

文章编号:1000-582X(2004)01-0032-04

空化水射流的化学效应*

张风华¹, 廖振方², 唐川林¹, 杨林¹

(1. 株洲工学院, 湖南株洲 412008; 2. 重庆大学机械工程学院, 重庆 400030)

摘要:在综述超声空化的有关研究成果的基础上,分析空化水射流中的微空泡溃灭时瞬时局部高温、高压产生的特殊的物理环境引发的复杂的化学效应:直接热分解、自由基的氧化和超临界水氧化;划分了空泡溃灭时化学反应区域;分析了空化水射流化学效应的影响因素。

关键词:化学效应;空泡溃灭;空化水射流

中图分类号:X525; TB559

文献标识码:A

空化是一种非常复杂的流体动力现象,是液体所特有的。当流场中某处的局部压力低于该处饱和蒸汽压力时,不仅溶在水中的空气会逸出,而且水也开始汽化,在水中形成许多由空气和蒸汽组成的空泡,这些空泡被水流挟带着到达高压区时溃灭(Collapse)。空泡初生、长大和溃灭的整个过程就称为空化(Cavitation)。研究表明^[1,2],空泡溃灭时将在空泡周围的极小空间内出现热点(Hot spot),产生瞬时的高温(约5 200 K)和高压(50 MPa以上),并能形成强烈的冲击波和速度高达100 m/s以上的微射流(Microjet)。因此,空泡溃灭时将伴随极其复杂的多种物理、化学效应。空化在水力机械和阀中是要极力避免的。空化水射流则是人们利用空化能量的成功尝试,空化水射流用于破碎和表面清洗(空化水射流的物理效应)已经取得成功。本文在综述超声空化(Ultrasonic cavitation)的有关研究成果的基础上,研究空化水射流的化学效应及其影响因素。

1 空化水射流

空化水射流(Cavitating water jet)是指在从喷嘴出来的水射流内人为地诱发空泡初生,适度地控制喷嘴出口截面与靶物表面之间的距离(即射流的靶距),使空泡在运动过程中长大,并使空泡在水射流冲击靶物表面的滞止压力作用下溃灭,如图1所示。空化水射流产生空化的装置简单,可在大范围水体产生大量的空泡。空化的程度通常以无量纲空化数(Cavitation

index) σ 来表示,它定义为

$$\sigma = \frac{p_0 - p_v}{\rho V_0^2 / 2} \quad (1)$$

式中 p_0 :环境压力(或液体未受扰动处的参考压力); V_0 :喷嘴出口速度; p_v :水的饱和蒸汽压; ρ :水的密度

空化数 σ 可认为是抑制空化产生的力与促使空化出现的力之间的比值,它表征了流场中是否出现空化和空化的程度。若把水中出现空化时的空化数定义为初生空化数 σ_i ,则当流场的空化数 $\sigma > \sigma_i$ 时,无空化发生;当 $\sigma = \sigma_i$ 时,处于空化的临界状态;当 $\sigma < \sigma_i$ 时,将产生空化,并随空化数 σ 的减小而扩大空化区域。

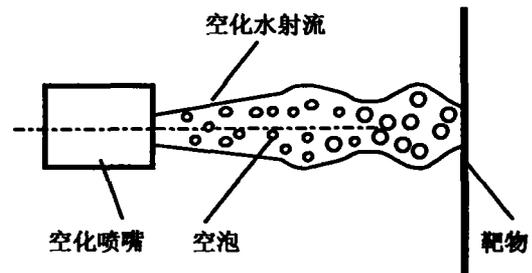


图1 空化水射流示意图

2 空泡溃灭时化学反应区域的划分

在水溶液中产生空化时,空泡溃灭引起的化学反应可划分为三个区域:气(汽)相区、过度区和液相区,如图2所示。

* 收稿日期:2003-06-03

基金项目:湖南省自然科学基金(02JJY2001)、省教育厅重点项目(02A055)、省重点学科资助;重庆大学西南资源、开发及环境灾害控制工程教育部重点实验室访问学者基金资助。

作者简介:张风华(1960-),男,云南人,株洲工学院教授、博士,主要从事空化水射流理论及应用研究。

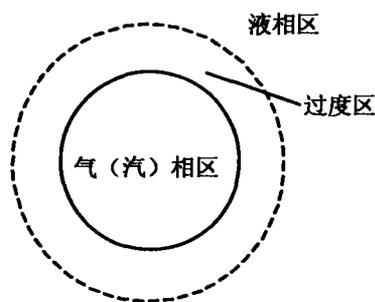


图2 分区示意图

1) 气(汽)相区

该区域即为空泡内部,由水蒸气、溶解气体和易挥发(高蒸汽压)溶质的蒸汽组成。该区域的温度很高,可达5 200 K,泡内压力大于50 MPa,处于空泡溃灭时的极端条件。该区域主要发生水蒸气和非极性易挥发溶质的直接热分解反应和各种自由基的氧化反应。

2) 过度区

它是围绕气相的一层很薄的超热液相层,其厚度约为200 nm,即约为500个分子厚,气泡壁上的温度可达1 900 K。它处于空泡溃灭时的中间条件。该区域存在着高浓度的OH·且水呈超临界状态,主要发生OH·氧化和超临界水氧化反应。极性、难挥发溶质主要在该区域内进行反应。据Hua^[3]估计水中空泡表面OH·的浓度为 4×10^{-3} M。

3) 液相区

液相主体基本处于环境条件,无温度和压力的升高。该区域主要是由前两个区域中未被消耗掉的氧化剂如OH·等继续与溶质进行反应,但反应量很小。

3 空化水射流的主要化学效应

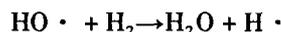
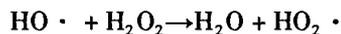
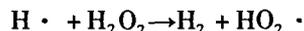
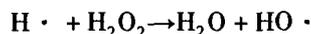
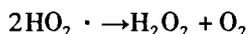
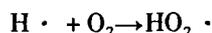
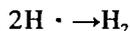
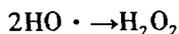
空泡溃灭时引起的化学反应是复杂的、多样的,有的已为人们所认识,有的则还远未被人类所知晓。空化水射流化学效应主要有直接热分解(即燃烧)、自由基反应和超临界水氧化。

1) 直接热分解

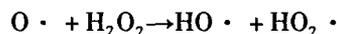
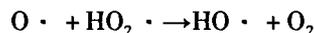
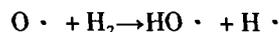
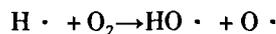
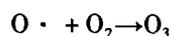
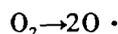
不同学者在不同的条件下利用不同的间接测试手段和计算方法,得出了空泡溃灭时的泡内温度($10^2 \sim 10^4$ 数量级)和压力($10^2 \sim 10^4$ 数量级)。虽然数值很分散,但至今比较公认的是美国的Suslick教授给出的数值^[1,2]:泡内热点(hot spot)温度为 $5\,200 \pm 500$ K,泡壁上的温度约为1 900 K,泡内压力50 MPa以上。这样的极端条件(高温、高压)足以打开结合力强的化学键(约377~418 kJ/mol)并且促进“水相燃烧”(aqueous combustion)反应。虽然空泡溃灭时间不超过100 ns,但足以使H₂O(水分子中O—H键能为500 kJ/

mol)分解为OH·和H·自由基。空泡内的水蒸气、溶解气体和易挥发溶质蒸气都可能被热解。

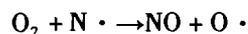
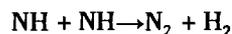
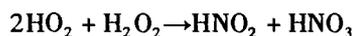
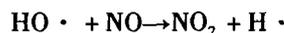
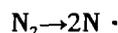
水分解有下列反应发生:



在氧气饱和的水溶液中,还会产生下列反应:



在氮气存在时:



非极性、易挥发溶质的蒸汽也能直接热分解,如

CCl₄可发生如下反应:



2) 自由基的氧化

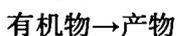
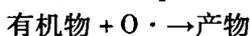
如前分析,空泡溃灭时水发生裂解,在水溶液中产生了局部的高浓度的氧化剂如OH·和H₂O₂,它们能直接氧化水中化学污染物。在含有聚合物的多相体系中,由于空泡溃灭时的强大的流体力学剪切力,会使大分子主链上碳键产生断裂,也会产生自由基。自由基含有未配对电子,化学性质活泼,很容易进一步反应变成稳定分子。自由基可在空化泡周围界面重新组合,或与气泡中挥发性溶质反应,或在气泡界面区,甚至在溶液中与可溶性溶质反应,形成最终产物,从而使常规条件下难处理的污染物得到降解。表1是几种氧化剂的标准还原电位及相对氧化能力的比较。

表 1 几种氧化剂的标准还原电位及相对氧化能力的比较

氧化剂	还原反应	标准还原电位(V)	相对氧化能力
氯	$\text{Cl} + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	1.36	1.00
二氧化氯	$\text{ClO} + \text{e} = \text{Cl}^- + \text{O}_2$	1.50	1.10
过氧化氢	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1.77	1.30
臭氧	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.07	1.52
羟自由基	$\text{OH}\cdot + \text{H}^+ + \text{e} = \text{H}_2\text{O}$	2.80	2.05
氟	$\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^-$	3.06	2.24

从表中数据可知,OH·和F₂的标准还原电位均很高,OH·是常用氧化剂中最强的氧化剂。OH·的电子亲和能力为569.3 kJ,容易攻击高电子云密度的有机分子部位,形成易氧化的中间产物;OH·容易加成有机分子碳碳双键上,OH·能脱去有机分子上的一个氢,形成R·自由基,R·能被水中溶解氧进一步氧化成ROO·,ROO·也是强氧化剂,这样自由基不断产生不断氧化,大大增强了空化的氧化效率。

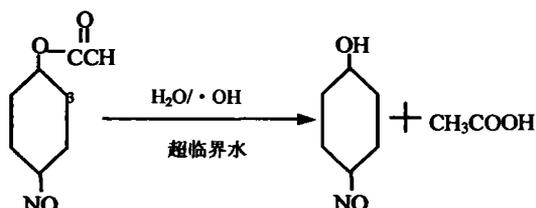
在有机物存在时:



3) 超临界水氧化

在过度区,空泡溃灭时产生的高温高压超过了水的临界点(T_c = 647 K, P_c = 221 bar),因此,水体中空化区域存在着局部的超临界水,据Hua^[3]等人的估算空泡溃灭时水体中的超临界水约占超声辐照水的0.15%。超临界状态下水的物理、化学性质(如粘性、离子积、密度、热容量等)发生了很大的变化,这种变化有利于大幅度增加大多数化学反应的反应速度。超临界水对有机物和氧具有很高的溶解性。因此,在化学反应状态下能存在含有均相混合物的单相态,这就消除了通常高温高压下化学反应的相间转移,从而大大加速了氧化速度。超临界水物理化学性质发生变化的主要表现之一就是水的介电常数下降,临界点时水的介电常数仅为6,使低极性溶质能在空泡气液交界面上集聚,这就是疏水性溶质能在空泡表面区域产生反应的关键原因。

如对硝基苯醚乙酯的OH·氧化和超临界水氧化反应如下:



超临界水被认为是氧化有机化合物的良好介质,

是处理有害污水的最新技术。但是,大规模应用超临界水氧化技术的障碍恰好正是超临界水的强腐蚀性。超临界水对反应容器的严重腐蚀大大减小了这种方法应用的经济可行性。空泡溃灭时产生的超临界水是局部性的,液体是在常温常压下进行反应,避免了超临界水对反应容器的腐蚀。因此,通过空化效应利用超临界水的强氧化能力是一种很有前途的处理有害有机化合物的新方法。

4 空化水射流化学效应的几个影响因素

影响空化化学效应的因素非常复杂,包括空化形成的条件、溶质和溶剂的物理化学性能、溶解气体的特性、化学反应的环境等。空化水射流化学效应的影响因素除喷嘴结构外主要有:

1) 射流空化数

射流在水体中产生足够程度和足够范围的空化是水射流产生化学效应的基础。射流空化数是表示射流空化程度的无量纲数,增加射流的喷嘴出口速度、降低环境压力均可减小射流空化数,增强射流的空化程度。通常要求保持一定的环境压力,因为环境压力过低将造成空泡溃灭时产生的温度与压力降低,从而影响空化水射流化学效应的效果。

2) 空化气体

空化气体是指为提高空化效应而溶解于溶液中的气体。不同的空化气体不仅会依其不同的物化性质(如热容比、热导和溶解性)影响空泡溃灭的最终温度,而且还可能直接或间接地参与化学反应,故空化气体是影响空化化学效应的一个重要因素。一些学者^[4,5]在研究超声降解水体中的酚类时发现,对酚类降解有较大的促进作用,其原因利于产生OH·。另有学者^[6]则发现空气与Ar的混合气体对酚类的降解效果较好。Hua^[7]等在超声空化时研究不同空化气体对水体中OH·和H₂O₂产生速率的影响中发现:低频时,空化气体对二者影响较大。

3) 溶液 pH 值

溶液 pH 值对溶液的物化性质有较大影响,进而会影响空化降解的速度。许多学者^[4,8]发现超声降解速度随溶液的 pH 增大而减小,另有学者则得到了不同的结果,认为碱性溶液更利于超声降解,还有学者^[9]认为溶液 pH 不影响降解速度。

Lin^[10]等在研究超声降解水体中2-氯酚时发现,降解速度随溶液的 pH 增大而减小,并认为这与2-氯酚的pKa值有关(25℃下,pK_a = 8.49),当pH > pK_a时,大部分2-氯酚呈离子状态,反之,2-氯酚则多呈分子状态。离子态的2-氯酚不能挥发进入空化气泡内,而只能在空化气泡表面层与OH·进行反应,分子态的2-氯酚则可同时在空化气泡内进行热分解和在

空化气泡表面层与 $\text{OH}\cdot$ 发生氧化反应,故溶液 pH 影响 2-氯酚的存在状态,进而影响反应途径,影响反应速度。Kotronarou^[8]等在研究超声降解水体中的 H_2S 时也发现,溶液 pH 影响 H_2S 的存在状态,从而影响反应途径和反应速度。

4) 溶液的初始浓度

无论从优化工艺条件还是从研究反应动力学角度出发,溶液初始浓度对空化降解反应的影响都是很重要的。目前所研究的浓度范围集中在 $10^{-7} \sim 10^{-3}$ mol/L。许多学者^[11,12]发现超声降解速度(或速率常数)随溶液初始浓度的升高而下降,其原因为,对非极性易挥发溶质,当溶液浓度升高时,空化气泡内溶质蒸汽含量增加,导致空化气泡溃灭的温度降低,进而影响反应速度。对极性难挥发溶质,空化点随着溶液浓度升高而趋于饱和,从而降低反应速度。另有学者^[8]发现降解速度随溶液初始浓度的升高而增大,还有学者研究表明溶液的初始浓度对反应速度影响不大。

5) 溶液温度

溶液温度也是影响空化降解的一个因素。目前对温度影响的研究范围多在 $0 \sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 。一些研究者^[13]发现,超声降解速度随温度的升高略呈下降趋势,这符合一般的声化学理论,即随着温度的升高,溶剂(如水)蒸汽压升高,导致空化气泡内的温度和压力下降,降低了空化强度,从而影响反应速度。多数学者^[8,9]认为温度对降解速度影响不明显。

6) 溶质自身特性

溶质自身特性直接影响空化水射流化学效应的反应速率。主要与溶质的挥发性、极性、形态结构等有关。空化水射流对极性物质的氧化效率往往比非极性、挥发性物质差。

5 结 论

空化水射流是利用流体动力学特性人为地从喷嘴

射出的水射流内诱发空化,空泡溃灭时产生瞬时局部高温、高压将引发复杂的化学效应。这样的极端条件将为在一般条件下难以实现或不可能实现的化学反应提供一种非常特殊的物理环境,启开新的化学反应通道。空化水射流化学效应主要表现在三个方面:直接热分解、自由基氧化和超临界水氧化。射流的空化数、溶液中的气体、溶液 pH 值、溶液的初始浓度、溶液温度和溶质自身特性是空化水射流化学效应的主要影响因素。

参考文献:

- [1] SUSLICK K S. Sonochemistry[J]. Science, 1990, (247): 1 439 - 1 445.
- [2] FLINT E B, SUSLICK K S. The Temperature of Cavitation [J]. Science, 1991, (253): 1 397 - 1 399.
- [3] HUA I. Sonolytic Hydrolysis of p - Nitrophenyl Acetate: the Role of Supercritical Water [J]. J Phys Chem, 1995, 99: 2 335 - 2 342.
- [4] OKOUCHI S. Cavitation induced degradation of phenol by ultrasound [J]. Wat Sci Tech, 1992, 26: 2 053 - 2 056.
- [5] PETRIER C. Characteristic of pentachlorophenolate degradation in aqueous solution by means of ultrasound [J]. Environ Sci Tech, 1992, 26(8): 1 639 - 1 642.
- [6] BERLAN J. Oxidative degradation of phenol in aqueous media using ultrasound [J]. Ultrason Sonochem, 1994, 1 (2): 97 - 102.
- [7] HUA I. Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology [J]. Environ Sci Tech, 1997, 31(8): 2 237 - 2 243.
- [8] KOTRONAUROU A. Oxidation of hydrogen sulfide in aqueous solution by ultrasonic irradiation [J]. Environ Sci Tech, 1992, 26: 2 420 - 2 428.
- [9] BHATNAGAR A. Sonochemical destruction of chlorinated C1 and C2 volatile organic compounds in dilute aqueous solution. Environ Sci Tech, 1994, 28(8): 1 481 - 1 486.

The Chemical Effects of Cavitating Water Jets

ZHANG Feng-hua¹, LIAO Zhen-fang², TANG Chuan-lin¹, YANG Lin¹

(1. Zhuzhou Institute of Technology, Hunan Zhuzhou 412008, China;

2. The Institute of Mechanical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: On the base of the summarizing the relative researches, the complicated chemical effects of cavitating water jet, direct pyrogenation, free radical oxidation and supercritical water oxidation, are investigated, which the local and instantaneous high temperature and pressure is generated as the bubbles in cavitating water jets collapse. The ranges of chemical reaction as the bubble collapses are divided. The affected factors of the chemical effects of cavitating water jets are discussed.

Key words: chemical effects; bubble collapse; cavitating water jet

(编辑 张小强)