文章编号:1000-582X(2010)07-074-07

滑动弧等离子体降解染料废水及电极腐蚀机理

刘亚纳1,司岸恒1,严建华2

(1. 河南科技大学 化工与制药学院,河南 洛阳 471003;2. 浙江大学 热能工程研究所,浙江 杭州 310027)

摘 要:采用气液两相滑动弧等离子体工艺降解酸性橙 [[废水,研究了放电电压、电极材料、溶液初始 pH 值和电导率对其降解率的影响。运用 GC-MS 方法,测定 3 种气氛下染料的降解产物。 根据扫描电镜(SEM)和能谱(EDX)结果,分析电极上脱落的金属废片。结果表明:当氧气流速为 0.4 m³/h,废水流量为 20 mL/min,电极间最窄处距离为 3.5 mm,溶液初始浓度为 300 mg/L 时, 放电电压升高,降解率增大,综合考虑能量效率电压选择 10 kV;以不锈钢为电极时,体系中形成 Fenton 效应,污染物降解效果最好。初始 pH 为 2~11 的酸性橙 [[溶液,经滑动弧放电循环降解-次的溶液,降解率差别较明显,中性条件下最差;强酸和强碱条件下,降解率较高;但 4 次循环降解 后,pH 影响不再明显。电导率对溶液降解率的影响不大。3 种气氛下,自由基攻击发色基团,苯 环、萘环开环,染料脱色,生成中间体和小分子化合物。电极腐蚀主要集中在非平衡等离子区,Fe

关键词:等离子体; 滑动弧放电; 酸性橙Ⅱ; 降解率; 腐蚀
 中图分类号:X703.1
 文献标志码:A

Degradation of dyeing wastewater and study of electrode corrosion with gas-liquid gliding arc discharge

LIU Ya-na¹, SI An-heng¹, YAN Jian-hua²

(1. Department of Chemical and Pharmaceutical, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003,P. R. China; 2. Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China)

Abstract: The influences of the applied voltage, materials of electrode, and initial pH value of Acid Orange II on the degradation efficiency of Acid Orange II by gas-liquid gliding arc discharge are investigated. Intermediate products are detected by GC-MS. Metal scraps are analyzed by Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy Dispersive X-ray (EDX). The results indicate that under the conditions of carrier gas O_2 , and gas flow rate fixed at 0.4 m³/h, and wastewater flow rate of 20 mL/min, and the shortest electrode distance of 3.5 mm, solution concentration of 300 mg/L, applied voltage is 10 kV, material of electrode is stainless steel and initial pH value is acidic or basic, the optimal removal of Acid Orange II solution can be achieved. Free radicals attack chromophore groups, benzene-ring and naphthol-ring cleave, then intermediates and small molecule compounds form in three kinds of carrier gases. The effects of conductivity is not obvious. The corrosion of electrode exists in non-equilibrium plasma zone, Fe atom dissolves selectively. The content of oxygen is much, and the main production is Fe₂O₃ and Fe₃O₄. **Key words**; plasma; gliding arc; Acid Orange II ; removal; corrosion

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50476058)

收稿日期:2010-03-01

作者简介:刘亚纳(1979-),女,博士,主要从事滑动弧等离子体的基础研究,(E-mail)lyn306@126.com。

随着合成染料在工业上的大量应用,染料的发展也朝着抗氧化、抗光解等方向进行。因此,含有这些染料废水的无害化处理成为水处理领域一大难题。物理化学方法处理含有染料的废水效果很好,能够将染料从废水中彻底地除去,但只是把污染物从一相转移到另一相,产生二次污染。生物法是传统的水处理方法,对有毒、色度高、可生化性差的染料废水很难处理,不能达到满意的效果[1-2]。

高级氧化工艺是近年来发展的一类新方法,如 湿式氧化、UV/O₃、Fenton 法和低温等离子技术等, 这类方法的共同特点是产生羟基自由基,羟基自由 基是强氧化剂,其氧化能力仅次于氟,在氧化污染物 的过程中,羟基自由基起着主要作用,将污染物氧化 分解为二氧化碳、水和无机离子,达到降解污染物的 目的^[3-5]。

滑动弧等离子工艺是低温等离子技术的一种, 20世纪 90 年代由 Czernichowski A. 提出。放电过 程中产生的物理作用主要有紫外线、高压激波、高能 电子等,化学作用主要有 OH ·、O 和 HO₂ ·等活性 粒子、 O_3 和 H_2O_2 等。其中,起主要作用的物质是 羟基自由基。许多学者已经对滑动弧等离子体降解 水中有机污染物进行了研究。Du^[6]等采用滑动弧 技术降解苯酚溶液,考察了气体类型、溶液浓度和气 液比等对降解率的影响。孙晓丹[7]研究了滑动弧放 电处理甲基紫溶液,降解率达99%。Burlica^[8]等用 滑动弧放电装置降解活性蓝 137,考察了不同载气 对脱色率的影响,发现氧气气氛下生成更多的羟基 自由基,脱色率达 90%以上。Abdelmalek F^[9]等采 用滑动弧工艺降解结晶紫、铬黑 T,发现染料的降解 反应符合一级反应动力学。然而,实际废水中,由于 水中离子的存在,电导率较高,给许多处理工艺的实 施带来很大的难度。另外,滑动弧工艺处理有机污 染物的过程中,对电极造成一定的腐蚀,电极的腐蚀 程度与处理效率、处理成本密切相关。但以往的研 究中,没有涉及电导率对滑动弧等离子工艺的影响 以及电极的腐蚀问题。因此,笔者选择酸性橙Ⅱ为 目标污染物,对电导率的影响和放电过程中电极的 腐蚀做了深入的研究,同时对放电电压,溶液初始 pH值,电极材料等影响因素进行了研究,以便为滑 动弧等离子体降解实际有机染料废水提供理论 参考。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置在以前的论文中已经描述过[6,10],如

图 1 所示。放电原理是在两分叉电极上接上高电压 电源,电极间最窄距离(3.5 mm)处立即击穿形成放 电电弧。在气液两相流的作用下,电弧沿电极向下 游移动,电弧的长度随着电极间距离的增大而增加, 当电弧长度达到临界值时消失,在电极最窄处形成 新的电弧,重复上述过程形成脉冲放电。



1.储液槽; 2.水泵; 3.流量计; 4.出气口;
 5.高压电源; 6.电极; 7.放电区; 8.钢瓶;
 9.水冷(进水); 10.水冷(出水)

图1 实验装置示意图

体积为 100 mL,浓度为 300 mg/L 的酸性橙 Ⅱ 溶液以 20 mL/min 的流量,载气 O₂ 以 0.4 m³/h 的 流速同时通过雾化喷嘴产生雾化颗粒,进入等离子 放电区反应,处理后的废水流入储液槽中,再经由水 泵吸出,重新进入等离子放电区,5 min 循环一次,共 循环 4 次,采样时间分别为 5,10,15,20 min。

1.2 分析方法

酸性橙 II 溶液在低浓度时符合朗白-比耳定律, 其浓度与吸光度之间成正比关系,故由其吸光度就 可得到溶液中酸性橙 II 的浓度。用 TU1800 型紫外 分光光度计(北京普析通用公司)在酸性橙 II 最大吸 收波长 λ=484 nm 处测量溶液的吸光度。配制不同 浓度(c)的溶液测其吸光度(A)得到酸性橙 II 的工 作曲线为:A=0.021 5c,相关系数为 0.999 7。故其 降解率计算公式为:

降解率(η) = ($c_0 - c$)/ $c_0 \times 100\%$

式中:c₀为初始染料浓度;c为降解后染料浓度。

滑动弧降解过程中的能耗用能量效率来表示, 其计算公式为:

能量效率 = $\frac{污染物质降解的绝对量}{能耗}$,

单位为 mg/(kW · h)。

pH 值用 1 mol/L 的 NaOH 和 H₂SO₄ 调节,用 PHB-4 型数字 pH 计(上海雷磁仪器厂)测定;用 DDB-303A 型便携式电导率仪(上海雷磁仪器厂)测量电导率。

场发射扫描电子显微镜(FSEM),SIRION-100 型,荷兰 Philips 公司。分辨率:15 kV,1.0 nm;标样 放大倍数: $40 \sim 4 \times 10^5$ 倍;加速电压:0.2~30 kV; 倾斜角度: $-10^{\circ} \sim 45^{\circ}$ 。

用 GC-MS 对酸性橙 II 降解产物进行定性分析。用乙酸乙酯萃取降解液,然后丁醇脂化处理。GC-MS 分析时,起始温度为 100 ℃(停留 2 min),以 25 ℃/min 速率升至 200 ℃,以 3 ℃/min 速率升至 280 ℃,停留 20 min。

2 实验结果

2.1 放电电压的影响

低温等离子体放电改变电压降解有机物的报道 中,不论是辉光放电,电晕放电还是介质阻挡放电, 电压的升高都不同程度的提高了有机污染物的降解 率。溶液初始 pH 值为 6.18(原液 pH 值),电极为 不锈钢材料,实验考察了电压的变化对有机废水酸 性橙 II 溶液降解率的影响,结果如图 2 所示。电压 升高,降解率增大,电压为 8kV、9kV 和 10kV 时,酸 性橙 II 降解率的分别为 82.56%、87.92% 和 95.68%。但电压越高,消耗的电能也越多,为了能 全面了解能耗和降解率之间的关系,在电压的实验 中,用能量效率来衡量所加电压合适与否。3 种电 压下,相应的能量效率分别为 401.25 mg/(kW・h), 412.36 mg/(kW・h)和 428.42 mg/(kW・h), 综合考虑能量效率电压选择 10 kV。





电极间距一定时,提高施加电压,输入体系中的 能量增加,增强电极间的电场强度,引起自由电子雪 崩的速度和强度提高,自由电子的能量和数量升高; 电子轰击的能力和气体离解及电离能力加强,OH[•]、 HO₂[•]和 O₂⁻⁻等活性物质的生成速率都提高;另外, 紫外光辐射的强度也加强,使有机污染物受到更多 活性粒子的作用,降解率升高。戴尚莉^[11]证明了滑 动弧放电时,OH自由基的总相对强度随着电压的 增大而明显增大。电源提供的大部分能量在放电等 离子体区域直接被化学反应所吸收,形成一个充满 活性粒子的非平衡等离子体环境,作用于有机污 染物。

2.2 电极材料的影响

气液滑动弧等离子体放电过程中,由于金属电极的不同性质,不同的电极材料可能对降解效果产 生影响。溶液初始 pH 值为 6.18,电压为 10 kV,选 择常用的金属不锈钢、铝和铜电极来考察对酸性橙 Ⅱ的处理效果。图 3 可以看出,以不锈钢为电极时, 污染物的降解效果最好。



图 3 电极材料对酸性橙 Ⅱ降解率的影响

滑动弧放电过程中,在外加电场的作用下,电子 首先获得高达 1~10 eV 以上的能量,获得能量的电 子成为高能电子。在电场和高能电子的作用下,水 分子被击穿,发生激发、离解和电离反应,生成 OH[•]、H₂O₂等活性粒子^[10-11]。

$$H_2O + e^- \rightarrow H^{\cdot} + OH^{\cdot} + e^-, \qquad (1)$$

$$OH' + OH' \rightarrow H_2O_2 \,. \tag{2}$$

同时,滑动弧等离子体放电过程中,不锈钢电极 表面的铁原子氧化为 Fe²⁺,Fe²⁺与滑动弧放电产生 的过氧化氢一起产生 Fenton's 效应^[12-13]:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^-,$$
 (3)

$$\operatorname{Fe}^{3} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{2} \rightarrow \operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{HO}_{2}^{*} + \operatorname{H}^{+}.$$
 (4)

 $\mathrm{HO}_{2}^{\star} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} \rightarrow \mathrm{O}_{2} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + \mathrm{OH}^{\star}_{\circ} \qquad (5)$

因此,Fe²⁺的催化作用使等离子体放电区产生更多的羟基自由基。随着放电时间的延长,溶液的 pH 值呈酸性,有利于 Fenton's 反应的进行。

以铜为电极放电时,铜更易被腐蚀,铜电极表面

的铜原子被氧化为 Cu²⁺,Cu²⁺与滑动弧等离子体产 生的过氧化氢^[10,14]反应,发生下列反应:

$$\mathrm{Cu}^{2+} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} \rightarrow \mathrm{Cu}\mathrm{O}_{2} + 2\mathrm{H}^{+}, \qquad (6)$$

$$CuO_2 + 2H_2O_2 \rightarrow CuO_2 \cdot 2H_2O + O_2, \quad (7)$$

2(CuO_2 \cdot 2H_2O) \rightarrow 2Cu(OH)_2 \quad + 2H_2O, (8)

$$Cu(OH)_2 + 2 H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2H_2O_{\circ}$$
 (9)

由式(6)-(9)看出,Cu²⁺的存在消耗过氧化氢, 使等离子体区域的活性粒子减少,氧化性减弱,所以 以铜为电极放电,酸性橙 II 溶液的降解率低。而且 不锈钢的价格相对廉价,电极成本低,所以选择不锈 钢作为放电电极。

2.3 初始 pH 值的影响和放电后溶液 pH 的变化

工业上产生的实际废水,pH 值呈现多样化,酸 性、碱性和中性都有,且有机物降解过程中,pH 值 也会发生改变。因此,研究不同的初始 pH 值条件 下,滑动弧等离子体降解有机污染物的规律有助于 对滑动弧等离子体降解有机废水进行全面的认识。

电极材料为不锈钢,电压为 10 kV,测定了初始 pH 在 2~11 的范围内酸性橙 II 的降解率,如图 4、5 所示。由图 4 知,经滑动弧放电循环降解一次(5 min 时的取样)的溶液,降解率差别较明显,中性条 件下最差;在强酸和强碱的水溶液中,降解率较高。 原因有 2 个:1)酸性条件下,有利于等离子体放电过 程中形成的过氧化氢分解成羟基自由基;碱性条件 下,有利于放电过程中形成的臭氧分解生成为羟基 自由基,加速酸性橙 II 的降解^[15]。2)酸性橙 II 分子 中的偶氮基团^[16-17]在酸碱条件下不稳定易被 H⁺和 OH 取代,加速酸性橙的分解。



图 4 初始 pH 值对酸性橙 Ⅱ 一次降解率的影响

然而又由图 5 知,随着降解次数的增加,初始 pH 为 2~11 的溶液,循环 4 次(20 min 时的取样) 降解后,酸性橙 Ⅱ 溶液的降解率均在 94%左右,影 响不再明显。这是因为初始 pH 值不同的酸性橙 Ⅲ 溶液,经滑动弧放电降解一次后,降解液的 pH 值均



图 5 初始 pH 值对酸性橙 Ⅱ降解率的影响

迅速下降到3左右(如表1所示),降解液均在酸性 条件下与放电产生的活性物质反应,随着降解次数 的增加,降解液 pH 值进一步下降,4 次降解后均在 2左右,故 pH 的影响不再明显,降解率趋于一致, pH 值降低。

表 1 初始 pH 值不同时,放电后降解液溶液 pH 值的变化

pH -	时间/min				
	0	5	10	15	20
2	2	1.83	1.73	1.57	1.33
3	3	1.95	1.68	1.59	1.47
5	5	2.23	1.79	1.52	1.39
7	7	3.26	2.18	2.06	1.85
9	9	2.97	1.97	1.69	1.53
11	11	3.05	2.15	2.06	1.67

酸性橙 II 溶液降解过程中,由于降解产物的生成,pH 值发生了改变。表 2 列出了不同气体条件下酸性橙 II 降解后降解液的 pH 值变化。

表 2 不同气氛下,放电后降解液 pH 值的变化

气体	时间/min				
类型	0	5	10	15	20
O_2	6.18	3.24	2.67	2.47	2.04
N_2	6.18	3.35	2.97	2.73	2.81
Air	6.18	2.31	2.01	1.79	1.49

氧气气氛下,滑动弧等离子体放电,酸性橙 II 分 子主要在羟基自由基的攻击下,发色基团被破坏,苯 环、萘环开环,生成甲酸、乙酸等小分子化合物^[10]; 部分 SO³⁻ 从萘环在羟基自由基的进一步氧化下形 成 SO²⁻,而且分子中的有机氮也会被氧化为亚硝 酸、硝酸等,这些酸性物质的生成是降解液 pH 值下降的原因。GC-MS 所检测的产物主要有:苯酚,萘, 苯磺酸,邻苯二甲酸(酐),β 萘酚,3-羟基苯乙酮,甲 基萘,1,8-二甲基萘 和 2,6-二甲基萘及甲酸,乙酸, 乙二酸,丙二酸等小分子化合物。

空气气氛下,由于空气放电时生成的等离子体 中有 N、N²、NO[•]、NO²等粒子出现,这些粒子最终 会结合水和水中的氢离子,生成亚硝酸和硝酸等酸 性物质,因此溶液的 pH 值降低的幅度更大一些。 GC-MS 所检测的产物主要有:硝基苯,对羟基硝基 苯,1-硝基-2 萘酚,萘酚,苯酚,对乙酰苯酚,邻苯二 甲酸(酐),苯甲酸,苯乙酮及丙酸,乙二酸等小分子 化合物。

氦气气氛下,活性粒子的生成量相对较少,降解 液中的有机酸以及硝酸等酸含量较少,溶液 pH 值 降低的幅度最小。GC-MS 所检测的产物主要有:对 羟基硝基苯,硝基苯,1,2-萘二酮,萘酚,苯酚,邻苯 二甲酸(酐)及丙酸,乙二酸等小分子化合物。

2.4 电导率的影响和放电后溶液电导率的变化

溶液的电导率不仅是衡量水质的一个常用的指 标,而且能反映出水中可电离物质的多少,即水中无 机盐(指广义的含盐量)的多少。一般说来,水的含 盐量越大,电导率也越大。实际废水中都有一定的 盐度,废水的盐度给许多处理工艺的实施带来很大 的难度。就低温等离子体工艺来讲,电导率升高,电 源的部分能量将加热废水,用于废水中污染物质降 解的能量比率大大降低;另外,对放电等离子体通道 产生影响,活性物种的浓度和种类发生变化^[18]。 Clements^[19]等人认为溶液的电导率影响到高压脉 冲放电的流注长度,进而影响到放电的进行。初始 pH值为6.18,电极材料为不锈钢,电压为10kV,输 入能量相同的情况下,实验用 K₂SO₄ 调整溶液的电 导率分别为 259 μs/cm(原液电导率),550 μs/cm 和 908 µs/cm,结果如图 6 所示。溶液初始电导率升 高,对酸性橙 Ⅱ溶液的降解率影响不大,降解 20 min 后,降解率最大下降幅度不超过3%。

溶液的电导率升高,盐度增加,实验中观察到, 滑动弧放电火焰颜色加深,放电更加剧烈。电导率 的升高引起放电电弧加强,体系紫外光强度增加,提 高了等离子通道内活性粒子的活性和浓度。又由于 滑动弧的放电形式是气体作用下的电弧放电,不同 于高压脉冲放电和介质阻挡放电的电晕或者流光放 电形式,且液体循环进样的方式相当于稀释了无机 盐的浓度。因此,弥补了电导率的升高对降解率的 负面影响,污染物降解率差别不大。



图 6 溶液的电导率对酸性橙Ⅱ溶液降解率的影响

文中涉及改变电导率的因素影响实验中(如调 整溶液初始 pH 值会使电导率增加),都不考虑电导 率的影响,实验时没有调整溶液的电导率一致。

滑动弧等离子体放电过程中,随着放电时间的 增加,水中的污染物质在活性物质的作用下分解,溶 液的电导率增加。表 3 是气体分别为氧气、氮气和 空气条件下,酸性橙Ⅱ溶液电导率的变化。可以看 出,以氧气为载气时,溶液电导率最大,因为氧气气 氛下,废水中的酸性橙Ⅱ降解矿化的比较彻底,生成 更多离子及小分子物质。空气气氛下的电导率次 之,氮气气氛下的电导率最小。

表 3 不同气氛下酸性橙 Ⅱ 放电后电导率的变化 us/cm

					-	
气体	时间/min					
类型	0	5	10	15	20	
O_2	259	1 961	2 360	2 089	3 220	
N_2	259	611	1 003	1 049	1 257	
Air	259	1 196	1 210	2 380	3 090	

2.5 电极腐蚀的研究

气液滑动弧放电过程中,产生腐蚀电极的因素 和环境:1)pH 呈酸性。有机污染物中含有 N、S、P 和 X(X 表示卤素,通常指 F、Cl 或 Br)降解过程中, 会产生相应的酸;放电过程中产生的水合氢离子,也 会造成 pH 的降低。2)氧化性物质的影响 放电过程 中产生强氧化性物质,如 OH[•]、H₂O₂ 和 O₃ 等活性 粒子。3)实际废水中,溶液中含有的无机阴离子,如 Cl⁻,SO₄²⁻等,在滑动弧放电过程中,也会使电极受 到腐蚀。

放电时间在 30 天以上的电极宏观上观察,如 图 7所示,两幅图中,左边是腐蚀后的电极,右边是 没有经过腐蚀的电极。电极的腐蚀主要集中在非平衡等离子区,电极表面形成一层深色腐蚀产物,结构 疏松,呈碎片状,用手轻轻一刮,就可以去掉。用纱 布打磨掉表面的碎片,看到去掉腐蚀层的电极表面 出现细小的、点状的裂纹和小坑。



图 7 电极腐蚀形状图

收集表面脱落的碎片,做 SEM 扫描观测,得到 的微观结构如图 8 所示。从放大 2 000 倍的照片可 以看出,脱落的氧化层松散,开裂成很多小块,小块 之间有缝隙(裂纹),缝隙的大小不均匀;从放大 10 000倍的照片可以看出,碎片的表面有很多腐蚀 性的小孔,表面凸凹不平,可以看出金属明显腐蚀的 痕迹。不锈钢电极的成分主要为w(Fe) = 79.61%, w(Cr) = 10.79%,w(Mn) = 7.36%,w(Al) =1.58%,此外,还含有微量的 C 和 Si 的质量分数为 0.63%。对脱落的金属废片做 EDX(能谱)分析,了 解腐蚀产物的主要成分,碎片中含有的元素如表 4





(b) × 10 000

图 8 脱落金属碎片微观结构图

所示。可以看出,Fe、Cr、Mn的含量降低,其中Fe 的含量降低得最大,说明发生了Fe原子的选择性溶 解;氧元素的含量很高,腐蚀产物主要组成是Fe₂O₃ 和Fe₃O₄的混合物。腐蚀层中没有无机阴离子等元 素,因为废水在降解过程中是流动的,这些无机阴离 子不能在电极上形成沉积,只是在污染物降解的过 程中加快金属腐蚀。

表 4 腐蚀层的主要元素表

元素	С	0	Al	Si
质量分数	3.42	31.25	0.95	0.78
原子分数	8.23	56.41	1.02	0.80
元素	Ti	Cr	Mn	Fe
质量分数	4.63	6.52	1.32	51.13

电极发生腐蚀后,一方面,由于电极腐蚀程度最 深的发生在非平衡等离子区,腐蚀层覆盖在电极表 面,电弧停留在非平衡等离子区的时间相对增加;另 外,腐蚀层中的 Fe²⁺在污染物的降解过程中起到一 定的催化作用;另一方面,电极的腐蚀造成电弧的长 度相对变短,在腐蚀层上出现小电弧。通过有机污 染物降解率比较,其降解率基本不受影响。但电极 腐蚀会增加能量的消耗,建议实际工业废水处理中, 每3个月或半年换一次电极。

3 结 论

1)施加电压升高,降解率增大,电压为8、9、 10 kV时,酸性橙Ⅱ降解率的分别为82.56%、 87.92%和95.68%,其相应的能量效率为401.25、 412.36、428.42 mg/(kW・h),综合考虑能量效率 电压选择10 kV。

2)以不锈钢为电极时,能够促进酸性橙Ⅱ溶液的降解;以铜为电极放电,酸性橙Ⅱ溶液的降解率较低。

3)初始 pH 为 2~11 的溶液,经滑动弧放电循 环降解一次(5 min 时的取样)的溶液,降解率差别较 明显,中性条件下最差;在强酸和强碱的水溶液中, 降解率较高。循环 4 次(20 min 时的取样)降解后, 酸性橙 II 溶液的降解率均在 94%左右,影响不再明 显。降解后溶液 pH 降低。

4)电导率的影响不大,降解后溶液电导率升高。

5)电极的腐蚀主要集中在非平衡等离子区,腐 蚀层覆盖在电极表面,Fe原子的选择性溶解;氧元 素的含量很高,腐蚀产物主要组成是 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的混合物。

参考文献:

- [1] LIU Y, SUN D Z. Development of Fe₂O₃-CeO₂-TiO₂/ g-Al₂O₃ as catalyst for catalytic wet air oxidation of methyl orange azo dye under room condition [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 72(3/4): 205-211.
- [2] YUAN P Q, CHENG Z M, ZHANG X Y, et al. Catalytic denitrogenation of hydrocarbons through partial oxidation in supercritical water[J]. Fuel, 2006, 85(3): 367-373.
- [3] TIZAOUI C, BOUSELMI L, MANSOURI L, et al. Leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007,140(2):316-332.
- [4] CHIN A, BERUBE P R. Removal of disinfection byproduct precursors with ozone-UV advanced oxidation process [J]. Water Research, 2005, 39 (10): 2136-2144.
- [5] MOHAMMAD A A, AURELIO H M. Reducing the formation of trihalomethanes (THMs) by ozone combined with hydrogen peroxide (H₂O₂/O₃)[J]. Desalination, 2006, 194(3): 121-126.
- [6] YAN J H, Du Ch M, LI X D, et al. Degradation of phenol in aqueous solutions by gas-liquid gliding arc discharges [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2006, 26(1): 31-41.
- [7]孙晓丹. 滑动弧等离子体降解模拟有机废水的初步研 究[D]. 杭州:浙江大学, 2006.
- [8] BERLICA R, KIRKPATRICK M J, FINNEY W C, et al. Organic dye removal from aqueous solution by glidarc discharges[J]. Journal of Electrostatics, 2004, 62(4): 309-321.
- [9] ABDELMALEK F, GHEZZAR M R, BELHADJ M, et al. Bleaching and degradation of textile dyes by nonthermal plasma process at atmospheric pressure[J]. India Engineering chemistry research, 2006, 45 (1): 23-29.
- [10] 刘亚纳,严建华,李晓东,等. 滑动弧等离子体处理酸 性橙 II 废水[J]. 化工学报,2008,59(1):221-227.
 LIU YA-NA, YAN JIAN-HUA, LI XIAO-DONG, et al. Degradation of Acid Orange II solution by gas-liquid gliding arc discharge[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008,59(1):221-227.

[11] 严建华,戴尚莉,李晓东,等. 气液两相滑动弧放电中 自由基的光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(8):1851-1855.

YAN JIAN-HUA, DAI SHANG-LI, LI XIAO-DONG, et al. Emission spectroscopy diagnosis of the radicals generated in gas-liquid phases gliding arc discharge [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008,28(8):1851-1855.

- [12] LEI P X, CHEN C C, YANG J, et al. Degradation of dye pollutants by immobilized polyoxometalate with H₂O₂ under visible light irradiation[J]. Environmental Science Technology, 2005, 39(21): 8466-8474.
- [13] BENSTTI C T, TAVARES C R G, GUEDES T A. Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewater using the response surface methodology [J]. Journal of Environmental Management, 2006,80 (1):66-74.
- [14] 田依林. Fenton 试剂氧化法在工业废水处理中的应用 基础研究[D]. 开封:河南大学, 2003.
- [15] BURLICAA R, KIRKPATRICK M J. Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water[J]. Journal of Electrostatics, 2006, 64(1): 35-43.
- [16] BESSEKHOUAD Y, CHAOUI N, TRZPIT M, et al. UV-Vis versus visible degradation of Acid Orange II in a coupled CdS/TiO₂ semiconductors suspension [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 183(1/2): 218-224.
- [17] 毛立群,杨建军,郭泉辉,等. 活性艳红 X-3B 水溶液的 光化学与光催化协同脱色反应[J]. 催化学报, 2002, 22(2): 181-184.
 MAO LI-QUN, YANG JIAN-JUN, GUO QUAN-HUN, et al. Studies on photochemical and photocatalytic synergistic decoloration of brilliant redX-3B solution[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2002, 22(2): 181-184.
- [18] 张若兵. 双向窄脉冲放电染料废水脱色技术研究[D]. 大连:大连理工大学,2005.
- [19] SATO M, Ohgiyama T, Clements J S. Formation of chemical species and their effects on microorganisms using a pulsed high voltage discharge in water [J].
 IEEE Transactions on Industry Application, 1996, 32(1):106-112.

(编辑 王维朗)