



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202101145

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

王小平, 梅洁. 泡膜式介质阻挡放电等离子体去除模拟生产废水中的四溴双酚 S[J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2305-2313.

WANG Xiaoping, MEI Jie. Removal of TBBPS from simulated production wastewater by bubble film dielectric barrier discharge plasma[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(7): 2305-2313.

泡膜式介质阻挡放电等离子体去除模拟生产废水中的四溴双酚 S

王小平*, 梅洁

重庆工商大学环境与资源学院, 催化与环境新材料重庆市重点实验室, 重庆 400067

第一作者: 王小平(1984—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 水体污染控制技术。E-mail: xpwang@ctbu.edu.cn

*通信作者

摘要 为了有效的降解生产废水中的四溴双酚 S(TBBPS), 采用泡膜式介质阻挡放电等离子体处理装置, 研究了放电等离子体对 TBBPS 降解的影响。分别探讨了放电电压、空气流量、液体流量、活性物质抑制剂对 TBBPS 降解效果的影响; 考察了降解过程中 pH、电导率、COD 和生物毒性的变化。结果表明, 在放电电压为 12.5 kV、空气流量为 1.8 L·min⁻¹、液体流量为 150 mL·min⁻¹ 时, 处理 9 min 后其 TBBPS 去除率达到 95% 以上; 活性物质抑制剂对 TBBPS 的降解有一定的抑制作用, 活性物质·O₂ 是反应体系中的主要活性物质; 在降解过程中, pH 不断下降, 电导率不断上升, COD 先升高后降低, 生物毒性呈下降趋势。紫外-可见分光光度计全波扫描结果表明, TBBPS 对应的特征吸收峰随处理时间变小, 表明等离子体处理会破坏 TBBPS 的结构。以上研究结果可为 TBBPS 的有效降解提供参考。

关键词 四溴双酚 S; 泡膜式介质阻挡放电; 降解过程; 废水处理

四溴双酚 S(tetrabromobisphenol S, TBBPS) 作为添加型或反应型溴代阻燃剂被广泛应用于电子设备、塑料和纺织品中, 在其生产、使用、回收的过程中, 又不可避免的进入池塘、湖泊、河流等水体中, 最后汇入海洋^[1]。近年来, 四溴双酚 S 及其衍生物在水体及其水生动物中被检测出来。有研究者^[2]发现, 微量四溴双酚 S 有致癌作用、肝毒性、破坏内分泌系统, 所以选用合适且有效的方法对其降解处理, 使得健康风险降到最低显得尤为重要。

近年来, 高级氧化技术被广泛的应用于难降解有机废水的处理中, 包括 Fenton 氧化法^[3]、光催化氧化法^[4]、臭氧氧化法^[5]、电化学降解法^[6] 和放电等离子体方法^[7-8] 等, 其中, 等离子体技术作为一种绿色有效的去除有机污染物的技术, 引起了研究人员的广泛关注。该技术通过提供高能电子、离子、活性自由基、激发态原子和分子^[9] 参与化学反应; 同时, 光、热、电场和局部空化等物理效应也有利于有机污染物的降解。

介质阻挡放电因其放电面积大, 效果均匀稳定, 被广泛应用于等离子体水处理研究中^[10], 但是, 其存在的主要问题是活性物质的传质效率不高导致处理效果不佳^[11]。通过近年研究发现, 利

收稿日期: 2021-01-23; 录用日期: 2021-04-12

基金项目: 重庆市社会事业与民生保障科技创新专项项目 (cstc2017shmsA20015)

用鼓泡法在气泡内产生活性物质自由扩散进入水相,可有效地增加气液传质界面,促进活性物质的吸收和利用^[12-14]。另一种提高气液传质效率的办法是增加气液间的比表面积,采用降膜式反应器,既能增强活性物质的吸收,又能增强有机污染物的去除^[15-16]。

在本研究中采用了泡膜式介质阻挡放电等离子体反应器,相比较于降膜式反应器,其具有多级传质和多级放电的双重特性,从活性物质产生效率和活性物质利用效率来看是理想的。根据这些优势,我们推测其对四溴双酚S的降解是有效的。本文考察了放电电压、空气流量、液体流量、活性物质抑制剂对TBBPS降解效果的影响,且对四溴双酚S降解机理进行了初步的分析,以期对难降解的有机废水提供一种有效且实用的处理方法。

1 材料与方法

1.1 实验装置

本研究中,实验装置如图1所示,反应器、检测系统、电源为实验主要组成部分,反应器中高压电极为置于石英玻璃管(外径为3 mm,内径为2 mm)中的不锈钢丝,不锈钢丝与石英管之间的间隙中填充饱和NaCl溶液,以避免石英管中可能出现的放电现象。另一根石英玻璃管(管直径2 cm,长22 cm)与高压电极同轴,其外表面包裹不锈钢丝作为接地电极。在调节合适的水气流量后,外加空气通过气体通道进入反应区对经底部进水口进入的待处理废水鼓泡,进而在高压电极石英玻璃管外壁与低压电极石英玻璃管内壁之间形成稳定上升的液膜,水气流量过大过小将影响水膜的稳定上升,放电发生在内部的气液界面和外部的石英玻璃管表面。降解反应发生在反应器中,根据实验情况从反应器中取样分析测量。

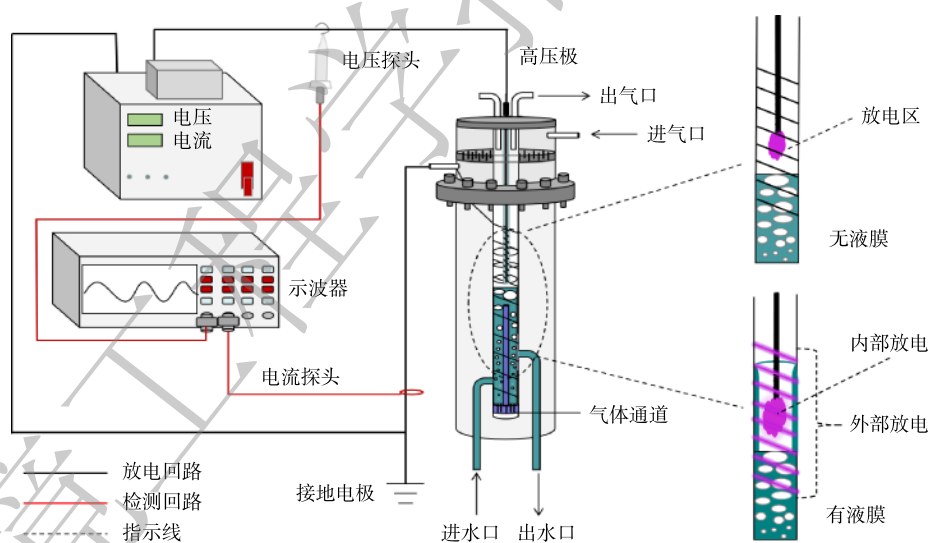


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device

1.2 实验仪器和试剂

电源 CTP-2000K(南京苏曼); pH测定通过 PHSJ-4F 型 pH 计(雷磁-上海仪电); 采用 DDSJ-308F 型电导率仪(雷磁-上海仪电)测量溶液电导率变化; 使用 LZB-4 型玻璃转子流量计控制进气量; 使用 UV1102 II 紫外-可见分光光度计(上海天美)和 LC 2050 型高效液相色谱仪对溶液成分进行检测; 生物毒性由 Lux-T010 型测定。四溴双酚S(TBBPS)采购于上海阿达玛斯有限公司,配制溶液用水为去离子水, TBBPS 的质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.3 实验步骤和实验方法

本实验中, 模拟废水单次处理量为 100 mL, 处理浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 连通气体和溶液后, 调节合适参数, 待到反应器中液膜可均匀稳定上升时, 启动电源, 产生等离子体用以处理废水。在处理过程中, 每隔 3 min 取样 1 次, 取样体积为 3 mL。本研究所有结果均为 3 个平行样品的平均值。模拟废水中四溴双酚 S 的质量浓度由高效液相色谱法测定, 四溴双酚 S 的去除率根据式 (1) 进行计算。

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 是去除率, c_0 是 TBBPS 的初始质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; c_t 是降解时间为 t 时刻的 TBBPS 质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

高效液相色谱检测条件: Agilent Extend-C 18 型色谱柱 ($4.6 \text{ mm}\times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$), 流动相配比为乙腈 (600 mL):0.1% 磷酸二氢钾 (400 mL):磷酸 (1 mL), 检测波长 λ 为 227 nm, 流速为 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量为 $20 \mu\text{L}$; 化学需氧量 (COD) 由高锰酸钾指数法滴定测定。

实验结果均采用 origin 2018 及 Excel 2019 软件进行数据处理和分析。对于同一初始质量浓度的 TBBPS 溶液在不同放电电压、空气流量、液体流量、活性物质抑制剂条件下去除率的差异采用单因素方差分析 (One-Way ANOVON), $P < 0.05$ 被认为差异显著。

2 结果与讨论

2.1 放电等离子体的图像

为了测试本放电装置在液膜有无和不同外加电压下, 其放电形貌的变化, 本研究在液体流量为 $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 空气流量为 $1.8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 电导率为 $18.25 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的条件下, 使用去离子水对液膜有无和不同电压的放电现象进行了拍照, 并记录放电过程的电压电流变化。由图 2 可见, 相比较于无液膜存在的情况, 液膜存在时的放电现象更加明显。同时, 在有液膜的情况下, 当电压为 5.7 kV 时, 只有内部微弱的流光放电, 放电波形较为平缓; 当电压增至 12.8 kV 时, 内部流注放电和外部的沿面介质阻挡放电明显, 对比其电流电压波形, 波形稳定; 当电压达到 15.6 kV 时, 沿面介质阻挡放电逐渐减弱, 流注放电增强, 电流波形幅度变大。综合上述结果可知, 由电压和气液两相流速对放电强度的影响可以得出, 电压和气液两相流速的最佳组合是必要的, 液膜的形成可以增强放电强度。

2.2 放电电压的影响

图 3 反映了在 TBBPS 初始质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 液体流量为 $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 空气流量为 $1.8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, 放电电压对 TBBPS 去除率的影响。可以看出, TBBPS 去除率随外加电压的增大而上升, 但当电压在 12.5 kV 达到峰值后逐渐减小。其中, TBBPS 去除率随放电电压的增加可以解释为输入能量的不断增加, 导致活性物质的产生量提高, 污染物的去除率显著升高 ($P < 0.05$)。而放电区域的温度随着外加电压的增加而增加, 会缩短 H_2O_2 和 O_3 等活性物质的寿命^[17-19], 使其与污染物的反应时间缩短。此外, 在外加电压为 12.5 kV 的条件下, 可以同时点燃内部流注放电和外部沿面介质阻挡放电。但在较高电压下, 内部流注放电向火花放电转变, 活性物质的产生效率降低, 从而限制了污染物的去除效率。

2.3 空气流量的影响

图 4 反映了在 TBBPS 初始质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 液体流量为 $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 外加电压为 12.5 kV 的条件下, 空气流量对 TBBPS 去除率的影响。当气体流量分别为 $1.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $1.6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, TBBPS 的去除率低。其原因是: 此时未形成稳定水膜, 只点燃了内部的流注放电。在此基础

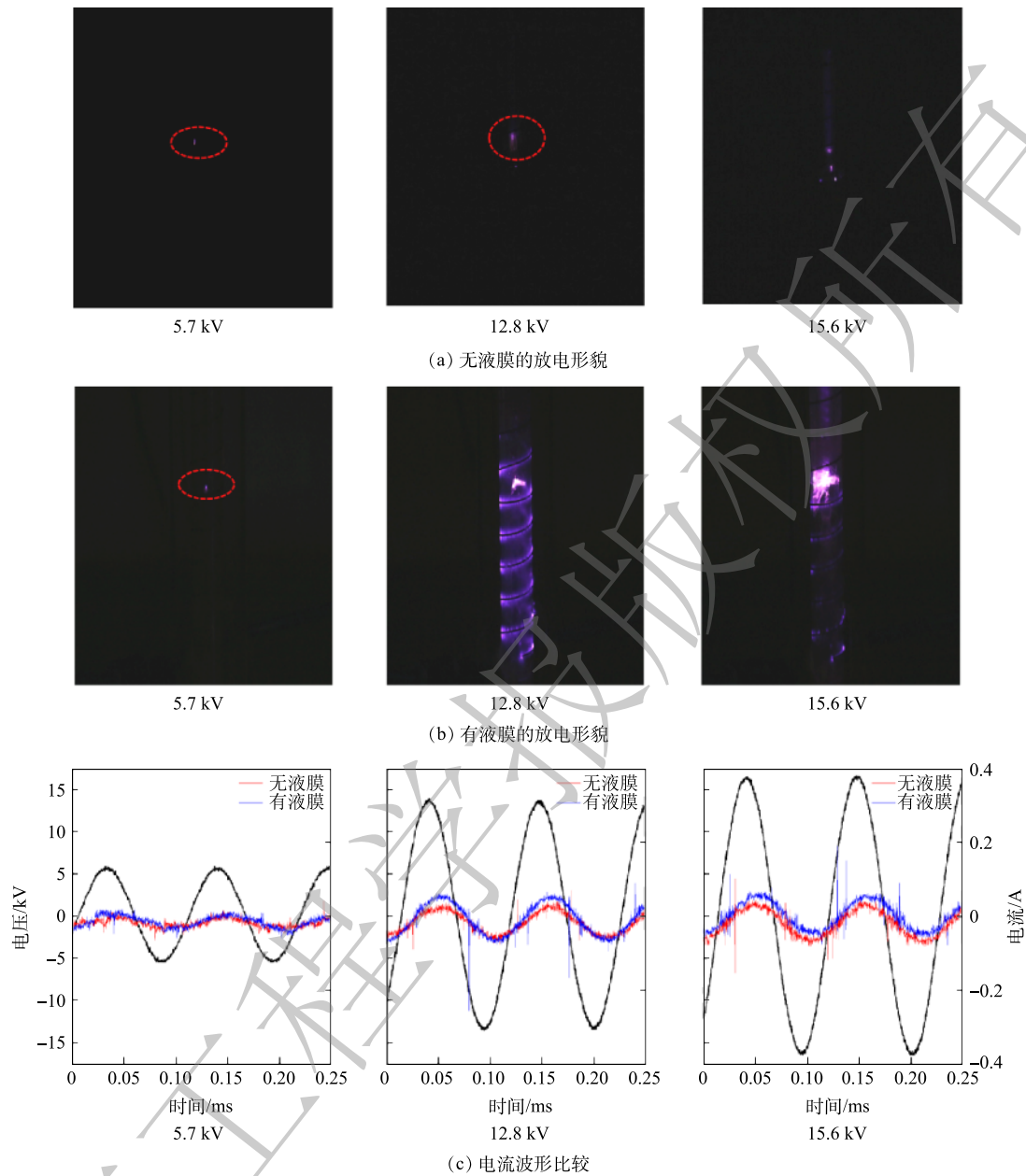


图2 放电电压对放电形貌的影响

Fig. 2 Effect of discharge voltage on discharge morphology

上, 当空气流量增加到 $1.8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, TBBPS 的去除率显著增加 ($P < 0.05$), 且在 9 min 时达到 95% 以上。而当空气流量增加到 $2.4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, TBBPS 的去除率却降低。这是因为, 在低空气流速下, 反应器内部发生微弱的流注放电, 外表面的沿面介质阻挡放电未被点燃, 也无活性物质产生, TBBPS 的去除仅取决于内部的流注放电。当气体流量增加到 $1.8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 会形成水膜, 从而提高污染物的去除效率, 在此阶段, 内部区域内水膜上升, 外部放电被点燃并产生活性物质, 从而提高 TBBPS 的去除率。而当气体流量进一步增加到 $2.4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 会破坏水膜的稳定性, 影响放电的均匀性, 从而导致污染物去除效率的降低。

2.4 液体流量的影响

图5反映了在 TBBPS 初始质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 外加电压为 12.5 kV , 空气流量为 $1.8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$

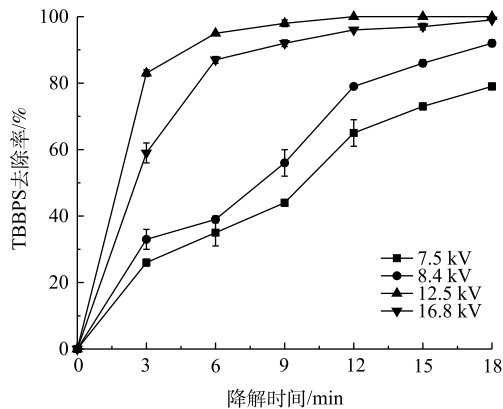


图3 放电电压对TBBPS去除率的影响

Fig. 3 Effect of discharge voltage on TBBPS removal

的条件下, 液体流量对TBBPS去除率的影响。可以看出, TBBPS去除率随液体流量增加而上升, 且在 $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时达到峰值, 其去除率上升效果显著 ($P < 0.05$), 之后TBBPS去除率略有下降。与空气流量的影响情况类似, 液体流量也会影响水膜。在流量较低时, 进水不能维持明显的水膜。而增大水流量可形成水膜, 进而增强 H_2O_2 、 O_3 、 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质的生成和利用过程。但当液体流量 $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 过大时, 内部高压电极与外部石英管之间的间隙内不会形成水膜, 而是形成气泡-水混合流动。这导致整体放电强度和活性物质的生成率下降。同时, 本实验是循环处理系统, 较高的液体流速也使得液体在反应器中单位时间循环次数增加, 增加等离子体对污染物作用次数增加, 从而提高污染物与活性物质的反应效率。

2.5 活性物质抑制剂对四溴双酚S降解效果的影响

为了研究污染物降解过程中不同活性物质起到的作用, 本研究中分别选用了苯醌、三乙烯二胺和异丙醇作为 $\cdot\text{O}_2^-$ 、单线态 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的抑制剂, 在TBBPS初始质量浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、水气流量分别为 $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $1.8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下, 分析比较了抑制剂种类和浓度对TBBPS去除率的影响。图6反映了不同浓度的苯醌对TBBPS去除率的影响。由图6可以看出, 当苯醌浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应6 min后, TBBPS去除率由未添加抑制剂时的92%降为84%; 当苯醌浓度增至 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应时间6 min后, 其TBBPS去除率降至57%。由此可见, $\cdot\text{O}_2^-$ 是等离子体放电处理TBBPS过

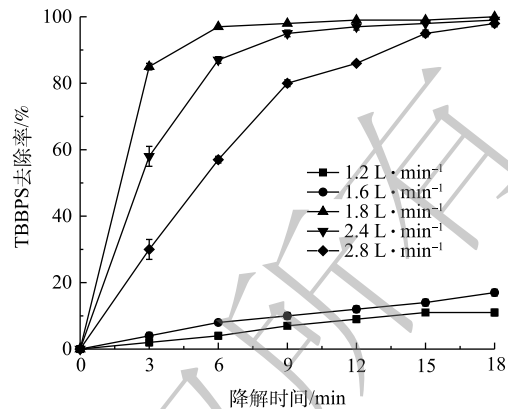


图4 空气流量对TBBPS去除率的影响

Fig. 4 Effect of air flow rate on TBBPS removal

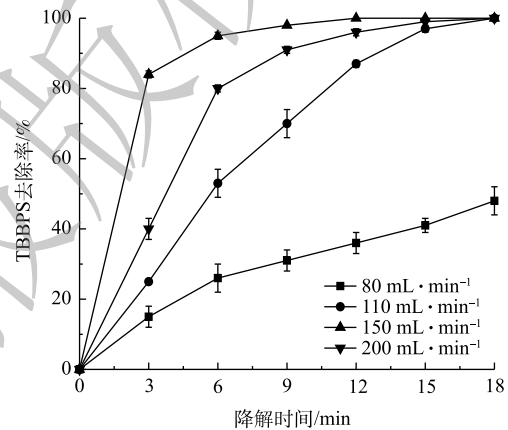


图5 液体流量对TBBPS去除率的影响

Fig. 5 Effect of liquid flow rate on TBBPS removal

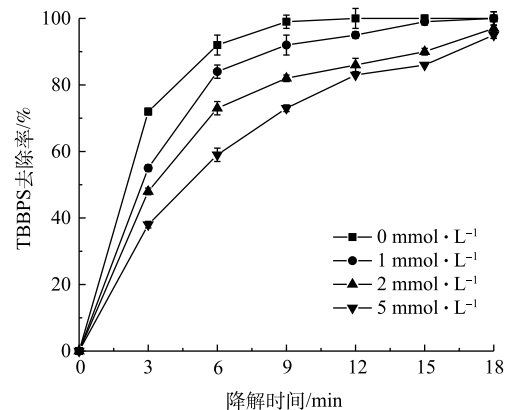


图6 超氧自由基抑制剂(对苯醌)对TBBPS去除率的影响

Fig. 6 Effect of $\cdot\text{O}_2^-$ inhibitor (p-benzoquinone) on TBBPS removal

程中存在的活性物质之一,对苯醌的添加导致 TBBPS 去除率的显著降低 ($P < 0.05$)。这是由于对苯醌消耗了反应体系中大量的 $\cdot\text{O}_2$,以至于体系中的 $\cdot\text{O}_2$ 不足以降解过量的 TBBPS。此外,当反应时间为 18 min 时, TBBPS 的去除率仍可以达到 100%,这说明反应体系中 $\cdot\text{O}_2$ 并不是唯一活性物质。

图 7 反映了不同浓度三乙胺对 TBBPS 去除率的影响。由图 7 可以看出,当三乙胺的浓度由 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,反应 6 min 后,其 TBBPS 的去除率由 86% 降至 63%。由此可以看出,单线态 $^1\text{O}_2$ 是等离子体放电处理 TBBPS 过程中存在的活性物质之一,三乙胺的添加导致去除率的显著降低 ($P < 0.05$)。此外,由图 8 可以看出,当异丙醇的浓度由 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应 6 min 后, TBBPS 的去除率由 85% 降至 65%。表明 $\cdot\text{OH}$ 是放电处理 TBBPS 过程中存在的活性物质之一,异丙醇的添加导致去除率显著降低 ($P < 0.05$)。这是因为,在相同条件下,三乙胺和二胺和异丙醇消耗了反应体系中的单线态 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。综合以上结果可知,放电过程中产生的 $\cdot\text{O}_2$ 对 TBBPS 的降解贡献更大。

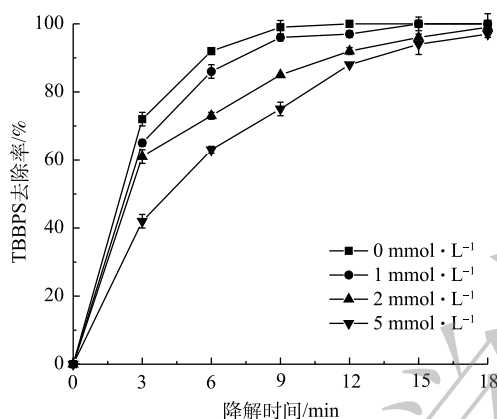


图 7 单线态 $^1\text{O}_2$ 抑制剂(三乙胺)对 TBBPS 去除率的影响

Fig. 7 Effect of $^1\text{O}_2$ inhibitor (DABCO) on TBBPS removal

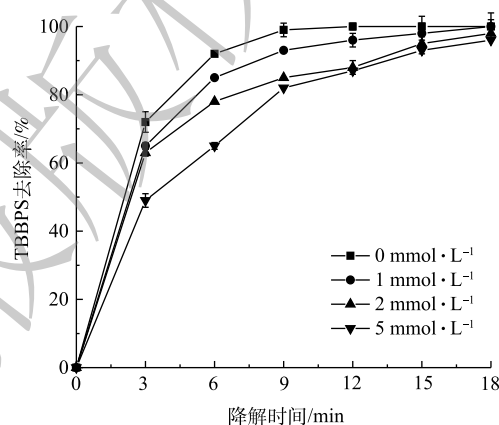


图 8 羟基自由基抑制剂(异丙醇)对 TBBPS 去除率的影响

Fig. 8 Effect of $\cdot\text{OH}$ inhibitor (isopropanol) on TBBPS removal

2.6 溶液电导率和 pH 的变化

在降解过程中,随着降解时间的延长, TBBPS 的物质组成和性质会发生变化。本实验考察了在初始电导率为 $37.0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、初始 pH 为 7.5、空气流量为 $1.8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,外加电压为 12.5 kV 的条件下, TBBPS 溶液中 pH 和电导率随降解时间的变化(图 9)。由图 9 可看出,溶液的 pH 和电导率的变化趋势是不同的, pH 随着降解时间的延长而下降,电导率则随着降解时间的延长而上升。这说明放电处理过程中,伴随着放电等离子体的产生和活性物质的生成,不断有带电粒子和酸性物质生成。其中, pH 在 3~9 min 内迅速下降,在此反应时间内 TBBPS 的去除率最高,随后二者变化缓慢,这可以解释为本实验通入空气中的氮在放电等离子体的作用下形成硝酸 ($\text{pK}_a=-1.3$)、亚硝酸 ($\text{pK}_a=3.3$) 以及 TBBPS 降解后产生的酸性中间产物 (BrO^- 、 BrO_3^- 等)导致了溶液的 pH 快速降低^[20]。而随着

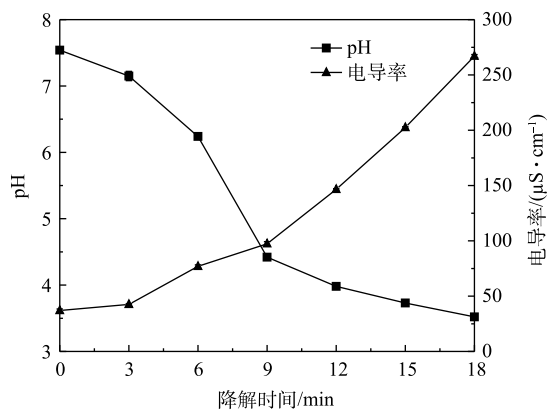


图 9 TBBPS 溶液的 pH 和电导率随降解时间的变化

Fig. 9 Changes of solution conductivity and pH with the treatment time

降解时间的延长, TBBPS降解生成的酸性中间产物, 易与·OH产生中和反应, pH变化缓慢^[21]。同时, 溶液电导率的增加是因为等离子体处理过程中, 溶液中不断产生硝酸、亚硝酸等活性氮物种, 并且随着降解时间的延长, TBBPS降解过程中产生的小分子中间产物也使得溶液中离子浓度有所上升, 从而导致电导率增加。

2.7 处理过程中COD的变化

图10反映了在TBBPS初始质量浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、液体流量为 $150\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、空气流量为 $1.8\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, TBBPS溶液中COD的变化情况。由图10可以看出, TBBPS溶液的COD先上升后下降, 在放电15 min后, COD先由 $31.06\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 $36.14\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 后又下降到 $18.10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由此可见, 在放电处理过程中, 初始阶段溶液中TBBPS由于放电活性物质的作用, 生成了有机酸类物质和小分子物质, 导致溶液的COD值上升, 之后随着降解时间的不断延长, TBBPS降解生成的这些小分子物质被降解, COD值则呈下降趋势。

2.8 处理过程中生物毒性的变化

本实验测试了在TBBPS初始质量浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、液体流量为 $150\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、空气流量为 $1.8\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, 不同降解时间下该溶液的生物毒性变化, 结果如图11所示。其发光细菌生物毒性抑制率随着降解时间的增加而降低, 经过放电处理, 抑制率由未处理时的83%降低到经处理24 min后的63%。由此可见, 放电等离子体处理可以有效地降解TBBPS, 而降解过程中的中间产物仍具有毒性, 故需要进一步的降解处理。

2.9 紫外-可见光谱变化

图12反映了在TBBPS初始质量浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、液体流量为 $150\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、空气流量为 $1.8\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, 放电处理后溶液的光谱扫描, 扫描用样均是处理后水样稀释10倍所得。通过对其进行全波长扫描, 可以看到, 在可见光区存在2个特征吸收峰, 分别在227 nm和310 nm处, 随着降解时间的增加, 可以看到2个特征峰均逐渐降低。其中, 227 nm处的特征峰在降解时间9 min后逐渐消失, 这与第2.2节中报告的TBBPS去除率的变化结果是一致的; 随着时间的延长, 在310 nm处对应的吸收峰强度降低, 且伴有明显的蓝移。这

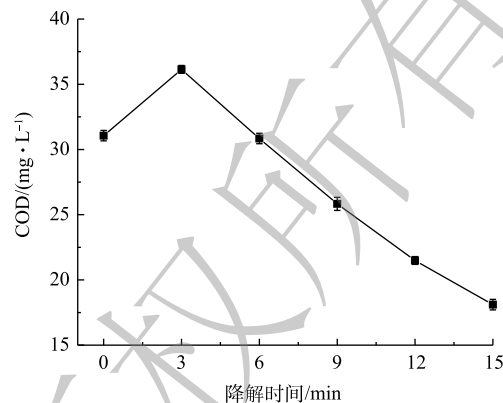


图10 TBBPS随降解时间的COD变化

Fig. 10 Change in COD value of TBBPS solution with degradation time

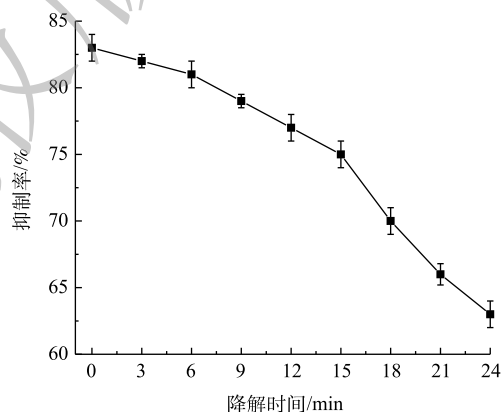


图11 TBBPS溶液生物毒性随降解时间的变化

Fig. 11 Changes of biotoxicity of TBBPS solution with degradation time

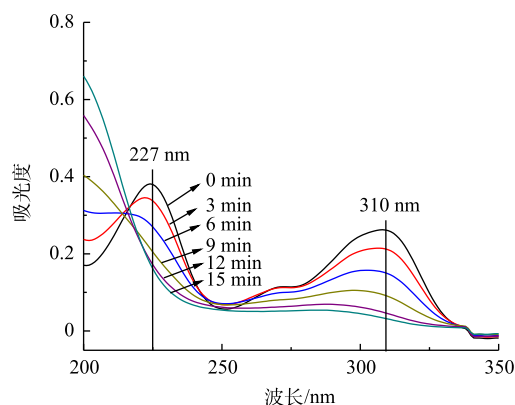


图12 放电处理后水样光谱扫描

Fig. 12 Spectrum scanning of water sample after discharge treatment

说明 TBBPS 在处理 3 min 后就开始发生主链的断裂, 导致其分子结构受到破坏, 生成了 TBBPS 的降解中间产物, 推测该物质为双酚 S^[22-23]。

3 结论

1) 本研究中的泡膜式等离子体放电装置放电均匀稳定、传质快、可有效降解废水中的 TBBPS。在外加电压为 12.5 kV、液体流量为 150 mL·min⁻¹ 和空气流量为 1.8 L·min⁻¹ 的条件下, TBBPS 去除率可在 9 min 后达到 95% 以上。

2) 放电体系中产生的·O₂ 是主要活性物质, 对降解过程起重要作用; 此外, ·OH 和单线态 ¹O₂ 也是反应体系中的活性物质。

3) 在降解过程中随着溶液 pH 不断下降, 电导率呈上升趋势, 这是因为在降解过程中 TBBPS 的中间产物和硝酸类物质的生成。同时, 降解过程中 COD 呈先升高后降低的趋势, 生物毒性有所下降。

参考文献

- [1] DE WIT C A. An overview of brominated flame retardants in the environment[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(5): 583-624.
- [2] WANG X M, HUANG P F, MA X M, et al. Preparation and evaluation of magnetic core-shell mesoporous molecularly imprinted polymers for selective adsorption of Tetrabromobisphenol S[J]. *Talanta*, 2017, 166: 300-305.
- [3] 焦昭杰, 陈立功, 柳云骐, 等. 硫酸铜类芬顿法去除双酚A[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(6): 1521-1528.
- [4] GAO K L, GAO X M, ZHU W, et al. The hierarchical layered microsphere of BiOI_xBr_{1-x} solid solution decorated with N-doped CQDs with enhanced visible light photocatalytic oxidation pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 127155.
- [5] YANG Y C, ZENG S S, OUYANG Y, et al. An intensified ozonation system in a tank reactor with foam block stirrer: Synthetic textile wastewater treatment and mass transfer modeling[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 257: 117909.
- [6] HU J, BIAN X, XIA Y, et al. Application of response surface methodology in electrochemical degradation of amoxicillin with Cu-PbO₂ electrode: Optimization and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250: 117109.
- [7] GHEZZAR M R, ABDELMALEK F, BELHADJ M, et al. Enhancement of the bleaching and degradation of textile wastewaters by gliding arc discharge plasma in the presence of TiO₂ catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2/3): 1266-1274.
- [8] WANG T C, LU N, LI J, et al. Degradation of pentachlorophenol in soil by pulsed corona discharge plasma[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1/2/3): 436-441.
- [9] SHANG K F, LU N, LI J, et al. Factor analysis of ozone generation by gas-phase surface discharge for degradation of azo dye wastewater[J]. *High Voltage Engineering*, 2012, 38(7): 1636-1641.
- [10] 朱丹, 陈培, 江林, 等. 介质阻挡放电等离子体去除水中敌草隆的降解机理[J]. *环境科学研究*, 2014, 27(11): 1360-1366.
- [11] CAO Y, QU G Z, LI T, et al. Review on reactive species in water treatment using electrical discharge plasma: Formation, measurement, mechanisms and mass transfer[J]. *Plasma Science and Technology*, 2018, 20(10): 10-26.
- [12] WANG X P, HUANG Q L, DING S G, et al. Micro hollow cathode excited dielectric barrier discharge(DBD) plasma bubble and the application in organic wastewater treatment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 240: 116659.
- [13] WANG T C, QU G Z, REN J, et al. Organic acids enhanced decoloration of azo dye in gas phase surface discharge plasma system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302: 65-71.
- [14] 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: 9-19.
- [15] VANRAES P, GHODBANE H, DAVISTER D, et al. Removal of several pesticides in a falling water film DBD reactor with activated carbon textile: Energy efficiency[J]. *Water Research*, 2017, 116: 1-12.
- [16] WANG X, LI Z, LAN T, et al. Sulfite oxidation in seawater flue gas desulfurization by plate falling film corona-streamer discharge[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 225: 16-24.
- [17] 姜艳艳. 介质阻挡低温等离子体降解水中啉虫脒的研究[D]. 济南: 山东大学, 2013.
- [18] 曾金辉. 同轴降膜放电反应器等离子体降解布洛芬的技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [19] WANG B W, DONG B, XU M, et al. Degradation of methylene blue using double-chamber dielectric barrier discharge reactor under different carrier gases[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 168: 90-100.
- [20] 崔运秋, 程久珊, 籍海峰, 等. 大气压降膜DBD等离子体去除废水中四环素[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(2): 359-371.
- [21] 宋玲. 气相介质阻挡放电活性粒子喷射降解水中有机污染物的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [22] 王丽, 乐传俊, 王雯彬. 紫外分光光度法快速检测塑料制品中的双酚S[J]. *食品研究与开发*, 2015, 36(22): 120-122.
- [23] 谢爱娟, 罗士平, 郭登峰. 不同溶剂中苯酚的紫外光谱[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(1): 159-163.

(责任编辑: 曲娜)

Removal of TBBPS from simulated production wastewater by bubble film dielectric barrier discharge plasma

WANG Xiaoping*, MEI Jie

Chongqing Key Laboratory of Catalysis and Environmental New Material, College of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China

*Corresponding author, E-mail: xpwang@ctbu.edu.cn

Abstract In order to realize the effective degradation of tetrabromobisphenol S (TBBPS) in wastewater, a bubble-film dielectric barrier discharge plasma device was used to study the effect of discharge plasma on TBBPS degradation. The effects of discharge voltage, air flow rate, liquid flow rate and addition of the active substance inhibitors on the degradation of TBBPS were investigated, respectively, and the variations of pH, conductivity, chemical oxygen demand (COD) and biological toxicity during the degradation process were examined. The results showed that when the discharge voltage was 12.5 kV, the air flow rate was 1.8 L·min⁻¹ and the liquid flow rate was 150 mL·min⁻¹, the removal rate of TBBPS reached more than 95% after 9 min treatment. The active substance inhibitors had a certain inhibition effect on the degradation of TBBPS, and the active substance ·O₂ was the main active substance in the reaction system. In the process of degradation, pH decreased, the conductivity increased, the COD increased first and then decreased, and the biological toxicity showed a downward trend. The full wave scanning results of UV-Vis spectrophotometer showed that the characteristic absorption peak of TBBPS decreased with the increase of treatment time, indicating that the plasma treatment could destroy the structure of TBBPS. The above results can provide a reference for the effective degradation of TBBPS.

Keywords TBBPS; bubble-film dielectric barrier discharge; degradation process; wastewater treatment