxidation processes were used to treat simulated polyvinyl alcohol (PVA) wastewater in a rotating packed bed (RPB). The effects of varying the  $Fe^{2+}$  concentration, initial pH value, RPB rotation speed, reaction temperature and ozone concentration on the degradation of PVA were investigated. The results showed that the  $O_3/Fenton$  process exhibited better PVA degradation performance than the  $O_3/Fe(II)$  process. The extent of PVA degradation reached 99.4% in the  $O_3/Fenton$  process with an initial PVA concentration of 200 mg/L, pH of 2, reaction temperature of 25 °C, RPB rotation speed of 1000 r/min,  $O_3$  concentration of 30 mg/L, gas flow rate of 90 L/h, liquid flow rate of 30 L/h,  $Fe^{2+}$  concentration of 0.8 mmol/L and  $H_2O_2$  concentration of 35 mg/L. The reaction kinetics of PVA degradation by  $O_3/Fe(II)$  and  $O_3/Fenton$  processes were also studied. It was found that the PVA degradation in both cases involved first-order reactions.

**Key words:** rotating packed bed; advanced oxidation; PVA wastewater; degradation; kinetics

(责任编辑: 吴万玲)