

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.01.007

非均匀磁场对零价铁吸附性能影响的计算流体力学模拟分析

郭幸斐^{1,2}, 王连进¹, 马瑞远¹

(1. 天津工业大学 环境科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387)

摘要: 针对零价铁(ZVI)易钝化性限制了其吸附能力的问题。利用计算流体力学(CFD)实现磁场和流场的耦合, 通过仿真模拟分析磁场对ZVI分布特征和吸附特性的影响机理, 同时优化磁场条件以提高ZVI的吸附效率, 并进行实验验证。模拟结果表明: 与均匀磁场相比, 效用距离为0 mm的两段式非均匀磁场中磁梯度力的存在提高了反应器内的流体压力, 有利于降低ZVI的钝化率, 对磁性颗粒的防沉积效果明显, 可进一步提高ZVI对于4-氯苯酚(4-CP)的去除能力。验证实验表明: 均匀磁场下4-CP降解率为13.05%, 非均匀磁场下4-CP降解率为20.55%, 非均匀磁场降解能力是均匀磁场的1.57倍, 与模拟分析结论一致。

关键词: 零价铁; 非均匀磁场; 计算流体力学; 4-氯苯酚; 吸附性能

中图分类号: TQ426.8

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)01-0047-06

CFD simulation analysis of impact of non-uniform magnetic field on ZVI adsorption performance

GUO Xingfei^{1,2}, WANG Lianjin¹, MA Ruiyuan¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Aiming at the question of limited adsorption capacity due to the passivity of zero-valent iron ZVI, the computational fluid dynamics (CFD) was used to couple magnetic and flow fields, and the mechanism of how the magnetic field affects the distribution characteristics and adsorption properties of ZVI was analyzed by simulation. Simultaneously, the conditions of magnetic field were optimized to enhance the adsorption efficiency of ZVI, which was then verified through experiments. The simulation results indicate that, compared to a uniform magnetic field, the presence of magnetic gradient force in a two-segment non-uniform magnetic field with a utility distance of 0 mm increases the fluid pressure within the reactor, which is beneficial for reducing the passivation rate of ZVI. The anti-deposition effect on magnetic particles is evident. It can further improve the removal ability of ZVI for 4-chlorophenol (4-CP). The verification experiment shows that the degradation rate of 4-CP is 13.05% in a uniform magnetic field and 20.55% in a non-uniform magnetic field. The degradation capacity of the non-uniform magnetic field is 1.57 times that of the uniform magnetic field, which is consistent with the simulation analysis conclusion.

Key words: zero-valent iron (ZVI); non-uniform magnetic field; computational fluid dynamics (CFD); 4-chlorophenol; adsorption performance

氯酚又称氯苯酚, 该类有机污染物广泛存在于自然环境中, 其产生分为自然生成和人为生成两大类^[1]。在自然环境中, 某些物质会在氧化酶的催化作用下合成氯酚^[2-4]。人为因素主要是由于人类的生产活动(如

石油的生产、将煤制成焦炭、纸张的制作、加工塑料制品等)将含有卤代有机物的有机化工废水释放到自然界中造成的。氯酚化合物是一类毒性较大且难降解的有机污染物, 常见于各种工业废水中。该类物质长时

收稿日期: 2023-03-03

基金项目: 天津市科技计划项目(20ZYJJC00100)

通信作者: 郭幸斐(1982—), 男, 副教授, 主要研究方向为水污染控制 CFD 模拟技术。E-mail: feifei_0630@sina.co

间暴露于环境中时易在生物体内蓄积^[5],会对环境造成永久性破坏,并危害人体健康。当前如何对氯酚有机物进行有效处理受到普遍关注^[6]。

目前氯酚修复有几种较为可行的方法:物理法、微生物法和化学法^[7]。相比于后 2 种处理方法,物理法更加绿色低碳,处理过程可有效减少对环境的二次污染^[8-9]。氯酚的物理处理可采用目前最常规的吸附法,除此以外也可采用萃取法^[10]或气提法^[11]。

零价铁(ZVI)因其良好的环境修复能力持续受到学术界的关注。ZVI 具有强还原性、低成本、易获得、反应条件温和等特性,对氯酚类有机污染物具有很好的降解能力^[12]。近些年,更多学者将关注点集中于 ZVI 颗粒尺度与吸附效率的关系上,发现在纳米尺度下,ZVI 的表面传质效果会得到进一步强化^[13]。

ZVI 应用的局限性^[14]主要在于其生产过程中固有的钝化膜会降低其反应活性,阻碍了自身与污染物的接触效率,因此,有必要找到一种更为绿色节能的方法来提高 ZVI 对污染物的吸附能力。有学者^[15]发现利用外加磁场能够削弱钝化层的影响,从而提高 ZVI 对于污染物的去除效果。非均匀磁场下,磁梯度力是增强弱磁场效应的重要驱动力,ZVI 反应活性的增强主要通过磁梯度力实现。若能设计出更好磁梯度结构的磁处理装置,则 ZVI 去除水中氯酚类污染物的能力会大大提高。

计算流体动力学(CFD)技术已广泛应用于水处理领域^[16-17]。CFD 能很好地克服实验中模型尺寸、流体扰动和测量精度的限制,可获得更高精度的量化结果。本研究针对 ZVI 吸附性能不足的问题,利用 CFD 模拟分析非均匀磁场影响水中 ZVI 分布特征及吸附特性的作用机理;优化磁处理装置的磁梯度空间分布和效用距离,进一步强化 ZVI 吸附效率,并对优化的模拟结果进行实验验证。

1 CFD 模拟

1.1 CFD 模型的建立与参数设置

基于实验中反应器的几何结构,利用 Ansys 2022 R2-ICME 创建三维计算域。计算区域包括长 180 mm、宽 20 mm 以及高 20 mm 的矩形管道,在矩形管道垂直方向施加不同特征的磁场。反应器几何模型及流体运动方向如图 1 所示。几何结构的网格划分采用六面体结构化网格,总网格数约为 200 000。

本研究利用 ANSYS Fluent CFD 进行模拟计算,湍流模型采用标准 $k-\varepsilon$ 模型,多相流模型采用混合模

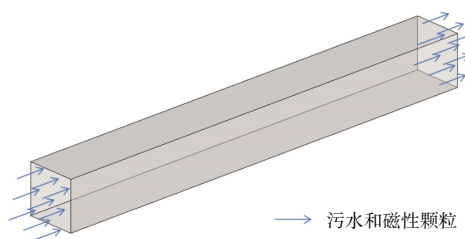


图 1 反应器三维几何模型

Fig.1 3D geometric model of reactor

型。此外,模拟过程还基于 Fluent 中磁流体动力学(MHD)模块的开发来实现流场和磁场之间的耦合。边界条件如下:入口为固液两相流,固相体积分数为 0.005,入口速率为 0.02 m/s;出口为压力出口,磁场强度为 30 mT;所有壁面均为无滑移壁面。

1.2 磁化反应器内流体压力模拟

有研究发现弱磁场能够加速 ZVI 表面的腐蚀,促使持久性有机物的减少^[18-19]。从具体作用上看,洛伦兹力会导致 ZVI 表面的扩散层变窄并增强质量传输,而磁梯度力会加速 ZVI 的腐蚀^[20-21]。

反应器内的磁场分布模拟如图 2 所示。

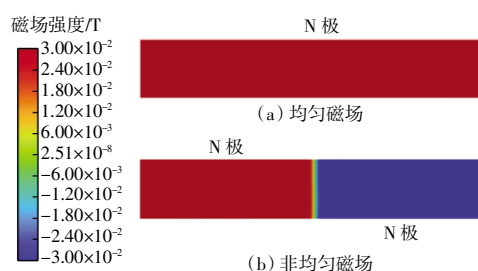


图 2 磁场分布模拟

Fig.2 Simulation of distribution of magnetic field

磁梯度为单位距离内磁场强度的变化值。由图 2 可知,均匀磁场下,反应器内具有稳定的磁场强度;而非均匀磁场下,在磁场方向产生变化的中间区域会出现很强的磁梯度。

反应器内磁场力分布模拟如图 3 所示。

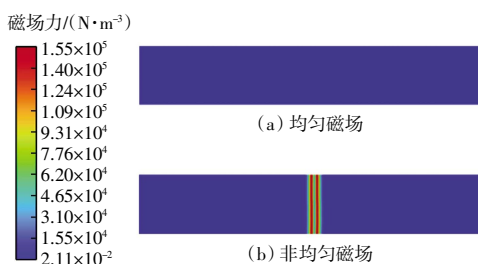


图 3 磁场力分布模拟

Fig.3 Simulation of distribution of magnetic field

由图 3 可知,均匀磁场提供的磁场力在整个反应

器中稳定在 $2.11 \times 10^{-2} \text{ N/m}^3$, 而非均匀磁场由于磁梯度的存在, 磁场力在反应器中间区域会骤然增大。非均匀磁场下, 磁梯度力不仅能提高 ZVI 的反应活性, 同时还能加速溶液中顺磁离子向 ZVI 表面的移动^[22]。

反应器内流体压力分布模拟如图 4 所示。

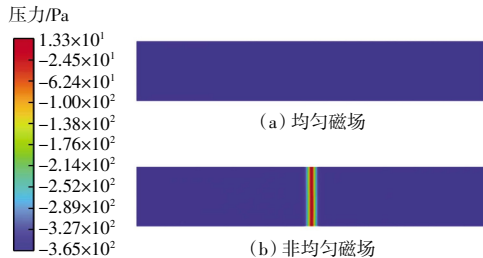


图 4 磁场内流体压力分布模拟

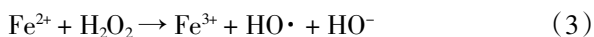
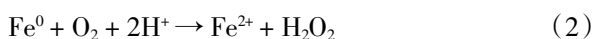
Fig. 4 Simulation of distribution of fluent pressure in magnetic field

由图 4 可看出, 非均匀磁场下, 反应器中部的流体压力比均匀磁场下高出 350 Pa, 可见磁梯度力改变了反应器中流体的压力。

布鲁纳-埃米特-特勒吸附等温线即 BET 等温吸附原理如式(1)所示:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c^{-1}}{V_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

式中: V 为吸附体积; V_m 为表面单层的饱和和吸附容量 (气体含量); P 为吸附平衡时的压力; P_0 为给定温度下被吸附气体的饱和蒸汽压; c 为常数, 与吸附热有关。由式(1)可知, 压力越高, ZVI 吸附性能越高。ZVI 氧化反应公式如式(2)、式(3)所示:



磁梯度提高了溶液的压强, 压强增加又会提高 ZVI 对氧气的吸附效率。磁梯度的存在显著增加了 O_2 消耗, 从而加速 ZVI 的腐蚀, 降低其钝化速度, 即降低 ZVI 的氧化速率, 因此, 可延缓 ZVI 的老化。ZVI 的腐蚀会加速其表面 Fe^{2+} 的释放, 提高了 ZVI 表面与氯酚类有机物结合的效率。因此, 非均匀磁场下, ZVI 对于氯酚的去除效果要优于均匀磁场。

1.3 磁化反应器内流体压力优化

磁梯度主要受磁场的空间分布和效用距离的影响。首先, 对反应器内非均匀磁场的空间分布进行优化分析。本研究将非均匀磁场分别设置为两段式、三段式和四段式, 其磁场形态及磁梯度分布如图 5 所示, 反应器内流体压力分布如图 6 所示。

由图 5 和图 6 可知, 3 种段式的非均匀磁场下, 在磁梯度变化区域内, 流体的压力变化均在 N-S 极之间产生, 最大压力值均为 13.3 Pa。由于 ZVI 颗粒比表面

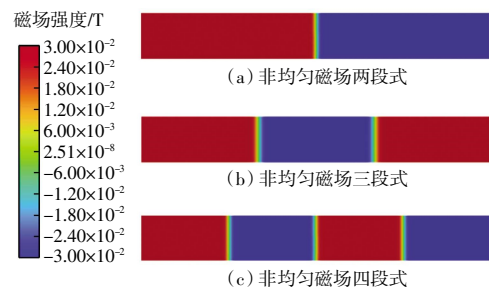


图 5 非均匀磁场不同段式的磁场分布

Fig. 5 Distribution of magnetic fields in different segments of non-uniform magnetic field

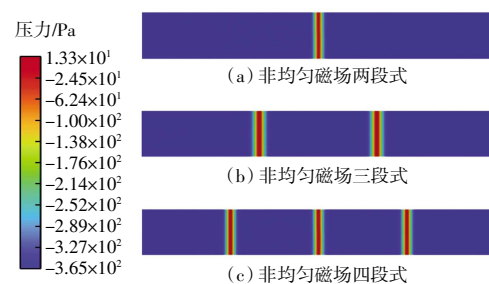


图 6 非均匀磁场不同段式的压力分布

Fig. 6 Pressure distribution in different segments of non-uniform magnetic field

积一定, 因此在不同段式磁场下, ZVI 对于氧气的吸附效率是一致的。从工艺简化视角分析, 确定两段式为非均匀磁场的最佳处理工况。

进一步对反应器内磁梯度的效用距离进行分析优化。本研究中, 分别考察效用距离为 $n = 0, 10, 20$ 和 30 mm 的非均匀磁场, 不同磁梯度效用距离下非均匀磁场内磁场强度和流体压力的分布分别如图 7 和图 8 所示。结合图 7 和图 8 可知, 随着磁梯度效用距离的增加, 反应器中高压区域也随之变宽; 然而, 随着磁梯度横向范围的扩大, 该区域的磁场强度则会迅速降低, 在反应器中段, 更多区域的磁场强度几乎接近 0, 磁场作用对 ZVI 腐蚀程度的影响几乎消失。因此, 当磁梯度的效用距离 $n = 0 \text{ mm}$ 时, 磁场对 ZVI 吸附性能的提升最有利。

1.4 磁化反应器内磁性颗粒沉积模拟优化

ZVI 颗粒在水中的分布状态对其吸附性能也会产生重要影响。工艺运行中颗粒不可避免会在反应器底部发生沉积现象, 导致该部分颗粒与污染物接触的比表面积大大减少, 抑制了有机污染物向 ZVI 表面的传质过程。因此, 本研究进一步考察了非均匀磁场对磁性颗粒在反应器底部沉积的影响, 非均匀磁场不同段式 ($n = 0$)、两段式非均匀磁场不同效用距离下反应器底部的颗粒沉积情况分别如图 9 和图 10 所示。

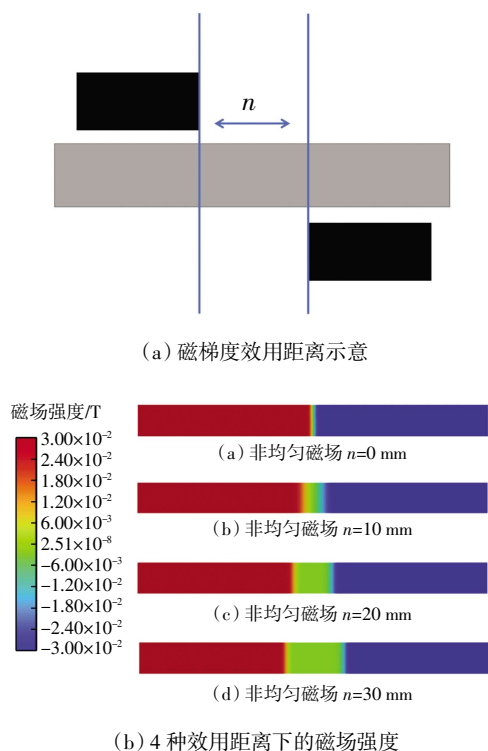


图 7 非均匀磁场不同效用距离下的磁场强度分布

Fig. 7 Distribution of magnetic field strength at different utility distances within non-uniform magnetic field

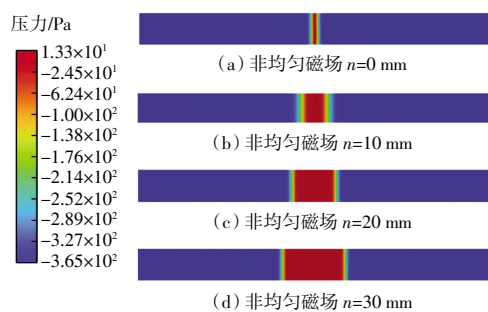


图 8 非均匀磁场不同效用距离下的流体压力分布

Fig. 8 Distribution of fluent pressure at different utility distances within non-uniform magnetic field

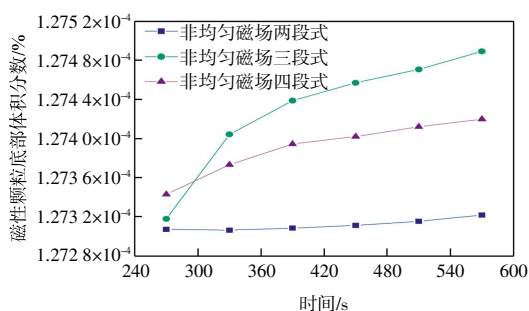


图 9 非均匀磁场不同段式下反应器底部颗粒体积分数

Fig. 9 Volume fraction of particles at bottom of reactor under different segments in non-uniform magnetic field

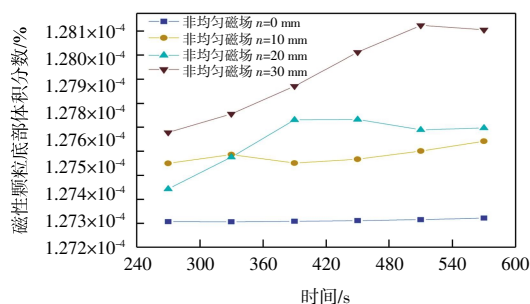


图 10 非均匀磁场不同效用距离下反应器底部颗粒体积分数

Fig. 10 Volume fraction of particles at bottom of reactor under different utility distances in non-uniform magnetic field

由图 9 可知,非均匀三段式和四段式工况下,底部颗粒沉积量较两段式增速更快。570 s 后,两段式工况的颗粒沉积量并无显著增加,始终保持在低位。因此,非均匀磁场两段式工况下,磁性颗粒沉积更少。由图 10 可见,非均匀磁场两段式 $n=0$ mm 工况时,磁性颗粒沉积最少,此时有最佳的防沉积效果。

2 实验验证

2.1 实验准备

原料与试剂:4-氯苯酚(4-CP),英国 Johnson Matthey 公司;氯化钠,天津金玻化实验设备销售有限公司;浓硝酸,山东鲁光信息工程有限公司;铁粉(100 目),北京德科岛金科技有限公司。以上试剂纯度均为试剂级,收到即使用。去离子超纯水($18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)由 Barnstead 净化系统(美国 Barnstead 公司)制备。

实验仪器:PTFE 过滤器,美国 Millipore 公司;BELL8010 型单通道特斯拉计,德国 PHYWE 公司;LC-15C 型高效液相色谱仪,日本岛津公司。

磁场构建:在长 $18 \text{ cm} \times$ 宽 $2 \text{ cm} \times$ 高 2 cm (壁厚 2 mm)的反应器上下方以 S 型贴壁放置长 $9 \text{ cm} \times$ 宽 $2 \text{ cm} \times$ 高 0.25 cm 的长方体薄磁体,构建磁场方向产生剧烈变化的梯度磁场,即非均匀磁场,在反应器上方贴壁放置长 18 cm 、宽和高不变的磁体来构建磁场方向基本稳定的均匀磁场,如图 11 所示。经特斯拉计测量,反应器中的磁通量密度约为 30 mT 。所有实验均在室温(22.0 ± 0.5) $^{\circ}\text{C}$ 下进行。

2.2 不同磁场条件下对 4-氯苯酚的降解实验

在 1 L 水中投放 1 g 铁粉,随后加入 4-氯苯酚(4-CP)原液(1.5 mmol/L),制备好的溶液未经缓冲,空气平衡,用硝酸将溶液初始 pH 值调至 3.0。实验采用不同磁场分布方式分别循环运行 4 h ,如图 12 所示。用

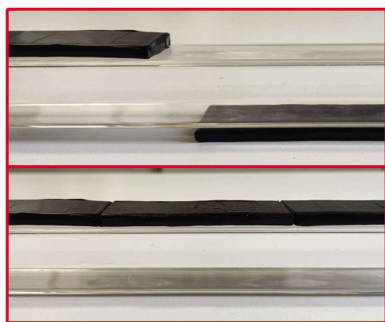


图 11 反应器的磁场分布

Fig.11 Distribution of magnetic field in reactor

注射器按固定时间间隔从反应器中抽出 1 mL 样品,通过 0.22 μm PTFE 过滤器注入 10 mL 取样瓶。所有实验均至少重复 3 次以确保重现性。

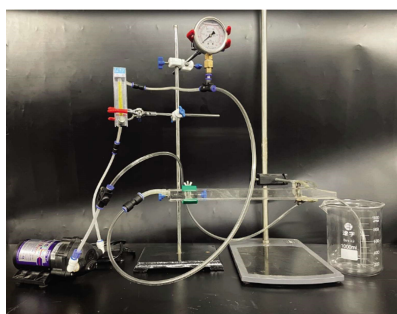


图 12 实验验证装置

Fig.12 Experimental verification device

通过高效液相色谱仪对 4-CP 及其降解产物进行定量分析。检测器和色谱柱分别为 UV-Vis 检测器和 C18 柱(Wonda Sil, 5 μm , 4.6 mm \times 250 mm)。流动相为 0.1% 磷酸和乙腈,两者体积比例为 40 : 60,流速为 0.7 mL/min,柱温为 35 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 非均匀磁场对 4-CP 的降解效果分析

根据模拟优化结果,对 2 类磁场条件进行实验验证。各工况单循环过滤 4 h,每组重复 3 次,实验结果取均值,溶液中 4-CP 的剩余含量如图 13 所示。

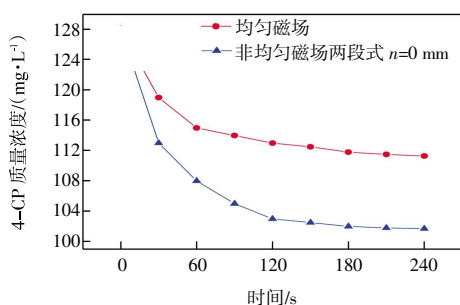


图 13 溶液中 4-CP 剩余含量

Fig. 13 Residual content of 4-CP in solution

由图 13 可知,4-CP 在实验前 30 min 降解速度很

快。但由于 ZVI 比表面积一定,当其表面充分氧化后,Fe²⁺的释放受到抑制,从而减缓对 4-CP 的吸附。因此,运行后期 4-CP 降解速率均减小并趋于稳定。比较 2 种工况,非均匀磁场条件下溶液中 4-CP 剩余含量始终稳定低于均匀磁场条件,ZVI 对 4-CP 的吸附率更高。随着反应时间的增加,均匀磁场 4-CP 降解率为 13.05%,非均匀磁场中 4-CP 降解率为 20.55%,非均匀磁场降解能力是均匀磁场的 1.57 倍。非均匀磁场中,由于洛伦兹力和磁梯度力的协同作用,降低了 ZVI 自身的钝化率,从而提高其吸附效果,实验结论与模拟分析趋势相一致。

3 结论

(1) 非均匀磁场中磁梯度力的存在提高了反应器内的流体压力,有利于降低 ZVI 的钝化率,提高其表面的传质能力。

(2) 经优化后的非均匀磁场中,磁性颗粒在反应器中的防沉积效果明显,从而可加速污染物向 ZVI 表面的吸附过程。

(3) 验证试验表明,均匀磁场中 4-CP 降解率为 13.05%,非均匀磁场中 4-CP 降解率为 20.55%,非均匀磁场降解能力是均匀磁场的 1.57 倍。与均匀磁场相比,经优化的非均匀磁场进一步提高了反应器中 ZVI 对 4-CP 的去除率。

参考文献:

- [1] KIDAK R, INCE N H. Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: A review of current research[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2006, 13(3): 195-199.
- [2] SMOLIN S K. Self-regeneration of a fixed bed of biologically activated carbon during removal of 2-chlorophenol from water[J]. Journal of Water Chemistry and Technology, 2018, 40(5): 258-264.
- [3] MURCIA M D, GÓMEZ M, GÓMEZ E, et al. Testing a Pseudomonas putida strain for 4-chlorophenol degradation in the presence of glucose[J]. Desalination and Water Treatment, 2012, 40: 33-37.
- [4] MOXLEY E, PUERTA-FERNÁNDEZ E, GÓMEZ E J, et al. Influence of abiotic factors temperature and water content on bacterial 2-chlorophenol biodegradation in soils[J]. Frontiers in Environmental Science, 2019, 7: 41.
- [5] MOORE S L, BERTHOMIER L, BRAGANZA C D, et al. Identification, library synthesis and anti-vibriosis activity of 2-benzyl-4-chlorophenol from cultures of the marine bacterium

- Shewanella halifaxensis[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2016, 26(13): 3086-3088.
- [6] OPUTU O U, FATOKI O S, OPEOLU B O, et al. Degradation pathway of ozone oxidation of phenols and chlorophenols as followed by LC-MS-TOF[J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2020, 42(4): 294-318.
- [7] PERA-TITUS M, GARCÍA-MOLINA V, BAÑOS M A, et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 47(4): 219-256.
- [8] SIYAL M I, LEE C K, KIM J O. Degradation of humic acid by ZVI based sono-Fenton as a pretreatment for reducing organic fouling likely in membrane distillation[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2017, 99: 167-171.
- [9] HETFLEJŠ J. Chemical destruction of PCBs[J]. *The Environmentalist*, 1983, 3(1): 64-65.
- [10] 陈小英, 刘智武, 裘建平, 等. 紫外-臭氧联合矿化水溶液中的活性蓝 19 染料[J]. *浙江工业大学学报*, 2010, 38(5): 486-490.
- CHEN X Y, LIU Z W, QIU J P, et al. Mineralization of RB19 in aqueous solution with ozone in combination with ultraviolet irradiation[J]. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 2010, 38(5): 486-490 (in Chinese).
- [11] GUI W Y, ZHANG C L, ZHU W C, et al. Application of two morphologies of Mn_2O_3 for efficient catalytic ortho-methylation of 4-chlorophenol[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(34): 20836-20849.
- [12] LI D, MAO Z, ZHONG Y, et al. Reductive transformation of tetrabromobisphenol A by sulfidated nano zerovalent iron[J]. *Water Research*, 2016, 103: 1-9.
- [13] WU S X, DENG S, MA Z F, et al. Ferrous oxalate covered ZVI through ball-milling for enhanced catalytic oxidation of organic contaminants with persulfate[J]. *Chemosphere*, 2022, 287(Pt 4): 132421.
- [14] ULLAH S, GUO X J, LUO X Y, et al. Rapid and long-effective removal of broad-spectrum pollutants from aqueous system by ZVI/oxidants[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2020, 14(5): 89.
- [15] FENG P, GUAN X H, SUN Y K, et al. Weak magnetic field accelerates chromate removal by zero-valent iron[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2015, 31: 175-183.
- [16] BRIDGEMAN J, JEFFERSON B, PARSONS S A. The development and application of CFD models for water treatment flocculators[J]. *Advances in Engineering Software*, 2010, 41(1): 99-109.
- [17] BAGHERI M, MOHSENI M. Computational fluid dynamics (CFD) modeling of VUV/UV photoreactors for water treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 256: 51-60.
- [18] GUAN X H, JIANG X, QIAO J L, et al. De complexation and subsequent reductive removal of EDTA-chelated Cu II by zero-valent iron coupled with a weak magnetic field: Performances and mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 688-694.
- [19] CHO D W, SONG H, SCHWARTZ F W, et al. The role of magnetite nanoparticles in the reduction of nitrate in groundwater by zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 2015, 125: 41-49.
- [20] INABA T, SAKAZUME T, YAMASHITA Y, et al. Magnetic particle movement program to calculate particle paths in flow and magnetic fields[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 351: 37-46.
- [21] FAN P, SUN Y K, QIAO J L, et al. Influence of weak magnetic field and tartrate on the oxidation and sequestration of Sb (III) by zerovalent iron: Batch and semi-continuous flow study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 343: 266-275.
- [22] ZHANG Y, GAO X Y, XU C H. The sequestration of Cr(VI) by zero valent iron under a non-uniform magnetic field: An interfacial dynamic reaction[J]. *Chemosphere*, 2020, 249: 126057.

本文引文格式:

郭幸斐, 王连进, 马瑞远. 均匀磁场对零价铁吸附性能影响的计算流体力学模拟分析[J]. *天津工业大学学报*, 2025, 44(1): 47-52.

GUO X F, WANG L J, MA R Y. CFD simulation analysis of impact of non-uniform magnetic field on ZVI adsorption performance[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(1): 47-52(in Chinese).