

文章编号:1005-4642(2022)02-0048-05

学
生
园
地



气-液放电处理绿藻类生物废水的实验研究

田佳宁, 宋 颖, 吴云峰, 孙 莉

(大连民族大学 物理与材料工程学院, 辽宁 大连 116600)

摘 要:基于微电极结构,采用阵列式电极排布形式,设计了气-液放电装置,并开展了绿藻类生物废水处理研究. 实验讨论了放电功率、处理时间以及初始浓度等要素对绿藻失活效率的影响. 研究结果表明气-液放电对水中绿藻类生物有较好的杀灭效果. 其中,绿藻失活效率随放电功率和放电时间的增加而明显增强;绿藻失活效率随废水中绿藻初始浓度的升高而急剧降低. 紫外可见吸收光谱检测结果分析表明放电过程中产生的 H_2O_2 含量对绿藻致死过程起到关键性影响.

关键词:气-液放电;微电极;小球藻;失活

中图分类号: O646; X703

文献标识码: A

DOI: 10. 19655/j. cnki. 1005-4642. 2022. 02. 009

近年来,随着城市工业化建设的迅猛发展,工业废水肆意排放,从而导致水体富营养化,藻类横生. 藻类大规模繁殖,肆意掠夺水体生物的养分,同时产生含毒性次级代谢物,致使水生生物大量死亡,细菌滋生,严重破坏了水文生态环境健康,并威胁着人类饮用水安全^[1]. 人类社会发展与水文环境可持续发展间的矛盾日益突出,人们对藻类污染的治理问题愈加重视. 目前,国内外对藻类污染的传统治理方法主要有物理法、化学法和生物法^[2-5],但传统方法存在投资大,操作复杂,处理效率不高,可能产生二次污染等问题. 因此,安全高效的藻类处理方法亟待被提出.

气-液放电等离子体高级氧化技术通过两极间高强度电场击穿形成放电通道,电子在放电通道内加速获得能量,并与电极间其他气体分子碰撞产生 OH , H_2O_2 , O , O_3 等强氧化性化学物质^[6-7]. 同时,在放电过程中因分子激发、解离、电离而形成电磁场、紫外线、冲击波、局部热效应等物理效应^[8]. 气-液放电等离子体高级氧化技术结合了物理法与化学法的优势,可以避免生物技术的不可预知性,是集光、电和化学氧化技术于一体的新兴水体处理方法. 利用液相放电处理次甲基蓝染

料废水,处理 120 min 后,98% 的废水脱色降解^[9]. 利用纳秒脉冲气液弥散放电对水中病菌进行处理,获得了显著的杀菌效果^[10]. 通过气液界面处的瞬时空气火花放电电解除溶液内的大肠杆菌时发现放电产生的活性氧和活性氮在杀菌过程中起重要作用^[11].

基于气-液放电高级氧化技术,结合微放电技术,通过电极阵列排布的形式设计气-液放电装置. 由于采用微放电技术,极大地缩短了放电空间击穿间隙,降低击穿电压,提高电源能量利用率;同时辅以阵列排布,放电面积可根据阵列排布灵活调节. 结合微放电形式有效地增加了放电空间与周围液体接触面积,显著提高了放电处理效率,能在短时间内实现微生物废水的高效处理. 本文以小球藻模拟藻类废水,探究气-液放电对小球藻的杀灭效果,为安全高效处理藻类废水提供解决路径.

1 实验方案及装置

基于微电极结构,采用阵列式电极排布形式,设计气-液放电等离子体藻类废水处理装置如图 1 所示. 其结构由上至下分别为储液池、微放电

收稿日期: 2021-07-30

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(No. 11705023);国家自然科学基金地区面上项目(No. 51967018);大连民族大学 2021 年度大学生创新训练项目(No. 202112026041)

作者简介: 王佳宁(2001-),女,黑龙江佳木斯人,大连民族大学物理与材料工程学院 2019 级本科生. E-mail: 2158417084@qq. com

通信作者: 宋 颖(1986-),男,山东威海人,大连民族大学物理与材料工程学院讲师,博士,研究方向为大气压低温等离子体应用. E-mail: songying@dlnu. edu. cn

电极阵列和配气室 3 部分. 储液池为柱形石英管(外径 $d_{\text{外}} = 100 \text{ mm}$, 内径 $d_{\text{内}} = 96 \text{ mm}$, 高 $h = 150 \text{ mm}$)与配气室嵌合构成的半封闭区域. 微放电电极阵列位于储液池底部, 嵌于配气室顶部, 主要由 16 根毛细石英管($d_{\text{外}} = 1.0 \text{ mm}$, $d_{\text{内}} = 0.2 \text{ mm}$, $l = 20.0 \text{ mm}$)内置钨丝电极($d = 0.16 \text{ mm}$, $l = 50.0 \text{ mm}$)构成, 钨丝从毛细石英管一端置入, 置入深度为 19.0 mm , 且相邻石英管的轴心距离为 5.0 mm . 配气室位于处理装置底部, 由聚四氟乙烯加工成柱体腔室, 气体从腔室底部开孔处注入, 通过配气室顶部毛细管阵列流入储液池. 当储液池液体接地, 且钨丝电极连通交流高压后, 则会在毛细管口位置的气泡内形成微放电阵列, 产生大量的活性粒子、自由基并与藻类废水相接触, 以此来杀除废液中的小球藻.

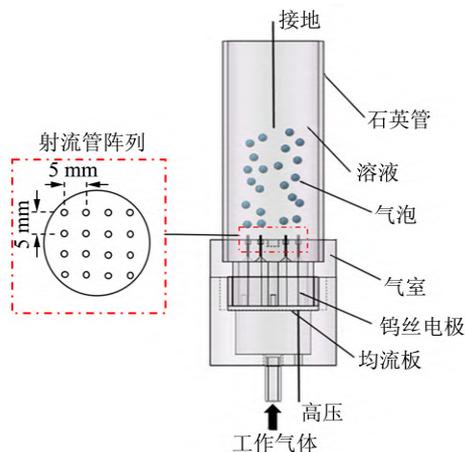


图 1 气-液放电等离子体藻类废水处理装置

1.1 实验试剂

小球藻原液(浓度为 10^7 CUF/mL , CUF/mL 为每毫升菌落总数), 无菌水($121 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灭菌 20 min), 硝酸(1 mol/L), 过氧化氢(质量浓度 0.03 g/mL), 硫酸钛(质量浓度 0.85 g/mL).

1.2 实验仪器

低温等离子体电源(CTP-2000K, 南京苏曼电子有限公司), 气体流量控制器(D07-7B, 北京七星华创电子股份有限公司), 流量显示仪(D08-4E, 北京七星华创电子股份有限公司), 示波器(DPO5054B, 泰克有限责任公司), 高压探头(P6015A, 泰克有限责任公司), 电流探头(4100, 皮尔逊), 紫外可见分光光度计(TU-1950, 北京普析通用仪器有限责任公司), 扫描电子显微镜(S4800, 日本日立公司), 移液器($0 \sim 1 \text{ 000 mL}$,

大龙兴创实验仪器股份公司).

1.3 实验分析

气-液放电等离子体藻类废水处理系统如图 2 所示. 将 10 mL 小球藻原液与 90 mL 的无菌水均匀混合, 得到待处理的小球藻溶液. 实验气体为空气, 通过气体流量控制器及显示仪控制, 以 1 SLM (SLM 为每分钟标准升)流量注入到气液放电反应器中. 注入气体后, 在储液池内注入 60 mL 待处理的小球藻溶液. 由于放电电压波动明显, 本实验通过平均放电功率来调控放电电压, 利用电压和电流探头连接示波器采集放电电压和电流数据, 通过 Origin 软件绘制电压和电流波形, 则注入放电区域的平均功率可由测得的电压和电流数据估算得到^[12-13]

$$\bar{P} = \frac{1}{T} \int_T u(t) i(t) dt,$$

其中, \bar{P} 为平均放电功率, T 为放电周期, $u(t)$ 为交流电压, $i(t)$ 为交流电流. 平均放电功率随放电电压变化如图 3 所示, 放电电压由 6 kV 增加到 12 kV , 平均放电功率由 4.12 W 增加到 25.4 W .

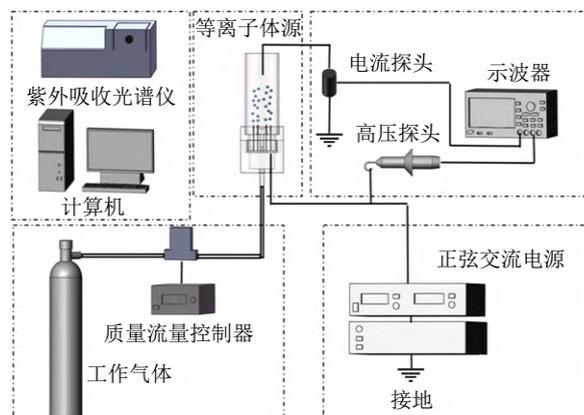


图 2 气-液放电等离子体藻类废水处理系统

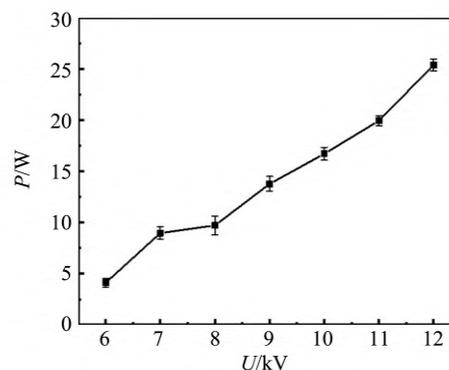


图 3 放电功率随放电电压变化曲线

2 分析方法

放电时间通过计时器控制,分别于 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300 s 时采集 4 mL 处理液,注入石英比色皿内,利用可见分光光度计在最大吸收波长 680 nm 处进行测量^[14],并记录相应的吸光度值.将该吸光度值与标定曲线吸光度值进行对比,获得小球藻的浓度.因此,小球藻失活效率为

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

其中, η 为小球藻失活效率, C_0 为零时刻小球藻浓度, C_t 为 t 时刻小球藻浓度.

细胞失活形态通过 SEM 表征,放电造成溶液 pH 降低可通过 pH 检测仪检测标定,放电产生的瞬时活性物种通过光学发射光谱表征.放电产生的瞬时活性物种与气液转换形成的长效活性物种(O_3 , H_2O_2 和 NO_3^-)通过紫外可见分光光度计测量,根据 Beer-Lambert 定理通过 4 mL 放电处理液分别于最大吸收波长 254 nm 和 220 nm 处测量 O_3 和 NO_3^- 的吸光度^[15-16];通过 2 mL 酸性 $TiSO_4$ 与 2 mL 放电处理液混合于最大吸收波长 680 nm 处测量 H_2O_2 的吸光度,通过标定曲线获得小球藻不同时刻的浓度.

3 结果与讨论

3.1 放电功率对小球藻杀灭效率的影响

在小球藻待处理液初始密度 10^6 CFU/mL, 放电处理时间 300 s, 空气流速 1 SLM 的实验条件下,探究放电功率对小球藻杀灭效率的影响.小球藻失活效率如图 4 所示,当其他条件保持不变,小球藻的失活效率和放电功率密切相关.

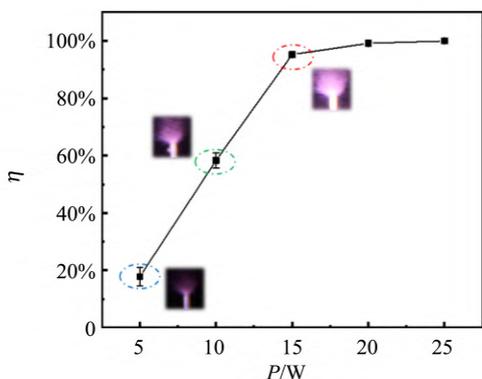


图 4 放电功率对杀菌效率的影响

随着放电时间增加,放电功率由 5 W 逐渐增加到 25 W,小球藻杀灭效率由 17.8% 升高到 99.9%.特别是在放电功率由 15 W 增加至 25 W 阶段,放电充满气泡内部,产生大量活性物质,小球藻杀灭效果较为明显.

3.2 处理时间对小球藻杀灭效率的影响

在其他条件不变的前提下,控制电功率为 15 W,探究放电时间对小球藻杀灭效率的影响.小球藻失活效率变化如图 5 所示,在其他条件保持不变的情况下,放电时间对小球藻的失活效率的影响明显.当放电时间由 5 s 依次增加至 300 s 时,小球藻杀灭效率由 3.2% 升高至 95.2%.随着放电时间累积,放电产生的瞬态活性物质与溶液相互作用,转化成稳态活性物质,再与小球藻相互作用,破坏小球藻的细胞结构,渗入到其细胞的内部,致使小球藻氧化脱色,导致小球藻大量失活.

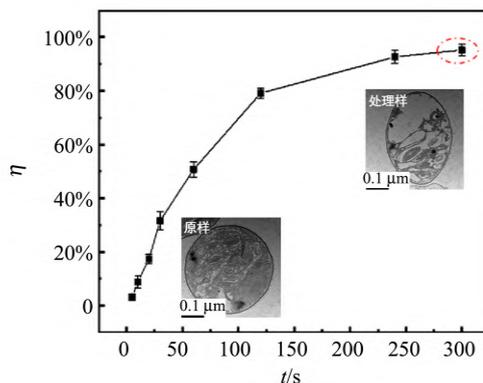


图 5 处理时间对小球藻杀灭效率的影响

3.3 初始浓度对小球藻杀灭效率的影响

同样,在其他条件不变前提下,控制放电功率为 15 W,为更加清晰地观察气液两相放电等离子体对低浓度小球藻失活效率的影响,放电处理时间控制在 60 s.小球藻失活效率如图 6 所示,在放电其他条件保持不变情况下,小球藻待处理液的初始浓度对小球藻失活效率影响显著.随着溶液浓度由 10^2 CFU/mL 增加到 10^6 CFU/mL,小球藻杀灭效率由 99.9% 急剧降低至 25.2%.在低浓度小球藻处理液中,溶液气、液放电产生活性物质含量充足,可实现小球藻形态破坏而失活.随着小球藻待处理溶液浓度的持续增加,放电产的生活性物质与小球藻的相互作用减弱,小球藻杀灭现象不明显.

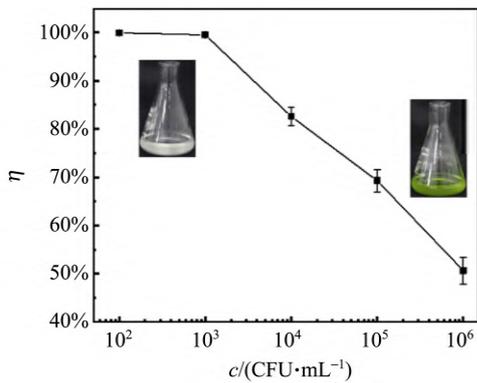


图 6 初始浓度对小球藻杀灭效率的影响

3.4 等离子体小球藻杀灭机理

阵列式微电极气-液放电可以产生大量化学活性物质,可为水体净化提供新的技术路线.研究表明该类型水下放电产生的主要化学活性物质有 O_3 , H_2O_2 和 NO_3^- [17-18]. 通过阵列式微电极气-液放电对产生的 O_3 , H_2O_2 和 NO_3^- 含量及溶液 pH 进行检测,结果如图 7 所示.

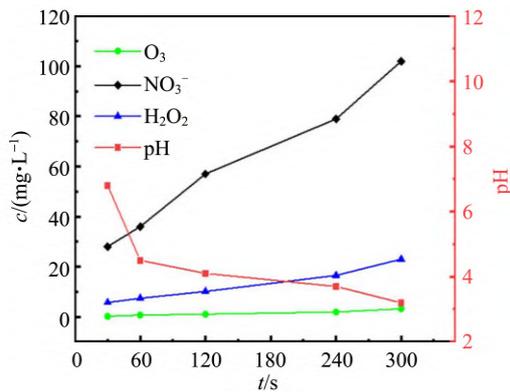


图 7 放电产生 O_3 , H_2O_2 和 NO_3^- 含量及溶液 pH 随时间变化曲线

在放电功率为 15 W,空气流量为 1 SLM,放电处理液为无菌水条件下,放电时间由 0 s 增长至 300 s,溶液 pH 快速下降后趋于稳定,如表 1 所示,其主要化学反应[19]为

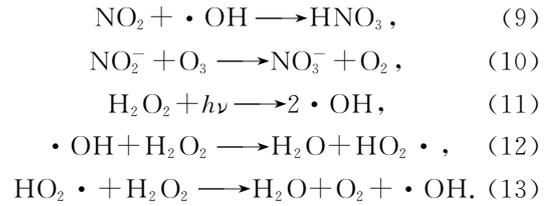
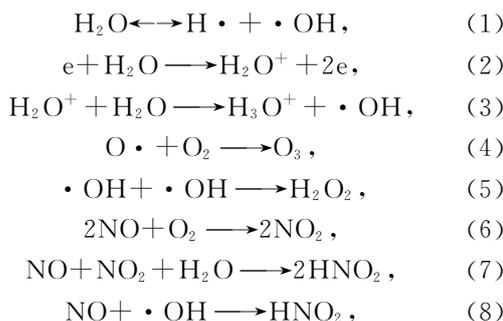


表 1 H_2O_2 混合 HNO_3 含量配比及 pH 配比如对照表

分组	$c_{HNO_3} / c_{H_2O_2}$	pH	t/s	pH
0	0/0	6.9±0.2	0	6.9
1	6/28	6.5±0.1	30	6.8
2	8/36	4.1±0.2	60	4.5
3	10/57	3.7±0.3	120	4.1
4	17/79	3.4±0.1	240	3.7
5	23/102	2.8±0.2	300	3.2

由于反应开始时电子与空气和水分子碰撞,形成 NO 和 NO_2 气体及大量的 H^+ ,从而导致溶液 pH 急速下降;随着放电反应继续进行,放电产生的 NO 和 NO_2 在气液界面处与溶液反应,形成硝酸盐和亚硝酸盐,最终溶液的 pH 值从 6.8 降至 3.2,溶液呈酸性并且达到稳定.溶液中 O_3 , H_2O_2 和 NO_3^- 含量随着放电时间的增加而增加,当 O_3 增加至 3.2 mg/L, H_2O_2 增加至 102 mg/L, NO_3^- 增加至 23 mg/L 时,此时放电活性物质 H_2O_2 溶液活性物质的主要成分,通过与 H_2O_2 混合 HNO_3 配比如对比(如表 1 所示)和 H_2O_2 混合 HNO_3 配比液与小球藻混合处理(如图 8 所示),发现近似相同成分的 H_2O_2 混合 HNO_3 配比液对小球藻的失活效率影响与放电处理初期基本相同,其原因为该时期放电主要形成稳定的 H_2O_2 和硝酸盐,其成分含量与配比液成分含量相当.

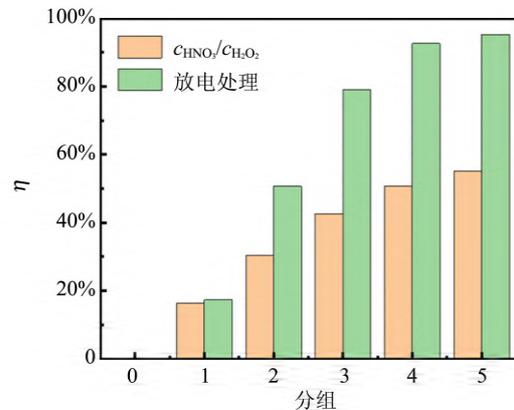


图 8 放电杀菌效率和 H_2O_2 混合 HNO_3 含量配比溶液杀菌效率对比

当放电处理时长多于 60 s 时, H_2O_2 受紫外光子辐射继续分解形成 $\cdot OH$, 其氧化电势为 2.85 eV, 远高于 H_2O_2 氧化电势(1.77 eV), 因而该阶段, H_2O_2 混合 HNO_3 配比液对小球藻的失活效率影响远低于相同条件下的放电处理效果, 因为 $\cdot OH$ 在失活过程中起主导作用。

4 结 论

基于微电极结构和阵列式电极排布形式设计了气-液放电装置, 对小球藻开展了杀灭处理研究。研究结果表明气-液放电对小球藻有明显的杀灭效果。其中放电功率、处理时间对低浓度小球藻的高效失活起重要作用。在放电功率为 15 W, 空气流速为 1 SLM 条件下, 随着放电处理时间的延长, 小球藻失活效率迅速提高。小球藻失活的主要原因为酸化条件下 H_2O_2 转变为 $\cdot OH$, $\cdot OH$ 与小球藻的相互作用使细胞及其内溶物氧化, 破坏了小球藻的细胞结构致使小球藻凋亡。

参考文献:

- [1] 梁印, 梁止水. 蓝藻治理方法概述[J]. 污染防治技术, 2011, 24(3): 66-68.
- [2] 徐大伟, 施永生, 刘伟, 等. 除藻技术的研究进展[J]. 云南化工, 2007, 34(3): 77-79.
- [3] 梁本固. 船舶压载水处理技术研究进展[J]. 价值工程, 2011, 1(26): 55-56.
- [4] 陈操, 孟祥盈, 白敏冬, 等. 基于强电离放电技术制备羟基自由基的船舶压载水处理系统设计[J]. 高电压技术, 2014, 40(7): 2238-2244.
- [5] 石凤, 张艳秋, 李艳芬, 等. 水体富营养化的预防及治理办法[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(2): 144-147.
- [6] 李和平, 于达仁, 孙文延, 等. 大气压放电等离子体研究进展综述[J]. 高电压技术, 2016, 42(12): 3697-3727.
- [7] 周玉超, 洪义, 岑祥旗, 等. 水中介质阻挡放电空气等离子体的放电特性[J]. 物理实验, 2019, 39(5): 8-12.
- [8] 孙明, 杨颜颜, 金宏力, 等. 气液两相纳秒脉冲放电反应器放电特性及其对藻类的灭活效果[J]. 高电压技术, 2015, 41(10): 3499-3504.
- [9] 李善评, 姜艳艳, 阴文杰, 等. 低温等离子体处理次甲基蓝染料废水实验[J]. 实验室研究与探索, 2013, 32(2): 17-20.
- [10] Wang S, Yang D Z, Wang W C, et al. An atmospheric air gas-liquid diffuse discharge excited by bipolar nanosecond pulse in quartz container used for water sterilization [J]. Applied Physics Letter, 2013, 103(26): 264108-4.
- [11] Machala Z, Tarabova B, Hensel K, et al. Formation of ROS and RNS in water electro-sprayed through transient spark discharge in air and their bactericidal effects [J]. Plasma Process and Polymer, 2013, 10(7): 649-659.
- [12] 潘静, 洪义, 王菊霞. 针-环式大气压 Ar 冷等离子体射流的放电特性[J]. 物理实验, 2012, 32(11): 13-18.
- [13] Malik M A, Ghaffar A, Ahmed K, et al. Synergistic effect of pulsed corona discharge and ozonation on decolorization of methylene blue in water [J]. Plasma Sources Science Technology, 2002, 11(2): 236-240.
- [14] 吕旭阳, 张雯, 杨阳, 等. 分光光度法测量小球藻数量的研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(23): 11104-11105.
- [15] 石晓蓉, 朱天宇, 陈家财. 水中臭氧浓度的检测方法[J]. 河海大学常州分校学报, 2007, 21(1): 48-52.
- [16] 李丹, 冯巍巍, 陈令新, 等. 一种基于紫外光谱法的海水硝酸盐在线监测系统[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(2): 442-444.
- [17] Qi Z H, Tian E Q, Song Y, et al. Inactivation of *Shewanella putrefaciens* by plasma activated water [J]. Plasma Chemistry and Plasma Process, 2018, 38(16): 1035-1050.
- [18] Zhou R W, Zhang X H, Bi Z H, et al. Inactivation of *Escherichia coli* cells in aqueous solution by atmospheric pressure N_2 , He, Air, and O_2 microplasmas [J]. Applied Environmental Microbiology, 2015, 81(15): 5257-5265.
- [19] Tian W, Kushner M J. Long-term effects of multiply pulsed dielectric barrier discharges in air on thin water layers over tissue: stationary and random streamers [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2015, 48(49): 494002-18.

(下转 57 页)

- [14] Wang, Y T, Duan X T, Shao M Z, et al. An a- coupled harmonic motion [J]. American Journal of Physics, 2020,88(9):760-768.
symmetrical double torsion pendulum for studying

Exploring the laws of simple harmonic motion using torsional pendulum

ZHOU Zi-dong, SHAO Ming-zhen, WANG Cai-lin, ZENG Xiao-qi, ZHANG Huan
(Department of Physics, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

Abstract: A new torsion pendulum experiment was designed to lead students to study the laws of harmonic motion, deepen their understanding of harmonic motion and mechanical similarity, and train their skill of data analysis and processing. The basic rules of harmonic motion were derived for a torsion pendulum. The experiment involved the usage of smartphone and video software, which enabled students to measure the time evolution curves of rotation angle, angular velocity, angular acceleration and energy.

Key words: harmonic motion; torsion pendulum; smartphone; video software

[责任编辑:郭 伟]

(上接 52 页)

Treating green algae biological wastewater based on gas-liquid discharge method

TIAN Jia-ning, SONG Ying, WU Yun-feng, SUN Li
(School of Physics and Material Engineering, Dalian Minzu University, Dalian 116600, China)

Abstract: Adopting the array electrode arrangement, the gas-liquid discharge device was designed based on the micro-electrode structure, and the research on the treatment of green algae biological wastewater was carried out. The influence of discharge power, treatment time and initial concentration on the inactivation efficiency of green algae were discussed. The results showed that gas-liquid discharge had a good killing effect on green algae. The inactivation efficiency of green algae increased significantly with the increase of discharge power and discharge time, and decreased sharply with the increase of its initial concentration. The results of UV-VIS absorption spectroscopy showed that the content of H_2O_2 produced during the discharge process played a key role in the lethal process of green algae.

Key words: gas-liquid discharge; micro-electrode; chlorella; inactivation

[责任编辑:郭 伟]