

开放式声化学反应体系中的反应动力学

刘 岩* 张志强

(青海大学化工学院, 西宁 810016)

摘要: 采用气液传质的双膜理论建立了开放体系中声化学反应的动力学模型, 同时用声源频率为 500 kHz, 声强为 $3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的超声波在开放式声化学反应器内引发被空气饱和溶解的 KI 纯水溶液中的声化学反应, 并检测反应过程中溶液的电导率, pH 值改变及 KI 溶液中 I_2 的析出量, 结果表明, 它们与超声辐照时间之间呈线性关系, 与理论模型吻合。

关键词: 开放式声化学反应体系; 双膜理论; 声化学产额; 声化学反应动力学

中图分类号: O643.1; TQ039

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)11-1979-04

Sonochemical Reaction Kinetics in Open Acoustical Processor

LIU Yan* ZHANG Zhi-Qiang

(School of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining 810016)

Abstract: Bi-membrane theory of liquid-gas mass transfer was used to set up a model for the open acoustical processor, the theoretical results show that the sonochemical reaction kinetic equation has a linear relation with sonication time. For the result verification, ultrasound with frequency of 500 kHz and intensity of $3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ was used to induce sonochemical reaction in air saturated water and KI solution. By determining the changes of pH value, electro-conductance and the I_2 releasing from KI solution, the theoretical model is confirmed to be correct.

Key words: open acoustical processor, bi-membrane theory, sonochemical yeild, reaction kinetics

为了获得良好的实验重现性, 实验室规模的声化学反应基本上是在密闭式的声化学反应器内进行的。同时, 为了获得较高的声化学产率, 一般采用稀有气体溶解于溶液。这方面最典型的工作是 Suslick 等的研究^[1-7]。密闭式声化学反应器中的声化学反应动力学近年有少量的研究^[8], 而对于工业规模的声化学反应, 降低反应成本是一个重要的选项。Mead 等在 20 世纪 70 年代初的研究证实^[9], 对于水溶液中的声化学反应, 以 H_2O_2 的生成率计算, 采用稀有气体溶解的水溶液, 声化学产额的增加额度比采用空气的增加 20%~40% 不等, 增加率并不显著。特别是对于工业化规模的声化学反应, 例如, 用于水处理

的声化学反应, 降低处理成本是首选目标。因此, 采用开放式声化学反应体系, 并用空气作为溶解气体引发声化学反应是最好的选择。

开放式声化学反应体系中的声化学反应动力学的研究目前尚未见报导, 本研究采用液-气交换反应的双膜理论与声化学反应的空化效应理论, 建立了开放体系声化学反应的动力学换型, 并用实验验证了动力学模型。

1 理 论

开放式声化学反应器中, 反应溶液中的溶解的气体与大气存在交换, 反应溶液中消耗的溶解气体

收稿日期: 2007-08-16。收修改稿日期: 2007-09-26。

中国科学院声场与声信息国家重点实验室资助项目(No.200107)。

*通讯联系人。E-mail: liuyan_qhu@163.com; Tel: 13897248341

第一作者: 刘 岩, 男, 37 岁, 研究员; 研究方向: 超声波化学。

由与空气接触的液面空气自然溶解达到气~液平衡,这一过程可依据 Lewis 和 Whitman 的双膜理论描述,经过简化处理可以得到:

$$N_A = K_G(P - P^*) \quad (1)$$

式中, P 为开放体系的分压,由于直接与大气接触,故取 1 atm,即 1.013×10^5 Pa, P^* 为溶液中溶解气体亦即溶解氧的分压, K_G 为总吸收系数, N_A 为吸收速率。

溶液中的溶解氧浓度 C_S 与溶液的温度 T 之间存在如下的关系式^[10]

$$C_S = \frac{468}{31.6 + T} \quad (2)$$

式中 T 为溶液的温度, C_S 为溶液中溶解氧的浓度。

可以将 C_S 转化为溶液中溶解氧的分压 P^* :

$$P^* = \frac{29.3RT}{31.6 + T} \quad (3)$$

将(3)式代入(1)式,有:

$$N_A = K_G \left(1.031 \times 10^5 - \frac{29.3RT}{31.6 + T} \right) \quad (4)$$

(4)式就是吸收速率方程,可以看出,在开放式声化反应体系中,反应溶液的温度决定了吸收速率的大小。

开放体系中,声化学反应动力学方程具有简单的形式,可表示为^[11,12]:

$$y = kt \quad (5)$$

式中 k 为反应速率常数。

k 值显然与气-液吸收速率和溶液中声化学反应过程消耗的溶解氧的速率相关。

由于当溶液温度恒定后,反应体系中的溶解氧的浓度保持恒定,此时显然存在溶解氧的吸收速率和声化学反应消耗速率之间的动态平衡,可表示为:

$$N_A - Ak = BC_S \quad (6)$$

式中, A 、 B 分别是 2 个经验常数,他们的引入是为了保证方程(6)的量纲一致。

由(6)式可得声化学反应速率常数为:

$$k = \frac{-BC_S + N_A}{A} \quad (7)$$

化简后有:

$$k = \frac{1.031 \times 10^5 K_G (31.6 + T) - 29.3 K_G RT - 468B}{(31.6 + T)A} \quad (8)$$

由(8)式可以看出,当声化学反应器的声学参数固定之后,声化学反应速率常数仅为反应溶液温度

T 和气-液吸收系数 K_G 的函数。

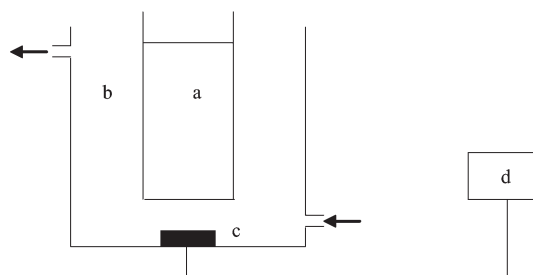
当声化学反应器恒温时, T 为常数, K_G 亦为常数,因此,声化学反应速率方程为一简单线性方程,表示为:

$$y = \frac{1.031 \times 10^5 K_G (31.6 + T) - 29.3 K_G RT - 468B}{(31.6 + T)A} \cdot t \quad (9)$$

2 实验部分

2.1 实验装置

实验装置见图 1。



a: Sonochemical reactor, b: Colling water,
c: Ultrasonic transducer(500 kHz), d: Power amplifier

图 1 实验装置图

Fig.1 Schematics of experimental set-up

声化学反应器为玻璃制成,容积 80 mL,超声换能器(声源频率为 500 kHz,中国科学院声学研究所加工)置底部,形成混响声场。为了保证声化学反应过程中溶液恒温,另铺设一套水冷装置以保证溶液温度恒定于 290 ± 2 K。电导仪为 DDS-310 型(上海大中仪器公司,精度为 $1.0 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$),酸度计为 PHT-P 型(上海大中仪器公司,精度为 1.0 mV),分光光度计为 SF-7551 型(上海分析仪器公司,精度为 0.2 nm)。

2.2 试剂

KI 为分析纯(北京化学试剂厂),水为亚沸蒸馏水。

2.3 实验方法

采用空气饱和和溶解的亚沸蒸馏水(其中溶解氧的浓度为 $7.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),超声连续辐照,每间隔 10 min 用电导仪和酸度计测定溶液的电导率和 pH 值变化,每一个点测 20 次,结果见图 1 和图 2。

然后用 50 mL 移液管移取浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KI 溶液加入声化学反应器中,超声连续辐照,每间隔 10 min 采样 1 次,采样体积 2 mL,用 SF-7551 分光光度计测定溶液在 456 nm 处的吸收光谱值,实验重复 20 次,结果见图 3。

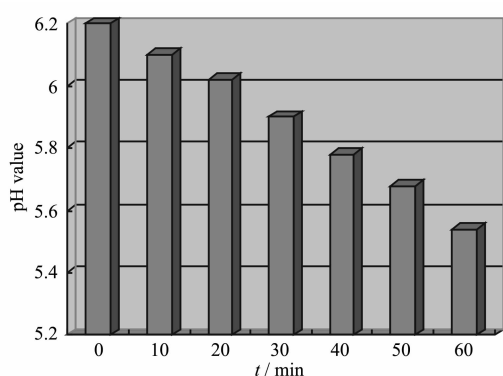


图 2 溶液的 pH 值改变与超声辐照时间之间的关系

Fig.2 pH values of solution as a function of irradiation time

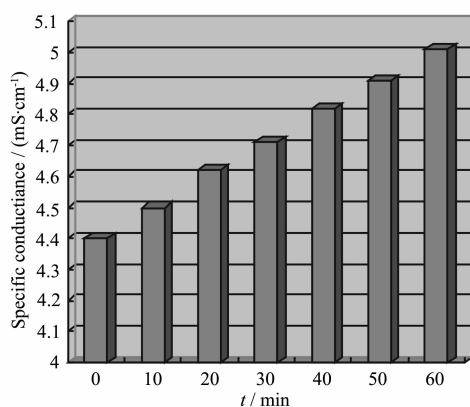


图 3 溶液的电导率改变与超声辐照时间之间的关系

Fig.3 Specific conductance as a function of irradiation time

3 结果与讨论

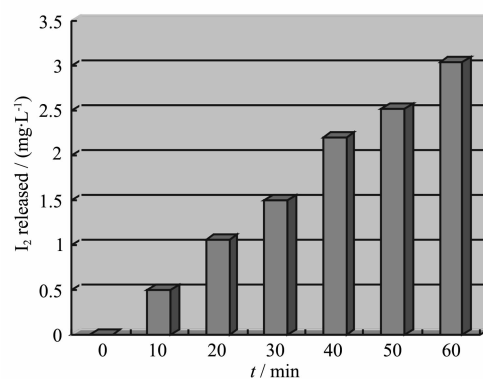
依据理论推论,采用 500 kHz,声强近似为 3 W·cm⁻² 的超声波研究了声化学产额 (以溶液的 pH 值,电导率改变和 KI 溶液的 I₂ 析出量表征)与超声辐照时间之间的关系,发现声化学反应与超声辐照时间之间呈现线性关系,与 $y=kt$ 的简单关系一致。

在超声空化作用下,饱和溶解空气的水中发生如下的声化学反应^[13]:



反应 a~d 生成 HNO₂ 和 HNO₃, 水解后生成 H⁺ 从而使溶液的 pH 值线性下降(酸性增强),见图(2)。同时由于 H⁺浓度的增加以及 NO₂⁻和 NO₃⁻酸根浓度

的积累,溶液的电导率随超声辐照时间的增加而增加(见图 3)。反应 e~f 表明,空化水中的 I⁻被反应生成的氧化性物质 OH 自由基和 H₂O₂ 氧化为 I₂ 析出,通过测定溶液在波长为 464 nm 处的吸收光谱值,得到 I₂ 的析出量与超声辐照时间之间呈线性关系 (见图 4)。

图 4 KI 溶液的 I₂ 析出量与超声辐照时间之间的关系Fig.4 I₂ releasing as a function of irradiation time

开放式化学反应体系中声化学额与超声辐照时间之间呈线性关系表明,此类反应体系中的目标生成物的产率与反应时间之间呈线性关系,从而使副产物的生成可能性大大降低,对目标生成物的反应控制有利。

4 结 论

采用连续声波工作的开放体系声化学反应装置研究了其中声化学反应动力学问题,实验结果与理论推论能一致吻合。开放式声化学反应体系中的声化学反应动力学方程具有简单线性形式,表明对目标生成物的控制有利。

致谢:中国科学院声学研究所杨桦工程师对实验提供一些帮助,在此致谢。

参考文献:

- [1] Suslick K S. *Science*, **1990**,**247**:1439~1445
- [2] Didenko Y T, McNamara III W B, Suslick K S. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**,**84**(4):777~780
- [3] Didenko Y T, McNamara III W B, Suslick K S. *J. Phys. Chem. A*, **1999**,**103**(50):10783~10788
- [4] McNamara III W B, Didenko Y T, Suslick K S. *Nature*, **1999**,**401**:772~775

- [5] Didenko Y T, McNamara W B, Suslick K S. *Nature*, **2000**, **407**:877~879
- [6] Didenko Y T, McNamara W B, Suslick K S. *Nature*, **2002**, **418**:394~397
- [7] Flannigan D J, Suslick K S. *Nature*, **2005**, **434**:52~55
- [8] Reisse J, Deckrheer T. C. *Ultrasonics Sonochemistry*, **1996**, **3**(3):s147~154
- [9] Mead E L, Sutherland R G, Verrall R E. *Can. J. Chem.*, **1975**, **53**(12):2394~2401
- [10] Liu Y, Fen R, Chen Z-H. *Water Research*, **1995**, **29**(8):2014~2016
- [11] LIU Yan(刘 岩). *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys. -Chim. Sin.)*, **2001**, **17**(11):1031~1035
- [12] LIU Yan(刘 岩), ZHAO Zhou-Xing(赵宙兴), ZHAO Qi-Wen(赵启文). *Huagong Xuebao(J. Chem Indu. and Eng.(China))*, **2002**, **53**(11):1206~1208
- [13] Henglein A, Edited by Mason. *Advancement of Sonochemistry*, London: JAI Press, **1993**. 17~76

欢迎订阅《无机化学学报》

《无机化学学报》是由中国化学会主办、南京大学化学化工学院和配位化学研究所承办的我国无机化学基础性学术期刊,面向国内外发行。设有综述、研究快报、论文和研究简报等栏目,报道我国无机化学领域的基础研究和应用基础研究的创新研究成果,内容涉及固体无机化学、配位化学、无机材料化学、生物无机化学、有机金属化学、理论无机化学、超分子化学和应用无机化学、催化等。着重报道新的和已知化合物的合成、热力学、动力学性质、谱学、结构和成键等。

《无机化学学报》编辑委员会由 50 位学术造诣深厚的化学家组成,其中中国科学院院士 17 位。游效曾院士担任主编。

《无机化学学报》已被美国《科学引文索引》网络版(SCI)、美国《化学文摘》(CA)、《中国学术期刊文摘》(中、英文版)、《中国科技论文与引文数据库 (CSTPCD)》、《中国科学引文数据库》、《中文科技期刊数据库》、《中国期刊全文数据库》、《中国核心期刊(遴选)数据库》、中国台湾华艺《中文电子期刊服务》等国内外多种著名检索刊物和文献数据库摘引和收录,是读者公认的我国重要的核心学术期刊,有极高的学术价值。热忱欢迎广大作者向《无机化学学报》投稿。

《无机化学学报》为月刊,大 16 开本,铜版纸印刷。2008 年定价 28.00 元/册,全年 336.00 元。国内邮发代号 28-133,欢迎国内读者到当地邮局订阅,国外读者可通过中国国际图书贸易总公司订阅。若通过邮局订阅有困难或错过订阅,请直接与编辑部联系。

竭诚欢迎广大科技工作者、科研单位、高等院校、图书馆订阅。

通讯地址:南京市南京大学化学楼 邮编:210093

电话:025-83592307 传真:025-83592307

网址: <http://www.wjhxnb.cn> E-mail: wjhx@nju.edu.cn