



基于超声波原位增渗的地下水中苯酚污染的高效降解

李思源^{1,2}, 赵艳^{1,2,✉}, 耿振坤^{1,2}, 吉明秀^{1,2}, 杨胜科^{1,2}, MOHAMED Elouaaziki^{1,2}, 霍心媛^{1,2}, 张平^{1,2}, 马瑞^{1,2}

1. 长安大学水利与环境学院, 西安 710054; 2. 长安大学旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室, 西安 710054

摘 要 近年来, 石油类有机污染物引起的地下水污染状况日趋严重, 在传统原位化学氧化修复技术中, 药剂的迁移扩散受含水层渗透性及非均质性的影响显著, 寻求行之有效的原位增渗方法是提高修复药剂影响半径以及污染物修复效率的关键所在。超声波增渗技术具有对环境扰动小、无二次污染及装置简单易安装等优势, 被广泛应用于改善煤岩和油层渗透率等领域, 以此提高煤气和石油采收率。然而将超声波作为增渗技术应用于地下水原位修复领域的报道甚少, 增渗效果和修复机理仍然有待深入研究。通过对两种不同的含水介质施加超声波作用, 对比分析超声前后介质中孔径及孔隙连通性的变化、高锰酸钾的运移速率以及苯酚的降解效率, 阐明超声波原位增渗的作用机理和影响因素, 并探讨基于超声原位增渗下有机污染物的降解动力学。结果表明, 影响超声波原位增渗效果及有机物污染物降解效率的主要因素有超声作用功率、介质粒径、超声波作用模式以及地下水流速等。超声波原位增渗效果会随着超声作用功率和介质粒径的增大而增强, 通过对介质施加 500 W 的超声波作用 150 min, 可最大程度地提升高锰酸钾的运移速率达 3.02 倍; 此外, 当地下水流速为 $8.59 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$ 时, 超声波预处理作用方式可最大程度将苯酚降解率从 78.61% 提升至 91.45%。本研究通过探索超声波原位增渗对修复药剂传输速率以及污染物修复效率的作用机理, 可为开拓地下水原位修复技术的应用前景提供可靠的理论依据和技术支持。

关键词 超声波; 原位增渗; 地下水有机污染; 降解机理; 动力学

地下水是淡水资源的重要组成部分, 在人类社会发展中起着举足轻重的作用, 但随着我国工业的发展, 石油类有机污染物对土壤及地下水的污染越来越严重^[1-3]。并且由于地下水的隐蔽性和长期性, 使得受污染的地下水恢复难度大且成本高昂。近年来, 地下水污染的原位修复技术逐渐兴起, 该技术对污染场地有较强的针对性、较小的干扰性以及较高的修复效率, 能更好地处理土壤和地下水污染^[4-5]。原位化学氧化 (ISCO) 是向地下水污染区域注入修复药剂, 通过化学氧化作用来降解地下水的污染物, 其中修复药剂的影响半径是评价 ISCO 效果的一个重要指标^[6-7]。地下含水层的水文地质参数复杂多变, 药剂的迁移扩散受含水层渗透性及非均质性的影响显著^[8]。研究表明含水层的渗透性是影响修复效果的主要因素^[9-10], 有机污染物的去除效率在高渗透介质中往往高于低渗透介质^[11-12]。目前针对低渗地层的原位增渗技术主要包括水力压裂和气动压裂, 压裂技术可起到改善地层渗透性和增强修复药剂传输的双重作用^[13-16]。但该技术往往需要向地层中注入压裂支撑材料, 这可能会引起地下水的二次污染; 且高压压裂会对地层造成较大扰动, 可能会扩大地下水的污染扩散范围以及不同层位地下水的交叉污染^[13]。因此, 寻求行之有效的原位增渗方法是提高修复药剂影响半径以及污染物修复效率的关键所在。

研究表明超声波作用对于改变多孔介质的渗透特性有显著效果, 目前这项技术广泛应用于提升煤岩和油层的渗透率, 以达到提高煤气和石油采收率的目的^[17-20]。超声波作用机理主要包括机械振动、空化效应以及

收稿日期: 2023-10-20; 录用日期: 2024-01-04

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2020YFC1808300); 国家自然科学基金资助项目 (42007174); 中国博士后科学基金资助项目 (2021M692736); 长安大学中央高校基本科研业务费专项资金资助 (300102293206)

第一作者: 李思源 (2000—), 女, 硕士研究生, 1084209583@qq.com; ✉通信作者: 赵艳 (1989—), 女, 博士, 高级工程师, yanzhao@chd.edu.cn

热效应^[21-22],一方面可以改变多孔介质的孔隙结构,增加孔隙连通性,显著提高介质的渗透性^[23-25];另一方面还能降低液相粘度,提高其在多孔介质内的渗流速度。在地下水污染修复领域,利用超声波单独处理水中有机污染物的研究已经相对成熟^[26-28],目前更多的是利用超声波与其他技术耦合形成高级氧化体系以实现污染物的高效降解^[29-32]。然而,将超声波作为增渗技术应用于地下水原位修复领域的报道甚少,增渗效果和修复机理仍然有待深入研究。因此,本文基于探索超声波刺激下修复药剂在含水介质中的迁移规律及影响因素,分析了超声波原位增渗对修复药剂传输速率以及污染物修复效率的作用机理,为开拓地下水原位修复技术的应用前景提供可靠的理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验中采用 2 种均质石英砂模拟地下水含水介质,粒径分别为 0.215 mm (介质 A) 和 0.137 mm (介质 B),渗透系数分别为 $0.027 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $0.014 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。实验中修复药剂为高锰酸钾 (KMnO_4),有机污染物为苯酚 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$),两者均为分析纯,实验用水均为超纯水。

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示,超声波反应槽作用频率为 28 kHz,功率可调范围为 0~500 W,温度显示器可显示实时温度。将实验用砂装入有机玻璃管后放置于超声波反应槽,有机玻璃管底部与反应槽直接接触,超声波发生器产生的超声能量可通过换能器直接作用于有机玻璃管内部介质。该有机玻璃管内径为 5 cm,距底部 2.5 cm 处有取样口 1,距底部 7.5 cm 处有取样口 2,通过该取样口可采集水样进行检测。

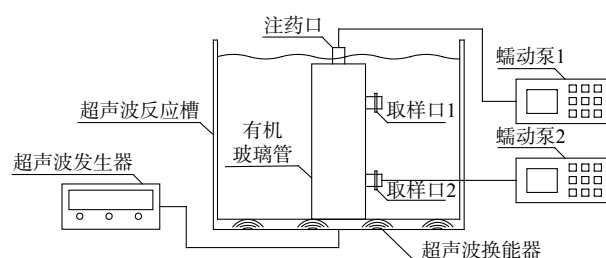


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

1.3 分析方法

通过实时记录砂柱中高锰酸钾的运移距离分析超声波作用对药剂传输速率的影响,从而验证超声波对含水介质原位增渗的效果。

使用超高压相色谱 (Waters UPLC H-Class),配 Waters TUV 检测器,采用 ACQUITY UPLC BEH C18 $1.7 \mu\text{m}$ $2.1 \times 150 \text{ mm}$ Column 色谱柱。流动相比例为 50% 超纯水和 50% 乙腈,流速为 $0.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,苯酚检测波长为 275 nm,柱温 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$,进样体积为 $10 \mu\text{L}$ 。

1.4 实验方法

1.4.1 超声波原位增渗实验

为了研究超声波对高锰酸钾运移速率的影响,设立一个超声波反应组和一个无超声对照组,通过以下步骤进行实验。

首先将 0.2 kg 砂子均匀填入有机玻璃管中,填砂的高度为 10 cm,并确保在填砂过程中进行适当的压实。然后将蠕动泵 2 与有机玻璃管的取样口 2 连接,并将蠕动泵的流量调至 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,使纯水从有机玻璃管的底部进入,在水面到达砂柱顶部时关闭蠕动泵,并静置 24 h,以确保砂柱充分饱水。在砂柱充分饱水后,使用移液管将 20 mL 浓度为 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高锰酸钾溶液从注药口缓慢地加入有机玻璃管中,使试剂均匀覆盖在砂子表面。将其中一个有机玻璃管置于超声波反应槽内,并施加一定功率的超声波作用。实验过程中实时记录超声波反应组和对照组中高锰酸钾的运移距离以及实验过程中的温度变化。最后,当高锰酸钾传输距离趋于稳定后停止实验,改变超声波作用功率重复以上步骤,超声波功率分别为 100、200、300、400、500 W。

1.4.2 地下水流速对超声波原位增渗的影响

在探明静水状态下超声波作用对高锰酸钾运移速率影响规律的基础上,进一步分析地下水流速对超声波原位增渗的影响。将蠕动泵 1 与有机玻璃管上端注药口相连,模拟修复药剂 ($3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 高锰酸钾溶液) 从上端流入下端流出,通过调节蠕动泵的流量改变地下水流速 ($v=8.59$ 、20.05、28.65、 $57.30 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$),并参照上述

实验步骤进行测定, 实验中超声波作用功率保持为 500 W。由于地下水流速与超声波作用方向相反, 此实验还分析了超声波作用模式(持续性/预处理)对高锰酸钾运移特征的影响。持续性作用是在实验过程中, 持续对含水介质施加超声波作用; 预处理作用是在实验开始时, 对含水介质先行施加超声波作用。

1.4.3 超声波-高锰酸钾协同降解苯酚

基于探明超声波增渗机理及影响因素的基础上, 进一步研究超声波原位增渗对高锰酸钾降解苯酚效率的影响机理。实验中同样设置了超声波反应组以及无超声对照组, 参照前文饱水步骤, 利用浓度为 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯酚溶液对砂柱进行充分饱水; 对反应组施加功率为 500 W 的超声波作用, 作用时长为 150 min。超声波作用结束后, 通过蠕动泵 1 从有机玻璃管上端同时对反应组和对照组注入浓度为 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 高锰酸钾溶液, 流速为 $8.59 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$; 在降解过程的前 100 min, 通过取样口 1 每隔 10 min 进行取样并测定苯酚浓度, 超过 100 min 后关闭取样口 1, 打开取样口 2 继续取样并测定。

2 结果与讨论

2.1 超声波原位增渗机理及影响因素

高锰酸钾在一维砂柱中的迁移扩散如图 2 所示, 由图可知超声反应组中高锰酸钾的运移速率明显大于无超声对照组。但是不同于无超声对照组中高锰酸钾呈现的活塞式运移, 超声波反应组中的高锰酸钾运移锋面呈现轻微的不规则形态, 故在记录运移距离时沿径向取 6 个点位的平均值。出现这种情况的原因一方面是由于超声波的机械振动作用导致介质孔径发生变化, 其冲击破坏力使得介质颗粒松动, 改善含水介质内部的孔隙连通性, 增加地层的渗透性, 减少液体分子的迁移阻力, 提升药剂的迁移扩散速率。另一方面, 如图 3 所示, 超声空化效应导致介质内部有气泡生成, 空化气泡的破裂产生的激波会大大加剧超声波的机械振动作用, 进一步扩大介质的孔径和孔隙连通性; 同时崩溃瞬间产生的局部高温还可增加了液体分子的内能, 加快液体分子的迁移速度。

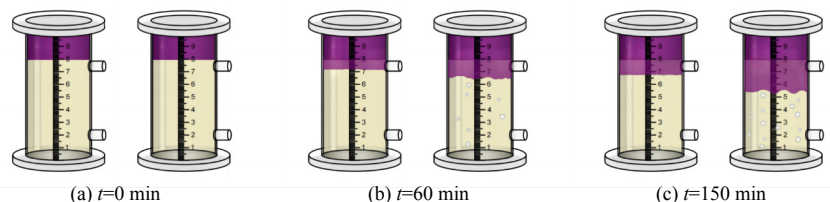
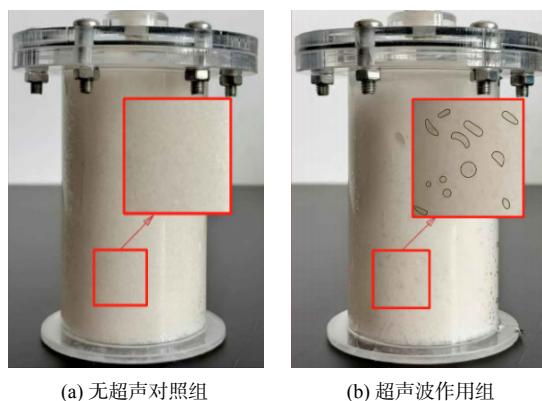


图 2 高锰酸钾在一维砂柱中的迁移扩散示意图 (a、b、c 这 3 组均为左侧无超声对照组, 右侧超声波反应组)

Fig. 2 Schematic diagram of potassium permanganate transport diffusion in a one-dimensional soil column

1) 超声波功率的影响。高锰酸钾在不同含水介质中的传输距离与超声波功率间的关系如图 4 所示, 随着超声功率的增加, 高锰酸钾在 2 种介质中的传输距离均呈现明显的上升趋势, 且高锰酸钾运移锋面的不均匀性越显著。这是由于在超声波作用下, 含水介质孔径及孔隙连通性的变化引起的渗透性的改变具有空间差异性, 且这种差异性与超声功率呈正相关关系。

2) 介质粒径的影响。介质渗透性与孔隙度、液体渗透方向上孔隙的几何形状、颗粒大小以及排列方向等因素密切相关。如图 5 所示, 在相同功率的超声波作用下, 粒径较大的介质中高锰酸钾的运移速率更大, 这是由于粒径较大的介质本身的孔隙度和渗透系数较高, 更有利于高锰酸钾的迁移扩散; 且随着超声波作用功率增大, 粒径大的介质中高锰酸钾的运移速率变化也更大, 高锰酸钾在介质 A 中的运移速率增加了 3.02 倍, 远大于在介质 B 中的 2.69 倍。说明粒径较大的含水介质受到超



(a) 无超声对照组

(b) 超声波作用组

图 3 超声作用前后介质孔隙分布对比图

Fig. 3 Comparison of pore distribution in the medium before and after ultrasound treatment

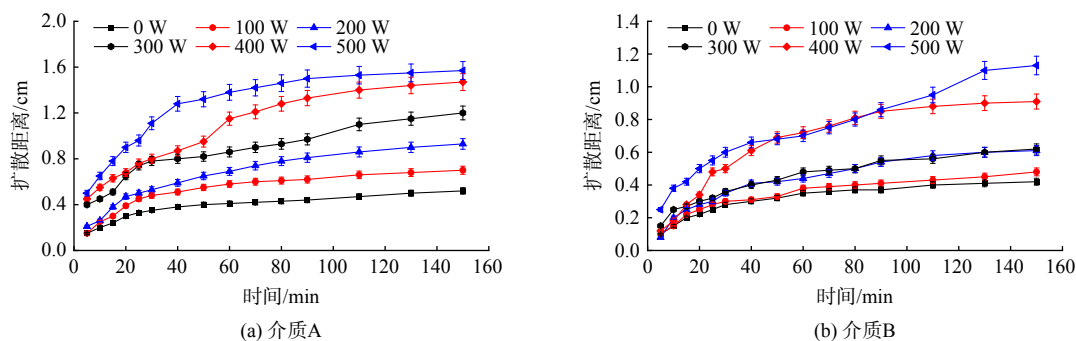


图4 超声波功率对原位增渗的影响

Fig. 4 Effect of ultrasound power in-situ infiltration enhancement

声波作用后, 其孔径分布及孔隙连通性的变化越大, 最终导致其增渗效果越显著。

3) 温度的影响。实验过程中水温的变化情况如图6所示, 含水介质内部温度会随着超声波功率的升高而增大。温度升高主要是由于超声波空化作用产生的空化泡在崩灭瞬间会在周围极小的空间内产生高温, 且超声波的功率越高, 空化作用越强, 因此升温越快。虽然温度的升高会促进高锰酸钾的扩散, 但2组介质的温度变化没有明显区别, 由此可以推断本研究中高锰酸钾在不同介质中迁移速率的差距主要归因于超声波功率以及介质粒径。

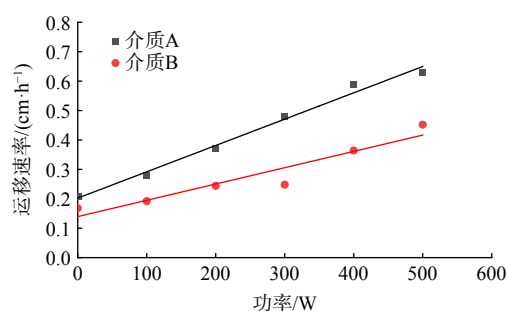


图5 介质粒径对超声波增渗效果的影响

Fig. 5 Effect of media particle size on the in-situ infiltration enhancement with ultrasound treatment

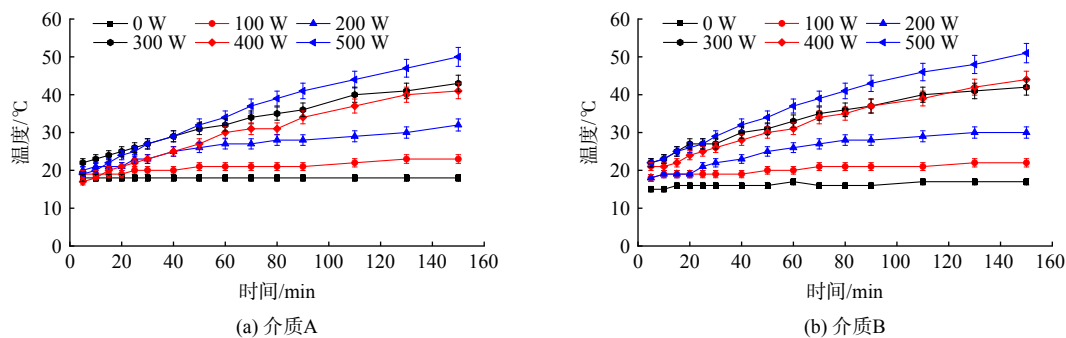


图6 超声波功率对温度的影响

Fig. 6 Effect of ultrasound power on temperature

径。

2.2 地下水流速对超声波原位增渗的影响机制

修复药剂在地下含水介质中的运移和分布受多种因素影响, 包括药剂本身的物理化学性质、地下水流速及介质的非均质性等。本研究中高锰酸钾的浓度相同且介质均采用均质石英砂填充, 故重点分析地下水流速变化对超声波作用下药剂运移规律的影响。

图7和图8为2种含水介质中高锰酸钾运移距离随地下水流速的变化趋势, 可见随着流速的增大, 相同时间段内高锰酸钾的运移距离显著增加。加载超声波后高锰酸钾的运移规律较为复杂, 其传输速率与超声波的加载方式密切相关。在地下水流速较小时(图7(a), 图8(a)), 持续的超声波作用对于高锰酸钾的运移有一定的阻碍作用, 其运移距离在50 min后明显小于无超声作用。这是由于超声波作用是从反应槽底部向上传递, 向上的振动作用势必会阻碍水流的向下运动, 且地下水流速越慢阻碍作用越明显。

此外, 从图7和图8可看出, 在通入高锰酸钾之前先对含水介质施加超声波作用, 可显著提高药剂的传

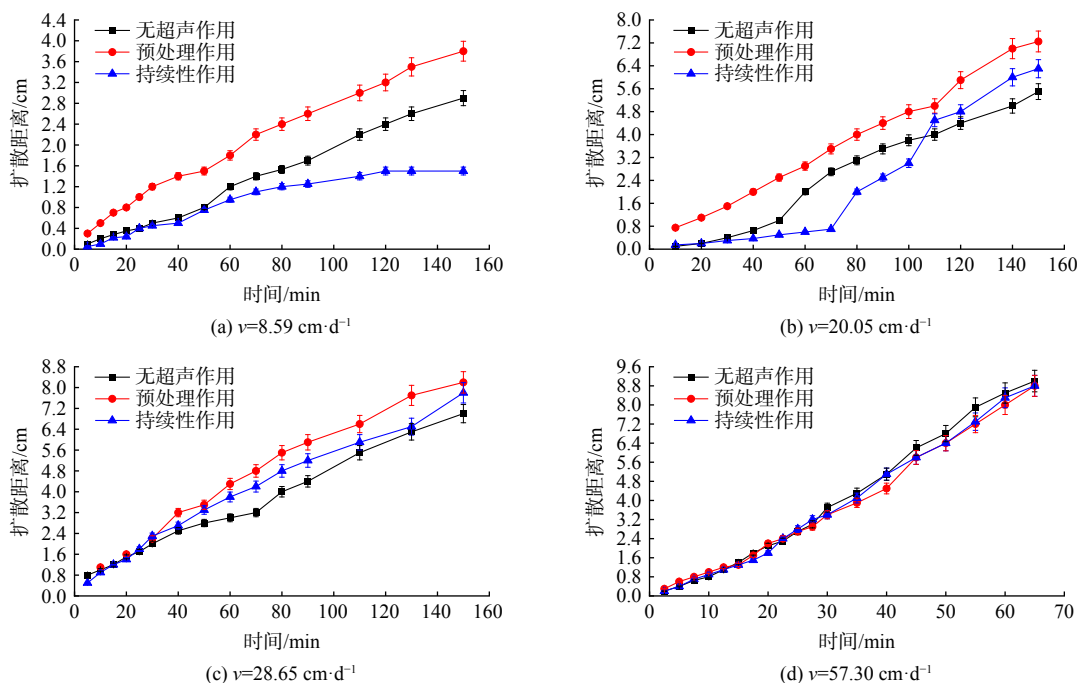


图7 介质A中地下水流速对超声波原位增渗效果的影响

Fig. 7 Effect of groundwater flow rate in medium A on the effect of ultrasound in-situ increase in permeability

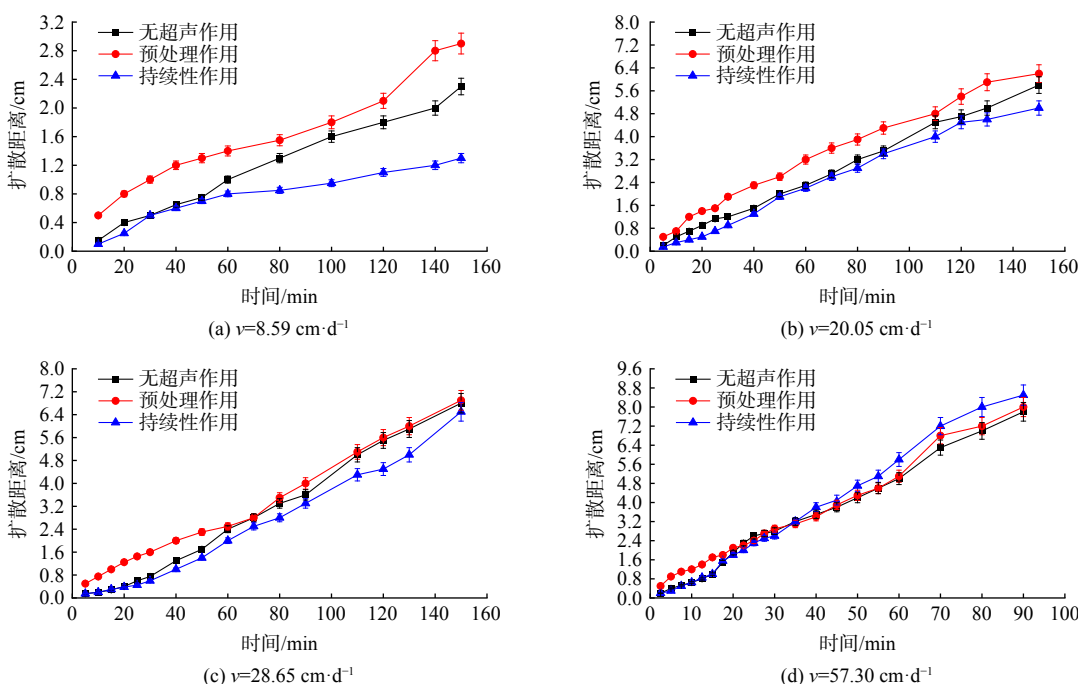


图8 介质B中地下水流速对超声波原位增渗效果的影响

Fig. 8 Effect of groundwater flow rate in medium B on the effect of ultrasound in-situ increase in permeability

输速率,最大提升程度达1.31倍;换言之,经超声波预处理作用后更有利于扩增药剂在地下含水介质中的作用范围。且超声波作用在传递过程中会发生能量衰减,越靠近砂柱底部介质的渗透性和孔隙连通性改善越明显,因此随着高锰酸钾向下运移,其运移速率有变快的趋势。

当地下水流速逐渐升高,超声振动对高锰酸钾迁移扩散的阻碍作用逐渐减弱,但超声波预处理作用仍占

优势；当地下水流速超过 $28.65 \text{ cm}\cdot\text{d}^{-1}$ 后，超声波原位增渗对于提升药剂的作用半径已意义不大。因此在实际的地下水污染修复场地，要综合考虑含水介质孔隙度、渗透系数以及地下水流速，最终确定超声波的加载方式以及具体作用参数。

2.3 超声波-高锰酸钾协同降解机制

基于超声波原位增渗，对地下水中苯酚的降解效果和反应动力学进行了探究。如图9所示，100 min 前后分别是来自取样口1和取样口2中水样的分析数据，由于在用苯酚溶液饱和砂柱的过程中部分苯酚被砂粒吸附，使得2种介质中苯酚的初始浓度 (C_0) 有所降低，分别为 $14.12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $14.14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在经过超声波预处理作用后，2种介质中高锰酸钾对苯酚的降解率均有明显提升。如表1所示，介质A中取样口1和2处苯酚降解率分别提高了9.69%和2.86%，介质B中分别提高了12.52%和12.84%，表明在超声波作用下介质B中苯酚的降解程度优于介质A。当地下水流速为 $8.59 \text{ cm}\cdot\text{d}^{-1}$ 时，对比图7和图8可知，介质A中的超声波原位增渗效果优于介质B，表明在介质A中超声空化效应更显著，因此可能会导致超声作用过程中部分空化泡崩溃不充分，形成的声屏蔽会影响介质A中高锰酸钾对苯酚的去除率^[3]，且越靠近底部屏蔽效应越明显，使得下部取样口2处的降解程度提升率较低。

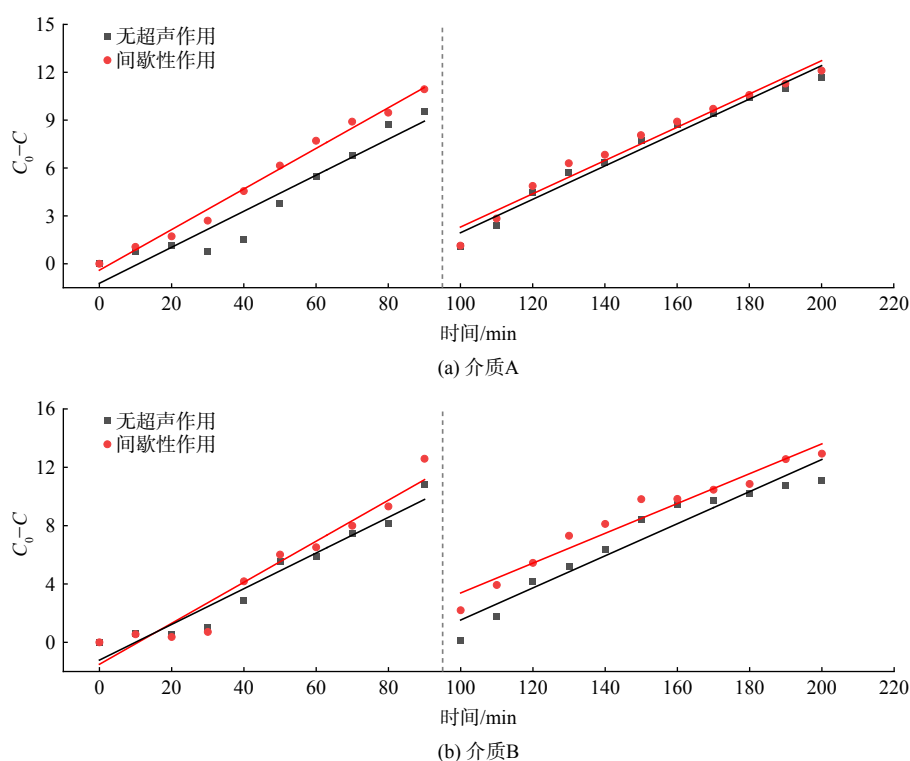


图9 不同实验条件下 (C_0-C) 与降解时间 t 的拟合分析

Fig. 9 Fitting analysis of (C_0-C) and degradation time t under different experimental conditions

苯酚浓度下降速率在一定范围内上下波动，体现了较好的均一性，比较符合零级动力学特征。零级动力学方程的积分形式： $kt = C_0 - C$ ，根据不同实验条件下苯酚的降解实验结果，线性拟合 ($C_0 - C$) 与降解时间 t 之间的关系曲线，如图9所示，反应速率常数 (k) 及拟合曲线的相关系数 (R^2) 见表2，各拟合曲线的相关系数均大于0.92。但是2种介质中取样口2处的反应速率均有所下降，结合取样口2测得的苯酚初始浓度低于取样口1，可知 k 值与介质中苯酚的初始浓度有关，故该反应为

表1 超声波作用对高锰酸钾降解苯酚效率的影响

Table 1 Effect of ultrasound treatment on the degradation of phenol by potassium permanganate

样品	取样口	降解率/%	
		无超声作用	预处理作用
介质A	取样口1	67.77	77.46
	取样口2	82.88	85.74
介质B	取样口1	76.46	88.98
	取样口2	78.61	91.45

拟零级反应。表明在固定频率的超声波作用、恒定的地下水流速以及相同初始浓度的苯酚条件下，降解反应速率基本为一定值。

此外由表 2 可知，在超声波原位增渗作用下，距超声波换能器越近的含水介质接收的超声波能量越高，内部空化效应越显著，有可能导致空化泡破裂不充分，形成声屏障而影响高锰酸钾与苯酚的充分接触，使得取样口 2 处的反应速率较取样口 1 有所下降

3 结论

1) 超声波功率和介质粒径是影响原位增渗效

果的主要因素。随着超声波功率的增加，高锰酸钾的传输速率逐渐增大，功率最大时可有效提升高锰酸钾的运移速率达 3.02 倍，且其运移锋面的不均匀性也会随之增强，表明超声波作用引起的含水介质渗透性的改变具有空间差异性。在相同的超声波作用下，原位增渗效果与介质粒径有关，含水介质的粒径越大，其孔径分布及孔隙连通性的变化越显著。

2) 超声原位增渗效果受制于超声波加载方式与地下水流速的双重影响。对含水介质施加超声波预处理作用可以最大程度地提升高锰酸钾的传输速率达 1.31 倍，但超声波的原位增渗效果会随着地下水流速的增加而减弱，流超过 28.65 cm·d⁻¹ 后将不再对药剂的作用范围产生显著影响。

3) 超声原位增渗能够最大程度地提升高锰酸钾对苯酚的降解效率达 12.84%，但在施加超声作用时针对不同的含水介质要设定适当的超声波作用参数，否则过强的超声波作用可能会导致空化泡破裂不充分形成声屏蔽而降低修复效率。在本实验中，超声波原位增渗作用下高锰酸钾降解苯酚符合拟零级反应动力学规律，且反应速率会由于声屏蔽的形成而有所降低。

表 2 不同实验条件下苯酚降解速率常数和相关系数
Table 2 Phenol degradation rate constants and correlation coefficients under different conditions

样品来源	取样时间	$k/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$		R^2	
		无超声作用	预处理作用	无超声作用	预处理作用
介质A取样口1	<100 min	6.77	7.63	0.92	0.99
介质A取样口2	>100 min	6.28	6.26	0.98	0.97
介质B取样口1	<100 min	7.34	8.44	0.95	0.94
介质B取样口2	>100 min	6.60	6.13	0.93	0.95

参 考 文 献

[1] 王昭, 王慧珍, 石建省, 等. 地下水有机污染研究进展[J]. 勘察科学技术, 2008, 6: 23-27.

[2] 刘汉乐, 马腾飞, 程亚平. LNAPLs 污染物在层状非均质多孔介质中的运移试验研究[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(1): 31-34+83.

[3] 杨敬杰. 土壤与地下水有机污染物修复技术分析[J]. 皮革制作与环保科技, 2022, 3(20): 16-18.

[4] 朱棋. 含水层污染原位修复中的循环井模型研究及其应用[D]. 北京: 中国地质大学, 2021.

[5] 倪广元. 大庆油田落地油污染土壤/地下水修复技术研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2020.

[6] 章生卫, 程小谷, 于李罡, 等. 石油烃污染地下水原位化学氧化修复研究[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(S1): 56-60.

[7] 司明睿, 卢阳阳, 韩爽, 等. 地下含水层中过硫酸盐运移数值模拟及其影响半径综合模型研究[J]. 环境科学研究, 2023, 36(1): 208-222.

[8] ZHANG J Q, HU H J, CHAO J B, et al. Groundwater remediation using magnesium–aluminum alloys and in situ layered doubled hydroxides[J]. Environmental Research, 2022, 204: 112241.

[9] WANG P, LI J, AN P, et al. Enhanced delivery of remedial reagents in low-permeability aquifers through coupling with groundwater circulation well[J]. Journal of Hydrology, 2023, 618: 129260.

[10] FENG S, CHENG D W, ZHAN H B, et al. Evolution characteristics of remediation process of secondary contaminant sources of low-permeability lens driven by circulating well[J]. Journal of Hydrology, 2022, 613: 128408.

[11] HUDAK P F, Effect of aquifer heterogeneity on non-pumped, reactive well networks for removing pollutants in groundwater[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2012, 88(6): 997-1000.

[12] 刘茹雪. 非均质含水层挥发性有机污染的强化热蒸汽修复技术研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.

[13] 张祥, 曹睿. 原位注入修复材料的迁移传输强化技术研究[J]. 环境科技, 2022, 35(4): 65-70.

[14] 马志强, 吴竞宇, 肖满, 等. 用于低渗透污染土壤修复的原位增渗设备及原位增渗方法: CN111957727A [P]. 2020-07-27.

[15] 张明, 赵怡, 徐辰. 气相抽提与氧化压裂技术结合在有机污染土壤修复工程中的应用[J]. 环境与发展, 2020, 32(6): 88+90.

[16] LHOTSKY O, KUKACKA J, SLUNSKY J, et al. The effects of hydraulic/pneumatic fracturing-enhanced remediation (FRAC-IN) at a site contaminated by chlorinated ethenes: A case study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 417: 125883.

[17] 仲照海, 何光安, 王青如. 超声波激励下煤体原位渗流实验与瓦斯抽采数值模拟[J]. 煤矿现代化, 2023, 32(2): 53-57+63.

[18] 李忠杰, 全珍珍. 超声波在石油工程中的应用现状[J]. 当代化工研究, 2020, 13: 7-8.

[19] 吴昌军. 超声波促进页岩气解吸及改善渗流特性的机理和实验研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2015.

[20] 李树刚, 王瑞哲, 林海飞, 等. 超声波功率对煤体孔隙结构损伤及渗流特性影响实验研究[J]. 采矿与安全工程学报, 2022, 39(2): 396-404.

[21] SUN Y, ZHAIC, MA H T, et al. Changes of coal molecular and pore structure under ultrasonic stimulation[J]. Energy & Fuels, 2021, 35(12): 9847-9859.

[22] WANG H J, LI H Z, TANG L, et al. Fracture of two three-dimensional parallel internal cracks in brittle solid under ultrasonic fracturing[J]. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, 2022, 14(3): 757-769.

[23] CHEN X X, WU Z H, CAI Q P, et al. Effect of ultrasonic stimulation on particle transport and fate over different lengths of porous media[J]. Journal of

- Hydrology, 2018, 559: 972-983.
- [24] LIU H B, JUAREZ J J, YE M T, et al. Towards synergistic combination of biochar/ultrasonic persulfate enhancing removal of natural humic acids from water[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107809.
- [25] ZHANG J W, LI Y L. Ultrasonic vibrations and coal permeability: Laboratory experimental investigations and numerical simulations[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2017, 27(2): 221-228.
- [26] 张静. 超声降解酚类污染物[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2014.
- [27] YEH H L, JUAREZ J J. Ultrasound-enhanced diffusion and streaming of colloids in porous media[J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2021, 121: 110282.
- [28] CECCONET D, SABBA F, DEVECSERI M, et al. In situ groundwater remediation with bioelectrochemical systems: A critical review and future perspectives[J]. *Environment International*, 2020, 137: 105550.
- [29] MEDDAH S, SAMAR M E H, BOUODINA M, et al. Outstanding performance of electro-Fenton/ultra-violet/ultra-sound assisted-persulfate process for the complete degradation of hazardous pollutants in contaminated water[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 165: 739-753.
- [30] GHANBARI F, KHATEBASREH M, MAHDAVIANPOUR M, et al. Oxidative removal of benzotriazole using peroxymonosulfate/ozone/ultrasound: Synergy, optimization, degradation intermediates and utilizing for real wastewater[J]. *Chemosphere*, 244: 125326.
- [31] ZENG P, DU J J, SONG Y H, et al. Efficiency comparison for treatment of amantadine pharmaceutical wastewater by Fenton, ultrasonic, and Fenton/ultrasonic processes[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73(9): 4979-4987.
- [32] 杨涛, 林逢凯, 马海南, 等. 紫外光-超声波耦合降解水溶液中苯酚和氯苯的研究[J]. *现代化工*, 2014, 34(11): 87-90.
- [33] 徐献文. 超声波强化臭氧降解水中对硝基苯酚的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.

(责任编辑: 金曙光)

Efficient degradation of phenol contamination in groundwater based on in-situ infiltration enhancement with ultrasound treatment

LI Siyuan^{1,2}, ZHAO Yan^{1,2,*}, GENG Zhenkun^{1,2}, JI Mingxiu^{1,2}, YANG Shengke^{1,2}, MOHAMED Elouaaziki^{1,2}, HUO Xinyuan^{1,2}, ZHANG Ping^{1,2}, MA Rui^{1,2}

1. School of Water and Environment, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 2. Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effects in Arid Region of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710054, China

*Corresponding author, E-mail: yanzhao@chd.edu.cn

Abstract In recent years, the situation of groundwater pollution caused by petroleum organic pollutants has become increasingly serious. In the traditional in situ chemical oxidation remediation technology, the migration and diffusion of chemicals are significantly affected by the permeability and heterogeneity of aquifers. The key to improve the influence radius of remediation agents and the efficiency of pollutant remediation is to find an effective in situ infiltration method. Ultrasound enhanced permeability technology has the advantages of small disturbance to the environment, no secondary pollution and simple installation of the device. Ultrasound technology is widely used in areas such as improving permeability of coal rocks and oil seams as a way to enhance gas and oil recovery. However, there are few reports on the application of ultrasound in groundwater in-situ remediation, and the effect of infiltration enhancement and remediation mechanism still need to be studied in depth. Therefore, by applying ultrasound treatment to two different aqueous media, comparative analysis of changes in pore size and pore connectivity, potassium permanganate transmission rate, and phenol degradation efficiency in media before and after sonication. To elucidate the mechanism of action and influencing factors of ultrasound in-situ infiltration enhancement, and to explore the degradation kinetics of organic pollutants based on ultrasound in-situ infiltration enhancement. The results showed that the main factors affecting the effect of ultrasound in-situ infiltration enhancement and the degradation efficiency of organic pollutants were ultrasound action power, media particle size, ultrasound mode of action and groundwater velocity. The effect of ultrasound in-situ infiltration enhancement increased with the increase of ultrasound power and media particle size. By applying 500 W ultrasound treatment to the medium for 150 min, the transmission rate of potassium permanganate can be maximized up to 3.02 times. In addition, when the groundwater velocity was 8.59 cm·d⁻¹, ultrasound pretreatment mode of action can maximize the phenol remediation efficiency from 78.61% to 91.45%. This study explored the mechanism of ultrasonic in-situ infiltration enhancement on the transfer rate of remediation chemicals and the efficiency of pollutant remediation. It can provide reliable theoretical basis and technical support for developing the application prospect of in-situ groundwater remediation technology.

Keywords ultrasound; in-situ infiltration enhancement; organic pollutants in groundwater; decomposition mechanism; kinetics