

孔板型空化器羟自由基产量影响因素分析

翟磊, 董守平, 冯高坡, 马红莲, 耿岱

中国石油大学(北京)机电工程学院, 北京 102249

摘要 利用空化释放出的能量对过程进行强化是能量利用的新途径, 羟自由基 $\cdot\text{OH}$ 产量直接反应了空化的强度和效果, 为了提高 $\cdot\text{OH}$ 产量, 寻求最优空化条件, 对水力空化 $\cdot\text{OH}$ 产量的影响因素进行了实验研究。以多孔孔板作为空化的发生元件, 采用亚甲基蓝作为 $\cdot\text{OH}$ 的捕捉剂, 利用紫外-分光光度法间接测量 $\cdot\text{OH}$ 产量。分析了亚甲基蓝溶液浓度、入口压力、溶液温度、氧气混合速度和反应时间对 $\cdot\text{OH}$ 产量的影响规律。研究表明, 亚甲基蓝溶液浓度在 $16\sim 19\mu\text{mol/L}$ 时对 $\cdot\text{OH}$ 的捕捉有较高的灵敏度和精确度; 入口压力、溶液温度和氧气混合速度分别为 0.2MPa 、 30°C 和 45L/h 的条件时, $\cdot\text{OH}$ 产量最高; 反应时间与 $\cdot\text{OH}$ 产量呈近似线性关系。

关键词 空化; 羟基; 孔板; 亚甲基蓝

中图分类号 TQ110.1

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)03-0046-05

Influencing Factors of Hydroxyl Production in Orifice-typed Cavitation Reactor

ZHAI Lei, DONG Shouping, FENG Gaopo, MA Honglian, GENG Dai

Mechanics and Electronic Engineering College, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

Abstract The cavitation associated with the formation, growth and the collapse of micro-bubbles leads to the generation of very high pressures and temperatures locally, which can cause a series of physical and chemical reactions. The molecular link of hydrone in the solution is broken by the energy released from the high pressures and temperatures in hydrodynamic cavitation, which would generate the hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) radical. Therefore, the energy released in hydrodynamic cavitation can be used to enhance some chemical reaction, as a new approach of energy utilization. In addition, the production of hydroxyl radical reflects the strength and effect of cavitation. The influencing factors of $\cdot\text{OH}$ production of hydrodynamic cavitation are investigated in this paper in order to increase the production of $\cdot\text{OH}$ and find the best cavitation reaction conditions. Multi-hole orifices are used as the reactor of hydrodynamic cavitation. Methylene Blue (MB) is used as the catcher for hydroxyl radicals induced in hydrodynamic cavitation. An ultraviolet-visible spectrophotometer is used to measure the amount of induced hydroxyl radicals. The relations between $\cdot\text{OH}$ production and MB solution strength, inlet pressure, solution temperature, mixing velocity of oxygen are analyzed. The experimental results show that the experimental method mentioned above is an efficient approach to quantitatively analyze the relationship between the production of $\cdot\text{OH}$ and the cavitation intensity or the cavitation effect. The catching ratio to the $\cdot\text{OH}$ is basically constant under the condition that the MB solution strength is in the range of 16 to $19\mu\text{mol/L}$ for the ideal sensibility and accuracy of catching $\cdot\text{OH}$. The production of $\cdot\text{OH}$ is the highest under the condition that the inlet pressure is equal to 0.2MPa , the solution temperature is equal to 30°C and the mixing velocity of oxygen is equal to 45L/h . In addition, under adequate structural parameters, the production $\cdot\text{OH}$ is approximately linearly related with the reaction time of cavitation. The production of $\cdot\text{OH}$ can be raised through adjusting the inlet pressure, solution temperature, mixing velocity of oxygen, reaction time and other macro-parameters, as in the optimal cavitation conditions.

Keywords cavitation; hydroxyl; orifice; methylene blue

0 引言

水力空化作为一种新型物化处理技术已经应用于化学

和环境等领域^[1]。空化发生时, 空化泡溃灭瞬间释放的能量, 可以实现对化学反应过程的强化, 从而达到节能、增效的目

收稿日期: 2009-12-24

基金项目: 北京市重点学科建设项目(XK14140594)

作者简介: 翟磊, 博士研究生, 研究方向为流体机械与装备, 电子信箱: aaaa4317@sina.com; 董守平(通信作者), 教授, 研究方向为流体机械与装备、多项流, 电子信箱: dongshouping@163.com

的。该能量使流体中水分子的 O—H 键断裂,并分解为·OH 和·H,由于羟自由基·OH 含有未配对电子,化学性质活泼,很容易发生自由基反应,从而引发一系列化学反应。·OH 就是强化反应过程的诱导因素。空化的作用强度取决于空化引发的·OH 数量,·OH 数量越多,其化学活性越强,越容易引发和加速化学反应。而·OH 数量又与空化状态密切相关,涉及复杂的微观机制问题。在水力空化实际应用中,力求通过入口压力等宏观参数预测和调控·OH 产量,以达到最佳的空化强化效果。因此,定量检测空化产生的·OH 数量对研究空化的作用强度、强化效果及空化状态有重要意义。

水力空化产生的·OH 具有反应活性强、寿命短、浓度低的特点。因此要捕捉并准确测定·OH 的产量,就需要·OH 的捕捉剂与·OH 具有较强的亲和力并发生化学反应,而且其反应产物应具有良好的稳定性。

Gogate 等^[2-5]、Kumar 等^[6]、张晓冬等^[7]选用 KI 做·OH 捕捉剂,通过测定 KI 的氧化产物 I₂ 的浓度表征空化强度,从而研究·OH 对化学反应的作用效果。由于 KI 和 I₂ 稳定性较差,并且 KI 对·OH 的敏感度有限,用 I₂ 的浓度表征·OH 产量存在一定偏差;加之 KI 价格较高,对于大规模、大批量的水力空化实验来说造价过高。所以,采用 KI 做·OH 捕捉剂存在一定的缺陷。

亚甲基蓝(Methylene Blue,MB)是噻嗪类试剂,分子中含有二苯并硫噻嗪环系^[8],硫原子处于中间价态,对·OH 有高度的亲和力,与·OH 反应后生成氧化产物羟化亚甲基蓝(MB—OH)。氧化后的硫价态升高后失去发色基团,导致失色,可以通过测定 MB 溶液的吸光度来得出 MB 溶液的浓度;并且高价态的硫更难以被还原,MB 与·OH 的反应产物 MB—OH 具有良好的稳定性;从市场价格来看,MB 价格相对较低。所以在空化实验中可采用 MB 作为·OH 的捕捉剂。

Masami 等^[9]、Chiaki 等^[10]、Claudio 等^[11]、Zhang 等^[12]利用 MB 作为·OH 的捕捉剂分别研究了臭氧与叔丁醇氧化二甲基亚硝胺、过氧化钛悬浮液中 MB 褪色、自然水中某些无机阴离子强化超声降解染料废水和空穴溃灭强度与空化流中·OH 浓度的关系,实验结果都证明了 MB 作为·OH 的捕捉剂具有良好的稳定性。

为寻求最优空化条件,增加·OH 产量,提高空化对过程强化的能量利用率,对水力空化·OH 产量的影响因素进行了实验研究。以多孔孔板作为空化的发生元件,采用 MB 作为·OH 捕捉剂,利用紫外—分光光度法间接测量·OH 产量。分析了 MB 溶液浓度、入口压力、溶液温度、氧气混合速度及反应时间对·OH 产量的影响规律。为寻求最佳的空化强化条件提供实验依据。

1 实验部分

1.1 实验原理

采用 MB 捕捉水力空化产生的·OH,利用紫外—可见分光

光度计测定空化作用后 MB 溶液的吸收光谱,根据 Beer 定律,得出 MB 溶液相应的浓度变化,空化所产生·OH 的量即为 MB 与·OH 反应消耗的量^[13]。

1.2 实验装置

水力空化实验装置如图 1 所示,采用置于主管路中的多孔孔板为空化发生元件,孔板平面图如图 2 所示,结构参数如表 1。表中, α 为总孔周长与总过流面积之比, β_0 为孔面积与管道横截面积之比。调节管路中的阀 1 和阀 2,控制主管路的流量和空化器的入口压力,以改变水力空化的流体力学条

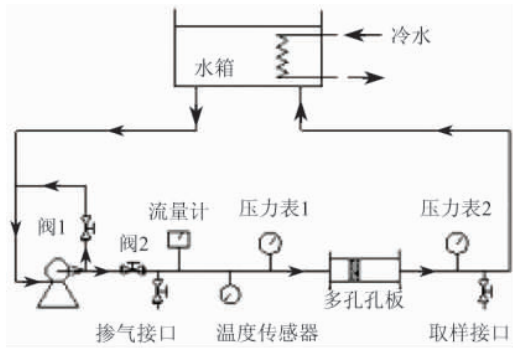


图 1 水力空化实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

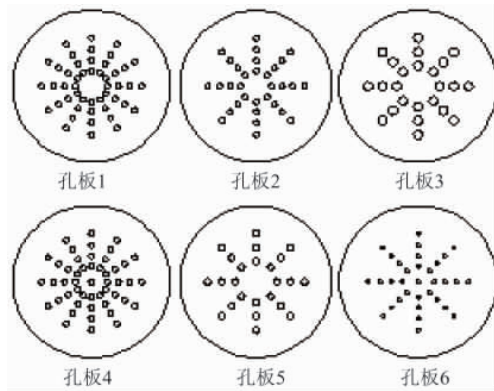


图 2 孔板平面图

Fig. 2 Structural drawing of orifices

表 1 孔板结构参数

Table 1 Structural parameters of orifice

编号	孔数	孔径/mm	厚度/mm	过流面积/mm ²	α	β_0
1	48	2.5	10	235.50	1.6	0.120
2	32	2.5	10	157.00	1.6	0.080
3	24	3	10	169.56	1.3	0.086
4	49	2.5	8	240.40	1.6	0.123
5	24	2.5	10	117.75	1.6	0.060
6	33	2	6	103.62	2.0	0.053

注: α 为总孔周长与总过流面积之比, β_0 为孔面积与管道横截面积之比。
Note: α represents the ratio of total opening perimeter to total open area,
 β_0 represents the ratio of total area of opening to pipe cross-sectional area.

件。循环液体的温度由置于水箱中的蛇形管冷却器调节。

1.3 实验过程

实验步骤如下：

1) 取一定量的 MB 试剂与蒸馏水配制出特定浓度的 MB 水溶液,作为水力空化处理的原溶液,注入水箱中。

2) 开启泵,使原料液流经空化发生段,调节阀 2,控制空化发生的水力学条件。

3) 开启水箱中的冷却器,控制溶液温度保持恒定。

4) 记录运行时间以及相应的压力、流量和温度,定时提取试样分析。

5) 更换孔板,用新鲜溶液重复步骤 1)~4)。

1.4 羟自由基的检测

在对实验样品分析之前,需用已知浓度的 MB 溶液标定工作曲线。用紫外-可见分光光度计(VIS-723,上海第三分析仪器厂,波长范围 320~1100nm)测定其吸收光谱,MB 溶液在波长 664nm 处有最大吸光度。实验表明,MB 溶液浓度在 0~25 $\mu\text{mol/L}$ 范围内,其浓度与吸光度呈良好的线性关系,测得的吸光度-浓度工作曲线如图 3 所示。该曲线的线性拟合方程为

$$A=0.02956+0.07359C_{\text{MB}} \quad (1)$$

其中, A 为 MB 溶液的吸光度, C_{MB} 为 MB 溶液的浓度。

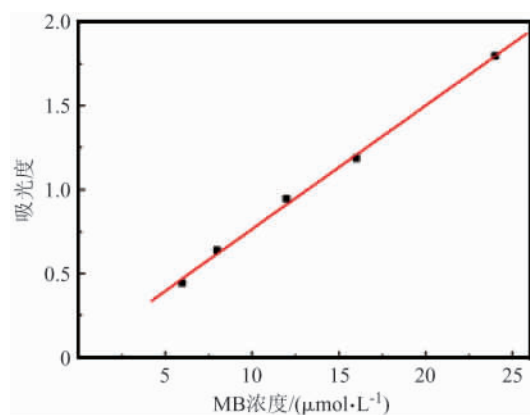


图 3 标准工作曲线

Fig. 3 Standard working curve

在式(1)的基础上,计算出空化作用前后 MB 溶液吸光度的变化 ΔA , 得出 MB 与 $\cdot\text{OH}$ 反应后 MB 溶液浓度的变化 ΔC_{MB} , ΔC_{MB} 即为空化产生 $\cdot\text{OH}$ 的浓度 $C_{\cdot\text{OH}}$, 由此得到

$$C_{\cdot\text{OH}} = \Delta C_{\text{MB}} = \frac{\Delta A}{0.07359} \quad (2)$$

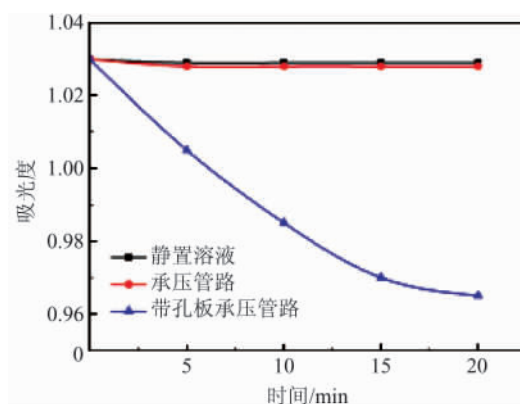
2 结果与讨论

2.1 对比实验

为了检验孔板型空化器的空化效果及溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 是否由空化所产生,进行如下对比实验。

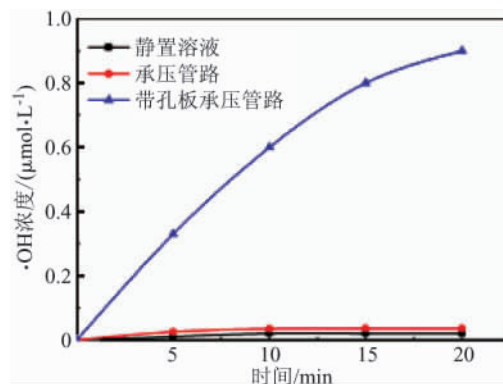
在室温下,用相同浓度 MB 溶液分别做 3 组实验: ① 溶

液静止放置; ② 溶液通过不安装孔板的主管路; ③ 溶液通过入口压力为 0.2MPa 安装孔板的主管路。图 4 为 3 组实验的吸光度和 $\cdot\text{OH}$ 浓度变化曲线。结果表明,MB 溶液在静止放置和通过不设孔板的管路时,其吸光度几乎没有变化,而溶液通过孔板时的吸光度值明显减小,说明 MB 溶液浓度减小,液体中有大量 $\cdot\text{OH}$ 产生,从而证明了实验装置确实使液体发生了空化,并伴有 $\cdot\text{OH}$ 产生。



(a) 吸光度变化曲线

(a) Absorbency variation curve



(b) $\cdot\text{OH}$ 浓度变化曲线

(b) Concentrations of $\cdot\text{OH}$ variation curve

图 4 吸光度与 $\cdot\text{OH}$ 浓度变化曲线

Fig. 4 Absorbencies and concentrations of $\cdot\text{OH}$

2.2 亚甲基蓝溶液浓度的影响

利用 MB 对 $\cdot\text{OH}$ 的捕捉能力表征空化强度,MB 溶液浓度是一个不容忽视的因素,为了确定捕捉 $\cdot\text{OH}$ 最合适的浓度,分别配置 8、10、14、18、20 $\mu\text{mol/L}$ 的 MB 溶液,在入口压力 $P_1=0.2\text{MPa}$,溶液温度 $T=25^\circ\text{C}$,孔数为 48,孔径为 2.5mm 的条件下进行实验,测得 $\cdot\text{OH}$ 浓度与 MB 溶液浓度的关系如图 5 所示。

由图 5 可知,当 MB 浓度较低时,对 $\cdot\text{OH}$ 的捕捉率较低,随着 MB 溶液浓度的增加,捕捉率也随之增加;当浓度超过 14 $\mu\text{mol/L}$ 时,对 $\cdot\text{OH}$ 的捕捉率增幅变缓,继续增加 MB 溶液

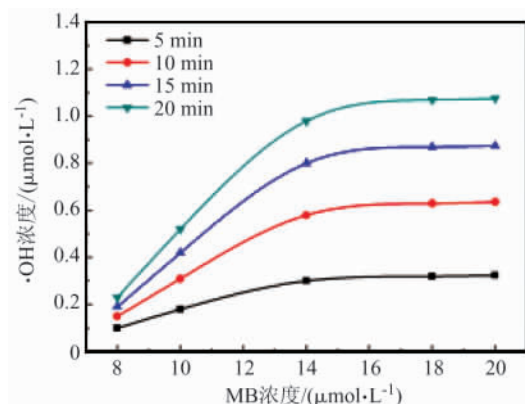


图5 $\cdot\text{OH}$ 浓度与 MB 溶液浓度的关系
Fig.5 Relationship between concentrations of $\cdot\text{OH}$ and MB solution

浓度, $\cdot\text{OH}$ 的捕捉率基本不变。说明 MB 溶液浓度对 $\cdot\text{OH}$ 的捕捉存在最佳浓度范围, 此实验条件下为 $16\sim 19\mu\text{mol/L}$ 。在以下测定入口压力、温度、反应时间的影响实验时, MB 溶液浓度取 $18\mu\text{mol/L}$ 。

2.3 入口压力的影响

空化器入口压力是影响空化初生、发育和发展的重要因素, 实验考查了孔板在入口压力为 $0.1\sim 0.5\text{MPa}$, 作用时长 20min 的条件下对 $\cdot\text{OH}$ 产量的影响规律, 实验所得 $\cdot\text{OH}$ 浓度与入口压力的关系如图 6 所示。

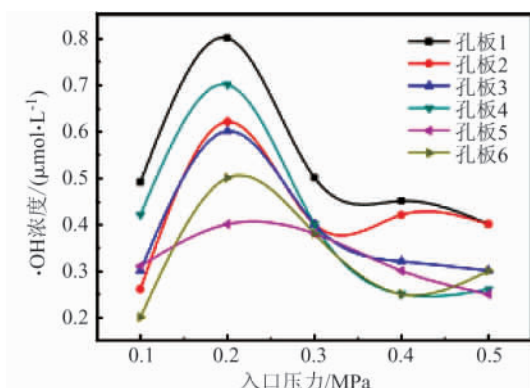


图6 入口压力对 $\cdot\text{OH}$ 浓度的影响
Fig. 6 Relationship between concentrations of $\cdot\text{OH}$ and inlet pressure

由图 6 可知, 入口压力 P_1 对 $\cdot\text{OH}$ 的产量有双重影响, 所有孔板均在 0.2MPa 附近时 $\cdot\text{OH}$ 产量最高。在空化初生和发展阶段, 适当增加 P_1 可以使孔板前后产生较大压降, 能够产生接近液体饱和蒸气压的最低压力, 从而增强空化效果, 提高 $\cdot\text{OH}$ 产量。但随着 P_1 的提高, 孔板后的射流区域不断扩展, 达到管壁形成强烈扰动, 流体阻力增大, 减弱了空化效果, 降低了 $\cdot\text{OH}$ 产量。

2.4 温度的影响

溶液温度控制在 40°C 以下, 入口压力为 0.2MPa , 作用时

长为 5min 的条件下, 考查了温度对 $\cdot\text{OH}$ 产量的影响规律, 实验结果如图 7 所示。

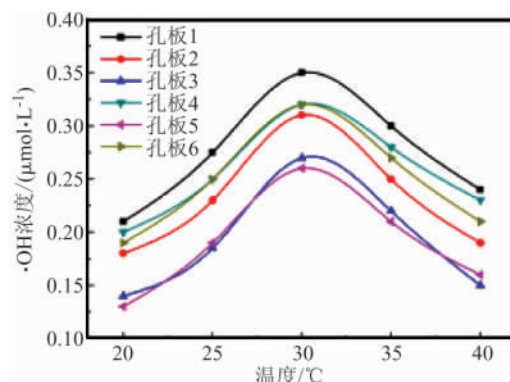


图7 温度对 $\cdot\text{OH}$ 浓度的影响
Fig. 7 Relationship between concentrations of $\cdot\text{OH}$ and solution temperature

由图 7 可知, 溶液温度对 $\cdot\text{OH}$ 的产量有双重影响, 在 30°C 附近时 $\cdot\text{OH}$ 产量最高。在空化的初始阶段, 适当提高溶液温度有利于气核发育, 促进空化的进行, 提高 $\cdot\text{OH}$ 产量。当温度升高到一定值时, 增温反而会降低气核的溶解度, 影响空化的初生, 同时, 溶液蒸发速度加快, MB 浓度降低, 影响 MB 对 $\cdot\text{OH}$ 的捕捉率。

2.5 反应时间的影响

溶液温度保持在 30°C , 入口压力为 0.2MPa 的条件下考查了反应时间对 $\cdot\text{OH}$ 浓度的影响规律, 结果如图 8 所示。

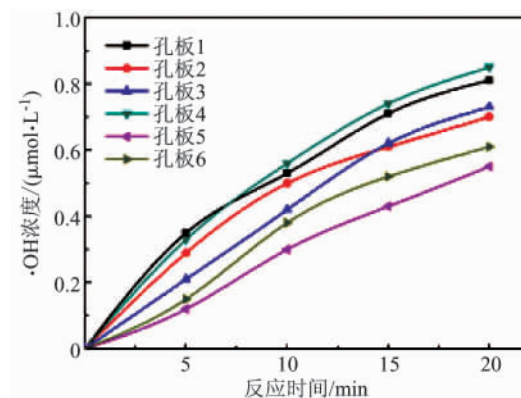


图8 反应时间对 $\cdot\text{OH}$ 浓度的影响
Fig. 8 Relationship between concentrations of $\cdot\text{OH}$ and reaction time

图 8 表明, 随着作用时间的延长, 溶液循环次数不断增加, 每次通过孔板都会发生空化, 并产生 $\cdot\text{OH}$, MB 溶液不断与之反应, MB 的浓度不断减小。通过式(2)换算后, 得出 $\cdot\text{OH}$ 浓度与反应时间的关系, 两者之间呈近似线性关系。

2.6 氧气混合速度的影响

在温度为 30°C , 入口压力为 0.2MPa , 反应时长为 5min 的条件下, 向 MB 溶液中通入氧气(高压氧气罐提供高纯度氧气

源),实验考查了不同氧气混合速度对 $\cdot\text{OH}$ 浓度的影响,结果如图9所示。

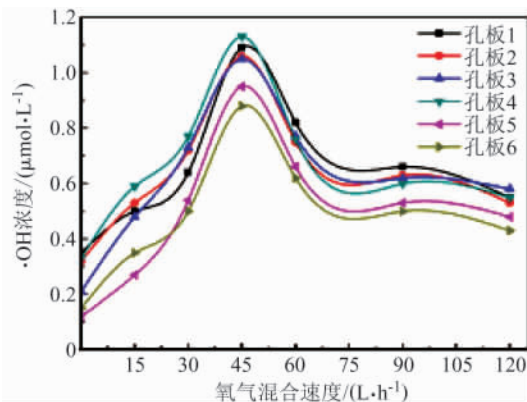


图9 氧气混合速度对 $\cdot\text{OH}$ 浓度的影响

Fig. 9 Relationship between concentrations of $\cdot\text{OH}$ and mixing velocity of oxygen

图9表明,当氧气混合速度在45L/h附近时, $\cdot\text{OH}$ 产量最高。当向溶液中通入氧气时,提高了溶液中的气核含量,有利于产生空化;由于氧气参加反应,促进了空化泡溃灭时生成更多的 $\cdot\text{OH}$,使得溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的数量增加,但是通入过量氧气,会使溶液的物理性质改变,增加了溶液的可压缩性,导致空化泡的溃灭压强减小,同时,由于过量气体的存在,空化发生区域产生大量的空泡云,发生气塞,从而降低了空化强度。

3 结论

1) 孔板型空化器使流体发生了空化,并产生大量 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 的产量直接反映了空化的强度和效果。

2) 利用紫外-可见分光光度法,以MB为试剂,定量检测孔板型空化器产生的 $\cdot\text{OH}$,具有灵敏度高、稳定性好、操作方便等优点,可以为定量分析 $\cdot\text{OH}$ 产量与空化强度及空化效果的关系提供一种有效的手段。

3) 以MB为 $\cdot\text{OH}$ 的捕捉剂,溶液浓度在16~19 $\mu\text{mol/L}$ 范围内时可以保证 $\cdot\text{OH}$ 检测的灵敏度与精确度。

4) 在空化器结构参数一定的情况下,通过调节入口压力、溶液温度、氧气混合速度和反应时间等宏观参量可以提高 $\cdot\text{OH}$ 产量,从而获得最优的空化条件及最佳的空化效果。

参考文献 (References)

- [1] 翟磊, 董守平, 冯高坡, 等. 水力空化与臭氧联合降解油田污水初步试验研究[J]. 科技导报, 2009, 27(6): 38-42.
Zhai Lei, Dong Shouping, Feng Gaopo, *et al.* *Science & Technology Review*, 2009, 27(6): 38-42.
- [2] Vichare N P, Gogate P R, Pandit A B. Optimization of hydrodynamic cavitation using a model reaction [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2000, 23(8): 683-690.
- [3] Gogate P R, Pandit A B. A review and assessment of hydrodynamic cavitation as a technology for the future [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2005(12): 21-27.

- [4] Gogate P R, Shirgaonkar I Z, Sivakumar M, *et al.* Cavitation reactors: Efficiency assessment using a model reaction [J]. *AIChE Journal*, 2001, 47(11): 2526-2538.
- [5] Gogate P R, Pandit A B. Engineering design methods for cavitation reactors (II): Hydrodynamic cavitation [J]. *AIChE Journal*, 2000, 46(8): 1642-1649.
- [6] Kumar P S, Kumar M S, Pandit A B. Experimental quantification of chemical effects of hydrodynamic cavitation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55: 1633-1639.
- [7] 张晓冬, 李志义, 武君, 等. 水力空化对化学反应的强化效应 [J]. 化工学报, 2005, 56(2): 262-265.
Zhang Xiaodong, Li Zhiyi, Wu Jun, *et al.* *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2005, 56(2): 262-265.
- [8] 邢其毅, 徐瑞秋, 周政. 基础有机化学 [M]. 北京: 人民教育出版社, 1989: 1143.
Xing Qiyi, Xu Ruiqiu, Zhou Zheng. *Fundamental of organic chemistry* [M]. Beijing: People's Education Press, 1989: 1143.
- [9] Masami O, Koji K, Mari A, *et al.* Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) by ozonation of dyes and related compounds [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(11): 1724-1730.
- [10] Chiaki O, Mahmoud F D, Yasuo L, *et al.* Decolorization of methylene blue in aqueous suspensions of titanium peroxide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(1-2): 551-556.
- [11] Claudio M, Paolo P, Valter M, *et al.* Enhancement of dye sonochemical degradation by some inorganic anions present in natural waters [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 77(3-4): 308-316.
- [12] Zhang X D, Fu Y, Li Z Y, *et al.* The collapse intensity of cavities and the concentration of free hydroxyl radical released in cavitation flow [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2008, 16(4): 547-551.
- [13] 张晓冬, 杨会中, 李志义. 水力空化强度与空化自由基产量的关系 [J]. 化工学报, 2007, 58(1): 27-32.
Zhang Xiaodong, Yang Huizhong, Li Zhiyi. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2007, 58(1): 27-32.

(责任编辑 刘志远)

本期九宫填数答案

九宫		难度系数◆◆◆◆◇									
5	7	9	8	3	2	4	6	1			
8	2	4	9	1	6	5	3	7			
3	1	6	4	5	7	2	8	9			
1	5	7	6	9	8	3	4	2			
6	8	2	3	7	4	1	9	5			
4	9	3	1	2	5	8	7	6			
2	6	8	5	4	9	7	1	3	2	8	6
7	4	1	2	6	3	9	5	8	3	1	4
9	3	5	7	8	1	6	2	4	9	5	7
									5	6	1
									8	7	2
									4	3	9
									2	8	6
									3	4	7
									1	9	5