

多电极介质阻挡放电等离子体 处理印染废水中试研究

王红涛^{1*}, 樊子文¹, 茹临锋², 李婉婷¹

(1. 太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 太原 030024;
2. 赛莱默(中国)有限公司, 上海 200051)

摘要:采用多电极介质阻挡放电低温等离子体处理印染废水进行中试研究。考察容积为 15 L 的反应器在不同的输入电压、脉冲频率、溶液初始浓度、气体流速等条件下对甲基橙溶液的降解效果。结果表明,降解效果随输入功率电压的增加而先增加后降低,且在 100 V 时降解效果最佳,50 mg/L 的甲基橙溶液 20 min 的脱色效率为 98.08%,200 mg/L 的甲基橙溶液 60 min 的脱色效率为 99.12%;对 50 mg/L 的甲基橙溶液 20 min COD 的降解率为 29%,连续降解 60 min COD 的降解率达 57%。同时,气体流速也是工业应用中需要重视的影响因素之一。

关键词:多电极介质阻挡放电;低温等离子体;印染废水;甲基橙

中图分类号:X791

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)04-0222-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.043

Pilot study on treatment of printing/dyeing wastewater by multi-electrode dielectric barrier discharge (MDBD) plasma

WANG Hong-tao^{1*}, FAN Zi-wen¹, RU Lin-feng², LI Wan-ting¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Xylem (China) Co., Ltd., Shanghai 200051, China)

Abstract: Multi electrode dielectric barrier discharge (MDBD) low temperature plasma is used for pilot study on treating with printing/dyeing wastewater. The degradation of methyl orange solution over MDBD plasma is evaluated in a reactor with a treatment capacity of 15 L under different input voltage, pulse frequency, initial concentration of solution and gas flow rate. The results show that the degradation effect of methyl orange increases firstly and decreases then with the increase of input power voltage, and reaching the best at 100 V. The decolorization efficiency of 50 mg·L⁻¹ methyl orange solution reaches 98.08% after 20 minutes of degradation, and that of 200 mg·L⁻¹ methyl orange solution reaches 99.12% after 60 minutes of degradation when the input power voltage is 100 V. The degradation rate of COD for 50 mg·L⁻¹ methyl orange solution over MDBD plasma has reached 29% in 20 minutes and 57% in 60 minutes when the input power voltage is 100 V. In addition, gas flow rate is one of the important factors that affecting degradation effect in industrial application.

Key words: multi-electrode dielectric barrier discharge (MDBD); low temperature plasma; printing/dyeing wastewater; methyl orange

染料和纺织行业的快速发展产生了大量印染废水,具有成分复杂、有机物含量高、毒性大、难生物降解的特点^[1-2],每印染加工 1 t 纺织品耗水 100 ~ 200 t,其中 80%~90%成为废水排出,印染废水的排放量占废水总排放量的 35%,废水排放量和污染物总量分别位居全国工业部门的第二位和第四位,是我国重点污染行业之一^[2-3]。

高级氧化水处理技术通过生成自由基降解水中难降解有机物,具有氧化过程无选择性、氧化性强等特点,受到了越来越多的关注,现阶段应用于印染废水处理的主要有催化氧化、芬顿试剂氧化、湿式氧

化、超临界水氧化法等。

低温等离子体技术^[4-6]作为一种高级氧化技术,是在室温和大气压下,由高压电场产生巨大数量的性质活泼的离子,从而将大分子的难降解有机物氧化成小分子无毒无害的物质。其中介质阻挡等离子体技术不仅结合了自由基氧化、紫外光降解、臭氧氧化等多种高级氧化技术的优势,还具有放电均匀稳定、电子密度高、安全、高效的特点,能够有效地分解废水中的染料分子,为印染水的处理提供了新的途径^[7-8]。已经有许多学者进行了等离子体及与其他技术联用处理各种有机废水的研究^[9-12],但处理

收稿日期:2021-04-20;修回日期:2022-02-20

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC0408602)

作者简介:王红涛(1977-),男,博士,副教授,研究方向为水污染控制,通讯联系人,wanghongtao@tyut.edu.cn。

水量都较少,大多停留在实验阶段。

本试验针对等离子体水処理技术存在的问题,提出甲基橙溶液模拟印染废水,通过采用多电极并列分布在反应器中,增大等离子体放电影响区域,进行中试研究。

1 试验部分

1.1 反应装置

本实验采用多电极介质阻挡放电等离子体处理装置,具体见图 1、图 2,容积为 15 L,3 根螺丝不锈钢棒作为高压电极置于石英玻璃管内,有机溶液作为低压电极,气体通过装置顶部的进气管进入石英玻璃管进行电离后,携带电离产生的活性粒子通过底部曝气装置分散于有机溶液内部,活性粒子与有机污染接触反应。详细参数如下。

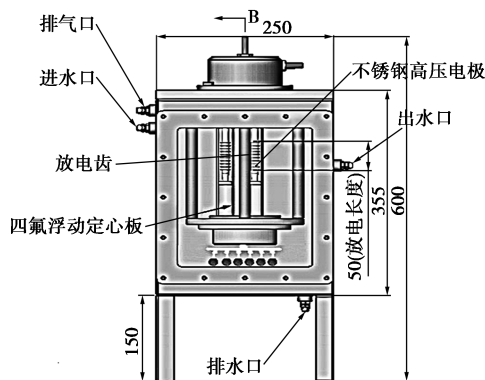


图 1 低温等离子体发生器示意图

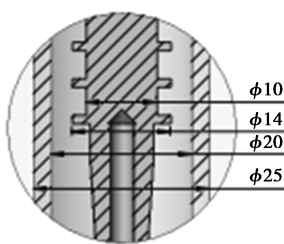


图 2 电极部分示意图

(1) 反应器材料均为不锈钢与聚四氟乙烯等制作。外部尺寸:反应器总高 60 cm,长宽均为 25 cm。

(2) 放电介质采用耐高温且稳定性高的石英玻璃管,外径 2.5 cm,内径 2.0 cm,管壁厚 0.25 cm。

(3) 实验采用新型锯齿状的高压电极,通过实验发现锯齿状钢棒比圆柱状的电极棒更易产生稳定的微放电通道,反应装置放电间隙采用单边 3 mm,钢棒直径 $\phi 14$ mm。

(4) 曝气装置的选择。采用 6 个微曝气头均匀

放置在反应器底部,产生的臭氧等活性物质能更均匀充分地对待反应液体接触,提高了气液传质效率,更有利于有机物的降解^[13]。

(5) 数字调制器的作用。通过调制脉冲可有效抑制 DBD 反应器加热效应,节省能量且利于臭氧的产生。

1.2 实验试剂及仪器

试剂:甲基橙,分析纯;COD 试剂 HR。

主要仪器:CTP-2000K 等离子电源、AL-104 分析天平、DRB200 消解仪、DR900 便携式比色计、2000 型可见分光光度计、LZB-10 玻璃转子流量计、PC-07 数字调制器。

1.3 分析方法

1.3.1 甲基橙溶液浓度测定

甲基橙的最大吸收波长为 465 nm^[1],配置一定浓度的甲基橙溶液。制作甲基橙浓度的标准曲线,如图 3 所示。浓度在 0~20 mg/L 的范围内甲基橙的浓度和吸光度满足朗伯比尔定律。

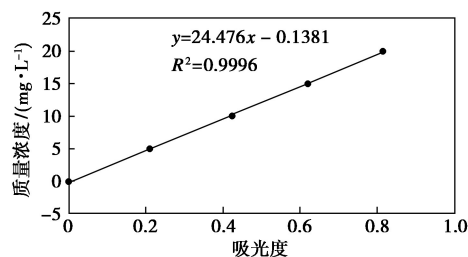


图 3 甲基橙溶液标准曲线

甲基橙降解率为:

$$\eta = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\%$$

式中, A_0 为溶液初始吸光度; A 为处理后溶液吸光度。

1.3.2 甲基橙溶液化学需氧量 COD 的测量及去除率的测定

将 2 mL 的被检测试样加入试剂瓶中,待 COD 消解仪的温度升至 150℃时将消解仪的试剂瓶放入其中消解 2 h。消解结束后,温度降到 120℃以下,取出冷却至室温,放入到 COD 检测仪中读数。测量时用空白试剂校零,随后置入样品消解液的试剂瓶,读数即为样品中的 COD 的含量。

COD 去除率的计算公式为:

$$\text{COD}(\%) = [(COD_0 - \text{COD})/\text{COD}_0] \times 100\%$$

式中, COD_0 为溶液初始 COD 值; COD 为处理后溶液 COD 值。

1.3.3 能量效率评价

G50 是指当目标污染物的浓度降解到初始浓度

的 50% 时,单位输入能量所能降解目标污染物的量,单位为 $\text{g}/\text{kWh}^{[5,14]}$ 。应用于工业生产当中时,耗能是衡量是否适用的重要指标之一,故以等离子体电源输入系统的电能作为能量输入参数。

1.4 多电极介质阻挡放电对甲基橙废液的降解

配制 15 L 50 mg/L 的甲基橙溶液,调节调压器至 100 V 电压值,调节电源频率至放电效果最大状态约 4 kHz,对甲基橙溶液进行降解。

2 结果与讨论

2.1 放电时间对处理效果的影响

分别配置 50、150 mg/L 的甲基橙溶液,通气速率为 16 L/min,电源输出电压 100 V,电源输出电流最终稳定的 1 A,脉冲频率设置为 300 Hz,占空比为 50 的条件下,考察放电时间对其进行降解的影响。

由图 4、图 5 实验结果可知,中试装置对高、低浓度甲基橙都有较好的脱色效率。随着时间的增加,最终都可以达到几乎完全脱色的效果。等离子体放电时间的长短决定了能耗的大小,在放电稳定的条件下,单位时间内产生的 O_3 及 $\text{OH}\cdot$ 等活性离子的数量是相对稳定的,污染物的去除效率一般随着处理时间的延长而增加,但是随着放电时间的延长,甲基橙降解速率开始下降,同时有刺鼻的气味产生,这是由于随着甲基橙浓度的降低,放电产生的 O_3 不能与有机物粒子充分接触反应,从而使产生的

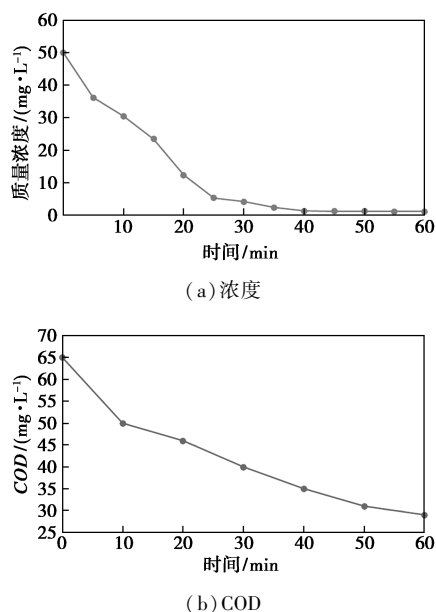


图 4 50 mg/L 甲基橙溶液浓度及 COD 值随反应时间变化

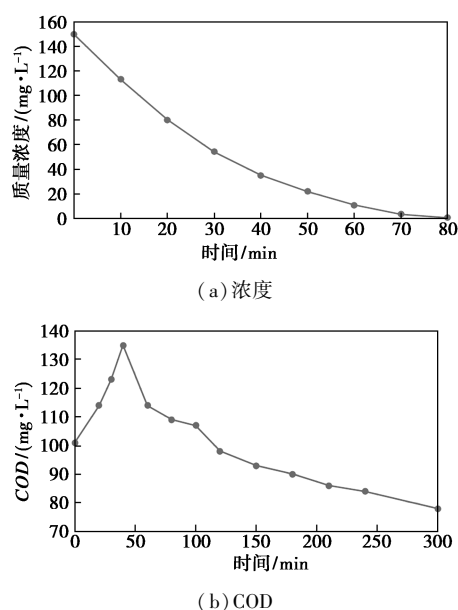


图 5 150 mg/L 的甲基橙溶液浓度及 COD 值随反应时间变化

臭氧脱离液相,从排气口处溢出。王保伟等^[15]及刘钟阳等^[14,16]发现在反应气氛为空气的情况下,柱筒式的介质阻挡放电更容易产生臭氧,对甲基橙废液的脱色效果臭氧起主导作用。

溶液的 COD 变化明显要滞后于色度变化,且最终 COD 的降解效果远低于甲基橙脱色效果。这是由于 O_3 及 $\text{OH}\cdot$ 等活性离子首先对甲基橙的主要发色基团 $\text{N}=\text{N}$ 双键率先进行破坏,导致溶液色度的降低,但无法在同一时间段将其完全分解,雪晶等^[17]发现介质阻挡放电等离子体法对于结构复杂稳定的大分子有机物有着较好的降解效果。150 mg/L 的甲基橙溶液降解过程中 COD 在反应开始的短时间内 COD 值有个短暂的上升过程,分析原因是甲基橙属于难氧化有机物,实验室通过重铬酸钾测得 COD 值比实际值偏低,如 50 mg/L 甲基橙溶液理论 COD 值为 78 mg/L,实验测得的数值为 65 mg/L。实验开始阶段,大分子有机物断键生成小分子有机物(有机酸类化合物等),进而使原本不能被重铬酸钾氧化的 $-\text{N}=\text{N}-$ 基团与萘环的共轭体系^[18]经过等离子处理后产生新的物质,被降解为可被重铬酸钾氧化的物质,从而导致测得 COD 值增大。反应继续进行,活性物质不断生成,使小分子有机酸等化合物进一步降解,最终 COD 浓度下降。

从甲基橙的脱色效率和 COD 降解效率分析,等离子体水处理技术虽然可以通过增加处理时间获得较好的处理效果,但是在处理后期活性粒子不能被

充分利用和增加能耗,从经济成本考虑等离子体水处理技术可以作为预处理与其他工艺联合。

2.2 放电电压的影响

配置 50、200 mg/L 的甲基橙溶液,通气速率为 16 L/min,脉冲频率设置为 300 Hz,占空比为 50 的条件下,考察放电电压对其进行降解的影响。

如图 6 所示,20 min 内的 50 mg/L 甲基橙降解效率在 100 V 电压时达到最大值。在电压小于 100 V 时,介质阻挡放电的强度由于电压的升高而增加,产生臭氧的效率也增加,甲基橙的降解效率随电压升高而增大;电压大于 100 V 时,甲基橙的降解效率随电压升高而降低,分析原因,当电压大于 100 V 时,介质阻挡放电的热效应越来越明显,溶液温度升高,溶液温度升高导致臭氧溶解度降低及臭氧分解。

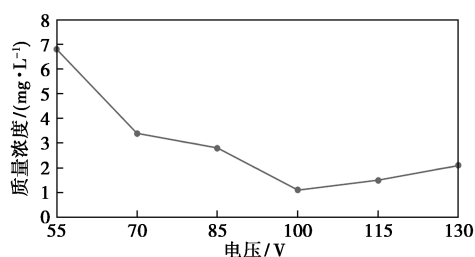


图 6 溶液浓度随输入电压的变化

图 7 为 200 mg/L 甲基橙在不同电压随时间的浓度变化曲线,125、150 V 电压下,甲基橙最终的降解效果较差,在反应进行到 30 min 后,色度基本不会进一步下降,同时在 20 min 后水温已有明显的升高。在 100 V 的电压情况下,连续放电 3 h 溶液水温仅略有提升。

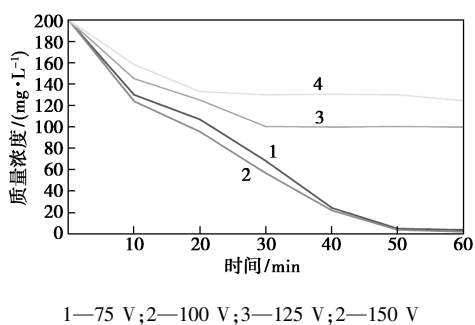
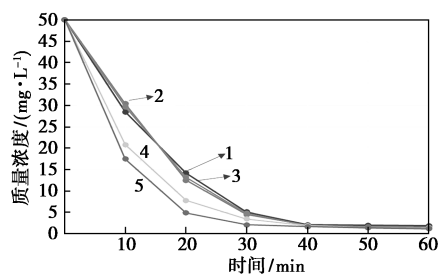


图 7 不同电压下浓度随时间的变化

2.3 脉冲频率的影响

配置 50 mg/L 的甲基橙溶液,通气量为 16 L/min,电源输出电压 100 V,占空比为 50 的条件下,探究脉冲频率的变化对甲基橙溶液的影响,调制器的频率调节范围为 10~1 000 Hz。

由图 8 可知,甲基橙的降解效果随着脉冲频率的升高而增加,但是效果不是很明显,30 min 后基本能达到统一降解效果。王宝伟等^[15]调制频率的增加促进了臭氧的生成且有利于能量产率的提高。郭艳花^[19]发现等离子体放电过程,功率随着放电频率增加而增加,所以考虑处理成本,脉冲频率最佳为 700 Hz。



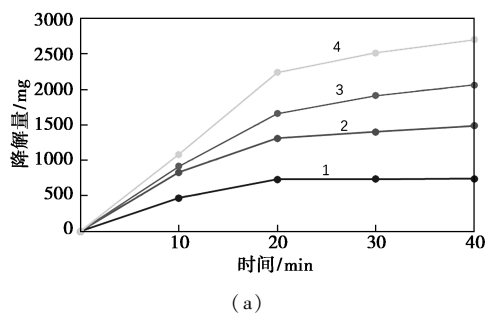
1— $f=100$; 2— $f=300$; 3— $f=500$; 4— $f=700$; 5— $f=900$

图 8 溶液浓度随时间的变化

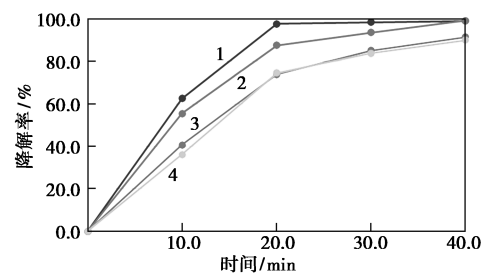
2.4 初始甲基橙质量浓度的影响

配置不同浓度的甲基橙溶液,在通气量为 16 L/min,电源输出电压 100 V,脉冲频率为 700 Hz 的条件下,对其进行降解。

由图 9 知,随着反应进行,甲基橙初始浓度的不同,甲基橙的降解率和绝对降解量也是不同的,同一时间节点上,初始浓度越高,绝对降解量越高。分析原因是一定条件下等离子体放电产生的活性粒子量



(a)



(b)

1— $c=50$ mg/L; 2— $c=100$ mg/L; 3— $c=150$ mg/L; 4— $c=200$ mg/L

图 9 不同初始浓度溶液降解量及降解率随反应时间的变化

一定,由于污染初始浓度高,增加放电过程产生的臭氧等活性物质与有机物的有效碰撞变多,能够更充分地与溶液反应,从而说明等离子体放电水处理技术适合高浓度的有机废水。

3 结论

(1)处理装置的容积为 15 L,可以通过增加放电电极数目来增加处理水量,进一步推进工业化应用,装置底部设曝气系统,放电产生的活性物质通过微气泡形式进入液体,提高了活性物质的传质效率。

(2)该反应器对甲基橙废液的色度去除效果好,在通气量为 14 L/min,电源输出电压 100 V,脉冲频率设置为 700 Hz,占空比为 50 的条件下,50 mg/L 的甲基橙溶液 20 min 的脱色效率为 98.08%,COD 的降解率为 29%。虽然可以通过增加放电时间来提高 COD 降解效率,但是考虑到处理成本问题,采用等离子体水处理技术作为预处理与其他工艺联合,具有更好的实际应用意义。等离子体放电过程伴随着一定程度的热效应,尤其与生物处理工艺联合使用时,在低温天气,有助于提高生物处理效率。

(3)由于反应装置的电极组件部分为等离子放电发生的核心部件,与储存反应溶液的反应箱相对独立,当工业化应用时电极部分采用相同参数时,试验测得的最佳电压等参数具有一定的实际借鉴价值;即使电极部分的参数,如电极棒材质、放电间隙等改变,试验测得的规律性也有一定的指导意义。

(4)多电极介质阻挡放电在处理高浓度染料废水时可以获得更高的能量效率。染料初始质量浓度为 50 mg/L,功率电压为 100 V 时反应器 G50 能效为 28.13 g/kWh;初始浓度为 200 mg/L 时,G50 能效达到最高为 64.29 g/kWh。

(5)采用该方法处理印染废水,电极不直接与废液接触,不易被腐蚀,阻挡介质采用稳定性较高的石英材质,无需进行频繁的检修及更换,且不需要添加其他化学药剂,运行成本主要为反应所需的电能。处理 50 mg/L 的甲基橙溶液,20 min 色度降解彻底,耗电 0.03 kWh,电费按 0.5 元/kWh 计算,吨水运行成本为 1.11 元。在实际应用处理更大体量的高浓度废液时,介质阻挡放电形成的微通道放电结构,产生臭氧等活性物质的能力受影响较小,废液又能在更长的时间内处于较高浓度状态,使得活性物质与污染物的有效碰撞增加,活性物质的利用效率更高。

实际应用中,可以利用介质阻挡放电将废液降解至较低浓度后,再由生物处理等工艺进一步降解,保证了处理效果的同时也降低了能耗,节省了成本。

参考文献

- [1] 徐梦.降膜介质阻挡放电等离子体降解甲基橙[D].天津:天津大学,2017.
- [2] 谭军,许海军,韦晓燕,等.印染废水深度处理及回收技术现状与发展[J].化工管理,2019,(35):71-72.
- [3] 陈晓燕,何秉宇,张雯.印染废水处理研究进展[J].纺织导报,2018,(3):3.
- [4] 黄俊.纳米催化剂辅助大气压 DBD 等离子体对染料甲基橙的降解研究[D].杭州:浙江理工大学,2015.
- [5] 马可可,周律,辛怡颖,等.低温等离子体技术用于废水处理的研究进展[J].应用化工,2019,48(1):153-158.
- [6] 孙玉.低温等离子体处理印染废水的效能及机理研究[D].上海:东华大学,2016.
- [7] 杨长河,曹志荣,丁堃,等.介质阻挡放电等离子体处理酸性大红 GR 废水[J].水处理技术,2012,(5):102-106.
- [8] 武海霞,陈卫刚,张薇薇,等.介质阻挡放电处理水中有机污染物研究进展[J].水处理技术,2018,44(11):19-25.
- [9] Wang J, Sun Y, Feng J, et al. Degradation of triclocarban in water by dielectric barrier discharge plasma combined with TiO₂/activated carbon fibers: Effect of operating parameters and byproducts identification[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 300: 36-46.
- [10] Tao X, Wang G, Huang L, et al. A novel two-level dielectric barrier discharge reactor for methyl orange degradation[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 184(3): 480-486.
- [11] Ma S, Kim K, Chun S, et al. Plasma-assisted advanced oxidation process by a multi-hole dielectric barrier discharge in water and its application to wastewater treatment [J]. Chemosphere, 2019, 243: 125377.
- [12] Chen M, Chu W. Degradation of antibiotic norfloxacin in aqueous solution by visible-light-mediated C-TiO₂ photocatalysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 219/220(12): 183-189.
- [13] 王红涛,吕永康.介质阻挡放电等离子体/微曝气协同处理苯酚废水[J].工业水处理,2015,35(12):67-70.
- [14] 刘钟阳.放电等离子体合成臭氧及应用中一些问题的研究[D].大连:大连理工大学,2002.
- [15] 王伟伟,苏会娟,姚淑美.O₂ 介质阻挡放电微等离子体制备 O₃ [J].化工学报,2020,71(2):746-754.
- [16] 刘钟阳,吴彦,王宁会.DBD 等离子体反应器放电功率测量的研究[J].仪器仪表学报,2001,22(S2):78-79,83.
- [17] 雪晶,陈砺,王红林,等.介质阻挡放电等离子体对茜素红溶液的降解[J].化工学报,2007,(10):2595-2600.
- [18] 孙广垠,宋萌.低温等离子体技术降解甲基橙染料废水[J].中国给水排水,2016,(21):96-99.
- [19] 郭艳花.DBD 等离子体导电特性研究[D].郑州:郑州大学,2010.■