

# 高级氧化技术处理纺织服装用 聚乙烯醇废弃物

苏扬帆<sup>1</sup>, 李梦娟<sup>\*1,2</sup>, 曹堉斌<sup>1</sup>, 朱高峰<sup>1</sup>, 葛明桥<sup>\*1,2</sup>

(1. 江南大学 纺织服装学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

**摘要:**聚乙烯醇作为一种广泛应用于纺织服装、造纸、化工等领域的水溶性高聚物, 本身并没有毒性, 但由于在自然环境中不易降解, 而对环境造成危害。主要介绍了 Fenton 法、类 Fenton 法、电-Fenton 法、光化学 Fenton 法、光催化氧化-双氧水氧化法等几种高级氧化技术在纺织服装用 PVA 废弃物处理领域的研究进展, 并就高级氧化技术在降解纺织服装用 PVA 领域值得深入的问题和未来发展趋势进行展望。

**关键词:**高级氧化技术; 聚乙烯醇; 降解; 废弃物处理

中图分类号: X 703; X 131.2 文献标志码: A 文章编号: 2096-1928(2016)04-0363-06

## Treatment of Poly(Vinyl Alcohol) Waste Produced from Textile Industry by Using Advanced Oxidation Technologies

SU Yangfan<sup>1</sup>, LI Mengjuan<sup>\*1,2</sup>, CAO Yubin<sup>1</sup>, ZHU Gaofeng<sup>1</sup>, GE Mingqiao<sup>\*1,2</sup>

(1. School of Textile and Clothing, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** Polyvinyl alcohol (PVA) is widely used in textile and chemical industry. It is nontoxic but is hard to degrade, which is environmental unfriendly. In this paper, the research progresses of several advanced oxidation technologies on the degradation of PVA waste were reviewed. The technologies include Fenton process, Fenton-like process, Eletro-Fenton process, Photo-Fenton process and Photocatalytic-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. The prospects issue and the developing trends of the application of advanced oxidation technologies on the treatment of PVA waste produced from textile industry are pointed out.

**Key words:** advanced oxidation process, poly(vinyl alcohol), degradation, waste treatment

聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)是一种富含羟基的高分子化合物, 广泛应用于纺织服装、造纸、化工等领域。PVA 在纺织服装领域的用途可以分为纤维和非纤维两大类, 即 PVA 服用纤维及面料和 PVA 浆料、PVA 助剂等。PVA 浆液黏度稳定, 对经纱尤其是化纤纱和化纤混纺纱具有较强的粘附性,

浆膜强力, 耐磨性、弹性和屈曲能力均优于传统的淀粉浆料, 因此经常被用作为涤棉、棉涤织物(CVC)等织物的浆料。PVA 服用纤维外观性状接近于棉, 且强度和耐磨性都优于棉(标准条件下的吸湿率为 4.5%~5.0%), 纤维密度约比棉花低 20% 且保暖性较好, 耐腐蚀和耐日光性良好。但

收稿日期: 2016-04-15; 修订日期: 2016-05-20。

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目(JUSRP51505); 江苏高校优势学科建设工程项目(PAPD); 生态纺织教育部重点实验室(江南大学)资助项目(KLET1501)。

作者简介: 苏扬帆(1994—), 女, 硕士研究生。

\*通信作者: 葛明桥(1957—), 男, 教授, 博士生导师。主要研究方向为功能性纤维及其制品、纺织流体加工理论及技术。

Email: gemq@pub.wx.jsinfo.net

李梦娟(1984—), 女, 副教授。主要研究方向为废弃纺织品资源化再利用。Email: mjn@jiangnan.edu.cn

是,目前市面上较少见到 PVA 纤维面料,其主要原因是:PVA 纤维面料在日常服用过程中容易发生褶皱,耐热水性差,放置于沸水中会发生明显的收缩和变形甚至部分溶解,这些制约了 PVA 纤维在高级衣料领域的应用。然而,由于 PVA 相较其他纤维具有可降解性,且阻隔性和耐酸碱性良好,使 PVA 在一次性工作服领域具有较大的应用前景<sup>[1-2]</sup>。

2012 年我国 PVA 生产能力为 123.1 万 t,预计到 2017 年生产能力将达到约 200.0 万 t<sup>[3]</sup>。2015 年我国纺织纤维用 PVA 产量约为 7.9 万 t<sup>[4]</sup>,市场份额占 PVA 总量的 10% 左右。随着特种水溶性 PVA 纤维等工业用 PVA 纤维的研制及推广,我国工业用 PVA 纤维在建筑业,农业,医用,渔业等领域受到越来越多的关注,需求量逐年上升。

目前,PVA 纺织服装污染物可大致分为两类<sup>[5-9]</sup>:①PVA 纺织服装废水,这类污染物主要来自于生产或使用含 PVA 的织物整理剂和经纱浆料;②废弃 PVA 纺织产品,这既包括维纶纤维、纱线以及面料,也包括 PVA 纤维制成的渔网、绳缆、帆布以及非织造滤材等。近几年我国服用 PVA 纤维消费比例已逐渐下降,但工业用 PVA 纤维却在军用、农业、医用等领域受到越来越多的关注。上述污染物中对环境危害最大的是 PVA 纺织服装废水。因为这类 PVA 废水往往具有一定黏度,COD 值较高,水量大,有机污染物成分复杂,未经处理排放进入河道后,不仅影响水体的感观性能和自净循环性能而且还会逐渐累积,加快重金属迁移速度导致更严重的环境问题<sup>[10]</sup>。

高级氧化法即利用光辐射、电、高效催化剂等产生氧化性极强的羟基自由基,通过羟基自由基与有机化合物之间的加成、取代、电子转移、断链等反应使有机化合物被降解成低毒或者无毒的小分子产物,甚至完全矿化生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

文中综述了近年来高级氧化技术在纺织服装用 PVA 处理领域的应用,讨论包括 Fenton 法、类 Fenton 法、电-Fenton 法、光化学 Fenton 法、光催化氧化-双氧水氧化法等几种高级氧化技术的原理及特点,并就其未来发展趋势进行展望。

## 1 高级氧化技术降解纺织服装用 PVA

### 1.1 Fenton 法

Fenton 试剂能够氧化降解 PVA 的作用机理主要表现在<sup>[11]</sup>: $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应产生羟基自由基

( $\cdot\text{OH}$ ),随后  $\cdot\text{OH}$  攻击有机物分子,自由电子发生转移引发链式反应不断氧化有机物直至  $\text{H}_2\text{O}_2$  耗尽。 $\cdot\text{OH}$  不仅具有极强的氧化性,还具有较高的电负性,容易进攻高电子云密度点,即氧化有一定选择性。此外, $\cdot\text{OH}$  在氧化含碳碳双键的分子过程中,除非被氧化的分子具有高度活泼的碳氢键,否则将发生碳碳加成反应。因此,对于水溶性 PVA, $\cdot\text{OH}$  还可以加成到碳碳双键上,使双键断裂,然后将其氧化为  $\text{CO}_2$ ,从而有效降低有机废水的 COD。

此外,也有报道指出 Fenton 反应过程中产生的铁水络合物也可以有效地处理含 PVA 废水。KANG 等<sup>[12]</sup>利用 Fenton 法对含有 PVA 和活性染料 R94H 的模拟退浆废水进行处理,发现 Fenton 试剂不仅能通过氧化作用去除废水中大量的 COD,还可以通过絮凝作用去除废水中的染料,降低废水色度。XIAO 等<sup>[13]</sup>在研究了溶液初始 pH、 $\text{Fe}^{2+}$  和双氧水使用剂量、反应时间、初始 PVA 浓度等因素对 Fenton 氧化 PVA 废水的效果影响后,发现经 Fenton 氧化的 PVA 废水 COD 下降约 60%,废水可生化性指标 BOD/COD 值可达到 0.45 以上(BOD/COD 值越大,说明废水的可生化性越好)。

李亚焕<sup>[14]</sup>、华兆哲<sup>[15]</sup>、肖建良<sup>[16]</sup>等采用 Fenton 法对 PVA 水溶液进行氧化降解实验,均得到了不同 PVA 初始浓度下 Fenton 降解的最佳工艺,表明了 Fenton 法可以对 PVA 实现 90% 以上的降解效果。曹扬<sup>[17]</sup>利用 Fenton 氧化法对初始质量浓度为 1.5 g/L 的 PVA 溶液进行降解处理,确定了 Fenton 氧化降解 PVA 溶液的最佳条件,即氧化反应时间 30 min,溶液的初始  $\text{pH} = 5$ , $\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}/\rho_{\text{COD}} = 1.3$ , $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+}) = 10$ ,反应温度 40  $^\circ\text{C}$ 。另外,曹扬还指出 Fenton 反应产生的  $\cdot\text{OH}$  作用于 PVA 之后,大约质量分数为 60% 的有机碳被氧化生成  $\text{CO}_2$ ,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  的使用剂量较少时,剩余质量分数近 40% 的有机碳无法被完全氧化,一部分以醛的形式存在;当  $\text{H}_2\text{O}_2$  逐渐增大至一定量以后,可以将生成的醛继续氧化成酸。同时,曹扬还结合高效液相色谱(GPC)和气质联用表征(GC-MS)的结果提出了 PVA 的降解过程为: $\cdot\text{OH}$  优先攻击 PVA 分子中高电子云密度的部位,使其发生脱氢反应,产生碳碳双键,而碳碳双键再和  $\cdot\text{OH}$  发生加成反应,进而引起 PVA 分子长链断裂,降解过程的中间产物进一步被  $\cdot\text{OH}$  氧化成醛(酮)或羧酸,最终彻底降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,从而完成 PVA 的降解,降低 COD。

传统 Fenton 法虽然氧化效果良好,操作简单,

但是亚铁盐类中的  $\text{Fe}^{2+}$  在空气中容易被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$  从而失去催化作用。另外在实际应用过程中,需要添加酸液以确保 Fenton 反应的活性,处理设备容易堆积铁泥,这都增加了处理成本。

## 1.2 类 Fenton 法

传统 Fenton 法虽然氧化效果良好,但是亚铁盐类中的  $\text{Fe}^{2+}$  在空气中容易被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$  从而失去催化作用。而在氧化还原反应中,除了  $\text{Fe}^{2+}$  能够催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解产生  $\cdot\text{OH}$  外,一些过渡金属如  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  等的离子盐、金属氧化物甚至酰胺类有机物也都可以替代  $\text{Fe}^{2+}$  起到加速或者催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解的作用<sup>[18]</sup>。

LU 等<sup>[19]</sup>将适量规格为 1799 的 PVA 粉末加入  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CuSO}_4$  混合液中,40 ℃ 条件下进行溶胀预处理 60 min,然后在 70 ℃ 条件下观察了不同 pH (pH 2~7) 对 PVA 降解的影响。经过  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CuSO}_4$  氧化体系氧化降解 120 min 之后,PVA 的平均分子量由 91 386 下降至 41 374;热力学性能和结晶度也有一定下降,同时  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CuSO}_4$  氧化 PVA 的过程中产生大量羰基和羧基,PVA 的氧化降解效果在弱酸性条件 (pH = 5) 下更好。刘宝生等<sup>[20]</sup>以  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  作为  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解的催化剂,在酸性条件下对初始质量浓度为 400 mg/L 的 PVA 水溶液进行降解实验,发现 PVA 的浓度下降率为 73.14%,处理 120 min 后溶液的 COD 去除率最高为 63.35%。单巨川<sup>[21]</sup>、丁伟<sup>[22]</sup>、刘庆姝<sup>[23]</sup>分别采用自制的酰胺类化合物、TADE(四乙酰乙二胺)、尿素为催化剂,均实现了对含 PVA 的退浆废水有效降解处理。

王世琴等<sup>[24]</sup>分别以  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  金属离子作催化剂,质量分数 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂,在均相体系下氧化降解初始质量浓度为 90 mg/L 的 PVA 溶液,结果表明这些离子都能不同程度地催化分解  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生自由基从而氧化降解 PVA,  $\text{Fe}^{2+}$  的效果最好,  $\text{Cu}^{2+}$  次之,  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的催化效果相对较差。此外,陶征<sup>[25]</sup>还采用零价铁粉末协同微气泡对 PVA 进行降解,发现在酸性条件下微米气泡的产生可提高局部溶解氧,进而产生大量自由基,对水溶液中的 PVA 实现氧化降解,且降解反应符合拟一级动力学。

类 Fenton 法虽然较好地解决了处理设备的铁泥堆积问题,但是降解处理的效果不如 Fenton 法好,同时大量金属离子(尤其是铜离子)的使用也带来了水体金属离子含量超标的隐患。此外,一旦污染物浓度较高,投入的金属催化剂和双氧水成本也将增加。

## 1.3 电 Fenton 法

传统的 Fenton 法虽然处理方便,但是处理污染物过程中需要投入大量的  $\text{Fe}^{2+}$ ,容易在处理设备中产生铁泥堆积。将 Fenton 法和电化学法结合,使  $\text{Fe}^{2+}$  在阴极得以持续再生,便产生了电-Fenton 氧化法。王君<sup>[26]</sup>分别采用双电极电-Fenton 法和牺牲阳极法对实地采集的 PVA 退浆废水进行曝气、搅拌以及氧化降解处理,结果表明电-Fenton 法对退浆废水有较好的 COD 去除效果。但也指出电解法生成的 Fenton 试剂效率较低,电流使用效率不高,还存在副反应。电-Fenton 氧化法降解处理 PVA 废水虽然设备及原料成本较低,操作简单,但是耗能较大。因此,目前针对 PVA 去除的电化学操作只限于实验室,距离工业化应用还需要更多的研究和探索。

## 1.4 光化学 Fenton 法

除了采用电化学反应实现  $\text{Fe}^{2+}$  在处理 PVA 废水中的不断再生,还可以通过引入紫外和可见光辐射,使  $\text{Fe}^{3+}$  经光化学还原成  $\text{Fe}^{2+}$ ,提高产生  $\cdot\text{OH}$  的速度从而加速氧化反应。早在 1997 年,紫外和可见光辐射的光助 Fenton 氧化技术就有成功的工业应用实例<sup>[27]</sup>。

随后,LEI 等<sup>[28]</sup>首次在自制的环流式光化学氧化反应器中研究了紫外光和可见光的引入对 Fenton 法降解 PVA 的影响。结果表明光助 Fenton 的氧化效率高达 90%,还原剂和沉淀剂 ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  以及 KI) 的加入还可以进一步提高 PVA 废水的 COD 去除率。另外,雷乐成不仅比较了 Fenton 法和光助 Fenton 法降解 PVA 的一级反应速率常数,还提出了不同于传统的光助 Fenton 的反应原理,他认为光助 Fenton 反应速率比传统 Fenton 反应速率高一个数量级的原因是  $\text{Fe}^{3+}$  和有机物、 $\text{H}_2\text{O}_2$  等组成的络合物在光辐射条件下能迅速还原生成  $\text{Fe}^{2+}$ 。

引入半导体催化剂如  $\text{TiO}_2$  和微量贵金属,还可以进一步提高光助 Fenton 的反应速率。 $\text{TiO}_2$  在紫外光激发下能形成电子空穴对,  $\text{Fe}^{3+}$  作为电子接受体,能俘获  $\text{TiO}_2$  表面的激发态电子,被快速还原成  $\text{Fe}^{2+}$ ,从而提高反应系统中  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度,促进 Fenton 反应的进行。ZHANG<sup>[29]</sup>比较了纳米  $\text{TiO}_2$  和 Pt/ $\text{TiO}_2$  对光助 Fenton 法降解处理 PVA 废水的效果。当 PVA 的质量浓度为 40 g/L,纳米  $\text{TiO}_2$  的最佳投放质量浓度为 0.6 g/L 时,经 Pt/ $\text{TiO}_2$ /UV/Fenton 氧化处理后的 PVA 相对分子质量在光照 1 min 后从 13 490 降至 803,而  $\text{TiO}_2$ /UV/Fenton 反应体系中, PVA 的相对分子质量下降至 1 280。

在工业化应用光助 Fenton 法降解处理 PVA 废

水时,还要考虑到降解过程 Fenton 试剂带来的铁泥以及一系列络合物对降解反应和生产设备的影响。Ciroto 等<sup>[30]</sup>在考察了光催化 Fenton 反应的一系列反应参数对 PVA 降解的影响后,还建立了用于预测降解过程中 COD 浓度变化和固体中间产物(铁水络合物等)含量变化的模型,从数学建模角度讨论了光助 Fenton 法降解处理 PVA 的工业化应用前景,该模型和实验结果拟合程度达到 0.966。

光化学 Fenton 法处理技术在国外起步早,在降解高效环保地处理 PVA 废水领域有较好的应用前景。但是设备较复杂,初期投入的设备成本、安装成本、安全成本以及人力成本都较大。

### 1.5 光催化氧化-双氧水氧化法

无论是 Fenton 法或类 Fenton 法,反应的实质都是采用金属或金属盐类催化剂催化  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,产生  $\cdot\text{OH}$ 从而氧化降解有机物,反应速度不易控制也不能很好地达到环保要求。而  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系反应条件温和,洁净环保以及高效可控,是近年来受关注较多的高级氧化技术之一。在  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  氧化体系中, $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解速率取决于其本身浓度和紫外光照射频率,且随着频率增加而增加。 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系的氧化降解作用分为 UV 直接光解、 $\text{H}_2\text{O}_2$  直接氧化降解和光催化双氧水氧化降解 3 部分,因此  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  的反应效率远远高于单独使用  $\text{H}_2\text{O}_2$  或者 UV 氧化降解有机物<sup>[31-32]</sup>。

因此,不少研究者认为  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  氧化体系在降解处理 PVA 废水领域具有良好的工业化应用前景。Hamad 等<sup>[33]</sup>将 UV 光照催化氧化和双氧水氧化结合,在自行设计的工业废水处理循环装置中,通过半连续滴加法先对模拟 PVA 废水进行双氧水预处理,随后废水经离心泵作用进入 UV 光照水箱光照 30 min,处理之后的 PVA 废水经热交换后再一次进入双氧水预处理水箱,滴加定量双氧水后,又进入 UV 光照水箱光照反应 30 min,经过 4 个循环的  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  降解,初始质量浓度为 500 mg/L 的 PVA 溶液有机碳转移率(TOC)达到 87%,PVA 的相对分子质量下降 91.6%,由 130 000 降至 10 900。Ghafoori 等<sup>[34]</sup>则将  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  降解模拟 PVA 废水的装置放大到了中试设备阶段,运用数学方法和实验结果建立并验证了中试条件下 PVA 降解的连续流体模型。在该中试设备和模型条件下,PVA 模拟废水的初始质量浓度为 20 mg/L,双氧水最优投加质量浓度 900 mg/L,循环处理流速 0.1 min/L,反应温度 22 ℃,PVA 模拟废水的 TOC 去除率达到 44.25%。

在实际处理 PVA 废水过程中,水体中存在的其他阴离子以及气体对  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化过程也会产生一定的影响。LIN 等<sup>[35]</sup>在  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  降解体系中加入  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaCl}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,发现  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  不影响 PVA 的氧化降解过程,而  $\text{NaCl}$  会对 PVA 降解起一定抑制作用。孙振世<sup>[36]</sup>和 CHEN<sup>[37]</sup>在  $\text{UV}-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  悬浮体系中分别考察和比较了  $\text{O}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{N}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{N}_2/\text{UV}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{N}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$  光氧化降解 PVA 的效果,指出  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的添加可以明显加快 PVA 降解,使降解率提高至 80% 左右。

光催化氧化-双氧水氧化降解 PVA 反应条件温和可控,洁净环保,但是光量子产率较低,废水处理耗时长,一次性能够处理的废水量较少。

## 2 几种氧化方法的比较

目前,高级氧化技术是降解处理 PVA 印染废水最常使用的方法,主要包括 Fenton 法、类 Fenton 法以及光化学 Fenton 法等,国内外学者就此进行了大量的研究,取得了很大的进展,具体结果见表 1。

表 1 几种高级氧化技术的比较

Tab.1 Comparison of different types of advanced oxidation technologies

处理方法	优 点	缺 点
Fenton 法	氧化效果良好,设备及操作简单	易失活,铁泥堆积,设备保养成本高
类 Fenton 法	操作设备易保养,操作简单	处理效果有待提高,有金属污染隐患,适用于低浓度污染物
电-Fenton 法	设备及原料成本较低,操作简单	耗能较大,有副反应
光化学 Fenton 法	高效环保	设备较复杂,成本高
光催化氧化-双氧水氧化法	反应条件温和可控,洁净环保	光量子产率较低,废水处理耗时长,处理污染物量较少

由表 1 可以看出,单一使用上述高级氧化法均有一定缺陷,如何将这些基于双氧水的高级氧化法与其他工艺相结合,从而更有效降低 PVA 污染物的处理成本,提高处理效率还需要很多探索和努力。此外,上述高级氧化法在处理 PVA 固态纺织服装废弃物方面的应用目前还鲜有报道。

PVA 印染退浆废水和 PVA 废弃面料,往往成分复杂,在降解处理过程中要考虑杂质参与的副反应对 PVA 氧化反应及最终产物的影响。需要对各类

方法及不同种类的 PVA 的降解机理进行研究,并建立动力学、热力学模型,为工业化推广技术做准备。另外,还需要考虑不同的高级氧化技术对设备的要求不一,氧化剂双氧水以及活化剂的运输、贮存以及回收,二次污染隐患,处理技术的能耗和投资成本等问题。

### 3 结 语

随着 PVA 纤维面料及工业用 PVA 纤维使用量的大幅增加,PVA 固体废弃物处理成为亟待解决的问题。因此,开发针对不同种类 PVA 纺织服装废弃物的 Fenton 类处理技术,有利于减少随着 PVA 在纺织服装行业各个领域日趋增长的使用量所带来的环保隐患。

提高高级氧化技术在各类 PVA 纺织服装废弃物降解效率及降解彻底性,并将其工业化应用,将会对加快我国纺织转型升级以及可持续发展事业产生深远的影响。

#### 参考文献:

- [1] Mori Y, Honda T, LU R, et al. Ultraviolet degradation of poly(vinyl alcohol) used in restoration of historical and cultural properties[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 114: 30-36.
- [2] Moulay S. Review: poly(vinyl alcohol) functionalizations and applications[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2015, 54(12): 1289-1319.
- [3] 京明. 我国聚乙烯醇生产技术进展及市场分析[J]. *乙醛醋酸化工*, 2014(1): 7-11.  
JING Ming. Production technology development and market analysis of polyvinyl alcohol[J]. *Acetaldehyde Acetic Acid Chemical Industry*, 2014(1): 7-11. (in Chinese)
- [4] 李玉芳, 李明. 聚乙烯醇的生产及国内外市场分析[J]. *化学工业*, 2010, 28(4): 32-35.  
LI Yufang, LI Ming. Production technology and market analysis of polyvinyl alcohol worldwide[J]. *Chemical Industry*, 2010, 28(4): 32-35. (in Chinese)
- [5] 王天华, 杨菲, 于凤琴, 等. 聚乙烯醇(PVA)市场分析与展望[J]. *山东化工*, 2016, 45(3): 49-50, 54.  
WANG Tianhua, YANG Fei, YU Fengqin, et al. The market analysis and prospect of polyvinyl alcohol[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2016, 45(3): 49-50, 54. (in Chinese)
- [6] LI Guoting, ZHU Weiyong, CHAI Xiaoqi, et al. Partial oxidation of polyvinyl alcohol using a commercially available DSA anode[J]. *Journal of Industrial and*

- Engineering Chemistry*, 2015, 31: 55-60.
- [7] Chielline E, Andrea C, Salvatore D A, et al. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based materials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(6): 963-1014.
- [8] 王婧, 苑会林, 霍艳丽. 聚乙烯醇的热老化机理研究[J]. *北京化工大学学报*, 2005, 32(2): 68-71.  
WANG Jing, YUAN Huilin, HUO Yanli. Thermal aging mechanism of PVA[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, 2005, 32(2): 68-71. (in Chinese)
- [9] 徐斗峰, 黄长根, 唐文君, 等. 水溶性 PVA 纤维的溶解过程及其影响因素分析[J]. *印染助剂*, 2011, 28(6): 24-27.  
XU Doufeng, HUANG Changgen, TANG Wenjun, et al. Study on the dissolution and influencing factors of water-soluble PVA fiber[J]. *Textile Auxiliaries*, 2011, 28(6): 24-27. (in Chinese)
- [10] Kawai F, HU X P. Biochemistry of microbial polyvinyl alcohol degradation[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2009, 84(2): 227-237.
- [11] 林恒, 张晖. 电-Fenton 及类电-Fenton 技术处理水中有机污染物[J]. *化学进展*, 2015, 27(8): 1123-1132.  
LIN Heng, ZHANG Hui. Treatment of organic pollutants using electro-Fenton and electro-Fenton-like process in aqueous solution[J]. *Progress in Chemistry*, 2015, 27(8): 1123-1132. (in Chinese)
- [12] 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.
- [13] XIAO Yutang, XU Shuangshuang, LI Zhihua. Degradation of polyvinyl-alcohol wastewater by Fenton's reagent: condition optimization and enhanced biodegradability[J]. *Journal of Central South University*, 2011, 18(1): 96-100.
- [14] 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, 45.  
LI Yahuan, WANG Jiao, LIU Bing. Study on oxidation degradation of polyvinyl alcohol by Fenton method[J]. *Chemical Engineer*, 2011(8): 33-35, 45. (in Chinese)
- [15] 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 Zhaozhe, CAO Yang, CHEN Jian. Oxidation degradation mechanism of polyvinyl alcohol by fenton process[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2006, 26(1): 1-4. (in Chinese)
- [16] 肖建良, 肖荔人, 刘欣萍, 等. 聚乙烯醇降解特性研究[J]. *中国塑料*, 2006, 20(2): 38-42.  
XIAO Jianliang, XIAO Liren, LIU Xinping, et al. Research on the degradation characteristics of poly(vinyl alcohol)[J]. *China Plastic*, 2006, 20(2): 38-42. (in Chinese)
- [17] 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.

- [18] WANG Nannan,ZHENG Tong,ZHANG Guangshan, et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment [ J ]. Journal of Environmental Chemical Engineering,2015,4(1):762-787.
- [19] LU Yan,KONG Qinming,JING Rong, et al. Solid state oxidation of polyvinyl alcohol by hydrogen peroxide-Cu (II) [ J ]. Polym Degrad Stabil, 2013, 98 ( 6 ): 1103-1109.
- [20] 刘宝生,陈小平,王世琴. 催化氧化法处理聚乙烯醇废水[J]. 广东化工,2010,37(12):101-102.  
LIU Baosheng, CHEN Xiaoping, WANG Shiqin. Study on treatment of PVA waste water with catalytic oxidation[J]. Guangdong Chemical Industry, 2010, 37 ( 12 ): 101-102. ( in Chinese )
- [21] 单巨川,郑庆康,韩金石,等. 双氧水/活化剂对 PVA 的降解作用[J]. 棉纺织技术,2008,36(9):517-520.  
SHAN Juchuan,ZHENG Qingkang,HAN Jinshi, et al. The degradation of hydrogen peroxide and activator on PVA [ J ]. Cotton Textile Technology, 2008, 36 ( 9 ): 517-520. ( in Chinese )
- [22] 丁伟,周蓉,郑庆康. TAED 氧化法在织物退浆中的应用[J]. 青岛大学学报(工程技术版),2009,24(3):69-75.  
DING Wei,ZHOU Rong,ZHENG Qingkang. Application and investigation of TAED advanced oxidation in the Polyester/cotton fabric desizing process [ J ]. Journal of Qingdao Univertusy ( Engineering and Technology ), 2009,24(3):69-75. ( in Chinese )
- [23] 刘庆姝,郑庆康,罗灯洪,等. 涤棉织物双氧水/尿素活化氧化前处理体系[J]. 印染,2009,35(16):6-8.  
LIU Qingshu,ZHENG Qingkang,LUO Denghong, et al. Polyester-cotton fabric pretreatment with hydrogen peroxide/urea activation and oxidation system [ J ]. Dying and Finishing,2009,35(16):6-8. ( in Chinese )
- [24] 王世琴,刘宝生,陈小平,等. 均相催化氧化降解 PVA 的研究[J]. 印染助剂,2010,27(40):13-15.  
WANG Shiqin, LIU Baosheng, CHEN Xiaoping, et al. Study on degradation of PVA with homogeneous catalytic oxidation[J]. Textile Auxiliaries,2010,27(4):13-15. ( in Chinese )
- [25] 陶征. 零价铁处理聚乙烯醇退浆废水的效能与机理研究[D]. 上海:东华大学,2015.
- [26] 王君. 电 Fenton 法预处理退浆废水的试验研究[D]. 广州:华南理工大学,2011.
- [27] Oliveros E, Legrini O, Hohl M. Industrial waste water treatment large scale development of a light enhanced Fenton reaction [ J ]. Chemical Engineering Progress, 1997,36(5):397-405.
- [28] LEI Lecheng, HU Xijun, YUE P L, et al. Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton reaction [ J ]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1998, 116 ( 116 ): 159-166.
- [29] ZHANG Yin, RONG Weiren, FU Yanbao, et al. Photocatalytic degradation of poly ( vinyl alcohol ) on Pt/TiO<sub>2</sub> with Fenton reagent [ J ]. Journal of Polymers and the Environment,2011,19(4):966-970.
- [30] Giroto J A, Guardani R, Teixeira A C S 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.
- [31] 陈晴空. 基于 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> · 非均相类 Fenton 光催化协同氧化体系研究 [ D ]. 重庆:重庆大学,2014.
- [32] Bagheri M, Mohseni M. Impact of hydrodynamics on pollutant degradation and energy efficiency of VUV/UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV oxidation processes [ J ]. Journal of Environmental Management,2015,164:114-120.
- [33] Hamad D, Mehrvar M, Dhib R. Experimental study of polyvinyl alcohol degradation in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, process [ J ]. Polymer Degradation and Stability, 2014,103(9):75-82.
- [34] Ghafoori S, Mehrvar M, CHAN P K. Photoreactor scale-up for degradation of aqueous poly ( vinyl alcohol ) using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process [ J ]. Chemical Engineering Journal, 2014, 245(245):133-142.
- [35] LIN C C, Lee L T. Degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using UV/oxidant process [ J ]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2014,21(21):569-574.
- [36] 孙振世,杨晔,陈英旭. UV/TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 悬浮体系光催化降解聚乙烯醇[J]. 太阳能学报,2004,25(6):760-763.  
SUN Zhenshi, YANG Ye, CHEN Yingxu. Photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol in UV/TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system [ J ]. Photocatalytic Energiae Solaris Sinica, 2004, 25 ( 96 ): 760-763. ( in Chinese )
- [37] CHEN Yingxu, SUN Zhenshi, Yang Ye, et al. Heterogeneous photocatalytic oxidation of polyvinyl alcohol in water [ J ]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,2001,142(1):85-89.

(责任编辑:邢宝姝)