

等离子体技术在废水处理中的应用

刘红玉¹, 沈 诚¹, 周陈俪¹, 翁瑾怡¹, 李 戎²

(1 东华大学生态纺织教育部重点实验室, 上海 201620 2 东华大学国家染整工程技术研究中心, 上海 201620)

摘 要: 概述了等离子体种类、特征参数、发生方法及诊断方法等, 介绍了等离子体技术在废水处理中的应用, 包括液相高压脉冲技术、接触辉光放电等离子体技术和微波等离子体技术, 指出等离子体技术处理废水尚处于探索阶段, 还存在物化参数在线检测困难, 成本高, 降解机理尚不清楚等诸多问题, 以及今后的发展方向。

关键词: 染整; 废水处理; 等离子体

中图分类号: TS199 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4017(2009)11-0047-04

Dyeing effluents treatment with plasma technology

LIU Hong-yu, SHEN Cheng, ZHOU Chen-li, WENG Jin-yi, LI Rong

1. Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China;
2. National Engineering Research Center for Dyeing and Finishing of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China

Abstract: The paper reviews the basic concepts of plasma types, characteristic parameters, the occurrence and diagnostic methods. Application of plasma technology to wastewater treatment was introduced, including liquid phase high-voltage pulse technology, contact glow discharge plasma technology and microwave plasma technology. The existing problems in plasma technology for wastewater treatment were analyzed, such as difficulties in online detecting physical/chemical properties, high production cost and unclear degradation principle. Future development was pointed out.

Key words: dyeing and finishing; wastewater treatment; plasma

0 前言

纺织行业每年排放废水 9 亿多吨, 居工业废水“排行榜”第六位。其中, 印染废水排放量占纺织工业废水排放量 80%, 耗水回用率仅为 7%, 为所有行业中最低。

针对印染废水处理中存在的问题, 环保工作者开发新型印染废水处理技术, 主要有氧化絮凝工艺、光催化降解工艺、多相催化臭氧氧化法、超声强化氧化法、湿式氧化法(WAO)、加压生物氧化法、高压脉冲电流和投加高效降解菌剂等方法^[1-2]。

在这些处理技术中, 水高级氧化技术(自由基反应)受到研究者的重视。其作用机理是通过产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 诱发一系列自由基链反应, 攻击水体中各种污染物, 使之降解为二氧化碳、水和其它矿物盐。

等离子体高级氧化技术兼备湿式氧化技术、超临界水氧化法、光催化氧化法和电化学催化降解法等优点, 在放电时产生大量 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 具备大规模链式反应能力, 反应迅速而无选择性, 具有适用性广、有机物去除率高和无二次污染等特点。

1 等离子体特性及发生方法

1.1 等离子体种类

(1) 自然界中的等离子体

地球是个特别的环境条件, 物质以凝聚态存在, 能量水平极低。但在大气中, 由于宇宙射线等外来高能射线的作用, 会

有 20 个离子/ $\text{m}^3 \cdot \text{s}$ 。雷雨时若有闪电, 则可发生很强的电离, 形成可观的等离子体。

(2) 人工等离子体

人类所利用的火, 如火焰本身就是等离子体; 爆炸、冲击波也会产生等离子体。人工放电产生等离子体的主要方式有: 辉光(荧光灯)、弧光(电弧)、电晕(高压线周围)。

(3) 平衡等离子体和非平衡等离子体

在平衡等离子体中, T_e (电子温度) = T_i (离子温度) = T_g (气体温度)。在非平衡等离子体中, T_e/T_g (或 T_i/T_g) $\geq 10^2 \text{ K}$ 。当等离子体系统温度大于 5 000 K 时, 体系处于热平衡状态, 粒子平均动能达到一致, 称为平衡等离子体。又因整个系统处于高能状态, 也称高温等离子体。

低气压放电获得的等离子体, 气体分子间距离非常大。自由电子可以在电场方向获得较快的加速度, 具有较高的能量。而质量较大的离子在电场中不会得到电子那样的动能, 气体分子的碰撞也较轻, 此时电子的平均动能远超过中性粒子和离子的动能, T_e 可高达 10 000 K 而 T_i 和 T_g 可低至 300 ~ 500 K。这种等离子体处在非平衡状态, 称为非平衡等离子体或低温等离子体。在难降解染料废水处理方面, 低温等离子体技术是目前研究较为活跃的新技术^[3]。

1.2 等离子体的产生

分子或原子主要由电子和原子核组成。在通常情况下, 电子以不同的能级存在于核场周围, 其势能或动能不大。但是当物质受到外加能量(磁、电、热等)激发后, 其原子的外层电子势能急速下降, 脱离核场的束缚而逃逸, 发生电离。此时, 原子变成负电荷的电子和正电荷的离子。如果组成物质的分子或原

收稿日期: 2009-01-05

作者简介: 刘红玉(1984-), 女, 在读研究生, 研究课题为织物前处理工艺及印染废水处理。

子完全被电离成离子和电子, 就成为物质的第四形态——等离子体。物质的等离子体态具有很高的能量, 并且所有的粒子都带电荷, 宏观上电荷为中性, 即 $n_e = n_i$ (n_e 为电子密度, n_i 为离子密度), 故称等离子体。

1.3 等离子体特征参数

等离子体是由带负电的电子和带正电的离子组成的, 电子和离子杂乱无章, 犹如一团电离了的气体, 因此等离子体可以用以下特征参数来近似地表征。

(1) 电离度 (α)

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n}$$

式中: n_i ——离子密度;

n ——中性粒子密度。

(2) 温度特性

从气体运动论和统计力学可知, 气体分子的速度分布服从麦氏分布, 因此“电子气”就具有电子温度 T_e , 其由电子无规运动产生的平均动能来确定, 而平均动能 $= 1.5 kT_e$ (k 为玻耳兹曼常数)。同样, 离子温度 T_i 和中性粒子 (即气体) 温度 T_g 也由平均动能来决定。电子和离子具有不同的麦氏分布, 每一个等离子体“粒子”都有其自身的热平衡。

(3) 集体行为与德拜长度 (λ_D)

等离子体粒子间的相互作用完全不同于中性气体分子。由于后者无电磁力, 并且其引力可以忽略, 所以分子间的运动只是彼此间的碰撞。等离子体彼此间隔较远距离, 仍存在长程库仑力。因此, 等离子体在运动过程中表现出明显的集体行为, 对外加电场可进行屏蔽。

在等离子体中, 一个带电粒子被一些带相反电荷的粒子包围并中和, 因此, 它的静电场作用只能在某个距离内, 该距离称为德拜长度 (λ_D)。若两个特定粒子间的距离超过 λ_D , 周围带电粒子的总体作用会有效地屏蔽这两个粒子, 使其无相互作用。

1.4 等离子体的发生方法及诊断方法

1.4.1 发生方法

等离子体发生方法很多, 归纳起来实际应用的有以下 3 种:

(1) 气体放电法 在电场作用下气体被击穿, 发生电离, 形成等离子体。纺织品处理常用的低温等离子体一般由气体放电法发生, 如直流辉光放电、高频辉光放电和微波放电^[4]。

(2) 光致电离法 利用各种射线或具有足够能量的入射光子照射, 使粒子获得能量后碰撞, 引起气体电离。

(3) 热致电离法 通过热作用使粒子获得足够能量, 相互碰撞致电离。

1.4.2 诊断方法

为分析加工过程中等离子体的物理和化学过程, 需对等离子体进行特性诊断。等离子体特性主要指其内部电子、离子的浓度、温度, 以及它们的空间和时间分布。

等离子体常用诊断方法有光谱分析法、质谱分析法和静电探针法等, 其中光谱分析法又包括发射光谱法、红外吸收光谱

法和激光诱导荧光法等。这些测定方法各有优势, 有时需要配合使用。

1.5 放电低温等离子体的基本过程

1.5.1 辉光放电过程

在两端安装有板状电极的玻璃管内, 其中的气体压力在 $13.3 \sim 1333 \text{ Pa}$ 当接通直流电源后, 产生明暗不一的区域。如果放电管两端加上电场, 管内存在一个自由电子, 会在电场作用下加速。获得一定能量的电子与管内气体分子碰撞, 使后者电离产生次级电子, 电子再被电场加速又碰撞其它分子, 如此下去产生连锁反应, 最后达到正常放电。

1.5.2 介质阻挡放电

介质阻挡放电 (DBD) 又称无声放电, 是在非平衡高压下放电。最早用于臭氧发生器上。其物理和化学作用机理直至 19 世纪中期人们才有所了解。其产生密集微细的脉冲电流, 在时间和空间上无序分布, 又称微型放电。

DBD 放电特点:

(1) 高压放电 可产生高密度电子和高密度激发态粒子, 特别是可形成多重体 (即激发的双体和三体)。

(2) 非平衡等离子体 在此类放电中, 电子通常与每次引发的电场相平衡。几乎所有电能都转移到所产生的富能电子中, 使这些电子具有较高的质能 (约 10 eV)。在微放电通道中, 这些电子有效地激发原子和分子, 并将化学键断裂。但微放电通道以外的原子或分子仍保持高温状态。

(3) 平均电子能和电子密度受外部参数影响 (包括放电腔尺寸大小) DBD 放电可控制这些参数, 以达到微细通道放电的最优化。DBD 等离子体可用于制备臭氧和产生紫外线等, 广泛用于废水处理、环保和电子工业等。

1.5.3 电晕放电过程

电晕放电的形成因尖端电极极性不同而有区别, 这主要是由于电晕放电时空间电荷的积累和分布状况不同而致。在直流电压作用下, 负极性电晕或正极性电晕均在尖端电极附近聚集空间电荷。在负极性电晕中, 当电子引起碰撞电离后, 电子被驱往远离尖端电极的空间, 并形成负离子, 而电极表面则聚集正离子。电场继续加强时, 正离子被吸进电极, 此时出现脉冲电晕电流, 负离子则扩散到间隙空间。如此循环, 以致出现许多脉冲形式的电晕电流, 电晕放电可以在大气压下进行, 但需要足够高的电压以增加电晕部位的电场。利用电晕放电可以进行静电除尘、污水处理和空气净化等。

2 等离子体降解水中污染物

一些在“三态”条件下不能进行的化学反应可在等离子体状态下进行^[5]。等离子体处理污染物兼具物理、化学和生物反应。等离子体降解废水具有操作简单, 降解速率快, 耗能少, 无需其它试剂, 无污染和成本低等优点, 尤其当加入 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 等具有催化作用的金属离子后, 降解速率更快, 仅需几分钟即可完成降解过程^[6]。

2.1 液相高压脉冲等离子体降解水中污染物

液相脉冲等离子体降解有机物是多种氧化反应相互交替

的过程。它包括物理作用下有机物的直接降解和化学作用下活性物质对有机物的高级氧化降解,可应用于难处理的工业污染物及污水的深度处理。该方法利用电子传输过程,能量释放的多样性和放电产生的低温等离子体,作用于酚类物质、有机染料、硝基苯、苯乙酮和氯酚等有机污染物,效果良好。

1996年, M. Sat^[8]研究了高压脉冲放电在水中形成的活性物质,检测到流柱放电区域有 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基的存在。M. Sat^[8]和 J. S. Clements^[9]研究了水中脉冲电晕放电的特性,并对其影响因素进行了分析,考察不同放电形式对苯酚去除的影响,认为火花放电可使苯酚的去除率最高,流柱放电次之,电晕放电苯酚的去除效果最差^[9]。

D. M. Wilber^[10]与 P. S. Lang^[10]采用高压脉冲放电技术对水中氯酚、二氯苯胺和 TNT 进行降解,经过 1 min (约 200 次)的高能放电 (每次放电耗能 4~7 kJ),这几种有机物的去除率达到 99%。D. R. Grignon^[11]提出电晕放电通过活性炭微粒可以诱发表面化学反应,从而使酚的降解率提高一倍。A. A. Joshi^[12]测量了高压脉冲液电反应器中液相羟基自由基、过氧化氢和高能自由电子的形成速率,发现反应速率常数与电场场强有关,羟基自由基和双氧水在有机物降解过程中起主要作用。

雷乐成课题组^[13-14]应用高压脉冲液相放电降解邻氯苯酚,发现其降解速率随脉冲峰压升高、电极距离的缩短而加快,在脉冲峰压为 30 kV 电极距离 2 cm 和脉冲频率 150 Hz 时,邻氯苯酚的降解率约为 98.7%。

叶齐政和李劲课题组^[15-17]应用脉冲放电等离子体处理硝基苯,考察 pH 值的影响发现,在中性溶液中,脉冲电压为 24 kV 和处理 5 s 的条件下,降解效果明显;在酸性溶液中,脉冲电压为 18 kV 和处理时间 5 s 降解效果好于中性溶液。他们利用直流放电降解硝基苯生成丙酮,同时完成溶液的雾化与处理,一次处理降解率可达 50% 左右。

20 世纪 90 年代,李胜利和李劲等^[18-19]率先利用高压脉冲放电等离子体处理印染废水,并进行直接蓝 2B 废水降解和染料废水脱色试验,发现高压毫微秒脉冲产生的非平衡等离子体可有效破坏染料发色基团,使印染废水在 10 s 内脱色,最终使色度降低 90%。直接蓝 2B 废水 pH 值 ≤ 9.40 时,上层清液 COD 值表现为先降后升,处理一定时间后,上层清液 COD 值甚至高于原液 COD 值, pH 值超过 11 上层清液 COD 值随之上升。

2.2 接触辉光放电等离子体处理废水

这是一种新型电化学技术,利用直流辉光将等离子体维持在电极与周围的电解液间。其显著特点是电解产率与法拉第定律存在极大偏离,且可获得普通电解所得不到的产物。接触辉光放电电解可用于引发溶液中一些非常规反应。

高锦章课题组^[20-29]研究了接触辉光放电处理有机废水,并对反应机理作了推断,发现升高温度对酸性黄和弱酸红的降解率和脱色率有消极影响。对茜素红的降解研究表明, pH 值为 7 处理 60 min 茜素红可被完全降解,其废水排放接近无色。降解过程中,溶液 pH 值降低,说明反应过程中可能有羧酸类物质生成。在对硝基苯、对氯硝基苯和邻氯苯酚的降解中发现,初

始浓度越大,降解速率越快, Fe^{2+} 催化作用明显。

目前的研究大多针对单一组分难降解的有机物或染料。但是,印染废水中含有大量表面活性剂,会与染料发生作用,使作用因素更多,处理更加困难。表面活性剂与染料可以是单分子 (或离子) 间作用,也可能是染料分子 (或离子) 与表面活性剂胶束 (或反胶束)、泡囊 (或聚合泡囊)、双层类脂膜和多层铸膜的相互作用。二者主要通过静电力、氢键、范德华力结合,或因熵变等因素分离。例如非离子表面活性剂胶束对某些染料有增溶作用,染料会渗入胶束,甚至达到胶束核心部分^[30]。因此,单纯配制简单结构的染料水溶液模拟印染废水,并不符合实际情况。

2.3 微波等离子体处理废水

微波等离子体是通过微波能量使气体分子激发电,产生等离子体。微波放电无需在放电空间设置电极,而功率却可以局部集中,因此能获得高密度等离子体^[31]。微波放电等离子体压强范围从 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。

针对印染废水有机物难降解和传统内电解法对有机物去除率不高的问题,李建平等^[32]提出利用微波强化内电解处理印染废水的新方法,探讨了微波功率、微波作用时间、反应时间和 pH 值等因素对有机物去除率的影响。结果表明,微波可以分解被活性炭吸附的染料。用分散艳蓝 E4R 模拟印染废水, COD_C 去除率超过 80%, 脱色率超过 90%。

3 放电等离子体处理印染废水存在的问题

目前,等离子体技术用于印染废水处理尚处于探索阶段,还存在以下问题:

- (1) 提高降解效果的针对性不强,物理化学参数在线检测困难,且尚未确定所需的电参数。
- (2) 工业应用成本较高。
- (3) 有机污染物的降解是一个复杂的过程,对大多数污染物的降解机理尚无详细的分析。

虽然等离子体技术在加工设备及处理参数等很多方面尚待完善,但其具有显著优势,在未来有很大的应用潜力。

4 结语

印染废水处理是一项长期而艰巨的任务。今后需提高等离子体技术自行设计水平,改进工艺条件,降低运行费用,并加强多种技术联用,以提高染料废水治理效果。

参考文献:

- [1] 朱虹,孙杰,李剑超. 印染废水处理技术[M]. 北京:中国纺织出版社, 2004
- [2] Skelly J K. Water recycling in textile wet processing[J]. SDC 2003
- [3] 范洪波,孙晓娟,吴卫忠,等. 难降解染料废水处理方法的研究进展[J]. 江苏石油化工学院学报, 2002, 14(1): 61-64
- [4] 杨文芳,顾振亚. 低温等离子体技术在纺织品中的应用[J]. 针织工业, 2000(6): 53-55
- [5] 胡征,王喜章,吴强. 多功能微波等离子体化学反应装置及其应用[J]. 化学通报, 2001(1): 56-59

- [6] 杨良玉.微波等离子体强化内电解处理活性染料废水[D]. 华中科技大学硕士学位论文, 2004.
- [7] Sao M et al. Formation of chemical species and their effects on micro-organisms using a pulsed high-voltage discharge in water[J]. EEE Transaction on Industry Application 1996 32(1): 106
- [8] Sun B, Sao M, Clements J S. Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water[J]. Journal of Electrostatics 1997 39: 189.
- [9] Sun B, Sao M, Clements J S. Oxidative processes occurring when pulsed high voltage discharges degrade Phenol in aqueous solution[J]. Environ Sci Technol 2000 34: 509.
- [10] Willberg D M, Lang P S. Degradation of 4-chlorophenol, 3,4-dichloroaniline and 2,4,6-trinitrotoluene in an electrohydraulic discharge reactor[J]. Environ Sci Technol, 1996 30: 2526
- [11] Grönroos D R, Finny W C, Locke B R. Aqueous phase pulsed streamer corona reactor using suspended activated carbon particles: Phenol oxidation model data comparison[J]. Chemical Engineering Science 1999 54: 3095.
- [12] Bishi A A, Locke B R, Arce P et al. Formation of hydroxyl radicals by hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials 1995 41: 3.
- [13] 卞文娟, 杨 彬, 雷乐成. 液电等离子体处理有机废水[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003 4(5): 80.
- [14] 卞文娟, 周明华, 雷乐成. 高压脉冲液相放电降解水中邻氯苯酚[J]. 化工学报, 2005 50(1): 152
- [15] 郭香会, 李 劲, 叶齐政, 等. 脉冲放电等离子体处理硝基苯废水的实验研究[J]. 高电压技术, 2001 27(3): 42
- [16] 李 劲, 叶齐政, 郭香会, 等. 电流体直流放电降解水中硝基苯的研究[J]. 环境科学, 2001 22(5): 99
- [17] 叶齐政, 万 辉, 李 劲, 等. 放电等离子体水处理技术中的若干问题[J]. 高电压技术, 2003 29(4): 32
- [18] 李胜利, 李 劲, 王泽文. 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.
- [19] 李胜利, 李 劲. 脉冲电晕放电对印染废水脱色效果的实验研究[J]. 环境科学, 1996 17(1): 13.
- [20] 王晓艳, 胡中爱, 高锦章. 接触辉光放电等离子体处理染料废水[J]. 石化技术与应用, 2001 19(6): 402.
- [21] 盖 轲, 高锦章, 胡中爱, 等. 低温等离子体在废水降解中的应用[J]. 甘肃环境研究与监测, 2002 15(1): 64.
- [22] 陆泉芳, 俞 洁, 刘永军, 等. 接触辉光放电等离子体降解水体中的对氯硝基苯[J]. 西北师范大学学报, 2003 39(1): 49
- [23] 高锦章, 俞 洁, 李 岩, 等. 辉光放电等离子体技术处理印染废水的研究[J]. 环境化学, 2005 24(2): 183
- [24] 高锦章, 黄冬玲, 杨 武, 等. 活性炭和 H_2O_2 存在下辉光放电等离子体降解邻苯二胺[J]. 应用化学, 2006 23(3): 320
- [25] 高锦章, 陆泉芳, 俞 洁, 等. 接触辉光放电等离子体降解水体中硝基苯[J]. 甘肃科学学报, 2003 15(1): 30.
- [26] 莫玉琴, 蒲陆梅, 高锦章, 等. 接触辉光放电等离子体降解水体中的邻氯苯酚[J]. 甘肃农业大学学报, 2005 40(1): 97
- [27] Gao Jinzhang, Gai Ke, Yang Wuyi et al. Plasma induced degradation of benzidine in aqueous solution[J]. Plasma Science & Technology 2003 5(5): 1983
- [28] Gao Jinzhang, Yang Wuyi, Liu Yongjun et al. Oxidative degradation of 4-chlorophenol with contact glow discharges in aqueous solution[J]. Plasma Science & Technology 2003 5(1): 1609.
- [29] Pu Limei, Gao Jinzhang, Yang Wuyi et al. Oxidative degradation of 4-chlorophenol in aqueous induced by plasma with submerged glow discharge electrolysis[J]. Plasma Science & Technology 2005 7(5): 3048.
- [30] Dayner A. Interactions between auxiliaries and dyes in the dye bath[J]. Rev Proc Coloration 1993 23: 40.
- [31] 李 黎. 微波等离子体强化内电解降解活性艳蓝 KN-R 溶液的工艺和研究[D]. 华中科技大学硕士学位论文, 2005.
- [32] 李建平, 邵林广, 曾庆福, 等. 微波等离子体对铁炭内电解方法的强化作用[J]. 工业用水与废水, 2005 36(6): 27-30.

保护环境

利国利民

造福后代

· 公益广告 ·