

超声空化降解水体中有机物的研究及发展

吴纯德 范瑾初

(同济大学)

7703
TU991.27

10

28-30

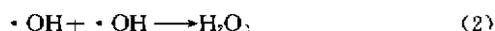
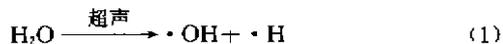
1 前言

超声辐照化学效应在 60 多年前就由美国学者 Richards 首次报道,发现超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,但未引起化学家重视。随着超声技术的发展,人们很自然会联想利用超声技术降解水中有毒有机物的可行性。近年来,在美国、日本、法国、加拿大和德国等大学、实验室和研究所以纷纷致力于超声空化降解有机物研究,进行了大量的研究工作。本文对国外这方面的研究加以综述,以推动国内开展此项研究。

2 超声空化降解机理及影响声解效率的因素

2.1 超声空化降解机理

目前超声空化机理众说纷纭,莫衷一是,大多数学者认为用热点模型来认识声化学机理更有说服力。其热点模型机理如下:一定频率和声强的超声波辐照溶液时,在声波负压相作用下产生空化泡,在随后声波正压相作用下迅速崩溃,整个过程发生在 $ns \sim \mu s$ 时间内,并使处于正常温度与压力的液体环境中产生异常的高温(高于 $5000K$)和高压(高于 $5 \times 10^7 Pa$),即形成所谓“热点”。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,反应式如下:



空化泡崩溃产生冲击波和射流,使 $\cdot OH$ 和 H_2O_2 进入

整个溶液中,为化学反应提供了一个极特殊的物理化学环境。声化学反应包含热解反应和氧化反应两种类型;对于易挥发的有机物主要参加前者反应,即类似燃烧化学反应使其彻底降解,因它们在空化崩溃过程中,存在空化泡内;不易或难挥发的有机物,主要发生氧化反应,因空化产生的强氧化剂 H_2O_2 和具有高度化学活性的游离基 $\cdot OH$ 在空化泡崩溃瞬间使气液界面上和溶液中有机物氧化。

2.2 影响声解效率的因素

超声空化降解有机物中,声解反应速率影响因素很多。大体归纳有三种因素:一是超声系统因素,它包括频率和声强,在一定范围内提高辐射频率, $\cdot OH$ 产率也相应增加,有利于氧化反应,升高声强对提高声解速率也是有效的;二是化学因素,有溶剂、溶液中饱和气体的种类、有机物的种类和浓度、自由基的清除剂(CO_3^{2-} , HCO_3^- 和天然有机质等)和 pH 值(不是主要的);三是与反应器类型有关的因素,如反应器构造、反应器内是否易建立起混响场和外部能否施加压力等。

3 超声降解有机物的能力

自九十年代始, Mason 开展超声空化降解水中污染有机物研究,超声降解水中有机物才开始引起兴趣。现已进行很多毒性有机物研究,这些有机物包括二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯,一氯三氟甲烷、三氯三氟乙烷,苯酚,2-氯苯酚、3-氯苯酚、4-氯苯酚,邻苯二

因此该背景值所对应的可检测到的颗粒浓度要低于上述样品浓度 16 倍多,也即检测仪可有效地检测数量浓度为每 mL 约 65 个颗粒的悬浮液,即 $0.3 \mu g/L$ 的重量浓度,这远低于一般浊度仪能可靠检测到的最低浊度值。

对自来水样品进行测定的结果,也充分说明了这两种方法的特点。水样在静置 4h 后的浊度值为 0.29NTU,脉动检测仪的读数(R 值)为 275 个单位,用一号滤纸过滤后的浊度为 0.23NTU,脉动仪读值为 195

个单位。由于读数与颗粒浓度是平方根的关系,可知过滤去除了约 50% 的颗粒浓度,而浊度仅降低了约 20%。用滤纸过滤去除了几个微米粒径的颗粒,但小于微米级的颗粒可以流过,这种结果主要是对较大颗粒的响应程度较小造成的。

作者通讯处:150008 哈尔滨市南岗区海河路 202 号

哈建大新区 805 信箱

(收稿日期 1996-10-17)

酚、对苯二酚、苯醌,五酚盐,对硫磷,对硝基苯酚,甲醇,乙醇、酮类、醛类,艾氏剂,3,3',4,4'-四氯氧化偶氮苯、2-联苯、2,4,8-三氯苯并咪唑、变丙体六六六和石蜡等。

大量研究表明,超声空化独特的物理化学环境,可开辟新的化学反应途径,聚增化学反应速度,对有机物具有很强的降解能力。超声对以上有机物均有很好的去除效果,一般经过持续超声最终可达到完全矿化。择几例不同类型的有机物超声降解最终产物,见表1。

表1 不同类型的有机物超声降解最终产物

有机物	频率 (KHz)	功率 (W)	溶液中饱和气体种类	最终产物
卤代脂肪烃	20	475	—	CO ₂ , H ₂ O, Cl ⁻
五氯酚盐	530	20	空气, Ar, O ₂	Cl ⁻ , H ₂ O, CO ₂ , CO
对硫磷	20	75	空气	SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , 草酸盐
对硝基苯酚	20	84	空气	NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , 甲酸, 草酸
苯酚*	20	50	空气	邻苯二酚, 对苯二酚, 苯醌
腐殖质	20	55	O ₂ , O ₃	H ₂ O, CO ₂ , 短链脂肪酸

* 仅提供中间产物

对光催化氧化及臭氧难以降解氧化的某些有机物,如三氯甲烷、四氯甲烷等能有效地声解,Inazu等在Ar气饱和超声空化卤代烷烃,在10min内就将其浓度从100mg/L降到<3mg/L;Bhatnagar等用超声降解卤代脂肪烃,40min达到72~99.9%的降解效率。所以,对难以降解的有机污染物更显示超声降解的优越性。

超声降解芳香族污染物,如PCBs、PAH和苯酚等也有许多研究。芳香族有机物虽不能在空化泡内被破坏,但易被空化泡崩溃后释放到水中的自由基氧化,进行一系列反应产生毒性小的中间体,总有机碳下降。

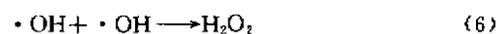
Toy等用超声破坏分子量小的有机物,如乙醇、酮类和醛类,它们的降解产物为甲酸和乙酸。

4 超声降解的研究进展

目前大多数超声空化降解研究都是在烧杯中进行,把超声变幅杆的辐射端浸入反应液中即可进行,反应液体进行温控。这种反应器仅供实验研究所用。为了开发高效实用声化学反应器以用于水处理,Inez等率先将美国Lewis公司发展的一种“混响式超声混合系统”作为声化学反应器,该系统由一矩形空间构成,它的上下两块金属板(81.25cm×7.76cm)上都镶嵌有超声换能器,上下金属板换能器分别由两个超声发射源提供,频率各自为16KHz和20KHz。两块金属板间距

8cm。被处理溶液从一端流入另一端流出,当溶液流经上下两块金属板构成的空间时,即会受到超声波的辐射,这时其声强是单一金属板发射超声声强的两倍以上。这种矩形空间即是一个超声混响室,过去早已用于从油母岩中提取油料。Inaz等用该系统在声强为1.2W/cm²处理由Ar、O₂饱和的浓度为100μm对硝基苯酚(P-NP)时,得到降解速率常数为K_{Ar,O₂} = 1.2 × 10⁻⁴s⁻¹,这些实验证实了大规模高功率超声降解低浓度有机毒性物质的应用潜力。

超声空化降解有机物技术还可与其他方法联合使用,研究较多是超声与臭氧联用。八十年代SierKa等用超声和紫外辐照与臭氧相结合破坏非挥发性的有机碳三卤甲烷先质;1994年美国Tersere用超声与臭氧联用研究天然有机物质腐殖酸氧化动力学,确定该方案是否能被拓展应用于降解难以降解的电解质,结果令人满意。以1mg/min持续通入O₃进入浓度为10mg/L腐殖酸溶液里,采用20KHz和声源输出功率50W的超声不断辐照下,60min后91%TOC被去除,87%的有机碳被矿化为CO₂除去;若单独使用O₃,仅有40%TOC除去,28%的有机碳被矿化。且该技术对已预处理除去CO₃²⁻的地下水,40min后90%TOC被去除。这一结果从机理来看,O₃在超声辐照下不稳定,进行以下几个反应:



超声不仅使该体系有利于H₂O₂产生,而且使整个溶液中和空化泡的气液界面上·OH浓度也可能因O₂存在变大。

虽然声解不需要加入任何试剂获得一定的降解速率,但Kotronarou用碘离子作催化剂来加速CCl₄的声解,结果半衰期T_{1/2} ≈ 3min,这是由于碘离子参加了涉及的链式反应,提高其反应活性。

可见,无论超声技术本身还是超声的横向联系方面,还有大量的工作要做。

5 超声降解技术的展望及今后研究方向

一项水处理技术,能净化工业有机污染物是有效的且经济的,才能证明在工业水处理上是有用的。声化学自身具有低能耗、少污染和无污染等特点,且声解能转变水体中有毒有机物为CO₂、H₂O、无机离子或比原有机物毒性小的有机物。声解可以单独使用或联用另一技术,如光解。利用超声技术控制可氧化的水中痕量污染物与其他传统技术相比有着竞争潜力。例如,在能耗方面,超声降解单位体积P-NP摩尔数总能耗远低于

于光解,处理 1L 含有卤代烃化合物的水,消耗总功率为 0.1kW;在处理效果方面,超声辐照破坏有机化合物优于碳吸附和膜萃取,不会造成再污染;在原水要求方面,超声降解有机物的浓度范围很宽,达几个数量级,不受相对低的有机质浓度的限制;超声空化几乎不受 pH 值变化的影响。它的简单、可流动性且高效降解表明,基于声化处理技术可以与其他深度水处理技术展示竞争力,显示其声解有机物的强大生命力和广阔前景,是一项很有前途的水处理技术。

声化学作为一门边缘学科,而超声空化降解水体中有机毒物正在逐渐形成该研究领域的一个分支,但目前仍处于基础研究阶段,要使该技术工程化和产业化还需要进行大量的工作。具体讲:

一是研究不同频率的声化效应及两种不同频率协同效应,拓宽声化应用范围。不同频率有不同的声化效应,当高低频率同时空化可以获得比单一频率更令人满意的结果,频率在 MHz 范围工作的换能器产生的超声场能有效传质,而频率在 KHz 范围工作的更高能量

的换能器可增强它的机械和功率空化效应,可见频率效应的研究是很重要的;

二是揭示声化学反应机理,寻求提高其空化效率的有效途径等;

三是研究超声降解有机物机理和动力学,为最优设计反应器、最优操作超声空化过程提供理论参数。除理论研究之外,还需解决技术性问题,如寻求长期耐腐蚀、耐高温和耐高压的反应器材料。

通过化学、冶金、声学、环境、物理等领域的科学家协同合作、联合攻关,最终会成为一种新型有效的水处理手段,以处理难降解的废水、饮用水和地下水中有毒物。对于获得有利于人类健康优质水和消除环境污染,具有重大的意义。

(参考文献 略)

作者通讯处:200092 上海市四平路 1239 号 同济大学
环境工程学院

(收稿日期 1997-03-21)

《信息》● 由于本刊编辑力量有限,对发表的论文已被美国化学文摘(CA)等收录情况,未进行检索。从美国工程信息公司(EI)反馈信息获悉,1997 年上半年《中国给水排水》已有 9 篇论文被收录。另从作者来函获悉,本刊也被美国柯尔比科学文化信息中心和全球信息网络(WWW)收录,有的论文如《中国给水排水》1996 第 4 期刊出的《压力生物氧化法处理印染废水试验研究》获美国柯尔比科学文化信息中心优秀论文。(本刊编辑部稿)

A STUDY ON TREATMENT OF ACTIVE BLACK KBR DYESTUFF WASTEWATER BY FENTON'S REAGENT (16)

Ping Gu Kui Liu Zaoyan Yang

(Tianjin University)

Abstract: An investigation on treating active black KBR dyestuff wastewater by using Fenton's reagent was made. The effect of pH, doses of H_2O_2 and $FeSO_4$, and concentrations of Cl^- ion and glucose added on decolourisation rate and COD removal efficiency of the wastewater were studied. Experimental results showed that this is an attractive process to deal with the dyestuff wastewater effectively and economically, with color and COD removals of 96% and 70% respectively. The reaction mechanism of Fenton's reagent was discussed through the analysis of absorbency curves obtained during the reaction process in the paper.

Keywords: Active black KBR dyestuff wastewater; Fenton's reagent; COD removal; decolourisation.

A STUDY ON METHOD OF POWDERED ACTIVATED CARBON FORCED DISPERSION IN WATER AND ITS EFFECT (18)

Dawen Cao Xiaoman Zhang

Jinchu Fan Tingyao Gao Dimin Xu

(Tongji University)

Jinghua Li

(Huainan Public Utilities Bureau)

Abstract: The basic method of adding powdered activated carbon (PAC) into water treatment is studied. A forced dispersion technology was proposed to solve the problem of mutual adsorption and coagulation among PAC particles, accordingly to enhance the efficiency of the PAC adsorption technology applied to the treatment of the polluted raw water.

Keywords: Powdered activated carbon (PAC); Adding method; Forced dispersion; Adsorption effectiveness.