

水力空化结合 Fenton 过程降解甲基橙染料废水

杨思静 晋日亚* 乔伊娜 师淑婷 孔维甸 王永杰

(中北大学化工与环境学院,太原 030051)

摘要 自行设计了一套以孔板为核心的空化装置,将水力空化与 Fenton 过程相结合,降解甲基橙。通过紫外分光光度计测定处理过程溶液的吸光度,考察了溶液 pH、入口压力、孔板排布方式对甲基橙脱色率的影响;并与单一方法进行对比。结果表明:随着 pH 由 7 降至 2,脱色率先上升后下降,最佳 pH=3;随着入口压力由 0.2 MPa 增至 0.6 MPa,脱色率也呈现先上升后下降的趋势,最佳压力为 0.4 MPa;按照脱色率由高到低,排布方式依次为:均分布、环状分布、辐射分布;水力空化与 Fenton 过程结合较单一方法能量利用率有所提高,数值为 1.42×10^{-4} mg/J。

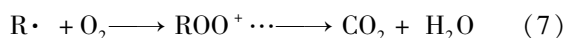
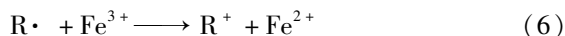
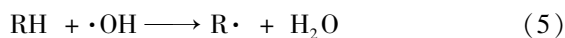
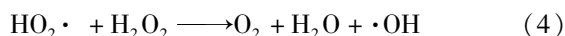
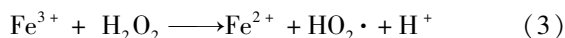
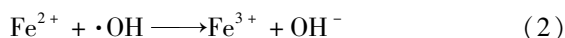
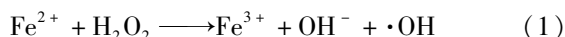
关键词 水力空化 Fenton 过程 甲基橙 孔板 排布方式

中图分类号 X703; **文献标志码** B

水力空化是由于流体限流作用导致流速变化而引发的复杂物理化学效应,是一种行之有效的高级氧化法(AOP)^[1]。水力空化较声空化而言,效率高、成本低,有可能实现大规模工业化^[2]。然而单独水力空化技术存在降解效率低、耗时长^[3]的缺点,因此水力空化技术还未实现大规模工业化应用。大量研究表明,将水力空化与其他高级氧化法相结合能够提高·OH 的产量,从而提高有机污染物的降解率或使其完全矿化^[4]。因此,众多学者开始致力于研究水力空化与不同高级氧化法结合处理有机污水,主要包括将水力空化与 O₃^[5]、H₂O₂^[6]、Fenton 过程^[7]、类 Fenton 过程^[8,9]等高级氧化技术相结合。

其中,Fenton 过程由于其简单高效的特点被广泛应用于水处理过程,Bagal 等^[10]将水力空化与 Fenton 过程结合来降解废水,与单独空化效果相比,降解率显著提升,并提出 H₂O₂ 的添加方式对降解效率有一定影响;徐美娟^[11]等采用水力空化-Fenton 反应处理废水制浆废水,经过 90 min 的处理,TOC 去除率达到 66.86%。研究表明水力空化-Fenton 体

系在水处理方面有一定优越性。Fenton 反应历程主要基于 Fe²⁺与 H₂O₂ 结合产生高活性·OH($E_0 = 2.8$ V),·OH 可将有机污染物氧化成 CO₂、H₂O 以及相对较小的分子^[12,13]。具体反应过程如下^[14]:



基于自行设计的以孔板为核心的空化装置,选用具有一定代表性的偶氮原料甲基橙作为目标降解物,应用水力空化-Fenton 反应结合的方法对甲基橙进行降解,分析了入口压力、pH 等因素对降解效果的影响,并从能量利用率角度,分析了水力空化对 Fenton 反应的强化效应。

1 实验部分

1.1 实验药品

甲基橙(国产分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)、H₂O₂(30%,国产分析纯,天津市富宇精细化工有限公司)、FeSO₄(国产分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司)、H₂SO₄(98%,国产分析纯,北京化工厂)。

1.2 实验装置

实验所用的水力空化-Fenton 实验装置是以水力空化发生器(多孔板)为核心的一套封闭水力循环系统。如图 1 所示,该装置主要组成部分如下:水箱(容积为 50 L,用于盛装实验液体)、水泵(型号

2016 年 9 月 20 日收到 山西省科技攻关项目(2015031020)资助
第一作者简介:杨思静(1988—),女,博士研究生。研究方向:水污染控制。E-mail:570424850@qq.com。

* 通信作者简介:晋日亚(1968—),男,教授,博士研究生导师。研究方向:水污染控制技术。E-mail:jrya@nuc.edu.cn。

引用格式:杨思静,晋日亚,乔伊娜,等. 水力空化结合 Fenton 过程降解甲基橙染料废水[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(10): 96—100

Yang Sijing, Jin Riya, Qiao Yina, et al. Degrading the methyl orange dye wastewater by combination of hydrodynamic cavitation with advanced fenton process[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(10): 96—100

25ZB15—037D)、主管路和旁路(PVC 管件,用于装置中各设备、部件间的连接,管外径为 20 mm,管壁厚 2 mm)、流量计(测量主管路流量)、阀门(阀门 2 为节流阀,便于调节管路流量及孔板的入口压力;阀门 1、阀门 3 为闸阀,控制管路的开关)、压力计。其中,孔板对流体起限流作用并在孔板后发生水力空化效应,通过旁路调节流量控制主管路入口压力,水箱中加入冷凝装置是为了保持反应温度恒定,同时减小溶液温度对空化强度的影响。

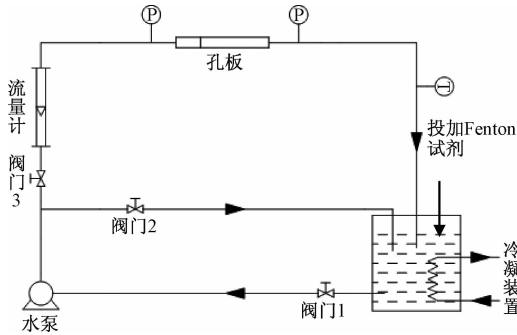


图 1 空化-Fenton 反应装置结构图

Fig. 1 Scheme of experimental setup with hydrodynamic cavitation-Fenton process method

本实验选用三个孔数、孔径均相同,排布方式不同的孔板,用来研究不同排布方式对甲基橙脱色率的影响。孔板平面图如图 2 所示。

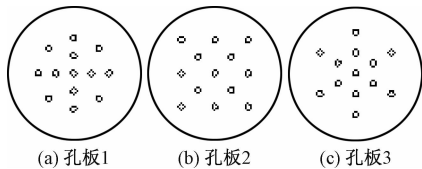


图 2 孔板平面图

Fig. 2 Geometrical structure figure of orifice plates

编号为 1、2、3 的孔板具体几何参数如表 1 所示。

表 1 孔板几何参数

Table 1 The structural parameters of orifice plates

板号	孔数 n	孔径 d/mm	板厚 δ/mm	α/mm^{-1}	β	δ/d	排布方式
1	13	1.0	5	4.00	0.050 8	5.0	环形排布
2	13	1.0	5	4.00	0.050 8	5.0	均分布
3	13	1.0	5	4.00	0.050 8	5.0	辐射分布

1.3 实验步骤

(1) 在水箱里加入 50 L 的蒸馏水,加入一定量的甲基橙药品配置成 10 mg/L 的甲基橙溶液,不加入空化器孔板并保持旁路关闭,打开泵运行 15 min,甲基橙溶液在主管路中循环往复混合均匀。用硫酸调节甲基橙溶液的 pH 为 2,加入 3.06 mmol/L 的

H_2O_2 ,之后加入 0.15 mmol/L 的 $\text{FeSO}_4[n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:20]$ 。在主管路中放入一号孔板运行空化装置,通过调节旁路使得主管路入口压力为 0.2 MPa,温度控制在 25 ℃,运行 60 min,每 10 min 记录一次吸光度值,观察样品变色情况,并计算出脱色率。

(2) 水样及 Fenton 试剂量与步骤(1)相同,改变入口压力依次为 0.3、0.4、0.5、0.6 MPa,运行空化装置 60 min,每 10 min 记录一次吸光度值,观察样品变色情况,并计算出脱色率。

(3) 选择脱色率最高时对应的入口压力,调节甲基橙溶液 pH 分别为 3、4、6、7,在甲基橙溶液中加入等量的 Fenton 试剂[同步骤(1)],选择甲基橙最佳脱色率对应的最佳 pH。

(4) 在最佳 pH、最佳压力条件下,在 10 mg/L 的甲基橙溶液中加入等量的 Fenton 试剂[同步骤(1)],分别在主管路中放置孔板 2 和孔板 3,对比三块孔板对甲基橙的脱色效果。

(5) 在最佳实验条件下,对比仅加入 Fenton 试剂以及仅运行空化装置甲基橙的脱色效果。

1.4 分析方法

1.4.1 脱色率计算

反应过程每 10 min 进行一次取样,取一定量的液体置于比色皿中,在甲基橙特征吸收波长 464 nm 处测定反应溶液不同时刻的吸光度值。可根据反应前后样品的吸光度值变化计算出甲基橙的脱色率,具体计算方法如下:

脱色率 = $[(A_0 - A)/A_0] \times 100\%$ (1)

式(1)中, A_0 为甲基橙溶液初始吸光度值; A 为反应后甲基橙溶液吸光度值。

在前期实验探究中得到甲基橙的标准曲线以及吸光度值与浓度的关系函数^[15]:

$A = 0.072 4C - 0.004 3$ (2)

式(2)中, A 为甲基橙溶液吸光度值; C 为甲基橙溶液对应的浓度值,mg/L。

1.4.2 能量利用率计算

能量利用率 η 是指被降解甲基橙的量与反应时间内反应系统输出的总能量之比,单位为 mg/J,该变量反映出系统输出的能量能够用于降解有机物的量,通过对比水力空化、Fenton 反应,以及水力空化-Fenton 体系三种不同方法的能量利用率,可比较出三种方法对能量利用的情况,以及水力空化对 Fenton 过程的增强效应。

$\eta = \frac{\text{被降解的甲基橙的质量}}{\text{系统能量输入}} = \frac{\Delta CV}{Pt}$ (3)

式(3)中, η 为能量利用率; ΔC 为反应后甲基橙溶

液浓度变化量,mg/L; V 为甲基橙溶液体积,50 L; P 为泵功率,0.37 kW; t 为反应时间,60 min。

2 实验结果与讨论

2.1 入口压力对脱色率的影响

在温度 25 ℃、pH = 2、空化装置加入 1 号孔板条件下,改变空化装置入口压力分别为 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 MPa,在 10 mg/L 的甲基橙溶液中加入一定量的 Fenton 试剂[见实验步骤(1)],可知入口压力对甲基橙脱色率的影响,并选出实验最佳入口压力,实验结果如图 3 所示。

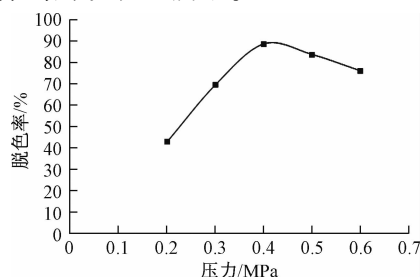


图 3 不同入口压力对甲基橙脱色率的影响

Fig. 3 The effect of inlet pressure on decolorization of methyl orange

由图 3 可知,随着入口压力由 0.2 MPa 增加至 0.6 MPa,甲基橙溶液脱色率呈现先增大后减小的趋势。在压力为 0.4 MPa 时,甲基橙的脱色率最高可达 88.42%,这是因为在该压力下,空化效果最剧烈,空化扰动强度、空化泡溃灭强度较高。在此压力条件下,由于水力空化分解也会产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基,加上 Fenton 反应生成的自由基, $\cdot\text{OH}$ 浓度增加、利用率上升,因此甲基橙的脱色率也上升了。然而,当压力继续增大超过最佳值,扰动剧烈、导致空化云形成,从而降低了空化效率,脱色率也有所下降。Saharan 等^[16]应用文丘里管作为空化装置降解活性红 120,降解率随着压力的上升而上升,降解率在压力为 5 bar 时达到最大;邓洁等^[17]研究了多孔板空化装置相关参数与 $\cdot\text{OH}$ 自由基产量的关系,研究表明进口压力存在一个最优值使空化效果最大,最优值为 0.25 MPa。说明对于水力空化而言均存在最佳入口压力,但是最佳压力变化广泛,这是由于空化效果与空化设计参数和目标污染物的性质有关。

2.2 溶液 pH 对脱色率的影响

在温度 25 ℃、压力 0.4 MPa、空化装置加入 1 号孔板条件下,改变溶液 pH 分别为 2、3、4、6、7,在 10 mg/L 的甲基橙溶液中加入一定量的 Fenton 试剂[见实验步骤(1)],可知溶液 pH 对甲基橙脱色率的影响,并选出实验最佳 pH,实验结果如图 4 所示。

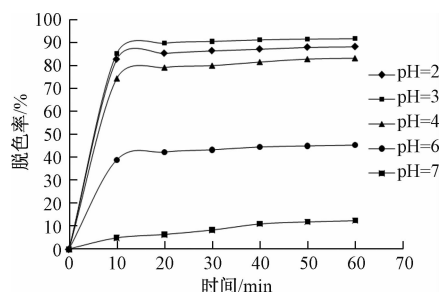


图 4 不同溶液 pH 对甲基橙脱色率的影响

Fig. 4 The effect of different solution pH on decolorization of methyl orange

由图 4 可知,甲基橙的脱色率随着 pH 的降低呈现先升高后降低的趋势,这说明酸性条件有利于脱色反应的进行,但是 pH 过低也不利于甲基橙的脱色反应。pH 由 7 降低至 3 时,甲基橙脱色率上升,这是因为随着 pH 降低, H_2O_2 分解生成 $\cdot\text{OH}$ 产量增加,氧化性增强,自由基重组反应减少;随着 pH 继续降低脱色率反而下降,这是由于 pH 过低时,溶液中 H^+ 浓度较高,不利于 Fe^{3+} 顺利还原成 Fe^{2+} ,影响了 Fe^{2+} 的催化效率。因此选择 pH 为 3 为最佳 pH 完成降解实验。该结果与高磊等^[18]、Peralta-Hernandez 等^[19]研究结果一致。

2.3 孔板排布方式对脱色率的影响

在温度 25 ℃、压力 0.4 MPa、pH = 4 实验条件下,在 10 mg/L 的甲基橙溶液中加入一定量的 Fenton 试剂[见实验步骤(1)],分别在装置中放置 1~3 号孔板,分析孔板不同排布方式对甲基橙脱色率的影响,实验结果如图 5 所示。

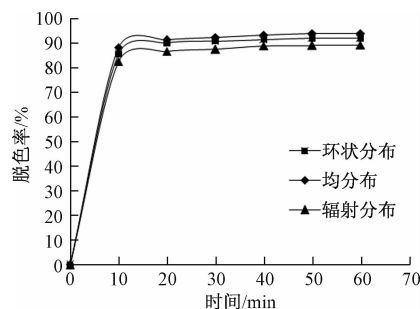


图 5 孔板排布方式对甲基橙脱色率的影响

Fig. 5 The effect of distribution of holes on decolorization of methyl orange

由图 5 可知,在温度 25 ℃、pH 为 3、压力为 0.4 MPa 实验条件下,三块孔板对甲基橙的脱色率略有不同,这是由于孔板排布方式影响空化效果造成的。甲基橙脱色率由高到低对应的孔板排布方式依次为:均分布(孔板 2) > 环状分布(孔板 1) > 辐射分布(孔板 3)。三块孔板其他参数均相同,仅排布方

式不同。而孔板的排布方式决定了水力空化产生的空化云的分布均匀性,空化云的分布对空化效果有着直接的影响,空化云分布越均匀空化效果越显著^[20]。实验所选用的三块孔板分布均匀性依次为均分布、环状分布、辐射分布,因此脱色率也按照这一次序呈现由高到低的趋势。

2.4 HC 对 Fenton 过程的强化效应

由图 6 可知,水力空化与 Fenton 过程的联合反应大大提高了甲基橙的脱色率,脱色率可达 94.02%,且缩短了甲基橙脱色所需要的时间,单一 Fenton 反应或单一水力空化脱色率分别为 17.2% 和 82.43%。其中,在 Fenton 反应和 Fenton-水力空化反应中,前 10 min 脱色率上升较为迅速。在此时间段内主要是 Fenton 试剂产生的大量·OH 作用于目标污染物甲基橙,脱色较快,后期自由基产生速度变慢,因此甲基橙脱色速度上升变缓。二法联合后的脱色率显著提升,并非单一方法脱色率的加和,因此水力空化与 Fenton 过程产生了协同效应。两种方法的结合弥补了单一方法的局限性:水力空化作用产生的微射流增大了甲基橙与 Fenton 试剂的接触面积,提高了 Fenton 试剂的利用率,反应速率加快,且水力空化作用本身也会产生一部分·OH 可与甲基橙反应;同时,Fenton 反应产生的·OH 可以弥补水力空化产生的自由基的不足,二者产生协同作用,互相强化,使得甲基橙的脱色率显著提升。

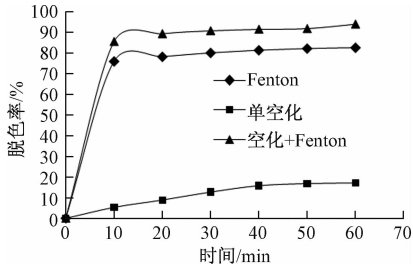


图 6 三种不同方法对甲基橙脱色率的影响
Fig. 6 The effect of three different methods on decolorization of methyl orange

从能量利用率角度计算可得,水力空化-Fenton 反应体系能量利用率为 $\eta_1 = \frac{\Delta C_1 V}{P t} = \frac{(10 - 0.6533) \times 50}{0.37 \times 1 \times 3.6 \times 10^6} \text{ mg/J} = 3.51 \times 10^{-4} \text{ mg/J}$ 。同样地,该装置 Fenton 过程能量利用率 $\eta_2 = 3.08 \times 10^{-4} \text{ mg/J}$,仅使用水力空化装置能量利用率 $\eta_3 = 6.42 \times 10^{-5} \text{ mg/J}$ 。其中,水力空化-Fenton 反应体系对系统输出的能量利用率最高,较单一方法而言,更节能高效,因此作为降解有机污染物的首选方法。

3 结论

水力空化能够强化 Fenton 过程从而实现甲基橙染料废水高效降解,使得脱色效率较单一方法显著提升。

(1)随着入口压力由 0.2 增至 0.6 MPa,甲基橙的脱色率先增加后降低,在 0.4 MPa 时达到最大。

(2)pH 由 7 降低至 3 时,甲基橙脱色率上升,随着 pH 继续降低至 2 脱色率反而下降。最佳 pH 为 3。

(3)孔板排布方式不同,空化效果不同,空化效果由高到低(即脱色率由高到低)依次为:均分布 > 环状分布 > 辐射分布。

(4)Fenton 法与水力空化法结合较单一方法而言,提高了能量利用率。

参 考 文 献

1 武 君, 张晓冬, 刘学武, 等. 水力空化及应用. 化学工业与工程, 2003; 20(6): 387—391
Wu Jun, Zhang Xiaodong, Liu Xuewu, et al. Hydrodynamic cavitation and its applications. Chemical Industry and Engineering, 2003; 20(6): 387—391

2 Braeutigam P, Franke M, Schneider R J, et al. Degradation of carbamazepine in environmentally relevant concentrations in water by hydrodynamic acoustic cavitation (HAC). Water Research, 2012; 46(7): 2469—2477

3 Chakinala A G, Gogate P R, Burgess A E, et al. Treatment of industrial wastewater effluents using hydrodynamic cavitation and the advanced Fenton process. Ultrasonics Sonochemistry, 2008; 15(1): 49—54

4 张晓冬, 李志义, 武 君, 等. 水力空化对化学反应的强化效应. 化工学报, 2005; 56(2): 262—265
Zhang Xiaodong, Li Zhiyi, Wu Jun, et al. Enhancement of chemical reactions by hydrodynamic cavitation. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2005, 56(2): 262—265

5 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. 工业用水与废水, 2007; 38(2): 23—26
Zhu Wenming, Wu Chunde, Chen Lijun, et al. Influence factors of phenol degradation in water by ozonization with enhancement of hydrodynamic cavitation. Industrial Water and Wastewater, 2007; 38(2): 23—26

6 张 波, 沈 立, 龚文娟. H₂O₂ 强化水力空化降解罗丹明 B 废水. 环境工程学报, 2015; 9(11): 5364—5368
Zhang Bo, Shen Li, Gong Wenjuan. Degradation of rhodamine B in water by hydrodynamic cavitation with H₂O₂ augmentation. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015; 9(11): 5364—5368

7 Bagal M V, Gogate P R. Degradation of 2,4-dinitrophenol using a combination of hydrodynamic cavitation, chemical and advanced oxidation processes. Ultrasonics Sonochemistry, 2013; 20(5): 1226—1235

8 Song Yali, Li Jitai, Chen Hua. Degradation of C. I. acid red 88 aqueous solution by combination of Fenton's reagent and ultrasound ir-

- radiation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2009; 84(4):578—583
- 9 Raut-Jadhav S, Saharan V K, Pinjari D V, *et al.* Intensification of degradation of imidacloprid in aqueous solutions by combination of hydrodynamic cavitation with various advanced oxidation processes (AOPs). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013; 1(4):850—857
- 10 Bagal M V, Gogate P R. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: a review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014; 21(1):1—14
- 11 徐美娟, 王启山, 蒋跃军, 等. 多孔板特性对水力空化-Fenton 反应处理废水的影响. *天津大学学报(自然科学与工程技术版)*, 2012; 45(7):615—621
- Xu Meijuan, Wang Qishan, Jiang Yuejun, *et al.* Effect of orifice plate parameters on wastewater treatment using hydrodynamic cavitation in conjunction with Fenton reaction. *Journal of Tianjin University (Natural Science and Engineering Technology Edition)*, 2012; 45(7):615—621
- 12 Sun Jianhui, Shi Shaohui, Le Yifan, *et al.* Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 2009; 155(3):680—683
- 13 Chu Libing, Wang Jianlong, Dong Jing, *et al.* Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 2012; 86(4):409—414
- 14 陈华军, 尹国杰. Fenton 及类 Fenton 试剂的研究进展. *洛阳理工学院学报(自然科学版)*, 2007; 17(3):1—4
- Chen Huajun, Yin Guojie. The study commentary of Fenton reagent and analogous Fenton reagent. *Journal of Luoyang Technology College(Natural Science Edition)*, 2007; 17(3):1—4
- 15 师淑婷, 晋日亚, 杨思静, 等. 多孔水力空化装置降解甲基橙. *环境工程学报*, 2016; 10(3):1271—1275
- Shi Shuting, Jin Riya, Yang Sijing, *et al.* Porous hydrodynamic cavitation device for degrading methyl orange. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016; 10(3):1271—1275
- 16 Saharan V K, Badve M P, Pandit A B. Degradation of reactive red 120 dye using hydrodynamic cavitation. *Chemical Engineering Journal*, 2011; 178(24):100—107
- 17 邓洁, 许仕荣, 张伟. 水力空化强化效应的实验研究. *兰州理工大学学报*, 2008; 34(5):72—76
- Deng Jie, Xu Shirong, Zhang Wei. Experimental investigation of enhanced effect of hydraulic cavitation. *Journal of Lanzhou University of Technology*, 2008; 34(5):72—76
- 18 高磊, 陈宏, 李立青. Fenton 氧化法降解甲基橙溶液的研究. *西南大学学报(自然科学版)*, 2010; 32(5):115—119
- Gao Lei, Chen Hong, Li Liqing. Study on degradation of methyl orange by Fenton reagent. *Journal of Southwest University (Natural Science Edition)*, 2010; 32(5):115—119
- 19 Peralta-Hernandez J M, Meas-Vong Y, Rodriguez F J, *et al.* Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating dye-containing wastewater: Decolorization and destruction of orangeII azo dye in dilute solution. *Dyes and Pigments*, 2008; 76: 656—662

Degrading the Methyl Orange Dye Wastewater by Combination of Hydrodynamic Cavitation with Advanced Fenton Process

YANG Si-jing, JIN Ri-ya*, QIAO Yi-na, SHI Shu-ting, KONG Wei-dian, WANG Yong-jie

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

[**Abstract**] A cavitation device based on orifice plates was designed to degrade methyl orange by means of hydrodynamic cavitation in conjunction with advanced Fenton process. According to detect the absorbance of the solution during processing with UV-vis, the effect of solution pH, inlet pressure and arrangement of orifice plates on decoloring rate were investigated. The proposed method was compared to two single methods. The results are showed as followed: as the pH decreased from 7 to 2, decolorization rate shows its descending following its ascending, the best pH is 3; As the inlet pressure increased from 0.2 to 0.6 MPa, decolorization rate also shows a trend of decline after rising first, the best pressure is 0.4 MPa; According to the changing rule of the decolorization rate (from high to low), the order of configuration mode is uniform distribution, annular distribution, radiation distribution; The energy utilization rate of the combined method is higher than single methods. Its numerical value is 1.42×10^{-4} mg/J.

[**Key words**] hydrodynamic cavitation Fenton process methyl orange orifice plates
configuration mode