

超声-生物法在废水处理中的研究进展

丁彩梅 丘泰球

(华南理工大学食品与生物工程学院 广州 510640)

2002年9月17日收到

摘要 超声-生物法作为一种新的污染治理工艺,正日益受到人们的重视。本文介绍了声解机理及主要的影响因素,综述了超声-生物法(厌氧、好氧及厌氧加好氧)在废水处理中的研究进展。

关键词 超声,生物法,厌氧,好氧

Recent advances in wastewater treatment by ultrasonic-biological method

DING Caimei QIU Taiqiu

(College of Food and Bioengineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract As a new pollutes-treatment technology, ultrasonic-biological method is gaining increasing importance. The mechanism and the main effective factors of degradation are investigated, and recent advances in wastewater treatment by this synthetic method (aerobic, anaerobic, aerobic and anaerobic) are summarized.

Key words Ultrasound, Biological method, Anaerobic, Aerobic

1 引言

随着人民生活水平的提高和国民经济的发展,用水量不断增加,从而出现了水资源紧缺的情况。与此同时,世界许多地区还存在着水资源污染问题,并呈发展趋势。因此,水污染控制在世界各国已引起了高度重视,期望在最短的时间内,对城市污水和工业废水实现有效的控制。

目前,世界各国的大型污水处理厂大部分都采用生物法(厌氧、好氧及厌氧加好氧)。污水的生物处理法,就是利用微生物的新陈代谢功能,使污水中呈溶解和胶体状态的有机污染物被降解并转化为无害的物质,使污水得到净

化^[1]。但是,并不是所有的废水都能生物降解的,而且,传统的生物处理工艺存在着操作费用高,占地面积大,控制技术多,回收的废水不能进行再利用等缺点。

近年来,超声波作为一种新的能量形式在废水处理中的应用研究取得了一定的成绩。它集高级氧化、焚烧、超临界氧化等多种水处理技术于一身,且操作简单方便、无二次污染,但要使其从实验研究走向工业化,仍存在处理量小,费用高,降解效率低等缺点(尤其针对亲水性、难挥发有毒有机污染物)。因此,对难生化降解的有毒废水,可采用先经超声处理以提高其可生化降解性和降低毒性,也解决了生物法难于处理的问题。超声-生物法是一种新

型的水处理技术,具有良好的应用前景。

2 超声处理废水的作用机理^[2]

超声降解水体中的化学污染物是一物理-化学降解过程,其主要源于超声的空化效应及由此引发的物理和化学变化。所谓超声空化是指液体中的微小泡核在超声波作用下被激化,表现为气泡的振荡、生长、收缩及崩溃等一系列动力学过程。超声在废水处理中产生以下三种作用:

在液相声化学反应过程中,由空化效应产生约 5000K 的高温和超过 500atm 高压,这些极端条件促使水发生分裂及链式反应,产生氢氧自由基 ($\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{OOH}$),从而形成游离氧及 H_2O_2 。溶于水中的有机物与物化作用产生的自由基和 (或) H_2O_2 进行反应,从而使有机污染物被直接分解或氧化降解;

声场在煤质中传播时,产生剧烈的振动,这种剧烈的振动在宏观上表现出强大的流体力学剪切力,会使大分子主链上碳键产生断裂,从而起到降解高分子的作用;

利用超声的空化效应,在气泡崩溃时产生的强烈冲击波和高速射流,能破坏固-液、液-液及气-液界面上的滞留层,使电极及催化表面更新及多相系统有效混合、分散或凝聚。

3 影响因素

超声-生物法降解污染物效率的高低通常涉及三方面因素:(1)超声波;(2)反应体系;(3)污染物自身特性。为此人们通常从这三方面开展提高降解效果的研究。

3.1 超声波

超声波的频率、声能强度及密度、辐射时间等通过影响声空化效率而影响污染物的降解。

(1) 频率

通常选用的频率为 20-750kHz,在该范围

内提高频率, $\cdot\text{OH}$ 产率也相应增加,有利于氧化反应^[3]。

(2) 声能强度及密度

声能强度及密度是影响超声降解的重要因素。目前所研究声能强度范围多在 1-100W/cm²,声能密度范围为 0.1-10W/cm³。一般来说,降解速度随着声能强度及密度的增加而增大。钟爱国^[4]采用功率超声波诱导降解水体中乙酰甲胺磷,发现随着声强的增加,乙酰甲胺磷降解得越彻底。但声强不能无限制地增加,声强太大时,空化泡会在声波的负相长得很大,致使空化泡崩溃不充分,从而形成屏蔽,这样系统利用超声能会降低。赵朝成等^[5]研究表明随着声能密度增大,超声空化效应加强,使体系反应温度升高、羟基自由基的形成速度加快,促进了硝基苯的降解。

(3) 辐射时间

空化效果好坏与辐射时间有直接的关系,通常辐射时间越长则污染物的空化降解效率会越高。王宏青等^[6]采用超声诱导降解有机磷,发现随着超声辐射时间的增加,有机磷农药的降解率逐步增加,四种有机磷农药乙酰甲胺磷、敌敌畏、乐果和甲基对硫磷的超声辐射 150min 后,将完全转化为无机磷 (PO_4^{3-})。

3.2 反应体系

(1) 空化气体

空化气体是指为提高空化效应而溶解于溶液中的气体。不同的空化气体会依其不同的物化性质(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,故空化气体是影响超声降解的一个重要因素。王宏青等^[6]用 22kHz 超声降解有机磷,分别通入 Ar、N₂、O₂、空气,实验结果表明溶解气体对声化效率影响显著,这四种气体对降解率的影响大小顺序为 Ar>O₂>空气>N₂。

(2) 溶液 pH

溶液 pH 值影响有机物在水中存在的形式,造成有机物各种形态的分布系数发生变

化, 导致降解机理的改变, 进而影响有机物的降解效率。当溶液 pH 值较小时 (小于有机物的离解常数 pK_a), 有机物在水溶液中以分子形式存在为主, 容易接近空化泡的气液界面, 并可以蒸发进入空化泡内, 在空化泡内直接热解; 同时又可以在本体溶液中同空化产生的自由基发生氧化反应, 降解效率高。反之, 当溶液 pH 值较大时 (大于有机物的离解常数 pK_a), 降解效率低。华彬等^[7] 采用超声降解氯苯废水, 发现随着 pH 值的增大, 氯苯降解率降低。

3.3 污染物自身特性

污染物自身特性直接影响污染物降解速率, 如污染物的挥发性、极性、形态结构等。超声波对极性、难挥发物质的氧化效率往往比非极性、挥发性污染物差。Petrier 等^[8] 用 20kHz 和 500kHz 超声分别降解 0.5mM 的亲水性、难挥发有机物 4-氯酚和疏水性、挥发性有机物氯苯, 结果表明, 在两种不同的频率下经相同的时间, 氯苯的降解率远高于 4-氯酚。超声波对污染物的降解过程主要机理为: (1) 挥发性污染物优先被热解, 该反应发生在空化气泡的气相中; (2) 疏水性污染物累积并在空化气泡的疏水边界层发生反应, 由于界层的 OH 和 H_2O_2 浓度明显高于周围液体, 降解主要由热解和自由基反应完成; (3) 液体中亲水性污染物的降解主要由与自由基反应完成; (4) 大分子和颗粒物由空化气泡崩溃产生的流体力学力分解^[9]。

4 超声-生物法组合工艺

4.1 超声-好氧生物处理

好氧生物处理是指废水中的溶解性有机物在好氧微生物作用下转化成不溶性可沉的微生物固体和一部分有机物, 从而使废水得到净化。好氧处理具有以下两个特点: (1) 需要消耗氧气, (2) 具有较高的污泥产量。因此, 在有氧条件下, 有机物的去除率较高, 出水质量教好。但是, 好氧处理需要不断补充氧以及较

高的剩余污泥量, 其处理成本高。

近年来, 研究者们^[10-12] 采用超声-好氧生物法处理废水, 发现该法降低了处理成本, 提高了降解效率, 特别是对某些含有难降解或有毒物质的废水, 效果显著。

祁梦兰等^[10] 采用声化学氧化-SBR 法处理染料废水, 发现采用声化学氧化法作预处理, 可使生物难降解的染料废水可生化性 BOD_5/COD 值由 0.22-0.28 提高到 0.44-0.51, 再经间歇式活性污泥法 (SBR) 处理后, 各项水质指标均符合 GB8978-88 《污水综合排放标准》中的一级标准。Ying-Shin Ma 和 Jin-Gaw Lin^[11] 采用超声-好氧法处理腐植酸废水, 效果显著。E.Gonze 等^[12] 采用超声-好氧法处理 NaPCP 废水, 发现超声大大地降低了 NaPCP 溶液的生物毒性, 提高了生物降解率。

4.2 超声-厌氧生物处理

厌氧生物处理, 即是在无分子氧条件下, 通过兼性菌和厌氧菌的代谢作用降解废水中的有机污染物, 分解的最终产物是甲烷、二氧化碳、水及少量的硫化氢和氨。与好氧相比, 厌氧处理具有能耗低、对营养物需求低、成本低, 污泥产量小、节能等优点。但是, 厌氧处理的出水质量差, 在操作上技术要求较高。

由于超声空化效应产生了力学和化学作用, 使得一些大分子污染物发生冲击破碎, 为厌氧生物处理过程中的微生物创造了条件, 从而提高了出水质量。德国的 Uwe Neis^[13] 采用超声-厌氧生化法处理污泥污水, 发现超声预处理不仅改善了污泥的降解性能, 提高了厌氧消化效率, 而且污泥的消化时间由传统的 22 天减至 8 天, 其原因因为超声空化产生很高的流体剪切力, 使污泥得到分解。李志建等^[14] 采用超声波-厌氧声化法处理碱法草浆黑液, 发现总 COD 去除率可达 57%-69%, 比单纯厌氧法提高约 20%。并认为其机理是由于空化作用产生冲击、破碎等一系列次级效应, 使黑液中木素网状分子得以松动, 甚至有部分醚键断裂, 为微生物对其进一步降解创造了有利条件。

4.3 超声-厌氧好-氧处理

由于某些工业废水中含有高浓度的难降解或有毒的物质,严重抑制厌氧微生物的正常代谢;如在厌氧之前采用各种预处理去除抑制物质,则使工艺流程复杂且提高了基建和运行费用;如采用常规好氧法处理,则难以承受 COD 浓度较高的废水水质,需要用大量的清水稀释后才能处理,运行费用也相应增加。近年来,研究者开始尝试用超声-厌氧-好氧组合工艺处理工业废水,该工艺中各工艺的作用分析如下:

(1) 超声处理 目的是利用超声空化效应产生的三种作用,去除生物抑制物质,提高废水的可生化性,从而使物料的理化性状适合于后续厌氧工艺要求。

(2) 厌氧处理 目的是利用高效厌氧工艺容积负荷高, COD 去除效率高,耐冲击负荷的优点,减少稀释水量并且能大幅度地削减 COD,以降低基建、设备投资和运行费用,并回收沼气。

(3) 好氧处理 目的是保证厌氧出水经处理后达标排放。同时,对于高氮高 COD 废水,通过超声-厌氧-好氧组合工艺还可达脱氮的目的。

德国的 O. Schlafer 等^[15]采用超声-厌氧-好氧组合工艺处理食品工业废水(20000mg/L COD 和 200mg/L 硝酸盐),发现 25kHz、1.5W/L 超声的加入可获得的生物降解率是单纯生物法处理的 2 倍以上,而且操作成本较低,有望进行大规模生产。

5 结论及展望

由前文所述可以看出,超声-厌氧-好氧组合工艺具有降解效率高,实用范围广等优点,其在水污染控制领域显示出强大的优越性,应用领域涉及到染料废水的脱色^[10]、难生化废水的处理^[12]、污泥的脱水^[13]、造纸废水^[14]、高氮高 COD 废水的降解^[15]等。

超声-厌氧-好氧组合工艺对废水污染物的

降解目前尚处于探索阶段,要使该技术工程化和产业化还需进行大量的工作。具体的讲,急需做以下几方面工作:一是研究不同频率的生化效应及两种不同频率超声波的协同效应,拓宽声化学应用范围;二是研究超声波降解有机物机理和动力学,为最优设计反应器、最优操作超声波空化过程提供理论参数;三是研究超声对生物难降解或有毒物质的作用机理,拓宽其应用领域。除理论研究之外,还需解决技术性问题的,如寻求长期耐腐蚀、耐高压和耐高温的反应器材料等。

超声-厌氧-好氧组合工艺是目前研究的热点,但是也存在一些问题,相信在声学、化学化工及水处理等各方面学者的共同努力下,这一方便有效的新型水处理技术,必将发挥出巨大的潜力。

参 考 文 献

- 1 冯生华. 城市中小型污水处理厂的建设与管理. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- 2 刘石生, 丘泰球. 应用声学, 2001, 20(2): 43-46.
- 3 Cheung H M, Kurup S. *Environment Science Technology*, 1994, 28(9): 1619-1622.
- 4 钟爱国. 水处理技术, 2001, 27(1): 47-49.
- 5 赵朝成, 赵东风. 上海环境科学, 2001, 20(9): 446-450.
- 6 王宏青, 聂长明, 徐伟昌. 水处理技术, 2001, 27(2): 109-111.
- 7 华彬, 陆永生, 唐春燕等. 环境污染与防治, 2001, 23(3): 95-97.
- 8 Petrier C, Jiang Y, Lany M-F. *Environment Science Technology*, 1998, 32: 1316-1318.
- 9 白晓慧. 工业水处理, 2000, 20(12): 8-14.
- 10 祁梦兰, 杜静, 郭晓红. 河北轻化工学院学报, 1997, 18(2): 76-79.
- 11 Ying-Shin Ma, Jih-Gaw Lin. *Wat. Sci. Tech.*, 1998, 38(6): 253-260.
- 12 Gonze E, Fourel L, Gonthier Y, et al. *Chemical Engineering Journal*, 1999, 73: 93-100.
- 13 Uwe Neis. *Water* 21, 2000, 21(4): 36-39.
- 14 李志建, 李可成, 周明. 环境科学与技术, 2000, (2): 42-44.
- 15 Schlafer O, Onyeche T, Bormann H, et al. *Ultrasonics*, 2002, 40: 25-29.