

新型两级 DBD 等离子体反应器 处理印染废水的研究

陶旭梅*, 王国伟, 刘得璐, 宋佳佳, 李肖晓, 叶庆国
(青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042)

摘要:首次采用新型两级介质阻挡放电(DBD)等离子体反应器对铬黑 T、甲基橙等多种模拟印染废水进行降解处理。本反应器具有放电空间大、可连续处理废水等优点,对印染废水具有良好的降解效果。铬黑 T、亚甲基蓝、甲基橙的降解率均可达到96%以上,亚甲基蓝的 COD 降解率达到77%。考察了在该反应器中甲基橙的初始 pH、初始质量浓度以及放电电压对甲基橙降解率的影响。结果表明,新型两级 DBD 等离子体反应器处理甲基橙的适宜放电电压为110 V,较低的初始质量浓度和酸性利于甲基橙的降解。

关键词:新型两级介质阻挡放电;等离子体;印染废水;甲基橙

中图分类号:0643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)10-0142-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.10.035

A novel two-stage DBD plasma reactor for dyeing wastewater degradation

TAO Xu-mei*, WANG Guo-wei, LIU De-lu, SONG Jia-jia, LI Xiao-xiao, YE Qing-guo
(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: A novel two-stage dielectric barrier discharge plasma reactor has been proposed and applied for degradation of chrome black T, methyl orange and other model wastewaters. The reactor can be applied for continuous wastewater treatment with large discharge space. The degradation rate of chrome black T, methylene blue and methyl orange can reach more than 96% and the COD degradation rate of methylene blue can achieve 77%. The effect of the initial pH, initial concentration and discharge voltage on the degradation of methyl orange is investigated. The results show that the optimum voltage of the two-stage dielectric barrier discharge plasma reactor is 110V. Low initial concentration and acidic pH value are beneficial to the degradation of methyl orange.

Key words: two-stage dielectric barrier discharge; plasma; dyeing wastewater; methyl orange

印染废水作为一种典型的难降解工业废水,具有质量浓度高、色度深、碱性大、水质变化大、成分复杂等特点。印染废水主要包括苯系、苯胺、萘系、蒽醌及联苯胺类等难降解有机物。据统计,我国每生产1 t染料,大约排放744 m³的废水^[1]。现有的传统废水处理技术中吸附法以及膜分离法由于具有较高的吸附和分离能力而被广泛应用,但同时也具有再生性差、成本高、容易造成二次污染等缺点;生物处理法清洁无污染的特点受到人们的关注,但其处理周期长、效果不稳定、抗冲击能力差的缺点也逐渐暴露出来。相比以上传统的处理技术,处理效率高、不造成二次污染的高级氧化技术受到越来越多研究人员的关注,根据产生自由基方式的不同,高级氧化技术分为光催化氧化法、Fenton 及类 Fenton 氧化法、臭氧氧化法及低温等离子体氧化法等^[2]。

低温等离子体氧化法由于产生臭氧、高能活性粒子等活性物种,不需要添加反应试剂,处理过程简

单,容易实现控制,从而备受实验室研究者的青睐。低温等离子体技术的核心就是等离子体反应器的设计,反应器的电极发展比较迅速,从单一的电晕放电式针-板反应器^[3]、板-板式反应器^[4]发展到复杂的填充式反应器^[5-6]以及鼓泡式介质阻挡反应器^[7]等。但以上反应器多存在放电空间小,臭氧、高能粒子扩散度低,液态流动性差等缺点。本文中设计出一种新型两级介质阻挡放电等离子体反应器,该反应器能有效地提高空间利用率,增大等离子体与废水的接触面积,实现两级放电与废水的连续处理。并且探究出了甲基橙废水在该新型两级介质阻挡放电等离子体反应器中的最佳降解条件。

1 实验部分

1.1 反应器装置图

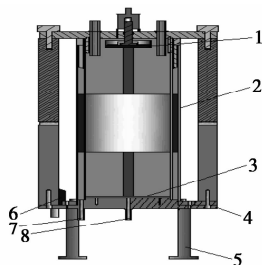
图1为DBD等离子体废水处理反应器。该装置包含两级放电,其中第一级的高压电极为悬于水

收稿日期:2016-03-16

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(51308315)

作者简介:陶旭梅(1982-),女,副教授,研究方向为等离子体化学和工艺、废水处理、高效催化剂制备及C₁化学,通讯联系人,0532-84022881,taoxumei@qust.edu.cn。

面上方一定距离的镀有绝缘层的平板电极,低压电极为位于反应器底部的平板电极,内管内的废水与底部平板电极相连,由于废水的导电性,因此也可以看成低压电极。第一级放电发生后,两平板电极之间的废水在放电产生的高能电子、臭氧及紫外光的作用下得到一定程度的处理。第二级放电的高压电极为缠绕在外筒外表面的不锈钢网,低压电极为位于反应器底部的平板电极以及内管的废水,废水充满内管后溢流至外管,使液体在内外管之间形成一层液膜,环形空间内产生的活性粒子使液膜得到处理。通过污水的连续流动及反应器的套筒结构,巧妙地实现了两级放电与废水连续处理,二级放电产生的臭氧向反应器上方扩散,废水则往下方流动,从而使臭氧与废水形成逆流,增大了相互接触面积,有效地提高了空间利用率。



1—一级高压电极;2—二级高压电极;3—低压电极;4—底座;
5—支撑底脚;6—接地线柱;7—排水口;8—进水口

图1 DBD 等离子体废水处理反应器

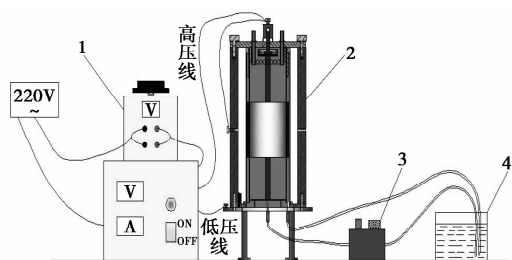
反应器的实际放电图如图2所示,其中一级放电为顶部放电区域,二级放电为石英玻璃外套的不锈钢网与内管废水形成的环形区域。



图2 等离子体反应器实际放电图

1.2 废水处理流程图

图3为废水处理流程图,废水由蠕动泵打入反应器的内管,反应器顶部镀有绝缘层的电极进行一级放电处理。废水充满内管后溢流至外管,使液体在内外管之间形成一层液膜,经二级等离子体处理后废水经外管出口流出,最终形成一个连续、循环的处理流程。



1—等离子体电源;2—处理器;3—蠕动泵;4—储水槽

图3 废水处理流程图

1.3 实验材料和仪器

反应器的放电电源为低温等离子体使用电源(CTP-2000K,南京苏曼等离子科技有限公司),测量COD的2个仪器分别为COD消解器(5B-3C(V8),兰州连华环保科技有限公司)以及COD快速测定仪(5B-1(V8),兰州连华环保科技有限公司),电导率仪(DDS-11A,上海盛磁仪器有限公司)用来测量溶液的电导率,pH的测量用到pH计(pH-3C,上海盛磁仪器有限公司),电子天平(FC-50,上海左客贸易有限公司)用来称量甲基橙,可见分光光度计(722,上海佑科仪器仪表有限公司)用来测量反应前后的吸光度,从而计算出质量浓度。

实验中用到的主要试剂有:甲基橙(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)、亚甲基蓝(天津市科密欧化学试剂有限公司,分析纯)、铬黑T(济宁市化工研究所,分析纯)、硫酸(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)、D试剂(兰州连华科技有限公司)、E试剂(兰州连华科技有限公司)。

1.4 分析测试

1.4.1 废水降解率

用722型紫外分光光度计在最大吸收波长处测量不同废水的吸光度,通过标准曲线法,求得废水前后的质量浓度。按照式(1)测得废水的降解率:

$$\eta = (A_0 - A_1)/A_0 \quad (1)$$

式中, A_0 为初始废水在最大吸收波长处的吸光度; A_1 为降解后的废水在最大吸收波长处的吸光度。

1.4.2 COD降解率

COD的测量为取定量的废水,加入D试剂、E试剂后再放入COD消解仪中消解10 min,消解结束后放入到COD快速测定仪中测量COD值。按照式(2)测得COD降解率:

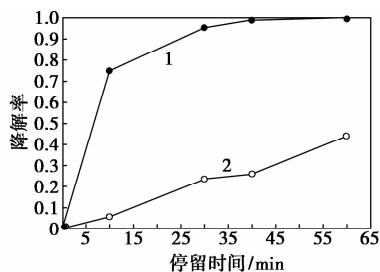
$$\eta = (\text{COD}_0 - \text{COD}_1)/\text{COD}_0 \quad (2)$$

式中, COD_0 为初始废水的COD值; COD_1 为处理后废水的COD值。

2 结果与讨论

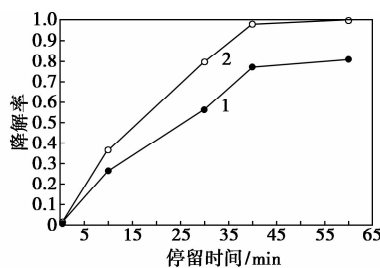
2.1 反应器中不同印染废水的降解

在放电电压 110 V、放电电流 3 A、一级放电间距 10 mm、二级放电间距 10 mm 的条件下,考察在该反应器中铬黑 T 和亚甲基蓝废水的降解率随停留时间的变化,结果分别如图 4 和图 5 所示。



1—铬黑 T 降解率;2—COD 降解率

图 4 75 mg/L 铬黑 T 降解率随停留时间的变化



1—亚甲基蓝降解率;2—COD 降解率

图 5 100 mg/L 亚甲基蓝降解率随停留时间的变化

如图 4、图 5 所示,铬黑 T 的降解率和 COD 降解率均随停留时间的延长而增大,降解率达到 99.8%,COD 降解率达 44% 左右。亚甲基蓝的降解率和 COD 降解率也均随停留时间的延长而增大,降解率达到 99%,COD 降解率达 80%。这与黄芳敏等^[8]研究的在 22 kV 电压条件下达到的降解率基本一致。由此可见,新型两级介质阻挡放电反应器能够实现模拟废水的高效降解

2.2 甲基橙废水的降解及最佳降解条件研究

甲基橙在有机印染废水中是典型的代表,常常作为活性炭吸附^[9]、电化学法降解^[10]以及光催化降解^[11]的模拟废水。因此,采用新型两级 DBD 等离子体反应器对甲基橙进行降解,并研究了甲基橙废水在该反应器中的最佳降解条件。

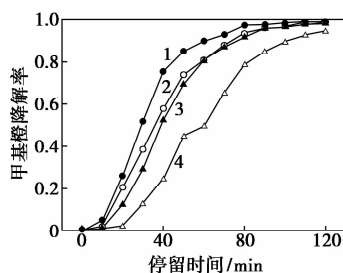
2.2.1 甲基橙废水颜色随停留时间的变化

80 mg/L 甲基橙溶液在放电电压 110 V、放电电流 3 A 条件下观察颜色随停留时间变化。

随着停留时间的增长,甲基橙的颜色由橙黄色变为红色再变为橙黄色最终变为无色。这是因为随着放电反应时间的延长,等离子电击空气中的氮气产生氮氧化物^[12],溶于废水中生成硝酸。甲基橙本身作为一种指示剂在酸性条件下呈红色,随着停留时间的增长,虽然溶液仍显酸性,但是甲基橙分子被逐渐降解,质量浓度也逐渐降低,因此颜色逐渐变浅,最终变为无色。实现了甲基橙的最终降解。

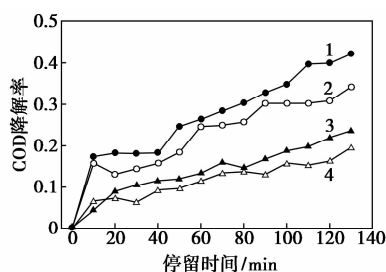
2.2.2 甲基橙的初始 pH 对甲基橙降解率的影响

在放电电压 110 V、放电电流 3 A 条件下,考察初始 pH 对 80 mg/L 甲基橙废水降解率的影响,如图 6 所示。图 6 看出相比于碱性条件,在 pH = 2 的酸性条件下,停留时间 100 min 以前的甲基橙更容易达到较高的降解率。酸性条件下的降解率是碱性条件的 2 倍左右。同样图 7 显示的在酸性条件下甲基橙的 COD 降解率比碱性条件下提高了 20% 左右。原因可能是溶液不同的 pH 环境会影响甲基橙分子的存在状态^[13]。甲基橙在酸性条件下偶氮结构会转化为醌式结构,醌式结构比苯环结构更容易降解,因此降解效果比碱性条件下要好。



1—pH = 2;2—pH = 5;3—pH = 10;4—pH = 12

图 6 初始 pH 对甲基橙降解率的影响



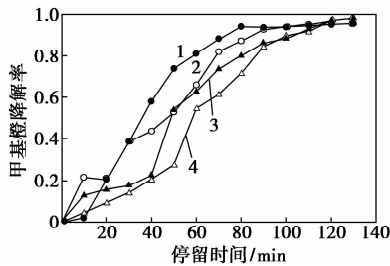
1—pH = 2;2—pH = 5;3—pH = 10;4—pH = 12

图 7 初始 pH 对甲基橙 COD 降解率的影响

2.2.3 甲基橙的初始质量浓度对降解率的影响

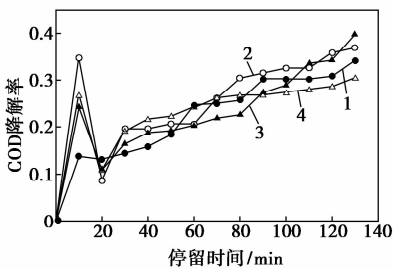
由图 8 看出,在处理电压 110 V、pH = 5 的处理条件下,甲基橙的降解率和甲基橙的初始质量浓度有关。通过对比发现,随着甲基橙初始质量浓度的增加,甲基橙的降解效果变差。可能是放电条件一

定,反应器中产生的活性粒子质量浓度一定,因此低质量浓度的甲基橙较为容易被降解,高质量浓度的甲基橙溶液相对降解较慢,需要更长时间的降解。甲基橙 COD 降解率如图 9 所示,可以看出随着停留时间的增大,不同质量浓度甲基橙废水的 COD 降解率变化呈现出先升高后降低再升高的一个过程。分析其中的原因可能是,由于前 10 min 甲基橙的含量相对多,在酸性条件下变为醌式结构,相比于苯环结构更容易被氧化,因此,出现升高的过程。随着停留时间的增长,甲基橙在水中 β 氮原子质子化,使得溶液中存在着互变异构平衡^[13]的苯环结构,COD 降解率略有下降。



初始质量浓度:1—80 mg/L;2—120 mg/L;
3—160 mg/L;4—200 mg/L

图 8 初始质量浓度对甲基橙降解率的影响



初始质量浓度:1—80 mg/L;2—120 mg/L;
3—160 mg/L;4—200 mg/L

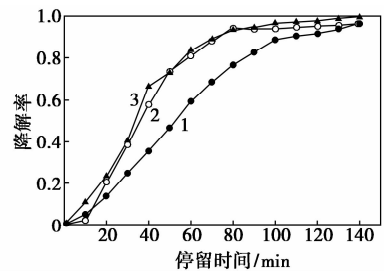
图 9 初始质量浓度对甲基橙 COD 降解率的影响

再随着时间增长,苯环也断裂生成小分子有机物,甲基橙的 COD 降解率又呈现上升趋势,最后趋于稳定。

2.2.4 放电电压对降解率的影响

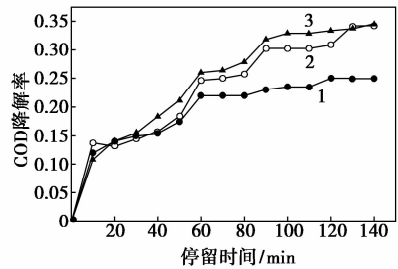
图 10、图 11 所示为 80 mg/L、pH = 5 的甲基橙溶液在不同处理电压条件下降解率的变化。

由图 10、图 11 可以得出,放电电压对甲基橙降解率和 COD 降解率的影响为 130 V > 110 V > 90 V。然而放电电压在 110 V 和 130 V 时对甲基橙的降解效果相差不大,基于能耗的考虑,110 V 为较适宜的放电电压。



放电电压:1—90 V;2—110 V;3—130 V

图 10 放电电压对甲基橙降解率的影响



放电电压:1—90 V;2—110 V;3—130 V

图 11 放电电压对甲基橙 COD 降解率的影响

3 结论

(1) 本实验采用新型两级介质阻挡放电等离子体反应器能够有效降解多种印染废水。在放电电压 110 V、电流 3 A,一级放电间距 10 mm,二级放电间距 10 mm 时,降解反应能够持续高效稳定地进行。

(2) 随着停留时间的增长,甲基橙 pH 逐渐降低。

在该反应器中,110 V 的放电电压,较低的甲基橙质量浓度以及低的初始 pH 更有利于甲基橙的降解。

参考文献

- [1] 梁佳,曹明明. 印染废水特点及其处理技术[J]. 地下水,2011, 33(2):67-69.
- [2] 江传春,肖蓉蓉,杨平. 高级氧化技术在水处理中的研究进展[J]. 水处理技术,2011,37(7):12-16.
- [3] Huang X H, Wang L M, Zhi C G, et al. A study on dyeing wastewater by application of impulse discharge[J]. Puls Power Plasma Science,2001,(2):7-22.
- [4] 张丽,孙冰. 板-孔-板式电极反应器处理甲基橙废水[J]. 化工环保,2012,32(6):548-551.
- [5] 朱丽楠,马军,杨世东. 高压脉冲电场中活性氧化铝滤床对印染废水脱色的效能[J]. 现代化工,2006,26(7):34-38.
- [6] Sato M, Konno D, Ohshima T, et al. Decoloration of organic dye in water by pulsed discharge plasma generated simultaneously in gas and liquid media[J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2005,8(2):198-204.

表1 催化剂的物化性质

性质	数据
外观	三叶草
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	258
堆积密度/($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	0.751
粒度/mm	$1.6 * (2 \sim 8)$
孔容/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.30 ~ 0.60
机械强度/($\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$)	≥ 7
金属氧化物/%	24

1.2 加氢精制实验

加氢精制实验在固定床反应装置上进行,催化剂装填量 100 mL(20 ~ 40 目),催化剂与石英砂混填,混合比例为 1:1(体积比)。本实验以质量分数 2% CS_2 -甲苯溶液为硫化液,采用工业生产上比较普遍的程序升温法^[8]在压力 6.0 MPa、温度 360℃、体积空速(LHSV) 1 h^{-1} 、 $V(\text{H}_2)/V(\text{Oil})$ 为 500 的条件下,对 $\text{Mo-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行硫化反应。硫化反应结束后,将进料切换成实验用油进行加氢精制实验。

1.3 实验装置流程

ATP 页岩柴油加氢精制流程如图 1。

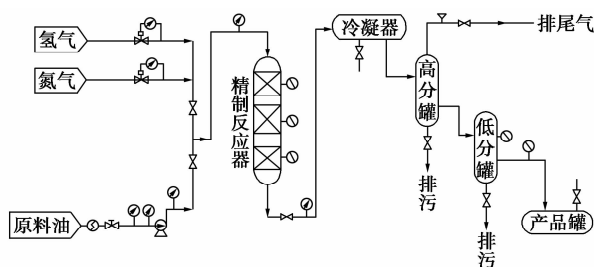


图1 ATP 页岩柴油加氢精制流程图

2 结果与讨论

2.1 抚顺 ATP 页岩柴油馏分性质

为了充分了解原料油的性质,在研究对比 2 种

不同干馏工艺的基础上,对抚顺 ATP 页岩重油与抚顺页岩油及其柴油馏分进行油品性质分析,结果如表 2。

表2 抚顺 ATP 页岩重油、抚顺页岩油及其各自柴油馏分的基本性质

项目	ATP 页岩重油	ATP 页岩柴油馏分	抚顺页岩油	抚顺页岩柴油馏分
密度(20℃)/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.8933	0.8862	0.9033	0.8697
运动黏度(50℃)/($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	6.7	4.6	10.3	2.8
闪点(开口)/℃	112	93	133	81
凝点/℃	3	-10	33	-2
10% 蒸余物残炭/%	—	2.68	—	1.16
残炭/%	0.51	—	0.87	—
十六烷值	—	38	—	46
硫质量分数/%	0.49	0.43	0.83	0.55
氮质量分数/%	1.12	1.01	1.27	0.91
碱氮质量分数/%	0.59	0.48	0.67	0.38
馏程/℃				
初馏点	235	227	174	201
10%	258	248	226	219
50%	301	270	335	260
90%	349	331	—	322
质量收率/%	—	83	—	41

2.2 工艺条件对抚顺 ATP 页岩柴油馏分加氢精制效果的影响

2.2.1 反应温度的影响

在反应压力为 6.0 MPa、空速为 1 h^{-1} 和 $V(\text{H}_2)/V(\text{Oil})$ 为 500 的条件下,考察了不同反应温度对抚顺 ATP 页岩柴油馏分加氢精制效果的影响,结果如图 2。

(上接第 145 页)

- [7] Martynas T, Edvinas K, Viktoras R, et al. Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, (229): 9-19.
- [8] 黄芳敏,王红林,严宗诚. 介质阻挡放电等离子体对亚甲基蓝的降解[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(2): 35-38.
- [9] 乔俊莲,郑广宏,徐文倩. 微波协同活性炭炭法处理甲基橙废水的研究[J]. 水处理技术, 2008, 34(9): 23-29.
- [10] Cai C, Zhang H, Zhong X, et al. Electrochemical enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by $\text{FeCo}/\text{SBA-15}$ catalyst for the degradation of Orange II in water[J]. Water Research, 2014,

(66): 473-485.

- [11] Lann P M, Devi C N, Sundaram M M. TiO_2 wrapped grapheme as a high performance photocatalyst for acid orange 7 dye degradation under solar/UV light irradiations [J]. Ceramics International, 2014, (40): 5945-5957.
- [12] Chandana L, Rreey P M K, Subrahmanyam C. Atmospheric pressure non-thermal plasma jet for the degradation of methylene blue in aqueous medium [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 282: 116-122.
- [13] 童沈阳. 甲基橙在酸性溶液中的变色机理[J]. 化学通报, 1980, 3(8): 32-37. ■