

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.075



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



基于响应面优化的常压等离子体技术 处理模拟染料废水

曹力¹, 李德祥², 邓亚宏³, 石益广³, 袁小兵³, 孙志国³, 付世建¹

(1. 重庆师范大学 生命科学学院, 重庆 401331; 2. 北京水星环境有限公司, 北京 101501;

3. 中建三局第二建设工程有限责任公司, 武汉 430000)

摘要:近年来,常压等离子体技术在水处理领域得到快速发展,具有较好的应用前景,但工业化应用还需降低运行能耗、提高处理效率。以结构复杂、性质稳定的亚甲基蓝模拟染料废水作为实验研究对象,采用易于工业化推广的常压条件下空气介质阻挡放电水处理反应器。研究放电电压、空气体积流量、初始浓度、初始 pH 值、初始电导率对亚甲基蓝废水处理效果的影响,定量分析·OH 在介质阻挡放电反应器处理亚甲基蓝废水过程中的贡献。采用 Box-Behnken 响应面法,得到系统的最佳运行参数:初始 pH 值为 4、放电电压为 13 kV、初始浓度为 100 mg/L。结果表明:该装置可以有效处理亚甲基蓝废水,且在最优条件下放电 15 min,亚甲基蓝(MB)降解率为 95.39%,能量效率为 14.87 g/kWh,反应速率为常数 0.2026 min^{-1} ,溶液 COD 值降低了 62.63%,色度变化也较为明显,说明该装置可以工业化应用于有机染料废水的处理。

关键词:常压等离子体;介质阻挡放电;染料废水;响应面法;亚甲基蓝

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2023)02-0229-10

Response surface optimization of high-efficiency treatment of dye wastewater with non-temperature plasma

CAO Li¹, LI Dexiang², DENG Yahong³, SHI Yiguang³, YUAN Xiaobing³,
SUN Zhiguo³, FU Shijian¹

(1. College of Life Sciences, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, P. R. China; 2. Beijing Mercury Environment Co., Ltd, Beijing 101501, P. R. China; 3. The Second Construction Engineering Co., Ltd. of China Construction Third Bureau, Wuhan 430000, P. R. China)

Abstract: In recent decades, atmospheric-pressure plasma technology has been rapidly developed in the field of water treatment, and has a good application prospect, but it still remains a challenge to reduce operating energy

收稿日期:2021-01-15

基金项目:国家重点研发计划(2017YFC0404703)

作者简介:曹力(1994-),男,主要从事水处理技术与水生态保护研究,E-mail:41383806@qq.com。

付世建(通信作者),男,教授,博士生导师,E-mail:shijianfu9@cqnu.edu.cn。

Received: 2021-01-15

Foundation item: National Key Research and Development Plan of China (No. 2017YFC0404703)

Author brief: CAO Li (1994-), main research interests: water treatment technology and water ecological protection, E-mail: 41383806@qq.com.

FU Shijian (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: shijianfu9@cqnu.edu.cn.

consumption and improve processing efficiency for industrial applications. In this paper, a simple and industrially scalable prototype of plasma reactor based on dielectric barrier discharge (DBD) at atmospheric-pressure air condition is employed to the methylene blue(MB) simulated dye wastewater with complex structure and stable performance. The effects of discharge voltage, air volume, initial concentration, initial pH and initial conductivity on the treatment of methylene blue wastewater are studied. The contribution of $\cdot\text{OH}$ in the treatment of methylene blue wastewater by dielectric barrier discharge reactor is quantitatively analyzed. The study further uses the Box-Behnken response surface method to find the optimal operating parameters of the system: initial pH4, discharge voltage 13 kV, initial concentration 100 mg/L. The results show that the device can effectively treat methylene blue wastewater. After 15 minutes of discharge under optimal conditions, the MB degradation rate was 95.39%, the energy efficiency was 14.87 g/kWh, the reaction rate constant was 0.2026 min^{-1} , and the reduction rate of the chemical oxygen demand (COD) value is 62.63%, the chromaticity change is also obvious, indicating that the device can be industrially applied to the treatment of organic dye wastewater.

Keywords: non-temperature plasma; dielectric barrier discharge; dye wastewater; response surface; methylene blue

随着印染工业的高速发展,每年有大量的染料废水产生。染料废水多为含盐、氯的高化学需氧量、高色度的难降解工业废水。染料废水大量进入水体中,已严重危害水环境安全。然而,由于染料中胺类等物质具有较大的生物毒性,传统的好氧生物法仅能达到25.8%的去除率^[1]。因此,能有效处理染料废水的新技术亟待开发。

常压等离子体技术是20世纪80年代末兴起的一种新型高级氧化技术,是指在放电反应器中两个电极会在高压条件下电离放电介质,产生非热等离子体,伴有紫外光、冲击波、高能电子和活性物质等,其中,以羟基自由基为主的活性物质可以降解染料分子,从而降低染料废水的COD和色度^[2]。该技术具有不涉及极端工作温度、不需要后续处理、易于操作和环境友好等优点,在工业废水处理领域有较好的应用前景。近年来,常压等离子体技术在废水处理方面获得了越来越多的关注^[3]。Tang等^[4]用DBD处理酸性红偶氮染料,发现脱色率可高达90%以上。Reddy等^[5]在用DBD降解亚甲基蓝废水的同时向体系中加入 Fe^{2+} ,20 min后脱色率从90%提升到95%。王肖静^[6]用DBD等离子体激活PS处理酸性橙II废水,发现在一定范围内提高放电电压和PS投加量、减小放电间隙间距均有利于AO7的降解。Jiang等^[7]采用等离子体协同活性炭吸附技术处理甲基橙废水,发现矿化度和脱色率明显提高,且时间明显缩短。所以,DBD等离子技术在染料降解中有很大大潜力。

在染料废水中,亚甲基蓝易溶于水,结构复杂,性质稳定,且含有芳香杂环等不易被生物降解的结构,对水环境危害极大。笔者采用介质阻挡放电等

离子体技术处理亚甲基蓝染料废水,考察放电电压、空气体积流量、初始浓度、初始电导率、初始pH值、 $\cdot\text{OH}$ 对亚甲基蓝处理效果的影响,通过响应面设计优化,寻找系统的最佳运行参数,以期为染料废水的高效低耗处理及工业化应用提供理论创新与技术突破。

1 试验

1.1 试剂与仪器

试剂:混合空气(79% O_2 +21% N_2)、亚甲基蓝三水(AR)、重铬酸钾(AR)、氯化钾(AR)、叔丁醇(AR)、硫酸银(AR)、硫酸(AR)、氢氧化钠(AR)、硫酸汞(AR)、配置试剂均使用超纯水。

仪器:DR 5000紫外分光光度计(美国HACH);DRB200 COD消解仪(美国HACH);pH3310便携式pH计(德国WTW);HQ30d便携式电导率仪(美国HACH);示波器(苏州普源精电科技);BTC-300CA(153X)蠕动泵(重庆杰恒蠕动泵)。

1.2 常压等离子体装置

图1所示为是实验使用的介质阻挡放电反应器,主要构成部分包括:高压极、接地极、绝缘介质(石英玻璃)、集气室、匀流器、集水室、电极支撑板、支撑柱等。DBD装置的高压电源是由南京苏曼等离子体公司提供的通用型高压交流耐冲电源(CTP-2000K/P)。铜丝网作为高压极,处理废水作为介质阻挡放电的接地极,石英玻璃为绝缘介质,放电空间位于石英玻璃的内管外壁和外管内壁之间,实验期间废水通过水泵使其循环处理。考虑到实际工业化应用,空气作为该装置的放电气氛。图2所示为

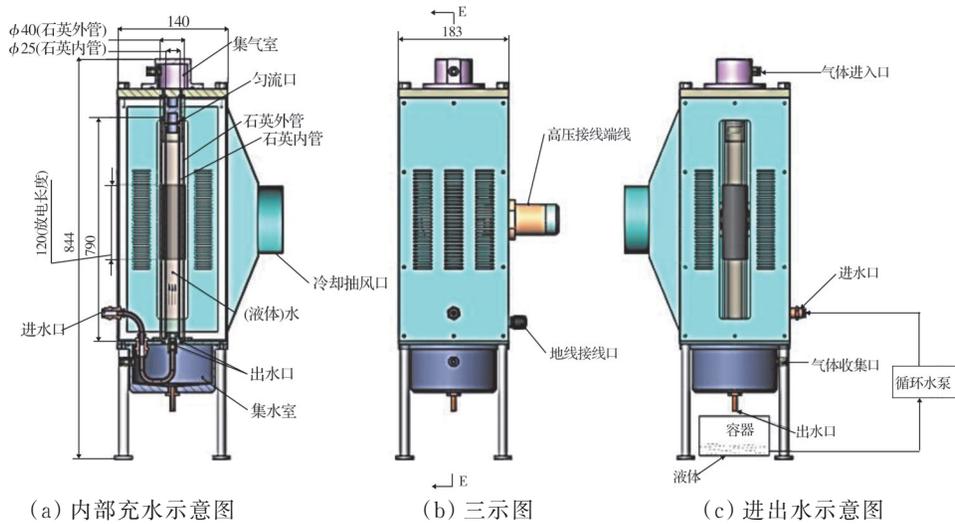


图 1 DBD 装置结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of dielectric barrier discharge(DBD)

系统工作时的放电电压和电流波形图,由示波器的 CH1、CH2 两个探头分别插入高压交流电源的电压和电流接口测得,系统的实际放电功率可通过数据拟合、公式换算求得。

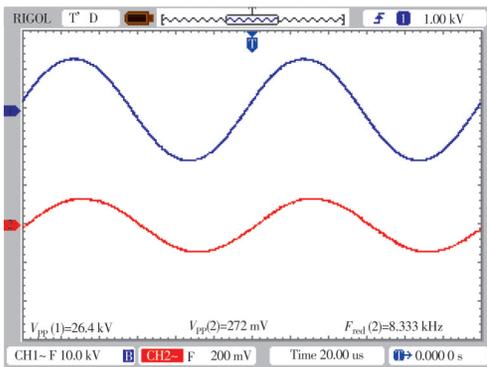


图 2 DBD 装置工作时电压电流波形图

Fig. 2 Voltage and current waveform of dielectric barrier discharge (DBD) at work

1.3 实验分析测试

1) 亚甲基蓝降解率的测定。利用紫外分光光度计测得亚甲基蓝的最高特征吸收峰位于 $\lambda=660$ nm 处,然后配置低浓度的亚甲基蓝溶液,通过浓度与吸光度的关系拟合得到标准曲线,用于计算处理后样品的浓度。在不同降解时间(t)下,亚甲基蓝的降解率(即亚甲基蓝处理前后浓度差值的百分比)计算公式见式(1)、式(2)。

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt \quad (2)$$

式中: η 为 MD 去除率; C_t 、 C_0 分别为 MB 在 t 时刻的残余浓度和初始浓度; k 为伪一级动力的速率常数; t 为反应时间。

2) 亚甲基蓝能量效率的计算。能量效率反映的是在单位能耗下 MB 的去除量,计算公式为

$$Y = \frac{6 \times C_0 \times DE \times V}{10^7 \times Pt} \quad (3)$$

式中: Y 为能量效率; C_0 为 MB 的初始浓度; DE 为反应速率; V 为处理水的体积; P 为电源功率; t 为反应时间。

3) 亚甲基蓝溶液 COD 的测定。实验中采用的是消解-分光光度法测定处理前后亚甲基蓝染料废水中的 COD 值,mg/L。取水样于消解管中,先后加入消解液和硫酸-硫酸银,消解 2 h,最后通过紫外分光光度法和标准曲线求得 COD 值。

4) 单因素试验与响应面设计优化染料废水的处理效果。在单因素实验的基础上,结合实际废水处理的可行因素,选取对亚甲基蓝处理效果影响较为显著的 3 个因素:初始 pH 值、放电电压、初始浓度,在固定放电时间 15 min、空气流量 0.6 L/min、处理体积 1 L 的条件下进行三因素三水平的 Box-Behnken 响应面设计试验,确定系统的最佳工艺参数。

2 单因素试验

2.1 空气体流量的影响

在放电频率为 9.058 kHz、初始 pH 值为 5.998、初始电导率为 0.141 mS/cm、放电电压为 12 kV、空气体流量分别为 0.2、0.6、1.0 L/min 条件下对 1 L 的 100 mg/L 的 MB 染料废水进行放电处理。从试验结果可以看出(图 3),空气流量对 DBD 处理 MB 染料废水的效果影响不大,随着气体流量从

0.2~1.0 L/min的变化,放电 25 min时,MB 溶液的去除率分别为 97.47%、99.89%、97.92%,空气流量为 0.6 L/min时 MB 降解效果相对较好,降解率达 99.89%,这与 Deng 等^[8]的研究情况类似。因此,选取降解效果相对较好时的空气体积流量 0.6 L/min 用于研究其他单因素对 DBD 等离子体技术处理 MB 染料废水降解效果的影响。

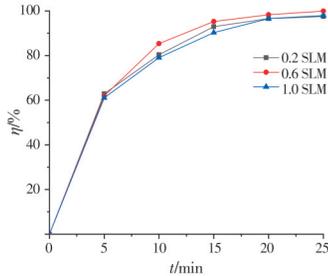
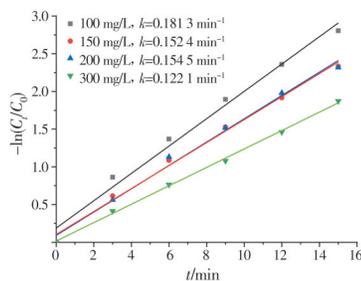


图 3 空气体积流量对 MB 去除率的影响

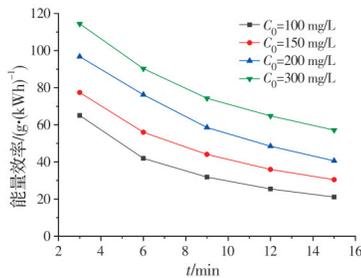
Fig. 3 Effect of air volume flow rate on MB removal rate

2.2 亚甲基蓝溶液初始浓度的影响

在放电频率为 9.058 kHz、放电电压为 12 kV、初始浓度分别为 100、150、200、300 mg/L 条件下对 1 L 的 MB 溶液进行放电处理。结果表明,亚甲基蓝溶液的初始浓度会影响 DBD 等离子体降解 MB 染料废水的效果。如图 4 所示,DBD 等离子体降解 MB 染料废水符合一级动力学反应,且随着初始浓度的升高,MB 的降解速率常数 k 降低 (C_0 为 100、



(a) 不同初始浓度的一级反应动力学曲线



(b) 初始浓度对能量效率的影响

图 4 不同初始浓度对 MB 去除率的影响

Fig. 4 Effect of different initial concentration on MB removal rate

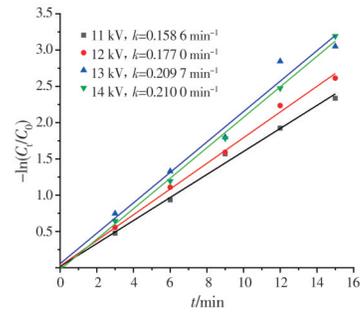
200、300 mg/L 时对应的 MB 的降解速率常数 k 分别为 0.1813、0.1545、0.1221 min^{-1}),即 MB 的降解速率常数下降。能量效率(对应的能量效率分别为 21.15、40.58、57.14 g/kWh)呈升高趋势。其中,放电 15 min,浓度为 150、200 mg/L 时降解速率几乎无区别,这可能是由于当浓度为 150 mg/L 时放电空间内活性粒子过量而未充分参与反应所致^[9]。实验证明常压等离子体可以有效地处理高浓度有机染料废水。

2.3 放电电压的影响

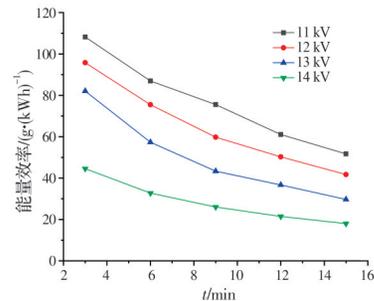
放电电压是影响放电空间中活性物质的浓度、温度及放电过程均匀稳定的重要因素。在放电电压分别为 11、12、13、14 kV(对应放电功率为 13.98、17.77、25.66、42.62 W)条件下对 1 L 的 200 mg/L 的 MB 染料废水进行放电处理。如图 5 所示,随着放电电压的升高,MB 的降解速率整体呈增加趋势,然而能量效率却逐渐下降。放电电压升高会导致放电空间内活性物质浓度增大,增加了活性物质与 MB 分子的碰撞次数,进而导致 MB 降解速率升高。而放电电压的升高会导致系统耗能增加,进而导致能量效率下降^[10]。综合降解速率和能量效率,放电电压为 12 kV 时,放电相对均匀稳定,因此,后续其他单因素试验的研究固定放电电压为 12 kV。

2.4 亚甲基蓝溶液初始电导率的影响

染料废水属于高盐废水,需要讨论溶液初始电



(a) 不同放电电压一级反应动力学曲线

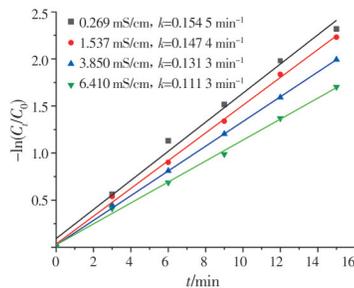


(b) 放电电压对能量效率的影响

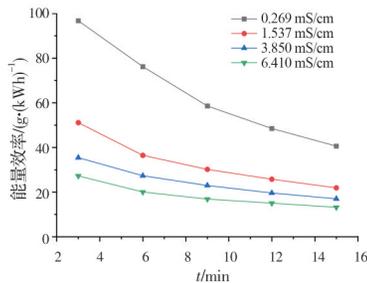
图 5 不同放电电压对 MB 去除率的影响

Fig. 5 Effect of different discharge voltage on MB removal rate

导率对DBD等离子体处理亚甲基蓝染料废水降解效果的影响。在初始电导率为 0.269×10^{-1} 、 1.537×10^{-1} 、 3.850×10^{-1} 、 6.410×10^{-1} S/m条件下对1 L的200 mg/L的MB染料废水进行放电处理,实验结果如图6所示。随着染料废水中电导率的升高,MB的降解速率、能量效率均呈递减趋势。一方面,MB溶液初始电导率的增大会抑制放电过程中流光的产生,同时会促进电子与空穴发生复合现象,量子产率下降,放电空间内活性粒子的浓度下降,降解速率降低^[11];另一方面,会增大系统的放电功率,使更多的能量转化为热能,从而加速活性粒子的淬灭,导致能量效率下降^[12]。所以,在用DBD等离子体技术处理实际高盐染料废水之前,要对废水进行脱盐预处理,才可能提高DBD等离子体技术的处理效果。



(a) 不同初始电导率条件下一级反应动力学曲线



(b) 初始电导率对MB能量效率的影响

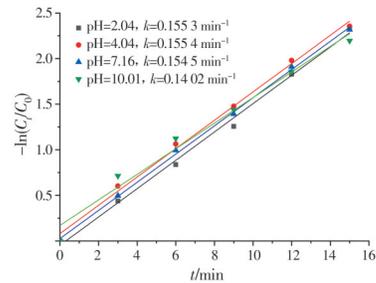
图6 不同电导率对MB去除率的影响

Fig. 6 Effect of different conductivity on MB removal rate

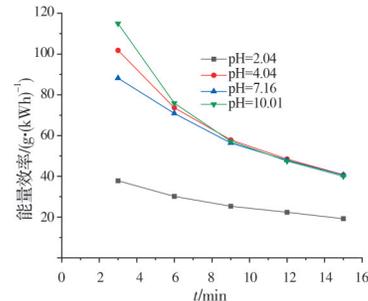
2.5 亚甲基蓝溶液初始pH值的影响

MB溶液的pH值不仅会影响放电过程中产生的活性物质的氧化性,而且会影响MB分子及降解后的中间产物在溶液中的存在形态,最终影响DBD等离子体处理MB染料废水的效果。在pH值为2.04、4.04、7.16、10.01条件下对1 L的200 mg/L的MB染料废水进行放电处理,试验结果如图7所示。酸性和碱性条件有利于MB染料废水的降解,pH值为2时降解速率最低的原因是,将pH值为

2.04时的MB染料废水电导率从 0.269×10^{-1} S/m调节至 4.630×10^{-1} S/m,根据初始电导率对MB染料废水降解效果的影响可知,电导率过高会导致MB染料废水的降解速率和能量效率下降。综合来看,在pH值为4.04时,放电15 min,MB的降解速率、能量效率最高,更有利于介质阻挡放电装置处理MB溶液。



(a) 不同初始pH值条件下一级反应动力学曲线



(b) 初始pH值对MB能量效率的影响

图7 不同pH值对MB去除率的影响

Fig. 7 Effect of different pH on MB removal rate

Hafeez等^[13]研究表明,PMS可以在碱性条件下活化,但碱活化PMS的方法效率低下,往往需要与其他活化技术相结合。

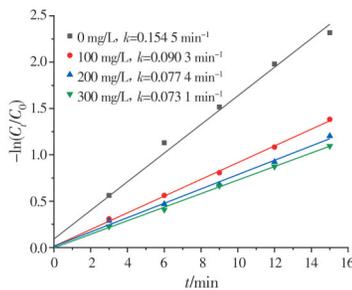
根据初步试验,碱活化PMS对DBD-PMS体系的影响可以忽略不计。如图7所示,当pH值小于6.0时,降解率随pH值的增加而显著降低,但当pH值高于6.0时,降解率仅略有下降。这可能与酸性条件下DBD等离子体系统形成更多的ROS有关。

因此,当PMS加入到MB溶液中时,更多的自由基和 O_3 的溶解度使得MB在酸性条件下的降解效率最高。

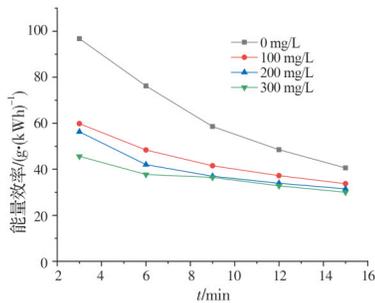
2.6 $\cdot OH$ 在亚甲基蓝降解过程中的作用

通过添加不同浓度的 $\cdot OH$ 猝灭剂叔丁醇,证明等离子体中有 $\cdot OH$ 的存在,对比添加叔丁醇前后MB降解率的差值来,量分析 $\cdot OH$ 在DBD等离子体处理亚甲基蓝染料废水过程中的作用。在MB溶液中加入t-BuOH,使其在MB染料废水中的浓度为0、

100、200、300 mg/L,在DBD装置中处理,实验结果如图8所示。加入叔丁醇后,MB的降解速率和能量效率明显下降,且随着t-BuOH浓度的增加,MB的降解速率和能量效率呈递减趋势。由图8可见,t-BuOH浓度为200 mg/L时对·OH的猝灭作用最明显,继续增加t-BuOH浓度,对MB降解速率、能量效率的影响减弱。因此,对未添加叔丁醇时MB的去除率 η_0 和添加200 mg/L叔丁醇时MB的去除率 η_1 进行分析,二者之间差值的百分比反映了·OH在DBD等离子体处理MB染料废水过程中的作用,结果如表1所示^[14]。放电处理6 min时,·OH在DBD等离子体处理MB染料废水过程中的贡献率最高,为44.82%。



(a) 不同浓度叔丁醇条件下一级反应动力学曲线



(b) 叔丁醇对MB能量效率的影响

图8 叔丁醇对MB去除率的影响

Fig. 8 Effect of tert butyl alcohol on MB removal rate

表1 ·OH在DBD等离子体降解MB染料废水过程中的作用

Table1 The contribution of ·OH in the degradation of MB dye wastewater by DBD plasma

放电时间 t/min	$\eta_0/\%$	$\eta_1/\%$	$(\eta_0-\eta_1)/\%$	$((\eta_0-\eta_1)/\eta_1)/\%$
3	42.98	24.99	17.99	41.86
6	67.71	37.36	30.35	44.82
9	78.05	49.27	28.78	36.87
12	86.18	60.29	25.89	30.04
15	90.14	69.96	20.18	22.39

DBD等离子体系统中污染物的分解是一个复杂的过程,首先在气液界面生成多种氧化剂,然后

扩散到液相。·OH的氧化电位高,因此被认为在有害化合物的降解过程中起着关键作用^[15],试验更加明晰了这一点。

3 响应面优化设计

3.1 Box-Behnken设计方案及试验结果

在单因素试验的基础上,结合实际废水处理的管控因素,选取初始pH值、放电电压、初始浓度3个因素进行三因素三水平的Box-Behnken模型优化试验,试验设计及试验结果见表2、表3。

表2 响应面的设计因素及水平

Table 1 Factors and levels of response surface methodology

编码	A	B	C
因素	初始pH值	放电电压/kV	初始浓度/(mg·L ⁻¹)
水平-1	4	11	100
水平0	7	12	200
水平1	10	13	300

表3 DBD处理MB溶液工艺因素的响应面实验设计及结果

Table 3 Response surface experiment design and results of process for MB Solution is treated by DBD

序号	因素实际值			MB降解率/%	
	初始pH值	放电电压/kV	初始浓度/(mg·L ⁻¹)	响应值	预测值
1	10	12	100	93.39	93.57
2	10	13	200	90.77	91.11
3	7	12	200	92.66	92.39
4	10	12	300	88.21	87.93
5	4	13	200	93.11	93.36
6	7	12	200	91.94	92.39
7	7	13	300	90.61	90.55
8	7	12	200	92.75	92.39
9	4	11	200	91.85	91.51
10	7	11	100	95.08	95.14
11	4	12	300	89.56	89.38
12	10	11	200	90.41	90.16
13	7	12	200	92.57	92.39
14	4	12	100	95.44	95.72
15	7	12	200	92.03	92.39
16	7	13	100	95.91	95.38
17	7	11	300	87.47	87.99

3.2 响应曲面分析

根据试验数据,利用Design Expert 10.0软件分析得到初始pH值、放电电压和初始浓度三因素之

间交互效应的等高线图和响应曲面图,结果如图 9 所示。由亚甲基蓝的降解率(Y)和初始 pH 值(A)、放电电压(B)和初始浓度(C)各试验因素所构成的

响应曲面图可以看出,放电电压和初始浓度的交互效应对亚甲基蓝的降解率影响较为显著。

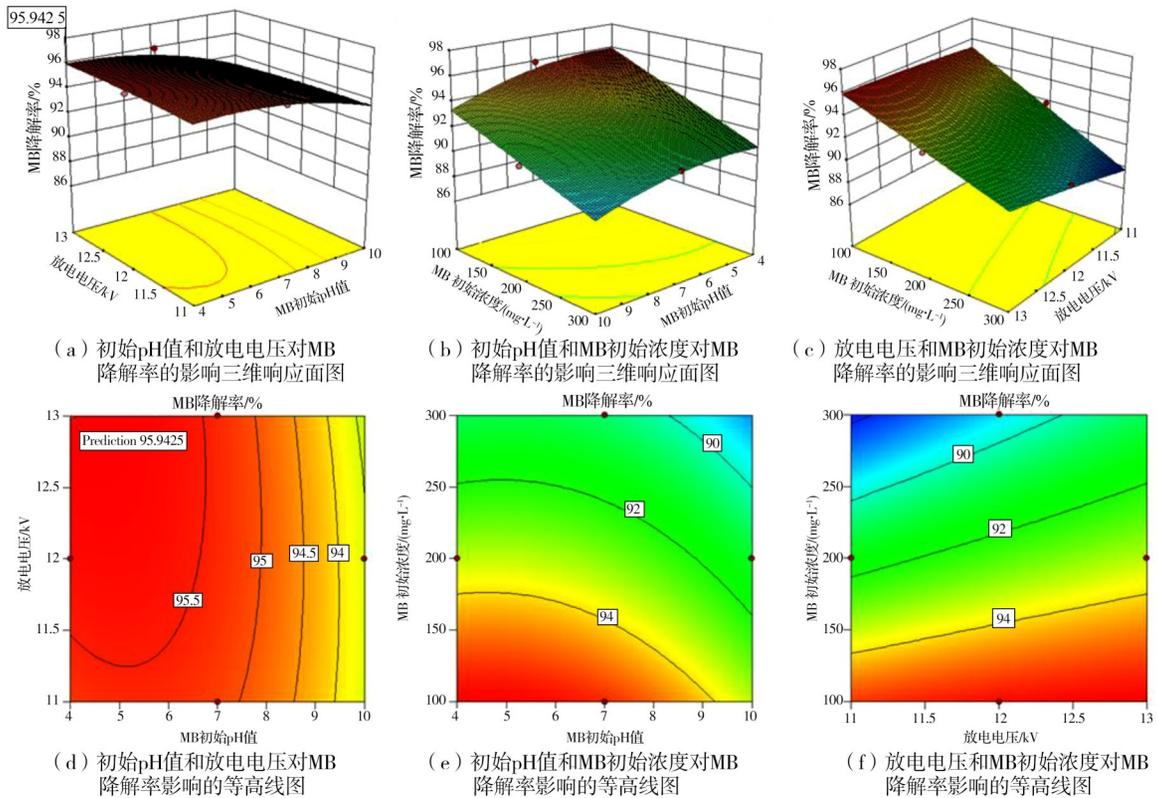


图 9 初始 pH 值与放电电压、初始 pH 值与初始浓度、放电电压与初始浓度对 MB 降解率的交互作用

Fig. 9 Interaction between initial pH and discharge voltage, initial pH and initial concentration, and discharge voltage and initial concentration on MB degradation rate

3.3 响应面回归模型的可信度分析

通过对初始 pH 值、放电电压(kV)和初始浓度(mg/L)3个因素进行响应面试验设计,得到拟合的二次方程为

$$Y=92.39-0.90A+0.70B-2.99C-0.22AB+0.18AC+0.58BC-0.73A^2-0.12B^2 \quad (4)$$

式中:Y为MB的降解率,%;A、B、C分别为初始 pH 值、放电电压、初始浓度的编码值。

回归方程方差分析(ANOVA)结果见表 4。回归模型的 $F=39.19, P_{rob} < 0.0001$,即低于 0.05,表明该模型的项是显著的,失拟项 $P=0.1813 > 0.05$,对模型有利,表明不存在失拟因素。

拟合方程中各系数的显著性检验:A 因素 $P=0.0013 (P < 0.01)$,表明溶液的初始 pH 值对 MB 降解率的线性效应非常显著;B 因素 $P=0.0052 (P < 0.01)$,表明放电电压对 MB 降解率的线性效应非常显著;C 因素 $P < 0.0001$,表明溶液的初始浓度对 MB 降解率的线性效应非常显著;BC 项系数 $P=$

表 4 拟合二次方程方差分析表

Table 4 Fitting quadratic equation analysis of variance

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	86.14	9	9.57	39.19	< 0.0001	显著
A(初始 pH)	6.44	1	6.44	26.36	0.0013	显著
B(放电电压)	3.91	1	3.91	16.01	0.0052	显著
C(初始浓度)	71.73	1	71.73	293.70	< 0.0001	显著
AB	0.20	1	0.20	0.83	0.3932	不显著
AC	0.12	1	0.12	0.50	0.5009	不显著
BC	1.35	1	1.35	5.51	0.0513	显著
A ²	2.27	1	2.27	9.30	0.0186	显著
B ²	0.061	1	0.061	0.25	0.6338	不显著
C ²	0.00	1	0.00	0.00	0.9882	不显著
残差	1.71	7	0.24			
失拟项	1.14	3	0.38	2.69	0.1813	不显著
纯失误	0.57	4	0.14			
总和	87.85	16				

0.051 3(0.05 < P < 0.1), 表明放电电压和初始浓度有显著的交互影响, 而其他因素几乎不存在交互影响; A²项的系数 P=0.018 6(P < 0.05), 表明初始 pH 值的曲面效应显著, 而其他因素不明显。模型中 A 和 A²都是影响显著的项, 3 个因素的影响程度排序为: 初始浓度 > 初始 pH 值 > 放电电压。

由表 5 可得 R²_{adj}=0.955 5, 说明模拟值与实验数值拟合程度达到 95.55%。预测复相关系数 R²=0.781 7, 与 R²_{adj}=0.955 5 差值小于 20%, 说明预测值与实验值拟合程度较高。变异系数(CV)值很小, 仅为 0.54%, 说明模型方程能够较好地反映真实实验值。信噪比为 20.534, 大于 4.0, 表示该模型可信度较高。

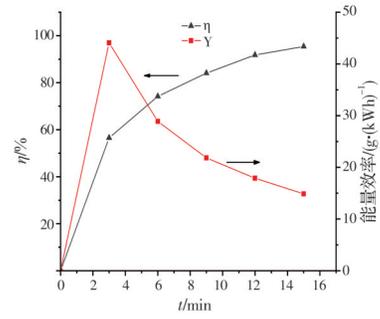
表 5 模型可信度分析

Table 5 Model credibility analysis

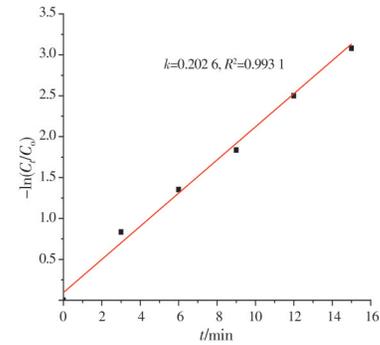
平均数	复相关系数 R ²	校正复相关系数 R ² _{adj}
91.99	0.980 5	0.955 5
预测复相关系数 R ²	变异系数/%	信噪比
0.781 7	0.54	20.534

3.4 最佳工艺条件

用 Design Expert 10.0 软件进一步优化, 得到介质阻挡放电装置处理亚甲基蓝溶液系统的最佳工艺参数: 初始 pH 值为 4、放电电压为 13 kV、初始浓度为 100 mg/L。在此条件下进行验证性试验并绘制反应过程中 MB 降解率、能量效率、COD 随时间变化的趋势图及色度随时间变化的直观图, 如图 10~图 12 所示。由图 11 可知, 在初始 pH 值为 4、放电电压为 13 kV、初始浓度为 100 mg/L 条件下, 放电 15 min, MB 的降解率高达 95.39%, 通过优化数值解得到 MB 的降解率为 95.94%, 相差 0.57%, 实验值与预测值较吻合, 说明 Box-Behnken 响应面拟合效果较好, 此时 MB 降解的能量效率为 14.87 g/kWh; DBD 等离子体处理染料废水符合一级动力学过程, 且反应速率常数为 0.202 6 min⁻¹, 相较于初始 pH 值为 5.68、放电电压为 12 kV、初始浓度为 100 mg/L 条件下的反应速率常数 0.181 3 min⁻¹, 提高了 10.51%。由图 12 可知, DBD 等离子体对废水中的 COD 有一定的去除作用, 在最优条件下, 放电 15 min 后, MB 染料废水中的 COD 从 49 mg/L 降至 18.31 mg/L, 矿化率(ME)为 62.63%; 放电 0~3 min 之间, 染料废水中 COD 迅速下降, 其原因是处理 3 min 后 MB 被降解的中间产物部分不能被 K₂Cr₂O₇



(a) MB 的降解率、能量效率变化



(b) MB 的降解动力学分析

图 10 MB 的降解率、能量效率、降解动力学分析

Fig. 10 Degradation rate, energy efficiency and degradation kinetics of MB

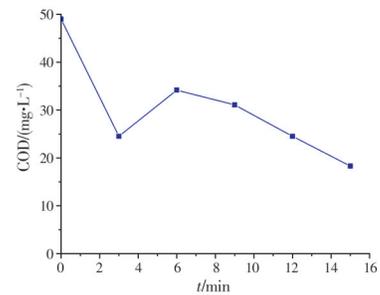


图 11 COD 值随时间的变化

Fig.11 Change of COD value with time

氧化, COD 急剧下降; 放电 3~6 min 之间, 部分不能被重铬酸钾氧化的中间产物进一步被降解为能被重铬酸钾氧化的物质, COD 在较短时间内升高^[16]; 随着放电时间的延长, 中间产物进一步被降解, COD 一直呈下降趋势。由图 12 可以直观地看出, 在处理过程中, MB 染料废水色度随时间的变化过

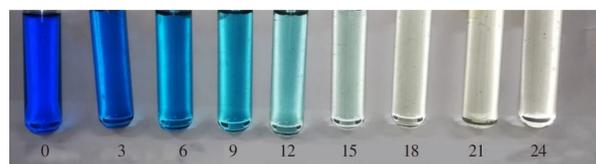


图 12 色度随时间的变化(单位: min)

Fig.12 Change of chroma with time (Unit: min)

程,放电 18 min 后,溶液基本呈无色透明状。

4 结论

基于常压等离子体技术对染料废水的处理,通过常压等离子体的制备与参数优化,寻找系统最佳运行参数,以提高处理效果和节省运行能耗,为难降解染料废水的高效低耗处理提供理论创新与技术突破。研究了 DBD 等离子体处理 MB 模拟染料废水的单因素影响情况及响应面优化设计,主要结论如下:

1) DBD 等离子体装置可有效降解 MB 染料废水,在放电电压为 12 kV(放电功率为 17.77 W)、放电频率为 9.058 kHz、初始 pH 值为 5.85、初始电导率为 $0.269 \times 10^{-1} \text{ S/m}$ 、空气流量为 0.6 L/min 条件下对 1 L 的 200 mg/L 的 MB 染料废水进行放电处理 15 min, MB 的降解率为 92.66%, 能量效率为 41.71 g/kWh。结果表明, MB 的降解率受空气体积流量的影响较小,在酸性或碱性条件下,选择合适的放电电压、溶液初始浓度、降低溶液的初始电导率可以有效提高 MB 的降解速率和能量效率。

2) 自由基猝灭试验表明, $\cdot\text{OH}$ 是 DBD 等离子体降解 MB 染料废水中重要的活性物质,在添加了 $\cdot\text{OH}$ 猝灭剂叔丁醇后, MB 去除率下降了 44.82%。

3) 响应面优化设计试验发现,在初始 pH 值为 4、放电电压为 13 kV、初始浓度为 100 mg/L 的最优条件下,放电 15 min,响应面拟合的 MB 降解率的最优值为 95.94%。最优条件下试验测得 MB 降解率为 95.39%,与响应面的预测值 95.94% 吻合度为 99.43%; MB 降解的能量效率为 14.87 g/kWh; 溶液中 COD 从 49 mg/L 降至 18.31 mg/L,矿化率 (ME) 为 62.63%; 色度的变化也较为明显。

参考文献

- [1] 李坚. 交流电晕放电等离子体处理染料废水的研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2018.
LI J. Study on treatment of dye wastewater by AC corona discharge plasma [D]. Nanchang: Nanchang University, 2018. (in Chinese)
- [2] 安路阳, 张亚峰, 杨家华, 等. 低温等离子体技术降解有机废水研究进展 [J]. 上海环境科学, 2018, 37(1): 5-12.
AN L Y, ZHANG Y F, YANG J H, et al. The

research progress in degradation of organic wastewater by low-temperature plasma technology [J]. Shanghai Environmental Science, 2018, 37(1): 5-12. (in Chinese)

- [3] FENG X L, YAN B H, YANG Q L, et al. Gas-liquid dielectric barrier discharge falling film reactor for the decoloration of dyeing water [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2016, 91(2): 431-438.
- [4] TANG Q, JIANG W J, ZHANG Y, et al. Degradation of azo dye acid red 88 by gas phase dielectric barrier discharges [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2009, 29(4): 291-305.
- [5] MANOJ KUMAR REDDY P, RAMA RAJU B, KARUPPIAH J, et al. Degradation and mineralization of methylene blue by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 217: 41-47.
- [6] 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]. 辽宁大连: 大连理工大学, 2017.
WANG X J. Degradation of organic pollutants in water by discharge plasma with persulfate [D]. Dalian, Liaoning: Dalian University of Technology, 2017. (in Chinese)
- [7] JIANG B, ZHENG J T, LU X, et al. Degradation of organic dye by pulsed discharge non-thermal plasma technology assisted with modified activated carbon fibers [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 215/216: 969-978.
- [8] DENG R Y, HE Q, YANG D X, et al. Enhanced synergistic performance of nano- $\text{Fe}_0\text{-CeO}_2$ composites for the degradation of diclofenac in DBD plasma [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126884.
- [9] 张若兵, 马文长, 张弦. 双极性脉冲放电等离子体处理染料废水时化学需氧量去除效果相关因素分析 [J]. 高电压技术, 2012, 38(7): 1601-1607.
ZHANG R B, MA W C, ZHANG X. Removal factor analysis of chemical oxygen demand by bipolar pulsed discharge in dye waste water with plasma treatment [J]. High Voltage Engineering, 2012, 38(7): 1601-1607. (in Chinese)
- [10] 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 Q F. 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. (in Chinese)

- [11] WU J L, XIONG Q, LIANG J L, et al. Degradation of benzotriazole by DBD plasma and peroxymonosulfate: Mechanism, degradation pathway and Potential toxicity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123300.
- [12] HUANG Q, FANG C. Degradation of 3, 3', 4, 4'-Tetrachlorobiphenyl (PCB77) by dielectric barrier discharge (DBD) non-thermal plasma: Degradation mechanism and toxicity evaluation [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 739: 139926.
- [13] HAFEEZ A, JAVED F, FAZAL T, et al. Intensification of ozone generation and degradation of azo dye in non-thermal hybrid corona-DBD plasma micro-reactor [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2021, 159: 108205.
- [14] JIANG N, ZHAO Y H, SHANG K F, et al. Degradation of toluene by pulse-modulated multistage DBD plasma: Key parameters optimization through response surface methodology (RSM) and degradation pathway analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122365.
- [15] REN J Y, LI J, JIANG N, et al. Degradation of trans-ferulic acid in aqueous solution by a water falling film DBD reactor: Degradation performance, response surface methodology, reactive species analysis and toxicity evaluation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 235: 116226.
- [16] REN J Y, JIANG N, SHANG K F, et al. Synergistic degradation of trans-ferulic acid by water falling film DBD plasma coupled with cobalt oxyhydroxide: Performance and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372: 321-331.

(编辑 王秀玲)