

文章编号:1000-582X(2008)10-1164-05

空化水射流-双氧水处理苯酚废水的机理分析

卢义玉,左伟芹,李晓红,程君,康勇,赵瑜

(重庆大学资源及环境科学学院,重庆400030)

摘要:用双氧水联合空化水射流氧化法,以苯酚模拟废水为研究对象,考察多种因素对苯酚去除率的影响,并通过高效液相色谱分析反应中间产物,揭示其降解机理。实验结果表明,当苯酚初始质量浓度为100 mg/L,溶液pH值为3.0,双氧水质量浓度为300 mg/L,泵压及围压分别是20、0.5 MPa时,苯酚的去除率达到了99.85%。高效液相色谱分析表明,苯酚降解的中间产物主要是对苯二酚、邻苯二酚、苯醌及其他有机小分子物质,最终产物为顺丁烯二酸、乙酸。

关键词:苯酚降解;空化水射流;双氧水;降解机理

中图分类号:X703

文献标志码:A

Treating phenol wastewater by hydrogen peroxide assisted with a cavitating water jet

LU Yi-yu, ZUO Wei-qin, LI Xiao-hong, CHENG Jun, KANG Yong, ZHAO Yu

(College of Resource and Environmental Science, Chongqing University,
Chongqing 400030, P. R. China)

Abstract: We studied experiments on phenol wastewater treated by hydrogen peroxide assisted with a cavitating water jet. Removal efficiency factors were studied, and the intermediate products analyzed by High performance liquid chromatography (HPLC) to reveal the degradation mechanism. The optimal cavitating condition was obtained via experimentation. Based on the results, the removal ratio of phenol reaches 99.85% under when the initial phenol concentration is 100 mg/L, the pH value is 3.0, the hydrogen peroxide concentration is 300 mg/L, the confining pressure is 0.5 MPa, and the jetting pressure is 20 MPa. The HPLC analysis shows that the ultimate products of oxidized phenol are maleic acid and acetic acid with the intermediate products of catechol, hydroquinone and p-benzoquinone.

Key words: phenol degradation; cavitating water jet; hydrogen peroxide; degradation mechanism

酚类物质是一种具有代表性的难降解的有机污染物,它广泛存在于焦化厂、造纸厂、印染厂等排放的工业废水中,这种有机废水如果不经深度处理就排放,会给人体、水体、鱼体以及农作物带来严重的危害。含酚废水的处理方法可分为物化处理技

术、生化处理技术以及高级氧化技术等几大类^[1]。但这些方法普遍存在处理不彻底、价格贵等缺点。空化水射流是一种新型高效射流^[2-8],是人为地在射流流束内产生许多空泡,利用空泡破裂所产生的强大冲击力来增强射流的作用效果。空化效应产生局

收稿日期:2008-05-16

基金项目:国家自然科学基金委专项创新研究群体基金资助项目(50621403);国家自然科学基金资助项目(50604019);新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-06-07677)

作者简介:卢义玉(1972-),男,重庆大学教授,博士生导师,主要从事高压水射流理论及其应用等方面的科研和教学研究,(E-mail) Luyiyu@cqu.edu.cn。

欢迎访问重庆大学期刊网 <http://qks.cqu.edu.cn>

部高温(5 000 K)、高压(大于 150 MPa)^[9],促使水分子产生·OH和·H自由基,这些含有未配对电子的自由基,直接氧化水溶液中的芳香族有机化合物,使之降解。同时一些非极性、易挥发有机废物的蒸气也会直接分解。国内外已经有学者将其运用到偶氮染料若丹明 B、五氯苯酚等^[10-13]有毒污染物的处理中,但在苯酚废水处理上还有待进一步研究。

笔者采用空化水射流-双氧水联合工艺处理苯酚模拟废水,考察了各种影响因素对苯酚去除率的影响情况,并利用高效液相色谱技术分析了空化水射流-双氧水氧化降解反应的中间产物和最终产物,揭示了空化水射流-双氧水降解苯酚的反应机理。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示。空化水射流为闭合的循环系统,包括 80 L 水箱、柱塞泵、空化器、喷嘴、控制阀等。反应在空化器中进行,处理液体积为 64 L。

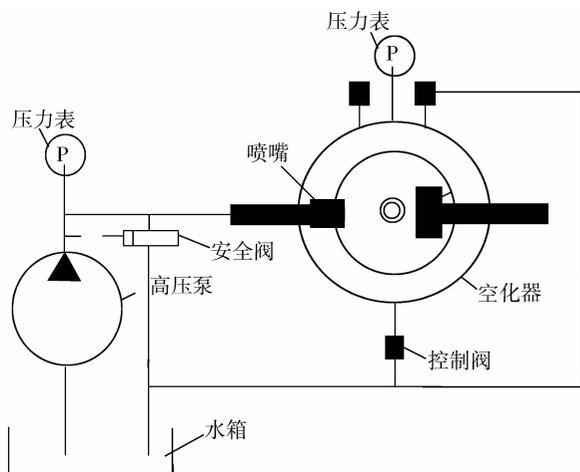


图 1 空化实验流程图

1.2 实验方法

用蒸馏水配置一定浓度的苯酚溶液 64 L 放入水箱中,加入一定浓度的 H_2O_2 ,并用 H_2SO_4 溶液调节其 pH 值,温度为室温。在实验过程中分别改变 H_2O_2 质量浓度、pH 值、苯酚质量浓度、泵压、围压。这里的围压是指空化器内的压力,即产生空化的环境压力。实验取样间隔时间为 5 min,反应持续 60 min,样品经过滤后分析测试。

1.3 试剂与分析方法

苯酚和双氧水(30%)均为分析纯。其他化学试剂纯度均达到 99%。所有的溶液均用蒸馏水配置。 ρ (苯酚)用 4-氨基安替比林直接光度法测定; $\rho(H_2O_2)$ 用碘量滴定法测定。反应过程中产生的多元酚、醌的浓度变化采用高效液相色谱(Agilent 1100 series)分析。色谱柱:Hypersil ODS C18, 5.0 mm×250 mm×5 μ m,柱温为 30℃,流动相为甲醇水溶液流速为 0.5 L/min,测定波长为 270 nm。

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果与分析

正交实验采用 5 因素 4 水平,取 $L_{16}(5^4)$ 正交表,以苯酚去除率为指标,各因素的内容、取值见表 1。

根据正交实验结果和极差分析,可知在 5 种因素中,其影响程度的大小依次为:pH 值> H_2O_2 质量浓度>泵压>苯酚初始质量浓度>围压,因此按此顺序分别确定影响空化结果的各单个因素对苯酚去除率的影响趋势。同时,初步确定各因子最佳取值为:pH 值 3.0, H_2O_2 质量浓度 450 mg/L,苯酚初始质量浓度 100 mg/L,围压 0.5 MPa,泵压 20 MPa。

表 1 因素水平综合表

水平	因素				
	泵压/MPa	围压/MPa	pH 值	H_2O_2 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	苯酚初始质量浓度/(mg·L ⁻¹)
1	5	0.5	3	150	100
2	10	1.0	4	300	200
3	15	1.5	5	450	400
4	20	2.0	6	600	800

2.2 单因素影响实验结果与分析

2.2.1 初始 pH 值对苯酚处理效果的影响

调节苯酚废水的 pH 值分别为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0 进行空化实验,其他条件为

H_2O_2 质量浓度 450 mg/L,苯酚初始质量浓度 100 mg/L,围压 0.5 MPa,泵压 20 MPa,空化处理时间 60 min,实验结果见图 2。

由图 2 可知,苯酚的去除率随着 pH 值的增加

而降低,溶液在 pH 值为 3.0 的时候,去除率几乎接近于 100%。而 pH 值为 6.0 的时候去除率最大只有 40%。可见,酸性条件有利于苯酚溶液的降解。在酸性条件下,苯酚分子从本体溶液扩散进入空化泡气液界面区域,被空化产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化,部分苯酚分子甚至可以进入空化泡内直接进行高温热解,从而提高其降解速率。而对于中性或碱性溶液,苯酚以离子形态存在为主,不容易扩散进入空化泡,苯酚的降解只能发生在空化泡气液界面区域,其降解速率较低。另外,也与碱性条件下 H_2O_2 很难生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基有关^[14]。

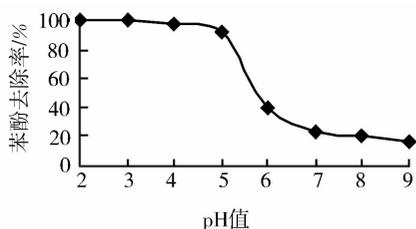


图 2 pH 值大小对苯酚降解率的影响

2.2.2 H_2O_2 质量浓度对苯酚处理效果的影响

调节 H_2O_2 的质量浓度分别为 100、200、300、400、500、600 mg/L 进行空化实验,其他条件为 pH 值 3.0,苯酚初始质量浓度 100 mg/L,围压 0.5 MPa,泵压 20 MPa。空化处理时间 60 min,实验结果见图 3。

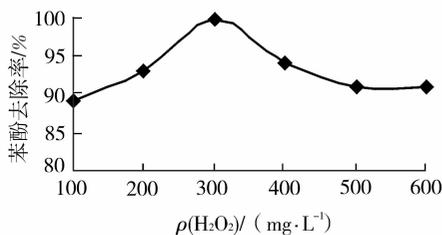


图 3 H_2O_2 质量浓度对苯酚去除率的影响

从图 3 可以看出,当 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) < 300 \text{ mg/L}$ 时,去除率随着 H_2O_2 质量浓度增加而增加;当 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) > 300 \text{ mg/L}$ 时,去除率随着 H_2O_2 质量浓度增加反而有所下降。一般来讲, H_2O_2 质量浓度的增加导致更多的 $\cdot\text{OH}$ 产生和更为有效的降解作用。但是,当加入的 H_2O_2 的质量浓度增加到一定程度时,苯酚的降解效率随 H_2O_2 的质量浓度的变化已不明显。这是因为过量的 H_2O_2 会与 $\cdot\text{OH}$ 产生 H_2O 和 O_2 ^[15],此外溶液中过量的 H_2O_2 也会与 $\cdot\text{OH}$ 反应产生过氧化羟基自由基($\text{HO}_2\cdot$), $\text{HO}_2\cdot$ 的氧化性能则相对较弱。因此过高的 H_2O_2 加入量并未使

苯酚的去除率相应增加,反而有所下降。

2.2.3 泵压对苯酚处理效果的影响

调节泵压分别为 5、10、15、20、25 MPa 进行空化实验,其他条件为 pH 值 3.0, H_2O_2 质量浓度 300 mg/L,苯酚初始质量浓度 100 mg/L,围压 0.5 MPa,空化处理时间 60 min,实验结果见图 4。

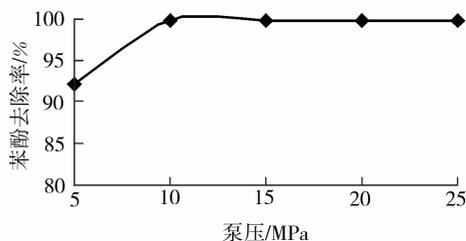


图 4 泵压对苯酚去除率的影响

由图 4 可以看出,当泵压小于 10 MPa 时,随着泵压的增加,苯酚的去除率也增加。但是当泵压大于 10 MPa、空化 60 min 以后,苯酚去除率的变化就较小了。其理由较容易理解,当泵压较小时,反应器中的溶液循环较慢,能在空化器内接触空泡并在高温高压的条件下进行转化的苯酚废水较少。而泵压增大以后,溶液循环加快,经空化处理的苯酚溶液质量增加,因此去除率也增大。当泵压达到一定值以后,虽然进入空化器的苯酚废水多了,但其在空化器里参加反应的时间也变短了,故去除量不会很明显地提高。

2.2.4 苯酚初始质量浓度对苯酚处理效果的影响

调节苯酚质量浓度分别为 100、200、300、400、500、600、700、800 mg/L 进行空化实验,其他条件为 pH 值 3.0, H_2O_2 质量浓度 300 mg/L,围压 0.5 MPa,泵压 20 MPa,空化处理时间 60 min,实验结果见图 5。

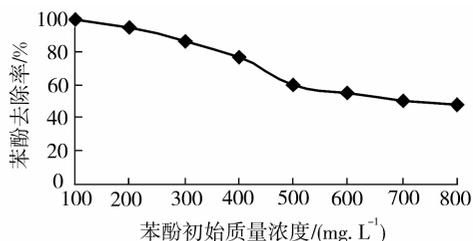


图 5 苯酚初始质量浓度对苯酚去除率的影响

由图 5 可以看出,苯酚的初始质量浓度对空化水射流-双氧水氧化处理苯酚的影响显著,苯酚质量浓度越低,其降解率越大。当苯酚质量浓度为 100 mg/L 时,苯酚的去除率达到了 99.12%。而苯

酚质量浓度为 800 mg/L 时,同样的条件处理以后苯酚的去除率只有 47.68%。虽然去除率随着苯酚质量浓度的增加而有所降低,但是总的苯酚去除量是随之增加的。由于苯酚是挥发性物质,挥发性有机污染物容易进入空化泡内^[16],空化泡溃灭时所产生的高温容易将其降解,自由基氧化作用虽然存在,但自由基产率较低,因为氧化作用不明显。当苯酚质量浓度较高时,降解率变小,是由于有机物不能完全进入空化泡内,不能完全地被氧化或热解。

2.2.5 围压对苯酚处理效果的影响

调节围压分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 MPa 进行空化实验,其他条件为 pH 值 3.0, H₂O₂ 质量浓度 300 mg/L, 苯酚初始质量浓度 100 mg/L, 泵压 20 MPa, 空化处理时间 60 min, 实验结果见图 6。

从图 6 可以看出,当围压为 0.5 MPa 时,苯酚的去除率最好,达到了 99% 以上。随着围压的增加,苯酚的去除率稍微有所下降。其它条件不变,围压 2.0 MPa 时,苯酚的去除率只有 88.7%。这从空化的角度来解释也比较容易。当围压降低时,空化器内的局部蒸汽压降低得较快,导致空化现象加剧,

于是对苯酚废水的降解也有所加快。

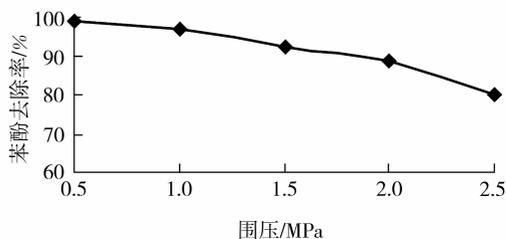


图 6 围压对苯酚去除率的影响

3 苯酚降解过程中间产物的分布及机理分析

为了研究空化水射流结合 H₂O₂ 处理苯酚废水前后的有机物成分变化,根据苯酚分子结构的特点,结合相关文献^[17],从理论上分析苯酚降解可能存在的中间产物,并进行了相关中间产物标准物质的 HPLC 实验,得到一系列保留时间数据,并记录了各实验物质的特征吸收峰,各项数据列于表 2 中。

表 2 相关标准物质的色谱特性

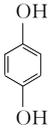
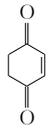
色谱峰	等强度洗脱时间 t_R /min	物质名称	物质结构
I	4.294	苯酚	
II	2.852	对苯二酚	
III	3.024	邻苯二酚	
IV	3.996	苯醌	
V	1.907	顺丁烯二酸	
VI	0.832	乙酸	

图 7 为不同时间取样的色谱图($\lambda=270\text{ nm}$),图中色谱峰 I 为苯酚,峰 II 为对苯二酚,峰 III 为邻苯二酚,峰 IV 为苯醌,峰 V 为顺丁烯二酸,峰 VI 为乙酸。通过色谱图出峰的保留时间与已知标准物质的保留时间比较,可分析反应的中间产物,通过出现的中间产物,可推断空化强化 H_2O_2 氧化降解苯酚的反应机理。

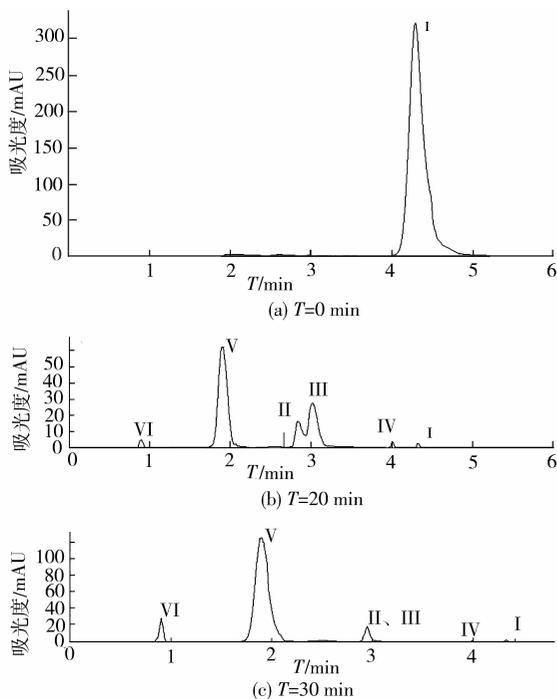
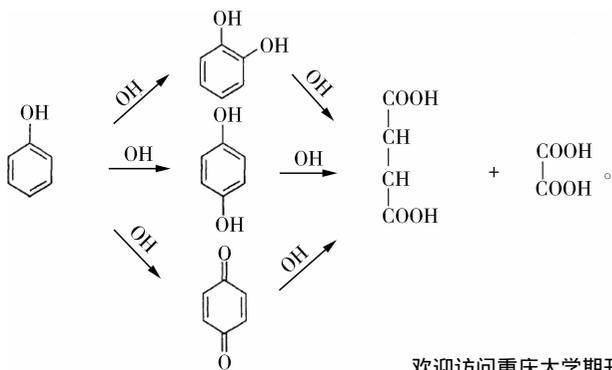


图 7 不同反应时间的色谱图

通过对 HPLC 分析探讨,具体推断出空化氧化降解苯酚的机理:反应初期生成邻苯二酚、对苯二酚、苯醌,证明了羟基自由基的存在,羟基自由基同芳香族混合物的反应是羟基自由基与苯环发生亲电子加成反应;第二阶段产物是顺丁烯二酸和乙酸,它是苯环进一步氧化开环的结果。在反应 60 min 后的色谱图中仍有顺丁烯二酸的色谱峰存在说明苯环开环后氧化成脂肪族物质,完全矿化成 CO_2 和 H_2O 的难度较大。由此可以看出,羟基自由基是反应的活性中心。整个苯酚氧化反应途径可表示为



4 结 论

1) 空化水射流结合 H_2O_2 处理苯酚是有效的,该种处理方法可使苯酚转化为其它较易被氧化的有机物,如苯醌等,使苯酚更易于被彻底处理。

2) 空化水射流空化处理苯酚实验废水受 pH 值、 H_2O_2 质量浓度、苯酚质量浓度、围压、泵压和空化时间 6 种因素的影响,最佳空化条件为: pH 值 3.0, H_2O_2 质量浓度 300 mg/L, 苯酚质量浓度 100 mg/L, 围压 0.5 MPa, 空化时间 60 min, 泵压 20 MPa, 此时, 苯酚去除率为 99.85%。

3) 采用 HPCL 技术对苯酚废水水样进行色谱分析, 得出空化水射流结合 H_2O_2 氧化降解苯酚的过程是: 反应初期生成邻苯二酚、对苯二酚、苯醌, 证明了羟基自由基的存在, 羟基自由基同芳香族混合物的反应是羟基自由基与苯环发生亲电子加成反应; 第二阶段产物是顺丁烯二酸和乙酸, 它是苯环进一步氧化开环的结果。

参 考 文 献:

- [1] 许新芳, 陈亚鹏, 霍鹏, 等. 新生态 MnO_2 对废水中苯酚的吸附研究[J]. 河北省科学院学报, 2006, 23(2): 73-75.
XU XIN-FANG, CHEN YA-PENG, HUO PENG, et al. Studies on adsorption of phenol by the fresh MnO_2 [J]. Journal of the Hebei Academy of Sciences, 2006, 23(2): 73-75.
- [2] 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: 自然科学版, 2007, 30(5): 19-22.
GE QIANG, LI XIAO-HONG, LU YI-YU, et al. Mechanism of organic wastewater treatment by cavitating jets [J]. Journal of Chongqing University: Natural Science Edition, 2007, 30(5): 19-22.
- [3] 卢义玉, 李倩, 李晓红, 等. 空化水射流空泡云长度的试验研究[J]. 流体机械, 2006, 34(5): 9-11.
LU LI-YU, LI QIAN, LI XIAO-HONG, et al. Experimental study on bubble cloud length of cavitating water jet[J]. Fluid Machinery, 2006, 34(5): 9-11.
- [4] 卢义玉, 冯欣艳, 李晓红, 等. 高压空化水射流破碎岩石的试验分析[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2006, 29(5): 88-91.
LU YI-YU, FENG XIN-YAN, LI XIAO-HONG, et al. Experiments on breaking rock with high-pressure cavitating water jets [J]. Journal of Chongqing University: Natural Science Edition, 2006, 29(5): 88-91.
- [5] PAYRI F, BERMUDEZ V, PAYRI R, et al. The influence of cavitation on the internal flow and the spray characteristics in diesel injection nozzles [J]. Fuel, 2004, 83(4/5): 419-431.

(下转第 1173 页)

- [7] SIKORA F J, TONG Z, BEHREND S L L, et al. Ammonium removal in constructed wetlands with recirculating subsurface flow: removal rates and mechanisms[J]. *Water Science Technology*, 1995, 32(3):193-202.
- [8] TANNER C C. Plants for constructed wetland treatment systems—a comparison of the growth and nutrient uptake of eight emergent species[J]. *Ecology Engineering*, 1996, 10(7):59-83.
- [9] BREEN P E. A mass balance method for assessing the potential of artificial wetlands for waste water treatment[J]. *Water Resource*, 1991, 24(6):689-697.
- [10] ROGERS K H, BREEN A J, CHICK A J. Nitrogen removal in experimental wetland treatment systems; evidence for the role of aquatic plants[J]. *JWPCF*, 1991, 63(7):934-941.
- [11] GREENWAY M. Nutrient content of wetland plants in constructed wetlands receiving municipal effluent in tropical Australia[J]. *Water Science Technology*, 1997, 35(5):135-142.
- [12] 付融冰,杨海真,顾国维,等. 潜流人工湿地对农村生活污水氮去除的研究[J]. *水处理技术*, 2006, 32(1):18-22.
- FU RONG-BING, YANG HAI-ZHEN, GU GUO-WEI, et al. Nitrogen removal from rural sewage by subsurface horizontal-flow in artificial wetlands[J]. *Technology of Water Treatment*, 2006, 32(1):18-22.
- [13] 聂志丹,年跃刚,李林锋,等. 水力负荷及季节变化对人工湿地处理效率的影响[J]. *给水排水*, 2006, 32(11):28-31.
- NIE ZHI-DAN, NIAN YUE-GANG, LI LIN-FENG, et al. Effect of hydraulic loading and seasonal fluctuation on pollution removal of constructed wetlands[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2006, 32(11):28-31.
- [14] JING S R, LIN Y F, LEE D Y, et al. Nutrient removal from polluted river water by using constructed wetlands[J]. *Bioresource Technology*, 2001, 76:131-135.
- [15] 汪俊三,覃环. 高水力负荷人工湿地处理富营养化湖水[J]. *中国给水排水*, 2005, 21(1):1-4.
- WANG JUN-SAN, QIN-HUAN. Constructed wetland at high hydraulic loading for eutrophic lake water treatment[J]. *China Water & Wastewater*, 2005, 21(1):1-4.

(编辑 陈移峰)

(上接第 1168 页)

- [6] HITOSHI S A. High-speed observation of a cavitating jet in air [J]. *Journal of Fluids Engineering*, 2005, 127(4):1095-1101.
- [7] QIN M, JU D Y, OBA R. Improvement on the process capability of water cavitation peening by aeration [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200(18/19):5364-5369.
- [8] SUN Z, KANG X Q, WANG X H. Experimental system of cavitation erosion with water-jet [J]. *Materials and Design*, 2005, 26(1):59-63.
- [9] FLINT E B, SUSLICK K S. Temperature of cavitation [J]. *Science*, 1991, 253:1397-1399.
- [10] KALUMUCK K M, CHAHINE G L. The use of cavitation jets to oxidize organic compounds in water [J]. *Journal of Fluids Engineering*, 2000, 122(11):465-470.
- [11] GOGATE P R. Cavitation: an auxiliary technique in wastewater treatment schemes [J]. *Advances in Environmental Research*, 2002, 6(3):335-358.
- [12] HUA I, HOECHMER R H, HOFFMANN M R. Sonolytic hydrolysis of p-nitrophenyl acetate: the role of supercritical water [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(8):2335-2342.
- [13] 魏群,高孟理,孙三祥,等. 水力空化降解若丹明 B 的初步试验研究[J]. *湖南城市学院学报*, 2004, 13(3):25-27.
- WEI QUN, GAO MENG-LI, SUN SAN-XIANG, et al. Experimental study of the decomposition of rhodamine B by hydrodynamic cavitation[J]. *Journal of Hunan City University*, 2004, 13(3):25-27.
- [14] 汤红妍. 水中酚类污染物的多能场协同降解研究[D]. 武汉:武汉理工大学硕士学位论文, 2005.
- [15] 赵德明,史惠祥,雷乐成,等. US/H₂O₂ 组合工艺催化降解苯酚水溶液的研究[J]. *浙江大学学报:工学版*, 2004, 38(2):240-243.
- ZHAO DE-MING, SHI HUI-XIANG, LEI LE-CHENG, et al. Degradation of phenol in aqueous solution by US/H₂O₂ combination process[J]. *Journal of Zhejiang University: Engineering Science*, 2004, 38(2):240-243.
- [16] 赵彬斌,王丽. 超声波技术对水中有机污染物的降解[J]. *化学工程师*, 2002(6):21-22.
- ZHAO BIN-BIN, WANG LI. Ultrasonic degradation of organic compound in water [J]. *Chemical Engineer*, 2002(6):21-22.
- [17] 孔黎明,谷和平,吕效平,等. 超声-过氧化氢-氧化铜组合技术催化氧化水中苯酚[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, 6(11):62-65.
- KONG NI-MING, GU HE-PING, LV XIAO-PING, et al. Catalytic oxidation of phenol in aqueous solution by the ultrasound-H₂O₂-CuO technology [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control Total Contents of Volume*, 2005, 6(11):62-65.

(编辑 张 苹)