

滑动弧等离子体在废水处理应用中的研究进展

刘亚纳¹, 严建华¹, 李晓东¹, 杜长明², 戴尚莉¹, 岑可法¹

(1. 浙江大学热能工程研究所, 杭州 310027; 2. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275)

摘要: 滑动弧放电是一种可在常压下产生非平衡等离子体的新型低温等离子体技术。通常在 2 或 3 个及更多的电极间形成电弧, 在电弧区形成热或冷的等离子体。为比较完整地理解滑动弧放电在水处理方面的进展, 综述了滑动弧放电在水处理方面的文献。阐述了滑动弧放电等离子产生的基本原理及处理废水的机理; 介绍了滑动弧放电等离子体处理废水的两种装置及其优缺点; 分析了水处理过程中产生的活性离子种类、检测方法及研究现状; 介绍了目前滑动弧放电等离子处理废水的现状; 最后展望了滑动弧等离子处理废水的前景。

关键词: 滑动弧放电; 低温等离子; 活性离子; 机理; 废水处理

中图分类号: X7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-6520(2007)02-0159-04

Progress in Research of Application of Gliding Arc Discharge to Wastewater Treatment

LIU Yana¹, YAN Jianhua¹, LI Xiaodong¹, DU Changming², DAI Shangli¹, CEN Kefa¹

(1. Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: In order to acquire a more full acquaintance about application of gliding arc discharge plasma to wastewater treatment, the literatures about application of gliding arc discharge to treating water were summarized systemically. The paper reviewed its concept and the basic principle of coming into being gliding arc discharge and the mechanism of disposing wastewater. Then the paper introduced the development and virtues and disadvantages of two kinds of experimental set-ups, namely, liquid and gas-liquid gliding arc discharge, and analyzed current research situation and measurement methods of active species such as HO·, NO·, H₂O₂ and so on, these active species were engendered by gliding arc discharge plasma in wastewater treatment, they played an important role in degrading wastewater, especially HO·. The research progress of gliding arc discharge plasma dealing with wastewater abroad and in domestic is reviewed, including different variety of wastewater, influencing factors, abatement efficiency, intermediate products, degradation mechanism etc. Finally, the paper presented existing problems, such as how to reduce energy consumption, how to perfect electrode shape, how to identify the intermediates and final products, how to associate with other degrading techniques etc, and developing tendency of gliding arc discharge plasma technology in the future.

Key words: gliding arc; non-equilibrium plasma; reactive species; mechanism; wastewater treatment

0 引言

滑动弧放电是一种可在常压下产生非平衡等离子体的新型低温等离子体技术。1988年 Lesueur H. 等人发明申请了有关专利^[1]。滑动弧放电的基本原理(见图 1)是在一对电极间加上高压电, 在电极之间最窄处击穿形成放电电弧(图 1a), 电弧在所通入的气体推动下向上移动(图 1b), 电弧长度随着电极间距离的增大而增加, 当电弧长度达到临界值时电弧消失(图 1c), 并在电极最窄处形成新的电弧(图 1a), 重复上述过程形成脉冲放电。

典型的滑动弧放电反应器^[2](见图 2)由绝缘罩、电极、高压电源、喷嘴和阻抗 R_0 构成。绝缘罩起着封闭反应区和绝缘的作用, 两电极间加上电压时,

其最小距离处空气被击穿, 形成电弧, 在从喷嘴喷出的高速气流推动下, 电弧向上移动, 形成滑动电弧柱, 该反应器结构简单, 成本低廉, 故应用最广。

滑动弧放电过程中电能直接进入反应区域, 产生一个充满活性粒子的非平衡态等离子体反应环境。反应物在反应区域内的平均停留时间很短, 使该方法的处理量较大^[3]。20 世纪 90 年代初期 Czenichovski A. 等人将滑动弧放电等离子体成功应用于很多等离子体化学工艺, 如用于硫化物和氮氧化物的控制^[4]、天然气重整制取合成气^[5]、重油残渣重整制取合成气^[6]、甲苯和四氯化碳等挥发性有机污染物的控制^[7]、金属表面清洗^[8]等方面, 使滑动弧放电再一次成为受欢迎的等离子体技术。但滑动弧在有机废水的治理方面起步较晚, 研究工作尚

需完善,本文总结一下这方面的主要研究工作。

1 处理装置

液相有机废水的处理装置见图 3。Moras F^[9] 等人将与电源相连的两个电极安装在液面正上方,将滑动弧放电等离子体产生的活性粒子打入液体中,氧化分解有机物。这种装置的优点是结构简单,使用方便,适用范围广等。但缺点是等离子体与废水的接触面只限于水表面,废水处理不连续,处理时间长,处理废水浓度偏低等。

气液两相有机废水的处理装置见图 4。浙江大学热能研究所^[3,10,11] 在分析液电效应和液电脉冲等离子体法及滑动弧等离子体特性的基础上,提出了利用气液两相流滑动弧放电等离子体降解有机废水。其原理是在电极间加上高压电源,废液和气体载体经雾化喷嘴形成气液两相流通过特定弧状电极,并在电极间最窄处击穿形成滑动电弧,从而在常压下获得非平衡等离子体,作用于雾化气液两相流中的有机污染物。优点是废水能够雾化,放电产生的等离子体能与污染物充分接触,充分利用放电等离子区的能量,实现高浓度有机废水的连续处理,使用方便,价格低廉。缺点是废水中含有的不溶解物质如果过高,则易堵塞喷嘴,引起空烧。

2 降解过程中活性离子的研究进展

对于滑动弧等离子降解废水,目前一般公认的作用机理包括:各种自由基、电场、强紫外线辐射、高压激波、臭氧、高能电子的轰击等。对污染物去除起主要作用的是一些活性粒子,如羟基、水化电子、过氧化氢、臭氧及氢、氧高能原子。几种物质的氧化还原电位见表 1,可见羟基、原子氧、臭氧和过氧化氢的氧化还原电位较高,特别是羟基,仅次于氟。

表 1 物质的氧化还原电位

Tab. 1 Oxidation-reduction potential of material

物质	氟	羟基	原子氧	臭氧	过氧化氢	次氯酸	氯
电位/V	3.03	2.8	2.42	2.07	1.78	1.49	1.36

空气中的气体主要是氮气和氧气,放电前先人为增加气体湿度即增加气体中的水分子含量。氮气分子的三键 N-N 的离解能是 9.8 eV,氧气分子的双键 O=O 是 5.2 eV,水分子的单键 H-OH 是 5.11 eV。可以看出,同样条件下,氮气分子离解需要具有较高能量的电子碰撞才能发生,而氧气和水分子离解在较低能量的电子碰撞下就能发生,故离解几率比氮气分子高。因此滑动弧放电过程中,放电时湿度的增大改变了活性粒子的组分,有利于水分子和氧气分子的解离,产生大量的 H 原子、HO·

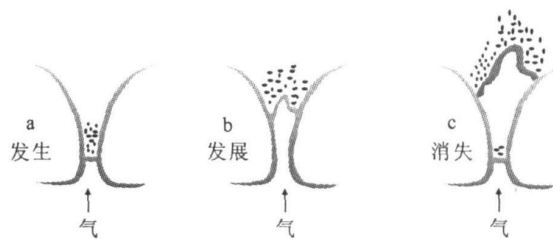


图 1 滑动弧放电的基本原理

Fig. 1 Basic principle schematic of gas gliding arc discharge

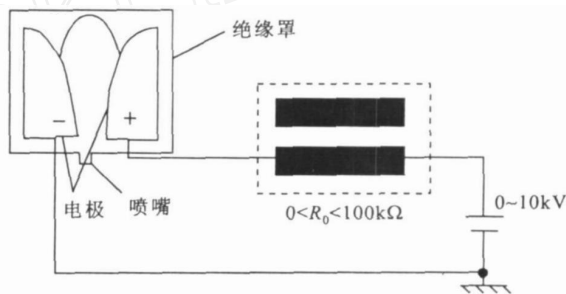


图 2 典型滑动弧放电示意图

Fig. 2 Typical schematic of gliding arc discharge

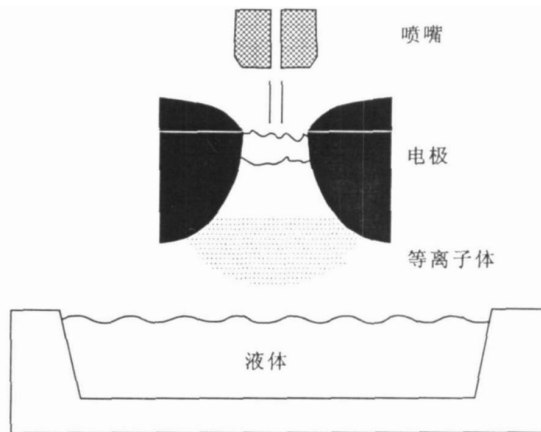


图 3 液相处理装置图

Fig. 3 Schematic of liquid gliding arc discharge

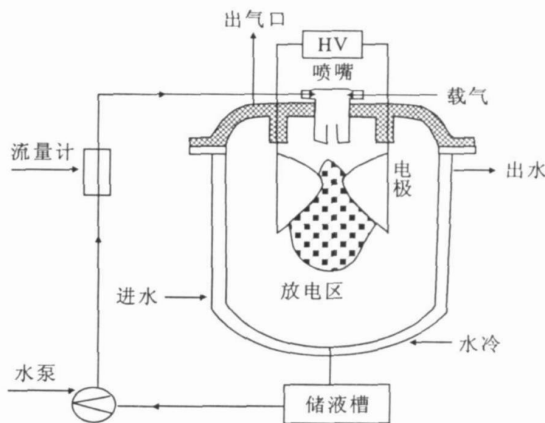
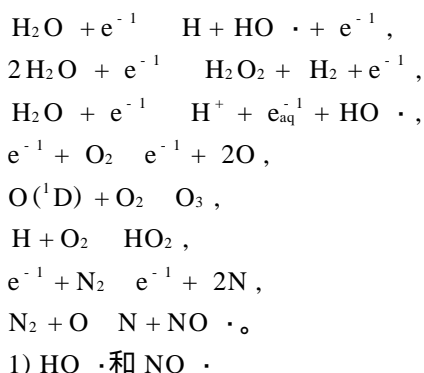


图 4 气液两相处理装置图

Fig. 4 Schematic of gas-liquid gliding arc discharge

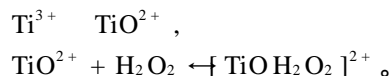
和 $\text{HO}_2 \cdot$ 以及 H_2O_2 和 O_3 :



Benstaali B^[12] 等人用发射光谱分析测定了滑动弧湿空气放电时产生的主要等离子体 $\text{HO} \cdot$ 和 $\text{NO} \cdot$. 结果表明这两种自由基的密度 $n_{\text{HO} \cdot}$ 、 $n_{\text{NO} \cdot}$ 沿着等离子喷射轴保持基本不变,两种自由基的参比波峰分别是 $\text{HO} \cdot = 308.97 \text{ nm}$, $\text{NO} \cdot = 235.85 \text{ nm}$. 气流速为 16.25 L/min 时 $n_{\text{HO} \cdot} = (3 \pm 1) \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$, $n_{\text{NO} \cdot} = (8 \pm 2) \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$. 显然 $n_{\text{HO} \cdot}$ 要比 $n_{\text{NO} \cdot}$ 高得多。 $\text{NO} \cdot$ 不稳定,在水溶液中易形成亚硝酸盐和硝酸盐等更稳定物质, Benstaali B. 等在目标溶液中发现了硝酸的存在,说明滑动弧放电具有酸效应。Simek M. 分析了以 N_2 为载气时滑动弧放电的光谱特性^[13]。浙江大学热能所杜长明^[3] 等人用离子色谱检测经过气液滑动弧放电处理后的水溶液,结果发现溶液中有 NO_2^- 和 NO_3^- 离子存在。

2) H_2O_2

Radu Burlica^[14] 等人利用 H_2O_2 可和钛氧根离子反应生成黄色的过钛氧根离子的特性,采用比色法测定 H_2O_2 的量,分别测定了液相处理装置和气液两相处理装置放电时产生的 H_2O_2 。结果表明,以 O_2 为载气,气流速为 18 L/min 时,气液两相处理装置放电时生成的 $(\text{H}_2\text{O}_2) = 114 \text{ mg/L}$,液相处理装置放电时低于检测线。Moras F^[9] 等人利用湿空气滑动弧放电等离子体处理三氯化钛 TiCl_3 高浓度溶液,钛离子 Ti^{3+} 被氧化成五价钛 TiO^{2+} 而逐渐褪色, TiO^{2+} 和 H_2O_2 形成钛的络合物 $[\text{TiOH}_2\text{O}_2]^{2+}$ 呈现特殊黄色(这也是钛氧基离子比色法的原理):



在证明滑动弧放电等离子体具有氧化性的同时,进一步说明湿空气滑动弧放电中有 H_2O_2 形成。浙江大学热能所用 ET8600 过氧化氢测定仪测定了 H_2O_2 的生成量。结果表明^[3],以空气为载气,气流速为 6.7 L/min 时,气液两相滑动弧放电产生的 $(\text{H}_2\text{O}_2) = 28.6 \text{ mg/L}$ 。

3) O_3

Radu Burlica^[14] 等人用靛兰比色法测定了液相

处理装置和气液两相处理装置放电时产生的 O_3 。结果表明,以 O_2 为载气,气流速为 18 L/min 时,气液两相处理装置放电时生成的 $(\text{O}_3) = 0.1 \text{ mg/L}$,液相处理装置放电时低于检测线。浙江大学热能所^[3] 用碘量法测定 O_3 的生成量,以空气为载气,气流速为 3.4 L/min 时,气液两相滑动弧放电产生的 $(\text{O}_3) = 0.051 \text{ mg/L}$ 。薄拯^[15] 用 In. USA 2000 型臭氧分析仪测得液相 O_3 质量浓度最高达 13 mg/L 。

3 滑动弧等离子处理废水的研究现状

Moussa D 利用液相处理装置处理核废弃有机溶剂三磷酸丁酯时发现 $\text{HO} \cdot$ 起主要降解作用,而且利用核磁共振、红外光谱和气相色谱分析降解产物时发现三磷酸丁酯的主要降解产物是 CO_2 和 H_3PO_4 ,降解动力学是一级^[16]。

Abdelmalek F. 利用液相处理装置处理酸性黄 4GL 模拟废水。降解前后的紫外光谱表明,染料中发色的偶氮共扼基团被破坏,染料被降解,染料中的萘环开环为含苯环的物质。降解 60 min 后染料 COD 的降解率达 92.5%。降解 105 min 时溶液完全脱色^[17]。

Radu Burlica 等人用气液两相处理装置降解活性蓝 137 考察不同载气 (Air 、 Ar 、 N_2 、 O_2) 对脱色率影响的结果表明, O_2 气氛下生成更多的 $\text{HO} \cdot$,脱色率 $> 90\%$ 。溶液脱色过程中,pH 值从 6 降到 3 左右,导电率大幅度上升^[18]。

E. B. Tsagou Sobze 等人利用液相处理装置处理乙酸乙酯和甲苯液体,90% 的总有机碳转化为 CO_2 和 CO ^[19]。

杜长明等人用气液两相处理装置处理苯酚^[11] 溶液,研究了不同放电条件下(包括电极材料、放电电压、溶液初始 pH 值和气体类型等因素)对放电效果的影响。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 时苯酚降解效果最好。因滑动弧能量较集中,故降解对象尤其适用于高质量浓度的废水 ($C_B = 1 \text{ g/L}$),降解率 $> 90\%$ 。他们还用 GC-MS 探测了降解后的产物,探讨了苯酚的降解历程(苯环开环,有羧酸生成)。

4 存在问题和发展趋势

国内外对滑动弧等离子降解废水的研究尽管有较多探讨,但起步较晚,大多集中在实验室阶段,对实际工业废水降解的研究则报道较少。存在的主要问题有:降解机理和各种因素对降解效果的影响规律的研究还不够完善;同其它低温等离子技术一样,存在着如何降低能耗、放电过程中电场如何分布及

等离子通道如何进一步研究等问题。今后的发展趋势为:继续完善滑动弧等离子反应器的结构、电极形状、电源特性等;分析降解产物以及中间产物;如何在实验室研究的基础上实现工业应用;研究将滑动弧等离子与其它方法如生物法、催化法、臭氧法等相结合,进一步降低能耗,提高效率。

5 结 语

滑动弧等离子体是一种新型的高级氧化工艺,在降解污染物方面有明显的优势:其电源和电极结构简单,投资成本低,操作简单;降解污染物的过程中,集氧化作用、酸作用、紫外照射作用及超声空化等物理作用于一体;对有机物氧化分解彻底,适用范围广,尤其适用于高浓度有毒废水的处理。随着研究的不断深入,问题的不断解决,它越来越引起人们的重视,将是未来环保产业的重要发展方向,具有良好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Lesueur H, Czernichowski A. Device for generating low-temperature plasmas by formation of sliding electric discharges: France, FR2639172[P]. 1990-05-18.
- [2] Czernichowski A. Gliding arc applications to engineering and environment control[J]. Pure Appl Chem, 1994, 66(6): 1301-1310.
- [3] 杜长明. 滑动弧放电等离子体降解气相及液相中有机污染物的研究[D]. 杭州:浙江大学,2006.
Du Changming. Degradation of organic contaminations from gas and liquid phase using gliding arc discharge plasma[D]. Hangzhou: Zhejaing University, 2006.
- [4] Czernichowski A. Destruction of waste or toxic gases and vapours in gliding arc reactor[C]. IEEE Colloquium on Destruction of Waste and Toxic Materials Using Electric Discharges. London, Britain, 1992: 4/1-4/5.
- [5] Czernichowski A. Glidarc assisted preparation of the synthesis gas from natural and waste hydrocarbons gases [J]. Oil & Gas Sci Techn, 2001, 56(2): 181-198.
- [6] Czernichowski A. Electrically assisted conversion of natural gas into syngas[J]. Karbo-Energochemr Ekol, 1998, 43(11): 359-369.
- [7] Krawczyk K, Ulejczyk B. Decomposition of chloromethanes in gliding discharges[J]. Plasma Chem & Plasma Process, 2003, 23(2): 265-281.
- [8] Benstaali B, Addou A, Brisset J L. Electrochemical and X-ray investigation of austenitic 304 L and 316 L stainless steels treated by a gliding arc in humid air[J]. Mater Chem Phys, 2003, 78(1): 214-221.
- [9] Moras F, Brisset J L. Pollutants removal from aqueous solutions by gliding arc treatment in humid air[C]. Proc of Hakone VI. Cork, Ireland, 1998.
- [10] 杜长明,严建华,李晓东,等. 气液两相流滑动弧放电降解苯酚废水[J]. 工程热物理学报,2005,26(3):534-536.
Du Changming, Yan Jianhua, Li Xiaodong, et al. Gas-liquid two phase gliding arc plasma for degradation of phenol in aqueous solution[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2005, 26(3): 534-536.
- [11] Yan Jianhua, Du Changming, Li Xiadong, et al. Plasma chemical degradation of phenol in solution by gas liquid gliding arc discharge[J]. Plasma Sources Sci & Technol,2005,14: 637-644.
- [12] Benstaali B, Boubert P, Cheron B G. Density and rotational temperature measurements of the OH and NO radicals produced by a gliding arc in humid air[J]. Plasma Chem & Plasma Process, 2002, 22(4): 553-571.
- [13] Simek M. A spectroscopic study of dc gliding discharge in nitrogen[C]. Proc 14th Int Symp on Plasma Chemistry. Prague, Czech Republic, 1999: 1045-1050.
- [14] Burlicaa Radu, Kirkpatrickb Michael J. Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water[J]. Journal of Electrostatics, 2006, 64: 35-43.
- [15] 李晓东,薄拯,严建华,等. 相对湿度和氧气浓度对滑动弧放电特性影响研究[C]. 2006年燃烧学学术会议论文. 武汉,中国,2006.
Li Xiaodong, Bo Zheng, Yan Jianhua, et al. The study of the influence different oxygen concentration and relative humidity on character of gliding arc discharge[C]. The Combustion Subject Paper. Wuhan, China, 2006.
- [16] Moussa David, Brisset Jean Louis. Disposal of spent tributylphosphate by gliding arc plasma[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, B102: 189-200.
- [17] Abdelmalek F, Gharbi S, Benstaali B, et al. Plasmachemical degradation of azo dyes by humid air plasma: yellow supranol 4 GL, scarlet red nylosan F3 GL and industrial waste[J]. Water Res, 2004, 38(9): 2339-2347.
- [18] Burlica Radu, Kirkpatrick Michael J, Finney Wright C, et al. Organic dye removal from aqueous solution by glidarc discharges[J]. Journal of Electrostatics, 2004, 62: 309-321.
- [19] TsagouSobze EB, Moussa D, Doubla A, et al. Degradation of acetate and toluene means of an electric discharge in humid air [C]. Proc 19th Int Symp on Plasma Chemistry. Taormina, Italy, 2006.



刘亚纳

刘亚纳 1979—女,博士生,从事滑动弧放电等离子体处理污染物的应用基础研究。E-mail: lyn306@126.com

收稿日期 2006-12-01

编辑 李东