

低温等离子体高效净化含 PAM 废水工艺研究

荣俊锋 李龙洋 何 媛 张 晔 李伏虎 史同上

(安徽理工大学化学工程学院, 淮南 232001)

摘 要 采用低温等离子体技术处理含聚丙烯酰胺(PAM)废水,研究了放电电压、放电时间、溶液 pH 对不同浓度 PAM 溶液化学需氧量(COD)降解率的影响规律,同时还研究了不放电条件下 PAM 溶液 pH 以及放电条件下放电时间对不同浓度 PAM 溶液黏度去除率的影响,考察了放电条件下 pH 对质量浓度 1.0g/L PAM 溶液黏度去除率的影响规律。通过正交试验确定影响 PAM 溶液 COD 降解率的主次顺序为:放电时间>放电电压>溶液浓度>溶液 pH。在放电时间 5h、放电电压 40kV、PAM 溶液质量浓度 1.0g/L、pH=1.5 时,COD 降解率最佳,可达 85.74%。

关键词 低温等离子体,放电电压,聚丙烯酰胺,COD 降解率,黏度去除率

Study on efficient purification of PAM wastewater by non-thermal plasma

Rong Junfeng Li Longyang He Yuan Zhang Ye Li Fuhu Shi Tongshang

(School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001)

Abstract Non-thermal plasma was applied to treat polyacrylamide(PAM) wastewater. The influence rule of PAM wastewater initial pH value, solution concentration and discharge time, discharge voltage on COD degradation rate was investigated. At the same time, the effect of pH value and discharge time of PAM solution on the viscosity removal rate of PAM solution was also studied. Then, the effect of pH value on the viscosity removal rate of 1.0g/L PAM solution was studied separately. Through orthogonal test, the factors affecting the COD degradation rate of PAM wastewater were determined as follows: discharge time>discharge voltage>solution concentration>wastewater initial pH value. The COD highest removal rate of PAM wastewater reached 85.74%, when the optimal conditions were as follows: discharge voltage 40kV, discharge time 5h, solution concentration 1.0g/L, pH 1.5.

Key words non-thermal plasma, discharge voltage, polyacrylamide, COD degradation rate, viscosity removal rate

油田开发过程中聚合物驱三次采油技术虽然大幅度提高了石油采收率,但也产生了大量含聚丙烯酰胺(PAM)的废水。PAM 废水乳化程度高、黏度大、环境危害严重,是近年来水处理的一个难点^[1-4]。传统处理方法主要有物理法、化学法和生物法。物理法通过吸附、萃取、膜分离等物理作用去除废水中的 PAM,但该方法只是将污染物进行转移,很难破坏 PAM 的内部结构,不能根除污染物;化学法通过使用大量化学试剂与 PAM 进行化学分解反应从而实现污水净化,该方法使用的化学试剂成本较高,且化学试剂本身具有一定的毒性,易造成二次污染;生物法是利用水中微生物的代谢作用将 PAM 分解成小分子物质,但微生物对水体的环境要求较高,易受水体酸碱度及温度等影响^[5-6]。

为解决 PAM 废水难题,亟需开发一种新型、高

效、经济的水处理技术,而高级氧化技术中的新兴技术——等离子体技术就能实现这个目标。低温等离子体技术以电能作为外界能量输入,通过放电形式产生低温等离子体。该技术集高能电子辐射、臭氧氧化、光化学催化氧化的优点于一体,同时污水处理效率高、与环境兼容性好^[7-12]。本研究采用低温等离子体氧化法处理含 PAM 废水,以期为 PAM 废水净化提供理论依据和新的研究思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

模拟 PAM 废水、硫酸银、硫酸汞、浓硫酸、七水合硫酸亚铁、氢氧化钠、盐酸、邻苯二甲酸氢钾,均为分析纯;重铬酸钾、硫酸亚铁铵、邻菲罗啉,均为分析纯。

基金项目:国家级大学生创新创业训练计划项目(201910361079);安徽理工大学青年基金资助项目(12661)

作者简介:荣俊锋(1987-),男,硕士,实验师,从事等离子体废水处理研究工作。

接触调压器(TDGC2 型),浙江正泰电子股份有限公司;集成式数显仪表(DD862 型),浙江正泰电子股份有限公司;等离子体电源(CTP-2000K 型),南京苏曼等离子科技有限公司;数显集热式磁力搅拌器(DF-II 型),金城国胜实验仪器有限公司;高压探头(P6015A 型),美国泰克公司;数字式示波器(TDS2014 型),美国泰克公司;电子天平(PTF-A 型),福州普力斯特科学仪器有限公司;标准 COD 消解器(HCA-100 型),江苏泰普特电气仪表有限公司;空气压缩机(DZ-3030B 型),亿卡迪机电有限公司;旋转粘度计(NDJ-9S 型),上海平轩科学仪器厂;针板式等离子体水處理反应器,自制。

1.2 实验步骤

实验装置主要由等离子体电源和等离子体水處理反应器组成。将反应器置于磁力搅拌器上,用厚度 10mm 的石英玻璃板将两者隔开,防止系统漏电。将 200mL 模拟 PAM 废水加入等离子体水處理反应器,接通高压电源,打开回流装置,调节接触调压器,进行放电实验。在正负极之间,绝缘有机玻璃和 PAM 废水充当放电介质,形成介质阻挡放电,产生具有高能活性的低温等离子体降解废水中的 PAM。在放电电压、放电时间、PAM 废水浓度、pH 不同反应条件下取样,采用重铬酸钾法(HJ 828—2017)测定溶液 COD 值,计算 COD 降解率^[5-6]。采用旋转粘度计测定黏度值,计算黏度去除率。COD 降解率及黏度(η)去除率计算方法如下:

$$\text{COD}_{\text{降解率}} = \frac{\text{COD}_0 - \text{COD}}{\text{COD}_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_{\text{去除率}} = \frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, COD_0 为 PAM 废水溶液初始 COD 值,mg/L; COD 为处理后 PAM 废水溶液 COD 值,mg/L; η_0 为 PAM 废水溶液原始黏度,mPa·S; η 为处理后 PAM 废水溶液黏度,mPa·S。

2 结果与讨论

2.1 放电电压对 PAM 溶液 COD 降解率的影响

调整放电间距^[13-16]为 5mm(以反应器中液体表面为 0 平面,液面以上为正值,液面以下为负值,液面高度 35mm),在放电电压、放电时间不同条件下对质量浓度 0.5g/L、1.0g/L、2.0g/L 的 PAM 溶液进行放电处理,考察放电电压对不同浓度 PAM 溶液 COD 降解率的影响,结果见图 1—3。由图 1—3 可以看出:放电电压不同条件下,当放电时间为 1~3h 时,COD 降解率增加较快,之后逐渐变慢;放电

时间超过 5h 后,COD 降解率趋于平缓。原因是在稳定的放电条件下,PAM 溶液的浓度下降导致 COD 降解速率变慢。不同浓度的 PAM 溶液,其 COD 降解率随放电电压的增大,变化趋势大体相同,放电电压为 40kV 时,PAM 溶液的 COD 降解效果较好。从图 1—3 的对比也可以看出,质量浓度为 1.0g/L 的 PAM 溶液,其 COD 降解率高于质量浓度为 0.5g/L 和 2.0g/L 的 PAM 溶液。

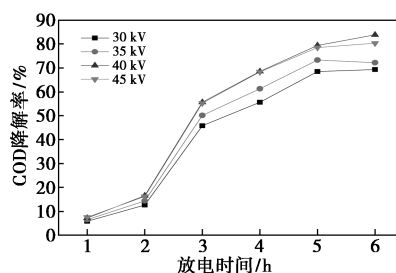


图 1 放电电压对质量浓度 0.5g/L PAM 溶液 COD 降解率的影响

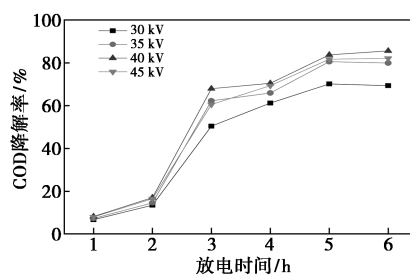


图 2 放电电压对质量浓度 1.0g/L PAM 溶液 COD 降解率的影响

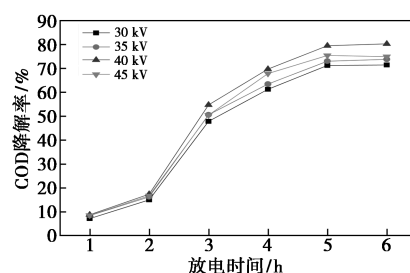


图 3 放电电压对质量浓度 2.0g/L PAM 溶液 COD 降解率的影响

2.2 放电时间对 PAM 溶液 COD 降解率的影响

在放电电压 40kV、放电间距 5mm、放电时间不同条件下,对质量浓度为 0.5g/L、1.0g/L、2.0g/L 的 PAM 溶液进行放电处理,考察放电时间对不同浓度 PAM 溶液 COD 降解率的影响,结果见图 4。由图可见,随着放电时间的延长,PAM 溶液 COD 降解率也逐渐提高。放电时间为 1~3h 时,PAM 溶液 COD 降解率提高较快;放电时间超过 5h 之后

溶液 COD 降解率开始趋于平缓。这是因为在稳定的放电条件下,随着放电时间的延长,溶液中 PAM 慢慢被消耗,导致溶液中 PAM 浓度不断降低,降解速率变慢。综合考虑经济效益和时间成本,确定放电时间为 5h, PAM 溶液质量浓度为 1.0g/L。

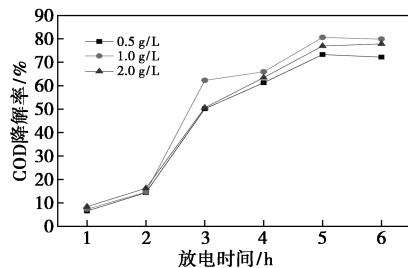


图4 放电时间对不同浓度 PAM 溶液 COD 降解率的影响

2.3 pH 对 PAM 溶液 COD 降解率的影响

取质量浓度 0.5g/L、1.0g/L、2.0g/L 的 PAM 溶液各 200mL,用氢氧化钠或盐酸溶液调整 PAM 溶液 pH。保持放电电压、放电间距不变,在 pH 不同条件下,对 PAM 溶液进行放电处理(放电时间为 1h、2h、3h、4h、5h、6h),考察 pH 对不同浓度 PAM 溶液 COD 降解率的影响,结果见图 5—7。由图 5—7 可知:随着放电时间的延长,PAM 溶液的 COD 降解率逐渐升高,但放电时间超过 5h 后 COD 降解率趋于平缓;pH = 3~5 时,放电时间为 1~2h 的 PAM 溶液 COD 降解率明显下降。原因是酸性条件下,PAM 溶液中的大分子更容易断链,降解效果

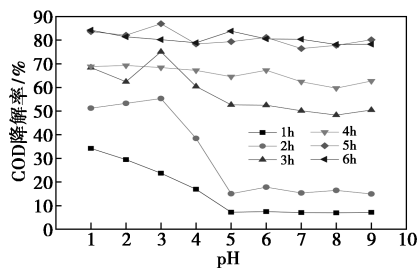


图5 pH 对质量浓度 0.5g/L PAM 溶液 COD 降解率的影响

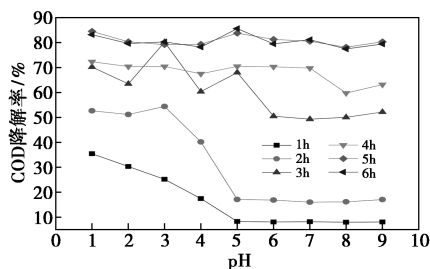


图6 pH 对质量浓度 1.0g/L PAM 溶液 COD 降解率的影响

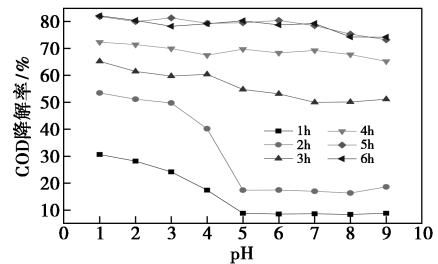


图7 pH 对质量浓度 2.0g/L PAM 溶液 COD 降解率的影响

明显,但非酸性环境没有这样的效果,所以 pH=1 时降解效果最好。

2.4 pH 对 PAM 溶液黏度去除率的影响

不经放电处理,用氢氧化钠和盐酸调节质量浓度为 0.5g/L、1.0g/L、2.0g/L 的 PAM 溶液 pH (PAM 溶液初始 pH=5),考察 pH 对不同浓度 PAM 溶液黏度去除率的影响,结果见图 8。由图可知,酸性条件下 PAM 溶液的黏度去除率很高,原因是酸性条件下溶液中 PAM 链状结构被破坏,降低了分子间的相互作用力,导致溶液黏度变小。而碱性溶液不能破坏 PAM 的链状结构。为了降低 PAM 溶液黏度同时兼顾经济效益,确定溶液 pH=4。

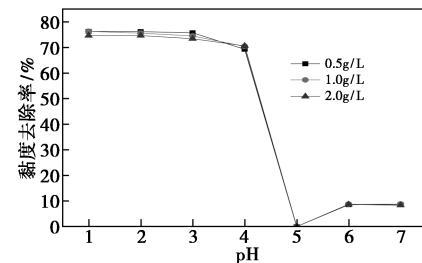


图8 pH 对不同浓度 PAM 溶液黏度去除率的影响

2.5 放电时间对 PAM 溶液黏度去除率的影响

取质量浓度 0.5g/L、1.0g/L、2.0g/L 的 PAM 溶液各 200mL,分别放入低温等离子体水处理反应器,调节放电电压为 40kV,在放电时间 1h、2h、3h、4h 条件下对 PAM 溶液进行处理,考察放电时间对不同浓度 PAM 溶液黏度去除率的影响,结果见图 9。由图可知:PAM 溶液质量浓度为 0.5g/L、1.0g/L 时,放电时间超过 1h 后溶液黏度去除率基本不再变化;在放电时间相同条件下,PAM 溶液质量浓度为 1.0g/L 时其黏度去除率最大;但 PAM 质量浓度为 2.0g/L 时,放电时间达到 3h 溶液黏度去除率才趋于稳定。原因是 PAM 溶液质量浓度较高时,放电时间也较长。考虑到经济效益,确定放电时间要大于等于 1h。

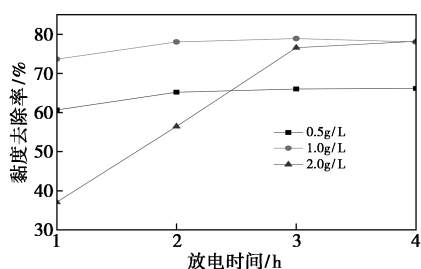


图9 放电时间对不同浓度 PAM 溶液黏度去除率的影响

2.6 pH 对质量浓度 1.0g/L 的 PAM 溶液黏度去除率的影响

使用氢氧化钠和盐酸调节质量浓度 1.0g/L 的 PAM 溶液 pH, 将 pH 控制在 1、2、3、4、5、6、7。取 200mL pH 不同的 PAM 溶液, 放入低温等离子体水处理反应器, 调节放电电压为 40kV, 对 PAM 溶液进行放电处理(放电时间为 1h、2h、3h、4h), 考察 pH 对质量浓度 1.0g/L 的 PAM 溶液黏度去除率的影响, 结果见图 10。由图可知, 不调节 pH 时(溶液初始 pH=5), 溶液黏度去除率最高, 但并不表示不调试 pH, 单独进行放电是最好的黏度去除方法。结合图 6—8 进行综合考虑, 确定将 PAM 溶液 pH 控制在 1 再进行放电处理, 黏度去除效果最佳。

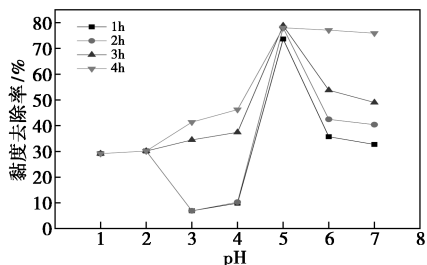


图10 pH 对质量浓度 1.0g/L PAM 溶液黏度去除率的影响

2.7 正交试验

在单因素实验基础上, 以 PAM 溶液质量浓度、放电电压、放电时间、PAM 溶液 pH 为变量因素设计了 $L_9(3^4)$ 正交试验。正交试验影响因素及因素水平取值见表 1, 正交试验设计及试验结果见表 2。正交试验结果分析见表 3。

表 1 正交试验影响因素及因素水平取值

水平号	因素			
	A[溶液质量浓度/(g·L ⁻¹)]	B(放电电压/kV)	C(放电时间/h)	D(溶液 pH)
1	0.5	35	3	0.5
2	1.0	40	4	1.0
3	2.0	45	5	1.5

表 2 正交试验设计及试验结果

试验号	A [溶液质量浓度/ (g·L ⁻¹)]	B (放电 电压/kV)	C (放电 时间/h)	D (溶液 pH)	COD 降解率/ %
1	0.5	35	3	0.5	61.25
2	0.5	40	4	1.0	79.42
3	0.5	45	5	1.5	80.33
4	1.0	35	4	1.5	80.58
5	1.0	40	5	0.5	85.63
6	1.0	45	3	1.0	69.34
7	2.0	35	5	1.0	73.81
8	2.0	40	3	1.5	69.73
9	2.0	45	4	0.5	75.42

表 3 正交试验结果分析

因素代号	K_1	K_2	K_3	k_1	k_2	k_3	极差 R
A	221.00	235.55	218.96	73.67	78.52	72.99	16.59
B	215.64	234.78	225.09	71.88	78.26	75.03	19.14
C	200.32	235.42	239.77	66.77	78.74	79.92	39.45
D	220.30	222.57	230.64	74.10	74.19	76.88	10.34

注: K_i 表示对应水平 COD 降解率的加和值($i=1,2,3,\dots$); k_i 表示 COD 降解率的平均值($i=1,2,3,\dots$)。

结合表 2—3 可知, 影响 PAM 溶液 COD 降解率的主次顺序为: 放电时间 > 放电电压 > 溶液质量浓度 > 溶液 pH。最好的水平组合为 $A_2B_2C_3D_3$, 即放电时间 5h、放电电压 40kV、PAM 溶液质量浓度 1.0g/L、pH = 1.5。在此条件下进行验证实验, COD 降解率达到 85.74%。

3 结论

采用低温等离子体技术对 PAM 废水进行净化处理, 等离子体产生的高能活性粒子具有极强的氧化性, 废水处理效率高^[13-16]。研究了放电时间、放电电压和 PAM 初始 pH、溶液浓度对 COD 降解率的影响规律。在单因素实验基础上通过正交试验, 确定了影响 PAM 溶液 COD 降解率的主次顺序, 在放电时间 5h、放电电压 40kV、PAM 溶液质量浓度 1.0g/L、pH = 1.5 时, COD 降解率可达 85.74%。同时研究了不放电条件下 pH 以及放电条件下放电时间对 PAM 溶液黏度去除率的影响。结果表明, PAM 溶液黏度去除率规律与 COD 降解率一致。

参考文献

- [1] Ma Jiangya, Fu Kun, Fu Xue, et al. Flocculation properties and kinetic investigation of polyacrylamide with different cationic monomer content for high turbid water purification[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 182: 134-143.
- [2] Fares Almomani, Banu Ormeci. Measurement of polyacrylamide polymers in water and wastewater using an in-line UV-Vis spectrophotometer[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 2(2): 765-772.
- [3] 闫佳, 张东晨, 徐敬尧, 等. 煤泥对含聚污水中聚丙烯酰胺的吸附动力学研究[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(2): 185-190.
- [4] Saeed Farrokhpay, Lev Filippov. Aggregation of nickel laterite ore particles using polyacrylamide homo and copolymers with different charge densities[J]. Powder Technology, 2017, 318: 206-213.
- [5] 荣俊锋. 等离子体协同紫外光催化净化聚丙烯酰胺废水[J]. 应用化工, 2016, 45(8): 1535-1538.
- [6] 荣俊锋, 陆雪玉, 张帅, 等. 填料吸附-等离子体氧化协同处理苯酚废水[J]. 环境工程, 2016, 45(12): 53-57.
- [7] 屈广周, 李杰, 梁冬丽, 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.
- [8] Tichonovas M, Krugly E, Racys V, et al. Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 229(8): 9-19.
- [9] 王保伟, 董博, 刘震, 等. 非平衡等离子体降解废水中有机污染物研究进展[J]. 环境工程学报, 2015, 9(10): 4613-4622.
- [10] Biljana P D, Goran M R, Bratislav M O, et al. Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(2): 763-771.
- [11] Wen Y Z, Shen C S, Ni Y Y, et al. Glow discharge plasma in water: a green approach to enhance ability of chitosan for dye removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 201-202(1): 162-169.
- [12] Valsero M H, Molina R, Schikora H, et al. Removal of cyanide from water by means of plasma discharge technology[J]. Water Research, 2013, 47(4): 1701-1707.
- [13] Rong Junfeng, Zhu Kaixun, Chen Minggong. Study on purification technology of polyacrylamide wastewater by non-thermal plasma[J]. Plasma Science and Technology, 2019, 21(5): 054008.
- [14] 陈明功, 齐永涛, 张鑫敏, 等. 低温等离子体与絮凝剂处理印染废水的协同效应[J]. 中国环境科学, 2010, 30(9): 1207-1212.
- [15] 盛楠, 陈明功, 孙逸玫, 等. 低温等离子体协同填料床吸附净化甲醇废水[J]. 中国环境科学, 2017, 68(6): 2546-2554.
- [16] 陈明功, 荣俊锋, 余东旭, 等. DBD反应器中催化剂颗粒直径对放电功率的影响[J]. 高校化学工程学报, 2012, 26(5): 889-894.

收稿日期: 2018-10-09

修稿日期: 2019-11-16

朗盛 Tepex 材料加固儿童座椅头枕

特殊化学品公司朗盛的 Tepex 连续纤维增强热塑性复合材料在许多领域中都拥有巨大的应用潜力, 包括轻质结构安全部件。作为技术展示而研发的儿童座椅头枕, 通过颗粒泡沫复合注塑(PCIM)工艺制造而成, 充分展现了这种材料的技术优势和应用前景。“与商业化生产的其他部件相比, 由 Tepex 制成的嵌件有效减轻头枕重量达 30%, 确保优异的防撞性能的同时简化生产工艺。”朗盛高性能材料(HPM)业务部 Tepex 汽车集团轻质结构专家 Klaus Vonberg 博士介绍道。Tepex 由位于德国布里隆的朗盛子公司 Bond-Laminates GmbH 研发制造。

为了制造头枕, 项目合作伙伴在 PCIM 的基础上开发了一种替代生产工艺。为了在各个位置加固头枕同时减轻重量, 他们采用了由 Tepex dynalite 104-FG290(4)/47%制成的定制嵌件, 这种聚丙烯基复合材料通过两层连续玻璃纤维粗纱进行加固。使用带有转向板的注塑工具, 通过(一步法)工艺制造出嵌件, 并反向注入短玻璃纤维增强聚丙烯化合物, 将头枕、靠背等的支撑结构加以整合。然后, 使用基于发泡聚丙烯(EPP)的颗粒泡沫在第二种工具中对预制嵌件进行反向发泡。

相比之下, 目前多数头枕使用多个独立部件进行批量生产。由长玻璃纤维增强聚丙烯制成支撑结构, 再用 4 个聚丙烯支承销与单独发泡的 EPP 部件组装在一起。“高度集成的新生产工艺不仅比以前的工艺更节能, 而且还能

直接生产出成品部件。由此可将零件总数从 6 个减少到 1 个, 从而降低物流方面的生产成本和所需的机器费用,”开姆尼茨工业大学科学助理兼 ZIM 项目负责人 Norbert Schramm 介绍道。当前的玻璃纤维头枕部件可减重约 26%, 而且仍有进一步的减重潜力。Schramm 表示: “如果在复合材料半成品和注塑材料中使用碳纤维的增强材料, 则组装件的重量将减少近 30%。”

项目合作伙伴的开发重点和任务各不相同。例如, SLK 负责挑选材料, 分析复合附着力, 设计结构并进行拓扑优化; Polycomb 的职责包括展示产品的开发和设计、原型生产以及系统概念优化; Avionaut 则负责分析载荷分布, 研究设计结构, 并在实际碰撞测试中检测头枕和整个座椅的撞击性能; 而朗盛则帮助项目合作伙伴挑选材料, 协助完成了混合成型工艺开发等任务。

朗盛预见 Tepex 材料和新生产工艺的广阔应用前景, 例如婴儿背带、靠背和扶手, 采用全新复杂座椅概念的自动驾驶汽车座椅壳, 以及穿梭巴士、VIP 巴士和家庭巴士的舒适座椅壳。轻质座椅对电动汽车尤为有益。“作为 HiAnt 客户服务的一部分, 我们帮助项目合作伙伴开发应用这类部件以及相关工艺。我们的服务包括悬垂模拟、工具设计以及 Tepex 嵌件加热变软后的处理技巧。我们还支持批量生产工艺的实施,” Vonberg 说道。(新型)