

低温等离子体技术处理难降解有机废水的研究进展

屈广周^{1,2}, 李 杰^{3,4}, 梁东丽^{1,2}, 曲 东^{1,2}, 黄懿梅^{1,2}

(¹西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; ²农业部西北植物营养与农业环境重点实验室,

陕西 杨凌 712100; ³大连理工大学静电与特种电源研究所, 辽宁 大连 116024;

⁴工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘 要: 高压放电能够产生低温等离子体, 可引起多种物理和化学效应。该技术处理废水具有高能电子、紫外光、O₃ 等多因素的综合作用, 是集光、电、化学等多种氧化于一体的新型水处理技术, 具有良好的发展前景。本文介绍了低温等离子体技术处理难降解有机废水的作用过程及其机理, 综述了脉冲电晕放电、介质阻挡放电、辉光放电和滑动弧放电等离子体处理有机废水的国内外研究现状和发展趋势, 探讨了这些技术在废水处理中目前存在的处理对象单一、处理工艺成本高等主要问题, 并指出今后要重点优化处理工艺, 降低处理成本和能耗, 着眼于产业应用, 使这项新兴技术尽早应用到实际的工业废水处理中。

关键词: 低温等离子体; 有机废水; 降解; 机理

中图分类号: X 703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-6613 (2012) 03-0662-09

Research progress in organic wastewater treatment by low-temperature plasma discharge technology

QU Guangzhou^{1,2}, LI Jie^{3,4}, LIANG Dongli^{1,2}, QU Dong^{1,2}, HUANG Yimei^{1,2}

(¹College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, Shaanxi, China;

²Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agri-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling 712100, Shaanxi, China; ³Institute of Electrostatics and Special Power, Dalian University of

Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; ⁴Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: The high voltage discharge can produce low-temperature plasma and induce both physical and chemical processes. The processing technology has the comprehensive action of high-energy electron, ultraviolet light, ozone etc. The technology that integrates light, electronic and chemical oxidation into one process has a good development prospect in wastewater treatment. In this paper, the degradation processes and mechanism of organic wastewater by low temperature plasma technology are introduced. The research status and development trend of pulsed corona discharge, dielectric barrier discharge, glow discharge and gliding arc discharge plasma for organic wastewater treatment at home and abroad are summarized. The current main existing problems include single treatment object oriented and high processing cost. In the future, the study about this technique should be focused on the optimization process, the reduction of the processing cost and energy consumption, so that this technology can be applied to practical wastewater treatment as soon as possible.

Key words: low-temperature plasma; organic wastewater; degradation; mechanism

收稿日期: 2011-09-08; 修改稿日期: 2011-11-09。

基金项目: 国家自然科学基金 (21107085) 及国家 863 计划 (2008AA06Z308) 项目。

第一作者及联系人: 屈广周 (1981—), 男, 博士, 讲师, 主要从事低温等离子体水处理技术的研究。E-mail: qugz@nwsuaf.edu.cn。

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 $\cdot\text{OH}$ 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、 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 UV/O_3 、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,关于该技术在有机废水处理方面的研究和应用越来越引起大家的兴趣。

本文作者简要总结了低温等离子体技术处理有机废水的作用过程及其机理,综述了脉冲电晕放电、介质阻挡放电、辉光放电和滑动弧放电等离子体处理有机废水的国内外研究现状和发展趋势,指出了亟待解决的问题和未来的发展方向,以期对今后的研究工作起指导和借鉴作用。

1 低温等离子体水处理技术的基本原理

随着有机物对水体环境污染的不断恶化以及等离子体技术在各领域应用的不断拓展,国内外越来越多的研究者将低温等离子体技术应用到有机污染物的控制中,并对放电降解影响因素和降解机理进行了较为系统的研究,取得了较大的突破^[2-5]。目前研究普遍认同的低温等离子体水处理技术的基本原理是气体放电产生的具有高活性的电子、原子、分子和自由基与各种水体中有机、无机污染物分子进行碰撞和反应,使污染物分子键断裂,形成低毒或无毒的小分子化合物。

低温等离子体是在特定的反应器内,由高压电源向水中或水面之上的空间注入能量产生的^[6]。当高压施加于放电电极与接地电极之间时,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,这些活性物质轰击有机污染物中的 $\text{C}-\text{C}$ 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,能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,气泡内残存的大量离子、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^[7]。此外,等离子体通道内的热能向周围液体传输,导致了很多高温、高压的蒸汽泡的产生,这些蒸汽泡的温度和压力足以形成暂态的超临界水。

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 放电低温等离子体水处理技术

2.1 脉冲电晕放电等离子体水处理技术

脉冲电晕放电等离子体水处理是将脉宽仅为数十至数百纳秒、上升时间极短的超窄高压脉冲周期性施加于废水处理反应系统中,产生重复的脉冲电晕放电,能在常压下获得电子温度很高而离子温度及中性粒子温度很低的低温等离子体。利用高压毫微秒脉冲发生装置在气液混合两相体中发生高压脉冲,在毫微秒级高压脉冲作用下,水雾周围会形

成很高的局部电场。脉冲所产生的电子在其自由行程内可获得很高能量, 当与水分子碰撞时, 就会形成与电子辐射相类似的效果, 产生氧化性 $\cdot\text{OH}$ 和还原性的水生电子(eaq^-), 同时会在水溶液中形成较强的重复性冲击波。另一方面, 电子被加速到一定程度后, 会使 O_2 变成 O_3 , 电极间电晕放电会使气体分子激励状态发生改变而产生紫外光, 从而达到降解有机物的目的。

脉冲放电等离子体技术在环境中早期的应用是处理各种大气污染物, 包括酸性气体 SO_2 和 NO_x 、温室气体 CH_4 以及VOCs等。20世纪80年代末期则有了将脉冲放电等离子体技术用于废水处理的报道, 经过了近三十年的研究和探索, 脉冲放电水处理方法已有了长足的发展。

众多学者利用高压脉冲电晕放电技术对水中多种有机物的降解进行了研究, 并取得了较好的去除效果。如去除水中的苯酚、TNT、氯酚、各种染料、苯己酮、硝基苯酚、硝基苯以及焦化废水、味精废水的预处理等。在对这些有机物处理过程的研究中, 学者们分别采用了不同的反应器, 其中针-板电极形式的脉冲放电系统因可以形成强的电场效应而被广泛应用(图1)。将脉冲放电等离子体应用于废水处理的最初研究中采用的电极形式即单针-板式, 相关的研究由Clements等^[9]报道。此后, 众多学者围绕单针-板电极形式的脉冲放电反应器展开了各项研究^[8-11], 研究的内容涉及染料脱色、典型难生物降解有机物的降解以及反应体系中氧化性物种的产生及其与有机物作用的机理。研究考察了影响有机物降解的因素, 包括脉冲放电体系中的电气因素、反应器结构以及气液条件。对其中代表性的研究成果可归纳如下: 1993年, Locke等^[8]采用单针-板电极形式的脉冲电晕放电系统, 通过在反应体系中加入 Fe^{2+} 形成的芬顿

作用提高了放电体系中苯酚的降解效率, 证明了脉冲放电反应体系中存在紫外光; 同时, 在以 O_2 为载气的放电系统中, 因生成的 O_3 的作用而加速了苯酚的降解; 而反应溶液中缓冲溶液(磷酸盐和碳酸盐等自由基捕收剂)的加入则降低了苯酚的降解效率。华东理工大学的陈银生等^[12-13]采用单针-板电极形式的脉冲放电系统, 以苯酚和氯酚为目标物, 考察了各种因素, 包括电气参数和溶液参数等因素变化对有机物降解效果的影响, 并考察了有机物降解过程中的主要中间产物及脉冲放电降解有机物的相关作用机理^[14]。此外, Sunka等^[15]考察了针-板电极和同轴电极形式的脉冲放电反应体系中溶液电导率、电场强度等因素对氧化性自由基浓度和产生速率的影响, 并证明了针-板电极形式的脉冲放电等离子体体系在放电过程中存在流光通道^[16]。

基于对针-板电极形式的脉冲放电等离子体水处理体系的研究, 其它电极形式的脉冲放电反应器也有所研究, 包括针-针式、多针-板式、线-线式、板-板式、线-板式和线-筒式等^[17-23]。其中, 需要特别说明的是以浙江大学雷乐成为代表的课题组设计出了四针-板电极形式的气液混合脉冲放电等离子体系统, 该电极形式在前期单针-板电极形式的研究基础之上, 增加了放电电极的个数, 由此提高了反应体系的电场强度, 达到提高有机物降解效果的目的。他们的试验结果也证明了这一结论, 即在脉冲电压峰值为20 kV、脉冲频率为150 Hz、电极间距为18 mm的操作条件下, 放电30 min时甲基红的降解率约为99%; 而在脉冲电压峰值为30 kV、脉冲频率为150 Hz、电极间距为20 mm的试验条件下, 放电30 min时邻氯苯酚的降解率约为98.7%。

此外, 为了进一步提高脉冲放电体系的能量效率, 并最大限度地减少脉冲放电电极的腐蚀, 一些学者在脉冲放电体系的电极形式方面做了其它一些新的尝试。如Lukes等^[24]建立了一种新型电极分布形式的气液混合脉冲放电系统, 以提高脉冲放电体系中氧化性物种的生成量。他们在反应体系中放置了两个高压电极, 即一个针式高压电极位于液相, 一个板式高压电极位于气相, 而体系中的网状(材质为玻璃炭)接地电极位于气液界面处, 试验证明了在该反应系统的气相和液相均有 H_2O_2 、 O_3 生成。

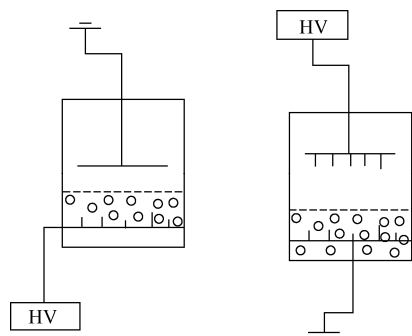


图1 针-板电极形式的脉冲放电水处理反应器

针对脉冲放电技术在废水处理应用中存在的电极腐蚀问题,李杰等^[25]在其研究中建立了一种全新的气液混合脉冲放电水处理体系,研究体系中苯酚的降解效果。研究中将放电电极(长方形不锈钢网)放于一陶瓷管内部,并一同放置于反应器的下部,而将接地电极(不锈钢板)放置于反应器的上部,该反应器的放电流光首先是在气相中产生,伴随着鼓入的气体,通过隔离气液相的陶瓷介质的微孔进入液相,处理液相中的有机物。该反应体系中苯酚的降解试验结果表明,溶液电导率对反应体系中有机物降解率的影响很小。这一脉冲放电水处理系统的研究为脉冲放电技术将来的工业化应用提供了更翔实的试验依据。

随着脉冲放电水处理技术的逐步发展,又出现了将该技术与其它氧化性物种、物理过程或高级氧化过程联合起来降解有机物的报道。巴基斯坦的 Malik 等^[26]研究了脉冲放电等离子体与 O_3 这两种高级氧化工艺结合起来对亚甲基蓝溶液的脱色效果,结果表明,两种水处理过程对染料废水具有协同脱色效果。雷乐成等^[27]报道了存在 O_2 的脉冲放电体系中酸性橙 II 的脱色效果,证明了在相同的实验条件下,有 O_2 存在的脉冲放电体系对染料脱色有更高的能量效率。此外, Lukes 等^[28]和 Hao 等^[29]利用水溶液中脉冲放电过程形成的强紫外光效应,将脉冲放电等离子体过程和粉体 TiO_2 的光催化过程相结合,分别考察了脉冲放电协同光催化反应体系中苯酚和氯酚的降解效果,证明了脉冲放电过程在水溶液中形成的强的紫外光可以诱导其中 TiO_2 的光催化效应,提高有机物的降解效率。大连理工大学和李杰课题组^[30-31]也成功地将脉冲放电等离子体技术同负载型 TiO_2 光催化效应结合,在提高有机物降解率的同时,深入研究了脉冲放电流光对 TiO_2 光催化活性的诱导作用,证明了等离子体-光催化体系中较高活性物种的生成。

综上所述,高压脉冲放电等离子体水处理技术是一个多相反应与传质过程,也是一个多学科结合的课题,影响处理效果的因素很多。目前高压脉冲放电技术在水处理中的研究主要以液相放电为主,多采用针-板式液相放电体系,能量利用率较低、电极容易腐蚀。而针-板式气液两相放电可提高处理水量,增强污染物去除效果,降低能耗,具有广阔的应用前景。在这种放电方式的基础上,

研究能够进一步降低处理成本、提高处理效率的方法是当前的热点之一。另外,高压脉冲放电等离子体与催化剂的联用技术也将是该技术发展的一个方向。

2.2 介质阻挡放电等离子体水处理技术

介质阻挡放电(DBD)又称无声放电,是在放电空间里插入绝缘介质的气体放电。介质可以覆盖在电极上,也可以悬挂在放电空间里。常见的 DBD 结构如图 2 所示^[32],分为 3 种基本类型:①体 DBD,放电发生在平行板或同心圆筒之间;②面 DBD,为 Venugopalan 等^[33]发明,特点是条形或线形电极和平板电极分别接触在介质的两侧;③共板 DBD,两个电极以固定的间隙嵌于同一介质当中,常用于等离子体显示板。

在过去的十几年里,研究者在 DBD 等离子体技术处理有机废水的开发和应用上也进行了许多工作,得到了一些重要的基础数据和结论。Mok 等^[34]利用 DBD 反应器分别处理偶氮染料酸性红 27 和橙黄 II 模拟废水,考察了各自的降解机理、反应条件和反应动力学等。实验结果表明:酸性红 27 的能量消耗率为 0.654 kJ/mg ,反应动力学常数为 0.8。黄兴华等^[35]应用 DBD 对印染废水进行脱色,实验结果表明:合理的电导率对色度的去除起决定作用,DBD 产生的等离子体能够有效地破坏染料分子的发色基团,发生苯环等的开环反应,氧化产生大量的中间产物和有机酸;对于不同性质的染料,改变电极形状可以改善处理效果,经过放电处理后可生化性得到提高。大连理工大学环境电工实验室^[36-37]从 1999 年开始,对双极性纳秒级窄脉冲 DBD 在水中放电的机理进行了深入的研究,并独创性地设计了几种反应器,在对靛蓝废水的处理研究中发现:2 min 内可使溶液的脱色率达到 99%以上。其它科研单位对实际废水的降解进行了尝试性试验并取得一些成果,如南京大学的 Feng 等^[38]采用 DBD 降解敌草隆,处理 14 min 后,敌草隆的去除率达到 99.3%;中国科学院高能物理研究所也在此领域进行了许多基础研究。

从已报道的文献看,目前 DBD 等离子体处理难降解有机废水的研究主要集中在各种放电参数、化学参数等对废水降解率影响的考察方面,并且研究开发出了一些 DBD 反应器。如 Mok 等^[34]的线-

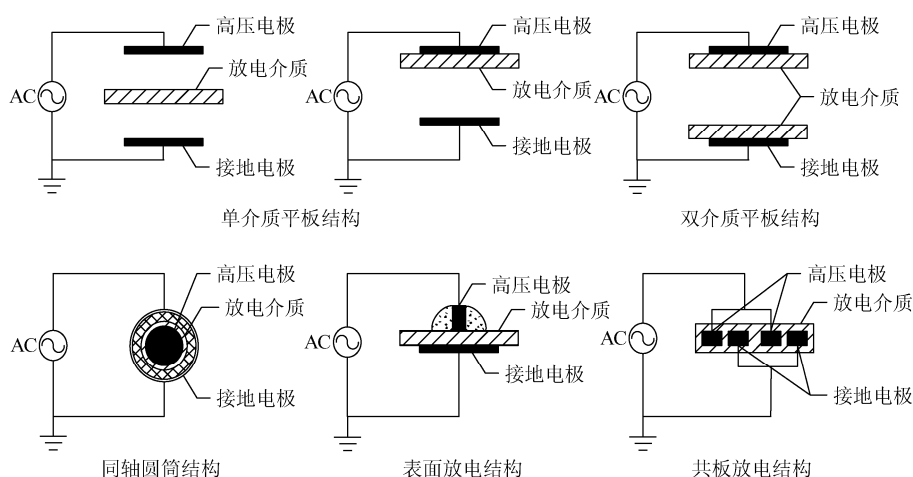


图2 DBD 典型电极结构

筒式 DBD 反应器,以石英作为放电介质,废水储槽作为接地电极,使放电电极与废水体系直接接触,具有降解效率高、可批量处理等优点;Feng 等^[38]的环-筒式 DBD 反应器中储水器制成罐式结构,使得实际反应空间可以调控,更接近于实际应用;大连理工大学的李杰课题组^[39-40]采用螺旋环沿面 DBD 反应器,将气相产生的活性物种喷射到有机废水中,取得了很好的降解效果,这种反应器一方面消除了溶液 pH 值和电导率的影响,另一方面废水对反应器的冷却作用减少了 O_3 的分解。

DBD 可以形成富集粒子、电子、自由基以及激发态原子、分子等高活性粒子的等离子体空间,因此, DBD 等离子体对有机废水降解的机理也是以各种自由基为基础,即利用高压放电诱发产生多种强氧化性的活性物质(如 $\cdot OH$ 、 H_2O_2 和 O_3 等),尤其是 $\cdot OH$ 几乎无选择性地与废水中任何有机污染物反应,将有机物彻底氧化分解,生成 CO_2 、 H_2O 或矿物质盐^[37, 41-42]。另外, DBD 等离子体还具有独特光、热、电等物理效应,可使有机物分子产生多种复杂的物理化学变化,相互协同降解废水中的有机污染物。

尽管 DBD 具有电子密度高、可在常压下运行的特点,已在印染废水处理方面体现出较突出的优势。但是,多数研究均针对不同的模拟体系进行,因此目前各机理的提出更具有各体系的特点,统一的理论框架尚未形成仍需要更深入的研究和佐证。

2.3 辉光放电等离子体水处理技术研究进展

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(图 3),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。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,使周围溶剂迅速气化而形成稳定的蒸气鞘,持续产生如 $\cdot H$ 、 $\cdot OH$ 、 H_2O_2 等高活性粒子^[43],这些高活性粒子在普通的电化学反应中几乎不易得到,但在辉光放电中可以产生。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,特别适用于有机废水的消毒和净化^[44]。

1985 年, Kokufuta 等^[45]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

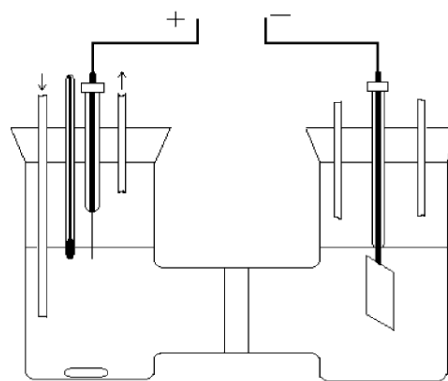


图3 辉光放电等离子体水处理装置

终氧化为 CO_2 和 H_2O 。20 世纪 90 年代, Tezuka 等^[46-47]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, 得到了很好的处理效果, 根据对中间产物的分析提出: 有机物的降解是由等离子体和阳极附近液面产生的 $\cdot\text{OH}$ 进攻引起的。西北师范大学的高锦章及其合作者^[48-51]利用辉光放电在降解水中有机污染物方面做了大量的工作, 研究发现: 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 值、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%; 当加入 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 Fe^{2+} 时, 只需 1 min 就可将有机物彻底矿化, COD 去除率达到 95%^[52-53]。另外, 他们还研究了茜素红、甲基橙、吡啶橙等染料废水的辉光放电电解过程, 处理效果十分明显^[54-56]。

辉光放电等离子体从产生到现在已历时五十多年, 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, 目前存在处理效率低、时间长、电极寿命短、处理成本高等诸多问题。

2.4 滑动弧放电等离子体水处理技术研究进展

滑动弧放电等离子体的废水处理技术主要在法国和阿尔及利亚^[57]。近年来, 中国、美国和罗马尼亚等东欧地区也开展了相关的研究^[58-59]。浙江大学热能研究所的杜长明^[60]首先提出了气液两相滑动弧等离子体降解有机废水的处理方法(图 4), 此方法大大提高了反应接触面积, 具有能量转化率高而能耗小、可连续处理、反应器廉价等多种优点, 展现出良好的应用前景。

杜长明等^[61-64]用气液两相放电装置处理苯酚和 4-氯酚溶液, 研究了不同放电条件下对降解效果的影响, 包括电极材料、放电电压、溶液初始 pH 值、初始浓度和气体类型等因素。结果表明: 电极材料为铁、放电电压为 10 kV、溶液初始 pH 值为酸性或中性、气体为 O_2 时有机污染物降解效果最好。由于滑动弧等离子体能量较集中, 初始浓度在 250~1000 mg/L 的苯酚溶液, 其降解率在相同的时间范围均达 90% 以上, 初始浓度越大, 绝对降解量越多, 所以降解对象尤其适用于高浓度的废水 (>1000 mg/L); 并用 GC-MS 检测降解后的产物, 结果发现: 苯环开环, 有羧酸生成。孙晓丹^[65]研究了气液滑动弧放

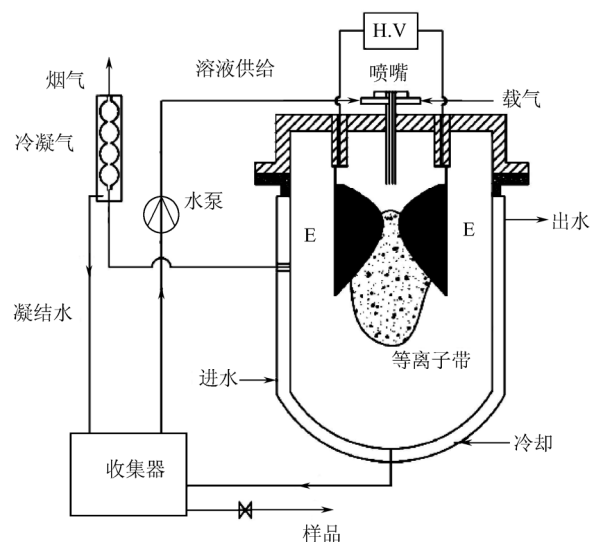


图4 气液两相滑动弧放电等离子体水处理装置

电处理初始 COD 为 1813 mg/L 的甲基紫溶液, 降解率达 99%。Radu 等^[66]用有三电极的气液两相放电装置降解活性蓝 137, 考察了不同载气(空气、 Ar 、 N_2 和 O_2) 对脱色率的影响。结果表明: O_2 气氛下生成更多的 $\cdot\text{OH}$, 脱色率达 90% 以上; 溶液脱色过程中, pH 值从 6 下降到 3 左右, 导电率大幅度上升。Moussa 等^[67-68]用液相处理装置和气液两相处理装置同时处理核废弃有机溶剂三磷酸丁酯, 发现起主要降解作用的是 $\cdot\text{OH}$, 并用核磁共振、红外光谱和气相色谱对降解产物作了分析。研究表明: 三磷酸丁酯的主要降解产物是 CO_2 和 H_3PO_4 , 用气液两相装置的降解速率比单独的液相处理装置的降解速率快。

为了进一步提高滑动弧等离子处理有机污染物的效率, 许多研究者采用了加入不同催化剂的方法。Ghezzer 等^[69]用气相滑动弧等离子降解蒽醌酸绿 25 时, 加入 TiO_2 , 结果表明: 对于浓度为 80 $\mu\text{mol/L}$ 的蒽醌酸绿 25, 在 TiO_2 浓度为 2 g/L 时, 15 min 内溶液完全脱色, 180 min 内 COD 的去除率为 93%; 不加 TiO_2 时, 15 min 内溶液脱色率为 46%, 180 min 内 COD 的去除率为 84%。Kheira 等^[70]研究表明: 气相滑动弧等离子体降解全氟化表面活性剂 Forafac 1110, 加入 TiO_2 后, 污染物的降解率加快, TiO_2 为锐铁晶形时对污染物的降解效果好于 TiO_2 为金红石的效果。

国内外对滑动弧等离子体在废水处理方面的研究已有较多的探讨, 但由于起步较晚, 大多数还

都停留在实验阶段,有关真正的实际工业废水的处理以及投入到实际应用中的研究报道还非常少。该技术目前存在的问题有:对废水处理机理和各种因素对处理效果的影响规律的研究还不够,在如何降低能耗、提高降解效率以及放电过程中电场如何分布等问题还待进一步的研究。

3 结 语

总结了国内外关于高压放电低温等离子体技术在水处理中的研究,就处理对象而言,目前研究主要集中在对模拟染料废水的脱色上,也有部分研究水的消毒杀菌和废水中酚类等有机物的降解,但很少有在实验中处理高电导率的实际废水,而实际工程应用更是凤毛麟角,尤其是辉光放电和滑动弧放电等离子体技术;就处理工艺而言,特别是反应器的设计主要着眼于实验研究,处理水量小,而且设备的投资大,处理成本相对较高,而且受各种条件因素的影响较大;从目前研究的结果来看,尽管低温等离子体水处理技术的处理效率较高,在优化的条件下,可达到 90%以上,但是目前大多数研究仍侧重在条件因素的考察上,有关水处理的机理和规律以及对等离子体的诊断的研究也不够,这也是阻碍其在工业上的广泛应用的原因之一。因此,今后的研究应该集中在:①开发高效节能的电源设备;②设计结构合理的与电源匹配的反应器;③研究低温等离子体产生的各种放电方式、有关参数及影响因素,并组合、优化工艺,以获得尽可能大空间利用率和好的处理效果;④降低处理成本和能耗,着眼于产业应用,使这项新兴技术尽早应用到实际工程中去。尽管低温等离子体在水处理中的应用还存在上述诸多问题,但不可否认它是一项有着广阔应用前景的水处理高级氧化技术。这项技术同时具备活性自由基氧化、光化学氧化、超临界水氧化、液电空化降解、高温热解等多项水处理方法的综合效应,因而具有适用性广、有机物去除率高、无二次污染、使用能源清洁的特点,已经被认为是处理难降解有机物、有毒有害物质的最佳方法之一,在未来的水处理领域中具有一定的发展前景。

参 考 文 献

[1] 陈杰璐. 低温等离子体化学及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 34-38.

- [2] 张仁熙, 侯健, 侯惠奇. 等离子体技术在环境保护中的应用(上)[J]. 上海化工, 2000 (20): 4-5.
- [3] 张仁熙, 侯健, 侯惠奇. 等离子体技术在环境保护中的应用(下)[J]. 上海化工, 2000 (21): 4-5.
- [4] 朱元石. 等离子体技术在废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2004 (9): 13-16.
- [5] Locke B R, Sato M, Sunka P, et al. Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45 (3): 882-905.
- [6] 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.
- [7] 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 (12): 5-8.
- [8] Sharma A K, Locke B R, Arce P, et al. A preliminary study of pulsed streamer corona discharge for the degradation of phenol in aqueous solution [J]. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 1993, 10 (2): 209-219.
- [9] Sato M, Ohgiyama T, Clements J S. Formation of chemical species and their effects on microorganisms using a pulsed high-voltage discharge in water[J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 1996, 32 (1): 106-112.
- [10] Sugiarto A T, Ito S, Ohshima T, et al. Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water[J]. *Journal of Electrostatics*, 2003, 58 (1-2): 135-145.
- [11] Sun B, Sato M, Clements J S. Use of a pulsed high-voltage discharge for removal of organic compounds in aqueous solution[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1999, 32 (15): 1908-1915.
- [12] 陈银生, 张新胜, 袁渭康. 高压脉冲电晕放电等离子体降解废水中苯酚[J]. 环境科学学报, 2002, 22 (5): 567-570.
- [13] 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): 1269-1273.
- [14] 陈银生, 张新胜, 常胜, 等. 脉冲放电等离子体降解水溶液中有机的作用机理探索[J]. 环境科学学报, 2005, 25 (1): 113-116.
- [15] Sunka P, Babicky V, Clupek M. Generation of chemically active species by electrical discharges in water[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 1999, 8 (2): 258-265.
- [16] Sunka P. Pulse electrical discharges in water and their applications[J]. *Physics of Plasmas*, 2001, 8 (5): 2587-2594.
- [17] 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, 56 (1): 152-156.
- [18] 何正浩, 邵瑰玮, 王万林, 等. 脉冲电晕放电处理焦化废水的研究[J]. 高电压技术, 2003, 29 (4): 29-31.
- [19] 李胜利, 障英慧, 龙森, 等. 高压脉冲放电处理含氯废水的影响因素探讨[J]. 水资源保护, 2006, 22 (1): 87-91.
- [20] Sato M, Tokita K, Sadakata M, et al. Sterilization of microorganisms by a high-voltage, pulsed discharge underwater[J]. *International Chemical Engineering*, 1990, 30 (4): 695-698.
- [21] Ohshima T, Okuyama K, Sato M. Effect of culture temperature on high-voltage pulse sterilization of *Escherichia coli*[J]. *Journal of Electrostatics*, 2002, 55 (3-4): 227-235.
- [22] 李胜利, 李劲, 王泽文, 等. 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.
- [23] 朱承驻, 董文博, 潘循哲, 等. 等离子体降解水相中有机物的机理研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22 (4): 428-433.
- [24] Luke S P, Appleton A T, Locke B R. Hydrogen peroxide and ozone formation in hybrid gas-liquid electrical discharge reactors[J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2004, 40 (1): 60-67.
- [25] Li J, Sato M, Ohshima T. Degradation of phenol in water using a gas-liquid phase pulsed discharge plasma reactor[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515 (9): 4283-4288.
- [26] Malik A, Ubaid-Ur-Rehman, Ghaffar A. Synergistic effect of pulsed corona discharges and ozonation on decoloration of methylene blue in water[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2002, 11 (3): 236-240.
- [27] Yang B, Zhou M H, Lei L C. Synergistic effects of liquid and gas phase discharges using pulsed high voltage for dyes degradation in the presence of oxygen[J]. *Chemosphere*, 2005, 60 (3): 405-411.
- [28] Lukes P, Clupek M, Sunka P, et al. Degradation of phenol by under-water pulsed corona discharge in combination with TiO_2 photocatalysis [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2005, 31 (4-6): 285-294.
- [29] 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 Chemistry and Plasma Processing*, 2006, 26 (5): 455-468.
- [30] Wang H J, Li J, Quan X, et al. Formation of hydrogen peroxide and degradation of phenol in synergistic system of pulsed corona discharge and TiO_2 photocatalysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141 (1): 336-343.
- [31] Wang H J, Li J, Quan X, et al. Enhanced generation of oxidative species and phenol degradation in a discharge plasma system coupled with TiO_2 photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 83 (1-2): 72-77.
- [32] Wangner H E, Brandenburg R, Kozlov K V, et al. The barrier discharge: Basic properties and applications to surface treatment[J]. *Vacuum*, 2003, 71 (3): 417-436.
- [33] Venugopalan M, Jones R A. Chemistry of dissociated water vapor and related systems[J]. *Chemical Reviews*, 1966, 66 (2): 133-160.
- [34] Mok Y S, Jo J O. Degradation of organic contaminant by using dielectric barrier discharge reactor immersed in wastewater[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2006, 34 (6): 2624-2629.
- [35] 黄兴华, 王黎明, 关志成, 等. 脉冲电压处理染料废水[J]. 高电压技术, 2002, 38 (6): 10-15.
- [36] Zhang R B, Zhang C, Cheng X X, et al. Kinetics of decolorization of azo dye by bipolar pulsed barrier discharge in a three-phase discharge plasma reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142 (1-2): 105-110.
- [37] 靳承铀. 介质阻挡放电反应器在水处理中的实验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2003.
- [38] Feng J W, Zheng Z, Luan J F, et al. Gas-liquid hybrid discharge-induced degradation of diuron in aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164 (2-3): 838-846.
- [39] Li J, Song L, Liu Q, et al. Degradation of organic compounds by active species sprayed in a dielectric barrier corona discharge system[J]. *Plasma Science and Technology*, 2009, 11 (2): 211-215.
- [40] 宋玲. 气相介质阻挡放电活性粒子喷射降解水中有机污染物的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [41] 吴向阳, 仰榴青, 储金字, 等. DBD 等离子体处理废液技术[J]. 化工环保, 2002, 22 (2): 111-114.
- [42] 陈伯通, 罗建中, 刘芳. DBD 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 (5): 45-48.
- [43] Sengupta S K, Singh O P. Contact glow discharge electrolysis: A study of its chemical yields in aqueous inert-type electrolytes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1994, 369 (1-2): 113-120.
- [44] Tezuka M, Iwasaki M. Liquid-phase reactions induced by gaseous plasma: Decomposition of benzoic acids in aqueous solution[J]. *Plasmas & Ions*, 1999, 2 (1): 23-26.
- [45] Kokufuta E, Shibasaki T, Nakamura I, et al. Degradation of polyethyleneglycol in a localized reaction zone during glow discharge electrolysis[J]. *Journal of the Chemical Society: Chemical Communications*, 1985, 2: 100-102.
- [46] Tezuka M, Iwasaki M. Plasma induced degradation of chlorophenols in an aqueous solution[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 316(1-2): 123-127.
- [47] Tezuka M, Iwasaki M. Liquid-phase reactions induced by gaseous plasma decomposition of benzoic acids in aqueous solution[J]. *Plasmas & Ions*, 1999, 2 (1): 23-26.
- [48] Gao J Z, Liu Y J, Y W, et al. Oxidative degradation of phenol in aqueous induced by plasma from a direct glow discharge[J]. *Plasma Sources Science & Technology*, 2003, 12 (4): 533-537.
- [49] Gao J Z, Pu L M, Yang W, et al. Oxidative degradation of nitrophenols in aqueous solution induced by plasma with submersed glow discharge electrolysis[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2004, 1 (2): 171-176.
- [50] Gao J Z, Gai K, Lu Q F, et al. Plasma induced degradation of aniline in aqueous solution[J]. *Plasma Science & Technology*, 2002, 4 (2): 1243-1251.
- [51] Gao J Z, Hu Z A, Wang X Y, Degradation of α -naphthol by plasma in aqueous solution[J]. *Plasma Science & Technology*, 2001, 3 (1): 641-646.
- [52] Lu Q F, Yu J, Gao J Z, et al. Glow discharge induced hydroxyl radical degradation of 2-naphthylamine[J]. *Plasma Science & Technology*, 2005, 7 (3): 2856-2859.
- [53] Gao J Z, Yu J, Lu Q F, et al. Plasma degradation of 1-naphthylamine by glow discharge electrolysis[J]. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 2004, 7 (10): 1715-1720.
- [54] Gao J Z, Wang X Y, Hu Z A. Plasma degradation of dyes in water with contact glow discharge electrolysis[J]. *Water Research*, 2003, 37 (2): 267-272.
- [55] 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.
- [56] Gao J Z, Hu Z A, Wang X Y, et al. Oxidative degradation of acridine orange induced by plasma with contact glow discharge electrolysis[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 390 (1-2): 154-158.
- [57] Brisset J L, Moussa D, Doubla A, et al. Chemical reactivity of discharges and temporal post-discharges in plasma treatment of

- aqueous media: Examples of gliding discharge treated solutions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47 (16): 5761-5781.
- [58] Burlica R, Kirkpatrick M J, Locke B R. Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water[J]. *Journal of Electrostatics*, 2006, 64 (1): 35-43.
- [59] Porter D, Poplin M D, Holzer F, et al. Formation of hydrogen peroxide, hydrogen, and oxygen in gliding arc electrical discharge reactors with water spray[C]//42nd IAS Annual Meeting, Industry Applications Conference, Tallahassee: IEEE Industry Applications Society, 2007: 1119-1123.
- [60] 杜长明. 滑动弧放电等离子体降解气相及液相中的有机污染物的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [61] Yan J H, Du C M, Li X D, et al. Degradation of phenol in aqueous solutions by gas-liquid gliding arc discharges[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2006, 26 (1): 31-40.
- [62] 杜长明, 严建华, 李晓东, 等. 气液两相滑动弧放电降解 4-氯酚溶液的研究[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26 (13): 89-93.
- [63] 李晓东, 杜长明, 严建华, 等. 气液两相滑动弧等离子体降解高浓度有机废水的研究[J]. 工程热物理学报, 2006, 27(S2): 237-239.
- [64] 孙晓丹, 严建华, 李晓东, 等. 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[J]. 能源工程, 2006 (1): 32-35.
- [65] 孙晓丹. 滑动弧等离子体降解模拟有机废水的初步研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2006.
- [66] Radu B, Michael J K, Wright C F, et al. Organic dye removal from aqueous solution by glid arc discharges[J]. *Journal of Electrostatics*, 2004, 62 (4): 309-321.
- [67] Moussa D, Brisset J L, Hnatiuc E, et al. Plasma-chemical destruction of triaurylamine issued from nuclear laboratories of reprocessing plants[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006, 45 (1): 30-33.
- [68] Moussa D, Brisset J L. Disposal of spent tributylphosphate by gliding arc plasma[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 102 (2-3): 189-200.
- [69] Ghezzer M R, Abdelmalek F, Belhadj M, et al. Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 72 (3-4): 304-313.
- [70] Kheira M K, Fatiha A, Amine K, et al. TiO_2 assisted degradation of a pemuorinated surfactant in aqueous solutions treated by gliding arc discharge[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 50(11): 373-379.

(上接第 661 页)

- [3] Katsuya Ueno, Hirozumi Mizushima. New glycerol carbonate glycoside compound for manufacture of glycerol glycoside useful as glyceroglycolipid precursor and moisturizer: US, 0213517A1[P/OL]. 2007-09-13.
- [4] Okutsu Munehisa, Kitsuki Tomohito. Process for the preparation of glycerol carbonate: US, 6495703B1[P/OL]. 2002-12-17.
- [5] Franklin Strain. Carbonate-haloformate of glycerol and method of producing same: US, 2446145[P/OL]. 1948-06-27.
- [6] Kim Sang Cheol, Kim Yong Hwan, Lee Hyuk, et al. Lipase-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from renewable glycerol and dimethyl carbonate through transesterification[J]. *J. Mol. Catal. B: Enzymatic*, 2007, 49: 75-78.
- [7] Gabriel Rokicki, Pawel Rakoczy, Pawel Parzuchowski, et al. Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: Glycerol carbonate[J]. *Green Chemistry*, 2005, 7: 529-539.
- [8] Cho Han Jun, Kwon Hye Mi, Park Dae Won. Synthesis of glycerol carbonate from ethylene carbonate and glycerol using immobilized ionic liquid catalysts[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, 16: 679-683.
- [9] Okutsu Munehisa, Kitsuki Tomohito. Process for the preparation of glycerol carbonate: EP, 11566042A1[P/OL]. 2001-11-21.
- [10] 褚昭宁. 甘油法合成缩水甘油的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
- [11] Sylvain Claude, Zéphirin Mouloungui, Jeong Woo Yoo, et al. Method for preparing glycerol carbonate: US, 6025504[P/OL]. 2000-02-15.
- [12] Yoo J W, Mouloungui Z. Catalytic carbonylation of glycerin by urea in the presence of zinc mesoporous system for the synthesis of glycerol carbonate[J]. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2003, 146: 757-760.
- [13] Jimil George, Yogesh Patel, Pradip Munshi. Methanol assisted selective formation of 1,2-glycerol carbonate from glycerol and carbon dioxide using $^n\text{Bu}_2\text{SnO}$ as a catalyst[J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2009, 304: 1-7.
- [14] Michele Aresta, Angela Dibenedetto, Francesco Nocito, et al. A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: The role of the catalyst, solvent and reaction conditions[J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 257: 149-153.
- [15] Bruker D8 FOCUS 粉末 X 射线衍射仪标准 PDF 卡片库.
- [16] Dubois Jean Luc, Aresta Michele. Synthesis process of polyol carbonate from polyols, conducted in using a solvent selective for polyols carbonates: EP, 2174937A1[P/OL]. 2010-04-14.