

介质阻挡放电处理苯胺废水的试验研究

武海霞, 林琳, 赵浩, 徐炎华

(南京工业大学环境学院, 江苏省工业节水减排重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘要:用介质阻挡放电(DBD)产生的低温等离子体对含苯胺的废水进行了处理,研究了电极与溶液间距、输入功率、溶液初始pH值、无机阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-})和 Fe^{2+} 等对苯胺降解的影响.试验结果表明,苯胺浓度为100 mg/L时,电极距液面0 mm苯胺处理效果最好,输入功率480 W、反应10 min时去除率达84.32%.苯胺降解率随输入功率和反应时间的增加而增加,弱酸和弱碱性条件下有利于苯胺的降解. NaCl 、 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 对DBD降解苯胺有一定的协同作用,去除率最高可提高至94.52%.溶液中存在 Fe^{2+} 时,可协助DBD提高对苯胺的去除, Fe^{2+} 为50 mg/L时去除率最高可达98.03%.

关键词:介质阻挡放电(DBD); 苯胺; 低温等离子体

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:1006-7930(2012)06-0892-06

难降解有机物苯胺是一种重要的有机化工原料和化工产品,广泛应用于医药、染料化工、农业和军工等领域.由于苯胺具有“致癌、致畸、致突变”特性,被美国EPA列为优先控制的129种污染物之一^[1].我国《污水综合排放标准》(GB8978—1996)中苯胺类物质的最高允许排放浓度为5.0 mg/L,在工业排水需严格控制.

处理含苯胺废水的方法有物理法、化学法和生物法等^[2],但大部分方法或多或少还存在着一些缺陷^[3].近几年出现了一种以自由基反应为主导的高级氧化技术—低温等离子体法,其具有高能电子辐射、臭氧氧化和光化学氧化三种作用,是一种新的废水处理技术^[4],能够有效地分解水中难生物降解有机污染物^[5].低温等离子体的产生方法主要有介质阻挡放电(DBD)、电晕放电、电弧放电、辉光放电、滑动弧放电等,其中DBD能够在大气压下产生大体积、高能量密度的低温等离子体^[6],已被广泛应用于刻蚀、材料表面改性、臭氧合成、单色光源、等离子体平板显示等工业领域^[7].利用DBD产生低温等离子体处理苯胺废水的研究报道较少,本研究使用双介质阻挡、大气压条件下放电来处理苯胺模拟废水,考察了DBD放电参数、溶液初始pH值、盐分和 Fe^{2+} 等因素对苯胺处理效果的影响,为DBD处理苯胺废水的应用提供一定的参考.

1 试验

1.1 试验装置

图1为试验所用的装置及其电气接线图,整套装置由电源、反应器及辅助设备组成.电源采用AC-DC-AC结构整流逆变,工频220 V交流电压经整流逆变电路和高压变压器后变成幅值0~30 kV、频率5~20 kHz可调的交流电压.试验时将待处理水样注入一个直径200 mm,高50 mm带盖的石英玻璃皿中,用4根直径25 mm

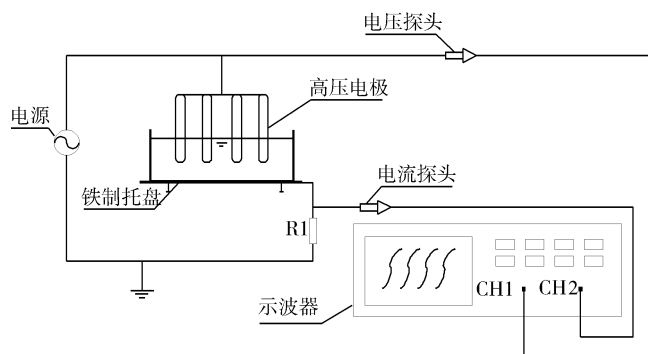


图1 试验装置及其电气接线图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental system

收稿日期:2012-10-18 修改稿日期:2012-11-29

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07101-003);南京工业大学实验室开放项目

作者简介:武海霞(1980-),女,江苏盐城人,博士研究生,讲师,主要从事水污染控制技术研究.

的陶瓷做高压电极,器皿下方一铁质托盘为接地电极,介质为石英玻璃皿和废水形成的双介质。

1.2 试验试剂

主要试验试剂包括:苯胺、硫酸氢钾、亚硝酸钠、氨基磺酸氨、N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐、氯化钠、硫酸、氢氧化钠、七水合硫酸亚铁等。

主要试验仪器包括:电子天平(BS224S,北京赛多利斯仪器系统有限公司);pH计(pHS-3C,上海精密科学仪器有限公司);紫外分光光度计(UV2450,日本岛津有限公司);TOC(TOC-V_{CPH},日本岛津有限公司);电导率仪(DDS-11D,上海精密科学仪器有限公司)。

1.3 试验方法

试验所用水样为分析纯苯胺和纯水配制的模拟废水,废水浓度均为100 mg/L,溶液初始pH值6.2,取250 mL苯胺废水注入石英玻璃皿中,对其进行DBD处理。反应一段时间后取样检测,苯胺浓度采用N-(1-萘基)乙二胺偶氮光度法进行测定^[8]。

2 结果与讨论

2.1 电极距液面距离对去除效果的影响

放电间距对DBD放电特性有很大的影响,图2为低温等离子电源输入功率480 W时,不同电极与废水液面间距的苯胺去除率。图3为电极距离液面0 mm时溶液TOC的变化趋势。从图2可以看出,输入功率相同条件下,处理时间延长,苯胺降解率增加;处理6 min时,电极距液面0 mm苯胺去除率达79.36%,电极伸入液面下3 mm和8 mm时苯胺的去除率分别为64.15%和49.11%。由图3可以看出,DBD对TOC去除率随放电时间的延长而升高,1 min时TOC去除率为3.32%,10 min时为15.57%,总体TOC去除率不高。

介质阻挡放电过程中,在高压电极和地电极之间形成等离子体通道,高压电极在气相放电过程中会瞬间产生高速电子、紫外光和活性粒子($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{O}_2\text{H}$ 、 H_2O_2 、 O_3 等),高能电子和活性物质被输送到电极附近的溶液中^[9],这些物质与溶液产生各种物理、化学反应,使苯胺得到处理。电极伸入液面后仅能在固液接触面放电,而电极距离液面0 mm时靠近液面的电极端放电,放电区域增大,故后者产生的活性物质多、紫外光强,处理效果较好。电极伸入液面下3 mm的效果总体好于8 mm,是由于后者能量利用率低的缘故。

在低温等离子体产生的活性物质中 $\cdot\text{OH}$ 氧化性最强,易攻击有机分子的高电子云密度的部位,脱去有机分子上的一个氢,形成 $\text{R}\cdot$ 自由基, $\text{R}\cdot$ 被水中溶解氧进一步氧化成 $\text{ROO}\cdot$,反应式见式(1)~(5), $\text{ROO}\cdot$ 再发生一系列反应,分解为小分子^[10-11],但由于低温等离子体将大部分苯胺降解成对苯二酚、间苯二酚、对苯醌、邻苯二酚等中间产物^[12],没有完全矿化生成 CO_2 ,所以TOC去除率比

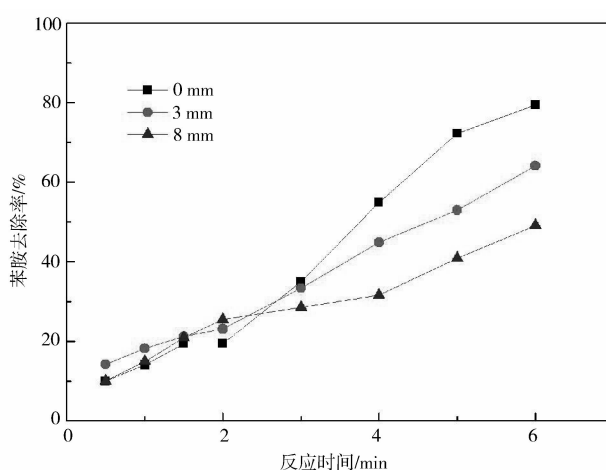


图2 放电间距对降解效率的影响

Fig. 2 Effect of discharge distance on the degradation efficiency

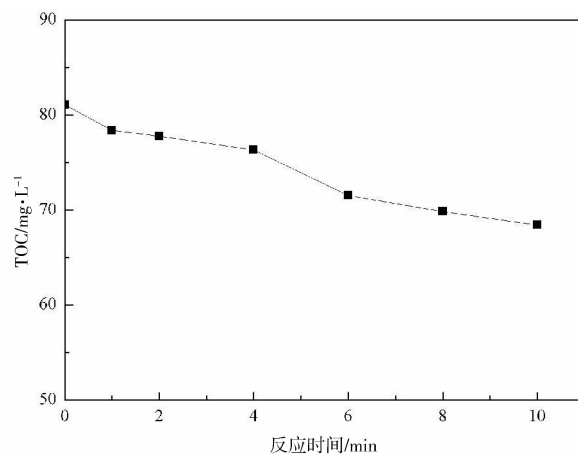
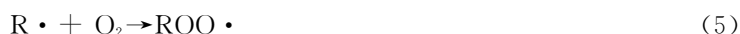


图3 TOC变化

(输入功率480 W 电极距液面0 mm)

Fig. 3 Changes of TOC under 480 input power voltage, 0 mm between electrode and solution

苯胺去除率低。



2.2 放电功率对去除效果的影响

放电输入功率的不同对低温等离子体产生量有影响,进而影响苯胺的处理效果. 试验输入功率分别设为 180 W、240 W、300 W、360 W、420 W 和 480 W,电极距液面 0 mm,在不同放电时间下对溶液进行处理,结果如图 4 所示. 由图 4 可以看出,随着功率的增加苯胺去除率呈上升趋势,输入功率 480 W、处理时间 10 min 时去除率为 84.32%,而 180 W 时仅为 18.31%. 在相同的时间内,功率越大,反应体系获得的能量也越大,电子轰击水溶液产生的各种自由基含量增加,紫外光强度大,活性粒子与有机物分子发生碰撞机率增大,苯胺去除效果好. 与其他部分处理苯胺废水^[13-15]的方法相比,DBD 具有处理效果较好、反应时间短、不需另外投加化学试剂等优点.

2.3 溶液初始 pH 值对去除效果的影响

为了考察低温等离子体对水体 pH 值变化的适应程度,用 H_2SO_4 和 NaOH 调节溶液初始 pH 值,输入功率 420 W,电极距液面 0 mm,DBD 处理效果如图 5.

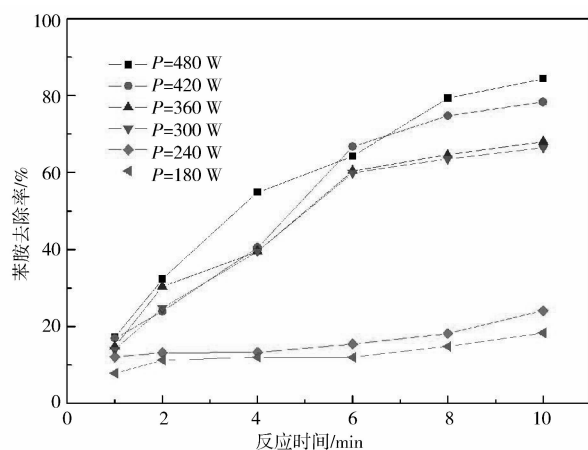


图 4 不同功率下苯胺去除率

Fig. 4 The abatement of aniline under different applied voltage

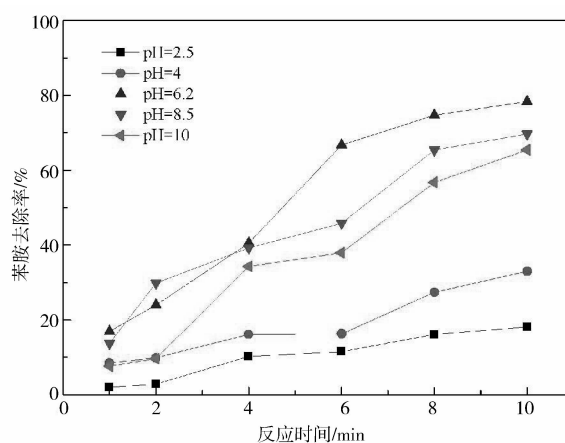


图 5 不同初始溶液 pH 值下苯胺去除率

Fig. 5 The abatement of aniline under different initial pH

由图 5 可以看出,溶液初始 pH 值对苯胺去除率的影响较大. 在弱酸和弱碱性条件下,处理效果较好;溶液初始 pH 值越小,效果越差. 这是由于溶液的不同 pH 值会对放电的电子轰击效果会产生影响,当溶液中存在大量的 H^+ 时,在高速电子的作用下, H^+ 发生反应转化为氧化性低的 HO_2 、 O_2 ^[16],此反应消耗了部分能量;而在碱性条件下, O_3 易发生自分解^[17],使与水分子作用形成的 $\cdot\text{OH}$ 数量减少,因此酸性和碱性条件下都不利于 DBD 体对苯胺的降解.

2.4 盐分对去除效果的影响

在实际的工业废水中常含有一定浓度的无机离子,如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等,这些无机离子对 DBD 产生低温等离子体有一定的影响. 图 6 为苯胺溶液中含不同浓度 NaCl 时的去除效果,图 7 为溶液中含不同浓度 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 的去除效果,输入功率 420 W,电极距液面 0 mm. 盐分浓度均以 Na^+ 计.

从图 6 可以看出,溶液中存在一定浓度 NaCl 可以提高苯胺的去除率. 反应 10 min 时,未投加 NaCl 的苯胺降解率为 78.32%,投加 NaCl 50 mg/L 苯胺降解率为 94.52%,其余浓度的降解率均低于未投加 NaCl . 从图 7 可以看出,投加 Na_2CO_3 50 mg/L 的效果优于 100 mg/L,反应 10 min 时,投加 Na_2CO_3 50 mg/L 的溶液苯胺去除率 93.38%,100 mg/L 的溶液 88.19%;反应时间短于 4 min 时,投加 Na_2SO_4

50 mg/L 的效果高于 100 mg/L 的投量,超过 4 min 后相反;与未投加盐类相比,一定浓度的 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 均有助于苯胺的降解。

溶液中存在无机离子时,DBD 产生的活性自由基在向液相主体传递的过程中,会和离子碰撞而失活,降低了能量的利用率.但另一方面,在反应过程中, Cl^- 会发生反应生成次氯酸盐,次氯酸盐具有较强的氧化性,可以协同等离子体降解苯胺^[17].因此,溶液中存在一定的 NaCl 可以提高或降低苯胺的降解率. CO_3^{2-} 是一种自由基活性粒子的捕获剂,但其存在能提高苯胺降解率,这与 DBD 处理其他物质的文献[9]和[17]结论不一致,推测放电降解苯胺过程中 $\cdot\text{OH}$ 有一定氧化作用,但不是最重要的作用.无机离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 对 DBD 处理苯胺的协同作用和苯胺的降解机理有待进一步研究。

2.5 Fe^{2+} 对去除效果的影响

输入功率 420 W,电极距液面 0 mm,投加固体 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,图 8 为一定量的 Fe^{2+} 对 DBD 处理苯胺的效果图.从图中可以看出, Fe^{2+} 对低温等离子体有明显的协同作用.反应时间超过 6 min 后,投加 Fe^{2+} 溶液的苯胺去除率均高于未投加 Fe^{2+} 的溶液.反应至一定时间后,不同浓度 Fe^{2+} 溶液苯胺的去除率差别不大. Fe^{2+} 为 10 mg/L 时,处理 10 min 苯胺去除率由 78.32% 提高至 96.86%, Fe^{2+} 为 50 mg/L 时去除率为 98.03%.反应当溶液中有适量 Fe^{2+} 存在时,与 DBD 产生的 H_2O_2 发生 Fenton 反应,产生更多的 $\cdot\text{OH}$ ^[18],从而提高了苯胺橙的去除率.但 Fe^{2+} 投加量过大时,会消耗 $\cdot\text{OH}$ 生成 Fe^{3+} 和 OH^- ,因此不是 Fe^{2+} 浓度越高效果越好.此外,在反应初始阶段,由于溶液中离子的存在阻碍了活性离子与苯胺的接触,故 Fe^{2+} 的协同作用不明显。

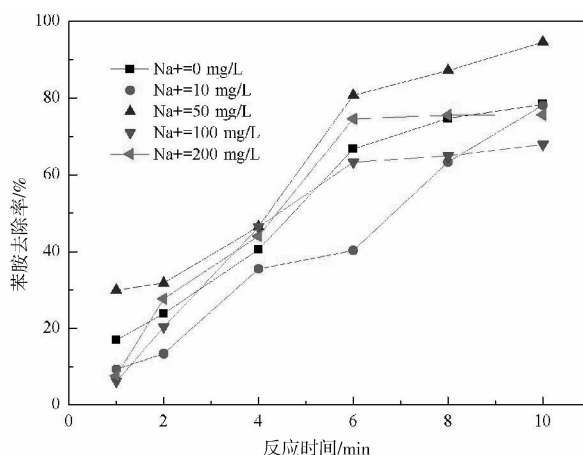


图 6 添加不同 NaCl 浓度时苯胺去除率

Fig. 6 The abatement of aniline with different NaCl

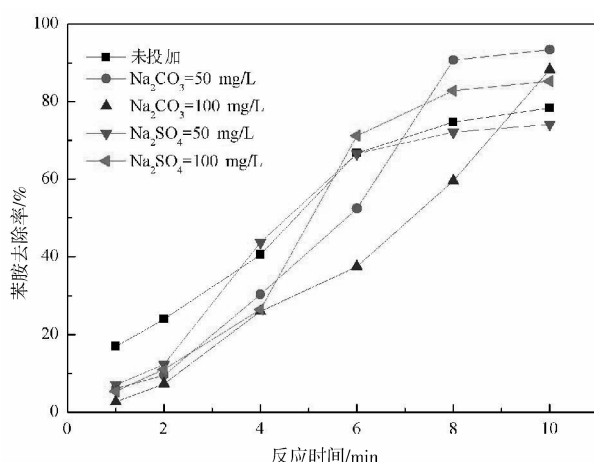


图 7 添加不同 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 浓度时苯胺去除率

Fig. 7 The abatement of aniline with different Na_2SO_4 and Na_2CO_3 concentration

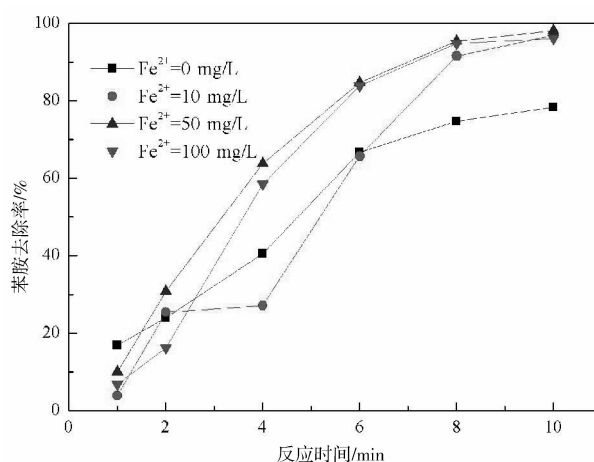


图 8 添加不同 Fe^{2+} 浓度时苯胺去除率

Fig. 8 The abatement of aniline with different Fe^{2+} concentration

3 结 论

DBD 产生的低温等离子体对苯胺有较好的去除效果,能将苯胺转化成小分子有机物.初始浓度 100 mg/L,高压电极在液面处比电极伸入液面内苯胺降解率高;输入功率越大,苯胺去除效果越好,输入功率 480 W、处理时间 10 min 时去除率达 84.32%.溶液初始 pH 值会影响等离子体的处理效果,弱

酸、弱碱条件下均有利于苯胺的降解. NaCl 、 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 对低温等离子体处理苯胺均有一定的协同作用,投加 NaCl (以 Na^+ 计) 50 mg/L 时苯胺降解率可提高至 94.52% . 溶液中一定浓度的 Fe^{2+} 对 DBD 有催化作用,最高可将苯胺的去除率提高至 98.03% .

参考文献 References

- [1] KEITH L H, TELLIARD W A. Priority pollutants I. a perspective view[J]. Environment Science Technology, 1979,13(4):416-423.
- [2] 王孝华. 苯胺废水处理的新进展[J]. 工业水处理, 2010,30(2):11-14.
WANG Xiao-hua. New progress in the treatment of aniline wastewater[J]. Industrial water treatment, 2010,30(2):11-14.
- [3] 康 永. 废水中苯胺的降解处理技术进展[J]. 现代农药, 2010,9(1):15-20.
KANG Yong. Advances of degradation treatment technology for aniline[J]. Modern agrochemicals, 2010,9(1):15-20.
- [4] 程喜梅,武春阳,徐龙龙,等. 介质阻挡放电降解废水中硝基苯的研究[J]. 石河子大学学报:自然科学版, 2010,28(2):212-214.
CHENG Xi-mei, WU Chun-yang, XU Long-long, et al. Study on the degradation of nitrobenzene in water by dielectric barrier discharge(DBD) [J]. Journal of Shihezi university: Natural science, 2010,28(2):212-214.
- [5] BAL Yan-hong, CHEN Jie-rong, LI Xiao-yong, et al. Non-thermal plasmas chemistry as a tool for environmental pollutants abatement[J]. Reviews of environmental contamination and toxicology, 2009, 201(5) 117-136.
- [6] 徐 勇,王丽娜,刘忠伟,等. DBD 等离子体中 OH 自由基数值模拟研究[J]. 大连理工大学学报, 2010,50(5):625-629.
XU Yong, WANG Li-na, LIU Zhong-wei, et al. Numerical simulation of OH radical in dielectric barrier discharge plasma[J]. Journal of Dalian university of Technology, 2010,50(5):625-629.
- [7] 何 涛,丁 可,张 菁,等. 圆筒状 DBD 放电特性模拟研究[J]. 核聚变与等离子体物理, 2008,28(2):177-181.
HE Tao, DING Ke, ZHANG Jing, et al. Simulation on characteristics of cylinder reactor dielectric barrier discharge [J]. Nuclear fusion and plasma physics, 2008,28(2):177-181.
- [8] 国家环境保护总局. 水与废水监测分析方法(第四版)(增补版)[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
National Environmental Protection Bureau. Water and wastewater monitoring and analysis method(Fourth edition)(Enlarged edition)[M]. Beijing: China environmental science press, 2002.
- [9] 冯景伟,郑 正,孙亚兵,等. 介质阻挡放电对水中敌草隆的降解研究[J]. 环境化学, 2008,27(4):422-426.
FENG Jing-wei, ZHENG Zheng, SUN Ya-bing, et al. Dielectric barrier discharge induced degradation of diuron in aqueous solution[J]. Environmental chemistry, 2008,27(4):422-426.
- [10] MICHAEL A N. Removal of benzene and selected alkylsubstituted benzenes from aqueous solution utilizing continuous high-energy electron irradiation[J]. Environment Science Technology, 1992, 26(1):144-152.
- [11] SUGIARTO A T, MASAYUKI S. Pulsed plasma processing of organic compounds in aqueous solution[J]. Thin Solid Films, 2001, 386: 295-299.
- [12] 盖 轲. 苯胺水溶液等离子体降解中间产物的 HPLC 分析[J]. 宝鸡文理学院学报:自然科学版, 2003,23(4):271-271,283.
GAI Ke. The detection of the intermediate products of aniline in degradation process by HPLC[J]. Journal of Baoji college of arts and science: Natural science, 2003,23(4):271-271,283.
- [13] 刘亚男,薛 罡,董 娟,等. 高铁酸钾降解苯胺的效能与机理[J]. 东华大学学报:自然科学版, 2010,36(3):288-293.
LIU Ya-nan, XUE Gang, DONG Juan, et al. Study on degradation of aniline by potassium ferrate[J]. Journal of Dong hua university: Natural science, 2010,36(3):288-293.
- [14] 龚跃鹏,徐鑫煤,王 峰,等. 微电解-Fenton 氧化组合预处理苯胺废水的研究[J]. 工业水处理, 2008,28(9):51-53, 69.
GONG Yue-peng, XU Xin-mei, WANG Feng, et al. Study on the pretreatment of aniline wastewater by combining micro-electrolysis with Fenton oxidation[J]. Industrial water treatment, 2008,28(9):51-53, 69.

- [15] 项正心,张丽丽,陈建孟. 好氧颗粒污泥及其高效菌株降解苯胺的试验研究[J]. 环境科学,2009,30(11):3336-3341.
XIANG Zheng-xin, ZHANG Li-li, CHEN Jian-meng. Aniline removal by aerobic granules and high-efficiency aniline-degrading bacteria[J]. Environmental science,2009,30(11):3336-3341.
- [16] ANDRAS Kovaes, KATALIN Gonter, GABOR Foldliak, et al. Radiolytic decomposition of 4-bromopheonl and 4-chloropheonl in dilute aqueous solution[J]. ACH Models in Chemistry,1997,134(4):453-475.
- [17] 冯天照. 介质阻挡放电等离子体降解甲基橙的试验研究[D]. 广州:华南理工大学,2010.
FENG Tian-zhao. The degraion of methyl orange by DBD plasma[D]. Guangzhou: Masteral Dissertation of South China University of Technology, 2010.
- [18] 王卫平,郑正,罗艳,等. 介质阻挡放电处理水中3,4-二氯苯胺机理研究[J]. 环境科学学报,2010,30(3):524-529.
WANG Wei-ping, ZHENG Zheng, LUO Yan, et al. Dielectric barrier discharge induced degradation of 3,4-dichloroaniline in aqueous solution[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(3):524-529.

Treatment of aniline wastewater by using dielectric barrier discharg

WU Hai-xia, LIN Lin, ZHAO Hao, XU Yan-hua

(College of Environment, Nanjing University of Technology, Jiangsu Key Laboratory of Industrial water-Conservation & Emission Reduction, Nanjing 210009, China)

Abstract: The nonthermal plasma technology using dielectric barrier discharge(DBD) was investigated for the treatment of aniline wastewater. The effects of the distance between electrodes and solution, input power, plasma-treatment time, different initial pH of wastewater solutions, addition of inorganic anions(Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) and Fe^{2+} on the decomposition were studied. The experimental results indicated that abatement of 100 mg/L aniline wastewater increased with the input power. Under the same conditions, higher abatement was obtained when the distance between electrode and solution was zero mm. About 84.32% of aniline was removed after 10 min plasma-treatment time, at an input power of 480 W. The initial pH had a significant impact on the removal of aniline. Weak acid and weak alkaline conditions were conducive to the aniline treatment. It was found that the extent of degradation increased with the addition of certain NaCl, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 and Fe^{2+} . The removal of aniline could be increased to 94.52% while 50 mg/L NaCl(calculated by the concentration of Na^+) was added to the solution. About 99.72% of aniline was removed after 10 min plasma-treatment time with concentration of 50 mg/L initial Fe^{2+} .

Key words: dielectric barrier discharge(DBD); Aniline; nonthermal plasma