

文章编号:1000-582X(2007)05-0019-04

空化射流处理有机废水的机理

葛 强, 李晓红, 卢义玉, 康 勇

(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, 重庆 400030)

摘 要:空化射流是一种处理效率高、操作简单的有机废水处理新技术,主要利用空泡溃灭时产生的局部高温高压降解有机物,能量利用率比超声空化处理更高。综述了空化射流的机理,然后从自由基反应、直接热分解和超临界水氧化三方面对其处理有机废水的机理进行了探讨,并分析了喷嘴结构、射流空化数、泵压和围压以及有机废水理化性质对空化效应的影响。

关键词:空化射流;有机废水;降解机理;影响因素

中图分类号:X703

文献标志码:A

有机废水的来源相当广泛,比如印染行业、石油化工、食品医药工业等,这类有机废水引发的一系列水体污染、生态环境恶化、威胁人体健康等问题,受到社会各界的广泛关注,特别是高浓度难降解的有机废水对环境有巨大的危害。

目前有机废水的处理方法主要是生物法、物理化学法或生物与物理化学的联合处理方法。一些学者^[1-4]对有机废水的处理方法进行了深入研究,但仍然存在很多技术问题,如在生物处理法中,有机物降解不彻底,且不适应可生化性差的有机废水;在物理化学处理法中,有混凝沉淀、吸附、高级氧化和应用范围小等不足;采用联合工艺能取得较好的处理效果,可是操作和管理复杂且费用高。

空化射流与超声空化有类似的机理,同样可以应用于有机废水的处理中,国内外已经有学者^[5-6]对此进行了实验研究,结果表明空化射流处理废水是可行的。美国的Magnum水处理公司发展了一种空化-氧化(CAV-OX)混合系统,这套系统能够处理五氯苯酚、苯、甲苯、己基苯、二甲基混合物等几种有害化学物质,并能将它们降低到有效浓度^[6]。与超声空化相比,空化射流的能量利用率更高。超声空化的总耗能中,只有5%~10%用于空化效应,其余的90%~95%以热能的形式使系统升温^[7]。Kalumuck和Chahine采用空化射流降解p-硝酸苯酚的实验表明空化射流确实对

p-硝酸苯酚有降解作用,并且在能效方面该装置比用超声波方法高100倍^[8],李志义^[9]等进行了空化射流与超声空化的对比实验,结果表明空化射流对化工过程有强化作用,且具有简便易行、能耗低、效率高等特点。从能效和规模化方面比较,空化射流技术比超声空化技术更具有优势。

1 空化射流的原理

空化射流就是人为地在射流流束内产生许多空泡,利用空泡溃灭时产生的强大冲击力来增强射流的作用效果^[10]。空化射流的原理简单地说就是在液体射流内诱使空化发生并让空泡长大,当这些空泡随射流到达绝对压力大于液体饱和蒸气压的区域(高压区)时,空泡就溃灭,即空泡的“内爆”。空化射流机理如图1所示,图1是射流管的剖面图,入口端孔径 d_1 大于出口端孔径 d_2 。液体以一定速度进入射流管,在流出射流管时,因孔径变窄,在出口端形成射流。射流形成前后有2个低压区形成:一个是射流形成时的切向区域(即1所示的剪切区);另一个是射流进入相对静止的流体时形成的涡流区(即2所示的剪切区)。在一定条件下,2个区域的压力低于气核稳定所需的必需压力,气核生长并迅速形成大的充满蒸气的空化气泡。空化气泡随流体流出这个区域时,由于压力突然增大,气泡溃灭,从而产生空化效应。空泡溃灭能产

收稿日期:2007-01-17。

基金项目:国家自然科学基金重点项目(50334060);教育部回国留学人员科研启动基金资助项目。

作者简介:葛强(1975-),男,重庆大学硕士研究生,主要从事水污染控制方面的研究。李晓红(联系人),男,教授,博士生导师(E-mail)xhli@cqu.edu.cn。

生瞬时局部的高温高压并形成强烈的冲击波和微射流,因此,空泡的溃灭伴随着巨大能量的瞬时爆发。Hammit^[11]通过计算和实测得出游移型空泡溃灭时,近壁处微射流速度可达70~180 m/s,在物体表面产生的冲击力可高达140~170 MPa,微射流直径约为2~3 μm,表面受到微射流冲击次数约为100~1 000次/(s·cm²),冲击脉冲作用时间每次只有几微秒。

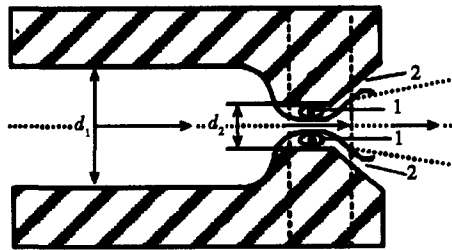


图1 空化射流产生机理图

2 空化射流处理有机废水的机理

空泡溃灭能产生局部的高温高压、强烈的冲击波和高速微射流,这在常温常压条件下难以实现或不可能实现的化学反应提供了一种非常特殊的物理化学环境。在这样的环境下,空化射流降解有机物的主要途径有直接热分解、自由基反应、超临界水氧化作用等。

2.1 直接热分解

Nepprias^[12]指出空泡溃灭时产生的最大理论压力 P_{\max} 和最大理论温度 T_{\max} 由下式计算得到

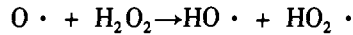
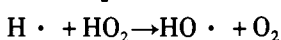
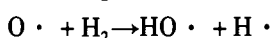
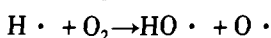
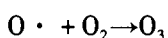
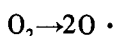
$$P_{\max} = P_{g0} \left[\frac{P_{\text{amb}}(k-1)}{P_{g0}} \right]^{\frac{k}{k-1}}, \quad (1)$$

$$T_{\max} = T_0 \left(\frac{P_{\text{amb}}}{3P_{g0}} \right). \quad (2)$$

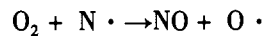
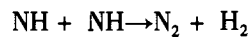
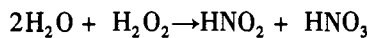
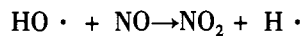
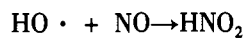
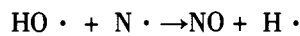
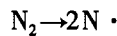
式中 P_{g0} 为水的蒸汽压, P_{amb} 为围压, k 为空泡内气体的比热比。

Yong^[13]计算得出,当围压是1 atm,水的蒸汽压是0.01 atm时,空泡溃灭后产生的最高压力是 1.2×10^4 atm,最高温度是10 000 K,而suslick计算得出^[14-15]泡内热点温度为 $5\,200 \pm 500$ K,泡壁上的温度约为1 900 K,泡内压力为50 MPa以上。这样的极端条件能促使水中溶质分解并释放OH·和H·自由基^[8]。

其分解反应如下

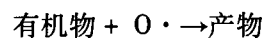
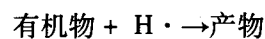


在有氮气存在时,分解反应如下:



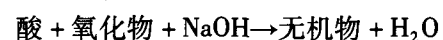
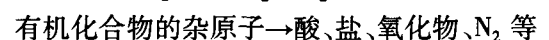
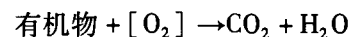
2.2 自由基反应

水在空化条件下被分解成具有强氧化性的OH·和H·自由基^[12,14],此外,空泡溃灭时产生的强大力学剪切力也会使大分子主链上的化学键断裂产生自由基。自由基在空化泡溃灭产生的冲击波和微射流作用下迅速进入液相并与溶液均匀混合。自由基化学性质活泼,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,或在气泡界面上,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有机污染物得到降解。有机物存在时其化学反应如下



2.3 超临界水氧化

水的临界点条件为 $T_c = 647$ K, $P_c = 221$ Par,因此在空泡溃灭时产生的高温高压已经超过了水的临界点。据Hua^[16]等人的估算,空泡溃灭时水体中的超临界水约占超声波辐照水的0.15%。超临界水的介电常数下降,对电荷的屏蔽作用消失,具有非极性物质的性质,是非极性有机物良好的溶剂,因此在化学反应状态下能存在含有均相混合物的单相态,消除高温高压下化学反应的相间转移,迅速提高氧化速度。此外,超临界水较低的介电常数使低极性溶质能在空泡气液相交的界面上集聚,这有利于疏水性溶质在空泡表面区域产生化学反应。超临界水对有机物的氧化反应过程如下^[17]



3 空化射流处理有机废水的影响因素

3.1 喷嘴结构

喷嘴是射流技术应用中获得高能量利用率的关键

因素之一,对射流质量有明显影响^[18]。Ramamurthi^[19]认为初始空化与喷嘴的直径和长径比有关,Z. Sun等^[20]进行了空化射流冲蚀 Q235 钢的实验研究,结果表明喷嘴直径是空化效果的关键因素之一。有学者^[21-22]探索了淹没条件下不同喷嘴类型及不同工作条件下对射流性能的影响,研究结果表明,喷嘴的最佳入口锥角和圆柱段与工作条件密切相关,条件不同,结果不同。Payri^[23]等认为,柱形喷嘴和锥形喷嘴相比,增加角度和流速能得到更好的空化效果。Mauger^[24]研究了喷嘴结构和空泡溃灭产生压力的关系,计算出产生的瞬时压力为喷嘴压降的 8.6 ~ 124 倍。易灿等^[25]设计了自振空化喷嘴,研究结果表明在更高的围压条件下,自振空化喷嘴比普通锥形喷嘴具有更大的起始空化数和更强的空化起始能力。卢义玉等^[26]采用缩放形喷嘴和收敛形喷嘴进行了冲蚀岩石的研究,结构显示喷嘴的冲蚀量要比收敛型喷嘴的大得多。

综上所述,不同结构的喷嘴,其产生的空化数、空泡产生和溃灭的地点、空化效应不同,从而有机废水的处理效果也不同。

3.2 射流空化数

空化程度通常以无量纲空化数 σ 来表示,它定义为

$$\sigma = \frac{2(p_0 - p_v)}{\rho v_0^2}, \quad (3)$$

式中: p_0 为环境压强,MPa; v_0 为喷嘴出口水的速度,m/s; p_v 为水的饱和蒸汽压,MPa; ρ 为水的密度,kg/m³。

空化数 σ 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。空化数越大,流场越不容易空化,反之,越容易产生空化,因此,空化数和有机物的降解能力有密切联系。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。Kumar and Pandit^[27]认为当空化数小于 1.0 时才出现空化现象,Senthil Kumar 等^[28]采用空化射流降解 KI 溶液的研究表明在某一空化数,降解速率会出现一峰值,即应该存在一个最佳的空化数。

3.3 泵压和围压

泵压为空化射流提供动力,而围压为空化射流提供空化环境,它们直接影响空化数的高低,进而影响空化效果。系统压力是影响空化效率的重要参数之一^[6],在空化处于极限状态时,特定的压力或流速对空化有显著的影响^[29]。Shirgaonkar 等^[30]研究发现当压力超过一定值后就会出现“超空化”,此时空泡将不

溃灭且会产生压力脉冲破坏微射流,从而降低空化效率。魏群等^[5]用两种孔板空化器降解若丹明 B 的研究结果表明,若丹明 B 的降解速率常数随着孔板进口压力的降低而增加,达到一个最高点后又开始下降,对于不同孔板有一个最佳的孔板进口压力。Bardin 对石油钻井的研究结果表明,围压增大,一方面抑制空化的产生;另一方面,空化一旦产生后,空泡溃灭产生更大的压力。因此在实际应用中,应该根据空化应用对象和空化喷嘴等条件选择适当的泵压和围压。

3.4 有机废水的理化性质

有机废水的 pH 值直接影响到有机物的电荷情况,而温度的升高,有机废水的蒸汽压也升高,进而导致空化气泡内的温度和压力下降,降低空化强度。Kalumuck 和 Chahine 的研究结果表明,空化射流降解 p-硝酸苯酚的最适温度是 42 °C,在 pH 值是 4.0 以上时,氧化效率很低,而 pH 值低于 4.0 时,随着 pH 值的降低氧化效率升高^[8]。Brown 和 Goodman 认为空化水溶液时最高温度应控制在大约 50 °C^[31],而 Plessset^[32]研究表明水温低时空泡溃灭压力减小,反之,压力增大,但当水温较高时又会使空泡溃灭产生的压力降低。卢义玉等^[33]的研究表明,有磨料时水的粘性发生改变,从而影响空泡的溃灭过程,因此有机废水的粘性也是有机物除去的影响因素之一。

因此,适当的 pH 值和温度能提高有机废水的去除率和降解速度。有机物的挥发性、极性、形态结构等自身特性也直接影响空化射流化学效应的反应速率,极性物质的氧化效率往往比非极性、挥发性物质差。

4 结束语

空化射流处理有机废水是一种新兴技术,已经取得了一些成果,但研究时间还不长,在理论和实际应用中尚有一些问题需要解决:1)影响空化效应的因素还需要进一步的探讨和研究;2)实际有机废水成分复杂,水质对空化效应的影响机理及影响程度需要更深入的理论和实验研究;3)空化射流装置的设计仍然处在探索阶段。

虽然空化射流降解有机废水存在以上问题,但它具有能量利用率高、反应装置简单、操作方便、维护费用低、规模化容易、效率高等优点,将是一种很有潜力的有机废水处理方法。今后,空化射流技术与其他技术的联用、设计和制造出高效处理有机废水的空化装置、优化降解有机物的工艺参数、高效新型喷嘴的设计研究等将是研究重点。

参考文献:

- [1] 吴志超,顾国维,何义亮,等. 高浓度有机废水厌氧膜生物工艺处理的中试研究[J]. 环境科学学报, 2001, 21(1): 34-38.
- [2] 沈文豪,夏好戎. 氧化-吸附法处理高浓度有机废水[J]. 上海大学学报, 2001, 7(1): 69-72.
- [3] 肖鸿,杨平,郭勇. 厌氧好氧一体化反应器处理高浓度有机废水的运行特性研究[J]. 四川环境, 2005, 24(2): 4-7.
- [4] 王公正,吴胜举. 超声波对苯酚有机废水降解研究[J]. 陕西师范大学学报, 2003, 31(2): 43-46.
- [5] 魏群,高孟理,孙三祥等. 水力空化降解若丹明 B 的初步试验研究[J]. 湖南城市学院学报, 2004, 13(3): 25-27.
- [6] GOGATE, R PARAG. Cavitation: An auxiliary technique in wastewater treatment schemes [J]. *Advances in Environmental Research*, 2002, 6(3): 335-358.
- [7] VONEL A, LANTERBORN W, TIMM R. Optical and acoustic investigation of the dynamics of laser produce cavitation bubbles near a solid boundary [J]. *J Fluid Mech*, 1998, 208(3): 209-308.
- [8] KALUMUCK K M, CHAHINE G L. The use of cavitation jets to oxidize organic compounds in water [J]. *Journal of Fluids Engineering*, 2000, 122(11): 465-470.
- [9] 李志义,张晓冬,刘学武,等. 水力空化及其对化工过程的强化作用[J]. 化学工程, 2004, 32(4): 27-29.
- [10] 李根生,沈忠厚. 空化射流及在钻井工程中的应用研究[J]. 石油钻探技术, 1996, 24(4): 51-54.
- [11] HAMMIT F G. Cavitation and multiphase flow phenomena [M]. New York: Mc Graw-Hill Book Co, 1980.
- [12] NEPPIRAS E A. Acoustic cavitation [J]. *Phys Rep*, 1980, 61: 159-251.
- [13] YOUNG F A. Cavitation [M]. London: McGraw-Hill, 1989.
- [14] SUSLICK K S. Sonochemistry [J]. *Science*, 1990, (247): 1439-1445.
- [15] FLINT E B, SUSLICK K S. The temperature of cavitation [J]. *Science*, 1991, (253): 1397-1399.
- [16] HUA I. Sonolytic Hydrolysis of P-Nitrophenyl acetate: the Role of Supercritical Water [J]. *J Phys Chem*, 1995, 99: 2335-2342.
- [17] 朱自强. 超临界流体技术—原理和应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [18] 易灿,李根生. 喷嘴结构对高压射流特性影响研究[J]. 石油钻采工艺, 2005, 27(1): 16-19.
- [19] RAMAMURHTI K, NANDAKUMAR K. Characteristics of flow through small sharp-edged cylindrical orifices [J]. *Flow Measurement and Instrumentation*, 1999, 10(3): 133-143.
- [20] SUN, Z, KANG, X Q, WANG, X H. Experimental system of cavitation erosion with water-jet [J]. *Materials and Design*, 2005, 26(1): 59-63.
- [21] LEACH S J, WALKER G L. The Application of High Speed Liquid Jets to Cutting [J]. *Phil. Trans. A*, 1965, 260.
- [22] YANG GEUNYONG, CHOIMANSOO, LEE JOONSIK. Experimental Study of Solt Jet Impingement Cooling on Concave [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1999, 42(12): 2199-2209.
- [23] PAYRI F, BERMUDEZ V, PAYRI R, et al. The influence of cavitation on the internal flow and the spray characteristics in diesel injection nozzles [J]. *Fuel*, 2004, 83(4-5): 419-431.
- [24] MAUGER W M. *Advanced Drilling Techniques* [M]. Tulsa: The Petroleum Publishing Company, 1980.
- [25] 易灿,李根生,张定国. 自振喷嘴空化起始能力实验研究[J]. 中国机械工程, 2005, 16(21): 1945-1949.
- [26] 卢义玉,李晓红,向文英. 空化水射流破碎岩石的机理研究[J]. 岩土力学, 2005, 26(8): 1233-1237.
- [27] KUMAR P S, PANDIT A B. Modeling hydrodynamic cavitation [J]. *Chemical Engineering Technology*, 1999, 22: 1017-1027.
- [28] SENTHIL KUMAR P, SIVA KUMAR M, PANDIT A B. Experimental quantification of chemical effects of hydrodynamic cavitation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55(9): 1633-1639.
- [29] SHIRGAONKAR L Z, PANDIT A B. Sonophotochemical destruction of aqueous solution of 2,4,6-trichlorophenol [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1998, 5(2): 53-61.
- [30] SHIRGAONKAR L Z, LOTHE R R, PANDIT A B. Comments on the mechanism of microbial cell disruption in the high pressure homogenizer [J]. *Biotechnol. Prog*, 1998, 14: 657-660.
- [31] BROWN B, GOODMAN J E. *High Intensity Ultrasonics* [M]. New Jersey: Van Nostrand, Inc., Princeton, 1965.
- [32] PLESSET M S. Temperature Effects in Cavitation Damage [M]. New York: Truns. ASME. *J Basic Engr*, 1972.
- [33] 卢义玉,李晓红,杨林. 脉冲磨料射流中球泡溃灭特性的理论[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2003, 26(5): 99-102, 117.

Tracking System of Mobile Satellite Communication Ground Station Based on Grads Tracking Method

YANG Li-sheng, YANG Shi-zhong, LEI Jian-mei, DENG Xiao-qing

(College of Communication Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Existing mobile satellite communication ground stations mostly achieve satellite tracking with laser gyro. But such stations are not only expensive but also ponderous for installation in moving vehicles, and they can only track geostationary satellite. In order to solve these problems, a tracking scheme using grads tracking method is proposed. With this scheme, not only the expensive laser gyro can be eliminated from the system, but also non-geostationary satellite can be tracked. A tracking scheme based on GRAD-DBF (grads-digital beam forming) are presented. The tracking system can eliminate both the laser gyro and the mech-electronic rotating pedestal and servo system, at the same time it has the ability of tracking multiple non-geostationary satellites. Simulation programs and results of the tracking scheme are given by the software Mathcad.

Key words: digital beam; mobile satellite; communication; gradient method

(编辑 张小强)

(上接第22页)

Mchanism of Organic Wstewater Teatment by Cavitating Jets

GE Qiang, LI Xiao-hong, LU Yi-yu, TANG Yong

(Key Laboratory for the Exploitation of Southwestern Resources & Environmental Disaster Control Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Present main method of organic wastewater treatment are physico-chemical method, biochemical method and combination method, but there are many problems need to be resolved, such as organic matter can not be treated thoroughly, fee is high, and operation is complicated. Cavitation jets is a efficient and simple new technology on organic wastewater treatment. It use local high temperature and high pressure produced bubbles collapse to degrade organic matter, and it is better in capacity usage ratio than ultrasonic cavitation. Principle of cavitating jets is giuen, then discussed mechanism of organic wastewater treatment by cavitating jets from free radical reaction, direct thermal decomposition and supercritical water oxidation, and influence of nozzle stricture is analyzed, jet cavitation number, pumping pressure, confining pressure and physicochemical property of organic wastewater on cavitation effect.

Key words: cavitating jets; organic wastewater; mechanism of degradation; influence factor

(编辑 陈移峰)