

## 纳秒脉冲放电处理有机染料废水的实验研究<sup>\*</sup>

仇聪颖<sup>1</sup>, 管显涛<sup>1</sup>, 刘 振<sup>1</sup>, 朱安娜<sup>2</sup>, 闫克平<sup>1</sup>

(1. 浙江大学 工业生态与环境研究所, 杭州 310028; 2. 军事科学院防化研究院 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205)

**摘 要:** 随着印染行业的快速发展, 印染废水的排放与日俱增。由于废水中的有机物具有成分复杂、难以降解的特点, 若未经有效处理直接排放, 会对生态环境造成严重的污染和危害。试验设计了一种多针-网式反应器循环处理有机组分为酸性红 73(AR73)的模拟废水, 其采用自行设计的基于 TLT(Transmission Line Transformer) 的高压重频纳秒脉冲电源驱动。电源可以产生峰值电压为 50 kV, 脉宽 40 ns, 上升沿 20 ns 的纳秒脉冲信号, 工作频率可达 500 Hz。试验考察了峰值电压、放电频率、染料初始质量浓度及作用时间等因素对 AR73 降解效果的影响。为评价处理效果, 采用紫外分光光度法分别测量了废水中剩余染料浓度、过氧化氢浓度等指标。结果表明, 在初始浓度 30 mg/L, 循环流量 3.4 L/min, 放电间距 30 mm, 峰值电压 44.26 kV, 放电频率 200 Hz 条件下处理 30 min, AR73 降解率可以达到 83.20%, 单次脉冲注入能量为 11.73 mJ, 过氧化氢浓度为 47.36  $\mu\text{mol/L}$ , 反应器脱色能效( $G_{50}$ )可以达到 31.07  $\text{g}\cdot\text{kW}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。增大放电电压可以进一步提高 AR73 降解率, 溶液中活性物质浓度提高, 但是能量效率有所下降。

**关键词:** 纳秒脉冲; 电晕放电; 低温等离子体; 染料降解; 高级氧化

中图分类号: X791

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202032.190390

## Degradation of organic dyes by nanosecond pulsed discharge plasma

Qiu Congying<sup>1</sup>, Guan Xiantao<sup>1</sup>, Liu Zhen<sup>1</sup>, Zhu Anna<sup>2</sup>, Yan Keping<sup>1</sup>

(1. Institute of Industrial Ecology and Environment, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China;

2. Research Institute of Chemical Defense, Academy of Military Science PLA China, State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 102205, China)

**Abstract:** Organic compounds (especially dyes compounds) are major pollutants in the industrial wastewater and have gained a great concern due to their hazardous influence on the environment and mankind's health. A multiple pin-plane type pulsed corona discharge reactor was used to degrade Brilliant Crocein(Acid Red 73, AR73) continuously. The reactor was energized by a repetitive TLT based nanosecond pulsed power source. The source can produce pulses with a peak voltage of 50 kV, a pulse width of 40 ns, and a risetime of 20 ns at a repetition rate of up to 500 Hz. To evaluate the discharge performance, residual dye concentration and hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) were analyzed by UV spectrophotometry. The high voltage of 44.26 kV amplitude and frequency of 200 Hz were applied to the needles while wastewater film was used as the ground electrode. When the initial concentration of AR73 was 30 mg/L and the flow rate was 3.4 L/min, the degradation percentage of AR73 could reach up to 83.20% after 30 minutes of treatment with the needle-water distance of 30 mm. Under this condition, the input energy per pulse was 11.73 mJ, the concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  was up to 47.36  $\mu\text{mol/L}$ , and the energy yield for 50% dye removal was 31.07  $\text{g}\cdot\text{kW}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ . Increasing the discharge voltage could further increase the degradation rate of AR73, and the active species generation in the solution was enhanced, but the energy efficiency decreased.

**Key words:** nanosecond pulsed; corona discharge; non-thermal plasma; dye degradation; advanced oxidation

精细化工的快速发展给人类衣食住行提供巨大便利的同时, 也为环境保护带来极大挑战。其中染料工业的生产废水已成为当前主要的水体污染源<sup>[1]</sup>。在纺织印染过程中, 每年约消耗 300 000 t 各种不同染料, 其中约有 60%~70% 属于偶氮染料<sup>[2-4]</sup>。偶氮染料是一种易于合成、着色能力强、使用广泛的有机染料。大多数的偶氮染料结构复杂, 且很难被生物降解。未经处理的偶氮染料废水排入自然水体后, 不仅影响水体透光性导致视觉污染, 而

\* 收稿日期: 2019-09-30; 修订日期: 2019-11-01

基金项目: 国家重点研发项目(2017YFC0307403)

作者简介: 仇聪颖(1994—), 男, 硕士研究生, 研究方向为等离子体水处理应用; 21728028@zju.edu.cn。

通信作者: 刘 振(1978—), 男, 副教授, 研究方向为脉冲功率和等离子体的应用; zliu@zju.edu.cn。

且大部分偶氮染料具有致癌致突变作用,经过食物链富集进入人体后,还会引发各种疾病,因此偶氮染料废水成为工业废水处理的重点和难点<sup>[1,5,6]</sup>。

近年来,多种方法已应用到有机废水处理领域,其中高级氧化技术(AOPs)因具有处理效率高、降解较彻底、二次污染少等优点而备受关注。高级氧化技术又称深度氧化技术,是在高温高压、电、声、光辐照、催化剂等反应条件下产生具有强氧化能力的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),使大分子难降解有机物氧化成低毒或无毒的小分子物质的技术,包括湿法空气氧化法<sup>[7]</sup>、超临界水氧化<sup>[8]</sup>、芬顿氧化<sup>[9]</sup>、光催化氧化<sup>[10]</sup>、臭氧氧化法、等离子体技术等,虽然它们的反应机理不相同,但都主要通过产生羟基自由基来氧化有机物,并将之矿化成二氧化碳和水<sup>[11]</sup>。其中,低温等离子体氧化技术不仅富集了具有强氧化性的自由基以及激发态的原子、分子等高活性粒子,可使难降解有机物分子激发、电离或断键<sup>[12]</sup>,而且氧化过程中还伴随有紫外光辐射、冲击波等物理化学效应,可以加速有机物的降解。目前应用于废水处理的低温等离子体技术主要有电晕放电、辉光放电、滑动弧放电和介质阻挡放电。刘丹<sup>[13]</sup>等采用双杆介质阻挡放电装置进行了降解酸性大红 GR 的试验,研究结果表明放电间距为 4 mm 时,放电稳定均匀,能产生较大面积的放电,当能量密度为  $73.83 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-3}$  时,50 mL 初始质量浓度为 30 mg/L 的废水溶液降解率达到 70.0%,但是该装置处理水量较少并且能量浪费明显,能量效率仅为  $2.84 \text{ mg}\cdot\text{kW}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。Monica Magureanu<sup>[14]</sup>等采用多线-板结构反应器采用电晕放电形式进行了处理亚甲基蓝的试验,模拟废水水量为 35 mL,初始浓度 50 mg/L,峰值电压 17 kV,放电频率 27 Hz,经过 10 min 处理后完全脱色,但是同样该装置处理水量较少,能量效率达到  $1.3 \text{ g}\cdot\text{kW}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。纳秒脉冲电晕放电技术由于其脉冲上升沿极短,对产生自由基无用的离子等重粒子尚未加速脉冲就已停止,能量集中作用在自由电子上,可以得到丰富的高能电子,并且避免放电空间焦耳热生成的问题,具有较高的能量利用效率。

采用火花开关的脉冲放电等离子体系统中,最基本的电路是高压电容通过火花开关向反应器放电<sup>[15]</sup>。Yan 等开发的基于传输线变压器(TLT)的脉冲功率系统<sup>[16,17]</sup>是极具工业应用前景的技术方案。TLT 与传统磁芯脉冲变压器相比,在上升时间、脉冲畸变程度、耦合系数及频率响应等方面具有优势<sup>[18]</sup>。TLT 的基本思想是利用输入与输出端的阻抗变换,来实现电路参数的转换<sup>[19]</sup>。为了在等离子体产生系统中获得更高的放电电压,通常在 TLT 的输入端采用并联形式,每级传输线的输入波形相同,而在输出端采用串联形式,这样可以在反应器负载上实现倍压效果,提高电压等级。

本文试验采用基于 TLT 的重频高压纳秒脉冲电晕放电等离子体处理酸性红 73 染料废水,自主设计一套水循环式多针-网结构反应装置,测量了不同输入电压下高压电容电压和反应器负载电压,探讨了等离子体处理时间、染料初始质量浓度、放电电压、放电频率等因素对于废水溶液脱色的影响,同时测定了脱色过程中活性物质过氧化氢浓度变化。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验装置

重频高压纳秒脉冲电晕放电等离子体处理酸性红 73 染料废水的实验装置如图 1 所示,主要包括初级充电电源、高压电容、火花开关、TLT、水处理反应器以及废水循环系统六个模块。高压电容容值为 1.3 nF,火花开关导通时电容放电,形成纳秒脉冲电压信号。火花开关材质为黄铜,采用 LCR 触发。水处理反应器结构如图 2 所示,整体材质为有机玻璃,外部尺寸  $300 \text{ mm}\times 200 \text{ mm}\times 80 \text{ mm}$ ,循环水膜厚度为 5 mm,等离子体区域水量为 273.5 mL。高压电极为 60 根 304 不锈钢针,每根针长度 10 mm,呈 6 行 10 列排布,相邻两针间距均为 20 mm,针尖位于水面上方,两者之间间隙设定为 30 mm,介质为空气,等离子体即在此区域产生。接地极为不锈钢网,浸没于废水底部。废水由蠕动泵从储液槽泵入反应器,经过低温等离子体处理后流入储液槽,通过调节蠕动泵转速来控制废水循环流量,试验中水循环流量固定为 3.4 L/min。

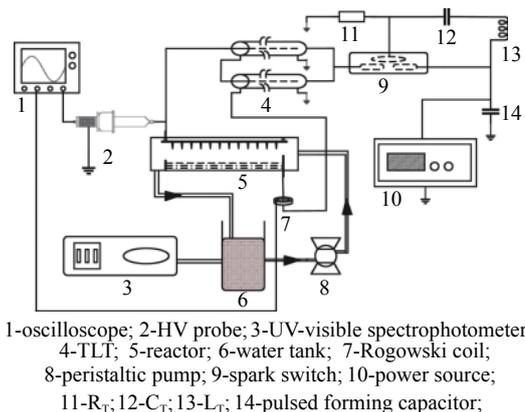


Fig. 1 Schematic diagram of the corona discharge reactor experimental setup  
1-oscilloscope; 2-HV probe; 3-UV-visible spectrophotometer; 4-TLT; 5-reactor; 6-water tank; 7-Rogowski coil; 8-peristaltic pump; 9-spark switch; 10-power source; 11- $R_T$ ; 12- $C_T$ ; 13- $L_T$ ; 14-pulsed forming capacitor;

图 1 电晕放电试验装置示意图

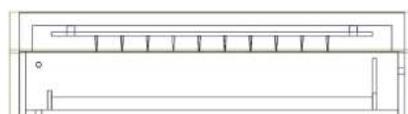


Fig. 2 Schematic diagram of the reactor for water treatment

图 2 水处理反应器结构示意图

## 1.2 试验原料与试剂

试验采用的主要试剂为：酸性红 73, 碘化钾(分析纯), 氢氧化钠(分析纯), 钼酸铵四水合物( $\geq 98\%$ ), 靛青三磺酸钾盐( $\geq 55.0\%$ ), 二水合磷酸二氢钠(分析纯), 邻苯二甲酸氢钾(分析纯), 磷酸(分析纯), 30% 过氧化氢(优级纯)。

## 1.3 分析方法

### 1.3.1 电气分析

脉冲电压及电流波形用示波器进行读取。反应系统中单次脉冲能量  $E_{out}$  由电压电流乘积对时间进行积分运算得出, 计算公式为

$$E_{out} = \int_0^{\Delta T} U_{out}(t) I_{out}(t) dt \quad (1)$$

式中:  $U_{out}(t)$  为反应器负载端的输出电压;  $I_{out}(t)$  为反应器流过电流。

负载功率为

$$P_{out} = E_{out} f \quad (2)$$

式中:  $f$  为放电频率。

能量密度( $E_{si}$ )为单位体积溶液内注入的能量, 可表示为

$$E_{si} = \frac{P_{out} t}{V} \quad (3)$$

酸性红 73 降解的能量效率由等离子体水处理中常用的  $G_{50}$  指标<sup>[20]</sup>( $g \cdot kW^{-1} \cdot h^{-1}$ ) 进行评价, 即降解率达到 50% 时, 消耗一度电能可降解污染物的质量, 计算公式为

$$G_{50} = \frac{0.5 C_0 V}{P_{out} T_{50}} \quad (4)$$

式中:  $C_0$  为废水溶液初始质量浓度,  $g/L$ ;  $V$  为溶液体积,  $L$ ;  $T_{50}$  为 AR73 降解率达到 50% 所需时间,  $s$ 。

### 1.3.2 化学分析

酸性红 73 的最大吸收波长为 509 nm, 在一定质量浓度范围内, 染料溶液浓度与其在最大吸收波长处的吸光度成正比关系, 所以本文通过采用紫外可见分光光度计测量废水溶液吸光度求取其质量浓度, 试验预先配制一系列已知浓度的酸性红 73 溶液, 得到其标准浓度曲线, 如图 3 所示。酸性红 73 降解率为

$$\eta = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中:  $A_0$  为溶液初始吸光度;  $A$  为处理后溶液吸光度。

溶液中过氧化氢浓度通过碘量法进行测定。

### 1.3.3 分析仪器

Tektronix 示波器(DPO4054B), NorthStar 电压探头 PVM-5 (1:1000), Pearson 电流探头 6800(1:10), 上海光谱紫外分光光度计(SP-752PC), 雷磁实验室 pH 计(PHSJ-3F), 雷磁电导率仪(DDSJ-308A), METTLER TOLEDO 电子天平。

## 1.4 处理过程

实验开始前配制 1 000 mL 一定初始浓度的酸性红 73 模拟废水溶液, 注入储液槽中。开启蠕动泵向反应器内泵入溶液, 液体流经等离子体区域后回到储液槽中, 然后再次被蠕动泵送入反应器内, 实现废水循环处理。目前, 国内外研究者采用等离子体循环处理废水的实验中, 废水循环流量设定较低, 而本文实验中设定为 3.4 L/min, 更快的循环流量有利于脉冲放电等离子体在气相中产生的活性物质更好地扩散进入液相中, 有利于液相中污染物的降解。待水循环稳定后, 开启电源, 当交流输入电压 200 V, 经过微秒脉冲充电模块, 高压电容电压为 20 kV, 火花放电频率为 200 Hz, 反应器上电压电流波形如图 4 所示, 峰值电压为 48.05 kV, 最大电流 111.2 A, 脉冲上升时间约 20 ns, 脉宽约为 25 ns, 放电现象如图 5 所示。

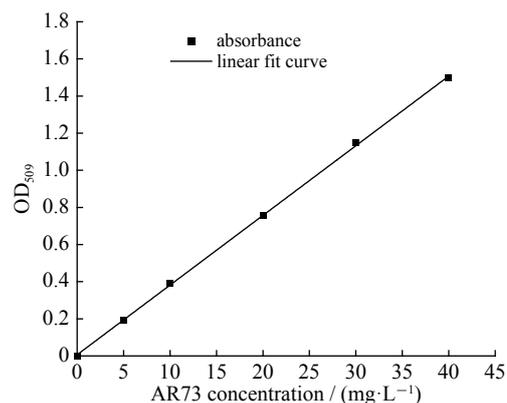


Fig. 3 Standard curve of AR73

图 3 酸性红 73 标准曲线

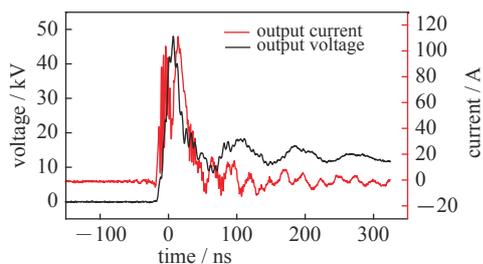


Fig. 4 Typical waveforms of output voltage and current

图4 电压与电流波形



Fig. 5 Typical photograph of the corona discharge

图5 放电图片

## 2 结果与讨论

### 2.1 放电电压的影响

图6为不同交流输入电压下,高压储能电容电压以及反应器负载电压。从图中可以看出,随着输入电压的升高,电容电压和放电峰值电压均提高,当交流输入电压为220 V时,可以在反应器端产生峰值电压为52.73 kV的脉冲信号,由于本文装置采用了两级TLT,可以获得更高等级的放电电压,从图中可以发现负载电压约为储能电容电压的两倍,电压等级越高,针尖与水面之间局部电场强度越大,更有利于在曲率半径极小的针尖端产生电晕等离子体。

在AR73初始浓度为30 mg/L,放电频率200 Hz,溶液初始电导率为30  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,初始pH为6.68条件下,等离子体处理30 min,不同放电电压下,酸性红73降解率随时间的变化曲线如图7所示。从图中可以看出,提高放电电压对于酸性红73降解效果的提升十分明显。在放电电压为30.42 kV时,经过30 min处理后,AR73的降解率仅为14.39%,主要原因为此时放电电压较低,针尖与液面之间电场强度偏弱,在气相中没有完全形成等离子体放电,产生的活性粒子也较少,因此AR73的处理效果较差。随着放电电压的提高,AR73降解率显著提高,当放电电压提高到44.26 kV时,气相中电场强度增大,在放电空间内可以观察到明显的电晕放电现象,此时等离子体产生的活性物质增多,AR73降解率达到83.20%。随着电压的继续加大,放电电压为52.73 kV,处理30 min后降解率最高可达97.15%,然而从图中可以看出当放电电压提高到一定程度,再继续增大电压,污染物降解效果提升并不显著,仅提高了13.95%。

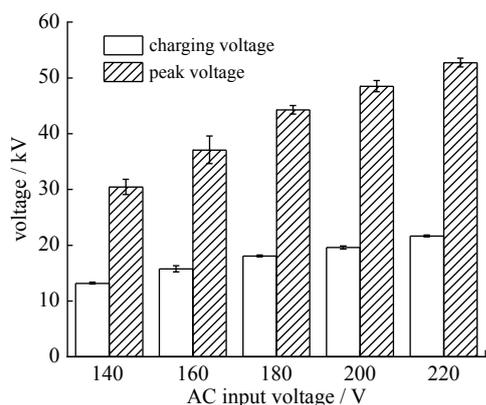


Fig. 6 Charging voltage and peak voltage with different AC input

图6 不同交流输入下储能电容电压和放电峰值电压

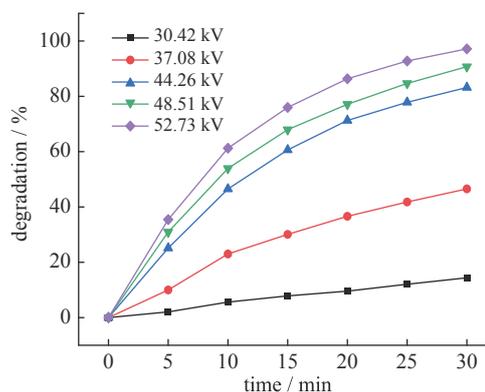


Fig. 7 Evolution of AR73 degradation efficiency with treatment time under various discharge voltages

图7 不同放电电压下酸性红73降解率随时间的变化曲线

图8为在放电电压不同,其余条件均相同的情况下,溶液中过氧化氢浓度随处理时间的变化曲线。从图中可以发现,当放电电压为30.42 kV时,溶液中过氧化氢浓度约为34  $\mu\text{mol}/\text{L}$ ,并且随着处理时间延长,浓度变化不大。而当放电电压提高到52.73 kV时,经过30 min处理,溶液中过氧化氢浓度可以达到57.76  $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。原因为提高放电电压,自由电子在场强更高的电场中获得的加速度越大,电子能量越高。当高能电子与废水液面发生碰撞,会生成更多的活性物质,所以过氧化氢浓度越高,更有利于污染物降解。

提高放电电压使污染物降解率提高的主要原因是系统的注入能量增多,但是能耗也因此增加。通过计算得出当放电电压分别为37.08, 44.26, 48.51, 52.73 kV时,放电单次脉冲能量对应分别为4.41, 11.733, 26.27, 40.77 mJ。如

图9所示为不同放电电压下, AR73降解率随能量密度的变化曲线。从图中可以看出相同放电电压下, 污染物降解率和能量密度呈正相关的关系, 但是存在能量浪费的问题。放电电压分别为37.08, 44.26, 48.51, 52.73 kV时, 酸性红73降解过程 $G_{50}$ 能量效率分别为32.77, 31.07, 16.27, 12.19  $\text{g}\cdot\text{kW}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。能量效率随着放电电压的升高而降低, 原因在于放电电压较低时, AR73降解速率缓慢, 处理时间相对较长, 等离子体产生的活性物质利用率高。

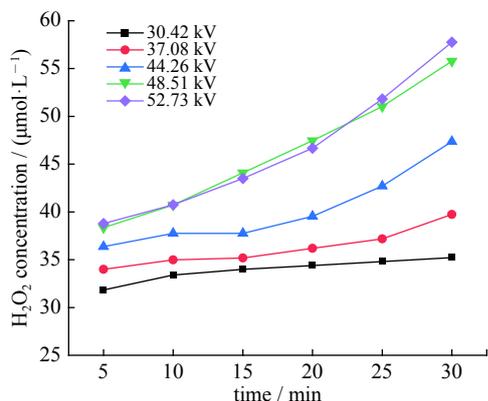


Fig. 8 Evolution of  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration with treatment time under various discharge voltages

图8 不同放电电压下过氧化氢浓度随时间的变化曲线

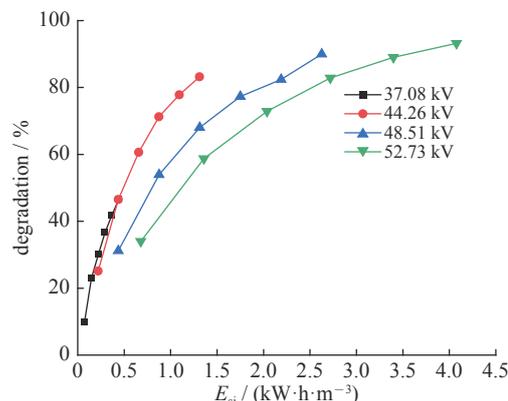


Fig. 9 Effects of  $E_{si}$  on degradation of AR73 under various discharge voltages

图9 不同放电电压下AR73降解率随能量密度变化曲线

## 2.2 放电频率的影响

在放电电压44.26 kV, 酸性红73初始浓度为30 mg/L, 初始电导率为30  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 条件下, 考察不同放电频率50, 100, 150, 200 Hz对于污染物降解的影响。AR73降解率随处理时间的变化曲线如图10所示, 经过相同处理时间, AR73的降解率随着放电频率的提高而上升。当放电频率为50 Hz时, 30 min后AR73的降解率为46.87%, 而将放电频率提高到200 Hz后, AR73降解率可以达到83.20%, 处理效果提升至原来的1.8倍。

如图11所示, 改变放电频率对于单次脉冲能量的影响很小, 证明本文实验采用的自制纳秒脉冲电源系统运行稳定。不同频率下单次脉冲能量约为13 mJ。提高放电频率, 即相同时间内放电次数增多, 本质上提高了电源向反应器内注入能量, 放电生成的活性粒子数量增多, 增大了与污染物分子发生有效碰撞的机率, 处理效果得到提升。如图12所示为不同放电频率下过氧化氢浓度随处理时间的变化曲线。当放电频率为50 Hz时, 溶液中过氧化氢浓度较低, 仅为34.99  $\mu\text{mol}/\text{L}$ , 并且随着处理时间延长 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度变化不大。当放电频率提高, 溶液中过氧化氢浓度得到提高, 表明生成活性物质增多, AR73降解率因此上升。放电频率为200 Hz时, 溶液中过氧化氢浓度可以达到47.36  $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。综合降解效果和注入能量考虑, 如图13所示为不同频率下降解率和能量密度的关系, 可以清楚发现随着能量密度提高, 处理效果获得提升, 当能量密度为1.312  $\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 降解率最高达到83.20%, 同时也发现降解率的提升与能量密度的增加不呈线性关系。当放电频率分别为50, 100, 150, 200 Hz时, 反应器 $G_{50}$ 能效分别为45, 26.69, 30.94, 31.07  $\text{g}\cdot\text{kW}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

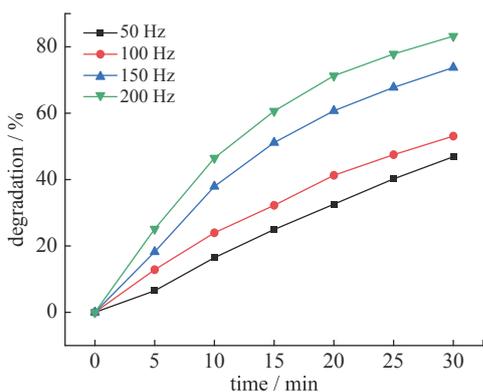


Fig. 10 Evolution of AR73 degradation efficiency with treatment time under various discharge frequencies

图10 不同放电频率下酸性红73降解率随时间的变化曲线

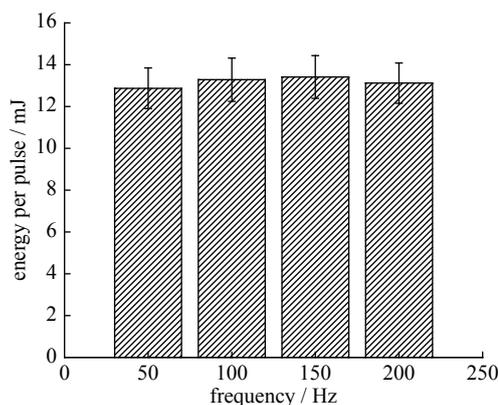


Fig. 11 Relation between energy per pulse and with discharge frequency

图11 不同频率下的单次脉冲能量

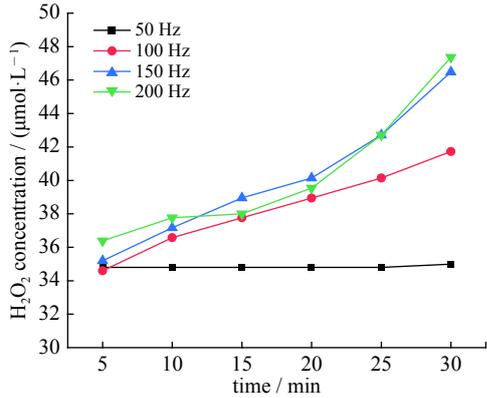


Fig. 12 Evolution of  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration with treatment time under various discharge frequencies

图 12 不同放电频率下过氧化氢浓度随时间的变化曲线

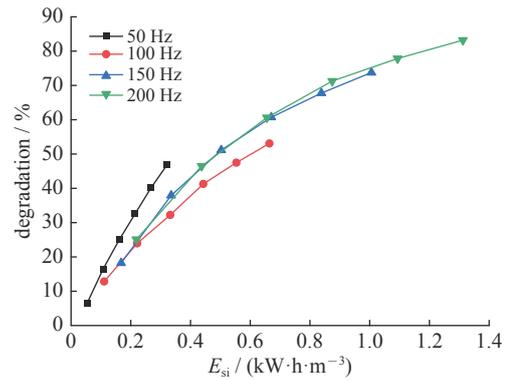


Fig. 13 Effects of  $E_{si}$  on degradation of AR73 under various discharge frequencies

图 13 不同放电频率下 AR73 降解率随能量密度变化曲线

### 2.3 染料初始质量浓度的影响

在相同放电条件(放电电压 44.26 kV, 重复频率 200 Hz), 初始 pH 为 6.68、液体循环流量为 3.4 L/min 情况下, 考察了当 AR73 初始质量浓度分别为 10, 20, 30, 40, 50 mg/L 时降解率随时间的变化曲线, 结果如图 14 所示。

从图 14 中可以看出, 随着初始浓度增加, 经过相同处理时间, 酸性红 73 降解率呈下降趋势。例如当初始浓度为 10 mg/L, 经过 20 min 等离子体处理, 降解率可以达到 98.05%, 溶液基本无颜色; 将初始浓度提高到 50 mg/L, 经过同样条件处理, 降解率仅为 60.98%。然而通过计算可以发现, 两种情况下 AR73 的绝对去除质量分别为 9.8 mg 和 30.7 mg, 说明随着初始浓度的提高, 实际降解速率也相应增加。如图 15 所示, 为不同初始质量浓度情况下, 降解能量效率随时间变化曲线。AR73 初始质量浓度分别为 10, 20, 30, 40, 50 mg/L 时, 反应器  $G_{50}$  能效对应为 22.48, 30.86, 31.07, 48.76, 42.28  $\text{g}\cdot\text{kW}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。当污染物初始浓度增加, 此时放电条件一致, 反应器内注入能量一定, 放电产生的活性粒子数目一定, 与污染物分子发生有效碰撞几率增大, 因此实际处理污染物质量提高, 能量效率更好, 随着处理时间增长, 溶液中污染物浓度降低, 活性粒子与 AR73 分子发生碰撞概率降低, 因此能量效率呈下降趋势。

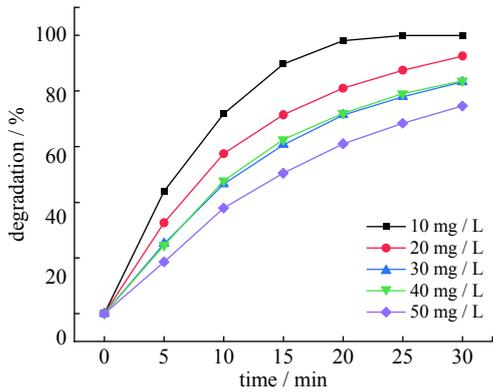


Fig. 14 Effects of initial concentration on the degradation of AR73 with treatment time

图 14 不同初始质量浓度下酸性红 73 降解率随时间的变化曲线

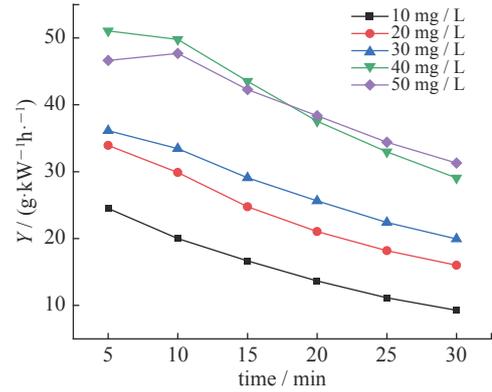


Fig. 15 Effects of initial concentration on the energy efficiency with treatment time

图 15 不同初始质量浓度下能量效率随时间的变化曲线

## 3 结论

(1) 在常温大气压条件下采用实验室自制重频高压纳秒脉冲电源驱动多针-网式反应器循环处理有机染料废水, 气相介质为空气, 针尖与液面之间放电间距为 30 mm, 循环水膜厚度 5 mm, 循环流量 3.4 L/min, 能够在气相中稳定产生较大面积均匀的电晕放电等离子体, 可以有效处理废水中有机组分, 溶液脱色效果明显。并且由于纳秒脉冲电压上升沿极短, 脉宽极窄, 放电时单次脉冲能量很小, 因此可避免发生电弧放电和产生过多焦耳热, 具有很高的能量利用效率。

(2) 增大放电电压和提高放电频率可以提升酸性红 73 的降解率。改变电压和频率参数本质上是改变反应器内注入能量, 增大放电电压使单次脉冲能量提高, 提高频率使单位时间内放电次数增多。当放电电压保持 44.26 kV,

放电频率从 50 Hz 提高到 200 Hz, 污染物降解率从 46.87% 提高到 83.20%; 放电频率固定为 200 Hz, 放电电压从 30.42 kV 提高到 52.73 kV, 污染物降解率从 14.39% 提高到 97.15%, 处理效果提升十分显著。

(3) 增大能量密度有利于放电过程中活性物质的产生。不同放电电压或不同放电频率情况下溶液中过氧化氢浓度变化趋势与 AR73 的降解率变化趋势一致。溶液中  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度最高为 57.76  $\mu\text{mol/L}$ , 由于实验中废水循环流速很快, 水流紊动会加速溶液中  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解, 所以推测放电产生的过氧化氢浓度会比实际测量值高。

(4) 电晕放电等离子体在处理较高浓度染料废水时可以获得更高的能量效率。染料初始质量浓度为 10 mg/L 时反应器  $G_{50}$  能效为 22.48  $\text{g}\cdot\text{kW}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , 改变初始浓度为 40 mg/L 时,  $G_{50}$  能效达到最高为 48.76  $\text{g}\cdot\text{kW}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , 经过 30 min 处理后降解率为 83.53%。虽然初始浓度升高, 染料降解率降低, 但实际降解染料质量提升幅度明显。

(5) 由于放电会在气相中产生臭氧等具有氧化性的活性物质, 高压针电极出现锈蚀问题。试验中针电极材质为不锈钢, 可以考虑采用更耐腐蚀的材料作为高压电极来解决电极腐蚀问题。

#### 参考文献:

- [1] 李家珍. 染料, 染色工业废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. (Li Jiazhen. Dyes, dyeing industrial wastewater treatment. Beijing: Chemical Industry Press, 1997)
- [2] Yang Shiyang, Wang Ping, Yang Xin, et al. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1/3): 552-558.
- [3] Wang Q, Gao F, Yuan X, et al. Electrochemical studies on the binding of a carcinogenic anthraquinone dye, Purpurin (C.I.58 205) with DNA[J]. *Dyes and Pigments*, 2010, 84(3): 213-217.
- [4] Chequer F M D, Angeli J P F, Ferraz E R A, et al. The azo dyes Disperse Red 1 and Disperse Orange 1 increase the micronuclei frequencies in human lymphocytes and in HepG2 cells[J]. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2009, 676(1): 83-86.
- [5] Gao J, Wang X, Hu Z, et al. Plasma degradation of dyes in water with contact glow discharge electrolysis[J]. *Water Research*, 2003, 37(2): 267-272.
- [6] 闫金霞, 雷庆铎, 王燕. 铁屑-烟道灰内电解法处理模拟分散大红GS染料废水[J]. *化工环保*, 2010, 30(3): 196-198. (Yan Jinxia, Lei Qingduo, Wang Yan. Treatment of simulated dye wastewater containing disperse Scarlet GS by scrap iron-flue dust internal electrolysis process[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2010, 30(3): 196-198)
- [7] Francis, Lu ck. Wet air oxidation: past, present and future[J]. *Catalysis Today*, 1999, 53: 81-91.
- [8] Thornton T D, Ladue D E, Savage P E. Phenol oxidation in supercritical water: Formation of dibenzofuran, dibenzo-p-dioxin, and related compounds[J]. *Environmental Science and Technology*, 1991, 25(8): 1507-1510.
- [9] Fu F, Wang Q, Tang B. Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1/3): 17-22.
- [10] Crittenden J C, Liu J, Hand D W, et al. Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water[J]. *Water Research*, 1997, 31(3): 429-438.
- [11] 张旋, 王启山. 高级氧化技术在废水处理中的应用[J]. *水处理技术*, 2009, 35(3): 18-22. (Zhang Xuan, Wang Qishan. Application of advanced oxidation technologies in wastewater treatment[J]. *Technology of Water Treatment*, 2009, 35(3): 18-22)
- [12] 王应红. 低温等离子体化学及其应用[J]. *乐山师范学院学报*, 2007, 22(5): 25-28. (Wang Yinghong. Low temperature plasma chemistry and application[J]. *Journal of Leshan Normal University*, 2007, 22(5): 25-28)
- [13] 刘丹, 张连成, 黄逸凡, 等. 双杆介质阻挡放电降解酸性红73废水[J]. *化工进展*, 2018, 37(9): 3640-3648. (Liu Dan, Zhang Liancheng, Huang Yifan, et al. Degradation of Brilliant Crocein wastewater by double-rod dielectric barrier discharge[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(9): 3640-3648)
- [14] Magureanu M, Bradu C, Piroi D, et al. Pulsed corona discharge for degradation of methylene blue in water[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2013, 33(1): 51-64.
- [15] Yan K, Veldhuizen V. Flue gas cleaning by pulse corona streamer[R]. 93-E-272, 1993.
- [16] Yan K, Liu Z. An industrial streamer corona plasma system for gas cleaning[J]. *IEEE Trans Plasma Science*, 2006, 34(5): 2426-2433.
- [17] Yan K, Van Heesch E J M, Pemen A J M, et al. A high-voltage pulse generator for corona plasma generation[J]. *IEEE Trans Industry Applications*, 2002, 38(3): 866-872.
- [18] Venkata S S, Krishnamurthy S. Transient electronics: pulsed circuit technology[J]. *IEEE Power and Energy Magazine*, 2003, 1(2): 64-64.
- [19] 王松松, 杨汉武. 一种四级传输线脉冲变压器的初步研究[J]. *强激光与粒子束*, 2009, 21(4): 633-636. (Wang Songsong, Yang Hanwu. Preliminary study of a 4-stage transmission line transformer[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2009, 21(4): 633-636)
- [20] Hoeben W F L M, Van Veldhuizen E M, Rutgers W R, et al. The degradation of aqueous phenol solutions by pulsed positive corona discharges[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2002, 9(3): 361-369.