

肼类推进剂废水处理方法及等离子体的应用进展

李倩¹ 王殿恺¹ 张鹏² 钟文丽³

(1.航天工程大学宇航科学与技术系激光推进及其应用国家重点实验室,北京 101416;

2.航天工程大学航天指挥学院,北京 101416;3.航天工程大学基础部,北京 101416)

摘要 液体火箭加注肼类推进剂后,清洗推进剂运输车辆会产生百吨级废水,及时有效地处理含有毒物质的肼类推进剂废水,可以解决因二次污染带来的环保问题。介绍了目前常用的肼类推进剂废水处理方法、废水组分及含量分析方法以及等离子体技术在处理含有机物废水中的应用。针对目前等离子体技术在肼类推进剂废水处理中应用较少的现状,建议从机理分析、等离子体参数设计和优化以及研制新型实验装置方面展开研究,解决肼类推进剂废水带来的发射场安全问题,满足新形势下航天发射任务的需求。

关键词 肼类推进剂,废水处理,等离子体

Progress in treatment of hydrazine propellant in wastewater and application of plasma

Li Qian¹ Wang Diankai¹ Zhang Peng² Zhong Wenli³

(1.State Key Laboratory of Laser Propulsion & Application, Department of Aerospace Science and Technology, Space Engineering University, Beijing 101416; 2.School of Space Command, Space Engineering University, Beijing 101416; 3.Department of Basic Courses Education, Space Engineering University, Beijing 101416)

Abstract After adding hydrazine propellant to liquid rocket, cleaning propellant transport vehicles will produce 100 tons of wastewater. Timely and effective treatment of hydrazine propellant wastewater containing toxic substances can solve the environmental problems caused by secondary pollution. The commonly used wastewater treatment methods of hydrazine propellant, the analysis methods of wastewater composition and content, and the application of plasma technology in organic wastewater treatment were introduced. In view of the current situation that plasma technology is seldom used in the treatment of hydrazine propellant wastewater, it is suggested that research should be carried out from the aspects of mechanism analysis, plasma parameter design and optimization, as well as the development of a new experimental device, so as to solve the safety problem of launch site caused by hydrazine propellant wastewater and meet the needs of space launch mission under the new situation.

Key words hydrazine propellant, waste water treatment, plasma

肼类推进剂是目前我国主力液体火箭和卫星的主要燃料,未来较长时间仍将在我国航天发射任务中广泛使用^[1]。肼类推进剂包括肼、偏二甲肼(UDMH)、甲基肼(MMH)等,肼类推进剂有剧毒且污染严重。液体火箭加注肼类推进剂后,有毒的肼类推进剂会残留在推进剂运输车辆中,清洗车辆后则形成百吨级推进剂废水,这些废水如得不到及时有效处理,不仅会对环境、农作物以及地下水源造成很大危害,也会对人员和设备安全造成不

可估量的损害^[2]。

目前肼类推进剂废水常规处理方法主要包括加热法、物理吸附法、微生物降解法、紫外线催化法和化学氧化法等,这些方法能最大限度地去除推进剂废水中的肼类污染物,但是存在易二次污染、耗能严重、成本较高、处理周期较长以及污染物浓度较低时处理效果较差等问题^[3-4]。因此,迫切需要寻求处理肼类推进剂废水的新技术、新方法,实现肼类推进剂废水无毒化处理,达到减少环境污染、增强发射场环

基金项目:国家重点实验室基础研究项目(2018-50232)

作者简介:李倩(1982-),女,副研究员,研究领域为先进推进技术。

境安全防护能力的目的。等离子体具有更强的有机物降解能力和更强的氧化作用,能够在高能电子冲击、紫外光降解催化以及动力学等层面,将有机物高效降解为无毒小分子,是近年来环境治理领域关注的热点之一^[5-6]。但是,目前国内外缺少等离子体处理肼类推进剂的基础理论和实验研究成果^[7]。笔者介绍了肼类推进剂废水处理方法及等离子体技术在有机物废水处理中的应用。针对目前等离子体技术的应用现状,提出加强机理分析、设计和优化等离子体参数以及研制新型实验装置的建议。

1 肼类推进剂废水处理方法

我国在航天发射任务中使用了无毒、无污染的液氢-液氧推进剂,由于液氢-液氧推进剂贮存难度大,对环境要求高,在未来较长一段时间内,肼类推进剂仍将在我国航天发射任务中发挥重要作用。然而,每次发射任务完成后会产生大量(100t 量级)的推进剂废水,如果不及时处理会造成严重的环境污染,同时对人员和设备安全造成极大危害^[8]。《肼类燃料和硝基氧化剂废水处理与排放要求》指出,废水中存在多种物质,主要是肼、UDMH、MMH 及其中间产物等混合物,在化学属性上属于还原性物质。常规处理方法的效果并不理想,会形成四氧化二氮(融水转化为硝酸)、氧化物和甲醛等,其中甲醛最难分解,亚硝基胺类致癌性较强,酸碱度(pH)也不能控制(处理过程中不断变化)^[9]。肼类推进剂废水常规处理方法主要包括加热法、物理吸附法、微生物降解法、紫外线催化法和化学氧化法等。

1.1 加热法

加热法分为 2 种:一种是将废水置于敞口容器中加热焚烧,但会产生有毒的氮氧化物、MMH 类物质和一氧化氮等二次产物;另一种是将废水置于焚烧炉中加热焚烧,但仅对肼质量分数超过 70% 的废水有效,焚烧可将肼类污染物变成毒性稍小的物质,但并没有完全分解污染物,并且能耗巨大,因此实用性不强^[10-11]。

1.2 物理吸附法

物理吸附法的效果不明显,活性炭比较适用于吸附大分子有机物^[12]。Hayes 等^[13]和 Braun 等^[14]的研究表明,利用金属氧化物可以将溶液中的肼类污染物析出,但没有破坏肼,而是改变了其物理状态,有毒物质并没有得到降解。

1.3 微生物降解法

微生物降解法效果显著,但耗时较长。稀溶液

中的肼类污染物在被生物降解的同时,还受到空气的氧化作用和阳光中紫外线的作用,缓慢变成氮气、二氧化碳、水和氨气,反应机理见参考文献^[15]。微生物降解法对低浓度肼类污染物的处理速率更低。肼类污染物初始质量浓度为 1100mg/L 时,90% 的污染物需要在 2~3d 内完成氧化过程;肼类污染物初始质量浓度低于 40mg/L 时,则需要更长的时间^[16]。在低浓度废水中加入次氯酸盐氧化,虽然可以加快肼类污染物降解速率,但会产生其他有毒物质^[17]。

1.4 紫外线催化法

Kumar 等^[18]采用紫外线催化氯化物处理肼类废水。氯化物包括氯气、次氯酸、次氯酸盐和二氧化氯等。在理想条件下氯化物通过反应将生成次氯酸、甲醇和氮气,处理后的废水可以满足排放要求,但氯化过程通常不完全,会产生氯化副产物,造成严重的二次污染。

1.5 化学氧化法

化学氧化法是采用强氧化剂处理肼类废水,通过向溶液中加入过量的过氧化物、高锰酸盐、氯气、臭氧或纯氧等氧化物处理肼类废水。Raymond 等^[19]对臭氧处理肼、MMH 和 UDMH 溶液进行了深入研究。采用参数化研究方法分别研究了废水污染物浓度、pH、紫外线和臭氧、臭氧浓度以及气流速度对处理效率的影响。研究表明,增加废水中肼类污染物的浓度,可以提高臭氧对肼、MMH 和 UDMH 的氧化速率;提高臭氧分压将缩短肼、MMH、UDMH 废水的处理时间;紫外线具有催化作用,紫外线照射将极大地促进空气鼓泡分解 MMH 的速率;臭氧能够降低肼类废水毒性,但毒性并没有完全消失,还可能产生一些有毒的中间产物。Judeikis 等^[20]采用臭氧氧化肼类推进剂,得到了相同的结果。

综上所述,加热法会产生有毒的氮氧化物、MMH 类物质和一氧化氮等,造成二次污染且耗能严重;物理吸附法收效甚微,肼类化合物尤其是二甲基亚硝胺(NDMA)难以被活性炭吸附;化学氧化法效果显著,处理周期短,缺点是可能产生其他有毒的副产物,并且成本较高;微生物降解法常伴有空气的氧化和阳光中紫外线的催化,肼类物质会慢慢分解为氮气、二氧化碳、水和氨气,缺点是处理周期长(半年左右)。

2 推进剂废水组分含量及纯度测定方法

推进剂废水中 UDMH 的质量浓度通常为 50~

200mg/L,而航天发射场推进剂废水中 UDMH 质量浓度波动较大,最高可达 2105mg/L。推进剂废水的成分比较复杂,除含有 UDMH 外,还会氧化分解产生亚硝基二甲胺(NDMH)、偏脘(FDMH)、二甲胺、硝基甲烷、四甲基四氮烯(TMT)、氢氰酸、甲醛等,这些产物的毒性甚至比 UDMH 更大,因此需要对处理前后的废水成分进行分析^[21],以提高废水处理效率。

表征推进剂废水结构特征和纯度常用的方法有:紫外-可见光光谱分析,高效液相、气相色谱法,质谱分析和核磁共振等。一般采用氨基亚铁氰化钠显色法测定推进剂废水中 UDMH 的含量。测定 UDMH 纯度时,由于推进剂组分种类多、杂质含量低、挥发性强,主要组分 UDMH 与其余各微量组分含量也相差甚远,因此得到的微量组分的色谱峰不规范。如水和二甲胺的峰形尖锐,说明峰高对 2 种物质含量的变化敏感;而 FDMH 的色谱峰扁而平,说明峰高对 FDMH 含量的变化极不敏感,因此用外标法定量不够准确。为此研究者开发了检测 UDMH 纯度的新方法——毛细管气相色谱内标法^[22]。与填充柱相比,毛细管柱的理论塔板数大、分离效果好、分析时间短、峰形更对称、吸附作用和催化作用小,结果令人满意。

在推进剂废水降解的过程中,可以用紫外-可见光光谱分析和高效液相色谱法跟踪 UDMH 降解过程中产物的变化情况,获得降解过程中中间产物和生成物的结构信息。如 UDMH 中间产物甲醛的毒性较大、浓度较高且存在时间长,需要对其质量浓度进行测定,测定方法通常为乙酰丙酮光度法。通过对比 UDMH 降解产物如 NDMH 的特征吸收峰,可以判定降解过程中大分子化合物成分的变化情况^[23]。

推进剂处理过程中按照国家标准测定 UDMH、甲醛、氰根离子、N-亚硝基二甲胺的含量和化学需氧量(COD)^[24]。如按照 GB/T 14376—1993《水质偏二甲肼的测定 氨基亚铁氰化钠分光光度法》测定 UDMH 浓度;按照 HJ 601—2011《水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》测定甲醛含量;按照 GB/T 11732—1989《居住大气中吡啶卫生检验标准方法 氯化氰-巴比妥酸分光光度法》测定氰根离子含量;按照 GB/T 11914—1989《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》测定 COD 值。采用 Varian GC-450 型气相色谱仪测定 N-亚硝基二甲胺的含量。

3 等离子体技术在有机物废水处理中的应用

与废水常规处理方法相比,等离子体技术是一种新型的废弃污染物治理技术,已广泛应用于工业废水、废气及固体废弃物的处理^[25]。等离子体是在特定条件下使气体部分电离或完全电离而产生的体系,由电子、原子、分子、各种离子和自由基等粒子组成。不同于固体、液体和气体,等离子体又被称为物质的第四态。由于富含电子、离子、亚稳态分子以及活性自由基等成分,等离子体具有较高的化学活性,可以在较低的能量下实现热力学化学反应^[26]。同时,等离子体的产生和使用无需添加任何化学物质,其对环境的二次污染很小。因此,在废水处理领域,等离子体技术具有独特技术优势和广阔的应用前景。

20 世纪 80 年代,Clements 等^[27]采用针板式反应器进行脉冲高压放电,发现在氮气和氧气混合气放电时可以使蒽醌染料溶液中染料分子中的带色基团发生降解。从此各国科学家和技术人员开始对等离子体处理废水,特别是降解含有机物废水进行了大量研究^[28]。目前,等离子体技术及设备在国外已实现商业化应用,典型的有澳大利亚 CSIRO 与 SRL Plasma 公司联合开发的 Plascontm 技术、法国的电感耦合等离子体流化床反应器以及波兰的联合等离子体(PCB)处理装置等。

对等离子体降解污染物进行研究,首先需要针对实验环境选择最佳的等离子体形式。研究等离子体化学效应,应选电子密度高而温度较低的等离子体,如纳秒脉冲放电、介质阻挡放电等,从而为实验研究提供重要的理论指导。从应用角度而言,电晕放电、介质阻挡放电、滑动弧放电等是较容易规模化应用的放电等离子体形式。

3.1 电晕放电

电晕放电是一种常用的放电形式。脉冲电晕放电等离子体反应器是将高压脉冲施加于 2 个电极,产生脉冲电晕放电等离子体。Willberg^[29]采用棒-棒式反应器进行脉冲放电,利用液相放电处理水中的氯酚,经过 200 次放电、处理 1min(每次放电耗能 7kJ)后,氯酚去除率可达到 99%。陈银生等^[30]利用针板式脉冲放电装置对废水中苯酚或对氯苯酚进行降解处理,初始质量浓度为 100mg/L 的苯酚废水经放电处理 240min 后,降解率达到 90% 以上。与脉冲电晕放电不同,在直流高压电作用下发生的连续电晕放电,其优点是能连续产生活性粒子,迅速降解

有机污染物,但耗电较高。Shin 等^[31]的研究表明,在 5~6kV 直流电压作用下,苯酚可以在 10min 内完全氧化。在等离子体处理含有机物废水的研究中,由于电晕放电的生成方法简单、反应器系统设计要求较低,因此应用最为广泛。

3.2 介质阻挡放电

介质阻挡放电是放电空间插入绝缘介质的放电模式,介质可以覆盖在电极上,也可以悬挂于放电空间。介质阻挡放电的特点是电子密度高、放电均匀稳定,能诱发产生多种有强氧化性的活性物质来降解废水中的有机物。Krugly 等^[32]研制出一种针-针式介质阻挡放电反应器,在氧气放电处理 30min 后,可以使质量浓度 20mg/L 亚甲基蓝的去除率达到 70%。Benterrouche 等^[33]设计了一种新型转鼓式介质阻挡放电反应器,当输入功率为 500W 时,浓度 0.1mmol/L 的降固醇酸 30min 内完全降解。目前,多数介质阻挡放电反应器仍停留在实验室研究阶段,也有一些进入中试阶段。

3.3 滑动弧光放电

滑动弧光放电是高速气流从 2 个呈弧状的高压金属电极之间通过而产生的等离子体。与电晕放电相比,滑动弧光放电可以引入更高的能量,可以提高废水降解率,但其电极设计复杂、能耗较高。Burlica 等^[34]研究了不同滑动弧光放电形式对有机染料溶液降解的影响。结果表明,最优的装置可以在 12min 内降解 90% 的活性蓝 137 染料。刘亚纳等^[35]将滑动弧光放电用于降解印染废水。结果表明,COD 为 1500mg/L 左右的染料废水在 25min 内去除率能达到 90% 以上。

实际应用中工业废水的浓度较高,为进一步提高等离子体的效率,科研人员开发了等离子体多相联用技术和等离子体协同技术。Grymonpré 等^[36]设计了针板式气液串联放电反应器,该反应器将放电电极置于液相中,接地电极置于液面之上,同时在接地电极设置多个进气孔,在进液的同时进气,这样在放电时先是形成液相放电,然后形成气相放电,这种多相联用技术降解苯酚的效果更显著。

等离子体协同技术是将等离子体降解技术与其他方法相结合,具有代表性的是等离子体协同 Fenton 技术和等离子体协同光催化技术。等离子体协同 Fenton 技术是充分利用等离子体对废水处理过程中产生的大量双氧水,与铁离子产生 Fenton 反应;等离子体协同光催化技术则是充分利用等离子体发出的紫外光和环境中的光效应,向废水中添加光催

化剂。Grabowski 等^[37]在液相表面电晕放电反应器中加入 Fe_2SO_4 后,发现降解初始浓度为 1mmol/L 的苯酚溶液的产量由 48g/(kW·h) 增加到 100g/(kW·h)。陈永铎等^[38]采用等离子体协同 Fenton 技术去除难降解的化学武器模拟剂废水。结果表明:100min 内质量浓度为 500mg/L 的难降解化学武器模拟剂废水洗消 90%,COD 降低 68%。Chen 等^[39]利用液面流光等离子体辅助 TiO_2 光催化降解水中的有机染料罗丹明 B。结果表明:经过 5 次循环后,有机染料罗丹明 B 的降解效果仍然可以保持较高的水平。Wang 等^[40]的研究表明,在溶液中添加负载 TiO_2 的玻璃珠后,初始质量浓度为 100mg/L 的苯酚溶液,其矿化率由 55.2% 升至 66.1%。

尽管等离子体技术在处理含有机物废水方面取得了一些成绩,但有关该技术对特殊类型有机物和复杂工业废水的降解研究,尤其是航天用肼类推进剂废水的研究较少。2004 年,方小军等^[41]针对现有工艺的不足,提出了采用低温等离子体技术处理推进剂废水的设想,并分析了该技术的可行性。2005 年,日本宇宙航空研究开发机构报道了航天器推进系统中放电等离子体分解肼蒸气的可行性研究,在斗式反应腔内采用脉冲或交流放电的等离子体替代颗粒催化剂,在等离子体的作用下肼蒸气急剧分解,燃烧室温度和压力迅速上升。这表明等离子体可以作为肼类分解催化剂,提高肼类的降解速率^[42]。由此可见,等离子体处理肼类污染物从原理上来说是可行的。

4 结语与展望

针对航天发射场肼类推进剂废水污染严重的问题,结合发射场环境保护、人员安全防护、推进剂泄漏应急处理以及基础科学新技术服务于新形势下航天任务的实际需求,开展等离子体处理肼类推进剂废水的理论方法和实验技术研究,进行等离子体技术集成和性能测试,突破等离子体特性参数优化关键技术,研制新型等离子体废水处理实验装置,验证等离子体处理肼类推进剂废水的性能指标尤为重要。为此,可从以下几个方面进行针对性研究。

(1) 等离子体降解肼类推进剂机理分析

反应机理可以从动力学层面分析各组分浓度的演化规律,但由于要求高精度的动力学参数以及模型太复杂,无法在肼类推进剂降解研究中应用,也无法添加等离子体降解的反应途径,因此反应机理不

能指导等离子体处理肼类推进剂废水的实践工作。为此,研究过程中需要简化肼类推进剂的反应动力学机理,找出关键基元反应,为等离子体降解肼类推进剂提供关键的反应机理。而建立反应机理的简化分析方法尤为重要,建立等离子体处理肼类推进剂废水模型,通过实验验证模型的合理性,从而指导实践工作。

(2) 设计和优化影响肼类推进剂降解特性的等离子体参数

目前的研究主要集中于等离子体化学效应对燃料反应过程的影响,但由于肼类推进剂废水的特殊性质,等离子体的光谱特性以及高能电子冲击等对肼类推进剂降解反应过程都具有积极作用,所以需要通过实验优化等离子体特性参数,确定合理的等离子体参数(如等离子体形式、放电参数、电极结构等),以充分体现等离子体化学效应、紫外光降解催化以及高能冲击等对肼类推进剂废水降解的影响,提高等离子体处理肼类推进剂的反应速率和处理效率等。

(3) 研制新型肼类推进剂废水处理实验装置

等离子体具有加快降解肼类推进剂废水的特性,在理论上具有可行性。目前有关等离子体特性的研究已取得可喜的成绩,等离子体产生的活性粒子可以加快肼类推进剂的氧化过程,根据大量模拟结果和实验数据在优化设计等离子体参数的基础上,研制操作简单、适用性广、维护简便、运行可靠的新型肼类推进剂废水处理实验装置并应用于航天发射肼类推进剂废水的治理具有重要意义。

参考文献

- [1] 符全军.液体推进剂的现状及未来发展趋势[J].火箭推进,2004,30(1):1-6.
- [2] 薛穴,周旭章.肼类推进剂污水处理工艺探讨[J].湖南师范大学自然科学学报,2009,32(4):80-83.
- [3] 王力,张光友,谭世语,等.偏二甲肼污水的处理技术现状与发展趋势[J].导弹与航天运载技术,2006,1:38-43.
- [4] 任向红.肼类燃料蒸汽污染控制技术[J].上海航天,2002(5):57-60.
- [5] 刘楠.微波等离子体处理环境污染物的研究[D].吉林:吉林大学,2008:2-5.
- [6] 杨胜凡.用等离子体技术处理废水的实验研究[D].重庆:重庆大学,2007:1-3.
- [7] 燕杰.低温等离子体处理技术及装置[D].北京:中国石油大学,2011:1-4.
- [8] Aleksandrov N L, Kindysheva S V, Kochetov I V. Kinetics of low-temperature plasmas for plasma assisted combustion and aerodynamics[J]. Plasma Science and Technology, 2014, 23(1):015017.
- [9] 贾瑛,崔虎,幕晓刚,等.推进剂污染与治理[M].北京:北京航空航天大学出版社,2016:19-31.
- [10] Andrzejewski P, Fijolek L, Nawrocki J. An influence of hypothetical products of dimethylamine ozonation on N-nitrosodimethylamine formation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 229-230:340-345.
- [11] Mitch W A, Gerecke A C, Sedlak D L. A N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursor analysis for chlorination of water and waste water[J]. Water Res, 2003, 37:3733-3741.
- [12] Sun J H, Sun S P, Fan M H, et al. A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process[J]. J Hazard Mater, 2007, 148:172-177.
- [13] Hayes M, Isaaaacson H B. Interactions of hydrazine and of hydrazine derivatives with soil constituents and with soils[R]. Air Force Office of Scientific Research, AFOSR-80-0032, 1984.
- [14] Braun B A, Zirrolli J A. Environmental fate of hydrazine fuels in aqueous and soil environments[R]. Air Force Engineering and Services Center, ESL-TR-80-49, 1980.
- [15] Stone D A, Wiseman F L. The third conference on the environmental chemistry of hydrazine fuels[R]. Air Force Engineering and Services Center, ESL-TR-87-74, 1988.
- [16] Braeutigam P, Franke M, Wu Z L, et al. Role of different parameters towards the optimization of hydrodynamic cavitation [J]. Chem Eng Technol, 2010, 33:932-940.
- [17] Parsa J B, Zonouzian S A E. Optimization of a heterogeneous catalytic hydrodynamic cavitation reactor performance in decolorization of Rhodamine B: application of scrap iron sheets [J]. Ultrason Sonochem, 2013, 20:1442-1449.
- [18] Kumar P S, Kumar M S, Pandit A B. Experimental quantification of chemical effects of hydrodynamic cavitation[J]. Chem Eng Sci, 2000, 55:1633-1639.
- [19] Raymond A, William F. The ozone oxidation of hydrazine fuels [R]. CEEDO-TR-78-431, 1978.
- [20] Judeikis H S, Damschen D E. Reactions of hydrazines with chemicals found in the environment [R]. AFR-RT-0091 (6448), 1992.
- [21] 葛红光, 陈开勋, 张志杰, 等. 超临界水氧化偏二甲肼废水的研究[J]. 化工环保, 2004, 24(2):83-85.
- [22] 杨宝军, 陈建平, 焦天恕, 等. 偏二甲肼纯度分析方法的改进[J]. 分析测试技术与仪器, 2006, 12(4):243-245.
- [23] 邓小胜, 刘祥莹, 高鑫, 等. $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 法降解高浓度偏二甲肼废水[J]. 火炸药学报, 2016, 39(3):66-69.
- [24] 汪洋, 杨利敏, 杨自玲, 等. $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}_2$ 降解偏二甲肼废水研究[J]. 导弹与航天运载技术, 2016, 2(6):95-98.
- [25] 李晓菁, 陈杰璐. 低温等离子体技术在净化环境中的应用[J]. 环境研究与监测, 2004, 17(1):9-11.
- [26] Neyts E C, Ostrikov K, Sunkara M K, et al. Plasma catalysis: synergistic effects at the nanoscale [J]. Chemical Reviews,

- 2015, 115: 13408-13446.
- [27] Clements J S, Sato M, Davis R H. Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reaction using a pulsed high-voltage discharge [J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 1987, 23(2): 224-235.
- [28] 左岩, 阎光緒, 郭紹輝. 低温等离子体氧化技术在废水处理中的应用[J]. 水处理技术, 2008, 34(7): 1-5.
- [29] Willberg D M. Degradation of 4-chlorophenol, 3,4-dichloroaniline and 2,4,5-trinitrotoluene in an electrohydraulic discharge reactor[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30: 2526-2534.
- [30] 陈银生, 张新胜, 袁渭康. 高压脉冲电晕放电等离子体降解废水中苯酚[J]. 环境科学学报, 2002, 22(5): 566-569.
- [31] Shin W T, Yiacoumi S, Tsouris C, et al. A pulseless corona-discharge process for the oxidation of organic compounds in water [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(11): 4408-4414.
- [32] Krugly E, Martuzevicius D, Tichonovas M, et al. Decomposition of 2-naphthol in water using a non-thermal plasma reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 260(4): 188-198.
- [33] Benterrouche L, Chaouche N K, Sahli S, et al. Sterilization of polymers surface contaminated by bacillus bacteria using atmospheric DBD plasma [C]// Nanotech MEET International Conference, 2014.
- [34] Burlica R, Kirkpatrick M J, Finney W C, et al. Organic dye removal from aqueous solution by glidarc discharges [J]. Journal of Electrostatics, 2004, 62(4): 309-321.
- [35] 刘亚纳, 严建华, 李晓东, 等. 滑动弧等离子体处理酸性橙 II 废水 [J]. 化工学报, 2008, 59(1): 221-227.
- [36] Grymonpré D R, Finney W C, Clark R J, et al. Hybrid gas-liquid electrical discharge reactors for organic compound degradation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(9): 1975-1989.
- [37] Grabowski L R, Van Veldhuizen E M, Pemen A J M, et al. Breakdown of methylene blue and methyl orange by pulsed corona discharge [J]. Plasma Sources Science & Technology, 2007, 16(2): 226.
- [38] 陈永铎, 王晓晨, 李颖, 等. 等离子体辅助 Fenton 洗消甲基膦酸二甲酯水溶液 [J]. 浙江大学学报: 工学版, 2013, 47(12): 2195-2201.
- [39] Chen Y, Li Y, Zhu A, et al. Degradation of aqueous Rhodamine B by plasma generated along the water surface and its enhancement using nanocrystalline Fe²⁺, Mn²⁺, and Ce-doped TiO₂ films [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(16): 9948-9958.
- [40] Wang Fang, Min Shixiong. TiO₂/polyaniline composites: an efficient photocatalyst for the degradation of methylene blue under natural light [J]. Chinese Chemical Letters, 2007, 18(10): 1273-1277.
- [41] 方小军, 侯瑞琴, 张志仁. 低温等离子技术在推进剂废水处理中的应用前景 [J]. 给水排水技术动态, 2004(1): 16-19.
- [42] Junichiro Aoyagi, Akira Kakami, Haruki Takegahara, et al. Feasibility study on hydrazine decomposition by discharge plasma for spacecraft propulsion system [J]. Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Space Technology Japan, 2005, 4: 1-6.

收稿日期: 2018-05-28

修稿日期: 2019-07-10

(上接第 17 页)

- [34] Zulfikar M A, Afrita S, Wahyuningrum. Preparation of Fe₃O₄-chitosan hybrid nano-particles used for humic acid adsorption [J]. Environmental Nanotechnology, 2016, 6(25): 64-75.
- [35] Chang Y C, Chen D H. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions [J]. J Colloid Interface Sci, 2005, 283(2): 446-451.
- [36] 曹向宇, 李垒, 陈灏. 羧甲基纤维素/Fe₃O₄ 复合纳米磁性材料的制备、表征及吸附性能的研究 [J]. 化学学报, 2010, 68(15): 1461-1466.
- [37] Lü T, Chen Y, Qi D. Treatment of emulsified oil wastewaters by using chitosan grafted magnetic nanoparticles [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696(15): 1205-1212.
- [38] Lei Z L, Pang X L, Li N, et al. A novel two-step modifying process for preparation of chitosan-coated Fe₃O₄/SiO₂ microspheres [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(7): 3218-3225.
- [39] Masoumi A, Ghaemy M, Bakht A N. Removal of metal ions from water using poly(MMA-co-MA)/modified-Fe₃O₄ magnetic nanocomposite: isotherm and kinetic study [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(19): 8188-8197.
- [40] 贺盛福, 张帆, 程深圳, 等. 聚丙烯酸钠包覆 Fe₃O₄ 磁性交联聚合物的制备及其对 Pb(II) 和 Cd(II) 的吸附性能 [J]. 化工学报, 2016, 67(10): 4290-4299.
- [41] Jiang X, Cheng J, Zhou H, et al. Polyaniline-coated chitosan-functionalized magnetic nanoparticles: preparation for the extraction and analysis of endocrine-disrupting phenols in environmental water and juice samples [J]. Talanta, 2015, 141(2): 39-46.

收稿日期: 2018-06-02

修稿日期: 2019-07-16