

Mn_xO_y@ γ -Al₂O₃催化剂的回收及其再次降解性能

朱亚楠¹, 韩清河¹, 张欣宇², 孙同明², 李莘³

(1. 江南大学 纺织科学与工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 国家先进印染技术创新中心, 山东 泰安 271000; 3. 四川省纤维检验局, 四川 成都 610015)

摘要:为了探究回收催化剂催化降解聚乙烯醇的性能,采用物理法回收1次降解聚乙烯醇的催化剂 Mn_xO_y@ γ -Al₂O₃,借助扫描电子显微镜、X射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、紫外分光光度计等对回收催化剂的结构和聚乙烯醇降解性能进行表征与分析。结果表明:回收催化剂中仍存在活性物质锰;回收催化剂对聚乙烯醇的降解效果略有下降;当 pH=3, H₂O₂ 体积分数为 15%, 催化剂质量浓度为 500 mg/L, 反应温度为 80 ℃ 时的降解效果较好, 聚乙烯醇的降解率达到 96% 以上, 降解产物的黏均分子量为 2 205。研究结果为催化剂 Mn_xO_y@ γ -Al₂O₃ 的回收及利用提供参考。

关键词: 催化剂; Mn_xO_y@ γ -Al₂O₃; 回收; 聚乙烯醇; 服装面料; 降解

中图分类号: X 791; TS 102.52.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-1928(2023)06-0471-09

Recovery of Mn_xO_y@ γ -Al₂O₃ Catalyst and Its Re-Degradation Performance

ZHU Yanan¹, HAN Qinghe¹, ZHANG Xinyu², SUN Tongming², LI Shen³

(1. College of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. National Advanced Technology Innovation Center of Dyeing and Finishing, Tai'an 271000, China; 3. Sichuan Province Fiber Inspection Bureau, Chengdu 610015, China)

Abstract: To investigate the performance of recycled catalyst for the degradation of polyvinyl alcohol, a physical method was used to recover the catalyst (Mn_xO_y@ γ -Al₂O₃) for the primary degradation of polyvinyl alcohol. The structure of the recycled catalyst and polyvinyl alcohol degradation performance were characterized and analyzed by scanning electron microscopy, X-ray diffractometer, Fourier transform infrared spectrometer and ultraviolet spectrophotometer. The results show that the active material manganese is still existed in the recycled catalyst and the degradation effect of recycled catalyst on polyvinyl alcohol is slightly decreased. When the degradation condition is controlled at pH=3, H₂O₂ volume fraction of 15%, catalyst mass concentration of 500 mg/L, temperature of 80 ℃, the degradation rate reaches more than 96%, and the molecular weight of the degradation product is around 2 205. The results of the above study provide a reference for the recovery and utilization of the catalyst Mn_xO_y@ γ -Al₂O₃.

Key words: catalyst, Mn_xO_y@ γ -Al₂O₃, recovery, polyvinyl alcohol, clothing fabric, degradation

聚乙烯醇(polyvinyl alcohol,简称PVA)化学式为(C₂H₄O)_n,是由聚醋酸乙烯酯经水解得到的水溶性高分子聚合物,为白色片状、絮状或粉末状固体^[1-2]。由于PVA水溶性好、成本低、物理性能佳,

被广泛应用于化工、纺织、造纸、建筑、医药、食品等领域^[3-5]。在服装领域,由于PVA纤维(维纶或维尼纶)具有良好的机械性能以及耐酸碱性、耐腐蚀性和抗化学药品性,因此,以PVA纤维为原料加工

收稿日期:2023-02-23; 修订日期:2023-09-30。

基金项目:国家先进印染技术创新中心科研基金项目(2022GCJJ20)。

作者简介:朱亚楠(1987—),男,副教授,硕士生导师。主要研究方向为功能性纤维制造理论与技术。

Email: zhuyanana@jiangnan.edu.cn

而成的 PVA 服装面料被广泛应用于特种工作服、军警训练服、医疗防护服等功能服装中^[6-8]。因工业及医疗行业的不断发展,国内对防护服的需求量快速增加,而防护服属于一次性用品,所以,对废弃 PVA 防护服的处理迫在眉睫^[9]。

随着中国对环保要求的提高,废弃 PVA 服装面料回收降解成为研究热点^[10]。目前,针对 PVA 服装面料降解的方法主要集中于物理法、化学法、生物法等,其中化学降解法中的芬顿法、类芬顿法具有设备要求低、操作方便、价格低廉、反应迅速等优势,被广泛采用^[11]。苏扬帆等^[12]前期制备的 $Mn_xO_y@ \gamma-Al_2O_3$ 催化剂,制备方法简单,其载体 $\gamma-Al_2O_3$ 疏松多孔,粒径均匀,在一定条件下,3 h 内可将 PVA 服装面料的黏均分子量降解到 1 000 以下,具有良好的催化降解效果^[13]。

然而,催化剂 1 次降解 PVA 服装面料后,一般会随降解液排放,这不仅浪费资源,还容易对环境造成二次污染^[14]。因此,对 1 次降解催化剂进行回收利用具有一定的科学意义和应用价值。为解决这一问题,文中采用类芬顿法,将 $Mn_xO_y@ \gamma-Al_2O_3$ 作为催化剂,对 PVA 服装面料进行降解,回收、分析 1 次降解的催化剂,并对回收催化剂降解 PVA 服装面料的性能进行研究,以期 PVA 废弃服装面料降解催化剂的回收及资源化利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料 一水合硫酸锰、 γ -氧化铝,均为分析纯,皆由上海维塔化学试剂有限公司(中国上海)生产;硝酸钠、硫酸、过氧化氢(质量分数为 30%)、硼酸、碘、碘化钾,均为分析纯,皆由中国国药化学试剂有限公司生产;PVA 服装面料(聚合度 1 700,醇解度 99%),永安宝华林实业发展有限公司生产;分

子量校正曲线所用葡聚糖(Dextran)标准品:Dextran T-2000(相对分子质量 $M_w = 200$ 万),Dextran T-300($M_w = 30.06$ 万),Dextran T-150($M_w = 13.5$ 万),Dextran T-10($M_w = 9\,750$),Dextran T-5($M_w = 2\,700$),葡萄糖($M_w = 180$),均购置于中国食品药品检定研究所;催化剂 $Mn_xO_y@ \gamma-Al_2O_3$ ^[15],自制。

1.1.2 仪器 AR1520/C 电子天平,江苏秉宏生物科技有限公司制造;GSL-1600X 马弗炉,合肥科晶材料技术有限公司制造;HH-4J 磁力搅拌水浴锅,常州朗越仪器制造有限公司制造;SHB-III 循环水式多用真空抽滤泵,郑州长城科工贸有限公司制造;UV/V-1800 紫外分光光度计,上海美谱达仪器有限公司制造;80-2 医用低速离心机,江苏正基仪器有限公司制造;Nicolet iS 10 傅里叶红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技有限公司制造;D2 PHASER X 射线衍射仪,德国布鲁克 AXS 有限公司制造;SU1510 扫描电子显微镜,日本日立株式会社制造;Waters 1525EF 高效液相色谱仪(配 Waters 2410 示差折光检测器和 Empower 色谱工作站),美国沃特公司制造。

1.2 方法

1.2.1 PVA 溶液的制备 称取一定量的 PVA 服装面料,将其剪为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的布块,投加至 1 L 的三颈烧瓶中,以 1:50 的质量比与去离子水充分混合,并置于相应容量的加热套中,升温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 后继续加热沸腾,使水中的 PVA 服装面料完全溶解,得到 PVA 溶液。

1.2.2 催化剂的回收 催化剂回收过程如图 1 所示。①用 $Mn_xO_y@ \gamma-Al_2O_3$ 催化剂催化降解质量分数为 2% 的 PVA 服装面料水溶液;②静置降解后的混合液,使催化剂分布于烧杯底部,再利用循环水式多用真空抽滤泵对底部的混合降解产物进行抽滤,使降解液和固体颗粒分离;③将回收的催化剂在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中进行干燥。



图 1 回收催化剂的流程

Fig.1 Process of recovering catalyst

1.2.3 PVA 的降解 根据 1.2.1 和 1.2.2 中步骤获得 PVA 服装面料的水溶液(PVA 溶液)和回收催化剂。采用控制变量法,探究 pH 值、反应温度、催

化剂用量以及过氧化氢(质量分数为 30% 的 H_2O_2)投加量对 PVA 溶液降解的影响。①在催化剂质量浓度为 500 mg/L , H_2O_2 体积分数为 15%, 反应温度

80 ℃ 的条件下,分别设 pH 值为 1,3,5,7,研究 pH 值对 PVA 溶液降解的影响;②分别设定 H_2O_2 的体积分数为 5%,10%,15%,20%,pH 值为 3,其他条件同上,研究 H_2O_2 投加量对 PVA 溶液降解的影响;③分别设定催化剂质量浓度为 375,500,625,750 mg/L,其他条件同上,研究催化剂用量对 PVA 溶液降解的影响;④分别设定反应温度为 60,70,80,90 ℃,其他条件同上,研究反应温度对 PVA 溶液降解的影响。

1.2.4 回收催化剂的表征 使用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、X 射线光电子能谱对回收催化剂的表面形貌、物相结构、官能团、元素组成进行表征。

1.2.5 PVA 降解效果的测试与计算

1)PVA 质量浓度的测定。根据 Finley 法^[16]对不同条件下降解 3 h 的 PVA 溶液进行质量浓度测定。采用顾润南等^[17]、陈荣平等^[18]提出的 PVA 质量浓度测定方法建立标准曲线,使用分光光度计测量 PVA 溶液降解后的质量浓度。为评价回收的催化剂 $\text{Mn}_x\text{O}_y@\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在反应容器内的降解效果,计算 PVA 降解率^[19],即

$$E = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \quad (1)$$

式中: E 为 PVA 分子的降解率(%); ρ_0 为初始 PVA 分子的质量浓度($\mu\text{g/mL}$); ρ 为降解 3 h 时后 PVA 分子的质量浓度($\mu\text{g/mL}$)。

2)黏均分子量的测定。采用高效凝胶过滤色谱法测定黏均分子量,测试条件:色谱柱为 Ultra-hydrogel™ Linear 300 mm × 7.8 mm;流动相浓度为 0.1 mol/L 的硝酸钠;流速为 0.5 mL/min;柱温为 40 ℃;进样量为 15 mL(称取样品 50 mg 于 10 mL 容量瓶中,用流动相溶解,定容)。通过高效液相色谱仪测量降解产物的黏均分子量,并以此判断回收催化剂降解 PVA 溶液的效果。

2 结果与讨论

2.1 回收催化剂外观形貌及元素分析

回收催化剂的表面形貌如图 2 所示。由图 2 可以看出,回收催化剂的表面依然比较粗糙且具有一定的堆积和团聚,小颗粒明显。回收催化剂的能谱图(EDS)如图 3 所示。由图 3 可以看出,材料表面有 C,Al,O,Mn 元素。Mn 元素的存在说明催化剂活性物质依然存在于载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上,这也是回收催化剂能够再次降解的根本原因^[20]。在回收催化剂表面检测到 C 元素,这可能是 PVA 降解后的有机

小分子在催化剂表面吸附所致,经过催化剂回收的相关工序后,并没有除去回收催化剂表面残留的小分子物质。

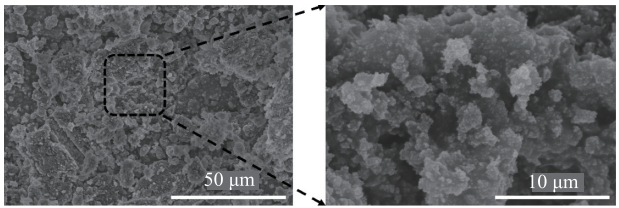


图 2 回收催化剂的扫描电镜图

Fig. 2 Scanning electron microscope images of recycled catalyst

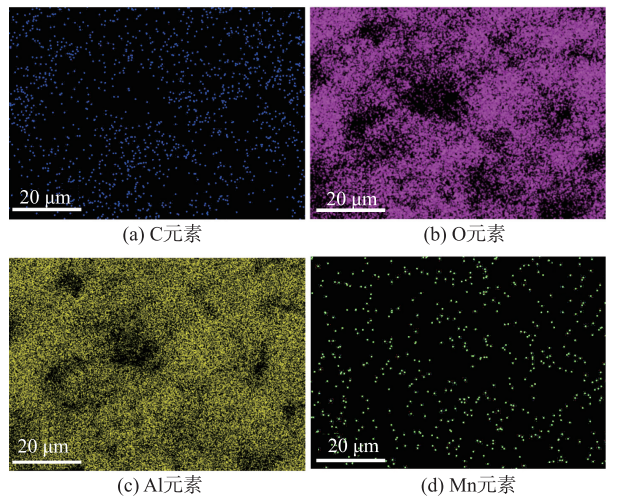


图 3 回收催化剂的能谱图

Fig. 3 Energy dispersive spectrometer images of recycled catalyst

回收催化剂的光电子能谱(XPS)如图 4 所示。图 4(a)中,回收催化剂表面存在 Mn 2p,O 1s,C 1s,Al 2p 的信号峰,其中 Mn 2p 的信号峰较弱。各元素价电子谱图如图 4(b)~图 4(d)所示。C,O,Al,Mn 元素在分峰拟合时,由于回收催化剂表面的金属氧化物离子可能被小分子有机物覆盖,光电子能谱的探针未能检测到表面金属氧化物锰离子的存在(XPS 电子逃逸深度一般为 0.5~2 nm)^[21]。对其他各元素的价电子能谱进行分峰拟合,发现 C 1s 分别在 284.42 eV 和 286.47 eV 处有特征峰,O 1s 分别在 530.50 eV(晶格氧)、531.12 eV(氧空位)、531.70 eV(吸附水)处有特征峰,Al 2p 分别在 74.07,74.51,118.92,119.44 eV 处有特征峰^[22]。回收催化剂的 EDS 和 XPS 结果表明,金属氧化物离子在经过 1 次降解后,回收催化剂中 Mn 元素的含量降低,同时与原始催化剂相比,有机小分子覆盖了催化剂的活性位点,导致催化活性位点减少,降解效果变差。

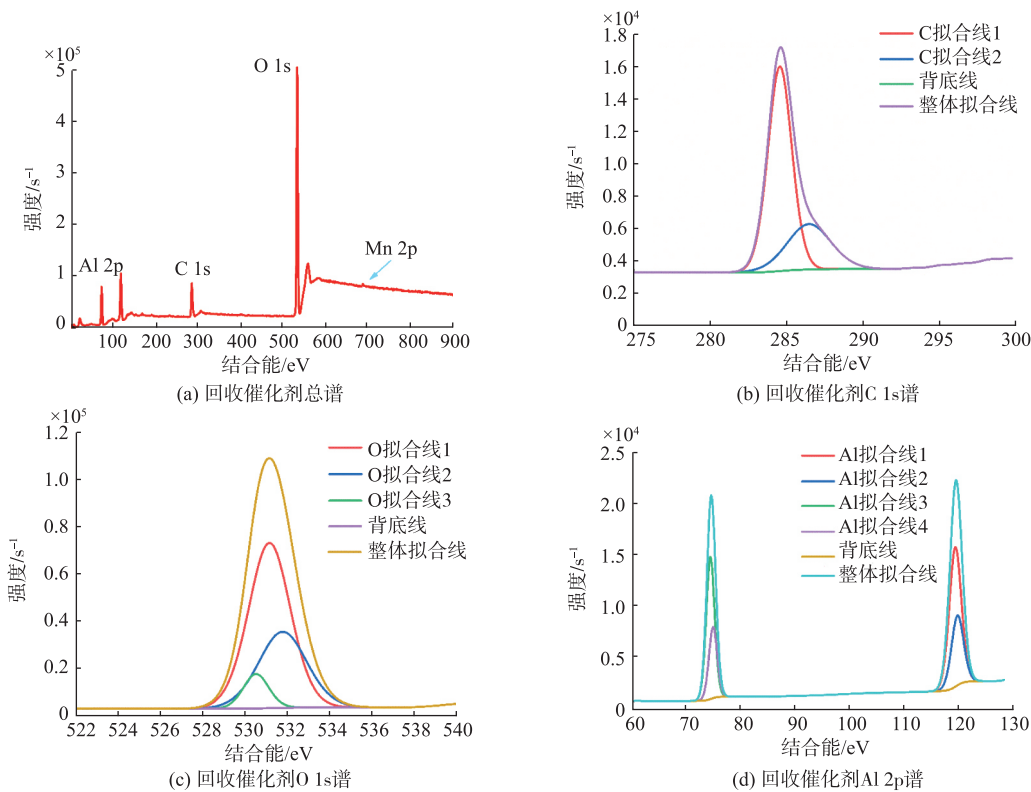


图 4 回收催化剂的光电子能谱

Fig. 4 Photoelectron spectroscopy of the recycled catalyst

2.2 回收催化剂物相结构及官能团分析

X 射线衍射仪表征了回收催化剂 $Mn_xO_y@ \gamma-Al_2O_3$ 的物相结构(晶体结构)。图 5 为回收催化剂 X 射线衍射图(XRD)。由图 5 可以看出, $\gamma-Al_2O_3$ 在 2θ 为 67.1° 、 37.2° 、 33.0° 、 45.8° 处的衍射峰, 分别归属于 $\gamma-Al_2O_3$ 的(111)、(311)、(400)和(440)晶面^[23]。对照标准卡片 PDF#44-0141, $2\theta = 60.04^\circ$ 处出现的衍射峰归属于锰氧化物的特征峰^[24]。1 次降解回收后的催化剂与文献[25]中原始催化剂相比, XRD 图衍射峰类似, $\gamma-Al_2O_3$ 特征峰明显, 说明物相结构在 1 次降解过程中没有被破坏。

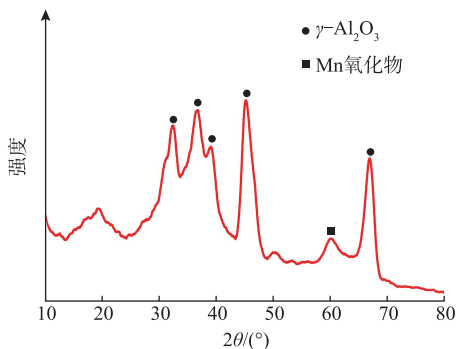


图 5 回收催化剂 X 射线衍射图

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of recycled catalyst

回收催化剂 $Mn_xO_y@ \gamma-Al_2O_3$ 的傅里叶红外光谱图(FTIR)如图 6 所示。将回收催化剂与原始

催化剂进行比较, 发现 760 cm^{-1} 处属于 $Al-O-Al$ 四面体反对称伸缩振动, 583 cm^{-1} 处属于六配位 $Al-O$ 伸缩振动^[26], 在 $1\,000\sim1\,100\text{ cm}^{-1}$ 的伸缩振动属于 $Al-O-Mn$ ^[27], 回收催化剂和原始催化剂特征峰基本保持一致。然而, 回收催化剂在 $2\,937\text{ cm}^{-1}$ 处出现 1 个吸收峰, 这归属于 $C-H$ 的伸缩运动^[28], 可能是催化剂在催化降解 PVA 生成小分子有机物过程中, 小分子有机物在催化剂表面吸附所致。

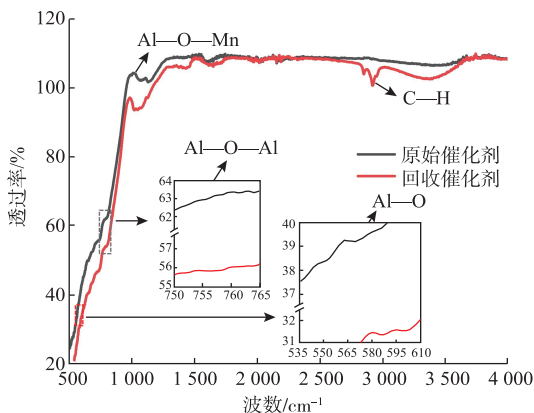


图 6 回收催化剂傅里叶红外光谱

Fig. 6 Fourier infrared spectrum of recycled catalyst

2.3 回收催化剂对 PVA 降解的影响

利用回收催化剂降解质量分数为 2% 的 PVA 溶

液,并对回收催化剂催化降解 PVA 的机理进行分析;以 pH 值、 H_2O_2 投加量、回收催化剂用量和反应温度为实验变量,探究回收催化剂在不同条件下催化 H_2O_2 所得 PVA 溶液中 PVA 质量浓度及降解产物黏均分子量的变化趋势,为催化剂的回收利用提供一定参考。

2.3.1 回收催化剂降解机理分析 回收催化剂经

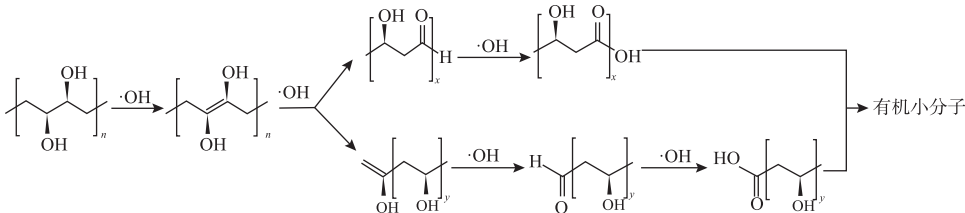


图 7 回收催化剂氧化降解 PVA 的机理

Fig.7 Mechanism of oxidative degradation of PVA by recycled catalyst

2.3.2 pH 值对 PVA 服装面料降解性能的影响 图 8 为不同 pH 值对 PVA 降解的影响。由图 8 可以看出,随着 pH 值的增大,PVA 的质量浓度先降低后升高,降解产物的黏均分子量也是先减小后增大,而 PVA 的平均降解率则先增大后减小。根据式(1)计算 PVA 在不同 pH 值时的降解率,3 次实验求平均值,结果见表 1。由图 8 和表 1 可以得出,在 pH = 3 时,PVA 的降解率最高。究其原因,PVA 溶液在

EDS 和 XPS 分析,得出存在过渡金属元素 Mn。因此,回收催化剂和原始催化剂的催化机理相同,依然是锰离子催化 H_2O_2 生成强氧化性的羟基自由基,羟基自由基再攻击 PVA 分子链,使 PVA 分子链中连接两个羟基的碳碳单键生成碳碳双键,羟基自由基继续氧化碳碳双键,导致 PVA 分子链断裂形成小分子有机物,具体如图 7^[29] 所示。

pH = 3 时,单位时间内产生的 H^+ 对催化剂催化 H_2O_2 产生活性氧自由基($\cdot\text{OH}$)的反应具有促进作用[见式(2)、式(4)];pH 值小于或大于 3 时,单位时间内产生的 H^+ 浓度高,会抑制产生活性氧自由基的反应[见式(3)、式(4)]^[30]。

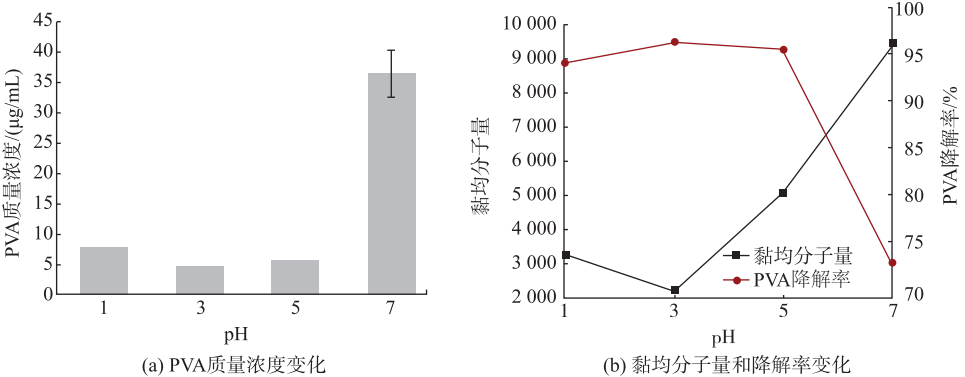
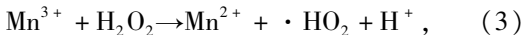
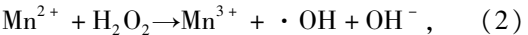


图 8 不同 pH 值对 PVA 降解的影响

Fig.8 Effects of different pH values on the degradation of PVA

表 1 不同 pH 值时的 PVA 降解率

Tab.1 Degradation rates of PVA at different pH values

pH 值	降解率/%			均值/%	标准差
	实验 1	实验 2	实验 3		
1	94.19	93.96	94.25	94.13	0.15
3	96.49	96.25	96.39	96.38	0.12
5	95.66	95.81	95.59	95.69	0.11
7	73.31	69.87	75.68	72.95	2.92

2.3.3 H_2O_2 投加量对 PVA 降解性能的影响 图 9 为不同 H_2O_2 投加量对 PVA 降解的影响。由图 9 可以看出,随着 H_2O_2 体积分数的增加,PVA 质量浓度呈先降低后升高的趋势,降解产物黏均分子量的变

化与 PVA 质量浓度变化趋势一致,PVA 的平均降解率先增大后减小。经计算得到不同 H_2O_2 体积分数对应的 PVA 平均降解率,结果见表 2。由图 9 和表 2 可以看出,当 H_2O_2 体积分数为 15% 时,PVA 质量

浓度和降解产物黏均分子量较低,PVA 的平均降解率为 96.58%。究其原因,在 H₂O₂ 体积分数为 5% 时,H₂O₂ 的用量较少,产生的自由基较少,对 PVA 分子链的作用减弱,所以降解后 PVA 的质量浓度较高。H₂O₂ 体积分数为 20% 时,PVA 的质量浓度相对于 H₂O₂ 体积分数为 15% 时略有升高,这可能是 H₂O₂ 过量导致自由基和 H₂O₂ 发生了歧化反应^[31] [见式(5)~式(10)],从而减轻活性氧自由基对

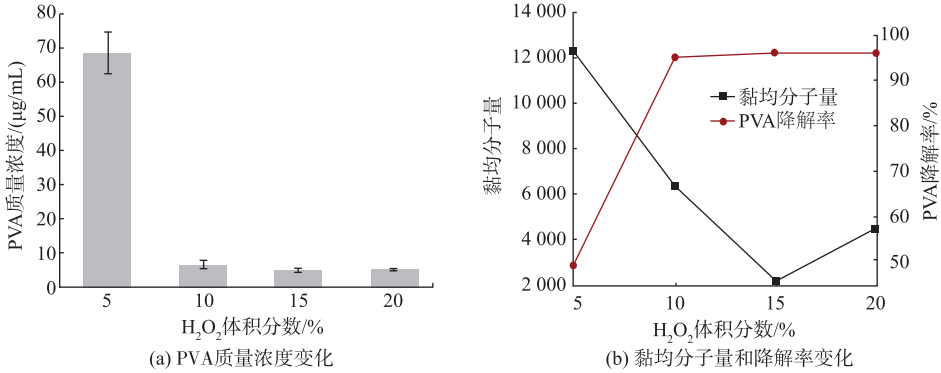
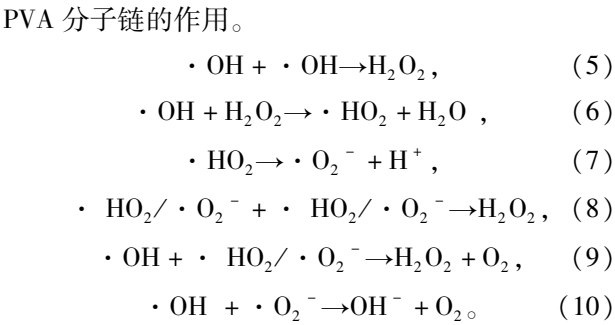


图 9 不同 H₂O₂ 投加量对 PVA 降解的影响
Fig. 9 Effects of different H₂O₂ dosages on the degradation of PVA

表 2 不同 H₂O₂ 投加量时的 PVA 降解率

Tab. 2 Degradation rates of PVA at different dosages of H₂O₂

H ₂ O ₂ 体积分数/%	降解率/%			均值/%	标准差
	实验 1	实验 2	实验 3		
5	49.94	53.46	44.68	49.07	4.42
10	94.61	96.16	95.17	95.31	0.79
15	96.39	96.91	96.43	96.58	0.29
20	96.30	96.36	96.43	96.33	0.03

2.3.4 催化剂用量对 PVA 降解性能的影响 图 10

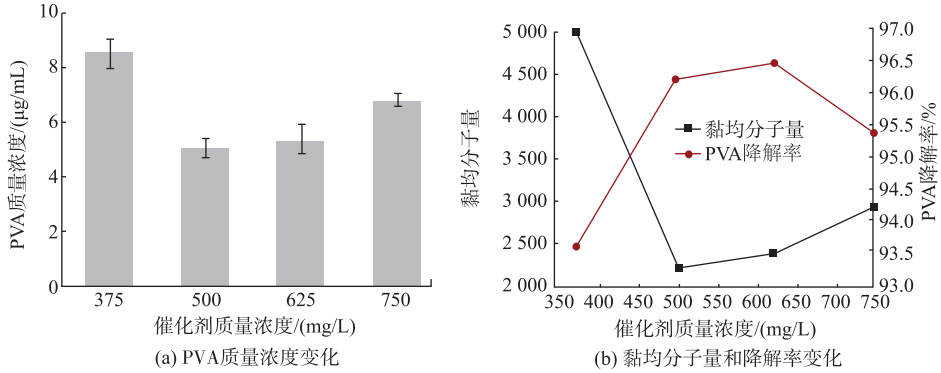


图 10 不同催化剂用量对 PVA 降解的影响
Fig. 10 Effects of different catalyst dosages on the degradation of PVA

由图 10 可以看出,随着催化剂用量的增加,PVA 质量浓度先减小后增大,降解产物黏均分子量和 PVA 质量浓度变化趋势相同,而 PVA 的平均降解率先增大后减小。不同催化剂质量浓度对应的 PVA 平均降解率见表 3。由图 10 和表 3 可以看出,当催化剂质量浓度为 500 mg/L 时,PVA 的质量浓

度和降解产物黏均分子量较低,PVA 的平均降解率为 96.24%,说明催化剂用量存在一个临界值,低于临界值时,随着催化剂用量的增加,降解产物的黏均分子量呈下降趋势。这可能是由于催化剂用量的增加,导致活性位点增多,催化 H₂O₂ 分解产生更多的活性氧自由基,氧化降解 PVA 的效率更快;但

催化剂用量超过临界值时,降解产物的黏均分子量升高,这可能是由于过量的催化剂影响了与 H_2O_2 和 PVA 的接触,从而影响了降解率,也有可能是过量的羟基自由基被淬灭,从而导致反应效率下降^[32]。

表 3 不同催化剂用量时的 PVA 降解率

Tab.3 Degradation rates of PVA at different catalyst dosages

催化剂质量浓度/ (mg/L)	降解率/%			均值/%	标准差
	实验 1	实验 2	实验 3		
375	94.05	93.28	93.63	93.65	0.38
500	96.49	95.97	96.26	96.24	0.26
625	96.22	96.91	96.28	96.00	0.43
750	94.80	96.36	95.10	94.90	0.17

2.3.5 反应温度对 PVA 降解性能的影响 图 11 为不同反应温度对 PVA 降解的影响。由图 11 可以看出,随着反应温度的升高,PVA 质量浓度先减小后增大,降解产物黏均分子量和 PVA 质量浓度变化趋势相同,而 PVA 平均降解率先增大后减小。不同反应温度对应的 PVA 平均降解率见表 4。由图 11 和表 4 可以看出,当反应温度为 80℃ 时,PVA 质量

浓度和降解产物黏均分子量较低,PVA 平均降解率为 96.35%。出现上述现象的原因可能是,温度的升高有助于催化 H_2O_2 分解产生更多的活性氧自由基,自由基氧化 PVA 的速率加快;当反应温度为 90℃ 时,氧化剂和活性氧自由基以及其他物质可能发生了反应,导致活性氧自由基对 PVA 的作用减弱^[33]。

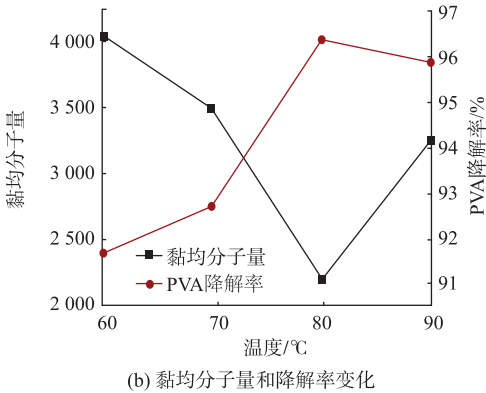
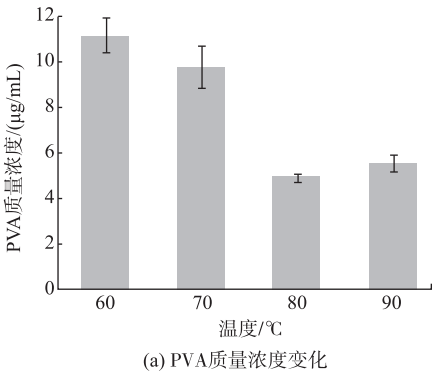


图 11 不同反应温度对 PVA 降解的影响

Fig.11 Effects of different reaction temperatures on the degradation of PVA

表 4 不同反应温度对应的 PVA 降解率

Tab.4 Degradation rates of PVA at different reaction temperatures

温度/℃	降解率/%			均值/%	标准差
	实验 1	实验 2	实验 3		
60	91.80	92.15	91.09	91.68	0.54
70	91.93	93.28	92.90	92.70	0.70
80	96.49	96.27	96.29	96.35	0.12
90	96.09	95.56	95.95	95.87	0.27

综上,回收催化剂在一定条件下($\text{pH}=3$ 、 H_2O_2 体积分数为 15%、催化剂质量浓度为 500 mg/L、反应温度为 80℃),PVA 的降解率为 96% 以上,降解产物黏均分子量为 2 205。与原始催化剂相比,回收催化剂的催化降解效果有所下降,这可能是因为在 1 次降解的过程中,多孔及大比表面积的催化剂材料($\text{Mn}_x\text{O}_y@\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 不仅具有催化作用,而且对降解后的小分子有机物产生了吸附^[34],使小分子有机物包裹在催化剂表面。因此,回收催化剂催化降

解 PVA 时, H_2O_2 与回收催化剂活性位点的接触受阻,相同时间内产生的羟基自由基变少,使回收催化剂降解效果变差。其次,在 1 次降解过程中,催化剂表面的活性物质可能存在部分流失,催化 H_2O_2 产生的活性氧自由基减少,使催化降解 PVA 的效果变差。

3 结 语

1) 催化剂在 1 次降解 PVA 服装面料的过程中,

其物相结构完好,催化剂活性物质没有失活,所以在 2 次降解 PVA 服装面料的过程中,回收催化剂对 PVA 服装面料具有较好的降解效果。

2) 催化剂表面活性物质(Mn_xO_y)的流失以及有机小分子在催化剂表面的覆盖,使得 2 次降解时 PVA 分子与催化活性物质接触受阻,导致催化降解效果低于 1 次催化降解。

3) 回收催化剂在 $pH = 3$ 、 H_2O_2 体积分数为 15%、催化剂质量浓度为 500 mg/L、温度为 80℃ 时的降解效果较好,PVA 降解率可达 96%,降解产物的黏均分子量为 2 205。

参考文献:

- [1] BEN HALIMA N. Poly(vinyl alcohol): review of its promising applications and insights into biodegradation[J]. RSC Advances, 2016, 6(46): 39823-39832.
- [2] 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.
SU Yangfan, GE Mingqiao. On the advanced oxidation technologies in the treatment of polyvinyl alcohol wastewater[J]. Journal of Zhejiang Fashion Institute of Technology, 2017, 16(3): 19-26. (in Chinese)
- [3] ZHANG Y, ZHU G F, GE M Q. Degradation of PVA wastewater by $Cu_xMn_xFe_{3-2x}O_4$ /MWCNT catalyst[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32(14): 18616-18627.
- [4] 马宏鹏, 张鑫, 秦文博, 等. 聚乙烯醇纤维成纤前后改性方法的研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(6): 3063-3076.
MA Hongpeng, ZHANG Xin, QIN Wenbo, et al. Research progress of different modification methods of polyvinyl alcohol fiber before and after fiber formation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(6): 3063-3076. (in Chinese)
- [5] 苏扬帆, 李梦娟, 曹瑄斌, 等. 高级氧化技术处理纺织服装用聚乙烯醇废弃物[J]. 服装学报, 2016, 1(4): 363-368.
SU Yangfan, LI Mengjuan, CAO Yubin, et al. Treatment of poly(vinyl alcohol) water produced from textile industry by using advanced oxidation technologies[J]. Journal of Clothing Research, 2016, 1(4): 363-368. (in Chinese)
- [6] 刘赛, 高强, 葛明桥. 臭氧氧化技术降解高浓度 PVA 废水的研究[J]. 化学工程, 2018, 46(9): 12-16, 72.
LIU Sai, GAO Qiang, GE Mingqiao. Degradation of high concentration PVA wastewater by ozonation[J]. Chemical Engineering (China), 2018, 46(9): 12-16, 72. (in Chinese)
- [7] 陈理, 张海霞, 郑增光. 高强度维纶可纺性能研究

[J]. 棉纺织技术, 2017, 45(12): 1-4.

CHEN Li, ZHANG Haixia, ZHENG Zengguang. Study on spinnability of high intensity vinylon[J]. Cotton Textile Technology, 2017, 45(12): 1-4. (in Chinese)

- [8] 张硕. 高性能维纶在特种工装面料上的应用[D]. 上海: 东华大学.
- [9] 马海景, 曲洪建. 疫情防控期间医用防护服的供需形势及生产建议[J]. 服装学报, 2020, 5(3): 277-282.
MA Haijing, QU Hongjian. Supply and demand situation of medical protective clothing and production suggestions during epidemic prevention and control[J]. Journal of Clothing Research, 2020, 5(3): 277-282. (in Chinese)
- [10] MATVEYEVA A N, PAKHOMOV N A, MURZIN D Y. Recycling of wastes from the production of alumina-based catalyst carriers[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2016, 55(34): 9101-9108.
- [11] 曹扬. Fenton 氧化法降解聚乙烯醇的条件确定及机理初探[D]. 无锡: 江南大学, 2005.
- [12] 苏扬帆, 李梦娟, 葛明桥. Fe 、 Mn 、 Cu 及其复合负载 $\gamma-Al_2O_3$ 纳米颗粒的制备、表征和催化降解 PVA 性能[J]. 环境化学, 2018, 37(6): 1272-1281.
SU Yangfan, LI Mengjuan, GE Mingqiao. Preparation, characterization and catalytic performance of Fe , Mn , Cu and complex metallic oxides supported on $\gamma-Al_2O_3$ [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(6): 1272-1281. (in Chinese)
- [13] 苏扬帆, 葛明桥. $Mn/\gamma-Al_2O_3$ 纳米颗粒催化双氧水降解水溶性 PVA 废弃面料[J]. 浙江纺织服装职业技术学院学报, 2017, 16(4): 8-16, 32.
SU Yangfan, GE Mingqiao. Degradation of water soluble PVA waste fabrics by hydrogen peroxide catalyzed by $Mn/\gamma-Al_2O_3$ nanoparticles[J]. Journal of Zhejiang Fashion Institute of Technology, 2017, 16(4): 8-16, 32. (in Chinese)
- [14] ZHOU X Q, LUO C G, WANG J, et al. Recycling application of modified waste electrolytic manganese anode slag as efficient catalyst for PMS activation[J]. Science of the Total Environment, 2021, 762: 143120.
- [15] 苏扬帆. 过渡金属氧化物/纳米 $\gamma-Al_2O_3$ 催化降解 PVA 的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018.
- [16] JOSHI A, NERKAR P. Determination of proton pump inhibitors by spectrophotometric, chromatographic and by hyphenated techniques: a review[J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2020, 51: 527-548.
- [17] 顾润南, 林苗. 退浆废水中聚乙烯醇(PVA)含量的测定[J]. 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[J]. Journal of Donghua University (Natural Science), 2005, 31(2): 106-109. (in Chinese)

- [18] 陈荣平, 张兴. 废水中聚乙烯醇的分光光度法测定[J]. 北方环境, 2004, 29(4): 68-70.
CHEN Rongping, ZHANG Xing. Spectrophotometric determination of polyvinyl alcohol in wastewater[J]. North Environment, 2004, 29(4): 68-70. (in Chinese)
- [19] 冯玉坤. 微波诱导金属放电催化降解挥发性有机物的试验及机理研究[D]. 济南: 山东大学, 2020.
- [20] 陈舒棋, 宋卫锋, 丘通强, 等. $\text{Mn-Co-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 臭氧催化氧化奶牛养殖废水及其机理[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(4): 868-877.
CHEN Shuqi, SONG Weifeng, QIU Tongqiang, et al. Catalytic ozonation of dairy wastewater using $\text{Mn-Co-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and its mechanism[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(4): 868-877. (in Chinese)
- [21] 张滨. Fe-Cr 合金溅射纳米晶薄膜腐蚀电化学行为的 XPS 及第一性原理计算的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [22] ZENG Y X, LAI Z Z, HAN Y, et al. Oxygen-vacancy and surface modulation of ultrathin nickel cobaltite nanosheets as a high-energy cathode for advanced Zn-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2018, 30(33): 1802396.
- [23] ZHU G F, JIN Y, GE M Q. Simple preparation of a $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Fenton-like catalyst and its photocatalytic degradation function[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(45): 68636-68651.
- [24] DEY S, CHANDRA DHAL G, MOHAN D, et al. Synthesis of silver promoted CuMnO_x catalyst for ambient temperature oxidation of carbon monoxide[J]. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2019, 4(1): 47-56.
- [25] LI Y B, JAWAD A, KHAN A, et al. Synergistic degradation of phenols by bimetallic $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCO}_3^-$ system[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(6): 963-970.
- [26] D'ESPINOSE DE LA CAILLERIE J B, KERMAREC M, CLAUSE O. Impregnation of gamma-alumina with Ni(II) or Co(II) ions at neutral pH: hydrotalcite-type coprecipitate formation and characterization[J]. Journal of the American Chemical Society, 1995, 117(46): 11471-11481.
- [27] SHUKLA P, SUN H Q, WANG S B, et al. Nanosized $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ for heterogeneous oxidation of phenolic contaminants in waste water[J]. Separation and Purification Technology, 2011, 77(2): 230-236.
- [28] CHALIHA S, BHATTACHARYYA K G. Wet oxidative method for removal of 2, 4, 6-trichlorophenol in water using Fe(III), Co(II), Ni(II) supported MCM41 catalysts[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 728-736.
- [29] SU Y F, LI M J, GAO Q, et al. Degradation and kinetic modeling of polyvinyl alcohol in aqueous solutions by a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mn(II)}$ system[J]. Fibers and Polymers, 2017, 18(12): 2269-2277.
- [30] 闫征楚. 复合金属氧化物非均相催化氧化降解水中聚乙烯醇的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [31] PANG H W, WANG Y Q, WU Y, et al. Unveiling the pH-dependent yields of H_2O_2 and OH by aqueous-phase ozonolysis of m-cresol in the atmosphere[J]. Environmental Science and Technology, 2022, 56(12): 7618-7628.
- [32] STANBURY D M. The principle of detailed balancing, the iron-catalyzed disproportionation of hydrogen peroxide, and the Fenton reaction[J]. Dalton Transactions, 2022, 51(6): 2135-2157.
- [33] WANG C Q, YANG J P, HUANG R, et al. Mechanical activation of natural chalcopyrite for improving heterogeneous Fenton degradation of tetracycline[J]. Journal of Central South University, 2022, 29(12): 3884-3895.
- [34] 王婷, 郭昊, 杨武, 等. 气体吸附与储存的新材料: COFs 的发展及应用[J]. 化工新型材料, 2017, 45(10): 4-7.
WANG Ting, GUO Hao, YANG Wu, et al. New material for gas adsorption and storage: development and application of COFs[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(10): 4-7. (in Chinese) (责任编辑: 沈天琦)