

# 等离子体技术在废水处理中的应用

朱元右

(南京工程学院机械工程系, 江苏 南京 211100)

[摘要] 低温等离子体的特点在于通过放电产生的电子温度远远高于系统中其他重粒子的温度。根据这一特点, 阐述了低温等离子体技术处理废水的基本原理, 研究了低温等离子体对废水的处理技术, 分析了低温等离子体与废水的作用过程及其机理, 介绍了低温等离子体技术的国内外研究现状, 最后探讨了该技术在废水处理中的应用前景及其存在的问题。

[关键词] 等离子体技术; 低温等离子体; 废水处理

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2004)09-0013-04

## Application of plasma technology to the wastewater treatment

Zhu Yuanyou

(Dept. of Mechanical Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211100, China)

**Abstract:** The feature of cold plasma lies in that the temperature of the electron by discharge-induced is much higher than that of other heavy particles in the system. According to this feature, the basic principle of wastewater treatment by cold plasma technology is indicated. The cold plasma treatment technology for the wastewater is also studied, and the reaction process and mechanism between the cold plasma and the wastewater are introduced, and the existing research conditions at home and abroad are introduced. At the end, the application prospects and existing problems are discussed.

**Key words:** plasma technology; cold plasma; wastewater treatment

人类生产活动和生活活动的不断扩大, 以及社会对环境的忽视, 造成了越来越严重的环境污染问题。据统计, 全世界 80% 以上的疾病和三分之一以上死亡者的死因都与水污染有关, 水体中的大量污染物严重威胁着人类自身的健康<sup>[1]</sup>。常规的废水处理技术有: 物理处理法、化学处理法、生物处理法。它们各自有自己的适用范围和优点。其中尤其以生物处理法作为废水处理的经济而有效的方法得到广泛应用<sup>[2]</sup>。但它们对难降解有毒有害废水的处理效果不佳。为此, 涌现了多种处理废水的高新技术。在众多的处理废水的高新技术中, 等离子体技术作为一种环保新技术, 用来处理日益增加的有毒有害废水, 是近年来研究的热点。笔者将对这一课题进行系统的研究, 探讨其在废水处理中的应用前景。

### 1 等离子体的基本概念

等离子体是具有化学反应性的, 表现出与其他物质状态不同的特异性能的气体, 又称为物质的第四态。一般认为等离子体是由电子、正负离子、激发

态的原子、分子以及自由基等粒子组成的, 并表现出集体行为的一种准中性非凝聚系统。等离子体的分类方法很多, 按温度可将等离子体划分为热力学平衡态和非热力学平衡态等离子体。当电子温度( $T_e$ )与离子温度( $T_i$ )、中性粒子温度( $T_g$ )相等时, 等离子体处于热力学平衡状态, 称之为平衡态等离子体(Equilibrium Plasma), 因其温度一般在  $5 \times 10^3$  K 以上, 故又称其为高温等离子体(Thermal Plasma)。当  $T_e \gg T_i$  时, 称之为非平衡态等离子体(Non-thermal Equilibrium Plasma), 其电子温度高达  $10^4$  K 以上, 而其离子和中性粒子的温度却低至  $300 \sim 500$  K, 因此, 整个体系的表观温度还是很低的, 故又称之为低温等离子体(Cold Plasma)。

等离子体的应用技术因其特点而异。高温等离子体技术利用等离子体的物理特性; 而低温等离子体技术则利用其中的高能电子( $0 \sim 10$  eV)参与形成的物理、化学反应过程。通过这些物理化学过程可以完成许多普通气体及高温等离子体难以解决的问题<sup>[3,4]</sup>。

由于废水中污染物的浓度不太高,用低温等离子体处理废水能达到既节能又治理污染物的目的,故在废水的处理中,主要应用低温等离子体技术。

等离子体化学是 20 世纪 60 年代产生的一门新学科,是一门建立在放电物理学、放电化学、化学反应工程学及真空技术等基础学科之上的交叉学科。等离子体技术用于污染治理是在 20 世纪 80 年代开始的,目前对等离子体处理废气、废水以及固体废弃物的研究都已经取得了一定的进展,对其作用机理也有了一定的认识,但是目前的研究还都处于实验阶段,要实现大规模的工业化应用还有很长的路要走。

## 2 等离子体技术在废水处理中的应用

废水包括生活污水和工业废水。生活污水的水质比较稳定,不含有毒物质,含有机物较多,如蛋白质、油脂和碳水化合物等。工业废水种类繁多,成分复杂,其水质指标主要包括:有毒有害物、可回收物、有机物、悬浮物、溶解物、pH 值、油脂颜色、温度和细菌。废水处理一般采用产生低温等离子体的接触电晕放电和辉光放电。

### 2.1 处理装置

在水中不能产生电晕放电,在气中却可以产生较大空间范围内的电晕放电。只要在气水相间的系统中实现气中电晕放电,就能形成放电等离子体与水接触的条件。为此,必须解决与大量的水有尽量大的接触面积的放电等离子体的生成方法问题。图 1 至图 3 为李劲等<sup>[5,6]</sup>提出的等离子体处理水的装置。

图 1 为水膜脉冲放电废水处理装置。通过高压引线到达电晕电极的正、负高压脉冲,在电晕电极与连续流动的废水之间的间隙中产生与水面相接的电晕放电,要求绝缘水槽可承受高电压以保证不形成短路击穿。这种放电处理方式的特点是空间利用率较高,结构比较简单,缺点是水膜有一定厚度,接触面只限水膜表面,下层水处理效果较差,电源必须产生数十千伏的正、负高压脉冲。

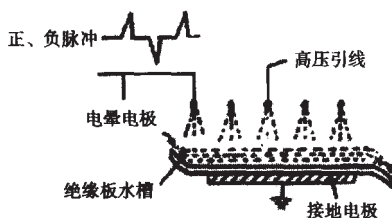


图 1 水膜脉冲放电废水处理装置

图 2 为水雾电晕放电废水处理装置。水雾喷到由线状电晕电极组成的电场区域中,在超窄高压脉冲作用下,发生线板电极间的电晕放电。此种放电处理方式的特点是等离子体与水的接触面积很大,且混合均匀,可用多个单元组件串联和并联形成大型处理装置,但装置较为复杂,水流量大时需要的喷嘴和放电极板多。

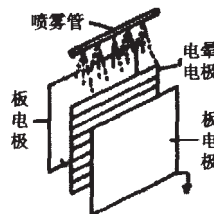


图 2 水雾电晕放电废水处理装置

图 3 为水中气泡放电废水处理装置。被处理的废水流经由绝缘板做成的水槽,在水槽下面注入压缩空气形成无数小气泡不断往上冒。在绝缘槽板外侧相对装有两金属电极板。当双极性超窄高压脉冲施于两极板时,将使每个小气泡发生放电。此种方式的特点是可以处理大流量的水,放电等离子体与水的接触面积大,且混合均匀,但装置较复杂,电源必须是正、负交替的超窄高压脉冲源。

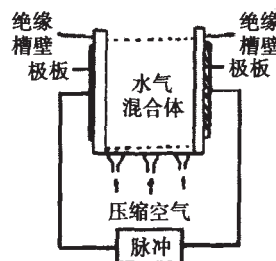


图 3 水中气泡放电废水处理装置

### 2.2 处理原理

低温等离子体废水处理技术是一种兼具高能电子辐射、臭氧氧化、紫外光分解等三种作用于一体的废水处理技术。有关研究表明,高能电子辐射法、臭氧氧化法、紫外光分解法等三种方法协同作用时,处理效果优于各方法单独作用<sup>[7,8]</sup>。

(1)高能电子作用。通过放电产生的大量的等离子体中的高能电子,与废水分子(原子)发生非弹性碰撞,将能量转化为基态分子的内能,发生激发、离解和电离等一系列过程,使废水处于活化状态。一方面打开废水分子键,生成一些单质原子或单原子分子;另一方面产生大量的游离氧、自由基和臭氧等

活性基团。由这些单原子分子、游离氧、自由基和臭氧等组成的活性粒子所引起的化学反应,最终将废水中的复杂大分子污染物转变为简单小分子安全物质,或使废水中的有毒有害物质变成无毒无害物质或低毒低害物质,从而使污染物得以降解去除。

(2)臭氧氧化作用。臭氧的标准氧化还原电位为 2.07 V,是一种仅次于氟(标准氧化还原电位为 2.87 V)的理想强氧化剂。臭氧在水中时发生氧化反应,其氧化途径可由臭氧直接氧化某些有机物,也可由其分解产生的中间产物  $\text{HO}\cdot$  自由基氧化有机物。 $\text{HO}\cdot$  自由基的标准氧化还原电位为 2.80 V,其氧化能力几乎与氟相当,它容易攻击高电子云密度的有机分子部位,形成易氧化的中间产物;容易加在有机分子碳双键上,脱去有机分子上的一个氢,形成  $\text{R}\cdot$  自由基, $\text{R}\cdot$  自由基又被水中溶解氧进一步氧化成  $\text{ROO}\cdot$  自由基, $\text{ROO}\cdot$  自由基再发生一系列的反应,使水中污染物氧化和分解,起到脱色、除臭、杀菌、防垢、灭藻、病毒灭活、除酚、除氯及无机物等有毒有害物质,降低水中 BOD 和 COD,分解水中残存洗涤剂和有机氯型农药等作用。当污染物为有机物质时,最终降解产物为二氧化碳和水。当污染物为无机物质时,最终被氧化成不溶于水的氧化物后除去<sup>[9]</sup>。

(3)紫外光分解作用。在放电过程中产生的紫外光一方面可单独分解有毒有害物质;另一方面和臭氧联合作用分解有毒有害物质。其单独作用原理是有毒有害物的分子吸收光子后进入激发态,激发态分子返回基态时吸收的能量使其分子键断裂,生成相应的游离基或离子。这些游离基或离子易与溶解氧或水分子反应生成新的物质而被除去。有机物分子能否被光分解取决于其键能和光子的能量。对于大部分有机物来说,光解的有效波长应小于 300 nm。如氯苯只吸收 264~297 nm 的中紫外光,因此紫外光分解有机物存在局限性。但和臭氧联合使用时,无论是在氧化能力还是在氧化速度上,都远远超过紫外光分解或臭氧单独使用所达到的效果。如多氯联苯、六氯苯、三氯甲烷等难降解的有机物和五氯酚、马拉硫磷、残杀威、DDT、Vapam 等农药不与臭氧反应,而在紫外光和臭氧联合作用下都可被迅速分解。

### 2.3 国内外研究现状

国内利用等离子体技术进行废水处理方面的研究虽时有报道,但到目前为止,还没有工业化的等离子体水处理设备,目前所做的研究都为等离子体降解水环境中的某些污染物质提供了一条新思路。李

胜利等<sup>[10,11]</sup>研究了用高压脉冲放电低温等离子体处理印染废水,结果证实,染料分子中的萘环被破坏成小分子,有羧酸生成,并能有效地脱除印染废水的颜色。西北师范大学化学化工学院等离子体实验室采用辉光放电产生的等离子体对吡啶橙等染料废水、 $\alpha$ -萘酚以及苯胺水溶液进行了降解研究<sup>[12-14]</sup>,取得了良好的效果。研究表明,辉光放电电解和其他化学反应一样,也受浓度、温度、pH 值和催化剂等外界条件的影响。李劲等<sup>[5,6]</sup>提出了一种放电等离子体处理废水的新方法以及几种主要的放电方式,该法能使等离子体与水充分接触。文岳中等<sup>[15]</sup>采用高压脉冲放电低温等离子体与臭氧氧化联用降解水中对氯苯酚,获得降解率为 96% 的效果。刘爱如<sup>[16]</sup>采用高压脉冲电晕放电产生低温等离子体处理三硝基甲苯(TNT)废水,研究了 TNT 初始浓度、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、酸碱性、通入空气(或  $\text{O}_2$ )等对分解 TNT 的影响。陈银生等<sup>[17]</sup>利用高压脉冲放电低温等离子体法降解废水中 4-氯酚,取得降解率为 90% 以上,最终降解产物为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等无机小分子的成果。沈淳用<sup>[18]</sup>发明了一种使用等离子体反应器的水处理设备及其方法,能有效地去除污水中的难以用生物处理法降解的污染物,例如多氯联苯(PCBs)和二氯苯酚(DCP)等有毒物质。

国外用高能电子束轰击水溶液时可产生大量反应能力极强的活性粒子,这些活性粒子可诱导许多化学反应,从而使水中的有机物发生降解。对各种活性粒子与污水中有机物降解的协同作用也有讨论。E. M. Van Veldhuizen<sup>[19]</sup>利用脉冲电晕放电处理含酚水溶液。A. K. Sharma 等<sup>[20]</sup>用脉冲电晕放电降解水溶液中的酚,结果表明,在有  $\text{FeSO}_4$  存在的条件下,1~2.4 mg/L 的苯酚溶液 15 min 后全部降解。M. Tezuka 等<sup>[21]</sup>研究了苯酚、苯甲酸和氯苯在水溶液中的等离子体降解,他们根据对中间产物的分析和动力学研究得出结论,降解是由等离子体和阳极液界面附近的液面中产生的羟基自由基的进攻引起的。由于邻位和对位的电子云密度比较大,而对位由于空间位阻相对较小,羟基自由基首先进攻对位,然后才是邻位,间位由于电子云密度小,发生氧化的几率很小。

### 2.4 存在问题和发展趋势

尽管国内外对低温等离子体技术在环境污染治理中的应用原理已有较多的讨论,也有一些单一有机物降解的实验室研究工作的报道,但是该技术对



不同类型的有机物和实际工业废水的降解的研究报道较少。另外,该技术对废水处理机理和各种因素对处理效果的影响规律的研究尚不够,其实际应用也存在如何降低能耗,提高降解效率的问题,而且处理技术还不够成熟,需要进一步研究其工艺过程、结果评价、控制技术和装置,并解决连续流动水的处理问题。还有在气液两相介质中电场分布的数值分析方法以及如何用它预测放电范围等方面也有大量的研究工作要做。这些研究内容大都是低温等离子体技术在废水处理研究中的关键性问题,也是该技术在环境污染治理中应用研究的重要问题。

### 3 结束语

国内外的众多研究表明,等离子体水处理技术是近年来引起人们极大关注的一项利用高电压放电处理废水的新技术,能处理其他方法难于处理的一些工业污水,它对污染物兼具物理作用、化学作用和生物作用,具有操作简单、降解速率快、耗能少、无需其他化学试剂、净化彻底、处理范围广、效果好、无二次污染、可在常温常压下进行等优点,特别是在处理难降解有毒废水方面有明显的优越性,特别适用于用生物法难以治理的有机污染物的净化处理,具有广阔的应用前景,被认为是 21 世纪废水处理的最有发展前途的新技术之一。

#### [参考文献]

- [1]杨永华. 生存的忧患[M]. 深圳: 海天出版社, 2000. 120-123
- [2]蒋展鹏. 环境工程学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992. 168-170
- [3]王龙. 等离子体物理概貌[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1998. 59-71
- [4]赵化侨. 等离子体化学与工艺[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1993. 77-80
- [5]李劲. 脉冲放电等离子体水处理方法及装置[P]. 中国发明专利: CN 1104609A, 1996
- [6]李劲, 王泽文, 高秋华, 等. 放电等离子体水处理技术中的放电问题[J]. 高电压技术, 1997, 23(2): 7-8
- [7]Michael A N, *et al.* Removal of Benzene and Selected Alkyl-sub-

- stituted Benzenes from Aqueous Solution Utilizing Continuous High-energy Electron Irradiation[J]. Environ. Sci. Tech., 1992, 26: 144-152
- [8]孙亚兵, 任兆杏. 非平衡态等离子体技术在环境保护领域的应用[J]. 环境科学研究, 1998, 11(4): 24-26
- [9]张芝涛, 等. 强电离放电产生臭氧等离子体过程及其应用研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(4): 27-28
- [10]李胜利, 李劲. 用高压脉冲放电等离子体处理印染废水的研究[J]. 中国环境科学, 1996, 16(1): 73-76
- [11]李胜利, 李劲, 等. 脉冲电晕放电对印染废水脱色效果的研究[J]. 环境科学, 1996, 17(1): 13-15
- [12]Gao Jinzhang, Hu Zhongai, Wang Xiaoyan, *et al.* Degradation of  $\alpha$ -naphthol by plasma in aqueous solution[J]. Plasma Science & Technology, 2001, 3(1): 641-645
- [13]Gao Jinzhang, Hu Zhongai, Wang Xiaoyan, *et al.* Oxidative degradation of acridine induced by plasma with contact glow discharge electrolysis[J]. Thin Solid Films, 2001, 390: 154-158
- [14]Gao Jinzhang, Hu Zhongai, Wang Xiaoyan, *et al.* A review on chemical effects in aqueous solution induced by plasma with glow discharge[J]. Plasma Science & Technology, 2001, 3(3): 65-77
- [15]文岳中, 姜玄珍, 刘维屏. 高压脉冲放电与臭氧氧化联用降解水中对氯苯酚[J]. 环境科学, 2002, 23(2): 73-76
- [16]刘爱如. 低温等离子体技术在三硝基甲苯(TNT)废水处理上应用研究[D]. 北京: 北京理工大学, 1997
- [17]陈银生, 张新胜, 袁渭康. 高压脉冲放电低温等离子体法降解废水中 4-氯酚[J]. 华东理工大学学报, 2002, 28(3): 232-234
- [18]沈淳用. 使用等离子体反应器的处理设备及其方法[P]. CN 11207368A, 1999
- [19]Van Veldhuizen E M. Pulsed Positive Corona in Water[C]. 12th International Symposium on Plasma, 1999
- [20]张仁熙, 等. 等离子体技术在环境保护中的应用(下)[J]. 上海化工, 2000, 25(21): 4-5
- [21]Tezuka M, Iwasaki M. Plasma induced degradation of chloro-phenols in an aqueous solution[J]. Thin Solid Films, 1998, 316: 123-127

[作者简介] 朱元右(1960—), 1984年毕业于江苏工学院, 高级讲师, 主要从事机械学科的教学与研究。联系电话: 025-52130126。

[收稿日期] 2004-05-29

## 水处理动态

### 宿州市污水处理厂投产运营

2004年4月28日宿州市污水处理厂正式投产运营, 该厂是国家“九五”重点建设项目, 也是国家“三河三湖”水污染治理的重要组成部分, 设计规模为日处理污水 16 万吨, 共分两期建

设, 其中一期工程总投资 1.27 亿元。一期工程的建成并投运, 将日处理污水 5 万吨, 使城市污水处理率达到 60%左右。

(本刊通讯员吕波供稿)