

混合气液两相放电对水中有机物降解的机理研究

朱丽楠, 马军*, 杨世东

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:采用混合气液两相放电的方法来处理水中的有机物。结果表明,这种新型的水处理方法对于苯酚具有较好地去除效果。随着电压的增加和空气的通入,苯酚的去除率都有所增加。对放电区域内产生的活性物种——过氧化氢和臭氧进行了定量的测定,并发现随着电压和空气的通入量的增加,这2种物质的量都有所增加。对于反应过程中的能耗进行分析得到随着电压的增加,能耗增加的幅度要大于苯酚降解率增加的幅度,能量效率增加较小。空气的通入增加了能耗,输入总能量中一部分能量使反应溶液温度升高,导致了能量的损耗。

关键词:混合气液两相放电;活性氧化铝;苯酚;过氧化氢;臭氧

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)09-2014-06

Mechanism of the Organic Pollutant Degradation in Water by Hybrid Gas-Liquid Electrical Discharge

ZHU Li-nan, MA Jun, YANG Shi-dong

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The method of hybrid gas-liquid electrical discharge was investigated for the removal of phenol. The results indicate that this new method can remove phenol in water effectively. The removal rate increases with increasing voltage and air aeration. The production quantity of H_2O_2 and O_3 is measured respectively in the discharge region and the production quantity increases with increasing of voltage and air aeration. The energy consumption analysis indicates that with increasing the voltage, the increase extent of the phenol removal rate is smaller than the energy's, so the increase of energy efficiency is very small. Air aeration increases the energy consumption. At the same time, a considerable part of energy in the overall input energy makes the temperature of the solution increase, and more energy is transformed into heat, which leads to the waste of energy.

Key words: hybrid gas-liquid electrical discharge; activated alumina; phenol; peroxide; ozone

由于水污染的日趋严重,传统的水处理方法已经很难满足人们正常生活中对于各种水质的要求。研究者们开始研究很多新型有效的水处理方法,其中高压脉冲放电等离子体水处理方法具有处理范围广、高效、无二次污染等特点,成为水体环境污染物处理领域中最有发展前途、最引人注目的一项高科技术之一^[1~3]。高压脉冲放电等离子体降解法是利用高能电子的轰击、高温热解、光化学氧化、自由基氧化、臭氧氧化、液电空化效应和超临界水氧化等综合效应对污染水中的有害物质进行降解^[4]。等离子体空间富集的离子、电子、激发态的原子、分子和自由基,可提供极活泼的反应物种,这些活性物种在通常的化学反应中不易得到,但在等离子态却可持续地产生,而且是靠电子动能激发的,从而产生高活性物种。

混合气液两相放电是一种非常有效的放电形式,它可以同时通过液相放电产生过氧化氢和羟基自由基,通过气相放电产生臭氧和氧自由基并伴随产生强烈的紫外光辐射等物理化学效应。本实验采

用混合气液两相放电形式,并在放电电极之间添加活性氧化铝填料。目标污染物苯酚溶液通过布水装置均匀布洒到填料表面,在颗粒表面形成薄层水膜,然后沿着填料表面流下,空气从填料床底部通入。本研究旨在初步考察活性氧化铝填料存在的条件下,混合气液两相放电形式对于苯酚的去除效能,并对放电过程中产生的过氧化氢和臭氧的量进行测定,进而探讨苯酚的降解机理。

1 材料与方法

实验采用的放电电路由本实验室自行设计定做,各项电源参数为脉冲电压峰值≤50 kV,脉冲宽度≤400 ns,脉冲前沿上升时间≤50 ns,放电频率≤250 Hz。实验装置如图1所示,放电电极采用2块平行不锈钢板,表面带有尖状突起结构。电极板尺寸

收稿日期:2006-09-13; 修订日期:2007-01-19

基金项目:高等学校科技创新工程重大项目培育资金项目(705013)

作者简介:朱丽楠(1979~),女,博士研究生,主要研究方向为高压脉冲放电水处理技术, E-mail:apple-zhn@163.com

* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

为 $10.0\text{ cm} \times 10.0\text{ cm}$, 间距为 2.0 cm . 待处理苯酚溶液通过布水装置均匀布洒到填料表面, 由流量计控制流速为 40 mL/min . 气体通过安装在反应器底部的曝气管鼓入, 由气体流量计控制气体流速. 实验采用循环运行方式, 系统运行时间为 90 min .

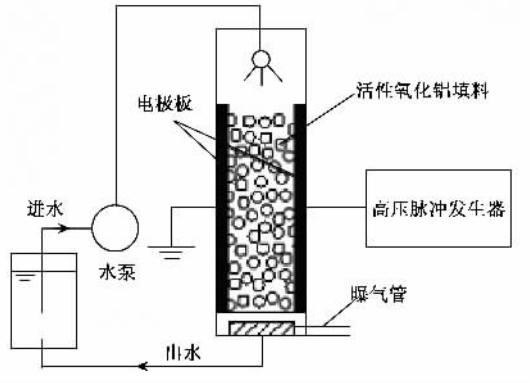


图 1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

苯酚浓度的测定采用 4-氨基安替吡啉分光度法, 使用 752 紫外光栅分光光度计(山东高密彩虹分析仪器有限公司)于 510 nm 处测量溶液吸光度 A , 并按下式计算其去除率:

$$\text{去除率} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 为未处理试样的吸光度, A 为处理后的吸光度.

过氧化氢的检测采用钼酸盐比色法^[5]. 过氧化氢(天津市化学试剂三厂)为分析纯产品, 含量 30%. 水中臭氧的测定方法为靛蓝比色法^[6].

填料活性氧化铝 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (上海光铧科技有限公司)为球状, 粒径为 $2\sim 3\text{ mm}$, 介电常数为 12.6. 氧化铝在使用之前用蒸馏水洗涤多次, 并在烘箱中在 105°C 下烘 1 d. pH 的调节采用 1:10(体积比)盐酸和 0.2 mol/L 氢氧化钠溶液, pH 值的测量采用的是上海精密科学仪器有限公司的 PHS-3C 型精密 pH 计. 测定放电过程中产生的过氧化氢和臭氧时, 使用蒸馏水, 电导率为 $1.5\text{ }\mu\text{S/cm}$.

2 结果与讨论

2.1 电压对苯酚去除率的影响

图 2 为电压对于苯酚去除率的影响. 从图 2 可以看出, 随着电压的增加, 苯酚去除率增加. 在苯酚初始质量浓度为 5 mg/L , 施加电压为 0、15、20、25 和 30 kV , 在放电时间为 90 min 时对于苯酚的去除率分

别为 4.0%、6.2%、19.5%、46.33% 和 81.3%. 在较低电压 15 kV 时, 放电现象非常微弱, 而且由于填料空隙间空气量有限, 产生臭氧等氧化性物种等可能性很小. 随着电压的增加, 放电现象逐渐明显. 在电压 25 kV 时, 放电比较强烈; 在电压 30 kV 时, 放电现象表现为更加强烈, 因此对于苯酚的去除率较高.

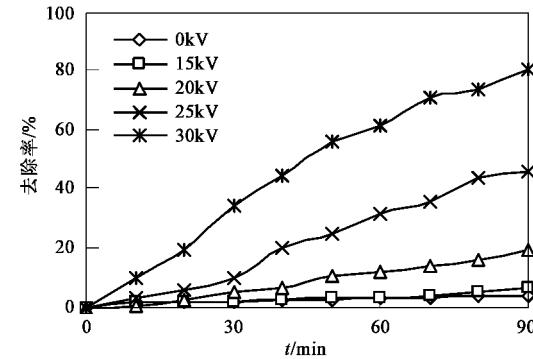
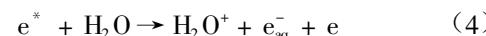
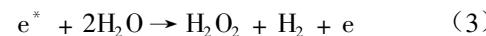
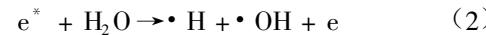


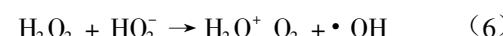
图 2 电压对苯酚去除率的影响(苯酚初始浓度 5 mg/L , $\text{pH}=5.5$)

Fig. 2 Effect of applied voltage on the phenol removal rate (initial concentration of phenol 5 mg/L , $\text{pH}=5.5$)

实验中待处理溶液以液滴状形式进入填料层, 由于重力的作用沿着填料表面流下, 这个过程中会在填料表面形成一层很薄的水膜. 高压脉冲放电过程产生的高能电子 e^* 与薄层水膜中的 H_2O 分子发生非弹性碰撞, 经过激发、离解和电离过程产生一系列自由基等活性物种($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{O}$ 、 H_2O_2 等)和低能电子 e^- [见式(2)~(4)]^[2].



由以上 3 个反应得到的衍生反应可以生成 $\text{HO}_2\cdot$ 自由基^[1]. 另外放电过程可以产生紫外光, H_2O_2 在紫外光作用下, 会发生反应(5)生成自由基 $\cdot\text{OH}$ ^[7]. H_2O_2 还可以通过歧化反应(6)生成 $\cdot\text{OH}$ 和氧气^[4].



由于氧化铝表面的水膜很薄, 放电很容易产生, 更加有利于这些活性物种的生成. 在反应区域内由于空气的存在, 放电电场产生的高能电子会与空气中的氧气分子发生非弹性碰撞, 生成臭氧^[8]. 气相放电过程中产生的自由基, 由于存活时间较短, 只有在氧化铝颗粒表面产生的自由基有可能扩散到水膜中, 而分子 O_3 是扩散到薄层水膜中最多的物种^[5].

因此,在放电过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{O}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 H_2O_2 和 O_3 等活性物种的作用下,苯酚得到了有效去除。

Joshi 等研究确定了水中脉冲电晕放电产生的羟基自由基、过氧化氢和水合电子的形成速率,并发现这3种物质的反应速率常数与放电电场的实际场强有关,随着电场强度的增加,反应速率常数增加^[2]。当放电间距一定时,增加放电电压,可以增加放电电极之间的电场强度,从而增加了高能电子产生的数量和能量,因此放电区域内高能电子与空气中气体分子和水分子的非弹性碰撞增加,通过对于这些分子的激发、电离和离解,产生了更多的自由基和臭氧等活性物种。同时放电产生的紫外光强度也增加^[1]。因此随着电压的增加,在放电产生的活性物种和紫外光解等协同作用下苯酚降解率增加。

通过对反应后溶液 pH 值的测定发现,施加电压后溶液的 pH 都有所降低,在电压为 25 和 30 kV 时,pH 降低值分别为 1.1 和 1.7。pH 值的降低说明反应过程中有酸性物质生成,部分苯酚被氧化为有机酸。另外由于放电区域内有空气存在,空气中的 N_2 被氧化为 HNO_3 溶解在水膜中,致使溶液的 pH 值降低。

2.2 通入空气对苯酚去除率的影响

在反应器底部通入空气对于苯酚降解率的影响如图 3。可以看出,放电区域内通入空气后苯酚的去除率升高。在电压为 30 kV 时,通入空气流量 800 mL/min 后去除率达到 89.2%,通入空气流量 1200 mL/min 后去除率达到 98.1%。空气的通入提高了苯酚的去除率,随着空气流量的增加,去除率增加。

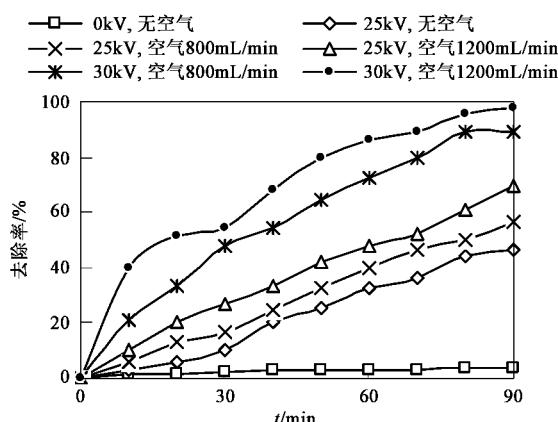
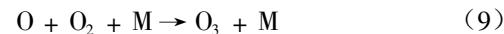
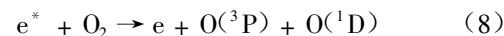
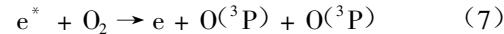


图 3 通入气体对苯酚去除率的影响

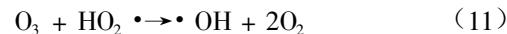
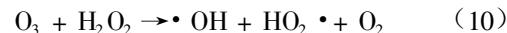
(苯酚初始浓度 5 mg/L, pH = 5.5)

Fig. 3 Effect of air aeration on the phenol removal rate
(initial concentration of phenol 5 mg/L, pH = 5.5)

由于氧化铝填料床的作用不仅使放电的空间分布更加均匀,放电的状态更加稳定,而且同时在放电反应区通入空气后,也使气体和液体的时空分布更加均匀。由于通入气体与待处理液体是反向流动,在气液界面上形成的扰动更有利放电产生的活性物种向液相水膜中传质和扩散。同时在放电反应区通入空气后,及时地补充反应器内反应的空气量,氧气量也增加,因而放电产生的臭氧的量也增加[式(7)~(9), M 为第 3 方粒子,代表放电区域中的任何其他气体分子]^[8]。通过空气和水流的相对运动,更多的臭氧可以扩散进氧化铝表面的水膜中氧化苯酚。



但是臭氧同水中有机物的反应是有选择性的,在主体水溶液中,臭氧能通过与 OH^- 或 HO_2^- 反应产生 $\text{HO}_2\cdot$ 和羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 而降解。另外由于高压脉冲放电过程中会有 H_2O_2 生成,臭氧能够与 H_2O_2 发生偶联反应生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ ^[9],其反应如式(10)、(11):



因此,通过臭氧的直接氧化和臭氧分解或与 H_2O_2 反应生成的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 的氧化作用,水膜中的苯酚得到了有效的降解。

2.3 电压和气体的通入对过氧化氢生成量的影响

在高压脉冲放电过程中, H_2O_2 的产生主要是通过 2 个途径:①高能电子和水分子的直接反应(式 3),这主要是由放电电场能量决定;②高能电子轰击水分子的过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 之间的反应^[10]: $2\cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$,即 H_2O_2 的浓度与 $\cdot\text{OH}$ 的浓度有直接关系。放电过程中产生的强烈的紫外光会使 H_2O_2 分解, H_2O_2 和其它物种反应也会被消耗。实验中分别考察了电压和气体的通入对于过氧化氢生成量的影响(图 4 和图 5)。

从图 4 可以看出,电压的升高有利于过氧化氢的生成。随着电压的增加,电场强度增大,氧化铝颗粒之间的极化增强,局部电场强度增加,产生的高能电子能量和数量都有增加,因此放电区域内高能电子与水分子的非弹性碰撞增加,引起了更多水分子的激发、离解和电离,从而产生了更多的 H_2O_2 。在实验过程中也观察到,在电压比较低的情况下,由于电场强度比较弱,放电现象比较弱,随着电压的

升高,放电现象明显增强,能够看到放电产生的流道从高压电极板的局部尖端处向接地的电极延伸。

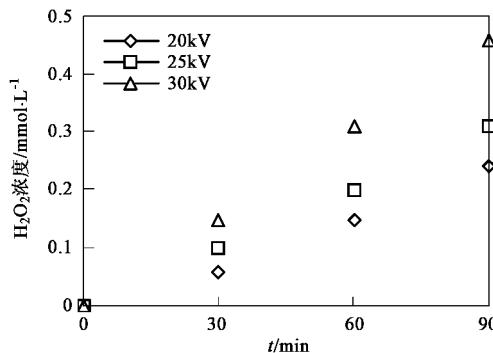


图 4 电压对于 H₂O₂ 生成量的影响

Fig. 4 Effect of applied voltage on H₂O₂ production

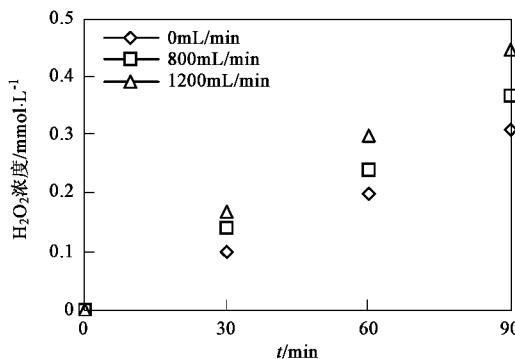


图 5 气体的通入对于 H₂O₂ 生成量的影响(电压 25 kV)

Fig. 5 Effect of air aeration on H₂O₂ production (voltage 25 kV)

气体通入对于 H₂O₂ 生成量的影响见图 5。可以看出,在放电电压不变的情况下,反应区域内通入空气后,H₂O₂ 的生成量得到提高,并随着空气通入量的增加而增加。这是因为随着空气的通入,放电区域内的氧气量得到及时补充,高能电子轰击氧气分子,在生成臭氧的过程中,会产生更多的氧原子^[8](式 12)。



通过式(12)生成更多的·OH,从而 H₂O₂ 的浓度也增大,但是在此过程中,气相放电生成的 O₃ 溶解在薄层水膜中也会与液相放电生成的 H₂O₂ 反应[式(10)、(11)],消耗了部分 H₂O₂。另外在气体的通入也会影响放电过程,在有气体通入时,放电过程中的一部分能量用来产生臭氧。高电压板电极表面的局部尖端附近的气液混合环境会影响放电特性。因此在通入空气后,H₂O₂ 的生成量有所提高,但提高量不大。

2.4 电压和气体的通入对臭氧生成量的影响

臭氧是一种强氧化剂,氧化还原电位为 2.07 V。大量研究结果表明,臭氧是一种亲电试剂,易于攻击有机物电子云密度大的部位,因此臭氧与有机物的反应具有很强的选择性,主要反应途径有 1,3 偶极加成和亲电取代。在溶液中,臭氧与有机物以 2 种途径进行反应:臭氧分子直接反应和·OH 自由基间接反应。在高 pH、UV 辐射、投加 H₂O₂、加入过渡金属离子等反应条件下,臭氧氧化系统可以生成氧化能力较强的·OH 自由基,其选择性很低。臭氧分子直接氧化反应的速率常数在 10⁰ ~ 10³ L·(mol·s)⁻¹,而·OH 自由基与有机物的反应速率常数则大得多,反应迅速非常快(以微秒计)。由于填料之间存在空隙,当在电极板间施加电压后,填料空隙间的氧气分子会被激发、离解和电离,进而生成臭氧。实验中分别考察了电压和空气的通入对于臭氧生成量的影响,如图 6 和图 7 所示。

从图 6 可以看出,随着电压的升高臭氧的生成量增加。随能量输入的电压增加,反应体系获得的电

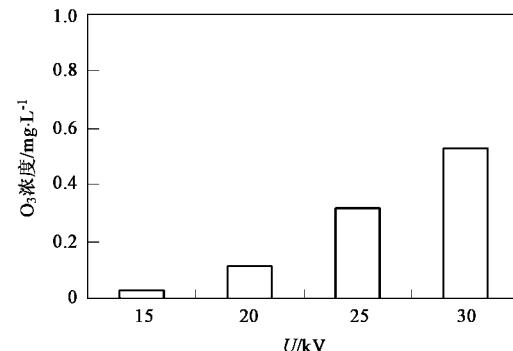


图 6 电压对于 O₃ 生成量的影响(空气流速 800 mL/min)

Fig. 6 Effect of applied voltage on O₃ production
(air flow rate 800 mL/min)

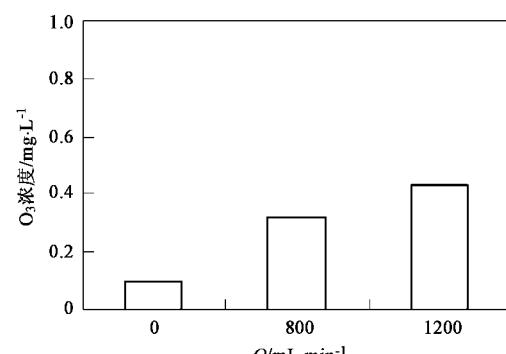
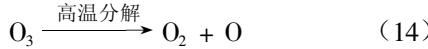


图 7 气体的通入对于 O₃ 生成量的影响(电压 25 kV)

Fig. 7 Effect of air aeration on O₃ production (voltage 25 kV)

场能量增强,产生的高能电子增多并使其与氧气分子的碰撞频率增加,从而产生了更多的臭氧。当反应器内通入空气后(图7),放电区域内的氧气量得到及时补充,氧气量增加,高能电子轰击氧气分子产生更多的臭氧。气体流量增大时,由放电产生的各种自由基密度也上升,进而使臭氧的产生量增加。

根据降解区域的位置不同,脉冲放电过程可以被分为2个部分的作用:本地区域的作用和外延区域的作用。本地区域的作用发生在等离子通道附近,包括通道内的高温氧化、通道表面的真空紫外光解和在蒸汽泡内的超临界氧化;外延区域的作用是指辐射到水溶液中的紫外光辐射和强冲击波^[4]。气相中放电产生的部分臭氧又可能发生解离,在高压脉冲放电产生的紫外光及高温等离子通道的热解作用下,分解产生原子氧和氧气^[9],其反应如式(13)、(14):



通过式(13)和(14)会消耗部分臭氧,但是却生成了氧化性很强的氧自由基,对于有机物的降解起到促进作用。另外,生成的臭氧溶解在薄层水膜中也会与液相放电生成的H₂O₂反应,消耗部分臭氧。臭氧在水中还会分解,产生瞬态氧化物种如(·OH、·O、HO₂·、¹O₂、O⁻和O₃⁻),这些物种都具有较高的活性^[11]。

2.5 能量利用效率分析

对于反应过程中的能耗进行了分析,并定义能量利用效率为每度电(kW·h)所能降解的有机物质量(mg)。各种反应条件时的能耗和能量利用效率如表1所示。

表1 不同反应条件下的能量利用效率¹⁾

Table 1 Energy efficiency at different reaction conditions

电压 /kV	空气通量 /mL·min ⁻¹	去除率 /%	耗电量 /kW·h	能量利用效率 /mg·(kW·h) ⁻¹
20	0	19.5	0.041	23.8
25	0	46.3	0.060	38.6
30	0	81.3	0.104	39.1
25	800	56.7	0.068	41.7
25	1 200	72.1	0.074	48.7

1)苯酚初始浓度5 mg/L,溶液初始pH=5.5,反应溶液体积1 L,反应时间90 min

从表1可以看出,在反应系统中没有通入空气的时候,随着电压的增加苯酚的去除率增加,能耗增加,能量利用效率也增加。电压从25 kV增加到30

kV时,能耗增加较大,但是能量利用效率增加得却很小。即在输入能量增加的条件下,污染物的降解率虽然有所增加,但是增加的幅度要小于能量增加的幅度,一部分能量被损耗。在通入空气后,相同电压下随着空气通入量的增加,苯酚的去除率增加,能耗也增加,能量利用效率增加。随着空气通入量的增加,能耗增加的原因可能是由于空气的通入,增加了气液固三相界面的扰动,影响了电极之间的放电状态,产生了更多的热量,使能量损耗。但是由于空气的通入,放电过程中产生了更多的臭氧,促进了苯酚的降解,使得能量的利用效率增加。

本实验中脉冲高压放电过程的脉冲宽度非常窄,它的优点是可以减少用于离子移动而消耗的能量,而使质量比较轻的电子加速,这些高能电子与放电区域中的其他微粒进行碰撞从而诱导一些氧化性微粒产生,而离子对于反应过程中自由基的形成没有贡献^[12]。这样大部分能量都被用来加速电子提供碰撞的能量,从而使能量利用效率提高。然而同时输入总能量中的相当一部分能量,使反应溶液温度升高,导致了能量的损耗^[13],从而降低了能量利用效率。

3 结论

(1)采用新型水处理方法对于水中的苯酚具有较好地去除效果,随着电压增加和空气通入,苯酚的去除率都有所增加。

(2)通过对反应过程中能耗进行分析可知,随着电压的增加,苯酚的降解率增加,但是能耗增加的幅度要大于降解增加的幅度,能量效率增加较小,同时输入总能量中的相当一部分能量,使反应溶液温度升高,导致了能量损耗。

(3)对于这种放电型式的放电区域内产生的活性物种——过氧化氢和臭氧进行了定量的测定。随着电压的增加和空气的通入,这2种物质的量都有所增加。但是这2种物质产生的量还是较少,为了更有效地去除水中的污染物,还需要进一步改进反应型式和优化反应条件,使活性物种的产生量增加。

参考文献:

- [1] Clements J S, Sato M, Davis R H. Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reactions using a pulsed high voltage discharge in water[J]. IEEE Trans Ind Appl, 1987, 23(2): 224~235.
- [2] Joshi A A, Locke B R, Arce P, et al. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxides and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution [J]. J Hazardous

- Materials, 1995, **41**(1): 3~30.
- [3] Zhu L N, Ma J, Yang S D. Removal of phenol by activated alumina bed in pulsed high-voltage electric field [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, **19**(4): 409~415.
- [4] Sun B, Sato M, Clements J S. Oxidative processes occurring when pulsed high voltage discharge degrade phenol in aqueous solution [J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(3): 509~513.
- [5] Chai X S, Hou Q X, Luo Q, et al. Rapid determination of hydrogen peroxide in the wood pulp bleaching streams by a dual-wavelength spectroscopic method [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, **507**(2): 281~284.
- [6] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. Water Research, 1981, **15**(4): 449~456.
- [7] Sugiarto A T, Ito S, Ohsima T, et al. Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water [J]. Journal of Electrostatic, 2003, **58**(1-2): 135~145.
- [8] Miuchi T, Yamabe C, Hayashi N, et al. Generation of radicals using discharge inside bubbles in water for water treatment [C]. Proceedings of the 15th Ozone World Congress, London, 2000: 148~155.
- [9] 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.
- [10] Chen Y S, Zhang X S, Dai Y C, et al. Pulsed high-voltage discharge plasma for degradation of phenol in aqueous solution [J]. Separation and Purification Technology, 2004, **34**(1-3): 5~12.
- [11] Sun B, Sato M, Clements J S. Use of a pulsed high-voltage discharge for removal of organic compounds in aqueous solution [J]. J Phys D: App Phys, 1999, **32**(15): 1908~1915.
- [12] He Z G, Liu J S, Cai W M. The important role of the hydroxy ion in phenol removal using pulsed corona discharge [J]. Journal of Electrostatics, 2005, **63**(5): 371~386.
- [13] 杨世东, 马军, 史富丽. 水中高压脉冲放电诱导产生过氧化氢的初步研究[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2005, **35**(增刊): 186~190.

关于反对个别作者一稿两投行为的联合声明

为保证所发表论文的首创性和学术严谨性,《环境科学》、《中国环境科学》、《环境科学学报》编辑部和《Journal of Environmental Sciences》编辑部特发表如下联合声明。

我们明确反对个别作者的一稿两投或变相一稿两投行为。自2006年5月1日起,我们各刊在接受作者投稿时,要求论文全体作者就所投稿件作出以下承诺(附在投稿上):

1) 来稿所报道的研究成果均系全体作者的原创性研究成果,文中报道的研究成果(含图、表中数据的全部或部分)未曾发表亦未曾投其它科技期刊。

2) 在接到所投期刊编辑部关于稿件处理结果之前,所投稿件的全部或部分内容不再投其它科技期刊。

我们将认真对待作者所作的上述承诺,并建立信息共享机制,对违背上述承诺的作者(包括在文中署名的全体作者)采取联合行动。

净化学术环境、促进学术繁荣是学术期刊作者和编者的共同责任。我们诚恳地希望广大作者能够了解我们的上述立场和做法,并积极宣传和配合。

《环境科学》编辑部

《中国环境科学》编辑部

《环境科学学报》编辑部

《Journal of Environmental Sciences》编辑部