

文丘里管与孔板组合降解苯酚废水研究

王永杰^{1*}, 晋日亚¹, 孔维甸¹, 张天舒²

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051; 2. 南京农业大学环境工程学院, 江苏 南京 210095)

摘要: 利用水力空化技术, 处理模拟废水苯酚, 以文丘里管与不同的孔板组合作为空化装置。研究运行时间、入口压力、孔口排布方式及空化数对苯酚降解率的影响, 并对苯酚降解的中间产物进行紫外-可见吸收光谱分析, 初步判断降解过程中形成的产物性质。研究表明, 随着时间的延长, 苯酚的降解率先增大后趋于稳定, 60 min 时达到最大降解率; 存在最佳入口压力, 为 0.4 MPa; 孔口排布方式对苯酚降解率有较大影响。紫外-可见吸收光谱分析表明, 苯酚降解过程的产物可能为酮类或醛类、苯二酚以及脂肪酸类物质。

关键词: 水力空化; 文丘里管/孔板组合; 苯酚

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)04-0160-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.04.039

Study on the degradation of phenol wastewater by the combination of Venturi pipe with orifice plate

WANG Yong-jie^{1*}, JIN Ri-ya¹, KONG Wei-dian¹, WANG Tian-shu²

(1. School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. School of Resources and Environment, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Using the technique of hydraulic cavitation, the treatment of phenol in simulated wastewater is performed by combining Venturi tube with different orifice plate as the cavitation device. The influences of operation time, entrance pressure, orifice arrangement and cavitation number on the degradation rate of phenol are studied. The intermediate products are analyzed by ultraviolet-visible absorption spectrum. The results show that with the increase of time, the degradation of phenol is firstly increased and then tends to be stable. After 60 min, the maximum degradation rate can be reached. There is the best entry pressure for 0.4 MPa. The orifice arrangement has great effect on the degradation rate of phenol. The ultraviolet-visible absorption spectrum analysis shows that the products of oxidized phenol possible are ketones or aldehydes, benzenediol and fatty acid.

Key words: hydrodynamic cavitation; venturi tube/orifice plate combination; phenol

苯酚及其酚类化合物通常存在于石化厂、炼油厂、酚醛树脂、煤转化过程、制药等行业的工业废水中^[1], 含酚废水未经处理排放会给人体、水体、鱼类以及农作物带来严重的危害^[2]。传统的处理方法主要有吸附、生物法等^[3-4], 但吸附存在性能不稳定, 不能连续性操作的缺陷, 生物法存在对废水的浓度要求高的缺点。而水力空化作为一种近年来才被应用于水处理的新型技术, 既可以大规模地处理废水, 又可以处理高浓度废水, 而且操作简单、经济性好、不会产生二次污染, 因此引起了国内外学者广泛的研究^[5-7]。

空化是一种相当复杂的流体动力现象, 当流场中管路变窄, 水流速度增大, 变窄的管路的压力低于饱和蒸气压时, 水中就会产生许多由空气和蒸汽组成的空泡, 当管路变宽, 压力逐渐恢复至蒸气压, 空泡就会溃灭, 这就是水力空化的整体过程。研究发现, 在空泡溃灭时, 能够产生瞬间的高温(最高温度能达到 5 000 K) 高压(最高压力可以达到 50 MPa), 并会延续之前的高流速形成射流, 这种环境下可以

将空泡的气体和液体交界处的水蒸汽分解生成·OH、·O 及·O₂H 等具有强氧化性的自由基, 从而可以将难降解的有机物降解^[8-13]。

空化器的结构对水力空化效果的影响非常显著, 然而目前对于两者的组合工艺的研究还较少, 本研究将用组合空化器对苯酚溶液进行降解, 将设计制作的不同孔板和文丘里管组合, 通过测定苯酚的降解率, 来研究组合工艺及其他因素对空化效果的影响。

1 实验部分

1.1 实验仪器和药品

本实验主要试验药品如表 1 所示。

表 1 主要试验药品

试剂名称	苯酚	氯化铵	铁氰化钾	4-氨基安替比林
规格	分析纯	分析纯	分析纯	分析纯

实验仪器: ①紫外可见分光光度计(UV-9600 型, 北京瑞利分析仪器公司); ②电子分析天平。

1.2 实验装置

(1) 空化发生器

表2孔板的参数对应着图1的4个孔板。

表2 孔板参数分布表

孔板编号	孔板1	孔板2	孔板3	孔板4
排布方式	环状	环状	辐射状	均匀状
孔数	22	13	11	9

①孔板

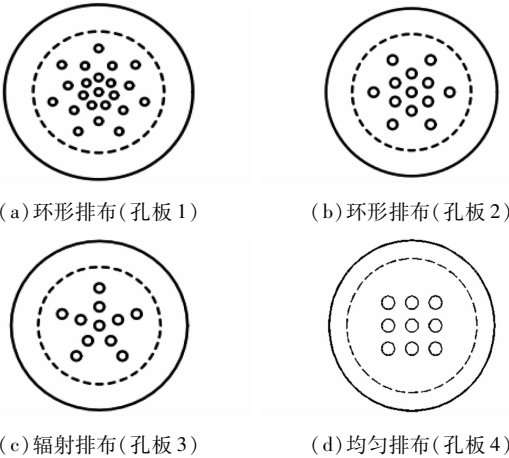


图1 多孔板示意图

②文丘里

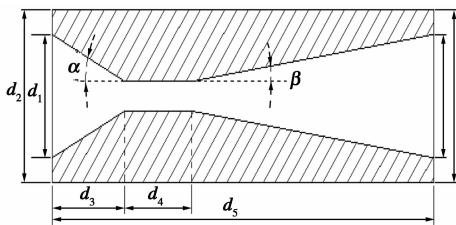


图2 文丘里管示意图

(2) 实验装置

如图3所示,该装置的主要组成包括水箱、高压水泵、气体流量计、压力表、图1中4个孔板跟图2的组合的复合装置、冷凝管、阀门(阀门2可以调节管路流量来控制入口压力,阀门3也可控制旁路流量调节入口压力)。

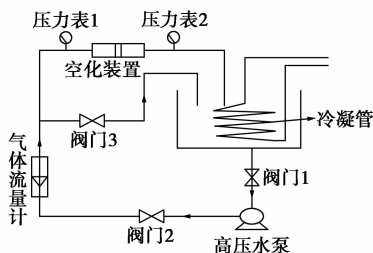


图3 水力空化装置图

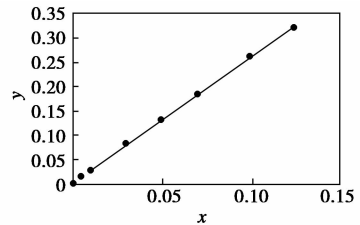
1.3 实验过程

称取一定量的苯酚,用自来水配成苯酚溶液来

模拟废水。将水样倒入水箱中,然后开启阀门1,打开高压水泵,调节阀门2和3控制入口压力,使水样通过空化装置;由于在空化过程中会使水样升温,所以通过冷凝管调节水箱中的温度。实验过程中,系统每循环15 min 测试一次吸光度,每次试验90 min,并记录入口压力、运行时间、水样吸光度等数据;然后更换不同的文丘里管跟孔板的组合空化器,重复以上步骤。

1.4 分析方法

采用紫外分光光度计(UV-9600)测得苯酚标准溶液的吸光度,然后绘制出图4所示的标准曲线,通过测得吸光度得出苯酚溶液的浓度。根据线性拟合方程得出线性公式(1)。



$$y = 2.5628x + 0.0028, R^2 = 0.9996$$

图4 苯酚溶液吸光度标准曲线

由图3线性拟合得到的方程:

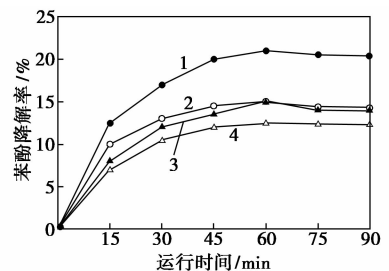
$$y = 2.5628x + 0.0028 \quad (1)$$

式中,y为苯酚含量;x为吸光度。

2 结果与讨论

2.1 运行时间对含酚废水处理效果的影响

文丘里管和4种孔板组合所形成的4种不同组合方式分别运行90 min的情况下,研究运行时间对苯酚降解率的影响。如图5所示,可知对苯酚废水的降解率随着时间延长而增高。这是由于循环的废水连续不断地通过文丘里管和圆形孔口多孔板,随着时间的增加,废水受到空化作用的次数增多,降解污染物更有效。



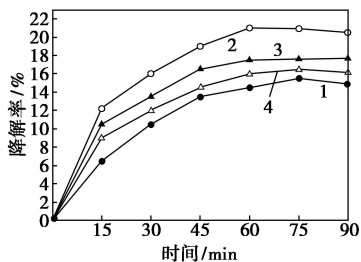
1—组合1;2—组合2;3—组合3;4—组合4

图5 运行时间对苯酚降解率的影响

在实验运行的时间内,废水及色度降解率随循环时间的延长而增大,但并不会无限增大,当运行时间足够长,溶液中产生的羟基自由基浓度达到饱和,随着时间的继续增加,降解率变化不大,逐渐趋于稳定。

2.2 入口压力对含酚废水处理效果的影响

选用上述降解率最好的组合 1(文丘里管 + 1 号孔板),调节入口压力分别为 0.2、0.4、0.6、0.8 MPa,实验结果如图 6 所示。当压力从 0.2 MPa 提高到 0.4 MPa 时,降解率从 15.62% 增加到 21.15%,降解率明显提高,因为增大入口压力相应地提高了流速,降低了空化数,使空化产生得更容易,空化效果更明显,空泡溃灭得更多更剧烈,产生的·OH 等自由基也越多^[14],苯酚与自由基接触得也越多,所以提高了降解率。超过 0.4 MPa,随着入口压力的逐渐增大,降解率反而下降,主要原因是过高的入口压力会使空化泡过度膨胀,空化泡与空化泡之间相互聚合,变成更大的气泡,使空化泡溃灭时发生的强度减小,降低了空化效应,使羟基自由基的产生量降低,影响了苯酚的去除率。

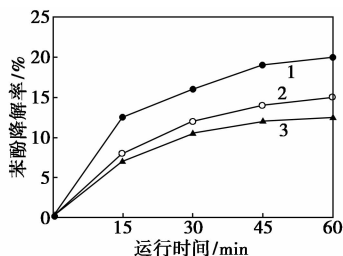


1—0.2 MPa; 2—0.4 MPa; 3—0.6 MPa; 4—0.8 MPa

图 6 入口压力对苯酚降解率的影响

2.3 孔口排布方式对含酚废水处理效果的影响

本实验针对 3 种不同组合方式下 1 号文丘里管与 3 种孔板的孔口排布方式,入口压力为 0.4 MPa,水温 40℃,运行时间为 60 min,研究排布方式对苯酚降解率的影响,实验结果如图 7。从图 7 可知,孔板排布方式的差异导致降解率的不同。文丘里管跟不同孔板组合时,孔口环状排布方式的降解率最高达 21.05%;辐射状排布的次之;均匀排布的最差,只有 12.99%。这是由于环状排布方式使小孔分布更加均匀且有效孔数更多,液体可以更加顺畅地通过多孔板,减小了多孔板的阻力,降低了阻力损失,使更多能量转化为流体的动能和空化效应的势能,从而促进空化的形成,增强空化效应,提高苯酚的降解率,相反辐射布孔和均匀布孔的孔板相对阻碍了水的流动,使得阻力损失在一定程度上增加,减弱空化效应,不利于苯酚的降解。



1—组合 1(环状); 2—组合 2(辐射状); 3—组合 3(均匀状)

图 7 孔板排布方式对苯酚降解率的影响

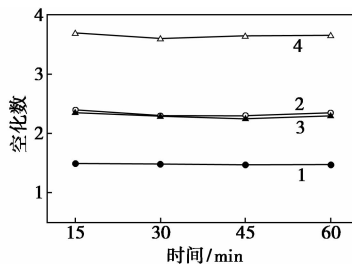
2.4 空化数对含酚废水处理效果的影响

空化数是描述空化初生和空化状态的重要参数,水力空化装置的结构尺寸对空化数有很强的影响。根据有关文献,空化数是描绘空化初生和空化状态的一个重要参数,通常空化数可表示为:

$$C_v = (P - P_0) / 0.5\rho V_0^2 \quad (2)$$

式中, P 为测点的绝对压强; P_0 为相应温度下流体的饱和蒸气压强; V_0 为参考点流速; ρ 为流体的密度。

入口压力设为 0.4 MPa,温度保持在 40℃,然后根据公式(2)分别算得孔板小孔处 4 种组合的空化数,如图 8 所示。流体在孔板的小孔处流速最大,受惯性作用,高速水流在流出小孔后仍然保持较高的速度如同射流。组合 1 空化数最低,其次是组合 2 和组合 3,组合 4 的空化数最高,从空化数层面上证明了组合 1 的空化效果较好。



1—组合 1; 2—组合 2; 3—组合 3; 4—组合 4

图 8 孔板小孔处空化数与时间的关系

2.5 苯酚降解过程中产物的分析

入口压力为 0.4 MPa 下,选取上述实验选出的最优组合组合 1 进行试验,对降解后的苯酚溶液,在 200 ~ 700 nm 波长范围内进行紫外-可见吸收光谱扫描,实验结果如图 9 所示。由于在紫外-可见吸收光谱扫描中,不同官能团可出现不同的最大吸收峰。查阅相关资料^[15-16],并与标准物质扫描的最大吸收峰对应,可初步判断水力空化降解苯酚过程中形成的产物及其降解机理。

降解 15 min 时,在波长 250 ~ 270 nm 处有吸收峰,判定为苯酚的最大吸收峰;在 280 ~ 300 nm 处的

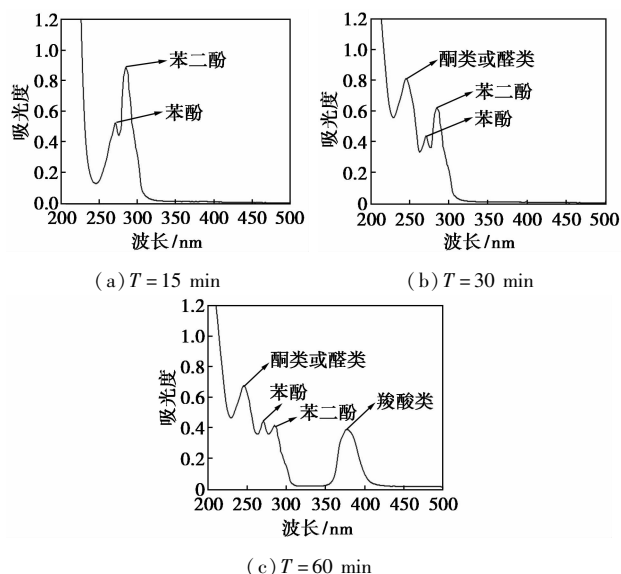
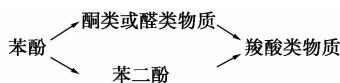


图9 不同反应时间的光谱图

吸收峰与在相同条件下扫描邻苯二酚溶液出现的最大吸收峰波长相同,表明可能有苯二酚生成。降解30 min,在220~240 nm处观察到新的波峰,与苯醌溶液的最大吸收峰波长大致相同,表明有羰基形成,可能为酮类或者醛类物质。降解60 min时,在350~380 nm处有新的吸收峰出现,与草酸溶液的最大吸收峰波长一致,表明可能有含羧基官能团物质生成,即有脂肪酸类物质生成。在280~300 nm和220~240 nm处的吸收峰高度降低,表明酮类或者醛类、苯二酚等物质被消耗,生成脂肪酸。随着时间的延长,羧基官能团的吸收峰高度基本不变,表明在该实验条件下,水力空化最终可将苯酚降解为脂肪酸类物质。由此可见,羟基自由基在苯酚的降解过程中发挥主要作用^[16]。

通过分析水力空化降解苯酚的紫外-可见吸收光谱,结合相关文献,可初步判断降解过程中中间产物的性质,但这些中间产物的具体结构有待进一步探究分析。苯酚的降解过程可总结为:



3 结论

通过文丘里管与孔板组合空化工艺对含酚废水处理效果的研究,可以得出以下结论。

(1)在0~60 min,文丘里管/孔板组合空化处理苯酚溶液的运行时间越长,苯酚去除率越高,但随着时间的延长,苯酚的降解率(60 min以后)逐渐趋于稳定。

(2)组合空化的入口压力对苯酚降解率有较大

的影响,并且入口压力存在最优值,为0.4 MPa。

(3)文丘里管/孔板组合空化圆形孔板的孔口排布方式对含酚废水的降解率有较大影响。其中,孔口排布方式为环状时对苯酚废水的降解效率最好,达21.10%。

(4)空化数越小,处理效果越好。从空化数层面上证明了组合1的空化效果较好。

(5)采用紫外-可见吸收光谱对苯酚溶液进行光谱扫描,明确水力空化对苯酚的降解是由多步反应完成的。可初步判断在反应初期,苯酚在羟基的作用下生成酮类或醛类、苯二酚;随着反应的进行,这些物质被进一步氧化,生成脂肪酸类物质。

参考文献

- [1] Zhu Lili, Deng Yuefeng, Zhang Jianping. Adsorption of phenol from water by *N*-butylimidazolium functionalized strongly basic anion exchange resin[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 364:462-468.
- [2] Guilherme Dias Rodrigues, Leandro Rodrigues de Lemos, Luis Henrique Mendes da Silva. A green and sensitive method to determine phenols in water and wastewater samples using an aqueous two-phase system[J]. Talanta, 2010, 80:1139-1144.
- [3] Sun Yusheng, Liu Xiuying. Environmental monitoring[M]. Beijing: Higher Education Press, 1998:86-87.
- [4] Yang Yiyan, Li Ruili, Huang Zhiyong. Methods and progress in treatment of wastewater containing phenol[J]. Environment and Exploitation, 1997, 12(2):32-34.
- [5] Jyoti K K, Pandit A B. Effect of cavitation on chemical disinfection efficiency[J]. Water Research, 2004, 38(9):2249-2252.
- [6] 陈利军, 吴纯德, 张捷鑫, 等. 水力空化强化 H₂O₂ 氧化降解水中苯酚的研究[J]. 环境科学研究, 2006, 19(3):67-70.
- [7] 王惠敏, 孙三祥. 水力空化及其研究现状[J]. 甘肃科技, 2005, 21(12):150-151.
- [8] Kumar P S, Kunmar M S, Pandit A B. Experimental quantification of chemical effects of hydrodynamic cavitation[J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(9):1633-1637.
- [9] 邓洁, 许仕荣, 张伟. 水力空化强化效应的实验研究[J]. 兰州理工大学学报, 2008, 34(5):72-76.
- [10] 陈利军, 吴纯德, 张捷鑫. 水力空化在水处理中的应用研究进展[J]. 生态科学, 2006, 25(5):476-479.
- [11] 武君, 张晓冬, 刘学武, 等. 水力空化及应用[J]. 化学工业与工程, 2003, 20(6):387-391.
- [12] Petrier C, Micolle M, Merlin G, et al. Characteristics of pentachlorophenate degradation in aqueous solution by means of ultrasound[J]. Environmental Science & Technology, 1992, 26(8):1639-1642.
- [13] 张建东, 孙三祥, 乔慧鑫. 水力空化技术的研究及其应用[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(5):65-69.
- [14] 张波, 沈立, 龚文娟. H₂O₂ 强化水力空化降解罗丹明 B 废水[J]. 环境工程学报, 2015, 9(11):5365-5368.
- [15] 郭明, 胡润淮, 吴荣晖, 等. 实用仪器分析教程[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2013:69-95.
- [16] 卢义玉, 左伟芹, 李晓红. 空化水射流-双氧水处理苯酚废水的机理分析[J]. 重庆大学学报, 2008, 31(10):1164-1173. ■