

气相脉冲放电水中 H_2O_2 生成影响因素研究

姚丹^{1,2}, 鲁娜^{1,3}, 孙长海¹, 吴彦^{1,3}, 李杰^{1,3}

(大连理工大学 1. 静电与特种电源研究所, 2. 环境学院, 3. 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 为了考察气相脉冲放电时水中 H_2O_2 生成规律, 采用针-板式反应器, 进行了实验, 研究放电电压、气体流速、电极间距以及 pH 值对水中 H_2O_2 生成的影响。实验结果表明: 提高放电电压, 能够促进水中 H_2O_2 的生成; 当气体流速为 1.6 L/min 时, 水中 H_2O_2 浓度最大; 减小电极间距, 电场强度增大, 有利于 H_2O_2 的生成; 酸性条件时水中 H_2O_2 浓度较大。

关键词: 气相脉冲放电; 针-板电极; H_2O_2

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1007-7162(2011)03-0015-03

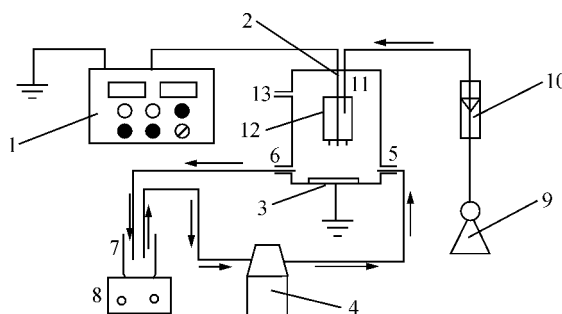
高压脉冲放电等离子体在水处理技术放电过程中能够产生大量具有强氧化性的活性物种, 如 H_2O_2 、 $(\cdot\text{OH})$ 、 O_3 、 $(\cdot\text{O})$ 等^[1], 从而能够高效去除水中难以生物降解的有机污染物^[2-3]和杀灭水中的细菌^[4-7], 是一种新型、高效、无二次污染的水处理技术。许多研究认为 H_2O_2 、 $(\cdot\text{OH})$ 、 O_3 是降解污染物的主要活性粒子, 研究放电过程中活性物质的生成规律可以为高压脉冲放电水处理技术提供理论依据, 使该技术得到更好的应用。

气相放电等离子体比液相(或气液混合)放电等离子体容易形成。本实验采用针-板式反应器, 进行气相脉冲放电, 考察放电电压、气体流速、电极间距、pH 值等因素对水中 H_2O_2 生成的影响规律。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验所采用的气相脉冲放电等离子体水处理装置如图1所示, 包括脉冲电源系统、针-板反应器、气液供给系统等。本实验脉冲电源参数: 输出电压峰值 14~20 kV, 脉冲频率为 65 Hz。反应器的气室由一个高为 68 mm、直径为 47 mm 的有机玻璃圆筒组成, 气体由不锈钢空心钢针引入。多针-板电极放置于高为 135 mm、直径为 100 mm 有机玻璃圆筒内, 多针电极由 6 个不锈钢钢针组成, 均匀地分布在气室下端的有机玻璃圆片上, 不锈钢板作为接地电极, 浸没在水中。



1. 脉冲电源; 2. 高压电极; 3. 接地电极; 4. 蠕动泵; 5. 进水口;
6. 出水口; 7. 烧杯; 8. 磁力搅拌器; 9. 气泵; 10. 转子流量计;
11. 进气口; 12. 气室 13. 出气口

图1 实验系统流程图

1.2 分析方法

本实验选用去离子水作为目标溶液(250 mL), 水层厚度为 10 mm, 使用蠕动泵循环水样, 蠕动泵转速为 160 mL/min。利用浓度均为 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 值, 用 0.1 mol/L NaCl 溶液调节电导率。实验采用空气为载气, 放电时间为 60 min, 每隔 12 min 取样检测 H_2O_2 浓度。

H_2O_2 浓度利用草酸钛钾比色法^[8]进行测定。

2 结果与讨论

2.1 放电电压对水中 H_2O_2 浓度的影响

在空气流速为 0.8 L/min、电极间距为 15 mm、pH 值为 6.5、电导率为 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的条件下, 放电电压对水中 H_2O_2 浓度的影响如图2所示。由图2可以看出, 放电电压的增加有利于水中 H_2O_2 的生成。这是因为随着放电电压的增大, 电场强度随之增强, 产

收稿日期: 2011-03-14

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2009AA064101-4); 辽宁省高校优秀人才计划项目(2009R09)

作者简介: 姚丹(1986-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境等离子体技术。

通信作者: 李杰(1964-), 男, 教授, 主要研究方向为环境等离子体技术, E-mail: lijie@dlut.edu.cn

生更多的高能电子,增加了发生激发、离解和电离的水分子及气体分子的数目,生成活性物质的量也会越来越多, H_2O_2 的生成量也就增多了.此外,经计算知,当放电电压为20 kV时,放电60 min后,能量效率也比另外两个放电电压的能量效率高.

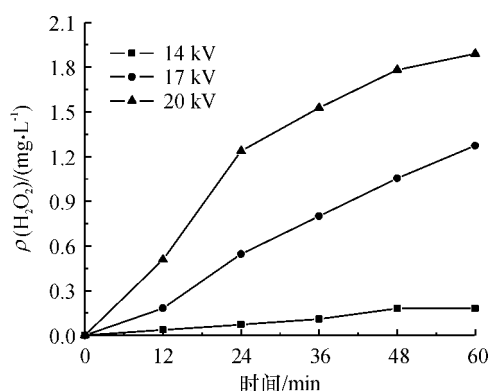


图2 电压对水中 H_2O_2 浓度的影响

2.2 气体流速对水中 H_2O_2 浓度的影响

在放电电压为20 kV、电极间距为15 mm、pH值为6.5、电导率为3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的条件下,分别选取了4个气体流速进行放电实验.测得不同时间下 H_2O_2 浓度随气体流速的变化如图3.由图3可以看出,当气体流速 $\leq 1.6 \text{ L}/\text{min}$ 时,随着气体流速的增加,水中 H_2O_2 浓度随之增大.主要是因为单位时间内通入的氧气增多,由电离生成的氧原子数目也会增多,氧原子和水分子反应生成羟基自由基,从而 H_2O_2 也会增多^[8].具体过程:



但是,当气体流速为2.4 L/min , H_2O_2 的生成量没有1.6 L/min 时那么多,主要是因为活性物质进入液相需要一定的时间,气量过大使得活性物质还没及时和液相接触便被带出来,致使活性物质没有得到充分利用.

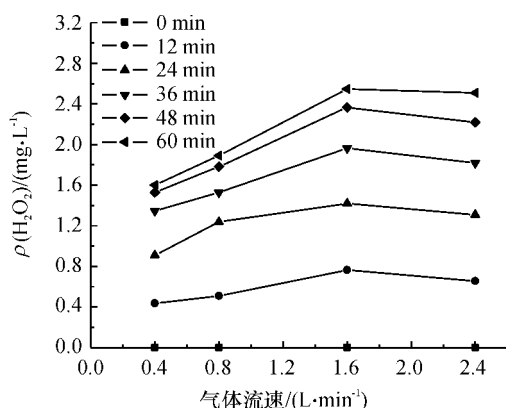


图3 气体流速对水中 H_2O_2 浓度的影响

2.3 电极间距对水中 H_2O_2 浓度的影响

在放电电压为20 kV、空气流速为1.6 L/min 、pH值为6.5、电导率为3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的条件下,分别考察电极间距为15、18、20 mm时,水中 H_2O_2 浓度的情况如图4.由图4可以看出,当电极间距分别为15、18、20 mm时,经60 min后生成的 H_2O_2 质量浓度分别为2.55、2.36、2.29 mg/L ,表明小间距有利于 H_2O_2 的生成.这是因为在电极形状确定的情况下,电场强度与电极间距成反比,电极间距减小,电场强度会相应增大,放电现象增强,有利于活性物质的产生,活性物质的产生量与电场强度呈正相关.但是能量效率却是随着电极间距的增大而增大的,放电60 min后,能量效率分别为 5.177×10^{-5} 、 5.873×10^{-5} 、 $6.975 \times 10^{-5} \text{ mg}/\text{J}$.

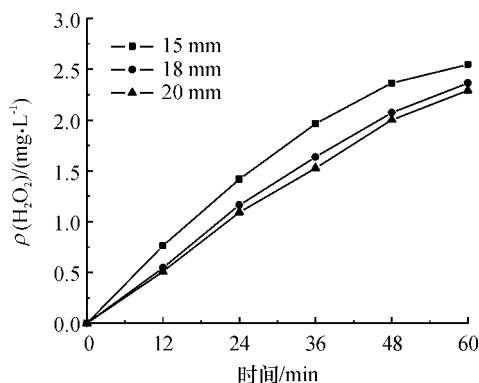


图4 电极间距对水中 H_2O_2 浓度的影响

2.4 pH 值对水中 H_2O_2 浓度的影响

本实验分别考察了pH为4.1、6.5、10.0时,水中 H_2O_2 浓度随时间的变化情况如图5.考虑到电导率对 H_2O_2 生成的影响,本实验将溶液电导率都调到500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.电极间距为15 mm,其它条件与2.3实验条件相同.从图5中可以看出,碱性条件不利于 H_2O_2 的生成,主要是因为碱性条件下,溶液中的 O_3 会分解掉一部分 H_2O_2 ^[14]:

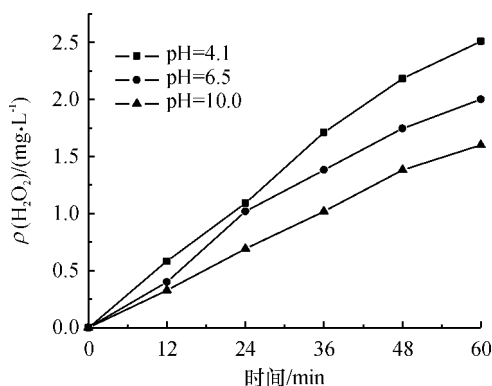
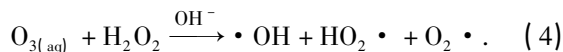


图5 pH 值对水中 H_2O_2 浓度的影响

3 结论

本文通过考察各个参数对气相脉冲放电水中 H_2O_2 生成的影响,得到以下结论:

- 1) 放电电压为 20 kV 时,水中 H_2O_2 的浓度最大,能量效率也是最大的。
- 2) 当气体流速为 1.6 L/min 时,水中 H_2O_2 浓度最大。
- 3) 活性物质 H_2O_2 的生成随着电极间距的减小而增多,能量效率反之。
- 4) 酸性条件下水中 H_2O_2 的浓度比较大,碱性条件下 OH^- 会促进臭氧分解 H_2O_2 。

参考文献:

- [1] 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: 189–202.
- [2] Yang B, Zhou M H, Lei L C. Synergistic effects of liquid and gas phase discharges using pulsed high voltage for dyes degradation in the presence of oxygen [J]. Chemosphere, 2005, 60: 405–411.
- [3] Li J, Zhou Z G, Wang H J, et al. Research on decoloration of dye wastewater by combination of pulsed discharge plasma and TiO_2 nanoparticles [J]. Desalination, 2007, 212: 123–128.
- [4] Zhang Y Z, Deng S H, Sun B Y, et al. Preparation of TiO_2 -loaded activated carbon fiber hybrids and application in a pulsed discharge reactor for decomposition of methyl orange [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 347: 260–266.
- [5] Magureanu M, Piroi D, Mandache N B, et al. Degradation of pharmaceutical compound pentoxifylline in water by non-thermal plasma treatment [J]. Water Research, 2010, 44: 3445–3453.
- [6] Satoh K, Macgregor S J, Anderson J G, et al. Pulsed-Plasma disinfection of water containing *Escherichia coli* [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2007, 46(3): 1137–1141.
- [7] Miao H, Yun G. The sterilization of *Escherichia coli* by dielectric-barrier discharge plasma at atmospheric pressure [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(16): 7065–7070.
- [8] 姜成春, 庞素艳, 马军, 等. 钛盐光度法测定 Fenton 氧化中的过氧化氢 [J]. 中国给水排水, 2006, 22(4): 88–91.
- [9] 朱丽楠, 马军, 杨世东. 混合气液两相放电对水中有机物降解的机理研究 [J]. 环境科学, 2007, 28(9): 2014–2019.
- [10] Lukes P, Appleton A T, Locke B R. Hydrogen peroxide and ozone formation in hybrid gas-liquid electrical discharge reactors [J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2004, 40(1): 60–67.

Factors Affecting H_2O_2 Formation over Gas Phase Pulsed Discharge in Water

Yao Dan^{1,2}, Lu Na^{1,3}, Sun Chang-hai¹, Wu Yan^{1,3}, Li Jie^{1,3}

(1. Institute of Electrostatics and Special Power, 2. School of Environmental Science and Technology,

3. Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Technology of Education,

Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Low temperature plasma technology can be used to treat the refractory biodegradable organic compound. There are many strong oxidizing active species (such as H_2O_2 , $\cdot\text{OH}$, O_3) in the plasma channel when voltage discharge is high. A needle-plate reactor was used to investigate the generation of H_2O_2 in the pulsed discharge system. The effects of different experimental conditions on H_2O_2 generation, such as discharge voltage, gas flow rate, electrode gap and pH value, were studied. Experimental results show that as discharge voltage increases, the concentration of H_2O_2 in water increases; when the gas flow rate is 1.6 L/min, the concentration of H_2O_2 is the highest in water. The electric intensity increases as the electrodes gap decreases, and thus the concentration of H_2O_2 increases.

Key words: gas phase pulse discharge; needle-plate electrode; H_2O_2