

超声波联用技术在污水处理中的研究进展

汪涛*, 张贺, 张沙, 黄超

(河北工业大学能源与环境工程学院, 天津 300401)

摘要: 超声波联用技术是新型的绿色水处理技术。概述了超声波强化污水处理工艺的原理, 介绍了超声波联用技术在污水处理中的应用现状。从水中污染物降解机理及降解效果等方面对已取得的成果展开论述。展望了超声波联用技术在水处理技术领域的应用前景, 提出其工业化应用需解决的技术问题。

关键词: 超声波联用技术; 污水处理; 降解机理

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)07-0010-04

Research progress of ultrasonic coupling technique for wastewater treatment

WANG Tao*, ZHANG He, ZHANG Sha, HUANG Chao

(School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

Abstract: Ultrasonic coupling technique is a novel green technology for water treatment. The principle of ultrasound enhanced wastewater treatment process is outlined. The applications of ultrasonic coupling technique in wastewater treatment are introduced. The relative achievements are discussed from aspects of degradation mechanism and the effect of water pollutants. The application prospects of ultrasonic coupling technique in water treatment are given. The main technical problems that need to be solved for its industrial application are also proposed.

Key words: ultrasonic coupling technique; wastewater treatment; degradation mechanism

利用超声波处理水中污染物是近些年发展起来的一项新型水污染控制技术。超声波在介质传播过程中产生一系列的化学、热学和力学效应, 因而与介质发生多方面的作用, 如空化作用、弥散作用、机械作用等。这些作用是超声波强化污水处理的基本原理。超声波技术可以单独使用或与其他处理工艺结合起来处理污水, 表现出反应条件温和、处理效率高、应用范围广、无二次污染等优点。在处理污水时, 单独使用超声波往往效果不够理想, 而将超声波与其他技术结合起来使用更有效。因此, 超声波联用技术受到水环境污染控制领域研究者的广泛青睐, 具有广阔的应用前景。

1 超声波/零价铁联用技术处理水中有机污染物

1.1 降解机理

在特定的操作条件下, 零价铁(Fe^0)和超声波对有机物降解有很强的协同作用。零价铁还原技术已广泛应用于难降解废水的处理过程^[1-2]。在处理

有机废水时, 通常采用粉末状 Fe^0 , 其作用在于, 一方面, Fe^0 具有电化学特性, 可以发生微电解反应, 在电极氧化过程中失去电子转移给有机物, 从而实现有机物的还原降解, 这一过程还会产生 Fe^{2+} ; 另一方面, 铁粉表面相比于均相液相形成空化泡所需负压要小得多, 且其粗糙表面还为超声空化提供大量气化核, 因而 Fe^0 降低超声空化阈值。而超声波则加快 Fe^0 点蚀, 生成大量 Fe^{2+} , 这些 Fe^{2+} 与超声波作用下产生的 H_2O_2 发生芬顿(Fenton)反应, 产生大量的 $\cdot\text{OH}$, 从而将有机物彻底氧化分解; 同时, 超声波空化加强气-液相界面紊流作用, 强化反应底物传质, 这又提高了有机物降解速率^[3-4]。

1.2 降解效果

Dai 等^[5]研究了 Fe^0 存在时超声波降解五氯苯酚的机理。研究表明, 反应体系加入 Fe^0 后, 五氯苯酚的超声降解速率显著提高, 这主要是因为超声波/ Fe^0 共作用下产生大量 $\cdot\text{OH}$ 。吴志敏等^[3]研究了超声波/ Fe^0 协同体系对苯胺废水的降解过程及机理。研究表明, 当 Fe^0 投加量为 2.8 g/L, 废水初始苯胺

收稿日期: 2015-01-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(31400432); 河北省自然科学基金项目(E2014202225); “河北工业大学大学生创新创业训练计划”项目(201410080116)

作者简介: 汪涛(1982-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为超声波强化污水处理技术和新型污水生物脱氮工艺, 022-60435775, wangtao11982@hotmail.com。

质量浓度和 pH 分别为 20 mg/L 和 7~8 时,超声波/ Fe^0 协同处理苯胺的效果较好。其中,当 pH 取 7 时,经 1.5 h 反应,废水中苯胺去除率大于 90%。研究还表明,超声波和 Fe^0 对苯胺的降解具有协同作用,其降解过程符合一级反应动力学反应,且苯胺降解过程发生开环反应。Zou 等^[6] 研究发现,在超声波/ Fe^0 体系加入过硫酸盐会显著提高其降解磺胺嘧啶(SD)的速率,并指出过硫酸盐会加速 Fe^0 点蚀和自由基反应,降解过程中 SD 杂环发生开环,反应体系主要通过其产生的硫酸盐自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和 $\cdot\text{OH}$ 来降解 SD。

2 超声波/光催化联用技术处理水中有机污染物

2.1 降解机理

超声波和光催化技术都适合难降解有机废水处理,且都属于环境友好型技术,受到研究者广泛关注。超声波与光催化对有机物降解的协同作用已得到研究证实^[7-8],这使超声波与光催化技术的联用成为可能。 TiO_2 具有光稳定好、价格低廉、无毒等特点,常被用作光催化剂,光电效应产生的空穴(h^+)氧化吸附在 TiO_2 表面的 H_2O 或者 OH^- 生成

$\cdot\text{OH}$,再通过 $\cdot\text{OH}$ 氧化有机物, h^+ 也可直接氧化吸附在 TiO_2 表面的有机物^[9]。超声波清洗 TiO_2 表面,增加反应有效面积,强化底物传质,提高光催化反应活性。 TiO_2 可提供大量气化核,降低超声空化阈值,增加空化作用。超声波空化则会产生局部高温高压,产生 $\cdot\text{OH}$ 并引发有机物裂解, $\cdot\text{OH}$ 又参与到有机物的氧化分解过程^[8,10-11]。通过上述这些过程,超声波/光催化联用显著提高有机物降解速率。

2.2 降解效果

Torres 等^[10] 对比研究了超声波、光催化和超声波/光催化协同技术降解双酚 A(BPA)的性能及机理。研究发现,超声波和光催化功能互补,高频超声波能较好去除目标污染物,而光催化能更有效地实现有机物矿化。结果表明,超声频率和功率为 300 kHz 和 80 W、 TiO_2 投加量为 50 mg/L、反应时间为 4 h 时,单独使用高频超声波或单独使用光催化,溶解性有机碳(DOC)去除率仅有 6%、12%,而将这 2 种高级氧化工艺联用,DOC 去除率可高达 62%。张凌等^[8] 以对甲基苯磺酸(4-TSA)水溶液为研究对象,进行了超声波、光催化单独处理以及超声波与光催化联合处理的研究,探讨了超声作用参数、溶液初

(上接第 9 页)

- [11] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 201-204.
- [12] Chen X Z, Ren W C, Gao L B, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition[J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 424-428.
- [13] Dong X C, Wang X W, Wang L H, et al. 3D Graphene foam as a monolithic and macroporous carbon electrode for electrochemical sensing[J]. *Am Chem Soc*, 2012, 4: 3129-3133.
- [14] Dong X C, Ma Y W, Zhu G Y, et al. Synthesis of graphene-carbon nanotube hybrid foam and its use as a novel three-dimensional electrode for electrochemical sensing[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 17044-17048.
- [15] Huang S, Yue H Y, Zhou J, et al. Highly selective and sensitive determination of dopamine in the presence of ascorbic acid using a 3D graphene foam electrode[J]. *Electroanalysis*, 2013, 25: 1-7.
- [16] Dong X C, Cao Y F, Wang J, et al. Hybrid structure of zinc oxide nanorods and three dimensional graphene foam for supercapacitor and electrochemical sensor applications[J]. *RSC Adv*, 2012, 2: 4364-4369.
- [17] Yue H Y, Huang S, Chang J, et al. ZnO nanowire arrays on 3D hierarchical graphene foam; Biomarker detection of parkinson's disease

[J]. *American Chemical Society*, 2014, 8: 1639-1646.

- [18] Xiao X Y, Miller P R, Narayan R J, et al. Simultaneous detection of dopamine, ascorbic acid and uric acid at lithographically-defined 3D graphene electrodes[J]. *Electroanalysis*, 2014, 26: 25-56.
- [19] Li H X, Wang Y, Ye D X, et al. An electrochemical sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and tryptophan based on MWNTs bridged mesocellular graphene foam nanocomposite[J]. *Talanta*, 2014, 127: 255-261.
- [20] Xi F N, Zhao D J, Wang X W, et al. Non-enzymatic detection of hydrogen peroxide using a functionalized three-dimensional graphene electrode[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 26: 81-84.
- [21] Ma Y, Zhao M G, Cai B, et al. 3D graphene foams decorated by CuO nanoflowers for ultrasensitive ascorbic acid detection[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 59: 384-388.
- [22] Wang Y, Li H X, Kong J L. Facile preparation of mesocellular graphene foam for direct glucose oxidase electrochemistry and sensitive glucose sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 193: 708-714.
- [23] Dong X C, Xu H, Wang X W, et al. 3D Graphene-cobalt oxide electrode for high-performance supercapacitor and enzymeless glucose detection[J]. *American Chemical Society*, 2012, 6: 3206-3213. ■

始条件、光催化剂投加量等因素对 4-TSA 降解效果的影响。结果表明,超声波和光催化存在协同效应,当初始 4-TSA 质量浓度和 pH 分别为 30 mg/L 和 3、TiO₂ 投加量为 100 mg/L、超声频率和功率分别为 45 kHz 和 80 W 时,经 2 h 反应,4-TSA 降解率达到 93.4%。

3 超声波/臭氧联用技术处理水中有机污染物

3.1 降解机理

臭氧(O₃)具有强氧化性,可直接氧化分解有机物,也可通过其反应产生的·OH 来降解有机物。因此,O₃ 技术已广泛应用于污水的脱色、除味、杀菌等过程^[12]。超声波介入可提高 O₃ 对有机物的降解能力^[13]。一方面,超声波的引入导致局部热点和高压,加速 O₃ 分解并产生·O,而·O 又与水分子反应形成·OH。另一方面,超声空化会产生微射流,形成紊流,强化底物传质。同时,超声波空化作用可以产生更多的·OH。超声波/O₃ 体系中具有更多的·OH,显著提高难降解有机物降解速率^[13-15]。

3.2 降解效果

杨海洋等^[16]对比研究了 O₃ 单独降解与超声波/O₃ 联用降解废水中结晶紫(CV)效果,试验中 O₃ 发生器采用纯氧源。结果显示,当达到最佳条件,即初始 CV 质量浓度为 200 mg/L、初始 pH 为 10、超声波频率和功率分别为 30 kHz 和 100 W,经 1.5 h 反应,联用超声波和 O₃ 降解 VC 过程的总有机碳(TOC)去除率和一级反应速率常数可达 89.2% 和 $2.38 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$,而单独采用 O₃ 的 TOC 去除率和一级反应速率常数为 67.4% 和 $1.20 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。超声波/O₃ 联用处理难降解有机物的能力明显优于单独 O₃ 技术。Guo 等^[17]考察了超声波/O₃ 联用技术降解磺胺甲恶唑(SMX)性能及机理,发现超声波会促使 O₃ 产生更多的·OH 进入到反应体系且超声波的介入促进 S—N 键断裂。初始 SMX 为 100 mg/L、超声频率和功率分别为 20 kHz 和 600 W、O₃ 剂量为 3 g/L 时,初始 pH 分别在 5、7、9 的情况下,超声波/O₃ 联用技术对 SMX 降解速率与单独 O₃ 技术相比提高 6%~26%。其中,当 pH 为 5 时,该联用技术降解速率提高 26%。

4 超声波/生物法联用技术处理污水

4.1 降解机理

超声波能够有效提高微生物活性,且反应条件

温和,无二次污染,属于环境友好型技术。超声波/生物处理联用技术包括 2 种情况:①通过超声波对废水中难降解有机物的预处理来提高生物法对废水中有机物的降解能力;②通过超声波强化生物活性来提高功能微生物对污染物降解能力。一方面,通过超声波空化作用和机械作用,破坏难降解有机物的分子结构,将其转化为可生化性高的小分子物质,以便于后续生化工艺处理,这样可以使废水中有机物降解更为彻底^[18-19]。另一方面,低强度超声波通过较和缓的稳态空化作用,提高生物酶活性,改善细胞壁通透性,加快生化反应电子传递,从而促进功能微生物生长繁殖和生物活性提高,进而提高了生物法对污染物的降解效果^[20-21]。

4.2 降解效果

超声波/生物法联用技术已用于处理废水难降解有机物。谭江月等^[19]通过超声空化氧化作用分别对含对硝基苯胺(PNA)和硝基苯(NB)废水进行预处理,再通过低强度超声波强化后续的序批式活性污泥法(SBR)以实现水中有机物的有效降解。结果表明,200 W、56 kHz 的超声空化使得原废水中的硝基苯胺从 490 mg/L 降至 427 mg/L,硝基苯从 100 mg/L 降至 9.4 mg/L,其后续 SBR 最优超声参数为:超声波功率为 10 W,频率为 25 kHz,辐照时间为 15 min,作用周期为 12 h。与对照组相比,实验组 PNA、NB 与 COD 去除率比未经超声强化的对照组分别高出 38.6%、40.4% 和 21.9%。超声波/生物法联用技术也可用于废水生物脱氮。厌氧氨氧化(Anammox)是一种高效、经济的新型生物脱氮工艺,其功能菌为 Anammox 菌。低强度超声波也可以强化 Anammox 菌活性。Duan 等^[22]研究低强度超声对厌氧氨氧化菌活性的影响,发现采用 25 kHz、0.3 W/cm² 的超声波对厌氧氨氧化菌辐照 4 min,可以使其总氮去除速率提高 25.5%。此后,研究者将磁粉与 Anammox 菌协同包埋制备磁性 Anammox 包埋固定化小球,考察了超声对这种小球活性的影响,发现(35℃,50 W)超声作用时长为 0~10 min,小球脱氮性能提高,当超声作用 10 min,小球 Anammox 活性较对照组提高 95.5%^[21]。

5 结语

在污水处理过程中,超声波联用技术往往比超声波单独使用更有效,已广泛应用于废水中难降解有机物的处理并取得显著效果。超声波技术避免了

化学法或物化法因化学试剂添加引起的二次污染,是一项高效、无污染的绿色水处理技术,具有良好的发展前景和巨大的应用潜力。然而,目前超声波联用技术大多处在实验室小试阶段,其走向大规模工程化应用,还需解决一些问题。

(1)多组分废水。目前,超声波联用技术处理废水的研究多采用单一组分的模拟废水,如双酚A、硝基苯、结晶紫废水等。而在实际有机废水中,难降解有机物包括多种组分。因此,亟待开展超声波联用技术处理多组分有机废水的研究。

(2)高效脱氮。开展超声波与新型生物脱氮工艺联用技术的研究,可为废水高效脱氮和水体富营养化防治提供技术支持,而这方面研究较少,需要加大研究力度。以Anammox工艺为例,目前研究主要考察了低强度超声波对Anammox菌活性强化的作用,而低强度超声强化作用下Anammox反应器总体性能提升方面的研究不足。

(3)机理。超声波联用技术去除废水中污染物的机理有待进一步研究。深入研究污染物处理过程发生的主要化学反应或生化反应及污染物降解途径,为该技术过程优化和工程应用提供理论依据。

(4)能耗。超声波联用技术的能耗是制约其工业化的关键问题之一。为节省能耗,一要开展低能耗超声波发生器的研发;二要通过实验数据建立数学模型来优化超声波联用工艺的运行策略,实现该工艺低能耗运行。

参考文献

[1] Xiao J, Gao B, Yue Q, *et al.* Removal of trihalomethanes from reclaimed-water by original and modified nanoscale zero-valent iron: Characterization, kinetics and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 1226 - 1236.

[2] Ghauch A, Ayoub G, Naim S. Degradation of sulfamethoxazole by persulfate assisted micrometric Fe⁰ in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 1168 - 1181.

[3] 吴志敏, 张丽. 超声波/零价铁体系降解苯胺废水的影响因素及机理研究[J]. *安全与环境工程*, 2010, 17(4): 13 - 16.

[4] Zhang H, Duan L, Zhang Y, *et al.* The use of ultrasound to enhance the decolorization of the C. I. Acid Orange 7 by zero-valent iron[J]. *Dyes and Pigments*, 2005, 65(1): 39 - 43.

[5] Dai Y, Li F, Ge F, *et al.* Mechanism of the enhanced degradation of pentachlorophenol by ultrasound in the presence of elemental iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(3): 1424 - 1429.

[6] Zou X, Zhou T, Mao J, *et al.* Synergistic degradation of antibiotic sulfadiazine in a hetero-geneous ultrasound-enhanced Fe⁰/persulfate Fenton-like system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 257: 36 - 44.

[7] 陈建秋, 王志良, 王铎, 等. 纳米TiO₂光催化降解乐果溶液的影响因素研究[J]. *中国给水排水*, 2007, 23(19): 98 - 102.

[8] 张凌, 楚红英, 常志显, 等. 超声波光催化协同降解对甲基苯磺酸水溶液的机理研究[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(4): 819 - 824.

[9] Belgiorno V, Rizzo L, Fatta D, *et al.* Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: Occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse[J]. *Desalination*, 2007, 215(1/2/3): 166 - 176.

[10] Torres R A, Nieto J I, Combet E, *et al.* Influence of TiO₂ concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 80(1/2): 168 - 175.

[11] Madhavan J, Kumar P S S, Anandan S, *et al.* Ultrasound assisted photocatalytic degradation of diclofenac in an aqueous environment[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(7): 747 - 752.

[12] 郑俊, 毛昇, 宁颀, 等. 焦化废水生化处理后有机物的臭氧氧化降解与转化[J]. *中国给水排水*, 2011, 27(21): 72 - 75.

[13] Wang Y, Zhang H, Chen L. Ultrasound enhanced catalytic ozonation of tetracycline in a rectangular air-lift reactor[J]. *Catalysis Today*, 2011, 175(1): 283 - 292.

[14] Kidak R, Ince N H. Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound: A case study with phenol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(3): 630 - 635.

[15] 陈岚, 史惠祥, 汪大翠. 臭氧超声波联合降解除草剂2,4-D(I)臭氧和超声波之间的协同作用[J]. *化工学报*, 2004, 55(11): 1859 - 1863.

[16] 杨海洋, 郭然, 齐蒙蒙, 等. 超声波辐照和臭氧氧化协同降解废水中的结晶紫[J]. *化学研究*, 2013, 24(3): 269 - 273.

[17] Guo W Q, Yin R L, Zhou X J, *et al.* Sulfamethoxazole degradation by ultrasound-/ozone oxidation process in water: Kinetics, mechanisms, and pathways[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 22: 182 - 187.

[18] 刘香兰, 郭小玲, 刘桂兰, 等. 超声波-膜生物法联合处理垃圾焚烧厂渗滤液[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(5): 1773 - 1778.

[19] 谭江月, 徐志强, 黄云碧. 超声强化活性污泥法处理含芳香族硝基化合物废水[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(10): 3861 - 3866.

[20] 袁源, 金若菲, 周集体. 低强度超声波强化生物降解硝基苯的研究[J]. *环境工程*, 2011, 29(6): 99 - 102.

[21] 汪涛. 厌氧氨氧化工艺快速启动及菌群特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.

[22] Duan X, Zhou J, Qiao S, *et al.* Application of low intensity ultrasound to enhance the activity of anammox microbial consortium for nitrogen removal[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(5): 4290 - 4293. ■