

DOI: 10.20189/j.cnki.CN/61-1527/E.202501013

偏二甲肼废水处理技术研究进展

王修东, 任向红, 李少朋, 罗 炜
(火箭军工程大学, 陕西 西安 710025)

摘 要: 针对偏二甲肼 (Unsymmetrical Dimethylhydrazine, UDMH) 在生产和使用过程中产生的废水对环境和生物安全构成的严重威胁, 归纳总结了包括物理法、化学法、生物法和联合法在内的现有 UDMH 废水处理手段的技术特点及发展状况, 重点对当前工业应用中的热门方法燃烧法的工艺原理、研究现状和优缺点等进行了介绍。从处理效率、操作难度、经济成本等角度对目前 UDMH 废水处理技术进行对比分析, 物理方法操作简便、经济效益高, 但难以处理溶解性污染物, 主要适用于初步污染物质的分离; 化学方法的技术手段相对成熟、处理效率高、普适性强, 但处理流程相对复杂, 对操作要求较高; 生物法具有污染小、低能耗等优势, 符合未来绿色发展趋势; 联合法综合多种技术优势, 可以高效完成 UDMH 废水处理工作, 但同时增加了处理过程的复杂性。综上, 提出对 UDMH 废水进行处理时, 需更多关注光催化氧化、生物降解等新型绿色环保技术, 并采取联合方法进行综合环保处理。

关键词: 偏二甲肼; 废水净化; 处理技术

中图分类号: TQ013.1

文献标志码: A

文章编号: 2097-2741(2025)01-122-11

Research Progress of Unsymmetrical Dimethylhydrazine Effluent-treatment Technology

WANG Xiudong, REN Xianghong, LI Shaopeng, LUO Wei
(Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

ABSTRACT: Considering the threat posed to environmental and biological safety by the effluent generated during the production and use of unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH), this paper summarized the technical characteristics and development status of existing treatment methods, including physical, chemical, biological, and united methods. In particular, it reviewed the process principles, research status, and advantages and disadvantages of combustion, a popular method in current industrial applications. We comparatively analyzed the technologies for UDMH effluent treatment from the perspectives of treatment efficiency, operational at difficulties, and economic costs. First, physical methods are easy to operate and have high economic benefits, however, they have difficulties in treating soluble pollutants. The methods are suitable for separating preliminary pollutants. Second, the technical measures of chemical methods are relatively

收稿日期: 2024-08-30

第一作者: 王修东 (1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事推进剂废液处理研究。E-mail: 1090389898@qq.com

引用格式: 王修东, 任向红, 李少朋, 等. 偏二甲肼废水处理技术研究进展[J]. 火箭军工程大学学报, 2025, 39 (1): 122-132.
WANG Xiudong, REN Xianghong, LI Shaopeng, et al. Research progress of unsymmetrical dimethylhydrazine effluent-treatment technology[J]. Journal of Rocket Force University of Engineering, 2025, 39 (1): 122-132.

accurate, with high processing efficiency and strong universality, however, the processing flows are complex and have high operational requirements. Third, biological methods have advantages, such as low pollution and energy consumption, which align with the future trend of green development. Fourth, the combined methods integrate multiple technological advantages and can efficiently complete the treatment of UDMH effluent, while increasing the processing complexity. In summary, the future treatment of UDMH effluent should focus on new green technologies, such as photocatalytic oxidation and biodegradation, and adopt united technologies for multiple environmental protection treatments.

KEYWORDS: UDMH; effluent purification; processing technology

偏二甲肼 (Unsymmetrical Dimethylhydrazine, UDMH) 是含甲基的肼类衍生物, 具有能量密度大、推力比冲高、燃烧热值高、性能稳定等优点, 因此作为液体火箭燃烧剂, 被广泛应用于导弹武器、航天火箭^[1]。自 1968 年李俊贤团队成功合成偏二甲肼以来, 我国多款现役运载火箭都以此作为燃料, 在我国航天及国防中占有极其重要的地位。

偏二甲肼在生产、贮存、运输和使用的各个环节中, 都有可能导致废水的产生^[2]。在生产过程中, 未反应的原料以及副产物在反应容器的冲洗过程中被大量废水携带流出; 在贮存和运输过程中, 由于储罐或管道的跑、冒、滴、漏等, 可能会发生偏二甲肼泄漏, 导致废水的产生; 在使用过程中, 尤其是作为火箭推进剂在试车、发射等环节, 由于冷却水的流通, 也会将未燃烧充分的偏二甲肼排入导流槽中, 从而产生污水。以上这些过程中, 泄漏废水中的偏二甲肼含量往往具有不确定性, 但通常都显著高于国际所规定的最高浓度要求, 即 0.2 mg/L^[3]。按照化学品急性毒剂分级标准, 偏二甲肼属于三级中等毒性的物质, 主要作用于生物神经中枢, 有致癌、诱变、致畸等毒性^[4], 其氧化过程中的产物同样具有一定的危害性, 甚至毒性水平高于偏二甲肼^[5], 可见偏二甲肼废水对生物和环境等造成的危害是十分严重的^[6]。因此, 研究绿色、安全、高效、低价的偏二甲肼废水处理技术对环境和生物安全具有十分重要的意义。

按照技术原理以及作用机制, 现行的偏二甲肼废水处理技术主要分为物理法、化学法和生物法。在实际操作过程中, 单一手段往往无法达到预定要求, 因此目前较为流行的还有由上述方法组合形成的联合法。本文通过对以上 4 种主流的偏二甲肼废水处理方法进行综述, 分析了每种方法

的作用机理、研究现状以及优缺点, 并对未来偏二甲肼废水处理技术发展方向进行了总结与展望。

1 物理法

物理法涵盖了多种不依赖于化学反应来去除或分离污染物的方法。这些技术通过应用常规物理方法, 对废水进行初步处理, 例如利用过滤来捕获悬浮颗粒、利用吸附来固定溶解污染物、利用沉淀来增加颗粒沉降、利用浮选来提取轻质颗粒、利用离心分离来根据密度分离成分, 以及利用膜技术对分子大小进行筛选。物理法的优势在于操作简单、成本效益高, 且不引入新的化学物质, 避免了化学添加剂带来的潜在二次污染。尽管如此, 物理法难以完全清除溶解性较好的污染物, 且只能将有害物质提取转移, 无法彻底将其清除^[7]。按照具体作用机理, 物理法可以细分为吸附法和膜分离法等。

1.1 吸附法

吸附法是将目标物质从液态或气态转移到固体吸附剂上, 可以用来吸附无机离子或者有机物。这种方法被认为是净化偏二甲肼废水的有效手段, 具有低成本、易于操作、高效率, 并且不会产生危险副产品等优点^[8]。

活性炭是一种常用的吸附剂, 具有发达的孔隙结构和巨大的比表面积, 被广泛应用于空气净化和污水处理中。采用磁性纳米复合材料或者微波辐射^[9]等措施可以进一步提升活性炭对偏二甲肼的吸附能力。Zarei 等^[10]使用上述改进技术对活性炭进行结构设计, 使得其吸附效率提升至 90% 以上。王杰鹏等^[11]在进行芬顿 (Fenton) 反应之后, 使用 50 g/L 的活性炭进行吸附, 成功降低了废水毒性, 偏二甲肼去除率达到了 99%。

此外, 由于壳聚糖分子结构中存在大量的氨

基和羟基,具有成本低、无毒、易降解、相容性好等优点,目前也被广泛应用于废水的吸附应用中。Saheed等^[12]通过用羧基修改壳聚糖制备得到了O-羧甲基壳聚糖(Carboxymethyl Chitosan, CMC),增加了吸附活性位点,提高了絮凝和螯合能力。Su等^[13]进一步将CMC与氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)混合,制备得到GO/CMC复合材料,其主要吸附机理包括静电吸引、氢键和表面络合,具有更高的处理效率、可回收性和环境友好性。

然而,无论是活性炭还是壳聚糖分子,都只能将偏二甲肼吸附到固体吸附剂上,无法对其毒性有实质性的降低,因此无法独自作为一种降解手段,往往需搭配化学或生物手段完成毒性降解。新型吸附剂的设计目标正逐步从提升单一吸附功能拓展到兼具吸附、催化等复合功能^[14]。

1.2 膜分离法

膜分离技术是利用具有选择透过性的半透膜实现不同物质的分离,是材料分离、浓缩、纯化的重要技术之一,可以实现无机物和有机物,生物学病毒、细菌、微粒以及特殊溶液的分离。凭借其无相态变化、选择性强、适应性强、能耗低、可在常温进行等优点,已被广泛应用于污水处理、医药制造、化工生产等领域^[15]。根据半透膜类型区分,其应用范围也有所不同^[16],膜分离技术的具体应用如表1所示。

表 1 膜分离技术具体应用

Tab. 1 Applications of membrane separation technologies

技术分类	作用机理	应用范围
微滤	利用孔径在0.1~10 μm之间的膜进行物理筛分	悬浮固体和微生物
超滤	利用孔径在1~100 nm之间的膜进行物理筛分	大分子的有机物和蛋白质
纳滤	结合了物理筛分和电荷效应,膜孔径在1 nm左右,通常带有电荷	带电溶质中硬度物质和部分有机物
反渗透	膜孔径通常在0.1 nm以下,通过高压驱动实现膜分离过程	盐分、有机物、微生物等

李慧等^[17]在进行曝气氧化和砂滤等预处理后,首先采用超滤进行分子级过滤,去除大分子物质和胶体微粒,然后再经过反渗透进行离子级过滤,进一步去除废水中偏二甲肼等污染物,实现深度净化。结果表明,对偏二甲肼的去除率可达94%以上,最终得到的水质中偏二甲肼浓度降至0.5

mg/L以下。张有智等^[18]制备了一种壳聚糖、聚乙烯醇以及戊二醛组成的共混交联膜,并测试了其在偏二甲肼/水体系中的渗透蒸发性能。实验结果表明,当料液中偏二甲肼的质量分数为50%、操作温度为20℃、渗透侧压力为100 Pa、膜厚约为25 μm时,共混交联膜的分离因子达到243,渗透通量可以达到167 g/(m²·h),显示出良好的分离效果。

为了进一步提升膜分离性能,研究者们正在开发以微孔框架膜^[19]为代表的膜材料。微孔框架膜克服了传统聚合物膜需要对膜的选择性和渗透性之间进行权衡的弊端,允许在分子水平上控制所得膜的孔径,孔径大小从几埃米到几纳米不等。同时,孔隙的物理和化学微环境可以通过共价或非共价修饰轻松定制,从而提供识别或促进渗透物种的输运^[20]。膜分离法可以较好地将偏二甲肼有机物提取并分离,净化废水水质,但无法对有害物质进行直接分解处理,往往作为后续处理的预先手段。

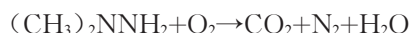
2 化学法

化学法是利用化学反应处理物质的技术,通过改变物质的化学性质或组成来实现净化、分离或合成目标,关键在于精细调控反应条件,如成分浓度、温度、压力和pH值等,确保实现有效的化学转化。化学法能够高效处理不同浓度的偏二甲肼废水,可以针对不同的操作条件进行定制化处理,且技术成熟。但是,处理过程相对复杂,对操作技能要求高^[21]。

对于化学法净化偏二甲肼废水,当前工业上常采用的方法为燃烧法,理论研究热点主要集中在氧化技术^[22],尤其是催化氧化技术。其中,根据催化剂的选择,大体上可以分为常规催化氧化和光催化氧化。

2.1 燃烧法

燃烧法是利用高温氧化反应来对废水中的有机废料进行分解的方法,被广泛应用于工业废水处理。在燃烧过程中,偏二甲肼的反应机理如下:



由于偏二甲肼充分燃烧后的最终产物为N₂、CO₂、H₂O等无害物质^[23],因此目前的大批量偏二甲肼废水处理也多采用燃烧法。主要步骤是:在燃烧炉内通入过量空气,促使偏二甲肼分子与空

气中的氧气发生氧化燃烧反应,从而将有毒的有机物质分解为无害的小分子。美国环境保护署的研究表明,燃烧技术在分解肼类推进剂方面表现出了较好的安全性与高效性^[24]。但燃烧法能源消耗较大、成本较高,且燃烧不充分会导致生成的中间有害物质形成二次污染^[25]。

侯瑞琴等^[26]对不同浓度的偏二甲肼废水分别进行了燃烧实验,计算得到了对应的化学需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)和热值,结果如表2所示。研究认为,偏二甲肼废水的热值低于3 303.07 kJ/kg时,难以保证自身蒸发所需热量,即当偏二甲肼浓度低于97 503.17 mg/L时,燃烧需要耗费更多的助燃剂,导致经济成本提高。

表2 偏二甲肼废水浓度及其热值^[26]
Tab. 2 Concentration and calorific value of UDMH effluent^[26]

体积分 数/%	浓度/ (mg·L ⁻¹)	COD/ (mg·L ⁻¹)	热值/ (kJ·kg ⁻¹)
100	796 000.00	1 698 133.33	33 030.00
90	731 318.89	1 560 146.97	29 727.00
80	663 886.67	1 416 291.56	26 424.00
70	593 523.48	1 266 183.42	23 120.99
60	520 034.64	1 109 407.23	19 817.99
50	443 206.91	945 508.07	16 514.99
40	362 807.44	773 989.20	13 211.99
30	278 582.67	594 309.69	9 909.05
20	190 248.40	405 863.26	6 605.99
10	97 503.17	208 006.77	3 303.07
5	49 367.35	105 317.02	1 651.50
1	9 974.66	21 279.28	330.31
0.05	501.16	1 069.15	16.56

除了废水自身浓度会对燃烧法处理效果产生影响之外,燃烧设备的工作条件也会对其产生显著影响,主要包括燃烧室工作温度、炉膛内燃气流速、反应室负压等。燃烧室工作温度越高,越容易抑制燃烧过程中的二次污染物的生成,对废水的完全燃烧处理越有利;炉膛内燃气流速决定了偏二甲肼废水在炉膛内的反应时长,流速越慢废水燃烧越充分;反应室负压越高,越能确保废水在燃烧室预分解的蒸汽全部进入下一反应室,而不会从缝隙中溢出,从而减少反应过程中的污染外泄。

2.1.1 燃烧方法分类

根据燃烧过程的反应条件不同,可以将燃烧法细分为催化燃烧法和助燃燃烧法。

催化燃烧技术利用催化剂的作用,有效降低了推进剂的氧化还原反应所需的温度。这种方法可以通过电加热或燃气换热器来确保有害物质得到充分分解,从而防止在处理过程中产生二次污染。北京航天试验技术研究所^[27]采用催化床对一种新型硝酸羟胺(HAN)基单组元推进剂进行了催化分解测试,实现了在催化剂损失率小于5%的情况下对推进剂进行有效催化燃烧;何息忠^[28]利用催化燃烧器实现了偏二甲肼99%的去除率;宋正清^[29]研制出了适合偏二甲肼废气废水处理的SK-Y-1型催化焚烧处理装置,并通过实验得到了处理效果最佳时的燃烧室工作温度、炉膛内燃气流速、二次催化反应室的负压力等工作条件;汪洋等^[30]以CuO/Al₂O₃作为催化剂、氧气作为氧化剂,使用微型管式固定床反应器研究了偏二甲肼废水处理的工艺条件。但是催化燃烧法对催化剂的性能要求很高,处理量的不匹配、催化剂保存不善等很容易造成催化剂失活,目前很难得到推广应用。

助燃燃烧是在燃烧炉内添加煤油、天然气等可燃物并将其引燃,待炉内温度升高后再将有机废水引入炉膛,在高温燃烧下使有机物分解成无机物。董根全等^[31]开展了空气/煤油燃烧炉处理偏二甲肼/四氧化二氮的一系列研究,实现了氮氧化物(NO_x)浓度小于680 mg/L、偏二甲肼浓度小于0.5 mg/L的处理效果。孙霖、张福光等^[32-33]分别设计了采用燃油助燃的集成式处理装置,成功实现了对危险火工品、推进剂废液的有效处理。陈帆等^[34]设计了火箭煤油/空气燃烧装置,以高压离心风机、齿轮燃料泵、电磁阀等组成介质分级输送系统,采用分区、分组燃烧策略实现推进剂组分的彻底分解与反应,降低烃基组分与NO_x排放浓度,并进行了甲基肼、N₂O₄的废气废水实验研究,实现了NO_x浓度小于25 mg/L、甲基肼浓度小于0.05 mg/L的处理效果。目前,使用较为普遍的助燃剂主要包括4类:1)金属氧化物。如氧化铁、氧化钛、氧化锰、氧化铜等,这些金属氧化物可以作为催化剂,提高燃烧效率。2)硝酸盐。如硝酸钠,作为助燃剂,能够在燃烧过程中释放氧气,增强燃烧。3)高锰酸盐。如高锰酸钾,在燃烧过程中同样可以分解产生氧气,有助于提高燃烧的完全性和效率。4)卤素化合物。如

氯化物, 可以提高燃烧效率, 但在燃烧过程中可能产生有害气体。

2.1.2 燃烧设备分类

根据燃烧方式不同, 可以将燃烧设备分为液体喷射燃烧炉、回转窑燃烧炉和流化床燃烧炉。

液体喷射燃烧炉由废水贮存和输送系统、辅助燃料系统、供风系统、废水燃烧器等结构组成^[35]。工作过程中, 供油系统将燃料贮箱内的燃料输送至燃烧器中引燃, 给燃烧炉升温。当燃烧炉温度达到阈值时, 开启雾化器、空气压缩机、送料泵、鼓风机等, 将废水雾化并高速喷出, 与空气中的氧气充分接触燃烧。其优点是可焚烧包含偏二甲肼及其氧化中间产物在内的复合液体废料, 处理量调整幅度大, 温度调节速率快; 缺点是雾化过程需要配置不同喷雾方式的燃烧器与喷雾器, 雾化流程相对繁琐, 使得燃烧炉整体运行性能受到影响。

回转窑燃烧炉由窑筒体、传动装置、支承装置、挡轮装置、密封装置等结构组成^[36]。废水在窑内由于窑体的转动和倾斜, 不断翻滚并向低端移动, 废水与热气体充分接触, 进行加热、反应和燃烧。热气体可以是燃料燃烧产生的热气, 也可以是外部加热设备提供的热气。通过控制热气体的温度、流量和废水在窑内的停留时间, 可以实现不同的工艺要求。回转窑的转动使废料得到充分翻动, 从而提高了燃烧效率。但由于窑的尺寸和设计限制了其处理废水的能力, 因此不适合同时处理大量的偏二甲肼废水。

流化床燃烧炉由燃烧室、循环灰分离器、飞灰回送装置、布风装置、汽水系统等结构组成^[37]。首先, 将偏二甲肼废水作为燃料送入炉膛, 通过一次风和二次风的协同作用, 在炉膛内形成流化床, 偏二甲肼颗粒在气流作用下不断翻滚和悬浮, 与氧气充分混合并燃烧, 释放的热量被受热面吸收转化为蒸汽或热能。燃烧产生的烟气携带固体颗粒进入旋风分离器, 颗粒被分离并循环送回炉膛, 而净化后的烟气则通过尾部受热面进一步换热后排出。同时, 通过添加石灰石等脱硫剂, 实现烟气中 SO_2 的脱除。流化床燃烧炉具有燃烧效率高、热容量大、适应性强、清洁燃烧和结构简单等优点, 但也存在动力消耗较大、烟气粉尘含量高、磨损和堵塞问题以及飞灰量大等缺点, 需要在设计和运行中予以充分考虑和优化。

综上所述, 液体喷射燃烧炉结构简单, 适合

处理具有良好雾化效果的液体废弃物; 回转窑燃烧炉操作稳定, 适合处理组分复杂的液体废弃物, 但维护成本较高; 流化床燃烧炉燃烧效率高、适应性强, 但可能存在结焦问题。在偏二甲肼废水工业化处理过程中, 综合考虑废水处理效率以及工业成本, 选取液体喷射燃烧炉更为合适。

2.2 常规催化氧化

过氧化氢、臭氧、高锰酸钾等已经作为氧化剂在化学反应中得到了广泛应用。对于偏二甲肼废水的催化氧化处理而言, 在催化剂的作用下, 这些氧化剂同样可以发挥巨大作用, 使得废水处理更加简单化。

根据催化氧化作用机理, 偏二甲肼在催化剂的作用下, 通过以下步骤完成降解^[38]:

- 1) 偏二甲肼分子被吸附在催化剂表面;
- 2) 催化剂活性部位对吸附的偏二甲肼分子进行催化活化;
- 3) 活化的偏二甲肼分子发生氧化还原反应;
- 4) 氧化产物从催化剂表面脱附并为催化剂提供新的活性位点。

为了提升催化效率, 学者从催化剂的制备、分析等多个角度进行了研究。吕晓猛等^[39]通过脉冲电沉积法在玻碳电极上成功制备了 Au-Pd、Au-Pt 和 Pd-Pt 三种双贵金属复合催化剂, 并通过优化占空比、上下限电位、脉冲频率和沉积时间等电沉积参数, 实现了对这些催化剂微观结构和电化学性能的精确调控。研究表明, 所制备的 Au 基催化剂在氧化还原反应和偏二甲肼电催化氧化方面展现出了更高的活性。Zhang 等^[40]通过引入氧空位 (Oxygen Vacancies, OVs) 到 $\text{WO}_3/\text{SnO}_{2-x}$ 催化剂中, 增强了其对氧气分子的吸附能力, 从而抑制了过氧化氢 (H_2O_2) 的分解。这种改进不仅提高了催化剂在双电子水氧化反应中的选择性和活性, 还通过在催化剂表面形成气体-液体-固体三相边界, 有效调控了反应中间体的吸附强度, 改变了反应路径。Han 等^[41]主要研究了过渡金属离子 (Mn^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+}) 对锌 (Zn) 还原水中 N-亚硝基二甲胺的影响, 证实了 MnO_2 、 Co_3O_4 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在锌表面形成的物质将为活性氢原子的生成提供更多的活性位点。

表 3 列出了不同种类的催化剂在催化氧化过程的技术特点及优势。

催化氧化技术处理偏二甲肼废水时, 环境温度能够显著影响催化剂的催化活性, 废水的 pH 值

也会改变催化剂的催化效率。因此, 催化氧化技术的未来发展需要重点考虑不同浓度或状态下废水处理的通用性问题。

表 3 不同催化剂催化氧化性能对比
Tab. 3 Comparison of catalytic oxidation performance of different catalysts

催化剂	技术特点	优势
活性炭	活性炭具有较大的比表面积和孔隙结构, 可以使空气直接作为氧化剂参与反应	避免了特定氧化剂的使用带来的环境污染和危害
Au、Pd、Pt 等金属	使用双贵金属复合催化剂, 可以降低臭氧分解的活化能, 提高臭氧的利用率, 从而提升整体反应效率	性能稳定, 使用寿命较长
CuO、Al ₂ O ₃ 、MnO ₂ 等金属氧化物	金属氧化物通过 Fenton 或类 Fenton 反应, 激活 H ₂ O ₂ 或 O ₂ 等氧化剂, 生成羟基自由基或超氧阴离子等活性氧化物, 进而氧化分解偏二甲胂	在反应后可以简单的物理或者化学方法回收, 可重复利用

2.3 光催化氧化

由于节能、环保、可有效矿化广泛的有机化合物等优势, 光催化氧化被认为是治理污染物最有前途的氧化技术之一。TiO₂具有无毒、低成本、高反应性和良好的化学稳定性^[42], 是当前偏二甲胂光催化氧化降解研究的热点, 其光催化氧化的过程如图 1 所示。

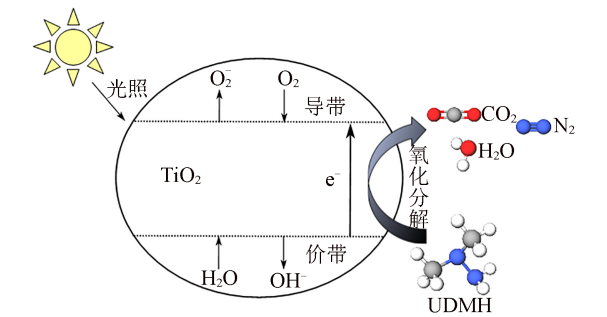


图 1 TiO₂光催化氧化过程
Fig. 1 process of TiO₂ photocatalytic oxidation

光照下, 如果光子的能量大于 TiO₂禁带宽度, 其价带上的电子就会被激发到导带上, 同时在价带上产生空穴。当存在合适的俘获剂、表面缺陷或其他因素时, 电子和空穴的复合得到抑制, 就会在催化剂表面发生氧化还原反应。价带空穴是良好的氧化剂, 导带电子是良好的还原剂, 在半导体光催化反应中, 一般与表面吸附的 H₂O 和 O₂反

应生成氢氧根离子 OH⁻和超氧离子 O₂⁻, 能够把偏二甲胂直接氧化成 CO₂、H₂O、N₂等无机小分子。

TiO₂是一种宽带隙 (>3 eV) 半导体材料, 难以有效吸收可见光, 只能在紫外光下激发, 同时, 电子-空穴对的复合导致光反应效率低^[43]。因此, 金属掺杂、非实验掺杂、共掺杂、混合半导体等改进措施^[44]被广泛应用于提高 TiO₂催化活性和对可见光谱的响应。Zeng 等^[45]使用稀土离子对介孔 TiO₂ 纳米材料进行掺杂, 并对比确定了 2% NdTiO₂结构的优越性; Zhou 等^[46]通过粉末材料的简单干混合和固定化, 成功合成了一系列 Bi₂O₃/TiO₂/Al₂O₃光催化剂; Hou 等^[47]通过添加不同量的溴化银 (AgBr) 制备了 AgBr/TiO₂/rGA 复合材料; Lu 等^[48]通过煅烧和浸渍法制备了一种新型的复合氧化石墨烯/NiFe₂O₄/TiO₂纳米棒阵列。经过实验验证, 上述复合材料在可见光照射下均表现出优异的光催化性能, 在能耗较低的情况下实现了对偏二甲胂废水的降解。但由于该方法的经济效益不高, 且光催化剂的制备工艺相对复杂、重复利用率低, 因此光催化氧化方法尚无法满足大规模工业废水处理需求。

3 生物法

生物降解是利用微生物将有机污染物进行分解或转化的方法, 因其环境相容性高、能耗低、无需催化剂及产生有毒副产品较少等优点, 成为环境污染治理的重要技术途径。然而, 由于偏二甲胂对细菌具有显著的毒性和抑制作用, 生物修复方法在偏二甲胂废水治理中的应用相对有限。随着对偏二甲胂具有耐受性的细菌株被发现, 生物法开始受到学者们的关注。

Liao 等^[49]从驯化活性污泥中成功分离出两株具有高效偏二甲胂生物降解能力的细菌株, 这些细菌株在水相无机盐介质及土壤中展现出卓越的生物降解性能, 其可处理的偏二甲胂浓度范围分别为 50 mg/L 和 100~600 mg/L。杨宇杰^[50]证明了特异性移动床生物膜反应器 (Specific Moving Bed Biofilm Reactor, SMBBR) 组合工艺在偏二甲胂废水处理中的有效性, 并通过对填料生物膜上的微生物进行培养和筛选, 得到了一种对偏二甲胂最高耐受值可达 100 mg/L 的芽孢杆菌株。这些研究成果不仅为偏二甲胂废水的治理提供了潜在的生物修复策略, 也为深入理解微生物在有机污染

物降解过程中的作用机制提供了科学依据。

4 联合法

在偏二甲肼废水处理的实际操作过程中,单一手段往往无法达到预定要求,因此常采用由物理法、化学法和生物法组合形成的联合处理技术。其中,往往以氧化反应作为降解偏二甲肼有害物质的核心。根据氧化物的不同,目前较为主流的联合法有臭氧联合法与Fenton联合法。

4.1 臭氧联合氧化技术

臭氧联合氧化技术涵盖了多种处理方法,包括臭氧超声波法、臭氧活性污泥法、臭氧膜处理法和臭氧生物活性炭吸附法等。这些技术能够根据污水特性,针对污水中难降解的和有毒的物质,通过定制化设计的工艺流程实现有效处理。其中,臭氧超声波法^[51]和臭氧生物活性炭吸附法^[52]因其在废水处理中的效果显著,已成为主流的联合处理技术。

臭氧超声波法处理偏二甲肼废水,主要依靠超声波的空化作用和臭氧的氧化能力。超声波在液体中产生的空化泡在破裂时形成高温高压环境,有助于分解偏二甲肼等难降解物质。同时,超声波还能促进臭氧在水体中的分散和溶解,增强其氧化效果。这种方法不仅提高了处理效率,减少了臭氧的使用量,还避免了二次污染,是一种环保的处理技术^[51]。但由于超声波在液体中的传播受到水温、污染物浓度等环境因素的影响,对于不同浓度的偏二甲肼适应性仍有待增强。

臭氧生物活性炭吸附法处理偏二甲肼的机理主要包括臭氧的强氧化作用、生物活性炭的生物降解和吸附作用^[52]。臭氧能够将偏二甲肼氧化分解为微生物可以降解的物质,而生物活性炭则通过其孔隙结构吸附污染物,同时附着在活性炭上的微生物通过生物降解作用进一步去除水中的有机物。在处理过程中,首先利用臭氧的氧化性破坏偏二甲肼分子,然后通过活性炭的吸附作用去除部分有机物。臭氧生物活性炭吸附法对废水水质变化具有较好的适应性,能够稳定提升有机物的去除效果,但是该技术对废水水温、溶解氧等条件较为敏感,运行效果可能不稳定,特别是在生物膜形成初期,对废水处理效果不佳。

4.2 Fenton联合氧化技术

Fenton联合氧化技术通过羟基自由基有效降

解有机物,具有操作便利、条件温和、适应性强、控制容易、节能、反应快速和氧化效率高等优点,弥补了传统处理方法的缺陷,受到研究界的重视。不过,也面临pH敏感性高、氧化剂效率低、成本较高、副产品处理难和对某些难降解废水处理效率有限等挑战。为提升Fenton联合氧化技术的实用性和经济性,研究者探索将其与电解、光催化等其他技术结合,以增强去除效果、降低成本、扩大应用范围。这种综合方法旨在实现更高效、成本效益更高的废水处理过程。目前,主要的Fenton联合氧化技术可分为电Fenton联合法^[53]和光Fenton法^[54]。

电Fenton联合法,也称为电辅助Fenton法或电化学Fenton法,是一种将电化学技术与Fenton氧化技术相结合的废水处理技术^[53]。这种方法通过电化学过程在阳极产生 Fe^{2+} 和 H_2O_2 ,这些成分在催化剂作用下高效生成强氧化性的羟基自由基,进而无选择性地攻击并降解偏二甲肼分子。同时,通过优化反应条件可以控制中间产物的生成,确保污染物彻底矿化为无害的小分子物质。此方法具有设备相对简单、污泥量少、处理效率高、条件温和、成本较低、二次污染少等优点。

光Fenton法利用紫外光激发产生电子空穴来破坏有机物的共轭体系结构,并基于Fenton反应产生高活性羟基自由基,高效、无选择性地降解偏二甲肼,将其转化为无害的小分子物质。同时,通过优化pH值、 H_2O_2 和 Fe^{2+} 的浓度等条件,能够提高反应效率并有效控制中间产物,确保废水的彻底净化^[54]。与传统Fenton法相比,光Fenton法具有更强的氧化能力,能彻底将有机物分解成 CO_2 和 H_2O 等无机物。但其利用率差、成本较高、能耗较大,且只适于处理中低浓度的有机废水。

5 结论

本文重点分析了偏二甲肼废水处理技术的研究现状,涵盖了物理法、化学法、生物法和联合法在内的4种主流处理方法。对每种方法进行了深入分析,从处理效率、操作难度、经济成本等角度出发,得到以下结论。

1) 物理方法仅适用于初步污染物质的分离,主要包括吸附法和膜分离法。但是,这2种物理方法均无法对有毒有害物质进行降解,往往只作为一种预处理手段。

2) 化学方法主要包括燃烧法、常规催化氧化和光催化氧化, 技术相对复杂, 操作要求高, 但因其高效性和普遍适用性而成为研究的热点。

3) 随着对偏二甲肼具有耐受性和高效降解能力的微生物被发现, 为偏二甲肼废水治理提供了潜在的生物修复策略, 是未来绿色发展的重点方向之一。

4) 联合法综合了多种技术优势, 能够更高效地完成废液处理工作, 但同时不可避免地增加了操作过程的复杂性。目前主流的联合法包括臭氧联合氧化技术以及Fenton联合氧化技术, 但均存在成本较高、操作复杂, 仅适用于特定条件下的废水处理等缺点。

针对当前偏二甲肼废水处理方法存在的不足, 面向未来, 偏二甲肼废水处理技术研究可聚焦于以下几个方面: 一是探索光催化氧化技术的规模化应用, 提高其在实际废水处理中的稳定性和耐久性; 二是深入研究微生物降解偏二甲肼的分子机制, 筛选和培育具有高效降解能力和耐受性的菌株; 三是综合应用多学科知识, 多手段协同, 开发多功能一体化的废水处理技术, 实现污染物的资源化利用和能源回收。通过这些研究, 有望为偏二甲肼废水的环保处理和资源化利用提供更加切实可行的解决方案。

参考文献

- [1] YSHARAPOVA A V, SEMENKOV I N, KO-ROLEVA T V, et al. Snow pollution by nitrogen-containing substances as a consequence of rocket launches from the Baikonur Cosmodrome[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 709: 136072.
- [2] 夏岚. 偏二甲肼自然降解动力学的理论研究[D]. 西安: 西北大学, 2022: 24-50.
XIA L. Theoretical study on kinetics of degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine under natural conditions[D]. Xi'an: Northwest University, 2022: 24-50.
- [3] TORABI ANGAJI M, GHIAEE R. Cavitation decontamination of unsymmetrical dimethylhydrazine waste water[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 49: 142-147.
- [4] NGUYEN H N, CHENOWETH J A, BEBART A V S, et al. The toxicity, pathophysiology, and treatment of acute hydrazine propellant exposure: A systematic review[J]. *Military Medicine*, 2021, 186(3/4): e319-e326.
- [5] HUANG Y J, HE Z X, LIAO X B, et al. ND-MA reduction mechanism of UDMH by O_3 /PMS technology[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 805: 150418.
- [6] SINHA B K, MASON R P. Biotransformation of hydrazine derivatives in the mechanism of toxicity [J]. *Journal of Drug Metabolism and Toxicology*, 2014, 5(3): 168.
- [7] 付鹏波, 田金乙, 吕文杰, 等. 物理法水处理技术[J]. *化工学报*, 2022, 73(1): 59-72.
FU P B, TIAN J Y, LYU W J, et al. Physical water treatment technology[J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(1): 59-72.
- [8] PRASANNAMEGHA G, KUMAR P S. A review on contamination and removal of sulfamethoxazole from aqueous solution using cleaner techniques: Present and future perspective[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 250: 119553.
- [9] 苟小莉, 王焕春, 徐金, 等. 活性炭微波改性及对偏二甲肼中氧化杂质的吸附[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2012, 10(6): 62-65.
GOU X L, WANG H C, XU J, et al. Microwave modification of active carbon and its adsorption to oxidized impurities in unsymmetrical dimethyl hydrazine[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2012, 10(6): 62-65.
- [10] ZAREI A R, PEDRAM A, REZAEIVAHIDIAN H. Adsorption of 1, 1-dimethylhydrazine (UDMH) from aqueous solution using magnetic carbon nanocomposite: Kinetic and thermodynamic study [J]. *Desalination and Water Treatment: Science and Engineering*, 2016, 57(40): 18906-18914.
- [11] 王杰鹏, 童文华, 张永奎, 等. 芬顿氧化-活性炭吸附联用法处理偏二甲肼废水及其生物毒性研究[J]. *应用化工*, 2023, 52(3): 789-794.
WANG J P, TONG W H, ZHANG Y K, et al. Fenton oxidation-activated carbon adsorption combination treatment of UDMH and its biotoxicity[J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(3): 789-794.
- [12] SAHEED I O, DA OH W, SUAHI F B M. Chitosan modifications for adsorption of pollutants—A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124889.
- [13] SU J, JIA Y, HOU R M, et al. Preparation and characterization of graphene oxide/O-carboxymethyl chitosan (GO/CMC) composite and its unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) adsorption performance from wastewater[J]. *Environmental*

- Technology, 2023, 44(10): 1493-1504.
- [14] SU J, HUANG Y Z, WANG H Q, et al. ZIF-8-derived magnetic FCZ@C-600 composite for efficient adsorptive removal of unsymmetrical dimethylhydrazine from wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 331: 125588.
- [15] ZHENG T, ZOU X Y, LI M S, et al. Two-dimensional graphitic carbon nitride for membrane separation[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, 42: 297-311.
- [16] 李媛, 代继祥, 马妍菁, 等. 膜技术处理高浓度有机废水及资源化利用研究进展[J]. 水处理技术, 2024, 50(1): 1-6.
- LI Y, DAI J X, MA Y J, et al. Progress of membrane technology in the treatment of high concentration organic wastewater and its resource utilization[J]. Technology of Water Treatment, 2024, 50(1): 1-6.
- [17] 李慧, 王开厅, 孔祥帅, 等. 膜分离技术处理航天废水[J]. 化工进展, 2019, 38(S1): 247-251.
- LI H, WANG K T, KONG X S, et al. Treatment of aerospace wastewater by membrane separation technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(S1): 247-251.
- [18] 张有智, 朱建伟, 曹佳玉, 等. CS/PVA-GA 渗透蒸发膜分离偏二甲肼/水体系的实验研究[J]. 应用化工, 2012, 41(6): 1037-1040.
- ZHANG Y Z, ZHU J W, CAO J Y, et al. The experimental study of the CS/PVA-GA pervaporation membrane in UDMH/H₂O system[J]. Applied Chemical Industry, 2012, 41(6): 1037-1040.
- [19] GENG K Y, HE T, LIU R Y, et al. Covalent organic frameworks: Design, synthesis, and functions[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(16): 8814-8933.
- [20] DOU H Z, XU M, WANG B Y, et al. Microporous framework membranes for precise molecule/ion separations[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(2): 986-1029.
- [21] GAO J, SONG J, YE J S, et al. Comparative toxicity reduction potential of UV/sodium percarbonate and UV/hydrogen peroxide treatments for bisphenol A in water: An integrated analysis using chemical, computational, biological, and metabolomic approaches[J]. Water Research, 2021, 190: 116755.
- [22] HUANG Y Z, JIA Y, ZUO L, et al. Comparison of VUV/H₂O₂ and VUV/PMS (peroxymonosulfate) for the degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine in water[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 49: 102970.
- [23] MILYUSHKIN A L, KARNAEVA A E. Unsymmetrical dimethylhydrazine transformation products: A review[J]. Science of the Total Environment, 2023, 891: 164367.
- [24] WATERLAND L R, VENKATESH S. Pilotscale incineration of ballistic missile liquid propellant components[R/OL]. [2024-7-30]. <https://www.osti.gov/biblio/71201>.
- [25] 朱瑞兴. 危险废物焚烧处理环境污染控制效果建模研究[J]. 环境科学与管理, 2022, 47(8): 81-85.
- ZHU R X. Modeling and analysis of environmental pollution control effect of hazardous waste incineration[J]. Environmental Science and Management, 2022, 47(8): 81-85.
- [26] 侯瑞琴, 刘占卿, 马文, 等. 高浓度偏二甲肼废液近临界水氧化处理试验研究[J]. 给水排水, 2019, 45(4): 82-87.
- HOU R Q, LIU Z Q, MA W, et al. Study on propellant unsymmetrical-dimethylhydrazine waste liquid treatment by near-critical water oxidation technology[J]. Water & Wastewater Engineering, 2019, 45(4): 82-87.
- [27] 鲍世国, 公绪滨, 陈艺, 等. 一种 HAN 基单元推进剂及催化分解性能研究[J]. 火箭推进, 2018, 44(2): 39-45, 94.
- BAO S G, GONG X B, CHEN Y, et al. Investigation of a novel HAN-based monopropellant and its catalytic decomposition performance[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2018, 44(2): 39-45, 94.
- [28] 何息忠. 催化燃烧法处理火箭推进剂偏二甲肼废气在航天发射场的应用[J]. 重庆环境科学, 1996, 18(5): 51-52.
- [29] 宋正清. 偏二甲肼焚烧催化处理研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2014: 19-34.
- SONG Z Q. Study on treatment of UDMH catalytic incineration[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2014: 19-34.
- [30] 汪洋, 杨利敏, 杨自玲, 等. CuO/Al₂O₃-O₂ 降解偏二甲肼废水研究[J]. 导弹与航天运载技术, 2016(6): 94-98.
- WANG F, YANG L M, YANG Z L, et al. Study on degradation of UDMH wastewater with CuO/Al₂O₃-O₂[J]. Missiles and Space Vehicles, 2016(6): 94-98.
- [31] 董根全, 周东兴, 郑质文, 等. 一种处理氮氧化物废气的焚烧炉: 99257258. 4[P]. 2000-10-11 [2024-7-30].

- [32] 孙霖, 王杨, 张扬, 等. 一种具有废气净化功能的危险品自动烧毁系统[J]. 火工品, 2019(4): 57-60.
SUN L, WANG Y, ZHANG Y, et al. An automatic destruction system for dangerous cargoes with waste gas purification capability[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2019(4): 57-60.
- [33] 张福光, 周红梅, 齐强, 等. 废弃液体推进剂通用销毁处理设备[J]. 兵工自动化, 2011, 30(3): 1-2, 10.
ZHANG F G, ZHOU H M, QI Q, et al. General destruction equipment of discardable liquid propellant[J]. Ordnance Industry Automation, 2011, 30(3): 1-2, 10.
- [34] 陈帆, 牛晓辙, 余彩青, 等. 航天推进剂废气废液燃烧处理实验[J]. 火箭推进, 2019, 45(5): 90-95.
CHEN F, NIU X Z, SHE C Q, et al. Experimental on combustion of space propellant useless gas and liquid[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2019, 45(5): 90-95.
- [35] 韩桂洪, 王智骁, 刘兵兵, 等. 高盐有机废液焚烧炉用耐火材料研究现状与展望[J]. 工程科学学报, 2023, 45(8): 1353-1363.
HAN G H, WANG Z X, LIU B B, et al. Research progress and outlook of refractory materials for high-salt organic liquid waste incinerators[J]. Chinese Journal of Engineering, 2023, 45(8): 1353-1363.
- [36] 黄志权. 回转式污泥焚烧炉内外釜热效率分析及结构优化[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2021: 1-20.
HUANG Z Q. Thermal efficiency analysis and structural optimization of internal and outer reactor of rotary sludge incinerator[D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2021: 1-20.
- [37] 宁绍宇, 黄春艳. 流化床焚烧系统在危废处置上的设计与应用[J]. 资源节约与环保, 2023, (12): 46-49, 127.
- [38] 耿安康. 催化氧化偏二甲肼废气技术与工程应用[D]. 兰州: 兰州大学, 2019: 1-26.
GENG A K. The research and application of catalytic oxidation treatment for UDMH gas[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2019: 1-26.
- [39] 吕晓猛, 赵梦源, 华绍春, 等. 脉冲电沉积法制备双贵金属催化剂及其电化学性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(6): 206-213.
LYU X M, ZHAO M Y, HUA S C, et al. Preparation of bimetallic catalysts by pulsed electrodeposition and its electrochemical performance study[J]. Surface Technology, 2024, 53(6): 206-213.
- [40] ZHANG M Q, WANG D, MA H C, et al. Oxygen vacancy based $\text{WO}_3/\text{SnO}_{2-x}$ promote electrochemical H_2O_2 accumulation by two-electron water oxidation reaction and toxic uniform dimethylhydrazine degradation[J]. Science of the Total Environment, 2024, 924: 171383.
- [41] HAN Y, ZHENG X P, JIANG B B, et al. Effects of transition-metal ions on the reduction of N-nitrosodimethylamine in water by zinc[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12: 112060.
- [42] AEPURU R, METROPOLITANAU T, ALEKSANDROVA M, et al. An introduction to the role of materials in the energy environment nexus [M]//Materials Technology for the Energy and Environmental Nexus, Volume2. Bristol, UK: IOP Publishing Ltd., 2023, 2: 1-11.
- [43] GUO Q, ZHOU C Y, MA Z B, et al. Fundamentals of TiO_2 photocatalysis: Concepts, mechanisms, and challenges[J]. Advanced Materials, 2019, 31(50): e1901997.
- [44] HUANG Y Z, JIA Y, LYU X M, et al. Degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine in water by hybrid mesoporous TiO_2 and H_2O_2 under vacuum ultraviolet (VUV) irradiation[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 4737-4749.
- [45] ZENG Y Z, REN X H. Preparation of mesoporous TiO_2 nanomaterials doped with rare earth ions (La^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+}) and its application in the photodegradation of unsymmetrical dimethylhydrazine wastewater[J]. Global NEST Journal, 2023, 25(10): 81-92.
- [46] ZHOU F, REN X H. Reversible photochromic photocatalyst $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ with enhanced visible photoactivity: Application toward UDMH degradation in wastewater[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2020, 55(3): 239-255.
- [47] HOU R M, JIA Y, LYU X M, et al. Adsorption and photocatalytic degradation of gas-phase UDMH under simulated sunlight by $\text{AgBr}/\text{TiO}_2/\text{rGA}$ [J]. RSC Advances, 2021, 11(21): 12583-12594.
- [48] LU Y B, WANG H C, SHE X Y, et al. A novel preparation of $\text{GO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanorod arrays with enhanced photocatalytic activity for removing unsymmetrical dimethylhydrazine from water

- [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021, 121: 105448.
- [49] LIAO Q L, FENG C G, WANG L. Biodegradation of unsymmetrical dimethylhydrazine in solution and soil by bacteria isolated from activated sludge[J]. Applied Sciences, 2016, 6(4): 95.
- [50] 杨宇杰. SMBBR组合工艺处理偏二甲肼废水的中试研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2020: 1-21.
- YANG Y J. Pilot-scale study of SMBBR combined process for treating unsymmetrical undimethylhydrazine wastewater[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2020: 1-21.
- [51] 张艳霞. 臭氧联合氧化技术在污水处理方面的新进展[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(7): 244-245.
- ZHANG Y X. New progress in ozone treatment by ozone combined oxidation technology[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2019, 45(7): 244-245.
- [52] 刘菲, 郭志伟, 刘启龙, 等. 臭氧氧化-活性炭吸附联合法处理苯酚废水研究[J]. 应用化工, 2023, 52(10): 2801-2803.
- LIU F, GUO Z W, LIU Q L, et al. Research on the combined treatment of phenol wastewater by ozone oxidation and activated carbon adsorption [J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(10): 2801-2803.
- [53] LI L, BAI J, JIANG P Y, et al. Efficient H_2O_2 electrosynthesis and its Electro-Fenton application for refractory organics degradation[J]. Engineering, 2023, 30: 131-143.
- [54] 李毅, 贾瑛. 光助 Fenton 法降解偏二甲肼废水及动力学研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(6): 55-58.
- LI Y, JIA Y. A study on degradation of UDMH waste water and its kinetics by UV-Fenton process [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2007, 5(6): 55-58.

(编辑: 刘建民)