

辉光放电等离子体处理有机废水研究进展

陆泉芳¹, 俞洁²

(1.西北师范大学学报编辑部,甘肃 兰州 730070; 2.中国科学院兰州化学物理研究所,甘肃 兰州 730000)

摘要:辉光放电是一种环境友好的、新兴的电化学高级氧化技术,等离子体是由电极与其周围的电解液产生直流辉光来维持。本文综述了辉光放电等离子体在生物难降解有机废水处理方面的实验装置、特点及机理,介绍了辉光放电等离子体技术的国内外研究现状,探讨了该技术在有机废水处理中存在的问题及其应用前景。

关键词:有机废水处理;辉光放电;等离子体;非法拉第特性

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

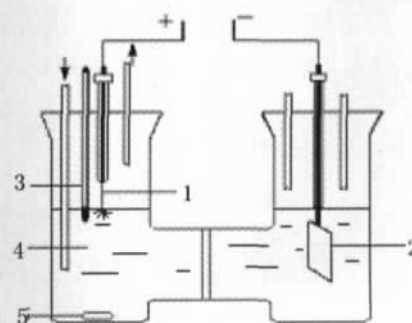
文章编号:1000-3770(2007)01-009-07

近年来,将高电压技术应用于处理难降解有机污水的研究,在国内外引起了许多研究者的关注^[1-4]。该方法利用放电产生的低温等离子体,作用于被处理的污染物,无选择性地将它们彻底矿化,不存在二次污染,呈现出良好的应用前景^[5]。辉光放电等离子体技术是一种环境友好的、新兴的电化学高级氧化技术,在环境污染治理方面特别是在生物难降解有机废水去除方面,越来越受到人们的重视^[6-7]。辉光放电是20世纪中期出现的属非法拉第电解的一种新技术,产生的是低温等离子体(又称冷等离子体)。它的一个重要特点是非平衡性,即其电子温度远高于体系温度,可高达数万至数十万摄氏度,使电子有足够高的能量激发、离解和电离反应物分子^[8-9]。而将辉光放电等离子体应用于难降解有机废水处理中却是20世纪90年代的事。所谓辉光放电水处理技术就是利用外加电场作用,在特定的电化学反应器内,当两极间的电压足够高时,阳极针状电极与周围电解液之间产生辉光、紫外线、冲击波,使周围溶剂迅速汽化而形成稳定的蒸汽鞘,持续产生如 $H\cdot$ 、 $\cdot OH$ 、 H_2O+gas 、 H_2O_2 等高活性粒子^[10],这些高活性粒子在普通的电化学电解反应中几乎不易得到,但在辉光放电中可源源不断地产生。它们很容易被输送到电极附近的溶液中,可使水体中的有机物彻底降解为 CO_2 、 H_2O 和简单无机盐,特别使用于有机废水的消毒和净化^[11]。本文综述了1955~2005年间国内外辉光放电等离子体的发展历程并对反应装置、反应机

理进行了阐述,特别讨论了它在水处理中的应用及存在问题,同时对未来研究方向进行了展望。

1 辉光放电等离子体电解实验装置

从1950~2003年间,进行辉光放电电解实验研究的装置呈“H”型,如图1所示^[12-13]。阳极为直径1mm的铂丝,阴极为不锈钢片,阴极插入底部带有烧结玻璃的玻璃管中,阳极铂丝与反应溶液充分接触,电压控制在450~500V,电流范围为30~80mA。该辉光放电装置的缺点是:水膜有一定厚度,接触面积只限水膜表面,下层水处理效果较差,阳极铂丝表面温度高且产生的辉光不稳定,容易导致阳极铂丝的熔化和电极的损坏,等离子体利用率低。后经过研究和探索,对实验装置进行了改进,呈“圆筒”型^[7,14],如图2所示。将阴极不锈钢改为碳棒,阳极铂



1—阳极铂丝;2—阴极不锈钢片;3—温度计;4—反应介质;5—搅拌子

图1 H型实验装置

Fig.1 H-type experimental setup

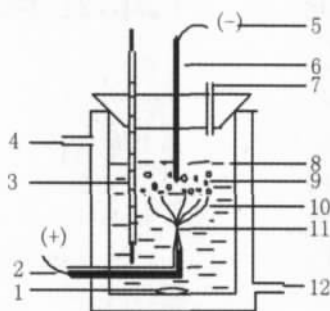
修改日期:2006-10-19

基金项目:教育部重点科技基金资助项目(00250);甘肃省自然科学基金资助项目(3ZS041-A25-028);

西北师范大学科技创新工程资助项目(KJCXGC-01)

作者简介:陆泉芳(1974-)男,硕士,研究方向为等离子体处理有机废水,联系电话:0931-3997152,E-mail:juqf@nwnu.edu.cn.

丝与碳棒正对,从侧部插入。该容器的主要特点为辉光稳定,产生的等离子体多且利用率高,电极的损坏程度小,降解废水所用的时间短。



1—搅拌子;2—阳极;3—温度计;4—出水口;5—阴极;6—石墨棒;7—取样口;8—液面;9—气泡;10—辉光区;11—铂丝针尖;12—进水口

图2 圆筒型实验装置

Fig.2 Cylinder-type experimental setup

2 辉光放电等离子体电解的电流 - 电压变化

辉光放电等离子体电解的电流 - 电压曲线如图3所示^[15-16],整个过程可分为: AB ($0 \sim 160 \text{ V}$)段,电流和电压呈线性关系,发生普通电解,并遵循欧姆定律和法拉第定律,电极上不断产生小气泡; BC ($160 \sim 320 \text{ V}$)区为不稳定区,电流数值波动很大(该区的电流数据为波动的平均数),有零星的小火花产生; CD ($320 \sim 420 \text{ V}$)段电流变得稳定,有苍白的蒸汽鞘产生,这一现象由 Kellogg 最早发现,称为 Kellogg 区^[17],火星变大;在 D 点(420 V),电极发出紫色辉光,之后电压逐渐增加时,辉光强度增强; DE ($>420 \text{ V}$)段为完全辉光放电区。从理论上说,电压越高,产生的辉光越强,生成的等离子体就越多,降解有机废水的速度越快,但电压高,能耗大,且当电压超过 700 V 时阳极铂丝易熔化。因此,选用最佳电压为 600 V ,电流 $130 \sim 150 \text{ mA}$ 之间^[7],此时的辉光照照片见图4。

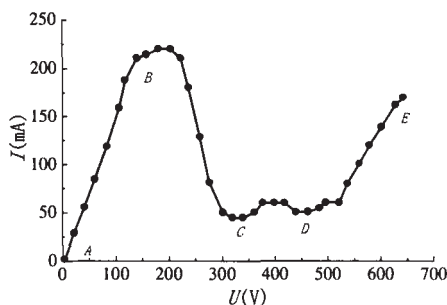


图3 辉光放电等离子体的电流 - 电压曲线

Fig.3 The current-voltage curve of glow discharge plasma

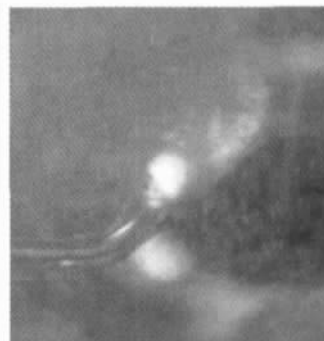


图4 600 V 时辉光放照片

Fig.4 The photograph of glow discharges at 600V

3 辉光放电等离子体的特点

1833 年,法拉第在研究电解作用时,从实验结果发现通过电解池的电量与析出物质的量有一定关系,总结为法拉第电解定律。其基本内容是:电解过程中,电极上发生化学反应的物质的量和通过电解池的电量成正比,用公式表示 $n = Q/zF$ 。其中 Q 为通过电解池的电量,单位为 C ; z 为电极反应计量方程式中电子的计量系数; F 为法拉第常数,代表每摩尔电子所携带的电量,单位为 C/mol , F 值一般认为 96500 C/mol ; n 为电极上产生放电物质的物质的量,单位为 mol 。

然而,在辉光放电电解过程中,发生的现象与普通电解明显不同。最显著的特征是非法拉第特性(电压 $>320 \text{ V}$,产物产额与法拉第定律偏离)^[18-30],即是被转化的物质质量大大超过了按法拉第电量计算所得的值。在水溶液^[20]、非水溶液^[22]和熔盐^[26-27]中,当外加电压足够高时,普通电解就会自发地过渡为辉光放电电解。大量研究表明:辉光放电包括普通电解,在焦耳热作用下电极附近的溶剂汽化和辉光放电产生的蒸汽鞘^[25-30]。

辉光放电电解与普通电解相比,产物有很大的不同。在电压为 450 V 的阳极辉光放电电解硫酸溶液^[28]、 FeSO_4 溶液^[21]、甲酸溶液中^[29],分别所产生的 H_2O_2 、 Fe^{3+} 、乙二酸是普通电解法拉第值的 $2 \sim 8$ 倍。同样,在阳极辉光放电电解非水溶液如液氨时,阳极得到的联氨也是法拉第值的 $2 \sim 8$ 倍^[22]。在 220 V 的阴极辉光放电电解 Na^+ 、 K^+ 溶液中,产生的气体是普通电解法拉第值的 $2 \sim 3$ 倍,同时混合气体中还包含 $15\% \sim 20\%$ 的氧气^[30],然而,在相同电解液、相同电压 220 V 下,阳极辉光放电的产物与普通电解所产生的法拉第值相差不多,仅为 $1.1 \sim 1.5$ 倍,其中产生的混合气体中有 $7\% \sim 20\%$ 的 H_2 ^[31]。进一步研究表明,在电

压为 300V 的阴极辉光放电的 I- 溶液中, 被氧化的 I- 的量是普通电解法拉第值的 4 倍^[32]。同样, 非法拉第特性在非水溶液阳极电解乙腈、N,N- 二甲基甲酰胺中, 也得到了很好的体现^[33]。

值得一提的是 1974 年 Harada 和 Iwaski 用辉光放电电解乙酸、丙酸、丁二酸、戊二酸、丁二酰酐、丁二酰亚胺时合成了氨基酸^[34]。1977 年 Harada 和 Suzuki 在氨水溶液中以碳棒为阳极进行辉光放电电解得到甘氨酸^[35]。同时, 他们从碳酸氢铵和甲酸铵中合成了氨基酸^[36]。这些结果说明了从无机物合成氨基酸的可能性, 为原始地球生命起源提供了实验依据。1980 年 Anthony 等人在用 5,5- 二甲基吡咯啉 -1- 氧 (DMPO) 作自旋捕获剂进行电子自旋共振 (ESR) 研究, 证明了水溶液中辉光放电产生的 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的存在, 他们的研究表明, 辉光放电等离子体中不会形成水合负电子, Anthony 等人还认为等离子体 - 电解液界面的反应区域厚度大约为 0.1nm^[37]。

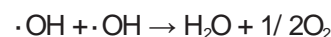
1991 年 Sengupta 进一步研究了阳极辉光放电电解的非法拉第化学效应^[38]。提出了非法拉第产物来源于 2 个反应区^[16,39]: 阳极周围的等离子体区和靠近等离子体 - 阳极电解质界面的阳极电解质区。即等离子体附近的阳极电解液中水分子分解为 H_2O_2 、 O_2 、 H_2 ; 阳极周围的等离子体中气体水分子分解为 H_2 和 O_2 , 对阳极辉光放电电解而言, 前者是非常重要的。在完全辉光放电中, 每通过 1mol 的电子, 有 0.25 mol 的 O_2 产生, 在阳极超过 1mol 的 H_2O_2 、 O_2 (超出法拉第值的 O_2 的量) 和 H_2 产生。Sengupta 认为阳极辉光放电等离子体的化学效应以 3 种独特的方式产生^[39]: (1) 在等离子体 - 阳极电解质界面发生普通电解的电荷传递过程而产生法拉第产物的 O_2 (0.25 mol/mol 电子); (2) 在等离子体 - 阳极电解质附近的液相水溶液中发生与辐射作用类似的能量传递过程, 产生非法拉第产物的 H_2 、 H_2O_2 和 O_2 。当外加电压为临界电压或高于临界电压时, 液相反应区被激活, 所产生的非法拉第产物一定, 与辉光放电能耗无关; (3) 在阳极周围的等离子体中, 通过水蒸汽进行能量传递过程, 产生另一部分非法拉第产物 H_2 、 O_2 。而且, 这些产物的数量与在阳极辉光放电区所释放的能量成线性关系。非法拉第产物的组成和数量依赖于外加电压的大小, 研究表明, 无论施加多大电压, 在阴极始终无非法拉第产物产生, 其中发生普通电荷传递过程生成法拉第产物 H_2 。增加辉光放电的电流, 可提高 O_2 的产量, 但对 H_2O_2 几乎无影响, 说明

H_2O_2 只产生于等离子体 - 阳极液附近的液相中, 而 O_2 相当一部分是产生于阳极周围的等离子体区内。当阳极液中形成的 H_2O_2 积累到一定浓度, 它就与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应分解为 O_2 而达到稳定的浓度。电解质种类、电极、电流、电压等阴极对辉光放电电解的化学产量有重要影响。

4 辉光放电等离子体电解机理

针对辉光等离子体电解的非法拉第效应现象, Hickling 等人提出了辉光放电电解液相反应机理与辐射引发的反应机理非常相似^[24]。Sengupta 在此基础上, 结合 2 个反应区域模型较好地解释了水溶液中辉光等离子体电解的相关实验现象^[39]。辉光放电电解时, 电流产生的焦耳热使电极周围的溶液迅速汽化形成气体鞘层^[40], 在电压足够高的条件下, 气体鞘层产生等离子体。等离子体气体鞘层中有水蒸汽、离子、活性粒子和原子, 其中高能 $\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}^+$ 分子对辉光放电等离子体电解过程的非法拉第性具有决定作用。

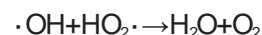
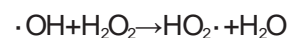
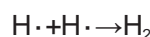
阳极周围等离子体反应区内的 H_2O 分子分解成 H_2 和 O_2 , 此过程遵循如下机理^[38]:



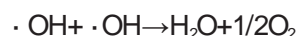
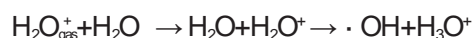
另一方面, 等离子体中生成的每个带正电的气相离子在等离子体 - 阳极电解质界面附近的液相反应区被强电场加速, 进入电解液后把 H_2O 分解成 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等活性粒子。Hinking 认为 $\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}^+$ 能量可高达 100 eV^[23-24]。一个高能 $\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}^+$ 分子能激发几个 H_2O 而把它们分解成 H_2 、 H_2O_2 和 O_2 。反应如下:



后续反应过程如下:

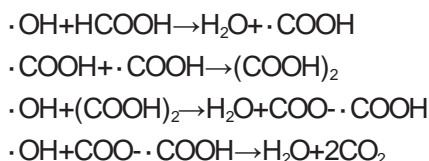


$\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}^+$ 进入阳极液也可通过普通电荷传递产生法拉第产物的 O_2 。



对于非惰性电解质溶液的辉光等离子体电解, 电解质浓度较高时等离子体中的高能活性物种直接

轰击电解质引发电解质直接分解的几率增大,如电解氨水溶液时,在氨浓度为 50% 时,生成联氨的产量较高,当氨浓度较低时,联氨生成量就很小^[22]。对于能够与 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 反应的电解质,主要的反应过程在等离子体-电解液界面附近的溶液中进行。研究证明辉光放电等离子体产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}\cdot$ 可引发水溶液中的有机化合物发生羟基化反应^[41-44]。下面是 Sengupta 等在研究甲酸溶液辉光等离子体电解时提出的生成草酸的机理^[29]:



另外, Sengupta 用阳极加入 0.02~0.12 mol/L 的 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 作为 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂的方法在 450 V 阳极辉光放电电解 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 , 运用经验公式估算 $\cdot\text{OH}$ 的产率。反应式为 $\cdot\text{Ce}^{3+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{OH}^-$ 。得出每通过 1mol 电子在液相反应区生成约 12mol 的 $\cdot\text{OH}$, 更加证明了辉光放电电解的非法拉第特性^[45]。这为辉光等离子体降解可与 $\text{H}\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 反应的有机废水开辟了新途径。

5 辉光放电等离子体在废水处理中的应用

由于辉光放电电解具有非法拉第特性,对降解有机废水具有很好的应用前景。产生的等离子体活性组分包括 $\text{H}\cdot$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 和 $\text{H}_2\text{O}^+_{\text{ges}}$,它们可以相互作用,也可以与溶液中的底物发生反应。 $\cdot\text{OH}$ 是最强的氧化剂之一,它可以无选择性地氧化许多有机物^[46]。1985 年, Kokufuta 用阳极辉光放电等离子体对聚乙二醇的降解进行了研究,结果表明:聚合物化学键被断裂,产生了乙醇醛缩二乙醇、乙二醛、羟基乙酸、乙醛酸、乙酸、甲酸等,这些产物最终氧化为 CO_2 和 H_2O ^[47]。20 世纪 90 年, Tezuka 和 Iwasaki 先后研究了苯酚、氯酚、苯胺等在磷酸缓冲溶液中的辉光放电电解^[6,48-50],达到了很好的处理效果,应用液相色谱(HPLC)检测了降解过程中的中间产物,根据对中间产物的分析提出:苯酚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^[48]。但在降解苯甲酸中,产物为间位和对位的羟基苯甲酸,没有检测到邻位的羟基苯甲酸,这一差

异可以用芳环的亲电取代解释: $\cdot\text{OH}$ 是较小的基团,所以邻位和对位取代比较容易,因而苯酚羟基化的产物为邻位和对位;另一方面,由于羧基体积较大,对邻位会造成空间位阻,因而对位和间位的性能是相等的,这也就解释了羟基苯甲酸中异构体的比例问题^[50]。同时,他们还用离子色谱(IC)检测到有甲酸、草酸、丙二酸、丁二酸等产生,产量先增大后减小^[6,48-50]。用 TOC 分析仪研究发现降解过程中总有机碳逐渐下降,推测了降解机理:首先苯环羟基化,接着苯环发生氧化破裂生成羧酸,最终有机碳转化为 CO_2 、 H_2O 和简单无机盐^[48]。动力学研究结果表明,辉光放电降解遵循动力学拟一级反应的特点^[6,48-50]。

高锦章及其合作者用紫外光谱、酸度计、COD 仪、HPLC、GC-MS 研究了苯胺、苯酚、硝基苯、对氯硝基苯等^[51-53]的降解过程。结果表明,随着降解时间的延长,溶液的吸光度逐渐下降,说明有机物逐渐被降解,降解过程中溶液的 pH 先迅速下降,后又逐渐上升,说明降解过程中有酸产生,用液相色谱检测了降解过程中的中间产物,用色质联用仪(GC-MS)进一步确诊了降解中间产物,并推测了降解机理。在研究萘酚^[56]、萘胺^[7,19]时发现,降解过程中产生了大量的邻苯二甲酸,这是因为邻苯二甲酸比较稳定所致,但研究发现,高稳定的邻苯二甲酸最终也被彻底矿化。研究还发现,辉光放电等离子体降解有机物的速度与电极之间的距离、电压、溶液 pH、溶液浓度、催化剂、温度等因素有关。在不加催化剂时,降解有机物需要约 2 h, COD 值下降不到原来的 6%;而当加入 1×10^{-3} mol/L 的 Fe^{2+} 时,只需 1min 就可将有机物彻底矿化, COD 去除率达到 95%^[7,15]。这是因为当加入 Fe^{2+} 时,可与辉光放电等离子体产生的 H_2O_2 发生 Fenton 反应短时间内生成大量的能够氧化矿化小分子酸的 $\cdot\text{OH}$,这一结果说明 COD 下降速度依赖于产生的 $\cdot\text{OH}$ 。另外,他们还研究了茜素红^[13]、甲基橙^[14]、吡啶橙^[57]等染料废水的辉光放电电解过程,处理效果十分明显。Gai Ke 等人利用辉光放电等离子体降解了 auramine 的研究,得到了满意的结果^[58]。所有这些实验研究表明辉光放电等离子体可用于水体中难降解有机物的处理。

6 辉光放电等离子体水处理技术存在的主要问题及发展趋势

辉光放电等离子体从产生到现在已经历了约 100 年,引起了广大研究工作者的极大关注,但应用

于水处理中尚处于起步阶段,要走向真正的工业应用还需要较长的过程。目前存在的主要问题是:

(1)效率不高。辉光放电等离子体工艺处理特种难降解有机物的难点在于两个问题:一是电极寿命问题,即电极寿命如何提高^[14];另一个是处理废水时间的问题,即如何缩短^[7]。对于前者,则要从研制高电催化活性的电极材料、结构和制备方法入手,该材料不仅可当电极,而且也可当催化剂^[59]。对于后者,主要从研制高效、长寿命的担载型有机金属固体多相催化剂入手,将催化剂装入耐腐蚀、不导电的固定床反应器中,通过电极在催化剂上施加直流电场,使催化反应能在比较温和的工艺条件和技术下进行。一方面通过改变担载多相催化剂活性中心的组成、价态及结构的办法,在电极的协同作用下,催化剂的活性中心被电场激活,废水中的污染物经过筛选、吸附在催化剂表面,被有选择性地高效率催化转化;另一方面,该催化剂也可在辉光放电电解作用下引发产生更多的 $\text{OH}\cdot$ 自由基,使有机污染物进行无选择性的氧化降解^[60]。

(2)反应器的设计、优化工艺条件还没有得到解决^[61]。虽然采用同样的电压、电流、催化剂和废水,但若电极的配置方式如电极的形状、电极间距等不同,就会得到完全不同的处理效果,因此废水处理效果还和反应器设计、优化工艺条件有关^[62]。需从理论出发,合理地设计反应器,如采用多电极系统或三维立体电极系统,反应器用耐腐蚀的绝缘材料制备。良好的电极要具有良好的导电性,使整个电极在浸没于电解液中时保证得到均匀的电流分布和电位分布。要解决这个问题,就必须从理论出发,合理地设计反应器。

(3)对于电化学过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基缺少必要的跟踪检测手段,而且 $\cdot\text{OH}$ 自由基的来源解释各有不同。另外,大多数有机污染物降解反应机理缺乏活性物种的鉴定,对污染物去除机理提出的观点多种多样的,反应途径尚停留在设想、推理阶段,缺乏有效的实验基础,有待于进一步实验研究^[48,51]。

(4)处理废水的成本较高问题还没有解决。可以和其他处理废水技术(光催化、絮凝、湿式催化氧化)等联用,如与光催化联用,能够产生光电协同作用,可使辉光放电电解处理废水的效果明显提高。

总之,由于辉光放电电解具有非法拉第性,因此理论上具有低能耗、处理废水效率高的优点,且实现零污染、零废物排放、零副产品产生,完全符合绿色

化学原理。应用辉光放电电解产生的高能等离子体是一把十分锋利的“电子剪刀”,足以切断任何难降解有机污染物分子的化学结合键,为常规难降解有机废水处理提供了一个新方法、新技术和新工艺^[63]。当前,高效催化剂、新电极材料、反应器结构、同其他处理废水技术联用等的研究和开发、降解机理的探究是辉光放电电解水处理技术的研究发展趋势。我们相信,随着对辉光放电等离子体催化剂和电极研究的不断深入与电化学理论的不完善和实验室研究的不断加强,辉光放电电解水处理技术必将会引起有机废水处理的重大变革,其影响是十分深远和无法估量的。

参考文献:

- [1] Hammer T. Applications of plasma technology in environmental techniques [J]. *Contrib Plasma Phys.*, 1999, 39: 441-462.
- [2] Sharma A K, Locke B R, Arce P, *et al.* A preliminary study of pulse streamer corona discharge for the degradation of phenol in aqueous solutions [J]. *Hazardous Waste & Hazardous Material*, 1993, 10(2): 201-219.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 谢茂松,王学林,徐桂芬,等.用电-多相催化技术处理化肥厂工业废水[J].*工业水处理*, 2001, 21(9): 15-17.
- [6] Tezuka M, Iwasaki M. Plasma-induced degradation of aniline in aqueous solution [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 386: 204-207.
- [7] Lu Quan-fang, Yu Jie, Gao Jin-zhang, *et al.* Glow discharge induced hydroxyl radical degradation of 2-naphthylamine [J]. *Plasma Science & Technology*, 2005, 7(3): 2856-2859.
- [8] 陈杰瑛.低温等离子体化学及其应用[M].北京:科学出版社, 2001.
- [9] 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.
- [10] Sengupta S K, Singh O P. Contact glow discharge electrolysis: a study of its chemical yields in aqueous inert-type electrolysis [J]. *J Electroanal Chem.*, 1994, 369: 113-120.
- [11] Tezuka M, Iwasaki M. Liquid-phase reactions induced by gaseous plasma [J]. *Plasmas & Ions*, 1999, 1: 23-26.
- [12] Davies R A, Hickling A. Glow-discharge electrolysis: Part I the anodic formation of hydrogen peroxide in inert electrolytes [J]. *J Chem Soc.*, 1952: 3595-3602.
- [13] Gao Jin-zhang, Wang Xiao-yan, Hu Zhong-ai. Plasma degradation of dyes in water with contact glow discharge electrolysis [J]. *Water research*, 2003, 37: 267-272.
- [14] 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): 183-185.
- [15] Gao Jin-zhang, Yu Jie, Lu Quan-fang, *et al.* Plasma degradation

- of 1-naphthylamine by glow discharge electrolysis [J]. Pakistan Journal of Biological Sciences, 2004, 7(10):1715-1720.
- [16] Sengupta S K, Singh R, Srivastava A K. A study on the nonfaradaic yields of anodic contact glow discharge electrolysis using cerous ion as the scavenger: An estimate of the primary yield of OH radicals [J]. Indian Journal of Chemistry, 1998, 37A: 558-560.
- [17] Kellogg H. Anode effect in aqueous electrolysis [J]. J Electrochem Soc., 1950: 133-142.
- [18] Hickling A, Wilson W H. The anodic decomposition of hydrogen peroxide [J]. J Electrochem Soc., 1951: 98: 425-433.
- [19] Hickling A, Linacre J K. Glow discharge electrolysis: Part 2 the anodic oxidation of ferrous sulphate [J]. J Chem Soc., 1954, 2: 711-720.
- [20] Dinaro A R, Hickling A. Glow discharge electrolysis in aqueous solutions [J]. Electrochem Soc., 1958, 105, 5: 265-270.
- [21] Dewhurst H A, Flagg J P, Watson P K. Oxidation of aqueous ferrous sulfate by glow discharge [J]. J Electrochem Soc., 1959, 106: 366-367.
- [22] Hickling A, Newns G R. Glow-discharge electrolysis: Part V the contact glow discharge electrolysis of liquid ammonia [J]. J Chem Soc., 1961, 5: 186-190.
- [23] Hickling A, Ingram M D. Glow-discharge electrolysis [J]. J Electroanal Chem., 1964, 8: 65-81.
- [24] Hickling A, Ingram M D. Contact glow-discharge electrolysis [J]. Trans Faraday Soc., 1964, 60: 783-792.
- [25] Hickling A. Electrochemical processes in glow discharge at gas-solution interface: modern aspects in electrochemistry, vol. 6, edited by JOM Bockris & B E Conway [M]. London: Butterworths, 1971, 329-335.
- [26] Hamilton L W, Ingram M D. Glow-discharge electrolysis in molten salts [J]. J Electroanal Chem., 1970, 24: 29-31.
- [27] Hamilton L W, Ingram M D. Studies of free radical reaction in molten salts by Glow-discharge electrolysis. Part 1-molten nitrates [J]. J Chem Soc., 1972, 68: 785-796.
- [28] Denaro A R, Hough K O. Glow-discharge electrolysis of sulphuric acid solution [J]. Electrochimica Acta, 1972, 17: 549-559.
- [29] Sengupta S K, Singh R, Srivastava A K. Chemical effects of anodic contact glow discharge electrolysis in aqueous formic acid solutions: formation of oxalic acid [J]. Indian Journal of Chemistry, 1995, 34A: 459-461.
- [30] Sengupta S K, Paulit S R. Studies in Galvanoluminescence: Part 2 chemical effects of cathode glow [J]. J Indian Chem Soc., 1975, 52: 91-97.
- [31] Sengupta S K, Paulit S R. Studies in Galvanoluminescence: Part 3 production and chemical effects of anode glow [J]. J Indian Chem Soc., 1976, 53: 472-475.
- [32] Sengupta S K. Chemical effects of cathode glow in electrolytes containing oxidisable substrates: Cathodic oxidation of Iodide to Iodine [J]. J Indian Chem Soc :A, 1986, 25: 261-475.
- [33] Tezuka M, Yajima T, Tsuchiya A. Proceedings International Symposium on Plasma Chemistry-8[C]. Tokyo: 1987, 1816-1820.
- [34] Harada K, Iwasaki T. Syntheses of amino acids from aliphatic acid by glow discharge electrolysis [J]. Nature, 1974, 250: 426.
- [35] Harada K, Suzuki S. The new synthesis of uracilans 1,3-dimethyluracil [J]. Nature, 1977, 266: 275.
- [36] Harada K, Suzuki S. Formation of amino acids from ammonium bicarbonate or ammonium formate by contact glow discharge electrolysis [J]. Naturwissenschaften, 1977, 64: 484-486.
- [37] Anthony T, David L G, Malcolm D I. Electron spin resonance detection of spin-trapped radicals formed during the glow-discharge electrolysis of aqueous solution [J]. J C S Faraday I, 1980, 76: 648-653.
- [38] Sengupta S K, Singh O P. Contact glow discharge electrolysis: a study of its onset and location [J]. J Electroanal Chem., 1991, 301: 189-197.
- [39] Sengupta S K, Singh R, Srivastava A K. A study on the origin of nonfaradaic behavior of anodic contact glow discharge electrolysis [J]. J Electrochemical Soc., 1998, 145: 2209-2213.
- [40] Sengupta S K, Srivastava A K, Singh R. Contact glow discharge electrolysis: a study on its origin in the light of the theory of hydrodynamic instabilities in local solvent vaporisation by Joule heating during electrolysis [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, 427: 23-27.
- [41] Btown E H, Wilhide W D, E1more K L. A new method for the preparation of oxamide [J]. J Org Chem., 1962, 27: 3698-3699.
- [42] Miller L L. Organic plasma chemistry [J]. Acc Chem Res., 1983, 16: 194-199.
- [43] Kokufuta E, Sodeyama T, Fujimori K, *et al.* D-H exchange and hydroxylation of ($^3\text{H}_2$) acetic acid in aqueous solution by glow discharge electrolysis [J]. Chem Soc, Chem Commun, 1984: 269-270.
- [44] Kokufuta E, Shibasaki T, Sodeyama T, *et al.* Simultaneously occurring hydroxylation, hydration, and hydrogenation of the C=C bond of aliphatic carboxylic acids in aqueous solution by glow discharge electrolysis [J]. Chem Lett., 1985: 1569-1572.
- [45] Sengupta S K, Singh R, Srivastava A K. A study on the nonfaradaic yields of anodic contact glow discharge electrolysis using cerous ion as the scavenger: An estimate of the primary yield of OH radicals [J]. Indian Journal of Chemistry, 1998, 37A: 558-560.
- [46] Malik M A, Ghaffar A, Malik S A. Water purification by electrical discharges [J]. Plasma Sources Sci Technol., 2001, 10: 82-91.
- [47] Kokufuta E, Shibasaki T, Nakamura I, *et al.* Degradation of polyethyleneglycol in a localized reaction zone during glow discharge electrolysis [J]. Chem Soc, Chem Commun, 1985: 100-102.
- [48] Tezuka M, Iwasaki M. Oxidative degradation of phenols by contact glow discharge electrolysis [J]. J Denki Kagaku, 1997, 65: 1057-1060.
- [49] Tezuka M, Iwasaki M. Plasma induced degradation of chlorophenols in an aqueous solution [J]. Thin Solid Films, 1998, 316: 123-127.
- [50] Tezuka M, Iwasaki M. Liquid-phase reactions induced by gaseous

- plasma decomposition of benzoic acids in aqueous solution [J]. *Plasmas & Ions*, 1999, (1): 23-26.
- [51] Gao Jin-zhang, Liu Yong-jun, Yang Wu, *et al.* Oxidative degradation of phenol in aqueous induced by plasma from a direct glow discharge [J]. *Plasma Sources Science & Technology*, 2003, 12: 533-537.
- [52] Gao Jin-zhang, Pu Lu-mei, Yang Wu, *et al.* Oxidative degradation of nitrophenols in aqueous solution induced by plasma with submersed glow discharge electrolysis [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2004, 1: 171-176.
- [53] 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(自然科学版)*, 2003, 39(1): 49-53.
- [54] 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): 30-34.
- [55] Gao Jin-zhang, Gai Ke, Lu Quan-fang, *et al.* Plasma induced degradation of aniline in aqueous solution [J]. *Plasma Science & Technology*, 2002, 4 (2): 1243-1251.
- [56] Gao Jin-zhang, Hu Zhong-ai, Wang Xiao-yan, *et al.* Degradation of α -naphthol by plasma in aqueous solution [J]. *Plasma Science & Technology*, 2001, 3(1): 641-646.
- [57] Gao Jin-zhang, Hu Zhong-ai, Wang Xiao-yan, *et al.* Oxidative degradation of acridine orange induced by plasma with contact glow discharge electrolysis [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 390: 154-158.
- [58] Gai Ke, Dong Yan-jie. Liquid phase auramine oxidation induced by plasma with glow discharge electrolysis [J]. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2005, 14: 589-593.
- [59] 谢茂松, 王学林, 杨旭, 等. 用电 - 多相催化技术处理二硝基苯酚工业废水. CN96115545[P]. 1996-08-10.
- [60] 谢茂松, 吴鸣, 徐桂芬, 等. 一种用电 - 多相催化技术治理化肥厂工业废水的方法. CN00122912[P]. 2000.
- [61] Hirai K, Okada T, Kaneko T, *et al.* Development of a plasma source using atmospheric-pressure glow discharge in contact with solution [J]. *Journal of Plasma and Fusion Research*, 2005, 81, (6): 417-418.
- [62] Mizuno T, Ohmori T, Azumi K, *et al.* Confirmation of heat generation and anomalous element caused by plasma electrolysis in the liquid [J]. *Conference Proceedings*, 2000, 70: 75-81.
- [63] 白希尧, 张芝涛, 白敏冬, 等. 非平衡等离子体化学研究现状与进展[J]. *科学通报*, 2002, 47(5): 321-322.

PROGRESS IN RESEARCHES ON ORGANIC WASTEWATER TREATMENT BY GLOW DISCHARGE PLASMA

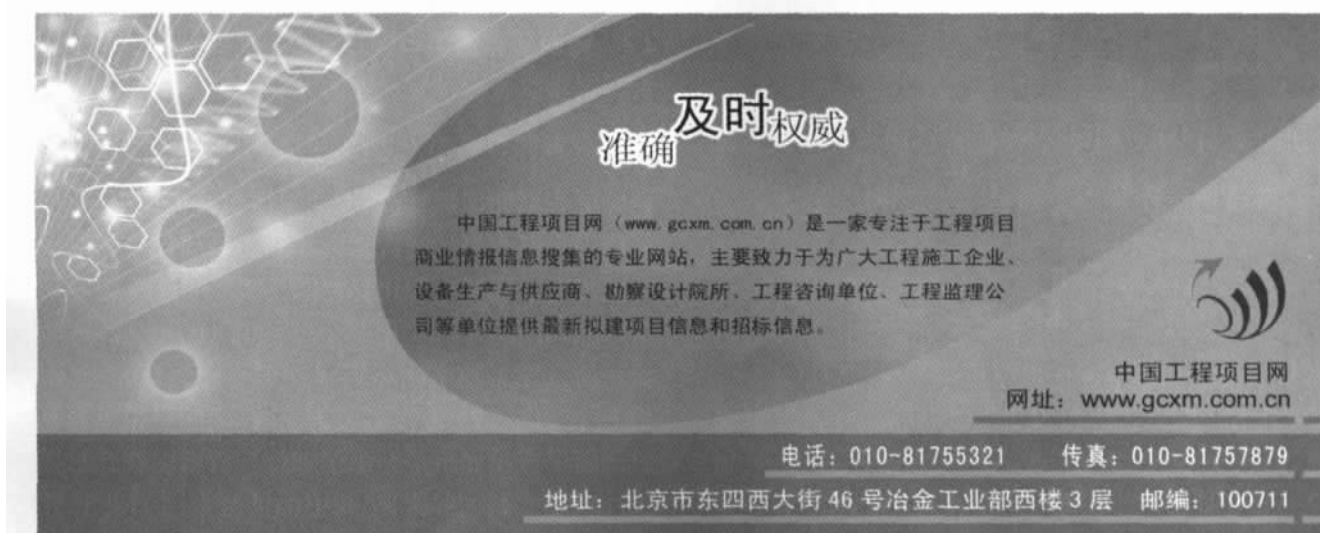
LU Quan-fang¹, YU Jie²

(1. Editorial Department of the University Journal, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;

2. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The characteristics and mechanism of an experimental device with glow discharge plasma for treatment of organic wastewater being difficult to be degraded biologically are reviewed systematically, and the present situation of the researches on glow discharge plasma at home and abroad are introduced in this paper. Furthermore, the problems appeared in the treatment of organic wastewater by this technique and the technique's applicable prospect are discussed.

Key words: organic wastewater treatment; glow discharge; plasma; non-faradic characteristics



准确 及时 权威

中国工程项目网 (www.gcxm.com.cn) 是一家专注于工程项目商业情报信息搜集的专业网站, 主要致力于为广大工程施工企业、设备生产与供应商、勘察设计院所、工程咨询单位、工程监理公司等单位提供最新拟建项目信息和招标信息。

中国工程项目网
网址: www.gcxm.com.cn

电话: 010-81755321 传真: 010-81757879

地址: 北京市东四西大街46号冶金工业部西楼3层 邮编: 100711