污水处理与回用

李淑敏, 黄邦斗, 王齐, 等. 不同电极下的等离子体放电特性及甲基橙处理影响[J]. 净水技术, 2023, 42(4):79-85.
LI S M, HUANG B D, WANG Q, et al. Characteristics of plasma discharge under different electrodes and treatment effect on methyl orange degradation [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(4):79-85.

不同电极下的等离子体放电特性及甲基橙处理影响

李淑敏[1,2],黄邦斗[2,3],王 齐[1,2],王春苗[1,2],杨 敏[1,2],于建伟[1,2,*]
(1. 中国科学院生态环境研究中心,中国科学院饮用水科学与技术重点实验室,北京 100085;2. 中国科学院大学资源与环境学院,北京 100049;3. 等离子体科学和能源转化北京市国际科技合作基地,中国科学院电工研究所,北京 100190)

摘 要 低温等离子体技术作为一种新型的高级氧化工艺,由于其高去除率和环境相容性,近年来受到广泛关注,其中不同电极材质的等离子体放电特性对于污染物的降解有重要影响。研究采用一种介质阻挡放电式等离子体装置,以甲基橙模拟废水为处理对象,对不同材质电极(钨、不锈钢和铜)放电条件下的电学特性和甲基橙去除效果进行了研究,并初步探讨了主要的影响机制。结果表明,电极材料主要通过改变放电过程的能量输入来影响甲基橙的降解,每个交流周期中,受电极本身功函数和硬度的影响,电极的击穿电压不同;铜电极击穿发生较早,电流幅值和能量注入更大,放电功率相应最高。对甲基橙的去除效果为铜>钨>不锈钢,其中铜和钨电极下甲基橙去除率均可达 90%以上,而不锈钢电极仅为 78%。不同电极放电过程中产生的 H_2O_2 和 O_3 不同,与 O_3 相比,H_2O_2 生成量受放电功率的改变影响更显著,且与不锈钢电极相比较,铜电极下的放电功率可增加 5%,O_3 和 H_2O_2 的生成量分别提高了近 41.0%和 34.3%,从而提升了对甲基橙的降解。

关键词 电极材料 等离子体 放电特性 甲基橙 过氧化氢 臭氧
中图分类号:X703 **文献标识码**:A **文章编号**:1009-0177(2023)04-0079-07
DOI:10.15890/j.cnki.jsjs.2023.04.010

Characteristics of Plasma Discharge under Different Electrodes and Treatment Effect on Methyl Orange Degradation

LI Shumin[1,2], HUANG Bangdou[2,3], WANG Qi[1,2], WANG Chunmiao[1,2], YANG Min[1,2], YU Jianwei[1,2,*]
(*1. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environment Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;*
2. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Plasma Science and Energy Conversion Beijing International Science and Technology Cooperation Base, Institute of Electrical Engineering Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract As a novel advanced oxidation process, non-thermal plasma has received considerable attention in recent years due to its high removal rate and environmental compatibility. The plasma discharge characteristics of different electrode materials have an important effect on the degradation of pollutants. In this study, a dielectric barrier discharge plasma reactor was applied to treat methyl orange simulated wastewater to explore the effects of different electrode materials (tungsten, stainless steel and copper) on the electrical characteristics and the degradation performance of methyl orange. The results demonstrated that the electrode material affected the degradation of methy orange mainly by altering the energy input in the discharge process. In each alternating current (AC) cycle, the breakdown voltage of the electrode was varied due to the work function and hardness of the electrode. Compared to other two

[收稿日期] 2021-11-11
[基金项目] 国家自然科学基金项目(52070185);中国博士后科学基金(2020M680709)
[作者简介] 李淑敏(1995—),女,硕士,研究方向为等离子体高级氧化水处理技术,E-mail:929769847@qq.com。
[通信作者] 于建伟,男,博士,研究员,研究方向为饮用水安全保障技术,E-mail:jwyu@rcees.ac.cn。

electrodes, the breakdown of copper electrode occurred earlier, the current amplitude and energy injection were larger, and the discharge power was correspondingly the highest. The removal efficiency of methyl orange in descending order was copper > tungsten > stainless steel. Above 90% removal rate was achieved by using copper and tungsten electrodes, while only 78% removal rate at stainless steel. The production of H_2O_2 and O_3 using different electrodes were also different during the discharge process. While applying higher discharge power, more H_2O_2 and O_3 were produced and the generation of H_2O_2 was more dependent on by discharge power. Compared with stainless steel electrode, the discharge power of copper electrode increased by 5%, and the production of O_3 and H_2O_2 could increase by nearly 41.0% and 34.3% respectively, which leading to better degradation of methyl orange.

Keywords　electrode material　plasma　discharge characteristic　methyl orange　H_2O_2　O_3

作为一种新型高级氧化技术,低温等离子体通过放电过程可产生·OH、O_3、H_2O_2 等活性物种[1-2],同时伴随紫外光、热效应、冲击波和高能电子等物理效应,可使有机物分子激发、电离、分子键断裂而实现降解[3-5]。近年来,低温等离子体技术在印染废水[6-7]、医药废水[8]以及农药废水[9-10]等难降解废水的研究中得到关注。

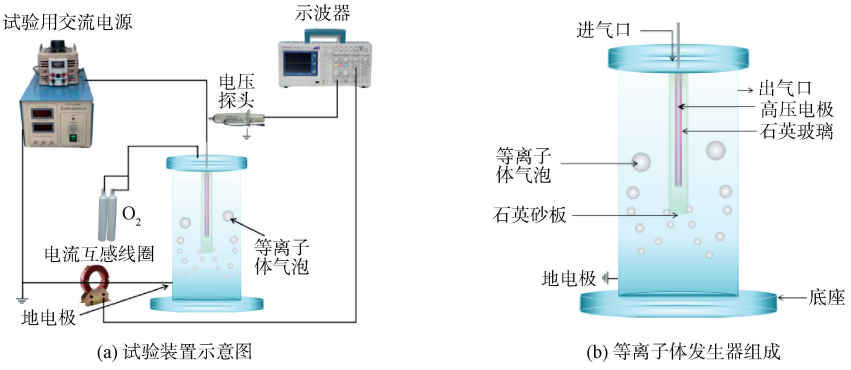
低温等离子体技术对于污染物的去除效果受多种因素影响,如输入反应器的比能量密度[11]、激励电源类型(直流[12]、交流[13]和重频脉冲[14]等)、气体种类[15]和液体性质(如电导率[16]、pH[17])等,同时还与反应器类型[18-19]及等离子体与水接触方式[18-20]等有关。作为等离子体反应系统的重要组成部分,不同电极材质可影响放电的击穿电压,进而影响其放电特性。如 Miron 等[21]研究了钨和六硼化镧电极在水中产生等离子体的特性,发现钨、六硼化镧电极的击穿电压分别为 950、830 V。Hayashi 等[22]发现电极表面的光滑程度会影响击穿电压的大小,表面粗糙的电极因有更大、更集中的发射位点而具有更小的击穿电压。值得关注的是,以往研究主要集中在电极材质对等离子体放电性能的影响,对于实际水处理条件下的放电特性及其对目标污染物的降解影响有待于进一步的明确。

本文采用一种介质阻挡放电等离子体反应器,以甲基橙模拟废水为处理对象,重点考察电极材质对等离子体放电过程中能量注入(击穿电压、放电电流和放电功率)及甲基橙降解效果的影响。同时,结合放电过程中 H_2O_2 和 O_3 等活性物种的浓度变化,探讨能量注入与活性物种产生的关系,进而揭示等离子体物理放电特性对化学物质降解过程的影响机理,为等离子体反应器的选择和优化提供科学依据。

1　试验装置及检测方法

1.1　试验装置

试验装置如图 1 所示,由电源系统、载气系统、反应器及参数测量系统 4 部分组成。反应器内部曝气管采用底部烧结有石英砂板的石英玻璃管,直径为 3 mm 的电极置于曝气管内部,放电区域长度为 260 mm。试验所用气体为 O_2,通过气体流量计控制气体流速。所用电源型号为 CTP-2000K(南京苏曼等离子体公司),其输出电压为 0~30 kV(可调),频率为 5~20 kHz(可调),采用示波器(Tektronix TBS 1102B)采集电参数信号。模拟废水中的甲基橙配制质量浓度为 50 mg/L。



(a) 试验装置示意图　　(b) 等离子体发生器组成

图 1　试验装置示意图

Fig. 1　Schematic of Experimental Setup

1.2 分析方法

甲基橙含量通过测定 464 nm 处的吸光度进行分析；H_2O_2 浓度采用草酸钛钾法测定[23]；水中溶解态 O_3 浓度采用靛蓝法进行检测[24]；选取对苯二甲酸为探针，通过荧光法测定·OH 与对苯二甲酸反应产物（2-羟基对苯二甲酸）的荧光强度来定量·OH[25]；COD_{Cr} 采用 DR-5000 型水质分析仪（美国哈希）测定；溶液 pH 使用 pH 计测定（瑞士，梅特勒 S210 型）。

通过 Lissajous 图形的面积来计算放电所消耗的功率[26]，计算如式（1）。

$$P = f\int_{t_0-\frac{T}{2}}^{t_0+\frac{T}{2}} u_1 i\mathrm{d}t = fC\int_{t_0-\frac{T}{2}}^{t_0+\frac{T}{2}} u_2 \mathrm{d}u_2 = fCA \qquad (1)$$

其中：P——一个周期内放电所消耗的功率，W；

f——电源频率，Hz；

T——电源周期，s；

u_1——反应器两端测得的电压，V；

u_2——电容两端的电压，V；

i——放电电流，A；

t_0——起始时间，s；

C——测量电容，F，本文中 C=0.47 μF；

A——通过示波器得到的 Lissajous 图形的面积。

2 试验结果与讨论

2.1 不同电极下的等离子体电学特性

不同材质电极下的放电电压及电流波形图如图 2 所示，频率设定为 850 Hz，固定输入功率为 42 W，氧气流量为 0.4 L/min。从图中可以看出，3 种电极下的电压电流波形图特征基本相似。电压击穿均发生在施加电压的波前，在电压击穿开始时，放电电流急剧增加。一般来说，金属的功函数和硬度会影响击穿电压[21,27]。铜、不锈钢、钨的功函数分别为 4.65、4.40、4.50 eV，硬度分别为 35、95、88 HB（布氏硬度）。当施加交流电压时，反应器内电荷量随电压上升而增加，当电荷积聚到临界击穿值，反应器内气体击穿，而由于杂散电容的存在，且受电压交变频率的影响，在示波器上显示出放电电流产生脉冲式的波动，即电流波形出现毛刺。因此，从图中可以得到铜、不锈钢、钨电极放电时的击穿电压分别为 3.8、4.4、4.0 kV，表明铜电极更易被击穿，电极表面更易发射电子[21]。电流的大小反映了从高电场发射出来的电荷量大小，将会影响放电过程的能量输入[27-28]。随着电压的不断升高，当电场足够高时可以引起化合物的介电击穿，铜电极放电的电流尖峰幅值最大（>35 mA），表明铜电极下的放电强度最高。与此相对应，钨电极的电流幅值为 25 mA，不锈钢电极的电流幅值最小（22 mA）。

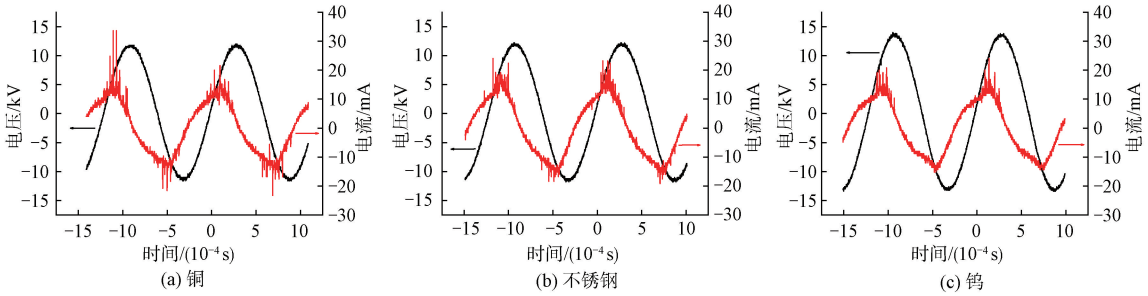


图 2 不同电极材质下等离子体放电过程中电压电流波形

Fig. 2 Voltage and Current Waveform of Plasma Discharge Process with Different Electrode Materials

图 3（a）、图 3（b）、图 3（c）分别为铜、不锈钢、钨电极放电下的 Lissajous 图，通过式（1）计算可得其输入功率分别为 33.3、31.8、32.4 W。由图 2 可知，铜的击穿电压最小，不锈钢的击穿电压最大。也就是说，相同输入功率下，铜电极下的放电次数最多，放电功率最大，高能电子的数量和能量相应也最高，从而能够更频繁地轰击水分子产生更多的活性物种，有利于提高对于污染物的降解。

2.2 甲基橙模拟废水处理效果

在初始质量浓度为 50 mg/L、放电功率为 42 W、频率为 850 Hz 条件下，不同电极下甲基橙浓度、色度、COD_{Cr} 降解效果如图 4（a）、图 4（b）、图 4（c）所示。

可以看出，3 种电极下甲基橙均能被有效地去除。25 min 时，铜和钨电极下甲基橙的去除率均达到 90% 以上；不锈钢电极下甲基橙去除率仅达到

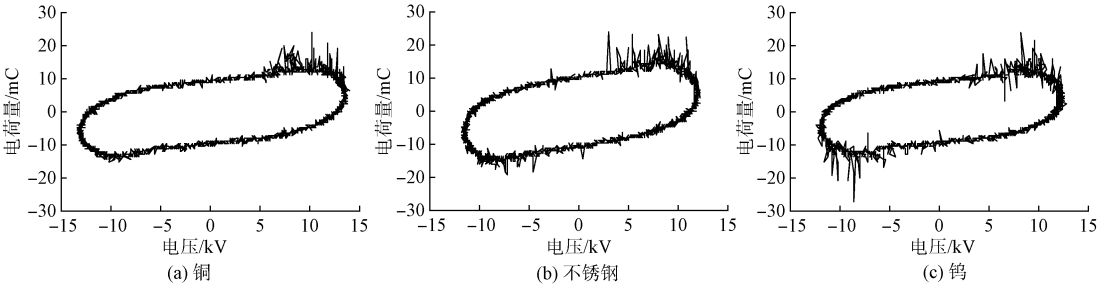
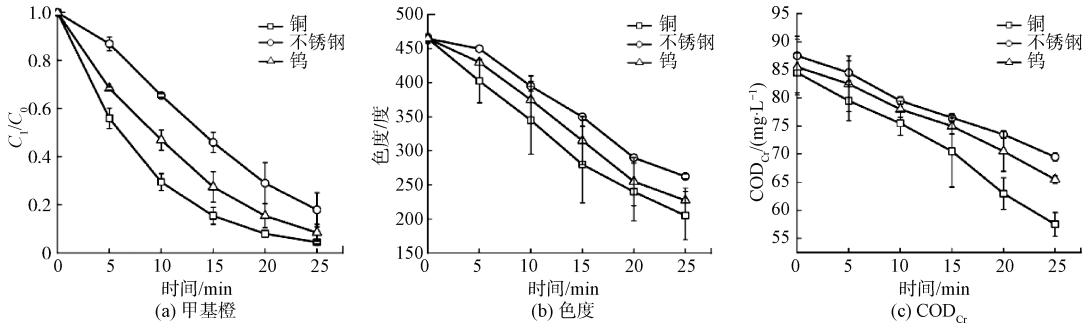


图 3　不同电极材质下的 *Q-U* Lissajous 图

Fig. 3　*Q-U* Lissajous Figure with Different Electrode Materials



注:C_1 为检测出的浓度,C_0 为初始浓度。

图 4　不同电极材质下的甲基橙降解效率

Fig. 4　Degradation Efficiency of Methyl Orange with Different Electrode Materials

78%。动力学拟合结果表明,3 种电极材料下甲基橙的降解均符合准一级动力学,铜、不锈钢、钨电极下的准一级动力常数分别为 0.12、0.07、0.10 min^{-1},R^2 分别为 0.993、0.990、0.994,甲基橙的降解速率在 0.07~0.12 min^{-1},且铜>钨>不锈钢。图 4(b)给出了不同电极下甲基橙的脱色效果,可以看出处理 20 min 后,铜电极下甲基橙的脱色率可达 45%以上,而要达到此效果,钨电极需要处理 25 min,不锈钢电极则需要更久。图 4(c)给出了 COD_{Cr} 的降解效果,25 min 时,铜、钨、不锈钢电极下 COD_{Cr} 去除率分别约为 31.8%、23.2%、20.5%。另外,可以看出反应时间内 COD_{Cr} 的去除率不高,表明甲基橙并未完全矿化。甲基橙在反应过程中受到高能电子的轰击,分子结构和发色基团被破坏,生成了结构更为简单、稳定的氧化中间产物[29]。总体来说,与钨电极和不锈钢电极相比,铜电极具有更好的处理效果。Gasparik 等[30]对铜电极和不锈钢电极下水中硝酸盐的等离子体降解结果与本文研究结果类似,铜电极下的效果优于不锈钢电极。

图 5 给出了 3 种电极下溶液 pH 的变化。pH 变化结果基本一致,放电处理 5 min 后,溶液 pH 值快速下降至 4.6 左右,且随处理时间增加,pH 持续降低。主要是由于放电过程中,甲基橙分子在高能电子轰击作用下,降解生成了一些小分子有机酸等中间产物[6],大分子结构被破坏、染料不断被分解[31];同时,放电产生的活性粒子会与水分子作用,水解产生 H^+[30]。另外,由于铜电极放电过程中高能电子与甲基橙分子的碰撞更剧烈,pH 下降的程度较其他两种电极更明显。

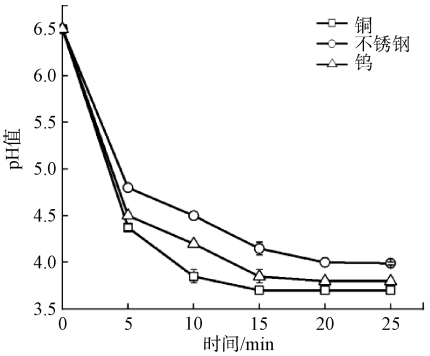


图 5　不同电极材质下的 pH 值

Fig. 5　pH Values with Different Electrode Materials

2.3　讨论

当 O_2 存在时,等离子体放电会产生 H_2O_2、O_3、

·OH 等活性物质,从而诱发一系列的化学反应。图 6(a)、图 6(b)、图 6(c)给出了不同电极下 H_2O_2、O_3、·OH 浓度的变化。可以看出,随着反应的进行,3 种电极下 H_2O_2 与 O_3 浓度变化趋势一致,均先升高后下降。H_2O_2 的形成主要通过两种途径:(1)高能电子轰击 H_2O 分子[32];(2)·OH 重新结合生成 H_2O_2[33]。相比于 O_3,H_2O_2 氧化能力很弱,难以将甲基橙直接氧化,进入溶液中的 H_2O_2 量得到积累[34-35],铜电极和钨电极在 20 min 时 H_2O_2 积累量达到最大值。由高能电子碰撞 O_2 分子产生的气态 O_3 扩散至溶液中,在 10 min 时浓度即达到最大值,铜、钨、不锈钢电极下水中的溶解 O_3 最大质量浓度分别为 1.10、0.86、0.78 mg/L。O_3 的氧化能力较强,攻击偶氮键使其断裂进而使溶液脱色[36],同时 H_2O_2 的存在也会反应消耗 O_3,因此,10 min 后 O_3 浓度降低。反应过程中形成的·OH 对于甲基橙的降解具有重要作用,图 6(c)给出了·OH 的变化结果,随反应时间逐渐增加,放电 25 min 后铜、钨、不锈钢电极下·OH 的积累量分别为3.53、3.20、2.75 μmol/L,这与周新颖[37]利用等离子体技术处理海水的过程中·OH 积累量的变化趋势相一致。对于等离子体中·OH 的生成,通常认为 O_2 在高能电子的作用下产生·O,·O 与水分子反应生成·OH,另外 O_3 和 H_2O_2 进一步反应也是·OH 的主要来源[38]。因此,甲基橙去除过程中,高能电子以及 O_3、H_2O_2 和·OH 等活性物种均参与了甲基橙的降解,但对于如何界定不同活性物种的作用比例等仍有待进一步研究。

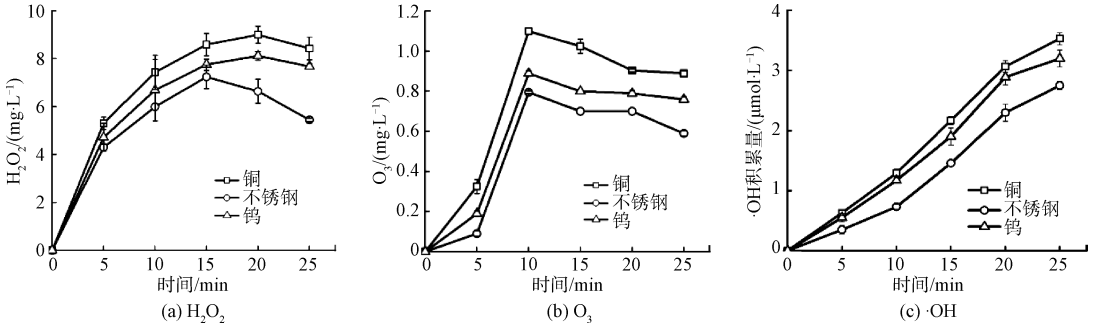


图 6 不同电极下等离子体反应过程中活性物种浓度变化

Fig. 6 Variation of Active Species Concentration for Plasma Discharge Process with Different Electrode Materials

活性物种累积量的变化与放电过程中的电学特性变化相一致。一方面,从放电过程的电学特性来看,电极的击穿电压越小,放电电流和放电功率会相应增大,输入到电场的能量也会更高,而高能量的注入将引起高能电子数量和能量的提高,高能电子与气体分子和水分子产生更剧烈、更频繁地碰撞,从而产生更多的活性物种[39]。Hayashi 等[22]同样发现,在等离子体放电过程中,电极材质通过影响注入电场的能量来影响溶液中活性物质的产生。放电功率对 O_3 生成的影响大于对 H_2O_2 的影响,铜电极与不锈钢电极相比较,放电功率提升约 5%,O_3 和 H_2O_2 的最大生成量分别提高约 41.0% 和 34.3%。另一方面,电极材料本身的性质也有影响,铜电极具有高催化活性,而不锈钢具有钝性[30],钨电极处于两者之间。铜电极上更易发生电子转移,促进放电过程中活性物种的生成,从而对污染物具有更好的降解效果。

3 结论

以钨、不锈钢和铜为电极,对介质阻挡放电过程中处理甲基橙模拟废水的电学特性和甲基橙去除效果和机制进行研究,主要结论如下。

1)电极材质会影响等离子体放电过程中的电子转移,进而影响放电的击穿电压、放电电流幅值以及放电功率等电学特性。

2)不同电极下甲基橙的降解效果有差异,其降解效果为铜>钨>不锈钢。

3)不同电极会影响注入能量以及电子转移,进而影响放电过程中 H_2O_2 和 O_3 等活性物质的生成,从而对甲基橙产生不同的降解效果。

参考文献

[1] AROLA K, KALLIOINEN M, REINIKAINEN S P, et al. Advanced treatment of membrane concentrate with pulsed corona discharge[J]. Separation and Purification Technology, 2018,

198: 121-127. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.07.011.

[2] SONG J, WEN Y, LIU K. Yield of H_2O_2 in gas-liquid phase with pulsed DBD[J]. Plasma Science & Technology, 2014, 16(1): 59-62. DOI: 10.1088/1009-0630/16/1/13.

[3] 陶亮, 陈砺, 严宗诚, 等. 介质阻挡放电等离子体技术处理难降解有机废水的研究进展[J]. 化工环保, 2009, 29(6): 509-513.
TAO L, CHEN L, YAN Z C, et al. Research progresses in treatment of wastewater containing refractory organic compounds by dielectric barrier discharge plasma process[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2009, 29(6): 509-513.

[4] MAROTTA E, RIANI E, SCHIORLIN M, et al. Comparison of the rates of phenol advanced oxidation in deionized and tap water within a dielectric barrier discharge reactor[J]. Water Research, 2012, 46(19): 6239-6246. DOI: 10.1016/j.watres.2012.08.022.

[5] DOJINOVI B P, MANOJLOVI D, ROGLI G M, et al. Plasma assisted degradation of phenol solutions[J]. Vacuum, 2008, 83(1): 234-237. DOI: 10.1016/j.vacuum.2008.04.003.

[6] 孙广垠, 宋萌. 低温等离子体技术降解甲基橙染料废水[J]. 中国给水排水, 2016, 32(21): 96-99.
SUN G Y, SONG M. Degradation of methyl orange dye wastewater by non-thermal plasma technology [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(21): 96-99.

[7] GARCIA G, ALLEN A G, CARDOSO A A. A new and simple visual technique based on indigo dye for determination of ozone in ambient air[J]. Water Air & Soil Pollution, 2014, 225(2): 1836. DOI: 10.1007/s11270-013-1836-2.

[8] SOKOLOV A, KSTR M M, EKLUND P, et al. Abatement of amoxicillin and doxycycline in binary and ternary aqueous solutions by gas-phase pulsed corona discharge oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 334: 673-681. DOI: 10.1016/j.cej.2017.10.071.

[9] 李善评, 崔江杰, 姜艳艳, 等. 利用低温等离子体降解烯啶虫胺农药废水的研究[J]. 高电压技术, 2011(10): 186-191.
LI S P, CUI J J, JIANG Y Y, et al. Study of using low-temperature plasma to degrade nitenpyram pesticide in aqueous solution[J]. High Voltage Engineering, 2011(10): 186-191.

[10] CHEN Y S, ZHANG X S, DAI Y C, et al. Pulsed high-voltage discharge plasma for degradation of phenol in aqueous solution [J]. Separation & Purification Technology, 2004, 34(1): 5-12. DOI: 10.1016/S1383-5866(03)00169-2.

[11] WANG T, QU G, REN J, et al. Evaluation of the potentials of humic acid removal in water by gas phase surface discharge plasma[J]. Water Research, 2016, 89: 28-38. DOI: 10.1016/j.watres.2015.11.039.

[12] FAUNGNAWAKIJ K, SANO N, CHARINPANITKUL T, et al. Modeling of experimental treatment of acetaldehyde-laden air and phenol-containing water using corona discharge technique[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(5): 1622. DOI: 10.1021/es051102y.

[13] CHEN B, ZHU C, FEI J, et al. Water content effect on oxides yield in gas and liquid phase using DBD arrays in mist spray[J]. Plasma Science and Technology, 2016, 18(1): 41-50. DOI: 10.1088/1009-0630/18/1/08.

[14] MORIMOTO M, SHIMIZU K, TERANISHI K, et al. Indigo carmine solution treatment by nanosecond pulsed power with a dielectric barrier electrode[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2015, 22(4): 1872-1878. DOI: 10.1109/TDEL2015.004960.

[15] WANG T, QU G, SUN Q, et al. Evaluation of the potential of p-nitrophenol degradation in dredged sediment by pulsed discharge plasma[J]. Water Research, 2015, 84: 18-24. DOI: 10.1016/j.watres.2015.07.022.

[16] BAROCH P, SAITO N, TAKAI O. Special type of plasma dielectric barrier discharge reactor for direct ozonization of water and degradation of organic pollution[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(8): 085207. DOI: 10.1088/0022-3727/41/8/085207.

[17] LIU Y, WANG C, SHEN X, et al. Degradation of glucocorticoids in aqueous solution by dielectric barrier discharge: Kinetics, mechanisms, and degradation pathways [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 374: 412-428. DOI: 10.1016/j.cej.2019.05.154.

[18] 毕强. 电化学处理有机废水电极材料的制备与性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.
BI Q. Investigation on preparation and properties of electrode materials for electrochemical oxidation of organic wastewater[D]. Xi′an: Xi′an University of Architecture and Technology, 2014.

[19] 任美洁. 脉冲电絮凝法处理制药废水研究[J]. 北京: 中国环境科学研究院, 2010.
REN M J. Performance of pulse electrocoagulation on the treatment of pharmaceutical wastewater[J]. Beijing: Chinese Research Academy of Environmental Sciences, 2010.

[20] 熊蓉春, 贾成功, 魏刚. 二维和三维电极法催化降解染料废水[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2002(5): 34-37.
XIONG R C, JIA C G, WEI G. Treatment of dyestuffs wastewater with two and three-dimension electrode methods[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2002(5): 34-37.

[21] MIRON C, BRATESCU M A, SAITO N, et al. Effect of the electrode work function on the water plasma breakdown voltage [J]. Current Applied Physics, 2011, 11(5): S154-S158. DOI: 10.1016/j.cap.2011.04.005.

[22] HAYASHI Y, WAHYUDIONO, MACHMUDAH S, et al. Decomposition of methyl orange using pulsed discharge plasma at

atmospheric pressure: Effect of different electrodes[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2014, 53: 010212. DOI: 10.7567/JJAP.53.010212.

[23] 姜成春, 庞素艳, 马军, 等. 钛盐光度法测定 Fenton 氧化中的过氧化氢[J]. 中国给水排水, 2006, 22(4): 88-91.
JIANG C C, PANG S Y, MA J, et al. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in Fenton reaction with titanium oxalate[J]. China Water & Wastewater, 2006, 22(4): 88-91.

[24] 蒋丽春, 唐绍明, 游青, 等. 靛蓝二磺酸钠褪色分光光度法测定水中臭氧[J]. 理化检验(化学分册), 2011, 47(2): 180-182.
JIANG L C, TANG S M, YOU Q, et al. Spectrophotometric determination of ozone in water by the color-fading reaction of sodium indigo disulfonate[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2011, 47(2): 180-182.

[25] LI L, HU C, ZHANG L, et al. Framework Cu-doped boron nitride nanobelts with enhanced internal electric field for effective Fenton-like removal of organic pollutants[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7. DOI: 10.1039/C9TA00255C.

[26] 张晓星, 胡雄雄, 肖焓艳. 介质阻挡放电等离子体降解 SF_6 的实验与仿真研究[J]. 中国电机工程学报, 2017(8): 2455-2464.
ZHANG X X, HU X X, XIAO H Y. Experimental and simulation study on degradation of SF_6 by dielectric barrier discharge plasma[J]. Proceedings of the CSEE, 2017(8): 2455-2464.

[27] WETZ D A, MANKOWSKI J J, DICKENS J C, et al. The impact of field enhancements and charge injection on the pulsed breakdown strength of water[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2006, 34: 1670-1679. DOI: 10.1109/TPS.2006.881891.

[28] MA X, BIAN L, DING J, et al. Electrochemical oxidation of quinoline aqueous solution on β-PbO_2 anode and the evolution of phytotoxicity on duckweed[J]. Water Science & Technology, 2017, 75(8): 1820-1829. DOI: 10.2166/wst.2017.053.

[29] DU C M, SHI T H, SUN Y W, et al. Decolorization of acid orange 7 solution by gas-liquid gliding arc discharge plasma[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1/2/3): 1192-1197. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.032.

[30] GASPARIK R, YAMABE C, IHARA S, et al. Comparison of copper and stainless steel used for low voltage electrode in wire-to-plane electrode configuration for NO_x treatment[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1998, 37: 5786-5788. DOI: 10.1143/JJAP.37.5786.

[31] CHEN L C. Effects of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone[J]. Water Research, 2000, 34(3): 974-982. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00188-8.

[32] 王保伟, 彭叶平, 姚淑美, 等. 气氛对降膜介质阻挡放电反应器降解甲基橙的影响[J]. 工业水处理, 2018, 38(11): 41-46.
WANG B W, PENG Y P, YAO S M, et al. Influences of gases on methyl orange degradation by falling film dielectric barrier discharge reactor[J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(11): 41-46.

[33] YU Z, SUN Y, ZHANG G, et al. Degradation of DEET in aqueous solution by water falling film dielectric barrier discharge: Effect of three operating modes and analysis of the mechanism and degradation pathway[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 317: 90-102. DOI: 10.1016/j.cej.2017.02.068.

[34] SZKLARCZYK M, KAINTHLA R C, BOCKRIS J. On the dielectric breakdown of water: An electrochemical approach[J]. Electrochemical Society Journal, 1989, 136(9): 71-75. DOI: 10.1149/1.2097451.

[35] KOGELSCHATZ U. Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2003, 23(1): 1-46.

[36] 樊迪. 甲基橙染料废水的自由基/臭氧氧化降解[D]. 镇江: 江苏大学, 2010.
FAN D. Degradation of methyl orange dye wastewater by free radical/ozone oxidation[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2010.

[37] 周新颖. 水中强氧化粒子的检测及应用研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2017.
ZHOU X Y. Detection and application of strong oxide particles in water[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2017.

[38] MOHAMMAD A W, HANKINS N. The journal of water process engineering[J]. Journal of Water Process Engineering, 2014, 1: 1-1. DOI: 10.1016/j.jwpe.2014.04.005.

[39] KIRKPATRICK M J, LOCKE B R. Hydrogen, oxygen, and hydrogen peroxide formation in aqueous phase pulsed corona electrical discharge[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(12): 4243-4248. DOI: 10.1021/ie048807d.