

采用强电离放电生成高浓度氧活性粒子溶液

李日红¹, 白敏冬^{1,2}, 徐书婧¹, 田一平³, 李延建³, 杨海东³

(1. 大连海事大学轮机工程学院, 大连 116026; 2. 厦门大学环境与生态学院, 厦门 361005;
3. 大连海事大学物理系, 大连 116026)

摘要: 为优化氧活性粒子(ROS)在水中的生成条件, 并为 ROS 溶液生成装置提供优化系统参数的依据, 研究了 ROS 质量浓度在水温、pH 值、O₂ 给气体积流量、ROS 投加体积质量, 以及系统气压(混溶压力)等因素作用下的变化规律。实验中, 气态 ROS 在强电离条件下通过介质阻挡放电生成, 以 O₃ 计, 通过 O₃ 检测仪测定其浓度; 水中 ROS 质量浓度采用 DPD 分光光度法测定, 用 CRS 来表示。实验结果表明: 水温、pH 值与 CRS 呈显著负相关(相关系数 $P < 0.01$), ROS 投加体积质量与 CRS 呈显著正相关($P < 0.01$), O₂ 给气体积流量与 CRS 无显著相关性($P > 0.05$); CRS 在水温分别为 16 与 24.5 之间、pH=6.5 与 pH=7.0 之间、O₂ 给气体积流量为 2 L/min 与 3 L/min 之间均为差异不显著($P > 0.05$), 其余各水温、pH 值、O₂ 给气体积流量之间均为差异显著($P < 0.05$)或差异极显著($P < 0.01$); 较低混溶压力下 CRS 显著升高($P < 0.01$), 20~40 mg/L ROS 投加体积质量下混溶压力与 O₂ 给气体积流量交互作用对 CRS 有显著影响($P < 0.01$)。分析认为: 低温或偏碱性的水体、较大的 ROS 投加体积质量、较低的混溶压力均有利于提高 ROS 溶液的质量浓度; 水温在低温范围内的改变、水体 pH 值在偏酸性及偏碱性范围内的改变、O₂ 给气体积流量在较大输入范围内的变化均会导致 CRS 的显著变化; 较高的 ROS 投加体积质量下, 对 ROS 溶液质量浓度影响能力由大到小依次为系统气压>O₂ 给气体积流量>系统气压与 O₂ 给气体积流量交互作用。

关键词: 强电离放电; 介质阻挡放电; 氧活性粒子; 高级氧化技术; 羟基自由基; ROS 溶液

Generating High-concentration Solution of Reactive Oxygen Species by Strong-field Ionization Discharge

LI Rihong¹, BAI Mindong^{1,2}, XU Shujing¹, TIAN Yiping³, LI Yanjian³, YANG Haidong³

(1. Institute of Marine Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China; 2. College of Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3. Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: To optimize the generating condition of reactive oxygen species (ROS) in solution, and to provide a reference for improving ROS preparation system, we investigated the effects of several parameters, including solution temperature, solution pH, O₂ input, ROS dosages, and system pressure, on the concentration of obtained ROS solution. Gaseous ROS was generated in a strong-field ionization condition induced by under dielectric barrier discharge (DBD), and its dosage represented by O₃ was measured by ozone monitor. ROS in solution was caught by DPD (N, N-diethyl-p-pHenylenediamine), which was measured by DPD spectrophotometry, and the concentration of ROS solution was denoted by CRS. According to the experiments, both water temperature and pH have significant negative correlation with CRS (relative factor $P < 0.01$), ROS dosage has significant correlation with CRS ($P < 0.01$), but O₂ input is not significantly correlated with CRS ($P > 0.05$). The differences between CRS are insignificant ($P > 0.05$) under conditions of solution temperature of 16, 20, 24.5, solution pH of 6.5 and 7.0, as well as O₂ input of 2 L/min and 3 L/min ($P > 0.05$), but they are highly significant ($P < 0.01$) or significant ($P < 0.05$) under other tested conditions. Moreover, CRS significantly increases with the decrease of miscibility pressure ($P < 0.01$), and it is significantly affected by the interaction between miscibility pressure and O₂ input under higher ROS dosages ($P < 0.01$). Lower water temperature, lower pH, higher ROS dosages, and lower miscibility pressure are all beneficial to increasing the concentration of ROS (CRS), which is significantly affected by the change of several parameters including solution temperature in the lower range, pH around 7, O₂ input in the range of larger amount, etc. On the condition of high ROS dosage input, CRS is influenced by miscibility pressure, O₂ input, and the interaction between miscibility pressure and O₂ input in a descending order.

Key words: strong ionization discharge; dielectric barrier discharge; reactive oxygen species(ROS); advanced oxidation technologies; hydroxyl radical; ROS solution

0 引言

高级氧化技术(AOPs)以产生羟基($\cdot\text{OH}$)为标志,目前在饮用水处理领域逐渐成为研究热点^[1-4]。本研究中,以 O_2 、非饱和态 H_2O 为原料,采用DBD强电离放电产生包括 O_2^+ 、 O_2^- 、 O_3 、 H_2O^+ 、 H_2O_2 和 $\text{HO}_2\cdot$ 等粒子在内的氧活性粒子(ROS)。ROS通过Centuri射流器及增压水泵注入水中后迅速发生反应,生成富含 $\cdot\text{OH}$ 的ROS溶液。 $\cdot\text{OH}$ 可以在水中引发一系列自由基链反应^[5-6],无选择性地降解、矿化水中各种污染物^[7]、微生物^[8]。

AOPs已经广泛应用于水处理领域,传统生化方法难以去除的含氮、硫的工业废水^[9-10]、制药废水^[11-12]及一些高化学需氧量的有机废水^[13-15]等采用高级氧化工艺处理都有较好的效果。但由于AOPs在工业化技术上要求的反应条件较为苛刻,设备投资大,处理费用较高,难以在工程上进行规模化应用。目前气体在强电离条件下的介质阻挡放电已经受到广泛关注^[16-18]。另据报道,DBD放电生成等离子体用于消毒灭菌^[19-21]及水处理也得到广泛应用^[22-24]。

本研究以 O_2 和非饱和态 H_2O 为原材料,在强电场下通过介质阻挡放电的方法制备出高浓度且富含 $\cdot\text{OH}$ 的ROS溶液。由于将强电场放电生成的 $\cdot\text{OH}$ 引发剂 H_2O_2 与包括 O_3 在内的其他氧活性粒子同时投入水中,可以极大地促进ROS溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的生成,并初步实现了氧活性粒子溶液的规模化生产。因此有必要对影响ROS溶液浓度的外部因素(水温、水体pH)、ROS溶液生成装置的宏观操作参数(O_2 给气体积流量、ROS投加体积质量、混溶压力等)进行研究,以优化ROS溶液生成条件并为系统的改进提供参考。

1 材料与实验

1.1 ROS溶液制备

实验采用大连海事大学环境工程研究所设计开发的ROS溶液产生装置,如图1所示。

氧活性粒子在Venturi射流器和水泵作用下注入原水中,生成 $\cdot\text{OH}$,具体反应过程如图2所示。

本研究相关参数说明:

O_2 投加体积流量(单位L/min):图1中“流量计”读取;

ROS(氧活性粒子)投加体积质量(ROS dosages,

mg/L):以 O_3 计,由图1中 O_3 检测仪测定;

混溶压力(单位Pa):由图1“压力表”读取;

CRS(concentration of ROS,单位mg/L):氧活性粒子溶液质量浓度。

1.2 CRS检测方法:DPD分光光度法

CRS(ROS溶液质量浓度)参考《生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标》(GB/T 5750.11—2006)用N,N-二乙基对苯二胺(N,N-diethyl-p-phenylenediamine,DPD)分光光度法进行检测。将测得的吸光度值代入标准曲线(见图3,吸光度与CRS的线性关系用方程式 $y=55.188x-0.0016$ 表示, y 为CRS, x 为吸光度,拟合系数 $r=0.9991$)进行计算,得出该水样的CRS值。

1.3 不同水温、不同pH下CRS测定实验

水温:采用不同时间、不同气候条件下温度的

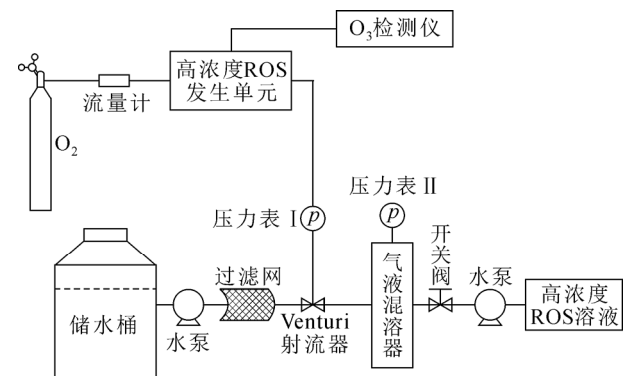
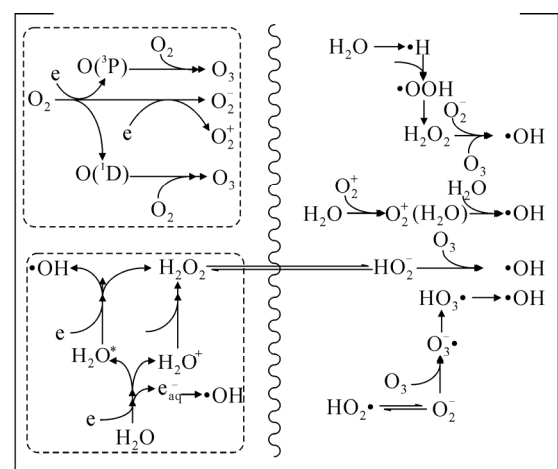


图1 ROS溶液产生装置工艺流程图

Fig.1 Process flow diagram of equipment of generating ROS solution



(a) 放电等离子体状态,其中上图为 O_2 ,下图为非饱和态 H_2O (b) 高效混溶状态

图2 羟基自由基形成过程

Fig.2 Chemistry mechanism of hydroxyl radical formation

变化来控制水温。于 2012 年 9—12 月进行,取当天水温在 2 (2012 年 12 月 24 日)、5.7 (2012 年 12 月 04 日)、8 (2012 年 11 月 22 日)、16 (2012 年 10 月 26 日)、20 (2012 年 07 月 11 日)、24.5 (2012 年 07 月 18 日)进行实验。选取 10、20、30、40 mg/L 的 ROS 投加体积质量,测定水样中的 CRS。

pH 值:于 0.3 t 储水桶内注满自来水,困水 5 d 以上进行脱氯。通过添加 HCl 和 NaOH 调节 pH 值分别为 5.5、6.0、6.5、7.0、7.25、7.5、7.8、8.0,选取 10、20、30、40 mg/L 的 ROS 投加体积质量进行试验,测定水样中的 CRS。

1.4 不同 O₂ 给气体积流量、混溶气压下 CRS 测定实验

O₂ 给气体积流量:调节 O₂ 给气体积流量分别为 2、3、4、5、6、7 L/min,采用 10、20、30、40 mg/L 的 ROS 投加体积质量进行试验,同时测定对应水样中的 CRS。

混溶气压:如图 1 中所示,ROS 溶液产生装置加上过滤网后,“压力表”显示混溶压力显著升高,系统运行稳定后该气压保持不变,记为“高压”;卸载过滤网,“压力表”读数显著降低,系统运行稳定后该气压亦保持不变,记为“低气压”。分别在“高压”与“低气压”下,调节 O₂ 给气体积流量为 2、3、4、5、6、7 L/min;于各 O₂ 给气体积流量下调节 ROS 投加体积质量为 10、20、40 mg/L,测定相应的 CRS。

1.5 统计学分析

采用 SPSS15.0 进行数据分析。

2 结果

2.1 水温对 CRS 的影响

2.1.1 相关分析

温度与各 ROS 投加体积质量下 CRS 之间的相关分析如图 4 所示,结果表明,在 10 mg/L、20 mg/L 的 ROS 投加体积质量下,水温与 CRS 呈极显著负相关(相关系数 $P < 0.01$);ROS 投加体积质量在 30 mg/L 时,呈显著负相关($P < 0.05$),较之 10 mg/L、20 mg/L 的 ROS 投加体积质量其相关性有所下降;ROS 投加体积质量为 40 mg/L 时,水温与 CRS 无显著相关($P > 0.05$)。

由此可见,在较低 ROS 投加体积质量下温度对 CRS 浓度有显著影响($P < 0.01$),而随着 ROS 投加体积质量的加大,温度对 CRS 的影响逐渐下降。

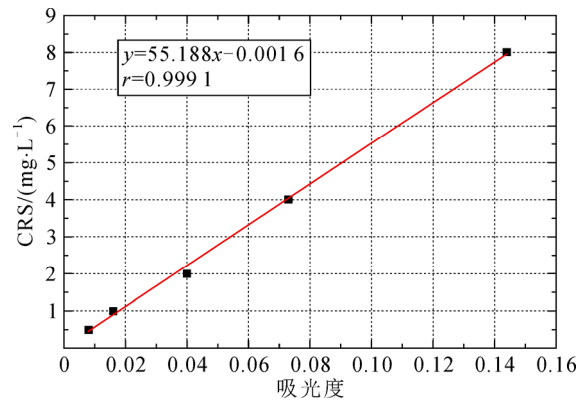


图 3 CRS 标准曲线

Fig.3 Standard calibration curve of CRS

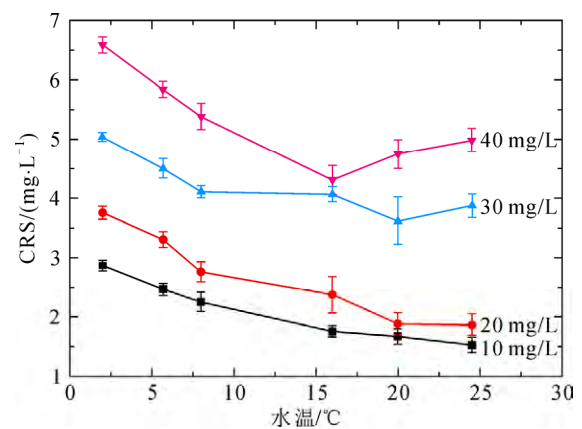


图 4 不同 ROS 投加体积质量下 CRS 随水温变化情况

Fig.4 Change of CRS-temprature under different dosing quantity of ROS dosages

2.1.2 具有 3 次重复实验的两因素方差分析

采用具有 3 次重复实验的两因素(水温、ROS 投加体积质量)方差分析发现:在温度分别为 16、20、24.5 时 CRS 差异不显著($p > 0.05$),其他温度下均为差异极显著($p < 0.01$)。

这表明在较低温度范围内,温度的改变可以显著改变 CRS 值;而在较高的温度范围内,温度变化不会引起 CRS 的显著变化。温度与 ROS 投加体积质量的交互作用对 CRS 影响显著($P < 0.01$);增加 ROS 投加体积质量 CRS 显著提高($P < 0.01$)。

2.2 水体 pH 值对 CRS 的影响

2.2.1 相关分析

进行 pH 值与各 ROS 投加体积质量下的 CRS 之间的相关分析,结果如图 5 所示,结果表明,4 组不同的 ROS 投加体积质量所对应的 CRS 值与 pH 均为强负线性相关($P < 0.01$)。

2.2.2 具有3次重复实验的两因素方差分析

采用具有3次重复实验的两因素(ROS投加体积质量、pH)方差分析发现:pH=6.5与pH=7.0条件下CRS无显著差异($P>0.05$),其他pH值条件下,增大pH值均导致CRS显著减小($P<0.01$)。加大ROS投加体积质量,CRS显著提高($P<0.01$)。

以上分析结果表明,当PH在偏中性(6.5~7.0)范围内改变时,CRS值不会有显著变化($P>0.05$),而在偏酸性和偏碱性范围内改变时会使CRS显著改变($P<0.01$)。

2.3 O₂给气体积流量对CRS的影响

2.3.1 相关分析

进行O₂给气体积流量与各ROS投加体积质量下CRS之间的相关分析,结果如图6所示。结果表明各ROS投加体积质量下O₂给气体积流量与CRS均无显著相关性($P>0.05$)。

2.3.2 具有3次重复实验的两因素方差分析

采用具有3次重复实验的两因素(ROS投加体积质量、O₂给气体积流量)方差分析发现:O₂输入为2 L/min和3 L/min时,CRS无显著差异($P>0.05$),其他各O₂投加条件下增大O₂输入量均会使CRS显著升高($P<0.01$)。这表明,在较高的O₂投加量范围内,加大O₂投加量,CRS显著升高($P<0.01$);O₂给气体积流量为6 L/min时,可使CRS值达到最大;O₂给气体积流量与ROS投加体积质量交互作用对CRS有显著影响($P<0.01$)。增大ROS投加体积质量,CRS显著升高($P<0.01$)。

2.4 混溶压力对CRS的影响

采用具有3次重复实验的双因素(混溶压力、O₂给气体积流量)方差分析结果如图7-图9所示,结果发现:较低的混溶压力可以显著提高CRS浓度($P<0.01$);较低的ROS投加体积质量(10 mg/L)下,混溶压力与O₂给气体积流量交互作用不显著($P>0.05$);20 mg/L、40 mg/L的ROS投加体积质量下,改变O₂给气体积流量CRS发生显著变化($P<0.01$),混溶压力与O₂输入量的交互作用对CRS影响显著($P<0.01$);对CRS影响能力大小依次为混溶压力>O₂给气体积流量>混溶压力与O₂给气体积流量交互作用。

3 结论

1) 加大ROS投加体积质量CRS显著增高($P<0.01$);

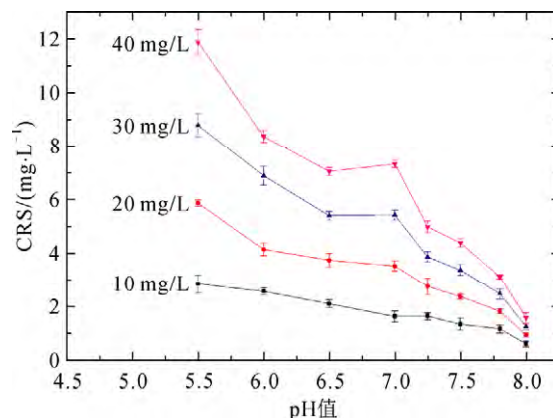


图5 不同ROS投加体积质量下CRS随PH变化情况

Fig.5 Change of CRS-pH under different ROS dosages

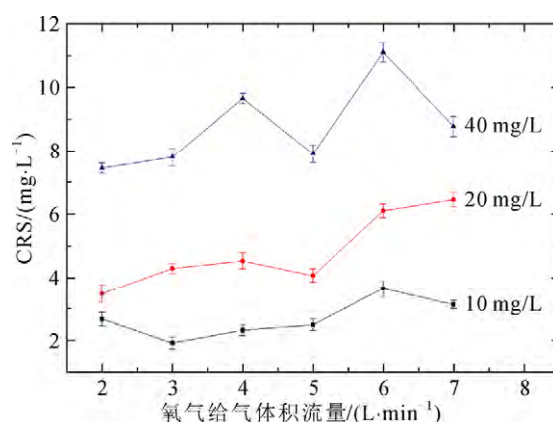
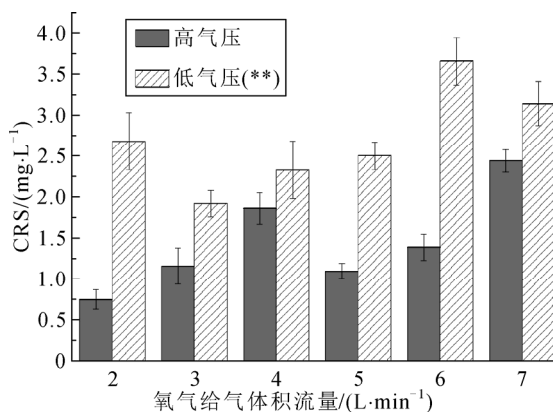


图6 不同ROS投加体积质量下CRS随O₂给气体积流量变化情况

Fig.6 Change of CRS-O₂ input under different ROS dosages

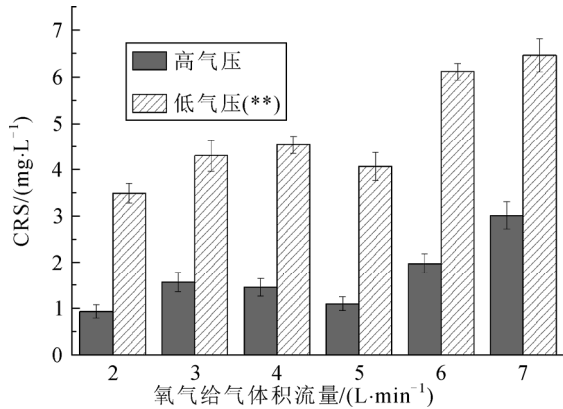


注:**表示 $P<0.01$

图7 10 mg/L ROS投加体积质量下CRS随O₂给气体积流量变化情况

Fig.7 Change of CRS-O₂ input under 10 mg/L ROS dosages

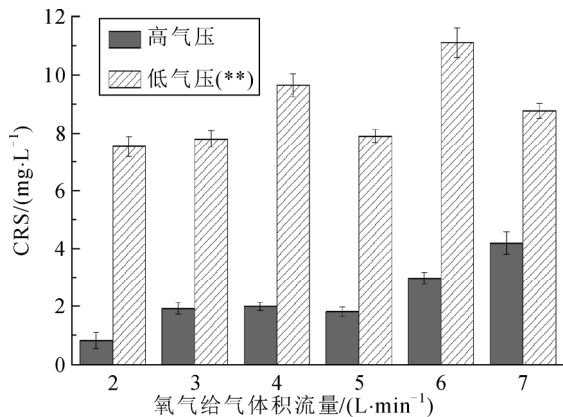
2) 较低的ROS投加体积质量下,水温对CRS影响显著,随着ROS投加体积质量的增多水温对



注：**表示 $P < 0.01$

图8 20 mg/L ROS 投加体积质量下 CRS 随 O₂ 给气体积流量变化情况

Fig.8 Change of CRS-O₂ input under 20 mg/L ROS dosages



注：**表示 $P < 0.01$

图9 40 mg/L ROS 投加体积质量下 CRS 随 O₂ 给气体积流量变化情况

Fig.9 Change of CRS-O₂ input under 10 mg/L ROS dosages

CRS 影响作用逐渐减小；低温范围内改变温度会引起 CRS 显著变化($P < 0.01$)，高温范围内改变温度 CRS 变化不显著($P > 0.05$)。

3) 水体 pH 值与 CRS 呈强负线性相关($P < 0.01$)；偏酸性和偏碱性水体中改变 pH 值，CRS 变化显著($P < 0.01$)，而在中性水体中 pH 值的改变不会引起 CRS 显著变化($P > 0.05$)。

4) 较高的 O₂ 投加量范围内，加大 O₂ 投加量，CRS 显著升高($P < 0.01$)。

5) 较低的混溶压力有利于提高 CRS 的质量浓度值；对 CRS 影响能力依次为混溶压力 > O₂ 给气体积流量 > 混溶压力与 O₂ 给气体积流量交互作用。

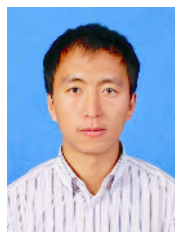
参考文献 References

- [1] Ikhlaiq A, Brown D R., Kasprzyk-Hordern B. Mechanisms of catalytic ozonation on alumina and zeolites in water: formation of hydroxyl radicals[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2012,123: 94-106.
- [2] Sudhakaran S, Amy G L. QSAR models for oxidation of organic micropollutants in water based on ozone and hydroxyl radical rate constants and their chemical classification[J]. Water Resources, 2013, 47(3): 1111-1122.
- [3] Songkeart P, Shinya E, Sadahiko I. Simultaneous control of bromate ion and chlorinor odor in drinking water using an advanced oxidation process (O₃/H₂O₂) [J]. Ozone-Science & Engineering, 2011, 33(2): 136-142.
- [4] Zhao G Y, Lu X W. Removal characters and mechanism of organic chloride in drinking water by advanced oxidation processes[J]. Journal of Southeast University: Natural Science Edition, 2011, 41(2): 406-410.
- [5] Elisabete M, Pedro D, Domingues M, et al. Liquid chromatography/tandem mass spectrometry analysis of long-chain oxidation products of cardiolipin induced by the hydroxyl radical[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011, 25(2): 316-326.
- [6] Li X, Li K. Canonical modeling for pathway generation for hydroxyl radicals initiated chain reactions[C]. The 17th International Conference on Advanced Oxidation Fednologies for Treatment of Water, Air and Soil. San Diego, USA: [s.n.], 2011.
- [7] Toropov A A, Toropova A P, Rasulev B F, et al. CRSal: QSPR modeling of rate constants of reactions between organic aromatic pollutants and hydroxyl radical[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(23): 1902-1906.
- [8] Kanno T, Nakamura K, Ikai H, et al. Literature review of the role of hydroxyl radicals in chemically-induced mutagenicity and carcinogenicity for the risk assessment of a disinfection system utilizing photolysis of hydrogen peroxide[J]. Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition, 2012, 51(1): 9-14.
- [9] Mariangel M H, Julian C, Maria E S O, et al. Catalytic wet air oxidation of a high strength p-nitrophenol wastewater over Ru and Pt catalysts: influence of the reaction conditions on biodegradability enhancement[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2012, 123: 141-150.
- [10] Gabriel O, Jose L S, Araceli R, et al. Wet air oxidation and catalytic wet air oxidation for dyes degradation[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2011, 18(9): 1518-1526.
- [11] Benitez F J, Garcia J, Acero J L, et al. Non-catalytic and catalytic wet air oxidation of pharmaceuticals in ultra-pure and natural waters[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2011, 89(5): 334-341.
- [12] Kang J X, Zhan W, Li D S, et al. Integrated catalytic wet air oxidation and biological treatment of wastewater from Vitamin B-6 production[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2011, 36(9-11): 455-458.
- [13] Liu J, Yu C Y, Zhao P Q, et al. Degradation of beta-naphthol by catalytic wet air oxidation[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2012, 33(11): 3826-3832.
- [14] Mu X Q, Dong B Y, Wang H, et al. Experimental study on the degradation of rhodamine B in wastewater by electrochemical catalytic oxidation[J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(8): 109-111, 116.
- [15] Hadi H, Hamid A, Ali D, et al. A novel electrochemical sensor based on metal-organic framework for electro-catalytic oxidation of L-cysteine [J]. Biosensors & bioelectronics, 2013, 42: 426-429.

- [16] 魏林生, 谭志洪, 胡兆吉. 惰性气体对氧气介质阻挡放电臭氧生成的影响[J]. 高电压技术, 2012, 38(7): 1608-1612.
WEI Linsheng, TAN Zhihong, HU Zhaoji. Effect of inert gases on ozone generation using dielectric barrier discharge in oxygen[J]. High Voltage Engineering, 2012, 38(7): 1608-1612.
- [17] 黄继强, 薛龙, 吕涛, 等. 可控谐振的 DBD 型臭氧发生器电源[J]. 高电压技术, 2010, 36(2): 444-449.
HUANG Jiqiang, XUE Long, LÜ Tao, *et al.* Power supply with controllable resonance for DBD ozone generator[J]. High Voltage Engineering, 2010, 36(2): 444-449.
- [18] 魏林生, 胡兆吉, 谭志洪, 等. 圆管型介质阻挡放电臭氧产生过程中的传热数值模拟[J]. 高电压技术, 2012, 38(1): 194-198.
WEI Linsheng, HU Zhaoji, TAN Zhihong, *et al.* Numerical simulation of heat transfer in ozone generation using coaxial cylinders dielectric barrier discharge[J]. High Voltage Engineering, 2012, 38(1): 194-198.
- [19] 黄和茂. DBD 等离子体空气杀菌净化器研究与开发[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
HUANG Hemao. Research and development of DBD plasma air-sterilization purifier [D]. Guangzhou, China: South China University of Technology, 2013.
- [20] 林向阳, 黄彬红, 李雁晖, 等. 低温等离子体杀灭橙汁 *S.aureus* 的研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(5): 439-446.
LIN Xiangyang, HUANG Binhong, LI Yanhui, *et al.* Study on pasteurization law of *S.aureus* in orange juice using low temperature plasma[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2011, 27(5): 439-446.
- [21] 王翠华. 脉冲放电等离子体杀菌灭藻及其藻毒素去除的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
WANG Cuihua. Study on the inactivation of bacterium and algae and removal of microcystins by plasma generated by pulsed discharge[D]. Dalian, China: Dalian University of Technology, 2008.
- [22] 李凌云, 叶齐政, 谢志辉, 等. 放电等离子体水处理中活性粒子的研究进展[J]. 高电压技术, 2005, 31(1): 57-59.
LI Lingyun, YE Qizheng, XIE Zhihui, *et al.* Progress of research on active species in water treatment by discharged plasma [J]. High Voltage Engineering, 2005, 31(1): 57-59.
- [23] 屈广周, 李杰, 梁东丽, 等. 低温等离子体技术处理难降解有机废水的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(3): 662-670.
QU Guangzhou, LI Jie, LIANG Dongli, *et al.* Research progress in organic wastewater treatment by low-temperature plasma discharge technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012,

31(3): 662-670.

- [24] 王家齐, 郑宾国, 刘群, 等. 介质阻挡放电对湖泊水华蓝藻的去除[J]. 环境工程学报, 2012, 6(8): 2477-2482.
WANG Jiaqi, ZHENG Binguo, LIU Qun, *et al.* Removal of water bloom cyanobacteria in lake by dielectric barrier discharge[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(8): 2477-2482.



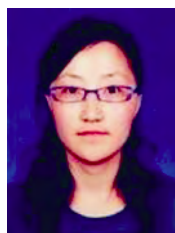
LI Rihong

Ph.D. candidate



BAI Mindong

Ph.D., Professor



XU Shujing

Ph.D. candidate

李日红

1982—, 男, 博士生

主要从事等离子体化学及其在环境工程应用方面的研究

E-mail: rising_lee109@foxmail.com

白敏冬

1965—, 女, 博士, 教授, 博导

目前主要从事等离子体化学、环境工程以及水体环境污染防治等领域的研究工作

E-mail: mindong-bai@163.com

徐书婧

1982—, 女, 博士生

主要研究方向为气体放电原理及其应用

E-mail: shujing_xu@126.com

收稿日期 2013-10-21 修回日期 2014-01-10 编辑 曹昭君