

电液脉冲放电等离子体降解 TNT 废水的研究*

教 澍 周从直 陈伟青 冯孝杰

(后勤工程学院营房管理与环境工程系, 重庆, 400016)

摘 要 用电液脉冲放电等离子体实验平台和大容量反应器对 TNT 废水进行处理, 在放电电压为 24—48kV, 废水体积为 7—12L, TNT 初始浓度为 41.67—90mg·L⁻¹, 电极为尖-尖式, 间距为 3—8mm 的条件下, 增加放电次数、升高放电电压和增加电极绝缘层长度都能提高 TNT 降解率, 而提高溶液的电导率会降低 TNT 降解率. 在一定的放电电压下, 电极间距有一个最佳值; 投加铁屑可明显提高 TNT 降解率, 投加铁屑时, G 值最高可达 $1.34 \times 10^{-1} \text{ molecules} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$.

关键词 电液脉冲放电, TNT 废水, 降解, 能量效率.

用物理法^[1, 2]处理 TNT 废水, 易造成二次污染和安全隐患; 化学法处理无二次污染, 但常规氧化剂的氧化能力有限; 超临界水氧化技术^[3]处理 TNT 废水效果好, 但反应条件苛刻. 电液脉冲技术^[4-6]可在常温常压下, 利用放电形成的等离子体通道, 产生高温、高压、高密度活性粒子, 强烈紫外光和超声波, 实现对 TNT 类难生物降解有机污染物的活性粒子氧化、光化学氧化、空化降解和超临界水氧化降解, 是一种降解能力高、无二次污染、适用范围广的难生物降解有机污染物的处理技术, 具有良好的发展前景.

本文使用容积为 20L 的高压脉冲反应器对 TNT 废水进行处理, 研究放电电压、放电次数、电极间距、绝缘层长度以及废水电导率对 TNT 降解率的影响.

1 试验部分

1.1 试验装置

试验装置^[7]由高压脉冲发生器、反应器和控制柜三部分组成. 脉冲发生器包括调压变压器 (输出电压 0—380V)、高压变压器 (输出电压 0—100kV)、整流硅堆、限流电阻 (1M Ω)、储能电容 (1 μ F) 及空气开关, 空气开关采用球面间隙, 通过调节间隙控制放电电压. 反应器为内径 250mm、高 400mm、容积 20L 的圆柱体钢质容器; 电极为水平尖-尖式.

1.2 试验方法

称取一定量的 TNT (工业纯) 放入加热至 90℃ 左右的自来水中, 搅拌, 直至 TNT 完全溶解; 冷却至室温, 加入自来水稀释备用. 研究电导率的影响时使用超纯水配制水样.

在放电电压 (V) 为 24—48kV, 电极间距 (d) 为 3—8mm, TNT 模拟废水浓度为 41.67—90mg·L⁻¹, 电导率 (D) 为 9.2—258.0 mS·m⁻¹, 电极表面包敷绝缘层长度与电极杆总长的比例为 0.89—0.98 的条件下, 研究放电次数 (n)、放电电压 (V)、电极间距 (d) 和电导率 (D) 对 TNT 降解率 (η) 的影响. 调整电极间距和放电电压, 向反应器中注入配制好的试验水样, 然后开始放电试验. 每放电 50 次, 关闭电源, 提取水样, 直到放电 300 次.

采用亚硫酸钠分光光度法 (S53 紫外可见分光光度计) 测定 TNT 浓度 (GB/T 13905-92), 用下式计算 TNT 降解率 η

$$\eta = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%$$

式中, C_0 为水样 TNT 初始浓度 (mg·L⁻¹); C 为放电后水样 TNT 浓度 (mg·L⁻¹).

2 结果与讨论

2.1 放电次数和放电电压对 TNT 降解率的影响

实验表明, TNT的降解率 η 随放电次数 n 的增加而提高, 结果如图 1所示. 随 n 的增加, 输入反应器用于降解 TNT的总能量增加, 各种活性自由基的数量以及紫外光强度和超声作用时间增加, 从而提高了 TNT的降解率 η . 当 $V=48\text{kV}$, $n=300$ 次时, η 达到 23.3%.

从图 1还可以看出, TNT的降解率 η 随放电电压 (V) 的升高而提高. 在电极间距一定 ($d=5\text{mm}$) 时, 随 V 的升高, 电极间的电场强度增强, 放电产生的各种活性粒子数量增加、浓度升高, 产生的紫外光强度增强, 从而提高了 TNT的降解率. $n=300$ 次, $V=48\text{kV}$ 时的 η 值比 $V=24\text{kV}$ 时的 η 值 (11.8%) 提高了约 100%.

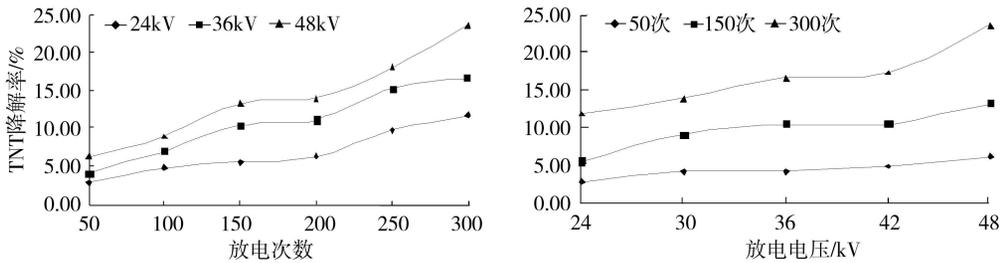


图 1 放电次数和放电电压对降解率的影响 ($d=5\text{mm}$)

Fig 1 The influence of discharge times and discharge voltage on TNT degradation rate ($d=5\text{mm}$)

2.2 电极间距对 TNT 降解率的影响

电极间距 d 对 TNT 降解率 η 的影响见图 2. 图 2 表明, 在 $V=48\text{kV}$ 时, η 随 d 的增加先增加后减少, 而在 $V=24\text{kV}$ 时, η 随 d 的增加先减少后增加, 可见电极间距 d 对降解率 η 的影响明显地依赖放电电压 V . V 较低时 ($V=24\text{kV}$), η 随 d 的增加先下降再上升, $d=6\text{mm}$ 时达到最大, $d \geq 7\text{mm}$ 以后, 不能放电, 无法建立等离子体通道; 而当 V 较高时 ($V=48\text{kV}$), η 随 d 的增加而增加, $d=6\text{mm}$ 时 η 达到最大, 而后下降再上升. 这一现象反映了随 d 的变化出现了正反两种因素影响降解率, 两种因素消涨的结果造成了 η 曲线的起伏. 分析认为, 随电极间距 d 的增加, 电极间电场强度减弱, 等离子体通道内活性基团密度和数量减少, 导致降解率 η 下降; 然而随电极间距的增加, 等离子体通道的体积会增加, 等离子体与 TNT 废水作用的区间增大, 从而提高了 TNT 降解率 η . 当电压 V 较低 (如 24kV) 时, 增大电极间距的负面影响较正面影响大, 降解率 η 下降, 在 $d=5\text{mm}$ 左右时降解率 η 最低; 继续增大电极间距 d , 放电方式由火花放电转变为火花和流柱共存的过渡方式, 这种过渡方式的降解效果较好, 因而降解率 η 又上升; 尔后再继续增加电极间距 d ($d > 6\text{mm}$), 两电极间水介质的电阻增大, 电压不能将其击穿, 等离子体通道建立不起来, 几乎无降解效果; 而当电压较高时, 随电极间距 d 的增加正面作用大于负面影响, 使降解率 η 提高, 继续增大电极间距至 6mm , 降解率 η 达到最大, 尔后再继续增大电极间距 d , 降解率曲线的变化和较低电压 (24kV) 时的情况相似.

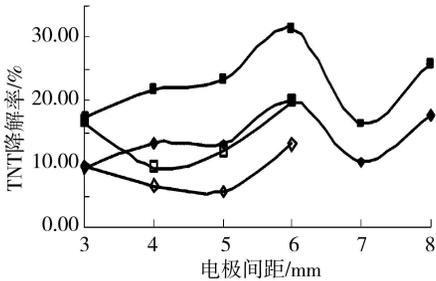


图 2 电极间距对 TNT 降解率的影响

■ 48kV 300次 ● 48kV 150次
□ 24kV 300次 ○ 24kV 150次

Fig 2 The influence of electrode distance on TNT degradation rate

2.3 绝缘层长度和废水电导率对 TNT 降解率的影响

电极杆表面包敷的绝缘层长度与电极杆总长之比对 TNT 降解率的影响见图 3(A). 废水电导率对

TNT降解率的影响见图3(B)。

图3(A)表明, TNT的降解率 η 随绝缘层长度的增加而上升, 这是因为绝缘层长度愈短, 电极裸露面积愈大, 脉冲放电前电极泄漏的电量愈多, 用于放电过程产生等离子体的能量愈低, 等离子体浓度下降, 活性粒子总数减少, TNT降解率减小. 反之, 电极裸露面积愈小, TNT降解率愈高。

图3(B)则表明, TNT降解率 η 随电导率 D 的增加而下降. 随着溶液电导率的升高, 击穿前电极泄漏的电量增加, 削弱了放电时的电场强度和能量; 且放电转向电晕放电, $\cdot\text{OH}$ 自由基等活性粒子的产率也大大减少, TNT的降解率随之降低。

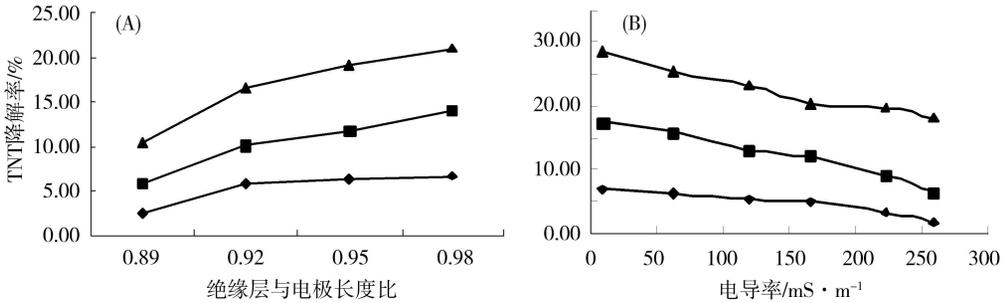


图3 电极绝缘层长度和废水电导率对 TNT降解率的影响 ($V=30\text{kV}$, $d=5\text{mm}$)

◆—50次 ■—100次 ▲—150次

Fig 3 The influence of electrode insulation layer length and conduction on TNT degradation rate

2.4 投加铁屑对 TNT降解率的影响

在放电电压 36kV , 电极间距 8mm , TNT初始浓度 $90\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 废水体积 7L 的条件下, 分别在水中投加 170g , 280g , 385g , 500g , 595g 和 700g 铁屑进行试验, 结果见图4

由图4可知, 投加铁屑可以显著提高 TNT的降解效果. 经300次放电, 单独电液脉冲放电时, TNT的降解率为 63.00% ; 投加 280g 铁屑时, TNT的降解率提高到 92.16% ; 投加 700g 铁屑, 降解率达到 97.69% ; 但铁屑投加量超过 280g 以上, TNT降解率提升空间不大。

电液脉冲放电, 铁屑内电解法具有协同作用, 对 TNT有明显的降解效果. 电液脉冲放电产生大量极高活性物质, 如离子、电子、激发态的原子、分子及自由基等, 同时还伴随超声波和强烈的电磁辐射, 反应器中铁屑吸收电磁能, 会出现金属打火现象^[8]. 铁屑剧烈的“打火”在产生等离子体的同时也激发产生 Fe^{3+} , Fe^{2+} 以及强氧化剂 O_3 , $\cdot\text{OH}$ 等活性物质, 使这些活性物质都具有较高的反应活性, 强化铁屑表面及其孔隙水中有机物的降解作用。

2.5 能量效率分析

由于不同实验条件, 如反应器容积大小、放电电压高低、脉冲电容大小、水初始电导率和初始浓度的高低存在很大的差别, 为了对研究结果的优劣进行比较, 定义能量效率 G 作为比较参数. G 值的含义是实验中每消耗 100eV 的电容储能可去除的 TNT分子数, 其计算公式为^[9]:

$$G = V \Delta C \frac{N_A}{M} \frac{1}{W_c \cdot n} \quad (\text{molecules} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1})$$

式中, V 为废水体积; ΔC 为 TNT浓度变化 ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$); M 为 TNT摩尔质量 ($227\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); N_A 为阿佛伽德罗常数 ($6.02 \times 10^{23}\text{ molecules}\cdot\text{mol}^{-1}$); W_c 为是电容储能 ($1\text{J} = 6.24146 \times 10^{16}\text{ h}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$); n 为放电次数。

本研究中, 当电极间距为 5mm , 初始 TNT浓度为 $41.67\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 放电300次时, 能量效率 G 达

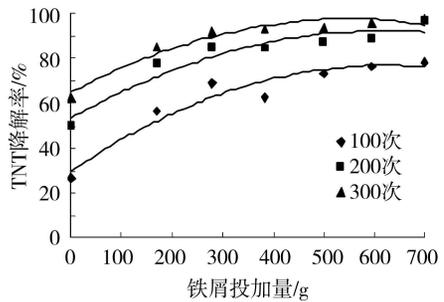


图4 铁屑投加量对 TNT降解率的影响

Fig 4 The influence of iron quality to TNT degradation rate

$(1.512-3.149) \times 10^{-2} \text{ molecules} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$; 投加铁屑后相同条件下 G 值最大为 $1.34 \times 10^{-1} \text{ molecules} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$. 而同类研究中 G 值为 $3.5 \times 10^{-5} \text{ molecules} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$ [9]. 相比之下, 本研究的能量效率有很大提高.

3 结论

增加放电次数、升高放电电压和增加电极绝缘层长度都可提高 TNT 的降解率; 而溶液电导率愈高, 击穿前的漏电量就愈大, TNT 降解率随之下降; 放电电压为 48kV 时, 最佳电极间距为 6mm; 电液脉冲放电与铁屑内电解联用, 可明显提高 TNT 降解率, 本研究中能量效率 G 值达 $1.34 \times 10^{-1} \text{ molecules} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$, 与同类研究相比 G 值有大幅度提高.

参 考 文 献

- [1] 张国珍, 宋小三, 活性炭吸附 TNT 废水实验研究 [J] . 甘肃科学学报, 2007, 19 (3) : 150-153
- [2] Willibrod C W, Bricka R M, Extraction of TNT from Aggregate Soil Fractions [J] . *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 66 (1-2) : 1-13
- [3] 常双君, 刘玉存, 用超临界水氧化技术降解废水中的 TNT [J] . 火炸药学报, 2007, 30 (3) : 34-36
- [4] 卞文娟, 周明华, 雷乐成, 高压脉冲液相放电降解水中邻氯苯酚 [J] . 化工学报, 2005, 56 (1) : 152-156
- [5] Anto Tri Sugianto, Shunsuke Ito, Takayuki Ohshima, Oxidative Decoloration of Dyes by a Streamer Corona Discharge in Water [J] . *Journal of Electrostatics*, 2003, 58 : 135-145
- [6] Willberg D M, Lang P S, Hochemer P H et al, Degradation of 4-Chlorophenol, 3,4-Dichlorobenzene and 2,4,6-Trinitrotoluene in an Electrohydraulic Discharge Reactor [J] . *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30 : 2526-2534
- [7] Zhou Congzhi, Gao Diansen, Ao Lu et al, Research on TNT Removal by Electrohydraulic Pulse Plasma in Aqueous Solution [A] . Bai M indong, Chang Jier shi, Zhang Zhiaq, Liu Cheng. The Progress of Green Oxidation/Reduction Technologies [C] . Changchun The Publishing House of Jilin University, 2006 : 136-140
- [8] 潘洁, 沈聪, 李琴等, 微波协同铁屑内电解处理亚甲基蓝染料废水 . 应用化工, 2006, 9 (35) : 656-658
- [9] 许正, 夏连胜, 赵君科, 液中放电应用于 TNT 废水的降解 . 环境污染与防治, 1999, 21 (6) : 20-22

RESEARCH ON TNT DEGRADATION BY ELECTRO-HYDRAULIC PULSE PLASMA

AO Lu ZHOU Cong-zhi CHEN Wei-qing FENG Xiao-jie

(The Department of Real Estate Management and Environmental Engineering, Logistic Engineering University, Chongqing 400016, China)

ABSTRACT

The electro-hydraulic pulse plasma wastewater treatment apparatus with bigger reactor was used to investigate the influence factors of TNT degradation. In the experiment discharge voltage ranged from 24 kV to 48kV and the concentration of TNT wastewater was $41.67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ which volume was 7L to 12L. The electrode-form was stick-stick and the distance between two electrodes ranged from 3mm to 8mm. The experiment results are as following: increasing discharge time, discharge voltage and extend length of electrode insulation layer will enhance TNT degradation rate, but increasing conductance of wastewater will reduce TNT degradation rate. When the discharge voltage was constant, there was an optimum electrode-distance. Adding iron will enhance TNT degradation rate evidently. When adding iron, the energy efficiency value G reached $1.34 \times 10^{-1} \text{ molecules} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$.

Keywords TNT wastewater; electro-hydraulic pulse discharge; degradation; energy efficiency