

文章编号 :0253 - 2328(2001)02 - 0223 - 04

# 超声波-紫外光氧化处理有机废水技术综述

叶招莲, 贺启环

(南京理工大学 环境科学与工程系,江苏 南京 210094)

**摘要:**论述了超声波(US)降解有机污染物技术的原理和效果,以及国内外现状与发展趋势,指出超声波的“空化”作用是其主要的作用机制,超声波与其他作用如紫外光辐射、催化氧化等联合运用,可大大加速和提高有机污染物的矿化度,在处理难降解有机污染物和有毒有害有机污染物方面,特别是在净化环境、控制污染物方面有巨大的应用前景。

**关键词:**超声波;紫外光;催化氧化;废水处理

**分类号:**(中图)X703.1 **文献标识码:**A

目前,一般的工业有机废水都可通过组合传统工艺而得到适当处理,对于难降解的有机废水如焦化、染料、农药、制药工业废水及有毒有害物质,由于技术和经济之类的原因还没有形成完整而有效的治理对策.应用多种氧化技术在较短的时间内将难降解有机污染物和有毒有害物质完全无害化、不产生二次污染,已成为主要研究目标之一.将超声波和紫外光催化氧化结合起来处理有机废水,能在较短时间内达到高的降解率和矿化度,是水处理领域里的一项新型技术.

## 1 光催化氧化的机理和现状

### 1.1 反应机理

在水处理领域中,光化学氧化法是近20余年才进行研究的新技术.其中,光激发氧化在去除水中有机污染物方面最具有竞争力.这是一种将紫外光辐射(UV)和氧化剂(如 $O_3$ 和 $H_2O_2$ 等)结合使用的方法.在紫外光的激发下,氧化剂光分解产生氧化能力更强的游离基(如 $\cdot OH$ 基),从而大大提高了氧化能力和反应速率,可以氧化许多单用氧化剂无法分解的难降解污染物.其中, $O_3$ -UV光激发氧化法已被美国环保局指定为多氯联苯废水处理的最佳实用技术.紫外光和氧化剂的共同作用,使得光激发氧化无论在氧化能力还是反应速率上,都远远超过单独使用紫外辐射或氧化剂所能达到的效果.近10年来国

内也开展了光催化氧化法去除水中有机污染物的研究,它是以催化剂作为光的吸收剂产生电子-空穴对,诱发产生氧化活性基团.光催化氧化的特点是氧化能力很强,对作用对象无选择性及最终可使有机物完全矿化,设备比紫外-臭氧光激发氧化较简单,而且催化剂可以回收重复使用.

### 1.2 在废水中的应用

氯代苯酚是一类重要的有机化合物,同时也是常见的难降解有机污染物,在炼油、炼焦、造纸、塑料等化工废水中,其含量都较大,而如何有效地降解这些化合物是众多研究者关注的热点. Puppert 等人发现在UV/ $H_2O_2$ 体系中加入 $Fe^{2+}$ 能显著提高水中四氯酚(4-CP)的光致降解率,体系的TOC也随之下降.用波长320 nm的光光照1 h和7 h,体系的TOC去除率分别为15%和96%,而在没有光照的同等条件下,TOC去除率只能达到15%,并且不随时间而变化;此外,在同等条件下,如不加 $Fe^{2+}$ ,则4-CP几乎不发生光降解. Kenichi Okamoto 等报道了酚的光催化氧化,在曝气充氧条件下,1 mmol/L的酚经80 min处理,反应物及所有以苯的衍生物形式存在的中间产物均被去除,180 min内所有中间产物完全氧化成 $CO_2$ 和 $H_2O$ .但是有报道认为,只有在较长时间的辐射下光催化降解才能达到完全矿化,因而这种方法在废水中的成功应用很大程度上要依赖于照射时间的缩短也即能量消耗的减少、催化剂的选择

收稿日期:2001-05-01

作者简介:叶招莲(1978-),女,硕士,研究废水处理.

与更新. 因此, 选择一种废水处理方法与之联合使用来提高反应速度已成为主要研究目标, 也是此方法技术上的一种创新.

## 2 超声波催化氧化的机理和现状

### 2.1 反应机理

近年来, 国外研究开发了超声强化氧化技术, 这是一种属于声化学范畴的处理技术. 声化学是利用超声空化能量来加速和控制化学反应, 提高反应效率和引发新的化学反应的一门新的边缘交叉学科. 声化学现象已广泛应用于众多领域, 已迅速发展成为与热化学、光化学和电化学并列的一个崭新的化学分支.

声化学反应的作用机制多种多样, 其中最重要的是“声空化”, 即在超声波以一定频率与强度作用于液相反应系统时, 液体分子承受交替的压缩、扩张循环, 在扩张循环过程中, 液体的密度降低到足以使液体介质“撕裂”出大量瞬间生成又瞬时崩溃的微小“空化泡”, 从而将声场的能量集中起来. 在压缩过程中, 已存在的空化泡被大大压缩、崩溃, 并在极小的空间内将能量释放出来, 产生瞬时的局部高温 (5 000 K) 和高压 (1 000 atm) 即所谓的“热点”, 空化过程中产生的高温可导致 OH 自由基,  $H_2O_2$ ,  $HO_2 \cdot$ , H $\cdot$  和超临界水的形成及声致发光 (sonoluminescence) 现象的产生, 高压则在液体中产生强大的冲击波 (均相) 或高速 ( $> 110$  m/s) 射流 (非均相). 这为有机物的分解反应提供了一个非常特殊的物理环境, 大大加速与促进了氧化还原分解反应, 特别是非均相反应的进行, 使一些需要在较高温度与压力等条件下的反应可在常态下顺利进行. 超声波在液相介质中的振动还能起到搅拌分散作用, 有利于反应物质的传递过程, 有人认为这种振动和空化作用还能引起媒质与高分子有机物间产生相对速度, 使高分子链由于摩擦力剪切而被打断, 这种振动作用还能清洁固相反应表面, 有利于更新反应面, 加快固-液反应. 除上述的空化作用、发光作用、机械作用、热学作用、扩散作用外, 还有凝结作用、脱气作用、生化作用、诱发结晶作用等, 这些多种多样的作用显然是分解有机污染物的强大推动力.

### 2.2 在废水中的应用

目前国内外超声波用于污染治理方面已获得很大进展, 如超声波清洁净化滤网、超声波气浮池<sup>[1]</sup> 超声波助凝沉淀池、超声波浓缩污泥、废水超声波液相氧化、废水的超声波富氧化、超声波/ $Fe^0$  降解硝基苯和四氯化碳<sup>[2]</sup>、超声波催化氧化难降解有机物等. 其

中, 超声波催化氧化难降解有机物成为众多研究人员关注的焦点. 文献 [3] 研究表明, 利用超声 (55 W, 20 kHz) 强化  $O_3$  氧化技术处理 TOC 浓度为 10 mg/L 的富里酸溶液 10 min, TOC 的去除率由单一  $O_3$  处理的 40% 提高到 90%, 其中有机物直接被矿化为  $CO_2$  和  $H_2O$  的效率由单一  $O_3$  处理的 21% 提高到 87%. 其原因是, 有机物受  $O_3$  分解产生的一些挥发性中间产物在空化泡内直接燃烧, 形成  $CO_2$  和  $H_2O$ . Hong Qi 等用 20 kHz, 60 W/cm<sup>2</sup> 的“探头”式超声波降解染料及纸浆废水时发现, 超声波能有效地使之脱色, 当超声波声强增加时, 反应速度随之增加. 这是由于在强大的空化泡内产生了大量的高能 OH 自由基, 它的氧化性更强, 从而激发了反应的进行. 实验还发现, 声化学降解染料比用漂白剂漂白速度要快, 这很可能是由于超声波的作用加快了其分散速度.

现今, 超声波在国内外的发展方向, 一是强化超声波的空化作用, 因为只有在空化条件下, 超声波才有明显的分解作用; 二是超声波与其他催化作用或催化物质和化学物质相结合, 用于强化分解作用, 如日本专利采用的超声波-紫外线- $O_3$  净化废水处理装置, 即说明超声波的空化作用和联合其他作用的多重作用是利用超声波分解有机污染物的有效途径. 三是提高超声波净化污染物的效率, 这通常涉及三方面因素, 即超声波发生器的研制, 反应体系的优化选择、污染物自身的特性, 其中, 超声波发生器的研制是至关重要的; 四是继续研究其机理, 进一步扩大研究范围, 采用实际水样进行连续处理实验, 探讨这种技术的影响条件及使用范围并获得最佳操作参数, 使之尽快在工程上得以应用.

## 3 超声波-紫外光联合氧化的具体应用

超声波 (US) 具有与辐射化学类似的作用, 但超声辐射的催化机制与紫外辐射有许多不同之处. 例如由于超声波发生源的技术所限, 超声波的频率还达不到紫外光的高频率; 两者的传播介质与能量水平也有许多不同. 这些表明两者间具有互补协同性, 假如紫外催化再配上超声波“空化作用”所创造的物理环境与多样作用, 两种辐射相辅相成, 可以大大增强氧化剂的分解能力, 缩短反应时间, 减少氧化剂用量, 提高 COD 的去除率和有机物的矿化度. 因此, 可以认为这是当今最先进的氧化处理技术. 事实上, 日本、美国和德国等国家已有相关的专利和文献.

### 3.1 US-UV 对纺织染料的降解

文献 [4] 以萘酚蓝黑 (NBB) 为例开展了 US-UV 净化处理纺织染料水样的研究工作. 发现超声波和

紫外光联合作用于废水能大大促进反应物和产物在光催化反应催化剂表面的转换,从而大大加快反应速度.研究还表明,高频的超声波能使自由基OH产生的速率加速,而且在相同的实验条件下,超声波对NBB的降解速率( $1.04 \times 10^{-2}$ )约是UV( $0.56 \times 10^{-2}$ )的两倍,若将超声波和紫外光一起作用于废水,反应速度( $1.83 \times 10^{-2}$ )比两者反应速度的和还高.通过对TOC的测定,还可估算出矿化度,结果表明,在相同时间内,紫外光辐射NBB比超声波辐射可取得更高的矿化度,如反应12h后,单独使用UV,矿化度达到68%,而单独使用超声波,矿化度只能达到35%,而两种辐射同时使用,4h就达到50%的矿化度,12h则达到80%.因此,结合两种技术,既能快速有效地降解NBB,又能达到很高的矿化度.

### 3.2 UV/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对染料/纸浆废水的脱色反应

P. C. Fung等<sup>[5]</sup>进行了染料废水的UV/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>净化处理.研究发现,在不同的pH值和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量下,降解过程都符合假一级反应规律. UV/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>联合使用,能使染料废水得到有效的降解,从而达到极好的脱色效果.实验发现,当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量为0.1 mL/L时,pH值对降解效果影响很大,pH值越高,其降解效果越好,这可能是因为在碱性条件下,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>通过紫外光照射时,HO<sup>·</sup>的产生速率和产量都更高.在pH值为11的条件下,随着H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量的增加,降解率增加,而当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>高于0.1 mL/L时,对降解率影响不大,这可能是由于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和OH<sup>-</sup>反应生成H<sub>2</sub>O和HO<sub>2</sub><sup>·</sup>所致.实验还发现,在pH值为11,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度为0.1 mL/L时,单独使用UV,染料的标准浓度降为47.3%,而在同样条件下再用超声辐射,其标准浓度降为6%,且溶液中的溶解氧明显减少,说明采用超声辐射增加了O<sub>2</sub>的转化率和使用率,这也就是在需氧处理废水时用超声辐射使其降解率增加的原因.

### 3.3 对含氯有机物的降解

二氯乙烷是一种难降解的致癌物质,UV/US在含氯化合物的脱氯方面也体现了显著的优势.文献[6]发现,用TiO<sub>2</sub>作催化剂,在UV和US辐射下处理含二氯乙烷0.2~12.7 mmol/L的溶液,低起始浓度的二氯乙烷溶液被UV辐射完全氧化成CO<sub>2</sub>和Cl<sup>-</sup>,但随着起始浓度的增加而有中间产物形成.二氯乙烷溶液被US辐射不完全氧化成中间产物,而这些中间产物可被UV辐射完全氧化.研究还表明,先进行超声波辐射,然后再用紫外辐射,比同时使用超声波和紫外光辐射降解二氯乙烷的速度要快.

### 3.4 UV/US/TiO<sub>2</sub>降解多氯联苯

文献[7]报道了超声同紫外光催化氧化联用

(US/UV/TiO<sub>2</sub>)降解多氯联苯.当使用五氯苯酚作模拟基质,溶液中存在浓度为0.2% TiO<sub>2</sub>的情况下,紫外辐射照射脱氯比较有效.当在紫外辐射中联用超声辐照时,脱氯效果显著增加,可增加20%左右.这是由于超声的4个方面作用所致:清洗催化剂表面;减小TiO<sub>2</sub>颗粒粒径;加快有机物向粉末表面传质;产生自由基氧化.

### 3.5 UV/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对腐殖酸和三卤甲烷的氧化降解

文献[8]等采用O<sub>3</sub>,US/O<sub>3</sub>,UV/O<sub>3</sub>,UV/US/O<sub>3</sub>四种工艺对腐殖酸和三卤甲烷进行氧化降解对照实验.实验采用40 kHz,300 W的超声装置,紫外光源置于半径为1英寸的石英试管中,实验通过测定非挥发性总有机碳(NVTOC)、UV吸光度、三卤甲烷形成的电势(THMFP)和pH值来确定反应的最佳条件,包括反应时间、pH值、NaHCO<sub>3</sub>用量及工艺组合.实验发现,单独采用UV,US或O<sub>3</sub>,其降解效果都不是很好.而采用UV/US/O<sub>3</sub>联合工艺时,THM和腐殖酸都得到很好的降解效果,反应10 min单独采用O<sub>3</sub>时,THMFP降减效果为75%,采用O<sub>3</sub>/US工艺时为71%,采用O<sub>3</sub>/UV工艺时为86%,而采用US/UV/O<sub>3</sub>工艺时达到93%.实验还发现,碳酸氢盐碱度对NVTOC,THMFP,UV吸光度有显著的影响,NaHCO<sub>3</sub>碱度的增加降低了它的降解效果,可能是由于它和臭氧自由基发生反应,从而减少了自由基数量所致.

## 4 结语

将声化学的作用机制与效果引进到光催化氧化中来,从而进一步强化催化氧化剂氧化分解能力与作用,这是一种技术创新.使分解难降解有机污染物和有毒有害物质具有高效率、低成本、氧化彻底、不产生二次污染的特点,为实现广泛的工业化应用提供学术和技术支持.但此技术目前尚属探索阶段,有许多问题需要解决,如反应器的合理设计、高频超声波发生器研制、反应过程的定量化描述、空化泡界面特性的研究、连续化处理工艺开发、多相体系中污染物降解特性等.

## 参考文献:

- [1] 谢冰. 农药废水处理工艺研究[J]. 上海环境科学, 1996, 15(10):28.
- [2] Huang H M, Michael R Hoffmann. *Environ Sci Technol*. 1998, 32:3 011.
- [3] Olson Terese M. Oxidation kinetics of natural organic matter by sonolysis and zone [J]. *Water Research*, 1994, 28(6): 1 383.

- [4] Naomi L Stock. *Environ Sci Technol*. 2000, **34**:1 747.
- [5] Fung P C, Huang Q. *Water Sci Technol*. 1999, **40**(1):153.
- [6] Sawada Katsuya. *Mizu Shori Gijutsu*, 1998, **39**(6):277.
- [7] Sonochemistry Mason T. A technology for tomorrow [J]. *Chemistry Industry*, 1993, **18**(1):47.
- [8] Raymond A Sierka, Gary L amy. Catalytic effects of ultraviolet light and/or ultrasound on the ozone oxidation of humic acid and trihalomethane precursors [J]. *Ozone Science & Engineering*, 1985, **7**:47.

## Technical review on oxidation degradation organic pollutants in waste water by ultrasound in the presence of ultraviolet

YE Zhao-lian, HE Qi-huan

(Department of Environmental Science & Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** The technology of degradation organic pollutants by ultrasound is described, including its principle, effect and development at home and abroad. The interaction mechanism is based on the cavitation. Ultrasound technology, combined with ultraviolet, catalysis and oxidation, can greatly increase the mineralization degree of organic pollutants, and it has enormous application advance on degradation of unbiodegradable, toxic and hazardous organic pollutants, especially on environmental priority ones.

**Key words:** ultrasound; ultraviolet; catalysis and oxidation; wastewater treatment

(责任编辑 南凤仙 责任校对 杨金华)

## 《中国学术期刊(光盘版)》简介

《中国学术期刊(光盘版)》是我国第一部具有权威性、集成化、多功能的中英文学术电子期刊,由清华大学光盘国家工程研究中心学术电子出版物编辑部和北京清华信息系统工程公司负责编辑和制作,清华大学出版社出版。该刊以现代信息技术手段为支撑,以全面、系统、集中地反映我国各学科领域的科学研究成果和发展动态为宗旨,通过全文现刊、全文过刊与详细摘要索引相结合的方式,分理工(A、B、C)、农业、医药卫生、文史哲、经济政治法律、教育社科综合8个专辑,按月定期向社会出版发行。《中国学术期刊(光盘版)》各专辑包含国内优秀学术期刊2200余种,每期总文字量计1亿以上。每类专辑既保证各学科专业文献的相对集中,又考虑了相关专业之间、科研与应用之间的交叉关联,使其既便于专业研究,又便于边缘学科研究和了解相关学科的发展动态。现刊光盘既容纳了当月各期刊全文,保证了信息传播的及时性,又配置了各期刊前5年过刊文献的摘要索引,实现了在现刊光盘中对过刊的追溯式查询。过刊光盘可实现全文可追溯查询与阅读。

《中国学术期刊(光盘版)》以“清华全文光盘检索管理系统”为支撑软件,且有全文检索、多窗口编辑、传真、打印、计时、自动收费、无人值守自动查询打印等多项查阅管理功能。该软件可在单机、局域网、广域网多种环境下运行,适用于大、中、小各类图书资料单位,并可为国际国内科研教育网(如INTERNET和CHINANET)提供在线服务(On-Line Service)。

《中国学术期刊(光盘版)》将对我国科学研究、技术开发及其管理手段的高度信息化,对图书情报和新闻出版管理手段的现代化,对促进我国学术期刊国际地位的提高产生重大影响,并必将对学术领域信息高速公路的建设和国民经济信息化建设产生积极的推动作用。