

低温等离子体氧化技术在废水处理中的应用

左 岩, 阎光绪, 郭绍辉

(中国石油大学环境中心 北京 102249)

摘 要: 低温等离子体氧化法是一种集光、电、化学氧化于一体的新型水处理技术, 适用范围广、处理效果好, 近年来备受关注。主要阐述了低温等离子体处理废水的基本原理, 对现行研究使用的等离子体反应器进行了分类, 介绍了低温等离子体技术的国内外研究现状, 分析了催化剂在脉冲放电过程中的作用, 并探讨了该技术在废水处理中存在的问题以及应用前景。

关键词: 低温等离子体; 氧化技术; 废水处理; 催化剂

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2008)07-001-06

低成本、高效地使废水达标排放或回用是水处理领域永远追求的目标, 而废水中有毒、难降解污染物(如含芳环类化合物、有机聚合物、表面活性剂等)的治理是达标排放或回用中的关键环节。针对这些污染物, 目前已有多种方法被用于研究或实践, 其中与 OH 自由基相关的高级氧化技术备受关注, 如湿式氧化、催化氧化、超临界氧化、UV/H₂O₂、UV/O₃、低温等离子体氧化等。其中低温等离子体氧化技术不仅富集了具有强氧化性的自由基以及激发态的原子、分子等高活性粒子, 可使难降解有机物分子激发、电离或断键^[1], 而且氧化过程中还伴随有紫外光辐射、冲击波以及液电空化降解等物理化学效应, 加速了有机物的降解。近年来, 关于该技术的研究和应用越来越引起大家的兴趣。

1 低温等离子体氧化法机理

低温等离子体是在特定的反应器内, 由高压脉冲电源向水中或水面之上的空间注入能量产生^[2]。当陡前沿、窄脉冲的高压施加于放电极与接地极之间时, 巨大的脉冲电流使系统温度急剧上升, 在两极之间形成放电通道, 同时高强电场使电子瞬间获得能量成为高能电子, 与水分子碰撞解离, 在高温条件下, 通道内就形成了稠密的等离子体。低温等离子体主要由电子、正负离子、激发态的原子、分子以及具

有强氧化性的自由基等组成, 在放电作用下, 这些活性物质轰击污染物中的 C-C 键及其它不饱和键, 发生断键和开环等一系列反应, 或部分使大分子物质变成小分子, 从而提高难降解物质的可生化性。

低温等离子体具有高密度、高膨胀效应以及高的能量储存能力等特点, 它可将放电能量以分子的动能、离解能、电离能和原子的激励能等形式储存于等离子体中, 继而转换为热能、膨胀压力势能、光能以及辐射能等, 导致等离子体内部存在压力梯度, 等离子体边界存在温度梯度, 其中膨胀势能和热辐射压力能的叠加形成液相放电的冲击波, 这一压力作用于水介质, 通过水分子的机械惯性, 使其以波的形式传播出去, 便形成了压力冲击波。同时, 等离子体通道的热能不仅气化了周围的液体, 而且转变为气泡的内能及膨胀势能。由于气泡内的压强和温度均很高, 使它向外膨胀对周围液体介质做功, 气泡内的位能又转变为液体介质运动的动能, 假如介质比较均匀, 就会出现动能、位能两者之间的转换, 从而出现气泡的膨胀-收缩过程(液电空化效应)。气泡的形成过程是等离子体消失的过程, 气泡内残存大量的离子、自由基和处于不同激发态的原子、分子随气泡的破灭而向周围介质中扩散^[3]。此外, 等离子体通道内的热能向周围液体传输, 导致了很高温度、高压的蒸汽泡的产生, 这些蒸汽泡的温度和压力足以形

收稿日期 2007-11-14

作者简介 左 岩(1980-), 男, 硕士研究生, 研究方向为油田污水治理与回用, 联系电话: 010-89733335, E-mail: zuoyan809@126.com

联系作者 郭绍辉, 教授, 博士生导师, 联系电话: 010-89733316, E-mail: zupgsh@163.com。

成暂态的超临界水(临界温度 647 K, 临界压力 2.2×10^7 Pa)。

综上所述, 低温等离子体降解有机物的过程是集自由基氧化、紫外光解、高温热解、液电空化降解以及超临界水氧化等多种氧化技术相互交替作用的过程, 既包括等离子体通道内有机物的直接降解, 也包括等离子体通道外的高级氧化。

2 低温等离子体氧化装置

2.1 电 源

高压电源是产生等离子体的关键技术之一。目前用于低温等离子体的高压电源有直流和交流两类。其中, 直流高压电源根据放电的连续性又可分为直流高压电源和直流高压脉冲电源两类, 前者对反应器进行连续放电, 使反应器中连续有等离子体产生, 而后者则通过由火花隙开关或放电管开关与耐高压的高容量电容组成的放电回路对反应器实施脉冲放电。利用交流放电产生冷等离子体直接处理废水的研究相对较少^[4]。

为实现低温等离子体水处理技术工业化, 目前对大功率脉冲电源的开发已经成为众多学者研究的热点。大连理工大学静电研究所研制的火花隙脉冲电源已在工业实验中应用^[5]。Yan 等^[6]开发的平均功率 2 kW 的火花隙脉冲电源, 单脉冲能量 0.5 ~ 3.0 J。最近, Pokryvailo 等^[7]开发的平均功率 3 ~ 5 kW 的火花隙脉冲电源, 单脉冲能量已达 3 ~ 5 J, 为此技术的工业化奠定了基础。

2.2 反应器

低温等离子体水处理反应器是将电能转化成化学能的场所, 是低温等离子体水处理技术的核心。迄今为止, 低温等离子体处理废水的反应器根据电极结构的差异, 主要有针板式反应器、棒棒式反应器、线筒式反应器、环筒式反应器、泡沫式反应器、隔膜放电反应器、介质阻挡放电式反应器等。

针板式反应器^[8-11]是研究最多的反应器, 反应器中共设置两个电极, 一个为针电极, 一个为板电极, 其中针电极为放电电极, 电极材料多为不锈钢, 也有用铂^[12]、钽^[13]和铝^[14]作为放电材料的。板电极为接地电极, 多为不锈钢材料。根据放电电极上针的数目不同, 又可将针板式反应器分为单针板式^[8-10]和多针板式反应器^[11]。根据放电介质的不同则可分为液相放电和气相放电两种类型, 如图 1 所示。

气相放电反应器^[15]的针电极位于板电极之上,

两者之间相隔一定的距离, 被处理溶液在板电极上流动, 放电在气相中完成, 放电产生的等离子体中的有效成分飘向液面, 然后与液面的污染物发生反应。其中多针放电电极是由相同间隔的多根针在同一平面上组合而成的。水中放电反应器的针电极和板电极及其中间的空间均位于溶液中。有时为研究在溶液中通入不同气体对处理效果的影响, 常使用空心针电极引入气体。

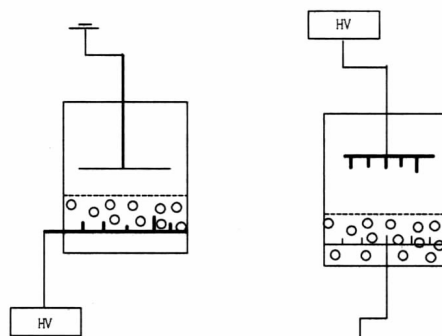


图 1(a) 液相放电针板式反应器 图 1(b) 气相放电针板式反应器

图 1 针板式反应器

Fig.1 Needle-to-Plate reactor

棒棒式反应器^[16]的两个电极都为棒状, 两电极之间距离较短。当在两电极之间施加高压后形成电弧放电, 产生等离子体, 辐射出强烈的紫外光并伴随强大的冲击波。这种反应器主要用于除锈、杀菌和降解芳香化合物, 但电极腐蚀严重导致放电不稳定, 活性物种仅在等离子体通道内产生, 能量效率低。

线筒式反应器^[17]多用于气相放电, 接地电极为一圆筒, 紧贴在反应器的器壁上, 放电电极为一导线, 位于圆筒的轴心位置。俄罗斯最先用这种结构的反应器来处理水, 并对高压脉冲方法杀菌的效果进行了研究^[18], 结果表明, 这种结构的反应器与其他反应器相比, 效果明显。

环筒式反应器由 Anto Tri Sugiarto^[19]等设计, 放电电极为金属圆环, 接地电极为金属柱面, 不锈钢圆环置于反应器的中部, 这种反应器增加了等离子体区域并克服了针-板反应器中针尖耗损问题。但研究发现, 增加环电极数目虽然可产生更多的等离子体, 但数目过多(3 个以上)易发生火花放电。

“动力泡沫”反应器是由 Joanna^[20-21]等研制的新型放电反应器, 该反应器在内部放置两个平行的多孔陶瓷扩散器, 气、液两相均由反应器底部进入, 经过多孔陶瓷扩散器后形成大量泡沫, 随后泡沫进入放电区域。此种方法代替了传统的鼓泡方法, 增强了放电效果, 有效增加了传质和热交换, 大幅度提高了

氧化剂的产量。

隔膜放电反应器^[22]是以石墨作为电极材料,平行放置于反应器中,将带有小孔的绝缘板置于两电极之间,气相从反应器上部进入,液相由反应器底部进入。当接通电源后,在绝缘板的小孔处发生电晕放电。活性物种的产率由电压、电介质和溶液电导率决定。添加适量的 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 有助于提高降解率^[23],增加绝缘板上小孔数目也可提高反应器的性能,但多孔同时参与放电非常困难,必须增大电压才能实现。

介质阻挡放电反应器^[24]是水处理研究中常用的另外一类放电反应器的统称。它是在上述类反应器的一个或者两个电极上覆盖绝缘介质,当在两电极间加以高压交变电场后,由于介质的存在,使处理对象在常压下发生均匀、散漫的丝状流光放电。在此放电过程中,电子能量远高于电晕放电和火花放电的平均电子能量值,可以充分使有机物分子、水分子、氧气分子产生电离,从而激发出更高的活性粒子。这类反应器不仅能够产生强的放电,而且可以避免电极和溶液的直接接触,从而延长了电极的寿命。

3 低温等离子体处理有机废水的研究进展

利用低温等离子体氧化法处理难降解有毒废水的研究还处于试验阶段,所见报道多为处理单一组分的模拟废水,如苯酚、TNT、苯乙酮、各种染料等。等离子体对这些有机物的去除率与多种因素有关,包括放电电极极性、放电峰压、放电频率、溶液电导率、pH 值、添加剂等。目前所做的研究均为等离子体氧化法处理工业废水提供思路。

3.1 液相放电处理有机废水的研究进展

液相放电即通过没入水中的高压电极和地电极将能量注入水中后产生羟基、过氧化氢、臭氧等活性物质。

1987 年, J S Clements^[25]首次采用针板式反应器,对水中放电过程中的预击穿现象和化学反应进行了研究,发现在蒽醌染料溶液中放电时辅以 N_2 和 O_2 混合气,可使其降解率达 80% 以上。D M Willberg^[13]等人采用棒板式反应器进行脉冲弧光放电,处理水中的氯酚,经过 120 次放电(每次放电耗能 7 kJ),去除率达到 35%;放电与 O_3 联合处理 TNT,经过 260 次 7 kJ 放电处理, TNT 去除率达到 100%, TOC 去除率达到 34%。David R Grymonpre^[26]则在待处理溶液中加入活性炭,考察其对水中放电处理酚的影响,结果显示,相对于单独放电或单独使用活性炭酚的去除率明显增大达 89%,作者认为这是由于电晕

放电的氧化降解作用、活性炭的吸附作用、以及放电在活性炭表面诱发表面化学反应所致。Anto Tri Sugiarto 等^[19]用针板式反应器,考察了放电模式、 O_2 气泡和 H_2O_2 等对苯酚降解速率的影响,发现火花流丝混合放电时的降解速率最大, O_2 通入和 H_2O_2 的加入均能有效促进苯酚的降解。Anto Tri Sugiarto 等还设计了一种环筒式反应器进行水中脉冲放电,对若丹明 B、芝加哥天蓝和甲基橙混合废水进行处理,发现两环放电电极反应器具有更大的等离子流柱通道,因而比单环放电电极反应器具有更高的效率,最终可使染料脱色率达 95% 以上。Johnson 等^[27]用改进的针筒式液相放电反应器降解 6 种苯的衍生物,认为苯最难去除,去除率由溶液浓度和氧气流量决定。

陈银生等^[28-31]利用针板式放电装置对废水中苯酚或对氯苯酚的降解效果进行了研究,并分析了降解产物组成。结果表明,提高脉冲电压峰值、延长放电时间、无机盐 FeSO_4 的存在均可提高降解效果,自由基清除剂及缓冲剂的存在会显著降低降解效果。100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯酚废水溶液放电处理 180 min,最高降解率达 67.3%。当放电处理 420 min 时,废水的 TOC 下降 83.8%。对 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 4-氯酚废水放电处理 240 min,最高降解率可达 90% 以上,降解产物主要有苯酚、对苯二酚、邻苯二酚、对氯邻苯二酚和对苯醌等。当放电时间足够长时,对氯酚可完全降解为 CO_2 和 H_2O 等无机小分子。苯酚和对氯苯酚的降解过程符合 1 级反应,降解速率常数(k)与降解温度(T)的关系符合 Arrhenius 公式。朱慧斌等^[32]利用针板式高压脉冲放电等离子体反应器处理某助剂厂产品母液,处理 150 min 时 COD 的去除率达到 81.2%。

3.2 气相放电处理有机废水的研究进展

气相电晕放电起源于臭氧发生器,在两电极间施加电压时,电极间的气体介质被击穿,产生的非平衡等离子体(主要是臭氧)扩散进液体中与污染物反应。

A K Sharma^[15]用单针板式反应器,在两极间施加非脉冲直流高压(0~30 kV),通过低气压电晕放电处理五氯苯酚时,监测到反应的主要产物包括四氯苯酚、草酸、甲酸、乙酸、丁酸和氯离子等,且提高放电电流、搅拌速率,降低 pH 值,提高气相中氧气的比例等均会提高 PCP 的转化率。由于低气压条件下,电晕放电需要的电压更低,因此相对于常压气相放电,转化相同比例的污染物,需要的能量更少。Sano 等^[33]利用线板式气相放电反应器对水中的酚、

乙酸和罗丹明 B 进行了降解,研究发现负电晕比正电晕降解效率高。Grabowski^[34]测定了反应器的臭氧产率,通入空气臭氧产率最大可达 $87 \text{ g} \cdot \text{kWh}^{-1}$,通入氧气可达到 $190 \text{ g} \cdot \text{kWh}^{-1}$,可见该种反应器可以被认为是—种高效的臭氧发生器。Sato^[35]利用线网结构的反应器,把经过静电雾化的染料废水喷入放电反应区,染料的脱色效果优于压力雾化的效果。

在我国,脉冲电晕降解有机废水的研究工作始于 1996 年,李胜利等^[3]人应用这一技术进行了直接兰 2B 废水降解和染料废水脱色实验,发现高压毫微秒脉冲产生直接与废水接触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,最终可使色度降低 90%。在对直接兰 2B 的降解实验中,观察到 COD 明显下降, BOD₅ 先升后降,肯定了放电对染料分子的破坏和溶液可生物降解性的提高。郭香会^[37]利用网板式放电装置,将 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 溶液雾化喷入放电区,考察了电压、溶液 pH 值等降解效果的影响。结果表明,脉冲电压小于 24 kV 时,降解率随放电电压的升高而升高,酸性环境下以较低的放电电压就能达到中性环境高压下的降解结果。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 的降解产物为丙酮和 NO_x 。作者对试验现象的解释是,在酸性环境下, O 与 H^+ 能形成 OH 自由基。

3.3 气液两相放电处理有机废水的研究进展

为把气相放电(主要是产生臭氧)和液相放电(产生羟基和过氧化氢)的优点结合起来,2004 年后气液两相放电的研究成为研究的热点。

Grymonpre^[38]和 Lukes^[39]等设计了针板式气液串联放电反应器,该反应器将放电电极置于液相中,接地地极置于液面之上,同时在接地地极上设置多个进气孔,在进液的同时进气,这样在放电时先是形成液相放电,后形成气相放电,两者成依次串联反应的关系。用该反应器处理苯酚,其效果比液相针板式反应器有较大的提高,副产品浓度显著降低。Sato 等^[40]研究的针环结构的气液相串联反应器用不锈钢丝环、半环做接地极,当针电极到水面的距离变小时,放电形式从电晕、流光向火花放电发展。Koprivance N 等^[41]在气液串联放电反应的基础上发展了并联结构的反应器。该反应器有两个放电电极,一个位于液面下,一个位于液面上,接地地极位于两放电极间,液面上的放电极中设置多个进气孔。当接通高压脉冲电源后,两电极同时放电,形成气、液相并联放电的形式。试验结果表明,并联放电反应器中产生的臭氧浓度是串联反应器的 7 倍,液相产生的过氧化氢

浓度与串联反应器相似,但苯酚降解率却较串联反应器低,这是因为位于中间的接地极对臭氧向水中传播具有阻碍作用。国内目前大连理工吴彦课题组^[42]、中国石油大学(华东)郑经堂课题组^[43]也都在进行这方面的研究。

4 催化剂的应用

近年来,将催化剂引入反应器也成为研究的热点。在液相中添加铁离子、活性炭、氧化铝和硅胶、分子筛^[44]、二氧化钛、碳负载镍或钴^[45]均可提高处理效果,这些物质均起着催化剂的作用。

向反应器中加入 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和放电产生的 H_2O_2 ,紫外光可发生芬顿反应^[46],大幅度提高了降解率,但缺点是很难把 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 从处理后的溶液中分离出来,需要进一步处理。Lukes^[44]和 Hao^[47]等研究了脉冲放电与二氧化钛光催化剂的联合作用,认为联合方法可有效产生羟基、臭氧、过氧化氢等活性物质,从而提高苯酚、4-氯酚的降解率。大连理工大学吴彦课题组以玻璃珠为催化剂载体,采用溶胶凝胶焙烧法制取二氧化钛薄膜,利用放电产生的紫外光联合作用,发现处理效果明显提高。但 Wen 等^[48]则认为加入二氧化钛对降解率没有多大影响,这可能是由于实验的操作条件以及选用的二氧化钛光催化剂的晶型不同所导致。Sano 等^[45]用溶胶凝胶法制取了负载镍或钴的活性碳,并将他们分别作为地电极使用时提高了苯酚的降解率,并且负载镍的活性碳地电极大大提高了 TOC 的去除率。Selma 等^[49]用铂作高压电极时发现铂会导致过氧化氢分解从而提高降解效率。

5 存在问题与发展趋势

尽管国内外对低温等离子体技术在环境治理中的应用原理已有较多的讨论,也有很多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还非常少,对废水的作用机理以及各种因素对处理效果的影响规律的研究还不够,实验重复性差。此外,实际应用中还存在如何降低能耗、提高降解效率、缩短水力停留时间等问题。

因此,在今后的研究工作中重点应集中在研究各种放电方式及相关参数上,寻求最佳组合,优化工艺,开发高效节能的电源设备,设计结构合理的与电源匹配的反应器。同时可以考虑将该方法与其他方法结合,设计合理的工艺流程,以便发挥其在深度处理以及提高废水可生化性方面的优势。

6 结 语

低温等离子体氧化技术是近些年来新兴起的一项高级氧化技术,它兼具高能电子辐射、紫外光解、高温热解和臭氧氧化等多方面的协同降解作用,能有效去除工业废水中的难降解物质,具有降解速率快、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着明显的优越性,具有广阔的应用前景,被认为是21世纪最有发展前途的废水处理技术。

参考文献:

- [1] 陈杰瑛. 低温等离子体化学及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2001:34-38.
- [2] 张延宗, 郑经堂, 陈宏刚. 高压脉冲放电水处理技术的理论研究[J]. 高电压技术, 2007, 33(2): 136-140.
- [3] 陈伯通, 罗建中, 刘芳. 低温等离子体氧化法及其在有机废水中的应用[J]. 工业水处理, 2006, 26(12): 5-8.
- [4] Ilie Suarasan, Letitia Ghizdavu. Experimental characterization of multi-point corona discharge devices for direct ozonization [J]. Journal of Electrostatics, 2002, (54): 207-214.
- [5] Li J, Wu Y, Wang N H. Industrial scale experiments of desulfuration of coal flue gas using a pulsed corona discharge plasma [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2003, 31(3): 333-337.
- [6] Yan K, van Heesch E J M, Nair S A, et al. A triggered spark-gap switch for high-repetition rate high-voltage pulse generation [J]. Journal of Electrostatics, 2003, 57: 29-33.
- [7] Pokryvailo A, Wolf M, Yankelevich Y, et al. XX th ICPIG [C]. Eindhoven: Netherlands, 2005.
- [8] Bing Sun. Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water [J]. Journal of electrostatics, 1997, 39: 189-202.
- [9] B Sun, M Sato. Non-uniform discharge-induced radical production in distilled water [J]. Journal of Electrostatics, 1998, 43: 115-126.
- [10] Anto Tri Sugiarto. Pulsed plasma processing of organic compounds in aqueous solution [J]. Thin Solid Films, 2001, 386: 295-299.
- [11] Wang H J, Jie L b, Xie Q. Decoloration of azo dye by a multi-needle-to-plate high-voltage pulsed corona discharge system in water [J]. Journal of Electrostatics, 2006, 64: 416-421.
- [12] Bing Sun. Oxidative processes occurring when pulsed high voltage discharges degrade phenol in aqueous solution [J]. Environ Sci Technol., 2000, 34: 509-513.
- [13] DM WILLBERG. Degradation of 4-Chlorophenol, 3,4-Dichloroaniline, and 2,4,6-Trinitrotoluene in an Electrohydraulic Discharge Reactor [J]. Environ Sci Technol., 1996, 30: 2526-2534.
- [14] Masatoshi Sakairi, Masashi Yamada, Tastyu Kikuchi, et al. Development of three-electrode type micro-electrochemical reactor on anodized aluminum with photon rupture and electrochemistry [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 6268-6274.
- [15] A K SHARMA, G B JOSEPHSON, D M CAMAIONI. Destruction of pentachlorophenol using glow discharge plasma process [J]. Environ Sci Technol., 2000, 34: 2267-2272.
- [16] Karpel Vel Leitner N, Syoen G, Romat H, et al. Generation of active entities by the pulsed arc electrohydraulic discharge system and application to removal of atrazine [J]. Water Research, 2005, 39: 4705-4714.
- [17] Sano N, Yamamoto D, Kanki T. Decomposition of phenol in water by a cylindrical wetted-wall reactor using direct contact of gas corona discharge [J]. Ind Eng Chem Res., 2003, 42: 5423-5428.
- [18] Akira Mizuno. Destruction of living cells by pulsed high voltage application [J]. IEEE Trans. On Ind and Appl., 1988, 24(3): 387-394.
- [19] Anto Tri Sugiarto. Advanced oxidation processes using pulsed streamer corona discharge in water [J]. Thin Solid Films, 2002, 407: 174-178.
- [20] Pawlat J, Hayashi N, Ihara S, et al. Foaming column with a dielectric covered plate-to-metal plate electrode as an oxidants' generator [J]. Advances in Environmental Research, 2004, 8: 351-358.
- [21] Pawlat J, Hensel K. Discoloration of the solutions in the foaming environment [J]. Czechoslovak J Phys., 2004, 54: 964-969.
- [22] Stara Z, Krma F. The study of H₂O₂ generation by DC diaphragm discharge in liquids [J]. Czechoslovak J Phys., 2004, 54: 1050-1055.
- [23] Liu Y J, Jiang X Z. Phenol degradation by a nonpulsed diaphragm glow discharge in an aqueous solution [J]. Environ Sci Technol., 2005, 39: 8512-8517.
- [24] 张若兵, 吴彦, 靳承铖, 等. 双向窄脉冲 DBD 放电水处理反应器及其性能研究 [J]. 大连理工大学学报, 2003, 43(6): 719-722.
- [25] J Sidney Clements, Masayuki Sato, Robert H Davis. Preliminary Investigation of Prebreakdown Phenomena and Chemical Reaction Using a Pulsed High-Voltage Discharge [J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 1987, 23(2): 224-235.
- [26] David R, Grymonpré. Aqueous-phase pulsed streamer corona reactor using suspended activated carbon particles for phenol oxidation [J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54: 3095-3105.
- [27] Johnson D C, Dandy D S, Shamamian V A. Development of a tubular high-density plasma reactor for water treatment [J]. Water Research, 2006, 40: 311-312.
- [28] 陈银生, 张新胜, 戴迎春, 等. 脉冲电晕放电等离子体降解含 4-氯酚废水 [J]. 化工学报, 2003, 54(9): 1269-1274.
- [29] 陈银生, 张新胜, 袁渭康. 高压脉冲放电低温等离子体法降解苯酚废水 [J]. 精细化工, 2002, 19(3): 143-145.
- [30] 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苯酚 [J]. 环境科学学报, 2002, 22(5): 566-569.
- [31] 陈银生, 张新胜, 袁渭康. 脉冲电晕放电等离子体降解苯酚废水的研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 2002, 18(4): 353-357.
- [32] 朱慧斌, 冯涛, 李党生, 等. 高压脉冲放电等离子体处理工业废水实验研究 [J]. 工业水处理, 2007, 27(8): 51-53.
- [33] Sano N, Kawashima T, Fujikawa J, et al. Decomposition organic compounds in water by direct contact of gas corona discharge: influence of discharge condition [J]. Ind Eng Chem Res., 2002, 41: 5906-5911.

- [34] Grabowski L R. Pulsed corona in air for water treatment [D]. Eindhoven: Technische Universiteit, 2006.
- [35] Sano N, Yamamoto D, Nakano M, et al. Decomposition of aqueous phenol by direct contact of gas corona discharge with water: influence of current density and applied voltage [J]. Chem Eng Jpn., 2004, 37: 1319-1325.
- [36] 李胜利, 李劲, 王泽文, 等. 用高压脉冲放电处理印染废水的研究[J]. 中国环境科学, 2001, 16: 73-76.
- [37] 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): 42-44.
- [38] Grymonpre D R, Finney W C, Clark R J, et al. Hybrid gas-liquid electrical discharge reactors for organic compound degradation[J]. Ind Eng Chem Res., 2004, 43: 1975-1989.
- [39] Lukes P, Clupek M, Babicky V, et al. Generation of ozone by pulsed corona discharge over water surface in hybrid gas-liquid electrical discharge reactor[J]. J Phys D: Appl Phys., 2005, 38: 409-416.
- [40] Sato M, Tokutake T, Ohshima T, et al. Fourtieth IAS annual meeting: Conference record of the 2005[C]. Hongkong, 2005.
- [41] Kusi é H, Koprivance N, Locke B R. Decomposition of phenol by hybrid gas/liquid electrical discharge reactors with zeolite catalysts[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, B125: 190-200.
- [42] 张若兵. 双向窄脉冲放电染料废水脱色技术研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- [43] 张延宗, 郑经堂, 曲险峰, 等. 气液串联放电水处理反应器的设计[J]. 化工进展, 2006, 25(增刊): 101-105.
- [44] Lukes P, Clupek M, Sunka P, et al. Degradation of phenol by underwater pulsed corona discharge in combination with TiO_2 photocatalysis[J]. Res Chem Intermed., 2005, 31: 285-294.
- [45] Sano N, Yamamoto T, Takemori, et al. Degradation of phenol by simultaneous use of gas-phase corona discharge and catalyst supported mesoporous carbon gels [J]. Ind Eng Chem Res., 2006, 45: 2897-2900.
- [46] Grabowski L R, van Veldhuizen E M, Pemen A J M, et al. Corona above water reactor for systematic study of aqueous phenol degradation[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2006, 26(1): 3-17.
- [47] Hao X L, Zhou M H, Zhang Y, et al. Enhanced degradation of organic pollutant 4-chlorophenol in water by non-thermal plasma process with TiO_2 [J]. Plasma Chem Plasma Process, 2006, 26(5): 455-468.
- [48] Wen Y Z, Liu H J, Liu W P, et al. Degradation of organic contaminants in water by pulsed corona discharge [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2005, 5(2): 137-146.
- [49] Mepedovi é S, Locke B R. Platinum catalysed decomposition of hydrogen peroxide in aqueous-phase pulsed corona electrical discharge[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 67: 149-159.

APPLICATION OF CRYOGENIC PLASMA OXIDATION TECHNOLOGY TO THE WASTEWATER TREATMENT

ZUO Yan, YAN Guang-xu, GUO Shao-hui

(Environmental Engineering Research & Development Centre, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Cryogenic plasma oxidation technology is a novel, effective and interesting wastewater treatment technology with the synthetic effect in light, electricity and chemical oxygen. The basic principle of wastewater treatment by cryogenic plasma was indicated, the plasma water treatment reactors used in the current research were classified, the existing research conditions at home and abroad were introduced. The function of catalysts in the pulse discharge process was also analyzed. Finally, the existing problems and future development prospect of this technology were presented.

Keywords: cryogenic plasma; oxidation technologies; wastewater treatment; catalyst

简 讯

东滩矿选煤厂煤泥水处理的有效措施

兖州矿业(集团)公司东滩矿选煤厂原设计采用沉降过滤式离心机和压滤机回收煤泥的生产工艺,煤泥水处理系统曾出现过洗水浓度高、压滤机不能正常工作、煤泥产品水分大等问题。经过对压滤机、浓缩机和沉降离心机的改造和对永田槽及旋流筛系统的调整,并加强了技术管理和操作管理,煤泥水处理系统已基本正常,并实现了闭路循环。但是,由于目前矿井产量的不断提高及煤质变化,引起了-0.5 mm级的煤泥量增加,煤泥水处理系统的能力明显不足,必须进行配套改造。

因受技术水平、设备制造水平和历史因素的影响,兖州矿区大部分选煤厂的煤泥水处理系统都采用了沉降过滤式离心脱水机回收粗煤泥、压滤机回收细煤泥的联合煤泥回收生产工艺。东滩矿选煤厂煤泥水存在的问题在各选煤厂也都不同程度的存在,总的改造趋势是寻求一种工艺简单、生产能力大、费用低、能替代沉降过滤式离心脱水机粗煤泥回收设备。根据该厂已实现双系统运行的工艺流程及粗煤泥回收设备的生产能力、实际改造条件和国内外煤泥回收设备的制造、应用状况,并通过多方案比选,确定选用2台澳大利亚的FC1200高效煤泥离心脱水机替代2台TCL-1418型沉降过滤式离心脱水机。每个单系统选用1台,与保留的4台沉降过滤式离心脱水机并列运行,联合回收煤泥。运行实践表明,FC1200高效煤泥离心脱水机的粗煤泥产品水分由原来的30%降低到22%以下,台时产量 $40\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$,满足了矿井生产能力的需要,提高了原煤泥水处理系统一级闭路循环的保障能力,杜绝了因瞬间入流量增大而造成的煤泥水恶化情况,有利于环境保护。

(李剑峰)