

水力空化场对水解离过程中羟基自由基的影响

梁雅琼, 马凤云*, 冶育芳, 陈吉超, 刘景梅, 钟梅

(新疆大学化学化工学院, 新疆维吾尔自治区煤炭清洁转化与化工过程重点实验室, 新疆乌鲁木齐 830046)

摘要:水力空化对化学反应的强化作用取决于空化引发自由基的数量, 自由基越多空化效果越好。以甲基紫溶液(MV)作为羟基自由基的捕捉剂, 利用紫外-可见分光光度法测量水力空化过程中释放的·OH自由基产生量。考察了反应终温、物料加入量和反应时间对水力空化过程中·OH自由基产生量的影响, 得出有利于空化发生以及提高空化作用强度的适宜操作条件。

关键词:水力空化; 羟基自由基; 水解离; 甲基紫溶液

中图分类号: TV131

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)05-0104-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.05.023

Influence of hydraulic cavitation field on hydroxyl radical in hydrolysis process

LIANG Ya-qiong, MA Feng-yun*, YE Yu-fang, CHEN Ji-chao, LIU Jing-mei, ZHONG Mei

(Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process of Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: The strengthening effect of hydraulic cavitation on chemical reaction depends on the number of free radicals induced in hydraulic cavitation, and the more the free radicals, the better the cavitation effect. The generation amount of ·OH radicals in the hydraulic cavitation process is determined by ultraviolet-visible spectrophotometer, using methyl violet solution (MV) as the catcher for hydroxyl radical. The effects of temperature at reaction end, addition amount of materials and reaction time on the generation amount of ·OH radicals in the hydraulic cavitation process are investigated and the suitable operating conditions that are benefit to cavitation and can help to strengthen hydrodynamic cavitation are obtained.

Key words: hydraulic cavitation; hydroxyl radical; hydrolysis; methyl violet solution

近年来,水力空化技术广泛地应用于废水处理领域。Arati J.Barik等^[1]利用水力空化与O₃、UV等传统方法相结合降解副药废水,在反应温度为35℃、压力为0.4 MPa、pH=4的反应条件下,降解率高达96.53%。Manisha V. Bagal等^[2]利用水力空化联合H₂O₂、UV等降解双氯芬酸钠废水,在反应温度为35℃、压力为0.3 MPa、pH=4时降解率达95%。张波等^[3]利用水力空化联合H₂O₂降解罗丹明B废水,在压力为0.3 MPa、pH=3时降解率达95.12%。

水力空化发生时伴随着空泡的溃灭,溃灭时产生的高温高压足以打开结合力强的化学键,如可使水分子结合键断裂产生羟自由基和氢自由基(H₂O → ·OH+H·)^[4-6]。羟自由基是强氧化性自由基,是引发和强化化学反应过程的根本原因,空化过程中产生的数量也反映了空化作用的强度^[7-9]。

因此,定量检测水力空化产生的羟基自由基对研究空化的发生和空化的强化效应至关重要。笔者采用甲基紫(MV)作为·OH自由基的捕捉剂,甲基紫对·OH具有高的敏感性,其中具有高电子云密度的—C=C—基团可以与·OH发生亲电加成反应,使其褪色,并且捕捉后的产物具有良好的稳定性^[10]。通过紫外分光光度计测定其反应前后的吸光强度,间接测定空化过程中的·OH的产量。然后选择最优的方法研究工艺条件对空化效果的影响^[11]。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

试剂:指示剂甲基紫、H₂SO₄(分析纯)、NaOH(分析纯)。

实验装置及仪器:俄罗斯生产的孔板-文丘里式空化反应器;低温冷却循环泵;岛津UV2450紫外

收稿日期:2017-10-11;修回日期:2018-03-09

基金项目:国家-新疆联合基金重点项目(U1503293);自治区支撑计划项目(U1503293);新疆高校科研计划项目(2016B02027);自治区重点实验室开放课题(XJEDU2016S025)

作者简介:梁雅琼(1994-),女,硕士研究生,研究方向为水力空化,1061142529@qq.com;马凤云(1955-),女,硕士,教授,博士生导师,研究方向为能源化工,通讯联系人,ma_fy@126.com。

可见分光光度计;pH计和分析天平等。

1.2 实验装置

空化装置核心部件为由俄罗斯引进的“空化漩涡燃料处理器”,由反应系统和冷却系统两部分组成。反应系统主要由空化反应器、立式储罐、齿轮泵和管路等组成。空化反应器由2块多孔孔板和1个文丘里管组成的复合型空化反应器。空化反应器上端与管路连接,下端伸入罐内2/3处,保证在反应过程中一定浸没于物料之中。立式储罐容量为5 L,顶盖开有进料口和插口,可插入热电偶随时检测物料反应终温。物料出口位于立式储罐下端,安装三通管。一端为排液管,另一端与齿轮泵入口相接。在空化反应器上游管路中安装压力表,以测量反应压力。冷阱与立式储罐的夹套组成冷却系统。冷却介质为水和乙二醇体积比为1:1的混合溶液。实验装置如图1所示。

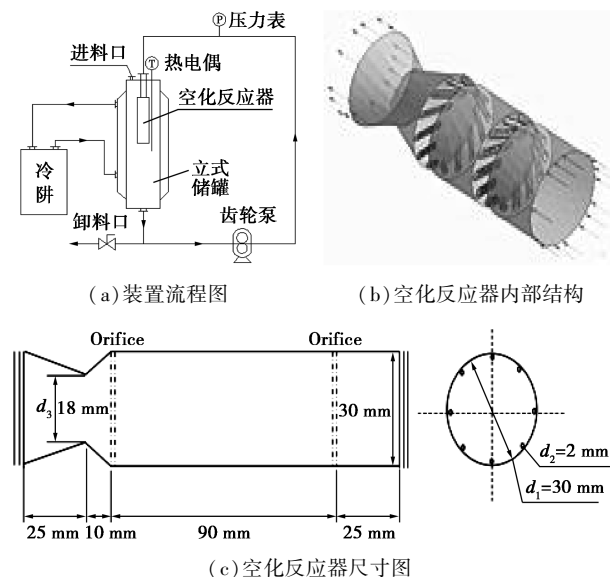


图1 水力空化反应装置

1.3 实验过程

1.3.1 水力空化过程

准确称取一定量的甲基紫试剂与蒸馏水,配制一定浓度的甲基紫水溶液,作为水力空化的反应物料,注入图1(a)所示的立式储罐内。开启冷却系统,冷却液开始循环,温度从室温降低至设定值。启动泵,物料在反应系统中循环。随着反应的不进行,物系温度不断升高。当达到需考察的反应条件时,关闭泵,停止反应,放出物料,静置冷却至室温,取样进行分析。

与一般反应相比,随着反应时间的延长,空化反应的反应温度是自动升高的。故这2个变量中只有

1个独立变量。对于本实验装置,水体系的温升曲线如图2所示。由图2可以看出,对于该体系,温升曲线大致可分为3段,其拟合回归方程分别为 $T=3.8t$ 、 $T=1.28t+12.7$ 和 $T=0.26t+42.2$;温升速率分别为 3.8 、 $1.28^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 $0.26^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

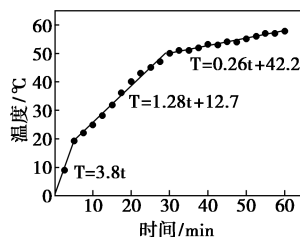


图2 水力空化升温曲线

1.3.2 羟基自由基的测定分析

配置一定浓度的甲基紫溶液,用紫外-可见分光光度计测定甲基紫溶液在波长583 nm处有最大吸光度,绘制甲基紫溶液的标准曲线,结果如图3所示。由图3可以看出,在甲基紫溶液浓度 $c \leq 0.020$ mmol/L范围内,其浓度与吸光度呈线性关系,其拟合方程为:

$$A = 52.39c \quad (1)$$

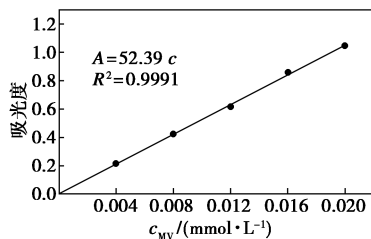


图3 甲基紫溶液标准曲线

在式(1)基础上测定空化作用前后的甲基紫溶液吸光度的变化 ΔA ,得出MV与 $\cdot\text{OH}$ 反应所消耗的浓度 ΔC_{MV} ,该浓度变化即空化产生羟基自由基的浓度 $C_{\cdot\text{OH}}$ 。

$$C_{\cdot\text{OH}} = \Delta C_{\text{MV}} = \Delta A / 52.39 \quad (2)$$

由式(2)即可得出水力空化产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基产生量。

1.3.3 适宜甲基紫浓度的确定

在反应终温为 45°C 、反应时间为20 min的条件下,考察不同浓度的甲基紫溶液对空化后释放的 $\cdot\text{OH}$ 的捕获能力,确定后续实验适宜的甲基紫浓度。 $\cdot\text{OH}$ 自由基产生量随MV溶液浓度的变化情况如图4所示。

由图4可以看出,经过水力空化反应后,甲基紫浓度为0.016 mmol/L时,捕获的 $\cdot\text{OH}$ 自由基产生量最大,为0.010 mmol/L。因此,后续实验中选择甲基紫浓度为0.016 mmol/L。

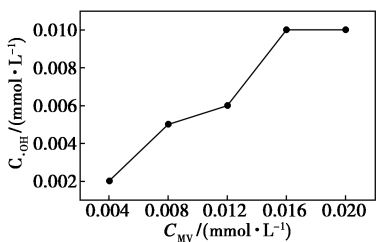
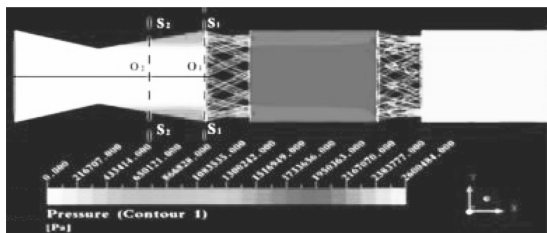


图 4 ·OH 自由基产生量随 MV 溶液浓度的变化

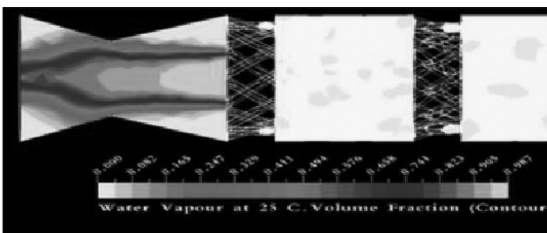
2 结果与讨论

2.1 水力空化管水力学特性及其空化现象分析

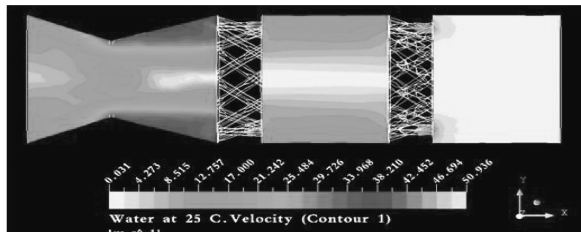
以水为模拟体系,该空化反应器管内轴向压力、汽化率和流速分布的流体力学模拟(Computational Fluid Dynamics, CFD)结果如图 5 所示。



(a) 空化管内压力



(b) 汽化率



(c) 液体流速

图 5 空化管内压力、汽化率和液体流速的 CFD 模拟结果

空化数是描述空化强度的 1 个重要的物理量^[12]:

$$C_v = (P_2 - P_v) / 0.5 \rho v_0^2 \quad (3)$$

式中: C_v 为空化数; P_2 为 S_{1-1} 面或 S_{2-2} 面上 R/R_0 处的压力, MPa; P_v 为饱和蒸汽压, kPa; ρ 为密度, kg/cm^3 ; v_0 为液体通过文丘里管截面处的流速, m/s ,从图 4(c)中相应位置读取。

依据方程(3)估算空化数随反应终温的变化情

况,如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着反应终温增加,空化数减小,即空化程度增强。

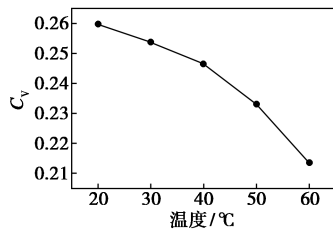


图 6 S_{2-2} 截面 $R/R_0=0.7$ 处 C_v 随操作温度的变化情况

对于水力空化过程中空泡溃灭瞬间所释放能量的强弱,依据文献[13],若假定该过程为绝热过程,则可通过以下方程计算:

$$T_{\max} = T[P_{\infty}(\gamma - 1)/P_v] \quad (4)$$

$$P_{\max} = P_v [P_{\infty}(\gamma - 1)/P_v]^{\gamma/(\gamma-1)} \quad (5)$$

式中: T 为反应终温, K; P_v 为液体在反应终温下的饱和蒸汽压, Pa; P_{∞} 为空泡发生处的压强, Pa, $P_{\infty} = 1.2 \times 10^5$ Pa; γ 为液体蒸汽的绝热指数, 假定为理想气体, 则 $\gamma = 1.53$ 。

若以 S_{2-2} 截面 $R/R_0 = 0.7$ 为例, 则空化汽泡溃灭瞬间局部产生的最高温度和最大压力随反应终温的变化情况如图 7 所示。

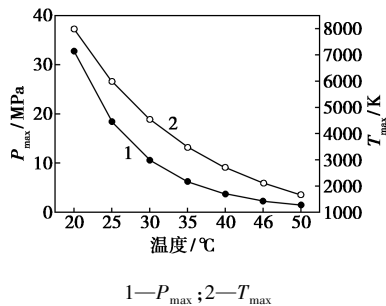


图 7 S_{2-2} 截面 $R/R_0=0.7$ 处 P_{\max} 和 T_{\max} 随反应终温的变化情况

由图 7 可以看出,在操作温度 20~50 °C 内, $T_{\max} \in [7\ 971, 1\ 664]$ K, $P_{\max} \in [32.7, 1.41]$ MPa, 均呈单调递减。文献[13]中也指出,在空泡溃灭瞬间,溃灭点局部温度和压强分别高达 4 000~5 000 K 和 20~30 MPa,且随着操作温度的增高,两者均减小,即空泡溃灭释放的能量减小。显然,在这 2 个因素的综合影响下,针对一个确定的反应体系,必然存在着最为适宜的反应终温。

2.2 反应终温的影响

由 2.1 讨论可知,该体系必然会存在一个适宜的反应终温,因此笔者在 MV 浓度为 0.016 mmol/L、反应时间为 20 min 的条件下,进行水力空化反应,考

察反应终温对空化后·OH自由基产生量的影响,结果如图8所示。

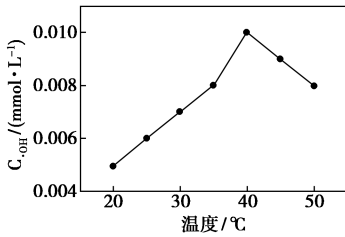


图8 C_{OH} 随温度的变化情况

由图8可以看出,温度由20℃升至50℃,·OH的浓度随着温度的升高先增加后减少,直到40℃达到最大浓度,为0.01 mmol/L。为进一步探究其原因,采用Coast-Redfern反应模型估算该自由基反应的动力学参数:

$$dx/dt = Ae^{-E/RT} \cdot (1-x)^n \quad (6)$$

对式(6)积分,当 $n=1$ 时

$$\ln\left\{\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right\} = \ln\left[\frac{AR}{\varphi E}(1-2RT/E)\right] - E/RT \quad (7)$$

当 $n \neq 1$ 时

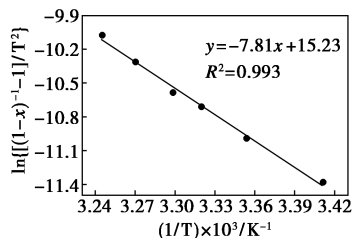
$$\ln\left\{\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2}\right\} = \ln\left[\frac{AR}{\varphi E}(1-2RT/E)\right] - E/RT \quad (8)$$

其中,

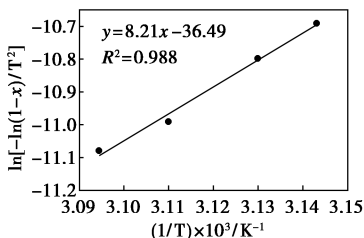
$$x = C_T/C_{\text{max},40^\circ\text{C}} \quad (9)$$

式中: t 为反应时间, min; n 为反应级数; E 为活化能, kJ/mol; T 为绝对温度, K; R 为气体常数, $R = 8.314, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; A 为指前因子, min^{-1} ; x 为·OH的释放程度; C_T 为反应温度为 T 时的·OH浓度; $C_{\text{max},40^\circ\text{C}}$ 为最大浓度。

因·OH浓度在40℃取得最大值,故将温度变化范围划分为20~40℃和40~50℃二段。由图2中的



(a) 20~40℃



(b) 40~50℃

图9 动力学曲线及拟合结果

温升曲线可知,在20~40℃和40~50℃温度段内, φ 为1.28。根据Coast-Redfern反应模型以 $\ln\left\{\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right\}$ 和 $\ln\left[-\ln(1-x)/T^2\right]$ 对 $1/T$ 作图,分别得到20~40℃和40~50℃内的动力学曲线及拟合结果,如图9所示。

动力学参数如表1所示。

表1 动力学参数

反应终温/℃	20~40	40~50
n	2	1
线性回归方程	$y = -7.81x + 15.23$	$y = 8.21x - 36.49$
活化能 $E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	64.93	-68.23
指前因子 A/min^{-1}	4.11×10^7	-1.49×10^{15}
相关系数 R^2	0.993	0.988
$2RT/E$	0.077	0.078

由表1可以看出,在20~40℃温度区间内,该自由基反应为二级反应,动力学方程如式(10)所示。在40~50℃温度区间内,该自由基反应为一级反应,动力学方程如式(11)所示。另外,从活化能可以看出,在20~40℃温度区间内该反应为放热,在40~50℃温度区间内该反应为吸热。再次证明水力空化反应必然有一个适宜的反应终温。朱孟府等^[14]在研究多孔板水力空化反应器的水力特性时,也探讨了反应温度对·OH产生量的影响,结果表明,在温度为30℃时出现最大·OH产生量。

$$dx/dt = 4.11 \times 10^7 e^{(-7.81 \times 10^3/T)} \cdot (1-x)^2 \quad (10)$$

$$dx/dt = -1.49 \times 10^{15} e^{(8.29 \times 10^3/T)} \cdot (1-x) \quad (11)$$

2.3 物料体积的影响

在MV浓度为0.016 mmol/L、反应终温为40℃、反应时间为40 min的条件下,考察物料体积对水力空化后·OH产生量的影响,结果如图10所示。

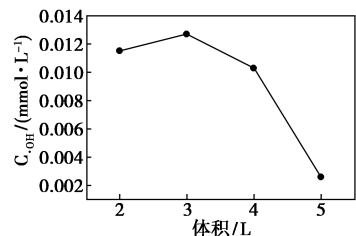


图10 C_{OH} 浓度随体积变化

由图10可以看出,·OH自由基产生量随体积的增加先增加后减小。当体积为3 L,其产生量达到最大,为0.0127 mmol/L。在 $V=2$ L时,反应管还未充分浸入物料中,反应区域小,·OH自由基产生量

就少。体积增加至 3 L, 反应区域增大, 反应物反应量增加, 产物生成量也相应增加。然而, 当体积从 3 L 增加至 5 L 时, $\cdot\text{OH}$ 的产生量减少的原因是: 空化次数增多; 上层液体重力增大, 阻碍了能量传递, 使产生的微射流和冲击波强度减弱, 从而减弱了空化效果。

2.4 反应时间的影响

在 MV 浓度为 0.016 mmol/L、反应终温为 40℃、物料体积为 3 L 的条件下进行水力空化反应, 考察反应时间对空化后 $\cdot\text{OH}$ 自由基产生量的影响, 结果如图 11 所示。因为空化过程中一次体系升温至 40℃ 需 20 min, 所以考察时间的影响需经过连续的 3 次反应, 即在空化过程中当体系温度升至 40℃ 后将产物冷却至室温, 开始第 2 次反应, 以此类推并在相应的时间内进行取样分析。

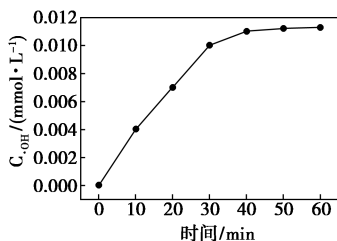


图 11 C_{OH} 随反应时间的变化趋势

由图 11 可以看出, 随着时间的延长, 相应的 $\cdot\text{OH}$ 自由基产生量不断增加。时间达到 40 min 后, $\cdot\text{OH}$ 自由基产生量基本趋于平衡, 为 0.0115 mmol/L。这是由于随着时间的延长, 液体不断的空化和蒸发, 其中的非溶解性气核数量不断减少, 空泡形成的难度逐渐增加, 空化效果变差。另外, 为了节能减耗, 反应时间应控制在 40 min。师淑婷等^[15] 在研究水力空化降解甲基橙时也得出相似的结论。

3 结论

采用 2 种方法检测水力空化反应中释放的 $\cdot\text{OH}$, 对比后选择甲基紫溶液作为 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂, 可准确、高效地捕捉水力空化过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 。并从 $\cdot\text{OH}$ 产量的定量化分析入手, 并考察了 $\cdot\text{OH}$ 产量与空化强度以及浓度、温度、时间和物料加入量等因素关系。结论如下:

(1) 以甲基紫为试剂, 利用紫外-可见分光光度法检测水力空化产生的 $\cdot\text{OH}$, 具有灵敏度高、稳定性好、简便易行的特点, 为定量研究 $\cdot\text{OH}$ 产量与空化强度关系提供了一种有效的手段。

(2) 通过调节温度、物料加入量和时间等空化最佳工艺条件, 提高自由基产量, 增强水力空化对化学反应的强化作用。

参考文献

- [1] Barik A J, Gogate P R. Degradation of 2,4-chloro 2-aminophenol using a novel combined process based on hydrodynamic cavitation, UV photolysis and ozone[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 30: 70-78.
- [2] Manisha V Bagal, Parag R Gogate. Degradation of diclofenac sodium using combined processes based on hydrodynamic cavitation and heterogeneous photocatalysis[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21: 1035-104.
- [3] 张波, 沈立, 龚文娟. H_2O_2 强化水力空化降解罗丹明 B 废水[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(11): 5364-5368.
- [4] Gogate P R. Cavitation: An auxiliary technique in wastewater treatment schemes[J]. *Advances in Environmental Research*, 2002, 6: 335-358.
- [5] Mandar P, Badve A, Parag R, et al. Hydrodynamic cavitation as a novel approach for wastewater treatment in wood finishing industry[J]. *Separation & Purification Technology*, 2013, 6(106): 15-21.
- [6] Iskalieva A, Yimmou B M, Gogate P R. Hydrodynamic cavitation as a novel approach for delignification of wheat straw for paper manufacturing[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 12: 162-168.
- [7] 张晓冬, 杨会中, 李志义. 水力空化强度与自由基产量的关系[J]. *化工学报*, 2007, 58(1): 27-32.
- [8] 颜军, 苟小军, 等. 分光光度法测定 Fenton 反应产生的羟基自由基[J]. *成都大学学报(自然科学版)*, 2009, 28(2): 91-93.
- [9] 徐向荣, 王文华, 李华斌. 羟基自由基的测定方法[J]. *分析化学*, 1998, 26(12): 1460-1463.
- [10] 朱兴松. 甲基紫光度法测定 Fenton 体系中产生的羟自由基[J]. *哈尔滨商业大学学报(自然科学版)*, 2003, 19(5): 592-594.
- [11] Kumar P S, Kumar M S, Pandit A B. Experimental quantification of chemical effects of hydrodynamic cavitation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55(9): 1633-1639.
- [12] Siah Ying Tang, Manickam Sivakumar. A novel and facile liquid whistle hydrodynamic cavitation reactor to produce submicron multiple emulsions 0[J]. *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 2013, 59(1): 155-167.
- [13] Gogate, Parag R. Hydrodynamic cavitation reactors: A state of the art review[J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2001, 17(1): 1-85.
- [14] 朱孟府, 邓橙, 等. 多孔孔板水力空化反应器水力特性[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(2): 546-550.
- [15] 师淑婷, 晋日亚, 等. 多空水力空化装置降解甲基橙[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(3): 1271-1275. ■