

旋转空化器降解苯酚的实验研究

陈银银, 李育敏*, 高海燕, 曹勇, 李翔, 计建炳

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室, 浙江 杭州 310014)

摘要: 采用旋转空化器降解苯酚, 研究了苯酚溶液的初始质量浓度、流量、pH 和 H_2O_2 质量浓度等参数对苯酚降解率的影响。实验结果表明, 苯酚的降解率可高达 90% 以上。苯酚的降解率随着苯酚溶液初始质量浓度、流量、酸性和 H_2O_2 质量浓度的增大而增大。旋转空化器降解苯酚的最佳实验条件为转速 1 500 r/min, pH 为 2.5, 流量为 $2.0 m^3/h$, H_2O_2 的质量浓度为 450 mg/L。

关键词: 苯酚; 旋转空化器; 突体; 降解率

中图分类号: TV131

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)11-0108-04

Experimental research on phenol degradation by rotating cavitator

CHEN Yin-yin, LI Yu-min, GAO Hai-yan, CAO Yong, LI Xiang, JI Jian-bing

(Zhejiang Province Key Laboratory of Biofuel, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Rotating cavitator is used for degradation of phenol. The effects of the initial concentration, pH and the flow rate of phenol solution and the concentration of H_2O_2 on the degradation of phenol are investigated. The results show that the degradation rate of phenol is over 90%. The increase of the initial concentration, the flow rate and the acidity of phenol solution leads to the increase of the degradation rate of phenol. The optimum experimental conditions for degradation of phenol by rotating cavitator are shown as follows: 1 500 r/min of the rotating speed, 2.5 of pH, $2 m^3/h$ of the flow rate and 450 mg/L of the concentration of H_2O_2 .

Key words: phenol; rotating cavitator; protrusion; degradation rate

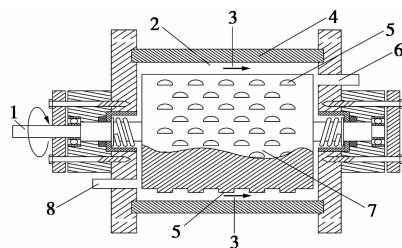
苯酚是重要的有机化工原料和中间体, 在合成纤维、合成橡胶、医药、农药、香料、染料、涂料和炼油等行业中有着重要用途。同时, 苯酚作为一种常见的有毒难降解有机污染物, 在工业废水中大量存在^[1], 对环境造成了严重威胁。目前, 利用水力空化技术降解苯酚废水, 以其高效率、低成本且易于放大等优点而备受关注^[2-3]。其中, 空化是由于液体内部局部压强降低(低于相应温度下该液体的饱和蒸气压)使液体蒸发而引起的微气泡(或称气核)爆发性生长、发展、溃灭的现象。空泡溃灭时因释放出巨大能量, 易产生高温、高压、强冲击波和高射流等极端条件, 可对有机物进行降解^[4-5]。朱文明等^[6]的研究结果也表明, 利用水力空化技术能有效强化臭氧氧化降解苯酚工艺。张风华等^[7]利用堵塞空化降解苯酚时, 苯酚降解率达 41.59%。邓松圣等^[8]利用空化射流技术对苯酚进行降解发现, 实验存在最优喷嘴入口压力和靶距, 苯酚降解率可达 70.91%。陈利军等^[9]利用水力空化技术联合 H_2O_2 降解苯酚时, 苯酚降解率可达 47.6%。

1 旋转空化器结构及工作原理

1.1 旋转空化器结构

旋转空化器结构如图 1 所示, 该装置包括壳体、

高速旋转的转子、液体入口和液体出口。壳体内径为 340 mm, 转子直径为 300 mm, 转子长度为 600 mm, 该转子的表面上布满半圆柱形凸台, 凸台高度为 5 mm, 直径为 20 mm, 呈正三角形排列, 凸台间距为 10 mm, 凸台圆弧的朝向与转子旋转方向相同。



1—转轴; 2—转子和壳体之间的环形区域; 3—液体沿旋转轴向流动方向; 4—壳体; 5—半圆柱形的凸体; 6—液体出口; 7—转子; 8—液体入口

图 1 旋转空化器

1.2 旋转空化器工作原理

如图 2 所示, 通过液体入口, 液体进入转子与壳体之间的环形区域, 沿转子表面轴向向前流动, 同时液体与高速旋转转子上的凸台发生相对运动。当液体到达凸台, 受到凸台壁面滞阻, 速度降为零, 产生瞬间高压。液体跃上凸台过程中一直在增速减压,

且在液体到达最高点时压强降到最低,当压强降到低于液体饱和蒸气压时发生空化,产生的空化泡在随液体跃下凸台减速增压过程中不断溃灭。同时,流体绕过凸台过程中发生边界层分离,在凸台后方形成高紊动强度的漩涡区,产生局部低压发生空化。另外,相邻2凸台构成凹槽结构,凹槽上方的主流区液体一部分流入槽内迅速形成漩涡空化。故液体绕过凸台区,将不断交替地产生瞬时低压、瞬时高压和剧烈的漩涡区,液相中空化泡也将不断地产生和溃灭,因而该空化器具有高强度的空化效果。

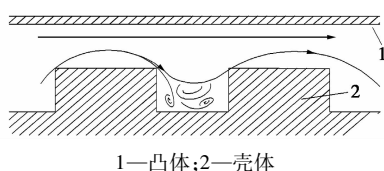


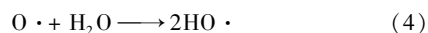
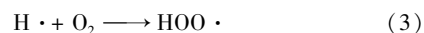
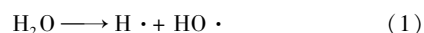
图2 旋转空化器内的流体流动

1.3 苯酚降解机理

空化过程中,空泡绝热压缩而溃灭,在溃灭瞬间产生极短暂的强压力脉冲,气泡周围微小空间形成局部热点,产生极端的高温、高压,并伴有强烈的冲击波和微射流。这种极端高温环境足以将泡内气体和液体交界面的介质加热分解,促进有机物的“水

相燃烧”反应^[10]。

在废水处理中,一个空化泡就像一个微反应器一样运作,在其内部破坏挥发性有机混合物。空穴可看作是 $H\cdot$ 、 $\cdot OH$ 、 $HOO\cdot$ 自由基的来源,与污染物反应的主要解决机理如下^[11-13]:



空化气泡溃灭引起的化学反应区域主要有3个:气泡内、空化气泡表面层和液相主体^[14]。空泡内发生的反应主要是热解反应,液界面层主要发生热解反应和自由基氧化反应,而液相主体内的反应主要是自由基氧化反应。极性、亲水性、难挥发的有机物多在空泡表层或液相主体中发生自由基粒子氧化反应。而非极性、憎水性、易挥发的有机物多在空泡内发生热解反应^[15]。苯酚降解实验中,空化产生的极端物化环境将泡内气体和液体交界面的介质加热分解,使 H_2O 被分解为 $\cdot OH$ 和 $H\cdot$,这些含有未配对电子的自由基直接氧化水溶液中的苯酚。在反应的第一阶段,主要产物是邻苯二酚、对苯二酚和苯醌。在第二阶段,苯环进一步被氧化,产生顺丁烯二

(上接第107页)

其切割塔塔径800 mm,而三塔串联工艺1600 mm,其他次要设备例如换热器、罐等规格也相应较小。三塔串联工艺切割塔塔釜温度约240℃,需要高温导热油作为热源,且热负荷较高,而三塔并联工艺热负荷是三塔串联的18%,使用高温产物提供热源即可,避免采用高温导热油。

表1 2种分离系统对比

| 项目 | 三塔串联 | 三塔并联 |
|--------------------------|----------------|---------------|
| 循环水/($t \cdot t^{-1}$) | 98 | 62 |
| 热量/($kW \cdot t^{-1}$) | 620 | 395 |
| 轻芳烃干点/℃ | 203~210 | ≤203 |
| 轻芳烃收率/% | 93 | 98 |
| 三塔(吸收解吸塔/稳定塔/切割塔)塔径/mm | 1200/2000/1600 | 1000/1800/800 |
| 热源品位/℃ | 180和250 | 180 |

注:碳四加工量20万 t/a 。

4 工业应用

三塔并联工艺已在国内14个省市建设了约17套装置,这些装置从工艺路线、设备选型,自动

控制等方面进行了一系列优化,工程设计更加先进、科学、合理,均一次投料试车成功,产出合格产品,装置运行安全、平稳、可靠,各项数据优异,20万 t 规模下,与三塔串联相比,每年增加净利润约1800万元。

5 结论

(1)吸收解吸塔、稳定塔和切割塔三塔之间既有并联又有串联,达到了很好的降低塔内气液负荷的效果,从而减小设备规格,节省投资。

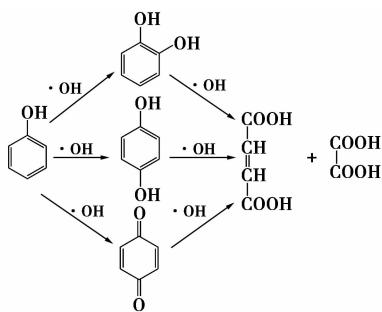
(2)三塔并联工艺利用反应器出口高温产物作为切割塔底再沸器的热源,减少了高温热源的种类。

(3)与三塔串联分离系统相比,每吨轻芳烃产品节约热量约225 kW,节约循环水约36 t,轻芳烃收率高5%,且质量好。

参考文献

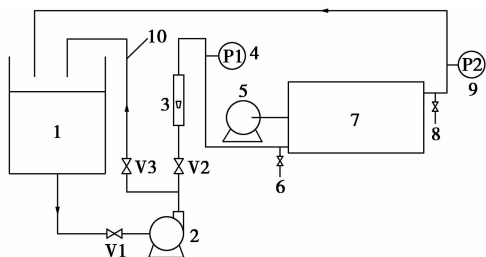
- [1] 徐清华,曾蓬.液化气芳构化生产芳烃技术及工业应用进展[J].当代化工,2012,41(6):629-631.
- [2] 何涛波,李长明,李吉春,等.液化石油气芳构化技术综述[J].广州化工,2012,40(11):53-54.
- [3] 王红伟,隋春华.年产30万 t 碳四芳构化装置的工艺技术[J].山东化工,2013,42(10):141-143. ■

酸和乙二酸,苯酚被氧化成脂肪族化合物。苯酚降解过程如下^[16]:



2 实验部分

实验流程如图 3 所示。储罐内的苯酚溶液经离心泵进入管路后分流。一部分经支管路直接回流入储罐,另一部分经旋转空化器发生空化后返回储罐。通过调节支管路阀门的开启度改变主管路的流量以及空化器上游的入口压力。旋转空化器采用透明有机玻璃,便于观察空化现象。



1—储液罐;2—离心泵;3—流量计;4、9—压力表;5—变频电动机;6—液体入口;7—旋转空化器;8—液体出口;10—旁路

图 3 装置流程

将配置好的双氧水和浓硫酸倒入贮槽与苯酚溶液混合均匀后。开启旋转空化器,开启离心泵,液体通过转子流量计进入旋转空化器空化,然后流回储罐。同时,设置旁路管道。每隔一定时间,从旋转空化器的进口取样,用高效液相色谱对样品进行分析,研究苯酚初始浓度、双氧水浓度等因素对苯酚降解率 α 的影响。

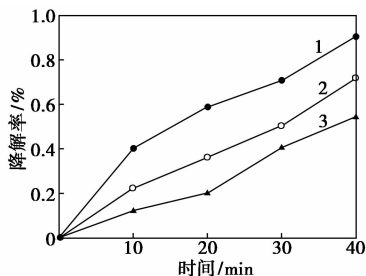
实验中苯酚的浓度采用高效液相色谱仪法 (HPLC) 进行测定。其中色谱柱为 C_{18} 柱 (5.0 mm \times 250 mm \times 5 μ m), 流动相为 V (甲醇): V (蒸馏水) = 45:55 的甲醇溶液,流速为 1.0 mL/min,柱温 30 $^{\circ}$ C,测定波长为 277 nm,进样体积 10 μ L。

3 实验结果与讨论

3.1 苯酚溶液的初始浓度对苯酚降解的影响

实验所取参数:电动机转速 1 500 r/min,入口

流量 2 m³/h, pH = 2.5, H₂O₂ 质量浓度 300 mg/L, 利用旋转空化器对苯酚溶液进行降解实验。结果如图 4 所示。



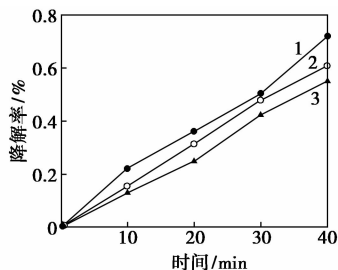
苯酚质量浓度:1—50 mg/L;2—100 mg/L;3—200 mg/L

图 4 苯酚初始质量浓度对苯酚降解率的影响

苯酚的降解率随着苯酚溶液初始质量浓度的增大而增大,且 40 min 时,苯酚降解率可高达 90% 以上。这是由于,当苯酚溶液质量浓度增大时,苯酚与水力空化产生的羟基自由基接触的机会增多,苯酚被降解量增大,且被降解量的增幅大于初始质量浓度的增幅。

3.2 pH 对苯酚降解的影响

实验所取参数:电动机转速 1 500 r/min, 入口流量 2 m³/h, 苯酚质量浓度 100 mg/L, H₂O₂ 质量浓度 300 mg/L, 利用旋转空化器对苯酚溶液进行降解实验,结果如图 5 所示。



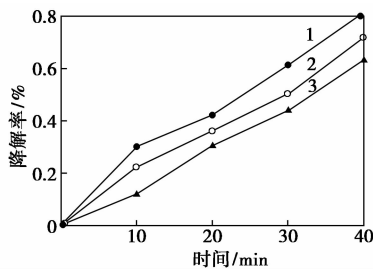
1—pH = 2.5;2—pH = 3.0;3—pH = 3.5

图 5 pH 对苯酚降解率的影响

pH = 2.5 时苯酚的降解率高于 pH = 3 和 pH = 3.5 时苯酚的降解率,说明酸性增强有利于溶液中苯酚的降解。这是由于,酸性增强能增强双氧水的氧化性,使苯酚更易被氧化。同时,溶液中的氢离子的增多有利于羟自由基的生成,进而加速苯酚的降解速率。

3.3 H₂O₂ 浓度对苯酚降解的影响

实验所取参数:电动机转速 1 500 r/min, 入口流量 2 m³/h, 苯酚浓度 100 mg/L, pH = 2.5, 利用旋转空化器对苯酚溶液进行降解实验,结果如图 6 所示。



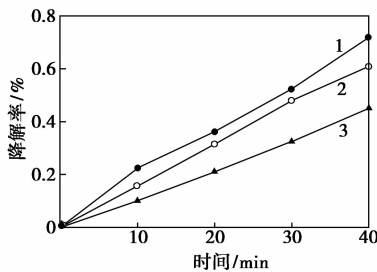
H₂O₂ 质量浓度:1—0;2—300 mg/L;3—450 mg/L

图6 H₂O₂ 质量浓度对苯酚降解率的影响

随着 H₂O₂ 质量浓度的增加,苯酚降解率增加。这是由于,在酸性条件下,H₂O₂ 量的增加增大了单位时间内苯酚分子与 H₂O₂ 分子接触的机会,同时也有利于羟自由基的产生。

3.4 流量对苯酚降解的影响

实验所取参数:电动机转速 1 500 r/min,苯酚质量浓度 100 mg/L,H₂O₂ 质量浓度 300 mg/L,pH = 2.5,利用旋转空化器对苯酚溶液进行降解实验,结果如图 7 所示。



流量:1—2.0 m³/h;2—1.5 m³/h;3—1.0 m³/h

图7 流量对苯酚降解率的影响

结果表明,流量增大,苯酚的降解率也增大。这是由于,流量增大,系统内溶液循环加快,单位时间内苯酚进入旋转空化器内被空化的次数增多,因而降解率增大。

3.5 与孔板空化和双氧水联合降解苯酚废水的比较

程君^[17]通过利用射流空化和双氧水联合降解苯酚废水,其反应时长为 3 h,苯酚的降解率能达到 94%。而旋转空化器在 40 min 的时间内,苯酚的降解率最高能达到 90%。同时旋转空化器的处理量比孔板高,更适合工业化应用。

4 结论

(1) 旋转空化器对苯酚的降解率可达 90% 以上。

(2) 在一定的范围内,苯酚废水的降解率随着

苯酚溶液流量、转速、酸性、H₂O₂ 用量的增大而增大。

(3) 旋转空化器降解苯酚的最佳实验条件为:转速为 1 500 r/min,pH = 2.5,流量为 2.0 m³/h,H₂O₂ 的质量浓度为 450 mg/L。

参考文献

- [1] Kalumuck K M, Chahine G L. The use of cavitating jets to oxidize organic compounds in water [J]. *Journal of Fluids Engineering*, 2000, (3): 465 - 470.
- [2] Gogate P R. Hydrodynamic cavitation for food and water processing [J]. *Food Bioprocess Technology*, 2011, 4(6): 996 - 1011.
- [3] Amin L P, Gogate P R, Burgess A E, et al. Optimization of a hydrodynamic cavitation reactor using salicylic acid dosimetry [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(1): 165 - 169.
- [4] Flint E B, Suslick K S. The temperature of cavitation [J]. *Science*, 1991, 253(5026): 1397 - 1399.
- [5] Hammit Frederick G. Cavitation and multiphase flow phenomena [M]. New York: Mc Graw Hill Book Co, 1980.
- [6] 朱文明, 吴纯德, 陈利军, 等. 水力空化强化臭氧降解水中苯酚影响因素研究 [J]. *工业用水与废水*, 2007, (2): 23 - 26.
- [7] 张风华, 刘海锋, 徐俊超, 等. 壅塞空化降解水中苯酚的实验研究 [J]. *工业水处理*, 2013, (2): 55 - 58.
- [8] 邓松圣, 雷飞东, 邱正阳, 等. 空化射流降解水中苯酚的实验研究 [J]. *重庆科技学院学报: 自然科学版*, 2011, 13(4): 91 - 93.
- [9] 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, (3): 67 - 70.
- [10] Gogate P R, Pandit A B. Hydrodynamic cavitation reactors: A state of the art review [J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2001, 17(1): 1 - 85.
- [11] Sehgal C M, Wang S Y. Threshold intensities and kinetics of sono-reaction of thymine in aqueous solutions at low ultrasonic intensities [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1981, 103(22): 6606 - 6611.
- [12] Riesz P, Kondo T. Free radical formation induced by ultrasound and its biological implications [J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 1992, 13(3): 247 - 270.
- [13] Riesz P, Berdahl D, Christman C L. Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1985, 64: 233.
- [14] 魏群, 肖波. 水力空化技术在废水处理中的研究与应用进展 [J]. *中国给水排水*, 2007, 23(2): 13 - 16.
- [15] 王君, 潘志军, 张朝红, 等. 超声波处理农药废水的研究进展与应用前景 [J]. *现代农药*, 2005, 4(5): 22 - 25.
- [16] 卢义玉, 左伟芹, 李晓红, 等. 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: 自然科学版*, 2008, 31(10): 1164 - 1168, 1173.
- [17] 程君. 空化水射流结合 H₂O₂ 氧化处理苯酚废水实验研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2007. ■