3月

2004 年

# $H_2O$ 超声过程中 $H_2O_2$ 生成动力学<sup>\*</sup>

#### 葛建团 曲久辉 王国华

(中国科学院生态环境研究中心,环境水质学国家重点实验室,北京,100085)

摘 要 采用 50kHz 超声清洗槽式声化学反应器,以纯水为空化液体,研究了超声过程中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成动力学.分别探讨了空化气体种类 (Ar,O<sub>2</sub>)及组成与流量、空化液体体积与反 应器形状对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速率及产率的影响.结果表明,超声过程中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成可采用零级 反应动力学方程来进行描述.在此频率下和考察范围内,采用 Ar 作为空化气体比O<sub>2</sub> 更有 利于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成.当混合气体组成为 Ai O<sub>2</sub> = 70:30(V/V)时,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成速率最快.随着 空化气体流量的增加,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产率增加,随后降低.增加空化液体的体积,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成速率 降低.与锥形瓶相比,圆底烧瓶中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的产率明显降低. 关键词 超声,空化,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,动力学.

对于有机污染物的超声降解,目前倾向于采用热点理论(hot-spot theory),将空化 气泡视作一个微型反应器,反应途径包括空化气泡内部(热裂解)、气液界面(自由基 氧化)和本体溶液(自由基/H2O2氧化)<sup>[1]</sup>.美国 Clean Air Act Amendment (1990)列出 的189 种有害化合物中,大约有一半属于挥发性有机化合物,如 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, TCE 等都可通过超声降解,降解产物包括 CO<sub>2</sub>、小分子有机酸及无机离子等<sup>[2]</sup>.

超声过程中产生的部分 OH 攻击有机污染物,部分重新结合生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,两者均为强 氧化性物质.因此,研究超声过程中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成规律具有十分重要的意义.

## 1 材料与方法

1.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的分析

采用超纯水 (18MΩ) 作为空化液体. 高纯 Ar 和 O<sub>2</sub> (纯度> 99.99%) 作为空化气体. 碘化钾、邻苯二甲酸氢钾、钼酸铵、氢氧化钠和 5.5 二甲基 1-吡咯啉 № 氧化物 (DM PO) 均为分析纯.

移取 1. 5ml 反应液体置于 1cm 石英比色皿中,依次加入 0. 75ml 邻苯二甲酸氢钾和 0. 75ml (0. 4mol·dm<sup>-3</sup>KI+ 0. 06mol·dm<sup>-3</sup>NaOH+ ~  $10^{-4}$ mol·dm<sup>-3</sup>钼酸铵) 溶液,混合均 匀,静置 2min,在  $\lambda$ = 352 nm 处测定吸光度( $\epsilon_{l^{3-}}$  = 26400mol·dm<sup>-3</sup>·cm<sup>-1</sup>),检测限 ~  $10^{-6}$ mol·dm<sup>-3</sup>. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用 752型紫外可见分光光度计(上海第二分析仪器厂)测定<sup>[3]</sup>. 1.2 实验方法

<sup>\*</sup> 国家杰出青年基金 (No. 50225824) 和王宽诚教育基金会资助项目.

采用 Branson 3200S (50kHz, 150W) 超声清洗槽和锥形瓶或圆底烧瓶作为声化学反应器. 投加冰块控制清洗槽内的温度在 25℃左右,并且保证清洗槽内液位恒定. 空化 气体通过流量计和缓冲瓶进入锥形瓶. 超声开始前,纯水预先通气 20min.

#### 2 结果与讨论

2.1 超声过程中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的生成机理

超声化学反应体系中发生的化学反应十分复杂. 目前比较一致的看法是, 对于纯水 而言, 在超声作用下, 首先是 H<sub>2</sub>O 中化学键发生均裂, 生成 H 和 OH<sup>[4]</sup>:

$$H_2O \xrightarrow{)))} \bullet OH + \bullet H \tag{1}$$

随后大部分•H 和•OH 重新结合生成 H<sub>2</sub>O, 部分•OH 相互结合生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

$$\bullet OH + \bullet H \longrightarrow H_2O \tag{2}$$

$$2 \bullet OH \longrightarrow H_2O_2 \tag{3}$$

当有  $O_2$  存在时, 会生成• $O_2$ H, 伴随少量  $H_2O_2$  的生成<sup>[5]</sup>:

$$O_2 + \bullet H \longrightarrow O_2 H$$
 (4)

$$2 \cdot O_2 H \longrightarrow H_2 O_2 + O_2$$
 (5)

超声过程中,H2O2 的生成以反应(3)为主. 空化气泡内部高温及气液界面处形成的 •OH与H2O2 可使化合物发生热分解或氧化,进入溶液本体的•OH 和H2O2 可继续使化合 物在液相发生氧化.

2.2 空化气体种类对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成动力学的影响

以 250ml 锥形瓶作为声化学反应器, 空化液体体积为 100ml. 分别采用 Ar 和 O2 作 为空化气体, 气体流量均为 100ml•min<sup>-1</sup>, 研究了超声过程中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度变化与生成速 率, 试验结果见图 1. 图 1 表明, 超声过程中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成速率与超声时间呈线性关系, 可采用零级反应动力学方程来描述. 采用 Ar 作为空化气体, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成速率常数  $k_{Ar}$ = 1.21µmol•dm<sup>-3</sup>•min<sup>-1</sup>; 采用 O2 作为空化气体时,  $k_{O_2}$ = 0.64µmol•dm<sup>-3</sup>•min<sup>-1</sup>. 前者的 生成速率大致为后者的 2 倍.

空化气体种类对超声过程中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产率的影响可从以下几个方面进行分析. 空化气 泡溃陷时伴随着高温高压等极端条件,由式 (6)和式 (7)可分别估算空化气泡溃陷时 泡内的最高温度 ( $T_{max}$ )与压力 ( $P_{max}$ )<sup>[4]</sup>:

$$P_{\text{max}} = P \left[ \frac{P_{\text{m}}}{P} (Y-1) \right]^{\frac{Y}{Y-1}}$$
(6)

$$T_{\max} = T_0 \left[ \frac{P_{\mathrm{m}}(\gamma - 1)}{P} \right]$$
(7)

式中, $T_0$  取环境温度, $P_m$  取环境压力,泡内压力 P 取液体饱和蒸汽压,  $Y = C_p/C_V$ ,

 $C_{\rm p}$ 为空化气体恒压热容, $C_{\rm v}$ 为恒容热容.

式 (6) 及式 (7) 表明, 空化气体的 Y 值愈高, 空化气泡崩溃时产生的温度和压力相应升高. 比较 Ar 和 O<sub>2</sub> 的气体绝热指数 Y, Y<sub>Ar</sub> = 1.67> Y<sub>O2</sub> = 1.39. 取 T = 25 °C,  $P_{m} = 1.013 \times 10^{5}$  Pa, P 取水的饱和蒸汽压 $P_{e} = 2.33 \times 10^{3}$  Pa, 可分别估算出  $T_{max, Ar} = 8680$ K,  $T_{max, O_{2}} = 5053$ K. 可见气体的 Y 值愈大, 由空化效应获得的声化学效益愈大.

超声过程中空化气泡的压缩和膨胀可视为绝热过程,影响传热的因素不可忽略.比较两种空化气体的导热系数, $\lambda_{0_2} = 0.0267W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ , $\lambda_{Ar} = 0.0177W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ .由于 O<sub>2</sub> 的导热系数较大,在空化气泡崩溃过程中所积累的热量将更多地扩散到周围水溶液,从而使  $T_{max}$ 降低.其次,在较低频率下,采用 O<sub>2</sub> 作为空化气体时,OH 会被 HOO 湮灭 (scavenge),导致 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的产率降低<sup>[6]</sup>.

• 
$$OH + HO_2 \bullet \longrightarrow H_2O + O_2$$
 (8)

综上所述,在较低频率下,采用Ar作为空化气体更有利于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的生成.

2.3 空化气体组成对 H2O2 生成速率的影响

采用 250ml 锥形瓶作为声化学反应器, 空化液体体积 100ml. 以不同比例(体积比) Ar 和 O<sub>2</sub> 的混合气体作为空化气体, 混合气体流量 100ml•min<sup>-1</sup>, 研究了空化气体组成 对纯水超声过程中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速率的影响, 试验结果见图 1. 由图 1 可见, 空化气体的组 成对于超声过程中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速率的影响, 试验结果见图 1. 由图 1 可见, 空化气体的组 成对于超声过程中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速率有着显著影响. 当空化气体组成为 Ari O<sub>2</sub> = 70:30 时, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速率最快. 这是由于随着混合气体组成的变化, 引起热容、绝热指数和 导热系数发生改变, 由此所产生的声化学效益亦发生变化. 随着空化气体中 O<sub>2</sub> 含量的 增加, 此时空化气泡气液界面处的温度降低, 气相中 OH 迅速结合形成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 从而使得 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的产率提高. 但继续提高 O<sub>2</sub> 含量时, 由于 O<sub>2</sub> 的导热系数较大, 热扩散过程成为 主要影响因素, 导致超声空化效益的降低.

2.4 空化液体体积对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速率的影响

采用 250ml 锥形瓶作为声化学反应器, Ar 作为空化气体, 流量 100ml•min<sup>-1</sup>. 空化 液体的体积 (分别为 50, 100 和 200ml) 改变时, H2O2 的生成速率亦发生变化, 试验结 果见图 2. 图 2 表明, 在其它条件相同情况下, 随着空化液体体积的增加, H2O2 生成速 率明显降低. 当然, H2O2 的产率与空化液体体积并非呈简单的线性关系, 可能还与液 体的高度有关. 声场的空间分布发生了改变, 最佳声强的位置也随之发生了变化.

2.5 反应器形状对 H2O2 生成速率的影响

分别采用 250ml 锥形瓶和圆底烧瓶作为声化学反应器, Ar 作为空化气体, 流量 100ml•min<sup>-1</sup>, 空化液体体积 100ml, 研究了反应器形状对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速率的影响, 试验 结果见图 3. 由图 3 可见, 反应器形状对于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速率有着明显的影响. 采用锥形瓶 时, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成速率远远大于圆底烧瓶中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成速率. 这是由于声场分布发生了 变化, 有效声功率不同所致. 声化学反应中声波从超声清洗槽的底部向上发射并穿过容 器底部作用于反应液体. 采用锥形瓶时, 声波垂直入射; 采用圆底烧瓶时, 声波斜入 射. 显然, 垂直入射进入反应液体中的声波能量要比斜入射时有效得多.

2.6 空化气体流量对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速率的影响

采用 250ml 圆底烧瓶作为声化学反应器,纯水体积 100ml,以Ar 作为空化气体,考察了气体流量分别为 60,100 和 200ml•min<sup>-1</sup>时 H2O2 的生成速率,试验结果见图 4.比 较这三种条件下 H2O2 的生成速率,可知空化气体流量为 100ml•min<sup>-1</sup>比较有利.液体中 含气量的增加使得液体中空化核心增多,将导致超声空化阈值下降,超声空化变得较易发生.但过大的气体流量将导致更多的热量散发到周围水溶液中,过多的空化泡核使得  $T_{max}$ 和  $P_{max}$ 下降,最终导致声化学效应减弱.



图 1 空化气体组成对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速率的影响 Fig. 1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation rate as a function of different ratio of Ar/O<sub>2</sub>





Fig. 3 Effect of reactor configuration on the production of  $H_2O_2$ 

2.7 加入 DMPO 对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速率的影响

采用 250ml 锥形瓶作为声化学反应器, Ar 作为空化气体, 流量 100ml · min<sup>-1</sup>, 加入 1mmol ·  $\Gamma^{-1}$  DMPO, 考察了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速率的 变化, 试验结果见图 5. 加入 DMPO 后, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速率明显降低. DMPO 作为一种 OH 捕获剂, 极易与• OH 加成, 与反应 (3) 发生竞争, 从而使超声过程中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速 率降低.



图 2 空化液体体积对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速率的影响

Fig. 2 Effect of liquid volume on the production  ${\rm of}\ H_2O_2$ 



图 4 空化气体流量对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速率的影响

Fig. 4 Effect of operating gas flow rate on the production of  $H_2O_2$ 



图 5 加入 DMPO 对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速率的影响 Fig. 5 Effect of DMPO on the production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 3 结论

(1) 纯水超声过程中H2O2 的生成可采用零级动力学方程来进行描述.

(2) 与  $O_2$  相比,采用 Ar 作为空化气体更有利于  $H_2O_2$  的生成.  $H_2O_2$  的生成速率随 空化气体组成和流量的改变而改变.

- (3) 在其它条件相同的条件下, 增加空化液体的体积, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成速率降低.
- (4) 与锥形瓶相比,采用圆底烧瓶作为声化学反应器时H2O2 的产率明显较低.

- Ince N H, Tezcanli G, Belen R K et al., Ultrasound as a Catalyzer of Aqueous Reaction Systems: the State of the Ar and Environmental Applications. *Appl. Cat. B*, 2001, 29:167–176
- [2] Adevuyi Y G, Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications. Ind. Eng. Res., 2001, 40: 4681-4715
- [3] Kormann C, Bahnemann D, Hoffmann M R, Photocatalytic Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Organic Peroxides in Aqueous Suspersions of TiO<sub>2</sub>, ZnO, and Desert Sand. *Environ. Sci. Technol.*, 1988, 22 798-806
- [4] Suslick KS, Ultrasound: Its Chemical, Physical, and Biological Effects. VCH, New York, 1988
- [5] Hart E J, Henglein A, Free Radical and Free Atom Reactions in the Sonolysis of Aqueous Iodine and Formate Solutions. J. Phys. Chem., 1985, 89 4342-4347
- [6] Nikitenko S I, Isotope Effect in Hydrogen Peroxide Formation during H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O Sonication. Ultrasonics Sonochem., 2000, 7, 249-253

#### PRODUCTION DYNAMICS OF H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> DURING SONOLYSIS OF H<sub>2</sub>O

GE Jian-tuan QUJiu-hui

ı-hui WANG Guo-hua

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

#### ABSTRACT

The production dynamics of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> during sonolysis of H<sub>2</sub>O in an ultrasonic cleaning bath (50 kHz, output power 150 W) has been studied. The parameters such as operating gas (argon/oxygen) composition, operating gas flow rate, sonication liquid volume and the configuration of the reactors have been investigated. The experimental results show that the production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accords with zero order reaction dynamics. Argon as operating gas is more favorable for the production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> than oxygen. The H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yield reaches a maximum at the ratio of Ar/O<sub>2</sub>= 70/30 (V/V). The rate of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production first increases with increasing operating gas flow rate, then decreases. The increases in liquid volume reduce the oproction rate of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In comparison with conical flask, the production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in round bottom flask is much lower.

Keywords: ultrasound, cavitation, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dynamics.