

Study of Generating Hydrogen Peroxide Using Gas-Liquid Two-Phase High-Voltage Pulse Discharge

Cunfeng Dai, Hongyan Wang, Hongli Jin, Yanyan Yang, Xiatong Hao, Xiaohui Lu, Ming Sun*

Institute of Electrostatic, Shanghai Maritime University, Shanghai
Email: *mingsun@shmtu.edu.cn

Received: May 1st, 2015; accepted: May 14th, 2015; published: May 19th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The high-voltage pulse discharge is a new advanced oxidation technology; the discharge process can produce a variety of reactive free radicals, such as $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{HO}_2$, O_3 , H_2O_2 and so on. The active substance can kill algae, pathogens, bacteria, and phytoplankton in the ballast water. H_2O_2 has a longer life in these active substances; the oxidation-reduction potential of H_2O_2 is 1.77 V, and its oxidation-reduction ability is inferior to F_2 (2.87 V) and $\cdot\text{OH}$ (2.80 V). H_2O_2 can directly react with pollutants and fungi, in order to achieve the purpose of degradation or sterilization. In this paper, a laboratory-made single needle-plate reactor was used to study the pulse peak voltage of gas-liquid two-phase pulse discharge, pulse repetition frequency, ventilation rate, and the impact of solution conductivity on the generation of hydrogen peroxide. The research found that during the discharge process, increasing the pulse peak voltage, pulse repetition frequency and ventilation rate can lead to increasing amount of hydrogen peroxide. The solution conductivity has less impact on the generation of hydrogen peroxide when increasing.

Keywords

Gas-Liquid Two-Phase Pulse Discharge, Discharge Plasma, Hydrogen Peroxide, Solution Conductivity

气液两相高压脉冲放电生成过氧化氢的研究

代存峰, 王红岩, 金宏力, 杨颜颜, 郝夏桐, 鲁晓辉, 孙 明*

*通讯作者。

上海海事大学静电研究所, 上海
Email: mingsun@shmtu.edu.cn

收稿日期: 2015年5月1日; 录用日期: 2015年5月14日; 发布日期: 2015年5月19日

摘要

高压脉冲放电是一种新型的高级氧化技术, 放电过程中能产生多种活性自由基, 如 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{HO}_2$, O_3 , H_2O_2 等。这些活性物质可以杀灭压载水中的藻类、病原体、细菌、浮游植物等。 H_2O_2 是这些活性物质中寿命较长的, 其氧化还原电位为1.77 V, 其氧化还原能力仅次于 F_2 (2.87 V)、 $\cdot\text{OH}$ (2.80 V), 可以直接和污染物及菌类反应, 以达到降解污染物或者灭菌的目的。本文用实验室自制的单针-板式反应器, 研究了气液两相脉冲放电过程的脉冲峰值电压、脉冲重复频率、通气速率、溶液电导率对生成过氧化氢的影响。研究发现: 在放电过程中, 增大脉冲峰值电压、脉冲重复频率、通气速率, 过氧化氢的生成量均增大。随着溶液电导率的增大, 溶液电导率对生成过氧化氢的影响减小。

关键词

气液两相脉冲放电, 放电等离子体, 过氧化氢, 溶液电导率

1. 引言

据统计, 船舶运输的物品重量占全球贸易物品总重的三分之二以上, 每年随船舶转移的压载水有 100 多亿吨[1]。压载水中携带大量的海洋生物, 像藻类、病毒、细菌、原生生物、鱼类、软体动物、浮游植物等[2] [3]。压载水中的生物随船舶跨越海洋到达新的栖息地, 繁衍生殖, 破坏当地的生态平衡系统, 造成生物入侵。生物入侵对于当地的生态系统稳定性、生物生存的多样性的破坏、以及造成的经济损失一直备受社会各界人士的关注。船舶压载水对海洋环境的破坏, 已被全球环境基金组织(GEF)确认为危害海洋的四大威胁之一[4]。

现阶段, 压载水处理技术大致可以归纳为置换法、物理法、化学法、机械法。置换法可分为溢流法、巴西稀释法、排空法。物理法主要包括超声波法、紫外线处理法、加热法、电场法、磁场法。化学法主要包括氯化法、羟自由基、臭氧法、过氧化氢法、脱氮氮气填充法、电解法。机械法主要包括过滤法、气旋分离法、重心分离法。由于各种原因的限制, 上述处理压载水的技术并未大范围推广[5]。

高压脉冲放电过程能产生大量的活性氧化物质, 如羟基自由基、氢自由基、氧自由基、过氧化氢、臭氧等, 同时在放电过程中还会产生紫外光、冲击波、强电场等协同作用将压载水中的微生物氧化分解, 可以有效杀死压载水中的生物, 而又不会产生二次污染, 因此高压脉冲放电在处理压载水方面具有广泛的应用前景。李萌萌[6]、钟华仓[7]、杨宪立[8]和吴彦[9]等研究高压脉冲放电过程中产生的羟基自由基对压载水中生物的作用, 研究发现羟基自由基的强氧化性可以有效杀死压载水中的微游生物、细菌。杨世东[10]等用针-板反应器研究了液相高压脉冲放电过程中产生过氧化氢的产生机理, 实验发现放电过程的峰值电压、针板间距、溶液电导率均影响过氧化氢的生成量。王晶[11]研究了高压脉冲放电对卤虫和细菌的处理效果, 实验发现脉冲峰值电压、脉冲重复频率、放电时间三个放电参数对卤虫、大肠杆菌和酵母菌的杀灭效果均有的影响, 实验发现在适当的电气参数下, 杀灭率可达 100%。姚丹[12]研究了气相、液相、气液两相流在多针-板式反应器中过氧化氢的生成规律。

在高压脉冲放电过程中, 高能电子轰击水分子产生过氧化氢。过氧化氢是强氧化剂, 一方面过氧化

氢可以直接氧化压载水中的微生物。另一方面，过氧化氢可在紫外线的照射下生成氧化性更强的·OH。反应过程如下式所示[13]:



式中 e^{*} 和 e^{-} 分别是加速后的高能电子和碰撞转移能量后的电子。

本文用实验室自制的单针-板式反应器进行放电，研究了气液两相脉冲放电下脉冲峰值电压、脉冲重复频率、通气速率、溶液电导率在高压脉冲放电过程中对生成过氧化氢的影响。

2. 实验部分

2.1. 实验系统

实验的放电系统如图1所示，放电系统包括高压脉冲电源(P60D-II型双极性高压脉冲电源)、放电反应器和电压电流监控系统构成。其中高压脉冲电源的电气参数为：电压输出为0~60 Kv可调，脉宽为0~500 ns，脉冲上升时间 ≤ 200 ns，脉冲重复频率为0~150 Hz的持续脉冲电压。高压脉冲电源为反应器提供能量。电压电流监控系统包括高压探头(P6015A, Tektronix)和电流探头及适配器(TCP305, Tektronix)和数字示波器(TDS3014C, Tektronix)。实验中，放电等离子体电压和电流的波形通过高压探头和电流探头及适配器连接至数字示波器进行实时监测。

2.2. 反应器的结构参数

本论文采用单针-板式等离子体反应器，反应器结构如图2所示，其外壁为有机玻璃圆筒，高200 mm，外直径94 mm，内直径70 mm。高压放电极为不锈钢 SUS304 实心电极，电极直径2 mm，高压接地电极为不锈钢圆盘，接地电极圆盘的直径为50 mm。出/进水口分别在距离接地电极圆盘下沿40 mm和上沿20 mm的侧壁圆筒上，通气口位于接地电极圆盘上沿5 mm的侧壁圆筒上，空气通过通气口进入反应器，实现气液两相脉冲放电。进/出水口、通气孔的外直径均为7 mm。

2.3. 过氧化氢的测量

为了模拟海水的电导率，定性测量放电溶液中过氧化氢的生成量，通过向蒸馏水中添加 KCL 来调节放电溶液的电导率。放电溶液的电导率用电导率仪(DDS-307A, 上海佑科仪器仪表)测量。

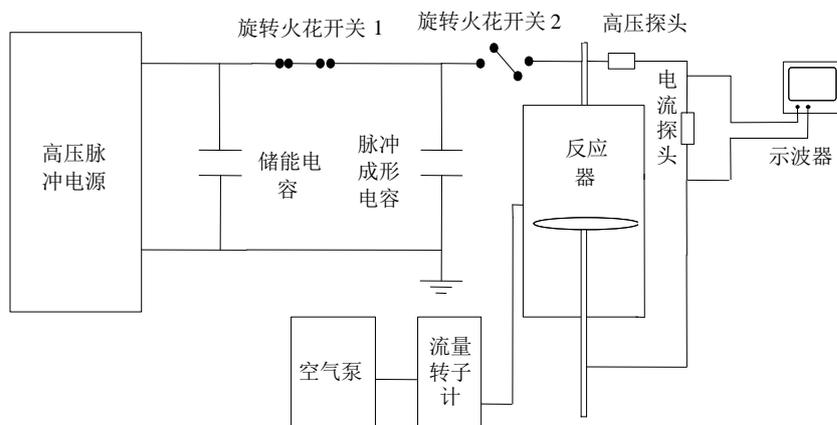
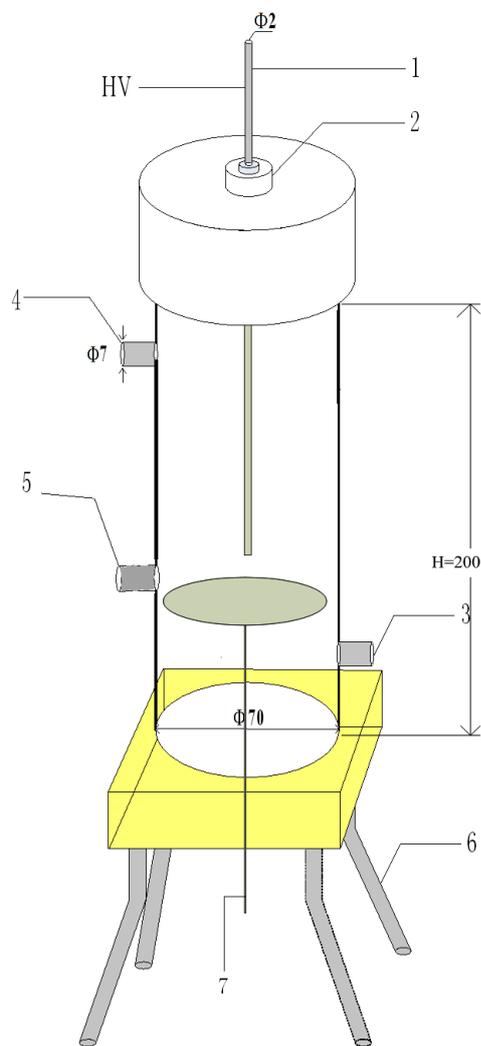


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus

图 1. 实验装置系统示意图



1. 放电电极, 2. 绝缘帽, 3. 样本溶液出口, 4. 出气口, 5. 入气口, 6. 支架, 7. 不锈钢接地电极

Figure 2. Single needle-plate type plasma reactor
图 2. 单针 - 板式等离子体反应器

实验中采用紫外可见分光光度法[14]-[16]测量放电后溶液中生成的过氧化氢的含量。

溶液配置: 溶液 A, 称取 0.1 g 的四水合钼酸铵分析纯(天津市化学试剂四厂), 1 g NaOH 分析纯(上海长城华美仪器试剂), 33 g KI 分析纯, 溶于去离子的蒸馏水中, 将溶液定容至 500 ml; 溶液 B, 称取 10 g 邻苯二甲酸氢钾分析纯(天津博迪化工)溶于去离子的蒸馏水中, 将溶液定容至 500 ml。

测量方法: 取 1 ml 的放电水样, 分别加入 2.5 ml 的溶液 A 和 B, 用蒸馏水将样品溶液定容至 10 ml, 放置 5 min 后, 用紫外可见分光光度计在 350 nm 测量过氧化氢混合溶液的吸光度, 以此计算放电过程中生成的过氧化氢的量。

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = 38.7 \cdot d \cdot A \quad (3)$$

式中: 38.7 为系数, 单位为 $\mu\text{mol/L}$; d 为稀释因子, 无量纲, 其为最终混合物的体积与最初样本体积之比; A 为吸光度, 无量纲。

3. 实验研究及分析

3.1. 脉冲峰值电压对生成过氧化氢的影响

本实验对脉冲峰值电压的变化对生成过氧化氢的影响进行了研究。实验条件选为脉冲峰值电压分别为 22 kv、24 kv、26 kv、28 kv、30 kv，脉冲重复频率为 50 Hz，通气速率为 60 ml/min，放电针与接地电极的相对距离为 5 mm，溶液电导率为 400 us/cm，放电溶液体积为 300 ml，放电电极直径为 2 mm，放电时间分别为 15 min、30 min、45 min、60 min。脉冲峰值电压的变化对生成过氧化氢量的影响如图 3 所示。

由图 3 可知，在相同的放电时间条件下，随着脉冲峰值电压的升高，过氧化氢的生成量逐渐增加。这是因为随着脉冲峰值电压的增大，平均电场增强，反应器中生成的活性物质增多，这有利于过氧化氢的生成。在保持脉冲峰值电压不变的情况下，放电时间的延长，生成的过氧化氢量增加。这是因为放电时间越长，注入反应器的能量增加，致使生成的过氧化氢浓度增大。

3.2. 脉冲重复频率对生成过氧化氢的影响

本实验对脉冲重复频率的变化对生成过氧化氢的影响进行了研究。实验条件选为脉冲峰值电压为 26 kv，脉冲重复频率分别为 50 Hz、60 Hz、70 Hz、80 Hz、90 Hz，通气速率为 60 ml/min，放电针与接地电极的相对距离为 5 mm，溶液电导率为 400 us/cm，放电时间分别为 15 min、30 min、45 min、60 min。脉冲重复频率的变化对生成过氧化氢量的影响如图 4 所示。

由图 4 可知，在相同的放电时间条件下，当脉冲放电重复频率增加时，过氧化氢的生成量逐渐增加，这是因为脉冲重复频率是反应在一定条件下单位时间内向反应器中放电的次数，当脉冲重复频率增加时，向反应系统中输入的能量也会增加，在相同的时间内，放电次数增多，致使形成的过氧化氢的含量增多。

3.3. 通气速率对生成过氧化氢的影响

本实验对通气速率的变化对生成过氧化氢的影响进行了研究。脉冲峰值电压为 26 kv，脉冲重复频率为 70 Hz，通气速率分别为 40 ml/min、50 ml/min、60 ml/min、70 ml/min、80 ml/min，放电针与接地电极的相对距离为 5 mm，溶液电导率为 400 us/cm，放电时间分别为 15 min、30 min、45 min、60 min。通气速率的变化对生成过氧化氢量的影响如图 5 所示。

由图 5 可知，在相同的放电时间条件下，随着通气速率的增大，过氧化氢的生成量逐渐增加。这是因为随着通气速率的增大，放电溶液中溶解氧的含量增加，放电起晕电压降低，放电通道更易形成，反应器里的电场增大，反应器中会生成更多的过氧化氢。

3.4. 放电溶液电导率对生成过氧化氢的影响

本实验对放电溶液电导率的变化对生成过氧化氢的影响进行了研究。实验条件为脉冲峰值电压为 26 kv，脉冲重复频率为 70 Hz，通气速率为 60 ml/min，放电针与接地电极的相对距离为 5 mm，溶液电导率分别为 2.30 us/cm、200 us/cm、400 us/cm、600 us/cm、800 us/cm，放电时间分别为 15 min、30 min、45 min、60 min。放电溶液电导率的变化对生成过氧化氢量的影响如图 6 所示。

由图 6 可知，在相同放电时间内，随着放电溶液电导率的增加，过氧化氢的生成量增大。这是因为随溶液电导率的增加，溶液的导电性能增加，放电电流增大和流注长度增长，这有利于活性物质的生成，过氧化氢的生成量也随之增大。当溶液电导率由 400 us/cm 增大到 600 us/cm 时，过氧化氢的生成量显著增加，增大溶液电导率到 800 us/cm 时，过氧化氢的生成量继续增加，但与溶液电导率为 600 us/cm 时相比，过氧化氢增加的速率减小。这说明随着溶液电导率的增加，溶液电导率对生成过氧化氢的影响减小。

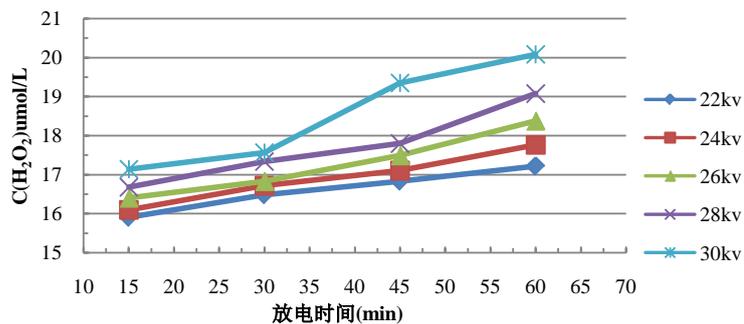


Figure 3. The influence of hydrogen peroxide generation under pulse peak voltage

图 3. 脉冲峰值电压对生成过氧化氢的影响

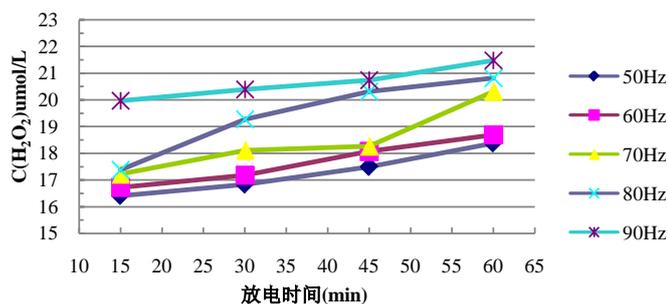


Figure 4. The influence of hydrogen peroxide generation under different pulse repetition frequency

图 4. 不同脉冲重复频率对生成过氧化氢的影响

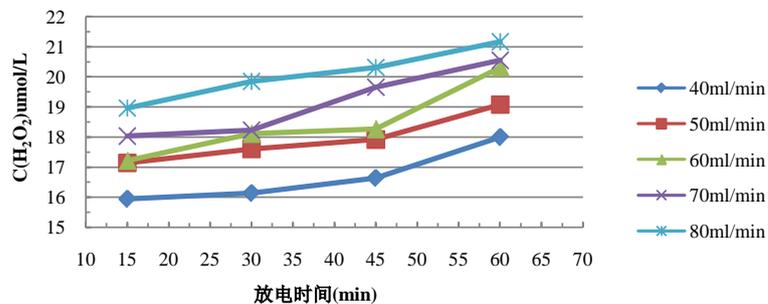


Figure 5. The influence of hydrogen peroxide generation under the ventilation rate

图 5. 通气速率对对生成过氧化氢的影响

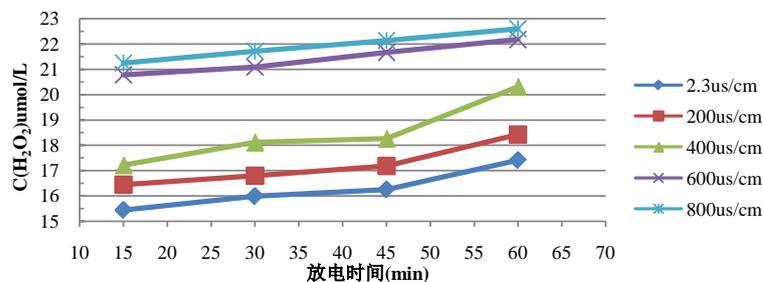


Figure 6. The influence of hydrogen peroxide generation under different discharge solution conductivity

图 6. 放电溶液电导率的不同对生成过氧化氢的影响

通过以上实验数据分析,发现在脉冲峰值电压为 30 kV,脉冲重复频率为 80 Hz,通气速率为 60 ml/min,放电电极与接地电极的相对距离为 14 mm,溶液电导率为 600 us/cm,放电时间为 45 min 时,过氧化氢的生成量可达到 20 umol/L。在此放电条件下,过氧化氢的浓度可以杀灭大多数的微游生物和细菌。

4. 总结

1) 在气液两相高压脉冲放电过程中增加脉冲峰值电压或增加脉冲重复频率均可增加过氧化氢的生成量。

2) 放电时间对生成过氧化氢有影响,随着放电时间的延长,过氧化氢的生成量均增加。

3) 溶液电导率对过氧化氢的生成有影响。随着溶液电导率的增大,过氧化氢的生成量增加。当溶液电导率由 400 us/cm 增大到 600 us/cm 时,过氧化氢的生成量显著增加,增大溶液电导率到 800 us/cm 时,过氧化氢的生成量继续增加,但与溶液电导率为 600 us/cm 时相比,过氧化氢增加的速率减小。这说明随着溶液电导率的增加,溶液电导率对生成过氧化氢的影响减小。

致 谢

感谢国家自然科学基金项目(NO. 51207089)对本论文工作的资助,使得本次研究能够顺利完成。

参考文献 (References)

- [1] 陈春阳 (2012) 高压脉冲电场灭活压载水中微藻的实验研究. *中国水运(下半月)*, **6**, 133-136.
- [2] Sun, B., Wang, X.M., Zhu, X.M. and Sato, M. (2009) Study of eradicating invasive organisms from ballast water with pulsed discharge in liquid. *IEEE Industry Applications Society Annual Meeting*, 1-3.
- [3] Sun, B., Aye, N.N., Wang, X.M., Zhu, X.M. and Sato, M. (2011) Eradication of invasive organisms from ballast water with electrodeless pulsed-discharge hybrid reactor. *IEEE Transactions on Industry Applications*, **47**, 1079-1085.
- [4] Ballast Water News (2000) Global Ballast Programme.
- [5] 黄宏, 余华峰, 刘光明, 等 (2012) 船舶压载水处理设备及应用技术研究进展. *水处理技术*, **3**, 12-15.
- [6] 李盟盟 (2012) 基于 OH 船舶压载水处理控制系统的设计. 硕士论文, 大连海事大学, 大连.
- [7] 钟华仓 (2011) 羟基自由基对压载水水质的影响研究. 硕士论文, 大连海事大学, 大连.
- [8] 杨宪立 (2011) 船舶压载水羟基自由基处理及其相关化学物质监测研究. 硕士论文, 大连海事大学, 大连.
- [9] 吴彦 (2009) 船舶压载水中浮游生物的 OH 快速致死研究. 硕士论文, 大连海事大学, 大连.
- [10] 杨世东, 马军, 史富丽, 等 (2005) 水中高压脉冲放电诱导产生过氧化氢的初步研究. *东南大学学报(自然科学版)*, **A01**, 186-190.
- [11] 王晶 (2010) 高压脉冲放电处理卤虫和细菌的研究. 硕士论文, 大连海事大学, 大连.
- [12] 姚丹 (2011) 高压脉冲放电水中过氧化氢生成规律的研究. 硕士论文, 大连理工大学, 大连.
- [13] Joshi, A.A., Locke, B.R., Arce, P., et al. (1995) Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxides and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **41**, 3-30.
- [14] Allen, A.O., Hochanadel, C.J., Ghormley, J.A., et al. (1952) Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation. *The Journal of Physical Chemistry*, **56**, 575-586.
- [15] Hochanadel, C.J. (1952) Effects of cobalt gamma radiation on water and aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry*, **56**, 587-594.
- [16] 吴彦, 王玉, 李国锋, 等 (2008) 三相介质阻挡放电产生过氧化氢的条件优化. *高电压技术*, **4**, 700-704.