



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202004050

中图分类号 X703

文献标识码 A

闫欣, 依成武, 毛丹妮, 等. 纳米氧化锌协同介质阻挡放电等离子体降解双酚 A[J]. 环境工程学报, 2021, 15(1): 152-161.

YAN Xin, YI Chengwu, MAO Danni, et al. Degradation of bisphenol A by dielectric barrier discharge plasma combined with nano-ZnO[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(1): 152-161.

纳米氧化锌协同介质阻挡放电等离子体降解双酚 A

闫欣, 依成武, 毛丹妮, 陈为强, 靳佳奇, 王慧娟*

江苏大学环境与安全工程学院, 镇江 212013

第一作者: 闫欣(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 介质阻挡放电等离子体技术。E-mail: 2234809200@qq.com

*通信作者: 王慧娟(1980—), 女, 博士, 教授。研究方向: 等离子体高级氧化技术。E-mail: hjwang@ujs.edu.cn

摘要 建立了介质阻挡放电等离子体(DBDP)和纳米氧化锌(ZnO)相协同的难降解有机物降解体系,以双酚A(bisphenol A, BPA)作为目标污染物,考察了协同体系中ZnO的不同添加浓度、不同载气种类、溶液不同初始pH对BPA降解效率及能量利用率的影响,同时考察了在相同操作参数条件下,不同自由基捕获剂对BPA降解效果的影响规律,以说明不同活性氧物种在降解过程中的贡献情况,并测定了不同操作条件下溶液COD和UV-vis光谱的变化。结果表明:DBDP/ZnO协同体系中ZnO的最优添加浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,该操作条件下,反应40 min后,BPA的降解率为85.4%,能量利用率为 $0.32\text{ g}\cdot(\text{kWh})^{-1}$;当体系的初始pH为酸性、载气为氧气时,更利于BPA的降解;反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 O_2^- 及电子浓度的减少均会削弱BPA的降解效果;催化剂的添加和载氧气条件有利于提高BPA的可生化性。以上研究结果对拓宽金属氧化物材料及低温等离子体水处理技术的应用范围具有一定的参考价值。

关键词 介质阻挡放电等离子体; 纳米氧化锌; 协同体系; 双酚A; 降解率

近年来,工业排水的成分日益复杂,传统的废水处理技术难以高效处理水体中的难降解污染物。高级氧化技术(advanced oxidation technologies, AOTs)是随着水处理技术发展与进步出现的新型技术,其特点是通过各种过程产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)及其他活性氧物种氧化环境中的难降解有机污染物,促使有机物最终氧化降解为 CO_2 、 H_2O 及其他无机离子,其具有减少甚至消除二次污染的优点。常用的处理难降解有机废水的高级氧化技术有Fenton法^[1-2]、光催化法^[3-4]、超临界水氧化法^[5]、超声法^[6-7]、低温等离子体法^[8]等。介质阻挡放电等离子体(dielectric barrier discharge plasma, DBDP)作为低温等离子体的一种^[9],是一种将绝缘介质插入放电空间的气体放电形式,由于放电电极与介质壁紧贴,放电电场强,可以产生高浓度的活性氧物质,包括 O_3 、 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}$ 、 O_2^- 等,其中 $\cdot\text{OH}$ 的氧化性最强,是降解难降解有机污染物的主要物质。然而,该技术存在着能量利用率低、放电体系激发的光能和其他能量不能够被充分利用等缺点。因此,研发更高效的处理方法是该技术的主要发展方向之一。

已有研究表明,催化剂的添加可以实现对低温等离子体体系中不同物化效应的正向激活。陈

收稿日期: 2020-04-09; 录用日期: 2020-06-04

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(21876070)

颖^[10]采用 DBDP 水上等离子协同 TiO₂ 光催化术对 17 β -雌二醇进行了降解, 处理 30 min 后, 单独 DBDP 体系对 17 β -雌二醇去除率仅为 72%, 而向 DBDP 体系中投加 TiO₂ 光催化剂后 17 β -雌二醇的去除率提高了 22%。王慧娟等^[11]以酸性橙 II 作为目标污染物, 建立了脉冲放电/活性炭协同脱色体系。在反应 60 min 后, 脉冲放电/活性炭体系中染料的脱色效率较单独脉冲放电体系提高 30%。SHEN 等^[8]研究了 Fe²⁺协同脉冲放电降解苯酚的过程, 结果表明, 加入 Fe²⁺比未加 Fe²⁺时的苯酚降解率提高了 24%。以上研究表明, 低温等离子体协同催化技术可以应用于废水的处理, 提高了废水处理效率。

纳米氧化锌 (ZnO) 作为一种过渡金属氧化物, 同 TiO₂ 半导体光催化材料类似, 以高稳定性、价廉、无毒等优势在光催化领域里倍受青睐^[12-13]。有研究证明, ZnO 不仅可以催化 O₃ 生成 \cdot OH, 进而以更快的速度氧化有机物^[14-15], 还可以催化 H₂O₂ 生成 \cdot OH, 有研究^[16]发现, 同等条件下的 ZnO/H₂O₂ 光化学体系较 TiO₂/H₂O₂ 光化学体系对有机物具有更优的降解效果。结合 DBDP 作用过程紫外光、O₃ 和 H₂O₂ 各物理和化学效应共存的优势, 本研究考虑将纳米 ZnO 引入 DBDP 反应体系, 协同处理水体有机污染物, 验证其催化作用及效果。与纳米 TiO₂ 的单纯光催化作用相比, 纳米 ZnO 不仅可以充分利用 DBDP 体系的光效应, 还可以与 DBDP 体系中产生的 H₂O₂ 及 O₃ 作用, 形成多效催化, 促使放电体系中有更多的 \cdot OH 生成, 达到提高难降解有机污染物的处理效果的目的, 同时提高 DBDP 体系的能量利用效率。

基于此, 本研究以 BPA 这一典型的环境内分泌干扰物为目标污染物, 建立了 DBDP/ZnO 协同水处理体系。考察了 DBDP/ZnO 协同体系中催化剂的添加量、载气种类、溶液初始 pH 对 BPA 降解率及能量利用效率的影响, 同时考察了不同自由基捕获剂的对 BPA 降解的影响, 以及体系中 COD 的去除和 BPA 溶液 UV-vis 光谱的变化, 以期为该协同体系的进一步应用提供实验基础。

1 实验材料装置及方法

1.1 实验材料

研究使用 BPA(分析纯) 配制目标模拟废水。实验所需纳米 ZnO 采用水热合成法制备, 制备方法如下^[17]: 以无水乙醇为溶剂, 配制 0.1 mol·L⁻¹ 乙酸锌溶液以及 0.8 mol·L⁻¹ 氢氧化钠溶液。将 40 mL 氢氧化钠溶液用滴定管缓慢滴入 40 mL 乙酸锌溶液中, 同时进行磁力搅拌至乳白色溶液。将得到的溶液移至 100 mL 的聚四氟乙烯内胆中并密封, 在烘箱中 150 °C 保温 2 h 后取出, 冷却至室温后, 离心得到沉淀物, 用无水乙醇洗涤所得产物 4 次。置于 60 °C 烘箱内干燥 12 h 得到纳米 ZnO 产物。所制备的纳米 ZnO 产物表征结果如图 1 所示。图 1(a) 为水热法制备的纳米氧化锌的 XRD 图谱, 其中纳米氧化锌在 31.7°、34.4°、36.5°、47.5°、56.6°、62.9°、67.9°、69.1°、72.6° 处均存在明显的晶面峰, 分别对应 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)、(201)、(004) 晶面, 制备的纳米 ZnO 的峰与 JCPDS 卡上列出的 ZnO(00-036-1415) 的标准图一致, 这表明制备的 ZnO 具有六方纤锌矿

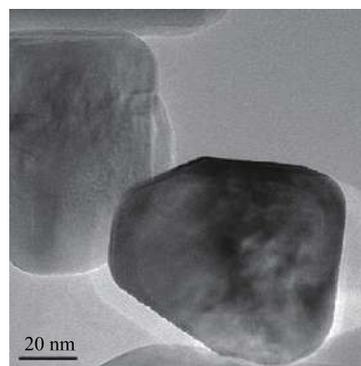
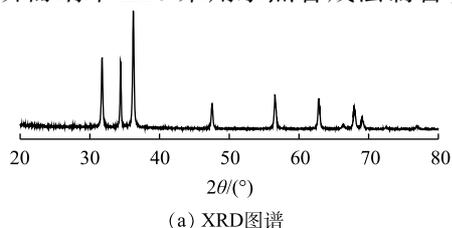


图 1 纳米 ZnO 的 XRD 图谱和 TEM 图像
Fig. 1 XRD and TEM images of the Nano-ZnO

结构,其中(101)的峰强度最高,证明ZnO晶体是沿着(101)方向生长的;没有多余杂质峰,表明制备的ZnO纯度较高。图1(b)为ZnO的TEM图像,可见所制备的样品为片状,直径约为80 nm,具有多边形边界,厚度约为40 nm。

1.2 实验装置

实验系统如图2所示,实验系统由供电系统、电气检测系统、载气系统、反应系统4个部分构成。供电系统包括低温等离子体实验电源、接触调压器。电气检测系统由示波器、电压探头、电流探头组成。载气系统包括气泵以及流量计。

反应系统的构成如图3所示,反应器的主体是一个透明玻璃圆筒,通过紧缠在玻璃圆筒外部的铝箔胶带连接接地电极,弹簧状不锈钢(线径4 mm)为高压电极,紧贴高压电极的注射器状石英玻璃管(壁厚2 mm、内径40 mm)为介质。在实验过程中,气体由进气口进入,在石英管进行放电后,经由与石英管相连的曝气石释放到目标水体中。曝气过程有利于催化剂在反应器内部的均匀分布。

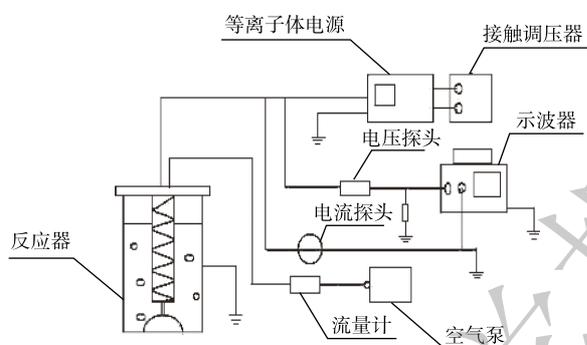


图2 实验系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental system

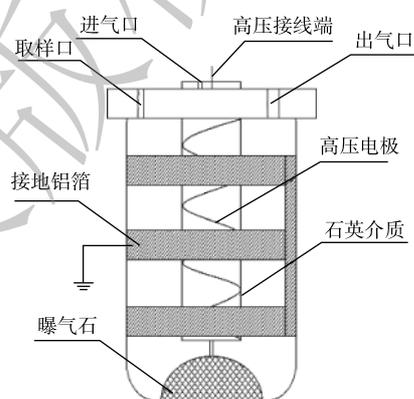


图3 反应器结构

Fig. 3 Structure of the reactor

1.3 实验方法

实验所用目标废水由BPA和去离子水配制,实验时溶液的初始浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,经测量初始pH为6.8,单次实验所用废水的体积为500 mL,每次放电总时间为40 min,每隔10 min取样2 mL测定液相BPA残留浓度。溶液pH由pH计(Orion 828)测定;使用岛津-2600紫外分光光度计对废水进行全波段扫描;污染物的可生化性由COD测量(连华科技5B-3A)进行检测;使用Waters 2489高效液相色谱仪测定降解过程中残留的BPA浓度,计算BPA的降解率,所使用的液相条件为:流动相为70%的乙腈(色谱纯)和30%的超纯水,以 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速通过Waters C18色谱柱,设置检测波长为276 nm。本研究所有结果均测定3次,取平均值作为最终实验结果,以保证实验的准确性。本研究根据式(1)计算能量利用效率 G_{50} 。

$$G_{50} = 0.5C_0 / (E \cdot t_{50}) \quad (1)$$

式中: G_{50} 为能量利用效率, $\text{g}\cdot(\text{kWh})^{-1}$; C_0 为反应物初始质量浓度, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; t_{50} 为反应物被降解50%时所用的时间,h; E 为相对能量密度,表示等离子体废水处理装置单位体积内所注入的能量, $\text{kW}\cdot\text{L}^{-1}$,可根据式(2)进行计算。

$$E = P/V \quad (2)$$

式中: P 为电源系统的功率,kW; V 为装置处理的溶液体积,L。

$$P = fCS \quad (3)$$

式中： f 为输出电压频率，Hz； C 为实验电源内部取样电容，F； S 为利萨如图形面积。

2 结果与讨论

2.1 催化剂浓度的影响

研究首先对比考察了放电电压为 5 kV、载气气体为空气、进气量为 $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时，不同浓度的催化剂对 BPA 降解率以及体系能量利用率的影响，同时对比了单独 DBDP 作用和单独纳米 ZnO ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 吸附对体系中 BPA 的降解率和能量利用效率的影响，结果如图 4 所示。由图 4(a) 可见，随着放电处理时间的延长，在 DBDP 单独作用体系和 DBDP/ZnO 协同体系中，BPA 的降解整体呈上升趋势，且协同体系较单独的 DBDP 体系对 BPA 降解率更高。当处理时间为 40 min 时，单独 DBDP 体系与单独 ZnO 吸附体系的降解率分别为 68.5% 和 7.9%，在催化剂浓度为 25、50、 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，所对应的 BPA 降解率分别为 70.8%、85.4% 和 77.2%。在催化剂添加量为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，BPA 的降解率达到最大，与未添加催化剂的体系相比，降解率提高了 17.0%。图 4(b) 归纳了相同条件下，不同浓度的催化剂对系统的能量利用率^[18]的影响规律。结果表明，催化剂的添加显著提高了系统的能量利用率，当 ZnO 添加浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的能量利用率最高，为 $0.32 \text{ g}\cdot(\text{kWh})^{-1}$ ，而在单独 DBDP 体系中的 G_{50} 仅为 $0.157 \text{ g}\cdot(\text{kWh})^{-1}$ ，这是由于在介质阻挡放电过程中产生 O_3 、 H_2O_2 等活性离子，纳米 ZnO 既可以催化 O_3 、 H_2O_2 生成氧化性更强的 $\cdot\text{OH}$ ^[14]，同时也可以利用体系中产生的紫外光进行光催化作用生成 $\cdot\text{OH}$ ^[19]，使整个系统的能量利用率提高，从而达到更好的处理效果。然而，当催化剂浓度继续提高至 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，催化效果反而降低，且系统的能量利用率下降至 $0.28 \text{ g}\cdot(\text{kWh})^{-1}$ ，与 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 相比，降低了 $0.04 \text{ g}\cdot(\text{kWh})^{-1}$ 。这可能由 2 个原因导致的：一是由于催化剂添加量过大时，多余的催化剂产生团聚，使催化剂的效果降低，从而降低了污染物的去除率以及系统的能量利用率^[20-21]；二是当催化剂浓度增加后，溶液中的悬浮颗粒增多，导致紫外光的透射性降低，进而阻碍了等离子体通道内光效应对 ZnO 光催化活性的诱导，最终导致 BPA 降解率下降^[22]。因此，适量催化剂的添加有利于提高 DBDP 体系的能量利用率，有利于污染物的去除。

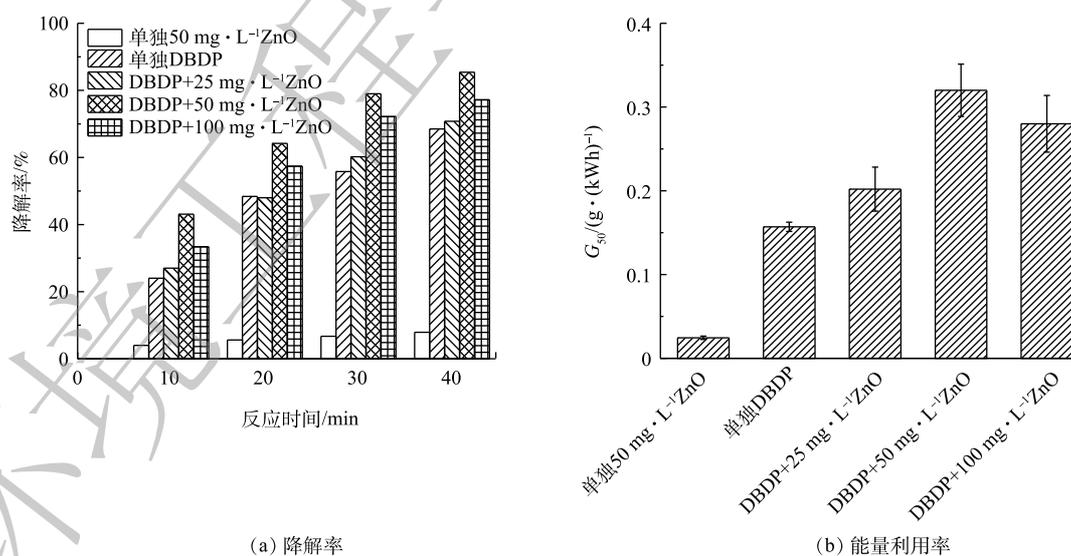


图 4 不同催化剂浓度下 BPA 的降解

Fig. 4 BPA degradation under different conditions of ZnO addition

2.2 载气种类的影响

在介质阻挡放电体系中，气体在放电空间被电离，从而产生活性粒子。因此，载气种类会极大的影响到放电体系中活性氧物质的种类及数量。考察了载气分别为氧气、空气、氮气时 BPA 降

解率的变化。研究过程中 ZnO 的添加浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、电压为 5 kV 、载气量为 $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。图 5 反映了不同载气种类下 BPA 的降解效果。

添加催化剂的协同体系中的 BPA 降解率变化结果如图 5(a) 所示。可以看出, 在氧气条件下, 在处理时间为 20 min 时, BPA 的降解率达到了 100% , 与相同处理时间的空气和氮气条件下分别提高了 35.8% 和 78.2% 。而根据图 5(b) 可知, 当载气种类为氧气时, G_{50} 为 $1.82 \text{ g}\cdot(\text{kWh})^{-1}$, 其远远高于空气 ($0.32 \text{ g}\cdot(\text{kWh})^{-1}$) 和氮气条件 ($0.098 \text{ g}\cdot(\text{kWh})^{-1}$) 下的能量利用效率。

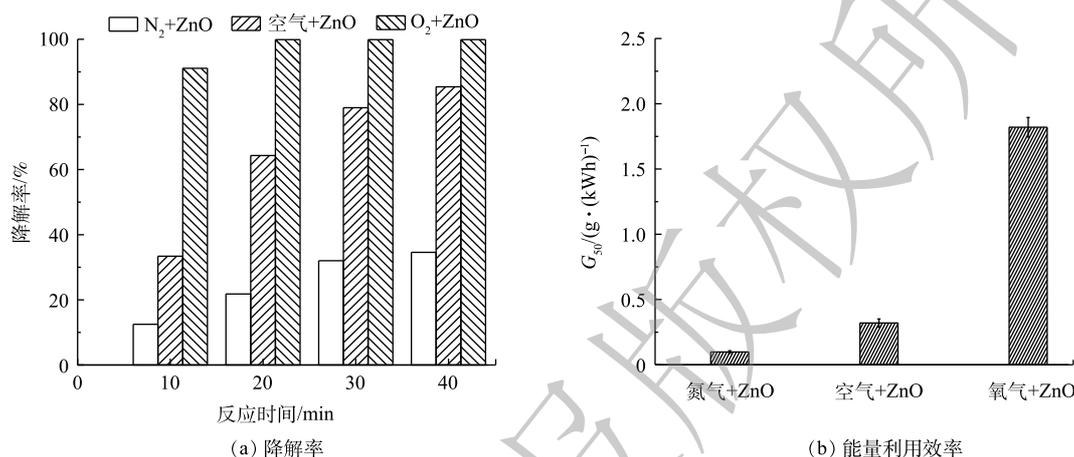


图 5 不同载气种类下 BPA 的降解

Fig. 5 BPA degradation under different conditions of carrier gas

由此可见, 载入气体的氧分子越多, 系统的能量利用效率越高, 降解效果越好。这是由于当氧分子载入放电系统时, 氧分子与高能电子碰撞产生 $\cdot\text{O}$ (式(4))。



$\cdot\text{O}$ 既可以氧化 BPA 分子, 也可以在体系中转化为 O_3 , 对有机物产生降解的作用, 而在有催化剂存在的体系, 纳米 ZnO 催化剂可以将 O_3 转化成氧化性更强的活性氧粒子, 提高系统中高效活性粒子的浓度^[15]。因此, 氧气系统的氧化性更强, 催化效果更好, BPA 的降解率更高。空气中的氧气含量约占 21% , 所以空气条件下的降解效果次之。而当载入气体为氮气时, 降解 40 min 后, BPA 的降解率仅为 34.6% , 这是因为在介质阻挡放电通道内, 氮气更不易分离, N_2 在放电过程中的分离过程^[23-24]如式(5)所示。



当氮气作为载气时, 体系中的氧化物质主要为 $\cdot\text{N}$, 氧化能力更弱, 因此, 在氮气体系中 BPA 的降解率最小。空气中的氧气含量约占 21% , 氮气占 70% , 所以在空气条件下的能量利用率及 BPA 降解率介于氧气和空气之间。

2.3 pH 的影响

溶液初始 pH 影响 DBDP 体系中活性物质的产生。实验选取电压为 5 kV , 载气为空气, 进气量为 $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 纳米 ZnO 浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 实验选取 pH 分别为 2 、 4 、 6.8 、 8 、 10 , 考察不同 pH 下 BPA 的降解效果。DBDP 与纳米 ZnO 协同系统中, 溶液初始 pH 对 BPA 降解率的影响如图 6 所示。由图 6(a) 可以看出, 相对于中性和碱性溶液, 酸性溶液更有利于 BPA 的降解, 当 pH 为 2 、 4 、 6.8 、 8 、 10 时对应的 BPA 降解率分别为 88.3% 、 85.4% 、 83.9% 、 76.7% 和 68.6% 。当 $\text{pH}=2$ 时, 比 $\text{pH}=10$ 的条件下 BPA 的降解率高出 19.7% 。图 6(b) 为 pH 对 DBDP/ZnO 体系的能量利用率的影响。结果表明, 随着 pH 的增大, 系统的能量利用率逐渐减小。此外, 测定了 DBDP/ZnO 体系中,

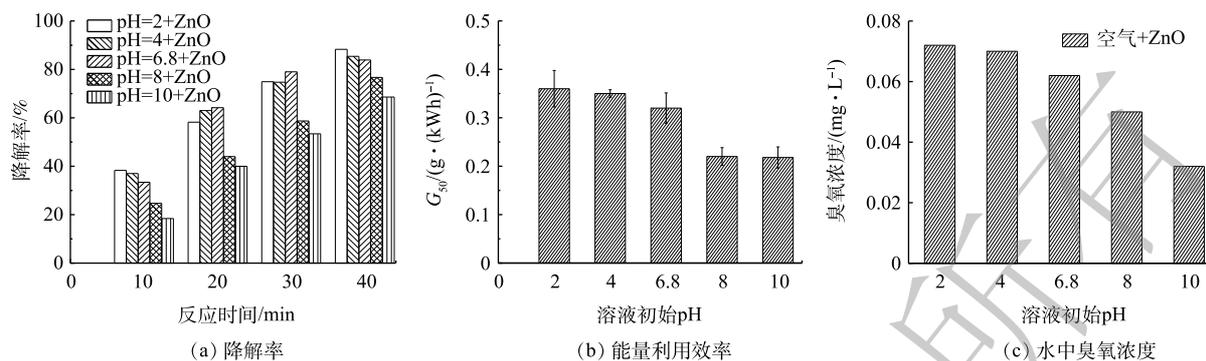


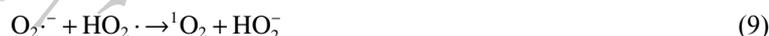
图 6 不同 pH 下 BPA 的降解

Fig. 6 BPA degradation at different initial pHs of solution

放电 40 min 时的臭氧浓度，当溶液初始 pH=2 时，臭氧浓度为 $0.072 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，且随着 pH 的增大，臭氧浓度逐渐降低，当 pH=10 时，水体中的臭氧浓度仅为 $0.032 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，如图 6(c) 所示。这主要是因为介质阻挡放电可以产生大量的臭氧，臭氧在酸性条件下溶解性较强，更加稳定，特别是臭氧能快速的破坏苯环结构，使 BPA 的浓度降低^[25]。此外，在碱性条件下，反应过程中会产生碳酸根离子等中间产物，可以对自由基进行捕收，导致降解 BPA 分子的活性物质浓度大大减少。

2.4 自由基捕获剂的影响

在介质阻挡放电的过程中会产生自由基降解水中的污染物，有研究^[26-27]证明，在水中过氧化氢与 $\cdot\text{OH}$ 生成的 $\text{HO}_2\cdot$ 会导致 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的形成。而 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 可以反应生成 $^1\text{O}_2$ ，如式 (6)~式 (9) 所示。



为了证明在 BPA 过程中起作用的自由基，本研究使用三乙烯二胺、磷酸二氢钠、苯醌和异丙醇分别作为 $^1\text{O}_2$ 、电子、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂。考察了在 DBDP/纳米 ZnO 体系中，捕获剂的添加对 BPA 降解率的影响。添加的捕获剂浓度均为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，实验结果如图 7 所示。

与未添加捕获剂相比，捕获剂的添加均导致 BPA 的降解率降低，由图 7 可知，在降解 40 min 后，三乙烯二胺、磷酸二氢钠、苯醌和异丙醇的添加分别使得 BPA 的降解率降低了 26.3%、34.2%、41.7%、40.5%。这说明 $^1\text{O}_2$ 、电子、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 均在 DBDP/ZnO 体系降解有机物的过程中起重要作用。

为了进一步说明系统中活性氧物质的影响，对相同操作条件下的臭氧浓度进行检测，结果如图 8 所示。在未添加捕获剂时，空气体系下降解 40 min 后的臭氧浓度为 $0.073 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，氧气体系下的臭氧浓度远远高于空气体系，为 $1.984 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在添加捕获剂之后，40 min 后的臭氧浓度均有所下降，进一步证明了 $^1\text{O}_2$ 、电子、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 是 DBDP/ZnO 体系的关键活性物质。

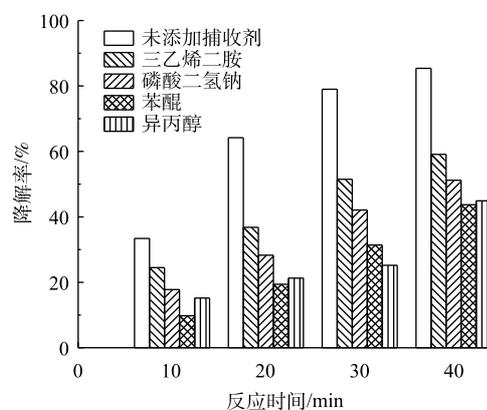


图 7 不同自由基捕获剂的添加对降解率的影响

Fig. 7 Effect of the addition of different scavengers on BPA degradation

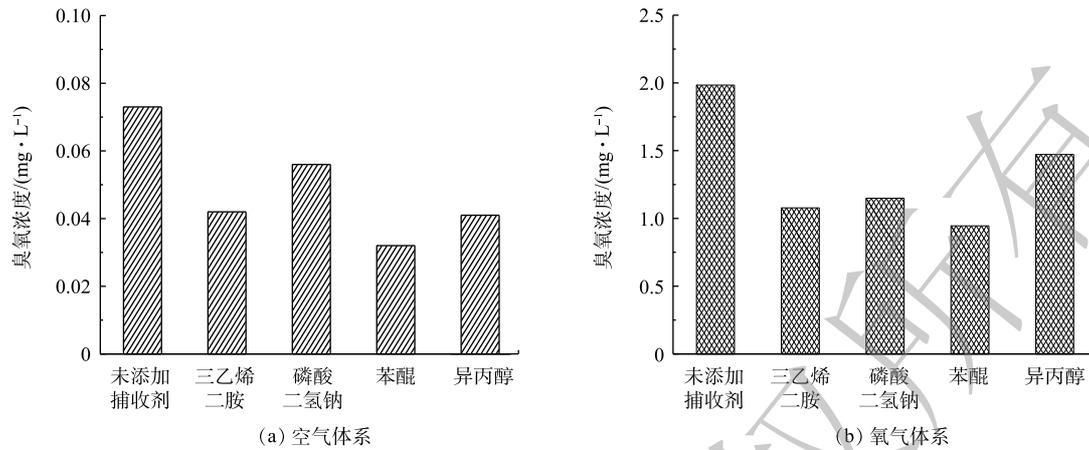


图8 不同捕获剂的添加对臭氧浓度的影响

Fig. 8 Effect of different scavenger addition on ozone concentration

2.5 COD 的去除

在介质阻挡放电降解 BPA 时,会产生各种中间产物,中间产物继续降解生成 H₂O 和 CO₂。溶液 COD 值可以表示水体的可生化性。图 9 为 40 min 放电处理后,不同反应体系中 BPA 溶液的 COD 去除率。以空气为载气时,单独 DBDP 体系和 DBDP/ZnO 体系中 BPA 溶液的 COD 去除率分别为 22.2% 和 26.7%,而以 O₂ 为载气的 2 种反应体系中 COD 去除率分别为 62.2% 和 68.9%。由此可见,添加催化剂可以提高 BPA 溶液的可生化性,与空气为载气的体系相比,氧气载气体系中可产生更多的活性氧物种,从而促成 BPA 更有效的降解,进而提高了 BPA 溶液的可生化性。

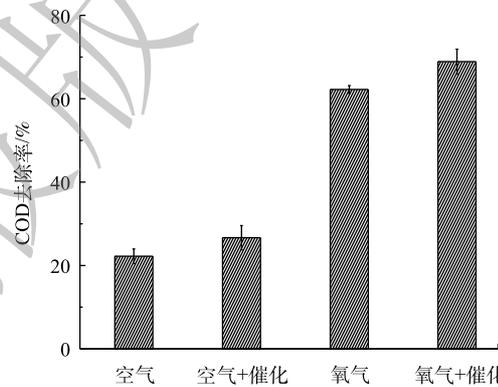


图9 不同反应体系中 BPA 溶液的 COD 去除率

Fig. 9 COD removal from the BPA solution in different reaction systems

2.6 BPA 降解过程的紫外全波段扫描

为了更系统的表现 BPA 的降解过程,使用紫外-可见全波段扫描仪对 BPA 的降解过程进行检测,图 10 分别表示空气条件、空气/纳米 ZnO 条件、氧气条件下 BPA 降解过程的紫外-可见全波段扫描图。

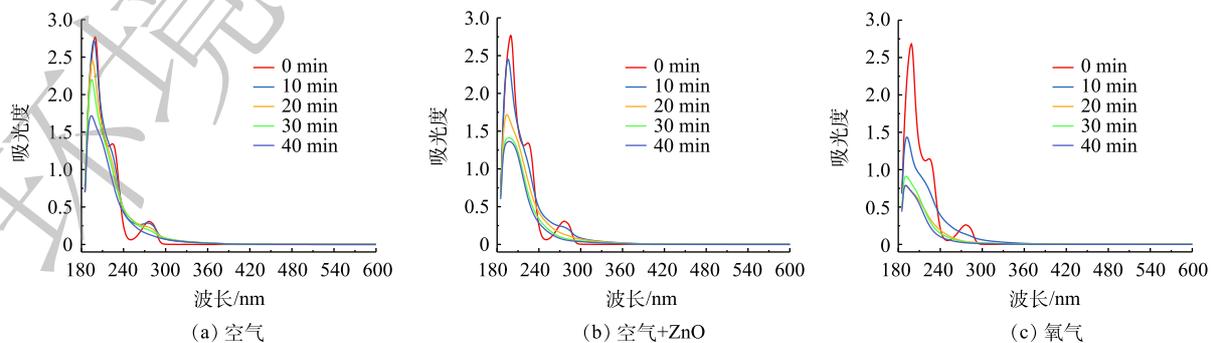


图10 不同放电时间下 BPA 溶液的紫外-可见吸收光谱

Fig. 10 UV-vis absorption spectra of BPA solution at different discharge times

BPA 的特征峰出现在 276 nm 处, 其强度随着处理时间的延长而逐渐降低, 在空气条件下, 处理 40 min 后特征峰几乎消失, 这证明 BPA 被降解, 而在降解过程中, 240~260 nm 的吸收峰有所增加, 这可能是由于生成了新的降解中间产物, 许多官能团在 230~300 nm 处具有吸收峰, 如共轭双键、苯环和不饱和羰基^[28-29]。因此, 在 240~260 nm 处吸收峰强度的增加表明产生了对苯二酚、对异丙基苯酚等物质。在以空气为载气的协同体系中, 放电处理 20 min 后, 不仅 BPA 的特征峰逐渐降低, 240~260 nm 处的中间产物峰也逐渐减少, 表明苯环正在开裂, 证明纳米 ZnO 催化剂的添加有利于污染物的完全降解。

在氧气条件下, 当处理时间 20 min 时, BPA 特征峰已经完全消失, 说明 BPA 已被完全降解。中间产物峰同样趋于平滑, 表明在氧气载气体系中, 活性氧物质产量更为丰富, 可以将 BPA 以及降解产生的中间体完全降解, 进而生成 CO₂ 和 H₂O。

3 结论

1) DBDP 与纳米 ZnO 结合对水中 BPA 降解具有协同效应, 表明该方法具有处理难降解有机废水的可行性。纳米 ZnO 在 DBDP 体系中的最佳添加浓度为 50 mg·L⁻¹。

2) 通过向体系内通入不同种类的载气类型, 发现当 O₂ 为载气更有利于 BPA 降解, 其次是空气, N₂ 最差。

3) 较低的溶液初始 pH 有利于 BPA 的降解, 而较高的 pH 对 BPA 的降解有抑制作用。

4) ¹O₂、电子、O₂⁻、·OH 是协同过程中降解 BPA 的主要活性物质。

5) 相较于未添加催化剂, 添加纳米 ZnO 和载氧气条件有利于 BPA 的降解和提高 BPA 溶液的可生化性。

参 考 文 献

- [1] 宋丽红, 李娟, 宛中华, 等. 类芬顿法降解环境内分泌干扰物双酚A的研究进展[J]. 重庆理工大学学报(自然科学版), 2014, 28(8): 64-70.
- [2] 刘春. 铁离子负载型电芬顿氧化降解双酚A的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.
- [3] 王光辉, 吴峰, 邓南圣. β-环糊精促进双酚A光催化降解[J]. 水处理技术, 2006, 32(9): 23-26.
- [4] 杨红, 张克荣, 吴德生. 双酚A光催化降解研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(5): 521-522.
- [5] 杨玉敏. 双酚A生产废水超临界催化氧化研究[D]. 天津: 天津大学, 2005.
- [6] 程治良, 全学军, 熊彦淇, 等. 循环式超声强化光催化降解双酚A[J]. 化工环保, 2013, 33(2): 93-97.
- [7] 张可佳. 超声对水中双酚A的降解动力学及影响因素[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2011, 39(11): 1652-1656.
- [8] SHEN Y J, LEI L C, ZHANG X W, et al. Effect of various gases and chemical catalysts on phenol degradation pathways by pulsed electrical discharges[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(3): 713-722.
- [9] JIANG B, YAN Z F, XUE Q Z, et al. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236(2): 348-368.
- [10] 陈颖. 介质阻挡放电水上等离子协同Pt-TiO₂光催化降解17β-雌二醇的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2015.

- [11] 王慧娟, 郭贺, 杨文明, 等. 脉冲放电等离子体/活性炭协同降解染料废水及过氧化氢的生成[J]. 高电压技术, 2016, 42(5): 1401-1408.
- [12] 邓凡政, 杨睿, 祝爱霞, 等. 光催化降解染料ZnO催化剂的性能[J]. 化学研究与应用, 2005, 17(1): 89-90.
- [13] 罗平, 李亚林, 曾召利, 等. 纳米ZnO光催化降解有机污染物的研究进展[J]. 重庆环境科学, 2009, 2(6): 22-27.
- [14] PARVIN G, ALI M. Heterogeneous catalytic ozonation process for removal of 4-chloro-2-nitrophenol from aqueous solutions[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2014, 18: 601-605.
- [15] ALIREZA K, MURAT K, SEMRA K, et al. Photocatalytic ozonation of metronidazole by synthesized zinc oxide nanoparticles immobilized on montmorillonite[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 74: 196-204.
- [16] HINDA L, CHANTAL G, HAYFA L, et al. Photochemical oxidation of styrene in acetonitrile solution in presence of H_2O_2 , TiO_2/H_2O_2 and ZnO/H_2O_2 [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 346: 462-469.
- [17] 周小岩, 于建平, 刘彦民, 等. 不同形貌纳米ZnO的光催化性能研究[J]. 化工科技, 2014, 22(1): 7-11.
- [18] 辛怡颖, 周律, 聂秋月, 等. 等离子体废水处理装置能量利用效率的评价方法[J]. 环境科学研究, 2014, 27(3): 328-333.
- [19] 杨文婷. 负载型ZnO光催化降解有机废水[J]. 化工技术与开发, 2018, 288(5): 51-53.
- [20] CHEN Y, SUN L, YU Z, et al. Synergistic degradation performance and mechanism of 17 β -estradiol by dielectric barrier discharge non-thermal plasma combined with Pt-TiO₂[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 152: 46-54.
- [21] WANG L, SUN L, YU Z, et al. Synergetic decomposition performance and mechanism of perfluorooctanoic acid in dielectric barrier discharge plasma system with Fe₃O₄@SiO₂-BiOBr magnetic photocatalyst[J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 441: 179-189.
- [22] 田露. 纳米催化介质阻挡放电对X-BR染料废水的降解机理研究[D]. 上海: 东华大学, 2014.
- [23] MALIK M A, GHAFAR A, MALIK S A. Water purification by electrical discharges[J]. *Journal of Sound & Vibration*, 2001, 247(5): 755-763.
- [24] SHEN Y, XU Q, GAO D, et al. Degradation of an anthraquinone dye by ozone/fenton: Response surface approach and degradation pathway[J]. *Ozone Science & Engineering*, 2017, 39(4): 1-14.
- [25] GUO H, JIANG N, WANG H, et al. Degradation of flumequine in water by pulsed discharge plasma coupled with reduced graphene oxide/TiO₂ nanocomposites[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 218: 206-216.
- [26] CHEN H, LIN L, ZHEN L, et al. Chemiluminescence arising from the decomposition of peroxydicarbonate and enhanced by CdTe quantum dots[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(37): 10049-10058.
- [27] WANG T, JIA H, GUO X, et al. Evaluation of the potential of dimethyl phthalate degradation in aqueous using sodium percarbonate activated by discharge plasma[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346: 65-76.
- [28] GUO H, WANG H, WU Q, et al. Degradation and mechanism analysis of bisphenol A in aqueous solutions by pulsed

discharge plasma combined with activated carbon[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 190: 288-296.

[29] JU P, FAN H, GUO D D, et al. Electrocatalytic degradation of bisphenol A in water on a Ti-based PbO₂-ionic liquids (ILs) electrode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 179(4): 99-106.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Degradation of bisphenol A by dielectric barrier discharge plasma combined with nano-ZnO

YAN Xin, YI Chengwu, MAO Danni, CHEN Weiqiang, JIN Jiaqi, WANG Huijuan*

School of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

*Corresponding author, E-mail: hjwang@ujs.edu.cn

Abstract A synergistic system of dielectric barrier discharge plasma (DBDP) and nano-zinc oxide (ZnO) for refractory organic compounds degradation was established in this study and the bisphenol A (BPA) was chosen as the target pollutant. The effects of ZnO addition concentrations, carrier gases and initial pH of the BPA solution on the BPA degradation efficiency and energy utilization efficiency in the synergistic system were investigated. Under the same operational conditions, the effect of different kinds of scavengers on the BPA degradation were studied to identify the contributions of different active oxygen species to above degradation. The variations of COD and the UV-vis under different operating conditions were also detected. The obtained results showed that the optimal ZnO adding amount in the DBDP/ZnO synergistic system was 50 mg·L⁻¹, the corresponding degradation rate of the BPA was 85.4% and the energy utilization efficiency was 0.32 g·(kWh)⁻¹ after 40min reaction; acidic solution and O₂ bubbling were favorable for the BPA degradation; the reduction of ·OH, ¹O₂, O₂⁻ and electrons in the reaction system could undermine the BPA degradation; the addition of the ZnO into the DBDP system and O₂ bubbling were conducive to the enhancement of the biodegradability of the BPA. This research can provide reference for the broadening the application range of metal oxide materials and low temperature plasma water treatment technology.

Keywords dielectric barrier discharge plasma; nano zinc oxide; synergistic system; bisphenol A; degradation rate