

Review on Dielectric Barrier Discharge Plasma Technology

—Organic Wastewater Treatment

Liang Tao, Dian-yong Lin

CEPREI Certification body, Guangzhou 510640, Guangdong, China
Email: tlandjinger@163.com

Received 2013

Abstract: Research progress of the DBD plasma technology in refractory organic wastewater treatment is reviewed in this paper, especially on the latest research achievements of wastewater by DBD plasma technology. Both microcosmic and macroscopic mechanisms of the degradation of refractory organic wastewater via DBD plasma, as well as its effective factors, typical reactor models, and general conclusions, is summarized and analyzed. Furthermore, the key issues and the hot fields in the treatment of wastewater via DBD plasma technology are discussed and predicted.

Keywords: Plasma; DBD; Wastewater; Mechanism; Degradation Rate

介质阻挡放电等离子体技术的研究进展

—有机废水处理新技术

陶 亮, 林典勇

西广州赛宝认证中心服务有限公司, 广州, 广东, 510610
Email: tlandjinger@163.com

收稿日期: 2013

摘 要: 文章综述了介质阻挡放电等离子体技术处理难降解有机废水的国内外研究现状以及最新研究成果。概括出介质阻挡放电等离子体处理废水的影响因素和一般性结论, 并且推举几种典型的反应器模型; 从微观和宏观两个方面总结和分析了介质阻挡放电等离子体处理废水的作用机理; 探讨了介质阻挡放电处理废水的技术瓶颈以及发展方向。

关键词: 等离子体; 介质阻挡放电; 废水; 机理; 降解率

1 引言

制药、印染、化工、石油等行业产生的大量难降解的工业废物如果未经处理自然排放, 将严重危害地球的水质, 其后果可能是持久甚至是灾难性的。在各种水处理技术中, 由 Gaze 等人于 1987 年提出的高级氧化法(Advanced Oxidation Processes, AOPs)因其可以氧化水中存在的几乎所有污染物, 使之彻底分解为二氧化碳, 水和其他无机物, 从而达到降解废水的目的而受人关注。它克服了普通氧化法存在的选择性

差、反应速率慢、过程难以控制、后续处理难等问题。其中, 低温等离子体因高压放电, 形成了富集粒子、电子、自由基以及激发态的原子、分子等高活性粒子的等离子体空间, 具有更高的有机物降解能力, 而逐渐成为各国水处理技术的研究热点。介质阻挡放电(Dielectric Barrier Discharge, DBD)便是低温等离子体中的一种由固体绝缘介质插入放电空间的气体放电形式, 介质通过覆盖在电极上或者悬挂在放电空间里, 利用介质阻挡层的放电间隙阻止电流流通, 不仅

限制了放电电流的无限增长，阻止了极间火花或弧光的形成而使放电更均匀，还影响放电中微放电的性质，从而间接影响着介质阻挡放电中的化学过程。介质阻挡放电相对其他放电方法安全性更高、电极寿命更长，是近几年来在低温等离子体处理废水领域中发展起来的新方法^[1-3]。

2 DBD 等离子体技术的最新研究成果

2.1 概述

近年来, DBD 等离子体逐渐引起难降解有机废水研究者的兴趣, 也取得了许多令人瞩目的成绩, 得到了一些重要的基础数据和结论。如 Young Sun Mok 等^[4-5]利用 DBD 介质阻挡反应器分别处理偶氮染料酸性红 27 和橙黄 II 模拟废水, 考察了各自的降解机理、

反应过程条件和反应动力学等, 并得出染料酸性红 27 能量消耗率为 0.654 kJ/mg, 反应动力学常数大约为 0.8; 黄兴华等应用高压脉冲 DBD 放电对印染废水的脱色进行的研究得出: 合理的电导率对色度的去除起决定作用; 大连理工大学环境电工实验室从 1999 年开始, 对双极性纳秒级窄脉冲介质阻挡放电方式水中放电的机理进行了深入的研究, 并独创性地设计了几种反应器, 对靛蓝的处理研究中发现在两分钟内可以使溶液的脱色率达到 99%以上。

从已经发表的文献来看, 目前在 DBD 等离子体处理废水领域的研究主要集中在考察各种放电参数, pH, 降解机理等对难降解有机废水降解率的影响, 研究开发了一些处理各种废水体系的介质阻挡放电反应器 (见表 1)。得到的结论也与研究目的大体一致, 主要表现为以下几点:

Table 1. Introduction of DBD reactors
表 1. DBD 反应器简介

反应器装置图	反应器简介	装置特点	研究内容
	<p>线-筒式 DBD 反应器: 由储水反应器、石英管和铜管镶嵌组成。废水作为接地极。</p>	<p>电极浸在废水直接放电; 添加粉状 TiO₂ 催化剂、H₂O₂ 到污水中</p>	<p>橙黄 II 的脱色研究</p>
	<p>线-筒式 DBD 反应器: 由石英缸和同轴陶瓷管组成。放电反应器浸没在废水中, 通入空气。</p>	<p>放电电极浸在废水中与废水直接接触; 可以进行批处理而不影响降解率</p>	<p>酸性红 27 脱色研究</p>
	<p>环-筒式 DBD 反应器: 反应容器分为上下石英反应罐, 下半部用来储存废水为接地极。</p>	<p>采用罐式结构, 规模较大, 使得反应空间可以控制, 更接近于实际应用</p>	<p>敌草隆废水液降解机理</p>
	<p>板-板式 DBD 反应器: 反应器介质阻挡层为平行的有机玻璃, 电极是不锈钢, 碘化钾溶液用于收集馏分和废气。</p>	<p>连续进料; 介质阻挡放电可以循环再生; 以活性炭为吸附催化剂进行脱色的研究</p>	<p>酸性橙的脱色研究</p>

2.2 电导率和 pH 对降解过程的影响

降低废水电导率和使用恰当的 pH 均可提高降解率：张若冰等^[6]考察三相放电等离子体降解苊菜红的研究，得出高电导率将抑制放电过程中流光形成，降低·OH 的生成，因此高电导率不利于废水降解。对 pH 影响机理目前的了解还不深入，但是针对不同的废水体系得出一些具体的结论。如陈伟等用 DBD 等离子体降解苯酚废水，发现苯酚的降解率在中性条件下最好，碱性次之，酸性最差；华南理工大学雪晶等^[7]利用 DBD 降解染料茜素红溶液冰研究其降解机理，得出弱碱性环境下降解效果最好，弱酸性环境次之，而在中性环境最差。pH 对废水降解率的影响十分复杂，与操作条件和有机污染物的分子结构等都有关系，其机理还需进一步研究。

2.3 电源相关参数对降解过程的影响

减小电极直径和电极间距、提高电压峰值和放电频率可以加快降解速率：因为电极直径减小可以降低放电过程的起晕电压，从而增加了·OH 等氧化粒子的产生；电极间距越小，电极间的等离子体通道越易形成，被储存在废水体系中的放电能量越多；提高电压峰值和放电频率可以增强电极间的电场强度，使得单位时间内产生的高能电子数、各种自由基的数量增加。因而可以提高自由电子能量和速度，导致由于电子轰击产生的各种自由基和臭氧等氧化性粒子含量增加以及产生的紫外光强度增强。如王占华等考察电压对靛蓝胭脂红脱色的影响，得出随着电压的升高，其脱色速率明显加快，并在 25 kV 时达到最大值^[8]。

2.4 通气对降解过程的影响

由于通入废水中的气体分子被强电场的高能高速电子轰击成为各种自由基，再直接或被转变成其他粒子与有机物分子发生作用；通入氧气时，可以形成 O₃、H₂O₂ 和·OH 等具有高氧化还原电位的粒子，由此使得降解效果得到明显增强。如王亮等得出随着鼓入反应器中氧气量的增加，苯酚的去除率逐渐提高，氧气鼓入量为 50 mL·min⁻¹，经 60 min 放电处理，苯酚的去除率为 78.2%，提高氧气鼓入量为 150 mL·min⁻¹，放电处理相同时间，苯酚的去除率可达 96.8%^[9]。

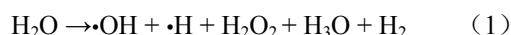
另外，废水的起始浓度能在一定程度上影响解效率；加入一些催化剂可以提高降解率，如 H₂O₂、TiO₂、以及 Fe²⁺发生 Fenton 反应等。

3 DBD 等离子体降解有机废水的作用机理

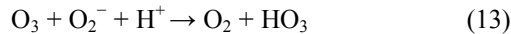
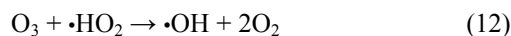
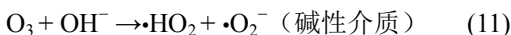
3.1 活性氧化自由基微观作用机理

介质阻挡放电技术降解有机废水的机理是以各种自由基为基础，即利用高压放电诱发产生多种强氧化性的活性物质（·OH、H₂O₂、O₃ 等），尤其是·OH 几乎是无选择性的与废水中任何有机污染物反应，将其彻底氧化分解，生成 CO₂，水或矿物质盐^[10]。

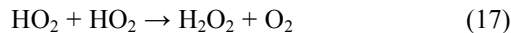
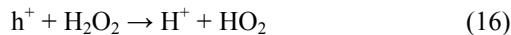
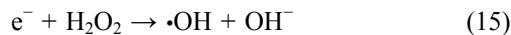
① DBD 等离子体内的高能电子轰击水溶液，生成反应能力极强的物质（·OH、H、O、O₃ 等），并且产生强烈的紫外光。活性粒子产生及降解有机物的反应原理如式（1-7）^[4-6,9]：



② 臭氧除了本身直接氧化分解有机物外，还通过间接反应（式 8-14）作用生成·OH^[6,11]：

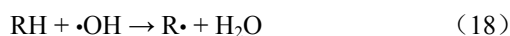


③ 当废水体系有过氧化氢等活性粒子诱发剂存在时，则会发生反应(15-16)^[5,12]：



④ ·OH 是常用氧化剂中最强的氧化剂，它攻击有机分子的高电子云密度的部位，形成易氧化的中间

产物,能脱去有机分子上的一个氢,形成 R· 自由基, R· 自由基能被水中的氧化物(溶解氧、臭氧等)进一步氧化成 ROO·, ROO· 再发生一系列反应分解为小分子,如式(18-19)^[9,13]:



3.2 能量传递宏观降解作用机理

DBD 等离子体技术是通过一定的高压电场在液体中放电,形成等离子体通道,在 DBD 等离子体形成的等离子体场中,会形成很多高温、高压的蒸汽泡,这些蒸汽泡足以形成暂态的超临界水(临界温度 274.3℃,临界压力 22.1 MPa)。因此,当有机物分子进入等离子体通道内,会与氧气、超临界水等完全互溶,然后在高温热解或自由基的作用下发生化学降解;同时,放电通道内产生很强的紫外光向四周辐射,并且很快被等离子体通道周围的液体所吸收,促使水中的溶解氧产生激发态氧原子并与有机物作用,达到氧化降解有机物的目的。另外,这些蒸汽泡膨胀-收缩过程的能量传递协同高能等离子体,在放电通道内部形成了巨大的压力梯度,在边界上形成温度梯度。这些高能等离子体进一步转换为热能、膨胀压力势能后相互叠加作用于水介质,形成溶液中的放电冲击波压力,协同液电空化效应,直接作用于有机物分子对其进行热解和自由基的降解反应^[14]。

还有一种基于双层介质电场分布原理的说法认为:由于液体介质的介电常数比气体的大,液体中的气体所承受的场强相应较高,加之气体本身的击穿电压低于液体介质,所以总是气泡先发生游离作用,由游离而产生的高能电子与液体分子碰撞,促使液体游离产生更多的气体使气泡扩大。如果近似的假设液体分子内震动能量是量子化的,那么液体分子在与电子的一次碰撞中,所能吸收的能量仅为一个震动能量子 $h\nu$ (h 为普朗克常数, ν 为液体分子的固有震动频率)。当气泡连接两电极形成所谓“气桥”时,液体便被击穿。当液体被击穿后,便会迅速产生各种高活性的氧化性自由基,作用于废水中的有机污染物,引起废水的降解、脱色等^[15]。

但是,关于 DBD 等离子体降解有机废水作用机理的宏观表述尚没有统一的定论,各家说法不一,其

具体的机理过程还不是很清楚,有待进一步研究。

4 DBD 技术的瓶颈和发展方向

目前,DBD 技术各机理的提出更具有各自体系的特点,统一的理论框架尚未完全形成,仍需进一步更深入的研究和佐证。DBD 的研究无论是广度还是深度上都远远不够形成规模化的工业应用,这些都是 DBD 发展所面临的技术瓶颈。因此,需要对不同水质的处理机理进行探讨总结,获得大量的基础实验数据及化学反应动力学常数等,给放电反应器的设计提供更加合理的依据和指导。对于以后的研究,可以从以下几个方面入手:(1) 可以从等离子体及其化学反应的角度考查放电过程发生的各种反应参数的影响以及复杂的污染物降解机理,给放电反应器的设计提供更加合理的依据和指导。(2) 从丝状放电平稳过渡到均匀放电,对丝状放电向均匀辉光放电的转化条件和临界参数,以及影响放电均匀性的因素都有待进一步研究。(3) 设计开发更加合理的 DBD 反应器,创造更为合理的反应空间,使放电产生的活性粒子和废水体系充分接触,以利于放电综合效应的发挥及污染物的去除。(4) 尝试将该 DBD 降解方法和其他方法结合,设计合理的工艺流程,以便发挥其在深度废水处理以及提高废水的可生物降解性方面的优势。

参考文献 (References)

- [1] H. Suty, C. D. Traversay, M. Cost. Applications of advanced oxidation processes: present and future. *Water Science & Technology*, 2004, 49(4): 227-233.
- [2] A. L. Barros, T. M. Pizzolato, E. Carissimi. Schneider I A H. Decolorizing dye wastewater from the agate industry with Fenton oxidation process. *Minerals Engineering*, 2006, 19(1): 87-90.
- [3] Z. M. Qiu, Y. B. He, X. C. Liu, S. X. Yu. Catalytic oxidation of the dye wastewater with hydrogen peroxide. *Chemical Engineering and Processing*, 2005, 44(9): 1013-1017.
- [4] Mok, Y. Sun, J-O. Jo. Degradation of Organic Contaminant by Using Dielectric Barrier Discharge Reactor Immersed in Wastewater. *Plasma Science*, 2006, 34(6): 2624-2629.
- [5] Y. S. Mok, J-O. Jo, J. C. Whitehead. Degradation of an azo dye Orange II using a gas phase dielectric barrier discharge reactor submerged in water. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 142(1): 56-64.
- [6] R. B. Zhang, C. Zhang, X. X. Cheng, L. M. Wang, Y. Wu, Z. C. Guan. Kinetics of decolorization of azo dye by bipolar pulsed barrier discharge in a three-phase discharge plasma reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142 (1-2): 105-110.
- [7] J. Xue, L. Chen, H. L. Wang. Degradation mechanism of Alizarin Red in hybrid gas-liquid phase dielectric barrier discharge plasmas: Experimental and theoretical examination. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 138(1-3): 120-127.
- [8] Z. H. Wang, D. X. Xu, Y. Chen, C. X. Hao, X. Y. Zhang. *Plasma*

- decoloration of dye using dielectric barrier discharges with earthed spraying water electrodes. *Journal of Electrostatics*, 2008, 66 (9-10): 476-481.
- [9] R. Zhang, L. Wang, C. Zhang, Y. Nie, Y. Wu, Z. Guan, Spectroscopic investigation of the bipolar pulsed discharge in water-air mixture. *IEEE Transact. Plasma Science*, 2006, 34(3): 1033-1037.
- [10] T. Sato, M. Kambe, H. Nishiyama. Analysis of a methanol decomposition process by a nonthermal plasma flow. *JSME International Journal Series B—Fluids and Thermal Engineering*, 2005, 48(3): 432-439.
- [11] R. E. Buhler, S. Staehelin, J. Hoigné. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. I. HO_2/O_2 - and HO_3/O_3 -as intermediates[J]. *Physical Chemistry*, 1984, 88(12): 2560-2564.
- [12] M. Moreau, N. Orange, M. G. J. Feuilleley. Non-thermal plasma technologies: New tools for bio-decontamination. *Biotechnology Advances*, 2008, 26(6): 610-617.
- [13] G. Z. Qu, J. Li, Y. Wu, G. F. Li, D. Li. Regeneration of acid orange 7-exhausted granular activated carbon with dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 146(2): 168-173.
- [14] Y. Kim, S.H. Hong, M.S. Cha, Y. H. Song, S. J. Kim, Measurements of electron energy by emission spectroscopy in pulsed corona and dielectric barrier discharges. *Adv. Oxid. Technol*, 2003, 6: 17-22.
- [15] J. Zhang, H. Xu, H. Chen, M. Anpo, Study on the formation of H_2O_2 on TiO_2 photocatalysts and their activity for the photocatalytic degradation of X-GL dye. *Research on Chemical Intermediates*, 2003, 29 (7-9): 839-848.