

# Advanced Oxidation Processes for Water Pollution Control: A Review

Jizhou Li<sup>1,2</sup>, Ming Tian<sup>2</sup>, Cheng Niu<sup>2</sup>, Xuyin Yuan<sup>1,2</sup>, Xiaoyu Chen<sup>2</sup>

1. Ministry of Education Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Hohai University, Nanjing, China

2. College of Environment, Hohai University, Nanjing, China

lijizhouem@163.com (Jizhou Li), tianming3810@sina.com (Ming Tian)

**Abstract:** All advanced oxidation processes (AOP) are characterized by a common chemical feature: the capability of exploiting the high reactivity of HO radicals in driving oxidation processes which are suitable for achieving the complete abatement and thorough mineralization of pollutants, even those less reactive pollutants. The different AOP, such as chemical oxidation, wet oxidation, photo-catalytic oxidation, supercritical water oxidation, pulsed high-voltage plasma oxidation are respectively considered and critically presented according to their specific mechanism, features with references and their applications for water pollution control. In addition, the crucial problem and developing tendency of AOP are also illustrated.

**Keywords:** advanced oxidation process; wet oxidation; chemical oxidation; photocatalysis; supercritical water oxidation; pulsed high-voltage plasma

## 高级氧化技术在水污染控制领域的研究进展

李继洲<sup>1,2</sup>, 田鸣<sup>2</sup>, 牛城<sup>2</sup>, 袁旭音<sup>1,2</sup>, 陈晓玉<sup>2</sup>

1. 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 河海大学, 南京, 中国, 210098;

2. 河海大学环境学院, 南京, 中国, 210098

**【摘要】**高级氧化技术是当前水污染控制领域的研究热点之一, 它的共同特点是在反应过程中产生化学活性极强的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ), 可将水中的污染物直接矿化为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 及其它无机物, 或将污染物转化为低毒、易生物降解的小分子物质, 因此适于处理含有毒有害、生物难降解污染物废水。本文详细综述了近些年来化学氧化、湿式氧化、光催化氧化、超临界水氧化和高压脉冲等离子体氧化等技术的原理、特点及其在水污染控制领域的研究进展, 同时论述了这些技术的发展趋势和应用前景。

**【关键词】**高级氧化技术; 化学氧化; 湿式氧化; 光催化; 超临界水氧化; 高压脉冲等离子体

含有毒有害、生物难降解污染物废水的治理技术一直是水污染控制领域的研究热点和难点, 常规的处理方法, 如物理化学法、生物处理法已远不能满足处理要求, 而高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes, AOP), 则是处理此类污染物较有效的方法。AOP通常被认为是利用过程中产生的化学活性极强的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )将污染物氧化的, 可将水中的污染物直接矿化为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 及其它无机物, 或将污染物转化为低毒、易生物降解的小分子物质。由于这一技术具有高效、彻底、适用范围广、无二次污染等优点而备受关注。目前高级氧化技术主要包括化学氧化、湿式氧化、光催化氧化、超临界氧化和高压脉冲

等离子体氧化等。

### 1 化学氧化

化学氧化是往体系中添加氧化剂, 利用其氧化性及过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 将污染物氧化, 常见的有臭氧氧化和Fenton试剂氧化两大类方法。

#### 1.1 臭氧氧化

臭氧( $\text{O}_3$ )是一种强氧化剂, 广泛用于杀菌消毒、除臭及饮用水处理等领域, 在碱性溶液体系中它可与氢氧根离子( $\text{OH}^-$ )反应生成 $\cdot\text{OH}$ , 加速了氧化反应过程<sup>[1]</sup>。研究表明 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、紫外光等与臭氧联

合，可提高氧化效率，如在  $O_3/H_2O_2$  体系中， $H_2O_2$  加速  $O_3$  的分解速率，增加了•OH 的产生数量，有利于污染物的降解<sup>[2]</sup>； $O_3/UV$  体系中，二者的协同作用加速了  $O_3$  的分解，提高了污染物的反应速率<sup>[3]</sup>； $O_3/H_2O_2/UV$  混合体系也能加速  $O_3$  的反应能力，以上三种臭氧联用技术在有机污染物处理方面有大量的研究报道<sup>[4-7]</sup>。

## 1.2 Fenton 试剂氧化

1894 年法国科学家 Fenton 发现在酸性水溶液中  $Fe^{2+}$  和  $H_2O_2$  共存条件下可氧化酒石酸，从而为有机物的降解提供了一种新方法，并将  $Fe^{2+}/H_2O_2$  混合液命名为 Fenton 试剂。在  $Fe^{2+}/H_2O_2$  体系中， $Fe^{2+}$  是反应的催化剂，而  $H_2O_2$  通过反应产生的•OH 起到氧化作用。 $pH$  在 2.5~3.5 时 Fenton 试剂  $Fe^{2+}$  催化  $H_2O_2$  的能力最强，产生•OH 的速率最大<sup>[8,9]</sup>。Fenton 试剂可氧化难降解有机污染物，如芳香烃、氯酚、氯苯、多环芳烃<sup>[10]</sup>等。B G Kwon 等<sup>[11]</sup>对氯酚的 Fenton 试剂氧化特性及反应机理进行了揭示。D L Sedlak 等<sup>[12]</sup>研究了 Fenton 试剂降解氯苯，结果表明当体系  $pH$  在 2~3 时，氯苯及其中间产物均能被有效降解和矿化。S M Arnold 等<sup>[13]</sup>研究发现，通过优化 Fenton 试剂反应条件，农药阿特拉津的最高去除率可达 99%。

Fenton 试剂虽具有氧化能力强，反应条件温和，设备简单，适应性较广等优点，但  $H_2O_2$  利用率低，有机物矿化不充分等不足也限制了其发展与应用。为了克服这些不足，将紫外光、超声波、电解等方法引入 Fenton 氧化体系，形成 UV/Fenton、US/Fenton、Electro/Fenton 联合技术，对污染物的降解有明显的促进作用，并能减少  $H_2O_2$  使用量，因其反应机理和 Fenton 试剂相似，故称为类 Fenton 试剂氧化。类 Fenton 试剂氧化在处理印染、制药、农药、化工等行业的废水方面有诸多的研究报道<sup>[14-19]</sup>，也是目前含有毒有害难降解有机污染物废水处理领域的研究热点之一，有较好的应用前景。

## 2 湿式氧化

湿式氧化（Wet Oxidation）是指在高温高压液相条件下，利用氧气或空气（或其它氧化剂如  $O_3$ 、 $H_2O_2$  等）氧化水中有机物或还原态无机物的一种方法。湿式氧化温度一般为 120~320℃，压强 0.5~20MPa。与常规处理技术相比，该方法几乎可

以无选择性地氧化各类高浓度有机废水，处理时间短，效率高，几乎没有二次污染，且能回收有用的物质和能量等，因此受到广泛重视和研究兴趣。但该方法需要较高的温度和压力，需要耐高温高压和耐腐蚀设备，一次性投资较大，这限制了它的大规模工业化应用<sup>[20]</sup>。

为了缓和操作条件，在此基础上开发了催化湿式氧化技术（Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO），通过加入适宜的催化剂以降低反应体系的温度和压力，缩短反应时间，减轻设备的腐蚀并降低反应成本<sup>[21]</sup>。CWAO 处理工艺在日、美等发达国家倍受重视，研究热点主要集中在印染、化工等工业废水处理领域<sup>[22-25]</sup>。

## 3 光催化氧化

光催化氧化的研究开始于 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现了  $TiO_2$  电极上水的光催化分解<sup>[26]</sup>，1976 年 Carey J H 等<sup>[27]</sup>首先报道了水中联苯和氯代联苯的光催化氧化，从而将该技术拓展到了水污染控制领域。目前研究最多的光催化剂是  $TiO_2$ ，在紫外光的照射下，光催化剂表面产生电子-空穴对，空穴具有很强的化学反应活性，体系中多数光催化氧化反应是直接或间接利用空穴的氧化能力，它一般与其表面吸附的  $H_2O$  或  $OH^-$  反应生成•OH，同时体系中还产生其它如超氧离子自由基• $O_2^-$ 、 $HO_2^{\bullet}$  等具有氧化性的自由基，这些自由基能将各种有机物直接或间接矿化为  $CO_2$ 、 $H_2O$  等无机小分子物质<sup>[28]</sup>。

光催化氧化技术在染料、制药及其它含难降解污染物废水处理的研究较多<sup>[29-32]</sup>，但由于光能利用率低、电子-空穴复合率高、量子效率低等不足，限制了该技术的应用。近些年来，围绕着提高光催化活性的研究主要集中在以下几个领域：纳米光催化剂的研制、光催化剂的固定化技术、复合半导体光催化剂的开发及高效光催化反应器的研制等<sup>[33-35]</sup>。

## 4 超临界水氧化

当水处于临界点（374℃，22.1MPa）以上的高温高压状态，此时水具有许多独特的性质，如它可完全与烃类等非极性有机物与极性有机物互溶，但无机物尤其是盐类在其中的溶解度很小。超临界水具有良好的传质、传热特性，使其成为一种优良的反应介质。

超临界水氧化（Supercritical Water Oxidation,

SCWO) 是一项新型的处理技术，适于有机废水及污泥的处理，也是有毒有害难降解工业废水处理领域的研究热点之一<sup>[36]</sup>。SCWO 是废物在超临界水中发生氧化反应而将其去除，由于是在高温高压下进行的均相反应，反应速率很快（可小于 1 min），处理彻底，有机物被完全氧化成 CO<sub>2</sub>、水、氮气以及盐类等无毒的小分子化合物，不形成二次污染，且无机盐可从水中分离出来，处理后的废水可完全回收利用<sup>[37]</sup>。另外，当废水中有机物含量超过 2%时，SCWO 过程可以形成自热而不需额外供给热量。与传统的生化处理、湿式氧化、焚烧等废水处理技术相比，SCWO 具有独特优势，对于传统方法难以处理的有毒有害废水及废物，SCWO 已成为一种具有很大优势的环保新技术<sup>[38-41]</sup>。

目前在美国、欧洲、日本等均建成了 SCWO 的小型工业化处理装置并成功应用到了废水及污泥处理中，我国还处于实验室的小试阶段，但要大规模工业化应用，还要解决诸如设备腐蚀、盐的沉积、反应器堵塞及处理费用高等难题。

## 5 高压脉冲等离子体氧化

近 20 多年来，物理场在污染控制领域的研究成为新的热点，如高压脉冲等离子体液相放电（Pulsed High-voltage Electrical Discharge Plasma, PDP），它是一种新型的复合高级氧化技术，集高能电子辐射、超声氧化、光化学氧化、冲击波空穴氧化，化学氧化等技术于一体，无需外加氧化剂，反应体系也无需辅以高温、高压、外加光源等手段，是一种全新概念的处理难降解有毒有害工业废水的新工艺与技术<sup>[42,43]</sup>。

高压脉冲液相放电电压上升时间短 (<100ns)，脉冲宽度窄 (小于几 μS)，因而强电场可以在不加速离子的情况下可加速电子，从而形成高能自由电子和等离子体通道（Plasma Channels），这些高能自由电子将促使有机物裂解或电离，等离子体通道可以直接热解有机物分子，这一过程同时具有物理效应和化学效应。物理效应可形成紫外光，冲击波和超声空穴作用，化学过程主要产生活性物质，如•OH、O•、HO<sub>2</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub> 等。因此，高压脉冲液相放电技术可利用放电形成的紫外光、冲击波、超声空穴以及活性物质，形成高能电子、紫外光、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等多因素的协同降解作用，增强处理效果，是一种集光、电、物理化学氧化于一体的新型水处理技术。由于其高效、无二次污染、利用清洁能源的电能、对处理对象无选择性等优点，从而使这一技术具有广阔的研发和应用前景<sup>[44]</sup>。

目前，该技术主要用于有毒有害生物难降解有机污染物的处理中，如氯酚、苯酚、农药、染料、药物及废水的脱色处理等<sup>[45-49]</sup>。然而，几个问题的存在制约着该技术的实际应用：首先，处理能耗大，时间长，对放电电极有一定的侵蚀作用；其次，放电过程会产生剩余的如 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub> 等化学物质，不能将其充分用于污染物降解；最后，放电过程中的紫外光、微波和电磁波均瞬间辐射出去，不能被水体充分吸收。因此，高压脉冲等离子体技术结合催化技术，充分利用放电体系的化学物质和物理效应，缩短处理时间，提高此项技术的能效是实现其工业化的突破方向。

## 6 结语

近些年来高级氧化技术有了长足的发展，其在水污染控制工程的应用领域也不断拓展，某些技术已经应用于工程实践，如印染废水的深度处理等，但与传统的水处理技术相比，还存在反应条件要求较高、处理成本偏高等问题。随着污染排放标准的日益严格，通过优化工艺参数、提高处理效率、降低成本，高级氧化技术在水污染控制领域会有更广泛的应用前景。

## References (参考文献)

- [1] Mulazzani Quinto G, Buxton George V. On the kinetics and mechanism of the oxidation of I- by •OH/O<sub>2</sub>• in alkaline aqueous solution[J]. Chemical Physics Letters, 2006,421(1-3):261-265
- [2] Yaoguo Wu, Chenhai Zhao, Qiuhe Wang, et al. Integrated effects of selected ions on 2,4,6-trinitrotoluene-removal by O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006,132,(2-3):232-236
- [3] Jianli Gong, Yongdi Liu, Xianbo Sun. O<sub>3</sub> and UV/O<sub>3</sub> oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater[J]. Water Research, 2008,42(4-5):1238-1244
- [4] F Javier Benitez, Juan L Acero, Francisco J Real. Degradation of carbofuran by using ozone,UV radiation and advanced oxidation processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 89(1):51-65
- [5] Ali Safarzadeh amiri. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of methyl-tert-Butyl Ether (MTBE) in contaminated waters[J]. Water Research, 2001,35(15):3706-3714
- [6] Isil Akmehmet Balciglu, Merih Ötker. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process[J]. Chemosphere, 2003,50(1):85-95
- [7] Maco S Lucas, Jose A Peres, Gianluca Li Puma. Treatment of winery wastewater by ozone based advances oxidation process (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics[J]. Separation and Purification Technology, 2010,72(3):235-241

- [8] Chen R, Pignatello J J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997,31(8):2399-2406
- [9] Kang N, Lee D S, Yoon J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols[J]. *Chemosphere*, 2002,47(9):915-924
- [10] Beltran F J, Gonzalez M, Rivas F J, et al. Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water[J]. *Water Air Soil Poll.*, 1998,105(3-4):685-700
- [11] Kwon B G, Lee D S, Kang N, et al. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent[J]. *Water Res.*, 1999,33(9):2110-2118
- [12] Sedlak D L, Andren A W. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1991,25(4):777-782
- [13] Arnold S M, Hickey W J, Harris R F. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1995,29(8):2083-2089
- [14] Fallmann H, Krutzler T, Bauer R, et al. Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides[J]. *Catal.Today*, 1999, 54(2-3):309-319
- [15] Ravina M, Campanella L, Kiwi J. Accelerated mineralization of the drug diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor[J]. *Water Res.*, 2002, 36(14):3553-3560
- [16] Kavitha V, Palanivelu K. Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes[J]. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 2005,170(1):83-95
- [17] Neppolian B, Jung H, Choi H, et al. Sonolytic degradation of methyl tert-butyl ether: The role of coupled Fenton process and persulphate ion[J]. *Water Res.*, 2002,36(19):4699-4708
- [18] Duran Moreno A, Frontana-Uribe B A, Ramirez Z R M. Electro-Fenton as a feasible advanced treatment process to produce reclaimed water[J]. *Water Sci. Technol.*, 2004, 50(2):83-90
- [19] Wang A, Qu J, Ru J, et al. Mineralization of an azo dye acid red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode[J]. *Dyes Pigments*, 2005,65(3):227-233
- [20] S T Kolaczkowski, P Plucinska, F J BeltranbDuran, et al. Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design[J]. *Chemical Engineering Journal*, 1999, 73: 143-160
- [21] Janez Levec, Albin Pintar. Catalytic wet-air oxidation processes: A review[J]. *Catalysis Today*, 2007,124: 172-184
- [22] Yang Zhang, Dongliu Li, Yang Chen, et al. Catalytic wet air oxidation of dye pollutants by polyoxomolybdate nanotubes under room condition[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 86: 182-189
- [23] H T Gomes, J L Figueiredo, J L Faria. Catalytic wet air oxidation of olive mill wastewater[J]. *Catalysis Today*, 2007,124: 254-259
- [24] Jaidev Prasad, James Tardio, Harit Jani, et al. Wet peroxide oxidation and catalytic wet oxidation of stripped sour water produced during oil shale refining[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146: 589-594
- [25] A Rodriguez, G Ovejero, M D Romero, et al. Catalytic wet air oxidation of textile industrial wastewater using metal supported on carbon nanofibers[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2008, 46: 163-172
- [26] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972,238(7):37-38
- [27] Carey L H , Lawrence J. Photo-catalytic degradation of biphenyl and chlorobiphenyls by titanium dioxide[J]. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1976,16:697-701
- [28] Walter Z Tang, Huren An. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO<sub>2</sub>/UV in aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 1995,31(9):4171-4183
- [29] Chung-Hsin Wu. Effects of operational parameters on the decolorization of C I Reactive Red 198 in UV/TiO<sub>2</sub> based systems[J]. *Dyes and Pigments*, 2008,77(1):31-38
- [30] Chin-Chuan Liu, Yung-Hsu Hsieh, Pao-Fan Lai, et al. Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV/TiO<sub>2</sub> process[J]. *Dyes and Pigments*, 2006,68(2-3):191-195
- [31] H El Hajjouji, F Barje, E Pinelli, et al. Photochemical UV/TiO<sub>2</sub> treatment of olive mill wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2008,99(15):7264-7269
- [32] Emad S Elmolla, Malay Chaudhuri. Photocatalytic degradation of amoxicillin ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysis[J]. *Desalination*, 2010,252(1-3):46-52
- [33] Leo Chau-Kuang Liau, Po-I Chiang. Multiple nano-TiO<sub>2</sub> layers to prevent dye/ nano-TiO<sub>2</sub> from degradation under a UV exposure environment[J]. *Applied Surface Science*, 2007,253(8):3982-3986
- [34] Chien-Hwa Yu, Chung-Hsin Wu, Tsung-Han Ho, et al. Decolorization of C I Reactive Black 5 in UV/TiO<sub>2</sub>, UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant System: a comparative study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010,158(3):578-583
- [35] Joon-Chui Lee, Moon-Sun Kim, Byung-Woo Kim. Removal of paraquat dissolved in a photoreactor with TiO<sub>2</sub> immobilized on the glass-tubes of UV lamps[J]. *Water Research*, 2002,36(7):1776-1782
- [36] Veriansyah Bambang, Kim Jae-Duck. Supercritical water oxidation for the destruction of toxic organic wastewaters: A review[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007,19: 513-522
- [37] Juan R Portela, E Nebot, E Martínez de la Ossa. Generalized kinetic models for supercritical water oxidation of cutting oil wastes [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2001,21: 135-145
- [38] Young Ho Shin, Nae Chul Shin, Bambang Veriansyah, et al. Supercritical water oxidation of wastewater from acrylonitrile manufacturing plant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,163: 1142-1147
- [39] Yukihiko Matsumura, Teppei Nunoura, Taro Urase, et al. Supercritical water oxidation of high concentrations of

- phenol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000,73: 245-254
- [40] M D Bermejo, M J Cocco. Destruction of an industrial wastewater by supercritical water oxidation in a transpiring wall reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006,137: 965-971
- [41] Baochen Cuia, Fuyi Cui, Guolin Jing, et al. Oxidation of oily sludge in supercritical water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,165: 511-517
- [42] Sharma A K, Locke B R, Arce P, et al. A preliminary study of pulsed streamer corona discharge for the degradation of phenol in aqueous solutions[J]. *Hazardous Waste Hazardous Material*, 1995,10: 209-219
- [43] Joshi A A , Locke B R, Arce P, et al. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1995,41: 3-30
- [44] Sato M, Ohgiyama T, Clements J S. Formation of chemical species and their effects on microorganisms using a pulsed high-voltage discharge in water[J]. *IEEE Trans. Ind. Appl.* 1996,32:106-111
- [45] Xiaolong Hao, Minghua Zhou, Qing Xin, et al. Pulsed discharge plasma induced Fenton-like reactions for the enhancement of the degradation of 4-chlorophenol in water[J]. *Chemosphere*, 2007,66: 2185-2192
- [46] Jie Li, Masayuki Sato, Takayuki Ohshima. Degradation of phenol in water using a gas-liquid phase pulsed discharge plasma reactor[J]. *Thin Solid Films*, 2007,515: 4283-4288
- [47] N Karpel Vel Leitnera, G Syoena, H Romat, et al. Generation of active entities by the pulsed arc electrohydraulic discharge system and application to removal of atrazine[J]. *Water Research*, 2005,39: 4705-4714
- [48] Monica Magureanu, Daniela Piroi, Nicolae Bogdan Mandache, et al. Degradation of pharmaceutical compound pentoxifylline in water by non-thermal plasma treatment[J]. *Water Research*, 2010,44: 3445-3453
- [49] Zhanhua Wang, Dexuan Xu, Yu Chen, et al. Plasma decoloration of dye using dielectric barrier discharges with earthed spraying water electrodes[J]. *Journal of Electrostatics*, 2008,66:476-481