

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2014.02.001

# 壅塞空化器羟自由基产量试验研究

张凤华, 李 念, 唐川林, 单礼伟, 卓 杜

(湖南工业大学 机械工程学院, 湖南 株洲 412007)

**摘 要:** 针对空泡溃灭瞬间产生羟自由基和氨基, 而羟自由基具有强氧化性, 能够与难降解有机物分子发生反应的问题, 探讨了羟自由基的产量与壅塞空化器的空化强度的关系。以壅塞空化器作为空化发生元件, 亚甲基蓝作为自由基捕捉剂, 采用可见分光光度计检测反应前后 MB (methylene blue) 质量浓度的变化量, 间接获得羟自由基的产量, 探讨了 MB 初始质量浓度、背压孔当量直径和反应时间对羟自由基产量的影响。试验结果表明: 背压孔当量直径为 5.4 mm, 亚甲基蓝溶液的初始质量浓度为 12 mg/L 时, 自由基产量最高。

**关键词:** 水力空化; 羟自由基; 亚甲基蓝; 壅塞空化器

中图分类号: TP602

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2014)02-0001-04

## Experimental Research of Hydroxyl Radical Production in Choking Cavitator

Zhang Fenghua, Li Nian, Tang Chuanlin, Shan Liwei, Zhuo Du

(School of Mechanical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract :** When cavities collapse, the radicals of  $\cdot\text{OH}$  and  $\cdot\text{H}$  are generated. The hydroxyl radical with strong oxidizing property can react with refractory organic compound molecule, and it has a direct relevant to cavitation effect. With choking cavitator as the cavitation generator and methylene blue (MB) as free radical scavenger, applied visible spectrophotometer to detect MB mass concentration before and after the reaction, obtained indirectly hydroxyl radical production, and investigated the influences of the initial concentration of MB, equivalent diameter of back-pressure holes and reaction time on hydroxyl radical production. The experimental results showed that the highest hydroxyl radical was acquired when the equivalent diameter of back-pressure holes was 5.4 mm and the initial concentration of MB was 12 mg/L.

**Keywords :** hydrodynamic cavitation; hydroxyl radical; methylene blue; choking cavitator

## 0 引言

壅塞空化是水力空化的一种, 能很好地使空泡有效溃灭。壅塞空化器以其特殊的结构能同时满足空泡发育的低压力需求和空泡溃灭的高压力需求。因此, 国内外研究学者对壅塞空化的空化机制及壅

塞空化的化学效应进行了研究, 探讨了壅塞空化器的结构参数、自由基捕捉剂的浓度对自由基产量的影响。这为壅塞空化用于水处理等工业领域提供了理论依据。

杨会中等人<sup>[1-7]</sup>采用 KI 作为自由基捕捉剂, 通过检测氧化产物碘单质的浓度来计算自由基的浓度,

收稿日期: 2013-12-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51374101), 湖南省自然科学基金资助项目(13JJ9013), 湖南省科技厅计划基金资助项目(2013SK3165)

作者简介: 张凤华(1960-), 男(彝族), 云南弥勒人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事水射流技术及应用方面的研究, E-mail: fenghua387@126.com

探讨了水力空化的空化强度以及自由基对化学反应的作用效果。因为碘单质和碘化钾的稳定性差,以及碘化钾捕捉羟基的敏感度不高,碘化钾很可能与溶液中的其它杂质成分反应,所以碘单质浓度与自由基浓度并不具备一一对应关系,用碘单质浓度表征羟基产量存在一定偏差,另外这种方法成本较高。L. P. Amin 等人<sup>[8]</sup>以水杨酸作为自由基捕捉剂,采用高效液相色谱分析仪检测水杨酸的羟基化产物 2, 5-二羟基苯甲酸 (2, 5-dihydroxybenzoic acid) 以及 2, 3-二羟基苯甲酸 (2, 3-dihydroxybenzoic acid) 的产量,间接得到羟自由基的产量,研究了水力空化的空化强度。张晓东等人<sup>[9]</sup>采用亚甲基蓝作为自由基捕捉剂,利用羟自由基与亚甲基蓝具有高度亲和力的特点,通过检测反应前后亚甲基蓝的消耗量,得到自由基的产量,研究操作参数对文丘里管空化装置的空化效果的影响,以及空化作用强度与自由基产量的关系。翟磊等人<sup>[10]</sup>也采用亚甲基蓝作为自由基捕捉剂,研究了操作参数对孔板水力空化装置的空化效果的影响,以及空化作用强度与自由基产量的关系。

综上所述,本文以亚甲基蓝作为自由基捕捉剂,研究操作参数对壅塞空化器的空化效果的影响,以及空化作用强度与自由基产量之间的关系。

## 1 试验装置与方法

### 1.1 试验装置

图 1 为壅塞空化闭路循环试验系统简图。溶液由水槽通过涡旋泵 (1W2.5-12 型,上海博洋水泵生产),经管路,输送至空化器,再经空化器回到水槽。压力表测量空化器的入口压力,流量计测量空化器的入口流量,蛇形冷却管控制溶液温度,壅塞空化器作为水力空化发生装置。图 2 为壅塞空化器的结构原理图。

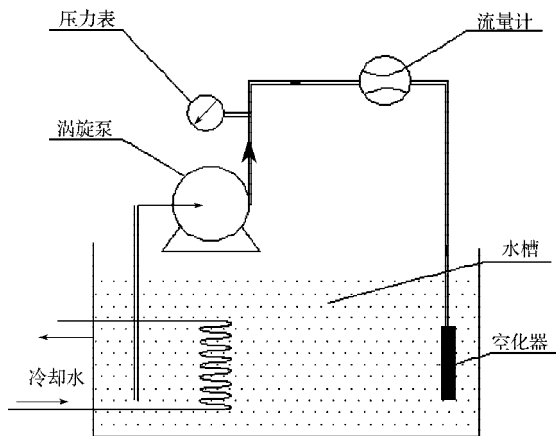


Fig. 1 The schematic diagram of experimental system

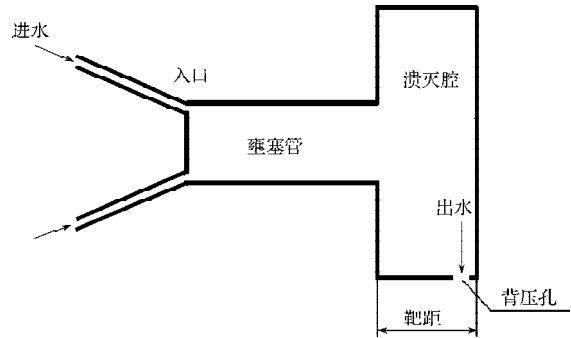


Fig. 2 The schematic of choking cavitator

壅塞空化器<sup>[11-13]</sup>是根据水力空化机理及气液两相流壅塞原理研制的一种新型水力空化装置。射流从环形喷嘴射出,在壅塞管入口段产生强烈的剪切扰动,导致射流剪切层面积增大,空泡产生范围增加,气相含量快速增加,当地音速下降。当壅塞管某截面处当地马赫数  $Ma=1$  时,流场就会产生气液两相流“壅塞”现象,这个截面称为壅塞截面。流场的静压力在壅塞截面有较高的恢复梯度。根据气液两相临界流理论,壅塞截面下游的流场压力在一定范围内变化,对上游流场的压力没有影响。因此,壅塞截面把管内流场一分为二,壅塞截面上游为空泡的产生区(低压区),下游为空泡的溃灭区(高压区)。因此,壅塞空化器能同时满足空泡产生以及溃灭的不同压力需求,使空泡几乎全部有效溃灭,增强了水力空化效果。

### 1.2 羟自由基的检测

亚甲基蓝 (methylene blue, MB) 是噻嗪类试剂,分子式为  $C_{16}H_{18}N_3ClS$ 。分子中的硫原子处于中间价态,对羟自由基的亲合力很强。MB 与羟自由基的反应式为:  $MB + \cdot OH \rightarrow MB-OH$ , 羟基化亚甲基蓝  $MB-OH$  的分子没有发色基团。因此,将亚甲基蓝作为自由基捕捉剂,试验操作简单,成本低廉,反应产物  $MB-OH$  具有良好的稳定性<sup>[10]</sup>。MB 溶液在 640 nm 波长处有最大吸光度<sup>[10]</sup>。本文采用可见分光光度计 (723N 型,上海菁华仪器科技仪器有限公司生产),在 640 nm 波长处用标准质量浓度 MB 溶液对 MB 溶液的其它质量浓度进行标定。MB 溶液的质量浓度为 0~9 mg/L 时,与吸光度值呈线性关系。采用可见分光光度计检测空化作用前后 MB 溶液的吸光度,得到空化反应前后 MB 溶液的吸光度变化值  $\Delta A$ , 计算得到反应前后 MB 溶液的浓度变化值  $\Delta c_{MB}$ ,  $\Delta c_{MB}$  在数值上等于空化自由基浓度  $c_{\cdot OH}$ 。MB 溶液吸光度变化值与自由基浓度之间的关系为

$$c_{\cdot OH} = \Delta c_{MB} = \frac{\Delta A}{0.0715}, \quad (1)$$

式中,  $c_{\cdot\text{OH}}$  与  $\Delta c_{\text{MB}}$  的单位为  $\mu\text{mol/L}$ 。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 空化效果试验

为了确定壅塞空化器的空化效果, 本课题组进行如下对比试验。在室温中, 用相同浓度的MB溶液分别做2组试验: 1) 不安装壅塞空化器, 溶液通过循环管路; 2) 安装壅塞空化器, 溶液通过循环管路。图3为壅塞空化器的背压孔当量直径5.4 mm、MB初始质量浓度8 mg/L、入口压力1.1 MPa、流量1.3 m<sup>3</sup>/h时, 自由基浓度  $c_{\cdot\text{OH}}$  随试验时间  $t$  变化的曲线图。

由图3可知, 不安装壅塞空化器, 自由基产量最大为0.08  $\mu\text{mol/L}$ , 几乎可以忽略不计; 而安装了壅塞空化器, 有自由基产生, 且其产量最高可达1.54  $\mu\text{mol/L}$ 。这说明在壅塞空化器空化过程中确实产生了羟自由基; 壅塞管内发生水力空化现象时, 空泡得到有效溃灭; 空化产生的能量足以打断水分子中的氢键, 产生羟自由基, 羟自由基与溶液中的MB大分子发生羟基化加成反应, 因此, 溶液的吸光度发生变化<sup>[11]</sup>。

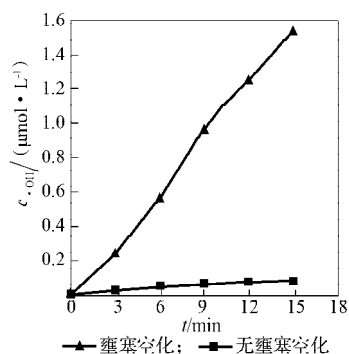


图3 自由基产量  $c_{\cdot\text{OH}}$  随试验时间  $t$  的变化曲线图

Fig. 3 The curve of free radical production  $c_{\cdot\text{OH}}$  changing with reaction time  $t$

壅塞空化能够改善流体系统的质量传递和能量传递效率。壅塞空化发生时, 空泡溃灭瞬间产生的微射流和激波, 增加了空泡附近区域水体的扰动, 对空泡附近区域水体有剪切搅拌作用, 因此, 这样能最大程度地使自由基与MB大分子相互碰撞, 发生羟基化加成反应<sup>[3]</sup>。

### 2.2 MB初始质量浓度对自由基产量的影响

为了考察MB浓度对空化效果的影响, 改变MB处理液的初始质量浓度  $\rho$ 。试验配置了6组不同的MB初始质量浓度溶液, 即4, 6, 8, 10, 12, 15 mg/L。在入口压力为1.0 MPa, 溶液温度控制在26~40  $^{\circ}\text{C}$ 之间, 背压孔当量直径取5.4 mm的条件下, 进行试验, 得到MB初始质量浓度  $\rho$  与羟自由基产量  $c_{\cdot\text{OH}}$  的关系, 如

图4所示。

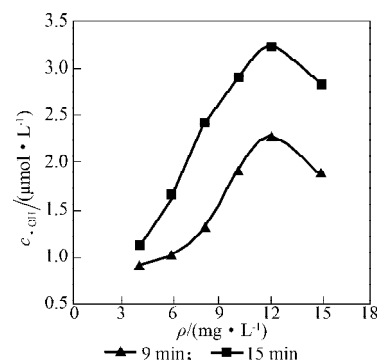


图4 自由基产量  $c_{\cdot\text{OH}}$  与MB初始质量浓度  $\rho$  的关系

Fig. 4 Relationship between free radical production  $c_{\cdot\text{OH}}$  and MB initial concentration  $\rho$

由图4可知, 当亚甲基蓝浓度较低时, 与空化产生的羟自由基碰撞概率较小, 羟基产量也较低; 随着MB初始质量浓度的增加, 碰撞机会增加, 总的碰撞次数也增加, 所捕捉到的自由基浓度也增加, 产量也就增加; 当MB初始质量浓度为12 mg/L时, 取得最佳自由基捕捉效果, 自由基产量达到最大, 此时自由基产量为3.22  $\mu\text{mol/L}$ ; 当MB质量浓度继续增加到一定程度之后, MB质量浓度过高, 导致MB分子在液相中比较稠密拥挤, 反而阻碍了羟自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 与MB大分子之间的碰撞, 因此, 捕捉到的自由基浓度降低<sup>[14-15]</sup>。

### 2.3 背压孔对自由基产量的影响

壅塞空化器是通过调节背压孔径来控制背压, 背压孔当量直径越小, 对应的背压越大。本文探讨了MB初始质量浓度分别为8, 12 mg/L, 反应时间为15 min时, 壅塞空化器的背压孔当量直径与羟自由基产量的关系, 如图5所示。

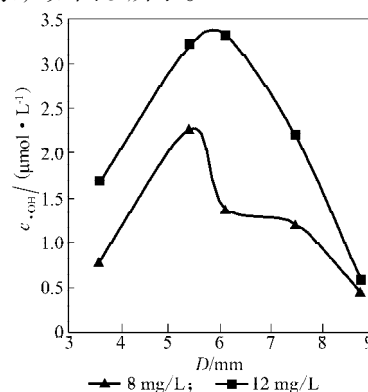


图5 自由基产量  $c_{\cdot\text{OH}}$  与背压孔当量直径  $D$  的关系

Fig. 5 Relationship between free radical production  $c_{\cdot\text{OH}}$  and the equivalent diameter of backpressure hole  $D$

由图5可知, 壅塞空化器的背压孔当量直径对自由基产量的影响非常明显。背压孔当量直径为5.4 mm时, 羟自由基捕捉效果最佳, 自由基产量最大。这一现象可通过空化机理及“壅塞”原理来解释<sup>[11-13]</sup>。

空泡有效溃灭需要一定的环境压力, 壅塞空化器的空泡溃灭压力主要来源于背压罩内的压力, 其大小受背压孔当量直径控制。当背压孔当量直径较大时, 背压罩内压力较小, 壅塞段上游产生的空泡未能在背压罩内得到有效溃灭, 而是缓慢溃灭, 导致空化强度非常小; 当背压较大时, 壅塞段出现稳定的壅塞现象, 此时下游压力在一定范围内变化, 对上游低压区影响较小(或没有影响)。因此, 背压孔当量直径为 5.4, 6.1 mm 时, 羟自由基捕捉效果最佳, 自由基产量最大; 背压孔当量直径为 3.6, 7.5, 8.8 mm 时, 羟自由基捕捉效果不好, 自由基产量较低。当最佳背压孔当量直径在 5.4 mm 左右, 羟自由基产量最佳, 其最大产量约为  $3.22 \mu\text{mol/L}$ 。

#### 2.4 反应时间对自由基的影响

图6是MB初始质量浓度分别为 6, 8, 10, 12  $\mu\text{mol/L}$ , 背压孔当量直径为 5.4 mm 时, 自由基产量  $c_{\cdot\text{OH}}$  与反应时间  $t$  之间的关系。由图可知, 随着反应时间的增加, 自由基产量提高。这是由于随着空化处理时间增加, 溶液循环次数增加, 空化发生次数也增加, 空化产生的羟自由基与溶液中的 MB 分子碰撞总次数增加, 因此, 自由基产量增加<sup>[14-15]</sup>。

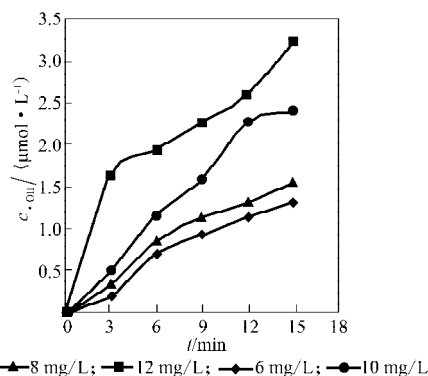


图6 反应时间  $t$  与自由基产量  $c_{\cdot\text{OH}}$  的变化关系图

Fig. 6 The diagram of free radical production  $c_{\cdot\text{OH}}$  changing with reaction time  $t$

### 3 结论

1) 壅塞空化器作为水力空化发生装置, 空化过程中确实产生了自由基。

2) 壅塞空化自由基产量与MB初始质量浓度、背压孔直径以及反应时间有关。

3) 随MB初始质量浓度的增加, 自由基产量是先增加后减小。当MB初始质量浓度为 12 mg/L 时, 自由基产量达到最大值。

4) 随背压孔当量直径的增加, 自由基产量先增加后减小。当背压孔当量直径为 5.4 mm, 自由基产量最大。

5) 随着反应时间的增加, 自由基产量会提高。

#### 参考文献:

- [1] 杨会中, 张晓冬. 水力空化羟自由基的实验研究[EB/OL]. 中国科技论文在线, [2006-06-01]. <http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/200606-18>.  
Yang Huizhong, Zhang Xiaodong. The Study of Hydroxyl Radical Induced by Hydrodynamic Cavitation[EB/OL]. Sciencepaper Online, [2006-06-01]. <http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/200606-18>.
- [2] 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. Enhancement of Chemical Reactions by Hydrodynamic Cavitation[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering: China, 2005, 56(2): 262-265.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [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] 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.
- [7] Gogate P R, Pandit A B. A Review and Assessment of Hydrodynamic Cavitation as a Technology for the Future [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2005, 12(1/2): 21-27.
- [8] Amin L P, Gogate P R, Burgess A E, et al. Optimization of a Hydrodynamic Cavitation Reactor Using Salicylic Acid Dosimetry[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(1): 165-169.
- [9] 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. Relationship Between Strength of Hydrodynamic Cavitation and Amount of Induced Hydroxyl Radical[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering: China, 2007, 58(1): 27-32.
- [10] 翟磊, 董守平, 冯高坡, 等. 孔板型空化器羟自由基产量影响因素分析[J]. 科技导报, 2010, 28(3): 46-50.  
Zhai Lei, Dong Shouping, Feng Gaopo, et al. Influencing Factors of Hydroxyl Production in Orifice-Typed Cavitation Reactor[J]. Science & Technology Review, 2010, 28(3): 46-50.

(下转第 71 页)

