



过硫酸盐辅助放电等离子体处理废水研究进展

邱晓涌, 杨长河

(南昌大学建筑工程学院, 江西南昌 330031)

[摘要] 通过阅读并汇总国内外相关领域文献,探究了传统的物理、化学、生物废水处理技术与工艺的发展现状和固有缺陷,发现近年来新兴的放电等离子体技术及其有关组合工艺在水处理中具有节能、高效、无二次污染等巨大优势,由此对过硫酸盐辅助放电等离子体这一新型高级氧化技术在废水处理中的应用进行了系统的归纳和综述。综述总体涵盖了放电等离子体技术、过硫酸盐活化氧化技术和二者协同作用的基本特点,介绍了羟基自由基和硫酸根自由基的生成过程和氧化机制,并且通过列举有关科学实践的重大成果全面地阐述了该项技术用于废水处理的研究进展和应用前景。在此基础上,探讨了该项水处理新技术降解各类有毒有机废水可能的作用途径以及反应机理,讨论了现有放电等离子体水处理技术的主要缺陷,并且指明了该项新型水处理技术未来改进的目标和全面推向产业化、规模化应用的实际要求。

[关键词] 过硫酸盐;放电等离子体;协同作用;高级氧化;废水处理

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)07-0044-08

Research progress of persulfate-assisted discharge plasma technology in wastewater treatment

QIU Xiaoyong, YANG Changhe

(School of Architecture and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: By reading and summarizing the literature in relevant fields at home and abroad, the development status and inherent defects of traditional physical, chemical and biological wastewater treatment technologies and processes were explored. It was found that the emerging discharge plasma technology and its related combined processes in recent years had great advantages such as energy saving, high efficiency and no secondary pollution in water treatment. So the application of persulfate-assisted discharge plasma, that a new advanced oxidation technology in wastewater treatment, was systematically summarized. The basic characteristics of discharge plasma technology, persulfate activated oxidation technology and their synergy were generally covered. The formation process and oxidation mechanism of hydroxyl radical and sulfate radical were introduced, and the research progress and application prospect of this technology in wastewater treatment by enumerating the major achievements of relevant scientific practice were comprehensively expounded. On these bases, the possible action pathway and reaction mechanism of the new water treatment technology for degrading various toxic organic wastewater were also analyzed, the main defects of the existing discharge plasma water treatment technology were discussed, and the future improvement objectives of the new water treatment technology and the practical requirements for its comprehensive industrialization and large-scale application were pointed out.

Key words: persulfate; discharge plasma; synergistic effect; advanced oxidation; wastewater treatment

由于世界人口的快速增长,人们对清洁水的需求不断增加,促使科学家开发了各种常规的废水处理方法,如物理、化学和生物水处理技术等。然而,

所有这些技术都有一些缺点,如产生无机固体物质、残留未反应的化学试剂等。为了解决难降解废水处理问题,包括介质阻挡放电、高压脉冲放电、辉光放

[基金项目] 江西省科技厅自然科学基金项目(2007gZC0075);江西省教育厅科学技术研究项目([2007]51)

电、滑动弧放电等在内的高电压技术慢慢步入了专家学者们的视野^[1]。

放电等离子体高级氧化技术能产生大量的活性自由基,具有很强的快速氧化降解能力,此外,还有应用面广、废水净化率高和不产生二次污染等优点^[2],因此常被用于处理印染废水、医疗废水、垃圾渗滤液等难降解有机废水。但是放电等离子体技术也有其固有缺陷,其中较高的能耗和较低的能量利用效率都是阻碍其大规模工业应用的关键。除此之外,过硫酸盐(PS)高级氧化技术也是一种被广泛用于处理污水的高效工艺。PS经过活化使 $S_2O_8^{2-}$ 生成 $SO_4^{\cdot-}$ 进而氧化分解水中有机污染物质^[3]。然而,PS需要在一定条件下才能更好地活化成硫酸根自由基^[4],因此,寻求一种简单、经济、高效的活化方式成了PS高级氧化技术发展的关键。

如上所述,放电等离子体与PS氧化这2种常用的高级氧化技术在污水处理方面都有其各自的优势与相应的缺陷,因此寻找一种让2种技术都各自发挥其特长而补充其不足的工艺尤为重要。已有研究表明,在放电等离子体中产生的紫外光、局部高温、水合电子和超声波等都能将PS活化成 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ ^[5],而这些额外产生的活性自由基反过来又能加快放电等离子体反应器中有机污染物的降解和矿化,使得该反应器在较低的能耗下获得较高的有机物去除率。由此有学者提出了PS辅助放电等离子体技术,以求在较短时间和较低能耗下获得可观的有机物去除效果。笔者即围绕这一课题展开综述,并对目前存在的主要问题和今后需要研究及改进的方向进行了探讨。

1 放电等离子体技术概况

1.1 等离子体的产生和分类

等离子体是由高压脉冲电源注入能量到水中或者水面上产生的^[6],它是一种含有电子、自由基、离子和中性粒子的呈部分电离或全电离态的特殊气体^[7]。根据电子密度、压力或温度,其可分为热等离子体和冷等离子体^[8]。热等离子体(由电弧放电、火炬或射频等方法产生)伴随着足够的能量,以使等离子体元素处于热平衡($T_e \approx T_{gas}$,其中 T_e 为电子温度, T_{gas} 为气体温度);而冷等离子体则是在高能电子温度远高于气体分子温度时用较少的功率获得的^[9]。

冷等离子体拥有可电离反应物分子的高能电子能量以及远低于热等离子体的离子、气体温度,反应条件十分温和,故可使整个反应体系保持一定程度的低温状态。因此,冷等离子体技术在污水处理方面拥有较为广阔的应用场景。现阶段,气体放电技术常被用于在实验室条件下产生冷等离子体,其主要分为介质阻挡放电、电晕放电、辉光放电、滑动弧放电等。

1.1.1 介质阻挡放电

介质阻挡放电(Dielectric barrier discharge, DBD)也被称为无声放电,最初是为了产生臭氧而开发的,后来被推广到不同场景的应用中,如可将其用于表面处理和气体净化。系统中的放电一般发生在电极之间,用一层薄薄的介质材料(如石英、玻璃、陶瓷、云母和氧化铝)覆盖至少一个电极或将一种介质材料放置在放电间隙中,当在两电极处施加交流电压时,空间中产生电流。水溶液也可以作为DBD体系的第二电极。DBD消耗的电能和气体较少,具有运行成本低的优点。DBD反应器主要的结构形式见图1^[10]。

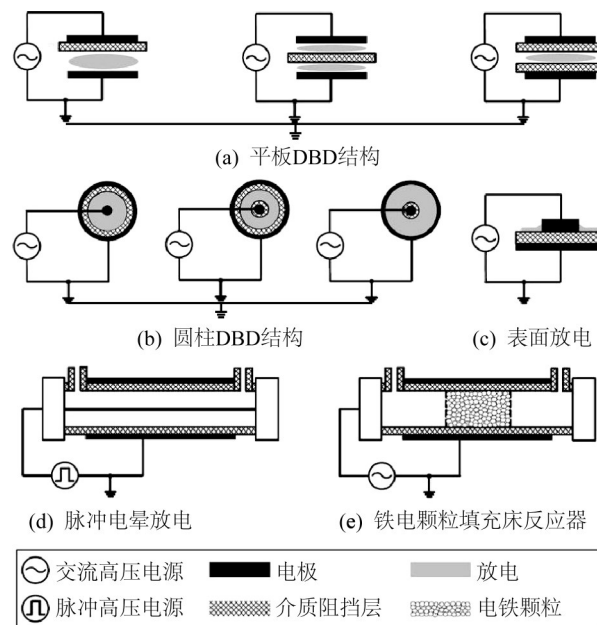


图1 各种DBD反应器结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of various DBD reactors

1.1.2 电晕放电

电晕放电(Corona discharge)通常产生在针-板电极结构中,针连接到高压电极,极板接地。因为局域电场强度大于气体的电离场强,所以导致气体在曲率半径很小的尖端电极周围发生电离和激励,进而发生电

晕放电,同时伴随着电极周围的亮光和滋滋声。电晕放电可根据电源性质不同分为脉冲电晕系统和直流电晕系统。脉冲电晕放电是在盐水中、大电极间距条件下实现的自持不完全放电,且该类型放电不允许引入高功率电源。直流电晕放电是指气体介质在不均匀电场中的局部自持放电,它可以从气体或液体中的DC(直流电)放电获得高电子通量,从而为化学氧化提供活性自由基。与脉冲电晕相反,DC电晕的优点是它能连续产生自由基,但由于连续操作,DC电晕会消耗更多的能量,并且还受到水电导率的显著影响。

1.1.3 辉光放电

辉光放电(Glow discharge)电解是高级氧化工艺中的一种非常规工艺,其电化学反应发生在电子导体(电极)和周围离子导体(电解质)表面之间。如果施加的电压足够高,这个系统会诱导电荷通过电极和电解质之间的界面转移。在辉光放电电解时,将阴极浸入水中,并使用多孔玻璃与阳极隔离,将连续直流电压施加到与水面连通的细线阳极上,在放电管两极电场的作用下,电子和正离子分别向阳极、阴极运动,并堆积在两极附近形成空间电荷区,由此在极间电压的作用下产生放电通道并伴随辉光现象。在这种类型的等离子体发生器中,放电区中几乎所有物质(阴离子、阳离子和中性物质)的温度都会升高,且 H_2O_2 是液相中生成的主要物质,而 H_2 则产生于气相。

1.1.4 滑动弧放电

滑动弧放电(Glide arc discharge)等离子体兼具热等离子体和低温等离子体的特性,其典型的放电反应器由绝缘罩、“刀口”发散电极、高压电源、喷嘴和电阻抗组成。在滑动弧放电过程中,高压被引入2个或多个薄的“刀口”发散电极之间,其中最窄的点就是电击穿点,当空气中的电场达到约 3 kV/mm 时即产生滑动弧放电。当高速气体流过喷嘴时,电弧(实际上是热等离子体)的长度增加,而离子化气体的温度降低,因此它在破裂成等离子体羽流时变成低温淬灭等离子体。在等离子体羽流衰变后,演化从最初的分解(破裂)开始重复循环。与脉冲电晕放电不同,这种技术允许引入高功率电源,从而产生更多的短效活性物质。

1.2 放电等离子体技术处理废水的基本原理

等离子体是由注入的空气被正电极和接地电极之

间产生的强电场击穿形成的^[11]。使用放电等离子体技术降解有机化合物主要依赖于2种效应:(1)电子碰撞的直接效应;(2)通过热解和光解反应原位生成的大量化学活性物质产生的其他效应^[12]。其中,化学活性物质对污染物降解起主要作用,而其他物理效应的存在强化了这一过程^[13]。

依据放电等离子体的气液相分布情况以及反应器的工作原理,可将高压放电处理废水的形式分为气相放电、液相放电、气-液相混合放电3大类^[12]:

(1)气相放电[图2(a)]。高压极置于气相中,接地极置于液相中,放电反应发生在气相中的一种放电形式。系统先对气相中的气体分子进行放电作用产生活性物质,再通过不同构型和作用的气液混溶装置将 O_3 等活性物质溶解于液相中,在液相中进行一系列化学反应生成 $\cdot OH$ 并使废水中的特征污染物得到降解。

(2)液相放电[图2(b)]。高压电极与接地电极均位于液相当中,通过直接放电将能量注入水中,在水溶液中发生放电反应并产生大量活性物质作用于废水中有机物的一种放电形式。

(3)气-液相混合放电[图2(c)]。高压极位于待处理液中,接地极与待处理液之间有气相层,高压极同时对溶液和气相放电的一种放电形式。其中气相放电一定时间后产生的活性物质通过气液混溶装置溶解于溶液中,而液相放电产生的活性物质将直接作用于溶液中的污染物;产生的 O_3 等活性物质经过系列反应后产生具有更强氧化性的 $\cdot OH$ 等活性物质降解有机物。

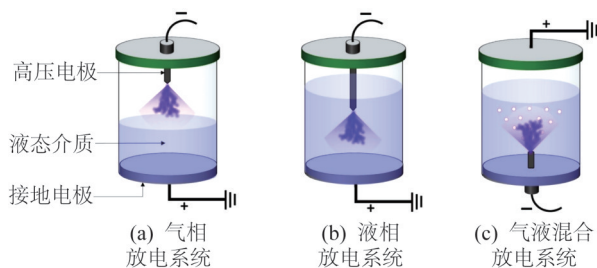
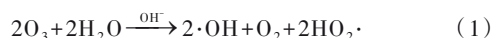


图2 用于水处理的不同放电等离子体系统的示意

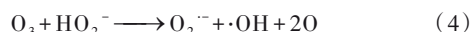
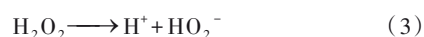
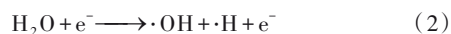
Fig. 2 Schematic diagram of different discharge plasma systems for water treatment

在放电等离子体反应器中,产生的主要具有氧化活性的物质为 O_3 和 $\cdot OH$ 等,它们的存在是有机污染物得以降解的关键因素。

O_3 和 $\cdot OH$ 都是强氧化剂,尤其是具有较高氧化电位的 $\cdot OH$ ($E^0=+2.8\text{ V}$)可以彻底矿化大部分有机污染物^[14]。分子氧和原子氧的复合导致了 O_3 形成,而 O_3 所起的作用与溶液的pH密切相关,当pH>6时, O_3 可以通过式(1)转化为 $\cdot OH$,此时 O_3 和 $\cdot OH$ 产生耦合作用^[15]。此外, O_3 在酸性条件下的水溶液中具有更大的溶解度和更稳定的化学状态,故适当降低溶液的pH更有助于提升 O_3 的氧化速率。



等离子体放电过程中产生的高能电子能够轰击水分子,通过式(2)的解离和电离作用产生 $\cdot OH$ 和 $\cdot H$,其中, $\cdot OH$ 是等离子体处理废水过程中的决定性因素,其作用在烯烃和芳香烃等有机化合物上时会破坏C—C键,形成C—OH键,使得有机物结构被破坏^[16]。然而,当混合溶液中的 $\cdot OH$ 浓度过高时,2个 $\cdot OH$ 会复合成1个 H_2O_2 分子,由于 H_2O_2 的氧化还原电位比 $\cdot OH$ 低一些,故其氧化性能弱于 $\cdot OH$,但是 H_2O_2 分子的衰减周期比 $\cdot OH$ 长得多,这样 H_2O_2 分子就能与部分距离较远的难降解有机物质反应,进而增大了等离子体可处理的范围。此外, H_2O_2 也可以和 O_3 通过式(3)、式(4)反应生成额外的 $\cdot OH$ 。



当然,放电等离子体和气体组分具有非常紧密的联系,因参与元素的不同,将引发不同种类活性物质的产生。空气中 N_2 和 O_2 占据绝大部分,当在 N_2 和 O_2 的混合气体中进行放电处理水溶液时,会额外产生具有氧化性的氮氧自由基和亚硝酸根离子,如图3所示^[16]。

高压放电过程中所产生的紫外辐射在降解有机污染物时也发挥了一定作用。尽管通过紫外诱导产生 $\cdot OH$ 的效率很低,但当 O_3 存在时可以通过式(5)、式(6)来提升 $\cdot OH$ 的产生率。因为 e_{aq}^- (水合电子)和 $\cdot H$ 都能够被溶液中的溶解氧所去除,而 $\cdot OH$ 又是等离子体反应过程中所产生的活性物质中氧化还原电位最高的,所以在有机物降解过程中 $\cdot OH$ 发挥着重要作用。

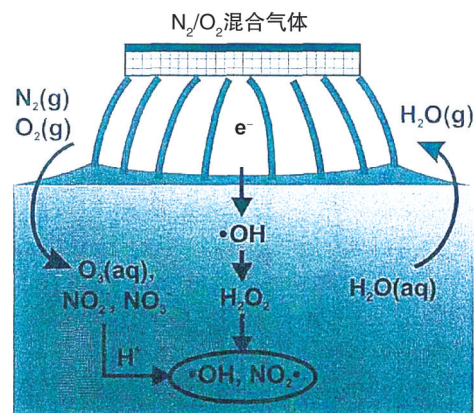
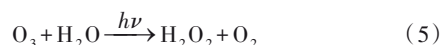


图3 空气等离子体放电水处理过程示意

Fig. 3 Schematic diagram of air plasma discharge water treatment process



1.3 放电等离子体技术的优缺点及改进方向

目前,将放电等离子体技术应用到废水处理领域激起了人们的强烈兴趣,因为它具有许多优点,如不需要额外添加化学氧化剂,也不需要调节处理后废水的温度和pH,处理出水可以直接排放,也可以用于灌溉、工业生产等领域;具备很高的有机物降解率;因为放电在气相和液相中产生的活性物质是类似的,用于在气相中产生等离子体的反应器只要稍做改动就可以用于产生液相放电等离子体。

然而,放电等离子体技术也存在一些缺陷,因而影响了它在实际工程中的大规模应用,如在某些情况下可能生成具有高毒性的降解中间产物,还有当提高初始有机物浓度时其降解效率下降,此外在一些等离子体技术中,能耗和运行成本高导致了其经济性较差^[12]。

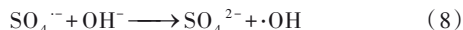
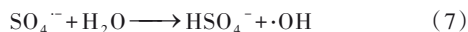
综上所述,如果能找到一种新型工艺,使得放电等离子体技术最大化地发挥其在水处理应用中的优势,同时又能够消除它本身的不利影响,那么将会把等离子体技术在实际应用层面推上一个新台阶。

2 放电等离子体活化PS的机理

2.1 过硫酸盐活化机理

以 SO_4^{2-} 为目标产物的PS活化技术是一类新型高级氧化技术,它能高效氧化分解大部分有机污染物^[17]。PS在水中电离出 $S_2O_8^{2-}$,它的标准氧化还原电位为 $E^0=+2.01\text{ V}$,与 O_3 ($E^0=+2.07\text{ V}$)相差无几,但

是PS的化学性质相对稳定,特别是在室温下的反应速率较慢,故其对有机污染物的氧化效果并不显著^[18]。PS氧化作为类Fenton氧化法的一种,因为其与H₂O₂的结构相近,且仅以—SO₃基团取代H₂O₂分子上的1个H即可,因此可以把其看作H₂O₂的衍生物。SO₄^{·-}氧化还原电位为2.6 V,且衰减周期较长(半衰期为4 s),这更有利于传质与扩散,从而增加了活性自由基与有机污染物碰撞反应的概率。实验表明,SO₄^{·-}在中性和酸性条件下比较稳定,但是当pH>8.5,SO₄^{·-}则通过式(7)、式(8)氧化水或氢氧根离子以产生·OH,进而引发一系列如式(9)所示的自由基链式反应^[19]。在废水的pH呈中性时,SO₄^{·-}的氧化还原电位比·OH稍大,在废水的pH≤7时,SO₄^{·-}和·OH仍具有较强的氧化性,而且还能重点降解一些难降解的有机污染物,其主要是通过加成(针对不饱和烃类污染物)、电子转移(针对芳香烃类)和去氢反应(主要针对烷烃、醇类、脂类、醚类化合物)等方式分解有机物分子^[20]。



如上所述,要提升PS对有机物的氧化效果,则必须通过一些物理化学手段对PS进行活化以生成氧化能力更强的SO₄^{·-},主要的活化方法包括过渡金属活化、热活化、UV活化、活性炭活化^[21]。

(1)过渡金属活化。其主要包括均相活化法(即利用过渡金属离子)与非均相活化法(即利用固体金属以及金属氧化物),其中过渡金属离子可将PS结构中的O—O键断裂,以产生强氧化性自由基SO₄^{·-}。可以用来活化PS的过渡金属离子有Fe²⁺、Cu²⁺、Co²⁺、Ag⁺等。

(2)热活化。运用加热的方法,在温度升高时给反应体系提供更多的能量,并且通过式(10)使PS中的O—O键断裂,以生成SO₄^{·-},其所消耗的能量大约为140.2 kJ/mol。



(3)UV活化。通过紫外光的辐射,PS被分解生成SO₄^{·-}。研究发现,采用波长254 nm以下的紫外光激活PS能够高效增加SO₄^{·-}的产量。但是这种活化方式仍存在诸多问题,如紫外灯寿命短、套管外壁容

易被污染物附着、灯管发热严重等。

(4)活性炭活化。作为一种良好的吸附剂和催化剂,活性炭已经被专家学者们结合过氧化物用于水污染控制工程,实验表明,活性炭可活化PS生成SO₄^{·-},并且还可以通过活性炭与不同材料搭配使用优化活化效果。

在实际应用中,工作人员可以根据待处理废水的不同理化性质而选择一种较为合适的PS活化方式,以达到最佳的技术及经济指标。

2.2 PS氧化与等离子体技术的协同机理

高压放电产生等离子体的过程中会产生许多活性氧物质(如·OH、O₃、H₂O₂等)和一系列物理效应(如紫外光、局部高温、超声波等),并且在放电等离子体处理难降解有机物的反应中起决定性作用的是活性化学物质,而物理效应所发挥的作用非常有限甚至往往被浪费。而在等离子体水处理反应装置中加入PS以后,可以最大地发挥紫外光、局部高温和超声波等物理效应的作用,且在所有的物理效应中紫外光作用相对显著。下面以高压脉冲放电等离子体紫外光产生过程为例来阐述其发生原理^[22]。

高压脉冲放电体系中的紫外光是伴随脉冲等离子体一起出现的,脉冲等离子体又是在高压脉冲电源系统的驱动下由反应器生成的。高压脉冲电源系统中有2个旋转火花隙,火花隙在电机的带动下会交替通断实现储能电容和成形电容的充放电,由于脉冲电压上升迅速,会在反应器高压电极和接地电极间瞬间形成一个高电场,在高电场的作用下,2个电极间的电子会被加速与其他原子和分子碰撞。被高能电子碰撞的分子共价键会断裂形成小分子或者形成原子,被高能电子碰撞的原子会受激从基态变到激发态,当这些激发态原子再回到基态时,便会辐射出紫外光。同时,巨大的脉冲电流导致等离子体通道内部的压力急剧升高,等离子体在高压下迅速向外延伸,由此完成整个等离子体的形成过程。

综上所述,使放电等离子体产生的以紫外光为主的各种物理效应参与到PS活化中去,以产生更多的SO₄^{·-}和·OH等强氧化性活性自由基,这样在降低放电等离子体技术能耗的同时,又可以增强对有机废水的处理效果,对实际废水处理工程的成本控制具有极大的意义。

3 PS辅助放电等离子体技术在废水处理中的研究与应用

目前,有关PS耦合放电等离子体技术处理难降解有机废水的科研探索愈发全面和深入,国内国际学者对水处理装置构造、PS活化机理和有机污染物降解途径等方面进行剖析,并探讨了多种因素对有机污染物氧化分解所产生的影响,以此为全面优化工艺流程设计和实现此项技术产业化规模化提供坚实的理论基础。

Xiaojing WANG等^[23]研究了过硫酸氢盐(PMS)在同轴圆柱结构的DBD等离子体去除全氟辛酸(PFOA)过程中的辅助作用,结果表明,在PMS的有效辅助作用下,120 min后PFOA去除率达到94.8%,相比于DBD等离子体/O₃工艺的59.8%有很大的提高,脱氟率和总有机碳(TOC)去除率也分别提高了23.0%和26.0%。此外,毒性分析表明,降解反应中间体的毒性和生物积累因子均显著降低。

Kefeng SHANG等^[5]在酸性橙7(AO7)溶液中加入PS以增强DBD等离子体降解AO7的效果。结果表明,在AO7溶液中单独添加PS,反应50 min内AO7几乎不降解,但PS在DBD等离子体的作用下却能极大地促进AO7的脱色和矿化,这意味着PS可以被DBD等离子体活化,SO₄^{•-}和·OH等活性自由基的增加是AO7降解加强的原因。此外,研究还表明,在AO7溶液中添加少量PS就可以在较低的外加电压下获得较高的AO7脱色率,这意味着介质阻挡放电等离子体(DBDP)降解AO7的能耗可以大大降低。

Kefeng SHANG等^[24]还研究了DBD等离子体在PS和Fe²⁺存在下对对硝基苯酚(PNP)的降解效果。结果表明,PS能被DBDP和少量的Fe²⁺协同活化,以此促进PNP的降解和矿化。在17 kV的输入电压下,DBDP单独处理PNP,50 min后其降解率达到34.8%,而同时加入36 μmol/L Fe²⁺和2.5 mmol/L PS可以将PNP的降解率提高到81.1%,且同时添加PS和Fe²⁺比单独添加PS更有利于PNP的矿化。在等离子体/PS和等离子体/PS/Fe²⁺体系中,SO₄^{•-}和·OH对PNP的降解起到了关键作用。研究还发现,水合电子清除剂NO₃⁻在PNP降解过程中产生了负效应,这说明电子可能是PS的重要激活剂之一,但不能排除

等离子体通道的热量对PS的激活。

Xiaojing WANG等^[25]还探索了在DBD等离子体工艺中加入过二硫酸盐(PDS)改善苯酚降解的有效方法。结果表明,在缺少PDS的反应中,水溶液中苯酚的质量浓度从最初的10 mg/L降至4.75 mg/L(去除率52.5%),而加入1 770 mg/L PDS可以将其总去除率增至78.7%,这说明其准一级反应动力学常数增加了1倍,此外,相应的能量效率和TOC去除率也分别提高了34.6 mg/(kW·h)和20.9%。增加输入电压有利于提高苯酚去除率、动力学常数和PDS利用率,同时,以上3项指标也受到PDS用量、初始溶液pH和水基质的影响。通过添加自由基清除剂分析可得,苯酚去除率提高的机理主要是放电等离子体活化PDS生成了SO₄^{•-}。

李文凤^[26]将液膜DBD与PS相结合,形成液膜DBD/PS复合系统对苯进行降解,并对影响苯氧化分解的因素展开了一系列实验工作,可以得到如下结论:液膜DBD/PS系统可以通过紫外辐射、热效应、电子和短效活性物质(包括·OH、HO₂·、·H、O₂^{•-})等来活化PS生成SO₄^{•-};液膜DBD/PS系统降解苯时,其降解率要高于液膜DBD系统,施加的电压和频率越高降解效率提高越多;PS浓度增加,苯的降解率先升高后基本保持不变;采用EPR光谱鉴定DBD/PS系统产生的自由基,结果证明液膜DBD/PS系统能产生·OH和SO₄^{•-};通过在反应体系中加入自由基清除剂,证明·OH和SO₄^{•-}均参与DBD/PS氧化过程;NaNO₃是一种水合电子清除剂,往反应体系里添加NO₃⁻,对苯的氧化分解起到抑制作用,这就证明水合电子在苯的氧化分解过程中起到了一定作用,并且水合电子对PS活化有促进作用。

Qiancheng WANG等^[27]采用DBD和微泡(MBs)相结合活化PS来降解水溶液中的阿特拉津(ATZ)。研究表明,在放电功率为85 W、PS浓度为1 mmol/L、空气流速为30 mL/min的条件下处理ATZ,75 min后ATZ降解率可达89%。此外还发现,DBD产生的热量和酸性条件有利于ATZ的去除,SO₄²⁻、Cl⁻、CO₃²⁻和HCO₃⁻的存在会对ATZ的降解产生负面影响,MBs和腐殖酸的存在又会对它产生促进作用。自由基和降解中间体的鉴定结果证实,多种效应(如热、水合电子、·H)协同激活了PS,并且¹O₂/活性氮、·OH和

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是氧化分解 ATZ 的主要物质,它们的贡献率分别为 18%、26% 和 29%。

沈子君等^[28]研究了高压放电等离子体耦合 PS 对偶氮染料活性红(RR120)的氧化分解。结果发现,高压放电等离子体耦合 PS 能有效去除废水中的 RR120。RR120 降解的最佳条件为空气流量 25 L/h、PS 投加浓度 4 mmol/L、功率 65 W、初始溶液 pH=3、放电总时长 20 min。在 RR120 氧化分解的过程中, H_2O_2 和 O_3 的浓度在 8 min 时达到最大值,随后二者的浓度又迅速减小。随着反应的继续进行,废水溶液的 pH 慢慢降低,而溶液电导率却随放电时间的增加而增加。

4 结论与展望

目前,国内外学者对 PS 辅助放电等离子体技术在废水处理中的应用进行了多方面的研究,各种文献上也报道了许多实验室采用此项技术进行有机物降解的科研成果,但是对该项技术进行中试试验的团队还比较少,这就导致这一全新技术难以走向工业化,具体问题如下:

(1) 这项技术中关于 PS 的活化机制研究尚且不够深入,以至于在实验中无法控制 PS 活化的最佳条件,也就使得整个废水处理系统的能效难以进一步提高。

(2) 人们对有机物的降解途径了解得还不够透彻,对有机物氧化分解所产生的中间产物也尚不清楚,因此很难合理地控制反应的有利方向,也很难避免高毒性中间体所带来的二次污染。

(3) 其水处理装置的设计只能满足实验室降解有机物的要求,无法对更复杂更大规模的废水进行有效处理,且能量效率低,导致整体能耗较大,因而在实际工程应用中意义不大。

综上所述,未来的研究要以提高废水处理效率为最终目标,以降低能耗和成本为必要前提,不断探索各种不同放电方式、装置结构及组合工艺下的有机物降解机理和降解途径,据此寻求最佳耦合方式和操作参数,并有效提高 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质浓度和增大等离子体与废水的接触面积。此外,在有条件的情况下需要进行中试规模的废水处理实验,将实际工业废水引入到反应装置中去,让其结构设计和 PS 投加量尽可能地贴近现实要求,进而开发出

低能耗高效的水处理设备。最后,必须要着眼于产业应用,使该项技术早日实现工业化。

参考文献

- [1] 余秋梅,杨长河. 介质阻挡放电技术在废水处理中的应用[J]. 江西化工, 2010(3): 16-20.
YU Qiumei, YANG Changhe. Dielectric barrier discharge technology in wastewater treatment[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2010(3): 16-20.
- [2] 曹志荣,杨长河,丁堃,等. 等离子体技术在印染废水处理中的应用[J]. 江西化工, 2011(3): 46-49.
CAO Zhirong, YANG Changhe, DING Kun, et al. Plasma technology in wastewater treatment[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2011(3): 46-49.
- [3] 任百祥,殷茂炬,范晶莹,等. 过硫酸盐活化技术去除水中有机污染物的研究进展[J]. 赤峰学院学报:自然科学版, 2016, 32(11): 34-37.
REN Baixiang, YIN Maoju, FAN Jingying, et al. Advances in the study of persulphate activation technology to remove organic pollutants from water[J]. Journal of Chifeng University: Natural Science Edition, 2016, 32(11): 34-37.
- [4] 李丽,刘占孟,聂发挥. 过硫酸盐活化高级氧化技术在污水处理中的应用[J]. 华东交通大学学报, 2014, 31(6): 114-118.
LI Li, LIU Zhanmeng, NIE Fahui. Research of activating persulfate oxidation technology in sewage disposal[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2014, 31(6): 114-118.
- [5] SHANG Kefeng, WANG Xiaojing, LI Jie, et al. Synergetic degradation of Acid Orange 7(AO7) dye by DBD plasma and persulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 311: 378-384.
- [6] 李晓艳. 等离子体技术在废水处理中的研究进展[J]. 现代盐化工, 2020, 47(5): 3-4.
LI Xiaoyan. Advances in the research of plasma technology in wastewater treatment[J]. Modern Salt and Chemical Industry, 2020, 47(5): 3-4.
- [7] GOLDSTON R J. Introduction to Plasma Physics[M]. Boca Raton: CRC Press, 2020: 1-32.
- [8] BOGAERTS A, NEYTS E, GIJBELS R, et al. Gas discharge plasmas and their applications[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002, 57(4): 609-658.
- [9] FRIDMAN A, GUTSOL A, CHO Y I. Non-thermal atmospheric pressure plasma[J]. Advances in Heat Transfer, 2007, 40: 1-142.
- [10] 李家仁. 低温等离子体染料废水处理设备设计及应用研究[D]. 沈阳:沈阳工业大学, 2020.
LI Jiaren. Design and application of non-thermal plasma dye wastewater treatment equipment[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2020.
- [11] MA S, KIM K, CHUN Semin, et al. Plasma-assisted advanced oxi-

- dation process by a multi-hole dielectric barrier discharge in water and its application to wastewater treatment [J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125377.
- [12] ZEGHIOUD H, NGUYEN-TRI P, KHEZAMI L, et al. Review on discharge plasma for water treatment: Mechanism, reactor geometries, active species and combined processes [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 38: 101664.
- [13] JIANG Bo, ZHENG Jingtang, QIU Shi, et al. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 348–368.
- [14] WANG Xiaoyan, ZHOU Minghua, JIN Xinglong. Application of glow discharge plasma for wastewater treatment [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 83: 501–512.
- [15] RAHIMPOUR M, TAGHVAEI H, RAHIMPOUR M R. Degradation of crystal violet in water solution using post discharge DBD plasma treatment: Factorial design experiment and modeling [J]. *Chemosphere*, 2019, 232: 213–223.
- [16] 张启富. 低温等离子体污水处理技术与应用实验研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- ZHANG Qifu. Experimental study on low-temperature plasma technology and application in treatment of polluted wastewater application [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018.
- [17] 王肖静. 放电等离子体激活过硫酸盐降解水中有机污染物 [D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- WANG Xiaojing. Degradation of organic pollutants in water by discharge plasma with persulfate [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.
- [18] 杨世迎, 杨鑫, 王萍, 等. 过硫酸盐高级氧化技术的活化方法研究进展 [J]. *现代化工*, 2009, 29(4): 13–19.
- YANG Shiyong, YANG Xin, WANG Ping, et al. Advances in persulfate oxidation activation methods of persulfate oxidation [J]. *Modern Chemical Industry*, 2009, 29(4): 13–19.
- [19] 杨世迎, 陈友媛, 胥慧真, 等. 过硫酸盐活化高级氧化新技术 [J]. *化学进展*, 2008, 20(9): 1433–1438.
- YANG Shiyong, CHEN Youyuan, XU Huizhen, et al. A novel advanced oxidation technology based on activated persulfate [J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(9): 1433–1438.
- [20] 杨昭. 过硫酸盐气液两相滑动弧放电等离子体处理有机废水的研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2018.
- YANG Zhao. Study on the treatment of phenol wastewater by two phase gliding arc discharge plasma with sodium sulfate [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2018.
- [21] 赵文莉, 王广智, 弋凡, 等. 过硫酸盐活化技术的研究进展 [J]. *现代化工*, 2018, 38(7): 53–56.
- ZHAO Wenli, WANG Guangzhi, YI Fan, et al. Research progress on persulfate activation technology [J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(7): 53–56.
- [22] 焦志. 高压脉冲放电等离子体活化过硫酸盐降解橙黄 II 的机理研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2019.
- JIAO Zhi. Mechanism research on degradation of acid orange II by pulsed corona discharge plasma activated persulfate [D]. Yangling: Northwest A & F University, 2019.
- [23] WANG Xiaojing, WANG Peng, LIU Xiaomeng, et al. Enhanced degradation of PFOA in water by dielectric barrier discharge plasma in a coaxial cylindrical structure with the assistance of peroxymonosulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124381.
- [24] SHANG Kefeng, LI Wenfeng, WANG Xiaojing, et al. Degradation of *p*-nitrophenol by DBD plasma/Fe²⁺/persulfate oxidation process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 218: 106–112.
- [25] WANG Xiaojing, ZHANG Guangshan, LIU Xiaomeng, et al. Effect of peroxydisulfate on the degradation of phenol under dielectric barrier discharge plasma treatment [J]. *Chemosphere*, 2019, 232: 462–470.
- [26] 李文凤. 气液两相放电激活过硫酸盐降解苯研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- LI Wenfeng. Study on activating persulfate by gas-liquid two-phase discharge for degradation of benzene [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.
- [27] WANG Qiancheng, ZHANG Ai, LI Pan, et al. Degradation of aqueous atrazine using persulfate activated by electrochemical plasma coupling with microbubbles: Removal mechanisms and potential applications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 124087.
- [28] 沈子君, 彭璐, 年鹏. 高压放电等离子体协同过硫酸盐降解水中偶氮染料 RR120 [J]. *广州化工*, 2018, 46(17): 67–69.
- SHEN Zijun, PENG Lu, NIAN Peng. Degradation of azo dye RR120 by high voltage discharge plasma and persulfate [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2018, 46(17): 67–69.
- [作者简介] 邱晓涌(1998—), 硕士研究生. E-mail: 542681039@qq.com. 通讯作者: 杨长河, 博士, 副教授. E-mail: 2920355784@qq.com.
- [收稿日期] 2022-02-17(修改稿)