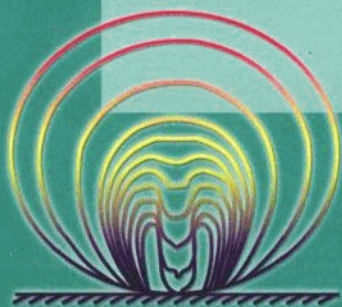


 武汉市青年科技晨光计划丛书

HUANJING SHENGHUAXUE

环境声化学



张 晖 吴小刚 高 洪 编 著

湖北科学技术出版社
九通电子音像出版社

环境声化学

张 晖 吴小刚 高 洪 编著

湖北科学技术出版社
九通电子音像出版社

图书在版编目(CIP)数据

环境声化学 / 张晖 等编著. — 武汉: 湖北科学技术出版社, 2007. 12

(武汉市青年科技晨光计划丛书)

ISBN 978-7-5352-3674-6

I. 环… II. 张… III. 环境 环境声化学 IV.X1

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第192371号

武汉市青年科技晨光计划丛书

环境声化学

© 张晖 吴小刚 高洪 编著

责任编辑: 赵襄玲

封面设计: 百胜

出版发行: 湖北科学技术出版社
九通电子音像出版社

电话: 87679468

地 址: 武汉市雄楚大街 268 号
湖北出版文化城 B 座 12—14 层

邮编: 430070

印 刷: 武汉中远印务有限公司

邮编: 430034

督 印: 唐 恩

880 毫米 × 1230 毫米

32 开

7.5 印张

180 千字

2008 年 1 月第 1 版

2008 年 1 月第 1 次印刷

印 数: 0 001—1000

全套定价: 408 元(含 CD-ROM)

本书如有印装质量问题 可找承印厂更换

总 序

创新是现代经济发展的原动力,而人才是创新之本,和谐之源。武汉地区科教资源丰富,有大量的优秀人才工作在各自的岗位上。为了支持优秀的青年人才尽快脱颖而出,武汉市科技局从 1993 年起采用项目资助的方式,设立了青年科技晨光计划,以促进优秀青年科技人才的快速成长,为武汉经济的发展培养高层次的后备人才队伍,积极营造培养人才、使用人才、留住人才的良好氛围。如今,每年都有数以百计的青年科技英才踊跃申报晨光计划,晨光计划已经成为受到武汉地区大专院校、科研院所、企业热烈欢迎的科技品牌计划。

晨光计划设立的宗旨就是为了支持青年科技人员快速成才,主要针对 35 岁以下优秀青年科技人员,这部分人员大多数是从高校毕业不久、刚刚走上研究岗位,他们有丰富的理论研究知识和充沛的研究精力,但亟需一个起步平台来锻炼并证明他们的科研能力。晨光计划通过为其独立开展应用基础研究工作提供经费,在他们迈向科研之路的关键一步上,扶上马、送一程,起到了很好的作用。

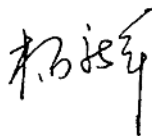
晨光计划实施 10 多年,累计投入经费 2 500 多万元,资助了 500 多名青年科技工作者,建立了一支武汉地区科研的生力军。据不完全统计,在晨光计划资助的推动下,晨光学者争取了 1 000 余项国家科技计划项目,争取国家科技资金近 5 亿元;250 多人成为博士生导师,100 多人成为“国家有突出贡献专家或特殊贡献专家”、本学科领域“跨世纪学科带头人”或“跨世纪骨干”。他们正活跃在武汉地区高校、研发机构、企业等各条战线上,成为这些战线上的生力军,其中一部分人还成长为大学正副校长、学院院长、科研院所所长等,如湖北大学校长吴传喜教授、武汉大学副校长李清泉教授、华中师范大学计算机科学系主任谭连生教授等,他们不仅在职务上得到

晋升，有的还在相关研究领域被评为学科带头人，成为国家 863 计划、国家自然科学基金等国家计划项目的主持人和负责人。

我们收集他们中优秀分子的一部分最新研究成果，集结出版了这套丛书。此丛书的出版，不仅仅是为了展示晨光学者们的风采，更重要的是提供一个晨光学者们最新研究成果交流的平台，使他们的研究成果能够产生更为广泛的影响。丛书涉及学科将涵盖电子信息、生物技术、材料、化工、机电一体化、医药、基因工程、城建、能源、环保等各个领域，成为推动武汉地区科技、经济、教育的有机联动，并为武汉地区科技创新和社会、经济发展作出有益贡献。

本丛书由我省最大的出版单位——湖北长江出版集团倾力打造，项目承接单位湖北九通电子音像出版社、湖北科学技术出版社投入了大量的人力、物力和财力。丛书以图书配光盘的方式出版，第一辑为六册：图书为晨光计划资助研究项目有关的科技专著和文集；光盘则以多媒体的形式主要介绍武汉市青年科技晨光计划的基本情况和与图书配套的图片、计算机程序等相关内容。

“乘风破浪会有时，直挂云帆济沧海。”随着武汉市的科技人才选拔和培养体系更加科学化和系统化，我们确信，晨光计划必将为武汉创新人才队伍建设培养更多、更好的优秀人才，结出大量的科研、技术硕果，为建设“创新型武汉”劈波斩浪、引领风骚。



2007 年 11 月 12 日

前 言

本书在简要介绍声化学基本知识的基础上,较系统地介绍了声化学在环境科学与工程领域的应用,主要涉及超声及其联用技术在水处理中的应用、超声处理污泥及修复污染土壤、超声再生吸附剂以及超声在环境分析、空气污染控制中的应用。本书较多反映了国内外的最新研究成果和进展,可供环境科学与工程及相关专业的研究、技术人员参考,亦可作为大专院校相关专业师生参考用书。

全书由张晖统筹,共分8章。其中张晖撰写第一章第一节,第三章第一、二、五节;吴小刚撰写第二章、第四至八章;其余章节由高洪撰写。

本书在立项和编写过程中得到了湖北科学技术出版社和九通电子音像出版社的大力支持。武汉大学环境科学系主任邓南圣教授和湖北省化学研究所(原)副所长喻宗沅研究员审阅本书,并提出了非常宝贵的意见和建议,在此一并感谢。最后感谢武汉青年科技晨光计划对编者的资助,晨光计划是编者回国后获得的第一个研究资助,使本课题组得以在国内较早开展环境声化学方面的研究,并催生了本书的出版。

环境声化学是一门新兴的交叉学科,囿于编者知识背景与见识,加之编写时间紧促,书中难免有疏漏与不妥之处,恳请广大读者不吝赐教。

编 者

2008年2月于珞珈山

目 录

第一章 概述	1
第一节 声化学与环境声化学	1
第二节 环境声化学理论基础	3
一、空化气泡的形成	3
二、超声空化的影响因素	4
第二章 超声技术在水处理中的应用	10
第一节 超声降解作用机理	11
一、空化理论	11
二、反应机理	15
第二节 超声影响因素	20
一、超声波的理化特性	20
二、反应体系的性质	23
三、污染物自身性质的影响	27
四、协同效应	28
第三节 超声技术在藻类污染水体修复中的应用	28
一、藻类污染水体修复技术	28
二、超声修复藻类污染水体原理	30
三、超声除藻及降解藻毒素的研究	31
第四节 超声在饮用水处理中的应用	33
一、饮用水处理	33

二、饮用水深度净化技术·····	34
三、超声在饮用水深度处理中的应用·····	36
第五节 超声处理难降解的有机污染物·····	37
一、不同类型污染物的降解·····	38
二、超声对典型有机污染物的降解·····	40
第六节 多频超声应用·····	52
一、多频超声辐照的声化学产额·····	52
二、多频超声应用·····	54
第三章 超声与其他技术的联合应用·····	65
第一节 超声/臭氧联用技术·····	65
一、超声/臭氧协同作用机理·····	67
二、超声/臭氧联用技术在废水处理中的应用·····	69
第二节 超声/Fenton 联用技术·····	87
一、均相 US/Fenton 技术·····	88
二、非均相 US/Fenton 技术·····	101
第三节 超声/光催化联用技术·····	105
一、光催化技术的发展概况·····	105
二、光催化基本原理·····	107
三、超声/光催化降解有机污染物作用机理·····	109
四、声光催化在水处理中的应用·····	112
第四节 超声/电化学联用技术·····	120
一、超声/电化学降解原理·····	122
二、超声/电化学体系的影响因素·····	125
三、超声/电化学技术在环境污染治理的应用·····	129
第五节 超声/零价铁联用技术·····	134
一、零价铁处理污水的原理·····	135
二、超声/零价铁联用技术在废水处理中的应用·····	135

第四章 超声技术在污泥处理中的应用	163
第一节 污泥处理与处置方式	163
第二节 超声处理污泥的基本原理	164
第三节 超声对污泥性质的影响	166
一、功率超声影响污泥的破解	166
二、功率超声影响污泥絮体的形成、沉降及脱水性	167
三、功率超声影响污泥生物特性	168
四、功率超声产生的热量对污泥性质的影响	169
第四节 影响功率超声效果的因素	169
一、超声参量与作用时间的影响	169
二、反应器设计的影响	172
三、污泥自身因素的影响	173
第五章 超声技术在土壤修复中的应用	178
第一节 土壤污染及其危害	178
一、土壤污染物种类	178
二、土壤污染物危害	179
第二节 土壤污染修复	179
第三节 超声在土壤污染控制中的应用	181
一、超声修复土壤污染机理	181
二、超声在土壤污染修复中的研究	184
三、超声在土壤污染修复中的应用	188
第六章 超声技术在吸附剂再生中的应用	195
第一节 吸附剂再生法	195
第二节 超声再生法	195
一、超声再生吸附机理	196
二、超声再生活性炭	202
三、超声再生树脂	203

第七章 超声技术在环境分析中的应用	209
第一节 超声提取有机物	210
一、超声提取基本原理	210
二、超声波在有机物提取中的应用	211
第二节 超声提取金属形态物质	212
一、超声波协助提取植物中的重金属	212
二、超声波协助提取环境样品中的重金属	213
第三节 超声提取影响因素	215
一、超声波频率和强度	215
二、超声提取时间	216
三、溶剂的选择	216
第八章 超声技术在空气污染控制中的应用	219
第一节 空气污染及其危害	219
一、颗粒污染物	219
二、气态污染物	220
第二节 空气污染控制	220
一、颗粒污染物控制	220
二、气态污染物控制	221
第三节 超声处理空气污染	221
一、颗粒污染物控制	221
二、气态污染物控制	223
第四节 超声处理空气污染影响因素	223
第五节 超声在空气污染处理工程中的应用	224

第一章 概 述

第一节 声化学与环境声化学

声化学(sonochemistry)是声学与化学相互交叉渗透而发展起来的一门新兴边缘学科,是声学与化学的前沿学科之一。所谓声化学主要是指利用超声空化能量加速和控制化学反应,提高反应产率和引发新的化学反应的一门新的边缘交叉学科,它不同于传统的光化学、热化学和电化学,是声能量与物质间的一种独特的相互作用。

虽然早在 1927 年美国学者 Richards 和 Loomis 首次报道了超声的化学效应,但是在较长的一段时期内,大功率、高效的超声换能器件不易获得,导致声化学在近半个世纪的岁月中发展较缓慢。进入 20 世纪 70 年代以后,声化学研究复苏,特别是 20 世纪 80 年代,声化学由于其低能耗、无污染或少污染的特点被重视。Neppiras 于 1980 年首次在声空化的综述中使用了声化学(sonochemistry)的术语。Milino 等人于 1982 年用自旋捕获和电子自旋共振谱(ESR)验证了超声辐射下水能分解产生 $\cdot\text{H}$ 自由基和 $\cdot\text{OH}$ 自由基。1986 年,第一届国际声化学学术讨论会在英国 Warwick 大学召开,标志着这门新兴的学科已经形成。当时英国泰晤士报曾以热情洋溢的笔调写道:“一场新的产业革命就在眼前,声化学将使塑料、洗涤剂、制药和农业化学的传统生产工艺焕然一新,其无与伦比的优点是安全(不要求现行工艺中的高温、高压条件)和低成本(只消耗很少的能量),这就是被称为声化学的新的科学分支。”作为科学技术上的重大突破,声化学被列入 1987 年科技重大事件之一。而国际权威学术期刊 *Ultrasonics* 于 1987 年和 1990 年先后出版了两期声化

学会议论文专刊,1988年以来,有关声化学的专著陆续出版。1990年,欧洲声化学学会成立,并举办欧洲声化学第一次会议。1994年国际性的声化学杂志 *Ultrasonics Sonochemistry* 创刊。

由于声能具有独特的优点,如无二次污染、设备简单、应用面广,所以受到人们越来越多的关注,声化学已成为一个蓬勃发展的研究领域。目前,声化学的研究已涉及到有机合成、电化学、光化学、分析化学、无机化学、高分子材料、生物化学和环境保护等领域。

环境问题在人类活动的早期就开始了,随着人类破坏环境能力的加强而愈加严重。尤其是19世纪以来,工业革命使得生产力得以迅速发展,机械化生产在创造大量财富的同时,在生产过程中排出废弃物,从而造成了环境污染。“二战”结束以后,随着社会生产力和科学技术的高速发展,从自然界攫取资源的能力加强,使得世界人口数量激增,人类破坏自然界的能力大大增强,环境的反作用便日益强烈地显露出来,升级为全球性环境问题。

人工制造的各种化合物的种类逐年增加,在这些化学品中,有毒化学品的年产量已达 4×10^6 t。大量人工制造的化合物(包括有毒物质在内)进入环境,在环境中扩散、迁移、累积和转化,不断地恶化环境,严重威胁着人类和其他生物的生存。当今世界上大气、水和土壤等所受到的污染和破坏已达到危险的程度。因此,人们采取了物理、化学或生物方法来修复被污染的水环境、大气及土壤,其中声化学方法因其突出的优点而得到迅速发展。声化学在这一领域的研究进展催生出一门新兴的分支学科——环境声化学。

环境声化学(environmental sonochemistry)一词出现于2001年Adewuyi的《声化学:环境科学与工程应用》综述中。他认为环境声化学是净化水中有机污染物的一个迅猛发展的学科领域。随着声化学在环境学科各个分支的不断应用,环境声化学的研究范围不仅涉及水环境修复,还涉及大气环境修复、土壤修复和环境分析等领域。目前环境声化学还没有一个明确的定义,我们认为环境

声化学即是超声空化效应在环境化学反应与过程中的应用。

第二节 环境声化学理论基础

超声是指频率大于 20kHz 的声波，因其超出人耳可闻的上限而被称为超声波。超声场会产生机械效应、热效应和空化效应，而空化效应是环境声化学的基础。

一、空化气泡的形成

超声空化是指存在于液体中的微气核(空化核)在超声波声场的作用下振动、生长和崩溃闭合的过程。超声空化示意图见图 1-1。

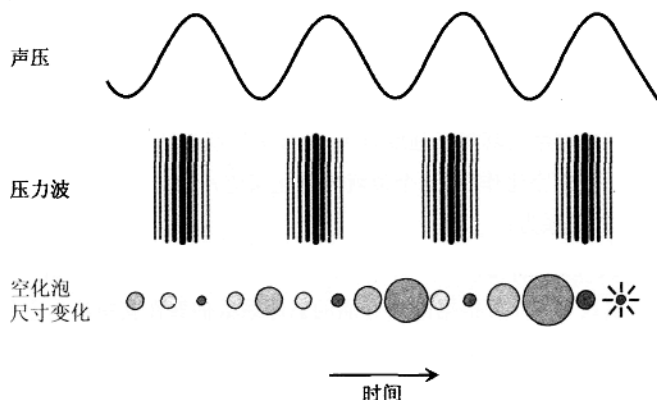


图 1-1 超声空化示意图

超声波在介质中的传播过程中存在着一个正负压强的交变周期。在正压相位时，超声波对介质分子挤压，改变了介质原有的密度，使其增大；而在负压相位时，使介质分子稀疏，进一步离散，介质的密度则减少。当用足够大的振幅超声波来作用于液体介质时，在负压区内介质分子间的平均距离会超过使液体介质保持不变的临界分子距离，液体介质就会发生断裂，形成微泡，这一类微泡称

为无气泡中心空化核。其中空化核还来源于液体内溶解气体的气体核、微悬浮气泡核、液体内热运动产生的气泡核，这三类核称为有气泡中心的空化核。微泡进一步长大成为空化气泡。这些气泡一方面可以重新溶解于液体介质中，也可能上浮并消失；另一方面随着声场的变化而继续长大，直到负压达到最大值，在紧接着的压缩过程中，这些空化泡被压缩，其体积缩小，有的甚至完全消失，当脱出超声波的共振相位时，空化气泡内压强已不再稳定了，即空化气泡内的压强已不能支撑其自身的大小，开始溃陷。

二、超声空化的影响因素

研究超声空化现象时要涉及诸如液体、声场及环境等多方面条件因素，因此描述这些条件的许多有关物理参数都会影响到空化的过程。下面我们就简要讨论一下超声空化的影响因素。

1. 黏度

空化作用与其声压强度有关，如果声压强度达不到一定的值，就不能发生空化作用，这个值就叫空化阈值 P_c 。 P_c 与液体介质黏滞系数 η 的关系为：

$$P_c = 0.8(\lg \eta + 5) \quad (1-1)$$

由式(1-1)可根据液体介质的黏滞系数估算在其中产生空化作用所需的最低超声波声压振幅。为在液体中形成空腔或充气空腔，要求在声波膨胀相内产生的负声压能克服液体分子间的引力。从这表达式可以看出，要克服液体介质中的黏度力所产生空化作用，在循环膨胀中必须有足够大的负压，这种黏度力的任何增加都将会增加空化阈。

一定温度、压力作用下，一定频率的超声波处理具有不同的黏度系数的液体介质时，引起空化作用所需的超声波的声压不同。液体介质的黏度愈小，产生空化作用所需的超声波声压也愈小，其空化阈也愈小。反之，液体介质的黏度愈大，在其中产生空化作用所

需的超声波声压愈大,空化阈也愈大。因此在黏度大的液体中空化较难发生。

2. 液体蒸汽压

液体蒸汽压高,其空化效应则减弱。空化作用空化泡溃灭时产生的高温高压,Noltingk等计算了塌陷时空腔内最大的温度和压力:

$$T_{\max} = T_0 \left[\frac{P_m(k-1)}{P_v} \right] \quad (1-2)$$

$$P_{\max} = P_v \left[\frac{P_m(k-1)}{P_v} \right]^{k/(k-1)} \quad (1-3)$$

式中 P_v 为空腔最大尺寸时的压力, k 为气体绝热指数,指气体的定压比热容与定容比热容之比, T_0 为环境温度, P_m 为瞬间塌陷时液体内部压力。

可以看出,液体蒸汽压 P_v 值增大会导致 $T_{\max}$ 、 $P_{\max}$ 值下降,即空化效应变得缓和。因此,为获得尽可能大的声化学效益,应该尽可能选择蒸汽压低的液体。

3. 温度

一般来说,温度升高,空化阈下降。这可能是由于液体介质的表面张力或黏度降低,而液体的蒸汽压升高的原因。液体的表面张力随温度的上升而下降,而液体蒸汽压则随温度的上升而迅速增加,相应的其空化阈就随之降低,即具有较高蒸汽压或较低表面张力的介质,在超声波强度下即可产生空化。

如果液体介质中的静压为 P_b ,所产生的空化气泡的半径为 R_0 ,液体介质中的气泡都要受到静压和表面张力 ($2\delta/R_0$) 的作用,这时液体介质中的气泡要维持平衡必须满足下面的条件。

$$P_v + P_g = P_b + 2\delta/R_0 \quad (1-4)$$

式中 P_g 为气体压力, P_v 为液体介质的蒸汽压。

由此可知,如果空化气泡内的压力 ($P_v + P_g$) 超过了使气泡压缩

的压力($P_h+2\delta/R_0$),即(P_v+P_g)>($P_h+2\delta/R_0$)时,气泡将会膨胀直达到新的平衡,甚至破灭;反之,如果气泡内的压力小于空化气泡压缩的压力,即(P_v+P_g)<($P_h+2\delta/R_0$)时,气泡就会被压缩,其体积变小,甚至溃陷。从式(1-4)可以看出,当忽略表面张力($2\delta/R_0\approx 0$)时,并使液体介质中不含气体或仅含微量气体($P_g\approx 0$),只要蒸汽压(P_v)大于液体静压(P_h)时,就会产生膨胀气泡。

另一方面,温度升高以后,在溶液中溶解的气体大量逃逸出去,造成空化核的生成量大大下降,反应速度降低。很多研究表明,在温度超过一定值时,声化学反应器的效率随温度的升高急剧减小。因此,要获得较高的降解效率,必须将反应液温度保持在较低温度($\leq 20^\circ\text{C}$)。

4. 液体中含有的气体和微粒

在纯水中超声波的负压必须达到 $1.5 \times 10^8 \text{N/m}^2$ 时才能引起空化作用,但实际上空化现象在相当低的负压($< 2.0 \times 10^8 \text{N/m}^2$)下就可以产生。这无疑是由于水中存在一些固体微粒或气体,即使是在超纯水中也是这样,它们在液体中形成局部的“弱力点”,在超声场的负压相位时,气泡就可以在这些地方形成。现在已有足够的实验事实来证明弱力点是由于液体介质中气体分子或固体微粒的存在所致。例如,已观察到液体介质中的脱气会导致空化阈的增加,即空化气泡产生需要增加超声波的声压。微粒的存在,更特别的是这些固体微粒上的裂缝或凹处中有所夹带的蒸汽核时,也能降低空化阈。

由式(1-3)、(1-4)知,气体的绝热指数值越大,由空化效应获得的声化学效益越大。因此,使用单原子气体(He、Ne、Ar)要比使用双原子气体(N_2 、空气及 O_2 等)为好。但应该指出,只考虑气体的 k 值影响还不够,还需要考虑气体导热性对空化效应的影响,如果气体的导热系数大,那么在空化泡崩溃过程中所积累的热量将更多地传向周围液体,从而使 T_{max} 值降低。

液体中气体含量的增加将导致超声空化阈值声压下降及空化泡崩溃时形成的冲击波强度减弱。阈值下降是由于液体中空化核增多,而空化强度的减弱则是由于空化泡内气体含量大,使“缓冲”效应增大的缘故。这可由式(1-3)、(1-4)的 P_0 增大使 $T_{\max}$ 及 $P_{\max}$ 下降中得知。

此外还应指出,使用溶解度大的气体也会降低空化阈值及空化强度。事实上,在气体溶解度与空化强度之间存在着确定的相关性,气体溶解度越高,进入空化泡内的气体量也越多,其“缓冲”作用则越大,空化泡崩溃时释放出的冲击波强度也就越弱。

5. 超声频率

要彻底破裂一种液体介质并提供可能被气体或蒸汽所充满的气泡(或称之为空穴),需要一定的时间,而时间的长短与空化核的大小和形状以及所用的超声波的负压有关。对于高频率的声波——超声波来说,产生气泡所需的时间也许要比膨胀循环过程所需的时间长。例如,20kHz 的超声波的膨胀循环持续 $25\mu\text{s}$,在 $12.5\mu\text{s}$ 内达到其最大负压,而 20kHz 的超声波的膨胀循环则仅仅持续 $12.5\mu\text{s}$ 。这就是说,频率增加,空化气泡的产生在可得到的时间内变得更难实现,并且需要采用更大强度(即更大振幅)的超声波克服液体的黏度力。在超声波的频率为 50kHz 时引起空化比在超声波的频率为 10kHz 时所需要的额外能量要少得多,然而,当超声波的频率在 16kHz 以下时会发出令人不舒服的声音,因人的耳朵对频率范围为 16Hz 至 16kHz 的机械振动敏感,故在超声化学的研究和应用中,通常采用比 16kHz 高得多的频率的超声波,而一般不采用或者极少采用低 16kHz 以下频率的超声波。

6. 声强

一般来说,提高超声波强度会使声化学效应增强。如在某一声强之下,使用的超声频率较高,不能产生空化泡(因声波膨胀相周期短),那么只要提高声强,空化泡仍可形成,而且空化泡的崩溃