

超声降解水体中有机污染物的效果及影响因素

陈 伟 范瑾初

提要 超声降解水体中有机污染物技术正受到越来越多的关注。介绍了超声降解水体中有机污染物的效果及影响超声降解效果的几个主要因素,包括超声频率、声功率和声强、溶液温度、溶液 pH 值、溶解气体及有机物的物理化学性质。

关键词 超声 超声降解 有机污染物 影响因素

0 前言

频率在 16kHz 以上的超声波 (ultrasound, us) 辐照溶液会引起许多化学变化,称为超声空化效应。超声的这种化学效应于 1927 年由美国学者 Richards 和 Loomis 首先报道,发现声波有加速二甲基硫酸酯的水解和亚硫酸还原碘化钾反应的作用。90 年代初期以来,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,在超声降解水体中有机污染物的研究方面进行了大量的工作,并取得了可喜的成绩,而我国这方面的研究才刚刚起步。

1 超声降解基本原理

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 5 000 K 左右的瞬时高温和几百个大气压的瞬时高压^[1]。进入空化泡中的水蒸气在高温和高压下发生分裂及链式反应,产生氢氧自由基 ($\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{OOH}$), $\cdot\text{OH}$ 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 $\cdot\text{OH}$ 、

为 22.5%;增大至 $2\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 时, E_A 降低至 16.9%,降幅为 24.9%;再增大至 $2.5\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 时, E_A 降低至 14%,降幅达 37.7%。

为保持活性污泥处于悬浮状态,一般情况下,曝气强度有 $2 \sim 2.5\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 已足够。对需氧量较大的污水适当提高曝气强度有利于缩短曝气时间,但需顾及 αE_A 降低的后果。应在曝气强度与曝气时间之间寻求最经济的结合点。

5 结束语

降低曝气耗氧量最有效的途径是,厌氧预处理和硝化作用。其工艺流程与生物脱氮除磷的 A^2/O 工艺相同。这种巧合提示,生物脱氮除磷工艺具有节能的潜力。如运用得当,再辅以其它降低曝气耗氧量的措施, A^2/O 工艺可能收到既脱氮除磷又节能的双重效果。一个理想的 A^2/O 系统,其全部 HRT 略高于常规活性污泥系统的,而 O 级的 HRT 及相

应的曝气耗氧量则有所降低。

参考文献

- 1 Groves K P, et al. Evaluation of oxygen transfer efficiency and alpha factor on a variety of diffused aeration systems. Water Environment Research, 1992, 64(5): 691 ~ 698
- 2 张永吉. 厌氧预处理对曝气耗氧量的削减作用和机理. 给水排水, 1999, (4): 23
- 3 Randall C W, et al. The case for anaerobic reduction of oxygen requirements in biological phosphorus removal systems. Water Environment Research, 1992, 64(6): 823 ~ 824
- 4 王凯军等. 低能耗城市污水处理工艺研究. 中国给水排水, 1988, (5)
- 5 Stenstrom M K, et al. Effects of oxygen transport limitation on nitrification in the activated sludge process. Journal of The Water Pollution Control Federation, 1991, 63(3): 208 ~ 219

作者通讯处: 225002 江苏扬州友谊路 4 号扬州市环保局
电话: (0514) 7353418 (H)
收稿日期: 1999-5-19

OOH和 H₂O₂ 进入整个溶液中。对于溶液中的有机物,声化学反应包含热解反应和氧化反应两种类型:疏水性、易挥发的有机物可进入空化泡内进行类似燃烧化学反应的热解反应;亲水性、难挥发的有机物在空化泡气液界面上或进入本体溶液中同空化产生的 OH·、OOH 和 H₂O₂ 进行氧化反应。

2 超声降解水体中有机污染物的效果

迄今为止已进行了包括单环芳香族化合物、氯代烃、酚类、酯类、胺、挥发性脂肪酸、农药以及腐殖酸、氟利昂、吡啶、TNT 等多种有机物的降解研究,取得了很好的降解效果。Bhatnagar 等^[2]用超声降解卤代脂肪烃,40min 达到 72%~99.9%的降解效率。Petrier 等^[3]使用声功率为 30W、频率为 500kHz 的超声降解浓度为 0.5mM 的氯苯和 4-氯酚溶液,150min 内均可完全降解,产物为 CO₂、CO 和 C₂H₂。Kotronarou 等^[4]用声强为 75W/cm²、频率为 20kHz 的超声降解 pH6.0、浓度 82μM 的对硫磷溶液,经 120min 超声辐照对硫磷可以完全降解,最终产物为 PO₄³⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、CO₂ 和 H⁺。而在 20℃、pH7.4 时对硫磷无催化水解半衰期为 108d,对硫磷的有毒代谢产物对氧磷水解半衰期为 144d。

以上研究结果表明:超声空化独特的物理化学环境,可开辟新的化学反应途径,骤增化学反应速度,对有机物具有很强的降解能力,一般经过持续超声最终能变成短链有机酸、CO₂ 和无机离子,反应时间一般在几分钟到几小时。

3 超声降解水体中有机污染物效果的影响因素

3.1 超声频率的影响

超声频率效应的研究是超声降解有机物技术的一个十分重要的内容,这方面的文献报道较多,但对频率效应的认识不尽一致。冯若和李化茂^[5]研究认为,随着超声频率提高,空化过程变得难以发生;高频超声在液体中的能量衰减快,为了在水中获得同样的声化效应,使用 400kHz 超声需要消耗的功率要比 10kHz 超声高出 10 倍。Mason 等^[1]研究发现在 20~60kHz 范围,随着超声频率的增大,溶液中 OH·产量也增加。Drijvers 等^[6]研究表明 520kHz 高频超声降解三氯乙烯效果远高于 20kHz 低频, Francony 等^[7]也发现 500kHz 高频超声降解 CCl₄ 效果远高于 20kHz 低频。而 Petrier 等^[3]用 20、200、

500 和 800kHz 4 种频率超声降解 CCl₄ 和苯酚则发现:CCl₄ 降解率随超声频率升高而增大,苯酚降解率和 H₂O₂ 生成率在 200kHz 处达到最大,见表 1。

表 1 不同频率超声对苯酚和 CCl₄ 降解的影响

频率 / kHz	H ₂ O ₂ 生成率 / μM/ min	苯酚降解率 / μM/ min	CCl ₄ 降解率 / μM/ min
20	0.7	0.5	19
200	5	4.9	33
500	2.1	1.9	37
800	1.4	1	50

3.2 声功率和声强的影响

声功率指单位时间内辐照到反应系统中的实际总声能,声强是单位声发射端面积的声功率。只有当输入到反应溶液中的声功率大于空化阈值时,才可能产生空化效应。当采用声强 ≥0.7W/cm² 的超声波辐照水溶液时,便能产生空化效应。一般说来,同一频率同一声发射端面积,提高超声强度会增强声化效应。当在相同声功率和频率下,则不同的声强其声化效应不同。Wu^[8]等用 20kHz 超声降解 CCl₄ 溶液,发现在 1~24W/cm² 声强范围 CCl₄ 降解率随着声强增大而成线形增加。但是过高的声强反而不利于声化反应,因为在过高的声强下,声发射端下部有很多大的空穴,导致声发射端同反应液体接触状况变差,声能更大程度地转化为热能。

3.3 溶液温度的影响

溶液温度对声解效果有明显影响,声解时反应溶液的温度多控制在 10~30℃ 范围内。多数研究表明,溶液温度低对超声降解有利。Ku 等^[9]在 17~60℃ 范围声解 2-氯酚,发现声解效率随温度升高而降低。而 Bhatnagar 等^[2]报道超声降解 1,1,1-三氯乙烯,在 -7~20℃ 范围声解速率基本不变。

3.4 溶液中溶解气体的影响

研究表明气体饱和水的超声空化阈值低于脱除气体的水。基于此,许多研究者在超声降解试验中,向溶液中鼓气产生大量的空化成核点,提高超声降解效果。溶液中溶解气体性质对空化崩溃影响显著,这些性质主要包括:(1) 比热比 γ。气体 γ 值越大,空化泡内产生的最高温度值(T_{max})越大,空化化学效应越好。单原子气体 γ 值最大。(2) 热导率。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。(3)溶解度。气体越易溶解,则越可能挥发进入空化泡内。空化泡中气体含量的增加将导致超声空化阈下降,空化强度减弱。

Yoo 等^[10]用 200kHz 超声降解挥发性脂肪酸,分别向溶液中通入 Ar、N₂ 和 Air,试验结果表明溶解气体对声化效率影响显著,这 3 种气体对挥发性脂肪酸声解效果的影响依次为:Ar > Air ≥ N₂。Hua 等^[11](1995)研究发现使用体积比 4:1 的 Ar/O₂ 混合气体作为溶液饱和气体声解对硝基苯酚,可获得比使用单一 Ar 或 O₂ 都要高的降解效率。

3.5 溶液 pH 值的影响

溶液 pH 值影响有机物在水中存在的形式,造成有机物各种形态的分布系数发生变化,导致降解机理的改变,进而影响有机物的降解效率。当溶液 pH 值较小时(小于有机物质的离解常数 pKa),有机物质在水溶液中以分子形式存在为主,容易接近空化泡的气液界面,并可以蒸发进入空化泡内,在空化泡内直接热解;同时又可以在空化泡的气液界面上和本体溶液中同空化产生的自由基发生氧化反应,降解效率高。当溶液 pH 值较大时(大于 pKa),有机物质发生电离以离子形式存在于溶液中,不能蒸发进入空化泡内,只能在空化泡的气液界面上和本体溶液中同自由基发生氧化反应,降解效率较低,Lin 等^[12]研究表明在同样条件下 pH 值为 3 时 2-氯酚的降解速率比 pH 值为 11 时快 6.8 倍,TOC 的去除率则快 9.8 倍。

3.6 有机物的物理化学性质的影响

超声辐照对疏水性、易挥发性有机物去除效果明显,对亲水性、难挥发的有机物则需要较长的辐照时间才能降解。疏水性、易挥发有机物,如 CCl₄、CHCl₃ 等卤代烃和脂肪烃类,它们在空化泡内生长过程中进入空化泡内,气泡压缩崩溃时高温高压将其热解,降解速度快。Bhatnagar 等^[2]用 20kHz 超声降解挥发性氯代烃,40min 达到 72%~99.9% 的降解效率。Petrier 等^[3]用 20kHz 和 500kHz 超声分别降解 0.5mM 的亲水性、难挥发有机物 4-氯酚和疏水性、挥发性有机物氯苯,结果表明在两种不同的频率下经相同的时间氯苯的降解率均远高于 4-氯酚;当溶液中同时存在 0.5mM 的 4-氯酚和氯苯

时,氯苯先降解,只有当氯苯浓度降低到 0.02mM 时,4-氯酚才开始降解。

4 结语

超声辐照技术利用超声空化效应将水体中有机污染物转化为 CO₂、H₂O、无机离子或比原有机物毒性小的有机物,具有操作方便、高效、无污染或少污染的特点,是一项很有应用前景的水处理新技术。不同物化性质的有机污染物,因降解机理不同,超声降解的效果也存在差异。利用超声空化技术,只有针对具体的有机污染物,优化反应操作条件才能获得最佳的超声降解效果。

参考文献

- 1 Mason T J, Lorimer J P. Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry. Ellis. Horwood, Chichester, U.K., 1988
- 2 Bhatnagar A, et al. Sonochemical destruction of chlorinated C1 and C2 volatile organic compounds in dilute aqueous solution. Environ Sci Technol, 1994, 28(8): 1481
- 3 Petrier C, et al. Ultrasound and environment: sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives. Environ Sci Technol, 1998, 32, 1316
- 4 Witekowa S. Chemical effects of ultrasonic waves. Acta chemica, 1972
- 5 冯若, 李化茂. 声化学及其应用. 安徽科学技术出版社, 1992
- 6 Drijvers D, et al. Sonolysis of trichloroethylene in aqueous solution: volatile organic intermediates. Ultrasonics Sonochemistry, 1996, 3, s83
- 7 Francony A, Petrier C. Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20kHz and 500kHz. Ultrasonics Sonochemistry, 1996, 3, s77
- 8 Wu J M, et al. Ultrasonic destruction of chlorinated compound in aqueous solution Environ. Prog, 1992, 11, 195
- 9 Ku Y, et al. Ultrasonic destruction of 2-chlorophenol in aqueous solution. Wat Res, 1997, 31(4): 929
- 10 Yoo Y E, et al. Characteristics of volatile fatty acids degradation in aqueous solution by the action of ultrasound. Wat Res, 1997, 31(6): 1532
- 11 Hua I, et al. Sonochemical degradation of p-Nitrophenol in a parallel plate near-field acoustical processor Environ. Sci Technol, 1995, 29, 2790
- 12 Lin J G, et al. Enhancement of decomposition of 2-chlorophenol with ultrasound/ H₂O₂ process. Wat Sci Tech, 1996, 34(9): 41

○作者通讯处: 200092 同济大学环境科学与工程学院
电话: (021) 65986221
收稿日期: 1999-10-10