

上海

环境科学集

上海环境科学编辑部 编

SHANGHAI
HUANJING KEXUEJI

上海科学技术出版社
Shanghai Scientific & Technical Publishers

(第
21
辑)

上海环境科学集 (第 21 辑)

上海环境科学编辑部 编

上海科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

上海环境科学集. 第 21 辑 / 上海环境科学编辑部
编. —上海: 上海科学技术出版社, 2018.11

ISBN 978-7-5478-4222-5

I. ①上… II. ①上… III. ①环境科学—上海—文集
IV. ①X-125.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 233454 号

上海环境科学集·第 21 辑

上海环境科学编辑部 编

上海世纪出版 (集团) 有限公司 出版、发行
上 海 科 学 技 术 出 版 社
(上海钦州南路 71 号 邮政编码 200235 www.sstp.cn)

苏州望电印刷有限公司印刷

开本 889×1194 1/16 印张 9.5

字数: 200 千字

2018 年 11 月第 1 版 2018 年 11 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5478-4222-5/X·48

定价: 40.00 元

本书如有缺页、错装或损坏等严重质量问题,
请向工厂联系调换

编委会

主 编：夏德祥

副 主 编：林卫青

执行副主编：唐东雄

编 委：夏德祥 林卫青

顾友直 唐东雄

梁丹涛 张 弛

目次

河道水体原位生态净化技术研究进展·····	柏义生 于鲁冀 李廷梅 等 (1)
低温等离子体技术降解有机废水研究进展·····	安路阳 张亚峰 杨家华 等 (6)
西北地区绿色发展的困境与对策·····	刘海霞 潘建瑞 (14)
云南龙川江流域地貌形态特征研究·····	罗大游 温兴平 张皓楠 等 (19)
基于绿色环境评价法的居住建筑外部空间设计研究·····	吕 越 陈忠清 (24)
活化过硫酸钠修复氯苯类污染场地的研究·····	王锦淮 祝可成 江建斌 (31)
铁山港海草生态区总有机碳分布及海区水体自净能力分析·····	谭趣孜 巫冷蝉 (36)
舟曲白龙江流域划分及地形特征研究·····	宋大双 罗大游 宋晓双 (39)
连续流动分析法和氯仿萃取法测定水体中挥发酚的比较研究·····	杨子毅 胡 帆 (43)
中国生活垃圾分类现状及“橡塑类”优先分拣构想·····	董晓丹 (46)
市政污泥热水解—深度脱水工艺工程化应用研究 ·····	杜莉娟 鄢祖喜 (49)
不同水生植物配置生态沟渠稻田面源污染阻控效果研究·····	饶文中 王振旗 付 侃 等 (56)
砷对赤子爱胜蚓的急性毒性效应研究·····	李 淳 朱 江 (61)
小江流域地貌演化阶段定量分析·····	张皓楠 温兴平 罗大游 等 (65)
2011 ~ 2016 年甘肃省环境噪声分布特征研究 ·····	程慧波 齐欣宇 许淑青 (70)
基于“投入—产出”角度的低碳城市建设评价体系研究 ·····	杜 栋 李亚琳 (75)
地下水四氯化碳去除率的影响因素研究·····	顾 烨 梁 峙 韩宝平等 (81)
锈蚀度对浮顶罐 VOCs 排放量的影响研究 ·····	丁莛文 李凯骐 (88)
动物无害化集中处理场所除臭效果研究·····	蒋微微 (93)
云南会泽铅锌矿区地下水同位素特征及其意义分析·····	李保珠 宋 煜 朗 琴 等 (98)

滇东南岩溶山区地下水脆弱性评价模型 DRIVALE 及应用研究	
.....	袁 丽 袁希平 甘 淑 等 (103)
炼焦过程中 VOCs 无组织排放的计算方法探讨	范海波 丁蔚文 张钢锋 (109)
建设项目竣工时环保自主验收现状分析.....	余 宙 朱松梅 (115)
碳基催化剂表面含氧官能团对 NO 催化还原反应的影响研究.....	李晓曼 (118)
上海地区 110 kV 户内变电站电磁环境影响分析	王 征 宋 凯 林旗力 等 (123)
汽车维修业挥发性有机物防治减排分析.....	李凯骐 丁蔚文 何校初 等 (127)
环境监测实验室量值溯源体系建立探讨.....	吕 睿 (132)
上海市主要固体废物处置现状及未来展望.....	贾 悦 程 炬 戴诚晨 (137)
新形势下环保管家内涵的探讨.....	修 艺 黄骏杰 (142)
基于网络平台的环境大数据数字化工具应用探讨.....	邱爱华 (144)

河道水体原位生态净化技术研究进展

Progress in the Research on Ecological In-situ Cleaning-up Technologies for River Water Body

柏义生^{1,2} 于鲁冀^{1,2,3} 李廷梅^{1,2} 李阳阳³ (1. 郑州大学环境技术咨询工程有限公司, 郑州 450002; 2. 郑州大学环境政策规划评价研究中心, 郑州 450002; 3. 郑州大学水利与环境学院, 郑州 450002)
Bo Yisheng^{1,2} Yu Luji^{1,2} Li Tingmei^{1,2} Li Yangyang³ (1. Zhengzhou University Environmental Technology and Consulting Co., Ltd., Zhengzhou 450002; 2. Research Centre for Environmental Policy Planning & Assessment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002; 3. College of Water Conservancy & Environmental Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002)

摘要 河道水体生态净化剂及修复技术是目前河道治理中研究和应用的热点。综述了当前国内外污染河道水体生态净化技术特点、应用及研究进展,重点介绍了近自然河岸带、生态滤坝、生态浮岛、生物膜净化和水生植物修复等河道原位水体生态净化技术方面的研究与应用,指出了河道水体生态净化过程中存在的问题,并就技术研究方向进行了展望。

关键词: 河道水体 生态系统 水生态净化技术 研究进展

Abstract Water is of most important environmental elements in the river ecosystem. However, river water quality has suffered from long-term pollution and destruction of water ecosystem structure in China in recent years resulting in its degradation to cause the water self-cleaning capacity seriously weakened. Ecological water cleaning and restoration technologies are for the application to the rehabilitation of rivers. Characteristics of the current technologies for eco-cleaning polluted rivers were summarised, and their application and research progress at home and abroad were presented focusing on the in-situ water body eco-cleaning techniques such as near natural riparian zone, eco-filter dam, eco-floating island, bio-membrane, aquatic plant rehabilitation, and etc. Problems existing in the river water body eco-cleaning processes were pointed out, and the perspective orientation of the technical research was given as well.

Key words: River water body Ecosystem Technology for water ecological clean-up Research progress

水是生命之源、发展之本,流域水污染防治、水环境治理是实现区域人与自然和谐的关键因素。近年来,党中央、国务院对生态文明建设和环境保护提出了一系列新理念新思想新战略。《2014 年中国环境状况公报》显示,全国 423 条主要河道、62 座重点湖泊(水库)的 968 个国控地表水监测断面(点位)水质监测,Ⅰ~Ⅲ类水质断面占 63.1%,Ⅳ类水质断面占 20.9%,Ⅴ类及劣Ⅴ类水质断面分别为 6.8% 和 9.2%,主要污染指标为化学需氧量、总磷和五日生化需氧

量^[1],说明全国水体污染治理的压力在“十一五”和“十二五”期间虽然得到了缓解,现状污染物持续减排,但水环境质量总体改善压力仍较大。现状水质为优良的“好水”可通过实施水生态净化及修复措施,

国家水体污染控制与治理科技重大专项(编号:2015ZX07204-002-004)资助。

第一作者柏义生,男,1983 年生,2011 年毕业于合肥工业大学资源与环境工程学院,硕士,工程师。

恢复水生态系统结构和功能,确保水质保持稳定并进一步改善;现状水质为Ⅳ类、Ⅴ类的“中间”水体通过实施水生态净化措施,提升水体自净能力,可使水质持续改善提升到优良;现状丧失使用功能的“差水”在加强控源减排的同时,通过实施水生态净化及修复措施,可进一步削减水体污染负荷,保障水质达标。

河道水体生态净化是指使用综合方法,使河道恢复因人类活动的干扰而散失或退化的自然功能^[2]。河道水体净化的方法从技术原理上可以分为物理方法、化学方法、生物-生态方法,其中,生物-生态方法又可分为河道水体原位生态净化技术和异位生态净化技术,本文对河道水体生态净化技术尤其是河道水体原位生态净化技术进行了综合介绍,并对近年来取得的进展和尚存问题作了阐述,就污染河道水体生态净化的发展方向进行了展望。

1 河道水体原位净化技术

1.1 物理净化技术

物理净化技术主要采用物理、机械等方法对污染河道进行净化,常用技术有人工曝气、底泥疏浚、引水调水、人工打捞和跌水复氧等。人工曝气就是快速增加水体复氧过程,恢复和增强水体中好氧微生物的活力,从而改善河道水质,目前主要有移动式人工曝气^[3-4]和固定式人工曝气^[5]。底泥疏浚主要是快速将河湖底泥中污染物移除,从而消除河湖水体污染源^[6-7],目前很多城市河道都进行了底泥疏浚和底泥处置工程^[8]。引水调水是通过外调水来降低河湖污染物浓度,使得水体从缺氧状态变为好氧状态,提高河道自净能力,已经在很多地方得到了应用,如许昌市水生态文明建设工程、“引江济淮”等。跌水复氧是人为在河道中建设堰坝、砾石群等形成跌水过程,从而加速水体复氧过程^[9-10]。物理净化技术适合劣Ⅴ类水体,一般与生物-生态净化技术结合,效果更佳。

1.2 化学净化技术

化学净化包括混凝沉淀、除藻剂、加入铁盐、贝壳等除磷、加入石灰脱氮、重金属化学固定等方法。混凝沉淀通过混凝剂的沉淀作用,将水体中的一部分悬浮颗粒物及氮磷吸附沉淀,见效快、成本高、易造成水体的二次污染^[11];和晓荣等^[12]在滇池富营养化水体中使用一种新型除藻剂对富营养化水体进行除藻,不仅有良好的除藻性能,而且成本较低。“十二五”淮河水专项,其中试河道试验研究将铁屑、贝壳等加入到河床内,主要去除河水中的磷。化学方

法仅适用于特殊情况下的应急处理。

1.3 生物-生态净化技术

1.3.1 河道异位水体生态净化技术

河道异位水体生态净化技术主要包括人工湿地净化技术、人工砾石床、稳定塘等。河道异位水体生态净化技术主要利用主河道两侧的河漫滩地,构建人工湿地、人工砾石床和稳定塘,通过将河水引入处理后,再排入河道中。河道异位水体生态净化技术结构由防渗膜、湿地填料、湿地植物、集配水系统及导膜管等构成,处理微污染水体效果更佳(Ⅴ类水体)。国外学者们已经在人工湿地中有很多研究和应用^[13-14]。国内学者在河道异位水体生态净化技术中也有越来越多的研究和应用。陈晓东等^[15]进行了人工湿地污水处理技术在北方的单元应用研究与工程示范,对潜流湿地系统运行参数进行优化创新并进行了试验研究,通过工程示范,湿地单元对COD、SS、NH₃-N、TP的去除率最高分别达到71.3%、76.6%、63.5%、68.9%。在冬季,潜流湿地处理效果各项污染物指标下降率未超过15%。周健等^[16]探讨未栽种植物的两级序批式人工湿地在冬季低温条件下(5~10℃)停留时间及排空闲置时间对脱氮效能的影响,试验结果表明,COD、NH₃-N和TN的去除率分别为81.12%、85.56%和48.44%。陈德强等^[17]对不同湿地组合工艺净化污水效果进行比较试验研究,发现下行流湿地+上行流湿地+推流床湿地对TSS、COD、BOD₅的去除效果最好。

1.3.2 河道水体原位生态净化技术

河道水体原位生态净化技术可实现不占用河道以外的用地,改善河道水质,恢复水生态体系的目的。具有工艺成本低、不占地、有效削减水体污染物等特点,近年来相关研究和应用日趋广泛^[18-20]。以下重点介绍几种河道原位水体生态净化技术的研究与应用。

(1) 河岸缓冲带:河岸缓冲带是指介于水域和陆域之间的生态过渡带,具有明显的边缘效应。河岸缓冲带独特的地理位置及其植被体系,使其具有防止面源污染、净化水质、保持水土流失等多种功能。河岸缓冲带的研究逐渐成为国内外科研工作者研究的重点。Dillaha等^[21]研究发现,9.1 m宽的草地河岸带可消除84%的悬浮颗粒物,地表径流中总氮截留为73%;Lowrance等^[22]、Snyder等^[23]研究发现,河岸带能转化农田径流中氮素的68%和48%。

河岸缓冲带临近河内水生植物对河水水质具有一定的净化效果。王庆海等^[24]对几种水生植物的净化

能力进行比较,从强到弱的顺序依次为芦竹、荻、菖蒲、芦苇、水生鸢尾、千屈菜、野慈姑。李睿华等^[25]研究了河岸植物带对河水污染物的净化能力,发现芦苇的净化效果最佳,对 COD、NH₃-N 和 TP 的净化效果分别为 43.7%、79.5% 和 75.2%。河岸带植被根系与土壤的相互作用增加了根际土层的机械强度,甚至可以直接加固土壤,起到固土护坡的作用^[26-27]。同时河岸缓冲带还具有营造河道走廊、提供生物栖息地、改良土壤生境等功能^[28-30]。

(2) 生态滤坝:是指用砾石或碎石在河道中适当位置人工垒筑坝体,生态滤坝的主要作用,一是净化效果,利用植物、基质和微生物的共同作用,去除径流中的营养物质;二是复氧效果,生态滤坝前后的水位具有一定的高差,可增加河道的紊动性,进而起到一定的复氧效果,提高河道的自净能力;三是抬高水位,使得后续的处理单元处于自流状态,尽量减少能耗;四是调控渗流量,在保证设计流量和容积的基础上,尽量增加径流在整个系统的停留时间。

在生态滤坝研究中,其名称尚不统一,主要有透水坝、滤水坝、生态坝等。杨静等^[31]在河水进入水库前设置滤水坝,利用滤水坝的净化作用,提高了入库水质。田猛等^[32]结合人工湿地原理开发的透水坝技术,4 个月的运行结果发现,透水坝的 TN、TP 去除率分别为 15.59% 和 23.44%。董慧峪等^[33]结合河道水文特征在河道内设计了三级透水坝,各滤坝间配置水生植物。结果表明,透水坝有利于减缓河道的水速,对河水浊度的平均去除率约为 25%,河水溶解氧(DO)提高 1 mg/L 以上。透水坝夏季对 COD、NH₃-N、TN 和 TP 的去除率最高,可维持在 20% 以上。柴宏祥等^[34]提出,在山地城市次级河道透水坝背水面的梯形复式结构可以起到跌水曝气、增加水体溶解氧含量的作用。

(3) 生态浮岛:生态浮岛主要作用是水体净化与修复,为水生生物和鸟类提供栖息场所,构建健康的水生态系统,营造水上景观^[35]。主要有生态浮床(人工浮床)、生态浮岛、复合生态浮岛等。李英杰等^[36]研究了人工浮岛技术在太湖五里湖的工程实例,结果表明,浮岛对污染物的去除率为 TP10.3%、TN8.1%、NH₃-N 18.1%。段金程等^[37]发现复合强化净化生态浮床(黄菖蒲+组合填料+三角帆蚌)对污水中 N、P 的去除率分别达到 85.70% 和 61.57%。郑水生等^[38]研究了以竹制填料和美人蕉构建的复合生态浮床,在

曝气条件下,对浊度、氨氮、COD 和总磷的平均去除率分别为 84%、63%、46% 和 50%。

(4) 生物膜净化:生物膜净化技术主要是通过载体固定化微生物膜技术,如生物飘带技术、固定化微生物膜技术、生物生态净化基等。金立建等^[39]采用生物飘带技术进行河道水质净化处理经自然挂膜,对 COD、NH₃-N 去除量分别可达 1 608 kg/d、246 kg/d。程尘^[40]利用生物飘带技术在新洲河河道内建设分散污水处理设施,消除了黑臭水体。侯俊等^[41]研究了卵、砾石生态河床在河道原位水质净化和生态修复中的效果,发现其对 NH₃-N 和 TP 的截留率分别可达 37% 和 25%。

(5) 水生植物修复:水生植物修复技术是利用水生植物的自然净化原理达到净化污水、降低污染负荷的目的。水生植物具有很强的纳污、治污生态功能,可以有效地对污染水体进行修复^[42]。由文辉等^[43]对水蕹菜和水芹菜净化受污染水体的效果进行了研究,发现这 2 种水生经济植物对 TN、TP 的去除率都达到 80% 以上。

2 结语

目前国内外对河道水体生态净化技术研究较多,有成功的工程案例,也仍然存在问题:①河道异位水体生态净化技术应用中,存在运行管理不当,容易堵塞、布水不均匀、冬季植物不能及时收割、湿地进水 SS 过高等导致处理效率低等问题;②河道水体原位生态净化技术工程应用较少,一般河道治理主要是清淤、护坡、调水引水等工程,很少考虑与河道水体原位生态净化技术相结合,治标不治本;③河道水体原位生态净化单元技术很多,但是目前研究中更多考虑如何削减水环境污染因子,很少考虑技术适用的地域性、季节性、水文地质条件、行洪等因素的影响,导致工程应用困难;④河道水体生态净化技术中微生物对污染物的降解,很多情况下是由于碳源不足导致对污染物能力下降。

河道水体污染原因是多方面的,包括点源污染、面源污染、河道内源污染等。因此,河道的治理不仅仅是清淤、护坡、生态净化等,更应该在空间上,按照“点”(陆源)–“线”(河道)–“面”(流域/面源)三位一体立体防控,以“管”(多目标多部门协同和水质目标管理)为保障,管控结合,精准改善水环境质量,实现水环境质量持续改善和水环境生态功能恢复。

3 参考文献

- [1] 国家环境保护总局. 2014 中国环境状况公报 [N]. 中国环境报, 2015-06-04.
- [2] NIJLAND H J, CALS M J R. Conference Considerations, Conclusions and Recommendations[A]. ECRR Proceedings [C]. 2000.
- [3] 李开明, 刘军, 刘斌, 等. 黑臭河道生物修复中 3 种不同增氧方式比较研究 [J]. 生态环境, 2005, 14 (6): 816-821.
- [4] 王文林, 殷小海, 卫臻, 等. 太阳能曝气技术治理城市重污染河道试验研究 [J]. 中国给水排水, 2008, 24 (17): 44-48.
- [5] 周杰, 章永泰, 杨贤智. 人工曝气复氧治理黑臭河道 [J]. 中国给水排水, 2001, 17 (4): 47-49.
- [6] 陈兴茹, 许凤冉. 城市河流水质原位净化技术综述 [J]. 水利水电技术, 2011, 42 (7): 19-23.
- [7] 钟继承, 范成新. 底泥疏浚效果及环境效应研究进展 [J]. 湖泊科学, 2007, 19 (1): 1-10.
- [8] 石德坤. 修复技术在南明河污染治理中的运用 [J]. 水土保持通报, 2008, 28 (4): 138-139.
- [9] 李杰, 钟成华, 邓春光. 跌水复氧高度、流量与复氧关系研究 [J]. 环境保护科学, 2008, 34 (5): 39-41.
- [10] 李海彩, 邵庆军, 杨珍, 等. 五级跌水复氧式沟渠处理污水性能改进研究 [J]. 环境科学与技术, 2015, 38 (12): 232-236.
- [11] 王曙光, 弈兆坤, 宫小燕. CEPT 技术处理污染河水的研究 [J]. 中国给水排水, 2001, 17 (4): 16-18.
- [12] 和晓荣, 孙珮石, 王洁, 等. 新型除藻剂在滇池富营养化水体治理中的应用 [J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2007, 32 (3): 87-95.
- [13] WERKER A G, DOUGHERTY J M, MCHENRY J L. Treatment variability for wetland wastewater treatment design in cold climates[J]. Ecological Engineering, 2002, 19 (1): 4.
- [14] BASTVIKEN S K, ERIKSSON P G, PREMROV A, et al. Potential denitrification in wetland sediments with different plant species detritus[J]. Ecological Engineering, 2005, 25 (2): 186.
- [15] 陈晓东, 常文越, 王磊, 等. 北方人工湿地污水处理技术应用研究与示范工程 [J]. 环境保护科学, 2007, 33 (2): 25-28.
- [16] 周健, 王继欣, 张勤. 序批式人工湿地冬季低温脱氮的效能研究 [J]. 环境科学学报, 2007, 27 (10): 1655.
- [17] 陈德强, 吴振斌, 成水平, 等. 不同人工湿地组合工艺净化效果的比较 [J]. 中国给水排水, 2003, 19 (9): 15.
- [18] 赵生成, 王绍斌, 崔树生, 等. 污染水体原位就地修复技术的研究以及在温榆河污染治理上的应用 [J]. 海河水利, 2004, 41 (3): 41-43.
- [19] 王淑梅, 王宝贞, 金文标, 等. 城市污染河道水质原位综合净化技术 [J]. 城市环境与生态, 2008, 21 (4): 1-3.
- [20] FEN X Y, YING L. Enhancement of nitrogen removal in towery hybrid constructed wetland to treat domestic wastewater for small rural communities[J]. Ecological Engineering, 2009, 45 (35): 1043-1050.
- [21] DILLAHA T A, RENEAN R B, MOSTAGHIMI S, et al. Vegetative filter strips for agricultural nonpoint source pollution control[J]. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, 1989, 32: 513-519.
- [22] LOWRANCE R R, TODD R L, FAIL J, et al. Riparian forests as nutrient filters in agricultural watersheds[J]. Bioscience, 1984, 34 (8): 374-377.
- [23] SNYDER N J, MOSTAGHIMI S, BERRY D F, et al. Evaluation of a riparian wetland as a naturally occurring decontamination zone[J]. Conference Proceedings ASAE, 1995: 259-262.
- [24] 王庆海, 段留生, 李瑞华, 等. 几种水生植物净化能力比较 [J]. 华北农学报, 2008, 23 (2): 217-222.
- [25] 李睿华, 管运涛, 何苗, 等. 河岸芦苇、茭白和香蒲植物带处理受污染河水中试研究 [J]. 环境科学, 2006, 27 (3): 493-497.
- [26] 饶良懿, 崔建国. 河岸植被缓冲带生态水文功能研究进展 [J]. 中国水土保持科学, 2008, 6 (4): 121-128.
- [27] 张建春, 彭补拙. 河岸带研究及其退化生态系统的恢复与重建 [J]. 生态学报, 2003, 23 (1): 57-63.
- [28] SHIRLEY S M. Movement of forest birds across river and clear cut edges of varying riparian buffer strip widths [J]. Forest Ecology and Management, 2006, 223: 190-199.
- [29] 江明喜, 党海山, 黄汉东, 等. 三峡库区香溪河道域河岸带种子植物区系研究 [J]. 长江流域资源与环境, 2004, 13 (2): 179-182.
- [30] FRANK T B, CHRISTOPHER A R, EDWARD J H. A riparian zone in southern as a potential dispersal corridor for reptiles and amphibians [J]. Biological Conservation, 1998, 86 (2): 107-115.
- [31] 杨静, 王萌, 王黎明. 生态滤水坝在改善河道水环境中的应用 [J]. 水利科技与经济, 2010, 16 (10): 1199-1200.
- [32] 田猛, 张永春. 用于控制太湖流域农村面源污染的透水坝技术试验研究 [J]. 环境科学学报, 2006, 26 (10): 1665-1670.
- [33] 董慧峪, 王为东, 强志民. 透水坝原位净化山溪性污染河道 [J]. 环境工程学报, 2014, 8 (10): 4249-4252.
- [34] 柴宏祥, 鲍燕荣, 林华东, 等. 山地城市次级河道人工强化自然复氧技术与措施 [J]. 中国给水排水, 2013, 29 (14): 9-12.
- [35] JIN X C, XU Q J, YAN C Z. Restoration scheme for macrophytes in a hypertrophic water body, Wuli Lake, China [J]. Lakes & Reservoirs: Research and Management, 2006, 11: 21-27.
- [36] 李英杰, 金相灿, 年跃刚, 等. 人工浮岛技术及其应用 [J]. 水处理技术, 2007, 33 (10): 49-51.
- [37] 段金程, 张毅敏, 高月香, 等. 复合强化净化生态浮床对污水中 N、P 的去除效果 [J]. 生态与农村环境学报, 2013, 29 (4): 422-427.
- [38] 郑水生, 汪开英, 郭宗楼, 等. 不同组合复合浮床对微污染水体的修复研究 [J]. 水处理技术, 2011, 37 (10): 63-65.
- [39] 金立建, 张志立, 盖丽红, 等. 生物飘带在河道水质净化中的应用及分析 [J]. 中国给水排水, 2014, 30 (8): 58-60.
- [40] 程尘. 生物飘带技术在新洲河污水处理中的应用 [J]. 东北水利水电, 2007, 25 (10): 53-55.
- [41] 侯俊, 王超, 王沛芳, 等. 卵砾石生态河床对河道水质

- 净化和生态修复的效果 [J]. 水利水电科技进展, 2012, 32 (6): 46-49.
- [42] 种云霄, 胡洪营, 钱易. 大型水生植物在水污染治理中的应用研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4 (2): 36-40.
- [43] 由文辉, 刘淑媛, 钱晓燕. 水生经济植物净化受污染水体研究 [J]. 华东师范大学学报 (自然科学版), 2000 (1): 99-102.
- 责任编辑 张 弛 (收到修改稿日期: 2017-04-21)

低温等离子体技术降解有机废水研究进展

The Research Progress in Degradation of Organic Wastewater by Low-Temperature Plasma Technology

安路阳¹ 张亚峰^{1*} 杨家华² 张立涛¹ 张功多¹ (1. 中钢集团鞍山热能研究院有限公司, 环境工程院士专家工作站, 鞍山 114044; 2. 江苏河海新能源股份有限公司, 常州 213022)

An Luyang¹ Zhang Yafeng^{1*} Yang Jiahua² Zhang Litao¹ Zhang Gongduo¹ (1. Academician Experts Workstation, Sinosteel Anshan Research Institute of Thermo-Energy Co., Ltd., Anshan 114044; 2. Jiangsu Hehai New Energy Co., Ltd., Changzhou 213022)

摘要 简述了低温等离子体技术降解有机废水的原理, 主要包括自由基氧化、紫外光解、高温热解、超临界水氧化等作用; 着重论述了国内电晕放电、介质阻挡放电、滑动弧放电、辉光放电等 4 种低温等离子体技术降解有机废水的研究现状; 阐述了与光催化、Fenton 反应、生化法、活性炭等方法联用的研究情况; 指出了低温等离子体技术降解有机废水有待解决的问题。

关键词: 低温等离子体 有机废水 降解

Abstract The degradation principle of organic wastewater by low-temperature plasma technology is briefly introduced including the actions of radical oxidation, UV photolysis, high-temperature pyrolysis, supercritical hydro-oxidation, and etc. An overview of the research status quo in China is emphasised in respect to organic wastewater degradation by four typical low-temperature plasmas, i. e., corona discharge, dielectric barrier discharge, gliding arc discharge and glow discharge. The research progress in multiple techniques combined with photo-catalysis, Fenton-reaction, biochemical method, activated carbon, and etc. is presented as well. Some problems to be disposed of about the degradation of organic wastewater by low-temperature plasma technology are pointed out.

Key words: Low-temperature plasma Organic wastewater Degradation

随着工业化程度加深和城市化进程加快, 难降解废水处理日益成为当前水处理领域所面临的一个亟待解决的难题。目前, 以自由基氧化为基础的各种高级氧化技术 (AOPs), 如催化湿式氧化、光催化、紫外 (UV) /H₂O₂、UV/O₃ 等颇受研究者关注。低温等离子体技术作为一种新兴 AOPs, 除具备高活性自由基氧化等共性外, 尚兼具紫外辐射、高温热解、液电空化等诸多利于有机物降解的特性, 已成为近年来难降解废水处理的研究热点。

然而, 关于低温等离子体降解有机废水的综合报道较少。本文简述了低温等离子体技术降解有机废水的原理, 论述了国内电晕放电、介质阻

挡放电、滑动弧放电、辉光放电等 4 种常见低温等离子体降解有机废水的研究现状, 并指出了有待解决的问题。

1 基本原理

低温等离子体技术降解废水的基本原理是: 放电介质 (O₂、N₂、空气、水等) 放电产生的具有高活性

国家工程研究中心创新能力建设项目, 编号: 2013706。

第一作者安路阳, 男, 1985 年生, 2011 年毕业于大连工业大学轻工与化学工程学院, 硕士, 工程师。

* 通信联系人, 1049475060@qq.com。

的电子、原子、分子、自由基、光子等与水中污染物分子进行碰撞和反应,使污染物分子键断裂,形成低毒或无毒小分子化合物。具体地,主要包括自由基氧化、紫外光解、高温热解、液电空化降解及超临界水氧化等^[1]作用。

1.1 活性粒子氧化

据报道,低温等离子体中活性粒子主要包括:高能电子、自由基($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{O}$ 等)、分子(O_3 、 H_2O_2 等)、激发态原子及正负离子^[2]。其中,活性粒子的氧化作用以 $\cdot\text{OH}$ 氧化、 O_3 氧化及 H_2O_2 氧化为主。

1.1.1 $\cdot\text{OH}$ 氧化

表1是 $\cdot\text{OH}$ 、 O_3 、 H_2O_2 等物质的标准氧化还原电位^[3]。显然, $\cdot\text{OH}$ 氧化还原电位仅次于氧化性极强的 F_2 。据报道, $\cdot\text{OH}$ 与废水中有机物间反应速率常数为 $1 \times 10^8 \sim 10^{10} \text{ mol/s}^{[3]}$,且 $\cdot\text{OH}$ 几乎可以无选择性地使废水中有机物彻底氧化分解为 CO_2 、 H_2O 或矿物质盐^[4]。具体氧化过程为: $\cdot\text{OH}$ 攻击有机物分子中高电子云密度部位,形成易氧化的中间产物 $\text{R}\cdot$, $\text{R}\cdot$ 被废水中氧化剂(溶解氧、 O_3 等)进一步氧化为 $\text{ROO}\cdot$, $\text{ROO}\cdot$ 再发生一系列反应分解为小分子^[4-5][见式(1)~(2)]。

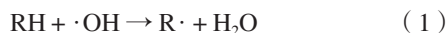
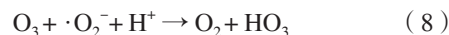
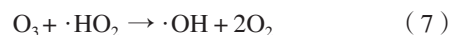
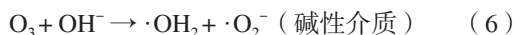


表1 几种物质的氧化还原电位

物质	E_h/V
F_2	3.03
$\cdot\text{OH}$	2.80
O	2.42
O_3	2.07
H_2O_2	1.78
HClO	1.49
Cl_2	1.36

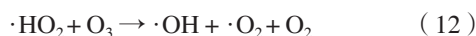
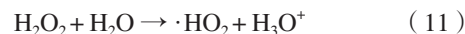
1.1.2 O_3 氧化

O_3 氧化性较强,亦可氧化废水中有机物,其氧化途径,一是直接氧化分解废水中某些有机物^[6];二是在紫外光作用下产生 $\cdot\text{OH}$ 氧化分解有机物^[7], $\cdot\text{OH}$ 产生过程^[4]见式(3)~(9)。



1.1.3 H_2O_2 氧化

与 O_3 相同, H_2O_2 亦可直接氧化分解废水中有机物,不过其氧化能力较 $\cdot\text{OH}$ 、 O_3 弱,但可在紫外光或 O_3 作用下分解成氧化能力极强的 $\cdot\text{OH}$ ^[7]来降解有机物,其分解反应依次见式(10)~(15)。



1.2 紫外光解

等离子体中紫外光既可单独降解有机物,亦可联合 TiO_2 光催化降解有机物。单独降解有机物的原理:大部分有机物的光解波长小于300 nm,紫外光辐射有机物分子,基态有机物分子吸收光子后跃迁至激发态,由激发态回落至基态时释放能量使其分子键断裂,生成相应游离基或离子,再与水分子或溶解氧生成新物质而被去除^[6]。在催化剂 TiO_2 存在时,紫外光可激发其产生光生电子(e^-)和光生空穴(h^+),继而经过系列反应产生大量 $\cdot\text{OH}$ ^[7]来降解有机物,其中 $\cdot\text{OH}$ 产生过程见式(16)~(18)。



1.3 高温热解

等离子体中高能电子能量极高,可轰击废水中有机物并将有机物直接热解成低分子物质。此外,高能电子轰击废水还可产生氧化能力与 $\cdot\text{OH}$ 相当的水化电子($E_h = 2.77 \text{ V}$),水化电子亦可氧化分解废水中有机物^[3]。

1.4 超临界水氧化

等离子体通道内热能向废水传输过程中产生众多高温、高压的蒸汽泡,所述蒸汽泡足以形成暂态的超临界水(临界温度274.3℃,临界压力22.1 MPa),其可在几秒钟内将废水中有机物氧化分解为 CO_2 和 H_2O ^[4,8]。

除上述过程外,液电空化效应亦可降解废水中有机物,但鲜见其详细研究报道。

综上所述,低温等离子体技术降解废水中有机物

之过程集化学氧化、光解、热解于一体,但具体机制相当复杂,目前尚无统一论,有待进一步研究。

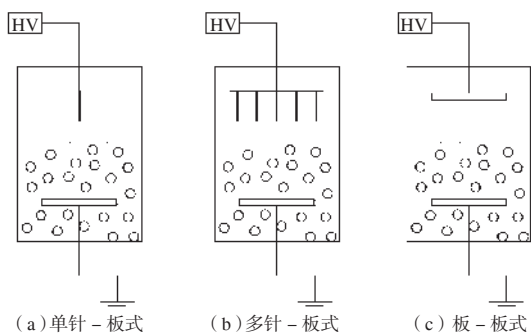
2 研究现状

从当前国内现有报道来看,低温等离子体技术在水处理领域主要用于处理印染^[9-16]、农药^[17-20]、焦化^[21]等行业废水,且多为处理某一特定物质的模拟废水,如酚类^[22-29]、TNT^[30-32]、各种染料^[12, 33-45]等,尤以苯酚和各种染料模拟废水研究为多。以下对电晕放电、介质阻挡放电、滑动弧放电、辉光放电4种常见低温等离子体在有机废水降解方面的研究予以梳理。

值此一提的是,高压电源是低温等离子体产生之关键,反应器则是其处理废水之核心。当前所用高压电源以直流高压电源和直流高脉冲电源为主^[8],但前者前景逊于后者^[2];反应器主要包括:针-板式、板-板式、棒-棒式、线-筒式、环-筒式等^[2, 8, 43, 46],其中电极材料有:Fe^[47]、Al^[5, 47]、Cu^[47, 48]、Ni^[5, 46]、Cr^[46]、W^[24]、Pt^[9-13, 29, 36, 37, 39, 40]、石墨^[10-13, 36, 37, 40]、不锈钢^[9, 15, 16, 21, 22, 29, 33, 34, 39, 45]。

2.1 电晕放电等离子体技术

脉冲电晕放电等离子体反应器是将脉冲高电压施于两电极,产生脉冲电晕放电来获取低温等离子体^[2]。常见电晕放电等离子体反应器以针-板式、板-板式反应器为主,前者又有单针-板式与多针-板式之分,其结构见图1。王保伟^[2]等较系统地汇总了各种电晕放电等离子体反应器并比较了其优缺点。值得注意的是,以钛板作板-板式反应器,通过放电氧化钛板生成TiO₂光催化剂,这种原位生成的催化剂比负载的催化剂更牢固,如此可将TiO₂光催化技术与等离子体技术有效结合。



注:HV——高电压;三者放电介质均为气体,若将放电电极置于废水中,则为液相放电反应器。

图1 电晕放电等离子体反应器示意

陈银生^[22]等研究单针-板式脉冲电晕放电等离子体反应器降解苯酚模拟废水时发现:提高脉冲峰压和放电频率均可显著提高苯酚降解率,正丁醇和硼酸钠却显著抑制苯酚降解,因为醇类是·OH清除剂,硼酸钠是·OH淬灭剂,此亦侧面说明·OH对苯酚之降解起显著作用。

李隽^[25]利用单针-板式脉冲电晕放电等离子体反应器降解含酚模拟废水,结果发现:电极直径增大,对氯苯酚降解率骤降;脉冲峰压提高促进降解,电极间距增大抑制降解,前者较后者影响显著;废水初始pH对苯酚降解率影响较大,对对氯苯酚则较小,或是pH改变了废水中·OH、O₃、H₂O₂浓度及苯酚存在形式。同时,脉冲电晕放电等离子体单独降解、H₂O₂单独降解、两者联用降解100 mg/L对氯苯酚,降解率依次为20.59%、15.7%、54.1%,说明两者联用将对氯苯酚降解率提高了17.81%。

与此同时,陈银生^[26-28]等较系统地研究了4-氯酚的降解行为,结果表明:通入O₂比N₂更利于4-氯酚降解,废水电导率越高越不利于降解;降解过程符合一级反应;降解速率常数 k 与降解温度 T 符合Arrhenius方程,且 k 与脉冲峰压 V_p 、放电频率 f 、放电距离 l 三者间关系符合式(19)~(21)。此外,还采用无因次法建立了4-氯酚降解过程的数学模型。

$$k = 10^{-8} (V_p)^{4.22} \quad (19)$$

$$k = 4.78 \times 10^{-6} f^{1.81} \quad (20)$$

$$k = -1.184 \times 10^{-2} \ln l + 0.02153 \quad (21)$$

袁渭军等^[49]考察了放电功率、电极间距、放电时间等因素对脉冲电晕放电等离子体处理电厂锅炉EDTA清洗废水处理效果的影响,结果表明:当放电功率15 kW、电极间距5 mm、处理2 h时,COD降解率、色度去除率依次达70%、90%以上,且COD降解过程与色度去除过程均遵循一级动力学方程。

2.2 介质阻挡放电等离子体技术

介质阻挡放电(DBD),又称无声放电^[1],在放电空间插入绝缘介质(介质可覆盖在电极上,亦可悬挂于放电空间),利用介质阻挡层的放电间隙阻止电流流通,同时释放出等离子体^[4]。阻挡介质以石英^[19-21, 24, 41, 43-44, 48, 50]最常见。DBD一般为丝状流光放电^[20],因其电子密度高,放电均匀稳定,故在有机废水处理方面有突出优势^[1, 4]。图2是典型DBD等离子体反应器结构示意图^[1]。

陈瑜^[45]等采用雾化DBD等离子体反应器降解靛蓝二磺酸钠溶液,研究表明:靛蓝二磺酸钠浓度随

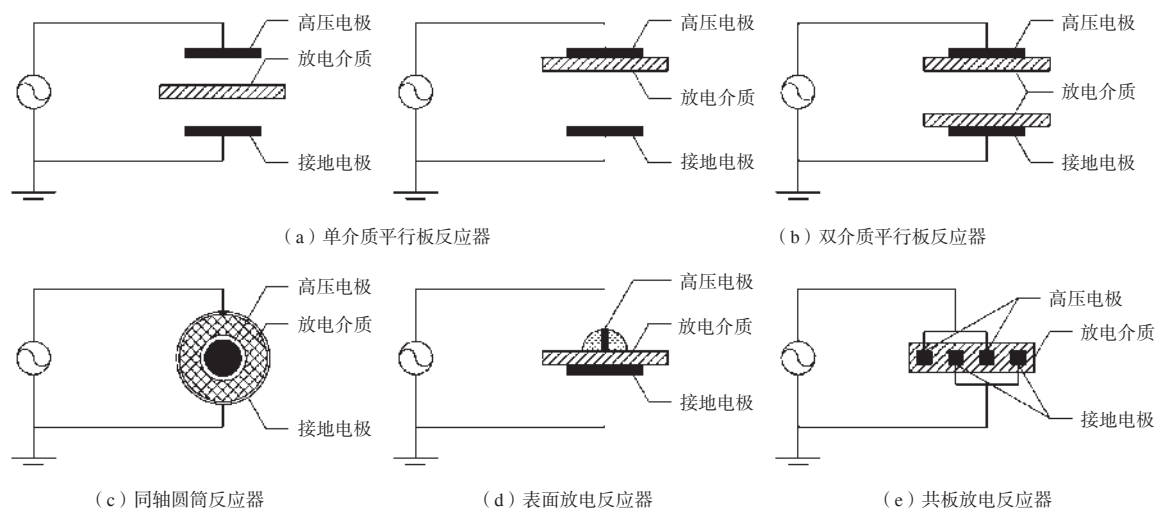


图2 典型DBD等离子体反应器示意

放电电压升高或空气间隙（等效于电极间距）减小而增大；当放电电压 30 kV、空气间隙 30 mm 时，处理 30 min 后脱色效果显著，溶液趋近无色；其降解过程遵循准一级动力学方程。应指出，此类反应器将废水雾化，液相传质阻力减小，促进了活性粒子与废水中污染物充分接触，使降解效果得以改善。

李善评^[20]等采用一种中心进水、周边出水的辐流式沉淀池结构的 DBD 反应器降解模拟烯啶虫胺（NTP）农药废水，结果发现：当放电功率 200 W、放电时间 180 min 时，NTP 降解率达 82.7%；正丁醇、 Na_2CO_3 均抑制 NTP 降解；低浓度 Fe^{2+} 、 H_2O_2 促进 NTP 降解，浓度过高则适得其反；NTP 废水随降解过程进行其 pH 渐减。此外，李善评^[44]等在次甲基蓝模拟废水研究中亦得到类似结论。

方成圆^[43]等利用同轴圆筒式 DBD 反应器降解 C. I. 活性黄 145 模拟废水，结果发现：当放电电压 13 kV、放电频率 7.5 kHz、空气流量 2 L/min 时，脱色率大于 95%，COD 去除率 30%~40%。显然，前者显著高于后者，说明仅凭某一单一指标评价降解效果有失偏颇。诚然，COD 去除率不高，但废水处理后生化性指标却由 0.04 骤增至 0.32。赵颖^[19]等在同轴圆筒式 DBD 反应器降解噁草酮工业废水研究中指出，在最佳条件下，废水 COD、 BOD_5 依次由 28 250 mg/L、7 769 mg/L 降至 2 883 mg/L、2 463 mg/L，可生化性亦显著提高。

王建^[48]等采用针-板式 DBD 反应器降解十二烷基吗啉（DMP）模拟废水，结果表明：当废水初始浓度 20 mg/L、pH 5、空气流量 200 mL/min、放电功率

260 W、放电时间 4 h 时，DMP 降解率为 85%。陶旭梅^[15]等首次采用新型 2 级 DBD 等离子体反应器处理铬黑 T、甲基橙、亚甲基蓝模拟废水，三者降解率均高达 96% 之上。应指出，该反应器可连续处理废水，克服了绝大多数低温等离子体反应器间歇性运行的潜在缺陷。

此外，张巧茹^[42]等考察了初始浓度、pH、反应时间和 Fe^{3+} 对 DBD 等离子体处理甲基橙染料模拟废水的影响，结果表明：初始浓度对脱色率影响不大，酸性条件较碱性条件利于脱色；在酸性条件下处理 12 min，脱色率达 62%；加入适量 Fe^{3+} 后，脱色率增至 79%。然而，赵菁等^[41]却在直接草绿和直接青黄染料模拟废水研究中指出，脱色率与染料结构复杂程度呈负相关，且初始浓度增大导致脱色率下降。

2.3 滑动弧放电等离子体技术

滑动弧放电基本原理^[2, 51]：施高压电于一对刀状电极，其上最窄处发生电击穿形成滑弧；滑弧在所通入高速气流推动下向上移动，且其长度随电极间距增大而增加；当达到临界值时，滑弧消失；同时电极最窄处形成新滑弧，重复上述过程（见图 3）。滑动弧放

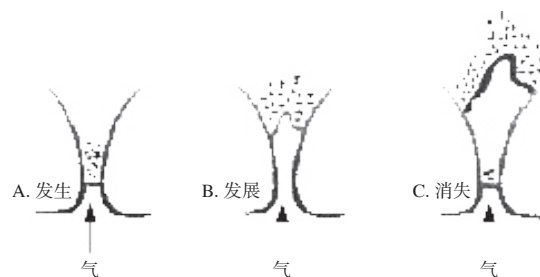


图3 滑动弧放电基本原理

电等离子体兼具热等离子体、冷等离子体双重性质^[5], 较其他放电形式等离子体的能量更高, 可产生更多活性粒子^[33], 故其对废水降解率较高, 但自身能耗亦较高^[2]。目前, 用于废水处理的滑动弧放电等离子体反应器有液相和气液两相 2 种类型。其中, 前者存在处理废水浓度偏低、处理时间长且效果差、不易循环处理等缺点, 而后者克服了上述弊端, 故愈来愈受研究者青睐^[5], 其结构^[1]见图 4。

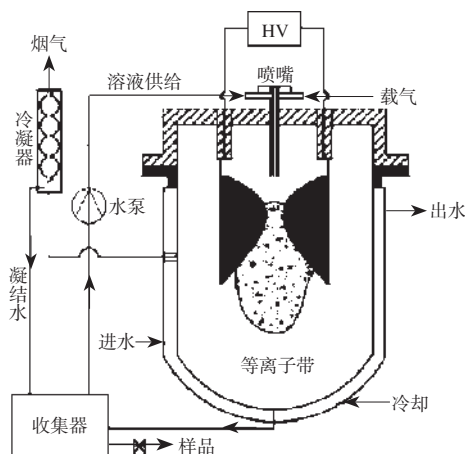


图 4 气液两相滑动弧放电等离子体反应器结构

李晓东^[23]等采用气液两相滑动弧等离子体反应器降解 872 mg/L 苯酚模拟废水, 研究发现: 废水处理后的 TOC 低至 44 mg/L; O_2 作载气比空气更利于苯酚降解; 气液混合比增大利于苯酚降解, 而且证实苯酚最终降解产物确实是 CO_2 和 H_2O 。孙晓丹^[47]等亦考察了载气种类、气液混合比、电极参数、 Fe^{2+} 等对气液两相滑动弧等离子体反应器降解 1 000 mg/L 苯酚废水的影响, 指出在最佳实验条件下, 降解后 COD 仅为降解前的 8.68%。

刘亚纳^[35]等研究了气液两相滑动弧等离子体反应器降解 300 mg/L 酸性橙 II 的动力学行为及降解机制。当放电电压 10 kV、放电频率 50 Hz、电极间最窄处距离 3.5 mm、载气 O_2 流速 0.4 m³/h、废水流量 20 mL/min 时, 酸性橙 II 降解过程符合一级反应。同时, 通过气相色谱-质谱 (GC-MS)、紫外-可见光谱 (UV-Vis)、离子色谱 (IC) 等方法测定了酸性橙 II 的降解产物, 并据此推测其降解机制是: $\cdot OH$ 攻击酸性橙 II 分子上与萘环相连的 C-N 并使之断裂, 从而染料脱色矿化。

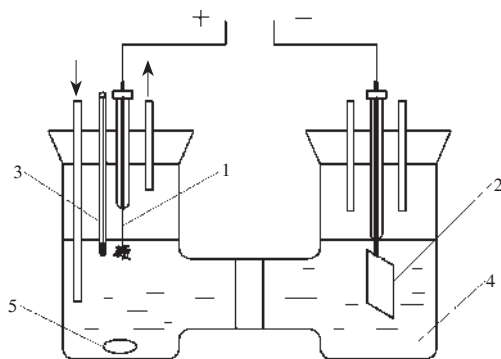
类似地, 张路路^[33]等采用气液两相滑动弧等离子体反应器处理浓度均为 200 mg/L 酸性橙 II、中性

红、碱性艳蓝 BO 模拟废水, 从脱色效果、反应动力学、降解效果及降解路径四方面较全面地研究了其降解过程。当在放电电压 10 kV、放电频率 50 Hz、载气空气流速 0.8 m³/h、废水流速 60 mL/min 的条件下处理 60 min 后, 三者脱色率依次为 84.1%、72.7%、89.7%, COD 去除率依次为 27.4%、37.3%、28.2%; 三者脱色过程均符合一级反应; UV-Vis 证实三者降解路径为: 等离子体先破坏其中发色体系与共轭体系, 随后发生开环反应, 最后降解为小分子物质。

此外, 刘亚纳^[34]等针对 COD 为 1 497.5 mg/L 的实际印染废水, 着重考察了气液两相滑动弧等离子体反应器降解过程中废水初始 pH 的影响。研究表明, pH 影响废水中 CO_3^{2-} 存在形式: 碱性或偏碱性条件下主要以 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 形式存在, 两者均淬灭 $\cdot OH$, 致使 COD 去除率降低; 强酸性条件下则以 H_2CO_3 、 CO_2 形式存在, 对 COD 去除率无影响。COD、TOC 降解过程遵循一级动力学方程; 紫外-傅里叶红外变换 (UV-FTIR) 分析表明, 废水中有机物发色基团被破坏, 溶液脱色。

2.4 辉光放电等离子体技术

辉光放电是指在高压电场作用下, 当反应器内阴阳两极间电压达到足够使周围溶液和针状阳极电极间产生辉光时^[39, 52], 获得低温等离子体。辉光放电等离子体反应器以“H”型^[1, 9, 11, 53]最典型 (见图 5)。



1. 针状阳极电极; 2. 板状阴极电极; 3. 温度计; 4. 反应介质; 5. 搅拌子

图 5 “H”型辉光放电等离子体反应器示意

鹿泉芳^[11]等借助紫外光谱、荧光光谱和原子力显微镜研究辉光放电等离子体降解伊红 B 模拟废水, 结果表明: 降解 110 min 后, 废水脱色率达 95%; 降解过程中有羧酸类物质生成, 致使降解后废水 pH 降低; 降解过程符合一级动力学特征; 伊红 B 降解产物为 CO_2 、 H_2O 和简单无机盐。无独有偶, 茜素红废水降解后 pH 亦降低, 或是生成羧酸类物质所致^[13-14]。

高锦章^[37]等考察了放电电压、电解质浓度、废水初始 pH、H₂O₂、Fe²⁺ 对辉光放电等离子体降解结晶紫模拟废水的影响。实验发现, 废水脱色率随放电电压升高、Na₂SO₄ 浓度增大而升高, 但当 Na₂SO₄ 浓度大于 4 g/L 时电极损耗严重; 碱性条件利于大量 ·OH 产生和少量结晶紫分子转化为无色醇式结构, 故碱性条件利于废水脱色; 一定浓度 H₂O₂、Fe²⁺ 均促进废水降解。其中, 仅加入 0.4 mmol/L Fe²⁺, 降解 5 min 后结晶紫脱色率即由原来 13.64% 增至 91.36%。此亦反映出用脱色率评价降解效果并不科学。

王晓艳^[9]等采用接触辉光放电等离子体处理酸

性黄和弱酸红染料废水, 着重考察了过渡态金属离子 Mn²⁺、Cu²⁺、Co²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺ 对废水脱色率和降解率之影响。结果表明: 上述离子均可显著提高废水脱色率和降解率; 其中, 加入 Fe³⁺ 处理 30 min 后脱色率和降解率均达 90% 以上, 加入 Fe²⁺ 处理 5 min 后则提高至 95% 以上。高锦章^[13]等亦指出, Fe²⁺ 可将辉光放电等离子体处理茜素红废水的降解时间由 60 min 显著缩至 10 min。

从近年报道来看, 催化剂尤其 Fe²⁺ 几乎是辉光放电等离子体降解有机废水研究中不可或缺的考察因素。为此, 将相关研究以表格形式直观地简列于表 2。

表 2 近年滑动弧等离子体降解有机废水研究

降解对象	考察因素	主要结论	研究者
二甲酚橙模拟废水	Fe ²⁺ 、Mn ²⁺	处理 60 min 后, 降解率由 61.43% 依次增至 92.72%、80.69%	张志霞 ^[38] 等
实际印染废水	Fe ²⁺	单独辉光等离子体降解, BOD ₅ 几无变化; 加入 Fe ²⁺ 降解后, 其降解率骤升至 46.2%	王 硕 ^[10] 等
次亚甲基蓝模拟废水	电压、浓度、pH、Fe ²⁺	电压 610 V、pH 3、浓度 20 mmol/L, 加入 3 mmol/L, 脱色率由 6.52% 增至 90%	高俊侠 ^[40] 等
直接黑 EX 模拟废水	电压、浓度、pH、Fe ²⁺	电压 610 V、浓度 120 mg/L、pH 3.12, 加入 2 mmol/L, 脱色率约由 39% 增至 94.3%	高俊侠 ^[36] 等
酸性红模拟废水	电压、电流、pH、TiO ₂	电压、pH 对降解效果影响不大, 大电流利于降解; TiO ₂ 显著改善降解效果	翁 棣 ^[39] 等
活性艳红模拟废水	电压、浓度、pH、Fe ²⁺	电压 570 V、pH 3.04、浓度 60 mg/L、2 mmol/L Fe ²⁺ , 降解 20 min 脱色率达 98.8%	李 花 ^[12] 等
ROX 模拟废水	放电功率、浓度、pH、Fe ²⁺	放电功率 58 W、pH 4、浓度 5 mmol/L、50 μmol/L Fe ²⁺ , 处理 12 min 时降解率达 92%	胡 平 ^[18] 等
苯酚模拟废水	放电电压、浓度、Fe ²⁺	加入 0.4 mmol/L Fe ²⁺ , 处理 20 min 时苯酚降解率由 1.1% 增至 97.35%	马东平 ^[29] 等

以上是电晕放电、介质阻挡放电、滑动弧放电、辉光放电等 4 种低温等离子体在国内有机废水降解方面的研究现状。不难发现, 低温等离子体技术所针对的废水浓度并不高且其能耗较大, 致使处理成本增加, 故研究者尝试将其联合其他技术处理有机废水。

3 与其他技术联用

3.1 与光催化联用

光催化, 极具发展前景的 AOPs 之一。半导体在紫外光辐射作用下产生 e⁻ 和 h⁺, 前者与废水中有机物发生还原反应以降解有机物, 后者与废水作用产生 ·OH 来降解有机物^[2]。其中, TiO₂ 被广泛用于光催化研究。低温等离子体产生过程中可产生强烈的紫

外光, 因此若将这两种技术结合, 则可充分利用电能并提高有机物降解率。

胡淑恒^[50]等利用 DBD 等离子体降解活性艳蓝废水, 结果表明: 废水中 COD 与 TiO₂ 浓度呈负指数关系, 加入 TiO₂ 的降解率 2 倍于未加 TiO₂。刘力郡^[54]在 DBD 等离子体联合 TiO₂ 光催化降解全氟辛酸废水研究中发现: 在一定条件下, TiO₂ 粉末对全氟辛酸降解率为 69.32%, TiO₂ 薄膜则为 75.08%, 但两者对全氟辛酸降解率均较无 TiO₂ 时降解率 56.26% 有所提高。此外, 在低温等离子体联用 TiO₂ 光催化降解废水体系中, 通入 O₂ 可抑制 e⁻ 与 h⁺ 复合, 且 O₂ 作为电子受体接受 e⁻ 形成 HO₂· 等活性氧自由基和 O₃, 这些活性粒子或进一步转化为 ·OH, 或与有机物或中间产物直接作用, 进一步提高降解率^[3]。