

# 超声辐照降解水中三氯乙烯主要影响因素

张卫华<sup>1,2,3</sup>, 全 燮<sup>\*1</sup>, 张卓勇<sup>2</sup>

(1. 大连理工大学 环境与生命学院, 辽宁 大连 116024;

2. 东北师范大学 城市与环境学院, 吉林 长春 130024;

3. 内蒙古民族大学 化学学院, 内蒙古 通辽 028043)

**摘要:** 采用超声辐照新技术降解水中三氯乙烯(TCE), 实验研究了影响 TCE 降解速率的主要因素。结果表明: TCE 降解率随初始浓度增加而减小, 呈现准一级反应动力学特性; 增加超声波输出功率可以明显提高 TCE 降解率, 在 60 min 内 TCE 的去除率可达 90% 以上; 空化气体对 TCE 降解率的影响顺序为  $\text{Ar} > \text{O}_2 \sim \text{空气}$ ; 自由基清除剂的加入对 TCE 的降解效果稍有影响, 表明 TCE 的超声降解主要是在空化泡内以及空化泡的气-液界面内的高温热解, 同时在超声降解 TCE 过程中也可能伴随着自由基氧化作用。

**关键词:** 超声辐照; 降解; 三氯乙烯

**中图分类号:** X131.2 **文献标志码:** A

## 0 引言

三氯乙烯(TCE)是一种挥发性有机化合物, 作为有机溶剂广泛用于金属表面清洗、油漆清洗及干洗工业, 然而这种化合物具有一定的毒性, 如具有紊乱动物(包括人类)的神经系统、诱发癌症的因子等, 并且因为其在自然条件下难以被微生物降解, 已被列为持久性有毒有机污染物, 因此对于被这类化合物污染的废水和地下水, 研究和开发有效的处理方法尤为重要。

20 世纪 90 年代以来, 国内外开始研究将超声波应用于水污染控制, 尤其在废水中有毒有机污染物的治理研究方面已经取得了一定的进展<sup>[1,2]</sup>。超声空化产生局部瞬时高温(最高可达 5 000 K)和局部瞬时高压(最高可达 50 MPa)<sup>[3]</sup>, 对处理挥发性难降解有毒有机污染物具有简单、快速、效率高且不会造成二次污染等优点, 因此引起国内外学者的广泛关注<sup>[4~8]</sup>。这项技术目前尚处于研究探索阶段。本文选取具有代表性的挥发性氯代有机物三氯乙烯作为目标物, 以频率 20 kHz 的变幅杆式超声波细胞粉碎机作为超声源, 考查超声波输出功率、溶液初始浓度、溶液 pH、饱和气体和自由基清除剂等因素对降解效果的影响, 为进一步研究超声波对水中有机污染物的降解效果和反应机理, 实现超声波在水污染控制方面的广泛应用提供依据。

## 1 实验部分

TCE(北京化工厂提供)为分析纯, 20 °C 时在水中溶解度约为  $1\ 100\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据需要配制不同浓度的水溶液, 配制方法: 在容量瓶中加入满刻度的高纯去离子水(由 MILLI-Q 系统制得), 用微量注射器(10  $\mu\text{L}$  或 50  $\mu\text{L}$ )抽取一定体积的 TCE 注入到容量瓶中, 用电子天平(精确至 0.1 mg)称量加入 TCE 的质量, 用聚四氟乙烯膜密封并以磁力搅拌器搅拌数小时至完全溶解。

### 1.1 实验装置

采用宁波荣顺公司 RS250 型超声波发生器, 频率 20 kHz, 输出功率 0~250 W 可调, 变幅杆钛探头终端直径 9 mm, 置于反应液面下约 1.5 cm。反应器为自制的带磨口的管式玻璃容器, 有效容积为 45 mL, 置于带夹套的水浴容器中, 以自来水为冷却水, 通过调节水的流速控制温度。超声处理时, 反应器与超声波探头之间以包有聚四氟乙烯膜的胶塞密封, 浸于水浴液面以下, 以确保超声

收稿日期: 2006-08-23; 修回日期: 2007-10-17。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(重点项目 20337020)。

作者简介: 张卫华(1960-), 女, 博士, 副教授; 全 燮\*(1960-), 男, 教授, 博士生导师。

波变幅杆得到充分冷却,防止换能器发热.

## 1.2 实验方法

配制一定浓度的 TCE 水溶液,反应液体积为 40 mL,超声辐照一定时间后停止,取 1 mL 反应混合液稀释 10 倍进行目标物定量分析,剩余混合液用来测定 pH 及氯离子浓度.

采用静态方法,超声波输出方式为脉冲式.

## 1.3 分析方法

降解残留物采用顶空气相色谱法定量,用 20 mL 惠普顶空瓶,加入 9 mL 水及 1 mL 反应混合液,密封并充分振荡,50 °C 水浴(北京市医疗设备厂生产的 GSY-II 型电热恒温水浴锅)恒温平衡 4 h 以上,所用仪器为 HP6890 型气相色谱仪,带电子捕获检测器(GC/ECD),HP-5 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm),手动进样 10 μL,采用分流进样方式,分流比为 10:1. 程序升温:起始温度 70 °C 停留 1 min,20 °C/min 至 210 °C 停留 1 min,共运行 8.5 min;进样口温度为 210 °C,检测器温度为 280 °C,用外标法定量.

反应液的 pH 由 Sartorius PB-20 (PB-S) 型 pH 计测得,氯离子浓度由日本岛津生产的 SCL-10A 型离子色谱仪测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 超声波输出功率对 TCE 降解效果的影响

在超声波作用下,溶液中产生空化泡并迅速崩溃,产生瞬时高温高压和高活性、高氧化电极电位的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),挥发性有机物被直接热解及自由基氧化. 实验考查的超声波输出功率分别为 75、125 和 175 W,选取 TCE 的初始浓度为 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,反应液温度控制在  $(20\pm1)$  °C,反应液体积为 40 mL,结果见图 1.

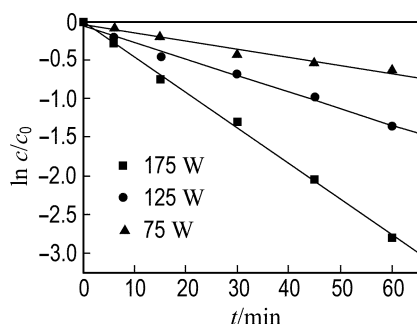


图 1 超声波输出功率对 TCE 降解效果的影响  
Fig. 1 Effect of ultrasonic power on degradation of TCE

超声功率是影响 TCE 降解效果的重要操作参数,功率越大,TCE 降解越快. 在超声功率分别为 75、125、175 W 条件下超声辐照 60 min 后

降解率分别为 46%、74%、93%,TCE 准一级降解动力学速率常数分别为  $1.072\times10^{-2}\text{ min}^{-1}$ 、 $2.131\times10^{-2}\text{ min}^{-1}$ 、 $4.577\times10^{-2}\text{ min}^{-1}$ . 这是由于超声功率的增大导致空化泡数量的增加从而使 TCE 的降解速率加快.

### 2.2 溶液初始浓度对 TCE 降解效果的影响

在超声波输出功率为 125 W,温度为  $(20\pm1)$  °C,反应液体积为 40 mL,初始 pH 为 7,有效超声时间在 60 min 内考查了初始浓度分别为 300、105、25  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 TCE 的降解效果,结果见图 2. 准一级降解速率常数分别为  $1.107\times10^{-2}\text{ min}^{-1}$ 、 $2.131\times10^{-2}\text{ min}^{-1}$ 、 $6.480\times10^{-2}\text{ min}^{-1}$ . 随着溶液初始浓度的降低,TCE 的降解率明显提高,当有效超声时间为 30 min 时 TCE 的去除率分别为 33%、49% 和 87%. 由此可见,对于较低浓度的 TCE,采用较短时间的超声辐照即可达到很好的降解效果.

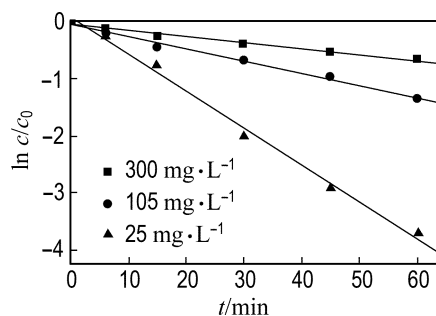


图 2 TCE 初始浓度对降解效果的影响  
Fig. 2 Effect of initial concentration on the degradation of TCE

### 2.3 不同 pH 下 TCE 的降解效果

图 3 为不同介质酸度下 TCE 的降解效果,溶液初始浓度为 25  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,超声波输出功率为 150 W,脉冲方式占空比为 40%,温度为  $(20\pm1)$  °C,反应液体积为 40 mL. 由图 3 可见溶液 pH 对 TCE 的降解没有明显的影响,这是由于 TCE 分子在水溶液中难以电离,主要以分子状态存在,比较容易进入空化泡中发生热解<sup>[9]</sup>.

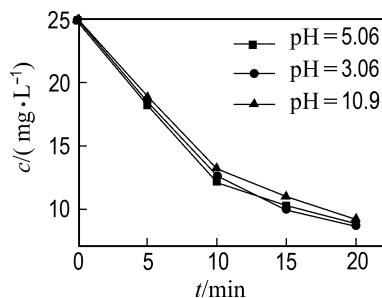


图 3 不同 pH 下 TCE 的降解效果  
Fig. 3 Effect of pH on degradation of TCE

2.4 饱和气体对 TCE 降解效果的影响

空化泡的崩溃过程是绝热升温过程,气泡崩溃的相对温度可由饱和气体的不同物理性质来调节,如比热容、热传导和溶解性等,而决定气泡崩溃温度的一个重要因素则是饱和气体的比热比 $\gamma$ . 随着 $\gamma$ 的增加,气泡崩溃时放出的热量增加;热传导性低,则气泡崩溃的温度高;溶解性高的饱和气体更利于空化过程的进行. 因此,具有低热传导性和高水溶解性的空化气体将在空化泡崩溃时产生较高的温度.

实验选取空气、氧气和氩气作为饱和气体,由于 TCE 容易挥发,反应须在密闭体系中进行,将配制溶液的纯水预先曝气使其达到饱和. 所选 3 种气体的性质列于表 1.

表 1 饱和气体的性质

Tab. 1 The properties of saturation gases<sup>[10]</sup>

| 气体             | $\lambda/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | $\gamma$ | 25 °C 水中溶解度<br>$x_g/10^{-4}$ |
|----------------|--------------------------------------------------------------|----------|------------------------------|
| 空气             | 58.3                                                         | 1.40     |                              |
| Ar             | 40.1                                                         | 1.67     | 4.9                          |
| O <sub>2</sub> | 59.4                                                         | 1.39     | 4.4                          |

当 TCE 的初始浓度为  $105 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 超声波输出功率为 125 W, 温度为  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ , 反应液体积为 40 mL, 有效超声时间为 60 min 内, 3 种饱和气体对 TCE 超声降解速率的影响见图 4.

由表 1 可见, 氩气的热导率低于空气和氧气, 而比热比又远高于后两者, 因此, 以氩气作为饱和气体时, TCE 的超声降解速率远高于其他两种气体, 当有效超声时间为 30 min 时, 3 种气体饱和的 TCE 的降解率分别为空气 52%、氧气 54%、氩气 87%.

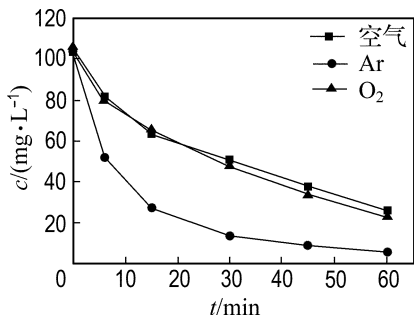


图 4 饱和气体对 TCE 超声降解的影响

Fig. 4 Effect of saturation gases on sonolysis of TCE

2.5 自由基清除剂对 TCE 超声降解效果的影响

正丁醇是一种有效的自由基清除剂, 向反应体系中加入正丁醇, 以考查自由基清除剂对 TCE 超声降解效果的影响. TCE 初始浓度为 20

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 超声波输出功率为 125 W, 温度为  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ , 反应液体积为 40 mL, 有效超声时间在 60 min 内, 以氩气饱和, 体系中正丁醇的投加量为  $62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 结果如图 5 所示. 由图可见, 加入浓度 3.1 倍于 TCE 的正丁醇在一定程度上削弱了 TCE 的超声降解效果. 超声空化作用可以产生一定量的  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{OH}$  具有非常强的反应活性, 体系中目标物在  $\cdot\text{OH}$  的作用下会发生氧化及化学键的断裂. 因为正丁醇能够迅速与由超声空化产生的  $\cdot\text{OH}$  发生反应, 阻止了  $\cdot\text{OH}$  对目标物 TCE 的进攻. 但 TCE 的降解率在有效超声辐照时间为 30 min 时仍可达到 71%, 表明挥发性有机物 TCE 超声降解机理是以高温热解为主, 同时在空化泡气液界面和本体溶液中也存在着自由基氧化作用.

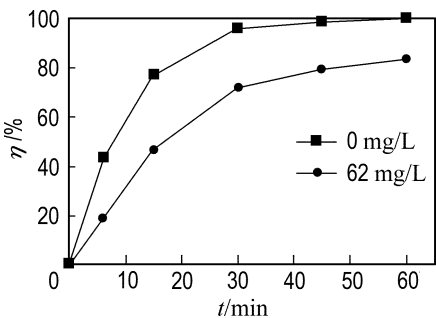


图 5 正丁醇对 TCE 超声降解效果的影响

Fig. 5 Effect of n-butyl alcohol on sonolysis of TCE

2.6 氯离子的生成

实验中发现在 TCE 超声降解的同时即伴随着氯离子的生成和溶液 pH 的下降. TCE 初始浓度为  $105 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 超声波输出功率为 125 W, 温度为  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ , 反应液体积为 40 mL, 以空气为饱和气体, 有效超声时间在 60 min 内, 氯离子生成与超声辐照时间的关系如图 6 所示. 当有效超声辐照时间为 60 min 时, TCE 的去除率为

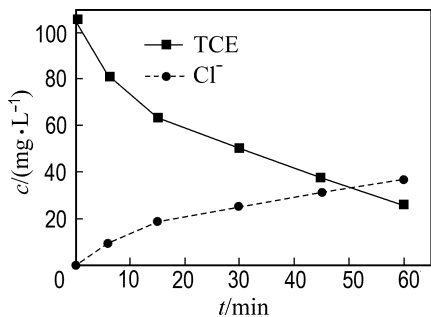


图 6 氯离子的生成及 TCE 降解与超声时间的关系

Fig. 6 Evolution of concentration versus irradiation time for TCE disappearance and chloride ion formation

74%, 氯离子的回收率按初始 TCE 理论含氯量计为 45%。溶液 pH 由初始的 7.05 降至 60 min 的 3.30。这与 Jiang 等的研究结果一致<sup>[11]</sup>。

### 3 结 论

(1) TCE 是一种疏水性、挥发性的有机物(其 Henry 常数为  $1\,722.525\text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 在超声辐照过程中易于挥发到空化泡内进行直接高温热解, 在较低超声功率下就可以获得较好的降解效果。

(2) 超声波的输出功率是影响 TCE 降解的重要因素, 在实验所选定的功率范围内, TCE 的降解率随输出功率的增加而显著增加。

(3) 具有较高比热比、较高溶解性和较低热传导性的空化气体可以显著提高 TCE 的降解率。

### 参考文献:

- [1] HOFFMANN M R, HUA I, HOCHMER R. Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water [J]. *Ultrasonics Sonochem*, 1996, **3**(3): S163-S172
- [2] ADEWUYI Y G. Sonochemistry: environmental science and engineering applications [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, **40**(22): 4681-4715
- [3] SUSLICK K S, HAMMERTON D A, CLINE R E. The sonochemical hot spot [J]. *J Amer Chem Soc*, 1986, **108**(17): 5641-5642
- [4] KANG J W, HUNG H M, LIN A, *et al.* Sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether by ultrasonic irradiation: the role of  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , frequency, and power density [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(18): 3199-3205
- [5] PETRIER C, FRANCONY A. Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation [J]. *Ultrasonics Sonochem*, 1997, **4**(4): 295-300
- [6] FRANCONY A, PETRIER C. Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz [J]. *Ultrasonics Sonochem*, 1996, **3**(2): S77-S82
- [7] HUA I, HOCHMER R H, HOFFMANN M R. Sonolytic hydrolysis of p-nitrophenyl acetate: the role of supercritical water [J]. *J Phys Chem*, 1995, **99**(8): 2335-2342
- [8] CYR P J, PARASKEWICH M R, SURI P S. Sonochemical destruction of trichloroethylene in water [J]. *Water Sci Tech*, 1999, **40**(4-5): 131-136
- [9] TAUBER A, SCHUCHMANN H P, SONNTAG C. Sonolysis of aqueous 4-nitrophenol at low and high pH [J]. *Ultrasonics Sonochem*, 2000, **7**(1): 45-52
- [10] ENTEZARI M H, KRUUS P, OTSON R. The effect of frequency on sonochemical reactions III: Dissociation of carbon disulfide [J]. *Ultrasonics Sonochem*, 1997, **4**(1): 49-54
- [11] JIANG Y, PETRIER C, WAITE T D. Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solutions [J]. *Ultrasonics Sonochem*, 2002, **9**(6): 317-323

## Primary factors for influencing degradation of trichloroethylene in aqueous solution using ultrasonic irradiation

ZHANG Wei-hua<sup>1,2,3</sup>, QUAN Xie<sup>\*1</sup>, ZHANG Zhuo-yong<sup>2</sup>

( 1. School of Environ. and Biol. Sci. and Technol., Dalian Univ. of Technol., Dalian 116024, China;

2. School of City and Environ. Sci., Northeast Norm. Univ., Changchun 130024, China;

3. College of Chem., Inner Mongolia Nat. Univ., Tongliao 028043, China )

**Abstract:** A new technique of ultrasonic irradiation is applied to decompose trichloroethylene (TCE) in aqueous solution. The effects of primary factors on degradation efficiency of TCE are experimentally studied. The results indicate that TCE degradation efficiency decreases with initial concentration of TCE in the pseudo-first order kinetics. With increasing ultrasonic power, the degradation efficiency of TCE is enhanced obviously, and the rate of degradation achieves over 90% within 60 min. The effect of selected cavitating gases on the degradation of TCE is in order  $\text{Ar} > \text{O}_2 \sim \text{Air}$ . The presence of radical scavenger has a little effect on the degradation efficiency which indicates that ultrasonic degradation of TCE occurs predominantly both at the bubbles and the liquid-gas interfaces of bubbles where it undergoes high-temperature combustion. Moreover, the results suggest that radical oxidation could appear during the process of ultrasonic degradation of TCE.

**Key words:** ultrasonic irradiation; degradation; trichloroethylene