

介质阻挡放电等离子体降解制药企业废水污染物的研究

李 星,王兴权,杨洪宇,徐苏琼,余 洁

(赣南师范大学物理与电子信息学院,低温等离子体技术研究所,江西 赣州 341000)

摘要: 制药工业废水是当今社会的水环境污染的主要污染源。制药工业废水具有污染物种类繁多、组成成分复杂、生物毒性大等特点,严重阻碍了经济社会的可持续发展,是目前污、废水治理的重点。本文详细介绍了介质阻挡放电等离子体技术降解处理制药企业药物废水污染物的方法。研究了不同放电电压、污染情况、处理时间等因素对降解制药企业废水污染物的影响。实验结果表明, O₂ 放电条件下,废水的化学耗氧量(COD)下降速率随放电电压的升高先增大后减小;污染状况严重的废水中 COD 下降速率相较于污染状况轻的废水慢;随着放电时间的增加,废水中 COD 下降速率会逐渐提高。根据 O₂ 放电条件下的发射光谱可知,氧气等离子体放电过程中,产生了氧离子、氧气分子离子等物质,这些离子能够与水相互作用,形成强氧化性活性粒子,这些粒子是废水污染物被降解的关键。

关键词: 等离子体; 废水污染物; 化学耗氧量; 发射光谱

DOI: 10.12067/ATEEE1811026 **文章编号:** 1003-3076(2020)01-0075-06 **中图分类号:** O539

1 引言

近年来,工业化进程随经济社会的发展、科技生产力水平的提高不断加快^[1-3]。工业化进程带给百姓的利益是全方位的,与此同时也产生了许多新的社会问题。在资源环境领域,制药企业生产过程中产生的高污染有机废水对于环境不可逆的影响就是一个很重要的问题。制药工业有机废水因其具有污染物种类繁多、组成成分复杂、生物毒性大等特点,成为新时期环境污染源头治理的重点。截止至2017年末,我国共有制药企业7200余家,2017年1~7月中国化学药品原药产量达205.5万t^[4]。直至今日,利用传统方法降解制药工业废水污染物的做法还远不能达到相应的国家标准,制药工业废水污染物的降解处理问题依旧困扰着社会的可持续发展。

目前用于废水处理的传统方法有电解法^[2]、超声波降解法、厌氧处理法、氯化等方法^[5-8]。上述降

解处理技术大多采用生物处理的方法,可生化性差,对于相对分子质量为几千到几万的物质较难处理。因此,基于强氧化性物质羟基自由基(·OH)的高级氧化技术(Advanced Oxidation Process, AOPs)便逐步成为了降解高浓度有机废水的热门研究技术。

等离子体处理技术是一种利用物理化学方法产生强氧化性物质的技术。近年来,等离子体处理技术成为降解高浓度有机废水的新发现。等离子体处理技术被认为是一种快速、节约、绿色、高效的水污染处理技术^[5-10],该技术通过放电激发产生一定数量的活性粒子,活性粒子能够与污染物分子相互作用,导致长链污染物分子断裂,从而达到快速处理有机废水污染的目的,目前已经在小范围、污染物单一的环境中取得了一些显著的效果^[11]。

近年来,国内外多个课题组对应用等离子技术处理降解药物、有机物废水做了许多卓有成效的工作。2017年,Hama Aziz等人^[12]研究了非热等离子体在氩气以及氩气氧气混合条件下对2,4-二氯苯

收稿日期: 2018-11-16
基金项目: 国家自然科学基金项目(11565003)、江西省自然科学基金项目(20181BAB201018)、江西省研究生创新专项资金项目(YC2018-S395)
作者简介: 李 星(1995-),男,陕西籍,硕士研究生,研究方向为低温等离子体物理应用研究;
王兴权(1980-),男,江西籍,教授,博士,研究方向为低温等离子体物理相关理论及应用研究。

氧基乙酸和 2,4-二氯苯酚水溶液进行降解及矿物化处理。研究表明,介质阻挡放电等离子体在不同气体成分条件下处理时,溶液降解过程中具有很大差异,氩气环境下观察到的降解和矿化效果显著。2016 年 Hama Aziz 等人^[13]研究了非热等离子体对于双氯芬酸和布洛芬的降解效果。结果表明,非热介质阻挡放电等离子体降解上述两种物质取决于放电通入的气体和能量。等离子体在氩气放电条件下,对布洛芬的降解效果优于双氯酚酸。在上述气体条件下,通入氧气可以提高能量产量和双氯酚酸的矿化效率。2018 年, Magureanu 等人^[14]研究了利用高效等离子体处理技术降解布洛芬。研究表明,利用脉冲电晕放电的实质是建立一个等离子体-臭氧化系统,通过降低脉冲宽度可以提高降解效率。获得布洛芬降解最快的参数是脉冲宽度为 100ns,速率常数为 0.33min^{-1} 。2018 年, Banaschik 等人^[15]利用水中脉冲电晕等离子体产生的羟基自由基降解双氯芬酸。利用电子顺磁共振光谱(Electron Paramagnetic Resonance, EPR)检测到羟基加合物和超氧阴离子自由基加合物,观察到等离子体处理期间形成的副产物之间的差异。

上述工作对于利用放电等离子体降解药废水溶液有深入的研究,并且取得了很好的效果。但是上述工作选择的处理模型,多是一些已知的有机物结构,如双氯酚酸、布洛芬等。截止目前,对于降解污染物条件复杂、污染浓度大的水溶液尚未见有报道。

本文选择的水溶液为制药企业实际排放的高污染浓度废水。利用介质阻挡放电等离子体技术对水溶液进行降解处理,通过改变处理条件,根据废水化学耗氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)的实际变化情况展开分析,探究不同处理条件对于高浓度污染废水降解的影响。

2 实验材料和方法

2.1 实验材料及仪器

实验过程中所需的药物废水直接来源于赣州当地的青峰医药集团,废水中包含有醋酸异丙酯、正庚烷等有机污染物。青峰医药集团是一家以小分子化学创新药、大分子生物药、天然药物及特色制剂为研发的新型医药企业集团。该实验药物废水共提取了约 35L。实验过程所需的超纯水由艾柯实用型实验室超纯水机 KL-UP-200 生产。用于进行 COD 检测的多参数水质测定仪为北京连华科技有限公司生产

的 5B-3B 型水质测定仪, COD <50mg/L 时,检测精度 $\leq \pm 10\%$; 当 COD >50mg/L 时,检测精度 $\leq \pm 5\%$ 。检测溶液中 COD 含量所需的多参数消解器采用北京连华科技有限公司的 5B-1(V8)型消解器,消解温度范围 $45^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$, 温度准确度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。其余辅助仪器还有 StellarNet 系列微型光纤光谱仪,型号为 EPP2000&ISA2000, 光谱仪波长范围为 170 ~ 1130nm,分辨率为 0.5nm。

2.2 实验装置及方案

介质阻挡放电等离子体射流装置如图 1 所示。实验装置由气体分配系统、等离子体发生系统^[16-19]以及待处理废水组成。气体分配系统选用的气体为 O_2 , 气体流量由流量计控制,流量计量程为 $0 \sim 12\text{L}/\text{min}$ 。等离子体发生系统由同轴石英管以及内外电极组成,内侧石英管外径为 20.1mm,外侧石英管的外径为 37.8mm。使用内侧石英管作为势垒电介质,使用直径 5.8mm 的实心铜棒为内部电极。内电极插入内侧石英管,在环形石英管内形成放电,产生等离子体。同时,使用液体电极作为外部电极,帮助内侧石英管散热。

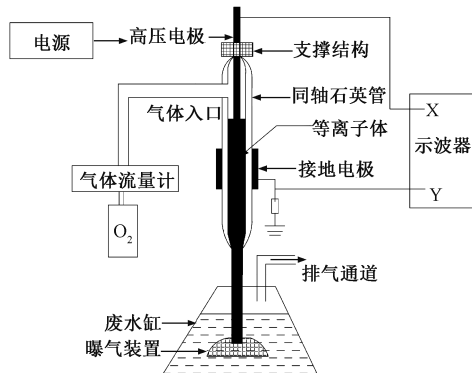


图 1 介质阻挡放电等离子体射流装置

Fig.1 Jet device for dielectric barrier discharge plasma

介质阻挡放电等离子体装置在高电压、强电场的作用下,激发气体产生等离子体。实验所使用的高压等离子体电源型号为 CTP-2000(10kHz)。数字示波器(Tektronix TDS2012)包括两个通道,一个通道与 Tektronix P6015A 探头连接,用于测量实际放电电压,示波器上显示的放电电压波形用 1:1000 电压探头测量;另一个通道与 Tektronix P6021 交流电流探头连接,用于测量放电电流。氧气气体放电的放电电压和电流波形(输入电压为 50V)如图 2 所示。由图 2 可知,放电峰值电压峰-峰值约为 10.2kV;交流正弦电流波形中出现的毛刺反映了实

验过程中存在脉冲放电,脉冲电流峰值约为600mA。

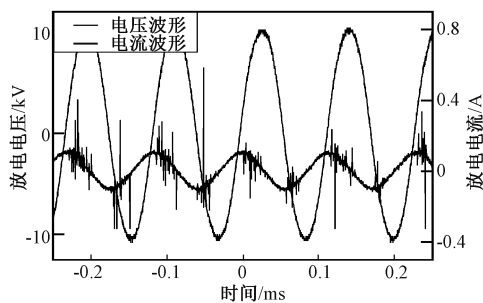


图2 氧气放电(输入电压50V)电压和电流波形

Fig.2 Waveforms for voltages and currents generated by O_2 gas discharge (Power supply input voltage is 50V)

2.3 实验方法

实验样品为制药企业实际排放的废水,具有污染浓度大、污染条件复杂、污染物种类多等特点。根据这些特点,实验拟设定3个控制变量:废水污染程度、放电电压强度和放电处理时间。通过对处理前后废水中污染物COD含量进行比较,探究介质阻挡放电等离子体技术对复杂污染物降解的能力。

当以废水污染程度为变量进行实验时,样本为制药企业废水原液、用超纯水稀释50倍后的原液和用超纯水稀释100倍后的原液。当以放电处理时间为变量进行实验时,在处理0min、5min、10min、15min和30min后提取溶液样本进行检测。当以放电电压强度为变量进行实验时,分别在放电电压峰-峰值为5.36kV、8.56kV、10.2kV、12.1kV和13.4kV的条件下进行处理。在实验过程中,分析某一种变量对实验结果的影响时,应保证其他两个变量条件相同。

3 结果与讨论

本实验处理对象为制药企业排放的废水。不考虑变量因素,实验设定的控制条件为:通入气体类型为 O_2 ,气体流速2L/min。

实验时,用量筒量取废水1.5L,倒入废水待处理区。进行废水处理时,分别在0min、5min、10min、15min和30min量取20mL处理后的废水装入玻璃瓶,用于之后进行的COD测试。在介质阻挡放电等离子体射流装置出口处加装有曝气装置,便于等离子体射流与废水充分接触。

3.1 不同输入电压对制药废水降解的影响

实验中,通入气体类型为 O_2 ,气体流速2L/min,

废水为原始溶液,放电电压峰-峰值分别为5.36kV、8.56kV、10.2kV、12.1kV和13.4kV连续放电处理30min时废水中COD含量的下降速率如图3所示。

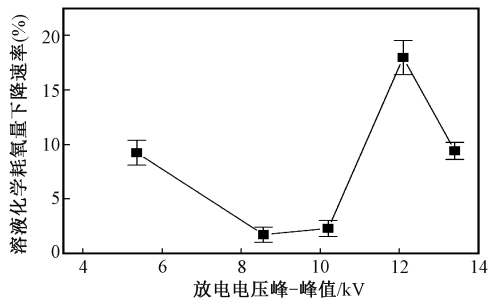


图3 不同输入电压连续处理30min废水中COD下降速率

Fig.3 COD decline ratio for wastewater with different input voltages after 30 min treatment

由图3可以看出,废水中COD下降速率随着输入电压的增加呈先增大后减小的趋势,在放电电压峰-峰值为12.1kV时,废水中COD下降速率最高。这是因为放电电压峰-峰值为12.1kV时,反应区域电场强度增加,活性粒子数目增多,能够将废水中的大分子有机物氧化分解成为许多小分子的有机物^[20]。同时,等离子体产生的活性粒子有能力将小分子氧化成为 CO_2 和 H_2O 。与放电电压峰-峰值为12.1kV相比,放电电压峰-峰值为13.4kV时可以产生更多的活性粒子,但是因为活性粒子数目越多,可以导致更多的长链有机物大分子被分解,废水中的小分子有机物数目会更多,进一步导致放电等离子体对废水的降解能力下降。同样,因为活性粒子产生能力的因素,在放电电压峰-峰值为5.36kV时,废水中COD下降速率高于放电电压峰-峰值为8.56kV时的下降速率。

3.2 不同污染状况对制药废水降解的影响

实验中,通入气体类型为 O_2 ,气体流速2L/min,放电电压峰-峰值为5.36kV时,不同废水污染程度溶液连续放电处理30min时废水COD含量下降速率如图4所示。由图4可以看出,废水中COD下降速率随着稀释倍数的增加而增加。当原始废水稀释100倍时,废水中COD下降速率可以达到最高。这是因为稀释倍数为100倍时,废水中相对污染物浓度下降,废水中有机物分子相互作用力减小,有机物分子被氧化时的键能降低。因此,污染程度较低的废水COD含量下降速率就越快。

3.3 不同处理时间对制药废水降解的影响

实验中,通入气体类型为 O_2 ,气体流速2L/min,

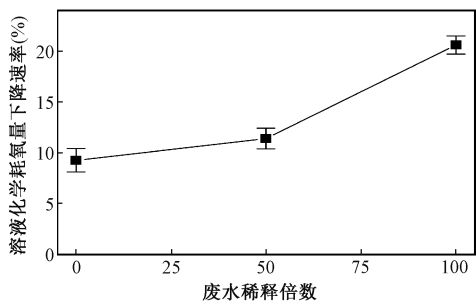


图 4 不同污染程度连续处理 30min 废水中 COD 下降速率

Fig.4 COD decline ratio for wastewater with different pollution degrees after 30min treatment

放电电压峰-峰值为 10.2kV,废水为原始溶液,在处理时间为 0~30min 这一过程中,废水 COD 含量下降速率如图 5 所示。

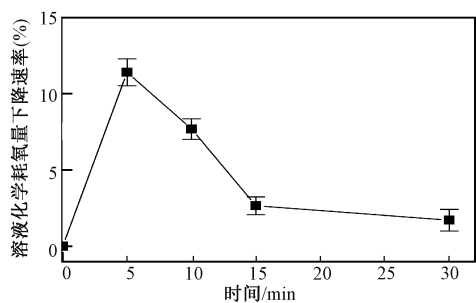


图 5 不同处理时间对废水中 COD 下降速率的影响

Fig.5 Effect of COD decline ratio for wastewater with different treatment time

由图 5 可以看出,废水中 COD 含量下降速率随着处理时间的增加呈先增大后减小的趋势,当处理时间为 5min,废水 COD 含量下降速率最高。这是因为在前 5min 这一阶段,废水内有机大分子受活性粒子氧化的影响断裂,且在第 5min 时有机物大分子未全部断裂,因此,废水内 COD 含量下降速率升高。随着处理时间的增长,有机物大分子断裂数目增多,导致小有机物分子数目增长,废水内 COD 含量下降速率降低。直到处理时间为 15min 后,大分子有机物全部断裂,易降解小分子有机物被降解,剩余一部分键能作用很强的难溶性小分子有机物保留在溶液中。因此,图 5 中的表现为 COD 下降速率曲线趋于平缓。

3.4 介质阻挡放电等离子体应用机理分析

通过在介质阻挡电场中放电,放电空间的电子将从外加电场获得大量能量后与周围的气体发生非弹性碰撞,电子将该能量传递给气体分子,使得气体分子被电离,电离后的等离子体中包含有大量的活

性粒子。

氧气气体放电发射光谱如图 6 所示。图 6 所示的发射光谱是在纯氧气气体放电的环境下取得的,该谱线在 500~700nm 以及 900nm 附近有峰值。根据美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)数据库资料,此波长内包含有氧原子一次电离离子、二次电离离子以及氮原子一次电离离子等粒子,这些离子对于相互作用产生强氧化性粒子有促进作用。

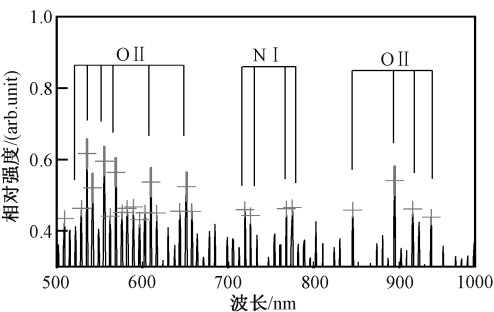
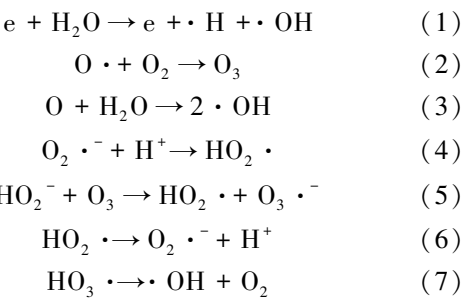


图 6 O₂ 放电发射光谱

Fig.6 Emission spectrum discharged by O₂ gas

由于活性粒子与溶液相互作用产生了大量强氧化性物质,这其中就包括羟基自由基。羟基自由基在常用氧化剂中氧化能力最强。羟基自由基容易侵蚀有机分子的高密度电子云,从而打开有机物分子形成容易氧化的中间体。中间体主要是苯酚、甲酸等有机小分子,这些分解的中间产物最终将被氧化分解成 CO₂、H₂O 等^[21]。除了羟基自由基之外,由放电产生的激发的 O 原子, O₃⁻ 和 HO₂⁻ 也可以与有机物质反应^[22], 分解成易于降解的小分子。其化学反应式如下:



本文仅研究了不同放电电压、不同污染物浓度以及不同放电时间对于介质阻挡放电等离子体降解药厂实际废水的影响,还有一些问题需要进一步研究,如不同气体、不同气体流速等对介质阻挡放电等离子体降解制药企业实际废水的影响。

4 结论

本文通过实验研究了在不同放电电压、污染情况、处理时间等对介质阻挡放电等离子体降解实际药物废水污染物的影响。实验结果表明, O_2 放电条件下,废水的化学耗氧量 COD 下降速率随放电电压的升高先增大后减小;污染状况严重的废水中 COD 下降速率相较于污染状况轻的废水慢;随着放电时间的增加,废水中 COD 下降速率会逐渐提高。根据 O_2 放电条件下的发射光谱可知,等离子体氧气放电过程中,产生了氧离子、氧气分子离子等物质,这些离子能够在放电过程中相互作用,形成强氧化性活性粒子。这些粒子也是药物废水污染物被降解的关键。

参考文献 (References):

[1] Cai L F, Wu Y Y, Wu Y H, et al. Highly efficient treatment of industrial wastewater by solution plasma with low environmental load [J]. *Water Science & Technology*, 2013, 68 (4): 923-928.

[2] Ilunga K, Momba Maggy N B. Assessing the resistance and bioremediation ability of selected bacterial and protozoan species to heavy metals in metal-rich industrial wastewater [J]. *BMC Microbiology*, 2013, 13 (1): 28.

[3] Gadipelly C, Pérez-González A, Yadav G D, et al. Pharmaceutical industry wastewater: Review of the technologies for water treatment and reuse [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53 (29): 11571-11592.

[4] Sires I, Brillas E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review [J]. *Environment International*, 2012, 40: 212-229.

[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 (11): 3445-3453.

[6] Magureanu M, Piroi D, Mandache N B, et al. Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment [J]. *Water Research*, 2011, 45 (11): 3407-3416.

[7] Magureanu M, Mandache N B, Parvulescu V I. Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment [J]. *Water Research*, 2015, 81: 124-136.

[8] Gerrity D, Stanford B D, Trenholm R A, et al. An evaluation of a pilot-scale nonthermal plasma advanced oxidation process for trace organic compound degradation [J]. *Water Research*, 2010, 44 (2): 493-504.

[9] Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes [J]. *Environment International*, 2009, 35 (2): 402-417.

[10] Ceriani E, Marotta E, Shapvoal V, et al. Complete mineralization of organic pollutants in water by treatment with air non-thermal plasma [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 567-575.

[11] 杨思泽, 杨周斌, 周仁武, 等 (Yang Size, Yang Zhoubin, Zhou Renwu, et al.). 大气压低温等离子体与胸腺嘧啶脱氧核苷的作用 (Atmospheric-pressure plasma interaction with thymidine in aqueous solution) [J]. *高电压技术 (High Voltage Engineering)*, 2015, 41 (9): 2837-2843.

[12] Hama Aziz K H, Miessner H, Mueller S, et al. Comparative study on 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 2, 4-dichlorophenol removal from aqueous solutions via ozonation, photocatalysis and non-thermal plasma using a planar falling film reactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 343: 107-115.

[13] Hama Aziz K H, Miessner H, Mueller S, et al. Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 1033-1041.

[14] Magureanu M, Mandache N B, Bradu C, et al. High efficiency plasma treatment of water contaminated with organic compounds: Study of the degradation of ibuprofen [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2018, 15 (6): 1700201.

[15] Banaschik R, Jablonowski H, Bednarski P J, et al. Degradation and intermediates of diclofenac as instructive example for decomposition of recalcitrant pharmaceuticals by hydroxyl radicals generated with pulsed corona plasma in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 651-660.

[16] 王佳蕊, 孔力, 周亚星, 等 (Wang Jiarui, Kong Li, Zhou Yaxing, et al.). 基于物理的 IGCT 电路模型参数提取方法 (Parameter extraction method of IGCT circuit model based on physics) [J]. *电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy)*, 2017, 36 (7): 1-11.

[17] 涂春鸣, 肖凡, 兰征, 等 (Tu Chunming, Xiao Fan, Lan Zheng, et al.). 微电网中电力电子变压器的电压质量控制策略研究 (Voltage quality control strategy for

- power electronics transformer) [J]. 电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy), 2018, 37 (6): 1-9.
- [18] 唐波, 刘任, 吴卓, 等 (Tang Bo, Liu Ren, Wu Zhuo, et al.). 三相电压源逆变器内部 IGBT 模块温度的求解及评估 (Temperature solution and evaluation of IGBT module in three-phase voltage source inverter) [J]. 电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy), 2017, 36 (2): 50-58.
- [19] 裴雪军, 吴宇环, 王涵宇 (Pei Xuejun, Wu Yuhuan, Wang Hanyu). 模块化 DC-DC 变换器系统的故障诊断及容错控制 (Fault diagnosis and tolerance strategy for modular DC-DC converter system) [J]. 电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy), 2018, 37 (8): 58-67.
- [20] Wang X Q, Chen W, Guo Q P, et al. Characteristics of NO_x removal combining dielectric barrier discharge plasma with selective catalytic reduction by C₂H₅OH [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106 (1): 013309.
- [21] Wang X Q, Wang F P, Zeng X H, et al. Decolorization of methyl violet in simulated wastewater by dielectric barrier discharge plasma [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2015, 54 (5): 056201.
- [22] Liu D X, Liu Z C, Chen C, et al. Aqueous reactive species induced by a surface air discharge: Heterogeneous mass transfer and liquid chemistry pathways [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 23737.

Research of degradation on wastewater pollutants discharged from pharmaceutical company by dielectric barrier discharge plasma

LI Xing, WANG Xing-quan, YANG Hong-yu, XU Su-qiong, Yu Jie

(Institute of Low Temperature Plasma Technology, School of Physics and Electronic Information, Gannan Normal University, Ganzhou 341000, China)

Abstract: The wastewater from pharmaceutical industry is the main source of pollution in the water environment. The wastewater has such characteristics as the various types of pollutants, the complex compositions of aqueous and the high degree of biological-toxicity, so, it becomes the focus for aqueous treatment. And the wastewater is the serious obstacle for sustainable development of the economy and society. The dielectric barrier discharge (DBD) plasma technology is used to degrade the pharmaceutical wastewater pollutants. The decline ratio for chemical oxygen demand (COD) of wastewater is studied by controlling the discharge voltages, adjusting the pollutants concentration and controlling the treatment time. Plasma generated by O₂ gas discharge is applied for these experiments. The results show that: with the discharge voltages increase, decline ratio for COD of aqueous first increases and then decreases; with the pollutants concentration increase, decline ratio for COD decreases slowly; and with the treatment time increase, the decline ratio for COD of aqueous increases. According to the emission spectrum of plasma generated by O₂ gas discharge, substances such as oxygen ions and oxygen molecular ions are generated. And these ions can interaction with aqueous, forming strong oxidizing particles. These particles are the key to the degradation of contaminants.

Key words: plasma; wastewater pollutants; chemical oxygen demand; emission spectrum