

# 超声波技术及其在水处理中的应用

龚安华 罗亚田 李端林

(武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉, 430070)

## 摘要

本文综合了近几年的国外文献, 讨论了超声波处理废水的机理、影响因素及应用领域, 提出了超声波在废水处理领域存在的一些问题。

关键词: 超声波 气穴 自由基 水处理 应用

## 1 前言

由于生物处理对有些物质不能适用, 这一传统的水处理方法已经难以满足人们对于环境质量的严格要求。于是一些新的水处理方法逐渐兴起, 这些方法有些是彻底地处理废水, 有些是降低废水的毒性以便进一步地生物处理。气穴技术就是其中之一, 它能够用来有效地破坏或者改变复杂化合物及难以生物降解材料的结构。

超声波由于能产生气穴, 从而能氧化分解传统方法所不能处理的废水。这一特性使其在废水处理领域有着广泛的应用前景。一般来说, 产生气穴的方式有

四种: 超声波、水力、粒子及光子。其中, 利用超声波产生气穴和基于这一原理的声化学反应器引起了人们的广泛兴趣。自上个世纪 60 年代声化学发展以来, 用超声波能量处理工业和生活污水得到了大量地应用。而事实上, 由于人们对降低有毒污染物的需求越来越高, 超声波在水处理领域得到了不断地发展。许多研究人员在实验室里利用超声波反应器完成了对用传统的方法难以处理的物质<sup>[1]</sup>。

## 2 超声波反应机理及影响因素

### 2.1 超声波反应机理

表 1 不同化合物的降解<sup>[2]</sup>

反应物	超声波化条件	主要中间产物	主要机理
苯酚	20, 487k Hz, 30W, 空气, 0.5mm	对苯二酚、萘酚、苯醌等	自由基
2-氯苯	20k Hz, 50W, 空气, 0.05mm	萘酚、3-氯萘酚、氯化物	自由基
3-氯苯酚	20k Hz, 50W, 空气, 0.05mm	氯化对苯二酚、3-氯萘酚、4-氯萘酚	自由基
4-氯苯酚	20k Hz, 50W, 空气, 0.05mm	对苯二酚、氯化物	自由基
2, 4-二氯苯酚	氩气	2-氯苯酚、4-氯苯酚、2, 4-二氯苯酚	自由基
硝基苯酚	0.1mm	亚硝酸盐、硝酸盐、蚁酸等	自由基和热解
氯苯	20, 487k Hz, 30W, 空气、氩气、氧气、0.5mm	4-氯苯、对苯二酚、乙炔	自由基和热解
四氯化碳	20, 500k Hz, 30W, 空气, 0.035mm	四氯乙烯、六氯甲烷	热解
氯仿	200k Hz, 空气、氩气		热解

超声波是指频率在 2000Hz 以上的声波, 它具有声波的普遍特性。但是由于其频率高于一般声波, 因而就有一些特殊的性能。虽然超声波化学转化的有关机理还不是很清楚, 研究人员<sup>[2]</sup>提出了以下几种反应机理: 热分解、羟基自由基氧化、等离子

化学和超临界氧化。热分解发生在气穴内部, 主要表现在当溶剂或待分解物渗透进入气泡后被分解。事实上, 往往在气泡里的能量不足以打断化学键, 而在水溶液中, 主要的热分解反应是对水的分解。这一热解反应导致了在气泡中产生了活性相对较高的

自由基,这些自由基会在气泡里或者气泡周围重新结合。否则,在这些自由基进入溶液以后可能与一些大分子接触从而氧化它们。羟基自由基氧化与热解之间的比率取决于溶质的位置,要看是在气泡里或者是界面层,还是在溶液里。但是,归根到底取决于物质的物理化学性质。表 1<sup>[2]</sup>是一些物质的情况反映。

当然,仍然有一些参数还不是很清楚。研究人员<sup>[2]</sup>提出决定化合物进入气泡的性质不是其蒸汽压而是其疏水性。因此,亲水的化合物如苯酚和氯酚可能会在溶液中或者界面处受到羟基的攻击。其它的一些疏水性化合物如四氯化碳、苯和氯苯可能主要是在气泡中热解。但是,其它的情况也有可能影响降解的位置,也有些情况是一些机理的互相竞争。总之,疏水性化合物和挥发性化合物易于被超声波降解,而不挥发和亲水性化合物超声波是难以降解的。

另一种反应的机理是等离子化学。这与超声波发光与光致发光之间的关系和光化学与声化学之间的关系相似。这种等离子体的效应是由于对超声波能量的吸收,从而在气泡中形成为等离子体。

以上提到的假设可以归结为超临界水的声化学反应。事实上许多的研究人员都发现<sup>[2]</sup>,在气泡和溶液的界面层存在着超过临界条件的高温高压(647 K、22.1 MPa),这使得媒介有流体的物理性质。这些条件可通过改变溶质的溶解度和分散度来改善反应。但是,超临界水的界面自由基只有几毫秒的寿命和几毫米的范围。

## 2.2 反应的影响因素

超声波反应中,分解化合物的性质是决定反应进程的主要因素。而其它反应条件对反应进程也有不同程度的影响,其主要体现在对反应常数的影响。研究人员<sup>[3]</sup>在分解芳香族化合物时发现底物的起始浓度和超声波的能量强度对反应速率有着不同程度的影响。随着底物浓度的增加反应速率降低。这是因为由于浓度的升高,导致比热容的降低,而比热容降低导致了降解速率的降低。而当底物主要是在气泡中分解时,降解速率取决于气泡的数量。而随着超声波密度的增加,气泡的数量也会增加,从而提高了反应的速率。

在反应体系中加入媒介气体对反应的进程也有不同程度的影响。研究人员<sup>[2]</sup>在用超声波分解二硫化碳时发现,在不同的气体媒介中,其反应的速率为  $\text{He} > \text{空气} > \text{N}_2\text{O} > \text{Ar}$ 。其在 He 的反应体系中的速率是在 Ar 中的 3 倍。气体的影响因素主要是体现在对声化气泡间撞击上。气体的许多性质都可以影响声化反应,如比热容、热导率和溶解性。比热容影响反应的效果表现在高比热容的单原子比低热容的多原子能产生更高的温度和压力。而低热导率的气体降低了气体撞击热能的传递,从而降低了撞击的温度。气体的溶解度也是一个影响的因素。气体的溶解度越大,它就越可能扩散到气穴中。这些溶解的气体为气穴的形成提供核心。

当然还有一些其它的因素如时间、水中干扰物质、催化剂( $\text{TiO}_2$ )<sup>[2,4]</sup>等。许多研究表明,无论哪种因素的影响,超声波反应器的经济性不能忽视。

## 3 超声波在水处理中的应用

超声波由于其独特的特性,有着广泛的应用范围。但一般说来,单一的超声波处理并不能达到满意的处理效果。目前的研究主要集中在超声波与其它处理方法的联合处理废水。

### 3.1 强化生物处理

利用超声波技术可以改善污泥的固-液界面、加强气体的传质和营养物传递,从而强化生物处理。O. Schlafer<sup>[5]</sup>研究人员利用低功率超声波处理酿酒工业废水,生物反应器获得了较好的处理效果。在实验中,超声波功率为 0.3 W/L、频率 25 kHz。经过超声波处理后的生物絮体浓度由 0.12 g/L 增加为 0.4 g/L,处理效率提高了 50%。

宁平等<sup>[6]</sup>利用超声波辐射-活性污泥联合处理焦化废水,研究表明,当选择空气作为曝气气体,向废水中曝气而不用超声波时,废水中  $\text{COD}_\text{Cr}$  降解率仅为 45%;在声能强度为 119.4 kW/m<sup>2</sup> 条件下,用超声波时其降解率可达 65%;当把超声波辐射-活性污泥联合处理焦化废水时, $\text{COD}_\text{Cr}$  的降解率提高到 81%。同时发现经超声波预处理后的废水中无亚硝酸氮,而且加活性污泥后,其耗氧速率有明显的降低,说明经超声波处理后的焦化废水对生物无毒性。

### 3.2 处理造纸黑液

造纸黑液是由木质素与腐殖酸物质构成的色度极暗、颜色很深的废液,对其进行处理一直是工业水处理的难题之一。沈壮志<sup>[7]</sup>等采用 PFS/ $H_2O_2$ 与超声波联合处理,通过对比发现,联合超声波处理后  $COD_{Cr}$  的去除率提高了 13%左右、PFS 节约 14%、 $H_2O_2$  节约 50—80%。周珊<sup>[8]</sup>等利用超声波技术与组合高级氧化技术对造纸黑液进行处理。研究发现在超声波辐照下,可以将造纸废液中大分子有机污染物部分分解为小分子有机物。在温度 30℃、pH 为 6 条件下,单独超声波辐照 4h, $COD_{Cr}$  去除率为 17.5%、TOC 去除率为 13.7%。但在  $US-H_2O_2-FeSO_4$  工艺下辐照 4h,由于活性自由基的产生,使废液  $COD_{Cr}$  去除率高达 47.9%、TOC 去除率高达 45.8%。

### 3.3 超声波-物理能场分解有机物

在水处理中物理能场的应用比较广泛,将超声波和其它物理能场(光场、电场、磁场)相联合是水处理中的研究方向之一。E Naffrechoux<sup>[9]</sup>等将超声波与紫外光联合处理生活污水分解有机物,研究认为,在分解有机物过程中存在三种作用:紫外光分解、超声波形成羟基自由基氧化分解、紫外光分解空气产生臭氧氧化分解。付荣英<sup>[10]</sup>等利用超声波和紫外光协同作用氧化降解邻氯苯酚,研究表明,紫外光和  $H_2O_2$  体系对邻氯苯酚的降解率仅为 43%。而联合超声波后,降解率可达 83%。这说明超声波与紫外光产生了协同作用。

超声波与电场联合是一种新型的水处理技术。刘静<sup>[11]</sup>等利用超声波和电场处理印染废水,在初始浓度为 370mg/L、pH = 2、电压为 5V 的最佳条件下作用 60min,印染废水的脱色率可达 96.6%。研究发现单独超声波对印染废水的降解能力较弱,而超声波-电场协同作用下的脱色率远大于单一电场作用。

## 4 结论

超声波在水处理领域的应用虽然已经得到了人们广泛地认识,但是有许多问题仍然有待解决。

4.1 超声波反应的条件控制比较困难。不同的底

物由于其不同物理化学性质,其最佳的分解条件是不同的,尤其是考虑其经济性时。分解不同的底物时,为使其达到最佳的分解效果,必须对超声波的强度、分解时间、催化剂等条件进行试验。

4.2 到目前为止,超声波技术还没有大规模运用到实践中,许多的应用都是在实验室里完成。这些试验都是针对某一类底物,模拟该物质的溶液进行处理。超声波有待进一步在实践中的考验。

4.3 超声波大规模应用的问题主要在设备上,研制出能够连续处理废水、低能耗、大容量的超声波反应器是关键所在。

### 参考文献

- [1] Parag R. Gogate; Sukti Mujumdar; Jagdish Thampi, Destruction of Phenol using sonochemical reactors: scale up aspects and comparison of novel configuration with conventional reactors, Separation and Purification Technology, 2004, 34:25—34
- [2] Collins Appaw; Yusuf G. Adewuyi, Destruction of carbon disulfide in aqueous solutions by sonochemical oxidation, Journal of Hazardous Materials, 2002, 90:237—249
- [3] Yi jiang; Christian Petrier; T. David Waite, Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solutions, Ultrasonic Sonochemistry, 2002, 9:317—323
- [4] Maria Papadaki; Richard J. Emerya; Mohd A. Abur-Hassan; Alex D taz-Bustos; Ian S. Metcalfe; Dionissios Mantzavinos, Sonocatalytic oxidation processes for the removal of contaminants containing aromatic rings from aqueous effluents, Separation and Purification Technology, 2004, 34:35—42
- [5] O. Schlafer; M. Sievers; H. Klotzbucher; T. I. Onyeché, Improvement of biological activity by low energy ultrasound assisted bioreactor, Ultrasonics, 2000, 38:711—716
- [6] 宁平;徐金球;黄东宾;等,超声波辐射-活性污泥联合处理焦化废水,环境科学,2003,3(24):65—69
- [7] 沈壮志;程建政;兰从庆,超声波/PFS联合对造纸黑液处理的研究,应用声学,2003,2(22):45—48
- [8] 周珊;吴晓晖;黄卫红;等,超声波降解造纸黑液的初步研究,工业水处理,2002,10(22):26—28
- [9] E. Naffrechoux; S. Chanoux; Petrier J. Suptil, Sonochemical and Photochemical Oxidation of organic matter, Ultrasonics Sonochemistry, 2000, 7:255—259
- [10] 付荣英;陈亮;胡牡丹;等,超声波-光催化氧化降解邻氯苯酚的研究,环境污染与防治,2004,2(26):116—118
- [11] 刘静;谢英;卞华松,超声波电化学法处理印染废水的实验研究,上海环境科学,2001,3(20):151—157