

超声辐照降解水中氯苯的研究^{*}

陈伟 陈玲 范瑾初 钱梦禄

提要 研究了超声辐照工艺技术降解水中氯苯的效果和影响因素,包括声强、溶液pH值、初始浓度、溶解气体和自由基清除剂,并探讨了氯苯超声降解的机理。试验结果表明氯苯的超声降解主要在空化泡内热解,降解效果好。

关键词 超声辐照 空化 降解 氯苯

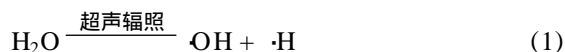
频率在15kHz以上的超声波辐照溶液会引起许多化学变化,称为超声空化效应。90年代初开始利用超声空化效应降解水体中有机污染物,因其技术简便、高效而逐渐受到国外研究人员的关注,近几年我国也开始了这方面的研究。

氯苯类有机物是美国环保局(EPA)重点控制的129种优先污染物,我国也将氯苯列入“水中优先控制污染物黑名单”^[1]。氯苯是一种疏水性、易挥发的有机物。作者曾对4-氯酚进行了研究^[2],本研究目的是选择物化性质与4-氯酚差别很大的氯苯,探讨超声辐照技术对不同性质有机物的降解效果和机理。

1 原理及试验装置

1.1 基本原理

超声空化是液体中的一种极其复杂的物理化学现象,液体中的微小泡核在超声波作用下被激化,表现为泡核的振荡、生长、收缩及崩溃等一系列动力学过程。气泡快速崩溃伴随着气泡内蒸气相绝热加热,产生5000K左右的瞬时高温和几十兆帕的瞬时高压^[3]。进入空化泡中的水蒸汽在高温和高压下发生分裂及链式反应,产生氢氧自由基($\cdot\text{OH}$), $\cdot\text{OH}$ 又可结合生成过氧化氢(H_2O_2),反应式如下:



同时,空化泡崩溃产生冲击波和射流,使 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 进入整个溶液中与有机污染物反应。

1.2 试验装置

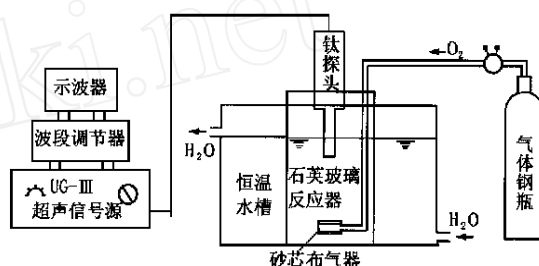


图1 超声降解试验装置

试验装置如图1所示。

反应设备主要为探头式超声发生器(中国科学院声学研究所研制,频率为18kHz,电功率0~150W可调,钛探头直径24mm),玻璃反应器(有效容积150mL)。试验用氯苯为化学纯试剂(上海试剂一厂),用Millipore去离子水配制成不同浓度的反应液,反应液体积100mL,钛探头插入反应液面下约2cm,恒温水槽控制反应系统温度在 30 ± 2 左右。为了防止在超声降解过程中氯苯的挥发,对石英玻璃反应器口进行密闭。试验过程中不调节反应液的pH值,不控制离子强度。

1.3 测定项目和方法

1.3.1 声功率和声强的测定

利用激光干涉仪来测定超声发生器的声功率^[4]。利用激光干涉仪不仅可以绝对地测定辐射声源的表面位移振幅(或振速振幅),而且对整个辐射声场没有任何干扰。这样,根据声源的辐射阻,就可以由测得的声源表面位移(振速)来确定辐射声功率。试验定量测得该超声发生器的声功率为对应电功率的0.4倍,即 $P_{\text{声}} = 0.4 P_{\text{电}}$ 。在28W和54W声功率(对应电功率分别为70W和135W)下的声强依次为 6.19 W/cm^2 和 11.94 W/cm^2 。

^{*}国家自然科学基金资助项目(59738150)。

1.3.2 氯苯和 TOC 测定

在降解过程中每隔 10min 取水样 1mL, 并经 0.22 μ m 微孔滤膜过滤, 用 HPLC 和 TOC 分析仪进行定性、定量分析。

2 试验结果与分析

2.1 氯苯超声降解效果与影响因素

2.1.1 声强

初始浓度 74.31mg/L, 初始 pH = 6.4, 初始 TOC 值 18.24mg/L 的氯苯反应液分别经 6.19W/cm² 声强 (对应声功率 28W) 和 11.94W/cm² 声强 (对应声功率 54W) 的超声辐照 60min, 氯苯的降解效果如图 2。

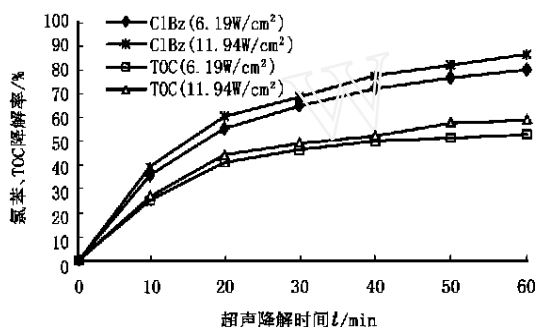


图 2 不同声功率下氯苯、TOC 超声辐照降解效果
($C_0 = 74.31\text{mg/L}$)

从图 2 可见, 初始浓度 74.31mg/L 的氯苯经 6.19W/cm² 和 11.94W/cm² 两种声强的超声辐照 10min, 氯苯的降解率分别为 35.5% 和 40.5%, TOC 去除率分别为 25.3% 和 26.2%; 60min 处理氯苯的降解率分别为 79.8% 和 86.4%, TOC 去除率分别为 52.5% 和 57.7%。可见, 高声强下氯苯的降解和 TOC 的去除效果比低声强下略有提高, 但是声强的影响不明显。

2.1.2 初始浓度

配制三种不同浓度的氯苯反应液, 见表 1。经 6.19W/cm² 声强的超声辐照 60min, 氯苯降解率和 TOC 去除率分别见图 3 和图 4。

表 1 不同浓度的氯苯反应液

序号	初始浓度 $C/\text{mg/L}$	初始 TOC/ mg/L	初始 pH 值
1	74.31	18.24	6.4
2	36.94	9.72	6.4
3	18.79	5.39	6.4

从图 3 和图 4 可见, 初始浓度分别为 74.31mg/L,

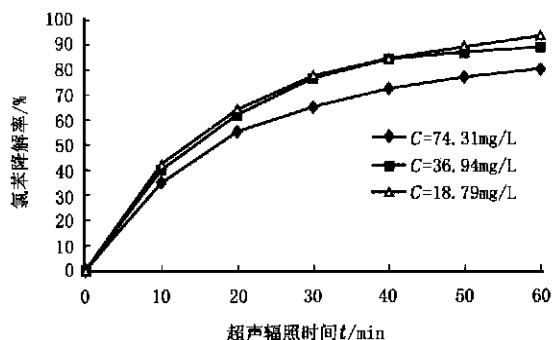


图 3 不同初始浓度的氯苯超声辐照降解效果
($I = 6.19\text{W/cm}^2$)

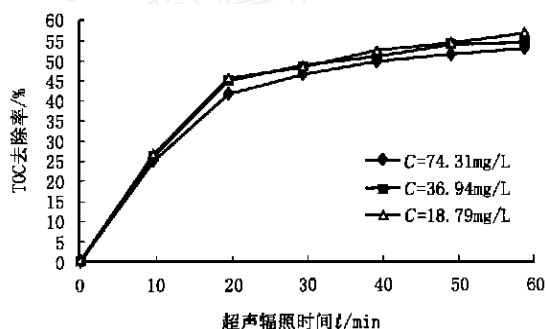


图 4 不同初始浓度的氯苯超声辐照 TOC 去除效果
($I = 6.19\text{W/cm}^2$)

36.94mg/L 和 18.79mg/L 的氯苯经 6.19W/cm² 声强的超声辐照 10min, 便达到了较高的降解效果, 其中氯苯降解率分别为 35.5%, 40.5% 和 42.3%, TOC 去除率分别为 25.3%, 26.2% 和 26.6%; 经 60min 辐照, 氯苯降解率分别为 79.8%, 88.1% 和 92.5%, TOC 去除率分别为 52.5%, 54.1% 和 56.4%。即初始浓度越低, 氯苯的降解效果越高, 但是初始浓度的影响不明显。三种浓度下氯苯经一定时间的超声辐照, 反应液的 TOC 去除率均低于氯苯的降解率, 说明氯苯的降解过程中有中间有机产物生成, 单独超声辐照还不能将氯苯完全降解为无机物。

2.1.3 初始 pH 值

初始浓度 74.31mg/L, 初始 TOC 值 18.24mg/L 的氯苯反应液, 用 H₂SO₄ 和 NaOH 调节反应液的初始 pH 值分别为 4.0, 6.4 和 10.0, 不加 pH 值缓冲溶液。经 6.19W/cm² 声强的超声辐照 60min 的降解效果见图 5。

从图 5 可见, 初始浓度 74.31mg/L, 初始 pH 值

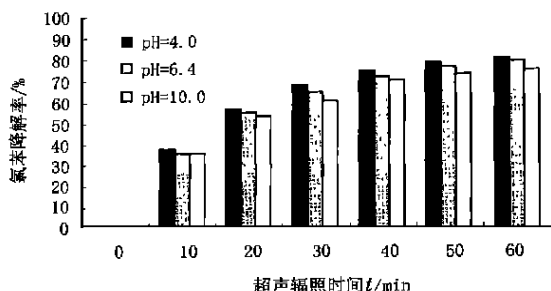


图5 不同初始pH值下的超声辐照氯苯降解效果

分别为4.0、6.4和10.0的氯苯经 $6.19\text{W}/\text{cm}^2$ 声强的超声辐照10min,氯苯的降解率均达到35%以上,经60min辐照其降解率均在75%以上。氯苯反应液的初始pH值对其超声降解效果影响不显著。而在4-氯酚的超声降解中,溶液pH值对降解效果影响显著^[2]。这同氯苯的物理化学性质有关。溶液pH值影响氯苯在水溶液中的存在形式,而氯苯是一种疏水性、挥发性的有机污染物,在超声辐照过程中易于挥发进入空化泡内直接进行高温热解,容易被超声降解,氯苯在溶液中存在形式的不同对其超声降解影响不大。

2.1.4 溶解气体

溶液中溶解气体种类不同,不仅影响超声空化过程中空化泡崩溃时产生的高温高压,而且气体本身可能参与其间反应过程。本试验选择具有代表性的双原子气体氧气和单原子气体氩气以及空气作为溶解气体,在氯苯超声降解过程中连续向反应液中曝气,与未进行曝气的降解效果对比,考察溶解气体对氯苯超声降解效果的影响。氯苯反应液的初始浓度为 $74.31\text{mg}/\text{L}$,初始 $\text{pH}=6.4$,超声声强 $6.19\text{W}/\text{cm}^2$ 。不同种类的饱和气体对氯苯超声降解效果见图6。

从图6可知,向反应液中曝气可以提高氯苯的降解效果,经10min超声辐照,未曝气条件下氯苯的降解率为35.5%,充空气为42.1%,充氧气为43.6%,充氩气为48.8%;经60min超声辐照,未曝气条件下氯苯的降解率为79.8%,充空气为90.6%,充氧气为91.2%,充氩气降解率高达96.5%。溶解气体对氯苯的超声降解影响依次为:氩气>氧气>空气>未曝气。

比热比 γ (C_p/C_v)和热导率为溶解气体的两个

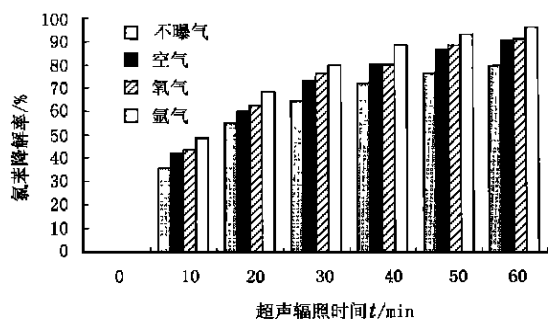


图6 不同溶解气体下氯苯超声辐照降解效果

主要影响性质。气体 γ 值越大,超声空化时空化泡崩溃瞬间产生的最高温度(T_{\max})越高,空化效应越好。单原子氩气的 γ 最大,为1.67(15);氧气和空气的比热比 γ 差不多,分别为1.39和1.403(17)^[5]。热导率表示气体导热性的大小,气体热导率越大,在空化泡崩溃过程中积累的热量越多,热量更多地传向周围液体从而降低 T_{\max} 值,空化强度减弱。单原子氩气的热导率最小,为40.1;氧气和空气的热导率差不多,分别为59.4和58.3^[5]。这样在超声辐照过程中往氯苯反应液中进行氩气曝气,空化泡崩溃瞬间产生的 T_{\max} 最高,空化效应最强;以氧气和空气曝气空化效应次之;而不曝气情况超声空化效果相对最差。

2.1.5 自由基清除剂

正丁醇是一种有效的自由基清除剂。本试验选择正丁醇作为自由基清除剂,向初始浓度 $74.31\text{mg}/\text{L}$,pH值6.4,TOC值为 $18.24\text{mg}/\text{L}$ 的氯苯反应液中分别投加0、1.0和2.5mmol/L正丁醇,以考察自由基清除剂对氯苯超声降解效果的影响。超声声强 $6.19\text{W}/\text{cm}^2$,经60min辐照氯苯降解曲线见图7。

从图7可见,经 $6.19\text{W}/\text{cm}^2$ 声强辐照10min,

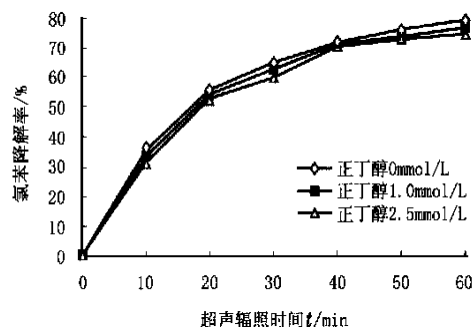


图7 不同正丁醇投加量下氯苯超声辐照降解效果

分别投加正丁醇 0, 1.0 和 2.5 mmol/L, 氯苯降解率分别达到 35.5%, 33.6% 和 33.3%; 经 60 min 辐照, 降解率分别为 79.8%, 77.6% 和 75.1%。可见, 自由基清除剂对氯苯的降解并无明显的抑制作用, 投加正丁醇对氯苯的超声降解效果基本无影响。

2.2 降解机理

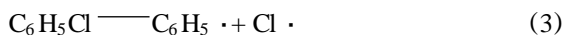
2.2.1 降解中间产物

从图 3 和图 4 可见, TOC 的去除效果均低于氯苯的降解效果。即氯苯经试验条件下的超声辐照不能完全降解, 有中间有机产物生成。试验观察到经一定时间超声辐照后, 氯苯反应液变成淡黄色, 随着辐照的进行黄色逐渐加深。经 UV-2201 型 UV-VIS 分光光度计检测, 产生的黄色液的最大吸收峰在 250 ~ 290 nm 范围内。由于试验检测条件的限制, 不能对反应中间产物进行定量分析, 只能定性分析出主要的中间产物。

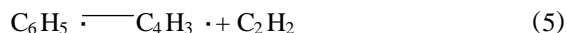
定性检测出氯苯的超声降解中间产物, 主要为 CO, C₂H₂ 和 CO₂, 反应液中还有少量 HCl 生成, 这从氯苯超声降解过程中反应液 pH 值降低可以证明。氯苯超声降解脱氯, 脱出的氯离子与溶液中的氢离子结合生成 HCl。此外, 有文献报道氯苯的超声降解中间产物还有微量的甲烷、苯、苯乙炔和氯酚等^[6]。

2.2.2 降解机理探讨

从氯苯的超声降解效果和影响因素的研究结果知道, 氯苯是一种疏水性、挥发性的有机物(其 Henry 常数为 $3.77 \times 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), 在超声辐照过程中易于挥发进入空化泡内进行直接高温热解, 比较容易被超声降解。超声声强以及氯苯初始浓度、初始 pH 值和自由基清除剂对氯苯的降解效果影响不明显。同时, 定性检测出氯苯的超声降解中间产物主要为 CO, C₂H₂ 和 CO₂, 这同 Sethuraman^[7]研究氯苯在气相无火焰氧化试验中得到的反应产物是一致的。上述研究结果均表明疏水性、挥发性的氯苯的超声降解是以空化泡内直接热解反应为主, 在空化泡气液界面和本体溶液中氢氧自由基氧化反应微弱。在空化泡内的热解反应可能存在如下两步反应, 见式(3)和(4):



由反应式(3)进行的氯苯降解比反应式(4)更加有效, 因为 C - Cl 的键能是 400 kJ/mol, 而 C - H 的键能是 463 kJ/mol, 这样氯苯分子上的 C - Cl 键比 C - H 键更容易断裂。在空化泡内绝大多数的氯苯将热解成酚基(C₆H₅·)和氯基(Cl·)。C₆H₅·可以进一步分解成 n - C₄H₃·和乙炔(C₂H₂), 见反应式(5):



此外, 氯苯还可能与空化泡气液界面周围生成的 OH·发生氧化反应, 生成氯酚基(C₆H₄Cl·), 见反应式(6):



氯苯的超声降解图示见图 8。

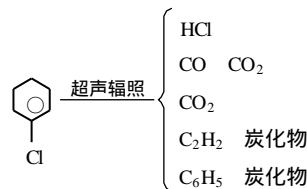


图 8 氯苯的超声降解图示

参考文献

- 1 金相灿. 有机污染物污染化学——有毒有机物污染化学. 北京: 清华大学出版社, 1990
- 2 陈伟, 范瑾初. 超声-过氧化氢技术降解水中 4 - 氯酚. 中国给水排水, 2000, 16(2): 1
- 3 Mason T J, Lorimer J P. Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry. Ellis. Horwood, Chichester, U K. 1988
- 4 陈伟. 超声及其联合工艺降解水中有机污染物的研究: [博士学位论文]. 上海: 同济大学, 2000
- 5 P E Liley, R C Reid, E Buck. in: R H Perry, D Green (Eds), Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill, New York
- 6 Drijvers D, et al. Sonolysis of Chlorobenzene in Aqueous Solution: Organic Intermediates. Ultrasonics Sonochemistry, 1998, 5: 13 ~ 19
- 7 Sethuraman S, et al. An Experimental Study of the Gas Phase Oxidation of Chlorobenzene in a Flow Reactor. Combust Sci Technol, 1992, 82: 13 ~ 30

作者通讯处: 200025 上海建国中路 29 号

上海市苏州河综合整治建设有限公司

电话: (021) 64156093(O)

E-mail: ssrcc@online.sh.cn

收稿日期: 2000-8-30

ABSTRACTS

Urban Water Source Shortage and Utilization of Rainwater Wang Lin *et al* (1)

Abstract : Rainwater with light pollution level is easy to purify. It could be used through primary treatment for non-potable household purposes, and also for drinking water by advanced purification. Rainwater might be a potential water resource worldwide concerned and has been utilized in some big cities.

On Storm Water Infiltration in Urban Area Wang Huizhen *et al* (4)

Abstract : Quantity of storm water runoff in urban area increases along with the expansion of impermeable land surface in construction. Storm water might be one of valuable water resources. Runoff should be used to conserve groundwater and to improve ecological environment at first, then be discharged rationally and safely into water bodies. In this paper, varieties of rainwater drainage systems, infiltration facilities and their suitability, site selection, clog and pollution problems are described.

On Upgrading the Land Utilization in Water Works Construction Shi Wei (7)

Abstract : Some arrangements in water works construction to increase the land utilization have been accomplished in engineering practices. For these, a variety of measures are included like replacement of distributing well by flow regulating valve, multistoried structure of water purification units, adoption of high effective disinfection apparatus and cut down of auxiliary buildings.

BP Neural Network Applied in Modeling of Water Distribution Network Zhu Donghai *et al* (10)

Abstract : This paper presents the optimizing method to determine the topologic parameters of Back Propagation neural networks, which based on a urban water supply pipelines model experiment.

Study on Relation of Oxygen Transfer and Submersion Depth of Rubber Aerator Yu Tingkan *et al* (17)

Abstract : In this paper, the rules of oxygen transfer with the immersion depth in operating of rubber film fine bubble aerator are described and also their mechanism was found out.

On the Switching Pressure in Automatic Pressure Switching System for Chlorination Chen Deli *et al* (20)

Abstract : A full-scale plant study approved that the best performance of chlorination could be achieved if the switching pressure was preset well and the pressure switching system was attached with the hydraulic scale to coordinate the works of chlorine cylinders. By these means we can guarantee the safety operation and reduce the chlorine consumption.

Experimental Research : Poly-Alum Coagulant's Effect on Residual Aluminum in Water Wang Zhihong *et al* (25)

Abstract : The influencing factors related to poly-alum coagulant application on the residual aluminum in water were researched by series of experiments. The characters of the coagulant, chemical dosage level and coagulating condition were included. Furthermore the correlation between residual turbidity and aluminum was discussed. The results of this research might be helpful to control the residual aluminum in output water in practical operation.

Study on Degradation of Chlorobenzene in Aqueous Solution by Ultrasonic Irradiation Chen Wei *et al* (34)

Abstract : The mechanism of the ultrasonic irradiation accelerating degradation of chlorobenzene in aqueous solution and the factors that influence this reaction were studied. For this course the sound intensity, the pH value, the initial concentration of the dissolved gases in the solution and the applied free radical scavengers are included. The results show that the chlorobenzene mainly dissociates by thermolysis in cavitation bubble.

Hydrolytic Acidification-Air Floatation-Aerobic Biofilter Process for Dying-Printing Wastewater Liu Jianguang (43)

Abstract : A composite process composed of hydrolytic acidification-air floatation-aerobic biofilter units was applied for dying-printing wastewater treatment. The performance seems fair, in condition when the raw wastewater has concentration of 830 mg/L, 290 mg/L and 560 times for COD, BOD and colourity respectively, an effluent to meet the requirement of discharge standards was obtained. 82%, 93% and 94% of COD, BOD and colourity were removed respectively. The colourity removal of the hydrolysis basin was high to 80%. By force of the aerobic stage in this process significant COD, BOD and colourity were removed in biological aeration tank.

pH Effect on SBR Process for Industrial Wastewater Treatment Ding Feng *et al* (54)