

# 氧化剂在超声波法降解有机废水中的应用研究

李占臣, 韩雪, 张丽霞, 朱桂艳

(河北大学化学与环境科学学院环境系, 保定 071002)

**摘要:** 超声波法是近年来逐步发展起来的一项水处理技术, 它操作简单方便, 无二次污染, 但是单纯超声处理废水的降解效率并不十分理想, 且能量消耗较大, 在超声处理过程中加入适当的氧化剂, 则可以大大提高超声降解的效果, 并且降低能耗。文章分别研究了双氧水、Fenton试剂等氧化剂在超声波处理中的应用及其作用机理, 对其发展进行了展望。

**关键词:** 超声波法; 氧化剂; 双氧水; Fenton试剂

**中图分类号:** X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-6504(2007)10-0074-03

超声波是指频率高于 20kHz 的一种高频机械波, 它波长较短, 能量集中, 集高级氧化、热解、超临界氧化等技术于一体。不仅可改善反应条件, 加快反应速度, 还能使一些难以进行的化学反应得以实现。因为超声波法能将水体中有害有机物转变为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、无机离子或转变为比原有机物毒性小的有机物, 所以在处理生物难降解有机物方面具有显著优越性。在提高有机污染物的降解速度, 实现废水的无害化, 避免二次污染等方面也具有重要意义<sup>[1]</sup>。在超声处理中添加氧化剂, 如 Fenton 试剂、臭氧等, 可以提高超声波降解污染物的氧化强度, 加快反应速率, 促进有机污染物的降解。

## 1 实验原理

超声辐射有机废水是自由基氧化、高温热解、超临界水氧化和水相燃烧共同作用的结果。主要是基于以下两个理论<sup>[2]</sup>。

### 1.1 空化理论

超声波对有机物的降解不是直接的声波作用, 因为超声波在液体中的波长为 10~0.015cm, 远远大于分子的尺寸, 所以超声波是和液体中产生的空化气泡的崩灭有密切关系的, 其动力来源是声空化。足够强度的超声波通过液体时, 当声波负压半周期的声压幅值超过液体内部静压强时, 存在于液体中的微小气泡(空化核)就会迅速增大, 在相继而来的声波正压相中气泡又绝热压缩而崩灭, 在崩灭瞬间产生极短暂的强压力脉冲, 气泡周围微小空间形成局部热点, 其温度高达 5000K, 压力达 500atm, 持续数微秒之后, 该热点随之冷却, 冷却率达 109K/s<sup>[3]</sup>, 并伴有强大的冲击波(对均相液体媒质)和时速达 400km 的射流(对非均相媒质)。这就为有机物的降解创造了一个极端的物理环境<sup>[4]</sup>。

### 1.2 自由基理论

在空化作用产生的高温、高压下, 水分子裂解产生自由基:  $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}}$   $\cdot\text{H} + \cdot\text{OH}$ 。自由基由于含有未配对电子, 所以其性质活泼, 很容易进一步反应变成稳定分子。自由基可在空化气泡周围界面重新组合、或与气相中挥发性溶质反应、或在气泡界面区、甚至在本体溶液与可溶性溶质反应, 形成最终产物。在含有聚合物的多相体系中, 由于空化泡崩灭时的强大的流体力学剪切力, 会使大分子主链上碳键断裂, 产生自由基引发各种反应。同时声波的机械效应和热效应对有机物的降解贡献也不容忽视, 有时甚至主要是这些效应<sup>[5]</sup>。超声波对混凝具有促进作用, 因为当超声波通过有微小絮体颗粒的流体介质时, 其中的颗粒开始与介质一起振动, 但由于大小不同的粒子具有不同的振动速度, 颗粒将相互碰撞、粘合, 体积和重量均增大。然后, 由于粒子变大已不能随超声振动, 只能作无规则的运动, 继续碰撞、粘合、变大, 最后沉淀下来<sup>[6]</sup>。由于超声波的作用, 将比一般的絮凝效果好, 对污染物的去除率高。

氧化剂的加入可以大大促进空化过程中气泡界面上氢氧自由基、过氧化氢等氧化性物质的产生, 由于氢氧自由基具有十分高的氧化还原电位(2.33V, 25<sup>o</sup>C), 与其他常见的氧化剂相比较, 有相当强的氧化力, 比氯的氧化能力高出 2.06 倍<sup>[7]</sup>, 因而提高了氧化强度, 使有机污染物更加易于氧化分解成小分子, 从而达到净化废水的目的。并且很多氧化剂还可以收到其他效益, 例如  $\text{O}_3$  兼具有消毒功能, Fenton 试剂兼有混凝等功能。

## 2 实验部分

### 2.1 药品和仪器

二甲苯 AR 级, 天津新通精细化工有限公司; 丙炔腈(分析纯, 天津市福辰化学试剂厂); 苯酚 分析纯, 天津市华东试剂厂; 乙醇 AR 级, 天津市北辰驿跃化

作者简介: 李占臣 (1964-), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向为水污染控制工程及评价。(电话) 0312-5079422 (电子信箱) lizhch618@sohu.com。

学试剂厂);  $\text{H}_2\text{O}_2$  AR 级, 天津市津沽工商实业公司);  $\text{FeSO}_4$ (AR 级); JY98-3D 型超声波细胞粉碎机(宁波新芝科器研究所); 752 型紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司分析仪器总厂); 重铬酸钾法测定 COD 装置等。

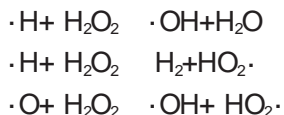
## 2.2 实验方法

准确配制如下溶液: 二甲苯溶液 27.6 mg/L, 丙稀腈溶液 100mg/L, 苯酚溶液 20.0 mg/L。分别取上述溶液 250 mL, 置于超声化学反应器中, 并放入沸石。将超声波发生器探头浸入溶液约 1cm, 距反应器底部 >5cm, 进行超声反应。超声波频率为 20 KHz, 声强为 141.32 W/cm<sup>2</sup>, 探头为不锈钢, 锥形变幅杆长 120mm, 终端直径为 15mm。反应中超声时间均为 3s, 间隙时间均为 1.5s, 利用盐冰水浴调节溶液的温度, 超声全程时间均选择 30min 保持不变, 便于对比不加氧化剂和加入氧化剂时降解率的变化情况, 分析方法: 用 752 型紫外可见分光光度计测定吸光度的方法测定二甲苯和苯酚的降解率, 用重铬酸钾法测定 COD 的方法测定丙稀腈的降解率。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{H}_2\text{O}_2$ 对二甲苯降解率的影响

单独超声降解二甲苯, 在超声全程时间为 30min 时, 降解率最高可达 81.88%, 在体系中投入适量的氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 则降解率大幅度提高,  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 1.68 mg/mL 时, 其降解率高达 99.2%。这主要是因为超声波作用下会加速  $\cdot\text{OH}$  等自由基的生成,  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度增加, 则  $\cdot\text{OH}$  等自由基生成加快, 从而促进了二甲苯的降解。其原理为:



为进一步研究  $\text{H}_2\text{O}_2$  的作用及其影响效果, 我们将不同浓度的  $\text{H}_2\text{O}_2$  加入到初始浓度均为 27.6mg/L 的二甲苯溶液中, 超声波降解 30min, 试验结果表明, 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度为 0.89~1.68mg/mL 时, 二甲苯的降解率随  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度增大而增大, 如图 1 所示; 但当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度超过 1.68 mg/mL 时, 二甲苯的降解率不再增加, 可能是由于空化率存在饱和度, 因而不能无限制的增加降解率。

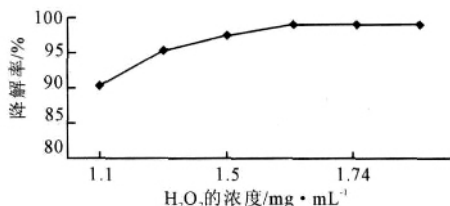
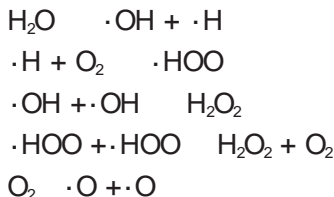


图1  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对降解率的影响

马英石等运用超声波/ $\text{H}_2\text{O}_2$  工艺处理邻氯酚<sup>[7]</sup>, 邻氯酚的去除率可高达 99%, TOC 的去除率为 63%, 可见, 超声波/ $\text{H}_2\text{O}_2$  工艺对于危害性有机物的处理有相当好的效果。

### 3.2 通入纯氧对丙稀腈降解率的影响

在体系中通入纯氧可提高丙稀腈的降解率, 降解率随通氧频率的加大而增大, 当通入纯氧频率为 180 个气泡/min, 超声全程时间为 30min 时, 降解率最高可达 98.20%, 比不通氧时高出 4%。通入纯氧的反应机理也是自由基氧化:

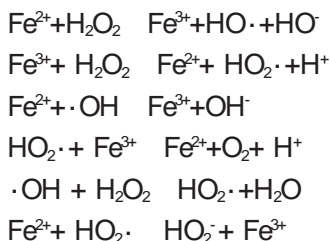


通氧量越大, 氧气越多, 则  $\cdot\text{HOO}$  等自由基生成加快, 促进丙稀腈的降解。空化气泡内气体的性质对空化效果有较大的影响<sup>[8]</sup>。研究表明: 不同的溶解气体不仅因其不同的物化性质(如热容比、热导和溶解性)影响超声空化的最终温度, 而且还可能直接或间接地参与降解反应<sup>[9]</sup>。

### 3.3 $\text{H}_2\text{O}_2$ 及 Fenton 试剂对苯酚降解率的影响

在浓度为 20.0 mg/L 的苯酚废水中滴加氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 1.50 mg/mL, 超声辐射 30min, 降解率可达 72.98%, 而单纯超声法降解率仅为 63.20%, 氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加入促进了苯酚的降解, 比单独超声辐射苯酚废水降解率有很大提高, 但是仍未达到理想水平。

而保持以上条件不变, 将 0.22g  $\text{FeSO}_4$  加入 1000 mL 苯酚溶液中, 超声降解 30min, 降解率则高达 99.81%,  $\text{Fe}^{2+}$  的加入大大提高了反应过程的氧化能力。实际上,  $\text{Fe}^{2+}$  的添加已经构成了另外一种降解有机污染物的机理——Fenton 氧化。Fenton 试剂之所以具有非常强的氧化能力是因为  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{Fe}^{2+}$  的催化作用下可以产生羟基自由基  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{OH}$  同其他氧化剂相比具有更强的氧化电极电位, 因此促进了超声波的降解作用, Fenton 试剂产生  $\cdot\text{OH}$  的机理如下<sup>[10]</sup>:



结果表明, Fenton 试剂对苯酚的降解产生主要的作用, 在超声作用下加速  $\cdot\text{OH}$  等自由基的生成, 加快

了苯酚的氧化过程,可以把更难降解的中间产物快速除去。一段时间过后,水溶液呈淡黄色,这是因为溶液中含有  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  的缘故。

近年来, Fenton 试剂与其他技术联合使用受到越来越多的关注,尤其是 Fenton 试剂与超声技术的协同效应,可以使很多难降解的有机物充分分解,从而使难降解、有毒的有机废水得到很好的净化。赵德明<sup>[11]</sup> 等用 Fenton 试剂强化超声波处理水中对硝基苯酚的研究,发现单独的超声波辐照下 PNP 去除率很小,而在 US/Fenton 强化技术中有显著的提高,PNP 降解的表现一级动力学速率常数增强因子可达到 2.18,表明存在明显的协同效应。

### 3.4 其他氧化剂在超声法处理废水中的应用

除了这几种氧化剂外,比较典型的氧化剂还有臭氧。臭氧作为一种强氧化剂用于水处理的关键是要臭氧能够很好地分散和溶解在水中,超声波可使臭氧充分分散与溶解,提高臭氧氧化能力,节约电能,减少臭氧的投加量。Ragaini 等<sup>[12]</sup>用超声法(以下简称 US)和  $O_3$  联合作用降解水溶液中的 2-氯酚,发现当声强一定时,2-氯酚的降解速率与溶液体积有关,存在一个最优的溶液体积值使 2-氯酚的降解速率达到最大。通过比较  $O_3$ 、US、US/ $O_3$  三种方法降解 2-氯酚的反应速度,发现  $O_3$  与 US 在降解 2-氯酚时存在显著的协同作用。为了研究 US/ $O_3$  法工业应用的可行性, Ragaini 等比较了  $O_3$ 、UV(紫外光法)、US、US+ $O_3$ 、UV+ $O_3$ 、UV+TiO<sub>2</sub>、US+UV+TiO<sub>2</sub>、 $O_3$ +US+UV+TiO<sub>2</sub>、 $O_3$ +UV+TiO<sub>2</sub> 等方法降解 2-氯酚时的能量消耗。当 2-氯酚的降解率为 70%时,各方法的能量消耗量从大到小依次为: UV > US >> UV+TiO<sub>2</sub> > US+UV+TiO<sub>2</sub> > UV+ $O_3$  >  $O_3$ +US+UV+TiO<sub>2</sub> >  $O_3$ +UV+TiO<sub>2</sub> > US+ $O_3$ 、 $O_3$ 。虽然获得同样的处理效果,US+ $O_3$  较单独使用  $O_3$  能量消耗量要高 7%但 US+ $O_3$  法的处理时间却少 24%而且当使用高效超声发生器后,  $O_3$  法在节能方面的优势并不明显。另外,一些金属离子催化剂如 MnO<sub>2</sub> 等强氧化性物质也能提高超声降解的效果和降解速率。Okouchi 等 1992 年研究发现 MnO<sub>2</sub> 能提高酚的降解速度<sup>[13]</sup>。

## 4 结论与展望

本文探讨了纯氧、双氧水、Fenton 试剂等氧化剂在超声化学法降解有机废水中的应用,对这些氧化剂的作用机理进行了研究,并且得到了比较理想的处理效果。结果表明,氧化剂在超声处理过程中的作用是十分巨大的,有些有机物在单独超声处理下很难降解,但是一加入适当的氧化剂,降解率则大大提高,这

是因为引入氧化剂后,反应的机理也随之发生了变化,氧化剂与超声波的协同作用使有机废水的降解率得到了明显提高。另外,单独采用超声波降解水中污染物的能耗较大,加入氧化剂可以大大提高超声降解的速率,降低能耗,提高效率。

国内外对超声波的众多研究结果表明,超声技术与氧化剂联用在废水处理中有良好的应用前景,大多数有机物可以被彻底矿化为 CO<sub>2</sub> 和无机离子,是一种环境友好处理技术,但是这项技术目前主要是在实验室条件下对某一单一有机污染物进行处理,对多种有机污染物混合水样的处理研究还相对较少,实现工业化应用还需要做大量的研究,使其最终成为实用、高效、低成本的水处理技术。

### [参考文献]

- [1] 宋勇,戴友芝.超声波及其联用技术处理有机污染物的研究进展[J].工业安全与环保,2005,31(7):1-3.
- [2] 谢冰.超声波作用下有机污染物的降解[J].水处理技术,2000,26(2):114-119.
- [3] Suslick K S, Doktycs S J, Flint E B[J].Ultrasonic,1990,28:280.
- [4] Inez Hwa, Ualf H Hochemer, Micchael R Hoffma. Sonolytic Hydrolysis of Phitrophenyl Acetate: The Role of Supercritical Water[J]. J Phys Chem, 1995, 99: 2335-2342.
- [5] 冯若,李化茂.声化学及其应用[M].合肥:安徽科技出版社,1992.
- [6] 程存第.超声技术-功率超声及其应用[M].西安:陕西师范大学,1993.
- [7] 马英石,吴哲仁,林志高.超声波/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺分解水中危害性氯化有机物[J].给排水,1997,23(8):12-18.
- [8] 马俊华,赵建夫,伊学农.超声技术在水处理上的研究进展[J].上海环境科学,2002,21(5):298.
- [9] 肖小明,李洪青,邹华生.超声波降解有机污染物的研究与发展[J].环境科学与技术,2003,26(12):84-8.
- [10] 程丽华,黄君礼,王丽等.Fenton 试剂的特性及其在废水处理中的应用[J].化学工程师,2001,84(3):24-25.
- [11] 赵德明,占昌朝,金鑫丽.Fenton 试剂强化超声波处理水中对硝基苯酚的研究[J].浙江工业大学学报,2004,32(3):311-315.
- [12] Vittorio Ragaini, Elena Selli, Claudia Letizia, et al. Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenolin water: kinetic and energetic comparison with other techniques[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001, 8: 251-258.
- [13] S Okouchi, Yamanaka K, Ishihara Y, et al. Relationship between water qualities and treatments in the ultra pure water production system[J]. Water Science and Technology, 1992, 26(9): 2053-2056.

(收稿 2006-11-17;修回 2007-02-05)

strong capacity to resist high sewage loading. Effluent  $COD_{Cr}$  was below 120mg/L and removal efficiency of  $COD_{Cr}$  was beyond 95% when organic loading was 3.55kg $COD/m^3 \cdot d$ . The kinetic model of degradation of organic substrate in MBR was also studied and analyzed.

Key words: membrane bioreactor; PTA; combined process

#### Application of Oxidants Coupled with Ultrasonic Wave to Degrading Organics in Wastewater

LI Zhan-chen, HAN Xue, ZHANG Li-xia, ZHU Gui-yan  
(School of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002)

Abstract ID: 1003-6504(2007)10-0074-03-EA

Abstract: Different oxidants are used such as hydrogen peroxide and Fenton reagents together with ultrasonic wave to enhance the degradation of some refractory organic compounds. This paper describes this experiment with discussion on the mechanism of the enhancement of oxidants.

Key words: ultrasonic wave; oxidants; Fenton reagents; hydrogen peroxide

#### Kinetic Study on Sewage Treatment Using Canal Biofilm Reactor

ZOU Chang-wei<sup>1</sup>, JIN La-hua<sup>2</sup>, WAN Yu-long<sup>2</sup>, YUAN Jie<sup>2</sup>  
(1.School of Environment Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330029; 2.Department of Environment Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract ID: 1003-6504(2007)10-0077-03-EA

Abstract: Kinetic process of canal biofilm reactor was studied. Based on Monod equation, a kinetics equation for removing organic compound was proposed. According to kinetics equation and experimental results of sewage treatment, the kinetics equation of sewage treatment under 20 ~ 30 was deducted, which will provide theoretical support to the design and operation of canal biofilm reactor system.

Key words: sewage; canal biofilm reactor; kinetics

#### Renovating a Delayed Coking Unit in Oil Refinery for De-odorizing Coke Cooling-water

YU Wei<sup>1</sup>, YAO Zu<sup>2</sup>

(1.Wuhan Petrochemical Co., SINOPEC, Wuhan 430082; 2.Department of Biological Engineering, Wenhua College of Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract ID: 1003-6504(2007)10-0080-03-EA

Abstract: This paper describes a technical renovation performed in an oil refinery for the purpose to abatement of air pollution and odor from its delayed coking unit. The renovation involves the completely sealed

treatment of coke cooling-water and a de-odorizing unit for treating malodorous air.

Key words: delayed coking unit; coke cooling-water; characteristics; sealing; de-odorizing

#### Pilot Scale Study on CAST for Urban Wastewater Treatment Plant

WANG Hai-yun<sup>1,2</sup>, CHENG Sheng-gao<sup>1</sup>, HU Yu-bo<sup>3</sup>  
(1.School of Environment, China University of Geosciences, Wuhan 430074; 2.Department of Environment Engineering, Three Gorges University, Yichang 443002; 3. Yiling District Environment Protection Bureau, Yichang 443002)

Abstract ID: 1003-6504(2007)10-0082-04-EA

Abstract: Pilot scale study of cyclic activated sludge technology (CAST) for urban wastewater treatment plant was undertaken, and results indicated that under operation period of 4.5h, precipitation ratio of 35%, sludge age of 15d, DO 31mg/L, best conditions of bacteria culture and domestication were obtained, with sludge concentration up to 2,000mg/L, stability of biological phase, efficient treatment and various effluent indicators satisfactory to criteria.

Key words: wastewater treatment; cyclic activated sludge technology (CAST); pilot scale study

#### Treatment of Oil-containing Restaurant Wastewater

YAN Ya-juan<sup>1,2</sup>, QIN Guang-yong<sup>1</sup>, LI Zong-yi<sup>1</sup>

(1.Henan Key Laboratory of Ion Beam Bioengineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052; 2.School of Life Science, Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract ID:1003-6504(2007)10-0086-04-EA

Abstract: With rapid increase of restaurant wastewater, the pollution on environment becomes increasingly serious. There are several methods on restaurant wastewater treatment including physical, chemical and biological treatment, in which biological treatment recently becomes the most important method owing to its noticeable advantages including lower cost, less area, no special equipment and no secondary pollution. The characteristics and mechanism of biological treatment for restaurant wastewater were reviewed, and the future development was prospected.

Key words: restaurant wastewater; physical treatment; chemical treatment; biological treatment

#### Advances on Toxaphene: Determination and Biological Degradation in Environment

LIU Jie-si<sup>1</sup>, LIU Hong-yu<sup>1</sup>, ZHANG Hui<sup>1</sup>,  
ZHANG Li<sup>1</sup>, LU Guo-man<sup>2</sup>

(1.College of Environmental Science and Engineering, Hunan University,