

研究简报

单频和双频复合超声对水溶液中腐殖酸的降解

赵荔, 杨艳玲, 李星, 周志伟, 张洋, 马长红

(北京工业大学北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100124)

摘要: 针对模拟水样中的腐殖酸, 采用静态实验研究了在低声能密度 $0.028 \text{ W} \cdot \text{ml}^{-1}$ 条件下, 单频超声 (68、80、100、125 和 160 kHz) 和双频复合超声 (X - Y 轴轴向正交超声: 80/125 kHz 和 80/160 kHz; X - X 轴轴向平行超声: 68/100 kHz 和 125/160 kHz) 在不同时间下对溶解性有机碳 (DOC) 和三卤甲烷前体物 (THMFP) 的去除效果。结果表明: 在同一声能密度下, 低频 (68 和 80 kHz) 对 DOC 和 THMFP 的去除效果比高频 (100、125 和 160 kHz) 下的去除效果好, 双频复合超声的去除效果均优于单频超声, 且 X - Y 轴轴向正交超声降解效能均优于 X - X 轴轴向平行超声。双频复合超声的 X - Y 轴轴向正交组合 80/160 kHz 超声 25 min 去除效果最好, 其中 DOC 和 THMFP 去除率分别可达到 32.6% 和 66.6%。

关键词: 腐殖酸; 降解; 单频超声; 双频复合超声; 三卤甲烷前体物; 水溶液

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.09.054

中图分类号: X 52

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 09—3700—05

Degradation of humic acid in water by single- and dual-frequency ultrasound methods

ZHAO Li, YANG Yanling, LI Xing, ZHOU Zhiwei, ZHANG Yang, MA Changhong

(Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: To understand the degradation of humic acid in simulated water a series of static experiments assisted with ultrasound were done at various energy density of ultrasound produced by both single-frequency (68 kHz, 80 kHz, 100 kHz, 125 kHz and 160 kHz) and dual-frequency (X - Y axial orthogonal 80/125 kHz and 80/160 kHz and X - X axis parallel 68/100 kHz and 125/160 kHz) ultrasound irradiation system. The degradation of dissolved organic carbon (DOC) and trihalomethane precursors (THMFP) were measured. The main results obtained are as follows: for the same energy density of sound, the degradation efficiency is better for low frequency (68 kHz and 80 kHz) than for high frequency ultrasound (100 kHz, 125 kHz, and 160 kHz), dual-frequency is superior to single-frequency, and X - Y axial orthogonal ultrasound excels X - X axis parallel. The best result for degradation of COD and THMFP is obtained in 25 min by using X - Y axial orthogonal combination of 80/160 kHz ultrasound, and is 32.6% and 66.6% respectively.

Key words: humic acid; degradation; single-frequency ultrasound; dual-frequency ultrasound; THMFP; aqueous solution

2014-01-13 收到初稿, 2014-03-17 收到修改稿。

联系人: 杨艳玲。第一作者: 赵荔 (1987—), 女, 硕士研究生。

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07404-003); 国家自然科学基金项目 (51278005); 北京市自然科学基金项目 (8132007); 研究生科技基金 (ykj-2012-8771)。

Received date: 2014-01-13.

Corresponding author: YANG Yanling, yangyanling@bjut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51278005), the Beijing Natural Science Foundation (8132007) and the Post-Graduate Sci-Tech Innovation Foundation (ykj-2012-8771).

引言

超声作为一种绿色氧化技术,可以有效降解常规方法下难以降解的有机污染物,超声空化产生的 $\cdot\text{O}$ 、 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 自由基和 H_2O_2 ,以及泡核内高温(最大可达5000 K以上)热解反应在一定条件下能有效降解水中腐殖酸^[1-8]。刘岩^[9]研究表明超声降解腐殖酸的效能与臭氧氧化法相当。丁锐^[10]采用1.1 MHz超声波作用于 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的腐殖酸溶液,通过分析降解过程中的近紫外光谱证实,腐殖酸的降解是以 $\cdot\text{OH}$ 自由基降解大分子的联结基团,形成小分子碎片,然后 $\cdot\text{HO}_2$ 自由基再深入氧化。也有学者开展了双频复合超声的工作。Prashant等^[11]用物理模型计算双频系统中空化泡的最大半径及气泡崩溃时间,发现双频复合超声产生更大崩溃压力,获得更高的声化学产率,该结论与Sivakumar等^[12]采用双频超声研究对硝基苯酚降解的动力学结论一致。冯若等^[13]将28 kHz与0.87 MHz超声组合成双频正交辐照系统,发现该辐照系统产生的声化学产额远远超出两个单独辐照产额之和。贲永光等^[14]认为双频复合超声和双频组合超声的空化效应均强于单频下的超声,而且双频复合超声的最大空化泡大于双频组合超声的最大空化泡,产生更强烈的崩溃。基于以上研究成果,本实验拟研究不同超声频率(单频和双频复合)的超声波降解水中腐殖酸的效能差异,并选取DOC和THMFP两个有机物指标重点考察。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与水样

腐殖酸:天津公司津科精细化工研究所,化学纯。配制 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 腐殖酸作为储备液($\text{pH}\approx 7.5$)。

用自来水稀释腐殖酸储备液配制成模拟水样,使其腐殖酸浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其 pH 为7.8~8.3, COD_{Mn} 为 $3.021\sim 3.438\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,浊度均值为2.50 NTU, UV_{254} 为 $0.095\sim 0.108\text{ cm}^{-1}$,其中三卤甲烷前体物(THMFP)初始均值为 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,溶解性有机碳(DOC)为 $2.22\sim 2.70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。实验在常温下进行,约为 25°C 。

1.2 实验设备及方法

超声装置采用槽式多频超声发生器,尺寸为 $250\text{ mm}\times 250\text{ mm}\times 300\text{ mm}$ ($L\times W\times H$),水样有效体积为15 L,声能密度为 $0.028\text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。进行3次重复实验,重点考察单独超声(68、80、100、125和160 kHz)和双频复合超声(X - Y 轴轴向正交超声:

80/125 kHz和80/160 kHz; X - X 轴轴向平行超声:68/100 kHz和125/160 kHz)在超声时间为5、10、15、25和30 min条件下对腐殖酸配水中DOC和THMFP的去除效果。

1.3 检测指标及方法

DOC采用Elementar vario TOC仪测定。

三卤甲烷(THMs)是最终氯化的消毒副产物,主要包括氯仿(CHCl_3)、一溴二氯甲烷(CHCl_2Br)、二溴一氯甲烷(CHClBr_2)、溴仿(CHBr_3)。THMFP采用气相色谱/质谱联用仪Agilent6890/5975C-GC/MSD测定。HP-5毛细管色谱柱,进样口温度为 200°C ,辅助加热区温度为 280°C ,电子轰击(EI)离子源,电离能为70 eV,温度为 230°C ,四级杆温度为 150°C ,选择离子监测(SIM)模式。采用不分流模式,载气为氦气,流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。升温程序: 40°C 保留3 min,以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 95°C ,再以 $25^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 200°C ,保留3 min。

2 实验结果与讨论

2.1 单频超声和双频复合超声对DOC的降解效果

2.1.1 单频超声对DOC的降解效果 DOC的去除效果可以从整体上反映有机物的矿化程度。从图1可知,低频(68 kHz和80 kHz)条件下水样中DOC去除率呈正值,且随着超声时间的延长逐渐增大,68 kHz超声15 min时降解率最大,可达到15.0%。高频(100、125和160 kHz)时DOC去除率均为负值,且频率越高负向增长越明显,其中160 kHz下超声30 min时DOC负向增长率最高,为15.3%。分析认为,低频超声波,空化泡生长、崩溃的过程比较明显,空化核在稀疏阶段达到共振半径而强烈振荡,而后瞬间发生压缩崩溃,爆破猛烈。而且从声波的传播特性上来看,频率降低,声波的传播衰减亦将减小,低频下溶液中产生更强烈的机械扰动,空化效应也更强烈,液体内部难以实现的化学反应、有机分子的断链、重组以及氧化还原反应也更容易实现。随着频率的升高,声波膨胀的时间相对变短,空化核来不及增长到可变效应的空化泡,或者即使形成了空化泡,但由于压缩时间变短,空化泡可能来不及收缩发生崩溃,空化过程变得难以实现^[15]。另一方面,在高频条件下DOC浓度较未超声前的浓度高,可能是由于在超声过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化作用使腐殖质自身结构所网捕或者固定的挥发性物质、钛酸盐和脂肪酸酯等有机分子释放出来^[16-18],导致DOC浓度上升。

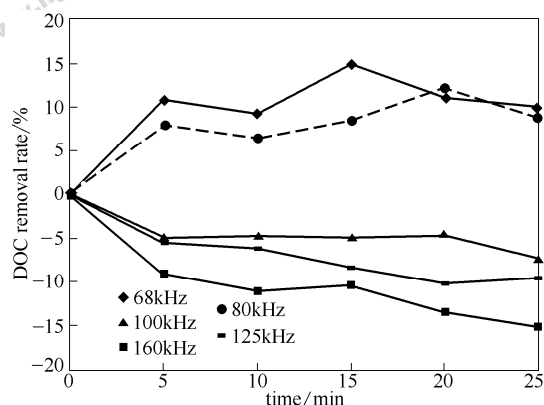


图1 DOC去除率随单频超声时间的变化

Fig.1 Removal rate of DOC changes with single frequency ultrasonic time

2.1.2 双频复合超声对 DOC 的降解效果 双频复合超声实验结果如图 2 所示, X - Y 轴轴向正交组合超声的 80/125 kHz 和 80/160 kHz 均为低频与高频正交组合, 经过双频正交超声后, DOC 去除率均为正值, 其中 80/160 kHz 组合在 25 min 时去除效果最佳, 可达到 32.6%。而 X - X 轴轴向相对平行组合的 68/100 kHz 为低频与高频组合, 125/160 kHz 为高频与高频组合, 经过超声处理后 DOC 去除率均为负值。结合图 1 单频实验数据分析得知, X - Y 轴轴向正交辐照系统对 DOC 的降解较之单频下的去除率代数和有一定的增加, 而 X - X 轴轴向相对平行辐照系统对 DOC 的去除率较各自单频下的去除率代数和反而有所降低。这是因为在低声能密度下, DOC 的去除效果主要与双频声波发出的方向有关, 其次与实验仪器、溶剂以及频率的选择有一定的关系, 正如朱昌平等^[19]通过电学法研究双频超声辐照对声化学产额的增强效应表明: 3 种 MHz 级的频率与 28 kHz

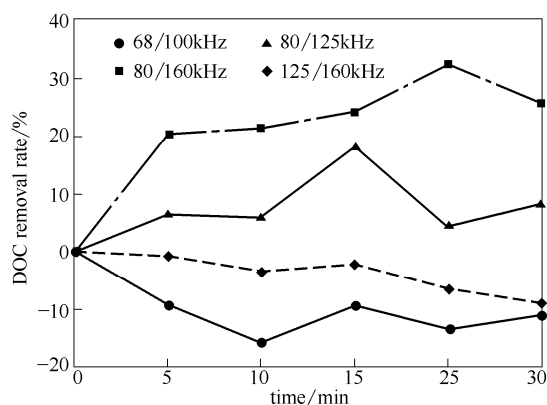


图2 DOC去除率随双频超声时间的变化

Fig.2 Effect of DOC removal rate with time of dual-frequency ultrasound

组成 X - Z 轴轴向正交辐照系统的声化学产额均大于各频率单独辐照的产额之和。赵德明等^[20]通过实验表明复频超声降解苯酚废水比单独超声有很明显的提高。 X - X 轴平行相对发出的声波在发生器中发生效能的抵销, 对声化学产额有一定的削减, 不利于有机物的降解去除, 故实验结果类似于单独高频超声的结果, DOC 去除率为负值。

2.2 单频超声和双频复合超声对 THMFP 的降解效果

2.2.1 单频超声对 THMFP 的降解效果 超声处理对水样中的 THMFP 均有一定的去除效果, 如图 3 所示, 去除率随着超声时间的延长逐渐上升并趋于稳定。在同一超声时间下, THMFP 去除率基本是随着超声频率的减小而升高, 且在 68 kHz 下去除效果最佳, 超声 30 min 时去除率可达到 71.9%, 而在 160 kHz 下的 THMFP 去除率相对最低, 超声 25 min 下达到该频率下最佳去除效果, 仅为 27.0%。类同于 DOC 降解机理, 在一定范围内, 随着频率的增加, 空化核生成的时间缩短, 形成空化泡的阈值增大, 更不易形成空化泡, 所以声空化程度将会减弱, 这会导致空化作用强度下降, 即低频下产生的空化效应更剧烈, 对 THMFP 的降解更容易实现。

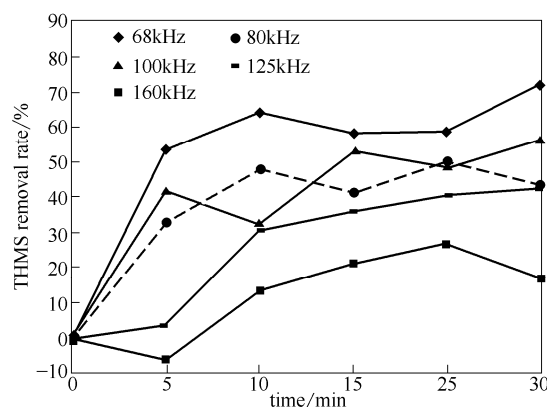


图3 THMFP去除率随单频超声时间的变化

Fig.3 Removal rate changing of THMFP with single frequency ultrasonic time

2.2.2 双频复合超声对 THMFP 降解效果 由图 4 双频实验数据得知, X - Y 轴轴向正交的 80/125 kHz 和 80/160 kHz 两种组合在超声初始阶段 THMFP 的去除就达到 60%左右, 其中 80/160 kHz 组合效果更佳, 尤其在 25 min 时去除率可达到 66.6%。这也正如沈壮志等^[21]的实验结果阐明: 双频超声各自产生空化过程, 会生成许多新的空化核, 这些空化核不仅维持了该频率下的自身再空化, 同时也会为另一

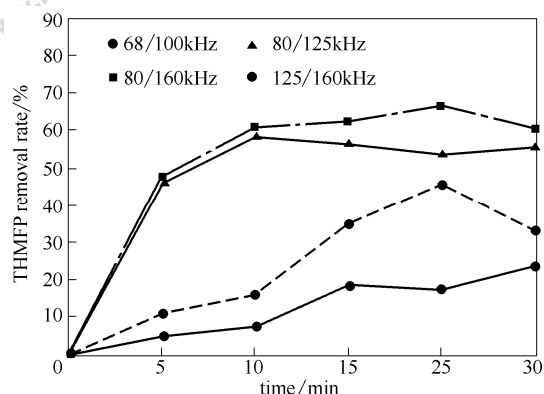


图4 THMFP去除率随双频超声时间的变化

Fig.4 Removal rate changing of THMFP with double-frequency composite ultrasonic time

频率的空化提供更多的空化核。可是随着超声时间的延长, THMFP 去除率变化仅有微弱的提高, 没有单频超声下去除率提高幅度明显, 然后保持在一个较稳定的水平。说明在低声能密度下双频复合超声对 THMFP 的降解有一定的局限性, 并不能完全去除。而 X-X 轴轴向相对平行超声组合随着时间的延长, THMFP 的去除率呈逐渐上升的趋势, 但是去除效果明显低于 X-Y 轴轴向正交组合, 在超声 30 min 时, 去除率仍然小于上述两种组合。说明 X-X 轴轴向相对平行超声辐照系统对 THMFP 的降解效果低于 X-Y 轴轴向正交辐照系统。与 DOC 降解的实验结果一致, X-Y 轴轴向正交辐照系统下 THMFP 降解效果均略高于各频率单独超声时的去除率, X-X 轴轴向相对平行辐照系统下 THMFP 去除率较各自单频下反而有降低。因此, 在实际应用中, 选用双频超声时, 应该选择轴向正交超声辐照系统。

上述 4 组实验相对标准偏差的平均值分别为 1.64%、0.86%、1.56%、1.22% (根据《中国药品标准检验操作规范》, 仪器分析方法的允许相对偏差不得超过 2%)。综合来看, 双频复合超声下的去除率要高于单频下的去除率, 产生这种现象的原因主要有两点: 其一是因为双频复合超声是利用两个不同频率的声波同时在溶液中传播, 可以增大振幅和传质表面积; 其二是因为双频复合超声是两种不同的频率同时对溶液进行超声辐照, 对水样的机械扰动比其中任一单频作用时要激烈得多, 双频复合超声较之单频超声产生数量更多的空化泡, 而且在同样的空间和时间里, 这些空化泡相互碰撞产生更强烈的崩溃, 发生更强烈的空化效应, 对溶液中腐殖酸降解效果更佳, 所以双频复合超声下的去除率比单频超声更好。

3 结 论

(1) 在同一声能密度和一定的频率范围内, 低频 (68 和 80 kHz) 对 DOC 和 THMFP 的去除效果比高频 (100、125 和 160 kHz) 下的去除效果好;

(2) 在同一声能密度和同一超声时间范围之内, 双频复合超声对 DOC 和 THMFP 的去除效果要优于单频下的去除效果;

(3) 在低声能密度的双频复合超声实验中, X-Y 轴轴向正交超声辐照系统对 DOC 和 THMFP 的降解效能均优于 X-X 轴轴向平行超声辐照系统。

References

- [1] Wu Jiann M, Huang H S, Livengood C D. Ultrasonic destruction of chlorinated compounds in aqueous solution [J]. *Environmental Progress*, 1992, **11** (3): 195-200
- [2] Du Guimin (杜桂敏), Zhao Ying (赵颖), Yuan Peisheng (原培胜). Ultrasound and its application on water sewage [J]. *Chemical Defense on Ships* (舰船防化), 2008 (6): 26-30
- [3] Tang Yulin (唐玉霖), Gao Naiyun (高乃云), Pang Weihai (庞维海). Progress on research of ultrasonic technology for drinking water [J]. *Water & Wastewater Engineering* (给排水), 2007, **33** (12): 113-116
- [4] Zhu Hongtao (朱洪涛). The application of ultrasonic technique in wastewater treatment [J]. *Industrial Safety and Environmental Protection* (工业安全与环保), 2007, **33** (12): 13-16.
- [5] Matouq Mohammed A, Al-Anber Zaid A, Tagawa Tomohiko, Aljbour Salah, Al-Shannag Mohammad. Degradation of dissolved diazinon pesticide in water using the high frequency of ultrasound wave [J]. *Ultrasonic Sonochemistry*, 2008 (15): 869-870
- [6] Xu Xianwen, Shi Huixiang, Wang Dahui. Ozonation with ultrasonic enhancement of p-nitrophenol wastewater [J]. *Journal of Zhejiang University Science*, 2005, **6B** (5): 319-323
- [7] Zhang Guangming (张光明), Wu Minsheng (吴敏生), Zhang Xihui (张锡辉). Study of 2-chlorobiphenyl and 4-chlorobiphenyl sonication [J]. *Environmental Chemistry* (环境化学), 2004, **23** (3): 298-300
- [8] Liu Yan (刘岩), Wang Xuemei (王雪梅). Study on ultraviolet spectrum in the process of humic acid solution of sonochemical degradation [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2003, **23** (5): 930-932
- [9] Liu Yan (刘岩). Study on ultrasound chemical degradation of humic acid in the water [J]. *Journal of Qinghai Environment* (青海环境), 1996, **6** (1): 43
- [10] Ding Rui (丁锐). Study on humic acid degradation process by ultrasound [J]. *Journal of Qinghai University* (青海大学学报), 2006, **24** (2): 20-22
- [11] Tatake Prashant A, Pandit Aniruddha B. Modelling and experimental investigation into cavity dynamics and cavitation yield: influence of dual frequency ultrasound sources [J]. *Chemical Engineering Science*, 2002, **57** (22/23): 4987-4995
- [12] Sivakumar Manickam, Tatake Prashant A, Pandit Aniruddha B. Kinetics of p-nitrophenol degradation: effect of reaction conditions and cavitation parameters for a multiple frequency system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2002, **85** (2/3): 327-338

- [13] Feng Ruo (冯若), Zhu Changping (朱昌平), Zhao Yiyun (赵逸云), Wang Shuangwei (王双维), Chen Zhaohua (陈兆华). Study on dual-frequency orthogonal irradiation of sonochemical effect [J]. *Chinese Science Bulletin* (科学通报), 1997, **42** (9): 925-928
- [14] Ben Yongguang (贲永光), Qiu Taiqiu (丘泰球), Li Kang (李康), Li Kunping (李坤平), Kong Fansheng (孔繁晟). Experimental research on cavitation effects of single-frequency ultrasound and dual-frequency ultrasound [J]. *Technical Acoustics* (声学技术), 2009, **28** (3): 257-260
- [15] Feng Ruo (冯若). Ultrasonic Manual (超声手册) [M]. Nanjing: Nanjing University Press, 2006: 16-27, 78-88, 150-160, 658-662, 706-720
- [16] Yan Zhigang (阎志刚), Cao Zhonghong (曹仲宏). Ozonization in drinking water treatment and relevant oxidization techniques [J]. *Technology Information Development & Economy* (科技情报开发与经济), 2004, **14** (1): 157
- [17] Guo Wenjuan (郭文娟), Zhang Guangming (张光明), Ma Jun (马军). Study of US/O_3 removal of trace level organics in filtered water [J]. *Journal of Harbin University of Commerce* (哈尔滨商业大学学报), 2010, **26** (2): 149-151, 160
- [18] Wang Lin (王琳), Wang Baozhen (王宝贞). Drinking Water Depth Treatment Technology (饮用水深度处理技术) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 109-111
- [19] Zhu Changping (朱昌平), Li Liangxue (李良学), Ran Rong (冉勇), Wei Lisheng (魏立升), Chen Zhaohua (陈兆华), Feng Ruo (冯若). The frequency effect of bifrequency irradiation for high sonochemical yield [J]. *Applied Acoustics* (应用声学), 1998 (1): 15-17
- [20] Zhao Deming (赵德明), Shi Huixiang (史慧祥), Wang Dahui (汪大犖). Degradation of phenol wastewater by dual-frequency ultrasound technology [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2003, **54** (4): 570-574
- [21] Shen Zhuangzhi (沈壮志), Cheng Jianzheng (程建政), Wu Shengju (吴胜举). Ultrasonic-induced degradation of pentachlorophenol [J]. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2003, **61** (12): 2016-2019