

基于撞击流—射流空化效应的羟自由基制备工艺优化

Optimization of the preparation process of hydroxyl radicals based on impinging stream-jet cavitation effect

任晓敏^{1,2,3}

黄永春^{1,2,3}

杨 锋^{1,2,3}

黄承都^{1,2,3}

REN Xiao-min^{1,2,3}

HUANG Yong-chun^{1,2,3}

YANG Feng^{1,2,3}

HUANG Cheng-du^{1,2,3}

(1. 广西科技大学生物与化学工程学院, 广西 柳州 545006; 2. 广西糖资源绿色加工重点实验室,

广西 柳州 545006; 3. 广西高校糖资源加工重点实验室, 广西 柳州 545006)

(1. Biological and Chemical Engineering College, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou, Guangxi 545006, China; 2. Guangxi Sugar Resource Green Processing Key Laboratory, Liuzhou, Guangxi 545006, China;

3. Guangxi Sugar Processing Key Laboratory of Colleges, Liuzhou, Guangxi 545006, China)

摘要:以撞击流—射流空化为研究对象,与单独撞击流、单独射流空化作对比,考察上游压力、溶液温度、空化作用时间等因素对羟自由基($\cdot\text{OH}$)产量的影响,并通过响应面分析因素间的交互作用及其最佳条件。试验结果表明, $\cdot\text{OH}$ 产量随上游压力、溶液温度升高先增大后减小,随空化时间增加而增加;各因素对 $\cdot\text{OH}$ 产量影响大小的顺序为:空化时间>上游压力>溶液温度;最佳优化条件为:空化时间60 min、压力0.44 MPa、温度39.34 °C,该条件下 $\cdot\text{OH}$ 产量为1.067 4 $\mu\text{mol/L}$ 。

关键词:撞击流;射流空化;羟自由基

Abstract: In order to study the free radical yield variation law of impinging stream-jet cavitation effects and its influence factors, and to better apply in the field of food processing, the impinging stream-jet cavitation was used to be compared with single impinging stream and single jet cavitation respectively. The effects of upstream pressure, solution temperature, cavitation time and other factors on the yield of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) were investigated. The interaction between factors and their optimum conditions were analyzed by response surface analysis. The experimental results showed that $\cdot\text{OH}$ yield increased first and then decreased with the increase of the pressure and the solution temperature, and increased with the increase of the cavitation time. The order of the influence of each factor on the production of $\cdot\text{OH}$ was: cavitation time > upstream

pressure > solution temperature. The optimum technological conditions were as follows: cavitation time 60 min, upstream pressure 0.44 MPa, solution temperature 39.34 °C, under this condition, the theoretical value of $\cdot\text{OH}$ yield was 1.073 7 $\mu\text{mol/L}$, the experiment actual value was 1.067 4 $\mu\text{mol/L}$, predicted values and measured values were basically identical.

Keywords: impinging stream; jet cavitation; hydroxyl radicals

作为一种新型的化工过程强化手段,水力空化具有空化场均匀、操作简便、效率高等特点^[1],已被应用于化工、环保、生物和医药等领域^[2]。在食品加工领域,利用水力空化强化糖液澄清^[3]、壳聚糖降解^[4-5]、蛋白质变性^[6-7]等研究也取得了阶段性的成果,并呈现出很好的应用前景。

空化强化过程是基于液体中的空化泡溃灭时伴随产生的高温、高压、强烈的冲击波及高时速的微射流^[8],使介质内产生机械效应^[9]、自由基效应^[10]、热效应^[11]、光效应^[12]。其中机械效应、羟自由基($\cdot\text{OH}$)效应是空化强化过程的主要原因^[13]。强化过程中空化产生的机械效应的大小、自由基效应的大小以及两者的相对份额,将直接影响到空化强化作用的大小,以及化学反应的途径,从而影响到产物的分子结构组成。因此,掌握空化的机械效应、自由基效应的强弱,是优化和控制强化过程的基础。

水力空化装置主要有涡轮(涡流空化)、几何孔板和文丘里管(射流空化)等^[14]。目前,对水力空化自由基效应的研究仅限于几何孔板和文丘里管等传统空化装置,而对于撞击流—射流空化产生自由基效应的研究,鲜见报道。本试验拟在前期研究的基础上,选用强化作用较强的撞击流—射流空化装置为研究对象,考察操作条件对水介质中自由基产量的影响,从而为探明水力空化对食品加工过程的强化机理以及

基金项目:国家自然科学基金资助项目(编号:31660472,31160348);广西高校高水平创新团队及卓越学者计划项目(编号:桂教人[2014]7号)

作者简介:任晓敏,女,广西科技大学在读硕士研究生。

通信作者:黄永春(1974—),男,广西科技大学教授,博士。

E-mail: huangyc@yeah.net

收稿日期:2018-01-28

过程调控机制提供依据。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

亚甲基蓝(MB):分析纯,天津市南科密欧化学试剂有限公司;
紫外—可见分光光度计:Cary 60 型,美国 Agilent Technologies 公司。

1.2 试验装置

撞击流—射流空化装置由溶液贮箱、泵、真空压力表、空化装置部件(可以替换为撞击流结构、文丘里管结构及撞击流-文丘里管组合结构)、阀门、辅助管道、夹套冷却贮箱等组成(图 1)。通过调节管路中的阀门,控制管路的流量以及撞击流-射流空化装置的入口压力。

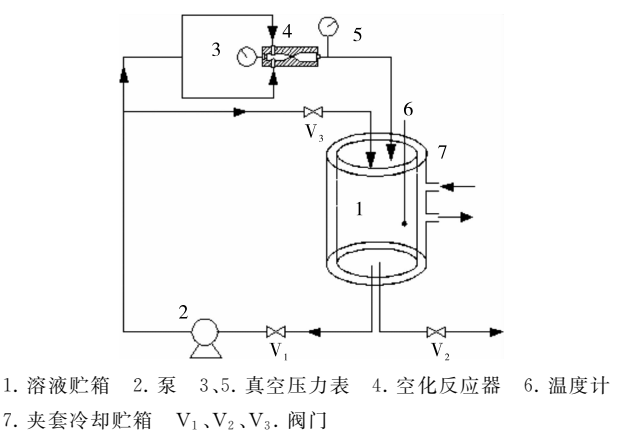


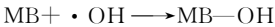
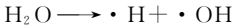
图 1 水力空化装置示意图

Figure 1 Abridged general view of cavitation equipment

撞击流部件、射流空化器及撞击流—射流空化器组合部件剖面图见图 2。

1.3 羟自由基的检测

空化过程中空化泡溃灭释放的能量能够使溶液中的水分子 O—H 键断裂,分解为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}^{[16]}$,亚甲基蓝(MB)与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成稳定的 MB—OH^[12],反应式为:



本试验采用 MB 作为 $\cdot\text{OH}$ 捕捉剂,测定空化前后 MB 溶液吸光度(A),根据 Beer-Lambert 定律得出相应的 MB 溶液浓度(C_{MB}),计算得出空化产生的 $\cdot\text{OH}$ 浓度($C_{\cdot\text{OH}}$)。

(1) 吸收波长的确定:利用紫外-可见分光光度计对已知浓度的 MB 溶液进行全波扫描,最大吸光度对应的波长即为本试验分析采用的波长。

(2) 标准曲线的建立:改变 MB 溶液浓度,测定其吸光度(A),建立 MB 溶液浓度与其吸光度(A)的标准曲线。

1.4 单因素试验设计

MB 溶液为 18 $\mu\text{mol/L}$ 时,对 $\cdot\text{OH}$ 的捕捉效果最佳^[15],故本试验中所用 MB 溶液初始浓度均配制为 18 $\mu\text{mol/L}$ 。分别对撞击流、射流空化、撞击流—射流空化进行单因素试验。在空化处理过程中,调节冷却水流量,使溶

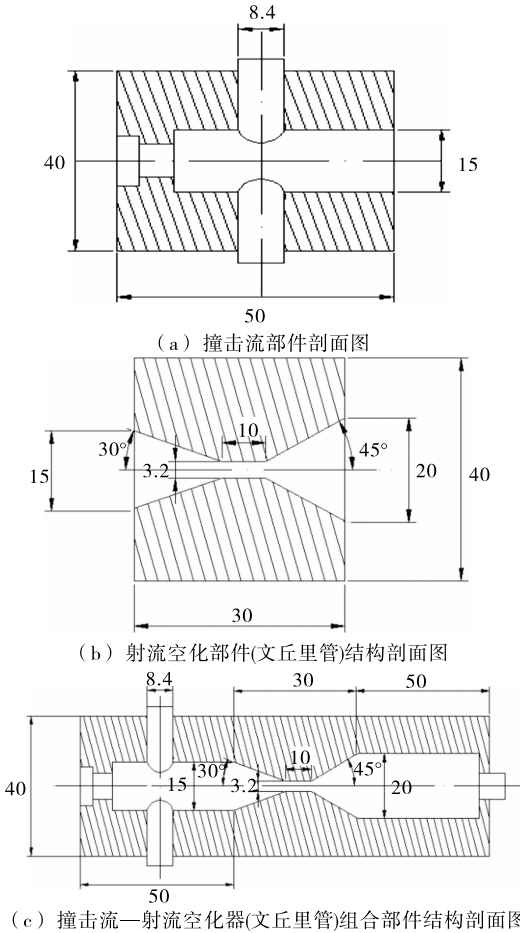


图 2 空化装置部件剖面图

Figure 2 Sectional view of cavitation device components

液的温度维持在试验所需的设定值。

(1) 上游压力:固定 MB 溶液 18 $\mu\text{mol/L}$ 、体积 3.5 L,溶液温度 40 $^{\circ}\text{C}$,空化时间 60 min,试验中选取上游压力为 0.20,0.25,0.30,0.35,0.40,0.50,0.60 MPa 7 个水平进行试验(撞击流结构压力最大只能达到 0.35 MPa,因此试验中单独的撞击流压力分别取 0.20,0.25,0.30,0.35 MPa),通过测定吸光度的变化,并计算 $\cdot\text{OH}$ 浓度,探究上游压力对 $\cdot\text{OH}$ 产量的影响。

(2) 溶液温度:固定 MB 溶液 18 $\mu\text{mol/L}$ 、体积 3.5 L,上游压力 0.40 MPa,空化时间 60 min,选取溶液温度为 30,35,40,45,50,60,70 $^{\circ}\text{C}$ 7 个水平进行试验,通过测定吸光度的变化,并计算 $\cdot\text{OH}$ 浓度,探究溶液温度对 $\cdot\text{OH}$ 产量的影响。

(3) 空化时间:固定 MB 溶液 18 $\mu\text{mol/L}$ 、体积 3.5 L,上游压力 0.40 MPa,溶液温度 40 $^{\circ}\text{C}$,选取空化时间为 5,15,30,45,60,75 min 6 个水平进行试验,通过测定吸光度的变化,并计算 $\cdot\text{OH}$ 浓度,探究空化时间对 $\cdot\text{OH}$ 产量的影响。

1.5 响应面法优化试验设计

以空化时间、上游压力、溶液温度为考察因素,在单因素试验基础上,以 $\cdot\text{OH}$ 浓度为响应值进行响应面法优化试验。

2 结果与讨论

2.1 吸收波长的确定

用紫外—分光光度计对已知浓度的 MB 溶液进行全波扫描,得到亚甲基蓝的紫外-可见吸收光谱见图 3。发现 MB 溶液在波长 664 nm 处有最大吸光度,因此测定的波长取 664 nm。

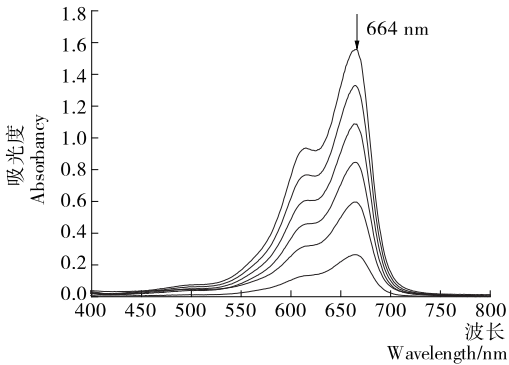


图 3 不同浓度亚甲基蓝的紫外-可见吸收光谱
Figure 3 Different UV-Vis absorption spectroscopy of MB

2.2 标准曲线的建立

MB 溶液浓度与吸光度(A)的关系见图 4。

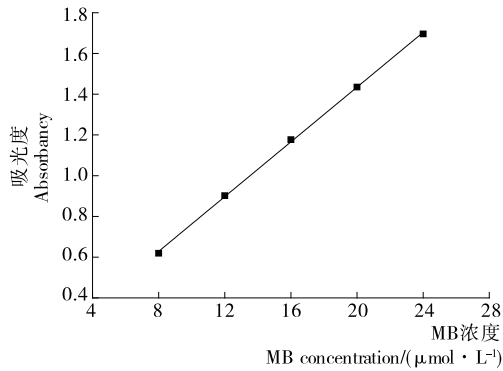


图 4 标准工作曲线
Figure 4 Standard working curve

由图 4 可见,MB 溶液浓度在 8~24 μmol/L 时与吸光度(A)呈良好的线性关系,根据试验数据拟合得线性方程:
 $A = 0.067\ 17C_{MB} + 0.091, R^2 = 0.999\ 46$ 。

由式(1)可得空化产生的·OH 浓度为:

$$C_{\cdot OH} = C_{MB1} - C_{MB2} = \frac{A_1 - A_2}{0.067\ 17}, \tag{1}$$

式中:

- $C_{\cdot OH}$ ——·OH 浓度,μmol/L;
- C_{MB1} 、 C_{MB2} ——空化处理前、空化处理后 MB 浓度,μmol/L;
- A_1 、 A_2 ——空化处理前、空化处理后吸光度。

2.3 上游压力对羟自由基产量的影响

上游压力与·OH 浓度的关系见图 5。图 5 表明,在上游压力为 0.2~0.4 MPa 时·OH 产量逐渐增大,射流空化、撞击流-射流空化均在压力为 0.4 MPa 时达到最大值,·OH

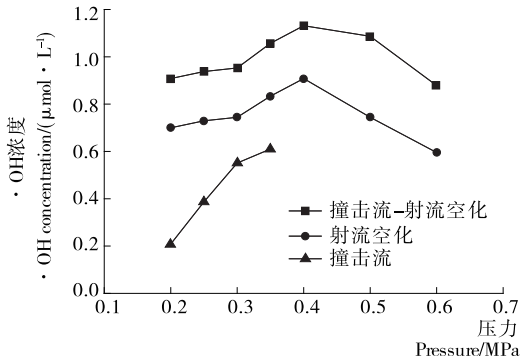


图 5 上游压力对·OH 浓度的影响
Figure 5 Relationship between concentrations of ·OH and upstream pressure

产量高低的顺序为:撞击流—射流空化>射流空化>撞击流。一方面,在一定范围内增大入口压力,液体流速加快,撞击流两喷嘴的射流在同一轴线上会迅速撞击,轴向速度转变为脉动速度,形成一个高度湍动的撞击区^[16],产生相当强烈的压力波动、剪切力、湍动能,有利于自由基的产生;另一方面,随着入口压力的增大,液体流速加快,空化数^[17]减小,空化效应增强,产生·OH 量均随之增大。对于撞击流—射流空化、射流空化而言,继续增大压力,文丘里管的射流区域扩大,液体在腔壁的位置形成强烈的扰动,形成极其复杂的空化流场,增大了流体与管壁、气泡与管壁、气泡与流体之间的摩擦阻力^[18];并且随着入口压力增加,液体流速增加,产生大量微气泡并极易形成大气泡,随着溶液流动但不溃灭,反而减弱了空化的效果^[19],使压力在 0.5~0.6 MPa 时·OH 产量降低。在不同的上游压力条件下,下游压力均与环境压力基本相同(稍高于环境压力)。

2.4 溶液温度对羟自由基产量的影响

溶液温度与·OH 浓度的关系见图 6。由图 6 可知,撞击流、射流空化及撞击流—射流空化·OH 产量均在 40 ℃附近最高,相同温度下·OH 产量高低的顺序为:撞击流—射流空化>射流空化>撞击流。适当升高温度,溶液饱和蒸气压(P_V)增大,减少了与大气压的差距,空化数减小,易于气核的产生与长大,有利于空化的发生^[20];当温度升高到 40 ℃,再继续升高 MB 溶液温度,饱和蒸气压继续增大,易于汽化

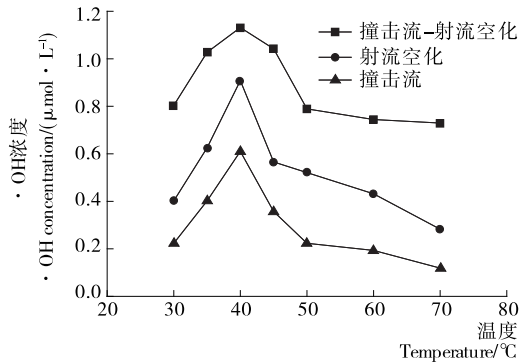


图 6 溶液温度对·OH 浓度的影响
Figure 6 Relationship between concentrations of ·OH and solution temperature

的发生,气泡汇集形成气体,不利于空化的发生,在溶液温度 50~70 ℃ 时,·OH 产量降低。试验过程中发现,由于处理过程泵对溶液做功,会使溶液温度以平均 0.4~0.5 ℃/min 的速度提高,因此通过调节冷却水的流量稳定温度在试验所需的设定值。

2.5 空化时间对羟自由基产量的影响

空化时间与·OH 浓度的关系见图 7。

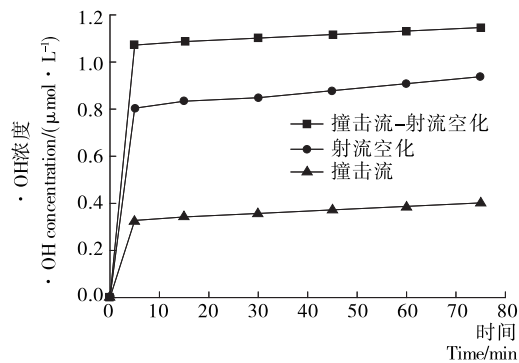


图 7 空化时间对·OH 浓度的影响

Figure 7 Relationship between concentrations of ·OH and hydrodynamic cavitation time

由图 7 可知,在空化时间 0~5 min 时,随着空化处理时间的延长,MB 溶液循环通过撞击流、射流空化及撞击流-射流空化装置的空化次数或撞击次数均不断增加,·OH 迅速生成。5 min 之后,溶液中已存在的·OH 会抑制·OH 的生成,因此·OH 产生的速度逐渐变慢。相同时间时,·OH 产量高低的顺序为:撞击流—射流空化>射流空化>撞击流。

2.6 响应面优化

2.6.1 试验设计 根据单因素试验结果,确定各因子及水平编码见表 1。

表 1 Box-Behnken 试验设计因素水平及编码

Table 1 Codes and levels of variables chosen for trials by Box-Behnken			
因素水平	A 空化时间/min	B 上游压力/MPa	C 溶液温度/℃
−1	5.0	0.3	30
0	32.5	0.4	40
1	60.0	0.5	50

为探讨因素间的交互作用及其最佳条件,综合上述单因素对撞击流—射流空化·OH 产量的影响结果,根据 Box-Behnken 设计原理,进行响应面优化试验,试验设计及结果见表 2。

2.6.2 模型建立及显著性分析 通过对表 2 中数据进行回归拟合,得到·OH 浓度(Y)与各因子之间的回归方程:

$$Y=1.02+0.086A+0.038B+0.014C+7.042E-003AB-0.031AC-0.040BC-0.037A^2-0.063B^2-0.24C^2。$$
 (2)

由表 3 可知,模型极显著(P<0.000 1),失拟项(P=0.068 7>0.05)不显著,表明非试验因素对结果干扰小,用该模型优化撞击流—射流空化强度与自由基产量的关系是可行

表 2 BOX-Behnken 试验设计与结果

Table 2 Experimental design and responses of BOX-Behnken				
试验号	A	B	C	·OH 浓度/(μmol · L ⁻¹)
1	1	−1	0	0.952 8
2	0	0	0	1.042 1
3	0	0	0	0.997 5
4	0	0	0	1.012 4
5	0	−1	−1	0.640 2
6	−1	0	−1	0.620 4
7	0	0	0	0.997 5
8	0	−1	1	0.744 4
9	−1	1	0	0.863 5
10	1	0	1	0.789 0
11	1	0	−1	0.818 8
12	0	1	1	0.699 7
13	−1	−1	0	0.744 4
14	1	1	0	1.085 2
15	−1	0	1	0.714 6
16	0	0	0	1.027 1
17	0	1	−1	0.754 1

表 3 回归模型方差分析[†]

Table 3 Analysis of variance of the regression equation					
方差来源	偏差平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	0.370	9	0.041	37.76	<0.000 1 *
A	0.059	1	0.059	54.75	0.000 1 *
B	0.012	1	0.012	10.82	0.013 3 *
C	1.631E−03	1	1.631E−03	1.51	0.259 0
AB	1.984E−04	1	1.984E−04	0.18	0.681 2
AC	3.845E−03	1	3.845E−03	3.56	0.101 3
BC	6.288E−03	1	6.288E−03	5.82	0.046 6 *
A ²	5.760E−03	1	5.760E−03	5.33	0.054 3
B ²	0.017	1	0.017	15.52	0.005 6 *
C ²	0.250	1	0.250	229.26	0.000 1 *
残差	7.566E−03	7	1.081E−03		
失拟项	6.065E−03	3	2.022E−03	5.39	0.068 7
纯误差	1.501E−03	4	3.753E−03		
总变异	0.370	16			

[†] * 表示差异显著(P≤0.05);R²=0.979 8,R²_{adj}=0.953 9,复相关系数为 0.734 9,精密度为 17.531 0。

的。调整相关系数 R²_{adj} 为 0.953 9,说明约有 5% 的羟自由基浓度的变异不能用该模型解释。相关系数为 R²=0.979 8,表明预测值与现实情况拟合程度好。由表 3 还可以看出,A、B²、C² 对 Y 的影响极显著(P<0.01),B、BC 对 Y 的影响显著(P<0.05),其他因子不具有显著性(P>0.05)。各因素对·OH 产量影响大小的顺序为:A>B>C。

2.6.3 响应面交互作用分析 由于只有 B 和 C 的交互作用显著,因此只分析 B 和 C 的交互作用,见图 8。

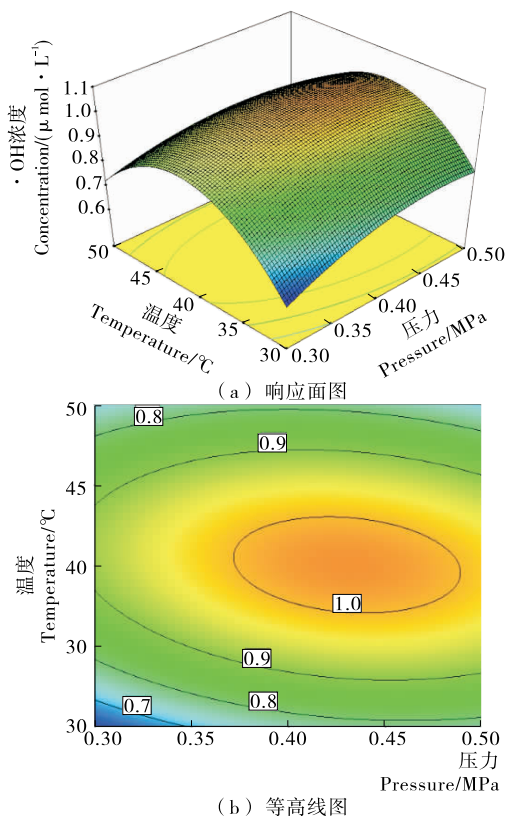


图 8 压力与温度对 ·OH 浓度的影响

Figure 8 The influence of pressure and temperature on concentrations of ·OH

由图 8 可知,在压力为 0.3~0.5 MPa 时,·OH 浓度逐渐增大,温度为 30~50 °C 时,·OH 浓度先增大后减小,而且响应面坡度较陡,等高线呈椭圆状,说明上游压力和 MB 溶液温度交互作用极显著^[21]。

2.6.4 最佳条件验证 通过响应面分析,得到撞击流—射流空化处理 MB 溶液的最佳条件为:空化时间 60 min、上游压力 0.44 MPa、MB 溶液温度 39.34 °C,·OH 浓度理论预测值为 1.073 7 μmol/L。在此预测最佳条件下实验 3 次,所得平均实际·OH 浓度为 1.067 4 μmol/L,接近理论预测值,说明利用响应面分析法优化操作条件可信。

3 结论

撞击流—射流结合后的空化效果明显好于单独撞击流、单独射流。空化时间对·OH 产量影响极显著,上游压力和溶液温度依次减小。在响应面优化得出的最佳空化条件下·OH 产量的理论值与试验实际值基本一致,说明利用响应面分析法优化操作条件可信。通过试验可知,撞击流—射流空化可有效强化化学反应过程,并且撞击流—射流空化技术的设备操作简单、运行稳定可靠、易于实现工业化,可以作为化学反应过程强化的一种有效方法。同一最佳操作参数下的不同结构空化器对·OH 产量也存在影响,本试验仅从操作参数优化撞击流—射流空化制备·OH,空化器结构参数(入口角度、喉部长度、出口角度等)对·OH 产量的影响,以及结构参数之间的交互作用都需要进一步探究。

参考文献

- [1] 程海涛, 申献双. 水力空化-真空提取茶多酚工艺研究[J]. 现代化工, 2016, 36(10): 157-160.
- [2] 毛善巧, 杨锋, 黄永春. 基于高效液相色谱法分析水力空化对蔗糖的影响[J]. 食品工业科技, 2017, 38(1): 189-192.
- [3] 黄永春, 高海芳, 吴修超, 等. 水力空化强化糖液亚硫酸法脱色的研究[J]. 食品与机械, 2014, 30(3): 5-7.
- [4] WU Yu, HUANG Yong-chun, ZHOU Ying, et al. Degradation of chitosan by swirling cavitation[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2014, 23(6): 188-193.
- [5] HUANG Yong-chun, WANG Peng-fei, YUAN Yuan, et al. Synergistic degradation of chitosan by impinging stream and jet cavitation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015, 27: 592-601.
- [6] 任仙娥, 黄永春, 杨锋, 等. 水力空化对大豆分离蛋白功能性质的影响[J]. 食品与机械, 2014, 30(2): 4-6.
- [7] YANG Feng, LIU Xue, REN Xian-e, et al. Swirling cavitation improves the emulsifying properties of commercial soy protein isolate[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 42: 471-481.
- [8] DENG Jie, WANG Ai-he, WANG Cai-wen. Experimental Investigation on enhance effect of hydrodynamic cavitation[J]. Advanced Materials Research, 2013, 781-784: 2 865-2 869.
- [9] 张昆明, 刘宝彪, 黄永春, 等. 水力空化强化壳聚糖抗菌微球制备工艺的研究[J]. 保鲜与加工, 2017(2): 12-18.
- [10] JUSOH M N H, ARIS A, TALIB J. Hydrodynamic cavitation using double orifice-plates for the generation of hydroxyl radicals[J]. Jurnal Teknologi, 2016, 78(11): 41-47.
- [11] 朱孟府, 曾艳, 邓橙, 等. 水力空化在水处理中的应用与研究进展[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(S2): 445-449.
- [12] HUA I, HOECHMER R H, HOFFMANN M R. Sonolytic hydrolysis of p-nitrophenyl acetate: the role of supercritical water[J]. Journal of Physical Chemistry, 1994, 99(99): 2 335-2 342.
- [13] MADISON M, COWARD G, LIANG Chao, et al. Mechanical pretreatment of biomass-Part I: Acoustic and hydrodynamic cavitation[J]. Biomass and Bioenergy, 2017, 98: 135-141.
- [14] 任仙娥, 杨锋, 黄永春, 等. 基于涡流的水力空化对米渣蛋白功能性质的影响[J]. 食品工业科技, 2014, 35(14): 88-90.
- [15] 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.
- [16] 周玉新, 曲志鹏, 熊伟, 等. 撞击流反应器脱除硫酸尾气中 SO₂ 的研究[J]. 化学工程, 2016, 44(4): 18-21.
- [17] 王永杰, 晋日亚, 孔维甸, 等. 文丘里管与孔板组合降解苯酚废水研究[J]. 现代化工, 2017, 37(4): 160-163.
- [18] 张建伟, 尚盼龙, 闫俊杰, 等. 水平对置双向撞击流混合器的混合效果[J]. 过程工程学报, 2017, 17(5): 959-964.
- [19] 朱孟府, 邓橙, 宿红波, 等. 多孔孔板水力空化反应器的水力特性[J]. 环境工程学报, 2013, 7(2): 546-550.
- [20] JYOTI K, PANDIT A. Effect of cavitation on chemical disinfection efficiency[J]. Water Research, 2004, 38(9): 2 249-2 258.
- [21] 孔祥佳, 吴秋莹, 谢勇, 等. 超声波协同酶解提取坛紫菜藻红蛋白工艺优化[J]. 食品与机械, 2017, 33(9): 156-161.