

## 环保新技术

## 低温等离子体处理废液技术

吴向阳, 仰榴青, 储金宇, 陈钧

(江苏大学 化学化工学院, 江苏 镇江 212013)

[摘要] 低温等离子体技术包括热等离子体技术和冷等离子体技术。该技术处理废液具有范围广、快速、高效、无二次污染等优点, 尤其对难降解有毒废液的处理, 其先进性和优越性更为突出, 被认为是 21 世纪环境污染处理领域中最有发展前途的新技术之一。综述了低温等离子体处理废液技术的研究和应用进展, 重点分析了冷等离子体技术处理难降解有机废液的作用机理, 探讨了两种技术现存的主要问题, 并指出了今后需要研究的方向。

[关键词] 等离子体; 低温等离子体; 废液处理

[中图分类号] X703 [文献标识码] A [文章编号] 1006-1878(2002)02-0111-04

就废液处理而言, 常规的处理技术有物理处理、化学处理和生物处理, 但它们对难降解有毒废液的处理效果不佳。低温等离子体处理废液技术是近年来引起人们极大关注的一项新技术, 它对污染物兼具物理作用、化学作用和生物作用, 具有处理范围广、快速、高效、无二次污染等特点, 特别是用于难降解有毒废液的处理, 例如多氯联苯(PCB)、农药六六六、DDT、制药、印染以及生物技术、医院等行业的有毒废液, 与常规处理方法相比, 其效果和优越性更为突出。本文综述了低温等离子体处理废液技术的研究和应用进展, 分析了其作用机理, 并对现存的主要问题和今后需要研究的方向进行了探讨。

## 1 低温等离子体的分类、特点及产生方法

等离子体是大量具有相互作用的带电粒子组成的有宏观时空尺度的体系, 它实际上就是电离率足够大时的一种电离气体, 其系统的性质受带电粒子的支配, 但整个系统是电中性的, 被称为物质第四态。它是气体在加热或强电磁场作用下电离而产生的, 主要由电子、正负离子、原子、分子、活性自由基以及射线等组成。按照带电粒子温度的相对高低, 等离子体分为两类: 高温等离子体和低温等离子体。带电粒子温度为  $0.1 \sim 10 \text{ keV}$  ( $1 \text{ eV}$  相当于  $11600 \text{ K}$ )

的称为高温等离子体, 带电粒子温度为  $1 \sim 10 \text{ eV}$  的称为低温等离子体<sup>[1, 2]</sup>。

根据热力学状态的不同和粒子温度的相对高低, 低温等离子体可分为热平衡等离子体(或称热等离子体)和非热平衡等离子体(或称冷等离子体)。当重粒子(包括分子、离子和原子等)的温度接近或等于电子的温度时称为热等离子体; 当重粒子温度低于电子温度时称为冷等离子体。冷等离子体的特点是它的能量密度较低, 重粒子温度接近室温而电子温度却很高, 整个系统的宏观温度不高, 其电子与离子有很高的反应活性; 热等离子体的特点是它的能量密度很高, 重粒子温度与电子温度相近, 通常为  $10000 \sim 20000 \text{ K}$ , 各种粒子的反应活性都很高。热等离子体的产生方法主要有大气压下电极间的交流(AC)与直流(DC)放电、电感耦合等离子体(ICP)、常压微波放电等。冷等离子体的产生方法主要包括电晕放电(Corona Discharge)、辉光放电(Glow Discharge)、低压射频放电等。图 1 为一种高压脉冲电晕放电装置。

[收稿日期] 2001-03-08; [修订日期] 2001-07-24

[基金项目] 江苏省环保科技计划项目[苏环科(2000)21-19]。

[作者简介] 吴向阳(1965—), 男, 江苏省丹阳人, 江苏大学副教授, 在职博士生, 主要从事环境化学、废水处理等领域的基础及应用研究。

## 2 低温等离子体处理废液技术

低温等离子体不同于一般中性气体,其基本特点是系统主要由带电粒子支配,受外部电场、磁场和电磁场的影响,存在多种基元过程和等离子体与固、液体表面的相互作用,具有独特的光、热、电等物理性质,可以产生多种物理过程和化学反应,由此发展形成了各种低温等离子体技术,包括涂镀技术、微细粉末合成、废物处理、提取冶金技术等<sup>[3]</sup>。其中的低温等离子体“废液”处理技术已引起人们的极大兴趣,其研究起步较晚,目前基础研究和应用研究都还较少。

### 2.1 热等离子体技术处理废液

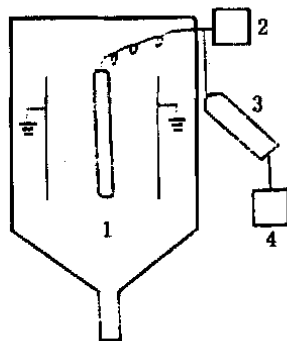


图1 脉冲电晕放电装置

1. 放电处理室; 2. 高压脉冲发生器; 3. 高压探头; 4. 示波器

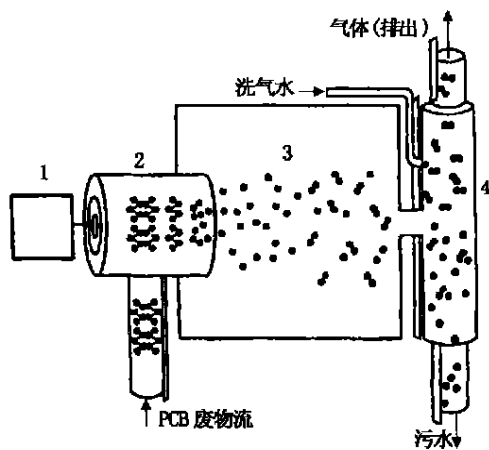


图2 Westinghouse 研制的等离子体热解装置

1. 等离子体炬; 2. 热反应管;  
3. 储箱; 4. 洗气装置

热等离子体技术能产生 10000 K 以上的高温,

并且其中的粒子都具有很高的反应活性,因此能使污染物迅速热解,对废液的处理效率很高,尤其对多氯联苯(PCB)、剧毒农药六六六和生物技术及医院等行业的高毒性与高传染性废液的处理有明显的先进性和优越性<sup>[4]</sup>。近年来有些国家已开发出针对难处理和特殊要求废液的热等离子体处理技术,有代表性的是澳大利亚 CSIRO 公司与 SRLPlasma 公司联合开发的 PLASCONTM 技术<sup>[5]</sup>。有些装置已实现商业化,著名的有:法国的电感耦合等离子体流化床反应器(Plasma Fluidized-bed Reactor)<sup>[6]</sup>,波兰的联合等离子体 PCB 处理装置等<sup>[7]</sup>。图2所示为 Westinghouse 研制的等离子体热解反应器系统示意图<sup>[3]</sup>,其反应器有 1MW 的非转移等离子体炬。反应生成物经过一个耐热的热反应直管道进入一个大的储箱,再从这里排到洗气装置。Westing house 炬由两个相同直径的圆柱形水冷电极组成,等离子体(空气)从它们之间的一个窄间隙射入,液体废物在紧接等离子体炬出口处喷入气流,只有液体废物能被处理。此反应器当炬的能量为 850 kW 时,PCB 的处理速度可达到 12 L/min,处理效率可达 8~9 成,粒子和酸排出物达到美国环保局的标准。整个反应装置可自成体系地安装在一个拖车上,移动方便。

我国在这方面的研究刚起步,厦门大学与香港浸会大学合作进行了电感耦合等离子体(ICP)技术的研究,建立了一套实验室研究用低功率 ICP 工作系统,并对氟里昂等危险废物处理进行了初步研究。

### 2.2 冷等离子体技术处理废水

冷等离子体处理废水技术是一种兼具高能电子辐射、臭氧氧化和紫外光解等 3 种作用于一体的全新的废水处理技术,能将含苯环有机物破坏。研究表明<sup>[8~12]</sup>,3 种方法协同作用时,对难降解有机废水的处理效果优于各方法单独使用。

李胜利等<sup>[13,14]</sup>研究了高压脉冲放电等离子体处理印染废水的效果和作用机理,结果表明,用高压毫微秒脉冲处理印染废水,能有效地将染料大分子破坏成小分子,在处理时间足够时,能进一步将染料分子中的芳香类物质转化为有机酸,能有效脱除其颜色,并且废水的 pH、处理时间、盐的存在对 COD 去除率和脱色率有影响。图1所示为李胜利等人使用的高压脉冲放电等离子体处理印染废水装置,当废水经上部喷嘴喷入放电处理室中时,在高压脉冲作用下,发生电晕放电,产生等离子体。此种处理方

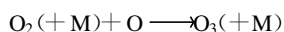
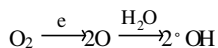
法的特点是等离子体与废水的接触面积较大,并且混合均匀,可用多个单元组件串联和并联形成大型处理装置,但装置比较复杂,处理大量废水需要喷嘴和放电极板多,成本比较高。李劲等<sup>[15,16]</sup>提出了一种放电等离子体处理水的新方法以及几种主要的放电方式,该法能使等离子体与水充分接触。刘爱如等<sup>[17]</sup>采用高压脉冲电晕放电产生低温等离子体处理三硝基甲苯(TNT)废水,研究了TNT初始浓度、酸碱性、 $H_2O_2$ 、通入空气(或 $O_2$ )等对分解TNT的影响。荷兰E. M. Van Veldhuizen等人<sup>[18]</sup>利用脉冲电晕放电处理含酚水溶液。沈淳用<sup>[19]</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生物降解的污染物,例如多氯联苯(PCBs)和二氯苯酚(DCP)等有毒物质。

关于冷等离子体处理难降解有机废水的作用机理的研究较少,比较一致的观点为:

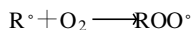
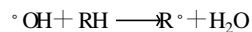
(1)高能电子作用机理。冷等离子体内的高能电子轰击水溶液,首先是水分子发生电离与激发,在 $10^{-7}s$ 内生成离子、激发分子与次级电子,生成反应能力极强的物质<sup>[8]</sup>:



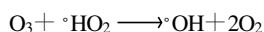
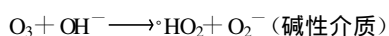
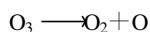
并能发生下列反应,生成游离氧、臭氧和自由基:



$\cdot OH$ 是常用氧化剂中最强的氧化剂,它容易攻击有机分子的高电子云密度的部位,形成易氧化的中间产物;能脱去有机分子上的一个氢,形成 $R\cdot$ 自由基, $R\cdot$ 能被水中溶解氧进一步氧化成 $ROO\cdot$ <sup>[11]</sup>, $ROO\cdot$ 再发生一系列反应,分解为小分子,即



(2)臭氧作用机理。臭氧易溶于水,本身就是强氧化剂,能直接氧化某些有机物,也可由其分解产生的 $\cdot OH$ 氧化有机物<sup>[10]</sup>:



(3)紫外光解机理。在放电过程中会产生紫外光,它一方面能单独分解有毒有害物质,另一方面和臭氧联合作用分解有害物质<sup>[10]</sup>。其单独作用原理

是:有害物分子吸收光子后进入激发态,激发态分子返回基态时所放出的能量使其分子键断裂,生成相应的游离基或离子,再与 $O_2$ 或 $H_2O$ 反应生成新的物质。有机物分子可否被光解取决于其键能和光子的能量。对于大多数有机物来说,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,因此紫外光解有机物存在局限性。但和臭氧联合使用时,无论在氧化能力还是氧化速度上,都远远超过紫外光解或臭氧单独使用所达到的效果。例如:多氯联苯、六氯苯等难降解的有机物和五氯酚、DDT、Vapam等农药不与臭氧反应,而在UV- $O_3$ 联合作用下都可被迅速分解。

李胜利等<sup>[13]</sup>使用色质联用检测了印染废水经脉冲电晕放电处理后的化学成分,结果证实:染料分子中的萘环被破坏成小分子,并有羧酸生成。因此冷等离子体处理废水具有净化彻底、处理范围广、效果好、无二次污染等优点,特别是在处理难降解有毒废水方面有明显的优越性,被认为是21世纪废水处理的最有发展前途的新技术之一。

### 3 存在的主要问题

#### 3.1 热等离子体处理技术存在的主要问题

(1)对废液处理机理和规律及对等离子体诊断的研究尚不够;

(2)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;

(3)设备投资大,处理成本高,阻碍它的普及推广。

#### 3.2 冷等离子体处理技术存在的主要问题

(1)作用机理以及各种因素对处理效果的影响规律研究不够;

(2)设计高性能的放电等离子体水处理装置,研究等离子体产生的放电方式及有关参数,并优化工艺,以获取尽可能大的空间利用率及等离子体与水的接触面积,并解决连续流动水的处理;

(3)需要研究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。

### 4 结语

难降解有毒废液的处理问题已引起各国政府的重视,纷纷投入巨资发展处理新技术,该领域已成为环境科学的一个研究热点。低温等离子体处理废液技术以其独特的优点被认为是目前处理难降解有毒废液的最佳方法之一,在未来环保中具有很好的发展前景。

### 参考文献

- 1 赵化桥. 等离子体化学及其应用[ J ]. 大学化学, 1994, 9 (4): 1~8
- 2 任兆杏, 丁振峰. 低温等离子体技术[ J ]. 自然杂志, 1996, 18(4): 201~207
- 3 Pfender E. 热等离子体技术: 现状及发展方向[ J ]. 力学进展, 1999, 29(2): 251~263
- 4 王小如, 陈登云, 孙大海等. 应用热等离子体技术处理污染物的研究进展[ J ]. 化学通报, 1999(4): 1~6
- 5 Murphy A B, et al. Combined Fluid Dynamic and Chemical Kinetic Modeling of Plasma Waste Destruction [ C ]. In: Proceedings of 13th International Symposium On Plasma Chemistry, Beijing: Peking University Press, 1997, 1754~1759
- 6 Conlibaly A, et al. Control of Phosgen Species Formation During the Destruction of a Halocarbon Waste in a Plasma Spouted-bed Reactor[ C ]. In: Proceedings Of 13th International Symposium On Plasma Chemistry. Beijing: Peking University Press, 1997, 1721~1726
- 7 Cedzynska K, et al. Destruction of PCB in Soil Polluted by Mineral Oil [ C ]. In: Proceedings of 13th International Symposium on Plasma Chemistry, Beijing: Peking University Press, 1997, 1774~1779
- 8 Michael A N, et al. Removal of Benzene and Selected Alkyl-substituted Benzenes from Aqueous Solution Utilizing Continuous High-energy Electron Irradiation [ J ]. Environ Sci Tech, 1992, 26: 144~152
- 9 白冬敏, 白希尧, 储金字等. 臭氧的发生及臭氧法处理印染废水[ J ], 中国环境科学, 1992, 12(6): 466~468
- 10 孙亚兵, 任兆杏. 非平衡态等离子体技术在环境保护领域中的应用[ J ]. 环境科学研究, 1998, 11(4): 24~26
- 11 孙亚兵. 低温等离子体技术在三废处理中的应用与研究[ J ]. 环境保护科学, 1997, 23(5): 45~48
- 12 Cary R Peyton, et al. Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation [ J ]. Environ Sci Technol, 1982, 16(8): 448~453.
- 13 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
- 14 李胜利, 李劲, 王泽文等. 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
- 15 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: CN1104609A, 1996-07-05
- 16 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
- 17 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 ]. 北京理工大学, 1997
- 18 Van Veldhuizen E M. Pulsed Positive Corona in Water[ P ]. 12th International Symposium on Plasma, 1999
- 19 沈淳用. 使用等离子体反应器的处理设备及其方法[ P ]. CN1207368A, 1999-02-10

## Low Temperature Plasma Technology for Treatment of Liquid Wastes

Wu Xiangyang, Yang Liuqing, Chu Jinyu, Chenjun

(School of Chemistry and Chemical Engineering Jiangsu University, Jiangsu Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Low temperature plasma technology consists of hot plasma technology and cold plasma technology. It is characterized by wide application, high speed, good efficiency and no second pollution in treatment of liquid wastes. Its advantages and superiority are more obvious especially for treatment of refractory and toxic liquid wastes. It is considered as one of the most promising environmental pollution control technologies in the 21<sup>st</sup> century. The progress in the research and application of low temperature plasma technology for treatment of liquid wastes is summarized with the focus on the analysis of degradation principle of refractory organic liquid wastes by cold plasma technology. The existing problems of the two technologies are discussed and the future research orientation is pointed out.

**Key words:** plasma; low temperature plasma; liquid waste treatment