

过氧化氢/紫外线/臭氧氧化技术处理肼类污水的应用

徐泽龙^{1,2} 谷鹏程¹ 赵 冰² 王 莹^{1,2} 侯子文¹

(1. 中国酒泉卫星发射中心化学分析实验室, 酒泉, 732750; 2. 中国酒泉卫星发射中心液体推进剂应用技术联合实验室, 酒泉, 732750)

摘要: 采用放大试验规模(处理量 $1 \text{ m}^3/\text{h}$)的 H_2O_2 (过氧化氢)/UV(紫外线)/ O_3 (臭氧)氧化技术处理肼类推进剂污水,在 $30.0 \pm 1.6 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=9.0 \pm 0.2$ 的条件下,研究肼类的过氧化氢增强光解臭氧氧化降解。对比不同氧化技术的协同效应以及对污水降解的影响,重点考察过氧化氢、紫外线、臭氧和初始浓度等工艺参数对降解效果的影响,对氧化技术的应用进行了优化。研究表明:该技术可使 COD 去除率提高 27.66%,肼类的降解速率随着过氧化氢投加量、紫外线辐射强度、 O_3 投加速率和水质地提高而升高,随着初始质量浓度的提高而下降。在最佳工艺下,处理 $5\,000 \text{ mg/L}$ 质量浓度的废水,处理 60 min 时, COD 去除率分别为 98.62%(偏二甲肼)、99.17%(甲基肼)、99.94%(肼)和 93.25%(单推-3)。

关键词: 环境工程; H_2O_2 /UV/ O_3 ; 氧化; 污水; 肼类推进剂

中图分类号: TJ55; X131.2

文献标志码: A

文章编号: 1005-2615(2019)S-0125-08

Application of H_2O_2 /UV/Ozone Oxidation Technology in Hydrazine Fuels Wastewater Treatment in Satellite Launch Centre

XU Zelong^{1,2}, GU Pengcheng¹, ZHAO Bing², WANG Ying^{1,2}, HOU Ziwen¹

(1. Chemical Analysis Laboratory, Jiuquan Satellite Launch Centre, Jiuquan, 732750, China; 2. Liquid Propellant Application Technology Joint Laboratory, Jiuquan Satellite Launch Centre, Jiuquan, 732750, China)

Abstract: The treatment of hydrazine fuels (unsymmetrical dimethylhydrazine(UDMH), anhydrous hydrazine (HA), methylhydrazine (MMH) and DT-3) waste water through H_2O_2 (hydrogen peroxide)/UV (ultraviolet)/ O_3 (ozone) oxidation technology with a scale-up amplification test ($1 \text{ m}^3/\text{h}$) is carried out when temperature is $30.0 \pm 0.6 \text{ }^\circ\text{C}$ and pH is 9.0 ± 0.2 . The hydrogen peroxide-enhanced photolytic ozonation degradation of hydrazine fuels is studied. The synergistic effects of different oxidation technologies and the effects on wastewater degradation are compared. The effects of process parameters such as hydrogen peroxide, ultraviolet light, ozone and initial mass concentration on the degradation are investigated, and the application of oxidation technology is optimized. The results show that the hydrogen peroxide-enhanced photolytic ozonation can increase the removal rate of COD by 27.66%, the degradation rate of hydrazine fuels and COD increases as hydrogen peroxide dosage, UV radiation intensity and O_3 dosing rate increase. And the rate decreases as the initial concentration increases. The rate of ozone dosing and the intensity of ultraviolet radiation are the two factors that have the greatest impact on the reaction rate. The removal efficiencies of hydrazine fuels and COD are 100% and 98.62% at the concentration of $5\,000 \text{ mg/L}$ for 60 min under the optimum conditions of the system as follows: hydrogen peroxide dosage $D_{\text{hyp}}=47.2 \text{ g/L}$, UV radiation

基金项目: 原总装备部后勤重大科研基金资助项目。

收稿日期: 2019-04-09; **修订日期:** 2019-06-20

通信作者: 徐泽龙, 男, 工程师, E-mail: 422412620@qq.com。

引用格式: 徐泽龙, 谷鹏程, 赵冰, 等. 过氧化氢/紫外线/臭氧氧化技术处理肼类污水的应用[J]. 南京航空航天大学学报, 2019, 51(增刊): 125-132. XU Zelong, GU Pengcheng, ZHAO Bing, et al. Application of H_2O_2 /UV/Ozone Oxidation Technology in Hydrazine Fuels Wastewater Treatment in Satellite Launch Centre[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2019, 51(S): 125-132.

intensity $R=750 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, ratio of 185 nm ultraviolet light sources to 254 nm ones 3:2, ozone dosing rate $D_{\text{ozone}}=60 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$. To conclude, hydrogen peroxide enhanced photolytic ozonation process is suitable for the treatment of all kinds of hydrazine fuels waste water, and the degradation of each hydrazine fuels waste water is in line with the first-order reaction kinetics process. Under the optimal reaction conditions, the COD removal efficiencies are 98.62% (UDMH), 99.17% (MMH), 99.94% (HA) and 93.25% (DT-3), respectively.

Key words: environment engineering; H_2O_2 (hydrogen peroxide)/UV (ultraviolet)/ O_3 (ozone); degradation; waste water; hydrazine fuels

航天发射场中,包含偏二甲肼(Unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH)、无水肼(Anhydrous hydrazine, HA)、甲基肼(Methylhydrazine, MMH)、单推-3(DT-3)在内的肼类推进剂广泛应用,其废水一般产生于推进剂加、转注过程和铁路槽车、推进剂贮罐清洗过程,其特点是间歇性产生、成分复杂、浓度范围宽、有机物含量高^[1]。该废水中的主要成分有肼、甲基肼、硝酸肼、偏二甲肼、亚硝酸胺类、氮烯类、有机腈类、醛类、胺类等^[2]。其中大部分属于中度危害以上的化学毒物^[3-4],且具有致癌、致畸及致突变性,其中又以偏二甲肼的降解最为困难,其对环境产生的严重影响日益引起人们的重视^[5]。

高级氧化技术(Advanced oxidation process, AOPs)是一类通过羟基自由基($\cdot\text{OH}$)氧化的化学处理工艺^[6],根据 $\cdot\text{OH}$ 的产生途径,可以大致分为臭氧氧化类、光催化类、微波强化类、Fenton/类Fenton、氯化等处理技术^[7]。

近年来,有不少学者使用高级氧化技术对肼类推进剂废水进行了氧化研究。Angaji等^[8]使用水力空化诱导Fenton技术,不添加化学氧化剂完成了偏二甲肼的降解,在最佳条件下偏二甲肼的降解率可达98.6%。张淑娟等^[9]在微波强化Fenton法的研究中,研究了不同实验条件对UDMH降解效率的影响。发现在最佳条件下,废水的化学需氧量(Chemical oxygen demand, COD)去除率达98.4%。贾瑛等^[10]研究了 ZnO/Pd 对UDMH废水的光催化降解。实验结果表明,在自然光条件下,UDMH降解率达到80.5%,COD去除率达到75.7%。

以臭氧(Ozone, O_3)氧化技术为代表的高级氧化技术因氧化性强,反应速率快,通常情况下无二次污染等优点在废水处理特别是难生物降解污染物的处理方面得到越来越广泛的应用^[11-13]。但是由于臭氧在水中的低扩散率及高耗费使其在废水处理中的应用受到诸多限制。近年来,人们开始研究臭氧和其他方法联用来提高 O_3 的利用率,如紫外线(Ultra violet, UV)/ O_3 、过氧化氢(Hydrogen per-

oxide, H_2O_2)/ O_3 , H_2O_2 /UV/ O_3 等。

Shang等^[14]研究了 O_3 和UV/ O_3 对甲基丙烯酸甲酯的去除机理,试验发现,加入紫外光联用后氧化速率得到了明显提升,但反应后废水pH值降低较为明显,主要是由于紫外光导致生成了甲酸和乙酸造成的。Park等^[15]和Jeoung等^[16]研究了185, 254和365 nm三种不同波长紫外光源和预处理对气相污染物的催化降解效果,结果表明,185 nm的紫外光和254 nm的紫外光相结合、在光催化氧化之前增加预处理过程,能更有效地去除污染物,主要是由于单独的光化学和紫外光的催化氧化协同作用造成的。Merenyi等^[17]研究了 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 联用中 H_2O_2 与 O_3 的协同作用, H_2O_2 可作为 O_3 水解的引发剂和促进剂,同时研究发现,过氧化氢也是 $\cdot\text{OH}$ 的抑制剂,主要影响因素是 H_2O_2 的浓度, O_3 和 H_2O_2 的投加量之比在2:1~1:2之间最佳。

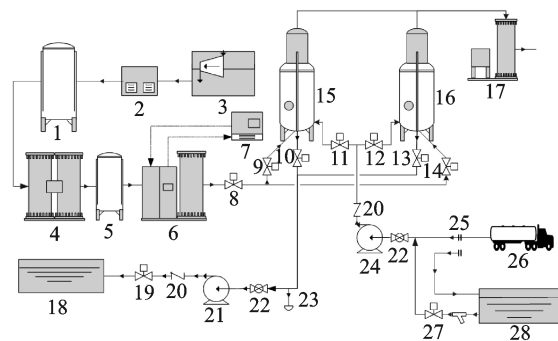
因肼类推进剂中以偏二甲肼的降解难度最大,并且其降解规律可一定程度上代表肼类推进剂^[1,8,16,18],所以在氧化技术对比、工艺参数研究以及系统优化的过程中,均使用偏二甲肼污水代表肼类推进剂污水进行研究。在研究的最后,为保证试验结果的有效性,对所有肼类推进剂污水进行了验证试验。与前期研究相比^[19],本文针对不同技术联用的优势,分析考察 H_2O_2 增强光解臭氧氧化体系中诸多因素对偏二甲肼降解速率的影响,得出体系运行的最佳工艺条件,优化系统的运行,为间歇式处理肼类推进剂废水工程化应用提供参考。

1 实验材料和方法

1.1 实验装置及运行条件

H_2O_2 /UV/ O_3 组合工艺中实验装置如图1所示。曝气罐材质为316L不锈钢,容量 1.4 m^3 ,罐体分3节,使用法兰连接,上节直径500 mm,为除沫区;中、下节直径900 mm,为反应区。在罐中加装4根波长185 nm的紫外汞齐灯(Light source inc, GPHHA1554T6VH/4P,功率320 W,辐射强度 $750 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)和2根波长254 nm的紫外汞齐灯(Light source inc, GPHHA1554T6L/4P,功率

320 W,辐射强度 $750 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)。每个曝气罐中配12个直径为150 mm的曝气盘。空压机的排气压力0.7 MPa,容积流量 $6.7 \text{ m}^3/\text{min}$ 。制氧机的气量 $20 \text{ N}\cdot\text{m}^3/\text{min}$,纯度 $\geq 90\%$ 。臭氧发生器(青岛国林新环保实业,CF-G-2-2kg型)出口的臭氧浓度为100~120 mg/L,产量2 kg/h。



1: Gas holder; 2: Air refrigeration dryer; 3: Compressor; 4: Oxygen generator; 5: Buffer tank; 6: Ozone generator; 7: Chiller; 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 19, 27: Electrical valve; 15, 16: Reaction tank; 17: Ozone destructor; 18: Drainage basin; 20: Check valve; 21: Drainage pump; 22: Manual valve; 23: Sewage plug; 24: Feed pump; 25: Joints; 26: Sewage lorry; 28: Sewage reservoir.

图1 过氧化氢/紫外/臭氧氧化流程图

Fig.1 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Ozone}$ oxidation process

1.2 实验流程

处理过程为序列间歇式运行,每周期处理约 2.0 m^3 废水。向胍类推进剂污水中加入过氧化氢溶液(质量分数30%)和饱和氢氧化钠溶液,后者投加量为前者的1%^[15],调节pH至9.0左右。废水由加料泵吸入曝气罐,搅拌稳定10 min后,开启臭氧发生器,待臭氧浓度稳定后,开启紫外灯,投加臭氧,反应一定时间后,切换至另一个曝气罐,重复以上过程,处理过程全部由可编程序控制器(PLC)控制。

如果没有特别说明,实验条件均为:废水浓度 $C=5\,000 \text{ mg/L}$ (使用胍类样品配制),反应温度 $T=30.0^\circ\text{C}$, $\text{pH}=9.0$,预处理时的曝气气速 $V=1.5 \text{ m}^3/\text{min}$,预处理时间 $t_{\text{pre}}=6 \text{ h}$,过氧化氢投加量 $D_{\text{hyp}}=47.2 \text{ g/L}$,紫外线辐射强度 $R=750 \mu\text{W}/\text{cm}^2$,紫外线波长比例60% 185 nm+40% 254 nm,臭氧投加速率 $D_{\text{ozone}}=60 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$,反应时间 $t_{\text{rea}}=60 \text{ min}$ 。

1.3 分析仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS), Agilent 7890A-5975C,美国Agilent;pH计,PHSJ-3F型,上海雷磁;紫外线测光表,UVX-254型,深圳恩慈;紫外可见分光光度计,HP8453E,美国Agilent。

偏二甲胍,江西蓝星星火有限公司,质量分数

99.59%;无水胍,北京航天试验技术研究所,质量分数99.67%;甲基胍,北京航天试验技术研究所,质量分数99.31%;单推-3,北京航天试验技术研究所,胍质量分数67.37%,硝酸胍质量分数23.34%;各污水样品采用反渗透水配制。过氧化氢,质量分数30%,分析纯,上海桃浦化工厂;氢氧化钠,分析纯,天津北联试剂厂;甲醇,色谱纯,Tritical公司。

1.4 分析方法

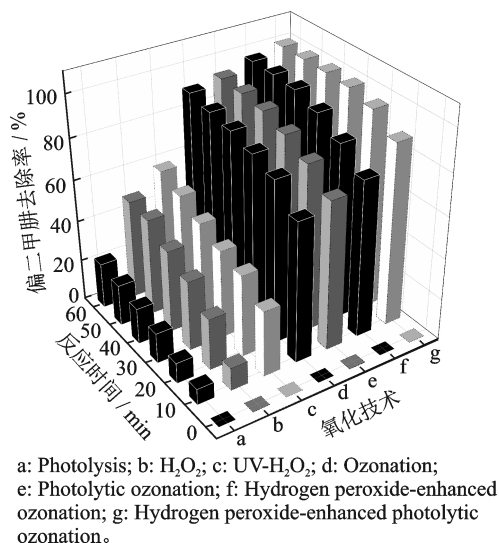
偏二甲胍及其氧化中间产物的分析采用GC-MS分析,使用Agilent 7693A自动进样器;DB-1701ms色谱柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)。分析条件:进样量 $1 \mu\text{L}$,分流进样,分流比1:40;载气流速 $1 \text{ mL}/\text{min}$;进样口温度 200°C ;柱箱程序升温: 50°C 保持5 min,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 160°C ,保持3 min;EI离子源电子能量70 eV;离子源温度 230°C ;质量扫描范围:29~280 amu。

pH值采用pH计测定^[20],紫外线辐射强度采用紫外线测光表测定^[21]; H_2O_2 浓度采用碘量法测定^[22],COD值采用高锰酸钾法测定^[23]。

2 结果与讨论

2.1 不同氧化技术对胍类的降解效果

在开始工艺参数的功能评估之前,完成了一系列实验,比较通过不同氧化技术降解偏二甲胍的去除效率。图2,3分别显示了不同氧化技术中偏二甲胍去除率和COD去除率随反应时间的变化。

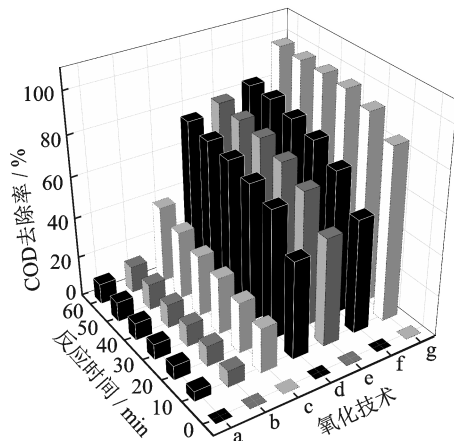


a: Photolysis; b: H_2O_2 ; c: $\text{UV}\text{-}\text{H}_2\text{O}_2$; d: Ozonation; e: Photolytic ozonation; f: Hydrogen peroxide-enhanced ozonation; g: Hydrogen peroxide-enhanced photolytic ozonation.

图2 不同氧化过程中偏二甲胍的降解效率对比

Fig.2 Comparison of UDMH removal efficiency with different oxidation technologies

由图2,3数据可知,在UV辐射下直接光解和只使用过氧化氢氧化时,UDMH和COD去除率都很低,分别为22.08%,10.00%和48.19%,12.98%。



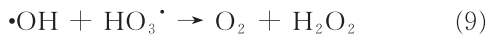
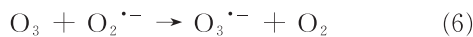
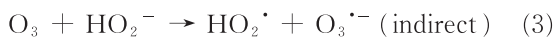
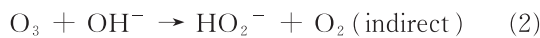
a: Photolysis; b: H_2O_2 ; c: UV- H_2O_2 ; d: Ozonation; e: Photolytic ozonation; f: Hydrogen peroxide-enhanced ozonation; g: Hydrogen peroxide-enhanced photolytic ozonation.

图3 不同氧化过程中COD去除率对比

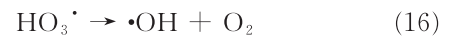
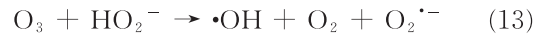
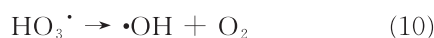
Fig.3 Comparison of COD removal efficiency with different oxidation technologies

使用过氧化氢增强光解过程, 60 min内UDMH的降解为58.78%, 但COD去除率仍低于40%, 过氧化氢增强光解行为相当缓慢, 需要更多的反应时间才能完成污染物的降解。此外, 虽然在后4组氧化实验中, UDMH的降解率都达到了90%以上, 但臭氧化、光解臭氧化(UV/ O_3)以及过氧化氢增强臭氧化($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)在60 min时COD的去除率分别为75.71%, 80.76%和84.18%。而过氧化氢增强光解臭氧化技术可在60 min内使其降解效率达到98.62%。

图2, 3的结果证实了预期, 即胍类的降解可能主要归因于 $\cdot\text{OH}$ 氧化。事实上, $\cdot\text{OH}$ 的形成来自一系列复杂的基质反应, 包括含有分子臭氧的水溶液中的引发, 传播和终止步骤, 产生 $\text{HO}_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} , $\text{O}_3^{\cdot-}$, HO_3^{\cdot} , $\text{O}^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等中间体, 如式(1—9)所示。

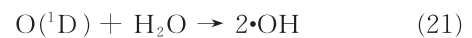
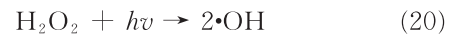
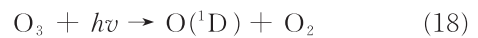


上述这些新物种可与臭氧或彼此反应, 或分解形成 $\cdot\text{OH}$, 如式(10—17)所示。



但是, 通过上述过程产生 $\cdot\text{OH}$ 的效率并不高, 必须通过其他氧化技术的联用提高系统的效率。

在光解臭氧化中, 臭氧光解量子产率和摩尔吸光系数在185 nm区域非常显著。光解臭氧化过程中胍类降解效率的增加与185和254 nm紫外线辐射对臭氧分子的光解作用有关。臭氧会吸收一些入射光子, 这种吸收导致臭氧分解成原子氧和 H_2O_2 , 通过随后的反应形成新的活性物质, 并导致目标污染物的降解增强。如方程(18—22)所示。



如图2所示, 使用过氧化氢增强的光解臭氧化的胍类的降解效率(在60 min时为100.00%)明显高于其他氧化技术的降解效率。该结果表明使用过氧化氢增强的光解臭氧化, 利用臭氧捕获光生电子及产生羟基自由基的效率更高, 胍类降解显著增加, 在60 min时COD去除率达到98.62%, 分别比使用紫外光解或臭氧化获得的结果高88.62%和24.91%。该结果表明, 过氧化氢引发和促进光解臭氧化之间的协同效应, 增强了胍类的有效降解。

2.2 过氧化氢的影响

以 $C_{\text{UDMH}}=5000 \text{ mg/L}$ 的废水为例, 将1.0 L废水中的UDMH完全矿化的理论需氧量为1.17 mol, 则需要过氧化氢的质量为39.63 g, 即理论投加量为132.08 g/L。 D_{hyp} 对废水中COD去除率的影响如图4所示。当 $D_{\text{hyp}}=47.2 \text{ g/L}$ 时, 系统中COD去除率达到了63.4%, 实验中 H_2O_2 并不需要将UDMH完全矿化, 此时液相中剩余的 H_2O_2 为投加量的54.3%。 O_3 和 H_2O_2 的投加量之比在1.4:

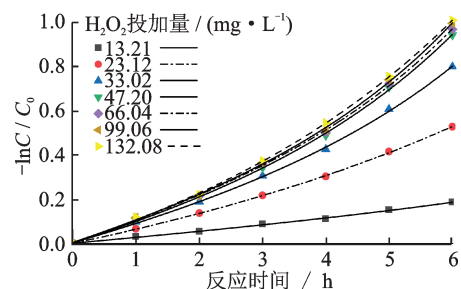


图4 过氧化氢投加量对COD去除率的影响

Fig.4 Influence of D_{hyp} on COD removal efficiency

1~0.9:1之间最佳,在预处理后 H_2O_2 的剩余量与 O_3 投加量之比可维持在1:1~0.5:1之间。

2.3 紫外线的影响

2.3.1 紫外线波长比例的影响

不同的紫外线波长比例会与体系中 O_3 和 H_2O_2 产生不同的协同作用^[17],在实验中,将185 nm的紫外线和254 nm的紫外线相结合,通过实验不同的组合寻找最优比例, $t_{\text{rea}}=60$ min时,不同紫外线波长比例组合对COD去除率的影响如图5所示。

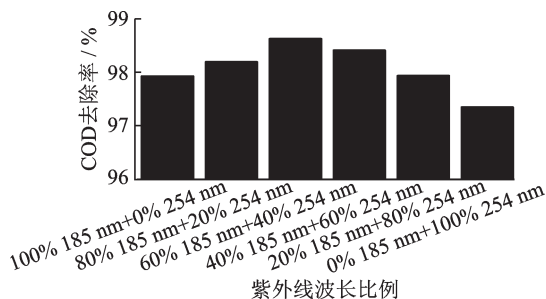


图5 紫外线波长比例对COD去除率的影响

Fig.5 Influence of UV type on removal efficiency of COD

由图5可知,当波长185 nm的紫外线和波长254 nm的紫外线比例为3:2时,COD去除率最高,随着单一波长的紫外线比例提高,氧化效率逐步下降,这是由于单独的光催化效率不如UV与 O_3 和 H_2O_2 协同氧化能力高。

2.3.2 紫外线辐射强度的影响

采用串联电位器的方法调节紫外线辐射强度, R 的变化对COD去除率的影响如图6所示。

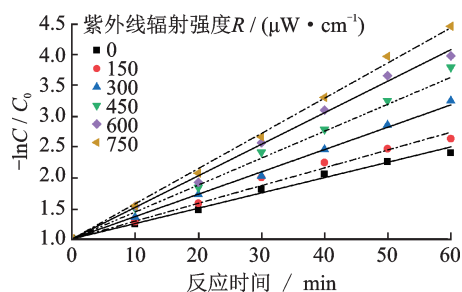


图6 紫外线辐射强度对COD去除率的影响

Fig.6 Influence of R on removal efficiency of COD

由图6可知,COD去除率随 R 的提高而提高, $R=750 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时,60 min后COD去除率可以达到98.62%。在氧化体系中, O_3 和 H_2O_2 可以吸收UV形成 $\cdot\text{OH}$,紫外线是体系中 $\cdot\text{OH}$ 形成的必要启动子,因此,紫外线辐射强度 R 越高,它释放的光子就越多,更多的自由基就会越多。因此,将紫外线辐射强度保持在汞齐灯所能达到的最高水平是很必要的。

2.4 臭氧的影响

在没有液体流量进出时,整个过程中只有气体的进出,如式(23)所示,根据Henry定律^[24]可推得液体传质系数 K_L 为

$$K_L \cdot \frac{\sigma}{d_b} \cdot \frac{Q_g}{V_b} \cdot (C_g \cdot \text{HR} \cdot T - C_{\text{ozone}}) = -Q_g \cdot \frac{dC_g}{dh} \quad (23)$$

利用边界条件($h=0, C_g=D_{\text{ozone}}$),可求得解析解,即达到稳定状态时的液相臭氧浓度 C_{ozone} 为

$$C_{\text{ozone}} = \frac{\sigma \cdot K_L \cdot Q_g \cdot \text{HR} \cdot T \cdot D_{\text{ozone}}}{\sigma \cdot K_L \cdot Q_g + K_d \cdot A \cdot V_b \cdot d_b} \cdot \exp\left(\frac{-\sigma \cdot K_L \cdot K_d \cdot A \cdot \text{HR} \cdot T \cdot h}{\sigma \cdot K_L \cdot Q_g + K_d \cdot A \cdot V_b \cdot d_b}\right) \quad (24)$$

到达稳定状态后,如果忽略臭氧的自衰减系数($K_d=0$),则式(24)可简化成 $C_{\text{ozone}} = D_{\text{ozone}} \cdot \text{HR} \cdot T$ 。

也就是说,反应体系中的臭氧浓度仅由 D_{ozone} , Henry常数和 T 决定,与反应器尺寸、进气流量、气泡粒径等因素无关。

所以在实验中Henry常数和 T 恒定的条件下,仅关注 D_{ozone} 对废水中COD降解的影响,其关系如图7所示。

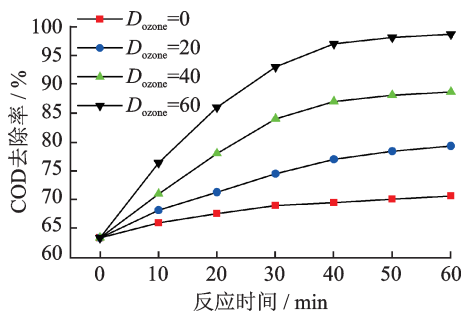


图7 臭氧投加速率对COD去除率的影响

Fig.7 Influence of dozone on removal efficiency of COD

在联合氧化体系中,UDMH及其中间产物的氧化主要是靠 $\cdot\text{OH}$,在UV辐射下, O_3 可以和 H_2O 反应产生 H_2O_2 ,同时 H_2O_2 吸收UV产生 $\cdot\text{OH}$, O_3 也可以和 H_2O_2 或 HO_2^- 反应产生 $\cdot\text{OH}$ 。随着 D_{ozone} 的提高,体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 的量也逐步增加,COD去除率就逐步提高。

2.5 初始质量浓度的影响

UDMH初始质量浓度对COD去除率的影响如图8所示。

随着初始浓度的上升,COD去除率逐步下降,但是在给定的时间间隔内,氧化COD的绝对数量增加了。当UDMH的初始浓度从1 500 mg/L增加至10 000 mg/L时,在60 min时被氧化的COD绝对数量为4 838.2和32 132.1 mg。这一现象可能是由于中间产物的生成,它们在最开始UDMH浓度较高时充当了羟基自由基的清除者,从而降低

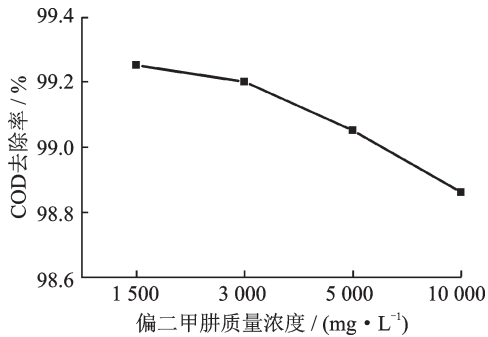


图8 UDMH初始质量浓度对COD去除率的影响
Fig.8 Influence of cozone on removal efficiency of COD
了氧化反应的速度。

2.6 反应体系在不同水质条件下的降解效果评价
在各发射场使用的不同水样中存在各种不同的无机和有机组分,这些组分会影响过氧化氢增强的光解臭氧化过程的降解效率。尽管在使用反渗透水的氧化过程中对胍类具有高降解效果,但是必须测量其不同水基质中的性能,以保证其在更大的技术规模上推广应用。因此,为了评估过氧化氢增强的光解臭氧化过程在胍类降解中的能力,使用了4种不同类型的水(去离子水、反渗透水、生活自来水和地下水)。这些水的主要特征如表1所示。

表 1 不同类型水的物理化学特性

Tab. 1 Main chemical and physical composition features of different water samples

不同水质 样品	物理化学性质									
	pH	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	DO质量 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	TDS质 量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD质 量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cl^- 质量 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NO_3^- 质 量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NO_2^- 质量 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NH_4^+ 质量 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Fe质量浓 度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
去离子水	7.221	11.7	0.00	90.7	0.05	0.04	0.004	<0.005	<0.01	
反渗透水	7.825	123.0	0.00	226.1	0.81	9.83	0.015	<0.005	<0.01	0.01
生活自来水	8.045	322.0	1.94	288.0	1.66	16.63	16.990	<0.005	1.66	0.31
地下水	7.581	1 205.0	0.86	456.0	0.86	26.88	2.690	<0.005	0.05	0.18

表2列出了使用不同水质样品获得的UDMH降解速率常数。

表 2 不同类型水样品中COD降解情况

Tab. 2 Influence of water samples on the removal of COD

不同水质样品	COD去除 率/%	表观反应速率 常数/ s^{-1}	R^2
去离子水	98.93	2.871	0.999 6
反渗透水	98.62	2.860	0.998 0
生活自来水	96.89	2.809	0.984 6
地下水	97.43	2.828	0.993 8

如表2所示,去离子水与其他水相比,降解效率最高,胍类推进剂的降解受限于其他水质样品,COD降解效率从去离子水的98.93%降至生活自来水的96.89%。胍类推进剂降解效率的降低可能

是不同水基质中存在无机离子或有机基团的结果,在降解中有机物质会起辐射过滤器的作用,从而阻碍自由基的产生,进而降低降解速率常数。此外,自由基和目标污染物可被水中存在的硝酸盐或亚硝酸盐清除,形成各自的自由基,低于羟基自由基的氧化电位。因此,水中存在几种典型的无机离子也是降解速率降低的关键因素。

2.7 反应体系对不同胍类降解效果评价

为验证反应体系的有效性,在最佳反应条件下(使用反渗透水)评估了过氧化氢增强的光解臭氧化技术对不同胍类推进剂污水的降解效果,每种污水实验做3次,结果取平均值。在表3中列出了4种胍类推进剂污水在降解后的关键参数评价以及所得到的表观反应速率常数、降解效率及其相应的回归系数。

表 3 不同胍类推进剂降解情况

Tab. 3 Typical characteristic of Hydrazine Fuels wastewater degradation

样品	降解参数评价									R^2
	pH	污染物 去除 率/%	COD 去除 率/%	NO_3^- 质 量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NO_2^- 质量 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NH_4^+ 质 量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	甲醛质量 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氰化物质量 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	表观反应 速率常数/ s^{-1}	
UDMH	7.221	100.00	98.62	10.70	0.076	20.04	0.55	0.017	2.860	0.998 0
MMH	7.825	100.00	99.17	6.10	0.031	9.83	0.43	<0.001	2.876	0.999 1
HA	8.045	100.00	99.94	0.52	<0.003	6.63	<0.05	<0.001	2.898	0.994 5
DT-3	6.704	94.39	93.25	304.30	<0.003	6.54	<0.05	<0.001	2.673	0.989 3

由表中数据可知,因DT-3中存在约25%的硝酸胂,物理化学方法较难将其降解,所以降解效果不理想,除此以外,该方法对于其他胂类推进剂的降解效果很理想。不同胂类的降解速率常数和降解效率随着降解难度一致地降低。表明相应的活性物质在胂类降解中的作用。总的来说,本文的研究与先前的研究结果一致。

3 结 论

(1)增加过氧化氢投加量、紫外线辐射强度、臭氧投加速率,选择适当的紫外线波长比例及杂质较少的水均能提高污水中胂类推进剂的降解速率,而污水浓度对于胂类推进剂的降解影响不大。

(2)反应的最佳工艺条件为:在反应温度 $T=30.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9.0$ 时, $D_{\text{hyp}}=47.2\text{ g/L}$, 紫外线辐射强度 $750\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 紫外线波长比例 $185\text{ nm}:254\text{ nm}=3:2$, 臭氧投加速率 $60\text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$, 反应时间 60 min 时, 处理 $5\text{ }000\text{ mg/L}$ 质量浓度的污水时, COD 去除率分别可达到 98.62% (UDMH), 99.17% (MMH), 99.94% (HA) 和 93.25% (DT-3)。

(3)过氧化氢增强光解臭氧氧化过程适用于所有胂类推进剂污水的处理,各污水的降解均符合拟一级反应动力学过程,反应的表现速率常数分别为 2.860 s^{-1} (UDMH), 2.876 s^{-1} (MMH), 2.898 s^{-1} (HA) 和 2.673 s^{-1} (DT-3)。

参考文献:

- [1] XIA B L, WANG L, LIU Y. Experimental study on combined process of EOW and MBR for treatment of UDMH wastewater [J]. Advanced Materials Research, 2011(343/344):303-306.
- [2] LIANG M L, WU M, NI H, et al. Catalyst for the Degradation of 1,1-dimethylhydrazine and its by-product n-nitroso dimethylamine in propellant wastewater[J]. RSC Advances, 2016, 6(7):5677-5687.
- [3] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 229.2—2010, 工作场所职业病危害作业分级 第2部分:化学物[S]. 2010.
- [4] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 230—2010, 职业性接触毒物危害程度分级[S]. 2010.
- [5] TORABI A M, GHIAEE R. Decontamination of unsymmetrical dimethylhydrazine waste water by hydro-dynamic cavitation-induced advanced Fenton process [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015, 23:257-265.
- [6] MANDAL T, MAITY S, DASGUPTA D, et al. Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment[J]. Desalination, 2010, 250(1):87-94.
- [7] POYATOS J M, ALMECJA M C, Torres J C, et al. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: tate of the art [J]. Water Air Soil Pollut. 2010, 205(1/2/3/4):187-204.
- [8] ANGAI M T, GHIAEE R. Decontamination of unsymmetrical dimethylhydrazine waste water by hydro-dynamic cavitation-induced advanced Fenton process [J]. Ultrasonics sonochemistry, 2015, 23:257-265.
- [9] 张淑娟, 陈啸剑, 吴婉娥, 等. 微波强化 Fenton 降解偏二甲胂废水[J]. 含能材料, 2013, 21(4):455-459. ZHANG Shujuan, CHEN Xiaojian, WU Wane, et al. Degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine with microwave enhanced fenton [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2013, 21(4):455-459.
- [10] 贾琰, 贺亚南, 梁峰豪, 等. ZnO/Pd 光催化降解偏二甲胂废水[J]. 含能材料, 2014, 22(4):554-558. JIA Ying, HE Yanan, LIANG Fenghao, et al. Photocatalytic degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine wastewater by UV-fenton process [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2009, 17(3):365-368.
- [11] LUCAS M S, PERES J A, PUMA G L, et al. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O_3 , O_3/UV and $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics [J]. Separation and Purification Technology, 2010, 72(3):235-241.
- [12] CAO J, XIONG Z, YUAN Y, et al. Treatment of wastewater derived from dinitrodiacophenol (DDNP) manufacturing by the Fe/Cu/ O_3 process [J]. RSC Advances, 2016, 6(97):94467-94475.
- [13] LEE Y, GERRITY D, LEE M, et al. Organic contaminant abatement in reclaimed water by UV/ H_2O_2 and a combined process consisting of $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ followed by UV/ H_2O_2 : Prediction of abatement efficiency, energy consumption, and byproduct formation [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(7):3809-3819.
- [14] SHANG N C, CHEN Y H, MA H W, et al. Oxidation of methyl methacrylate from semiconductor wastewater by O_3 and O_3/UV processes [J]. Journal of hazardous materials, 2007, 147(1/2):307-312.
- [15] PARK J Y, LEE I H. Decomposition of acetic acid by advanced oxidation processes [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2009, 26(2):387-391.
- [16] JEONG J, JURNG J, JIN S, et al. Optimization of

- the removal efficiency of nitrogen oxides in the air using a low-pressure Hg lamp [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2008, 197(1):50-54.
- [17] MERENYI G, LIND J, NAUMOV S, et al. Reaction of ozone with hydrogen peroxide (peroxone process): A revision of current mechanistic concepts based on thermokinetic and quantum-chemical considerations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(9): 3505-3507.
- [18] 张海军, 常彦龙, 裴奔, 等. 一种含偏二甲肼的废水的处理方法: CN 104355443 A[P]. 2015.
- [19] 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 Zelong, ZHANG Liqing, 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.
- [20] 国家环境保护局.GB 6920—1986,水质 PH值的测定 玻璃电极法[S].1986.
- [21] 国家质量监督检验检疫总局.QBT 2989—2008,紫外线高压汞灯紫外辐照度及电参数测量方法[S].2008.
- [22] 国家卫生和计划生育委员会.GB 5009.226—2016,食品安全国家标准 食品中过氧化氢残留量的测定[S]. 2016.
- [23] 国家环境保护局.GB 11914—1989,水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法[S].1989.
- [24] HENRY W. Experiments on the quantity of gases absorbed by water at different temperatures and under different pressures[J]. *Phil Trans R Soc*, 1803, 93: 269-274.

(编辑:夏道家)