Eco-Environmental Knowledge Web

环境工程学报
Chinese Journal of Environmental Engineering

第 16 卷 第 5 期 2022 年 5 月
Vol. 16, No.5 May 2022

http://www.cjee.ac.cn E-mail: cjee@rcees.ac.cn (010) 62941074

文章栏目：水污染防治
DOI 10.12030/j.cjee.202112044 中图分类号 X506 文献标识码 A

王宝娥, 张日红, 李义勇, 等. 新型旋流式涡流空化器的流场仿真及该空化器对废水中土霉素的去除效果[J]. 环境工程学报，2022, 16(5): 1490-1496. [WANG Baoe, ZHANG Rihong, LI Yiyong, et al. Flow field simulation in a novel swirling vortex cavitator and its performance on oxytetracycline removal from wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(5): 1490-1496.]

新型旋流式涡流空化器的流场仿真及该空化器对废水中土霉素的去除效果

王宝娥[1,✉], 张日红[2], 李义勇[1], 练晓明[1], 佘梓鹏[1]

1. 仲恺农业工程学院资源与环境学院，广州 510225；2. 仲恺农业工程学院机电工程学院，广州 510225

摘　要　为有效去除废水中的残留抗生素，设计了一种由涡流腔与螺旋线流道相组合的新型旋流式涡流空化器。运用 ANSYS 流场计算软件仿真该涡流空化器核心部件流场的绝对压力；研究了不同溶液初始 pH 值、土霉素初始质量浓度、降解时间及温度控制范围等条件下该旋流式涡流空化器对水中土霉素的去除效果；用亚甲基蓝法检测该旋流式涡流空化器产生的羟基自由基质量浓度，初步推断其降解土霉素的机理。结果表明：本研究中设计的新型旋流式涡流空化器在局部区域可形成远低于饱和蒸汽压的低压区域，具有较明显的涡流空化效应；酸性和中性条件有利于涡流空化器中土霉素的降解，但总体上，溶液初始 pH 值对降解率影响不大；随土霉素初始浓度的增大，土霉素的降解率相应下降；在最初 10 min 内土霉素的降解速率较快，随后变慢，至 50 min 时初始质量浓度 2 mg·L^{-1} 的土霉素溶液的降解率为 76.45%；控制溶液温度在 25~50 ℃ 时，对土霉素的降解更有利；该旋流式涡流空化器产生的羟基自由基质量浓度为 4.58 μmol·L^{-1}，由此可推断，土霉素的降解可能主要在羟基自由基的强氧化作用下完成。涡流空化法降解抗生素技术可为废水中抗生素的去除提供一种新的途径。

关键词　旋流式涡流空化器；流场仿真；土霉素；降解

20 世纪 90 年代中期，研究人员[1]在地球的多种基质中均检测到了人类或兽用抗生素的残留，这些残留的抗生素会给海洋和陆地上的各种生物带来潜在的危害。因此，研究抗生素废水的处理技术对于控制环境中抗生素的来源具有重要意义。各种抗生素废水的处理技术已见报道，如臭氧净化技术[2]、Fenton 氧化-活性炭吸附协同处理等高级氧化技术[3]、微藻生物处理技术等[4]。其中，高级氧化技术已在抗生素废水处理领域中显现出巨大的发展潜力[5]，但是，高级氧化技术处理抗生素废水成本高，且在去除机理、动力学等方面的研究尚未成熟，以致不能实际应用于废水处理工程[6]，因此，须亟待开发新的抗生素废水处理技术。

空化效应是在液体中产生的一种物理现象，是由于液体中的压力低于液体的饱和蒸汽压而导致的气泡的形成、发展和溃灭的过程[7-8]。空泡在溃灭的过程中会使局部压力和局部温度瞬时急剧上升，产生强烈的冲击波和高微射流[9-10]，出现的这种高温、高压、高微射流等极端条件能在局部产生足以打断有机物分子链的能量，从而达到降解污水中有机物的效果。利用空化效应降解废(污)水中的有机物是近年来研究的热点[11-13]。水力空化技术主要包括涡流空化技术和射流空化技术。射流空化技术与涡流空化技术相比，由于流体在进入射流装置前必须获得很高的初速度，射

收稿日期：2021-12-07；**录用日期**：2022-02-14

基金项目：2021 年乡村振兴战略专项资金省级项目 (2021KJ271)

第一作者：王宝娥 (1979—)，女，博士，副教授，baoewang@163.com；✉通信作者

流空化要求设备更为复杂，耗能也更多，而涡流能够在较低的进口压力的情况下形成空化，因此，涡流空化效应在有毒、难降解有机废水的处理方面显示出巨大的应用潜力。

国内外学者设计了不同类型的涡流空化器[14-16]，但将其用于降解染料等有机物的效果不大理想[10, 17]。本课题组前期设计了一种由涡流腔与螺旋线流道相组合的新型旋流式涡流空化器[18]，本研究在此基础上进行流场仿真分析，论证了涡流空化效应的产生过程，并探讨了不同条件下降解抗生素的性能，以期为抗生素废水的处理提供新的途径。

1　材料与方法

1.1　旋流式涡流空化器

旋流式涡流空化器核心部件的立体剖视图和涡流空化部件的俯视图如图 1 和图 2 所示。该旋流式涡流空化器主要由接头、上端盖、涡流空化部件、射流腔，下挡板组成。该涡流空化部件的创新性结构为涡流腔与螺旋线流道的组合，设计有 6 个涡流腔，每个涡流腔连接 1 条带孔道的螺旋线流道，流道直径逐渐降低。该旋流式涡流空化器的基本结构尺寸为：涡流腔的直径为 65 mm，涡流腔缝隙宽度为 5 mm，流道入口直径为 9 mm，流道出口直径为 3 mm。每条螺旋线流道上孔道数为 4，孔直径为 3 mm。

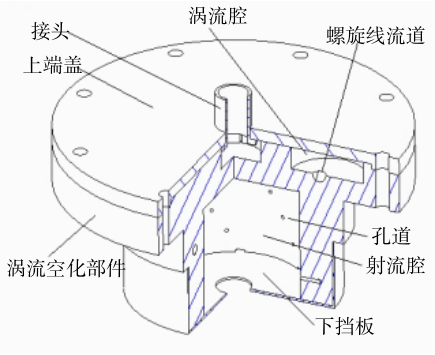


图 1　涡流空化核心部件立体剖视结构图

Fig. 1　Three-dimensional sectional structure of vortex cavitation core components

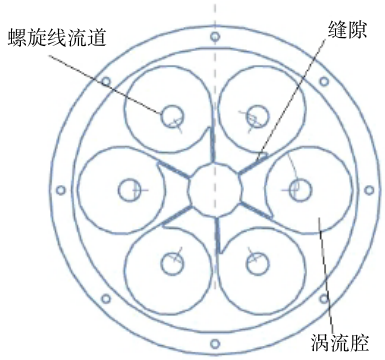


图 2　涡流空化部件俯视图

Fig. 2　Top view of vortex cavitation component

1.2　流场仿真

1) 软件：运用 ANSYS 仿真软件对涡流空化器进行仿真分析，运用 Creo 三维设计软件创建零件模型。

2) 解决方案：求解时应用了多相流模型中的 mixture 模型，相应的控制方程为多相流形式下的 NS 守恒方程；湍流模型采用了 realizeble *k-ε* 双方程湍流模型。

3) 边界条件：入口采用压力入口边界条件，给定入口总压为 0.3 MPa，出口设置为压力出口边界条件，给定出口背压为 0 Pa，操作压力设置为 101 325 Pa。

1.3　土霉素降解实验

1) 土霉素溶液的制备。准确称取土霉素标准样品 ($C_{22}H_{24}N_2O_9$，USP 级，上海源叶生物科技有限公司)10 mg 置于 100 mL 棕色容量瓶中，用 0.1 mol·L^{-1} 的盐酸溶液定容、摇匀，作为标准贮备液。样品测定前，取 2 mL 的土霉素溶液，0.22 μm 滤膜过滤到色谱瓶中，备用。

2) 土霉素降解实验。配置 pH 7.0、初始浓度为 2 mg·L^{-1} 的土霉素溶液 10 L 于储水箱中，放置 8 个冰袋以防止运行时间过长导致溶液温度过高。启动水泵 (设置水泵的入口压力值 0.15 MPa)，降解一定时间后取样，到达设定更换冰袋的时间，暂停水泵，更换冰袋，暂停 10 min；继续降解一

定时间，取样，测定降解后的土霉素浓度。倒出水箱中和水泵中的土霉素溶液，导入去离子水清洗水泵和水箱 3 次。所有实验均重复 3 次。

3) 土霉素浓度的测定。土霉素浓度采用高效液相色谱法测定。色谱条件为：色谱柱为 Extend-C18(150 mm×4.6 mm，3.5 μm)，流动相为乙腈-水 (体积比为 80∶20)，流速为 1.0 mL·min^{-1}，检测波长为 353 nm，进样量为 20 μL，柱温为室温。

4) 羟自由基浓度的测定。羟基自由基浓度的测定采用亚甲基蓝法[19]，计算方法见式 (1)。

$$C_{\cdot OH} = \frac{\Delta A}{0.071\,96} \tag{1}$$

式中：$C_{\cdot OH}$为羟自由基摩尔浓度，μmol·L^{-1}；ΔA 为降解前后溶液中亚甲基蓝吸光度差值 (测定波长为 664 nm)。

5) 降解率的计算。降解率的计算方法见式 (2)。

$$X = \frac{C_{前} - C_{后}}{C_{前}} \times 100\% \tag{2}$$

式中：X 为降解率；$C_{前}$为降解前土霉素质量浓度, mg·L^{-1}；$C_{后}$为降解后土霉素质量浓度, mg·L^{-1}。

2 结果与分析

2.1 旋流式涡流空化器的空化效应及流场仿真

1) 旋流式涡流空化器空化效应的形成。由旋流式涡流空化器的结构图 (图 1 和图 2) 可以看出，涡流空化器部件中设计了 6 个涡流发生的涡流腔，流体通过上端盖上方入口后，进入该涡流空化部件中心，随后进行发散运动。流体在涡流空化部件中心边缘缝隙的作用下，会产生较大的入口速度并进入各自的涡流腔。流体将会绕涡流腔体进行涡流运动，螺旋线流道的横截面大小随流体去向方向逐渐缩小。根据流速与通量面积的关系，流体在流道出口处会产生极大的流速，结合伯努利方程可知，流场在此处会形成局部低压，空泡随之形成。流体冲出流道后截面积骤升，压力恢复，空泡内外压力无法维持其形态而导致溃灭，空化效应发生。每个涡流腔都设计 1 个通向射流腔的螺旋线流道，并驱使多个流道里流体与位于涡流部件下方的挡板发生激烈冲撞，使小气泡溃灭更加彻底，从而提高空化效应。为了产生更多的空化次数，在每条螺旋线流道上均布有 4 个通向射流腔的孔道，蓄备更多可发生空化效应的条件。

2) 旋流式涡流空化器的流场仿真。利用 Creo 三维设计软件创建旋流式涡流空化组件的三维模型 (图 3)，并利用 Gambit 软件对涡流空化部件进行网格划分，划分好的流体区域的网格模型如图 4 所示。因仿真的流体区域结构比较复杂，拐角的位置较多，故采用四边形的网格划分策略。

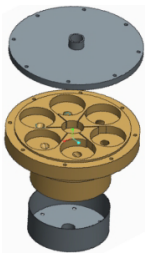


图 3 涡流空化装置零件三维结构

Fig. 3 Three-dimensional structure of the swirling vortex cavitator

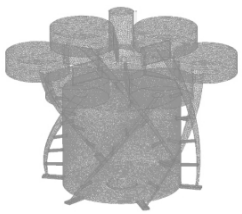


图 4 流体区域的网格模型

Fig. 4 Mesh model of fluid region

由图 5 可看出，流体在装置内的运动情况，流体从涡流空化部件上方的缝隙进入涡流腔中，在涡流腔内进行旋转运动，随后进入螺旋线流道。

图 6 是仿真后的涡流空化器的流体压力分布图。可以看出，低压区主要分布在射流腔中，在低压区域会产生一定数量的空泡，根据压力云图数据得到该装置流体的最低压力约为 5 465.737 Pa。实验温度控制在 55 ℃ 以下，纯水在 55 ℃ 时的饱和蒸汽压为 15 737 Pa，该涡流空化器产生的最低压力值远低于该温度下的饱和蒸汽压，因此，实验条件下能产生明显涡流空化效应。

对比图 6 压力云图和图 5 的流体流线图可以发现，流体从流道出口冲出前会形成一个局部低压的区域，当流体经出口流出后截面积骤升，此时由于压力恢复，致空泡内外压力差增大，空泡无法维持其形态而导致溃灭，空化效应发生。

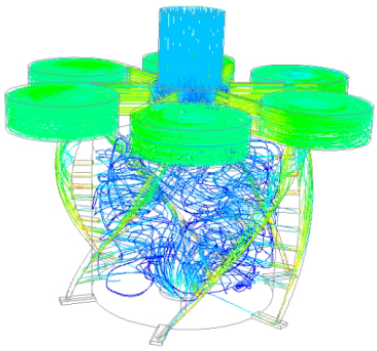


图 5　涡流装置流体流线分布图

Fig. 5　Flow line distribution of the swirling vortex cavitator

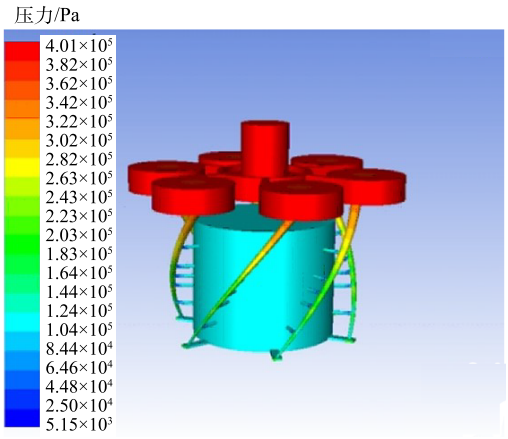


图 6　涡流装置流体压力云图

Fig. 6　Fluid pressure cloud of swirling vortex cavitator

2.2　溶液初始 pH 值对土霉素降解的影响

在土霉素溶液初始 pH 值为 5~9、降解 30 min 时，土霉素的降解率如图 7 所示。由图 7 可知，随着反应初始 pH 的升高，土霉素的降解率呈下降趋势。当 pH 在 5~7 时，土霉素的降解率变化不大，降解率分别为 70.47%、71.76%、68.84%；当 pH 在 7~9 时，土霉素的降解率下降较明显；pH 为 8 和 9 时，土霉素的降解率为 57.77% 和 57.96%。这与钱盛[20]利用钛基 PbO_2 电催化降解土霉素废水得出的研究结果类似：在 pH 为 4~6 时，土霉素降解率未发生明显变化；在 pH 为 6~10 时，土霉素的降解率逐渐下降。据报道[21]，酸性条件有利于促进涡流空化效应，产生强氧化性的羟基自由基，有利于提高涡流空化器中抗生素的降解效果；而碱性条件会抑制自由基的产生。因此，在酸性和中性条件下更有利于涡流空化器中土霉素的降解。本涡流空化器在碱性条件下对土霉素的降解率仍在 55% 以上，说明本涡流空化器在较宽的 pH 范围内降解效果均较佳。后续实验选择土霉素溶液初始 pH 值为 7。

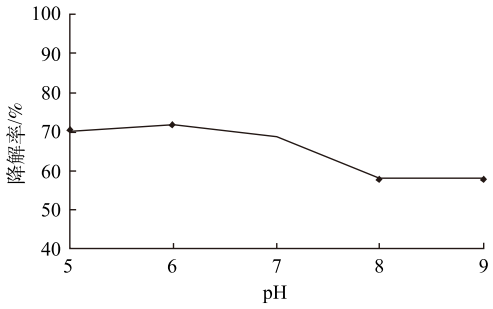


图 7　不同溶液初始 pH 值下的土霉素降解率

Fig. 7　Degradation of oxytetracycline at different initial pH

2.3　土霉素初始质量浓度对土霉素降解率的影响

图 8 为土霉素初始质量浓度为 2 ~10 mg·L^{-1} 条件下，涡流空化器对土霉素的降解率。由图 8 可以看出，随着土霉素初始质量浓度的增大，土霉素的降解率逐渐下降，当土霉素质量浓度为 10 mg·L^{-1} 时，降解率为 30.08%。因为在较低的初始质量浓度下，涡流空化产生的羟自由基与土霉素溶液充分反应，故降解率较大，但涡流空化产生的羟自由基量是恒定的，当土霉素的初始质量浓度继续增大时，则降解土霉素的量有限，土霉素的降解率随之降低，尽管如此，土霉素的绝对

降解量因高浓度条件下自由基利用充分而比低浓度时要大。

2.4 温度范围对土霉素降解率的影响

由于本实验装置没有恒温装置，因此，要利用更换冰袋的间隔时间控制体系的温度范围。每 10 min 和 30 min 换 1 次冰袋，控制温度分别为 25~50 ℃ 和 25~60 ℃。在一定温度范围内，不同降解时间下涡流空化器中土霉素的降解率如图 9 所示。

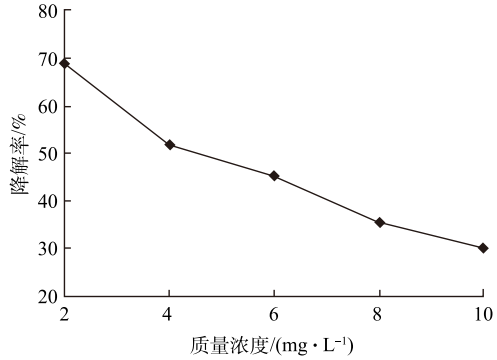


图 8 不同土霉素初始浓度下的降解率

Fig. 8 Degradation of oxytetracycline at different initial oxytetracycline concentrations

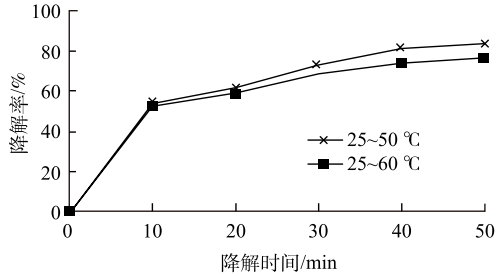


图 9 不同温度条件下对土霉素的降解率

Fig. 9 Degradation of oxytetracycline at different temperature ranges

由图 9 可以看出，25~50 ℃ 下的降解率比 25~60 ℃ 下的降解率稍大。反应 50 min 后，土霉素的降解率分别为 83.12% 和 76.45%，增加了 6.67%。这说明温度升高对土霉素溶解的降解的影响具有双重的作用。一方面，随着温度的升高，液体的饱和蒸气压升高，流体的压力与饱和蒸气压的差距变大，更容易形成涡流空化发生所需的压力降；同时，饱和蒸汽压的提高还有利于气核的形成和长大，从而可提高涡流空化效应的强度，温度的升高还有利于促进土霉素自身的水解。另一方面，在自然状态下，流体中溶有一定数量的气核，在一定条件下，气核数与涡流空化强度成正比。随着温度的提高，气核数量相应减少，从而降低了涡流空化的强度[22]。因此，涡流空化效应的强度存在最佳温度条件。

此外，由图 9 可以看出，不同时间下土霉素降解规律为：随着反应时间的进行，土霉素溶液的降解率逐渐增大，在反应 50 min 后，土霉素溶液的降解率达到了最高的 76.45%；在反应 10 min 内，土霉素的降解率达到了 53.06%，降解速度较快；在反应 10 ~50 min 内，降解速度变慢。与反应 10 min 相比，50 min 时的土霉素降解率仅增加了 23.39%。产生这种现象的原因与体系温度和降解中间产物 2 大因素有关：第一，在反应初期，涡流空化产生大量的羟自由基与土霉素快速发生反应，但随着反应时间的增加，降解土霉素时会逐渐积累中间产物，中间产物会与土霉素母体竞争结合羟自由基，导致土霉素的降解速率变慢；第二，降解体系温度的增高和饱和溶解氧的增大更易产生涡流空化效应，但气核含量的降低反过来会削弱涡流空化效应，因而导致降解速率不会线性增长。

2.5 旋流式涡流空化器中羟基自由基的浓度

一般而言，涡流空化器中土霉素降解的机理是由于涡流空化效应产生的羟基自由基的强氧化作用。利用亚甲基蓝法间接测定了不同时间下的羟基自由基浓度，结果如图 10 所示。

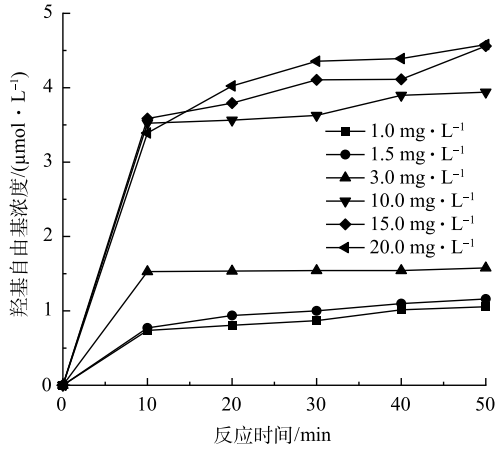


图 10 在不同亚甲基蓝质量浓度下旋流式涡流空化器产生的羟基自由基浓度

Fig. 10 Concentration of hydroxyl radicals generated by the vortex cavitator at different methylene blue concentrations

由图 10 可以看出，本研究设计的旋流式涡流器能够产生羟基自由基。当亚甲基蓝浓度较低时，对羟基自由基的捕捉率较低，随着亚甲基蓝溶液质量浓度的增加，对羟基自由基的捕捉率也随之增加；当亚甲基蓝溶液质量浓度达到 20 mg·L^{-1} 时，则羟基自由基的捕捉率基本不变，说明此时涡流空化产生的羟基自由基已充分被亚甲基蓝捕捉，质量浓度为 4.58 μmol·L^{-1}。张晓冬等[19] 利用亚甲基蓝测定水力空化产生的羟基自由基，反应 70 min 后，在最佳条件下产生的羟基自由基浓度不到 0.3 μmol·L^{-1}，远远小于本涡流空化装置产生的羟基自由基浓度。可见，本旋流式涡流空化器能够产生较高浓度的羟基自由基，而土霉素的降解可能主要在羟基自由基的氧化作用下完成。

3　结论

1) 本研究中的新型旋流式涡流空化器，可在流场局部区域形成远低于饱和蒸汽压的低压区域，具有较明显的涡流空化效应。

2) 将溶液温度控制在 25~60 ℃ 时，酸性和中性条件有利于涡流空化器中土霉素的降解，碱性条件下土霉素的降解率仍在 55% 以上；随土霉素质量浓度的增大，土霉素的降解率相应下降，在前 10 min 内降解速率较大，前 50 min 内对 2 mg·L^{-1} 的土霉素溶液的降解率为 76.45%。控制溶液温度在 25~50 ℃ 时，对降解土霉素有利。

3) 旋流式涡流空化器产生的羟基自由基浓度为 4.58 μmol·L^{-1}。

参 考 文 献

[1] 张玮玮, 弓爱君, 邱丽娜, 等. 废水中抗生素降解和去除方法的研究进展[J]. 中国抗生素, 2013, 38(6): 401-410.

[2] 李玉冰, 张凡建, 蔡泽川, 等. 臭氧净化技术治理猪场废水中兽用抗生素残留的研究[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2017(4): 184-187.

[3] 祁佩时, 王娜, 刘云芝, 等. Fenton氧化-活性炭吸附协同深度处理抗生素制药废水研究[J]. 净水技术, 2008, 27(6): 38-41.

[4] LENG L, WEI L, XIONG Q, et al. Use of microalgae based technology for the removal of antibiotics from wastewater: A review[J]. Chemosphere, 2020, 238: 1-14.

[5] ANJALI R, SHANTHAKUMAR S. Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 246: 51-62.

[6] 黄昱, 李小明, 杨麒, 等. 高级氧化技术在抗生素废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2006, 26(8): 13-19.

[7] 武君, 张晓冬, 刘学武, 等. 水力空化及应用[J]. 化学工业与工程, 2003, 20(6): 387-391.

[8] 倪汉根. 气核空化空蚀[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1993.

[9] 钱光毅. 基于空化原理的孔板污水处理设备性能模拟[J]. 四川建筑科学研究, 2010, 36(2): 262-265.

[10] 张婵, 郑爽英. 超声空化效应及其应用[J]. 水资源与水工程学报, 2009, 20(1): 136-138.

[11] CHAHINE G L, KALUMUCK K M. Swirling fluid jet cavitation method and system for efficient decontamination of liquids: US6221260B1 [P]. 2001-01-04.

[12] WU Z, ONDRUSCHKA B, BRAEUTIGAM P. Degradation of chlorocarbons driven by hydrodynamic cavitation[J]. Chemical Engineering & Technology, 2007, 30(5): 642-648.

[13] WANG X, ZHANG Y. Degradation of alachlor in aqueous solution by using hydrodynamic cavitation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(1): 202-207.

[14] 张斌, 陈银银, 李育敏, 等. 新型涡流空化器的实验研究[J]. 轻工机械, 2017, 35(2): 58-62.

[15] 李祥, 任旭东, 袁寿其, 等. 一种用于有机水污染降解系统中的涡流空化装置: CN106587256A [P]. 2017-04-26.

[16] CURT H T, MORTEN O M. Vortex generator with vortex chamber: US. F15D1/00. 20120097280A1 [P]. 2012-04-26.

[17] BRAEUTIGAM P, WU Z, STARK A, et al. Degradation of BTEX in aqueous solution by hydrodynamic cavitation[J]. Chemical Engineering & Technology, 2009, 32(5): 745-753.

[18] 王宝娥, 张日红, 练晓明. 一种旋流式涡流空化器: ZL201821724174.2 [P]. 2019-09-27.

[19] 张晓冬, 杨会中, 李志义. 水力空化强度与空化自由基产量的关系[J]. 化工学报, 2007, 58(1): 32-37.

[20] 钱盛. 钛基PbO_2电极电催化降解废水中的四环素类抗生素[D]. 重庆: 西南大学, 2018.

[21] 陶跃群. 水力空化降解废水中有机污染物的理论与实验研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院工程热物理研究所), 2018.

[22] 杨会中. 水力空化强化效应实验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006.

(责任编辑：郑晓梅)

Flow field simulation in a novel swirling vortex cavitator and its performance on oxytetracycline removal from wastewater

WANG Baoe[1,*], ZHANG Rihong[2], LI Yiyong[1], LIAN Xiaoming[1], SHE Zipeng[1]

1. College of Resource and Environment, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China; 2. College of Mechanical & Electrical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China

*Corresponding author, E-mail: baoewang@163.com

Abstract To effectively remove antibiotics residues in wastewater, a novel swirling vortex cavitator composed of vortex cavity and spiral channel was designed. ANSYS software was used to simulate the absolute pressures of flow fields in the vortex cavitator core components. Under the different conditions including initial solution pH values, initial concentrations of oxytetracycline, degradation times and temperature control ranges, the removal efficiencies of oxytetracycline in wastewater were examined. The concentrations of hydroxyl radical were determined by methylene blue method, and the mechanism of oxytetracycline degradation was deduced. The results showed that the local area in the vortex cavitator can form a low-pressure area with far lower pressure than the saturated vapor pressure, and has an obvious vortex cavitation effect. The acidic and neutral pHs were conducive to oxytetracycline degradation in the vortex cavitator. However, the initial pH value of the solution had slight effect on the degradation efficiency. The degradation efficiencies decreased with the increase of oxytetracycline concentration. The degradation rate was fast within 10 minutes, and then slowed down. The degradation efficiency of 2 $mg \cdot L^{-1}$ oxytetracycline solution reached 76.45% at 50 minutes. 25~50 ℃ for the solution temperature was conducive to oxytetracycline degradation. The concentration of hydroxyl radical produced by the swirling vortex cavitation device was 4.58 $\mu mol \cdot L^{-1}$. It was concluded that the possible oxytetracycline degradation pathway was mainly the oxidation of hydroxyl radicals. This provides a new way for antibiotics treatment by the swirling vortex cavitation degradation technology.

Keywords swirling vortex cavitator; flow field simulation; oxytetracycline; degradation