

研究论文

滑动弧等离子体处理酸性橙 II 废水

刘亚纳, 严建华, 李晓东, 戴尚莉, 岑可法

(能源清洁利用国家重点实验室, 浙江大学热能工程研究所, 浙江 杭州 310027)

摘要: 采用气液两相滑动弧等离子体降解酸性橙 II, 研究了酸性橙 II 的降解动力学及降解机理。结果表明: 当电压为 10 kV, 载气为 O₂, 气体流速为 0.4 m³ · h⁻¹, 废水流量为 20 ml · min⁻¹, 电极间最窄处距离为 3.5 mm, 溶液浓度在 300 mg · L⁻¹ 以下时, 滑动弧等离子体对酸性橙 II 的降解符合一级动力学规律。检测了纯水放电时 H₂O₂、O₃ 生成量以及 OH· 的相对量。运用紫外光谱 (UV-Vis)、离子色谱 (IC)、色谱-质谱联用 (GC-MS) 等方法, 测定出酸性橙 II 的主要降解产物有乙酸、乙二酸、丙二酸、苯酚、3-羟基苯乙酮、萘、苯磺酸、邻苯二甲酸 (酐)、β-萘酚等, 并依此推测酸性橙 II 的降解机理, 即羟基自由基攻击酸性橙 II 分子上与萘环相连的 C—N 键, 导致 C—N 键的断裂, 进而染料脱色矿化。

关键词: 等离子体; 滑动弧放电; 酸性橙 II; 降解率

中图分类号: X 131

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 01-0221-07

Degradation of Acid Orange II solution by gas-liquid gliding arc discharge

LIU Yana, YAN Jianhua, LI Xiaodong, DAI Shangli, CEN Kefa

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: Acid Orange II solution was degraded by gas-liquid gliding arc discharge, and its degradation kinetics and degradation mechanism were studied. The results showed that, when applied voltage was 10 kV, carrier gas was O₂, gas flow rate was fixed at 0.4 m³ · h⁻¹, wastewater flow rate was 20 ml · min⁻¹, shortest electrode distance was 3.5 mm, solution concentration was not more than 300 mg · L⁻¹, the degradation reaction of Acid Orange II by gliding arc discharge followed the first-order law. The absolute quantities of H₂O₂, O₃ and the relative quantity of OH· produced by gliding arc discharge in distilled water were measured. The main intermediates were detected during decomposition, such as acetic acid, oxalic acid, malonic acid, phenol, 3-hydroxyhyponone, naphthalene, benzene sulfonic acid, phthalic acid (anhydride), β-naphthalene *etc.* by ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, ion chromatograph (IC) and gas chromatograph coupled with mass spectrophotometer (GC-MS) techniques. The possible degradation pathway of Acid Orange II was also speculated, that was, hydroxyl radical reacted with the azo linkage-bearing carbon of naphthol-ring, and the C—N cleaved, the azo-dye decolored and mineralized.

Key words: plasma; gliding arc discharge; Acid Orange II; degradation rate

2007-03-27 收到初稿, 2007-08-14 收到修改稿。

联系人: 严建华。第一作者: 刘亚纳 (1979—), 女, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50476058)。

Received date: 2007-03-27.

Corresponding author: Prof. YAN Jianhua. E-mail: yanjh@cmee.zju.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (50476058).

引 言

偶氮染料是工业上使用最广泛的染料, 约占染料产量的 50% 以上^[1]。偶氮染料难于被好氧微生物降解, 一般的处理方法不能解决其脱色和降解问题。近年来, 随着水处理技术的不断进步, 以产生自由基为主的高级氧化工艺, 如光催化氧化法、超临界水氧化法、超声声化法、辐射处理法、低温等离子体氧化法等被用于染料废水的处理中。

滑动弧放电是一种新的低温等离子体技术。1990 年, Czernichowski 等^[2]提出并尝试将其应用于环境治理中^[3]。滑动弧等离子体放电过程中, 产生 $\text{OH}\cdot$ 、 O 和 $\text{HO}_2\cdot$ 等活性粒子, 以及紫外线、高压激波、臭氧、高能电子, 它们共同作用于被处理的污染物, 使其降解^[4-5]。Moussa 等^[6]用液相滑动弧等离子体处理核废弃有机溶剂三磷酸丁酯, 45% 三磷酸丁酯转化为无机磷化物。Fanmoe 等^[7]用液相滑动弧等离子体处理三氯乙烯液体, 50% 三氯乙烯降解为 CO_2 等无机物。杜长明等^[5]在分析液电效应及滑动弧等离子体特性的基础上提出了气、液两相流滑动弧等离子体降解有机废水的方法, 将滑动弧等离子体放电技术应用于苯酚和 4-氯酚废水的处理, 降解率分别达 90% 和 88.68%。

酸性橙 II 是典型的偶氮染料, 难于生物降解。本文采用滑动弧等离子体降解酸性橙 II, 研究了酸性橙 II 的降解动力学, 检测了滑动弧等离子体放电过程中产生的主要活性粒子, 测定了酸性橙 II 的主要降解产物, 并依此推测了其降解机理。

1 实验仪器与方法

1.1 实验装置及流程

整个系统的装置如图 1 所示。系统主要包括: 高压电源, 气体钢瓶, 储液槽, 水泵, 质量流量计和等离子体反应器 (由喷嘴、刀形电极、绝缘上盖和水冷罩组成)。其流程为: 当在两电极上接通高压电源时, 电极间最窄处立即击穿形成放电电弧。同时, 储液槽中的废水经水泵吸出, 打开气体钢瓶 (废水和气体分别用相应的质量流量计调节流速), 废水和压缩气体通过雾化喷嘴产生雾化颗粒, 进入等离子体放电区, 在活性粒子、紫外线等作用下降解, 气体被电离, 推动起弧端形成滑动电弧。处理后的废水流入储液槽中, 再经由水泵吸出, 进入等离子体放电区, 实现多次循环。

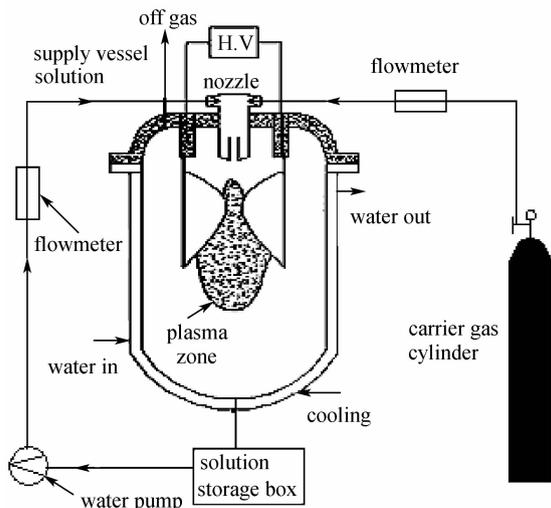


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic of gas-liquid gliding arc discharge

1.2 实验方法

实验时, 体积为 100 ml、浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酸性橙 II 以 $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流量持续地通过等离子体反应区, 5 min 循环一次, 循环结束取样分析, 循环 4 次, 共 20 min。

以下实验除特殊说明外实验条件如下: 交流电压为 10 kV, 频率为 50 Hz, 载气为 O_2 , 气体流速为 $0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 废水流量为 $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 电极间最窄距离处为 3.5 mm, 溶液浓度 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6.18$ 。

1.3 分析方法

用 TU1800 紫外分光光度计 (北京普析通用仪器有限公司) 测定染料降解率。由酸性橙 II 溶液的紫外-可见光谱知, $\lambda=484 \text{ nm}$ 是溶液的特征吸收峰, 吸光度 A 与浓度 c 之间遵守朗伯-比尔定律。因此, 本文以 c/c_0 ($c/c_0=A/A_0$) 来衡量染料的降解率。溶液的降解率计算公式为

$$\text{降解率} = (c_0 - c)/c_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中 c_0 为初始的酸性橙 II 的浓度, c 为处理后的酸性橙 II 的浓度。

臭氧用碘量法测定。过氧化氢用 ET8600 过氧化氢浓度比色计 (北京爱诺威公司) 测定。羟基自由基用 SBP300 型单色仪 (北京卓立汉光仪器公司) 测定, 光栅参数 1200 mm^{-1} , 最低分辨率 0.1 nm, 狭缝宽度设为 $250 \mu\text{m}$, 其相对生成量用羟基自由基的发光强度表示。用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 调节 pH 值, 用 PHB-4 型数字 pH 计 (上海雷磁仪器厂) 测定。

无机阴离子采用 Metrohm 792 Basic IC 型离子色谱系统 (瑞士万通) 测定, 流动相为碳酸氢钠 ($0.001 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和碳酸钠 ($0.004 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 室温, 电导检测器, 流速 $3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样体积 $2 \sim 3 \text{ ml}$ 。

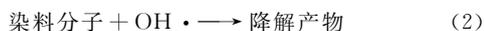
用乙酸乙酯萃取经滑动弧处理 20 min 后的降解液, 乙酸乙酯相在 $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下减压蒸馏浓缩到 2 ml。另外, 为了分析降解液中的有机酸, 首先对降解液浓缩, 然后进行丁醇酯化处理, 再用 2 ml 乙酸乙酯萃取, 最后与上述乙酸乙酯相合并, 上机分析。分析仪器为 Voyager Trace 2000 高分辨气相色谱/低分辨质谱联用仪 (美国 Finnigan 公司)。气相色谱条件: 石英毛细管柱 $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$, 载气为高纯氦气, 流量为 $1.2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 不分流进样, 进样量为 $1 \mu\text{l}$ 。升温程序为: 100°C 恒温 2 min, $25^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 200°C , $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 280°C , 恒温 20 min。质谱条件: 电离方式 EI, 电子轰击能量 70 eV, 充电倍增管电压 420 V。扫描方式: 选择离子监测 (SIM)。

2 实验结果

2.1 酸性橙 II 降解动力学

由图 2 (a) 知, 初始浓度分别为 100, 150, 200, 250 和 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酸性橙 II 经过 20 min 的处理后, 降解率分别为 98.22%, 97.33%, 96.21%, 95.36% 和 94.22%, 随着初始浓度的增大, 溶液的降解速率降低, 但绝对降解量 [图 2 (b)] 增大 ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降到 $1.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降到 $4.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降到 $7.58 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降到 $11.60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降到 $17.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

气液两相滑动弧放电过程中, 产生的主要氧化性粒子是 $\text{OH} \cdot$ (见 2.2 节), 所以染料降解可表达为



反应速率方程一般可简单表达为

$$-dc_{(\text{dye})}/dt = k'c_{(\text{dye})}[\text{OH} \cdot] \quad (3)$$

在输入电压、反应器结构、等离子区温度、氧浓度和水/氧比等一定条件下, 降解过程中 $[\text{OH} \cdot]$ 的生成量认为是恒量, 设 $k = k'[\text{OH} \cdot]$, 式 (3) 转化为

$$-dc_{(\text{dye})}/dt = kc_{(\text{dye})} \quad (4)$$

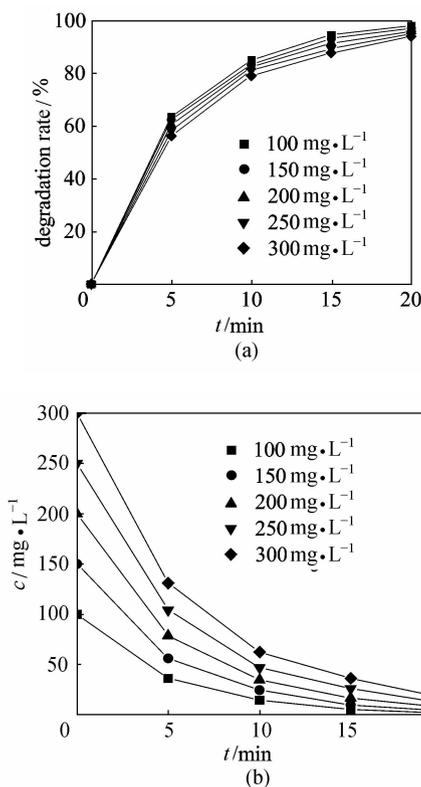


图 2 酸性橙 II 初始浓度对降解率和绝对降解量的影响
Fig. 2 Effect of initial concentration on degradation rate and absolute degradation quantity of Acid Orange II

积分得

$$\ln(c_0/c) = kt \quad \text{或} \quad \ln(c/c_0) = -kt \quad (5)$$

式中 c_0 为初始溶液浓度, c 为 t 时刻的溶液浓度, k 为表观反应速率常数, t 为反应时间。

对不同浓度的酸性橙 II 降解速率进行数据拟合, 由图 3 知, $\ln(c_0/c)$ 与 t 之间呈现良好的线性相关性, 滑动弧等离子体降解酸性橙 II 符合一级反应动力学规律, 与理论符合。反应速率方程分别为

$$100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}: \ln(c_0/c) = 0.1987t \quad (6)$$

$$R^2 = 0.9990 \quad k = 0.1987$$

$$150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}: \ln(c_0/c) = 0.1815t \quad (7)$$

$$R^2 = 0.9993 \quad k = 0.1815$$

$$200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}: \ln(c_0/c) = 0.1664t \quad (8)$$

$$R^2 = 0.9969 \quad k = 0.1664$$

$$250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}: \ln(c_0/c) = 0.1546t \quad (9)$$

$$R^2 = 0.9942 \quad k = 0.1546$$

$$300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}: \ln(c_0/c) = 0.1447t \quad (10)$$

$$R^2 = 0.9937 \quad k = 0.1447$$

以 $\ln k$ 对 $\ln c_0$ 作图 (图 4), 得出速率常数与初始浓度线性相关, 方程为 $\ln k = -0.2728 - 0.2889 \ln c_0$, 整理方程得到 k 与 c_0 的关系为

$$k = 0.7612c_0^{-0.2889} \quad (11)$$

故在本实验中的浓度范围内 (100~300 mg · L⁻¹) 及一定实验条件下 (电压 10 kV, 频率 50 Hz, 氧气流速 0.4 m³ · h⁻¹, 废水流量 20 ml · min⁻¹, 电极为不锈钢材料和电极间最窄距离处 3.5 mm), 酸性橙 II 的降解速率方程为

$$dc/dt = -0.7612c_0^{-0.2889} c \quad (12)$$

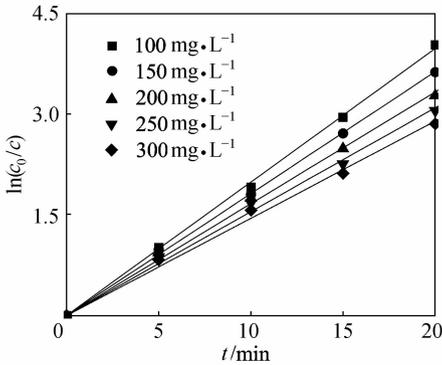


图 3 酸性橙 II 的一级反应速率曲线

Fig. 3 First-order rate of Acid Orange II

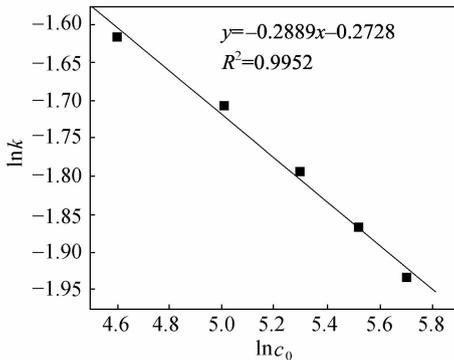
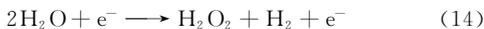


图 4 lnk 与 ln c₀ 的关系曲线

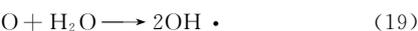
Fig. 4 Curve between lnk and ln c₀

2.2 酸性橙 II 降解机理

2.2.1 活性粒子作用 Joshi 等^[8]认为, 等离子体放电体系中, 主要的活性物质羟基自由基和双氧水主要由以下途径产生



以氧气为载气时, 放电区域的气体分子发生电离或被高能电子激发分解形成等离子体, 这些等离子体又与周围的水作用^[8-10]



由以上反应可以看出, 等离子体区域形成的活性粒子主要有 OH ·、H₂O₂、O₃、O、H 等。而羟基自由基对有机物的氧化作用被认为是有机物降解的主要原因^[4,8-10]。以氧气为载气时, 不仅促进羟基和双氧水的产生, 还导致臭氧的生成。为了对滑动弧放电等离子体产生的活性粒子有更深入的认识, 用超纯水代替酸性橙 II 溶液放电, 检测到的 H₂O₂ 和 O₃ 的量分别为 52.5 mg · L⁻¹ 和 0.09 mg · L⁻¹。气液两相滑动弧放电发射光谱图如图 5 所示, λ=309 nm 附近是羟基自由基的谱带, 可以看出气液两相滑动弧放电过程中, 羟基自由基是主要的活性粒子。

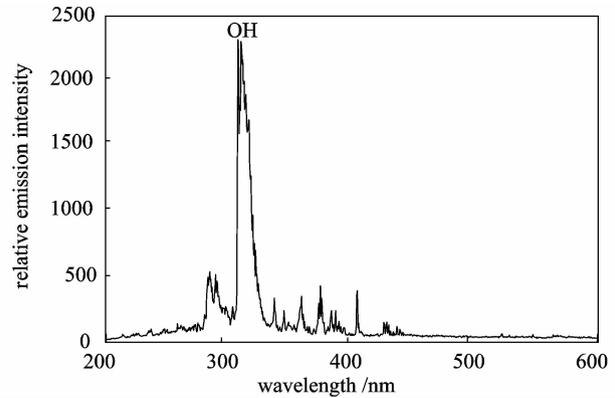


图 5 氧气气氛下气液两相滑动弧放电发射光谱图

Fig. 5 Emission spectrum of gas-liquid gliding arc discharge at carrier gas O₂

2.2.2 紫外光谱变化 图 6 是酸性橙 II 随降解时间变化的 UV-Vis 谱图, 由图中 0 min 的酸性橙 II 的波形知, 酸性橙 II 在紫外光区主要有两个特征吸收峰, 230 nm 和 310 nm, 分别代表苯环和萘环的吸收峰。在可见光区有一个特征吸收峰 484 nm, 是由氮氮双键相连所构成的共轭系统引起^[11]。

随着降解次数的增加, 处理时间的延长, 酸性橙 II 在可见光区的特征吸收峰 (484 nm) 强度逐渐减弱, 20 min 后基本消失, 说明偶氮双键及其共轭机构被破坏, 酸性橙 II 几乎完全降解脱色。同时在紫外光区, 可以看到在 310 nm 处的吸收峰强度也大幅下降, 表明酸性橙 II 的降解过程中伴随着萘环的开环反应。而在 215~230 nm 处有新的吸收峰生成, 说明酸性橙 II 降解过程中有新的物质生成。215~230 nm 处的吸收峰表明是含有苯环的物质, 这些物质是萘环开环后生成的物质。

2.2.3 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 变化 初始浓度为 300 mg · L⁻¹ 的酸性橙 II, 降解 20 min 后, 理论上产生的

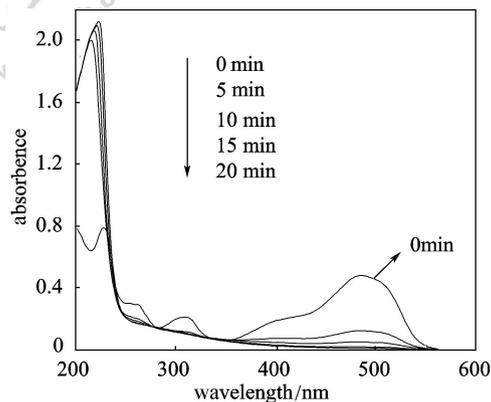
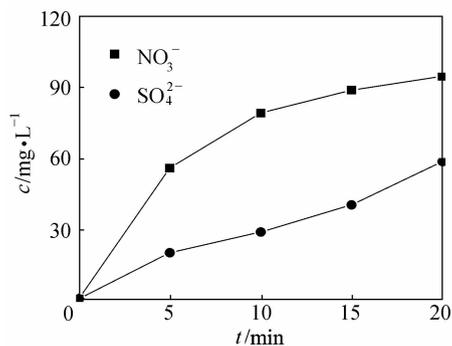


图6 酸性橙 II 降解过程中的 UV-Vis 扫描图

Fig. 6 UV-Vis spectrum evaluation of Acid Orange II solution

NO_3^- (由于等离子体区域的氧化性较强, 所以 $\text{N}=\text{N}$ 经由氮气转化为 NO_2^- , NO_2^- 又极易氧化为 NO_3^- , 离子色谱所测的 NO_2^- 的量与 NO_3^- 的量相比非常低, 可忽略不计) 和 SO_4^{2-} 浓度分别为 $100.14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $77.53 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。为了探讨酸性橙 II 的降解机理, 用离子色谱测定了反应过程 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 随时间的变化情况。由图 7 知, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的生成量随时间的延长而上升, 20 min 后, 其生成量分别为 $94.69 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $58.48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 分别为理论生成量的 94.1% 和 75.4%。考虑到实验误差, 可以认为 NO_3^- 的实际生成量与理论生成量一致, 而 SO_4^{2-} 的实际生成量只为理论

图7 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的生成量变化Fig. 7 Concentration change of NO_3^- and SO_4^{2-}

量的 75.4%, 说明原物质中含有的有机硫并没有完全矿化, 后面的 GC-MS 所测的降解产物结果中苯磺酸的存在也表明了这一点。

2.2.4 GC-MS 结果 图 8 为酸性橙 II 的总离子色谱图。检测到的主要降解产物有: 乙酸, 2-羟基甲基苯甲酸, 乙二酸, 丙二酸, 苯酚, 萘, 苯磺酸, 邻苯二甲酸 (酐), β -萘酚, 3-羟基苯乙酮, 甲基萘, 1,8-二甲基萘 和 2,6-二甲基萘等。

根据 GC-MS 检测到的主要降解产物及紫外光谱、离子色谱的结果推测酸性橙 II 降解的简单历程, 如图 9 所示。GC-MS 所测的主要降解产物中没有含氮有机物, 表明大多数的酸性橙 II 降解是通过与偶氮双键相连的 C-N 键的断裂引发的, 这与王侃^[11] 和 Jelka 等^[12] 的结果一致。

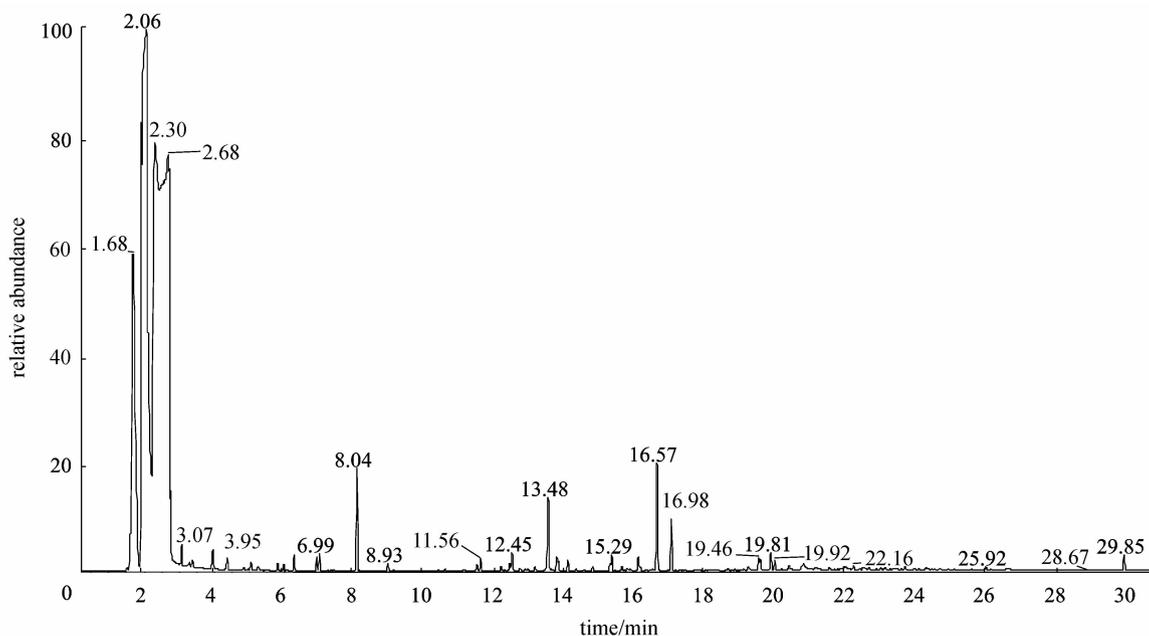


图8 酸性橙 II 降解 20 min 的 GC-MS 谱图

Fig. 8 GC-MS chromatogram of Acid Orange II solution after 20 min degradation

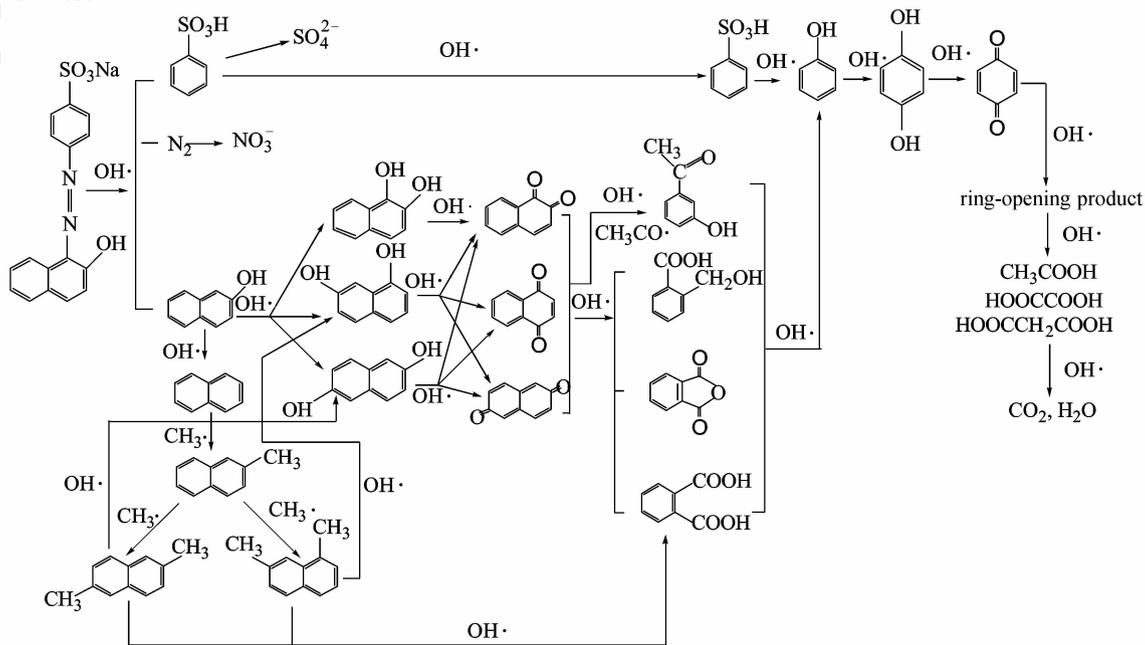


图 9 酸性橙 II 的氧化降解简单途径

Fig. 9 Oxidation degradation simple pathway of Acid Orange II

羟基自由基攻击酸性橙 II 分子上与萘环相连的 C—N 键，导致 C—N 键的断裂，使酸性橙 II 分解成对磺基苯二氮烯和 β-萘酚，磺基苯二氮烯极不稳定，很快转化成苯磺酸，酸性橙 II 脱色，其中的氮元素主要转化成氮气，又经滑动弧放电转化为 NO₃⁻，苯磺酸被羟基自由基氧化成苯酚，SO₄²⁻ 脱落，但产物中检测到苯磺酸的存在，说明原物质中含有的有机硫并没有完全矿化为 SO₄²⁻。

羟基是邻对位取代基时，萘酚中羟基所在的环易被活化，特别是羟基邻位的 α 位更易受到攻击^[13-14]，所以 β-萘酚首先被羟基自由基氧化为 1,2-萘二酚，进而生成 1,2-萘二醌，1,2-萘二醌开环形成邻苯二甲酸（酐）、2-羟基甲基苯甲酸、3-羟基苯乙酮等产物，这些物质进一步被羟基自由基氧化成苯酚。也有部分 β-萘酚被氧化为 1,8-萘二酚、2,6-萘二酚，这些萘酚可能经由 1,2-萘醌、1,4-萘醌或 2,6-萘醌形式开环生成苯酚。

因为产物中检测到二甲基萘和羟基苯乙酮的存在，所以反应过程中很可能存在着 ·CH₃ 和 ·COCH₃。国内外学者^[14-15]在苯酚、萘酚的超临界水氧化实验中，检测到甲苯、乙酰基苯（萘）等产物，证实 ·CH₃ 和 ·COCH₃ 这些基团的存在。上述带碳链的产物被羟基自由基氧化为相应的萘酚，再经由萘酚氧化途径氧化为苯酚；或被氧化为苯甲酸后进而氧化为苯酚^[11,16]。

对于苯酚的氧化途径，中外学者已经进行了深入广泛的研究^[14,17-18]，一般认为，苯酚被羟基自由基氧化为邻二苯酚（或对苯二酚）、苯醌，然后被氧化开环，进一步被氧化为 C₁~C₆ 的饱和或不饱和的碳氢开环产物，实验检测到的碳氢化合物有乙酸、乙二酸、丙二酸。另外，本文的降解产物中没有发现苯酚与苯酚或苯酚与其他产物或自由基偶合而生成的带碳链的单环或多环化合物。

3 结 论

(1) 滑动弧等离子体对酸性橙 II 的降解符合一级动力学规律，在浓度范围为 100~300 mg·L⁻¹ 及一定实验条件下（电压 10 kV，频率 50 Hz，氧气流速 0.4 m³·h⁻¹，废水流量 20 ml·min⁻¹，电极为不锈钢材料和电极间最窄距离处 3.5 mm），酸性橙 II 的降解速率方程为： $dc/dt = -0.7612c_0^{-0.2889}c$ 。

(2) 降解前后的紫外光谱表明，酸性橙 II 降解过程中，偶氮双键及其共轭机构被破坏，酸性橙 II 被降解，同时伴随着萘环开环，含苯环的新物质生成。离子色谱表明，酸性橙 II 分子中的有机氮基本完全被氧化为 NO₃⁻，而有机硫并没完全矿化为 SO₄²⁻。

(3) 根据紫外光谱、离子色谱结果及 GC-MS 所检测到的降解产物，推测酸性橙 II 可能的降解途

径，即羟基自由基攻击酸性橙 II 分子上与萘环相连的C—N键，导致C—N键的断裂，进而染料脱色矿化。

References

- [1] Zhang Yi (张翼), Zhang Hui (张晖), Wu Feng (吴峰), Wang Zhengqi (王正琪). Degradation of orange II in water by ultrasound/Fenton method. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control* (环境污染治理技术与设备), 2003, **11**: 48-50
- [2] Lesueur H, Czernichowski A. Device for generating low-temperature plasmas by formation of sliding electric discharges; FR, 2639172. 1990
- [3] Czernichowski A. Gliding arc applications to engineering and environment control. *Pure Appl. Chem.*, 1994, **66** (6): 1301-1310
- [4] Benstaali B, Boubert P, Cheron B G. Density and rotational temperature measurements of the OH and NO radicals produced by a gliding arc in humid air. *Plasma Chem. & Plasma Process*, 2002, **22** (4): 553-571
- [5] Du Changming (杜长明), Yan Jianhua (严建华), Li Xiaodong (李晓东). Treatment of 4-chlorophenol solution by gas-liquid gliding arc discharge. *Proceedings of the CSEE* (中国电机工程学报), 2006, **26** (13): 89-93
- [6] Moussa D, Brisset J L. Disposal of spent tributylphosphate by gliding arc plasma. *J. Hazard. Mater. B*, 2003, **102**: 189-200
- [7] Fanmoe J, Kamgang J O. Application of the slipping arc to the treatment of industrial solvents; case of 1, 1, 1-trichloroethane. *Phys. Chem. News*, 2003, **14**: 1-4
- [8] Joshi A A, Locke B R, Arce P, Finney W C. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulse corona discharge in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 1995, **41**: 3-30
- [9] Moras F, Abdelmalek F. Oxidation of organic solutes in aqueous medium by a gliding arc discharge in an oxygen containing gas//Pro. 14th Int. Symp. On Plasma Chemistry. Prague, Czech Republic, 1999: 2709-2714
- [10] Bian Wenjuan (卞文娟). Investigation of toxic and harmful organic pollutants treatment by pulsed high voltage discharge [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004
- [11] Wang Kan (王侃). Degradation of dye pollutants on supported TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004
- [12] Jelka Donlagic, Janez Levec. Comparison of catalyzed and noncatalyzed oxidation of azo dye and effect on biodegradability. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**: 1294-1302
- [13] Ye Mengzhao (叶孟兆). Organic Chemistry (有机化学). Beijing: Chinese Agriculture Press, 2001: 98-99
- [14] Lin Chunmian (林春绵), Wang Junliang (王军良), Xu Mingxian (徐明仙), Pan Zhiyan (潘志彦). Reaction pathway for naphthol oxidation in supercritical water. *Environmental Chemistry* (环境化学), 2004, **23** (3): 283-288
- [15] Thomas D Thornton, Douglas E LaDue, Savage P E. Phenol oxidation in supercritical water; formation of dibenzofuran, dibenzo-p-dioxin, and related compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 1991, **25**: 1507-1510
- [16] Ding Junwei (丁军委), Chen Fengqiu (陈丰秋), Wu Sufang (吴素芳), Rong Shunxi (戎顺熙). Pathways of aniline oxidation in supercritical water. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2000, **51** (5): 690-694
- [17] Du Changming (杜长明). Degradation of organic contaminations from gas and liquid phase using gliding arc discharge plasma [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006
- [18] Sano N, Fujikawa J. A kinetic model of degradation of phenol in water by direct contact of gas nonpulsed corona discharge. *Chem. Eng. Technol.*, 2004, **27** (5): 548-552