

文章编号:1674-2869(2019)05-0440-07

UDMH废水治理的研发趋势及实用化进展

李 慧^{*1,2},王明迪^{1,2},王燕平^{1,2},刘友林³

1. 上海空间推进研究所,上海 201112; 2. 上海空间发动机工程技术研究中心,上海 201112;
3. 上海市松江区公安消防支队,上海 201620

摘 要:偏二甲肼(UDMH)作为液体运载火箭的主要燃料,其废水治理技术相应受到关注。归纳总结了UDMH废水的常规化学、物理、生物治理技术及一些新型的治理技术,分析了各方法的工艺原理、研究现状、优缺点等。指出常规技术降解废水的效果不佳,一些有毒有害物质要彻底去除较为困难,存在二次污染。重点介绍多种新型联合治理技术(EOW-MBR组合工艺、微波-Fenton联用技术、UV-Fenton联合处理法、MnO_x/ACF联合VUV工艺)在UDMH废水治理领域的研究现状。提出今后UDMH废水需采取新型联合治理技术的新思路,并将其进行工业放大,提高反应系统UDMH废水治理能力,实现经济目标。

关键词:偏二甲肼(UDMH);废水;化学治理;物理治理;生物治理;新型治理技术

中图分类号:X703.1 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2019.05.006

Research Trend and Practical Development of Treatment of UDMH-Containing Wastewater

LI Hui^{*1,2}, WANG Mingdi^{1,2}, WANG Yanping^{1,2}, LIU Youlin³

1. Shanghai Institute of Space Propulsion, Shanghai 201112, China;
2. Shanghai Engineering Research Center of Space Engine, Shanghai 201112, China;
3. Shanghai Songjiang District Public Security Fire Brigade, Shanghai 201620, China

Abstract: Unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) is used as the main fuel of liquid carrier rocket, and the technologies for treatment of its wastewater have gained increasing attentions. The conventional chemical, physical, biological and some new treatment technologies of UDMH wastewater were summarized. The process principle, research status, advantages and disadvantages of each method were analyzed. It is pointed out that the conventional technologies are not effective in removing some toxic and harmful substances, resulting in secondary pollutions. This paper focuses on some new combined technologies in the field of UDMH wastewater treatment such as electrolyzed oxidizing water-membrane bioreactor, microwave-Fenton, ultraviolet-Fenton, MnO_x/activated carbon fiber with vacuum ultraviolet. New ideas were proposed for efficiently degrading UDMH wastewater in the future. Various new combined treatment technologies will be used industrially to improve the treatment capacity of UDMH-containing wastewater in the reaction system and achieve economic goals.

Keywords: unsymmetrical dimethylhydrazine; wastewater; chemical treatment; physical treatment; biological treatment; new treatment technology

偏二甲肼[(CH₃)₂NNH₂](unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH),Ⅲ级毒性。由于其比冲值高、燃烧热大、热稳定性强等良好的理化性能,

作为一种性能优良的液体燃料被广泛应用于武器、卫星、导弹的试验之中^[1]。随着我国及世界航天事业的发展,UDMH的用量持续增多,在生产和

收稿日期:2019-03-28

基金项目:上海市科学技术委员会资助项目(17DZ2280800)

作者简介:李 慧,硕士,工程师。E-mail:18017020079@163.com

引文格式: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.

使用过程中产生的废水及废液若未经有效处理直接排放,会对环境造成严重污染。

UDMH 废水主要来自于两个方面:一个是 UDMH 贮库中管道及贮罐的跑冒滴漏、管道及贮罐的冲洗、检修槽罐的洗消;另一个是火箭发射过程中及发动机点火过程中 UDMH 和氧化剂燃烧产物通过消防冷水进入导流槽产生的废水,其中 UDMH 浓度最高可达 2 000 ~ 3 000 mg/L^[2]。

UDMH 废水中除含有 UDMH 之外,还含有氧化分解后产生的甲醛、偏脌、二甲胺、一甲胺、硝基甲烷、四甲基四氮烯、氰化物、亚硝胺(亚硝基吗啉、二丁基亚硝胺、二甲基亚硝胺、亚硝胺呱啶、二乙基亚硝胺、亚硝基吡咯烷、二丙基亚硝胺)等^[3],其中氰化物、亚硝胺等产物有的毒性甚至比 UDMH 更高^[4]。

国内外政府对环保工作的越来越重视,水质排放标准亦有所提高,这就要求我们不断升级改进 UDMH 废水治理技术。因此,如何使用更环保、安全高效的降解手段治理 UDMH 废水具有极其重要的意义。

1 UDMH 废水常规治理方法的分类

1.1 化学治理法

1.1.1 臭氧氧化法 臭氧氧化 UDMH 废水的反应过程及机理比较复杂,存在着中间产物继续分解及 UDMH 与中间产物之间、各中间产物之间的反应,而且某些中间产物毒性较大。因此,不仅要考察 UDMH 单一成份的去除情况,还要考察其中间产物的数量及性质。使用臭氧氧化法进行处理,甲醛超标过多,亚硝基二甲胺含量增加到废水中原含量的近百倍^[5]。

1.1.2 二氧化氯氧化法 二氧化氯氧化分解水中有机物,可减少有机卤化物的生成,控制三卤甲烷的形成^[6]。薛雪等^[7]根据二氧化氯氧化 UDMH 的化学反应机理,对二氧化氯氧化 UDMH 反应的氧化深度或程度、氧化效率与利用率以及废水模拟处理进行详细研究,处理后的污水各项理化指标均达到 GB8978—1996 排放标准。尽管二氧化氯氧化法治理 UDMH 废水优点较多,但其产物为强致癌性的亚硝胺物质,仍会带来二次污染,因此该方法应用前景有限。

1.1.3 催化还原法 采用催化还原法,可将 DMNM、NDMA 等中间产物降解为具有较低毒性的氨或其它脂肪胺^[8],但仅适合实验室小批量低浓度运用。何春辉等^[9]利用工业废铝生产出的铝镍合

金催化处理 UDMH 废水,通过单因素试验法,分析各因素对处理效率的影响。发现在 pH 值为 13、反应温度为 40 ℃、反应时间为 50 min 时 UDMH 的降解率达 99% 以上。该法可在一定程度上避免 UDMH 二次污染问题,处理效果较好、操作简单、成本低廉,但由于铝镍合金与 UDMH 反应生成可燃性 H₂ 并伴有大量热量产生,因此对于较高浓度的 UDMH 废水不能实现大规模降解。Gui 等^[10]使用镍、铁以及镍铁合金降解方法,发现镍的催化效果大于铁,在 0.05 mol/L H₂SO₄ 中镍铁合金活性最强。

1.1.4 金属氢氧化物和 H₂O₂、O₂ 氧化法 PESTU-NOV 等^[11]将铁、锰、铜氢氧化物与溶液中的 O₂、H₂O₂ 相结合氧化 UDMH,虽然在反应条件控制上比较严苛,但效果较好。PESTUNOVA 等^[12]将铁、铜氢氧化物载于氧化物载体上作为催化剂,使用 O₂(或空气)、H₂O₂ 进行氧化,可较好地降解水中的 UDMH。研究表明,在温度较低时,所得产物毒性较小,而在高温下则相反;所得产物在中性介质中毒性较低,而在碱性介质中与之相反。应在中性介质中采用含铁催化剂进行氧化反应。

1.1.5 光催化氧化法 空气氧化 UDMH 的效率极低,而单纯使用 H₂O₂、Cl₂、ClO⁻、O₃ 等氧化剂氧化 UDMH 效果不佳。因此,通常对 UDMH 废水辅以紫外光照、金属氧化物、金属离子、氢氧化物进行催化氧化。光催化法有着反应速度快、经济高效、绿色环保等优点。光催化技术领域当前研究的重点是制备性能良好的光催化材料^[13]。曾宝平等^[14]以硝酸改性石墨相碳化氮光催化降解 UDMH 废水,所用的光催化反应器如图 1 所示。发现硝酸改性后,g-C₃N₄ 微观形貌发生改变,比表面积明显增大。相比未改性 g-C₃N₄,硝酸改性 g-C₃N₄ 光反应

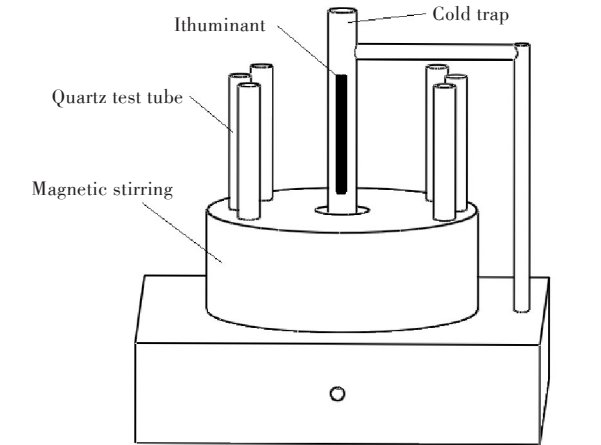


图 1 光催化反应器
Fig. 1 Photocatalytic reactor

100 min后对UDMH去除率提升了24%,光反应180 min后对总有机碳去除率提升了13%。

1.2 物理治理法

1.2.1 活性炭吸附法 活性炭具有价格便宜、比表面积高、机械性能好等特点,是最常用的吸附剂。当废水中UDMH浓度不高时,该方法具有无副反应、无有毒中间产物等特点而更简单实用,但也存在着太多缺点,如被吸附物质的再处理、吸附剂的再生困难、吸附效果不佳等^[15]。Fleming等^[16]将额外的吸附特效药添加到Amebersorb-572颗粒状活性炭体系中,去除率达99%以上。葛红光^[17]采用TW-400号活性炭对UDMH废水进行降解,发现活性炭的活性中心上吸附有UDMH和水中溶解的氧,在降低反应活化能的同时还增加了气液接触机会。

1.2.2 离子交换法 离子交换法是利用阴阳离子交换树脂对溶液中的阴阳离子进行置换的一种常规污水治理技术^[18]。在溶液中UDMH电离生成 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_3^+$,用阳离子交换树脂732#处理;当氰化物及亚硝酸盐存在于废水中时,可采用阴离子交换树脂711#进行处理。该方法操作简便、无副反应发生、易自动化、净化系数高且再生后的树脂能重复使用。但在实际推广应用中有太多缺点,例如投资成本较高、吸附容量小、受环境影响较大,另外废水中含有过多的钙、镁、铁等阳离子,将影响树脂的交换能力,使树脂的再生周期缩短,产生大量的废弃树脂。同时,由于有害物质转移到树脂再生液中,应对其再处理,且设备维护费用较高。

1.2.3 碳纳米管吸附法 碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)作为碳材料的一维形式^[19],比表面积远高于活性炭,且直径小、质量轻、具有大的传质系数,是一种较好的吸附剂。Long等^[20]研究表明CNTs是去除二恶英的理想吸附剂。方智等^[21]用CNTs原产品、经NaOH和 H_2O_2 处理的CNTs作为吸附剂,对溶液中的UDMH进行吸附,比较了3种CNTs的吸附性能。发现 H_2O_2 浸泡氧化方法改性的CNTs吸附UDMH效果最优,NaOH处理的CNTs次之,CNTs原产品稍差。UDMH的浓度越高,CNTs对其吸附量越大。但该方法治理不彻底,有待进一步加以完善。

1.3 生物治理法

1.3.1 细菌降解UDMH 用细菌降解UDMH废水,UDMH浓度可降低到初始浓度的一半以下。胍类有机物可生化性差,用细菌需要较长时间来

降解,且该方法干扰因素较多,例如易受重金属离子浓度、pH值、细菌含量、温度、溶解氧等因素影响,难点在于要寻找较为适宜的降解环境。夏本立等^[22]以实验室培育菌种为基础,构建UDMH降解菌群。然后该课题组又从驯化的活性污泥中筛选出能以UDMH为唯一碳源的菌株,并研究其降解特性^[23]。发现最佳温度为30~35℃,pH值为7.2~8.0,葡萄糖可加速UDMH的降解。最优条件下,72 h后UDMH累计降解率可达96.19%。

1.3.2 活性污泥降解UDMH 用活性污泥去除废水中的UDMH,反应平缓、成本低廉、操作简单,应用前景广泛。王力^[24]用好氧活性污泥处理UDMH废水,确定了污泥降解UDMH最佳条件,得出不同浓度条件下UDMH降解方程并分析了UDMH的好氧生物降解机理。但是相较于其他成型工艺其降解速率过慢,且选择性太差,生成的许多有毒性副产物,会大幅度降低活性污泥的使用寿命。

1.3.3 水生植物降解UDMH 该法利用水生植物对UDMH废水中有机物质和营养物质的吸收以达到减少污染物在水中浓度的目的。曾健等^[25]得出凤眼莲对UDMH的降解效果最优,但对高浓度UDMH耐受能力不佳的结论。降解后,大部分UDMH会在凤眼莲体内一直残留,代谢时间长。凤眼莲生长能力旺盛,和生动物植物争夺水中氧气,容易造成动植物大量死亡,甚至阻塞河道,因此该法的使用具有很大的局限性。

2 UDMH废水单一新型治理技术

2.1 离子交换纤维吸附法

与常规的离子交换树脂相比,离子交换纤维(ion exchange fiber, IEF)的主要优势在于:吸附-解吸快速、流体阻力小、比表面积大、能耗低、洗脱及再生能力强^[26-27]。陈丽丽等^[28]探讨了强酸性IEF对UDMH的吸附、解吸性能。发现吸附去除效果跟纤维装填密度、废液流速、浓度有关,采用NaCl溶液可将UDMH解吸下来。冯清伟等^[29]利用填充强酸性IEF的电去离子装置来降解实验室模拟的火箭发射场UDMH废水。废水经该装置后,分散的UDMH得以浓缩,处理后的淡水可直排。但该方法也存在吸附容量较小、再生液还需进一步处理等缺点。

2.2 超临界水氧化法

超临界水氧化(supercritical water oxidation, SCWO)可将难降解的大分子有机物在很短的时间内氧化为 N_2 、 H_2O 、 CO_2 等小分子无毒物质,用结构

简单且体积较小的反应装置即能达到氧化去除有机物的目的。该反应会放出大量的热,当水中有机物的浓度超过2%时即可实现自热,达到节约能源的目的^[30]。但缺点是条件极其严苛,所以对装置的要求更是极为苛刻:耐高温高压。前期的装置价格昂贵,因此并不能作为常规降解UDMH的工艺。近阶段又兴起了催化CSCWO工艺,可缩短反应时间、降低反应温度、提高反应速率^[31]。葛红光等^[32]采用H₂O₂为氧化剂、MnO₂/γ-Al₂O₃及CuO/γ-Al₂O₃为催化剂,对UDMH采用CSCWO进行研究。发现在400℃超临界条件下,UDMH溶液便能在数秒钟的停留时间内达到90%以上的化学需氧量(chemical oxgen demand,COD)去除率,而在450℃的超临界条件下,可达99%以上的COD去除率。

2.3 酸性氧化电位水处理技术

酸性氧化电位水(electrolyzed-oxidizing water,EOW)具有如下特点:富含活性羟基及活性氧;pH值通常为2~3,酸性较强;氧化还原电位(oxidation-reduction potential,ORP)较高,一般为1 100~1 150 mV;含有一定量的有效氯,浓度为30~100 mg/L^[33]。由于UDMH废水呈弱碱性,而EOW有较强的氧化能力且显酸性,可与UDMH发生氧化还原反应及酸碱中和。刘渊等^[34]研究了EOW对UDMH降解作用,探究了影响降解效果的有关因素。发现在19℃条件下,UDMH与EOW体积比为1:4、反应时间为1.5 min、UDMH初始浓度为150 mg/L时,UDMH降解率可达94.8%。

2.4 Fenton法

Fenton试剂氧化法在高浓度、难降解废水处理领域有着明显的优势,因其设备简易、费用便宜、操作简单、反应快速等倍受青睐^[35]。但缺点是会造成较大污染,如在处理后需要对铁泥再次处理,不仅只能使用一次而且再次处理需要花费更大的人力物力。

Fenton法目前的研究重点主要集中于各类异相催化剂的研制、表征、使用寿命上,尤以铁基催化剂的研发为最。毕柏溶等^[36]研究的RMD-1型异相类Fenton催化剂,在处理某工业园区污水处理厂进水时取得了良好的效果。探讨了反应体系下UDMH浓度的检测方法,分析了初始pH、催化剂投加量以及UDMH初始浓度对UDMH降解速率的影响。初步探讨了RMD-1型催化剂在降解UDMH废水中表现出的特性,初始UDMH浓度对COD的影响如表1所示。

表1 初始UDMH浓度对COD的影响
Tab.1 Effects of initial concentrate of UDMH on COD

初始UDMH 质量浓度/ (mg/L)	初始COD 质量浓度/ (mg/L)	反应2 h后	
		COD质量浓 度/(mg/L)	COD去除率/%
50	105.0	8.5	91.9
100	193.0	17.8	90.8
150	284.0	23.1	91.9
200	370.0	27.8	92.5
300	548.0	46.7	91.5

3 多种新型联合治理技术

3.1 EOW-MBR组合工艺

EOW在消毒领域应用范围较广。膜生物反应器(membrane bio-reactor,MBR)是生物处理技术与膜分离联合的一种废水治理工艺,具有延缓膜污染、脱氮性能良好、占地面积小等优点^[37]。刘渊等^[38]使用EOW-MBR组合技术以达到降解UDMH废水的目的,发现EOW-MBR组合技术对UDMH废水治理效果良好,在原水UDMH为300 mg/L、COD_{Cr}为800~1 000 mg/L的条件下,组合工艺出水UDMH为0.3~1.5 mg/L,COD_{Cr}为55 mg/L,UDMH及COD_{Cr}去除率分别接近GB 14374—93,优于《航天推进剂水污染物排放标准》(GB 14374—93)要求。

3.2 微波-Fenton联用技术

现阶段,微波-Fenton联用技术在废水处理领域得到了较为广泛的应用^[39]。微波的穿透能力较强,使反应活化能、分子化学键强度降低,有利于·OH的释放,提高·OH的生成率,使Fenton反应活性大幅度提高,可取得较好的降解效果。张淑娟等^[40]使用微波-Fenton组合工艺对UDMH废水进行了处理。将家用微波炉进行改装(图2),发现微波-Fenton技术对UDMH的降解效果优于微波-H₂O₂、水浴-H₂O₂、水浴-Fenton三种处理技术,在微波辐射过程当中,H₂O₂易于分解释放出·OH,提高了H₂O₂对UDMH的降解效率,降低了pH值对Fenton反应的影响。

该组合技术反应快速、操作方便、成本低廉、无二次污染、装置简单且占地面积小、有机物矿化度高,是一种高效的UDMH废水处理技术。其中,微波-Fenton组合工艺对废水中UDMH的去除率如图3所示。

虽然该联合技术取得了较好的UDMH废水处理效果,但仍停留在实验室小试阶段,应在下一阶段的研究工作中进行工业放大。考虑到目前市面

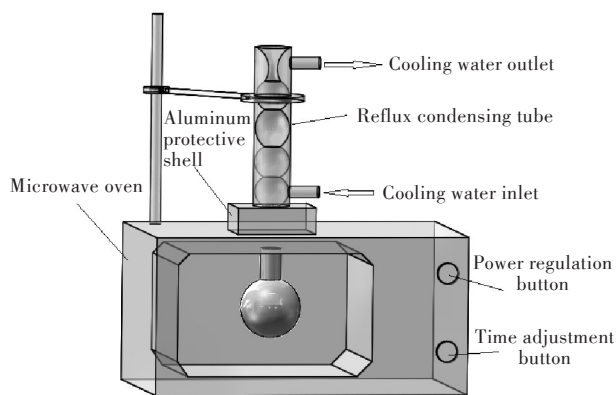


图2 微波反应器

Fig. 2 Microwave reactor

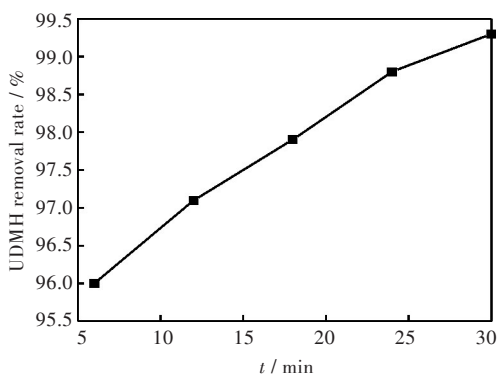


图3 微波-Fenton联合工艺对废水中UDMH的去除率

Fig. 3 Removal rate of UDMH in wastewater by optimum reaction system of micro-Fenton

上微波反应器的规模,“微波-Fenton”体系可实现工程小型分散化、设备化,在运行中调节简单快捷,在有机废水、废液处理领域有很好的应用价值。

3.3 UV-Fenton联合处理法

Fenton试剂($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)与紫外光(UV)联合处理法是一种深度高效氧化技术。该方法降解有机物具有投入资金少、工艺简单、降解较为彻底的特点^[41]。Tierney^[42]发现在利用紫外光(UV)降解UDMH废水时,添加铁基催化剂后可增强处理效果,并大幅度降低成本。李毅等^[43]采用UV-Fenton法对UDMH废水展开氧化降解研究,对不同体系治理效果进行了比较,所用反应器如图4所示。该法可有效降解两种中间产物—氰根及甲醛,是一种较优的处理UDMH的方法。

3.4 MnO_x/ACF 联合VUV工艺

MnO_x/ACF 联合VUV工艺是一种集合吸附富集、催化降解以及光催化降解于一体的新型污水处理技术。活性炭纤维(activated carbonfiber, ACF)是一种富孔材料,可富集废水中的污染物; MnO_x 可催化产生 $\cdot\text{OH}$ 对有机物进行降解;而VUV

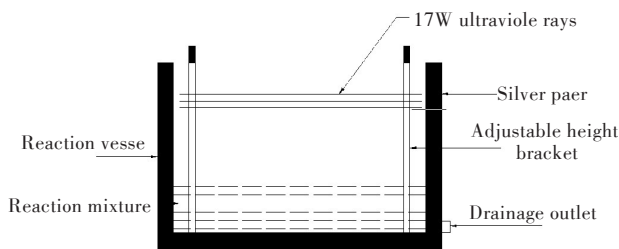


Fig. 4 Self-made reactor

(真空紫外光)可促使水中产生 $\cdot\text{OH}$,并增强催化剂的活性^[44]。冯锐等^[45]采用 MnO_x/ACF 联合VUV降解UDMH废水,当催化剂投加量为15 g/L、UDMH初始质量浓度为50 mg/L、初始pH值为9.1时,UDMH在10 min降解率就达95%。催化剂经过8 h的光照再生后基本可以达到初始的催化活性,再生3次的催化剂使用效果可以达到初次使用的80%以上。

4 结 语

目前,对于UDMH废水治理技术还主要停留在对较低浓度废水处理阶段上,而火箭发射及发动机试车产生的UDMH废水浓度通常较高。常规方法降解废水的效果不佳,一些有毒有害物质要彻底去除较为困难,存在二次污染。一些特殊处理设备及工艺投资较高,处理废水的成本也相应增加,导致推广应用难度加大。如何建立一种处理效果好、工艺简单、成本低廉的UDMH废水治理方法是相关工作将要面临的重大挑战,今后应重点加强以下几个方面的研究工作:

1)UDMH废水除能在好氧条件下进行生物降解外,还能在厌氧条件下进行,其降解机理尚未见文献报道。生物降解法易受外界条件的影响,效率不高,需要在这方面开展后续研究。

2)催化还原法、光催化氧化法等技术适合于应用到实验室治理UDMH废水,如要工业化处理则需研制专门的仪器设备,附加pH计、电动搅拌装置、过滤仪器等,力争能够建立小型UDMH废水治理设备和中试工艺,为以后建立大规模废水处理厂打下坚实的基础。

3)对吸附剂进行表面改性,开发出高抗污染强度的复合吸附剂,对吸附剂污染现象、机理、防治技术进行研究,以克服吸附技术中吸附剂污染严重的问题。此外,还应考虑解析之后污水的再处理问题。

4)改变反应条件,减少偏脞、甲醛、二甲胺、亚

硝基二甲胺等毒性高难降解中间产物的产生,并加强对降解产物的分析检测工作,弄清楚其变化规律,从而有效控制其危害。

5)可以研究多种金属离子与载体螯合催化剂的催化活性。探讨生物分子材料载体的情况,如改性壳聚糖、海藻酸钠、环糊精等。

6)UDMH废水中污染物成分复杂,仅仅依靠单一的处理技术有其局限性,应利用多种方法协同处理。例如,将生物降解法与复合吸附技术相结合、光催化氧化技术与其他新型治理技术相结合、微波-Fenton法与改性活性炭技术相结合、光-Fenton法与生物处理技术相结合等,取长补短,研究开发出多种新型废水治理的联合技术。在工程应用过程中,根据废水的实际处理量进行工业放大,实现设备连续工作或批量处理,达到将实验室结果转变为现实生产力的目的。

参考文献

[1] 冯锐,贾瑛,宋静涛,等. 3种工艺降解偏二甲肼废水研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2017, 15(5): 55-57.

[2] 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.

[3] ANGAI M T, GHIAEE R. Cavitation decontamination of unsymmetrical dimethylhydrazine waste water [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 49: 142-147.

[4] 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.

[5] 王力,姚旭,尹东光,等. 臭氧氧化偏二甲肼生成二甲基亚硝胺的量子化学计算[J]. 火炸药学报, 2017, 40(2): 79-83.

[6] 苑丹丹,田蕾,沈筱彦. 苯胺有机废水处理技术研究进展[J]. 能源化工, 2017, 38(2): 60-64.

[7] 薛雪,周旭章. 偏二甲肼污水处理工艺探讨[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2009, 32(4): 80-83.

[8] TUAZON E C, CARTER W P L, ATKINSON R, et al. Atmospheric reactions of N-nitrosodimethylamine and dimethylnitramine [J]. Environmental Science Technology, 1984, 18: 49-54.

[9] 何春辉,刘祥萱,王煊军. 催化还原法处理偏二甲肼废水[J]. 新技术新工艺, 2008(11): 120-121.

[10] GUI L, GILLHAM R W, ODZIEMKOWSKI M S. Reduction of N-nitrosodimethylamine with granular iron and nickle-enhanced iron. 1. Pathways and kinetics [J]. Environmental Science Technology,

2000, 34: 3489-3494.

[11] PESTUNOVA O, ELIZAROVA G, KERZHENTSEV M, et al. Catalytic oxidation of UDMH for solution of environmental problems of missilery [C]. Karlsruhe Germany: Energetic Materials-Ignition, Combustion and Detonation, 2001: 941-944.

[12] PESTUNOVA O P, ELIZAROVA G L, ISMAGILOV Z R, et al. Detoxication of water containing 1, 1-dimethylhydrazine by catalytic oxidation with dioxygen and hydrogen peroxide over Cu- and Fe-containing catalysts [J]. Catalysis Today, 2002, 75: 219-225.

[13] 李海金,韩秋彤,贾虎,等. LDHs材料的制备及光催化应用研究进展[J]. 中国材料进展, 2019, 38(2): 91-97.

[14] 曾宝平,许国根,贾瑛,等. 硝酸改性石墨相氮化碳光催化降解偏二甲肼废水[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(2): 160-169.

[15] BEITA S W, ERSAN M S, UZUN H, et al. Removal of N-nitrosodimethylamine precursors with powdered activated carbon adsorption [J]. Water Research, 2016, 88: 711-718.

[16] FLEMING E C, PENNINGTON J C, WACHOB B G, et al. Removal of N-nitrosodimethylamine from waters using physical-chemical techniques [J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, 51: 151-164.

[17] 葛红光. 肼类推进剂废水的催化氧化处理研究[J]. 江中师范学院学报(自然科学), 2002, 20(1): 67-69.

[18] 赵玉,赵德智,王德慧,等. 离子交换树脂吸附净化工业废液研究进展[J]. 应用化工, 2018, 47(3): 584-592.

[19] LI Y H, XU C L, WEI B Q, et al. Self-organized rib-bonsoft aligned carbon nanotubes[J]. Chemistry of Materials Mater, 2002, 14(2): 483-485.

[20] LONG R Q, YANG R T. Carbon nanotubes as superior sor-bent for dioxin removal [J]. Journal of America Chenistry Society, 2001, 123:2058-2059.

[21] 方智,许国根,朱光威. 碳纳米管对偏二甲肼的吸附性能分析[J]. 环境工程学报, 2009, 3(4): 703-706.

[22] 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): 794-797.

[23] 夏本立,范春华,王煊军. 一株偏二甲肼降解菌的筛选及其降解特性研究[J]. 科技导报, 2012, 30(8): 65-68.

[24] 王力. 偏二甲肼污水的好氧生物降解及其动力学研究[D]. 重庆:重庆大学, 2005.

[25] 曾健,徐婉琴,虞登洋,等. 水生植物净化三肼污水

的研究[J]. 环境污染与防治, 1997, 19(4): 17-20.

[26] 张捷, 宋艳阳, 原思国. PAN基羧酸离子交换纤维从电镀废水中回收镍和铜的研究[J]. 高校化学工程学报, 2015(6): 1519-1524.

[27] 张本尚, 田青亮, 刘树博, 等. 氯乙酰制备强碱离子交换纤维的工艺研究[J]. 河南科学, 2018, 36(1): 49-53.

[28] 陈丽丽, 曾庆轩, 陈涛. 离子交换纤维吸附偏二甲肼的性能[J]. 化工进展, 2006, 25(12): 1436-1438.

[29] 冯清伟, 曾庆轩, 王建营. 电去离子法处理偏二甲肼废水[J]. 火炸药学报, 2007, 30(6): 61-63.

[30] SAVAGE P E, GOPALAN S, MIZAN T I, et al. Reaction at super-critical condition: applications and fundamentals[J]. Aich Ej, 1995, 41(7): 1723-1778.

[31] YU J L, SAVAGE P E. Phenol oxidation over CuO/Al₂O₃ in supercritical water[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 28(4): 275-288.

[32] 葛红光, 赵蔡斌, 许琼, 等. 催化超临界水氧化偏二甲肼动力学研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(10): 36-38.

[33] 张鹏, 王朔, 陈世波, 等. 电流密度对电化学处理水产养殖废水效率的影响[J]. 渔业现代化, 2018, 45(2): 13-20.

[34] 刘渊, 夏本立, 丛继信. 酸性氧化电位水降解偏二甲肼废水研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(5): 55-57.

[35] 王莹莹, 赵业军. Fenton氧化法处理苯酚废水的研究[J]. 山东化工, 2018, 47(6): 161-162.

[36] 毕柏溶, 张统, 董春宏, 等. RMD-1型催化剂诱发Fenton反应处理偏二甲肼废水研究[J]. 给水排水, 2018, 44(9): 81-85.

[37] 于玉彬, 林兴, 贾云. MBR工艺处理典型榨菜废水的工程案例[J]. 环境科技, 2019, 32(1): 40-43.

[38] 刘渊, 夏本立, 丛继信, 等. EOW-MBR组合工艺处理偏二甲肼废水[J]. 给水排水, 2010, 36: 266-268.

[39] 吕淑华, 庄玉夏. 微波强化Fenton氧化法水处理技术的研究进展[J]. 环境与发展, 2018, 30(3): 82-83.

[40] 张淑娟, 陈啸剑, 周锋, 等. 微波-Fenton联用技术处理偏二甲肼废水[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(3): 85-88.

[41] 唐一鸣, 李启彬, 陈炜鸣, 等. Fenton法处理聚合物钻井废水中有机物的实验研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(3): 58-62.

[42] TIERNEY D J, KOSAR G S. UV/oxidation process optimization for the treatment of hydrazine waste at the John F. Kennedy Space Center[R]. John F. Kennedy Space Center: NASA, 1999.

[43] 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.

[44] 刘喆, 张晓岚, 蔡婷, 等. 用于甲醛催化氧化的锰基催化剂及协同效应的影响[J]. 化学进展, 2019, 31(2/3): 311-321.

[45] 冯锐, 贾瑛, 宋静涛, 等. MnO_x/ACF联合VUV催化降解UDMH废水[J]. 工业水处理, 2018, 38(6): 74-77.

本文编辑:张 瑞