

# 液相放电等离子体与臭氧协同处理 KN-B 染料废水的实验研究

张波, 许小红, 吴春笃

(江苏大学环境学院, 江苏镇江 212013)

**摘要:** 为了提高液相放电等离子体技术产生的活性自由基浓度, 提出液相放电等离子体与臭氧联用技术处理 KN-B 染料废水。该联用技术相对于单一技术在处理 KN-B 染料废水 90 min 后脱色率提高 26.4%, COD 去除率提高 22.4%。液相放电等离子体技术单独使用以及与臭氧联用处理 KN-B 染料废水的降解反应均符合一级动力学特征。通过测定联用方法与单一方法产生  $\cdot\text{OH}$  相对浓度, 表明联用方法提高了  $\cdot\text{OH}$  的浓度, 具有很好的协同性。

**关键词:** 等离子体; 臭氧; 动力学; 羟基自由基; 协同性

中图分类号: X703.1; O646.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)01-0070-04

## Experimental study on treatment of KN-B wastewater by coupling liquid-phase discharge plasma and ozone

ZHANG Bo, XU Xiao-hong, WU Chun-du

(School of Environment, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** In order to increase the production of hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ) concentration by liquid-phase discharge plasma, the method of coupling liquid-phase discharge plasma and ozone is proposed. The dyeing wastewater of KN-B is degraded by the coupling method and the single method. Compared with the single method, the coupling method has a high decoloration rate and the COD removal rate. After 90 min, the decoloration rate and the COD removal rate increase respectively by 26.4%, 22.4%. The KN-B degradation by the coupling method and the single method accords with the first-order kinetics. The  $\cdot\text{OH}$  concentration is increased by the coupling method. The cooperative analysis of the coupling technique is proved by measuring the relative  $\cdot\text{OH}$  concentration with the different methods.

**Key words:** plasma; ozone; kinetics; hydroxyl radical; cooperativity

由于液相放电等离子体产生的活性自由基浓度不能满足所有高浓度、难生物降解废水的处理要求, 对于如何提高活性自由基浓度一直是研究的热点。而提高活性自由基浓度有 2 个研究方向: 一方面, 通过研制具有脉冲前沿陡峭、脉冲宽度窄优点的纳秒级高压脉冲电源来实现提高放电强度, 从而提高活性自由基的数量<sup>[1-3]</sup>, 但提高放电强度的同时, 必然减少放电电极的使用寿命, 提高设备制造成本和运行成本; 另一方面, 将液相放电等离子体与其他高级氧化方法联用, 通过 2 种方法协同作用来提高活性物质的浓度<sup>[4-7]</sup>, 该方法较前者可以在相对温和的实验条件下就能实现提高活性物质浓度的目的, 具有一定的优势。

笔者通过液相放电等离子体方法、臭氧氧化方法、液相放电等离子体与氧气联用方法、液相放电等离子体与臭氧联用方法对 KN-B 染料废水进行降解实验, 对比降解效果, 同时分析各方法的降解动力学特征。通过不同方法产生的  $\cdot\text{OH}$  相对浓度的测定, 研究联用方法的协同性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置

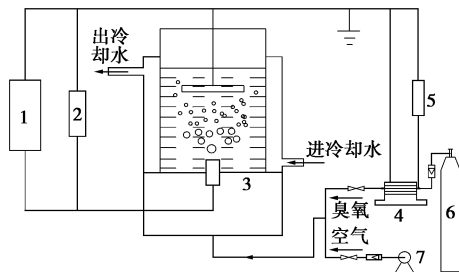
实验装置主要由 3 部分组成: 电源部分、放电反应器部分以及气源部分, 如图 1 所示。电源部分包括高压脉冲电源, 由电压表(Q3-V 型静电电压表)和示波器(P5205 高压差分探头及 TDS3000 示波器,

收稿日期: 2008-08-25; 修回日期: 2008-10-23

基金项目: 江苏省“六大人才高峰”专项(06-G-029); 江苏省高校自然科学基金资助项目(06KJD610041)

作者简介: 张波(1975-), 男, 博士生, 讲师, tabol@126.com, 主要从事水处理高级氧化技术的研究; 吴春笃(1962-), 男, 教授, 博士生导师, 从事绿色氧化技术在环境污染防治技术中的应用研究, wcdjujs@126.com。

美国 Tektronic 公司)组成的电参数测量仪器。放电反应器为圆柱形,由 2 部分组成:Φ90 mm 有机玻璃管和 Φ110 mm 底座。两部分通过螺纹连接,便于拆装、维护。有机玻璃管放置待处理废水,为主反应区。底座为进气室。脉冲高压电极为 Φ0.45 mm 的不锈钢毛细管,接地极为 Φ60 mm 的金属板。采用间歇式处理废水方式,管壁间使用下进上出式冷却水控制主反应区由于高压脉冲放电产生焦耳热所引起的温度上升现象。当实验需要直接使用臭氧氧化方法处理废水时,可将放电反应器中的不锈钢毛细管喷头换成臭氧曝气头,去除接地板电极即可。气源部分由空气、氧气气源和臭氧气源组成,根据实验需要,通过气阀开关控制不同的进气种类。



1—高压脉冲电源;2—电参数测量仪器;3—放电反应器;  
4—臭氧发生器;5—臭氧发生器电源;6—氧气钢瓶;7—气泵

图 1 实验装置示意图

## 1.2 药品及分析方法

染料废水的配制采用活性黑 5 染料,即 KN-B 偶氮染料,分子式  $C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6 \cdot 4Na$ , 相对分子质量为 991.8,最大吸光波长为 595 nm,由宁波明州化工染料有限公司提供。

废水的脱色效果采用 752N 型紫外可见分光光度计测量,测量水样的最大吸光度  $A$ ,并按式(1)计算脱色率:

$$\text{脱色率}(\eta) = (A_0 - A) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中  $A_0$  为处理前水样吸光度,  $A$  为处理后水样吸光度。

水样的 COD 检测采用重铬酸钾法,通过测定水样处理前后的  $COD_{Cr}$  值,按下式计算  $COD_{Cr}$  去除率:

$$COD_{Cr} \text{ 去除率}(100\%) = (COD_{C0} - COD_{Cr}) / COD_{C0} \times 100\%$$

式中  $COD_{C0}$  为处理前水样  $COD_{Cr}$  值,  $COD_{Cr}$  为处理后水样  $COD_{Cr}$  值。

实验的  $\cdot OH$  相对浓度的测定方法为:用蒸馏水在烧杯中配制  $5 \times 10^{-4}$  mol/L 浓度的对苯二甲酸溶液 1 L,使用磁力搅拌器搅拌,过夜,再使用浓度 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液调节溶液电导率到 150  $\mu S/cm$ 。

将配制好的溶液置于中高压脉冲放电装置的反应容器中,通入气量 300 mL/min,各种方法下实验 30 min 后取样 5.00 mL,加入 pH = 7.4 的磷酸钠缓冲溶液 5.00 mL。使用荧光分光光度计 (Cary Eclipse, Australia Varian Australia Pty. Ltd) 测定溶液荧光性,使用波长 315 nm 进行激发,在 340 ~ 625 nm 波长收集样品的荧光光谱<sup>[8]</sup>。

## 1.3 实验方法

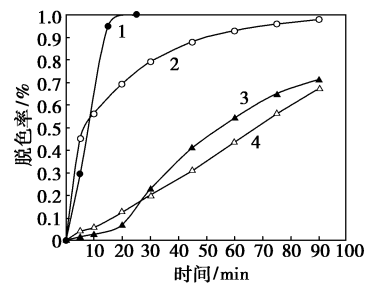
液相放电等离子体方法、臭氧氧化方法、液相放电等离子体与氧气联用方法、液相放电等离子体与臭氧方法联用对 KN-B 染料废水进行实验,比较 4 种方法下废水的脱色效果及 COD 去除的情况,并且考察各种方法下对污染物质的降解反应动力学特征。

用荧光分光光度法间接测定不同方法产生的  $\cdot OH$  相对浓度,通过对相对浓度进行比较,探讨联用方法的协同性机理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 脱色效果对比

液相放电等离子体方法、臭氧方法、液相放电等离子体与氧气联用方法、液相放电等离子体与臭氧联用方法,4 种方法下对 KN-B 染料废水的脱色情况见图 2。



1—臭氧;2—等离子体+臭氧;3—等离子体;4—等离子体+氧气  
 $U = 1100$  V,  $L = 3$  cm,  $Q = 300$  mL/min,  $C_{O_3} = 40.18$  mg/L

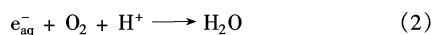
图 2 不同方法对 KN-B 的脱色率影响

由图 2 可知,臭氧方法对 KN-B 的脱色率最高、最快,在实验时间  $t = 25$  min 时,脱色率高达 99.91%;液相放电等离子体与臭氧的联用方法相对于剩下的 2 种方法在脱色方面也有比较大的优势,在  $t = 90$  min 时,脱色率为 97.58%,高出液相放电等离子体方法 26.4 个百分点;和液相放电等离子体与氧气联用方法相比,液相放电等离子体方法在实验开始阶段的 0 ~ 20 min 内脱色率较低,而当实验时间  $t$  在 30 ~ 90 min 时,脱色率则高出与氧气的联用

方法,  $t = 90 \text{ min}$  时高出幅度为 4.09 百分点。

液相放电等离子体方法在脱色方面较臭氧氧化方法有一定的劣势, 这可以解释为: KN-B 染料的显色是由于分子中苯环、偶氮以及萘环所形成的大共轭体系引起的, 臭氧的氧化能力足以断裂其中偶氮键, 使其脱色; 另外, 臭氧氧化方法单独实验时使用了臭氧曝气头, 相对于液相放电等离子体方法的不锈钢毛细管喷头, 对臭氧向液相中传质有着更好的效果。

相对于液相放电等离子体方法单独使用, 其与臭氧联用之后在脱色方面有非常显著的提高; 而在与氧气联用时, 脱色效果反而下降, 这主要可以解释为: KN-B 染料废水基础水质呈酸性, 在氧气充足的情况下, 由高压脉冲放电产生的水合电子  $e_{\text{aq}}^-$  在  $\text{H}^+$  大量存在时发生式(2)反应而失去活性<sup>[9]</sup>, 显然,  $e_{\text{aq}}^-$  数量的下降会影响到其他产生活性自由基的链式反应形成, 从而导致脱色率降低。



## 2.2 COD 去除效果的对比

对 COD 去除率的考察可以用来评估 4 种方法对难降解有机污染物的矿化能力。在  $U = 1100 \text{ V}$ 、 $L = 3 \text{ cm}$ 、 $Q = 300 \text{ mL/min}$ 、 $C_{\text{Ozone}} = 40.18 \text{ mg/L}$  的试验条件下, 4 种方法对 KN-B 染料废水的 COD 去除效果见表 1 所示。

表 1 4 种方法对 KN-B 染料废水的 COD 去除效果

序号	方法	COD 去除率/%	
		30 min	90 min
1	臭氧	7.62	30.61
2	等离子体 + 臭氧	19.05	60.81
3	等离子体	7.81	38.41
4	等离子体 + 氧气	9.85	35.31

表 1 分别给出了 4 种方法在实验时间  $t$  为 30 min 和 90 min 时 COD 的去除率。  $t = 90 \text{ min}$  时, 与臭氧的联用方法 COD 去除率最高为 60.81%, 臭氧氧化方法的 COD 去除率最高为 30.61%, 其中, 与臭氧的联用方法较单独使用液相放电等离子体方法在 COD 去除率方面提高了 22.4 百分点, 但与氧气联用 COD 去除率却略有下降。由此可见, 与臭氧的联用方法提高了液相放电等离子体方法的矿化能力。

根据 2.1 小节和 2.2 小节研究可得, 4 种方法对 KN-B 废水脱色能力与 COD 去除能力上并不对应。臭氧氧化方法虽然脱色效果较好, 但是其矿化能力最弱, 这主要是因为: 其他 3 种方法均能产生氧

化能力高于臭氧的  $\cdot\text{OH}$ , 在断裂相对较容易的偶氮键时, 这种高氧化能力的优势未能体现, 并且由于臭氧氧化方法使用了臭氧曝气头, 较好的臭氧传质效果在实验数据上得到了臭氧氧化方法有着更好的脱色能力这一结果。而一旦对 KN-B 分子中苯环、萘环继续开环时,  $\cdot\text{OH}$  的氧化能力优势体现。相对较高的 COD 去除率即证明了液相放电等离子体方法比臭氧方法有着更高的矿化能力。

## 2.3 降解反应动力学分析

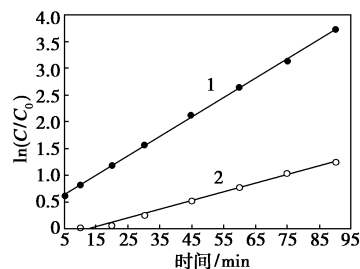
液相放电等离子体方法降解水中有机污染物时, 由于放电初期, 系统中活性自由基数量有限且并未达到产耗平衡, KN-B 染料降解速率主要限制因素为以  $\cdot\text{OH}$  为代表的活性自由基浓度; 当放电系统中产生的活性物自由基浓度达到平衡时, 有机污染物降解的动力学特征方程可表示为:

$$dC/dt = -KC^n \quad (3)$$

文献[10]研究表明, 4-氯酚废水使用脉冲电晕放电等离子体方法处理时, 降解符合一级反应动力学, 因此, 假设液相放电等离子体方法降解 KN-B 染料废水降解符合一级反应动力学特征即  $n = 1$ , 通过积分, 则一级动力学方程可表示为:

$$-\ln C/C_0 = Kt + A \quad (4)$$

图 3 为液相放电等离子体方法单独使用以及与臭氧联用之后处理 KN-B 废水的一级反应动力学拟合图。由图 3 可知, 与臭氧联用之后对 KN-B 染料的降解反应仍符合一级反应动力学方程, 并且系统中  $\cdot\text{OH}$  在到达平衡时所需要的时间上由原来的 10 min 缩短到 5 min, 说明联用方法产生  $\cdot\text{OH}$  等活性自由基的速率较快。



1—等离子体 + 臭氧; 2—等离子体

$U = 1100 \text{ V}$ ,  $L = 3 \text{ cm}$ ,  $Q = 300 \text{ mL/min}$ ,  $C_{\text{Ozone}} = 40.18 \text{ mg/L}$

图 3 不同方法对 KN-B 降解动力学的影响

表 2 给出了液相放电等离子体方法单独使用, 以及分别与氧气、臭氧联用之后降解 KN-B 废水拟合的降解反应动力学特征参数, 拟合相关系数  $R^2$  均在 0.99 以上, 并且与氧气联用后降解反应不再符

合一级反应动力学特征,而为零级反应动力学特征。

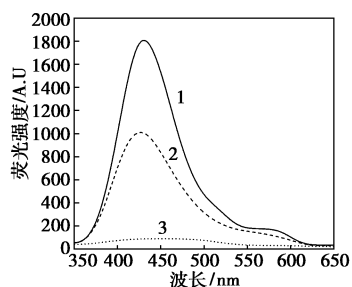
表 2 不同方法下降解反应动力学特征参数

方法	级数	动力学方程	K	R <sup>2</sup>
等离子体 + 臭氧	1	$-\ln(C/C_0) = 0.0363t + 0.4536$	$0.0363 \text{ min}^{-1}$	0.9996
等离子体 + 氧气	0	$\eta = 0.0075t - 0.0142$	$0.0215 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$	0.9975
等离子体	1	$-\ln(C/C_0) = 0.0162t - 0.1969$	$0.0162 \text{ min}^{-1}$	0.9934

## 2.4 联用方法协同性分析

由于臭氧方法本身具有一定的 COD 去除能力和极强的脱色能力,为了考察联用方法的协同性,本部分检测了不同方法下系统中的·OH 相对浓度。

由图 4 可知,经过液相放电等离子体与臭氧联用方法处理的水样荧光性最高,液相放电等离子体方法单独使用时水样荧光性次之,而臭氧氧化方法处理的水样几乎没有荧光性。从而间接地说明,液相放电等离子体系统中,随着臭氧的加入,系统中·OH 的浓度得到提高。



1—等离子体 + 臭氧; 2—等离子体; 3—臭氧

$U = 1100 \text{ V}$ ,  $L = 3 \text{ cm}$ ,  $Q = 300 \text{ mL}/\text{min}$ ,  $C_{\text{Ozone}} = 40.18 \text{ mg}/\text{L}$

图 4 不同方法下 HTA 荧光光谱图

在放电系统中通入的臭氧与污染物反应一般有 3 条途径:一是  $\text{O}_3$  通过亲核或亲电作用直接参加反应;二是溶于水的  $\text{O}_3$  通过强电场作用分解中产生性能更活泼的·OH 和活性氧  $\text{O}_2^-$  污染物的反应;三是  $\text{O}_3$  最终会分解为  $\text{O}_2$ , 在水中增加了溶解氧<sup>[11]</sup>。实验通过对·OH 相对浓度的测定验证了第 2 条途径的存在。

综上所述,与液相放电等离子体方法相比,其与臭氧的联用方法有着更高的脱色能力和矿化能力,原因是:联用方法不但是 2 种单一方法能力的叠加,并且 2 种方法的联用提高了系统中·OH 浓度,表明

液相放电等离子体与臭氧的联用方法具有较好的协同性。

## 3 结语

(1)液相放电等离子体与臭氧联用降解 KN-B 染料废水 90 min,脱色效果,比单独使用液相放电等离子体方法提高了 26.4 百分点;COD 去除率方面则提高了 22.4 百分点。

(2)液相放电等离子体方法单独使用以及与臭氧联用处理 KN-B 染料废水时,降解反应均符合一级动力学特征,而与氧气联用时降解反应符合零级动力学特征。拟合的相关系数  $R^2$  都在 0.99 以上。

(3)液相放电等离子体与臭氧联用方法,相对于单独使用液相放电等离子体方法在产生·OH 的浓度上有明显提高,证明了 2 种方法的联用具有很好的协同性。

## 参考文献

- [1] 李胜利,向浩,李劲.实验用 ns 级脉冲高压电源的研制[J].高压技术,2000,26(1):14-16.
- [2] Yan K, Heesch J M, Nair S A, et al. A triggered spark-gap switch for high-repetition rate high-voltage pulse generation[J]. J Electrostatics, 2003, 57(1):29-33.
- [3] Yan K, Smulders H W M, Wouters P A A F, et al. A novel circuit topology for pulsed power generation[J]. J Electrostatics, 2003, 58:221-228.
- [4] Grymonpré D R, Finney W C, Locke B R. A aqueous-phase pulsed streamer corona reactor using suspended activated carbon particles for phenol oxidation: Model-data comparison[J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54:3095-3105.
- [5] Grymonpré D R, Sharma A K, Finney W C, et al. The role of Fenton's reaction in aqueous phase pulsed streamer corona reactors[J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 82:189-207.
- [6] Koprivanac N, Kušić H, Vujević D, et al. Influence of iron on degradation of organic dyes in corona[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 117:113-119.
- [7] 潘理黎,严国奇,郑飞燕,等.高压电晕与臭氧联用降解硝基苯酚[J].环境科学,2005,26(6):115-118.
- [8] Sahni M, Locke B R. Quantification of hydroxyl radicals produced in aqueous phase pulsed electrical discharge reactors[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45:5819-5825.
- [9] 吴彦,张若兵,许德玄.利用高压脉冲放电处理废水的研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(3):51-55.
- [10] 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):1269-1272.
- [11] Benitez F J, Acero J L, Garcia J, et al. Purification of cork processing wastewaters by ozone, by activated sludge, and by their two sequential applications[J]. Water Research, 2003, 37:4081-4090. ■