

功率超声的声学参数对废水处理效果的影响

朱昌平^{1,2}, 黄 波^{1,2}, 倪才华^{1,3}, 段红恩², 王瑞华²

(1. 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 江苏 南京 210098 2. 河海大学计算机及信息工程学院, 江苏 常州 213022 ; 3. 江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要 :从功率超声在水处理中的空化机理入手,论述了国内外在应用功率超声进行废水处理时频率、声功率/声强以及声化学反应器的物理结构(实质是声场分布)等声学参数对处理效果的影响。结论表明,对不同的废水溶液存在超声降解的最佳频率和最佳声功率/声强;双频或多频超声较单频超声在处理同一废水溶液时有明显的协同效应;混响场中的空化阈值比行波场低,相同条件下更利于声化学产额的提高。分析了目前超声水处理技术研究不够深入的原因,并对其发展进行了讨论和展望。

关键词 :功率超声;废水处理;声空化;声学参数

中图分类号 :O426.9 ;X703.1 文献标识码 :A 文章编号 :1004-693X(2008)03-0057-05

Effects of acoustic parameters of power ultrasound on wastewater treatment efficiency

ZHU Chang-ping^{1,2}, HUANG Bo^{1,2}, NI Cai-hua^{1,3}, DUAN Hong-en², WANG Rui-hua²

(1. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China ; 2. College of Computer and Information Engineering, Hohai University, Changzhou 213022, China ; 3. School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214122, China)

Abstract :After the introduction of the cavitation mechanisms, the effects of acoustic parameters, such as frequency, sound power, sound intensity, and the physical structures of sonochemical reactors (sound field distribution), on wastewater treatment efficiency by power ultrasound are discussed. The reasons for the incomprehensiveness of the study and its development are also discussed. The results show that there are optimum frequency, optimum sound power and optimum sound intensity in the power ultrasonic degradation of different wastewater and there is an obvious synergistic effect in the degradation of wastewater by double-frequency or multi-frequency ultrasound, compared with single frequency ultrasound degradation. The cavitation threshold is lower and the sonochemical yield is greater in the reverberation field than in the traveling wave field.

Key words :power ultrasound ; wastewater treatment ; acoustic cavitation ; acoustic parameters

超声波是一种高频机械波,具有波长较短、能量集中、穿透力强等特点。利用功率超声辐照溶液产生空化效应对水体中的污染物进行处理是近几年发展起来的一项新型水处理技术,它集高级氧化、热解、超临界氧化等技术为一体,具有操作简单、降解速度快、无二次污染等优点,是一项极具潜力的新型

水处理技术。一直以来,由于缺少高效的声化学反应器,使得这项技术长期停留实验室阶段而无法在工业上推广应用。当前国内外众多学者^[1-10]已经对功率超声在水处理过程中的化学参数,如被处理溶液的 pH 值、初始浓度、化学反应温度等对处理效果的影响及降解过程中的反应动力学等化学机理进行

基金项目 :国家自然科学基金(10574038) 水文水资源与水利工程科学国家重点实验室开放课题(2007490611)
作者简介 :朱昌平(1957—) 男,湖北荆门人,教授,主要从事通信电子与声学技术的研究. E-mail :zcpzhu5126081@hhuc.edu.cn
通讯作者 :黄波, E-mail :huangbo@hhuc.edu.cn

了深入的研究,但由于受实验条件和检测设备的限制,对处理过程中超声的频率、声功率、声强以及声化学反应器的物理结构(实质是声场分布)等声学参数对处理效果的影响及物理机理缺乏足够的研究。

1 功率超声在处理废水中的降解机理

功率超声处理废水中的有机物并不是利用声波与有机物分子的直接作用,而是利用超声辐照溶液时产生的声空化效应。声空化是一个极其复杂的物理化学过程,它是指液体中的微小泡核在声波作用下被激活,表现为泡核的振荡、生长、收缩乃至崩溃等一系列的动力学过程,该过程是集中声场能量,并迅速释放的绝热过程。超声空化主要通过自由基氧化、高温热解、超临界水氧化等过程对废水中的有机污染物进行氧化从而达到降低浓度的目的。在瞬态空化产生极端条件的情况下,废水中的有机物在空化核内发生自由基反应、高温裂解反应等,从而使难以降解的高分子有机物转化为小分子的有机物或相应的无机物。一般而言,非极性、易挥发的物质易进入空化气泡内部发生高温热解反应,而极性、难挥发的物质常在空化泡的气液界面层与 $\cdot\text{OH}$ 自由基发生氧化反应。影响功率超声处理废水效果的因素很多,除被降解溶液的pH值、初始浓度以及溶液的自身性质等化学因素外,超声的频率、声功率、声强以及声化学反应器的物理结构(实质是声场分布)等声学参数与降解效果之间亦有内在的联系。

2 超声频率对降解效果的影响

2.1 不同频率的降解机理

超声波的频率范围为20 kHz~1 000 MHz,通常用于水处理的超声频率为20 kHz~2 MHz。超声波在低频时,空化泡少但直径大,空化泡有明显的生长、崩溃过程,空化核在稀疏阶段达到共振半径时首先强烈振荡,而后瞬间发生塌缩崩溃,因而爆破更加猛烈;在高频时,空化泡的形成和崩溃变得更快,产生的自由基更容易进入液相主体中,但声学周期短,空化泡小,空化极限大但强度弱^[1]。因此对于以热解为主的声解反应,当声强大于空化阈值时,随着频率的增大,声周期缩短,空化泡数目增多,声解效率提高;而对于以自由基氧化为主的降解反应,当超声频率较高时,则空化泡粒径小,空化强度减弱,因此存在一个有利降解的最佳超声频率选择问题。

2.2 单频超声对处理效果的影响及最佳频率选择

Drijvers等^[12]在利用高频超声降解三氯乙烯时发现,频率为520 kHz的降解效果远高于20 kHz的降解效果。随着超声频率的增高,声波膨胀相的时间

变短,空化核来不及增长到可产生效应的空化泡,即使空化泡形成,声波压缩相的时间亦短,空化泡可能来不及发生崩溃。因此,随着超声频率的增高,空化过程会变得难以发生。每种有机物依据自身的物理化学性质一般具有特定的频率操作范围,因此大部分研究人员认为,功率超声在水处理的过程中,存在一个最佳频率,在此频率下空化强度达到最大,相应的降解率也最大。

Kojima等^[13]在研究频率对苯乙烯聚合的影响时发现,当超声频率在23.4~92.0 kHz范围内时聚合率呈递增趋势,而在高频段(518 kHz以上,1 MHz以下)却没有聚合反应发生,因此认为在92~518 kHz之间存在一个最佳频率。Petrier等^[14]在利用频率分别为20 kHz、200 kHz、500 kHz、800 kHz的超声降解有机物时发现,挥发性的 CCl_4 在超声频率为800 kHz时的降解率最高,而亲水性难挥发的苯酚则在200 kHz时降解效果最好;Kang等^[15]发现,在功率密度为240 W/L,用频率分别205 kHz、358 kHz、618 kHz、1 078 kHz的超声作用溶液时, H_2O_2 的产率在358 kHz时最大,在1 078 kHz时最小;熊宜栋^[16]在研究功率为35 W、频率分别为16 kHz、24 kHz、32 kHz、42 kHz的超声波降解苯胺废水时发现,频率为24 kHz和42 kHz时的降解率大于16 kHz和32 kHz时的降解率;Cum等^[17]在考察20~100 kHz范围内的频率对溶液中氧化效果的影响时发现,60 kHz为最佳频率;Masori^[18]在用20 kHz、40 kHz、60 kHz频率的超声空化效应对自由基的产率进行研究时发现,60 kHz频率时溶液中自由基的产率最高,而Nomura等^[19]通过研究却发现吡啶的超声降解反应速率与频率无关。

2.3 双频或多频超声的协同效应

不同频率有不同的声空化效应,频率在兆赫兹范围工作的超声换能器产生的超声场能有效传质,而频率在千赫兹范围工作的换能器可增强溶液的机械效应^[20]。因此在输出功率恒定的情况下,采用双频或混频组合处理有机废水比采用单一频率有显著的协同效应。沈壮志等^[21]以五氯苯酚为模拟水样,将低频(16 kHz)和高频(800 kHz)组合成双频,在对五氯苯酚降解时发现双频比各自单频时的效果好。朱昌平等^[22-23]用碘释放法研究28 kHz分别与0.87 MHz、1.06 MHz、1.7 MHz组合的双频超声辐照时,发现其组合效应明显大于各频率单独辐照效应之和。目前在实验研究中采用的双频多为正交方式:X-Z轴的轴向双频正交和X-Y轴的轴向双频正交。冯若等^[24]将8 kHz与0.87 MHz超声组合成X-Z轴的轴向双频正交,朱昌平等^[22]将1 MHz和0.75 MHz超声组合成X-Y轴的轴向双频正交时发现,该系统的声

化学产额协同效应明显,朱昌平等^[25]还首次用碘释放法研究三频正交超声辐照的声化学产额,研究发现,三频正交辐照比双频和单频具有更强的增强效应,产额是分别辐照时之和的1.4~1.8倍。

3 声功率/声强对降解效果的影响

3.1 不同声功率/声强的降解机理

超声功率是指单位时间内通过垂直于声传播方向的面积的平均声能量,声强是指通过垂直于声传播方向单位面积上的声功率,声功率和声强是影响超声水处理效果的重要因素。一般来说,增加超声废水处理时的声功率或声强对氧化反应有利,能加快降解速度和增强空化程度。但声功率和声强不能无限增大,声强过大则空化泡会在声波的负相长得很大而形成声屏蔽,而且大量的空化泡被激活,对辐照声速产生较强的散射衰减,反而会使系统可利用的声场能量降低^[26],降解速度也随之下降。

3.2 声功率/声强与降解率呈线性关系

当频率不变时,超声降解的速率在一定范围内随声功率或声强的增大而增加,且呈线性关系^[27]。如熊宜栋^[16]在用频率为24 kHz,功率分别为50 W、60 W、90 W、100 W的变幅杆超声波换能器降解质量浓度为30 mg/L的苯胺模拟废水时发现,功率越大相应的降解率也越大;Lin等^[28]在用超声波处理含有2-氯酚时发现声功率越大,降解速率越大;Juang等^[29]利用超声辐射作用研究活性炭吸附苯酚溶液时发现,在频率为48 kHz时,当声功率从46 W加大到133 W时,活性炭的吸附能力大大增强。陈伟^[30]通过研究发现,声功率对降解效果的影响还与有机物的性质有关,声功率对疏水性、易挥发的有机物氯苯的降解影响较小,对亲水性、难挥发的有机物4-氯酚的降解率影响较大,如表1所示。

表1 4-氯酚、氯苯在不同声功率下的降解效果

有机物	初始浓度/ (mg·L ⁻¹)	超声辐照 时间/min	声功率/W	降解率/%
4-氯酚	36.50	240	54	57.5
4-氯酚	36.50	240	14	32.1
氯苯	36.94	60	54	86.4
氯苯	36.94	60	28	79.8

目前超声水处理研究的声强范围大多在1~100 W/cm²。在较高频率下为促使空化泡形成可以提高辐照溶液的声强,但声强存在一个上限,因此也不能无限地提高声强。Wu等^[31]在研究20 kHz超声降解CCl₄溶液时发现,在1~24 W/cm²的范围内,CCl₄的降解速率与声强成正比,徐宁等^[32]依次利用声强为0.2 W/cm²、0.3 W/cm²、0.4 W/cm²、0.5 W/cm²

的低频超声辐照间苯二酚水溶液240 min时发现,降解率从13.2%提高到39.5%,声强增大促进了降解效果;Ayyildiz等^[33]在20 kHz的频率下分别用声强为12.5 W/cm²和35.5 W/cm²的超声降解三氯乙烯和二溴化乙烯时发现,溶液的降解效果随声强的增大而提高,并依据实验结论建立了理论上的质量传递模型。

3.3 处理不同废水时的最佳声功率/声强

Sivakumar等^[34]研究发现,玫瑰精-B(Rhodamine B)的降解率不随声强提高而增加,当声强大约为15 W/cm²时,有机物的降解率达到最大值。Entezari等^[35]研究发现,在相同频率下,输出功率为21~72 W时碘化钾的降解速率随声强减小而增大。Weavers等^[36]研究发现,在相同频率下,五氯苯酚的降解率随声强的增加反而减小。钟爱国等^[37]利用CSF-16型超声波发生器降解甲胺磷水溶液时发现,随着声强的增加,空化程度增加,钾胺磷的降解率增大,但声能太大反而会使降解速度下降,最后综合得出最适宜降解的声强为80.3 W/cm²。赵德明等^[38]在研究Fenton试剂强化超声波处理对硝基苯酚(p-NP)的过程中发现,p-NP在声强分别为5 W/cm²、10 W/cm²、15 W/cm²、20 W/cm²的情况下,经过240 min的超声辐照,当声强为20 W/cm²时p-NP的降解率最大,为68.4%,但超声发生器发热严重,探头表面空化腐蚀明显。史惠祥等^[39]在研究超声和臭氧联合作用降解对硝基苯酚时发现,在32 W/cm²、40 W/cm²、48 W/cm²条件下反应32 min后降解率分别为86.9%、94.7%、98%,但声强过大降解率的增加幅度反而有所降低。卞炜等^[40]在利用超声波降解间苯二酚水溶液时发现,功率在50~300 W之间,功率为200 W时能达到最佳的降解效果,当功率继续加大时超声处理间苯二酚的能力有所下降。李光书^[41]在利用超声辐照处理石油污水时发现,声功率在41 W时处理效果更好,功率进一步增大时COD的去除率反而下降;Kurns^[42]通过研究认为大辐射面积、低声强有利于降解。

4 声化学反应器的物理结构对降解效果的影响

在进行超声水处理的过程中,许多研究者注意到声化学反应器的物理结构对降解速率也有较大影响。声化学反应器是指有超声波引入并在其作用下进行化学反应的容器或系统,是实现声化学反应的场所。不同物理结构的声化学反应器产生的空化效果是不一样的,因为自由基的产生主要依赖于气泡在崩溃过程中的机械力作用,而这种机械力主要是

由产生空化泡的装置和操作条件决定的。当空化泡崩溃时处于不稳定状态时,一系列不稳定的气泡产生的 OH 越多越有利于声化学反应的发生,若空化泡在稳定时崩溃,则产生的 OH 可能对化学反应不起作用^[43]。只有当输入到液体中的声功率大于空化阈值时才能产生空化效应,在行波场中空化阈值为 0.7 W/cm^2 ,而在混响场中则为 0.3 W/cm^2 ^[44]。因此在超声水处理的过程中应通过改变反应器的物理结构,优化声场分布,最大限度地利用声空化效应,提高混响场强度和能量的利用效率^[45]。

对行波场与混响场的声化学产额变化规律的研究表明^[46],混响场中的空化阈值比行波场中的低,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。其原因是液面受到声辐射压力的强烈扰动,使空化核骤然增多。王保强等^[47]通过计算得出了提高声场能量密度的方法:①利用凹形球面声源实现声波束的聚焦;②利用动力学和波动学理论,通过波的合成在大的空间有效提升声强。同时,为提升超声场的能量密度,王保强等还利用3个准平面波源分别以相向和垂直正交的方向合成,使其声强提高约4倍。

目前声化学反应器按其结构形式大体可分为6种:一种是利用机械方法产生超声的液哨反应器,另外5种是利用机电效应产生超声的反应器,分别为清洗槽式、变幅杆浸入式、杯式、平行板近场(NAP)式和管式反应器。

Gogate 等^[48]研究了单个变幅杆超声反应器,底部粘3个换能器的平底状反应器,每面粘3个换能器、截面为矩形的反应器,每面粘3个换能器、截面为六边形的柱状反应器等4种不同的反应器,观测蚁酸的降解情况时发现,第4种反应器的降解产额依次是前3种的25倍、2.5倍、1.2倍。NAP反应器使用双频超声,减少了驻波的产生,提高了空化泡的数量,它的开发为超声技术从实验室走向实际应用提供了技术支持,Thoma 等^[49]在利用NAP进行含苯和甲苯的废水处理研究时取得了较好的效果。

5 结论与展望

综上所述,在功率超声废水处理技术的研究过程中,众多专家学者已经对影响处理效果的化学因素进行了深入的研究,得出了其反应的动力学规律,而对与降解效果有着密切内在联系的声学参数对处理效果的影响缺乏足够的研究。究其原因,主要有以下几方面:①从事该项研究的人员大多是化工、环境领域的专家学者,作为一项涉及声学、电学、化学等多学科交叉融合的新技术,研究过程中缺少声学、

电学等领域研究人员的参与;②利用电声转化产生超声的过程是一个复杂的过程,涉及的因素很多,而且直接测量作用在溶液中的声功率/声强有一定的难度,很多实验人员直接用电功率代替声功率研究其效应;③用来研究声学参数对处理效果的影响的实验仪器,如驱动换能器工作的宽带高频功率放大器、高效的超声波换能器等,成本很高,造价昂贵,客观上限制了研究人员对声学参数的研究。

影响功率超声进行废水处理的因素有很多,声学参数和化学参数的优化设计是目前急需解决的难题。在声学参数方面,起主要作用的是超声频率和声强^[50],两者达到临界值时会产生较好的空化效果,而此临界点对不同反应器是不同的,这些都需要进一步探讨。要使功率超声处理废水这一新技术早日走出实验室,走向市场,为人类的环境和健康谋福利,从事该项技术研究的广大科技工作者还有很多工作要做。

参考文献:

[1] NAKUI H, OKITSU K, MAEDA Y, et al. Effect of ash on sonochemical degradation of phenol in water[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2007, 14(2): 191-196.

[2] ENTEZARI M H, MOSTAFAI M, SARAFRAZ-YAZDI A. A combination of ultrasound and a bio-catalyst: removal of 2-chlorophenol from aqueous solution [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2006, 13(1) 37-41.

[3] GUO Zhaobing, ZHENG Zheng, ZHENG Shourong, et al. Effect of various sono-oxidation parameters on the removal of aqueous 2,4-dinitrophenol[J]. Sonochemistry, 2005, 12(6): 461-465.

[4] EL-HAD T B, DOSTA J, MA ' RQUEZ-SERRANO, et al. Effect of ultrasound pretreatment in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with emphasis on naphthalene and pyrene removal[J]. Water Research, 2007, 41(1) 87-94.

[5] PING Sun, WEAVERS L K. Sonolytic reactions of phenanthrene in organic extraction solutions[J]. Chemosphere, 2006, 65(11) 2268-2274.

[6] ABRAMOV V O, GEKHMAN A E, KUZNETSOV V M, et al. Ultrasonic intensification of ozone and electrochemical destruction of 1,3-dinitrobenzene and 2,4-dinitrotoluene[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2006, 13(4): 303-307.

[7] WANG Songlin, HUANG Bingbing, WANG Yansong, et al. Comparison of enhancement of pentachlorophenol sonolysis at 20 kHz by dual-frequency sonication [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2006, 13(6) 506-510.

[8] ZHANG Hui, DUAN Lijie, ZHANG Daobin. Decolorization of methyl orange by ozonation in combination with ultrasonic irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials: B, 2006, 138(1): 53-59.

- [9] LIANG Jun , SERGEY K , NAOHITO H , et al. Improvement in sonochemical degradation of 4-chlorophenol by combined use of Fenton-like reagents[J]. Ultrasonics Sonochemistry , 2007 , 14 (2) : 201-207 .
- [10] WANG Y H , ZHU J L , ZHAO C G , et al. A method of removal of trace organic compounds from wastewater by ultrasonic enhancement on adsorption[J]. Desalination , 2005 , 186(1-3) : 89-96 .
- [11] CHRISTIAN P , ANNE F. Ultrasonic wastewater treatment incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation [J]. Ultrasonic Sonochemistry , 1997 , 4(4) : 295-300 .
- [12] DRIJVERS D , BAETS R D , VISSCHER A D , et al. Sonolysis of trichloroethylene in aqueous solution : volatile organic intermediates[J]. Ultrasonics Sonochemistry , 1996 , 3(2) : 83-90 .
- [13] KOJIMA Y , KODA S , NOMURA H. Effect of ultrasonic frequency on polymerization of styrene under ultrasonic[J]. Ultrasonics Sonochemistry , 2001 , 8(2) : 75-79 .
- [14] PETRIER C , MICOLLE M , MERLIN G , et al. Characteristics of pentachlorophenolate degradation in aqueous solution by means of ultrasound[J]. Environ Sci Technol , 1992 , 26(8) : 1639-1642 .
- [15] KANG J W , HUANG H M , LIN A , et al. Sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether by Ultrasonic irradiation : the role of O_3 , H_2O_2 , frequency and power density[J]. Environ Sci Technol , 1999 , 33(18) : 3199-3205 .
- [16] 熊宜栋 . 苯胺废水的超声波降解试验研究[J]. 环境科学与技术 , 2002 , 26(6) : 13-14 .
- [17] CUM G , GALLO G , GALLO R , et al. Role of frequency in ultrasonic activation of chemical reactions[J]. Ultrasonics , 1992 , 30(4) : 267-270 .
- [18] MASON T J. Quantifying sonochemistry : casting some light on a " black art "[J]. Ultrasonics , 1992 , 30(1) : 40-42 .
- [19] NOMURA H U , KODA S , YASUDA K , et al. Quantification of ultrasonic intensity based on the decomposition reaction of porphyrin[J]. Ultrasonics Sonochemistry , 1996 , 3(3) : 153-156 .
- [20] 叶建忠 , 陈长琦 , 方应翠 . 有机废水超声降解动力学的分析及应用[J]. 合肥工业大学学报 : 自然科学版 , 2003 , 26(1) : 71-76 .
- [21] 沈壮志 , 程建政 , 吴胜举 . 五氯苯酚降解的超声诱导[J]. 化学学报 , 2003 , 61(12) : 2016-2019 .
- [22] 朱昌平 , 冯若 , 陈兆华 , 等 . 双频辐照的声化学产额及其频率效应的研究[J]. 南京大学学报 : 自然科学版 , 1998 , 34(1) : 93-96 .
- [23] 陈兆华 , 朱昌平 , 赵逸云 , 等 . 用碘释放法研究低频超声的声化学产额[J]. 声学技术 , 1997 , 16(4) : 192-197 .
- [24] 冯若 , 朱昌平 , 赵逸云 , 等 . 双频正交辐照的声化学效应研究[J]. 科学通报 , 1997 , 42(9) : 925-928 .
- [25] 朱昌平 , 李林 , 徐勇 . 用碘释放法研究三维正交超声辐照空化产率的增强效应[J]. 荆州师范学院学报 : 自然科学版 , 1999 , 22(5) : 70-71 .
- [26] 冯若 , 李化茂 . 声化学及其应用[M]. 合肥 : 安徽科学技术出版社 , 1992 : 145-246 .
- [27] PRICE G J , MATTHIAS P , LENZ E J. Use of high power ultrasound for the destruction of aromatic compounds in aqueous solution[J]. Process safety and Environmental Protection : B , 1994 , 72(1) : 27-31 .
- [28] LIN J G , MA Y S. Magnitude of effect of reaction parameters on 2-chlorophenol decomposition by ultrasonic process[J]. Journal of Hazardous Materials : B , 1999 , 66(3) : 291-305 .
- [29] JUANG R S , LIN S H , CHENG C H. Liquid-phase adsorption and desorption of phenol onto activated carbons with ultrasound[J]. Ultrasonics Sonochemistry , 2006 , 13(3) : 251-260 .
- [30] 陈伟 . 超声辐射降解水中有机污染物的研究[D]. 上海 : 同济大学 , 1999 .
- [31] WU J M , HUANG H S , LIVERGOOD C D. Ultrasonic destruction of chlorinated compounds in aqueous solution[J]. Environmental Progress , 1992 , 11(3) : 195-199 .
- [32] 徐宁 , 王凤翔 , 吕效平 . 低频超声辐照降解间苯二酚水溶液的研究[J]. 环境污染治理技术与设备 , 2006 , 7(9) : 69-72 .
- [33] AYYILDIZ O , PETERS R W , ANDERSON P R. Sonolytic degradation of halogenated organic compounds in groundwater : mass transfer effects[J]. Ultrasonics Sonochemistry , 2007 , 14 (2) : 163-172 .
- [34] SIVAKUMAR M , PANDIT A B. Ultrasound enhanced degradation of Rhodamine B : optimization with power density [J]. Ultrasonics Sonochemistry , 2001 , 8(3) : 233-240 .
- [35] ENTEZARI M H , KRUUS P. Effect of frequency on sonochemical reaction II : Temperature and intensity[J]. Ultrasonics Sonochemistry , 1996 , 3(1) : 19-24 .
- [36] WEAVERS L K , MALMSTADT N , HOFFMANN M R , et al. Kinetics and mechanism of pentachlorophenol degradation by sonication , ozonation and sonolytic ozonation[J]. Environ Sci Technol , 2000 , 34(7) : 1280-1285 .
- [37] 钟爱国 , 王宏青 . 超声波诱导降解水溶液中甲胺磷[J]. 应用化学 , 1999 , 16(6) : 92-94 .
- [38] 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) : 311-319 .
- [39] 史惠祥 , 徐献文 , 汪大 , 等 . US/O_3 降解对硝基苯酚的影响因素及机理[J]. 化工学报 , 2006 , 57(2) : 390-396 .
- [40] 卞炜 , 朱志庆 . 超声波降解间二酚水溶液研究[J]. 应用化工 , 2006 , 35(9) : 706-708 .
- [41] 李光书 . 超声波处理石油污水的实验研究[J]. 石油学报 , 2003 , 19(3) : 99-102 .
- [42] KURNS P. Effect of frequency on sonochemical reactions III : dissociation of carbon disulfide[J]. Ultrasonics Sonochemistry , 1997 , 4(1) : 49-54 .

(下转第 65 页)

品,无法直接进行生化处理;Fenton 氧化以后,废水的有毒化学品大部分降解为低分子的酸,可以进行生化处理。由试验结果,模拟废水经 Fenton 氧化处理后可生化性得到了明显的改善,不仅适应期大大缩短,而且最终 COD 去除率达到 78%,根据去除率与 BOD 的换算关系,氧化后模拟废水的 BOD:COD 值为 0.44,由此可见,Fenton 氧化以后的港口废水由无法生物处理变为易被生物降解,可将 Fenton 氧化处理后的废水和港口生活污水混合进行就地处理。

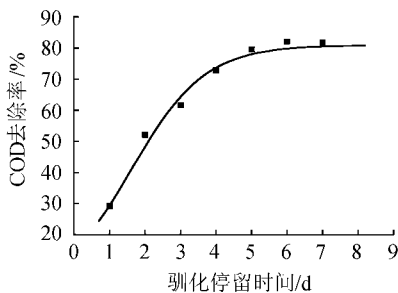


图5 Fenton 氧化以后废水的 COD 生物降解曲线

3 结 论

- a. 通过实验确定了 Fenton 试剂处理港口危险化学品废水的最佳操作条件:即反应时间 2 h, pH = 3, H₂O₂ 投加量为 H₂O₂: COD = 2.4, Fe²⁺ 加入量为 H₂O₂: Fe²⁺ = 6, 该条件下 COD 质量浓度去除率约为 88%, 废水的 COD 质量浓度从 2 000 ~ 2 200 mg/L 降低到低于 280 mg/L。
- b. 根据该港口废水的组成, 配置甲醛、甲苯、苯酚的模拟废水进行 Fenton 氧化处理, 为港口化学品废水处理提供理论依据, 在各自最佳的操作条件下, COD 去除率均达到 85% 以上。
- c. 经过 Fenton 氧化预处理以后, 港口危险化学品废水的可生化性得到很大改善, BOD: COD 为 0.44, 废水由原来无法直接进行生化处理变为易生物降解, 可将其与生活污水混合处理。

参考文献:

[1] 朱浚黄, 关卫省, 罗德春, 等. 港口化学品污水处理[M]. 北京: 人民交通出版社, 1994: 11-15.

[2] 国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[3] 刘振庄. 水与大气质量分析方法国际标准[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 123-125.

[4] 祝万鹏, 杨志华, 王利, 等. 亚铁-过氧化氢法处理 DSD 酸生产氧化母液的研究[J]. 环境科学, 1995, 16(1): 19-23.

[5] CHAMARRO E, MARCO A. Using of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability[J]. Water Research, 2001,

35: 1047-1051.

[6] 许新华, 赵伟荣. 水与废水的臭氧处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 101-111.

[7] HOIGNE J, BADER H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic and inorganic compounds in water-I. non dissociating organic compounds[J]. Water Research, 1985 a, 17: 173-183.

[8] 顾晓扬, 汪晓军, 林德贤, 等. Fenton 试剂: 曝气生物滤池处理酸性玫瑰红印染废水[J]. 工业水处理, 2006, 26(11): 29-30.

[9] MALIK P K, SAHA S K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous as catalyst[J]. Separation and Purification Technology, 2003, 31(3): 241-250.

[10] ZING U, ANDREW H, WAVREK D. Chemical biological treatment of pyrene[J]. Water Research, 2000, 34(4): 1157-1172.

(收稿日期 2007-01-24 编辑 舒建)

(上接第 61 页)

[43] 尚岩, 尚琳, 彭亚男, 等. 超声降解有机废水影响因素的探讨[J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2003, 19(3): 277-281.

[44] 王双维, 莫喜平, 冯若, 等. 混响场中超声化学效应的研究[J]. 声学学报, 1993, 18(2): 122-129.

[45] 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): 298-301.

[46] 冯若. 声化学基础研究中的声学问题[J]. 物理学进展, 1996, 16(3): 402-412.

[47] 王保强, 王敬东, 尹蓉莉. 超声生物处理与声学参数的调控[J]. 生物医学工程学杂志, 2004, 21(4): 662-665.

[48] GOGATE P R, ANIRUDDHA B P. Sonochemical reactors: scale up aspects[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2004, 11(3): 105-107.

[49] THOMA G, GLEASON M. Sonochemical treatment of benzene/toluene contaminates wastewater[J]. Environmental Progress, 1998, 17(3): 154-160.

[50] 黄利波, 吴胜举, 周凤梅. 影响声化学产额的几个因素[J]. 声学技术, 2005, 24(4): 210-213.

(收稿日期 2007-09-28 编辑 徐娟)

