

超声强化 O₃ 氧化技术在水处理中应用的研究⁽¹⁾

胡文容 (山东矿业学院 泰安 271019)

钱梦录 高廷耀 (同济大学 上海 200092)

Advancement of Enhancement of Destroying Organic Pollutants in Aqueous Solution by Ozone with Ultrasound

Hu Wenrong Qian Menglu Gao Tingyao

摘要 综述超声空化效应降解水中有机物的机理及超声强化 O₃ 的氧化能力,介绍超声强化 O₃ 氧化技术在水处理领域中的应用研究进展。

关键词 超声空化效应 O₃ 降解 有机污染物

Abstract The mechanism of destroying organic pollutants in aqueous solution by ultrasonic cavitation and the opinion of sonochemical enhancement of ozone to decompose organic pollutants were reviewed. Recent advance of research on the technology of sonochemical enhancement of ozone destroying organic pollutants in aqueous solution were introduced.

Key words Ultrasonic cavitation Ozone Destruction Organic pollutants

自 1781 年 Van Marum 发现 O₃ 以来, O₃ 因其具有极强的氧化性而得到广泛研究和应用。O₃ 在水处理领域中的应用研究始于 1893 年,但由于设备和运行费用较高而应用很少。近

年的研究表明,传统饮用水处理所采用的消毒剂氯气能和溶解于水中的一些有机化合物反应

(1) 山东省自然科学基金、煤炭科学基金资助项目

为一种分析活动,与规划和决策过程不同但可通过信息流联系起来;规划类方法则认为累积影响评价与区域规划或综合规划紧密相关,超出资料收集、分析和解释的分析过程而扩展到包括价值体系、多目标导向和决策参与等内容。累积影响评价方法与可持续发展规划方法紧密联系,或在很大程度上是一致的,如地理信息系统在累积影响评价和可持续发展规划中均居中心地位。因此,累积影响评价与可持续发展由一致的概念、目标和方法相联系。

参考文献

- 1 李巍,王淑华,王华东. 累积环境影响评价研究. 环境科学进展,1995,3(6):71~72
- 2 Chris Cocklin, Sharon Parker, John Hay. Notes on Cumulative Environmental Change: Con-

cept and Issues. Journal of Environmental Management, 1992, 35: 31~40

3 彭应登,王华东. 战略环境评价与项目环境影响评价. 中国环境科学, 1995, 15(6): 135

4 Lance N McCold, James W Saulsbury. Including Past and Present Impacts in Cumulative Impact Assessments. Environment Management, 1996, 20(5): 767~768

5 Barry Smit, Harry Spaling. Methods for Cumulative Effects Assessment. Environmental Impact Assessment Review, 1995, 18: 81~83

(收稿 1997-06-13)

作者简介 毛文峰: 硕士, 讲师, 29 岁, 从事环境影响评价、环境规划及可持续发展研究, 参加多项课题研究, 发表论文 10 多篇。

(本栏责任编辑 张咏)

生成“三致”物质,所以作为替代物的 O₃ 在水处理中的应用研究逐渐得到重视。实践表明, O₃ 除了具有很强的杀菌消毒作用外,还能氧化难以生物降解的有机物(如芳烃化合物等)^[1]。但是,目前除在少数饮用水处理中 O₃ 用作初级消毒,在废水等其他水处理中应用很少,主要原因是 O₃ 在水中的扩散效率低而使强氧化效能得不到充分利用且运行费用高。近年来,人们开始研究应用 O₃ 与其他方法连用(如 O₃/生物活性炭技术、O₃/H₂O₂ 混合氧化、O₃/UV、O₃/固体催化剂等)^[2]。O₃/生物活性炭技术虽已用于净水厂,但投资大、操作费用高。其他几种方法在技术上和经济上也存在诸多有待解决的问题。本世纪 70 年代以来,人们研究开发了超声强化 O₃ 氧化技术。这种技术近年来在国外得到充分重视和研究,并在水处理领域中显示出巨大的应用潜力。

1 原 理

1.1 超声空化效应降解水中有机物的原理

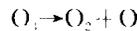
声化学(Sonochemistry)是利用超声空化能量加速和控制化学反应、提高反应效率和引发新的化学反应的一门新的边缘交叉学科^[3]。超声空化降解有机物的机理是:当具有一定功率的超声波辐射水溶液时,水中的微小泡核(附着在固体杂质、微尘或容器表面上及细缝中的微气泡或气泡,或因结构不均匀造成的液体内部抗张强度减弱的微小区域中析出的溶解气体等)在超声负压和正压作用下急速膨胀和压缩、破裂和崩溃。由于该过程仅发生在 ns 至 μs 之间,气泡内的气体受压后急剧升温,高温使气泡内的气体和液体交界面的介质裂解产生自由基,从而造成超声空化效应^[4]。

利用超声空化效应降解水中有机污染物已有大量研究。Jian M. Wu 等人^[5]利用超声波使水中微量四氯化碳迅速分解而生成 HCl 和 CO₂,四氯化碳去除率达 90%以上。Kotronaron 等^[6]借助超声空化效应有效降解水中硫化物、对硫磷和硝基苯。Okouchi 等^[7]在超声降解水中苯酚的实验中发现 MnO₂、V₂O₅ 等对苯酚降解具有良好的催化作用。归纳这些研究结果可

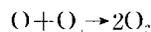
以发现,超声空化效应使 H₂O 在高温下裂解为 OH、H 自由基,水中有机物被这些自由基氧化发生降解而形成稳定的产物。1983 年,Keisuke 等^[8]的实验结果表明,水经超声辐射在空化泡内产生 OH、H 自由基。后来,Suslick 等^[9]在研究中发现,气泡破裂点温度高达 5 000K,理论计算其应力可达 1.0×10⁷Pa,在气体和液体临界处温度也达 2 000K。后来的研究发现,空化效应产生的高温及其温度梯度局限在以空化泡为中心的有限范围内,其周围液体温度几乎不变^[11]。由此单独使用超声空化处理水中有机污染物能耗大而不经济。

1.2 超声强化 O₃ 氧化技术理论

O₃ 是一种很不稳定的氧化剂,在水中很容易分解且分解产物受作用于水溶液条件的影响^[10]。Hart 等^[11]研究认为:在超声作用下,O₃ 分解速率很快以至于在一压缩的气泡内所有 O₃ 都将被裂解。因此,O₃ 分解过程并非通常认为的链式分解,而是按下列步骤分解:

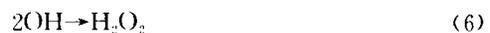


$$K = 4.1 \times 10^{-10} e^{-11130/T} M^{-1} \cdot cm^3 \cdot s^{-1} \quad (1)$$



$$K = 1.9 \times 10^{-11} e^{-2700/T} M^{-1} \cdot cm^3 \cdot s^{-1} \quad (2)$$

在超声空化高能条件下,H₂O 裂解产生 H、OH 自由基,所以在 O₃ 水溶液受超声辐射时,将产生 H₂O₂:



H₂O₂ 产率依赖于气泡中气体的组成,在 Ar-O₂-O₃ 混合气体中,Ar 含量为 80% 时 H₂O₂ 产率达最大值(0.18mM/min)。Hart、Henglein^[12]认为,在含有大量 Ar 的气泡内能产生更高温度,故加入 Ar 能加速反应、增大 H₂O₂ 产率。Olson 等^[13]研究发现 O₃ 分解速率为:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = K'_{obsd}[O_3] \quad (8)$$

式中;K'obsd 为反应速度常数。

在超声作用下, $K'_{\text{obsd}} = K_{\text{sonic}} + K_{O_3}$ 。当 pH 值为 6.7 时, O_3 一级分解速率常数 K_{O_3} 为 0.05 min^{-1} ; 因超声作用附加的速率常数 K_{sonic} 最佳值出现于超声输入功率为 60~70W 时, 当水溶液 pH 值为 6.0 时 K_{sonic} 最佳值为 0.7 min^{-1} 。

Helfred 等^[11]研究表明, 超声波可将含 O_3 的气泡粉碎成“微气泡”, 其直径可达 0.2~0.3 μm , 而一般气泡的直径为 0.5mm~1.0cm。“微气泡”总表面积比气泡大 $10^3 \sim 10^4$ 倍, 使 O_3 与水接触面积增大、 O_3 溶于水的速率加快。Olson^[13]的研究结果表明: 当超声输入功率为 54W 时, O_3 溶于水的传质速率常数提高了 57%。

概括目前研究结果, 超声强化 O_3 氧化技术理论包括两个方面: 一、超声的分散作用, 在超声作用下水中的 O_3 气泡被粉碎从而提高了 O_3 气泡的表面积、增加了 O_3 与水的接触面积、加快了 O_3 溶于水的速率; 二、超声空化效应, 在超声作用下 O_3 、 H_2O_2 受空化效应高能条件的作用而迅速分解产生 O 、 OH 、 H 、 H_2O_2 等强氧化性物质。

2 在水处理中的应用研究进展

本世纪 40~50 年代, Henglein 等开始对高聚物的超声降解进行初步研究。80 年代以来, 由于声化学的崛起和水处理实践中出现氯消毒副产物以及难生物降解和有毒有害有机废水的治理的需求, 超声空化降解水中有机污染物研究获得迅速发展。

Dahi^[15]利用 20kHz 超声强化 O_3 氧化技术处理生物污水处理厂出水发现, 这种技术可减少 50% 的 O_3 投加量, 尽管 20kHz 超声对若丹明 B 脱色没有效果但可加快 O_3 对若丹明 B 的脱色速率(其速率常数提高 55%)。他认为: 在超声作用下 O_3 分解产生的自由基是真正的杀菌剂和氧化剂, 而 O_3 分子本身只是起到产生自由基的作用。Lozier 等^[16]发现, 超声强化 O_3 氧化技术可降低反渗透膜的结垢, 其原因是水中胶体和悬浮物被超声波粉碎并与水中腐殖酸结合在反渗透膜表面形成多孔预滤膜, 从而降低

结垢。Sierka 等^[17]研究认为, 超声、紫外线、 O_3 联合技术对去除非挥发性总有机碳(NVTOC)和三氯甲烷的母体具有良好效果。Olson 等^[13]研究结果表明, 利用超声(55W、20kHz)强化 O_3 氧化技术处理 TOC 浓度为 10mg/L 的富里酸溶液 10min, 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 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中直接燃烧, 形成 CO_2 和 H_2O 。Helfred^[11]研究结果表明: 超声强化 O_3 氧化技术对含氯化或非氯化的碳氢化合物、脂肪族化合物、苯酚、农药、杀虫剂、氯化物的工业废水、化学和制药工业废水等均具有良好处理效果, 尤其在对浓度极低的有毒物质处理中表现出更大的优越性(如初始浓度为 0.5ppm 的二噁噻水溶液经 5.0min 超声强化 O_3 氧化技术处理浓度下降到 0.1ppm 以下)。由此可见, 超声对 O_3 氧化能力具有良好的强化作用, 这种强化作用不只是两者简单的加和而是发生了质的飞跃。

3 结 语

超声强化 O_3 氧化技术降解水中有机污染物具有高效、低成本的特点, 在水处理中具有巨大的应用潜力。但是, 目前所开展的一些实验仅限于实验室中某一有机污染物, 对多种有机污染物的混合水样的处理还未作深入研究, 而且降解有机污染物的机理尚未清楚, 实现工业化应用仍需作大量研究。今后的研究方向: 一是继续研究其机理并依据其进一步提高超声强化 O_3 氧化技术的效率; 二是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适用范围并获得最佳操作参数, 使之尽快在工程上得以应用。

参考文献

- 1 S D Razumovski. Ozone and Its Reactions with Organic Compounds. British: Elsevier Press, 1981.
- 2 张彭义. 臭氧水处理技术的进展. 环境科学进展, 1995, 3(6): 18~22

3 林仲茂. 声化学发展概况. 应用声学, 1993, 12(1): 1~5

4 冯若. 声化学及其应用. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1991.

5 Jian M Wu. Ultrasonic Destruction of Chlorinated Compounds in Aqueous Solution. Environmental Progress, 1992, 11(3): 195~201

6 A Kotronaron. Decomposition of Parathion in Aqueous Solution by Ultrasonic Irradiation. Environmental Science Technology, 1992, 26(7): 1460~1462

7 S Okouchi. Cavitation Induced Degradation of Phenol by Ultrasound. Water Science and Technology, 1992, 26(9~11): 2053~2056

8 Keisuke Makino. Chemical Effects of Ultrasound on Aqueous Solution. J Phy Chem, 1983, 87: 1369~1377

9 Edward B. The Temperature of Cavitation. Science, 1991, 253: 1387~1399

10 J Staehelin. Ozone Decomposition in Water Studied by Pulse Radiolysis. J Phy Chem, 1984, 88: 5999~6004

11 Edwin J. Sonolysis of Ozone in Aqueous Solution. J Phy Chem, 1986, 90: 3061~3062

12 Edwin J. Free Radical and Free Atom Re-

actions in The Sonolysis of Aqueous Iodide and Formate Solutions. J Phy Chem, 1985, 89: 4342~4347

13 Terese M. Oxidation Kinetics of Natural Organic Matter by Sonolysis and Ozone. Water Research, 1994, 28(6): 1383~1391

14 Helfred E. Method for Treating a Liquid Medium. United States Patent. 1992.

15 E Dahi. Physicochemical Aspects of Disinfection of Water by Means of Ultrasound and Ozone. Water Research, 1976, 10: 667~684

16 Lozier J. Using Ozone and Ultrasound to Reduce RO Membrane Fouling. J American Water Workers Association, 1985, 77: 60~65

17 Raymond A. Catalytic Efeces of Ultraviolet Light and/or Ultrasound on the Ozone Oxidation of Humic Acid and Trihalomethane Precursors. Ozone Science and Engineering, 1985, 7: 47~62

(收稿 1997-05-04)

作者简介 胡文容: 环境工程学博士, 声化学博士后, 副教授, 33岁, 出版专著两部, 参加编写教材1部, 发表论文22篇。

钱梦霖: 教授, 博士生导师, 声学研究所所长。

高廷耀: 教授, 博士生导师, 校长。

(本栏责任编辑 张 咏)

可订阅, 编辑部地址: 武汉市武昌珞狮路 湖北省植保总站内, 邮政编码: 430070。

环境科学与技术 (季刊)

湖北省环境科学学会和湖北省环境保护研究所主办, 主要刊登环境领域的学术论文、实验报告、新技术推广应用、经验总结、自然资源保护和综合利用的新成果。每期定价: 2.00元, 全年定价: 8.00元, 邮发代号: 38-86, 欢迎到当地邮局订阅, 如漏订可向编辑部补订。编辑部地址: 武汉市八一路22号, 邮政编码: 430072, 电话: (027) 7643503。

小天使报·校园与家庭

《小天使报》全国各地邮局(所)均可订阅, 邮发代号: 41-102, 《校园与家庭》月刊供青少年和家长阅读, 年订价19.20元, 订阅地址: 410003 长沙市德雅路邮电村小天使报编辑部。



草业科学 (双月刊)

以中国草业科学为主, 兼纳世界草学精华, 设有草业发展战略、资源开发利用、草业生态经济、牧草病理生态、畜禽营养生态、综述专论、草地保护、牧草研究、种子科技、飞播育草、草坪绿化、草学讲座等栏目。邮发代号: 54-51, 每期定价2.50元, 编辑部地址: 兰州市61号信箱, 邮政编码: 730020。

湖北植保 (双月刊)

湖北省植保总站和湖北省植保学会合办的农业技术期刊, 主要报道国内外植保技术新成果、新理论、实用技术, 设有调查研究、林特病虫害、草鼠防治、植物医院、知识讲座、三新之窗、致富信息等栏目。

双月上旬出版, 每册定价2.50元, 全年15.00元, 邮发代号: 38-101, 全国各地邮局(所)及本刊编辑部均