

# 超声降解处理水体污染物的研究状况与发展\*

吴 胜 举

(陕西师范大学应用声学研究所 西安 710062)

**摘 要** 利用超声产生的空化效应来降解水体中的污染物,是近几年来国外研究者关注的热点领域之一.文章就超声在污染水体降解的原理、理论、降解效果以及主要的影响因素作扼要的综述介绍,对存在的问题和发展的趋势提出见解和看法.

**关键词** 超声处理,水体污染物,降解

## PURIFICATION OF CONTAMINATED WATER BY ULTRASONIC DEGRADATION

WU Sheng-Ju

(Shaanxi Normal University Applied Acoustics Research Institute, Xi'an 710062, China)

**Abstract** Contaminated water purified by ultrasonic cavitation is a hot domain which has attracted much attention abroad in recent years. A review is given of the principle and theory of ultrasonic degradation of contaminated water, the effects of degradation and the major influencing factors. Existing problems and future development directions are discussed.

**Key words** ultrasonic treatment, contaminated water, degradation

### 1 引言

水是一切生命的根源.现代工业的快速发展和城市化的加速,导致水体的污染和水资源的短缺,这已成为世界各国普遍存在的问题.控制水体污染,降解污水中的有毒有害成分以减少对自然水域和城市地下水源的污染,提高非饮用水的重复利用率,关键在于水处理技术方法的研究.一般的工业和生活污水可以通过传统的水处理技术和工艺得到适当的处理,而对于难降解的有机污染物废水的处理,使其达到完全无害化,不产生二次污染,已成为当前主要的研究目标.污染水体在超声的辐照下利用超声产生的空化效应来降解水体的污染物,是近几年来国内外研究者关注的热点领域之一.声化学作为新的边缘交叉学科的诞生和发展,促使超声降解处理污染水体的研究报道逐年增多,是声化学研究中的一个活跃点,从降解物系的选择和扩大、影响降解因素的分析、降解机理的研究等方面,都作了大量的工作,本文对超声降解处理污染水体做简要的综述.

### 2 超声降解的基本原理和理论

超声对污染水体的降解处理不是声波作用,而是声空化效应和由空化产生的增强化学反应的活性自由基的作用.

#### 2.1 声空化及其理论

在超声的作用下液体中的微小泡核被激活,表现为泡核的振荡、生长、收缩乃至崩溃等一系列动力学过程.瞬态空化过程是集中声场能量并迅速释放的绝热过程.有关理论研究指出,空化泡崩溃时泡内的最高温度  $T_{\max}$  与最大压力  $P_{\max}$  为<sup>[1]</sup>

$$T_{\max} = T_{\min} \left| \frac{P_m(\gamma - 1)}{P_v} \right|, \quad (1)$$

式中:  $T_{\min}$  取液体的环境温度,  $P_m$  为泡外作用与泡的总压力,  $P_v$  为空化泡内的蒸汽压,  $\gamma$  为蒸汽的比热比.

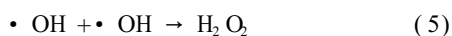
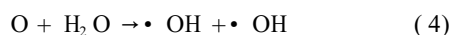
$$P_{\max} = P_v \left| \frac{P_m(\gamma - 1)}{P_v} \right|^{\gamma(\gamma-1)}. \quad (2)$$

\* 国家自然科学基金(批准号:10074042)资助项目  
2001 - 03 - 06 收到初稿,2001 - 05 - 15 修回

理论估算及实验表明,空化泡崩溃时,形成局部热点,其温度  $T_{\max}$  可达 5000K 以上,压力达 500atm,持续数微秒以后,热点随之冷却,并伴有强大的冲击波(均相)和时速达 400km 的射流(对非均相),空化正是以这种特殊的能量形式来加速化学反应或启动新的反应通道.因此,声化学反应的主动动力是声空化<sup>[2]</sup>.这就为有机物的降解处理创造了一个极端的物理环境.

## 2.2 自由基理论

在空化伴随发生的高温、高压下,水分子裂解导致自由基(free radical)形成:



空化泡崩溃产生的冲击波和射流,使 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 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.自由基由于含有未配对电子,所以其性质活泼,具有很强的氧化能力,可在空化气泡周围界面重新组合,或与气相中的挥发性溶质反应,形成最终产物,可以使常规条件下难分解的有毒有机污染物降解.

## 2.3 降解过程和机理

通过超声对化学反应的机理和动力学研究<sup>[1,20]</sup>,认为污染水体降解反应有三种情况方式:(1)空化泡崩溃时,除几千度以上的高温和几百个以上的大气压外,还存在水蒸气热解产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ 自由基,因此可能发生直接热解和自由基反应.(2)空化泡的气液界面处,为高温高压空化泡相和常温常压本体溶液之间过度区域.虽然该区域温度较空化泡气相低,但仍存在着局部高温(2100℃左右)<sup>[3]</sup>,且局部有浓缩的 $\cdot\text{OH}$ 自由基.因此仍可能发生热解和自由基反应.同时既为高温高压过渡区,就可能存在瞬态超零界水,将发生超零界水氧化反应.(3)常温常压的本体溶液.该区域存在大量的自由基和氧化剂,能发生自由基和氧化剂引发的氧化反应.氧化剂主要为 $\cdot\text{OH}$ 之间结合生成并向外扩散的 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,自由基为从液壳区逃逸出来的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ 自由基,以及液壳区 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ 自由基与气液界面上的物质反应生成的次级寿命更长的自由基如 $\cdot\text{HO}_2$ 等.因此,降解的主要途径为自由基氧化、高温热解、超临界水氧化.

## 3 研究的主要对象及降解效果

自从 20 世纪 70 年代初美国环保局在自来水中首先发现有机化学污染物以来,人们对饮用水中的有机污染物与肿瘤关系日益引起关注,1986 年就有文献报道<sup>[4]</sup>世界上已在水中测定出 2221 种有机化学污染物,其中 765 种存在于自来水中,20 种已被确定为致癌物;23 种为可疑致癌物;18 种为促癌物;56 种是致突变物质.不难肯定,随着化学、化工工业的发展,对人类健康构成危害主要是有机物污染水体,尤其是使用其他降解技术工艺难以降解的有毒有机污染物水体对自然水域和地下水源的污染.目前,从报道的文献来看,超声降解有毒有机污染水体方面的研究取得了令人满意的效果.

早在 20 世纪 50 年代,就已发现超声辐射可引起水中的四氯化碳分解<sup>[5]</sup>.后来有人证实卤代烃、杂环以及苯酚能被超声裂解<sup>[6]</sup>.近年来众多研究者在研究超声降解水体的污染物时,首选的研究物系是易挥发的链状有机物,继而一些学者开展了水体中难挥发有机污染物降解的研究,所研究的物系集中为烃类、酚类、环状有机污染物,以及芳香族化合物等.

### 3.1 对疏水性有机污染物的降解

此类物系中,主要是脂肪烃、卤代脂肪烃、卤代烃(四氯化碳、二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烷)、氯氟代烃(CFC11、CFC13)等.这些有机污染物难溶于水,而且易挥发,在超声降解过程中效果明显.超声对低浓度的二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )、四氯化碳( $\text{CCl}_4$ )降解表明<sup>[7]</sup>:在 10—100 mg/L 的范围内,超声波对这些化合物的降解非常有效.在 120 mg/L  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的降解试验中,40 min 后,80% 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  被转化, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  随时间呈一级反应动力学降解,其中 pH 值下降,说明有 HCl 生成. $\text{CCl}_4$  主要在空化泡内界面热解,产生自由基: $\cdot\text{CCl}_3$ 、 $\cdot\text{Cl}$ 、 $\cdot\text{Cl}_2$ .都遵循一级反应动力学,主要生成物为  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_2$ .降解的机理和方式是在空化泡生长过程中进入气泡内,气泡压缩崩溃时,高温、高压将其热解.

### 3.2 对亲水性有机物的降解

所研究的物系主要集中为酚类(苯酚、氯酚、硝基酚)、单环芳香族化合物(苯、甲苯、乙苯及苯的取代物)、多氯联苯等.Lur'e 在研究中发现,用 800kHz,4—7 W/cm<sup>2</sup> 的超声波辐射,酚的氧化产物最初是多

烃基酚组成,进一步氧化产生醌类,最终产生了不溶性酸类,认为酚的氧化是由于水分子在超声波的振动作用下分解形成自由基所致。

采用可调频率的超声对苯酚的降解影响研究表明<sup>[8]</sup>:200kHz 的频率效果最好,如果用氧气和空气饱和反应液,可以加速降解过程。Visscher 等人<sup>[9]</sup>用 520kHz 频率的超声辐照苯、乙苯、和邻-氯甲苯溶液,研究结果表明这几种物质的超声降解均为一级反应,初试浓度为 0.45 mmol/L 的苯溶液经 140 min 处理,一级降解动力学常数为 0.023 min<sup>-1</sup>;初试浓度为 0.50 mmol/L 的乙苯溶液经 100 min 处理,一级降解动力学常数为 0.036 min<sup>-1</sup>;初试浓度为 0.34 mmol/L 的邻-氯甲苯溶液经 75 min 处理,一级降解动力学常数为 0.029 min<sup>-1</sup>。对于木材防腐大量使用的毒性高的五氯酚,Gondrexon 等人<sup>[10]</sup>在研究其降解时,用三级相同反应器串联,每级反应器的频率为 500kHz,电功率为 80 W,反应容积 100 ml,在流量 6.7 ml/min 时,经 60 min 处理,五氯酚由初始浓度 0.1 mmol/L,降解率为 80%以上。

以上研究表明:超声空化产生的独特物理化学环境,不但开辟了新的化学反应途径,增加增快了化学反应速度,对有机物还具有很强的降解能力,经过不同时间的超声辐照处理,水中有毒的有机物基本可以降解为无机离子、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 和小分子有机物等无毒或毒性低的物质。

## 4 影响超声降解的主要因素

对超声降解有机物效果影响的因素有频率、声功率和声强、声压振幅、声场以及和溶液有关的物理化学性质。

### 4.1 频率的影响与效应

关于这方面报道的文献较多,一直受到研究者的重视,但对频率效应的认识不一致,存在有不同看法。Mason 等<sup>[11]</sup>研究发现,在 20—60kHz 范围内,溶液中的·OH 产量随着频率的增大而增加。Cum 等<sup>[12]</sup>考察 20—100kHz 范围的频率对溶液中氧化效果的影响时,发现 60kHz 为最佳频率;而 Busnel 和 Picard 发现在 192—960kHz 范围内,其 300kHz 为最佳频率。Drijvers 等人<sup>[13]</sup>研究表明,520kHz 的高频超声降解三氯乙烯的效果远高于 20kHz 的低频。Francony 和 Petrier<sup>[14]</sup>的研究表明,500kHz 高频超声降解 CCl<sub>4</sub> 效果远高于 20kHz 的低频超声。Petrier 等<sup>[15]</sup>用 20、200、500 和 800kHz 四种频率超声降解 CCl<sub>4</sub> 和苯酚

则发现:CCl<sub>4</sub> 降解率随着频率增高而增大,而苯酚的降解率和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成率在 200kHz 处达到最大。这些可能说明声波的频率与物质的结构有关。

我国学者冯若<sup>[2]</sup>等人使用三种辐射有效面积相同、辐照声强相同、输入声功率相同,不同频率的换能器,研究声空化致水样品的电导率变化,实验结果证实了 Cum 等人的见解,即液体中空化和尺寸有一定的统计分布,遵从有某种 Gaussian 曲线描述的钟形分布

$$N(R) = A \exp \left[ - \frac{(R - R_0)^2}{2 \delta^2} \right], \quad (6)$$

式中  $N(R)$  为单位液体体积内具有半径  $R$  的空化核数目,  $R_0$  为最大几率的空化核半径,  $\delta$  为钟形曲线的半高半宽度,  $A$  为一常数。当辐照超声频率与  $R_0$  对应的共振频率  $f_0$  一致时,液体声空化反应产额达到极大值;当频率低于  $f_0$  时,反应产额随频率升高而增大;当频率大于  $f_0$  时,则情况相反。

### 4.2 声强和声功率的影响

声强是影响降解的一个重要因素。目前有机污染物水体降解所研究的范围多在 1—100 W/cm<sup>2</sup>。一些研究者<sup>[16,17]</sup>发现,用 20kHz 超声降解四氯化碳 (CCl<sub>4</sub>) 溶液,在 1—24 W/cm<sup>2</sup> 声强范围,其降解率随着声强增大而成线性增加。冯若<sup>[2]</sup>等研究者研究了声化学产额与辐照声强的关系表明:降解速度随声强的增加存在一个极大值,当超过这个极大值时,降解的速度随着声强的增大而减小。解释这种现象的原因是:(1)在较大声强作用下,在负声压相内空化泡增长过大,以致在相随而来的正声压相内来不及被压缩至崩溃;(2)在较大声强作用下,有大量空化泡被激活,它们对辐照声速产生较强的散射衰减,导致声化学产额(降解率)不再增长。

在研究声强对降解的作用与影响时,注意到声强与声功率两者之间的关系。从实验中发现<sup>[2]</sup>,大辐射面积低声强有利于降解,或者,在保持一定的辐照声强下,声功率增长意味着声辐射面积增加,从而输入反应溶液的声能增加,导致声化学反应产额随之增加。这就为降解反应器的设计和选定提供了宽广的思路。

### 4.3 反应器和声场

许多研究者注意到声化学降解的反应器对降解速率的作用。在实验室试验条件下,多使用清洗槽式、浸入式声化学反应器,而且认为<sup>[18]</sup>后者是将超声能量传递到反应液中的一种很有效的方法。为了

物理

提高超声反应器的声强和声化学反应产率,采用平行板近场处理器<sup>[19]</sup> (NAP; parallel-plate near-field acoustical processor),由两块平行金属板上下相对而置,间隔 8cm,构成一个矩形空间,上下金属板各自镶嵌 16kHz、20kHz 频率的换能器,分别由两个超声发生器驱动,当被处理溶液从中间流过,受到两种频率超声波的辐照,不但声强是单一频率的两倍以上,而且,可以消除单一频率产生的驻波,构成一个超声混响场,从而克服因驻波减少空化泡产生的影响。

混响场反应器能得到在相同辐照声强下比行波场反应器更好的降解效果。我国学者王双维、冯若<sup>[20]</sup>在研究了行波场与混响场的声化学产额变化规律表明:混响场中的空化阈值比行波场低,在相同的发射声强下,混响场的声化学产额明显大于行波场的原因,是由于液面受到声辐射压力的强烈扰动,使空化核骤然增多的结果。

#### 4.4 其他相关的声学因素

由于声强和声压振幅成正比关系,因此,声压振幅直接影响超声反应器输入到反应体系的声功率大小及其降解效果。Suslick<sup>[21]</sup>认为增大声压振幅增加了产生空化的有效液体区域和空化泡的尺度范围,因而提高了超声效果。

冯若等人研究波形的影响,认为低声强下,如选用适当脉宽的脉冲超声进行辐照,利用其“脉冲空化峰”效应,可能是节约能量消耗的一种最佳设计。而在需要较高声强下进行反应的物系,只要采用足够脉宽(10ms 以上)的脉冲超声辐照,建立起稳定的混响声场,也可获得如同连续超声波辐照的同样声化学反应产额,而能量可节省 50%。

#### 4.5 溶液的物理特性影响

溶液的物理特性改变与降解速率和效果有很大影响。根据稳定空化泡核理论,空化首先从液体中强度薄弱的地方开始。于是,许多研究人员在超声降解实验过程中,向溶液中鼓气,以产生大量的空化泡成核点,产生出均一崩溃能的空化泡,提高降解效率,例如在降解对硝基苯酚时,由鼓入氩气和氧气(体积比为 4:1)饱和浓度为 100 $\mu\text{mol}/\text{min}$  对硝基苯酚溶液以 3.2L/min 流量通过 NAP 反应器时,其降解速率常数达到  $K_{ArO_2} = 1.2 \times 10^{-3} \text{S}^{-1}$ 。

此外,溶液的温度、静水压力对超声降解效果的影响,都已引起注意并作为研究的内容。

## 5 需解决的问题

利用超声降解有毒有机污染水体,国外从 20 世纪 90 年代以来作为新的水处理技术致力于研究,而国内还很少有这方面的报道。尽管研究者所选的降解物系不同,但是对有毒有机污染物的降解,目前仍处于探索阶段,还有许多问题需要解决。

### 5.1 降解物系适用性问题

从目前报道的研究结果分析,虽然已对数十种有毒有机污染物进行降解研究,但是多为单组分模拟物系,而实际污染水体中含有多种组分污染物,开展难解物系的多组分研究,是面临的问题之一。

### 5.2 经济性

虽然大量文献已证实,超声降解有毒有机污染水体,尤其是疏水性、易挥发的污染物系,已在技术上取得满意实效,但是从经济上来考虑,与其他水处理的物理方法相比较,仍存在有处理量小、费用高的问题,因此,进一步探讨并优化降解的工艺参数,改进反应器结构,以提高降解效率,降低成本,是目前急需解决的问题。

### 5.3 应用的放大问题

有关超声辐照降解有机污染水体的研究,大多属于实验室研究,还缺乏放大的中间数据,由于声化学反应过程中存在的复杂性,尤其是降解过程中的中间产物难以鉴定,反应过程的定量化描述,还没有规范化和量化的尺度,故在降解的机理、反应动力学和反应器的放大设计仍需要做大量的、充分的研究工作。

## 6 发展趋向

超声降解有机污染物作为单独处理技术已显示出优越性,与其他方法技术联合使用是提高降解率、综合降解能力的发展方向。

### 6.1 与催化剂联合使用

对于疏水性、易挥发有机污染物,超声降解的速度较快,一般不需要添加催化剂来加速反应速度。Okouchi 等<sup>[22]</sup>在对酚类降解速度的研究中,发现金属离子  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{MnO}_2$  能提高酚降解速度;Berlan 等<sup>[23]</sup>发现  $\text{Ni}^{2+}$  在酚的降解过程中,能够改变中间产物的分布。由于空化气泡表面层  $\cdot\text{OH}$  的氧化是疏水性、难挥发污染物降解的主要途径,因此,提高污染物在气泡表面层的分配,可达到提高降解速度的目

的.添加催化剂是提高超声降解效率和效果的方向.

## 6.2 与其他技术工艺联合使用

为了降低成本,提高降解速率,现在一些研究人员相继将超声同其他技术工艺联合使用,主要有以下几种:

(1)超声与臭氧( $O_3$ )联合工艺降解天然有机物质腐殖酸<sup>[17]</sup>,在超声的辐照下, $O_3$ 不稳定被降解,在溶液中产生了更多的具有活性的 $\cdot OH$ ,并且加快了向溶液中的传质速率.

(2)超声与紫外光联合技术对水中常见有机污染物苯酚、四氯化碳、三氯甲烷降解表明<sup>[24]</sup>,降解产物为 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $Cl^-$ 或易被生物降解的短链脂肪酸,经联合技术工艺处理30min后,浓度为100.4mg/L的三氯甲烷溶液降解率达98%,12.1mg/L的四氯化碳溶液已不能检测出其成分;处理40min后苯酚的降解率达99%.

(3)超声与紫外光加催化氧化法联合使用降解多氯联苯(PCBs)<sup>[25]</sup>,在溶液催化氧化剂( $TiO_2$ )浓度为0.2%的情况下,紫外辐照脱氯比较有效,当与超声联合进行辐照后,脱氯效果增加了20%.

## 7 结语

目前,由于声化学的研究发展,国际上许多国家把超声降解有机污染物作为新的物理方法处理水污染,倾注许多力量,在降解单一有机污染物的研究方面的研究做了大量的工作,取得满意的结果.我国在20世纪90年代后期开展这方面的研究工作,取得一定的进展,但是开展研究工作的力量不足.

纵观超声降解的大量研究工作,普遍认为超声空化作用及引起的自由基反应是降解有机污染物的最主要原因,尽管还存在许多需解决的问题,还未在实际中进行大规模的使用,但是在有毒、难降解有机污染水体的处理方面显示出方便性、有效性的潜力

和应用前景,正受到关注,它将为水污染控制领域,提供一条新途径、新方法.

## 参 考 文 献

- [1] 冯若,李化茂.声化学及其应用.安徽科技出版社,1992,84-88[ Feng R, Li H M. Sonochemistry and Application. Hefei: Anhui Science and Technology Press, 1992, 84-88 (in Chinese) ]
- [2] 冯若.声化学基础研究中的声学问题.物理学进展,1996,16(3,4):402[ Feng R. Progress in Physics, 1996, 16(3,4):402 (in Chinese) ]
- [3] Suslick S. Science of America, 1989, 260(2):80
- [4] 朱惠刚.中国环境科学,1987,7(4):67[ Zhu H G. China Environmental Science, 1987, 7(4):67 (in Chinese) ]
- [5] Weissler A et al. J. Am. Chem. Soc., 1950, 72:1769
- [6] Zechemister L et al. J. Am. Chem. Soc., 1955, 77:2953
- [7] Cheung H M et al. Environ. Sci. Technol., 1991, 25:1310
- [8] Okouchi S et al. Water Science Technology, 1992, 26(9-11) Wat. Qual. Int. 1992 Pt5):2053
- [9] Visscher A D et al. Ultrasonics Sonochemistry, 1997, 4(4):145
- [10] Gondrexon N et al. Ultrasonics Sonochemistry, 1999, 6(4):125
- [11] Mason T J et al. Ultrasonics, 1992, 30(1):40
- [12] Cum G et al. Ultrasonics, 1992, 30(4):267
- [13] Drijvers D et al. Ultrasonics Sonochemistry, 1996, 3:s83
- [14] Francong A, Petrier C. Ultrasonics Sonochemistry, 1996, 3:s77
- [15] Petrier C, Francong A. Water Science Technology, 1997, 35(4):173
- [16] Wu J M et al. Environmental Progress, 1992, 11(3):195
- [17] Olson T M et al. Water Research, 1994, 28(6):1383
- [18] 陈伟.同济大学博士学位论文,2000,3[ Chen W. Tongji University Doctor's Degree Paper, 2000, 3 (in Chinese) ]
- [19] Hua I et al. Environ. Sci. Technol., 1995, 29(11):2790
- [20] 王双维,冯若,史群.自然科学进展,1992,2(3):267[ Wang S W, Feng R, Shi Q. Progress of Nature and Science, 1992, 2(3):267 (in Chinese) ]
- [21] Suslick K S. Science, 1990, 247:1439
- [22] Okouchi S et al. Water Science Technology, 1997, 35(4):173
- [23] Berlan J et al. Ultrasonics Sonochemistry, 1994, 1(2):s97
- [24] 吴纯德.同济大学博士学位论文,1998,7[ Wu C D. Tongji University Doctor's Degree Paper, 1998, 7 (in Chinese) ]
- [25] Mason T. Chemistry Industry, 1993, 18(1):47

## 更 正 启 事

本刊2001年第9期第524页、第10期第605页“书评和书讯”栏目《拉曼布里渊散射原理及应用》一书的作者“程兴煦”应为“程光煦”.特此更正,并向该作者和广大读者致以歉意!

《物理》编辑部