

文章编号:1006-9941(2022)10-1013-09

## 低温等离子体降解偏二甲胍废水的实验研究

黄龙呈,叶继飞,王殿恺,郑永赞

(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:** 从低温等离子体对偏二甲胍(Unsymmetrical Dimethylhydrazine, UDMH)降解的实际应用出发,以微秒脉冲电源和6根同轴反应管为主要构成,设计研制了基于气液两相介质阻挡放电的UDMH废水处理装置,探究了不同频率、不同脉宽的电源参数对实验装置放电功率和功率因数的影响,以功率因数为主要目标优选了微秒脉冲电源参数;并对两种典型浓度的UDMH废水进行了降解实验,测定了UDMH的去除率和降解能耗。实验装置的功率因数随频率变大而提升,且在脉宽2~10  $\mu\text{s}$ 间有极大值,电源参数优选为控制电压200 V、频率1000 Hz、脉宽6  $\mu\text{s}$ 。UDMH废水降解实验中,对于初始浓度43.5, 264.5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的UDMH废水,UDMH去除率分别为99.9%、93.8%,降解能耗为0.51, 0.18  $\text{kWh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。结果表明,以石英玻璃加水膜为阻挡介质、空气为工作气体的同轴反应管能够通过DBD产生LTP活性粒子,以较低的能耗为代价有效去除UDMH,实验装置可较好应用于工程。

**关键词:** 低温等离子体(LTP);偏二甲胍(UDMH);微秒脉冲;介质阻挡放电(DBD);去除率;降解能耗

**中图分类号:** YJ55V51; X592

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021236

## 0 引言

偏二甲胍(UDMH)是一种重要的胍类推进剂,具有比冲值高、热稳定性强等优点,广泛运用于我国航天和军事领域中;但UDMH毒性较大,具有神经、消化、呼吸和生殖系统毒性。在清洗UDMH的生产、运输、加注设备时,会形成一定量UDMH废水<sup>[1]</sup>。因此,需要对UDMH废水进行处理,以避免其对水源、土壤等环境造成污染<sup>[2-4]</sup>。

胍类推进剂废水的处理方法主要有物理吸附法、生物降解法、化学处理方法<sup>[5]</sup>。物理吸附法是采用吸附剂吸附有机物,对污染物进行浓缩、转移。王爽等<sup>[6]</sup>制备了改性海藻酸钠凝胶球,对100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  UDMH溶液,UDMH去除率可达33%;此外,他们还提出了一种UDMH泄露的应急处理方法<sup>[7]</sup>,即采用优化配比的

海藻酸钠、硫酸钙和水进行洗消,固化后吸附效果好,UDMH挥发量可降至331.88  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。吸附法并未真正去除污染物,需与其他技术结合应用,目前常作为UDMH的一级处理工艺<sup>[8]</sup>。生物降解法是利用植物吸收、微生物降解等方法来处理UDMH废水。夏本立等<sup>[9]</sup>构建了高效复合降解菌群,UDMH的72 h降解率可达99.10%。廖琪丽等<sup>[10]</sup>从驯化的活性污泥中分离筛选了羧基酮丛毛单胞菌,最佳条件下UDMH的5天降解率为88%。生物降解法便捷环保,但微生物和植物的生长和繁殖受制于环境,对高浓度的UDMH的耐受能力有限,应用中存在局限性<sup>[2]</sup>。化学处理法是在特定反应途径、催化条件下利用活性粒子的氧化能力破坏有机污染物的分子结构,形成 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 等小分子无毒物质。徐泽龙等<sup>[11]</sup>建立了 $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV- $\text{O}_3$ 氧化体系,对质量分数为1%的UDMH废水,优化条件下的UDMH和化学需氧量(COD)去除率分别为99.99%和99.30%。高鑫等<sup>[12]</sup>制备了一种 $\text{TiO}_2$  NRAs/CdS/Au复合薄膜,UDMH 10h去除率可达99.33%。李慧等<sup>[13]</sup>采用活性炭-微波-Fenton联用技术对UDMH废水进行处理,最佳条件下UDMH和COD去除率可达99.3%和98.0%。化学处理方法的

收稿日期:2021-09-03;修回日期:2021-11-04

网络出版日期:2022-01-18

作者简介:黄龙呈(1983-),男,博士研究生,主要从事低温等离子体处理推进剂废水研究。e-mail:huanglc1983@163.com

通信联系人:王殿恺(1985-),男,副研究员,主要从事等离子体流动控制、推进剂废水处理等研究。e-mail:diankai@mail.ustc.edu.cn

引用本文:黄龙呈,叶继飞,王殿恺,等.低温等离子体降解偏二甲胍废水的实验研究[J].含能材料,2022,30(10):1013-1021.

HUANG Long-cheng, YE Ji-fei, WANG Dian-kai, et al. Experimental Study on Degradation of Unsymmetrical Dimethylhydrazine Wastewater by Low Temperature Plasma[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(10):1013-1021.

UDMH 和 COD 的去除率要比物理吸附法、生物降解法高的多,但处理过程中要使用大量的氧化剂、催化剂,耗费较长的时间或者较多的能量保持反应条件,去除成本偏高。

近年来,等离子体作为一种新型的能源载体,符合国家节能减排的战略需求,在社会经济发展和国防领域有着广泛应用<sup>[14]</sup>。低温等离子体(LTP)包括工作气体被击穿产生的电子、各种离子、激发态的原子和自由基等强活性粒子<sup>[15]</sup>,高能电子辐射、臭氧氧化、紫外光分解 3 种作用于一体,能将有机物高效降解为无毒小分子。由于其降解彻底、效率高、功耗低等特点,在废气废水、有机物污染等环保处理呈现出广阔的应用前景<sup>[3]</sup>。易志健等<sup>[16]</sup>研究了悬浮电极 DBD 装置产生的 LTP 对 UDMH 废液的降解效果,在优化条件下,处理 20 min UDMH 去除率可达 95%,验证了 LTP 降解 UDMH 的技术可行性,但未进一步讨论该技术应用成本。

目前,我国航天领域的 UDMH 废水主要采用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV-O<sub>3</sub> 氧化、UV-O<sub>3</sub> 氧化、吸附-焚烧等处理体系,存在系统复杂、耗能严重、成本较高、处理周期长等问题。本研究从先进技术的应用出发,设计了一套经济实用、处理效率高、扩展性强的原型装置,提出了一种 LTP 降解 UDMH 废水的实用方案,电气特性研究和降解实验结果证明了该方案的工程可行性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

**试剂:**UDMH 废水,采用 UDMH 样品与去离子水配制,浓度约为 300 mg·L<sup>-1</sup>、50 mg·L<sup>-1</sup> 2 种。UDMH 样品中各组分的质量分数分别为:UDMH, 99.59%;水, 0.03%;二甲胺(DMA), 0.06%;偏脒, 0.22%。D 试剂、E 试剂(COD 测定专用耗材),北京连华永兴科技有限公司。臭氧测定试剂盒,杭州陆恒生物科技有限公司。氢氧化钠颗粒,分析纯,天津大茂化学试剂厂。

**仪器:**紫外可见分光光度计(Alpha-1900S plus),上海谱元仪器有限公司;COD 快速测定仪(5B-3C),北京连华永兴科技有限公司;水浴锅(BHS-6),宁波鄞州群安实验仪器有限公司;实验室 pH 计(PHSJ-4F),上海仪电科学仪器股份有限公司;红外测温仪(FLUKE 59E),安徽世福仪器有限公司。

### 1.2 实验装置、流程和参数设置

**实验装置:**LTP 对 UDMH 废水处理的实验装置如图 1 所示,由高压电源、LTP 反应池、废液循环系统和检测装置等组成。高压电源选用定制的微秒脉冲电源,控制电压 0~350 V 可调,频率 100~3000 Hz 可调,脉宽 1~10 μs 可调。反应池包括 6 根反应管、水箱和连接件等,定制。反应管由圆柱形高压电极(不锈钢,半径 5 mm,长度 405 mm)、管形阻挡介质(石英玻璃,内径 5 mm,长度 350 mm,厚度 1 mm)、管形低压电极(不锈钢,内径 10 mm,长度 245 mm,厚度 3 mm)装配组成;水箱材质为有机玻璃,长 300 mm、宽 200 mm,高 600 mm;连接件材质为不锈钢,采用螺丝或焊接方式紧固。废液循环系统由无刷直流水泵、流量计(LZT25S1)组成。检测装置包括测试电容 8.4 nF、高压探头 Tektronix P6015A、差分探头 Keysight N2791A 和示波器 Keysight MSO-X4104A。

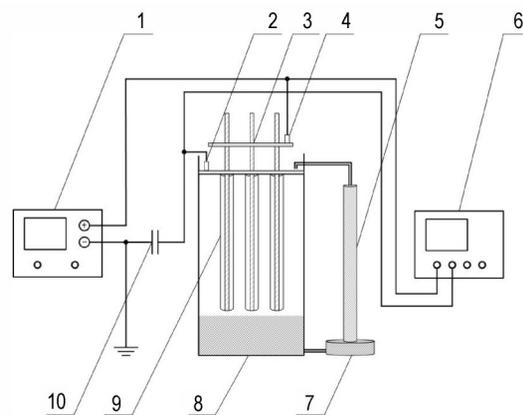


图 1 LTP 处理 UDMH 废水的实验装置

1—微秒脉冲电源, 2—差分探头, 3—高压电极, 4—高压探头, 5—流量计, 6—示波器, 7—水泵, 8—水箱, 9—低压电极, 10—测试电容

**Fig.1** Experimental devices for treatment of UDMH wastewater by LTP

1—microsecond pulse power supply, 2—differential probe, 3—high voltage electrodes, 4—high voltage probe, 5—flowmeter, 6—oscillograph, 7—pump, 8—water tank, 9—low voltage electrodes, 10—capacitance

**实验流程:**水箱中的 UDMH 废水被水泵抽送至低压电极的进水孔,沿低压电极内壁形成水膜,流入水箱,往复循环;微秒脉冲电源输出端接高压电极、低压电极,达到一定输出电压后同轴反应管内可形成介质阻挡放电(DBD),产生大量 LTP 活性粒子。活性粒子在液面表层或溶于废水中,与 UDMH 相互作用,达到降解的目的。在此过程中按预定时间取样测试分析。

参数设置:分放电实验和UDMH降解实验两种。放电实验的目的是通过放电特性研究获取最佳效率的电源适配参数;降解实验的目的是通过不同浓度下UDMH和COD的去除率分析检验降解的有效性,并估计UDMH的降解能耗。

(1)放电实验:分别在有无水膜条件下,设置不同的电源控制电压、频率、脉宽等,分析电源参数对实验装置放电功率、功率因数的影响。无水膜放电稳定、可视,可作为有水膜放电的参考;

(2)降解实验:航天发射产生的废水中UDMH浓度有较大波动,有时为几十、几百毫克每升<sup>[1]</sup>,因此选定UDMH浓度约为 $50,300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  2种;掺混NaOH颗粒使废液pH值为12<sup>[16]</sup>;UDMH废水总计5.0 L;水泵流量为 $0.4 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ;电源参数为控制电压 $U=200 \text{ V}$ ,频率 $f=1000 \text{ Hz}$ ,脉宽 $\tau=6 \mu\text{s}$ ;处理时间设为60 min。

### 1.3 电气特性测定

利用从电源监控面板读取的输出电压、电流有效值,计算总功率;采用Lissajous图形、瞬时功率法计算放电功率<sup>[17]</sup>,所需参数利用测试电容、高压探头、差分隔离探头通过示波器测量<sup>[18-19]</sup>。功率因数为放电功率与系统总功率的比值,功率因数越大表示装置放电效率越高。放电功率和功率因数是衡量实验装置电气特性优劣的重要指标。

### 1.4 降解特性测定

废水中UDMH的监测分析方法依据GB/T14376-93标准,采用紫外可见分光光度计测量。COD的监测分析方法依据催化快速法,采用COD快速测定仪测量。UDMH和COD去除率 $\eta$ 表示二者的降解量占总量的百分比,是降解效率的评价指标。

降解能量效率 $EE$ (Energy efficiency)表示反应器消耗单位电能降解废水中UDMH的质量, $\text{mg}\cdot\text{J}^{-1}$ 。 $EE$ 计算公式为<sup>[20]</sup>:

$$EE = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V\eta}{60 \times Pt} \quad (1)$$

式中, $\rho_0, \rho_t$ 分别为UDMH初始浓度、处理后浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V$ 为废液体积,L;  $P$ 为反应器输入功率,W;  $t$ 为处理时间,min。

降解能量密度 $S$ 表示废水中单位质量UDMH完成降解所消耗的电能,是更直观的能耗指标, $\text{kWh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 $S$ 和 $EE$ 之间的关系可以表示为<sup>[20]</sup>:

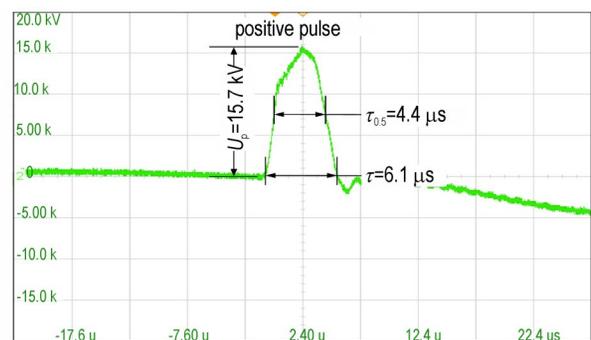
$$S = \frac{1}{3600 \times EE} \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

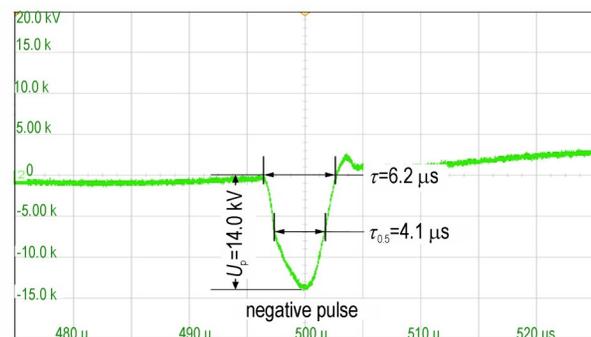
### 2.1 典型电压波形

电源参数 $U=200 \text{ V}$ 、 $f=1000 \text{ Hz}$ 、 $\tau=6 \mu\text{s}$ 时,输出电压波形如图2所示。图2a中正脉冲峰值为15.7 kV、实际脉宽为 $6.1 \mu\text{s}$ ;图2b中的负脉冲峰值14.0 kV、实际脉宽为 $6.2 \mu\text{s}$ 。正脉冲的峰值大、脉宽小,说明正脉冲比负脉冲更为陡峭。

此外,测试过程中发现脉冲实际宽度与设定值有一定的偏差,控制电压大小对脉冲宽度会有影响,控制电压越大,脉宽偏差越大。



a. positive pulse



b. negative pulse

图2 微秒脉冲电源输出电压波形

Fig.2 Output voltage waveform of microsecond pulse power supply

### 2.2 无水膜阻挡时电气特性

电源参数 $U=200 \text{ V}$ 、 $f=1000 \text{ Hz}$ 、 $\tau=6 \mu\text{s}$ 时,无水膜阻挡时反应管放电图像、负载电压电流和Lissajous图形如图3示。

图3a可以看出,LTP在放电空间近似均匀分布,无明显细丝出现,形成了大面积均匀放电,与李杰等<sup>[21]</sup>拍摄的亚微秒脉冲DBD图片中的均匀放电一致;图3b中的负载电压电流也是典型的DBD放电特

性<sup>[18-19]</sup>,表明该装置放电正常。图3c中Lissajous图形为近似的平行四边形,不规整的部分应是正负脉冲的不对称和振荡衰减造成的。

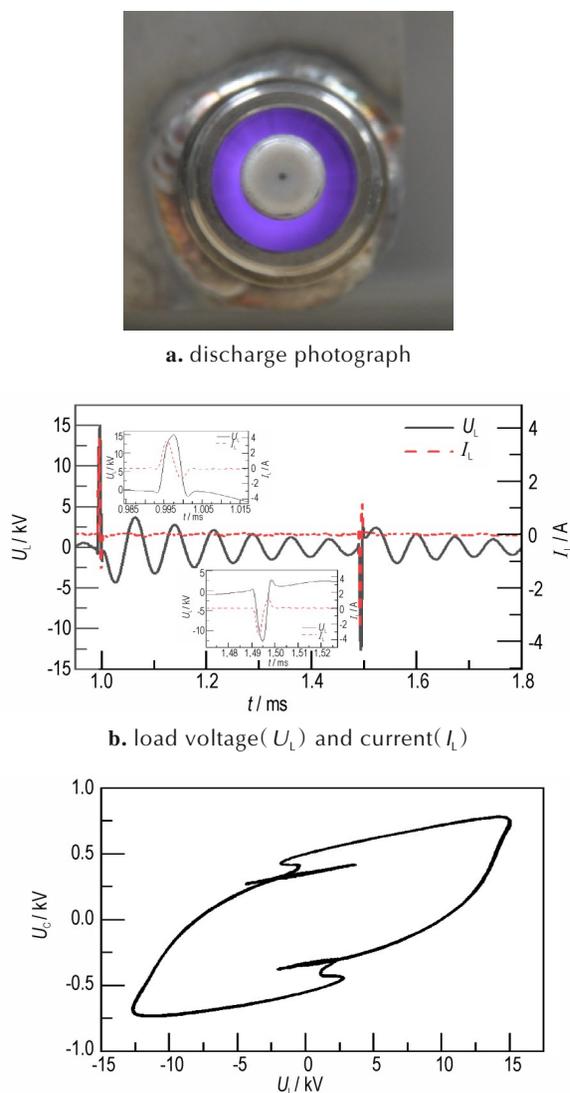


图3 无水膜阻挡时,实验装置的放电现象和电气参数

放电时,电源监控面板显示输入电压200 V,电流1.07 A,总功率 $P_G$ 约为214 W。参照刘钟阳等<sup>[17]</sup>描述的放电功率 $P_D$ 测量方法,Lissajous图形法估算 $P_D$ 为153.7 W,瞬时功率法计算 $P_D$ 为158.5 W。二者结果基本一致,但Lissajous图形面积估算判读误差较大。瞬时功率法可以采用多个周期取平均的方法减小判读误差,本研究 $P_D$ 计算采用瞬时功率法。因此,电源参数为 $U=200$  V、 $f=1000$  Hz、 $\tau=6$   $\mu$ s时, $P_D$ 为158.5 W,功率因数 $\cos\varphi$ 为74.1%。与方志等<sup>[18]</sup>的DBD反应器

相比 $P_D$ 提升了约5倍, $\cos\varphi$ 提高了6.1%。

实验过程中,降低 $U$ 时,反应管出现了不同程度的放电减弱,有的反应管会放电不均匀;升高 $U$ 时,放电加剧,但高压连接部位会出现电火花,对装置造成损坏。因此,控制电压一般设置为 $U=200$  V,保证各反应管放电均匀一致,也不使放电电压过高发生危险。

给定 $U=200$  V时,不同 $f$ 和 $\tau$ 下的 $P_G$ 、 $P_D$ 和 $\cos\varphi$ 的测量结果如图4~图5所示。

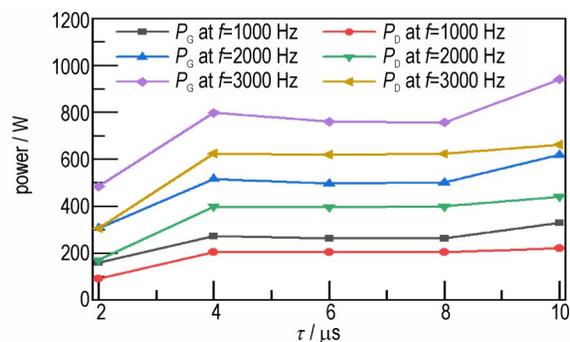


图4 无水膜阻挡时,总功率 $P_G$ 和放电功率 $P_D$ 随脉宽 $\tau$ 的变化曲线

Fig.4 Variation curve of gross power( $P_G$ ) and discharge power( $P_D$ ) with pulse width( $\tau$ ) without water film barrier

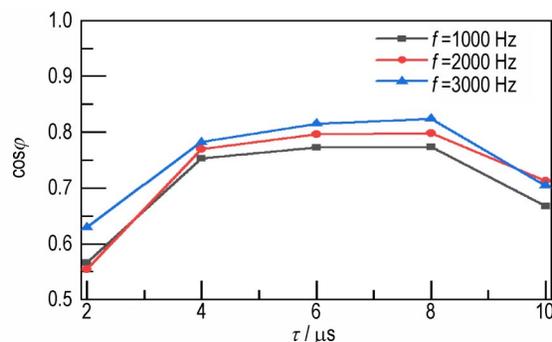


图5 无水膜阻挡时,功率因数 $\cos\varphi$ 随脉宽 $\tau$ 的变化曲线

Fig.5 Variation curve of power factor( $\cos\varphi$ ) with pulse width( $\tau$ ) without water film barrier

由图4可以看出,不同 $f$ 时的 $P_G$ 和 $P_D$ 随 $\tau$ 变化的曲线近似平行。由单变量双因素统计分析方法<sup>[22]</sup>可知, $f$ 和 $\tau$ 之间没有明显的交互作用,可以认为 $f$ 和 $\tau$ 对 $P_G$ 、 $P_D$ 的影响不相关。同样,图5中不同 $f$ 时 $\cos\varphi$ 也随 $\tau$ 变化的曲线也近似平行,也可以认为 $f$ 和 $\tau$ 对 $\cos\varphi$ 的影响近似无关。

由图5中可以看出, $\tau$ 变大时, $\cos\varphi$ 呈先增加、维持、再增加的趋势,4~8  $\mu$ s间变化不大; $\cos\varphi$ 在脉宽2~10  $\mu$ s间有极大值,在6  $\mu$ s附近。可能的原因是: $\tau=4$   $\mu$ s时,脉冲上升沿更陡峭,放电剧烈但持续时间短; $\tau=8$   $\mu$ s时,放电持续时间长,但放电相对较弱。

图5还表明,  $f$ 变大时,  $\cos\varphi$ 也会提高。1000 Hz以上时  $\cos\varphi$ 提升效果不显著, 而反应管的温度明显升高。原因是放电过程中, 部分放电能量会转化为反应管热能;  $f$ 越大, 放电能量越多, 转化为反应管热能就多, 温度就会明显升高, 对装置散热要求较高。

因此, 无水膜阻挡时, 与实验装置较为匹配的微秒脉冲电源参数为:  $U=200$  V,  $f=1000$  Hz,  $\tau=6$   $\mu$ s。

### 2.3 有水膜阻挡时电气特性

电源参数  $U=200$  V,  $f=1000$  Hz,  $\tau=6$   $\mu$ s时, 开启水泵, 在同轴反应管内壁形成水膜后, 负载电压电流和Lissajous图形如图6所示。

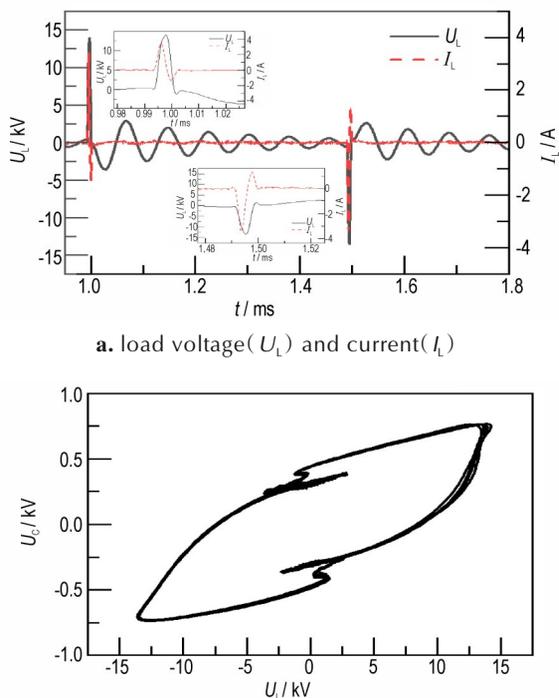


图6 有水膜阻挡时, 实验装置的电气参数  
Fig.6 Electrical parameters of experimental devices with water film barrier

对比图3b和图6a, 发现二者负载电压和电流的波形基本相同, 这说明有无水膜的放电特性一致性良好, 也表明了有水膜时实验装置放电正常, 放电类型也是介质阻挡均匀放电。对比图3c和图6b可以看出, 有水膜时不同放电周期的图形重合度比无水膜时要差。

重复测试20次并对  $P_D$  进行统计分析。在144~165 W范围内, 以3W为一个分割区间统计  $P_D$ 落入此区间的次数  $n_i$  ( $i=1, 2, \dots, 7$ ), 绘制出  $P_D$ 测量结果分布如图7所示。

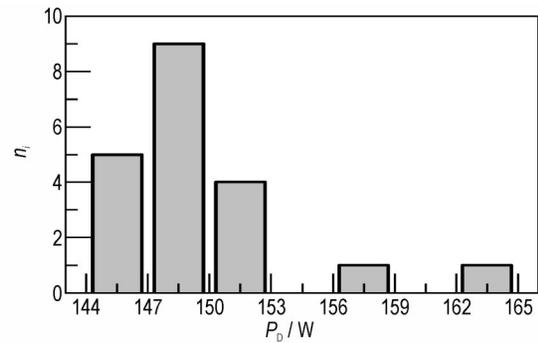


图7 放电功率  $P_D$  测量结果分布图  
Fig.7 Distribution of discharge power ( $P_D$ ) test data

由图7中可以看出, 大部分  $P_D$  测量结果在144~153 W之间, 近似服从正态分布; 但有两次测量结果出现明显偏离, 这说明单次测量结果有一定概率存在大的偏差。单次测量偏差的原因可能是水膜厚度随时间变化有起伏, 水膜存在变薄的时刻, 导致气隙厚度增加, 最小放电电压提高, 放电所需的能量变大, 放电功率变大。但是出现次数少, 变化过程装置放电正常, 除功率提升未显现其余异常, 说明该电源参数设置条件下反应器工作抗扰动能力强, 能够适应水膜厚度的变化。

$P_D$  平均值为150.4 W, 标准差为4.3 W。与同样电源参数条件下无水膜时的放电功率158.5 W相比, 略小8.1W, 相对偏差约为5%, 水膜对  $P_D$  的影响不大。有水膜时的放电功率小原因是水膜的存在导致气隙厚度较小, 最小放电电压降低, 放电所需的能量变小, 放电功率也就变小了。

由于有无水膜的放电特性一致性良好, 且  $U=200$  V,  $f=1000$  Hz,  $\tau=6$   $\mu$ s下的  $P_D$  的测量结果与无水膜的测量结果相差不大, 说明了薄的水膜对反应器的影响较小。这能够表明有水膜时, 电源参数  $U=200$  V,  $f=1000$  Hz,  $\tau=6$   $\mu$ s与实验装置也是匹配。

### 2.4 UDMH降解实验

#### 2.4.1 $O_3$ 浓度测定

张鹏等<sup>[23-24]</sup>研究分析了空气DBD产生的LTP活性粒子, 指出放电过程中  $O_3$  浓度会持续稳定的增加。为避免其它离子对  $O_3$  浓度测定的影响, 水箱中放入5.0 L去离子水。研究中装置运行5 min后, 实验环境中明显的  $O_3$  刺激性气味, 进行了一次水样测试, 之后间隔15 min测试至110 min, 测试结果如图8所示。

从图8可以看出, 在没有消耗的情况下, 水中  $O_3$  浓度随时间逐渐升高, 到达  $0.45$   $mg \cdot L^{-1}$  浓度后变化不明显, 推测在此环境下水中  $O_3$  浓度饱和。

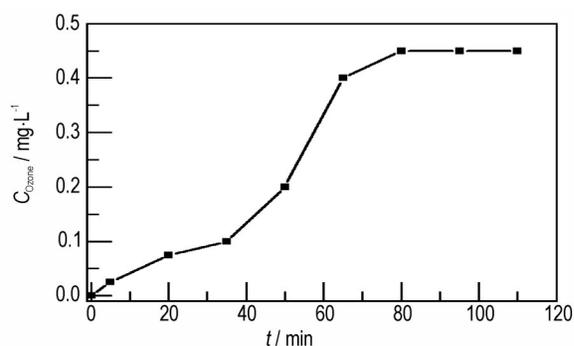


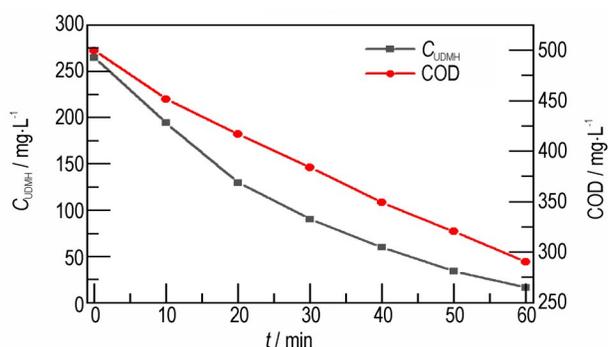
图8 水中O<sub>3</sub>浓度C<sub>Ozone</sub>随时间的变化曲线

Fig.8 The variation curve of O<sub>3</sub> concentration(C<sub>Ozone</sub>) in water over time

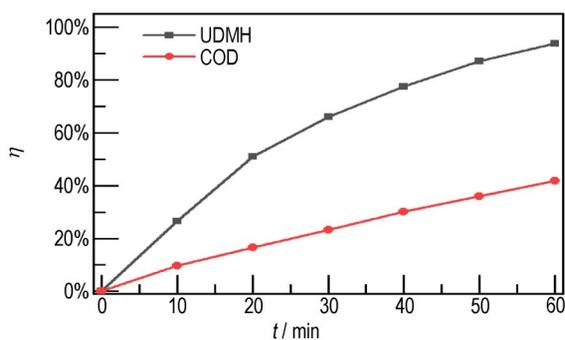
#### 2.4.2 实验结果

针对不同浓度的UDMH废水,实验装置持续运行60 min,电源监控面板显示控制电压为200 V,电流约1.1 A。测试得到的UDMH浓度C<sub>UDMH</sub>和COD,以及去除率η与处理时间t的关系如图9~图10所示。

图9是约300 mg·L<sup>-1</sup>的高浓度UDMH废水的降解实验结果。从图9a中可以看出,随着t的增加,C<sub>UDMH</sub>和COD逐渐减小,C<sub>UDMH</sub>减小的趋势放缓,COD近似线性减小;图9b中η随t的变化也表现出了这一趋势。



a. UDMH concentration(C<sub>UDMH</sub>) and COD



b. removal rate(η)

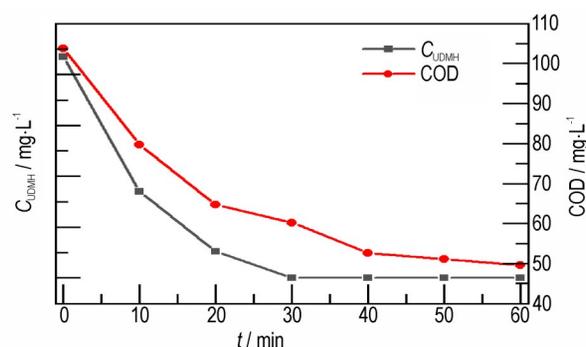
图9 高浓度UDMH废水降解实验结果

Fig.9 Results of degradation of UDMH wastewater at high concentration

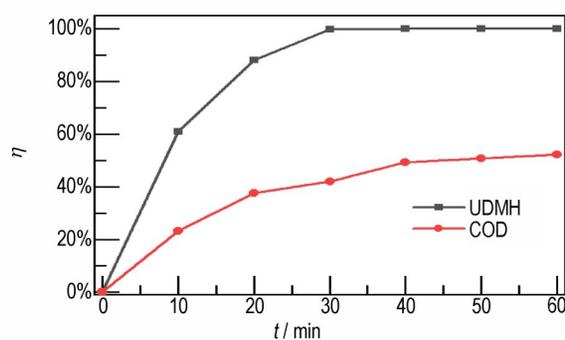
UDMH废水实测初始C<sub>UDMH</sub>为264.5 mg·L<sup>-1</sup>、COD为499.6 mg·L<sup>-1</sup>,处理60 min后,C<sub>UDMH</sub>为16.5 mg·L<sup>-1</sup>、COD为290.4 mg·L<sup>-1</sup>,UDMH和COD的去除率分别为93.8%、41.9%。处理60min后的废水C<sub>UDMH</sub>和COD没有达到航天推进剂水污染排放标准<sup>[1]</sup>,但从变化趋势来看,随着t的增加,是可以达标的。COD的去除率较UDMH低,这可能是UDMH降解的中间产物尚未彻底降解,说明LTP处理中间产物的效率与UDMH相比要低的多。

利用从电源监控面板读取的输出电压、电流有效值,计算出P<sub>c</sub>(注入的总电能)为792 kJ(0.22 kWh)。依据降解能量密度S的定义,可得对于264.5 mg·L<sup>-1</sup>浓度的UDMH废水S=0.18 kWh·g<sup>-1</sup>。

图10是约50 mg·L<sup>-1</sup>的低浓度UDMH废水的降解实验结果。从图10a中可以看出,随着t的增加,C<sub>UDMH</sub>迅速减小且减小趋势变缓,30 min后趋于稳定;COD一直减小,减小的趋势逐渐放缓。图10b中η随t的变化同样也表现出了这一趋势。UDMH废水实测初始C<sub>UDMH</sub>为43.5 mg·L<sup>-1</sup>,处理30 min后C<sub>UDMH</sub>为0.03 mg·L<sup>-1</sup>,远低于航天推进剂水污染排放标准0.5 mg·L<sup>-1</sup>,去除率



a. UDMH concentration and COD



b. removal rate

图10 低浓度UDMH废水降解实验结果

Fig.10 Results of degradation of UDMH wastewater at low concentration

为99.9%;初始COD为 $103.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,已低于了航天推进剂水污染排放标准 $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,处理60 min后,COD降低到 $49.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,降低了 $54.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,去除率为52.2%。对于COD处理来说,在低含量条件下,COD随 $t$ 增加而减小的幅度越来越慢,这表明了污染程度越低,去除难度越大。

对于UDMH处理来说,30 min内注入电能为396 kJ(0.11 kWh),对于 $43.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的UDMH废水 $S=0.51 \text{ kWh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,与 $264.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的UDMH废水相比, $S$ 要高出2.8倍。这说明低浓度的UDMH废水处理能耗要高得多,但每去除1 g UDMH也仅消耗电能0.51 kWh。换算为废水质量,这就是说每处理1 T约 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的UDMH废水,仅消耗电能22 kWh。

对于初始浓度43.5、264.5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的UDMH废水,UDMH去除率分别为99.9%、93.8%,降解能耗为0.51、0.18  $\text{kWh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,结果证实了本实验装置产生的LTP能够降解偏二甲肼。还考察了两种不同浓度的UDMH废水降解能量密度的区别,对于高浓度的UDMH废水降解能量密度低,但处理时间要足够长;对于低浓度的UDMH废水降解能量密度要高一些,但降解所需能耗还是相当低。

## 2.5 机理分析

LTP降解的基本原理是利用DBD所产生的多种活性粒子氧化、高能电子冲击、紫外光解等协同作用降解UDMH废水。降解装置通过高压脉冲放电产生的高能电子与环境气体分子碰撞,发生一系列反应(激发、离解甚至电离等),产生大量活性粒子,如 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 、不同激发态的氧分子和 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 等自由基, $\text{H}_2$ 光子和电子,以及较长寿命 $\text{O}_3$ 和催化中间体 $\text{NO}$ ,具有很强的氧化能力,可在水面或溶入水中与有机物大分子相互作用,促使并加速有机污染物完成常规条件下难以发生的反应,转变为小分子有机物。需要注意的是,实际降解过程中同时耦合了多种反应途径,不同的反应路径和速率会影响降解过程,中间产物及产量不同。

在中间产物方面,根据徐泽龙等<sup>[11]</sup>建立的 $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV- $\text{O}_3$ 氧化体系和高鑫等<sup>[12]</sup>制备的 $\text{TiO}_2$  NRAs/CdS/Au复合薄膜等研究成果,充足的 $\text{O}_3$ 或强氧化性自由基可以使偏棕(FDMH)、四甲基四氮烯等中间产物迅速氧化,随后的进一步氧化也可使难降解的亚硝基二甲胺、甲醛含量下降。

处理约 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的UDMH废水时,实验环境内前期没有臭氧刺激性气味,后期有臭氧刺激性气味;

处理约 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的UDMH废水时,实验环境内一直伴随有较强的臭氧刺激性气味。这表明后者环境中的臭氧含量要比前者高的多,即前者臭氧生成量与消耗量大致相当;后者臭氧的生成量大于消耗量。观察处理后的废水颜色,发现前者呈浅棕色,推断有少量的大分子分解产物;后者极为清澈,初步推断偏棕、四甲基四氮烯等大分子中间产物降解彻底。

实验结果中COD去除效果不如UDMH,这可能是难降解的亚硝基二甲胺、甲醛含量下降,浓度降低,去除难度显著变大,需要进一步提升处理时间,或通过装置改进提升LTP中活性粒子氧化能力、加催化剂等手段,提升产生的LTP对亚硝基二甲胺(DNMA)、甲醛的处理效果。

在易志健等<sup>[16]</sup>的研究基础上,本设计实际应用的原型装置,验证了LTP降解UDMH的工程可行性。与其他化学处理体系相比,LTP降解UDMH过程简单,仅消耗少量的电能就能完成处理全过程,成本较低;原型装置可以多套串联/并联,达到较高的处理效率。但是未能建立完成LTP活性粒子成分与中间产物的反应模型,需要后续开展进一步的降解机理研究。

## 3 结论

(1)以石英玻璃、石英玻璃和悬垂水膜为阻挡介质时,空气为工作气体的同轴反应管都能够形成大面积LTP;匹配合适电源参数后,有水膜时系统功率因数为72.3%,放电效率较高,实验装置结构可行。

(2)LTP中的活性粒子与废水中的UDMH相互作用,能够有效降解UDMH,能耗成本低。每处理1 T约 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的UDMH废水,UDMH去除率达到99.9%时仅消耗电能22 kWh。

(3)水膜厚度随时间变化有起伏,会导致处置装置放电功率变化。在给定的电源参数条件下,该实验装置工作抗扰动性能较好,能够适应水膜厚度变化。此外,实验装置未考虑到工作介质的补充问题,反应管内空气流通不足,氧气含量随着消耗减少,可能会减少 $\text{O}_3$ 产量,降低降解效果。

(4)本实验装置处理效率高、扩展性强,能耗低、简单实用,作为工程应用的原型装置,可以作为一套LTP降解UDMH废水的应用方案。

## 参考文献:

- [1] 贾瑛,崔虎,慕晓刚,等.推进剂污染与治理[M].北京:北京航空航天大学出版社,2016:1-28.

- JIA Ying, CUI Hu, MU Xiao-gang, et al. Propellants pollution and treatment[M]. Beijing: Beihang University Press, 2016: 1-17.
- [2] 焦振江,姚艳敏. 偏二甲肼废气液处理技术进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2021, 19(2): 43-48.
- JIAO Zhen-jiang, YAO Yan-min. Progress in treatment techniques of unsymmetrical dimethylhydrazine waste gas and waster liquid[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2021, 19(2): 43-48.
- [3] 李倩,王殿恺,张鹏,等. 肼类推进剂废水处理方法及等离子体的应用进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(11): 18-23.
- LI Qian, WANG Dian-kai, ZHANG Peng, et al. Progress in treatment of hydrazine propellant in wastewater and application of plasma[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(11): 18-23.
- [4] 邓小胜,刘祥章,刘渊,等. 偏二甲肼废水处理技术进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(3): 21-25.
- DENG Xiao-sheng, LIU Xiang-xuan, LIU Yuan, et al. Progress in treatment technology of unsymmetrical dimethylhydrazine wastewater[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2015, 13(3): 21-25.
- [5] 李慧,王明迪,王燕平,等. UDMH废水治理的研发趋势及实用化进展[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(5): 440-446.
- LI Hui, WANG Ming-di, WANG Yan-ping, et al. Research trend and practical development of treatment of UDMH-containing wastewater[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2019, 41(5): 440-446.
- [6] 王爽,许国根,贾瑛,等. 改性海藻酸钠凝胶球的制备及去除偏二甲肼研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(9): 178-181.
- WANG Shuang, XU Guo-gen, JIA Ying, et al. Study on preparation of modified SA gel bead and removal of UDMH in water[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(9): 178-181.
- [7] 王爽,许国根,贾瑛,等. 海藻酸钠应急处理泄漏偏二甲肼液体[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2019, 17(2): 37-41.
- WANG Shuang, XU Guo-gen, JIA Ying, et al. Sodium alginate emergency treatment for leaked unsymmetrical dimethylhydrazine liquid[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2019, 17(2): 37-41.
- [8] 王爽,许国根. 用吸附法处理偏二甲肼废水的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2018, 16(2): 9-13.
- WANG Shuang, XU Guo-gen. Research progress of treating unsymmetrical dimethylhydrazine wastewater with adsorption method [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2018, 16(2): 9-13.
- [9] 夏本立,范春华,王煊军,等. 一种应对偏二甲肼泄露到水体中的生物降解技术[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 794-798.
- XIA Ben-li, FAN Chun-hua, WANG Xuan-jun, et al. A biodegradation method towards UDMH leaking into water [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2012, 20(6): 794-798.
- [10] 廖琪丽. 土壤中偏二甲肼及降解产物的检测和生物降解研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- LIAO Qi-li. Determination and microbiodegradation of unsymmetrical dimethylhydrazine and its degradation products in soil [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [11] 徐泽龙,张立清,赵冰,等. 过氧化氢增强紫外-臭氧降解偏二甲肼[J]. 含能材料, 2016, 24(12): 1168-1172.
- XU Ze-long, ZHANG Li-qing, ZHAO Bing, et al. Degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine waste water by hydrogen peroxide enhanced UV-Ozone process[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2016, 24(12): 1168-1172.
- [12] 高鑫,朱左明,高缨,等. TiO<sub>2</sub> NRAs/CdS/Au 复合薄膜光催化降解 UDMH 废水[J]. 含能材料, 2019, 27(1): 28-34.
- GAO Xin, ZHU Zuo-ming, GAO Ying, et al. Photocatalytic degradation of UDMH wastewater by TiO<sub>2</sub> NRAs/CdS/Au composite thin films [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2019, 27(1): 28-34.
- [13] 李慧,刘俊,庄杰,等. 活性炭-微波-Fenton 联用技术处理偏二甲肼废水[J]. 火炸药学报, 2020, 43(1): 96-101.
- LI Hui, LIU Jun, ZHUANG Jie, et al. Treatment of unsymmetrical dimethylhydrazine wastewater by using activated Carbon-Microwave-Fenton Technology [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 20(6): 794-798.
- [14] 邵涛,章程,王瑞雪,等. 大气压脉冲气体放电与等离子体应用[J]. 高电压技术, 2016, 42(3): 685-705.
- SHAO Tao, ZHANG Cheng, WANG Rui-xue, et al. Atmospheric-pressure pulsed gas discharge and pulsed plasma application [J]. *High Voltage Engineering*, 2016, 42(3): 685-705.
- [15] Neyts E C, Ostrikov K, Sunkara M K, et al. Plasmacatalysis: synergistic effect at nanoscale [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115: 13408-13466.
- [16] 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 Zhi-jian, QING Ze-xu, WANG Dian-kai, 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.
- [17] 刘钟阳,吴彦,王宁会. DBD 等离子体反应器放电功率测量的研究[J]. 仪器仪表学报, 2001, 22(A3): 78-79, 83.
- JIANG Li-ying, ZHANG Di, GUO Hai-qian, et al. Researches on measurement of discharge power in DBD plasma reactor [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2001, 22(A3): 78-79, 83.
- [18] 章程,邵涛,龙凯华,等. 大气压空气中纳秒脉冲介电阻挡放电特性分析[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(7): 111-117.
- ZHANG Cheng, SHAO Tao, LONG Kai-hua, et al. Characteristics of nanosecond-pulse dielectric barrier discharge in atmospheric air [J]. *Proceeding of the CSEE*, 2010, 30(7): 111-117.
- [19] 方志,解向前,邱毓昌. 大气压空气中均匀介电阻挡放电的产生及放电特性[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(28): 126-132.
- FANG Zhi, XIE Xiang-qian, QIU Yu-chang. Generation and characteristics of the homogeneous dielectric barrier discharge in air under atmospheric pressure [J]. *Proceeding of the CSEE*, 2010, 30(28): 126-132.
- [20] 姜理英,张迪,郭海倩,等. 低温等离子体对复合 CVOCs 的降解特性[J]. 环境科学, 2017, 38(5): 1792-1798.
- JIANG Li-ying, ZHANG Di, GUO Hai-qian, et al. Degradation characteristics of composite CVOCs by non-thermal plasma [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(5): 1792-1798.
- [21] 李杰,李喜,谢宇彤,等. 常压空气亚微秒脉冲 DBD 高速摄影研究[J]. 强激光与粒子束, 2014, 26(4): 045035.
- LI Jie, LI Xi, XIE Yu-tong, et al. High speed imaging of DBD excited by sub-microsecond pulse power at atmospheric air [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2014, 26(4): 045035.
- [22] 赵喜林,李德宜,龚宜承. 应用数理统计与 SPSS 操作[M]. 武

- 汉: 武汉大学出版社, 2014: 120-126.
- ZHAO Xi-lin, LI De-yi, GONG Yi-cheng. Applied mathematical statistics and SPSS operation[M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2014: 120-126.
- [23] 张鹏, 洪延姬, 沈双晏, 等. 等离子体中活性粒子分析及化学动力学机理[J]. 强激光与粒子束, 2015, 27(3): 032037.
- ZHANG Peng, HONG Yanji, SHEN Shuangyan, et al. Kinetic effects of plasma-assisted ignition and active particles analysis [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2015, 27(3): 032037.
- [24] 沈双晏, 金星, 张鹏. 空气介质阻挡放电发射光谱测量及放电过程粒子分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(2): 359-363.
- SHEN Shuangyan, JIN Xing, ZHANG Peng. Air dielectric barrier discharge emission spectrum Measurement and particle analysis of discharge process [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(2): 359-363.

## Experimental Study on Degradation of Unsymmetrical Dimethylhydrazine Wastewater by Low Temperature Plasma

HUANG Long-cheng, YE Ji-fei, WANG Dian-kai, ZHENG Yong-zan

(State Key Laboratory of Laser Propulsion & Application, Space Engineering University, Beijing 101416, China)

**Abstract:** Due to the actual application requirement for Unsymmetrical Dimethylhydrazine(UDMH) degradation, low temperature plasma(LTP) was employed as an efficient proposal. An application device based on dielectric barrier discharge(DBD) was designed and developed with microsecond pulse power supply and six coaxial reaction tubes as the key components to generate LTP for UDMH degradation. The effects on the discharge power and power factor of power parameters were explored under different frequencies and pulse widths. Under optimal conditions, the removal efficiency of UDMH and the energy consumption were analyzed. The power factor of the experimental device increases with the increase of frequency, and has a maximum value between 2  $\mu$ s and 10  $\mu$ s, which is near 6  $\mu$ s. The optimal parameters for power supply is the input voltage of 200 V, frequency of 1000 Hz and pulse width of 6 ms. The removal efficiency of 43.5 and 264.5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  UDMH reached 99.9% and 93.8%, and the energy consumption was 0.51 and 0.18  $\text{kWh}\cdot\text{g}^{-1}$ . Therefore, the coaxial reaction tube with quartz glass and water film as barrier medium and air as the working gas can generate large-area LTP through DBD, which can degrade UDMH efficiently with low energy consumption, indicating that LTP technology has good practical value for UDMH wastewater treatment.

**Key words:** low temperature plasma(LTP); unsymmetrical dimethylhydrazine(UDMH); microsecond pulse; dielectric barrier discharge(DBD); removal efficiency; energy consumption

**CLC number:** YJ55V51; X592

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021236

(责编:姜梅)