

张朝红, 吕艳辉, 王君, 等. 2009 一种新型降解有机污染物的方法: 鼓泡空化法 [J]. 环境科学学报, 29(5): 955-959

Zhang ZH, L YH, Wang J *et al* 2009 A novel degradation method for organic pollutants bubbling cavitation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(5): 955-959

# 一种新型降解有机污染物的方法: 鼓泡空化法

张朝红<sup>1\*</sup>, 吕艳辉<sup>2</sup>, 王君<sup>2,3</sup>, 邓英俏<sup>1</sup>, 姜喆<sup>2</sup>, 郜炜<sup>1</sup>, 王杰<sup>1</sup>

1 辽宁大学环境学院, 沈阳 110036

2 辽宁大学化学学院, 沈阳 110036

3 辽宁大学药学院, 沈阳 110036

收稿日期: 2008-07-18 修回日期: 2008-10-16 录用日期: 2009-03-16

**摘要:** 采用空气鼓泡结合玻璃珠 (鼓泡空化) 的方法, 对酸性红 B 等染料的降解进行了研究, 考察了各种因素 (鼓泡时间, 初始浓度, 玻璃珠直径, 溶液酸度和气体流速等) 对酸性红 B 降解的影响。结果表明, 在室温 (25℃) 条件下, 当鼓泡时间为 5.0 h 溶液初始浓度为 10 mg L<sup>-1</sup>, 玻璃珠直径为 3.0~3.5 mm、溶液酸度 pH = 6.0 和气体流速 4.5 L·min<sup>-1</sup> 时, 酸性红 B 的降解率可达 97% 以上。同时, 还初步探讨了鼓泡空化的形成过程和降解有机污染物的机理, 推测是气泡融合时气泡之间的内壁张力达到极限致使气泡破裂, 放出大量能量, 使水 (H<sub>2</sub>O) 和氧气 (O<sub>2</sub>) 反应生成氧化性极强的氢氧自由基 (·OH) 和超氧自由基 (·O<sub>2</sub><sup>-</sup>), 使溶液中的有机污染物降解。

**关键词:** 鼓泡空化; 有机污染物; 降解方法

文章编号: 0253-2468(2009)05-955-05 中图分类号: X703 文献标识码: A

## A novel degradation method for organic pollutants bubbling cavitation

ZHANG Zhaohong<sup>1\*</sup>, LÜ Yanhui<sup>2</sup>, WANG Jun<sup>2,3</sup>, DENG Yingqiao<sup>1</sup>, JIANG Zhe<sup>2</sup>, GAO Wei<sup>1</sup>, WANG Jie<sup>1</sup>

1 School of Environment, Liaoning University, Shenyang 110036

2 School of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036

3 School of Pharmacy, Liaoning University, Shenyang 110036

Received 18 July 2008; received in revised form 16 October 2008; accepted 16 March 2009

**Abstract** Investigations into the degradation of dyes such as acid red B were carried out using air bubbling combined with glass balls (bubbling cavitation). In addition the effects of bubbling time, initial concentration, glass ball diameter, solution acidity and gas flow rate on the degradation of acid red B were studied. The results showed that the degradation ratio of acid red B reached over 97% for a 5.0 h bubbling time, 10 mg L<sup>-1</sup> initial concentration, 3.0~3.5 mm glass balls, pH = 6.0 and 4.5 L·min<sup>-1</sup> gas flow rate at room temperature (25°C). Meanwhile, the mechanism of bubbling cavitation and the degradation mechanism of organic pollutants are discussed. We propose that when two small bubbles collapse into a large one, the inner wall tension between the bubbles reaches a maximum so that the bubbles break. The large amount of energy released in the process induces H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> to form ·OH and ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals which are strongly oxidizing. Thus, the organic pollutants in the solution are degraded.

**Keywords** bubbling cavitation; organic pollutant; degradation method

### 1 引言 (Introduction)

近年来, 随着人口的增长和社会经济的发展, 各种污染物的排放量也与日俱增, 特别是污染物对水的污染已对人类生存和社会发展构成了严重的威胁 (Sangave *et al*, 2007; Barka *et al*, 2008; Gonzalez *et al*, 2008)。近年来, 人们已经开始关注水污染的问题, 防止水体恶化和保护水资源已经成

为人类共同追求的目标 (Gogate *et al*, 2004; Liu *et al*, 2008; Wang *et al*, 2008)。在水处理方面, 空化技术作为难降解废水的处理方法, 不仅可以有效去除各种有毒物质, 而且还具有无二次污染、反应装置简单和降解效果明显等诸多优点, 因此, 成为近些年来比较受关注的新型水处理方法。空化技术是一种物化水的新处理方法。目前, 空化产生的方法一般可以分为 4 种类型, 即声空化、水力空化、光

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20371023); 辽宁省教育厅自然科学基金 (No. 05L154)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20371023) and the Natural Science Foundation of Liaoning Province Education Department (No. 05L154)

作者简介: 张朝红 (1968-), 女, 教授 (博士), E-mail: huhjh@163.com; \* 通讯作者 (责任作者)

Biography: ZHANG Zhaohong (1968-), female, professor (Ph.D.), E-mail: huhjh@163.com; \* Corresponding author

空化和粒子空化 (Gogate *et al.*, 2007). 污水处理方面研究比较多的主要是超声空化和水力空化 (Chakinala *et al.*, 2008 Patil *et al.*, 2007). 但由于超声空化技术缺乏多方面相关专业学科知识的综合利用, 难以实现工业化. 水力空化技术仍处于起步阶段, 而且降解效率相对较低还不能在实际中应用. 本研究中提出一种新的空化方法——鼓泡空化法, 该方法的原理是水中的气泡在上升过程中被玻璃珠分割和融合, 接触面破裂时产生的高温和高压将生成各种高氧化性的自由基, 利用这些自由基来降解有机污染物, 并探讨实验条件对降解效率的影响. 旨在为大规模处理各种废水提出一种具有使用价值的新方法.

## 2 实验部分 (Experimental)

### 2.1 仪器与试剂

试剂: 酸性红 B、偶氮品红、刚果红和罗丹明 B 均为分析纯, 购自天津市广成化学试剂有限公司; 玻璃珠有 4 种规格, 粒径为 1.0~1.5、2.0~2.5、3.0~3.5 和 4.0~4.5 mm, 购自浙江天台精工西力玻璃珠有限公司. 其余均为国产分析纯试剂. 全部实验用水为二次蒸馏水.

仪器: 紫外-可见光谱仪 (UV-vis) (Cary-50 型, 美国 Varian 公司. 扫描速度:  $2.0 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 扫描范围: 200~800 nm, 以水为参比测定); 鼓泡空化降解反应装置 (自制, 玻璃材料, 壁厚 5.0 mm, 如图 1 所示).

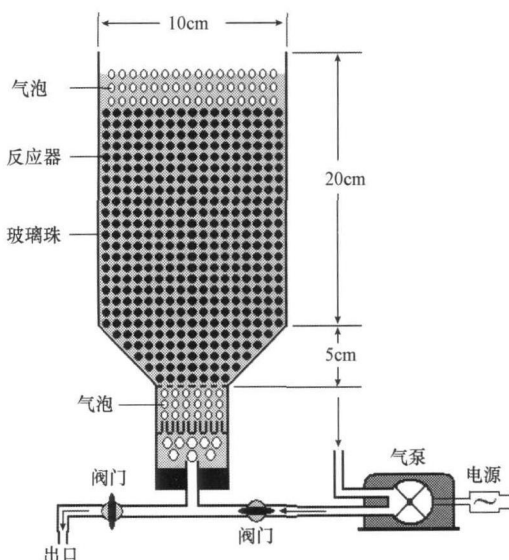


图 1 降解反应实验装置

Fig 1 Experimental equipment for the degradation reaction

### 2.2 玻璃珠的处理

将 4 种规格 (直径 1.0~1.5、2.0~2.5、3.0~3.5 和 4.0~4.5 mm) 的玻璃珠用  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸浸泡 2d 取出后用二次蒸馏水洗至中性, 然后用二次蒸馏水浸泡 1d 后备用.

### 2.3 鼓泡空化降解实验

处理后的玻璃珠放入自制的玻璃反应器中, 玻璃珠的量为反应器体积的 3/4 加入 1.5 L 的酸性红 B 溶液, 加入的量比玻璃珠的高度高 3.0 cm. 室温 ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 下由底部通入气体, 不同时间取样测定 UV-vis 光谱, 分析酸性红 B 溶液的浓度.

定量分析采用 UV-vis 分光光度法. 对一系列酸性红 B 溶液进行 UV-vis 光谱全程扫描, 确定最大吸收峰的波长 ( $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ ), 按相应的吸光度对浓度作标准工作曲线, 待测溶液浓度用内插法确定, 由浓度变化计算酸性红 B 的降解率.

## 3 结果 (Results)

### 3.1 酸性红 B 溶液的 UV-vis 光谱

作为对比, 测定了空白, 单纯鼓泡 (3.0 h) 和玻璃珠结合鼓泡 (3.0 h) 的酸性红 B 溶液 UV-vis 光谱, 结果如图 2 所示. 图 2 表明, 酸性红 B 溶液 ( $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6.0$ ) 在 250 nm、305 nm 和 510 nm 处有 3 个主要吸收峰, 分别来自于偶氮键和苯环的  $\pi \rightarrow \pi^*$  和  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁. 在玻璃珠 (2.0~2.5 mm) 和空气鼓泡 ( $4.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 3.0 h) 的联合作用下, 酸性红 B 溶液的各个吸收峰均大幅度下降; 这说明, 在玻璃珠存在下, 空气鼓泡对酸性红 B 具有明显的降解作用. 没有玻璃珠存在时, 单纯空气鼓泡也能

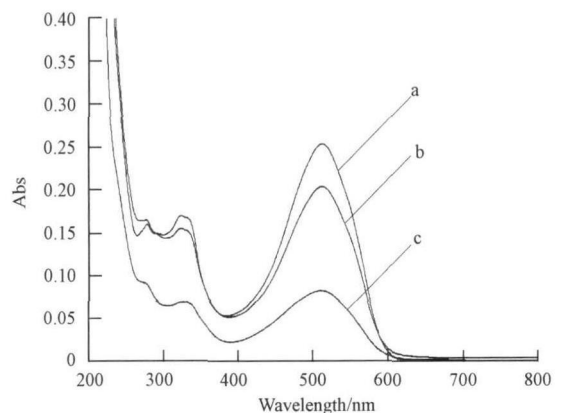


图 2 酸性红 B 溶液的紫外-可见光谱 (a 原液; b 空气鼓泡; c 空气鼓泡 + 玻璃珠)

Fig 2 UV-vis spectra of acid red B solutions (a original solution b air bubbling c air bubbling + glass ball)

使酸性红 B 溶液的吸收峰有一定程度的下降,但程度非常小;这说明,单纯空气鼓泡不能有效地降解酸性红 B。

### 3.2 鼓泡时间对降解率的影响及反应动力学

改变鼓泡时间,得到了酸性红 B 的降解率与时间的关系,结果如图 3 所示。图 3 显示,随着空气鼓泡时间的延长,酸性红 B 的降解率也越来越高,表明越来越多的酸性红 B 被降解。鼓泡 3.0 h 时,降解率达到了 77.84%; 5.0 h 时,降解率达到了 97% 以上,溶液中的酸性红 B 几乎被完全降解。相反,没有玻璃珠存在时,酸性红 B 的降解率却很低;鼓泡 3.0 h 时,降解率为 12.32%; 5.0 h 时,降解率只有 14.68%。

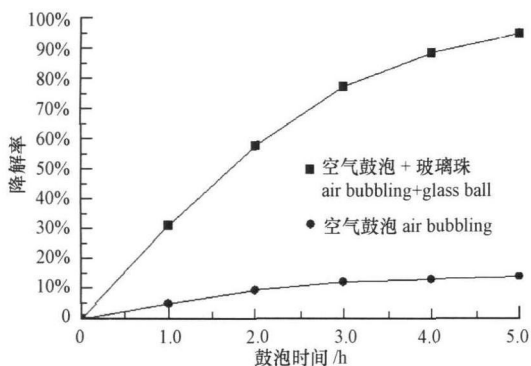


图 3 鼓泡时间对酸性红 B 降解率的影响

Fig. 3 Influence of bubbling time on degradation of acid red B

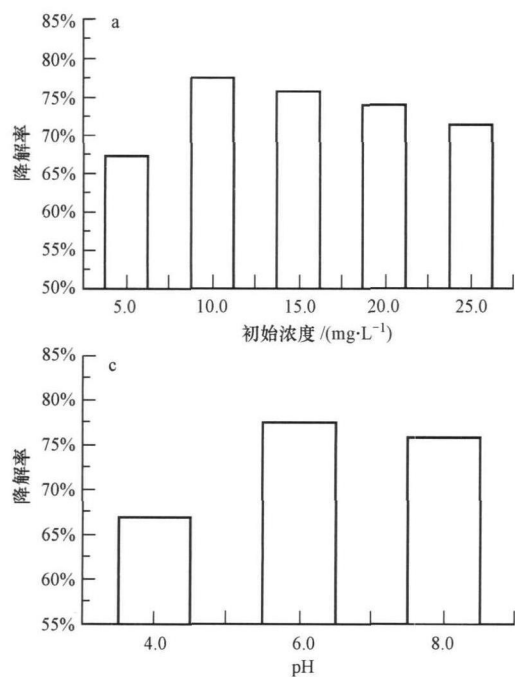


图 5 初始浓度 (a)、玻璃珠直径 (b)、溶液酸度 (c) 和气体流速 (d) 对酸性红 B 降解率的影响

Fig. 5 Influence of initial concentration (a), glass ball diameter (b), solution acidity (c) and gas flow rate (d) on degradation of acid red B

通过不同时刻酸性红 B 溶液浓度的自然对数随时间的变化得到降解反应动力学曲线,结果如图 4 所示。由图可知,无论有无玻璃珠存在,酸性红 B 的降解过程都是一级动力学反应,反应速度常数分别为  $0.5877 \text{ h}^{-1}$  和  $0.0305 \text{ h}^{-1}$ ,但前者要远远快于后者。

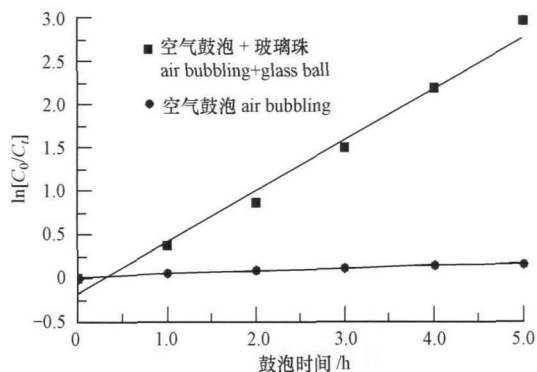


图 4 酸性红 B 降解反应动力学

Fig. 4 Reaction kinetics of degradation of acid red B

### 3.3 反应条件对降解率的影响

当鼓泡时间为 3.0 h, 改变酸性红 B 溶液初始浓度 ( $5 \sim 25 \text{ mg L}^{-1}$ )、玻璃珠直径 (1.0~4.0 mm)、初始溶液酸度 ( $\text{pH} = 4.0 \sim 8.0$ ) 和气体流速 ( $4.5 \sim 13.5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-1}$ ), 分别得到了这些因素对降解率的影响,结果如图 5 所示。

废水溶液的初始浓度是影响有机污染物降解速度和降解程度的一个重要因素。由图 5a 可知, 反应开始时, 酸性红 B 的降解率随着初始浓度的增加而增加; 初始浓度超过  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  后, 降解率反而开始下降。这是因为初始浓度过高, 往往需要更长的处理时间, 而且降解也不彻底; 初始浓度过低, 由于有机污染物远离反应活性区域而不易被降解。因此, 合适的初始浓度是最佳的降解条件之一。所以, 本研究中采用  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  作为各项研究的初始浓度。

玻璃珠的直径决定鼓入空气气泡的大小和数量, 进而影响到整体的空化效果。由图 5b 所示, 酸性红 B 的降解率随着玻璃珠直径的增加而提高, 当玻璃珠直径达到  $3.0 \sim 3.5 \text{ mm}$  时, 酸性红 B 的降解率达到最大。继续增大玻璃珠直径, 则降解率开始下降。这是因为直径小的玻璃珠能够产生数量大和体积小的气泡, 但由于没有气泡融合时变大的空间, 进而影响到空化效应的产生; 直径大的玻璃珠产生气泡的数量较少, 气泡融合的次数较低, 也不会有明显的空化效应产生。由此证明在一定范围内, 空化效应对玻璃珠的直径存在一种依赖关系。

溶液的 pH 值不但影响到酸性红 B 等染料的存在形式, 也影响到空化效应产生氢氧自由基 ( $\cdot \text{OH}$ ) 和超氧负离子自由基 ( $\cdot \text{O}_2^-$ ) 的能力。一般情况下, 碱性介质中有利于  $\cdot \text{OH}$  自由基的生成, 而酸性介质中有利于  $\cdot \text{O}_2^-$  自由基的生成。本研究中, 由于采用空气鼓泡法能够通入足够的氧气, 故酸性红 B 的最佳降解效果出现在弱酸性介质中 ( $\text{pH} = 6.0$ ) (图 5c)。

由图 5d 可知, 随着气体流速的增加, 酸性红 B 的降解率呈现出下降的趋势。这是因为气体流速既决定单位时间内气泡在玻璃珠中形成和破裂的次数, 也决定气泡的大小和形状。流速过慢, 气泡在玻璃珠中可以自然形成和破裂, 有利于单个气泡空化效应的产生, 但单位时间内的空化效率较低; 流速过快, 往往使气泡来不及破裂就穿过玻璃珠中的空隙而不产生空化效应。

### 3.4 几种染料降解的比较

此外, 在同样条件下 (鼓泡时间  $3.0 \text{ h}$ , 初始浓度  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 玻璃珠直径  $2.0 \sim 2.5 \text{ mm}$ , 溶液酸度  $\text{pH} = 6.0$  和气体流速  $4.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 还比较了几种染料 (酸性红 B, 偶氮品红, 刚果红和罗丹明 B 等) 的降解情况, 结果如图 6 所示。由图可知, 鼓泡空化

法对几种染料都有较高度度的降解, 表明这是一种广谱的处理有机污染物废水的方法。但是, 降解率的顺序为酸性红 B > 偶氮品红 > 刚果红 > 罗丹明 B 这说明, 结构简单的偶氮类染料较容易被降解, 而结构复杂的含杂原子的三环类染料较难被降解。

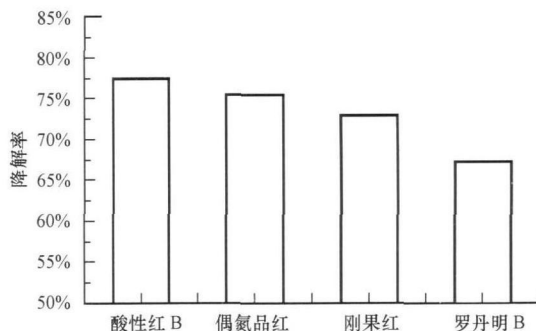


图 6 不同染料降解率的比较

Fig. 6 Comparison of degradation of various dyes in effluents

## 4 讨论 (Discussion)

分析了气泡在玻璃珠中的上升过程和探讨了气泡内壁破裂时产生空化效应的原因。一般认为, 一定流速的气体在溶液中遇到适当直径的玻璃珠时, 由于受到阻碍而分裂成 2 个或几个体积较小的气泡; 当它们穿过玻璃珠的空隙而再次相遇时, 为了减少表面张力和降低能量而有恢复形成一个气泡的倾向; 这时, 2 个气泡之间接触的表面由于张力逐渐增大而变得越来越薄直至破裂 (图 7)。如图 8 所示, 破裂的同时释放出大量的能量, 这一现象非常类似于超声波在水介质中的声空化效应 (Torres *et al.*, 2008; Torres *et al.*, 2007), 这里称之为鼓泡

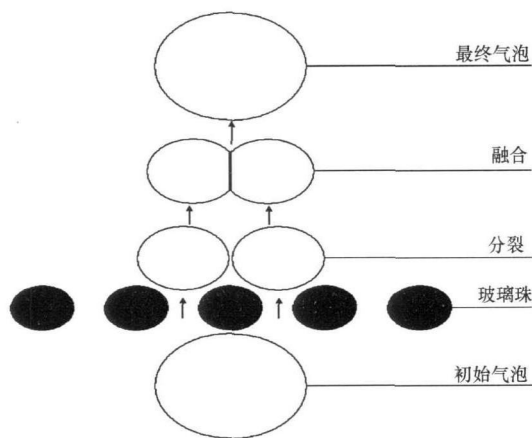


图 7 气泡在玻璃珠中的上升过程

Fig. 7 Ascension of air bubbles through glass balls

空化效应.

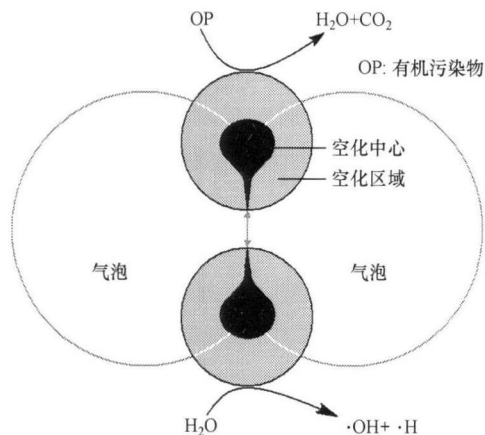


图 8 气泡内壁破裂时的空化效应

Fig 8 Cavitation effect from inner wall cracking of air bubbles

空化效应释放的能量使 2 个气泡接触的边缘产生高温、高压和射流, 完全可以使空化区域内的有机污染物分子分解, 生成二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ ) 和水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 或使水分子生成  $\cdot\text{OH}$  和氢自由基 ( $\cdot\text{H}$ ); 而  $\cdot\text{H}$  自由基与水中的氧气 ( $\text{O}_2$ ) 反应生成  $\cdot\text{O}_2^-$ . 这些氧化性极强的  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  自由基同样可以降解溶液中的有机污染物分子. 没有玻璃珠存在时, 溶液中的酸性红 B 也可以被氧化分解, 但量非常少. 这说明, 单纯空气鼓泡不能有效的降解酸性红 B.

## 5 结论 (Conclusions)

1) 空气鼓泡和玻璃珠结合产生的空化效应能够有效地降解溶液中的酸性红 B 染料, 其降解过程符合一级反应动力学模式.

2) 降解效果与鼓泡时间、初始浓度、玻璃珠直径、溶液酸度和气体流速等因素有关. 在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时, 当鼓泡时间为  $5.0\text{ h}$ , 溶液初始浓度为  $10\text{ mg L}^{-1}$ , 玻璃珠直径为  $3.0\sim 3.5\text{ mm}$ , 溶液酸度  $\text{pH} = 6.0$  和气体流速  $4.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  时, 酸性红 B 的降解率可达  $97\%$  以上.

3) 空气鼓泡降解有机污染物的原因是空化效应所致. 即气泡上升过程中被玻璃珠分割, 随后靠近融合, 内壁张力增大达到极限, 破裂时放出大量

能量, 生成氧化性极强的  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  自由基, 使有机污染物降解.

责任作者简介: 张朝红 (1968—), 女, 博士, 教授, 主要从事新型高级氧化技术, 污水处理和环境治理方面的研究.  
E-mail: hzhjh@163.com, 电话: 024-62205173

## 参考文献 (References):

- Barka N, Assabane A, Nounah A, *et al* 2008 Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by  $\text{TiO}_2$ -coated non-woven fibres [J]. *J Hazard Mater*, 152: 1054-1059
- Chakrabarti A G, Gogate P R, Chand R, *et al* 2008 Intensification of oxidation capacity using chloroalkanes as additives in hydrodynamic and acoustic cavitation reactors [J]. *Ultrason Sonochem*, 15: 164-170
- Gogate P R. 2007 Application of cavitation reactors for water disinfection: Current status and path forward [J]. *J Environ Manage* 85: 801-815
- Gogate P R, Pandit A B. 2004 A review of imperative technologies for wastewater treatment: I. Oxidation technologies at ambient conditions [J]. *Adv Environ Res* 8: 501-551
- Gonzalez A S, Martinez S S. 2008 Study of the sonophotocatalytic degradation of basic blue 9 industrial textile dye over slurry titanium dioxide and influencing factors [J]. *Ultrason Sonochem*, 15: 1038-1042
- Liu Y N, Jin D, Lu X P, *et al* 2008 Study on degradation of dimethoate solution in ultrasonic airlift loop reactor [J]. *Ultrason Sonochem*, 15: 755-760
- Patil M N, Pandit A B. 2007 Cavitation-A novel technique for making stable nano-suspensions [J]. *Ultrason Sonochem*, 14: 519-530
- Sangave P C, Gogate P R, Pandit A B. 2007 Combination of ozonation with conventional aerobic oxidation for distillery wastewater treatment [J]. *Chemosphere*, 68: 32-41
- Tones R A, Abdelmalek E, Combet E, *et al* 2007 A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters [J]. *J Hazard Mater* 146: 546-551
- Tones R A, Pétrier C, Combet E, *et al* 2008 Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products [J]. *Ultrason Sonochem*, 15: 605-611
- Wang J, Jiang Z, Zhang Z H, *et al* 2008 Sonocatalytic degradation of Acid Red B and Rhodamine B catalyzed by nano-sized  $\text{ZnO}$  powder under ultrasonic irradiation [J]. *Ultrason Sonochem*, 15: 768-774