超声空化状态对苯酚降解的影响

刘金春 彭逸华 美 施

(苏州城建环保学院 苏州 215011) 1997 年 10 月 7 日收到 1999 年 3 月 18 日定稿

摘要 给出不同空化状态下超声波降解苯酚溶液的实验结果,比较了相应的声压级频谱和合成声强。 研究了苯酚溶液的浓度、二阶铁盐、超声辐照时间对苯酚降解率的影响,讨论了不同空化状态下的声 压级频谱特征.

关键词 超声空化,苯酚,降解

The influence of the state of ultrasonic cavitation on the degradation of phenol

Liu Jinchun Peng Yihua Shi Mei

(Suzhou Institute of Urban Construction & Environmental Protection, Suzhou 215011)

Abstract The experimental results of degradations of phenolic solution by ultrasound under different cavitation's "states" are given. The corresponding spectra of sound pressure level and the composite intensities of the sound are compared. The influnces of phenolic solution's concentrations, ferrous salt, and the radiation time of ultrasound on the degradation rates of phenol are shown. The spectral characteristics of different cavitation's states are discussed.

Key words Ultrasonic cavitation, Phenol, Degradation

1 引言

酚和其它芳香族化合物是化工废水中经常 遇到的污染物。由于芳香环的稳定性,它们的 降解很困难,且需极端的反应条件。不少人曾 经尝试用某些非常规技术来从废水中消除酚, 如电化学氧化、超临界条件下水溶液加热、光 氧化处理以及超声波处理等.用超声波处理特 别受到关注,因为不需极端的反应条件,在常 规情况下即可进行。影响苯酚溶液超声降解的 因素很多,不少文献作了报道。Berlan^[1] 等概 述了这方面的情况并对声波频率、溶解气体、 静压力、催化剂等因素对苯酚降解的影响作了 研究。他们发现, 20kHz 频率的超声波对酚 几乎不降解, 541kHz 的超声波经 90 min 辐 照后降解率为 80%,它们使用的声强分别为 1Wcm⁻² 和 27Wcm⁻²。从空泡动力学观点来 看,要构成有效空化条件,空泡必须在超声波

· 36 ·

18 卷 4 期 (1999)

的作用下能经历由生长至崩溃的过程。理论^[2] 表明, 气泡的自然共振频率必须高于声波的频 率, 同时要在一定的声压作用下才能导致空泡 崩溃, 形成局部瞬间的高温和高压, 为声化学 反应提供条件。因此, 在进行苯酚溶液超声降 解时, 监测反应器内声场的声压频谱是有意义 的。

2 实验

2.1 实验目的和装置

实验目的是研究不同空化状态下苯酚的降 解率与超声辐照时间的关系:比较不同浓度对 降解率的影响;探讨利用空化产生的*OH 自 由基提高降解率的途径;监测和分析不同空化 状态下的声压级频谱。超声源为 CQ-50 型超 声波清洗器(上海超声波仪器厂),声波频率 f₁=33kHz,额定激励电功率 50W,反应容器 为 50mL 平底锥形瓶。锥形瓶内置苯酚试验溶 液,并以橡胶薄膜密封瓶口,如图1所示。去 掉锥形瓶,槽内水面高度 h₃=28mm,清洗器 以强功率档驱动,水槽内未见气泡;我们称之 为无空化状态。将锥形瓶放入水糟中,瓶底离 水槽底距离 h₁=4mm,瓶口仍在空气中反应 瓶内溶液高度 h₂=7mm,



水槽底部和锥形瓶内仅有少量空泡产生,我 们称之为弱空化状态。细心地调节 h₁,使 h₁=20mm, h₂保持不变, h₃=22mm,锥 形瓶内壁出现雾状射流注入瓶内溶液表面,我 们称之为雾化状态。采用图 2 所示的声压谱 测量系统,将宽频带的 8103 型水听器 (丹麦 B&K 公司) 置于水槽内,其位置在锥形瓶外水 糟水深的中部且固定不变。测得的声压级的参 考声压为 10⁻⁶Pa。

2.2 实验内容和结果

2.2.1 在雾化和弱空化状态下苯酚直接降解 率的比较

将浓度为 50mg/L 的苯酚溶液,在室内常 温和一个大气压下密封存放一周左右作为反应 溶液。因溶液系蒸馏水配置,溶液中溶解气体 含量近似地看作不变,每次取样后需密封盛液 容器。 30mg/L 浓度的溶液也作同样的预处 理。对 50mg/L 浓度的溶液也作同样的预处 理。对 50mg/L 浓度的溶液,每次取 20mL 置 于锥形瓶中,分别在弱空化和雾化条件进行超 声辐照,每次辐照后测定苯酚浓度前必须将锥 形瓶倒置并摇晃 lmin,使一部分蒸发至瓶壁 和密封膜上的苯酚重新溶人溶液,以提高实验 结果的可信度。每次取样测试后必须重新清洗 锥形瓶。为比较苯酚浓度对降解率的影响,在 雾化状态再对 30mg/L 浓度的溶液进行辐照和 测试。实验结果示于表 1。



 1—密封膜
 2— 锥形瓶

 3— 清洗器水槽
 4— 换能器

 5—8103 型水听器

2.2.2 在雾化条件下二阶铁盐对苯酚降解率 的影响

将固体硫酸亚铁按 (FeSO₄(NH₄)₂SO₄ 6H₂O) 以比例为: 1mol 二阶铁盐对 lmol 苯酚 分别加入上述两种浓度的苯酚溶液中,在雾化 状态进行同样的辐照实验和降解率测定。实验 结果示于表 2.

实验表明:由于 H₂0 在空化条件下分解

· 37 ·

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

应用声学

为 H* 和 *0H 自由基,而 $2*0H \rightarrow H_2O_2$,于是 H₂O₂和二阶铁盐构成联合氧化剂^[3],使苯酚 降解率明显提高。

2.2.3 超声雾化对声压谱的影响

50mL 的锥形瓶由 lmm 厚的硼硅酸盐玻 璃做成,在水槽中构成的声学边界的透声系数 理论上约为 97.2%。水听器在水槽中既接收到 来自水槽底部的直达声和槽内的混响声,也接 收到锥形瓶内不同空化状态产生的透射声。实 验表明,在弱空化和雾化两种状态下水槽内部 可见空化泡极少,空泡出现在锥形瓶溶液内, 故水听器测得的声压谱反映了反应瓶内空化声 场的特征。

三种状态下水听器接收的声压和数值计算 所得的频谱分别示于图 3、图 4 和图 5 。为 便于分析,将图 3-图 5 中声压级谱线列于表 3,再按不相干声波迭加算得总声压级和声强 (水的密度 $\rho_0=1000$ kgm⁻³,水的声速 $C_0=1450$ ms⁻¹)列于表 4 。

表 1 不同空化状态和浓度对苯酚降解率的影响

浓度 (mg/L)	状态	辐照时间 (min)	0	30	60	90	120	150
50	弱空化	浓度 (mg/L)	52		50		•	49.6
		降解率 (%)	0		3.8			4.6
	雾化	浓度 (mg/L)	52	47.4	44	39.2	36.1	36
		降解率 (%)	0	8.8	15.4	24.6	30.6	30.8
30	雾化	浓度 (mg/L)	31.4	27.6	26.4	25	22.8	22
		降解率 (%)	0	12.1	15.9	20.4	27.4	29.9

表 2 雾化状态下二阶铁盐对苯酚降解率的影响

浓度 (mg/L)	辐照时间 (min)	0	30	60	90	120	150
50	浓度 (mg/L)	52.2	47	39.2	31.6	30	28.5
	降解率 (%)	0	10	24.9	39.5	42.5	45.4
30	浓度 (mg/L)	31.5	24.2	18.7	13.5	12.6	12.2
	降解率 (%)	0	22.4	40.6	57.1	60	61.3

表 3 声压级 $L_p(dB)$ 频谱的比较

f(kHz)	16.5	33	49.5	66	82.5	99	115.5	132	148.5	165
无空化	173	210.5	174	195.5	176	197	177.5	189	172.5	181
弱空化	184.7	213.3	191.5	197.5	190.7	189.9	183.2	184.9	180.7	183
雾 化	191.1	215.2	197.5	193.6	184.2	194.5	186.8	190.1	184.2	186.8

表 4 合成声压级 L_p 和声强 I 的比较

ΙŬ	ર	L_p	$I=p^2/\rho_0 C_0$
		(dB)	(Wcm ⁻²)
 无空化		210.6	0.08
弱空化		213.5	0.15
雾(Ł	215.4	0.24

3 分析和讨论

(1) 无空化时,除主频 f₁ 外,还出现 2-5 f₁ 的频谱分量。理论^[4] 指出,对有限振幅声 · 38 · 波导出的二阶非线性传播方程中,因其源项包 含一阶声场变量的平方项,因而频率 f₁的谐 和声波将导致包含 2f₁项的源项。 2f₁频率的 波将与 f₁频率的初始波相互作用,产生含 3f₁ 频率谐波的源项,依次类推。本实验证实了这 一论断。

(2) 弱空化时,除上述各阶谐波有所变化 外,还出现主频的分频 f₁/2 分量及各阶谐波之 间的半和频分量。何祚镛^[5]指出有人在 1976 年对空化噪声进行数字频谱分析,认为由于气

18卷4期(1999)

泡的非线性振荡,导致奇次倍分频波的出现。 他还将 5f₁/2 和 9f₁/2 谱线的出现作为液体中 空化现象的判据。本实验也证实了空化泡的存 在确实产生了较强的 5f₁/2 和 9f₁/2 以及其它 奇数倍分频谱线。理论研究^[6]表明,由于气泡 的二阶非线性压缩系数较液体的大得多,当其 自然共振频率与声场中的频率分量耦合时,就 会产生较强的源项,出现明显的线状谱。



(3) 忽略表面张力的影响, Minnaert^[7] 给
 出的气泡自然共振频率 *f_r* 为

$$f_r = [(1/(2\pi R_e)](3KP_h/\rho)^{1/2}$$
 (Hz)

式中, ρ :水的密度 (kgm⁻³); R_e : 气泡的共振 半径 (m); K: 可变指数,从泡内气体的比热比 γ (绝热条件) 变到 l(等温条件); P_h :水的环境 静压力 (Pa).对于本实验,若 f_r=f₁=33kHz, P_h =1.013×105 Pa, ρ =1000kgm⁻³,取等温条 应用声学 件 K=1, 算得 R_e=8.4×10⁻⁵m.由此可见, 若使主频 f₁ 的声波能持续进行有效空化,反 应溶液内必须不断提供这一半径的空化核。并 非所有气泡都能经历由生长至溃灭的空化全过 程,从而形成有效空化条件。只有当声场中各 频率成分(尤其是主频)的频率与相应尺度的气 泡自然共振频率相等时,超声波与空化泡之间 才能达到最佳能量耦合。

(4)在雾化情况下,我们在实验不允许从外部向溶液内通入气体从而提供空化核的限制条件下,找到了新的途径。粘附着空气的微小雾滴不断播入溶液,源源不断地提供了多种尺度的空化核,使之与声场中出现的多种频率分量相耦合,提高了有效空化条件出现的概率。实验表明:雾化状态与弱空化状态相比,苯酚降解率从 4.6% 提高到 30.8%,与此相应,声强提高了 60%。

(5)值得注意,液体中因雾化而引起的气泡 数目增加,并非必然导致声压级的提高。由表 3 可见,弱空化在 99、132kHz 的声压级比相 应的无空化状态的低。雾化在 66、99kHz 的声 压级也比相应的无空化状态的低。这就是说, 液体中的气泡并非越多越好。气泡对平面声波 的非线性作用表明,它除了作为源项对声场有 贡献外,还有声吸收作用。

4 结论

(1)超声辐照实验表明,苯酚直接降解率与空化状态密切有关,雾化比弱空化更有利于苯酚的降解。在雾化条件下,浓度对降解率影响不大。

(2) 在雾化条件下,二阶铁盐的加入可以提 高苯酚的降解率,低浓度苯酚溶液的降解率比 高浓度的高。

(3)雾化改善了声场与空泡之间的能量耦合,明显改变了声压频谱,提高了合成声强, 促进了声化学反应。

(4) 声压谱的测量证实了有限振幅声波和 气泡的非线性效应。

· 39 ·

致谢 本研究得到南京水利科学研究院李志岩 同志的大力帮助,吴华、张泽凌、苏琳同学做了 大量的化学分析工作,南京大学声学研究所杜 功焕、龚秀芬、姜文华教授对本文提出了宝贵 的意见,冯若教授一直关心和支持这项研究, 作者谨致谢忱。

- 参考文献
- Berlan J, Trabelsi F, Delmas H, et al. Ultrasonics Sonochemistry, 1994, 1(2): S97-102.

 \cdots

- 2 冯若,李化茂.声化学及其应用.合肥;安徽科技出版社, 1992,78-82.
- 3 张芳西等、含酚废水的处理及应用.北京:化学工业出版 杜, 1983, 391-392, 364.
- 4 PM莫尔斯, KU英格特. 理论声学(吕如榆,杨训仁 译). 北京:科学出版杜, 1986, 1006.
- 5 何柞镛,赵玉芳. 声学理论基础. 北京: 国防工业出版杜, 1981, 450-451.
- Liu Jinchun. WESTPAC III, Technical Papers, 1988, 117-120.
- 7 Minnaert M. Philos. Mag., 1993, (16): 235.

水浸式超声检测成像系统研制成功

受中国航空工业总公司南方动力机械公司航空 事业部委托,我们为其研制出一套水浸式超声检测成 像系统,并于 99 年 2 月 2 日在该部顺利通过鉴定验 收,完全达到了用户所提要求,受到高度评价.该系 统的功能及指标如下:

(1) 对超声回波射频或检波波形实时显示。

(2)可按需要选择 A-B, B-C, A-C 实时成像(扫描可任选 XY, XR, XR).

(3)图像显示方式可以直角坐标与极坐标成像 (图像与实际面积相等或成比例)。

(4) 超声使用频率达到 12MHz(至少 10MHz 能 稳定使用).

(5) 能与 S-80 、 SONIC138 等仪器配用.

(6) 能进行面积 - 幅度扫查、显示、记录,从而 实现对锻造耐热台金材料晶粒度的判别。

(7) 波形和图像可以屏幕拷贝或存盘。

(8) 探头能在 I, II, III, IV 象限内作角度 扫查。

(9) 能进行各种探头的声场测试。

水槽尺寸为 780mm×680mm×400mm, 机械扫 描装置具有 X 、 Y 、 Z, 转盘旋转、探头俯抑角、 圆周角等 6 个自由度的精密调节, 其中前 4 个自由 度由计算机自动控制。 X 、 Y 、 Z 扫描有效行程为 500mm×500mm×300mm, 步进量为 0.03mm/步, 旋转步进量可达 0.5 度 / 步, 俯仰角和圆周角分别在 0-180 度范围连续可调。转盘夹持待检测工件的最大 直径达 430mm, 可支承最大负荷为 25Kg。 利用该系统,分别对火焰筒、前祸轮组合板、小 涡轮进行了 C 扫成像,对离心时轮进行了散射成像, 对一级祸轮盘进行了面积 - 幅度扫查,对 5MHz 水 浸直探头、 10MHz 水浸点聚焦探头作了声场分布图 像,

图 1 、 2 分别为火焰简内环 C 扫像和 5MHz 水 浸直探头声场图像。



图 1 火焰筒内环 C 扫描图像



图 2 5MHz 水浸直探头声场图像

(中科院武汉物理与数学所 兰从庆)

18 卷 4 期 (1999)