

水力空化联合二氧化氯处理苯酚废水研究

孔维甸, 晋日亚*, 贺增弟, 乔怡娜, 杨思静, 王永杰, 刘欣欣

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要:以苯酚废水作为研究对象, 采用水力空化技术处理, 考察了入口压力、孔板开孔率、孔板排布方式对苯酚降解率的影响, 并研究了水力空化联合二氧化氯对苯酚的降解率。研究表明, 苯酚降解率随着入口压力的增大, 呈现先增大后减小的趋势, 存在最佳压力; 孔板开孔率对苯酚的降解效果有较大的影响, 且环状分布孔板比均匀分布孔板有更好的降解效果; 水力空化比超声空化有更高的能量利用率。水力空化联合二氧化氯对苯酚的降解符合一级反应动力学规律, 且降解率是2个单独处理工艺之和的1.4倍, 并结合对降解机理的探究, 表明两者对苯酚的降解存在协同效应。

关键词:水力空化; 孔板; 苯酚; 二氧化氯

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)05-0154-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.05.036

Study on the treatment of phenol wastewater by hydrodynamic cavitation associated with chlorine dioxide

KONG Wei-dian, JIN Ri-ya*, HE Zeng-di, QIAO Yi-na, YANG Si-jing,
WANG Yong-jie, LIU Xin-xin

(School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The degradation of phenol containing wastewater by using hydrodynamic cavitation is studied. The effects of inlet pressure, opening rate and configuration mode of orifice plate on the degradation of phenol are studied, and combining hydrodynamic cavitation with ClO_2 for the degradation of phenol is also studied. The results show that with the increasing of inlet pressure, the degradation rate of phenol increases firstly and decreases late, illustrating there is an optimum inlet pressure. And orifice opening rate has great impact on the degradation of phenol, and annular distribution plate has better degradation effect than uniform distribution plate. Degradation of phenol per unit energy input of the hydraulic cavitation is higher than that for the ultrasonic cavitation. The combination of hydrodynamic cavitation and ClO_2 follows pseudo-first reaction kinetics, and the degradation rate is 1.4 times the sum of the degradation rate of two processes alone. Together with the study on degradation mechanism, it is proved that synergistic effect between two substances exists for the degradation of phenol.

Key words: hydrodynamic cavitation; orifice plate; phenol; chlorine dioxide

苯酚是一种典型的难降解有机物, 含酚废水排入水体后, 危害水生生物的繁殖和生存, 人体摄入过量苯酚, 可引起中毒, 甚至死亡, 严重威胁人类健康及生存环境。常用的苯酚废水的处理方法有萃取法、吸附法、生化法等, 但这些方法可能存在处理成本高、处理不够彻底、带来二次污染等缺点^[1-3]。空化技术作为一种新型水处理工艺, 相比传统的水处理方法, 具有处理装置简单, 能耗较低, 操作简便, 同时可以避免二次污染等特点^[4-5]。

水力空化过程中会发生一系列复杂的物理化学反应, 在空化过程中, 空泡溃灭瞬间, 能形成局部瞬时高温(1 000 ~ 5 000 K)、高压($1 \times 10^7 \sim 5 \times 10^7$ Pa)、强烈冲击波和高速微射流等极端环境, 这种环境可以通过直接热分解、超临界水氧化作用降解有机物。同时空化作用使水分子分解为强氧化性的·OH和·H自由基, 这些物质与有机物发生一系

列反应, 对有机物进行降解^[6-7]。陈彦等^[8]运用水力空化技术强化臭氧降解罗丹明B溶液, 降解率最高可达74%。Amrutlal等^[9]研究了水力空化联合臭氧和紫外对聚丙烯酰胺的降解效果, 降解率可达75%。二氧化氯作为一种有效的绿色消毒剂, 具有较强的氧化性, 几乎不会与水体有机污染物形成三卤甲烷和其他卤代物, 且价格低廉, 具有广阔的应用价值^[10-11]。本实验采用水力空化技术处理苯酚废水, 以孔板作为空化装置, 探究了入口压力、孔板参数对降解效果的影响, 并将水力空化技术与二氧化氯联合处理苯酚, 初步探究了降解机理。

1 实验

1.1 实验水质

配制苯酚溶液模拟废水, 作为实验用水, 实验每次用水50 L, 质量浓度为50 mg/L。

收稿日期: 2016-11-08; 修回日期: 2017-03-11

基金项目: 山西省科技攻关资助项目(2015031020)

作者简介: 孔维甸(1992-), 男, 硕士生; 晋日亚(1968-), 男, 教授, 研究方向为环境安全、“三废”污染控制及其资源化技术, 通讯联系人, jrya@nuc.edu.cn。

1.2 实验方法

水力空化装置如图1所示,该装置为一套封闭循环系统,主要由水箱、增压泵(扬程81 m,流量 $4\text{ m}^3/\text{h}$)、空化装置、冷凝管、流量计、压力表、循环管路(主管路为不锈钢材质, DN40;旁管路为PVC管, DN40)、阀门、法兰等组成。以直径为32 mm的不锈钢多孔板作为空化装置,几何形状与参数分别如图2和表1所示。

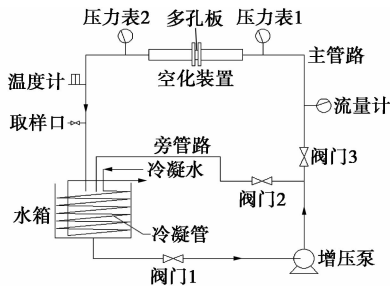


图1 水力空化装置图

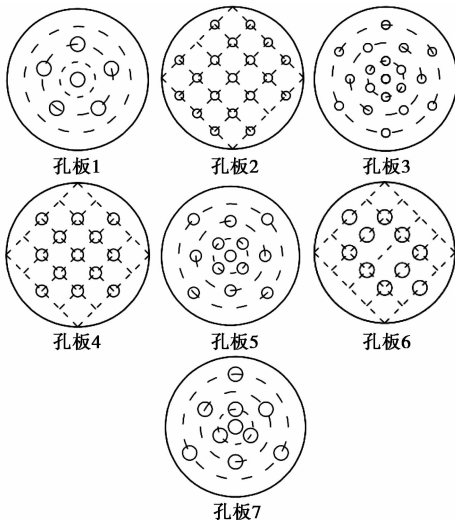


图2 孔板示意图

表1 孔板几何参数

编号	排布方式	孔数	孔径 d/mm	厚度 δ/mm	开孔率 β
1	环状分布	5	2.5	6	0.0305
2	均匀分布	19	1.5	6	0.0417
3	环状分布	19	1.5	6	0.0417
4	均匀分布	13	2.0	6	0.0508
5	环状分布	13	2.0	6	0.0508
6	均匀分布	10	2.5	6	0.0610
7	环状分布	10	2.5	6	0.0610

注:开孔率为孔板开孔面积与管道横截面积之比。

回水箱,实现循环。通过阀门1、阀门2、阀门3控制旁路溶液回流速度,实现对主路流速的控制。由于在空化反应过程中,空化效应的产生和水泵长时间工作产生的热量传递到溶液中,使溶液温度升高,因此需在水箱设置冷凝管,控制水温保持在 $35\sim 38^\circ\text{C}$ 。增压泵工作10 min,可将50 L苯酚溶液循环约13次。

1.3 试剂与分析方法

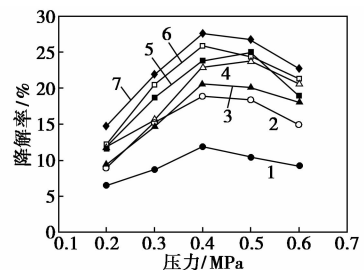
苯酚以及其他试剂为分析纯,所有溶液均为蒸馏水配置,苯酚含量采用4-氨基安替比林分光光度法测定^[12]。参照标准GB 26366—2010《二氧化氯消毒剂卫生标准方法》,制取高浓度二氧化氯溶液,并用标准中的五步碘量法测定其浓度。

在空化过程中,每隔15 min取样测试,使用美国Perkin Elmer公司生产的Lambda 35紫外-可见分光光度计测定吸光度,计算降解率。

2 结果与讨论

2.1 入口压力对苯酚降解率的影响

选用7个孔板分别降解苯酚,处理90 min时,苯酚降解率随入口压力的变化如图3所示。由图可知,随着入口压力的增大,苯酚的降解率呈现先增大后降低的趋势,所有孔板在入口压力为 $0.4\sim 0.5\text{ MPa}$ 时苯酚降解率达到最大。一方面,由于随着入口压力的增大,使得流体流经孔板的流速增加,空化数减小,空化强度增大,导致更多的空化泡溃灭,进而促使水分子裂解产生更多 $\cdot\text{OH}$ 自由基^[13];另一方面,超出最佳压力后,空化产生更多气泡,形成空化云,空化云对空泡的破灭起到缓冲作用且能抑制空化泡的溃灭,从而降低了空化强度^[14]。



1—孔板1;2—孔板2;3—孔板3;4—孔板4;5—孔板5;
6—孔板6;7—孔板7

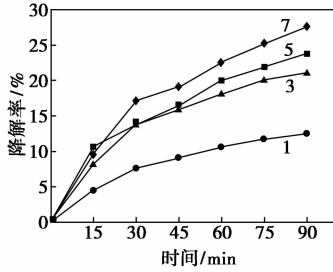
图3 入口压力对苯酚降解率的影响

2.2 孔板开孔率对苯酚降解率的影响

控制入口压力 0.4 MPa ,选取排布方式相同,开孔率分别为 0.0305 、 0.0417 、 0.0508 、 0.0610 的孔板1、3、5、7进行试验,其对苯酚的降解情况如图4

增压泵从水箱抽取苯酚溶液,经空化装置再流

所示。该实验条件下,在一定范围内,随着开孔率的增大,苯酚降解率逐渐升高,开孔率为 0.061 0 的孔板 7 降解效果最佳,降解率可达 27.6%。当开孔率较大时,过流总周长增加,增大了孔板的剪切流层和紊流区域,进而提高了空化效应。开孔率由孔数与孔径决定,因此在设计孔板时,应综合考虑孔口数量与孔径大小对空化效果的影响^[15-16]。



1—孔板 1;3—孔板 3;5—孔板 5;7—孔板 7

图 4 孔板开孔率对苯酚降解率的影响

2.3 孔板排布方式对苯酚降解率的影响

入口压力为 0.4 MPa,选取 6 块空板,分别对孔数与孔径相同(即开孔率相同),排布方式不同的孔板 2 和 3、孔板 4 和 5、孔板 6 和 7 进行 3 组实验,降解 90 min。如表 2 所示,结果表明,环状分布的孔板对苯酚的降解率大于均匀分布孔板的降解率。

表 2 孔板排布方式对苯酚降解率的影响

排布方式	1.5 mm	降解率/	2.0 mm	降解率/	2.5 mm	降解率/
	孔径	%	孔径	%	孔径	%
均匀分布	孔板 2	18.9	孔板 4	23.9	孔板 6	25.6
环状分布	孔板 3	20.6	孔板 5	24.9	孔板 7	27.9

该现象可用流体流动学解释^[17]。经理论推导,当流体在圆形管道内做滞流流动时,速度沿管径呈抛物线规律分布,如图 5(a)所示,且管道中心处的

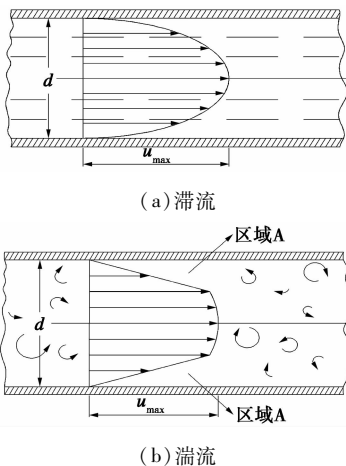


图 5 圆管内流体的速度分布

速度最大,为截面上各点平均速度的 2 倍;湍流时圆形管道内的速度分布如图 5(b)所示,当雷诺数 Re 越小,曲线顶端的区域 A 就越狭窄。因此,无论流体在管道内做滞流还是湍流流动,流体的流速在管道横截面上沿管壁向管中心呈增大的趋势。流体越接近管道中心,速度越大,使得空化数减小,增大了空化强度,空化效果更为明显。与均匀分布孔板相比,环状分布孔板有更多数量的孔靠近管道中心,因此,环状分布的孔板空化强度更强。

2.4 水力空化与超声空化的能量利用率比较

空化的能量利用率即消耗单位能量时降解苯酚的质量可用公式(1)计算:

$$\eta = \Delta m / E \tag{1}$$

式中, η 为能量利用率,mg/J; Δm 为苯酚降解量,mg; E 为实际输出能量,J。

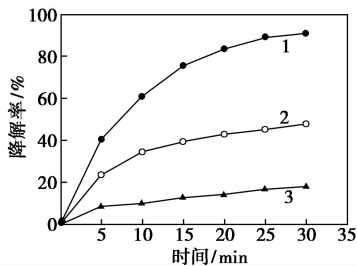
Rashmi 等^[18]利用超声空化结合其他高级氧化技术降解苯酚,单独超声空化降解 100 mL 质量浓度为 235 mg/L 苯酚溶液时,频率为 300 kHz,实际输出功率为 12.9 W 的超声反应器降解效果最好,处理 60 min 时降解率达 11.8%。因此,苯酚的降解量为 2.77 mg;超声空化实际输出能量为 4.64×10^4 J。则超声空化能量利用率为 5.97×10^{-5} mg/J。

本实验中,50 mg/L 苯酚溶液 50 L,离心泵的功率为 2.0 kW,假设工作效率为 80%。控制入口压力 0.4 MPa,选取处理效果最好的孔板 7,单独水力空化工艺处理 60 min 时,苯酚的降解率为 24.1%。因此,苯酚的降解量为 602.5 mg,离心泵实际输出能量为 5.76×10^6 J。则水力空化能量利用率为 1.05×10^{-4} mg/J。

由以上分析可知,水力空化具有更高的能量利用率,约为超声空化的 1.8 倍。

2.5 水力空化联合二氧化氯对苯酚降解率的影响

入口压力为 0.4 MPa,选取处理效果最好的孔板 7,向苯酚中加入 ClO_2 溶液,控制苯酚与 ClO_2 物质的量比为 1:1,进行水力空化联合二氧化氯降解苯酚的实验。只向苯酚废水中加入相同量的二氧化氯,搅拌均匀,不经过水力空化工艺处理,进行单独二氧化氯氧化实验,结果如图 6 所示。由图可知,处理 30 min,单独二氧化氯、单独水力空化、水力空化联合二氧化氯对苯酚的降解率分别为 18.1%、47.9%、90.8%。水力空化联合二氧化氯对苯酚的降解率约是 2 个单独处理工艺降解率之和的 1.4 倍,因此,在联合处理工艺中,水力空化与二氧化氯二者相互强化,存在协同效应。

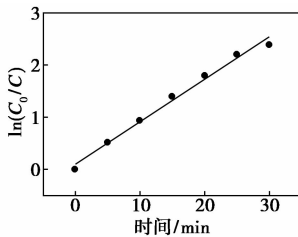


1—水力空化结合二氧化氯;2—单独二氧化氯;3—单独水力空化

图6 不同工艺对苯酚降解率的影响

对联合处理工艺作 $\ln(C_0/C)$ 与处理时间的关系图,拟合成直线,如图7所示。拟合的相关系数较高,表明水力空化联合二氧化氯降解苯酚近似符合拟一级反应动力学规律,速率常数 k 为 0.0813 min^{-1} 。该反应的半衰期为:

$$T_{1/2} = \ln 2/k \approx 9 \text{ min}$$



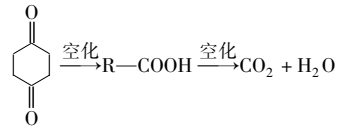
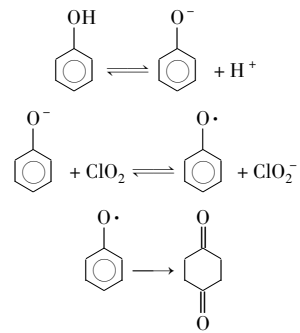
$$y = 0.0813x + 0.1018, R^2 = 0.987$$

图7 联合处理工艺 $\ln(C_0/C)$ 对处理时间关系图

装置运行 9 min 后,水力空化联合二氧化氯对苯酚的降解率可达 50%, 具有较大的工程应用价值。

ClO_2 与苯酚的氧化反应是单电子转移反应,转移的单电子由酚氧负离子中氧原子提供,同时酚氧负离子转化为酚氧自由基。在水力空化联合二氧化氯处理工艺中,形成的高温、高压、强射流等极端环境可加剧分子活性,降低反应活化能和分子的化学键强度,进而提高化学反应速率,促进苯酚转化成酚盐负离子, ClO_2 与酚盐负离子反应的速度要比苯酚快几个数量级。接着, ClO_2 可继续将酚盐负离子氧化为醌类化合物^[19]。单独水力空化是通过水分子裂解形成的强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 自由基将苯酚直接氧化为醌类化合物。

单独二氧化氯处理时,反应到这一步停止。而在联合处理工艺中,空化过程产生的巨大能量,形成的强烈剪切力可继续将醌类物质开环,并进一步氧化为脂肪酸,最终将其降解成 CO_2 和 H_2O ^[20-21]。水力空化联合二氧化氯对苯酚的降解机理可总结为:



3 结论

(1) 水力空化降解苯酚,随着入口压力的增大,苯酚的降解率先增大后减小,最佳入口压力为 0.4 MPa。

(2) 孔板设计参数对苯酚降解效果有较大影响,在一定范围内,开孔率越大,苯酚降解效果越好,且环状分布孔板较均匀分布孔板对苯酚有更好的降解效果。

(3) 水力空化联合二氧化氯可有效降解苯酚,降解率可达 90.8%,是 2 个单独处理工艺降解率之和的 1.4 倍,并结合对其降解机理的探究,表明二者相互强化,存在协同效应。水力空化联合二氧化氯对苯酚的处理工艺符合一级反应动力学特征,其反应速率常数为 0.0813 min^{-1} ,反应半衰期为 9 min,具有广阔的工程应用前景。

(4) 水力空化装置与超声空化反应器相比,具有更高的能量利用率,且处理量大,易操作。

参考文献

- [1] 陈立群,张永刚. MnO_2 催化 Fenton 试剂降解苯酚废水[J]. 环境工程学报, 2012, 6(11): 4047-4052.
- [2] Anand G C, David H B, Parag R G, et al. Multivariate analysis of phenol mineralisation by combined hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 79(1/2): 11-18.
- [3] Guido B, Silvia B, Carlo R, et al. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160(2/3): 265-288.
- [4] Parag R G. Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15: 1-15.
- [5] Parag R G, Aniruddha B P. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions[J]. Advances in Environmental Research, 2004, 8(3/4): 501-551.

见表1。由表1可知,生产国V汽油前后原料的硫、烯烃含量和辛烷值基本一致。催化裂化汽油中硫含量为108.8 $\mu\text{g/g}$ 和108.5 $\mu\text{g/g}$ 均达不到国V汽油质量标准(硫含量 $<10 \mu\text{g/g}$)。不经加氢脱硫,无法满足产品质量要求出厂。

表1 催化原料油组成情况

分析项目	国IV汽油	国V汽油
密度(20℃)/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	708.5	711.0
馏程/℃		
IBP	35.0	33.0
10%	45.0	46.0
50%	77.0	75.0
90%	164.0	167.0
IFP	200.0	198.0
族组成		
ϕ (烷烃)/%	56.7	56.6
ϕ (烯烃)/%	28.9	28.9
ϕ (芳烃)/%	14.4	14.5
硫含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	108.8	108.5
研究法辛烷值(RON)	91.4	91.5
二烯烃(马来酸酐法)/($\text{g}\cdot(100 \text{g})^{-1}$)	0.523	0.528
胶质/[$\text{mg}\cdot(100 \text{mL})^{-1}$]	0.9	1.0
饱和蒸汽压/kPa	73.00	73.00
砷含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	90	91

1.3 新氢

新氢性质见表2。加氢脱硫反应属于放热反应,工业加氢装置排除反应热的方法是将反应器内催化剂分设成若干床层,在床层之间注入冷态新氢来调节。加入冷氢有利于增加平衡转化率、提高反

应速度、提高催化剂稳定性和单位反应空间的效率。在正常操作状况下,预加氢反应器、选择性加氢脱硫反应器和辛烷值恢复反应器均不需要注入冷氢^[20]。

表2 新氢性质

组分	含量
$\phi(\text{H}_2)/\%$	>97
$\phi(\text{C}_1)/\%$	2.97
碳氧化物浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 50
一氧化碳浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 10
氯化物浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 1

1.4 循环氢

循环氢性质见表3。由于硫化氢的竞争吸附,会导致催化剂脱硫效率及辛烷值恢复效率的降低,严重影响产品的硫含量和装置操作的平稳性。生产国V标准汽油时,循环氢的硫化氢含量 $>80 \mu\text{g/g}$ 。加氢脱硫反应,提高氢分压有利于加氢反应的进行,加快反应速度。氢油比增加有利于提高加氢脱硫反应深度和抑制结焦前驱物脱氢缩合反应,使催化剂表面积碳量下降,维持催化剂活性,延长催化剂使用周期。

表3 循环氢性质

杂质组分	最大含量
H_2S 浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 80
$x(\text{H}_2)/\%$	>85
水/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 500
胺浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 0.2
碳氧化物浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 50
一氧化碳浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 10

(上接第157页)

- [6] Mandar P B, Mihir N B, Aniruddha B P. Microbial disinfection of seawater using hydrodynamic cavitation[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 151(4): 31-38.
- [7] 葛强, 李晓红, 卢义玉, 等. 空化射流处理有机废水的机理[J]. 重庆大学学报, 2007, 30(5): 19-22.
- [8] 陈彦, 吴纯德, 李商国. 水力空化强化臭氧降解罗丹明B的初步研究[J]. 水处理技术, 2008, 34(34): 12-15.
- [9] Amrutlal L P, Parag R G. Intensified depolymerization of aqueous polyacrylamide solution using combined processes based on hydrodynamic cavitation, ozone, ultraviolet light and hydrogen peroxide[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 31: 371-382.
- [10] Tao Y, Bin X, Yi-Li L, et al. Formation of iodinated disinfection y-products during oxidation of iodide-containing waters with chlorine dioxide[J]. Water Research, 2013, 47(9): 3006-3014.
- [11] Guanghui H, David A R. Comparison of disinfection by product formation from chlorine and alternative disinfectants[J]. Water Research, 2007, 41(8): 1667-1678.
- [12] HJ 503—2009 水质挥发酚的测定4-氨基安替比林分光光度法[S].
- [13] Parag R G, Pankaj N P. Combined treatment technology based on

synergism between hydrodynamic cavitation and advanced oxidation processes[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015, 25: 60-69.

- [14] Arati J B, Parag R G. Degradation of 4-chloro 2-aminophenol using a novel combined process based on hydrodynamic cavitation, UV photolysis and ozone[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 30: 70-78.
- [15] 魏群, 高孟理, 孙三祥, 等. 水力空化降解若丹明B的试验研究[J]. 兰州理工大学学报, 2005, 31(4): 75-78.
- [16] 师淑婷, 晋日亚, 杨思静, 等. 多孔水力空化装置降解甲基橙研究[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3): 1271-1275.
- [17] 郝晓刚, 樊彩梅. 化工原理[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 30-37.
- [18] Rashmi C, Nilsun H I, Parag R G, et al. Phenol degradation using 20, 300 and 520 kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide, ozone and zero valent metals[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 67: 103-109.
- [19] 崔崇威, 黄君礼. 二氧化氯与苯酚的单电子转移反应机理[J]. 环境化学, 2003, 22(6): 560-563.
- [20] 陈利军, 吴纯德, 张捷鑫, 等. 水力空化强 H_2O_2 氧化降解水中苯酚的研究[J]. 环境科学研究, 2006, 19(3): 67-70.
- [21] 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. ■