

专论与综述

超声波技术在水处理中的应用研究进展

郭洪光, 高乃云, 姚娟娟, 欧桦瑟

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 超声波技术在水处理中的应用已经越来越受到重视。文中综述了超声波技术在水处理中的研究以及最新进展, 详细介绍了超声波技术的原理, 对生物预处理的强化, 对水中的藻类、腐殖酸、烃类、药物活性物质及内分泌干扰物等的去除以及最新应用, 论述了影响超声波声化降解率的因素, 并对该技术未来应用前景进行了展望。

关键词: 超声波降解; 水处理; 空化效应; 有机污染物

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2455(2010)03-0001-04

Research progress and development of ultrasonic technology applied in water treatment

GUO Hong-guang, GAO Nai-yun, YAO Juan-juan, OU Hua-se

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Ultrasonic technology applied in water treatment has attracted more and more attention. The research progress of the ultrasonic technology applied in water treatment was summarized and its mechanism was particularly introduced. The effect of the said technology on the strengthening biological pretreatment, the removal rates of alga, humic acid, hydrocarbons, pharmaceutical active compounds and endocrine disrupting chemicals were described in detail with its newest application introduced at the same time. The factors that influence the degradation efficiency of ultrasonic technology were summarized, and the application foreground of the said technology was prospected.

Keywords: ultrasonic degradation; water treatment; cavitation effect; organic contaminant

近年来利用超声波(频率 $> 16 \text{ kHz}$)技术处理降解水中的化学污染物尤其是难降解有机污染物的应用取得了很大的进展, 它是一项新型的水处理技术, 集高温热解、高级氧化及超临界氧化等多种技术于一身, 具有降解效率高、适用范围广, 且可以与其它水处理技术联合作用的优点。在强化降解或直接降解水体中有机污染物方面的实验室水平及应用上的研究报道也日益增加, 取得了许多有价值的研究成果。对于超声波的化学效应机理, 国内外至今的研究理论普遍认为空化效应, 又称“热点”(hotspot)理论。该理论认为超声波对有机物的降解不是直接的声波作用, 而主要是源于其产生的声空化效应。即当超过一定强度的超声波辐射进入水体中时, 液相分子间的分子引力被打破, 进而引发空

化泡, 在超声波负压相内不断迅速膨胀的空化泡, 在紧接着到来的正压相的作用下被急剧压缩并迅速崩裂, 空化泡历经振动、生长、收缩、崩裂的整个闭合过程发生在仅仅数微秒至纳秒内, 从而在正常的温度与压力的液体环境中产生了局部异常的高温 and 高压环境, 即形成所谓“热点”, 并产生速度约为 110 m/s 的具有强烈冲击力的微射流, 然后该热点迅速冷却, 冷却速率可达 10^9 K/s , 在空化泡不均匀破裂处还能产生强烈的冲击波效应。空化正是以这种特殊的能量形式为化学反应创造了一个极端特

基金项目: 国家科技重大专项资助(2008ZX07421-002); 国家“十一五”科技支撑计划(2006BAJ08B06); 国家自然科学基金资助项目(50878163)

收稿日期: 2009-11-04; 修回日期: 2010-01-19

殊的物理化学环境, 来强化降解或直接降解水体中的污染物。

1 超声波降解机理

超声波的声化学效应主要表现在以下几方面的作用: ① 高温热解效应。空化泡极端的环境条件使得进入到泡内的液体介质及溶解的挥发性物质蒸汽承受的温度和压力急剧增加, 使蒸汽分子发生化学键断裂。主要作用于疏水性、易挥发至空化泡内的有机物, 进入其中发生类似燃烧的热分解反应。② 自由基氧化效应。空化泡崩灭时产生的高温高压可把热点周围的物质分子裂解为自由基, 也可以使进入空化泡中的水蒸气发生分裂及链式反应, 产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$ 和 H_2O_2 。同时空化泡崩灭产生的冲击波和高速射流可使自由基及 H_2O_2 进入到空化泡外本体溶液中, 通过未配对的电子继续氧化降解水中的有机物。③ 超临界氧化效应。在空化泡表面, 存在一层很薄的超热液相层, 此处也具有高浓度的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$, 且空化产生的高温高压足以使空化泡表层的水分子超过临界点而成为超临界水 (SCW), 可能存在瞬态超临界水加速氧化和水解, 特别有利于常规条件下难溶解、大分子有机物的降解。④ 机械效应。空化泡的突然崩灭导致周围液体涌流填充空腔, 会在空腔周围的本体溶液产生巨大的剪切力, 从而可使溶解在液体中的分子化学键发生断裂。另一方面, 在固液多相系统中, 由于溶液本身的不均匀性, 空化泡在崩灭时会产生高速的冲击固体颗粒表面的射流^[1-2]。高速射流可以有效地在液相中的不溶性污物表面形成凹坑, 进而使其发生破坏脱离。高速射流还可以活化固体表面催化剂, 使其碎化成为多孔载体, 通过减少固体表面层厚度来强化质量与能量的传递过程^[3]。

综上所述, 在空化泡内部, 有机物的降解主要是靠高温热解和较高浓度的自由基氧化, 也有少部分被机械剪切; 在空化泡气液临界表面处, 有机物主要被自由基、 H_2O_2 及超临界瞬态氧化和水解去除; 在空化泡外部的本体溶液中, 有机物主要被从空化泡中释放出来的氧化剂氧化降解, 在固液多相体系中, 部分大颗粒有机物被空化泡崩灭时喷射出的高速射流所碎化。

2 超声波技术在水处理中的应用

2.1 原水中藻类的去除

淡水中引起水华的藻类主要是蓝藻门的微囊藻属、鱼腥藻属、束丝藻属等。它们都能产生藻毒

素, 其中分布最广、危害最大的是微囊藻毒素 (MC-LR)。利用超声波技术处理降解 MC-LR 已经取得了一定的进展。Hudder A 等^[4] 通过基因分析方法确定出超声波照射后的 MC-LR 可以减少其对老鼠肝细胞的毒性。Zhang G 等^[5] 分别在 20、80、1 320 kHz 的频率下, 对超声波处理藻类进行研究表明超声波对藻类按一级反应进行降解, 且随着超声频率和功率的升高, 反应速率随之加快, 但过高的功率和长时间的照射反而会使藻类释放出藻毒素。Wei hua S 等^[6] 在采用超声波反应器对 MC-LR 去除进行研究过程中发现, 超声波除藻的原理是 $\cdot\text{OH}$ 通过攻击苯环以及肽键的裂缝处来使 MC-LR 得到降解去除, 试验还发现溶液的 pH 值和产生的 H_2O_2 会影响 MC-LR 的去除率。

2.2 天然水体中腐殖酸的去除

天然水体中广泛存在的较为常见的有机物为腐殖酸, 腐殖酸是氯化后消毒副产物的前驱物质。Chemat F 等^[7] 针对 Keddara 湖的水样中的腐殖质及人工合成的腐殖质进行超声波处理, 发现 60 min 后, TOC 去除 50%, 腐殖酸几乎得到全部去除, 且加入不同浓度的 H_2O_2 可以增加降解速率, 随着 pH 值的升高降解速率降低。Nagata Y 等^[8] 用超声波照射多种羟基苯甲酸和腐殖酸后发现, 在比热比值较大的氩气环境中的腐殖酸降解速率明显高于在空气环境中的降解速率。Naffrechoux E 等^[9] 研究发现利用超声波与 UV 的协同作用, 对腐殖酸进行预处理可以大幅度减少腐殖酸氯化过程中的需氯量。大部分研究人员发现超声波对腐殖酸的降解主要是本体溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 的氧化作用, 空化泡内及临界面处的高温裂解作用较小。

2.3 生物预处理的强化

利用超声波对微生物的强化作用, 可以有效改善生物预处理过程。原因是超声波空化作用可以改变微生物的细胞膜的通透性, 促进了营养物质、 O_2 及生成物离开酶或细胞活性部位的过程, 使细胞活性增加, 且间隔一定时间对微生物进行超声波辐照可以使其始终保持活性。Schläfer O 等^[10] 研究发现超声波强度只有在非常窄的范围内才能提高生物活性, 太低的频率不足以对微生物产生效应, 频率太高的超声波不仅能改变细胞膜的通透性, 甚至会杀死微生物。试验发现在频率 25 kHz, 功率密度 1.5 W/L 时效果最佳。Zhang G 等^[11] 也发现在 25 kHz 时, 超声波对微生物的强化效果优于在 80 和 150

kHz 时的强化效果。由此也证明了超声波对微生物的强化不是自由基的氧化作用而是自身机理作用。

2.4 烃类有机污染物的降解

烃类有机物的超声降解机理主要源于空化泡内的高温裂解作用, 而空化泡临界表面及本体溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 作用较微弱。陈伟等^[12]进行了利用超声辐照降解水中氯苯的研究, 发现一定初始浓度的氯苯经相同时间照射后, 随着辐照功率的加强, 氯苯降解率得到提高, 且证实疏水性、挥发性强的氯苯为进入空化泡内部进行直接高温热解。胡文勇等^[13]利用超声波和零价铁体系处理硝基氯苯生产废水, COD 和色度的去除率分别达到 81% 和 91.7%, 同时废水的 BOD_5 与 COD 的质量比从 0.06 提高到 0.34。吴国枝等^[14]采用超声波、臭氧、光催化组合工艺处理苯酚废水, 降解率达到 85%, 而三者单独使用的降解率分别为 8%、36% 和 35%, 这主要归功于超声波的机械作用对臭氧扩散引起的积极作用以及声光催化协同产生的 H_2O_2 , 从而生成羟基自由基。Petrier C 等^[15]试验发现用 20、200、500、800 kHz 4 种不同频率的超声波降解 CCl_4 过程中, 降解率随着超声频率的升高而增大。Liang J 等^[3]发现利用超声降解氯代芳香烃试验中, 利用本体溶液中的固体颗粒可以有效促进超声波声化降解速率。这是因为一方面固体颗粒的存在打破了纯液体环境, 使得溶液的空化阈值比纯液体时要低, 可以更容易产生空化效应。另外固体表面的不均匀会使得空化泡崩灭时产生高速射流, 有助于利用机械效应打碎大的颗粒和分子, 促进目标物的降解。

2.5 药物活性物质和内分泌干扰物的去除

Suri 等^[16]研究了超声波的频率及功率对水中不同雌激素的破坏作用, 在每种水样初始质量浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 下, 接触时间为 40 ~ 60 min, 超声波方法可以去除 80% ~ 90% 的雌激素。Guo Z 等^[17]研究了在频率为 20 kHz 时, 超声波对溶液中低浓度的双酚 A (BPA) 的降解, 证实了 $\cdot\text{OH}$ 氧化是降解 BPA 的主要途径。Fu H 等^[18]研究了在 1.1 W/mL 下的续批式反应器及 2.1 W/mL 下的流动连续式反应器中进行多种雌激素的降解, 发现雌激素的降解遵循伪一级反应。低温有助于降解, 而持续增加的液体静压对降解不利。Mendez-Arriaga F 等^[19]发现超声波辐射产生的 $\cdot\text{OH}$ 是降解布洛芬的主要作用物质, 且需要在较低 pH 值 (pH = 3) 条件下和适宜

的频率 (200 ~ 400 kHz) 范围内进行。而大部分研究人员也认为, 超声波空化作用存在一个最佳频率点, 此处空化强度达到最大, 相应的降解率也最大。另一方面由于超声波空化主要作用于空化泡内部和气液界面处, 而 pH 值会对自由基的生成起到一定的影响作用。因此在一定的 pH 值下有机物会发生电离, 成为离子, 而离子不易接近气液界面, 只能在本体溶液中通过自由基发生氧化反应, 会导致降解效率低。表 1 总结了在不同反应器中各种雌激素的一级动力学常数及回归系数值^[16]。

表 1 超声波反应器中降解雌激素的一级动力学常数 K 及回归系数 r^2

Tab. 1 First-order kinetic constants K and regression coefficient r^2 of estrogen degradation in ultrasonic reactor

雌激素	0.6 kW		2 kW	
	K/min^{-1}	r^2	K/min^{-1}	r^2
17 α -estradiol	0.079 8	0.973 6	0.097 4	0.937 3
17 β -estradiol	0.064 9	0.978 7	0.064 8	0.840 5
Estrone	0.077 2	0.936 6	0.052 7	0.867 1
17 α -dihydroequilin	0.107 8	0.923 0	0.100 9	0.752 1
17 β -ethinyl estradiol	0.064 7	0.950 5	0.062 2	0.945 3
Norgestrel	0.054 6	0.976 1	0.032 6	0.832 1
Estriol	0.036 4	0.992 1	0.030 1	0.893 0

2.6 其它应用

在对传统工艺难以去除的臭味物质方面, Song W 等^[20]试验首次发现用超声波降解水中常见的两种臭味物质 2-甲基异冰片和土臭素, 其主要作用为脱水、开环的高温热解反应, 而不是自由基氧化作用, 生成了多种非臭味产物。这与臭味物质自身多为挥发性与半挥发性的性质有关。

在对消毒副产物的声化降解方面, Guo Z 等^[21]试验发现用超声波降解卤代甲烷的混合液时, 降解速率的顺序为 $\text{CHCl}_3 < \text{CHBr}_2\text{Cl} < \text{CHBrCl}_2 < \text{CCl}_4$, 即有机物分子的极性控制了声化反应的速率。

在对酚类物质的去除方面, Jiang Y 等^[22]研究在声化降解 4-CP 中发现 $\cdot\text{OH}$ 对 4-CP 的氧化主要是在空化泡临界表面处而不是在本体溶液中。考察温度对结果的影响, 发现在低温时的反应速率为 45 $^{\circ}\text{C}$ 时的 2 倍。这可能是由于一方面高温下大量水蒸气进入空化泡, 从而大大降低了空化泡内气体的饱和蒸汽压, 降低了空化强度, 导致空化热点处温度、压力下降。再者高温使溶液表面容易有雾化现象, 导致原来界面处于无明显界面状态, 液体中

的气泡大量增多,液面的反射能力削弱,声波散射损耗大大加强,减少了声强的利用率。

3 结语

超声波的空化作用使得其在水处理中的研究与应用日趋广泛,利用超声波进行水体中有机污染物的降解已经取得了长足的进展,其作为一种新型、高效的水处理技术也愈来愈受到认可。但迄今为止大多数研究都处于实验室研究水平,若在产业化和工程化上有大规模应用,尚需大量工作要做:

(1) 实验室研究大多数是针对一种或几种有机物共存的溶液进行研究,这与天然水有很大不同。

(2) 在能量利用率方面可以预见,设计更高效、连续式的超声波发生器是超声波降解技术从实验室走向规模应用的技术基础。

(3) 多数试验只是针对单一频率作用开展,因此研究不同频率的混响场以代替单一频率来提高空化效率将会是以后的研究方向。

(4) 对超声波降解机理和声动力学进行更深入的研究来寻求最优化设计等。

与此同时可以预见,将超声波工艺与现行水处理工艺联用,经过研究和设计人员的努力,必定能成为更经济可行的水处理技术。

参考文献:

- [1] Lu Y, Riyanto N, Weavers L K. Sonolysis of synthetic sediment particles: particle characteristics affecting particle dissolution and size reduction[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2002, 9(4): 181-188.
- [2] 张萃, 李亚峰, 田西满. 超声波光催化氧化技术在废水处理中的研究进展[J]. *工业用水与废水*, 2009, 40(3): 16-18.
- [3] Liang J, Komarov S, Hayashi N, *et al.* Recent trends in the decomposition of chlorinated aromatic hydrocarbons by ultrasound irradiation and Fenton's reagent[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2007, 9(1): 47-55.
- [4] Hudder A, Song W, O'Shea K E, *et al.* Toxicogenomic evaluation of microcystin-LR treated with ultrasonic irradiation[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2007, 220(3): 357-364.
- [5] Zhang G, Zhang P, Wang B, *et al.* Ultrasonic frequency effects on the removal of *Microcystis aeruginosa* [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13(5): 446-450.
- [6] Wei Hua S, De La Cruz A, Rein K, *et al.* Ultrasonically induced degradation and detoxification of microcystin-LR (cyanobacterial toxin)[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(16): 6300-6305.
- [7] Chemat F, Teunissen P, Chemat S, *et al.* Sono-oxidation treatment of humic substances in drinking water[J]. *Ultrasonics Sono-*

chemistry, 2001, 8(3): 247-250.

- [8] Nagata Y, Hirai K, Bandow H, *et al.* Decomposition of hydroxybenzoic and humic acids in water by ultrasonic irradiation [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(4): 1133-1138.
- [9] Naffrechoux E, Combet E, Fanget B, *et al.* Reduction of chloroform formation potential of humic acid by sonolysis and ultraviolet irradiation[J]. *Wat Res*, 2003, 37(8): 1948-1952.
- [10] Schläfer O, Sievers M, Klotzbücher H, *et al.* Improvement of biological activity by low energy ultrasound assisted bioreactors [J]. *Ultrasonics*, 2000, 38(1-8): 711-716.
- [11] Zhang G, Zhang P, Gao J, *et al.* Using acoustic cavitation to improve the bio-activity of activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(5): 1497-1502.
- [12] 陈伟, 陈玲, 范瑾初, 等. 超声辐照降解水中氯苯的研究[J]. *给水排水*, 2001, 27(2): 38-41.
- [13] 胡文勇, 郑正. 超声波辐照下零价铁体系处理硝基氯苯废水的研究[J]. *工业用水与废水*, 2005, 36(4): 20-23.
- [14] 吴国枝, 吴纯德, 张捷鑫, 等. 超声、臭氧、光催化及其组合工艺处理苯酚废水[J]. *工业用水与废水*, 2007, 38(5): 38-41.
- [15] Petrier C, Jiang Y, Lamy M F. Ultrasound and environment: Sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(9): 1316-1318.
- [16] Suri R P S, Nayak M, Devaiah U, *et al.* Ultrasound assisted destruction of estrogen hormones in aqueous solution: Effect of power density, power intensity and reactor configuration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(3): 472-478.
- [17] Guo Z, Feng R. Ultrasonic irradiation-induced degradation of low-concentration bisphenol A in aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(2-3): 855-860.
- [18] Fu H, Suri R P S, Chimchirian R F, *et al.* Ultrasound-induced destruction of low levels of estrogen hormones in aqueous solutions [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(16): 5869-5874.
- [19] Mendez-Arriaga F, Torres-Palma R A, Petrier C, *et al.* Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen [J]. *Wat Res*, 2008, 42(16): 4243-4248.
- [20] Song W, O'Shea K E. Ultrasonically induced degradation of 2-methylisoborneol and geosmin [J]. *Wat Res*, 2007, 41(12): 2672-2678.
- [21] Guo Z, Gu C, Zheng Z, *et al.* Sonodegradation of halomethane mixtures in chlorinated drinking water [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13(6): 487-492.
- [22] Jiang Y, Petrier C, Waite T D. Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: Effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13(5): 415-422.

作者简介: 郭洪光(1986-), 男, 黑龙江嫩江人, 博士研究生, 研究方向为水处理理论与技术, (电子信箱)forebloomer@126.com。