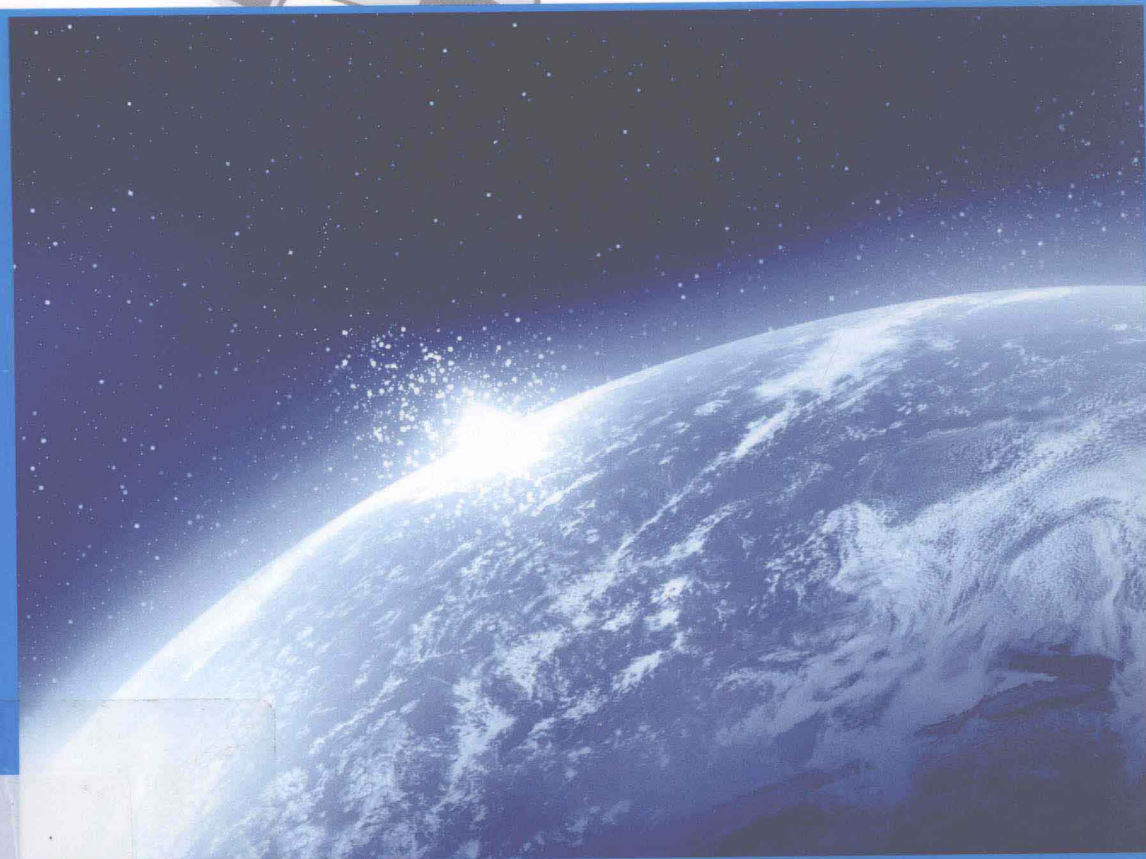




航天肼类燃料的 光催化处理技术 HYDRAZINE

HANGTIAN JINGLEI RANLIAO DE
GUANGCUIHUA CHULI JISHU

贾瑛 许国根 著



中国环境科学出版社

航天肼类燃料的光催化 处理技术

贾瑛 许国根 著

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

航天肼类燃料的光催化处理技术/贾瑛, 许国根著. —北京: 中国环境科学出版社, 2011.9

ISBN 978-7-5111-0696-4

I. ①航… II. ①贾…②许… III. ①光催化—应用—航天器—液体燃料 IV. ①V511

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 184184 号

责任编辑 孔 锦
责任校对 扣志红
封面设计 彭 杉

出版发行 中国环境科学出版社
(100062 北京东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
联系电话: 010-67112765 (总编室)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店
版 次 2011 年 9 月第 1 版
印 次 2011 年 9 月第 1 次印刷
开 本 787×960 1/16
印 张 11.5
字 数 220 千字
定 价 42.00 元

【版权所有。未经许可请勿翻印、转载, 侵权必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

前 言

可持续发展已成为全球发展中共同面临的问题，我国在这方面所面临的挑战尤为严峻。我们在享受经济高速增长的同时，同样也面临着中国历史上规模最大、涉及面最广、后果最严重的能源短缺和环境污染问题。要进行废弃物、排放物的治理和循环再生，减少资源的消耗和环境污染并非易事。在众多的环境污染治理技术中，近年来发展起来的以半导体金属氧化物为催化剂的光催化技术，以其室温深度反应和可以直接利用太阳能作为光源来驱动反应等独特性能，为我们提供了一种理想的利用能源和治理环境污染的方法。重视和加强这方面的研究工作对保护生态环境，促进国民经济可持续发展具有重要意义。

光催化技术具有氧化分解有机污染物、还原重金属离子、除臭、防腐、杀菌等多方面功能。自 1976 年 Carey 首创性地利用光催化剂氧化分解水中的有机污染物联苯和氧化联苯以来，至 20 世纪 90 年代，20 多年间发表了大量有关光催化剂将环境中的有害物质分解成无害物质的报告。1993 年东京大学教授 Fujishima 和 Honda 提出将 TiO_2 光催化剂应用于环境净化的建议，并很快兴起了研究热潮。近几年，利用纳米二氧化钛光催化剂成膜后的超亲水性和光催化活性，研制开发具有自清洁和光催化性能的纳米光催化膜功能材料，给纳米光催化技术的基础研究和开发应用注入了新的活力，使纳米光催化成为近年来国际上最活跃的研究领域之一，一个以纳米光催化技术为核心的高新技术产业正在逐步形成。

肼类污染物是指以偏二甲肼为代表的火箭燃料排放到环境中所形成的废水、废气。由于肼类污染物的特性，它们的处理存在一定的难度，一般的处理技术，并不能达到较好的处理效果。通过我们这几年的研究发现，光催化技术可以较为彻底地分解各种肼类燃料，有较高的性价比。为了更好地推广光催化技术在肼类燃料以及其他污染物处理中的应用，我们不畏浅陋，对有关光催化技术的资料以及我们的研究成果进行了收集、整理和总结，尝试完成了本书。

本书共分 5 章，第 1 章为肼类燃料废水概述；第 2 章为肼类燃料废水光催化处理技术基本理论；第 3 章为肼类燃料废水光催化处理技术；第 4 章为肼类燃料光催化处理技术工程实践；第 5 章为肼类燃料废水处理技术发展概况。本书参阅了国内外有关光催化

方面的文献资料,融入我们在光催化领域的一些研究成果,对光催化的基本原理,光催化材料的结构、制备、表面性能及改性等基础性知识做了较全面系统的论述,并详细介绍了光催化技术在肼类燃料污染物处理中的应用情况。希望通过本书将国内外光催化领域的主要发展动向和作者多年的研究成果与读者交流,以促进光催化技术在我国环境保护方面得到更大的应用。

由于光催化理论和技术涉及多学科,新成果、新应用不断涌现,再加上作者水平有限,书中难免有错误和不妥之处,敬请读者批评指正。

本书的出版得到了第二炮兵工程学院“2110工程”的资金资助和科研部的大力支持,得到了第二炮兵工程学院五系领导的指导和帮助,也得到了第二炮兵推进剂分析中心很多同人的热情支持和技术帮助。感谢二炮液体推进剂分析中心主任王焯军教授的大力支持。研究生梁亮、李毅、刘田田、熊磷等完成了一部分实验工作及章节的撰写,在此一并表示诚挚的感谢。

作 者

2011年6月于西安

目 录

1 肟类燃料废水概述	1
1.1 肟类燃料废水的特征	1
1.2 肟类燃料废水的来源及危害	3
1.3 肟类燃料废水的治理现状	6
1.4 肟类燃料废水的排放标准	15
2 肟类燃料废水光催化处理技术基本理论	16
2.1 光催化降解偏二甲肟的反应机理	17
2.2 光催化反应动力学	25
2.3 光催化反应的影响因素	32
2.4 光催化反应中间产物及规律	54
3 肟类燃料废水光催化处理技术	59
3.1 光催化技术的应用	60
3.2 提高 TiO_2 光催化活性的途径	64
3.3 TiO_2 的固定化	69
3.4 肟类燃料废水的光催化处理技术	72
3.5 肟类燃料的其他光催化处理技术	94
4 肟类燃料光催化处理技术工程实践	154
4.1 光催化处理装置	155
4.2 光催化剂固定化	156
4.3 TiO_2 活化温度	157
4.4 紫外灯最佳作用距离	158
4.5 光催化处理工艺最优化	158
4.6 紫外诱导氯化法处理偏二甲肟废水工艺	164

5 肼类燃料废水处理技术发展概况	168
5.1 生物处理法	168
5.2 超临界水氧化处理法	170
5.3 光催化反应的新发展	174
参考文献	176

1 肼类燃料废水概述

肼类燃料是指以偏二甲肼为代表的一类火箭液体推进剂。推进剂是把航天器推送到目的地以及把人类送到宇空间的高能物质。以物质在火箭发动机中发生化学反应（燃烧）放出的能量作为能源，利用化学反应（燃烧）的产物作为工质的一种推进方式，称为化学推进。在化学推进中，参加化学反应（燃烧）的全部组分统称为化学推进剂。根据参加化学反应的这些组分在通常条件下所呈现的物理状态，可以把化学推进剂分成液体推进剂、固体推进剂、固液推进剂和液固推进剂。到目前为止，实际使用的主要是液体推进剂和固体推进剂。

液体推进剂按其化学组成可以分为单组元、双组元和三组元液体推进剂。单组元液体推进剂具有燃烧剂兼氧化剂的性能，可以单组分使用；双组元液体推进剂由燃烧剂和氧化剂两个组元组成；在双组元液体推进剂中加入能提高推进剂能量的第三组分如铍、铝等就构成三组元液体推进剂。肼类燃料属于双组元液体推进剂中的燃烧剂。

推进剂是火箭发动机的能源，是宇航事业发展的重要物质基础。因此随着航天事业的发展，拥有航天技术的国家对火箭推进剂的应用越来越广，对其研究也越来越深入。不仅对推进剂的种类、性能、推力、使用条件、安全防护等方面进行了深入的探讨和研究，而且对其自身的毒性和推进剂对环境的影响也给予充分的重视。

研究表明^[1]，迄今为止，国内外所使用过的固、液推进剂中，除液氢、液氧外，都具有不同程度的毒性，给操作人员和环境带来不同程度的危害和污染。

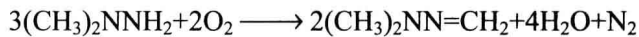
1.1 肼类燃料废水的特征

偏二甲肼的分子式为 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ （Unsymmetrical Dimethyl Hydrazine, UDMH），是一种易燃、易挥发，具有类似氨的强烈鱼腥味的无色透明液体。作为推进剂它具有推力大、性质稳定等特性，但它有中等偏高的毒性，可通过注射、吸入、皮肤染毒和消化道吸收引起急性中毒，并且有较强的致突变效应。UDMH 水中最高允许浓度为 0.1 mg/L ，空气中最高允许浓度为 1.2 mg/m^3 。

偏二甲肼既是一种弱有机碱，也是一种还原剂，它与水作用生成共轭酸和碱，与多种有机酸反应生成盐。偏二甲肼与空气中的二氧化碳作用生成白色的碳酸盐沉淀：



废水中释放的偏二甲肼蒸汽在常温下能被空气缓慢氧化，其氧化产物主要为偏腈、水和氮：



该反应比较复杂，除以上主要产物外，还有少量的氨、二甲胺、亚硝基二甲胺、重氮甲烷、氧化亚氮、甲烷、二氧化碳、甲醛等。

偏二甲肼与许多氧化物如次氯酸钠、高锰酸钾等的水溶液发生强烈反应并放出热量。该反应的另一个特点是反应过程中溶液的颜色发生变化，溶液颜色由无色→淡黄→黄→淡红→红→淡黄→无色。

偏二甲肼是易燃液体，在常温下能与强氧化剂如硝酸、四氧化二氮、高浓度过氧化氢反应而自燃，作为推进剂在航天工业中被广泛应用。

推进剂废水是推进剂的主要污染源，因为当推进剂发生跑、冒、滴、漏等情况或发生事故时，采用的应急措施往往是用大量的自来水冲洗。因此，航天推进剂废水往往具有以下特征。

（1）污水中的污染物成分复杂

由于废水来源不同，废水中污染成分差异很大，既有毒性很强的，也有毒性一般的污染物。一般来说，当推进剂废水来自于同一个地方如库房的洗消，则废水中的成分较为单一；而当不同来源的推进剂废水混合于一个废水处理池时，则成分就较为复杂，既有原有的推进剂，也有它们的降解产物或相互反应的产物。例如某试车台废水中的主要有毒成分为偏二甲肼、亚硝基二甲胺、硝基甲烷、四甲基四氮烯、氢氰酸、有机腈、氰酸、甲醛、二甲胺、偏腈、胺类等。其中甲醛、甲胺、二甲胺、亚硝基等均为偏二甲肼降解的中间产物，而二硝基二甲胺是世界卫生组织公认的致癌物质。

（2）废水水量及其浓度变化较大

推进剂废水的水量和浓度与废水的来源有直接关系。试车台、航天器发射场、贮存场所等都会产生数量不等的推进剂污液，当用自来水处理时，便产生不同数量的推进剂废水以及不同浓度的污染物。大量的统计数字表明，对于试车台来说，一般大型试车台每次试车产生的废水量为 1 000~2 000t，废水中的偏二甲肼的含量为 50~200mg/L；小型试车台每次产生污水 10t，污水中偏二甲肼含量为 1 500~2 000mg/L；而对于跑、冒、滴、漏等情况产生的废水数量则相对要少得多^[1]。

(3) 污染源有一定的随机性

由于有时推进剂应用、运输及贮存场合不能事先确定,因此推进剂污染源有一定的不确定性。

1.2 肼类燃料废水的来源及危害

1.2.1 肼类燃料废水的来源

肼类燃料废水主要来自于运输、转注、加注、发射、贮存环节的污染。

(1) 试车台产生的废水

火箭发动机点火试车时,由于氧化剂和燃烧剂不可能同时进入发动机,因此在发动机点火前总会有一种推进剂过剩。试车结束时,管道中过剩推进剂的一部分将会随消防水进入导流槽而产生推进剂废水。

(2) 火箭发射产生的废水

火箭点火发射后,推进剂在很短的时间内燃烧掉,产生大量的燃气,同时燃烧温度可达 1000°C 以上。为了防止高温对设备的腐蚀,在发射架的下部安装多环冷却水喷管。在火箭点火的同时,冷却水环管喷水形成水幕,不仅能保护发射设备,而且能够吸收部分高温燃气,缓解燃气对大气的污染,这部分冷却水就形成了推进剂废水。

由于冷却水溶解了部分燃气,使废水中含有氧化剂与燃烧剂的高温燃烧产生和未完全燃烧的剩余推进剂残物,这种废水的成分比较复杂。

(3) 推进剂槽车、贮罐、管道的洗消废水

在推进剂的运输、使用、贮存过程中都需要用适当的消洗剂对槽车、贮罐、管道等设备中残留的推进剂进行多次的冲洗,会产生数量不等的废水,其成分视消洗剂而定。

(4) 推进剂库房地面清洗的废水

由于推进剂的腐蚀作用以及设备的老化,有时会造成阀件、泵、法兰等密封部件密封不严,发生推进剂滴漏现象。对于推进剂少量滴漏通常采用自来水冲洗。依据推进剂不同,产生不同种类的推进剂库房地面废水。

(5) 推进剂泄漏事故的洗消废水

推进剂一旦发生泄漏事故时,为防止其对操作人员的危害和环境的污染,最常采用的措施是用自来水冲洗,必要时再加上消洗剂进行冲洗。消洗过程便产生数量不等的推进剂废水。

1.2.2 肼类燃料废水的危害

推进剂废水中含有多种有毒物质，对操作人员和环境的危害必须引起足够的重视。为了减少和治理推进剂污染，国内外环境工作者对推进剂的毒性、毒理、对环境的污染情况等进行了广泛的调查和研究。

(1) 肼类燃料的毒性

按毒性分类，肼类燃料中除一甲基肼外，其余肼类均属中等毒性，对不同动物、不同中毒途径的急性毒性见表 1-1 和表 1-2。

表 1-1 肼类燃料的急性毒性 (LD₅₀) 单位: mg/kg

动物	中毒途径	肼	一甲基肼	偏二甲肼
小白鼠	静脉	57±5.4	33±5.4	250±19
	腹腔	62~94	29~32	125~290
大白鼠	静脉	55±2.7	33±4.5	119±132
	腹腔	59~64	28~32	102~132
狗	静脉	25	12	60
兔	皮肤	94	96	1063

表 1-2 人员短时间暴露于偏二甲肼蒸气中产生的毒性反应

暴露时间/min	偏二甲肼浓度/(mg/m ³)	对人可能产生的毒性反应
5	10 000 (26 786)	痉挛与死亡
15	3 500 (9 375)	
30	1 800 (4 821)	
60	900 (2 410)	
5	2 400 (6 429)	明显的中枢神经极度兴奋或死亡
15	800 (2 143)	
30	400 (1 071)	
60	200 (536)	
5	1 200 (3 214)	眼、鼻黏膜轻微刺激或全身影响
15	400 (1 021)	
30	200 (536)	
60	100 (268)	
5	600 (1 607)	眼、鼻黏膜轻微刺激
15	200 (536)	
30	100 (268)	
60	50 (134)	

一甲基肟和偏二甲肟无明显蓄积性毒性，肟具有轻度蓄积性毒性。肟、一甲基肟和偏二甲肟都是中枢神经兴奋剂，小剂量增加中枢神经兴奋性，大剂量时引起癫痫样症状发作。肟除了可使中枢神经系统兴奋外，还有明显的中枢神经系统抑制作用。

肟明显损害肝脏引起脂肪肝；偏二甲肟轻度损害肝脏；一甲基肟不损害肝脏。一甲基肟破坏红细胞，引起血管内溶血；偏二甲肟具轻度溶血作用；肟对红细胞无明显损害作用。

一甲基肟损害肾功能，使中毒动物出现血尿或血红蛋白尿；肟对肾功能有损害作用；而偏二甲肟不损害肾。

高浓度的一甲基肟和偏二甲肟蒸气均可刺激呼吸道和损伤肺，严重者出现肺水肿。肟、一甲基肟、偏二甲肟全身中毒时，可出现剧烈流涎、恶心、顽固性反复呕吐和腹泻。肟、一甲基肟和偏二甲肟除可透过皮肤吸收而致全身中毒外，对局部皮肤可引起化学性灼伤。

肟、一甲基肟和偏二甲肟蒸气刺激眼睛。当液滴溅入眼内时，因碱性作用可损伤角膜和结膜引起溃疡、腐烂、充血和水肿。

试验表明，肟类燃料对动物具有致癌作用。这种致癌作用，有着明显的种株专一性和脏器的选择性，用量与中毒途径也有关。目前尚无流行病学材料表明肟类燃料对人的致癌性，因此可把肟类燃料认为是一种潜在性致癌物质。

肟类燃料对动物也具有致突变和畸胎的作用，但对人是否有此作用，现尚不清楚。

肟类燃料无论经何种途径染毒，在血液中的吸收、分布及消失速度均较快，肟在血液内的半衰期为 2~5h，一甲基肟为 5~7h，偏二甲肟约为 3h。

（2）推进剂废水对周围空气环境的影响

肟类燃料废水中的偏二甲肟等物质，由于沸点低、蒸气压高，再加上分子扩散等作用，可挥发到大气环境中。长期贮存偏二甲肟废水的污水池上部空间及环境，会造成空气中偏二甲肟富集。由于偏二甲肟的毒性，活动于该环境中的工作人员常常出现恶心、呕吐、食欲减少、全身乏力等症状。若操作人员长期活动于该环境中，空气中富集的偏二甲肟对人的中枢神经系统、消化系统、血液系统会造成损害。

（3）对农作物的影响

通过大量的调查研究和实验得知，偏二甲肟废水对农作物种子发芽无不良影响。用低浓度的偏二甲肟浇灌农作物反而可起到施肥的作用，对水稻生长有利。但是若浓度偏高或偏二甲肟在空气中富集而形成较高的浓度，对农作物的不良影响是明显的。例如试车台周围的果树，受到偏二甲肟的长期影响，产量明显减少。

（4）对地下水的影响

用偏二甲肟废水浇灌农作物时，水中的偏二甲肟除了被植物的根部分吸收外，土壤

颗粒的吸收和颗粒孔隙间的空气氧化作用也是存在的。吸附作用较强的是有机质土壤和黏土。对于砂质土壤其渗透性较强,当地下水水位较高时,对地表、地下水造成污染。但是,一般地下水井的取水点比较深,土壤的吸附能力较强,因此偏二甲肼对地下水水源的影响是较小的。

1.3 肼类燃料废水的治理现状

数十年以来,随着我国航天事业的发展,推进剂种类的不断增加,推进剂污染的防治技术也取得了很大发展。在推进剂废水处理方法和技术方面获得一系列科研成果,为我国的环保事业作出了应有的贡献。

1.3.1 氧化处理法

肼类燃料从化学属性分类,属于还原性物质。因此,许多环境工作者在寻找肼类燃料废水处理方法时,首先采用氧化法来破坏肼类化合物,使其向低毒、无毒方面转化,从而达到废水的净化和保护环境的目的。

目前,肼类燃料废水处理中使用的氧化剂种类很多,例如臭氧、过氧化氢、液氯、空气、次氯酸钠、漂白粉、漂粉清、二氧化氯等。综合各种氧化剂在处理肼类燃料中的效果和应用范围,臭氧法应用最广泛。

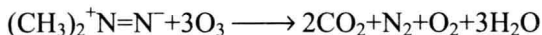
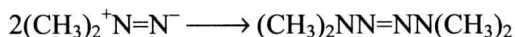
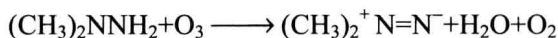
1.3.1.1 臭氧法

臭氧在常温常压下是一种淡黄色的气体。常温下臭氧在空气中自行分解为氧。臭氧在空气中的分解速度与空气的湿度、温度有关。空气的湿度越大,温度越高,其分解速度也越快。臭氧在水溶液中的分解速度比空气中快,在强碱性溶液中其分解速度更快,但是在酸性溶液中其分解速度明显缓慢。臭氧在水中的半衰期为 17 min。若水中有二氧化锰、铜等物质存在时,臭氧会加速分解。

臭氧是一种强氧化剂。在酸性介质中,臭氧的氧化还原电位是 2.07 V;在碱性介质中,其氧化还原电位是 1.24 V。由于臭氧具有很强的氧化能力,它可以同有机物、无机物、蛋白质进行氧化反应,可以把难以生物降解的物质氧化分解为可生物降解的物质。

臭氧在同无机物的反应中起氧化剂的作用。在大多数的反应中是臭氧分子中的一个氧原子参加反应;在与有机物的反应过程中,是臭氧分子同双键或三键的碳-碳化合物直接结合,生成臭氧化物。臭氧化物是一个不稳定化合物,在水解作用下进行分解,实现臭氧的氧化过程。

当用臭氧法处理肼类燃料废水时,肼类化合物与臭氧进行非常复杂的氧化—还原反应,其过程如下:



反应产生的中间产物还可以继续分解被臭氧所氧化。所以臭氧氧化分解偏二甲肼并不是一个简单的氧化过程，而是一个复杂的化学反应过程。该过程中，既存在偏二甲肼氧化分解产生一系列中间产物，又存在中间产物继续分解，中间产物之间、中间产物与偏二甲肼之间的反应。

由于臭氧氧化分解产生一系列中间产物，而某些中间产物的毒性并不低于偏二甲肼，因此在采用臭氧法处理偏二甲肼废水时，不但应检测偏二甲肼的氧化分解情况，而且更要注意一系列中间产物的氧化分解情况，这样才有可能使废水真正实现无害化。

研究表明影响臭氧法处理肼类燃料废水效果的重要因素是臭氧投配比、废水的 pH 值和反应时间。应根据废水的实际情况，通过实验确定这些工艺参数。

1.3.1.2 臭氧-紫外线联合处理肼类燃料废水技术

为了进一步去除臭氧分解偏二甲肼废水中产生的中间产物甲醛，采用紫外线与臭氧联合处理工艺。甲醛在紫外线的作用下与臭氧反应生成甲酸和氧气，甲酸进一步氧化成二氧化碳和水。

臭氧-紫外线联合处理肼类燃料废水的工艺如图 1-1 所示^[1]。

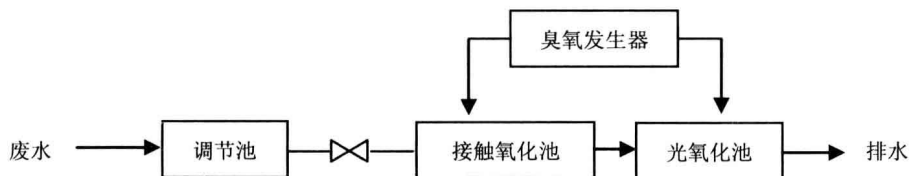


图 1-1 臭氧-紫外线联合处理肼类燃料废水工艺流程

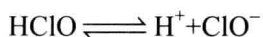
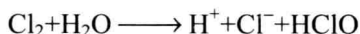
该方法具有污染物处理比较彻底，可以使废水中各项指标均达到国家排放标准；同时由于臭氧分解产生的是氧气，不产生二次污染问题；方法简单、便于操作、占地面积小等优点，已得到实际应用。

1.3.1.3 氯化法

氯和氯制剂是较强的氧化剂，它作为氧化剂和消毒剂广泛应用于给水消毒和污水处

理过程中。氯气在通常情况下是黄绿色、带强烈刺激性气味的气体，在水污染处理中实际使用的一般是瓶装氯气。

氯气能溶于水，其溶解度与压力及湿度有关。氯气溶于水并与水发生水解反应生成次氯酸：



次氯酸的离解与水的 pH 有关。当 pH 为 7.5 时，HClO 和 ClO^- 各占 50%。随着 pH 的提高， ClO^- 的浓度将越来越大，HClO 的浓度将相应地减少。

在水处理实践中，除可直接使用氯气，也可以用一系列氯制剂作为氧化剂，比较常用的氯制剂主要有漂白粉、次氯酸钠、二氧化氯等。

漂白粉常态下是白色粉末，保存时应注意避光以防失效。漂白粉是钙盐与次氯酸盐的混合物，稳定的漂白粉成分有：50% $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、30% $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 20% $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 。市售漂白粉有效氯的含量为 25%~30%。

次氯酸钠是继液氯之后应用非常广泛的一种氯制剂消毒剂。它除用于饮用水和游泳池水杀菌消毒之外，还应用于医院污水、生活污水和其他工业废水治理等工程。

次氯酸钠溶液在 pH=11 时最稳定，含有量为 160~180 g/L。次氯酸盐的饱和和强碱性溶液能保持两周，活性氯的浓度可达 100~180 g/L。次氯酸的生产现已实现产品系列化，有效氯的生产量在 50~2000 g/h 均有定型产品。由次氯酸钠发生器生产的次氯酸钠为淡黄色透明液体，pH=9.3~10，含有效氯 6~11 mg/L。

二氧化氯作为控制饮用水的味出现于 20 世纪 30 年代后期。随着二氧化氯制造技术逐步完善，尤其是工业化生产型二氧化氯发生器的出现，使它在 20 世纪 80 年代初进入了消毒剂的行列，并越来越受到人们的重视。

二氧化氯易溶于水，在室温及标准大气压下，在水中的溶解度为 2900 g/L。二氧化氯的水溶液在 pH=2 时最稳定，在碱性条件下，分解速度很快，反应停留在生成次氯酸盐的阶段。

二氧化氯是一种强氧化剂，它对废水中的硫化物、氰化物、铁、锰、酚、氯酚、硫醇、仲胺和叔胺均有降解作用。

氯制剂处理含胍类燃料废水时，在常温下 3~5 min 即可完成反应，在 0~5℃ 低温下反应略慢些，但相差不是很大。当原水浓度较高时（大于 100 mg/L），随反应过程的进行，废水有明显变红色再变黄色直至无色的颜色变化过程，这是胍在氧化剂的作用下逐步分解成一系列中间产物以及中间产物不断再分解的过程。

氯化处理后的含肼类废水，残余浓度很低，不易产生呼吸道和皮肤中毒。当用过量的次氯酸钙处理偏二甲肼废水时，主要生成物是甲醛、二甲基脒和四甲基四氮烯，不生成二甲基亚硝胺。

由于氯化法处理肼类废水的过程比较复杂，既有肼类化合物的氧化破坏，又有一系列中间产物的存在和进一步氧化分解。因此，氯化处理过的废水不应立即排放，应在观察池中存入 3~5 天。这样一方面可在观察池中进行自然净化；另一方面可继续抽样检测，以保证排放水无害。

氯化法处理肼类燃料废水，使用次氯酸钙时沉渣较多，使用次氯酸钠时污水中溶解盐类增加，因此使用氯气时应考虑过量投配时氯气逸出及贮存瓶氯气泄漏的安全问题。

氯化法处理肼类燃料废水的工艺流程如图 1-2 所示。

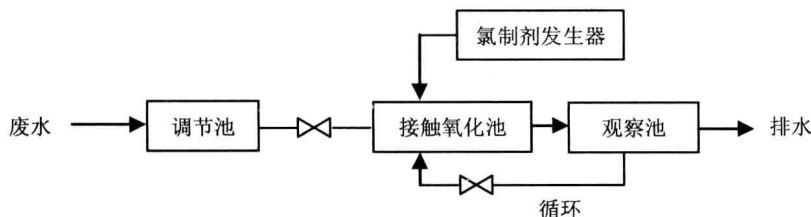
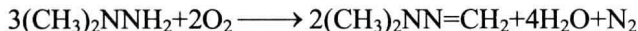


图 1-2 氯化法处理肼类燃料废水的工艺流程

1.3.1.4 催化氧化法

前面介绍的几种氧化法采用的氧化剂生产均需消耗大量的能源。氧在空气中占 21%，如果利用空气中的氧来氧化分解肼类燃料废水中的有毒物质，那将是最经济、最具有应用价值的好方法。

实验研究表明，空气中的氧气完全可以氧化分解肼类化合物。它与偏二甲肼的反应生成物主要有偏脒、水和氮气：



在实际应用中，由于涉及气体向液体的传质过程，使得反应的氧化效率相当低。但如果同时加入活性炭或加入浸渍铁、锰、铜离子的活性炭催化氧化反应，其氧化效率将有明显提高。

空气催化氧化法处理偏二甲肼废水工艺流程见图 1-3^[1]，图中的反应塔内装有一定量的活性炭，空气由塔的底部进入。由于上升空气流的作用，塔内的活性炭处于流化态。

影响催化氧化效果的因素主要有空气量和活性炭的种类及投配量。空气对处理

效率有明显的影响，但有一个最大值；缩小活性炭颗粒和增加其投配量都会提高处理效率。

为了提高活性炭的催化效率，可以进行钨金属浸渍处理，浸渍的金属为锰、铁等。

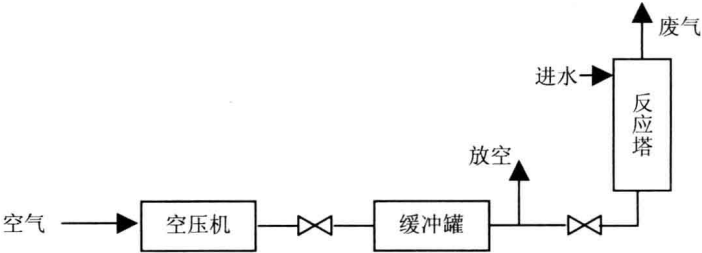


图 1-3 空气催化氧化法处理肼类燃料废水工艺流程

1.3.1.5 自然净化处理技术

自然净化处理技术是指在碱性条件下（pH 为 8~9）将肼类燃料废水在废水池中自然存放半年左右，在阳光的照射和空气的自然氧化作用下，废水中的主要有害成分均可达到排放标准。在废水中加入一定量的铜等催化离子可以明显地减少存放时间，提高处理效率。

该方法简便、有效、节能，可以减少设施基建、运行管理等费用，具有明显的经济效益和环境效益。但此方法在实施过程中，要注意废水中释放的肼类化合物对大气环境的污染及对人体的危害等问题，废水存放池应建在通风良好、日照充足、周边人烟稀少的地方。

大量的研究和实际应用表明，影响自然净化法处理肼类燃料废水的主要因素有光照、催化剂、空气、温度及废水的 pH 值，其中光照的影响最大。因此，废水净化时间应根据气象条件合理安排，应在光照充分时集中处理。

肼类燃料废水自然净化的过程是一个复杂的反应过程。既有肼类化合物分解成一系列中间产物，又有中间产物之间或中间产物的进一步氧化分解。反应过程主要是氧化—还原反应。

一个氧化—还原反应的速率除由参加反应的化学物质本身的化学性质决定外，催化剂参与是一个很重要的条件。适合的催化剂可以明显提高氧化—还原反应的速率。在肼类燃料废水自然净化过程中，如果单纯地用自然光进行分解，所需时间较长，效率较低，但如果加入诸如 Cu^{2+} 的催化离子，不仅可以加快反应速率，而且中间产物亚硝酸等的含量也明显降低。

空气影响主要是通过溶解于废水中的溶解氧提供肼类化合物分解所需的氧化剂。提