

引文格式:

易志健, 卿泽旭, 王殿凯, 等. 低温等离子体降解偏二甲肼废水研究 [J]. 集成技术, 2019, 8(6): 65-74.

Yi ZJ, Qing ZX, Wang DK, et al. A study on degradation of unsym-dimethylhydrazine waste liquid by low temperature plasma [J]. Journal of Integration Technology, 2019, 8(6): 65-74.

## 低温等离子体降解偏二甲肼废水研究

易志健<sup>1</sup> 卿泽旭<sup>2</sup> 王殿恺<sup>2</sup> 江 敏<sup>1</sup> 王永刚<sup>1</sup> 黄逸凡<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(中国科学院深圳先进技术研究院先进材料科学与工程研究所 深圳 518055)

<sup>2</sup>(航天工程大学激光推进及其应用国家重点实验室 北京 101416)

**摘 要** 该文研究了悬浮电极介质阻挡放电装置(FE-DBD)产生的低温等离子体对偏二甲肼废水的降解效果, 并对处理条件进行优化。首先, 对比了低温等离子体装置、氙灯和紫外灯降解偏二甲肼废水的效果; 然后, 考察了低温等离子体装置的放电间隙、初始溶液 pH、工作时间和氢氧化钠加投量对偏二甲肼降解的影响; 最后, 探究了低温等离子体对偏二甲肼废水 pH 值的影响。实验结果表明, 不加入其他试剂的情况下, 低温等离子体装置降解偏二甲肼效果好于氙灯及紫外灯; 装置放电间隙从 4 mm 缩短至 2 mm, 偏二甲肼降解率增加 47.2%。随着等离子体处理时间的增加, 偏二甲肼的含量降低, 处理 20 min 即可降解 82.1% 偏二甲肼。同时, 低温等离子体处理会引起偏二甲肼废水 pH 值下降, 处理 10 min 后废水 pH 从 10 下降至 6.9。废水初始 pH 在 2~10 时, 偏二甲肼降解率随废水 pH 值的升高而增大: 与 pH=2 相比, 初始 pH=10 时偏二甲肼降解率增加 65.9%。低温等离子体处理 10 min 后, 往废水中加入氢氧化钠溶液至终浓度为 1 mg/mL, 再继续处理 10 min, 可将偏二甲肼降解率提高至 95%。

**关键词** 偏二甲肼; 低温等离子体; 悬浮电极介质阻挡放电

中图分类号 TG 156 文献标志码 A doi: 10.12146/j.issn.2095-3135.20190710001

## A Study on Degradation of Unsym-Dimethylhydrazine Waste Liquid by Low Temperature Plasma

YI Zhijian<sup>1</sup> QING Zexu<sup>2</sup> WANG Diankai<sup>2</sup> JIANG Min<sup>1</sup> WANG Yonggang<sup>1</sup> HUANG Yifan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(Institute of Advanced Materials Science and Engineering, Shenzhen Institutes of Advanced Technology,

Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

<sup>2</sup>(State Key Laboratory of Laser Propulsion and Application, Space Engineering University, Beijing 101416, China)

**Abstract** In this paper, the degradation of unsym-dimethylhydrazine wastewater with low atmospheric plasma

收稿日期: 2019-07-10 修回日期: 2019-08-19

基金项目: 激光推进及其应用国家重点实验室 2018 年度实验室自主研究(对外开放)课题; 深圳市科技研发资金项目(JCYJ20180507182200750); 广东省促进经济发展专项项目(GDME-2018D004)

作者简介: 易志健, 学士, 研究助理, 研究方向为低温等离子体技术; 卿泽旭, 博士研究生, 研究方向为等离子体应用; 王殿恺, 博士, 副研究员, 研究方向为等离子体流动控制; 江敏, 硕士, 工程师, 研究方向为低温等离子体技术; 王永刚, 博士, 助理研究员, 研究方向为脉冲功率技术及其气体放电等离子体应用; 黄逸凡(通讯作者), 教授级高级工程师, 博士, 研究方向为高电压与放电等离子体技术, E-mail: yf.huang@siat.ac.cn.

generated by floating-electrode dielectric barrier discharge was studied, and the treatment conditions were optimized. Firstly, the degradation effects of low atmospheric plasma equipment, xenon lamp and ultraviolet lamp were compared. Secondly, the influence of discharge gap, initial solution pH, treatment time, addition of sodium hydroxide solution were also studied. Meanwhile, the effect of low temperature plasma on the pH value of unsym-dimethylhydrazine wastewater was also investigated. Without the addition of other reagents, the degradation of unsym-dimethylhydrazine with low temperature plasma was better than xenon lamp and ultraviolet lamp. When the discharge gap was shortened from 4 mm to 2 mm, the degradation rate of unsym-dimethylhydrazine was increased by 47.2%. With the increase of plasma treatment time, the content of unsym-dimethylhydrazine decreased, and 82.1% of unsym-dimethylhydrazine could be degraded after treatment for 20 minutes. The pH value of the unsym-dimethylhydrazine wastewater decreased from 10 to 6.9 after 10 min of treatment. While, the degradation rate of unsym-dimethylhydrazine increased by 65.9% with the initial pH value increased from 2 to 10. After 10 min of low temperature plasma treatment, sodium hydroxide solution was added to the wastewater with a concentration of 1 mg/mL, and the degradation rate of unsym-dimethylhydrazine reached 95% after another 10 min treatment.

**Keywords** unsym-dimethylhydrazine; low temperature plasma; floating-electrode dielectric barrier discharge

## 1 引 言

偏二甲肼(UDMH)是一种重要的肼类推进剂,具有比冲值高、热稳定性强等优点,主要被用作高能火箭推进剂,广泛运用于我国航天和军事领域中<sup>[1]</sup>。偏二甲肼毒性较大,具有神经、消化、呼吸和生殖系统毒性。若不能及时对生产和使用过程中产生的偏二甲肼废水进行处理,将会对环境和工作人员造成严重危害。因此,寻求安全高效的偏二甲肼废水处理方法具有重要意义<sup>[2]</sup>。

目前,基于低温等离子体的有机废水处理技术备受国内外关注。低温等离子体具有多种独特理化性质的活性组分,如紫外辐射、电场、带电粒子、活性氧和活性氮等,能有效分解多种难降解有机化合物,常被用于研究降解难处理有机废水,包括印染废水、医药废水和橡胶工业废水等。该废水处理技术具有功耗低、效率高和简单快捷等特点<sup>[3-6]</sup>。

本文使用悬浮式电极介质阻挡放电(Floating-Electrode Dielectric Barrier Discharge, FE-DBD)装置产生低温等离子体降解偏二甲肼废水,探索

低温等离子体对偏二甲肼的降解效果,并对装置处理废水的条件进行优化。另外,还研究了装置的放电间隙、初始溶液 pH、处理时间、氢氧化钠(NaOH)加投量对偏二甲肼降解的影响,以及低温等离子体处理对偏二甲肼废水 pH 值的影响。

## 2 材料与amp;方法

### 2.1 实验材料

#### 2.1.1 pH 调节溶液

本文使用氢氧化钠(天津市大茂化学试剂厂,优级纯)分别配制 6.25 mol/L、12.5 mol/L 的氢氧化钠溶液;使用浓盐酸(东莞市东江化学试剂有限公司,分析纯)分别配制 2 mol/L、4 mol/L 和 6 mol/L 的盐酸溶液。

#### 2.1.2 偏二甲肼检测试剂

偏二甲肼检测试剂的配制按照《水质偏二甲肼的测定氨基亚铁氰化钠分光光度法》(GB/T14376-93)进行<sup>[7]</sup>。所需试剂包括:亚硝基铁氰化钠二水合物(阿拉丁化学试剂有限公司,分析

纯); 一水合柠檬酸(阿拉丁化学试剂股份有限公司, 分析纯); 十二水合磷酸氢二钠(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯); 氨基磺酸胺(阿拉丁化学试剂有限公司, 分析纯); 氨水(上海凌峰化学试剂有限公司, 分析纯); 甲醇(上海凌峰化学试剂有限公司, 分析纯); 无水氯化钙(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯); 煮沸过的蒸馏水。

### 2.1.3 偏二甲胂废水

本文所用的偏二甲胂废液由航天工程大学激光推进及其应用国家重点实验室提供, 其中偏二甲胂含量约为 1/1000~1/100。通过用超纯水将偏二甲胂废液稀释 2 倍, 得到实验处理用偏二甲胂废水(pH=9.65)。根据实验需要, 使用氢氧化钠溶液或盐酸溶液调节 pH 值。如无特别说明, 在处理前统一将偏二甲胂废水的 pH 调节为 10。

## 2.2 实验装置搭建

本文实验装置<sup>[8]</sup>如图 1 所示, 由低温等离子体反应器、高压电源和检测装置 3 部分组成。实验选用 FE-DBD 装置作为低温等离子体发生器, 该装置主要由聚四氟乙烯外壳(直径 45 mm)、圆形铜板(直径 35 mm、厚 0.5 mm)和导线组成; 高压电源选用苏曼 CTP-2000K 高

压交流电源; 检测装置选用高压探头 Tektronix P6015A、电流探头 Pearson 6585 和示波器 Tektronix TBS1102。

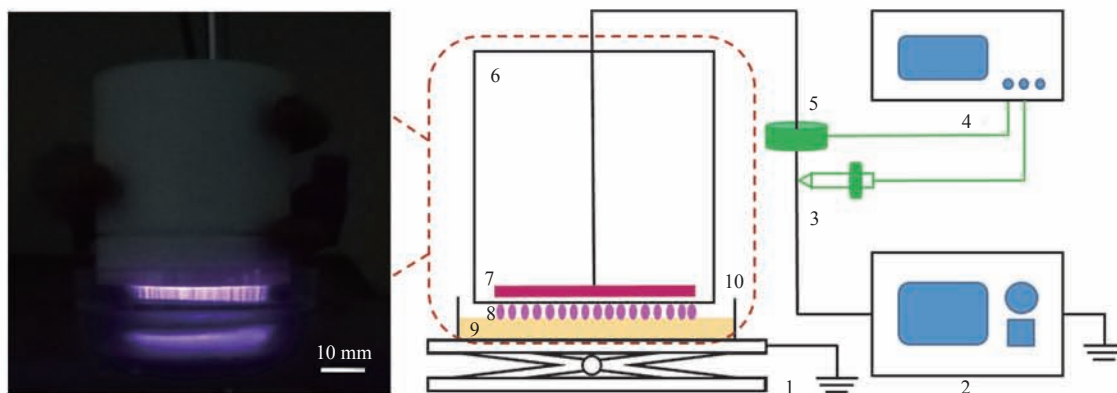
### 2.3 悬浮电极介质阻挡放电装置处理偏二甲胂废水

按照图 1 所示搭建 FE-DBD 装置。首先, 移取 5 mL 偏二甲胂废水放至透明聚苯乙烯皿(直径 55 mm)中; 然后, 根据实验要求调节 FE-DBD 装置端面到液面的距离(放电间隙), 启动高压交流电源, 调节至工作所需的电流和电压; 最后, 使用 FE-DBD 装置产生的低温等离子体处理偏二甲胂废水。与此同时, 使用示波器、电流探头和电压探头检测 FE-DBD 处理废水时的工作电流和电压。

### 2.4 氙灯、紫外灯处理偏二甲胂废水

氙灯组处理偏二甲胂废水过程如下: 首先, 取 5 mL 偏二甲胂废水于透明聚苯乙烯皿中; 然后, 用厚度为 1 mm 的高透石英片遮盖, 并使用氙灯光源(Perfect Light, PLS-SXE300/300UV)照射偏二甲胂废水。其中, 使用光功率计(Perfect Light, PL-MW2000)测得的光功率为 1.2 W。

紫外灯组处理偏二甲胂废水过程如下: 使用紫外灯(ZW8S15W、波长 254 nm)照射等量偏二甲胂废水。



注: 1. 升降台; 2. 高压交流电源; 3. 电压探头; 4. 示波器; 5. 电流探头; 6. 聚四氟乙烯外壳; 7. 圆形铜板; 8. 低温等离子体;

9. 偏二甲胂废液; 10. 透明聚苯乙烯皿

图 1 悬浮电极介质阻挡放电低温等离子体装置示意图

Fig. 1 Schematic of floating-electrode dielectric barrier discharge low temperature plasma

## 2.5 检测溶液中偏二甲胂含量

本文使用氨基亚铁氰化钠分光光度法检测废水中偏二甲胂含量,检测方案参照 GB/T14376-93。废水中的偏二甲胂会与氨基亚铁氰化钠反应生成红色络合物,可使用紫外-可见光分光光度计(U-3900 Spectrophotometer)检测在 500 nm 处的吸光度值<sup>[7]</sup>,基于此值可计算相应的降解率。

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $\eta$  为废水中偏二甲胂的降解率;  $C_1$  为处理前废水中偏二甲胂的含量;  $C_2$  为处理后废水中偏二甲胂的含量。

## 2.6 偏二甲胂废水 pH 值检测

本文使用 pH 计(sartorius pb-10)对偏二甲胂废水 pH 值进行检测。检测前后需用超纯水对 pH 计进行清洗并擦干,检测完成后将复合电极重新浸泡于饱和氯化钾溶液中。

## 3 实验结果

### 3.1 测定悬浮电极介质阻挡放电低温等离子体装置电气参数和能量利用效率

按照图 1 所示搭建 FE-DBD 低温等离子体装置。调节装置放电间隙为 2 mm,连接并使用示

波器、电流探头、电压探头检测 FE-DBD 装置工作时的放电参数。电流和电压波形如图 2 所示,测得放电电压有效值为 11 kV,放电电流有效值为 16 mA,该参数即为 FE-DBD 工作时的放电参数。

FE-DBD 装置放电功率可使用李萨如图形法测量,放电功率表达式如公式(2)所示。

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T UI dt = \frac{C}{T} \int_0^T U \frac{dU_c}{dt} dt = fC \oint U dU_c = fCS \quad (2)$$

其中,  $P$  为装置放电功率;  $T$  为放电时间;  $U$  为放电电压;  $I$  为放电电流;  $U_c$  为电容电压;  $f$  为电源频率,设为 10 kHz;  $C$  为测量电容,为  $10^3$  pF;  $S$  为李萨如图形中平行四边形面积,表示一个放电周期内反应装置消耗的能量,为  $1.04 \times 10^5$  V<sup>2</sup>。最终,求得放电功率  $P$  为 1.04 W。

能量利用效率  $G_{50}$  是指当目标污染物降解率为 50% 时单位能量降解污染物的量,单位为 g/(kW·h)。结合公式(2)~(4)可算出  $G_{50}$ <sup>[9]</sup>。

$$SED = \frac{P}{V} \quad (3)$$

$$G_{50} = \frac{0.5 \times C_0}{SED \times t_{50}} \quad (4)$$

其中,  $SED$  为相对能量密度,表示单位体积溶液所注入的能量,单位为 kW/L;  $V$  为处理溶液体积,为 5 mL;  $C_0$  为反应物初始质量浓度,

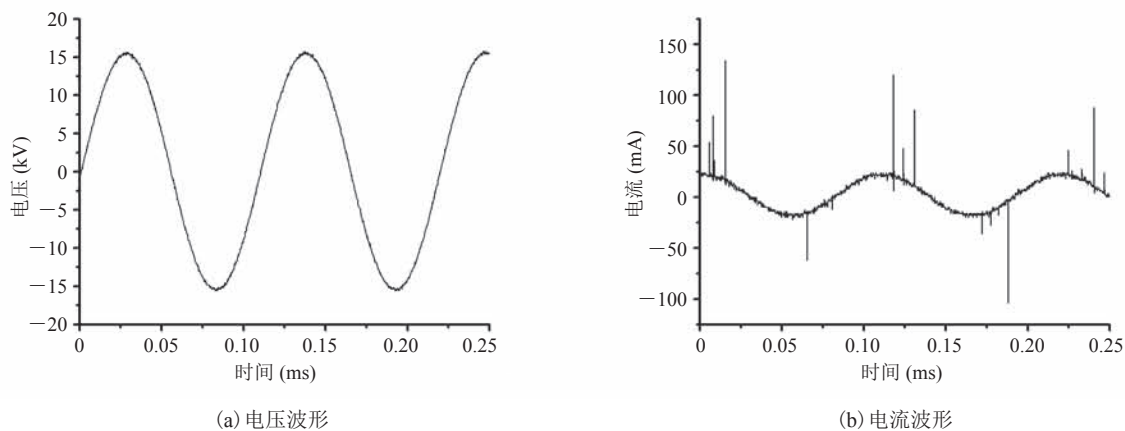


图 2 悬浮电极介质阻挡放电低温等离子体装置工作时的放电参数

Fig. 2 Discharge parameters of floating-electrode dielectric barrier discharge low temperature plasma

为 0.5~5 g/L;  $t_{50}$  为反应物降解 50% 时所用时间, 为 5 min。因此, 求得能量利用效率  $G_{50}$  为 14.42~144.2 g/(kW·h)。

FE-DBD 装置在正常大气压条件及空气环境下即可工作, 无需外加其他气体(如氩气、氦气等), 操作方便简捷。FE-DBD 装置工作时发生介质阻挡放电, 装置和液面间的空气被击穿, 气体发生电离, 可生成含有多种活性粒子的低温等离子体并作用于废水。

### 3.2 比较不同装置降解偏二甲肼废水的能力

为比较不同装置降解偏二甲肼废水的能力, 本文对 FE-DBD、紫外灯和氙灯 3 种装置降解偏二甲肼废水的能力进行了比较。保持 FE-DBD 放电参数不变, 调节放电间隙为 2 mm。从图 3 可知, 在该条件下, 相对于紫外灯和氙灯, FE-DBD 对偏二甲肼的降解效率更高, 处理 20 min 可降解废水中 82.1% 的偏二甲肼, 降解效率分别高出 72.9%、62.2%。

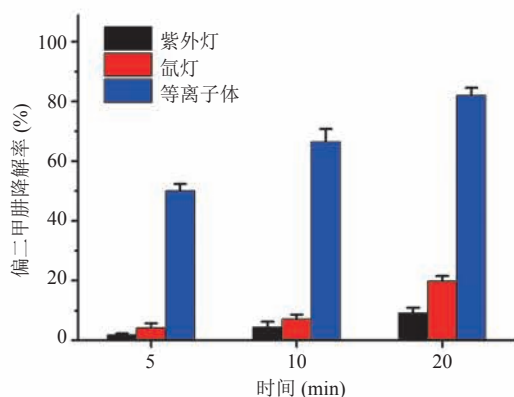


图 3 悬浮电极介质阻挡放电、氙灯、紫外灯三种装置对废水中偏二甲肼的降解效果

Fig. 3 Degradation effect of floating-electrode dielectric barrier discharge, xenon lamp and ultraviolet lamp on unsymmetrical dimethylhydrazine in wastewater

在不往偏二甲肼废水中添加催化剂的情况下, 紫外灯产生的紫外辐射和氙灯模拟的日光辐射对偏二甲肼废水仍具有一定的降解效果, 但与 FE-DBD 装置产生的低温等离子体作用效果相比

仍不够理想。实验结果表明, 低温等离子体能很好地适用于偏二甲肼废水处理。这是因为低温等离子体除了可产生紫外辐射和臭氧外, 还能生成多种具有高反应活性的粒子(如  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$  等)及其他组分作用于废水, 多因素联合作用使得低温等离子体对有机废水的降解效果更好<sup>[10]</sup>。

### 3.3 放电间隙对偏二甲肼降解效果的影响

为了优化 FE-DBD 装置工作条件, 增强低温等离子体降解偏二甲肼废水效果, 对 FE-DBD 装置放电间隙与偏二甲肼降解效果的关系进行探究。保持放电参数不变, 调整 FE-DBD 装置放电间隙依次为 2 mm、3 mm 和 4 mm, 分别对偏二甲肼废水处理 10 min。在处理废水过程中, FE-DBD 装置在不同放电间隙下的放电情况如图 4 所示, 而不同放电间隙对偏二甲肼降解效果的影响如图 5 所示。

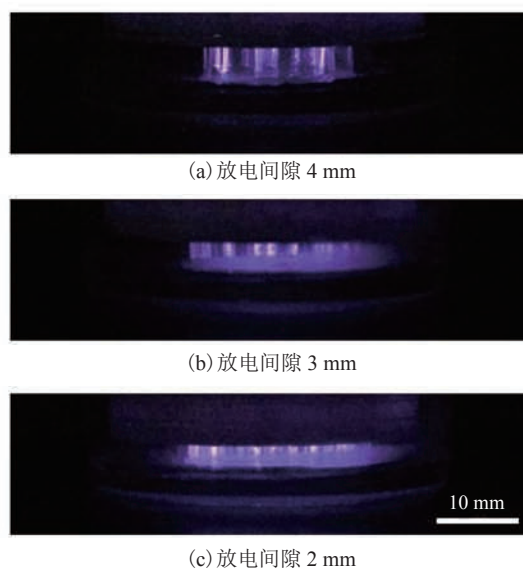


图 4 悬浮电极介质阻挡放电装置在不同放电间隙下的放电效果

Fig. 4 Effect of different discharge gap on discharge effect of floating-electrode dielectric barrier discharge device

从图 4 可看出, 随着放电间隙的缩短, 悬浮电极介质阻挡放电装置的放电区域明显增大, 放电细丝更加均匀密集, 放电现象也更为明显。这表明缩短放电间隙可以生成更强的等离子体作用

于废水。从图 5 可知,在相同的处理时间下,随着放电间隙的缩短,FE-DBD 装置降解偏二甲胂的能力逐渐增强。当装置放电间隙从 4 mm 缩短至 2 mm 时,偏二甲胂降解率增加了 47.2%。出现这一现象的原因可能是:一方面,缩短放电间隙可以增强电场强度和功率密度,生成更强的低温等离子体<sup>[11]</sup>;另一方面,低温等离子体可以产生具有高反应性的短寿命活性粒子,放电间隙缩短更有利于其抵达液相与污染物反应,以达到降解的目的<sup>[12]</sup>。但放电间隙不宜低于 2 mm,这是因为放电间隙过低,在废水处理过程中 FE-DBD 装置前端容易触碰到废水,影响装置放电且有可能导致电击穿<sup>[13]</sup>。

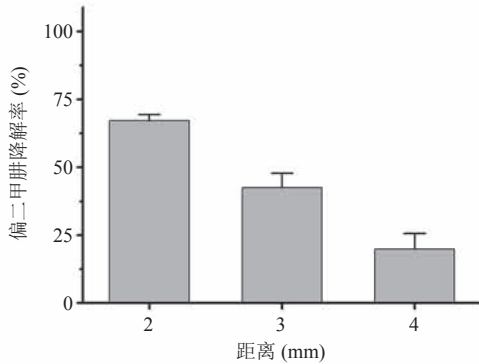


图 5 悬浮电极介质阻挡放电装置的放电间隙对偏二甲胂降解效果的影响

Fig. 5 Effect of discharge gap of floating-electrode

dielectric barrier discharge on degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine

### 3.4 处理时间对偏二甲胂降解效果和废水 pH 值的影响

保持 FE-DBD 装置的放电参数不变,放电间隙固定为 2 mm,使用低温等离子体处理偏二甲胂废水,按时间梯度取样检测偏二甲胂降解率和 pH 值变化,处理结果如图 6 和图 7 所示。

本研究发现,经过低温等离子体处理 20 min,可降低废水中 82.1% 的偏二甲胂(图 6)。同时,随着等离子体处理时间的增加,废水中偏二甲胂含量降低。但当处理时间超过 20 min 后,废水

中偏二甲胂降解率的上升速度变慢,处理 60 min 后,偏二甲胂降解率仅上升至 85.8%。

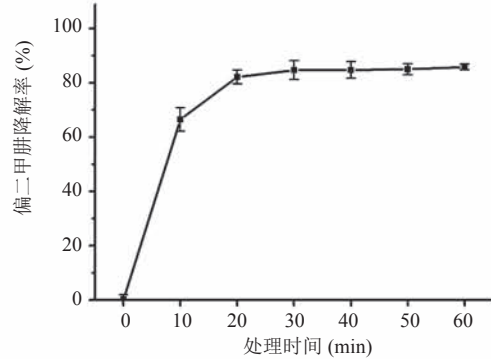


图 6 低温等离子体处理时间对偏二甲胂降解效果的影响

Fig. 6 Effect of low temperature plasma treatment time on degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine

从图 7 可知,随着低温等离子体处理时间的增加,废水 pH 值逐渐下降,处理 20 min 后,废水 pH 值下降至 3;处理 60 min 后,废水 pH 值下降至 1.3。这可能是因为:一方面,在处理过程中,偏二甲胂可能被氧化生成了甲酸、乙酸等酸性中间产物<sup>[14]</sup>;另一方面,可能是低温等离子体在空气氛围中生成了活性氮(如 NO、NO<sub>2</sub>、ONOO<sup>-</sup> 等),这些物质最终会在废水中生成硝酸、亚硝酸等产物,从而使废水 pH 值下降<sup>[15]</sup>。结合图 6 推测,pH 值过低会影响偏二甲胂废水降解。为验证这一猜想,接下来将通过调节初始溶液 pH 值来观察低温等离子体降解偏二甲胂的效果。

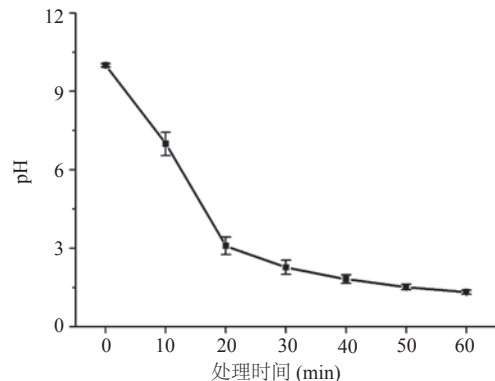


图 7 低温等离子体处理时间对废水 pH 值影响

Fig. 7 Effect of low temperature plasma treatment time on pH value of wastewater

### 3.5 初始 pH 值对降解效果的影响

为探究废水 pH 值对等离子体降解偏二甲肼的影响, 将偏二甲肼废水 pH 值分别调节为 2、4、6、8、10 和 12, 放电参数保持不变, 放电间隙为 2 mm, 处理时间为 10 min, 使用 FE-DBD 装置产生低温等离子体分别进行处理, 结果如图 8 所示。

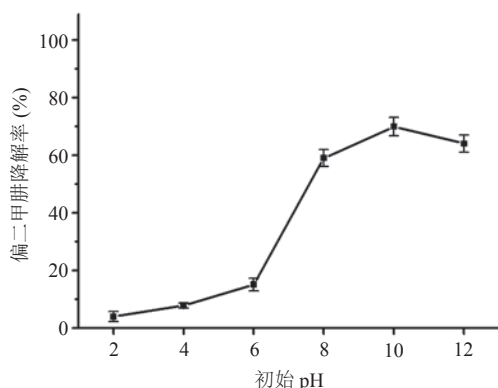


图 8 初始 pH 值对低温等离子体降解偏二甲肼的影响

Fig. 8 Effect of initial pH value of wastewater on degradation of unsym-dimethylhydrazine by low temperature plasma

从图 8 可知, pH 值对低温等离子体降解偏二甲肼效果影响显著。当废水初始 pH 从 2 增加至 10 时, 偏二甲肼降解效果逐步提升, 降解率上升至 69.9%, 但当 pH 升高至 12 时, 降解效果略有下降。由此可见, pH 值过高或过低都会影响偏二甲肼的降解, 并且 pH 值过低时对降解影响尤为显著。产生这一现象的原因可能是: 在处理过程中, 低温等离子体会产生大量臭氧并溶于废水, 臭氧可在羟基的催化下经一系列反应, 生成大量具有高氧化值的羟自由基, 该活性物质可以有效氧化有机污染物。因此, 通过提高 pH 值增加羟基含量, 可以促使更多的羟自由基生成, 增强了偏二甲肼的降解能力<sup>[16-17]</sup>。但当若溶液 pH 过高时, 等离子体产生的羟自由基容易发生淬灭, 使偏二甲肼降解率降低<sup>[18]</sup>。质子化的偏二甲肼更容易发生氧化, 而废水 pH 值过高会阻碍偏二甲肼质子化的进行<sup>[19]</sup>。由此推测, 废水 pH 值的改变可

会影响偏二甲肼的反应途径, 从而对降解率造成影响<sup>[20]</sup>。偏二甲肼水溶液呈碱性, 本文所用偏二甲肼废水原 pH 值为 9.65, 接近反应最佳 pH 值 (pH=10)。因此, 在使用低温等离子体对偏二甲肼废水进行处理时, 无需对废水初始 pH 值做太多调节即可进行处理。

### 3.6 加入氢氧化钠增强等离子体降解偏二甲肼的效果

由 3.4、3.5 节可知, 低温等离子体在酸性环境下对偏二甲肼的降解能力较弱, 因此, 计划在低温等离子体处理废水过程中加入适量氢氧化钠以增强偏二甲肼的降解效果。保持放电参数不变, 放电间隙为 2 mm。使用等离子体处理废水 10 min 后, 分别添加适量 6.25 mol/L 的氢氧化钠溶液, 将废水中氢氧化钠浓度分别调节为 0、0.25 mg/mL、0.5 mg/mL、0.75 mg/mL、1 mg/mL 和 1.25 mg/mL。混合均匀后继续处理 10 min, 检测偏二甲肼的降解率及 pH 值变化, 结果如图 9 和图 10 所示。

从图 9 可知, 随着废水中氢氧化钠浓度上升, 偏二甲肼降解率增加。当废水中氢氧化钠浓度为 1 mg/mL 时, 可降解废水中 95% 的偏二甲肼, 而当氢氧化钠浓度继续增加至 1.25 mg/mL 时, 降解率反而有所下降。单独使用等离子体处理 20 min 后, 废水 pH 值接近 3, 此时废水酸性

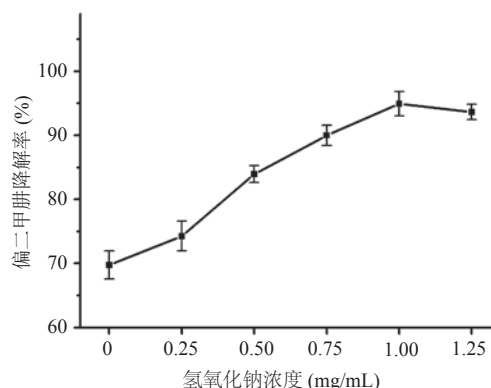


图 9 氢氧化钠加入量对等离子体降解偏二甲肼的影响

Fig. 9 Effect of sodium hydroxide addition on plasma degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine

较强, 会阻碍偏二甲胂降解, 可通过加投氢氧化钠的方式, 阻止废水 pH 值过度下降, 提高降解效率。当废水中氢氧化钠浓度为 1 mg/mL 时, 等离子体处理完成后, 废水的 pH 值仍为 5.4(图 10)。上述结果表明, 加入适量氢氧化钠可阻止废水过度酸化, 使废水 pH 值处于适宜等离子体作用的范围内, 有利于低温等离子体充分降解偏二甲胂; 而当加入过量氢氧化钠时, 废水 pH 过高, 反而会减弱等离子体对偏二甲胂的降解效果。

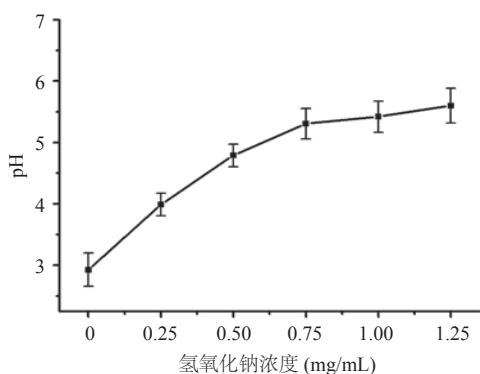


图 10 氢氧化钠加入量对等离子体处理废水后 pH 值的影响

Fig. 10 Effect of the amount of sodium hydroxide added on the pH value of plasma treated wastewater

## 4 讨 论

偏二甲胂废水因其具有毒性强、降解难、对环境污染大等特点, 长期以来一直倍受科研人员的关注。王爽等<sup>[21]</sup>制备氧化石墨烯-零价铁-聚乙二醇-海藻酸钠凝胶球, 用于活化过硫酸钠以降解水中的偏二甲胂, 反应 80 min 后, 偏二甲胂的去除率可达 85%。侯瑞琴等<sup>[22]</sup>使用超临界水氧化装置处理偏二甲胂废水, 实现了高浓度偏二甲胂废水的无害化和无机化处理, 处理后化学需氧量去除率大于 99.98%。王中民等<sup>[23]</sup>筛选出高效降解偏二甲胂的苍白杆菌, 3 天能降解 95.6% 质量浓度为 50 mg/L 的偏二甲胂。高鑫等<sup>[24]</sup>开发了在可见光下硫化镉(CdS)纳米粒子修饰二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)纳米棒阵列对不对称二甲胂

的光降解, 在中性环境下取得了最佳降解速率。Meng 等<sup>[25]</sup>采用催化湿式过氧化物氧化与真空紫外辐照相结合的方法, 对高浓度偏二甲胂废水进行矿化。Semushina 等<sup>[26]</sup>使用水解木质素吸附溶液中的偏二甲胂, 24 h 内溶液中偏二甲胂回收率达 99.92%。Angaji 等<sup>[14]</sup>使用水力空化反应器 and 芬顿反应结合催化净化偏二甲胂废水, 处理 120 min 后可降解 98.6% 的偏二甲胂。

目前, 研究低温等离子体对偏二甲胂作用效果的报道<sup>[27-28]</sup>还比较少, 本文验证了低温等离子体在偏二甲胂废水处理方面具有良好的作用效果。但低温等离子体作为一种能有效降解偏二甲胂废水的高级氧化手段, 还有待进一步深入研究和探讨。

## 5 结 论

FE-DBD 装置产生的低温等离子体可以有效降解废水中的偏二甲胂, 低温等离子体单独处理废水 20 min 可降解 82.1% 的偏二甲胂。在废水处理过程中, 可通过缩短 FE-DBD 装置的放电间隙提高低温等离子体作用效果, 最佳放电间隙为 2 mm。等离子体处理过程会降低废水 pH 值, pH 值过低或过高均不利于偏二甲胂降解。废水初始 pH 值在 2~10 时, 偏二甲胂的降解效果随 pH 值的升高而增加; 而当 pH 升高至 12 时, 偏二甲胂降解效率反而有所下降。在等离子体处理过程中加入适量氢氧化钠, 可增强低温等离子体降解偏二甲胂效果, 处理 20 min 后, 废水中偏二甲胂的降解率可达 95%。

由于低温等离子体降解偏二甲胂的机理还不够明确, 偏二甲胂被等离子体降解产生的中间代谢产物还有待进一步探究。但低温等离子体可以高效便捷地降解偏二甲胂废水, 仅通过加投氢氧化钠即可增强降解效果, 无需使用价格昂贵的催化剂, 是一种具有广阔发展前景的污水处理手



段, 可为偏二甲胂的无害化处理提供新的思路。

### 参 考 文 献

- [1] 邓小胜, 刘祥萱, 刘渊, 等. 偏二甲胂废水处理技术进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(3): 21-25, 34.
- [2] 刘浩. 偏二甲胂对雄性小鼠生殖损伤的研究 [D]. 锦州: 辽宁医学院, 2012.
- [3] Kramer A, Schauer F, Papke R, et al. Plasma application for hygienic purposes in medicine, industry, and biotechnology [M] // Comprehensive Clinical Plasma Medicine. Springer, 2018: 253-281.
- [4] Mohammadi B, Ashkarran AA. Cold atmospheric plasma discharge induced fast decontamination of a wide range of organic compounds suitable for environmental applications [J]. Journal of Water Process Engineering, 2016, 9: 195-200.
- [5] Guo H, Jiang N, Wang HJ, et al. Pulsed discharge plasma assisted with graphene-WO<sub>3</sub> nanocomposites for synergistic degradation of antibiotic enrofloxacin in water [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372: 226-240.
- [6] Syakur A, Zaman B, Affif F, et al. Application of dielectric barrier discharge plasma for reducing chemical oxygen demand (COD) on industrial rubber wastewater [C] // 2016 3rd International Conference on Information Technology, Computer, and Electrical Engineering, 2016: 1-5.
- [7] GB/T 14376-1993. 水质偏二甲基胂的测定氨基亚铁氰化钠分光光度法 [S].
- [8] 江敏, 易志健, 黄逸凡, 等. 基于悬浮电极介质阻挡放电的低温等离子体灭菌实验研究 [J]. 集成技术, 2018, 7(4): 51-57.
- [9] 马可可, 周律, 辛怡颖, 等. 低温等离子体技术用于废水处理的研究进展 [J]. 应用化工, 2019, 48(1): 145-150.
- [10] Foster JE. Plasma-based water purification: challenges and prospects for the future [J]. Physics of Plasmas, 2017, 24(5): 055501.
- [11] Uytendhouwen Y, van Alphen S, Michielsen I, et al. A packed-bed DBD micro plasma reactor for CO<sub>2</sub> dissociation: does size matter? [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 557-568.
- [12] Rahimpour M, Taghvaei H, Zafarnak S, et al. Post-discharge DBD plasma treatment for degradation of organic dye in water: a comparison with different plasma operation methods [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019: 103220.
- [13] Shang K, Wang X, Li J, et al. Effect of persulfate on the degradation of Acid Orange 7 (AO7) by dielectric barrier discharge plasma [J]. Topics in Catalysis, 2017, 60(12-14): 973-979.
- [14] Angaji MT, Ghiaee R. Decontamination of unsymmetrical dimethylhydrazine waste water by hydrodynamic cavitation-induced advanced Fenton process [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015, 23: 257-265.
- [15] Hoeben WFLM, van Ooij PP, Schram DC, et al. On the possibilities of straightforward characterization of plasma activated water [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2019, 39(3): 597-626.
- [16] Guo H, Jiang N, Wang HJ, et al. Degradation of antibiotic chloramphenicol in water by pulsed discharge plasma combined with TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> composites: mechanism and degradation pathway [J]. Journal of Hazardous Material, 2019, 371: 666-676.
- [17] Ramli NAH, Zaaba SK, Mustaffa MT, et al. Review on the development of plasma discharge in liquid solution [C] // AIP Conference Proceedings, 2017, 1824(1): 030015.

- [18] 秦章程, 贾瑛, 张永勇, 等. 臭氧/活性炭/真空紫外光联用处理甲基胂废水的影响因素 [J]. 环境工程学报, 2016, 10(12): 7063-7068.
- [19] 王晓晨. 偏二甲胂的臭氧紫外光降解研究 [D]. 北京: 清华大学, 2008.
- [20] 卜晓宇, 刘祥萱, 刘博, 等. 基于 UV-Vis 吸收光谱的 UDMH 催化降解中间产物 [J]. 含能材料, 2017, 25(12): 1051-1056.
- [21] 王爽, 许国根, 贾瑛, 等. 氧化石墨烯-零价铁-聚乙二醇-海藻酸钠凝胶球活化过硫酸钠降解水中的偏二甲胂 [J]. 化工环保, 2018, 38(6): 657-662.
- [22] 侯瑞琴, 刘占卿, 马文, 等. 高浓度偏二甲胂废液近临界水氧化处理试验研究 [J]. 给水排水, 2019, 55(4): 82-87.
- [23] 王中民, 张光友, 曹巧玲, 等. 偏二甲胂降解菌驯化筛选实验研究 [J]. 解放军预防医学杂志, 2016, 34(1): 43-44.
- [24] Gao X, Liu X, Wang X, et al. Photodegradation of unsymmetrical dimethylhydrazine by TiO<sub>2</sub> nanorod arrays decorated with CdS nanoparticles under visible light [M] // *Nanoscale Research Letters*. Springer, 2016: 496.
- [25] Meng X, Zeng P, Wang J, et al. A novel CWPO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/VUV synergistic treatment for the degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine in wastewater [J]. *Environmental Technology*, 2019, doi: 10.1080/09593330.2019.1635213.
- [26] Semushina MP, Bogolitsyn KG, Kozhevnikov AY, et al. Adsorption of 1,1-dimethylhydrazine by hydrolysis lignin [J]. *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering*, 2018, 37(5): 75-83.
- [27] 方小军, 侯瑞琴, 张志仁. 低温等离子体技术在推进剂废水处理中的应用前景 [J]. 给水排水动态, 2004(1): 16-19.
- [28] 周宇骋. 金属配合物交联合成及氧化降解偏二甲胂废水 [D]. 南京: 东南大学, 2017.