

脉冲高压放电法处理染料废水的技术研究

朱丽楠, 马 军, 杨世东

哈尔滨工业大学市政环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090

摘 要 研究了一种新型的用于去除液相污染物的方法——脉冲高压放电法去除有机物的方法, 并考察了其染料废水脱色的效能。染料废水由亚甲基兰配制而成, 动态连续流实验结果表明, 在高压脉冲电场与活性氧化铝的相互作用下, 亚甲基兰得到了有效去除。在脉冲电场作用下, 活性氧化铝表面产生局部放电, 提高了亚甲基兰的降解率; 同时放电过程也增强了氧化铝对于亚甲基兰的吸附, 二者的相互作用促进了亚甲基兰的降解。

关键词 脉冲高压放电; 活性氧化铝; 亚甲基兰; 脱色; 水处理

脉冲高压放电法是在外加电场作用下, 介质放电产生的大量携能电子并轰击污染物分子, 使其激发、解离和电离, 而后引发了一系列复杂的物理、化学反应, 最终使水中的污染物降解去除^[1-3]。在高压脉冲放电等离子体除污染技术中气液混合两相放电是一种非常有效的放电形式^[4], 它主要是在气相中形成喷雾状液体, 目的是有尽可能大的等离子体与待处理溶液接触面积, 同时有利于放电的产生。还可以向两电极间通入空气和氧气等气体, 形成气液两相流, 在气体和液体中产生同步放电。在气体放电处理气态污染物研究中, 常在电极间填充填料(如钛酸钡^[5]、活性氧化铝^[6]和二氧化钛^[7]等), 由于这些填料的催化作用, 污染物的去除率得到很大提高。而在处理液相污染物时, 采用气液混合两相放电条件并同时加入填料, 待处理溶液以雾状液滴形式均匀布洒在填料表面。由于电场和填料的相互作用将会更有利于降解污染物, 这种反应型式还未见文献报道。

本实验即采用混合气液两相放电形式, 在两平行电极板间施加脉冲高压, 并在电极板间填充球状活性氧化铝填料, 待处理染料废水溶液通过布水装置均匀布洒到填料表面, 空气从填料底部引入。本文旨在初步考察活性氧化铝填料存在的条件下, 电场对于液相有机物的去除效能以及影响因素, 并对其机理进行探讨。

1 材料和方法

实验采用的放电电路由本实验室设计定做, 各项电源参数为脉冲电压峰值 $\leq 50\text{kV}$ 、脉冲宽度 $\leq 400\text{ns}$ 、脉冲前沿上升时间 $\leq 50\text{ns}$ 、放电频率 $\leq 250\text{Hz}$ 。实验装置如图 1 所示, 放电反应器由有机玻璃制成, 放电电极采用两平行不锈钢板(表面带有尖状突起结构), 电极板尺寸为 $10.0\text{cm} \times 10.0\text{cm}$, 厚度为 1.0mm , 间距 2.0cm , 反应器有效容积为 200cm^3 。待处理水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, 系统运行时间为 110min 。

染料废水由亚甲基兰(Methylene blue, MB)配制而成。它在水溶液中形成一价有机“阳离子型”的季胺盐离子基团。亚甲基兰浓度的测定采用 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 665nm 处测量溶液吸光度。

活性氧化铝 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (上海光铎科技有限公司提供)的介电常数为 12.6 , 球状, 粒径 $2\sim 3\text{mm}$ 。使用之前用蒸馏水多次洗涤, 并在烘箱中在 105°C 下烘 1 天。实验中电导率的调整采用分析纯氯化钾, 蒸馏水配制浓度为 0.1mol/L 作为储备液, 电导率的测量使用上海精密科学仪器有限公司的 DDS-307 型电导率仪。pH 的调节采用 $1:10$ 盐酸和 0.2mol/L 氢氧化钠溶液, pH 值的测量采用上海精密科学仪器有限公司的 PHS-3C

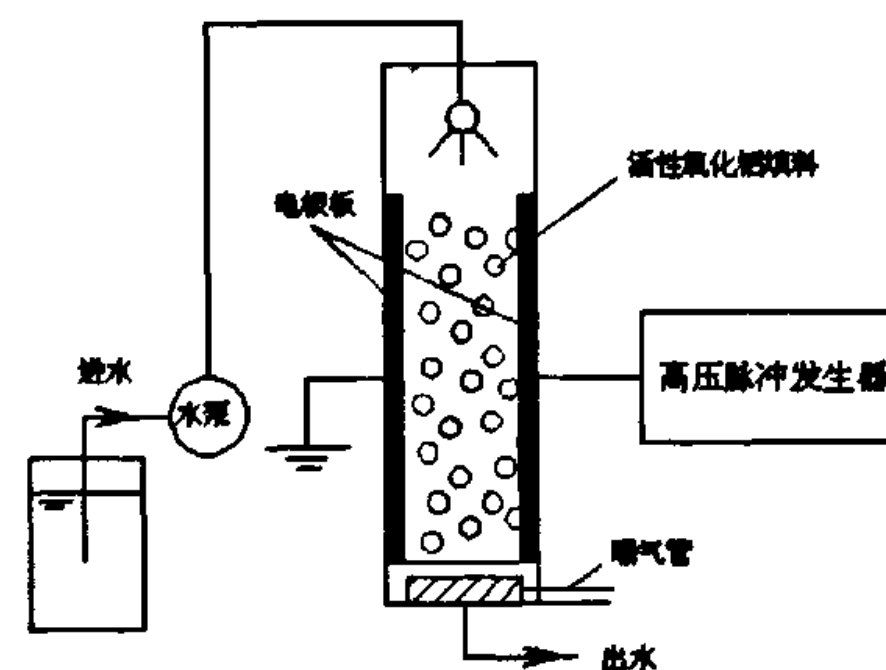


图 1 实验装置示意图

型精密 pH 计。

2 结果及讨论

2.1 活性氧化铝滴滤床对于亚甲基兰的吸附效果

待处理亚甲基兰溶液通过布水管均匀布洒在氧化铝表面, 由于重力的作用, 溶液从颗粒表面流下至反应器底部流出, 这时会在颗粒填料表面形成非常薄的一层水膜。水膜之间的空隙内留有大量空气, 反应器内的放电介质为混合气液两相, 空气包围着水膜。实验首先考察单独活性氧化铝的吸附对于亚甲基兰的去除效果。图 2 为在不同流速和不同亚甲基兰初始质量浓度下, 活性氧化铝滴滤床对于亚甲基兰的吸附效果。

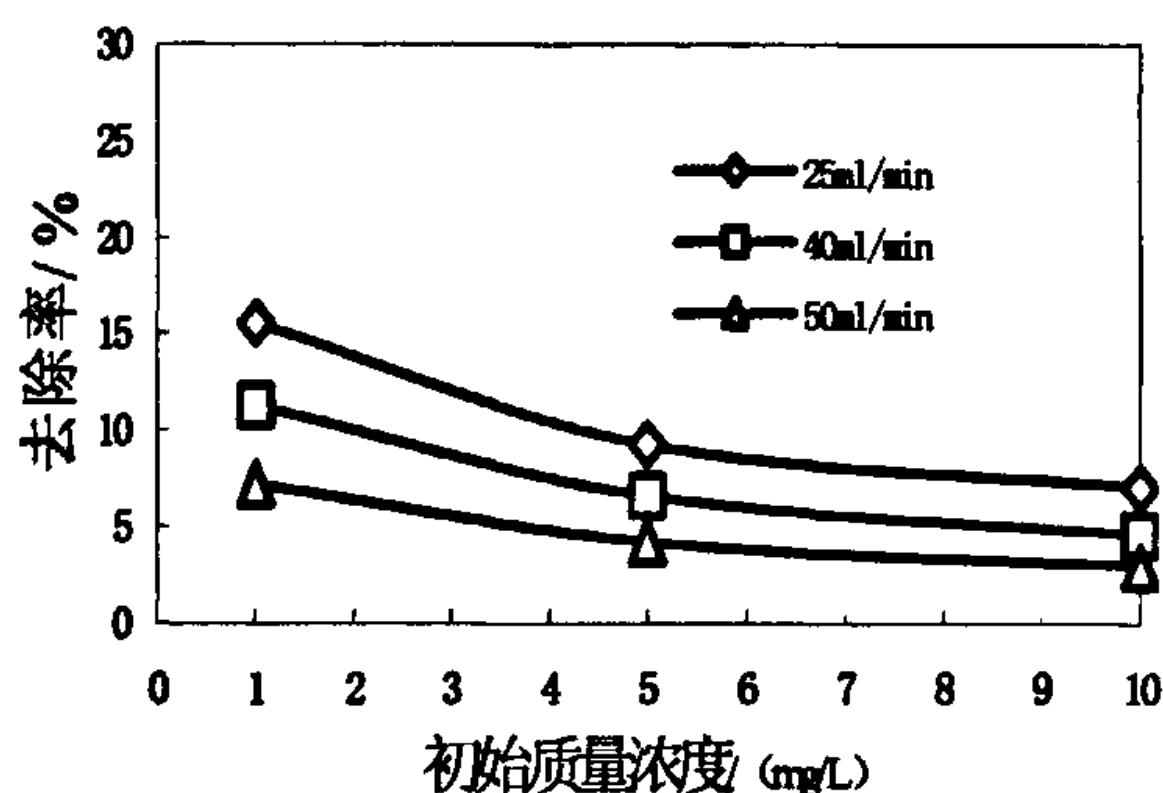


图 2 活性氧化铝滴滤床对于亚甲基兰的吸附效果(pH=5.5)

从图 2 可以看出, 在相同流速下, 随着亚甲基兰初始质量浓度的降低, 其去除率增加。这是由于随着初始浓度的增加, 单位时间经过氧化铝表面的亚甲基兰的量增加, 而一定量的氧化铝对于亚甲基兰的吸附量一定, 因此对于低初始质量的溶液, 宏观上表现为去除率较大。在相同初始浓度下, 随着亚甲基兰流速的降低, 其去除率增加。随着流速的增加, 亚甲基兰溶液在填料床中停留时间减短, 亚甲基兰的传质和吸附过程还来不及充分进行, 就从床体中流出, 因而吸附时间变短, 吸附在氧化铝表面的亚甲基兰减少, 导致去除率下降。

2.2 电压对于亚甲基兰脱色效果的影响

电压对于亚甲基兰脱色效果的影响如图 3。随着电压的增加, 亚甲基兰脱色效率增加。在亚甲基兰初始质量浓度为 1mg/L, 流速为 50mL/min 反应条件下, 单独吸附、施加电压为 15kV、20kV 和 25kV 时, 运行时间 110min 后 MB 的去除率分别稳定在 7.21%, 23.69%, 29.68%和 38.68%。

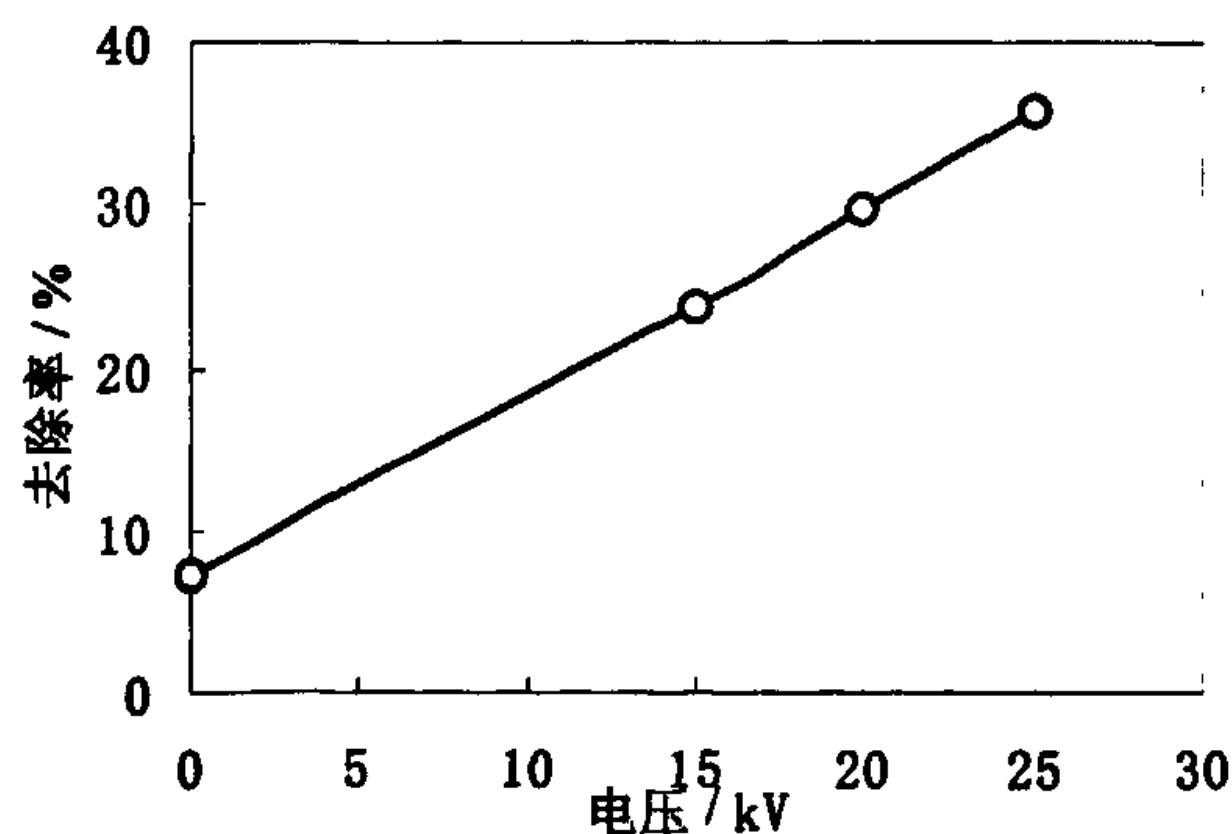
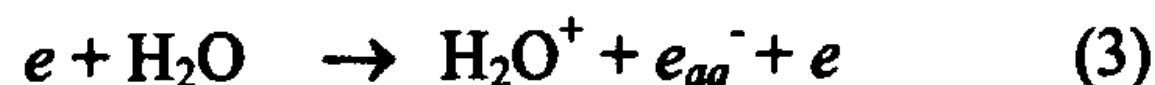
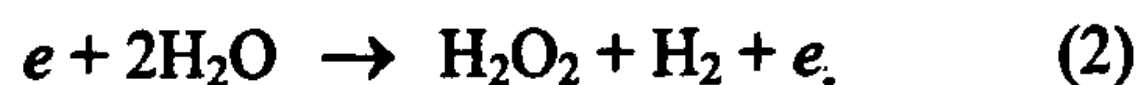
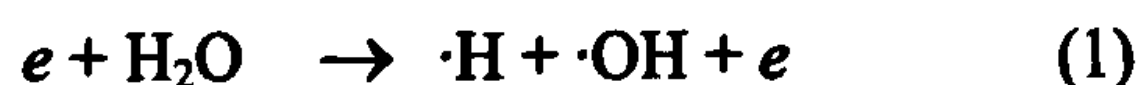


图 3 电压对亚甲基兰脱色效果的影响(pH=5.5)

脉冲放电过程的反应机理与辐射分解过程类似 (如 γ 辐射、电子束辐射、脉冲辐解和光化学过程) [8],

即是通过能量的输入经过激发、离解和电离过程产生自由基等活性物种, 攻击待处理物质分子使之降解去除。水中高压脉冲放电过程产生的高能电子 e 与 H_2O 分子发生非弹性碰撞, 生成一系列自由基等活性物种 ($\cdot OH$, $\cdot H$, $\cdot O$, $HO_2\cdot$, H_2O_2 etc) 和低能电子 $e^{[1]}$ 。



另外放电过程可以产生紫外光, 在紫外光作用下, 会发生反应 (4) 生成自由基 $\cdot OH^{[9]}$ 。



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。由于放电过程中产生的 $\cdot OH$, $\cdot H$, $\cdot O$, $HO_2\cdot$, H_2O_2 和 O_3 等活性物种的作用下, 有机物可以得到有效去除。当放电电极的形状和间距一定时, 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^[10]。在这些活性物种和紫外光解等协同作用下亚甲基兰降解率增加。

在电极板间加上脉冲电压后, 氧化铝填料被极化, 在每一个填料附近就会形成很强的电场, 从而产生局部放电^[6]。颗粒孔隙附近产生的局部电晕放电可显著提高附近电子的动能, 加快了与污染物分子碰撞的速度, 促进了亚甲基兰的降解。同时放电过程中产生的等离子体中电子和离子浓度近似相等, 但由于电子平均速率远比离子大, 因此电子电流远大于离子电流, 这使氧化铝颗粒表面出现净负电荷积累, 产生相对于等离子体的负电位。而亚甲基兰在水溶液中形成一价有机“阳离子型”的季胺盐离子基团, 因此更多的亚甲基兰分子会被吸附到氧化铝表面, 并被放电产生的各种活性物种所降解。

因此, 高压脉冲电场与活性氧化铝之间的相互作用, 促进了对于亚甲基兰的降解。并随着电压的增加, 降解率增加。

2.3 流速对于亚甲基兰脱色效果的影响

在应用电压一定, 亚甲基兰初始质量浓度一定时, 随着流速的增加, 亚甲基兰的去除率下降 (图 4)。

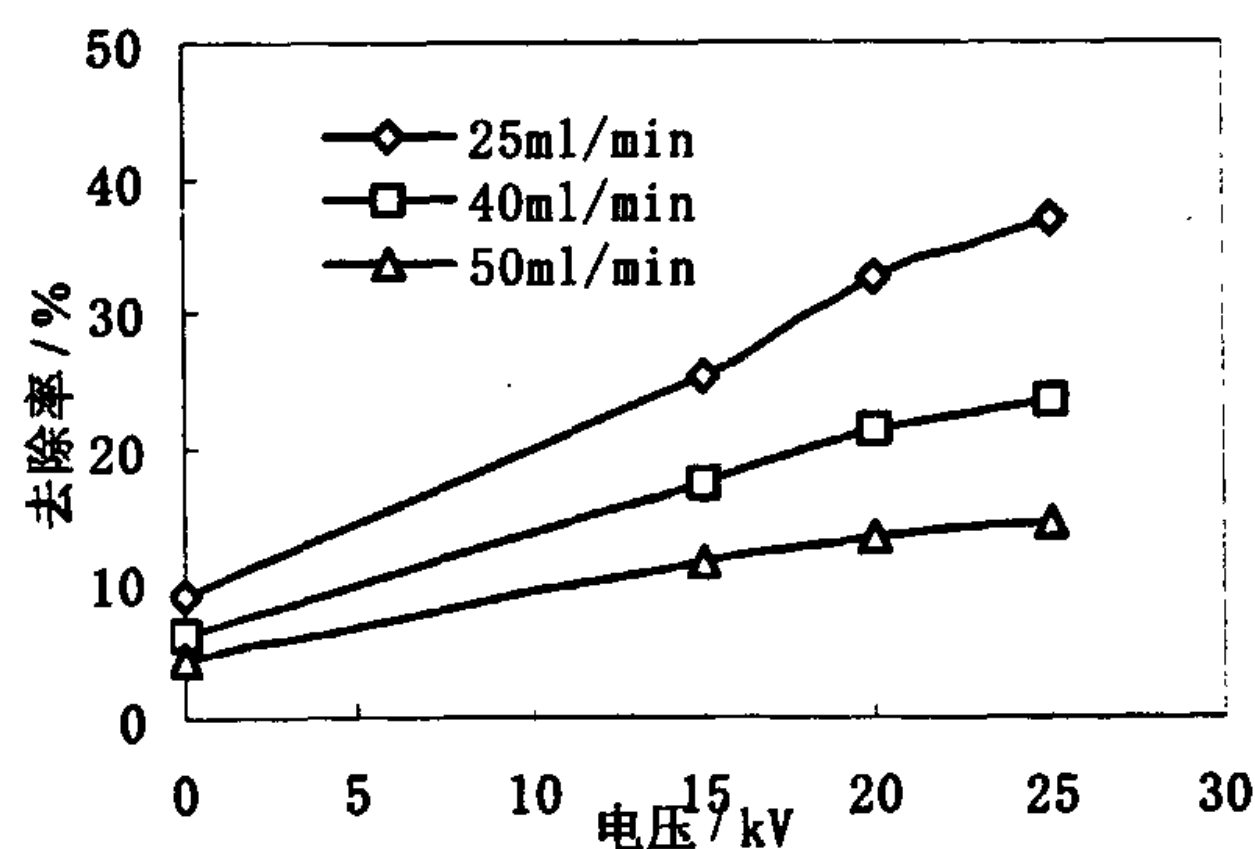


图4 流速对亚甲基兰脱色效果的影响(pH=5.5)

在电极间施加高压后, 放电电场和氧化铝的相互作用促进了亚甲基兰的降解, 因而三种流速下的去除率都有所增加 (如 2.2 节所述)。在流速小时, 去除率增加得更大。这是因为随着流速的增加, 待处理溶液在放电区域停留时间减短, 放电产生的各种活性物种与污染物分子碰撞的几率减小, 反应时间减短; 同时又由于吸附时间变短, 被吸附在氧化铝表面的亚甲基兰的量也减少, 因而导致去除率的降低。

2.4 亚甲基兰初始质量浓度对于亚甲基兰脱色效果的影响

在应用电压一定, 流速一定的条件下, 随着亚甲基兰初始质量浓度的增加, 其去除率下降 (图 5)。

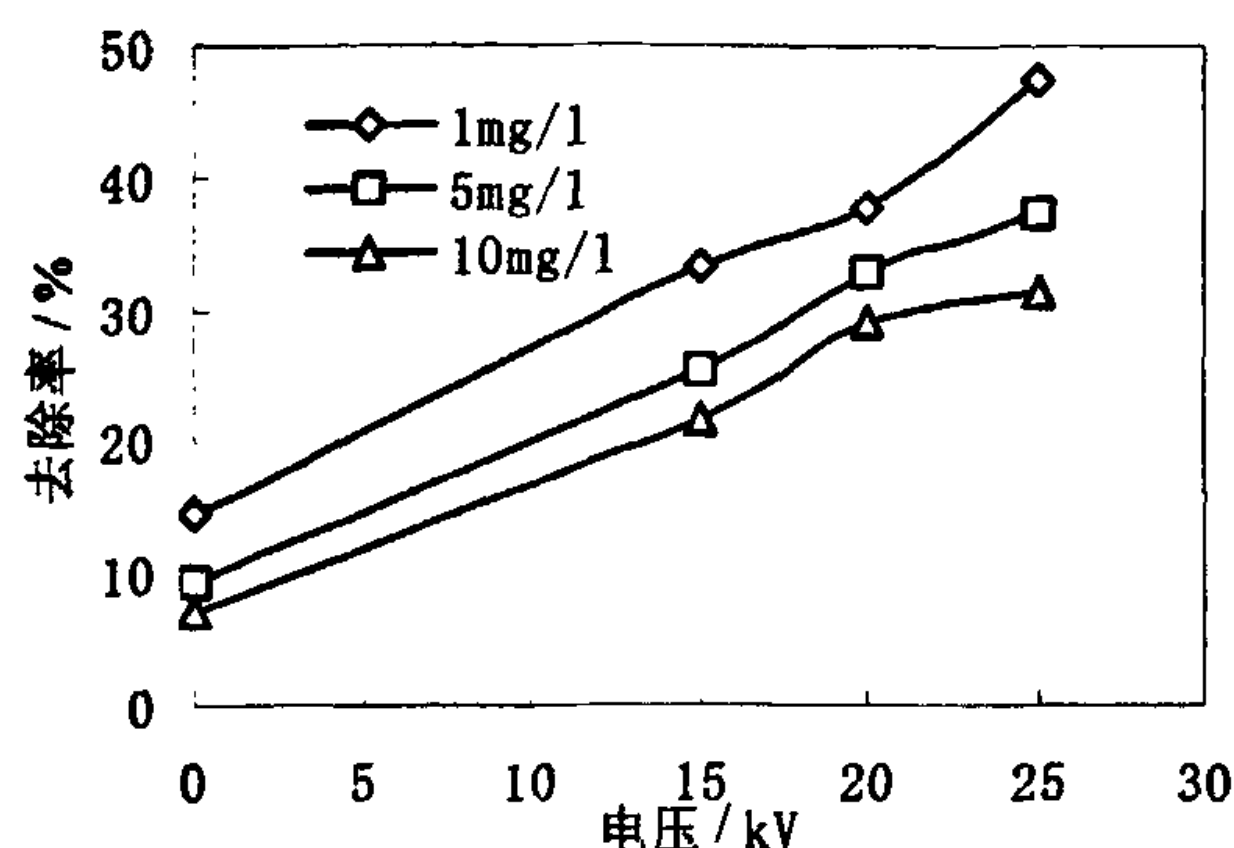


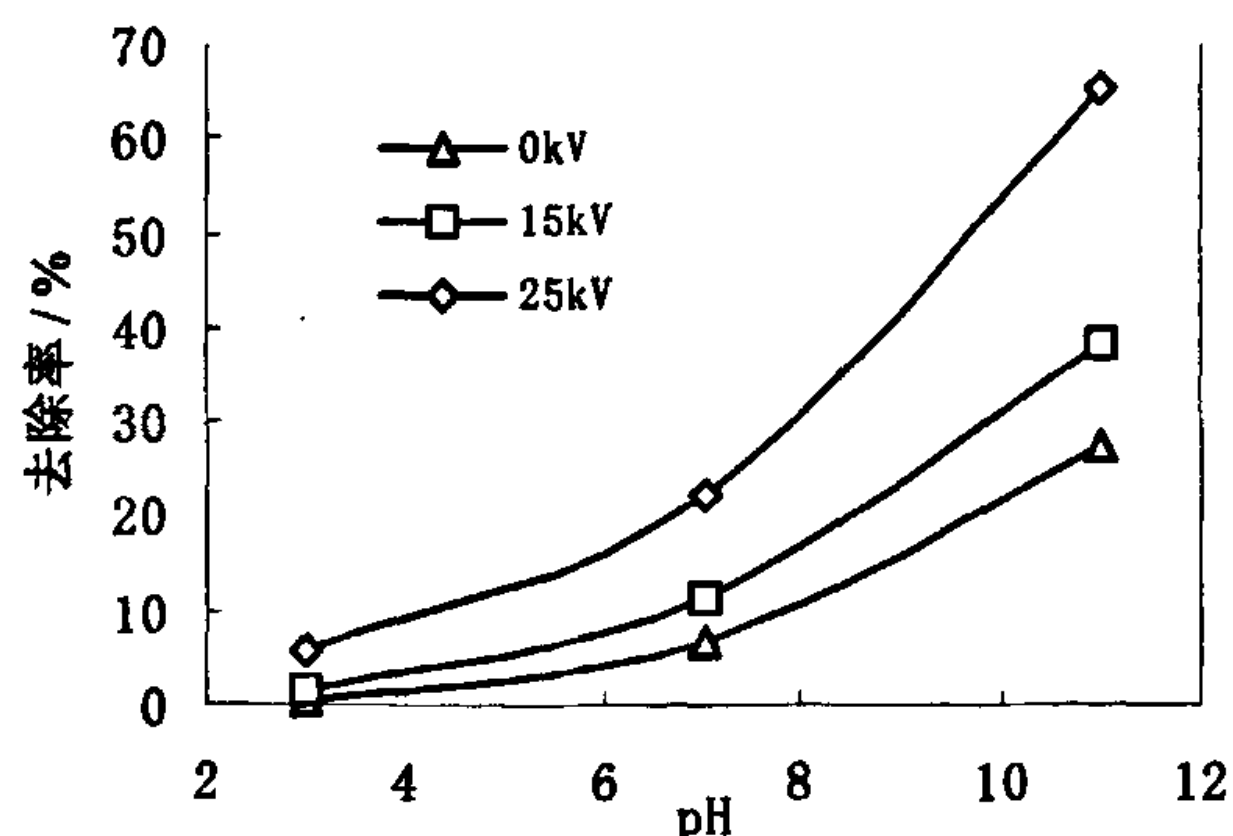
图5 初始质量浓度对亚甲基兰脱色效果的影响 (pH=5.5)

在电极间施加高压后, 高压脉冲电场与氧化铝之间的协同作用, 使三种初始质量浓度下的去除率较单独吸附时都有所增加。在流速相同时, 亚甲基兰溶液在填料床中的停留时间相同。当施加在电极板之间的电压值一定时, 产生的电场强度一定, 放电生成的活性物种也是一定的。在相同的停留时间内放电能够去除的亚甲基兰的绝对量相差不大。因而相对于不同的初始浓度, 宏观上表现为低浓度的溶液去除率高一些。

2.5 溶液初始 pH 值对于亚甲基兰脱色效果的影响

pH 值对于吸附过程和放电过程都有较大影响, 实验中首先研究了 pH 对于活性氧化铝吸附亚甲基兰效果的影响 (如图 6)。在高 pH 值条件下, 吸附效率较高。随着 pH 值的降低, 吸附效果下降。

本实验中的活性氧化铝的等电点约为 8.6 左右, 因此当溶液的 $\text{pH} > \text{氧化铝 } \text{pH}_{\text{zpc}}$ 时, 氧化铝表面呈现负电性, 而亚甲基兰在水溶液中为阳离子形式, 因而由于静电作用, 氧化铝吸附了更多的亚甲基兰, 去除率升高。当溶液的 $\text{pH} < \text{氧化铝 } \text{pH}_{\text{zpc}}$ 时, 氧化铝表面呈现正电性, 由于静电排斥而不易于吸附溶液中的亚甲基兰阳离子^[11]。溶液的 pH 值越低, 氧化铝表面的正电荷越多, 越不易吸附亚甲基兰。另外溶液在低 pH 值时, 亚甲基兰覆盖在氧化铝表面上的面积非常小, 亚甲基兰只吸附在氧化铝表面上的大的或中等孔隙及非常少量的微孔中, 因而此时只发生了单层吸附; 而在溶液 $\text{pH} > 10$ 时, 亚甲基兰在氧化铝表面的覆盖面积远大于其表面积, 此时发生了多层吸附^[12], 从而吸附了更多的亚甲基兰。如在 pH 分别为 11、7 和 3 的条件下, 运行时间为 110min 时, 亚甲基兰的去除率分别为 27.49%, 6.97% 和 0.65%。

图6 溶液 pH 对于 MB 脱色效果的影响 ($C_0=5\text{mg/l}$)

在放电与吸附共同作用于亚甲基兰溶液时, 在高 pH 值条件下, 反应系统对于亚甲基兰的降解率较高。随着 pH 值的降低, 降解率降低。由于在液相放电反应中, 电导率是影响放电效果的主要因素之一^[13]。为了防止由于 pH 值的不同, 导致溶液电导率差异而影响放电效果, 实验中将各种 pH 值条件下溶液的电导率调至同一数值 ($300 \mu\text{s/cm}$)。如上文所述, 在氧气存在的情况下放电过程会产生臭氧。在低 pH 值时, 臭氧的直接反应占优势, 抑制了活性基团 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 与臭氧相比羟基自由基具有选择性低、氧化反应速

率常数高的优点。而在碱性条件下,水中的 OH^- 离子浓度高,会催化臭氧分解产生大量的 $\cdot\text{OH}$ 自由基^[14]。

因而在碱性条件下,亚甲基兰降解率增加。如在 pH 分别为 11、7 和 3 的条件下,电压为 25kV,系统运行时间为 110min 时,亚甲基兰的去除率分别为 67.68%, 25.13% 和 6.49%。

3 结论

(1) 本实验设计了一种新型的气液两相放电反应器形式,并以亚甲基兰配制而成的染料废水为目标污染物,初步地研究了各种反应条件对于亚甲基兰去除率的影响。动态连续流试验结果得到当反应条件为电压 25kV, pH 值为 11, 亚甲基兰溶液初始浓度为 5mg/l, 反应系统运行 110min 后可以达到 67.68% 的去除率;

(2) 随着电压的增加、流速的减小,初始质量浓度的减小,亚甲基兰的去除率增加。在碱性反应条件下去除效率较大,并随着 pH 值的降低,去除率下降;

(3) 在脉冲电场下,活性氧化铝表面产生了局部放电,使氧化铝表面薄层水膜内的亚甲基兰得到了有效去除;同时由于氧化铝床的存在,使气液两相的时空分布更加均匀和稳定,也使放电过程产生的各种活性物种与污染物分子有更大的接触面积。由于气液的反相流动,在气液界面上形成的扰动也更有利于放电产生的活性物种向液相水膜中传质和扩散。因此,高压脉冲电场和氧化铝的相互作用促进了亚甲基兰的降解。

参考文献

- [1] A. A. Joshi, B. R. Locke, P. Arce, *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
- [2] Bing Sun, Masayuki Sato, L. S. Clements. Oxidative processes occurring when pulsed high voltage discharge degrade phenol in aqueous solution[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34(3): 509-513
- [3] Sato M., Ohgiyama T., Takash, *et al.* Formation of chemical species and their effects on microorganisms using a pulsed high-voltage discharge in water[J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 1996, 32(1): 106-112
- [4] 李胜利, 李劲, 王泽文, 等. 脉冲电晕放电对染料废水脱色效果的实验研究[J]. *环境科学*, 1996, 17(1): 13-15
- [5] 郑雷, 姜玄珍. 脉冲电晕放电降解 CH_2Cl_2 的初步研究[J]. *环境科学*, 1997, 18(5): 62-64.
- [6] 周洁, 张轶. Al_2O_3 在脉冲等离子体降解 CFC-113 中提高转化率的作用机理[J]. *工业催化*, 2005, 13(3): 26-30
- [7] 杨学昌, 柯锐, 夏天等. 纳米 TiO_2 等离子体放电催化空气净化技术的研究[J]. *高压电器*, 2004, 40(1): 3-8
- [8] Zhengguang Hea, Junshen Liub, Weimin Cai. The important role of the hydroxy ion in phenol removal using pulsed corona discharge[J]. *Journal of Electrostatics*, 2005, 63(5): 371-386
- [9] Anto Tri Sugiarto, Shunsuke Ito, Takayuki Ohsima, *et al.* Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water[J]. *Journal of Electrostatic*, 2003, 58 (1-2): 135-145
- [10] 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 Tran. Ind. Appl.*, 1987, 23 (2): 224-235
- [11] Shaobin Wang, Z.H. Zhu, Anthony Coomes, *et al.* The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 284 (2): 440-446
- [12] M.A. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, *et al.* The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth [J]. *Journal of Environmental Management*, 2003, 69 (3): 229-238
- [13] Yin-Sheng, Xin-Sheng Zhang, Yin-Chun Dai, *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
- [14] Staehelin J. and Hoigne J.. Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide[J]. *Environ. Sci. Technol.* 1982, 16(10): 676-681.