

水中高压脉冲放电降解硝基苯废水研究

杨世东,马 军,史富丽

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,哈尔滨 150001, E-mail: spoutzk@sina.com)

摘 要: 以工业废水中常见的难降解有机物硝基苯作为目标污染物,对高压脉冲放电降解高稳定性有机物效能进行了研究,并对试验参数进行了优化,同时采用 G 值评价了能量利用的效率.随着电压的升高、电极间距的降低和溶液电导率的降低,高压脉冲放电现象得到加强,硝基苯的降解速度得到提高.高压脉冲放电过程中生成的高氧化性物质被认为是降解硝基苯的主要原因.在放电电压为 45 kV、电极间距为 2.0 cm、溶液电导率为 $5 \mu\text{s}/\text{cm}$ 的情况下,放电 60 min 后,初始浓度为 12.0 mg/L 硝基苯的去除率为 23.1%.对高压脉冲放电过程所消耗能量的评价表明,低放电电压、低放电间距和溶液的低电导率有利于提高能量的利用效率.试验中得到的优化条件为:放电电压 25 kV,溶液电导率 $5.0 \mu\text{s}/\text{cm}$,放电间距 2.0 cm.该优化条件下的 G 值为 0.175.

关键词: 高压脉冲放电;高级氧化技术;硝基苯;水处理

中图分类号: TU991.2

文献标识码: A

文章编号: 0367-6234(2007)06-0908-04

Investigation on the degradation of nitrobenzene by pulsed high voltage discharge in water

YANG Shi-dong, MA Jun, SHI Fu-li

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology,
Harbin 150090, China, E-mail: spoutzk@sina.com)

Abstract: Degradation of nitrobenzene by pulsed high voltage discharge in water using needle - plate electrodes was primarily investigated and energy efficiency was also evaluated at different discharge conditions. With the increase of applied voltage, decrease of discharge gap and conductivity of solution, nitrobenzene degradation rate increases. The nitrobenzene solution with initial concentration of $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ can reach a removal rate of 23.1% after discharged 60 minutes with a gap of 2.0 cm, an applied voltage of 45 kV and solution conductivity of $5.0 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$. Low voltage, low discharge gap and low conductivity are favorable for the energy efficiency of degradation. An optimum G value can reach 0.175 with the discharge voltage of 25 kV, discharge gap of 2.0 cm and the solution conductivity of $5.0 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Key words: pulsed high voltage discharge; advanced oxidation process; nitrobenzene; water treatment

目前水污染治理中广泛关注的问题之一是难降解有机物^[1],以羟自由基为氧化剂的高级氧化技术是去除难降解有机物的有效办法^[2].高压脉冲放电是一种新型的复合高级氧化技术^[3-5],该过程中可产生多种强氧化性物质如羟自由基、过氧化氢等^[6],同时在放电时还会通过放电流道向外辐射紫外光.复杂的物理与化学作用使该技术在降解有机物方面具有很大的潜力.

硝基苯是一种常见的难降解有机物,采用传统的氧化过程难以有效分解^[7].研究表明,硝基苯是一种良好的自由基指示剂^[8].以往的研究者大多采用苯酚等比较容易氧化的有机物作为目标,本文以硝基苯为目标污染物对高压脉冲放电除污染的条件进行了初步的优化研究,同时还进行了降解硝基苯过程能量利用效率的评价,为进一步的应用提供参考.

1 试 验

本试验采用的放电电路由本实验室自行设计

收稿日期: 2005-04-04

作者简介: 杨世东 (1978—),男,博士研究生;

马 军 (1962—),男,教授,博士生导师.

定做,其放电参数见文献 [9]. 试验电压通过变压器输入电压进行控制,在 0 - 50 kV 可调. 控制箱为 XC - 3 kVA / 0.20 kV 高压试验变压器控制操作仪,控制面板显示输出电压及输入电流数值. 反应器采用有机玻璃制成,高 220 mm,直径 100 mm,有效容积为 1.6 L. 溶液通过外循环泵循环混合,进出水口分别位于反应器的下部和上部. 反应系统如图 1 所示.

所用硝基苯为分析纯试剂. 硝基苯溶液储备液为 1.2 g/L,采用蒸馏水配制并保存于冰箱中. 硝基苯的测量采用气相色谱法^[10]. 气相色谱仪为 SP - 2 气相色谱仪 (山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司),附带电子捕获检测器 (ECD). 色谱条件:玻璃柱内径 4 mm,柱长 2 m;固定相为 10 % FFAW, Chromosorb W 担体 (60 - 80 目). 萃取液为乙醚 + 正己烷 (1:1). 采用浙江大学智能信息工程研究所的 N2000 色谱工作站进行采样并联机处理. 采用峰高定量法,去除率为原始峰高与处理后峰高之差与原始峰高的比值.

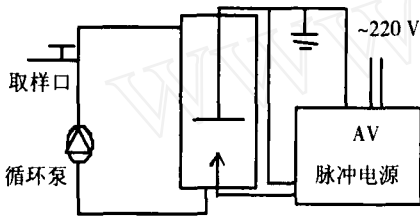


图 1 反应系统简图

试验中电导率的调整采用分析纯氯化钾 (天津海晶试剂厂). 先用蒸馏水配制浓度为 0.1 mol/L 的储备溶液,在配制不同浓度硝基苯溶液的同时,加入不同体积的氯化钾储备液来调整溶液所需要的电导率. 电导率的测量使用的是上海精密科学仪器有限公司的 DDS - 307 型电导率仪.

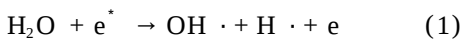
电流和电压为控制箱面板显示值,用电量采用输入电压电流以及时间的积.

2 结果与讨论

2.1 放电电压对硝基苯降解的影响

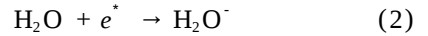
图 2 给出了放电电压对硝基苯降解的影响. 在 25 kV, 35 kV, 45 kV 的电压下,对 12.0 mg/L 的硝基苯溶液进行放电处理 60 min 后,硝基苯的去除率分别为 12.4%, 16.2% 和 23.1%.

高压脉冲放电过程的主要诱导过程是高能电子对水分子的撞击作用^[11],如式 (1) 所示:



产生的 $\text{OH} \cdot$ 具有强氧化性,对降解有机物起着重要的作用. 高能电子 e^+ 与水分子撞击后,一方

面通过反应式 (1) 产生具有强氧化性的 $\text{OH} \cdot$ 而释放能量,还有一些电子被水分子捕获却对反应式 (1) 没有贡献,如式 (2):



这说明只有电子的能量达到一定的数值才能使水分子如式 (1) 均裂产生羟自由基. 由脉冲放电产生的高能电子,其能量随着放电电压的升高而增加,必然能够使反应式 (1) 发生反应的高能电子数量增加,同时反应式 (1) 产生的羟自由基的数量也将会增加. 试验中可以明显观察到随着放电电压的升高,电极之间的放电现象明显增强了.

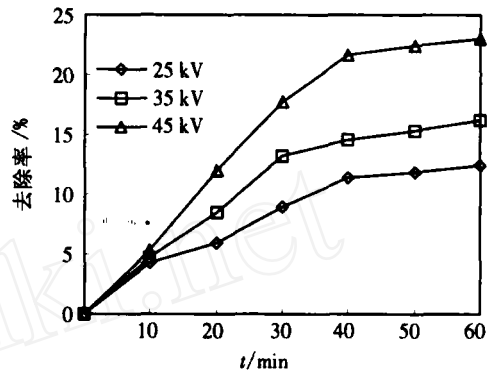


图 2 电压对硝基苯降解速度的影响

2.2 放电间距对硝基苯降解的影响

图 3 给出了放电间距对硝基苯降解的影响结果. 在相同的放电电压及其它条件下,放电间距分别为 1.0 cm, 2.0 cm, 3.0 cm 及 4.0 cm 时,经过 60 min 放电处理,浓度为 12.0 mg/L 硝基苯的去除率分别为 27.3%, 23.1%, 15.1% 和 10.8%.

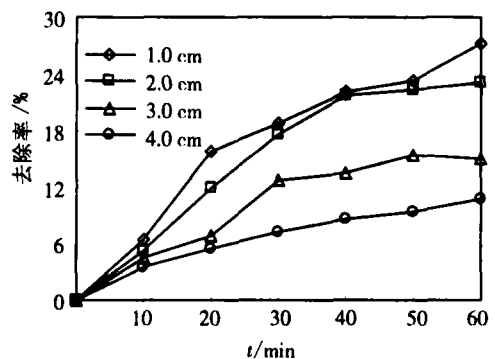


图 3 电极间距对硝基苯降解速度的影响

放电间距也是影响电极之间电场强度的一个重要参数,所不同的是在电压一定情况下,电场强度与电极间距成反比. 随着电极间距的减小,试验中可以看到放电现象明显不同. 在电极间距为 4.0 cm 时,放电现象比较微弱,只能在尖端电极的尖附近看到微弱的电晕;随着电极间距的缩小,放电现象不断增强,尖端的放电流道不断增大并向接地电极延伸;当电极间距小到 1.0 cm

时,放电现象非常剧烈,可以看到击穿现象.放电流道由高压尖端延伸接地电极,合并成一个大的放电通道并瞬间溃灭.在该过程中大量的能量瞬间释放到水中,在放电通道内形成了一个低温的等离子体区域.该区域内温度和压力都很高^[12],可以将通道内的有机物瞬时氧化为二氧化碳和水.同时在通道内由于碰撞形成的 $\cdot\text{OH}$ 会部分复合成过氧化氢^[11],如式(3)所示:



虽然羟自由基是放电过程中的直接产物,但是由于其寿命非常短只有 10^{-12} s ,其扩散到主体溶液中的可能性不太大.主体溶液中可能起到主要的氧化作用的应该是由放电通道中产生的羟自由基复合而成的过氧化氢,如式(3).

2.3 溶液电导率对硝基苯降解的影响

图4给出了在相同放电电压和放电间距情况下,溶液电导率对硝基苯降解效率的影响.在溶液电导率分别为 $5\mu\text{ s/cm}$, $50\mu\text{ s/cm}$ 和 $150\mu\text{ s/cm}$ 时,经过60 min放电后浓度为 12.0 mg/L 硝基苯的去除率分别为23.1%, 11.9%和9.3%.

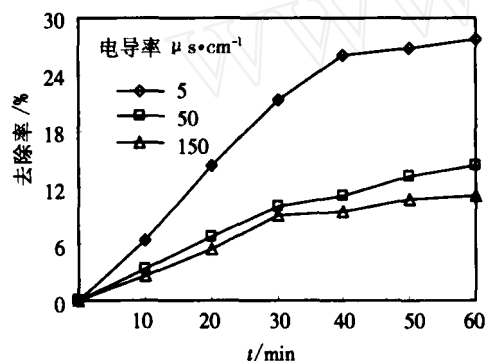


图4 溶液电导率对硝基苯降解速度的影响

作为电路的一部分,溶液的电学性质必然影响到放电的过程,从而影响到高压脉冲放电过程对有机物的降解过程.在相同电压、放电间距等电学条件下,随着电导率的增加,根据欧姆定律,作为第二类导体溶液中的电流将会增加.电流的增加将导致高压电极附近电场强度的降低.由前面叙述可知,电场强度降低后放电现象会减弱,实验中可以明显观察到随着溶液电导率升高,放电时产生的放电流道.因此硝基苯的降解速度随之降低.

2.4 不同电压及电极间距对能量利用效率的影响

为了考察该方法应用的可能性,需要探讨高压脉冲放电降解硝基苯过程中能量利用的效率.在采用注入能量降解水中污染物的研究中,通常采用G值来衡量能量利用的效率.G值被定义为

注入 100 eV 能量所能降解的有机物分子数^[13].这里采用一个修正后的G值来表示,即所注入的每 kWh 能量降解的有机物的量,使能量的利用效率在宏观上更容易理解.

不同的放电电压和放电间距对G值的影响如图5所示.结果表明,随着电压的升高和电极间距的增大,能量的利用效率逐渐降低.在放电电压为 25 kV ,电极间距为 2.0 cm 时,G值为 0.175 ;当电压为 45 kV ,电极间距为 4.0 cm 时,G值为 0.034 .

实验中可以观察到,随着电压的升高放电越来越强烈,放电后溶液温度的升高值越大.如图6所示,在电极间距为 2.0 cm ,电压分别为 25 kV , 35 kV , 45 kV 时,放电1 h后溶液的温度分别上升了 10°C , 14.7°C , 22.4°C .实际上式(2)表明了这一过程.高能电子被水分子捕获后,能量被水分子吸收.这一部分能量都用来提高水分子的平均动能即温度.由于并不诱导反应(1),升高溶液温度所需要的能量对于降解硝基苯是没有贡献的,这部分能量是额外能量消耗的重要部分.这额外消耗的能量造成了G值的降低.

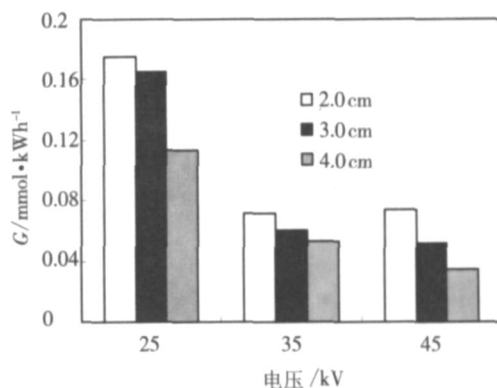


图5 放电电压和间距对G值的影响

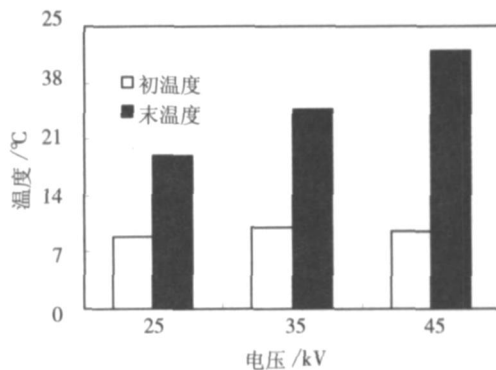


图6 放电前后溶液温度的变化

3 结 论

1)随着放电电压的升高、放电间距的减小以及溶液电导率的减小,脉冲放电现象增强,硝基苯

的降解速度加快.在放电电压为 45 kV、电极间距为 2.0 cm、溶液电导率为 $5 \mu\text{s}/\text{cm}$ 的情况下,放电 60 min 后,初始浓度为 12.0 mg/L 硝基苯的去除率为 23.1 %;

2)不同放电条件下,能量利用效率差别很大.低电压、小放电间距和低电导率有利于提高能量利用效率.试验中得到的优化条件为:放电电压为 25 kV,溶液电导率为 $5.0 \mu\text{s}/\text{cm}$,放电间距为 2.0 cm.该优化条件下的 G 值为 0.175

3)在降解硝基苯过程中溶液温度上升,表明有一部分能量被转换为热能的形式散失掉.

参考文献:

- [1] KATSOYANNIS A, SAMARA C. Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: occurrence and removal [J]. *Water Research*, 2004, 38(12): 2685 - 2698
- [2] WU J J, WU C C, MA H W, *et al* Treatment of land leachate by ozone - based advanced oxidation processes [J]. *Chemosphere*, 2004, 54 (7): 997 - 1003
- [3] 文岳中,姜玄珍,吴墨. 高压脉冲放电降解水中苯乙酮的研究 [J]. *中国环境科学*, 1999, 19(5): 406 - 409.
- [4] 文岳中,姜玄珍,刘维屏. 高压脉冲放电与臭氧化联用降解水中对氯苯酚 [J]. *环境科学*, 2002, 23 (2): 73 - 76
- [5] 陈银生,张新胜,袁渭康. 高压脉冲电晕放电等离子体降解废水中苯酚 [J]. *环境科学学报*, 2002, 22 (5): 566 - 569.
- [6] MA J, SUIM H, CHEN Z L, *et al* Degradation of refractory organic pollutants by catalytic ozonation - activated carbon and Mn - loaded activated carbon as catalysts [J]. *Ozone Science & Engineering*, 2004, 26 (1): 3 - 10
- [7] 马 军,石枫华. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化工艺去除水中硝基苯的研究 [J]. *环境科学*, 2002, 23(5): 67 - 71
- [8] SUN B, SATO M, CLEMENTS J S. Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water [J]. *Journal of Electrostatics*, 1997, 39(1): 189 - 202
- [9] Grymonpre G R. An experimental and theoretical analysis of phenol degradation by pulsed corona discharge [D]. Tallahassee, FL: Florida State University, 2001.
- [10] 石枫华. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 O_3/Mn 催化氧化工艺去除水中有机物的效能与机理 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2003
- [11] JOSHIA 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.
- [12] 高 波,张寒虹,张 弛. 水中高压放电气泡的实验研究 [J]. *物理学报*, 2003, 52(7): 1714 - 1718.
- [13] MARK G, SCHUCHMANN H P, SCHUCHMANN M N, *et al* Electron - beam treatment of aromatic hydrocarbons that can be air stripped from contaminated ground water: 1. Model studies in aqueous solution [J]. *Environ Sci Technol* 2003, 37 (2): 372 - 378

(编辑 张 红)