

# 气液两相流滑动弧放电循环降解高浓度苯酚废水的实验研究

孙晓丹,严建华,李晓东,杜长明,杨家林

(浙江大学 热能工程研究所 能源清洁利用国家重点实验室,浙江 杭州 310027)

**摘要:**介绍了一种气液两相滑动弧放电等离子体处理高浓度有机废水的新方法。此种方法处理废水的主要优点在于:可将水滴充分雾化,增加反应表面积,提高了反应能力;待处理废液全部通过强放电区域,可处理高浓度废水;可以连续处理,不需要较长的停留时间。实验针对高浓度苯酚废水,提出利用气液两相滑动弧等离子体多次循环降解的设想并得到了较好的实验结果。另外提出采用测定降解前后 COD 的变化来代替原苯酚浓度的变化作为实验效果的验证指标。研究了电极厚度、电极材料和气体流量的变化对电极间电流及 COD 降解率的影响,得到了一些有益的结果。有助于进一步研究低温等离子体高效降解大分子有机物。

**关键词:**滑动弧放电;降解;苯酚;COD

中图分类号:X505

文献标识码:A

文章编号:1004-3950(2006)01-0032-04

## The study of circulating degradation of highly concentrated phenol wastewater by gas-liquid phase gliding arc discharge

SUN Xiao-dan, YAN Jian-hua, LI Xiao-dong, DU Chang-ming, YANG Jia-lin

(Clean Energy and Environmental Engineering Key Laboratory of MOE, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** A method, degrading highly concentrated organic wastewater by gas-liquid phase gliding arc discharge, is introduced. The merits of this method major in: water drops can be fully atomized, and the contact area can be enlarged, so the discharge efficiency can be significantly increased; all of the highly concentrated liquor get through the intensive discharge area, and can be dissociated thoroughly; the instrument can work continuously without long residence. Multiple recycle be proposed direct toward phenol, and received favorable result. Use the variation of COD instead of degradation rate to analysis is another innovation. Thauthor studied several factors impacting the degradation, including the thickness, materials of electrode and the gas feed rate. All of the achievement will be beneficial to the future work, the degradation of macromolecule organic liquor.

**Key words:** gliding arc discharge; degradation; phenol; COD

## 0 引言

随着城市建设和现代工业生产的迅猛发展,生活污水和工业废水的排放量逐年增大,其大量重金属离子和毒性有机物使水资源受到严重污染和破坏,并日益威胁着人类的生存和发展。重金属离子可通过电沉积法有效回收<sup>[1]</sup>,而废水中的溶解性毒性有机物(如酚类)用常规工艺如生物处理法难以将其有效降解。在难降解有机废水处

理技术中,近年来较快地发展了以产生氧化自由基为主的高级氧化技术,如湿式空气(催化)氧化法、超临界水(催化)氧化法、光化学(催化)氧化法等。

滑动弧放电是近年来发展起来的一项新型等离子体技术<sup>[2,3]</sup>。最早在1994年,法国的 Czernichowski A<sup>[3]</sup>等人即首先尝试将滑动弧放电应用于化学工艺处理工业废气和垃圾焚烧尾气处理中,如消解有机污染物(二甲苯、甲醇等)、硫化氢

收稿日期:2005-09-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50476058)

作者简介:孙晓丹(1980-),女,黑龙江齐齐哈尔人,硕士研究生。

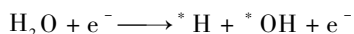
和二氧化硫等。杜长明<sup>[4]</sup>等自2002年开始着手将滑动弧放电应用于废水处理领域的研究,证明了滑动弧放电技术可以很好的降解含酚类废水。在电压10kV、电极间距 $e=3\text{mm}$ 时,50mg/L苯酚溶液的最大降解率为96%,使用不同种类载气以及不同初始pH值的溶液对苯酚的降解率均有影响。本文在已有研究的基础之上,将高浓度苯酚废水的降解作为研究对象,研究电极材料、尺寸及载气流量等对高浓度有机废水降解效果的影响。

## 1 实验

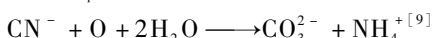
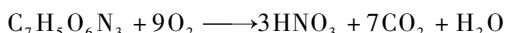
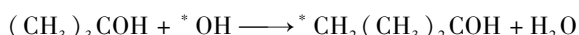
### 1.1 基本原理

滑动电弧放电是高电子温度与高电子密度的放电过程,是气体的化学应用过程。在分析液电效应和液电脉冲等离子体法<sup>[5]</sup>及滑动弧放电特性<sup>[6,7]</sup>的基础上提出气液两相流滑动弧放电等离子体降解高浓度有机废水治理方法,其原理是在一对电极之间加高压电(10kV)并通过雾化气液两相流,推动起弧端形成滑动电弧,获得常压下的非平衡等离子体。放电产生高能的 $[\text{OH}]$ 和 $[\text{O}]$ 等活性粒子、紫外线、臭氧、高能电子直接作用在废液上,使大分子有害的有机物分解成小分子无害的有机物和部分无机物。

高能粒子的产生是 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{O}_2$ 被分解的结果,高能电子碰撞使 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{O}_2$ 分解所需的能量分别为5.11eV和5.2eV,具体的反应式如下:



目前有关等离子体对特殊污染物降解的研究正方兴未艾,实验证明等离子体能够跟许多有毒有害的大分子有机物发生反应,并产生良好的降解效果,如:



### 1.2 实验装置

本实验采用了自制的实验装置对高浓度苯酚进行了降解,其装置如图1。

实验装置有10kV高压电源、气液滑动弧反应器、喷雾等辅助设备组成。反应器主体由水冷玻璃反应釜、两个刀型电极和聚四氟乙烯盖构成,

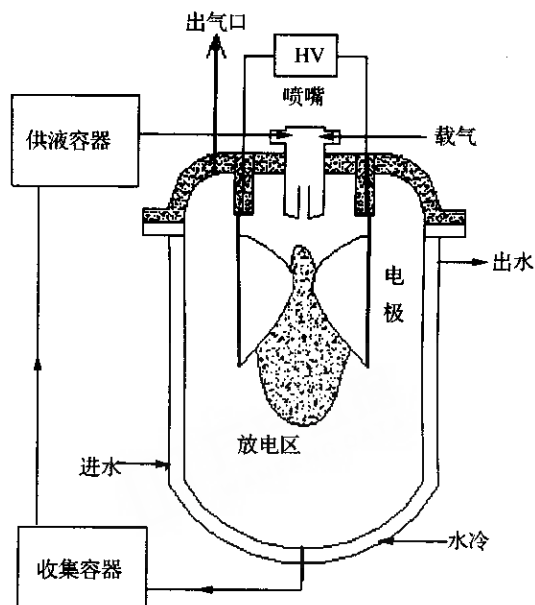


图1 实验装置图

喷雾设备由雾化喷嘴、供液容器和载气钢瓶构成。当接通高压电源时,在两电极间距离最小处气隙立即击穿形成弧光放电,废水和载气通过雾化喷嘴雾化成气雾,推动电弧向下游移动,电极间的距离进一步增大,当电弧无法维持热力学平衡时而熄灭,与此同时,电弧又从电极间距离最小处起弧点燃,重复上述过程,形成气液滑动弧放电等离子体。

反应器中,共计100mL废液持续地通过等离子体反应区,在本实验共计循环了4次,每次约9.5min。废液用分析纯苯酚和去离子水配制,处理后溶液COD值用5B-3型COD快速测定仪测定,pH值用pHS-2F型数字pH计测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极厚度对降解效果的影响

实验分别采用了多组不同厚度的电极对苯酚进行了降解,结果发现电极厚度不同,对COD变化影响很大,如图2所示,分别为电极厚度在2mm、3mm和4mm时对1000mg/L苯酚溶液进行降解的情况,气体流量均为 $0.2\text{m}^3/\text{h}$ 。从图中可以看出使用厚度为4mm的电极COD下降最多,这是因为在同样电极间距的情况下,电极越厚所形成的放电区域面积越大,产生的活性粒子数量越多。用硫代硫酸钠和碘化钾在碱性条件下滴定测量臭氧产生量,发现在气液比相同的情况下,电极厚度越大,臭氧产生量越多。如图3所示,在同

种载气、流速相同的前提下,每一工况 4mm 的电极臭氧产生量都要高于 3mm 的电极。故在液体流量相同时,使用厚度大的电极,废液里的有害物质处理得更为彻底,最理想的工况 COD 可降到 154mg/L。

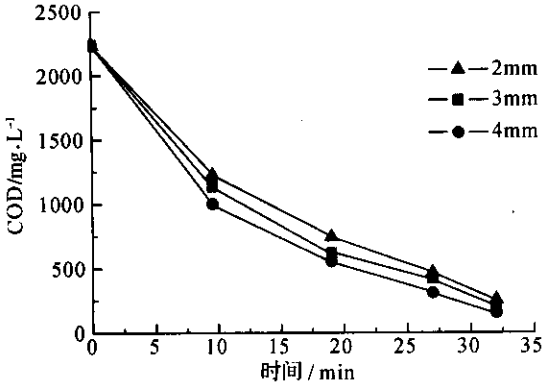


图2 不同电极厚度对降解效果的影响

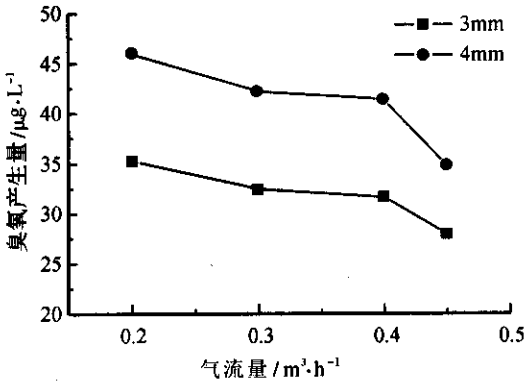


图3 不同电极厚度臭氧产生量

## 2.2 电极材料不同对降解效果的影响

为了验证电极材料对 COD 变化的影响,实验采用了多组不同材料的电极在相同电极厚度、电极间距、气体流量下进行降解实验,结果发现不锈钢电极的降解效果最好。这是因为不锈钢电极表面均匀,在潮湿条件下也不易产生  $Fe_2O_3$  等杂质,可以保证长时间良好的导电效果。而铁粒子(包括游离的  $Fe$ 、 $Fe^{2+}$  等)也有一定的催化氧化效果(这一效果将在另文中详细讨论)。现仅以铜电极与不锈钢电极的情况作一说明,从图4可以看出,使用不锈钢电极的每一时段的降解情况均好于铜电极。

## 2.3 不同气液混合比对降解效果的影响

实验采用了不同气体流量的情况对 COD 变化情况进行了分析。实验过程中发现气流速度不

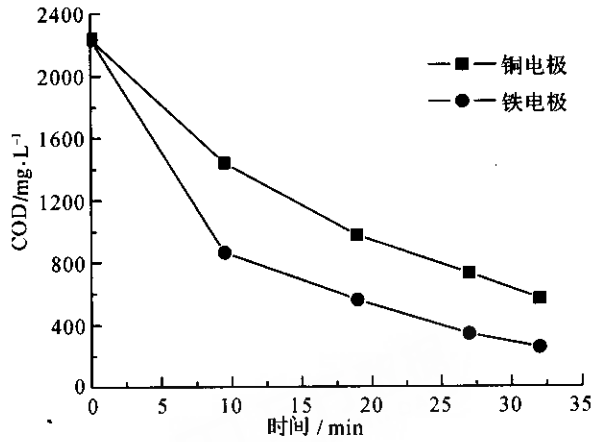


图4 不同电极材料对降解效果的影响

同,单位时间内吸入的液体量也不同,也即气液混合比不同。一般来讲气流量越小,气液混合比越大,雾化效果越好,液滴粒径越小。雾化效果越好的工况,COD 变化越明显,但是气流速度过小会导致液体流速过慢,处理效率过低。图5 是对于气体流量分别为 0.2、0.3、0.4、0.5  $m^3/h$ ,电极厚度为 4mm,都是四次降解的情况进行的比较分析,由图可见 0.2  $m^3/h$  的气体流量每一次的降解效果都好于 0.3  $m^3/h$  的工况。而 0.4、0.5  $m^3/h$  的工况降解率就已经很低了。雾化效果越好,液滴的比表面积越大,单位时间内接触的活性粒子越多,被完全降解的几率越大,所以实际处理过程中在保证效率不至于太低的前提下要尽量降低气流速度。

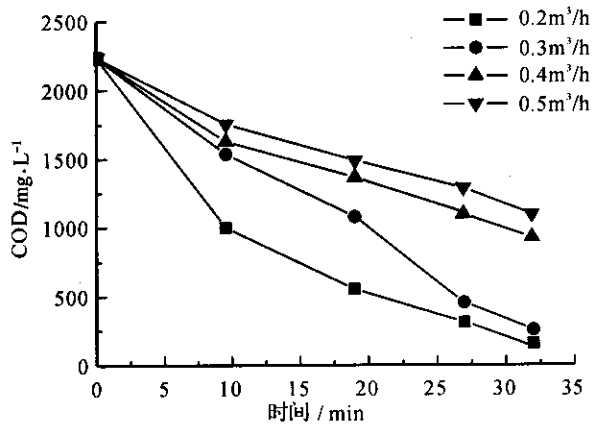


图5 气体流量变化对降解效果的影响

## 3 结 论

(1)滑动弧放电技术可利用放电中滑动电弧内部和外部存在的高能电子的轰击、各种自由基

氧化、电场、紫外线光解、臭氧氧化等理化反应降解苯酚废水。

(2) 电极的间距、材料、气体的流速对废水的降解都有影响, 电极厚度大一些比较好, 因为这样有利于臭氧等活性粒子的产生。不锈钢作为电极材料好于铜。气体流速要在保证效率的同时尽量选择低值, 才能保证良好的雾化效果。

(3) 滑动弧方法降解废水可以用于处理大浓度有机废水, 对于 1000mg/L 的苯酚溶液采用 0.2m<sup>3</sup>/h 的气流速度, 降解前后 COD 变化最为明显, 降解后 COD 值仅为降解前的 11.18%。

## 致 谢

感谢国家自然科学基金会的资助(项目编号 No. 50476058); 感谢法国科技部和中国科技部联合批准的能源清洁利用国家重点实验室(浙江大学)和法国应用科学院(INSA)共同承担的中法先进科技合作项目给予的支持, 法国应用科学院(INSA)提供了相关实验室装置的技术帮助。

## 参考文献:

- [1] 郑远扬. 污水的电化学处理[J]. 化工进展, 1990, (2): 34-42.
- [2] 吴承康. 气压非平衡等离子体中非平衡度的探讨

- [J]. 核聚变与等离子体物理, 1998, 18(2): 57-60.
- [3] Czenichovski A. Gliding arc applications to engineering and environment control[J]. Pure & Appl Chemistry, 1994, 66(6): 1301-1310.
- [4] 杜长明, 严建华, 李晓东. 气液两相流滑动弧放电降解苯酚废水[A]. 中国工程热物理学会燃烧学术会议文集[C]. 2004.
- [5] Tezuka M, Iwasaki M. Plasma induced degradation of chlorophenols in an aqueous solution[J]. Thin Solid Films, 1998, 316(2): 123-127.
- [6] Moussa D, Brisset J L. Disposal of spent tributylphosphate by gliding arc plasma[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 102(2-3): 189-200.
- [7] Doubla A, Abdelmalek F. Khelifa K, et al. Post-hyphen; discharge plasma-hyphen; chemical oxidation of Iron-lpar; II-rpar; complexes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2003, 33(1): 73-76.
- [8] A A Jishi, B R Locke, P Arce. W C finney formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 1995, 41: 3-30.
- [9] SHAO Gui-wei, LI Jin, WANG Wan-lin, et al. Desulfurization and simultaneous treatment of coke-oven wastewater by pulsed corona discharge[J]. Journal of Electrostatics, 2004, 62: 1-13.

## 报 道

## 节能建筑可获贷款税收优惠

今后有关部门将通过优惠贷款、税收等经济措施奖励企业在建筑中使用可再生材料、新型环保建筑材料, 这是最近从建设部发布的《建筑节能管理条例》(征求意见稿)中获悉的。

意见稿中规定, 对既有建筑节能改造、可再生能源在建筑中的利用、建筑节能示范工程等项目, 符合信贷条件的, 金融机构可以提供有财政贴息的优惠贷款, 同时达到以上条件的项目也可以享受到税收优惠。北京城建集团工程部的一位负责人获知这一消息时高兴地说, 虽然每年国家会出台一些措施鼓励建筑企业采用再生建材、新型环保材料, 但是由于建筑企业内有统一的价格标准, 使用新材料无非是加重企业负担。以前北京市也曾经出台过有关办法鼓励企业使用再生材料, 比如在混凝土中使用粉石灰、碎石等再生材料, 凭借发票可以减免一些增值税, 但是一些企业还是不愿意采用, 这次不仅可以免税还可以得到贷款的优惠, 肯定会受到一些建筑企业的欢迎。

有专家认为, 采用新型建筑材料, 终究要增加开发商的成本投入, 这可能成为一些开发商给房屋加价的口实。不断提高节能、环保、再生等新型建筑材料在工程中的运用是整个建筑业的发展趋势, 而建筑材料上涨并不能直接对房价产生影响, 市场供需才是直接影响房价的原因, 因此消费者在购买房子时, 要谨防开发商以采用了某某新型建筑环保材料加价的伎俩。还有专家认为, 新的建筑节能标准对开发商影响不大, 房价也不会产生太大的波动, 建筑成本在房价构成中只占了很低的比例, 也就是说建筑材料每平方米上涨 1 元, 反映在房价上最多不超过 2 元。