文章编号:1006-9941(2017)12-1051-06

# 基于 UV-Vis 吸收光谱的 UDMH 催化降解中间产物

卜晓宇,刘祥萱,刘 博,王煊军 (火箭军工程大学动力工程系,陕西西安710025)

大erials.org.cn 大時代 数能及和一 摘 要:为了研究偏二甲肼(UDMH)在Cu<sup>2+</sup>/H,O,和Fe<sup>2+</sup>/H,O,两种氧化体系中的降解效能及机理,研究了体系 pH、温度、时间、 氧化剂投加量四种因素对废水中偏二甲肼降解率的影响,利用紫外-可见光谱方法解析了氧化降解产物。重点对比分析 pH 为 3, 5,7,9时偏二甲肼在两种体系中的降解产物,探讨了偏二甲肼的降解氧化机理,结果表明:温度和氧化剂投加量对偏二甲肼的降解 率影响不大,体系 pH 对偏二甲肼降解率影响显著,pH 是控制偏二甲肼降解生成物种类的主要因素,Cu<sup>2+</sup>/H,O,与Fe<sup>2+</sup>/H,O,体系 中偏二甲肼降解生成产物种类相似,酸性条件下产物少于较碱性和中性条件。Cu<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O,体系处于碱性条件时,对偏二甲肼的降 解率较高但中间产物较多;Fe<sup>2+</sup>/H,O,处于酸性条件时,降解效率高且中间产物较少。

关键词:偏二甲肼(UDMH);氧化;紫外光谱;降解中间产物

中图分类号: TJ55

文献标志码:A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.12.014

## 1 引 言

偏二甲肼 (unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH),分子式(CH<sub>3</sub>),NNH<sub>2</sub>,具有良好的热稳定性 和高比冲性能,被广泛用于运载火箭和导弹的液体推 进剂。偏二甲肼具有高毒的特性,在贮存、转运、处理 过程中产生大量废水造成环境污染,已日益引起人们 的重视<sup>[1]</sup>。

目前,众多学者针对废水中偏二甲肼的降解问题 进行了大量研究,废水处理方法主要分为氧化法和还 原法。还原法是偏二甲肼在还原催化剂 AlNi 合金作 用下产生二甲胺和氨<sup>[2]</sup>,二甲胺(Dimethylamine, DMA) 是亚硝基二甲胺(N-nitrosodimethylamine, NDMA)生成的重要前驱体,属高毒化合物,故该类方 法并不安全。氧化法主要包括:超临界法、次氯酸钙 法、紫外一臭氧氧化法、 $Cu^{2+}/H_2O_2$ 法、芬顿(Fenton) 法、紫外氯化法、负载 Cu、Fe 催化剂H2O2法、二氧化 钛光催化法等<sup>[3-5]</sup>。甄宝勤等<sup>[6]</sup>在以Cu<sup>2+</sup>和 Mn<sup>2+</sup>为 催化剂、H,O,为氧化剂的催化超临界水降解偏二甲肼 的实验中,发现废水中化学需氧量(COD)的含量下降

收稿日期: 2017-02-28; 修回日期: 2017-08-06

了99.4%以上,表明其降解较为彻底。Makhotkina 等<sup>[7]</sup>对 Fenton 体系中的催化剂进行了改进,研究了 FeZSM-5 在 Fenton 体系中对偏二甲肼的催化性能。 邓小胜等<sup>[8]</sup>和徐泽龙等<sup>[9]</sup>分别采用 $Cu^{2+}/H_2O_2$ 法、 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV-O<sub>3</sub>氧化体系降解偏二甲肼废水,确定了主 要影响因素及最佳工艺条件,初步探讨了降解过程中 各产物的变化规律。

目前,采用强氧化性羟基自由基(·OH)使水中 的有机污染物迅速被氧化而得到降解,已成为难降解 有机废水处理研究的重要方法。而国内研究人员对于 废水中偏二甲肼处理的实验研究,大多以偏二甲肼降 解率为主要检测目标,缺少对中间产物的关注,并且偏 二甲肼在降解中会产生 NDMA 等高毒物质<sup>[10-11]</sup>,由 于偏二甲肼分子中胺基非常活泼,在臭氧、羟基自由基 的作用下,易发生脱氢作用,并进一步与氧结合生成 NDMA,现有氧化处理方法不能避免形成 NDMA,且 一旦生成 NDMA 其极难降解。因此有必要对偏二甲 肼氧化降解过程中的中间产物进行分析,明确偏二甲 肼氧化产物的转化机理。

本课题组前期利用紫外光谱法对废水中偏二甲肼 可能存在的中间产物进行了紫外谱图位置的归属<sup>[12]</sup>, 本研究则着力于采用紫外光谱法研究偏二甲肼降解过 程中的中间产物,在探讨体系 pH、温度、时间、氧化剂 投加量四种因素对 $Fe^{2+}/H_2O_2$ 和 $Cu^{2+}/H_2O_2$ 两种体系 下偏二甲肼废水降解率的基础上,重点研究了两种体

作者简介: 卜晓宇(1987-), 女, 博士研究生, 主要从事特种污染治理与 监测研究。e-mail:buxiaoyuep@163.com

通信联系人:刘祥萱(1963-),女,教授,主要从事废水处理新技术研 究。e-mail:xiangxuanstudy@sina.cn

系中间产物随体系 pH 的变化规律,同时讨论偏二甲 肼降解的反应机理。

## 2 实验部分

#### 2.1 试剂与仪器

试剂:偏二甲肼(纯度 98%);偏腙(纯度 98%), 盐酸(浓度 37%),氢氧化钠(分析纯),30%过氧化氢 (分析纯),五水氯化铜和七水硫酸亚铁均为分析纯, 以上试剂均为国药集团化学试剂有限公司。

仪器:METLER-TOLEDO公司,Optimax全自动反应釜;瑞士万通,905型自动电位滴定仪;日本岛津,UV-2700紫外可见光分光光度计。

## 2.2 实验方法

实验选取 200 mL 的 1000 mg · L<sup>-1</sup> 偏二甲 肼废 水,废水中含有偏二甲肼为 3.33 mmol,理论上彻底 氧化 UDMH 需要H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 26.67 mmol,即 30% 过氧化 氢溶液 2.747 mL,离子浓度与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量以摩尔比为 1:10 计算,反应进行至 10, 20, 30, 60, 90, 120, 160, 240 min时取样,通过紫外可见光分光光度计进行测定。

#### 2.3 检测方法

采用氨基亚铁氰化钠分光光度法(GB18063-2000)<sup>[13]</sup>测定 UDMH 浓度。

#### 3 结果与讨论

#### 3.1 不同因素对废水中偏二甲肼的降解率影响

为了研究不同因素对废水中偏二甲肼降解率的影响,在Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和Cu<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>两种体系中,分别选取 pH、温度、反应时间和氧化剂投加量四种不同因素进行 实验,四种因素对偏二甲肼降解率的影响如图1所示。

图 1a 为反应时间为 90 min, 温度 30 ℃, 离子浓 度与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的摩尔比 1:10, 两种体系中偏二甲肼降解 率随体系 PH 的变化曲线。图 1a 显示, 体系初始 pH 对 偏二甲肼降解率影响较大。在Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系中,随初 始 pH 值升高, 偏二甲肼降解率下降, 由 97% (pH = 3) 降至 18% (pH = 9)。当初始 pH 为中性或碱性时, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系对偏二甲肼的降解效果较差; 而Cu<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系中随着反应初始 pH 值升高, 偏二甲肼的降 解率不断提高, 降解率由 61% (pH = 3) 升高至 96% (pH = 9)。

图 1b 为反应时间为 90 min,两种体系中(Fe<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系pH=3,Cu<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系pH=9),温度对偏 二甲肼降解率的影响曲线。图 1b 显示,反应开始初 期,偏二甲肼降解率随温度增加而增加。当温度增加 至 30 ℃后,温度的增加对偏二甲肼的降解影响不大。



**图1**  $Fe^{2+}/H_2O_2$ 和 $Cu^{2+}/H_2O_2$ 体系中不同因素对偏二甲肼降 解率的影响

Fig. 1 The influence of different factors on the UDMH decomposition rate of  $Fe^{2+}/H_2O_2$  and  $Cu^{2+}/H_2O_2$  systems

图 1c 为氧化剂投加量对偏二甲肼降解率影响曲

线。图1c显示,随氧化剂投加量的增加对偏二甲肼的 降解率影响不大。图1d为偏二甲肼降解率随着时间 的变化曲线。图1d显示,两种体系反应120 min 后 降解率曲线趋于稳定。

综上可知:体系初始 pH 是影响偏二甲肼降解的主 要影响因素,温度和氧化剂的投加量对偏二甲肼的降解 率影响有限,两体系在反应 120 min 后均趋于稳定。

## 3.2 偏二甲肼废水降解产物的紫外-可见光谱分析

偏二甲肼降解过程中会出现:DMA、NDMA、偏腙 (FDMH)、四甲基四氮烯(TMT)、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NN = CHN = NCH<sub>3</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NN = CHN = N(CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> 等多种降 解中间产物<sup>[14]</sup>。UDMH、DMA、NDMA、FDMH、TMT、 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NN = CHN = NCH<sub>3</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NN = CH - N = N(CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> 的紫外特征吸收波长分别为 200,205, 230,235,280,320,360 nm<sup>[14-15]</sup>。

为进一步探寻偏二甲肼降解中间产物及变换规 律,选用氧化剂H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶剂投加量为2.747 mL、反应温 度为30 ℃、离子浓度与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的摩尔比为1:10,采用 紫外光谱分光光度法研究不同 pH 值条件下Cu<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>两种体系中偏二甲肼废水的紫外-可 见光谱,进而得到不同体系降解过程中间产物的变化。

## 3.2.1 Cu<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系中偏二甲肼氧化降解过程

图 2 为 pH = 3,5,7,9 时Cu<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系氧化偏 二甲肼在降解 10,60,120 min 时的紫外-可见光谱。 图 2a 显示,pH = 3 时,降解 10 min 时出现200 nm和 360 nm 两个峰,对应的产物是未降解完全的 UDMH 和(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NN = CH — N = N(CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup><sub>2</sub>,降解至 120 min时未见明显的残余物。图 2b 显示,pH = 5 时 降解初期出现 235,320,360 nm 处 3 个峰,而降解 120 min 后 只 余 360 nm 峰,表明此时尚剩余 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NN = CH — N = N(CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup><sub>2</sub>。

图 2c 显示, pH = 7 时,降解 10 min 后主要产生了 235,280,360 nm 3 个峰,其中 235 nm 代表的 FDMH 吸收峰较大,360 nm 代表的 $(CH_3)_2NN = CH - N =$ N $(CH_3)_2^+$ 吸收峰较小;降解 60 min 时,FDMH (235 nm)峰减小,TMT(280 nm)峰消失, $(CH_3)_2NN$ = CH - N = N $(CH_3)_2^+$ (360 nm)吸收峰强度明显增 大,同时出现了 500 nm 峰,此时对应产物为四嗪<sup>[14]</sup>; 120 min 时各产物峰高有所降低。图 2d 显示, pH = 9 时,降解 10 min 主要产生了 235,280,320 nm 3 个吸收 峰;随着降解时间的增加 230,280 nm 峰减小,320 nm 峰略有增加。分析其原因为,Cu<sup>2+</sup>/H,O,体系氧化偏二



**d.** pH = 9

**图 2** 不同 pH 下Cu<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系降解偏二甲肼产物的 UV-Vis 谱图

Fig. 2 UV-Vis spectra for UDMH degradation products of  $Cu^{2+}/H_2O_2$  system at different conditions of pH

甲肼时,酸性条件下降解中间产物较少,随 pH 增加, 降解中间产物的种类随之增加,结合 UDMH 降解率 (图 1a)可知,在碱性条件下,Cu<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系中 UDMH降解较好但中间产物较多。

## 3.2.2 $Fe^{2+}/H_2O_2$ 体系中偏二甲肼氧化降解过程

图 3 为 pH 值分别为 3,5,7,9 时Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系 氧化偏二甲肼在降解 10,60,120 min 时的紫外-可见 光谱。图 3a 显示, pH = 3 时,10 min 出现 UDMH (200 nm)的吸收峰,未出现 NDMA、FDMH、TMT 等 产物的特征吸收峰。图 3b 显示, pH = 5 时出现 DMA (205 nm)和 FDMH(235 nm)的吸收峰,随反应时间 的增加,各峰值出现明显的降低。图 3c 显示, pH = 7, 10 min 时出现 235,280,360 nm 处 3 个吸收峰,同时 随反应时间的增加,TMT(280 nm)峰消失。图 3d 显 示, pH = 9 时,10 min 时同样出现 235 mm 和 280 nm 峰且其峰高于 pH = 7 时,同时 235 nm 峰宽度增加,其 为 NDMA 与 FDMH 峰叠加所致,随着时间的增加各 中间产物的量逐渐减少,同时 DMA(205 nm)峰位较 高。结合 UDMH 的降解率可知,在酸性条件下, Fe<sup>2+</sup>/ H,O,体系降解 UDMH 降解较好且二次产物较少。

从上述两种体系的降解产物可知,随反应体系 pH 的变化,偏二甲肼降解率及降解过程的生成物均存在较 大差异,再次说明 pH 值是控制偏二甲肼降解生成物种 类的主要因素。综合比较 $Fe^{2+}/H_2O_2$ 与 $Cu^{2+}/H_2O_2$ 两种 体系酸性、中性、碱性条件下的中间产物可知: $Fe^{2+}/H_2O_2$ 体系与 $Cu^{2+}/H_2O_2$ 体系降解偏二甲肼的生成物的 种类相似;中性和碱性条件下均会产生中间产物 TMT; 碱性条件下生成的中间物质较多但不会出现 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NN = CH — N = N(CH<sub>3</sub>)<sup>2</sup>;酸性条件可有效 抑制 FDMH、TMT、NDMA 等有毒物质的产生。

#### 3.3 偏二甲肼废水降解机理探讨

结合上述紫外光谱分析结果,偏二甲肼废水的氧 化降解机理如 Sheme 1 所示。偏二甲肼结构中的 N—N 键断裂产生 DMA(反应1)但在酸性条件下此 反应较难发生。反应过程中 NDMA 可由偏二甲肼直 接生成(反应 2),也可在反应后期随着H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>量的减 少,反应过程中 NO<sub>2</sub> 不易被氧化成 NO<sub>3</sub>,从而导致部 分 DMA 与 NO<sub>2</sub> 反应生成 NDMA(反应 3)。酸性条 件下未检测到 NDMA,主要原因是偏二甲肼氢键缔合 作用导致了液态偏二甲肼氧化性弱,同时偏二甲肼的 离子形态对胺基的保护作用使得在较低 pH 条件下会 减少 NDMA 生成。



**d.** pH = 9

**图 3** 不同 pH 下Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系降解偏二甲肼产物的 UV-Vis 谱图

Fig. 3 UV-Vis spectra for UDMH degradation products of  $Fe^{2+}/H_2O_2$  system at different conditions of pH

卜晓宇, 刘祥萱, 刘博, 王煊军

碱性条件下,胺基的反应性很强,N—H 键断裂形 成二甲基二氮烯(DMD)中间体(反应 4),活泼的 DMD 中间体偶合形成 TMT(反应 5),酸性条件下 TMT 难以生成。同时 DMD 可异构化形成一甲基腙 (反应 6),一甲基腙发生二聚作用成环(反应 7),并进 一步氧化成为四嗪(反应 8)。C—N 键断裂生成 FDMH(反应 9),酸性条件下H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系氧化能力很 强,使得 FDMH 较难累积。在催化剂的作用下与 UDMH发生氧化作用生成(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NN = CHN = NCH<sub>3</sub>(反应 10),同时在氢氧化物阳离子催化下可与 UDMH发生缩合反应生成 360 nm 处的(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NN = CH — N = N(CH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>(反应 11),其主要在酸性到 中性的条件下形成,而碱性条件下质子缺乏,该反应不 容易发生<sup>[13]</sup>。



**Scheme 1** Probable formation pathways of UDMH oxidation products

## 4 结论

(1) pH 对偏二甲肼降解率影响显著,Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解偏二甲肼时随着 pH 值的升高降解率减小, Cu<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系降解偏二甲肼时随着 pH 值的减小降 解率减小。

(2) pH 是控制偏二甲肼降解生成物种类的主要因素,中性、碱性条件下溶液体系中水解作用较弱,中间产物种类较多且易积累;酸性条件下偏二甲肼的离子形态对 NH<sub>2</sub> 起保护作用,不易转化为与之相关的中间产物,可有效抑制 FDMH、TMT、NDMA 等有毒物质的产生。

(3) 偏二甲肼降解生成产物中,中性到弱碱性的 条件下会产生中间产物 TMT;碱性条件下不会产生中 间产物(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NN = CH — N = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>。

(4) 两种体系降解偏二甲肼的生成物的种类相

似;Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系降解偏二甲肼在酸性条件下降解 较好且中间产物较少,而Cu<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系在碱性条件 下降解偏二甲肼较好但易生成 FDMH、TMT、NDMA 等高毒性二甲胺产物。

#### 参考文献:

- [1] Carlsen L, Kenessov B N, Batyrbekova S Y. A QSAR/QSTR study on the environmental health impact by the rocket fuel 1, 1-dimethyl hydrazine and its transformation products[J]. *Environmental Health Insights*, 2008, 1(1): 11–20.
- [2] 王煊军,刘祥萱,王克军,等.催化还原法处理偏二甲肼废水 [J]. 含能材料,2003,11(4):205-208. WANG Xuan-jun, LIU Xiang-xuan, WANG Ke-jun, et al. Unsymmetrical dimethylhydrazine wastewater treatment by catalytic reduction process[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*),2003,11(4):205-208.
- [3] Lunn G, Sansone E B. Oxidation of 1, 1-dimethylhydrazine
   (UDMH) in aqueous solution with air and hydrogen peroxide
   [J]. Chemosphere, 1994, 29(7): 1577–1590.
- [4] Kolinko P A, Kozlov D V, Vorontsov A V. Photocatalytic Oxidation of 1, 1-dimethylhydrazine Vapours on TiO<sub>2</sub>: FTIR in situ studies[J]. *Catalysis Today*, 2007, 122(1): 178–185.
- [5] 王力,张光友,谭世语,等. 偏二甲肼污水的处理技术现状与 发展趋势[J].导弹与航天运载技术,2006 (1):38-43. WANG Li, ZHANG Guang-you, TAN Shi-yu, et al. Development and status of treatment processes of wastewater containing unsymmetrical dimethylhydrazine [J]. *Missile and Space Vehicles*, 2006 (1):38-43.
- [6] 甄宝勤,葛红光,郭小华,等. 超临界水氧化处理偏二甲肼废水研究[J]. 化学工程师,2005,19(9):4-6.
   ZHEN Bao-qin, GE Hong-guang, GUO Xiao-hua, et al. Catalytic oxidation unsymmetrical dimethyhydrazine with Cu<sup>2</sup> in supercritical water[J]. Chemical Engineer, 2005, 19(9): 4-6.
- [7] Makhotkina O A, Kuznetsova E V, Preis S V. Catalytic detoxification of 1, 1-dimethylhydrazine aqueous solutions in heterogeneous Fenton system[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 68(3): 85–91.
- [8] 邓小胜,刘祥萱,高鑫,等. Cu<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法降解高浓度偏二甲 肼废水[J].火炸药学报,2016,39(3):66-69.
   DENG Xiao-sheng, LIU Xiang-xuan, GAO Xin, et al. Degradation of UDMH wastewater with high concentrations by Cu<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> method[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2016, 39(3): 66-69.
- [9] 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 Ze-long, ZHANG Li-qing, ZHAO Bing, et al. Degradation of unsymmetrial dimethylhydrazine waste water by hydrogen peroxide enhanced UV-Ozone process[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2016, 24(12): 1168-1172.
- [10] Zhang S, Yu G, Chen J, et al. Unveiling formation mechanism of carcinogenic N-nitrosodimethylamine in ozonation of dimethylamine: A density functional theoretical investigation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 279(8): 330–335.
- [11] Sang H P, Padhye L P, Pei W, et al. N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation potential of amine-based water treatment polymers: Effects of in situ chloramination, breakpoint chlorination, and pre-oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 282(13): 133-140.

含能材料

- [12] 卜晓宇, 刘祥萱, 刘博. 紫外光谱法探讨偏二甲肼废水氧化降 解机理[J]. 含能材料, 2015, 23(10): 977-981. BU Xiao-yu, LIU Xiang-xun, LIU Bo. Oxidative degradation process of unsymmetrical dimethylhydrazine wastewater by UV spectroscopy [J]. Chinese Journal of Energetic Materials( Hanneng Cailiao), 2015, 23(10): 977-981.
- [13] GB18063-2000,水源水中偏二甲肼卫生标准[S].北京:中国 标准出版社,2001. GB18063-2000, Hygienic standard for unsymmetrical dimethyl

hydrazine in water sources [S]. Beijing: China Standards Press, 2001.

- [14] Oxana P P, Galina L E, Zinfer R I. 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(1): 219-225.
- [15] Mathur M A, Sisler H H. Oxidation of 1, 1-dimethylhydrazine by oxygen[J]. Inorganic Chemistry, 1981, 20(2): 426-429.

### Intermediate Products of Unsymmetrical Dimethylhydrazine Catalytic Degradation by UV-Vis Spectroscopy

### BU Xiao-yu, LIU Xiang-xuan, LIU Bo, WANG Xuan-jun

(Xi'an Institute of High Technology and Science, Xi'an 710025, China)

Abstract: The two oxidative systems of  $Cu^{2+}/H$ , O, and  $Fe^{2+}/H$ , O, were adopted to degrade unsymmetrial dimethy hydrazine (UDMH) wastewater to study degradation efficiency and mechanism, and the impacts of the four factors: pH value, temperature, time and oxidant dosage on the degradation rate of UDMH wastewater were studied. UV-vis method was applied to analyze the oxidative degradation products of UDMH. The mechanism of oxidative degradation of UDMHwas discussed, and the degradation products of two systems at pH 3, 5, 7, 9 were comprehensive comparative analyzed. Results show that the two factors temperature and oxidant dosage have little effect on the degradation rate of UDMH, but pH has great influences on the degradation rate of UDMH and pH is the main factor controlling the type of degradation products of UDMH. The systems of Cu<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> have the similar degradation products, which are less produced under acidic condition than alkali and neutral conditions. The system of Cu<sup>2+</sup>/H,O<sub>2</sub> has a relatively high degradation rate on UDMH but many in-process products under alkali condition, and the system of Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> has high degradation efficiency and few in-process products under acidic condition. Key words: unsymmetrical dimethylhydrazine(UDMH); oxidation; ultraviolet spectroscopy; degradation products

Document code: A DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.12.014 CLC number: TJ55

※读者・作者・编者 ※ \*\*\*\*\*\*\*\*

## 向作者致谢。

近年,《含能材料》得到了广大作者的大力支持,为表达我们深深的谢意,特向 2016~2017 两年来发表两篇以上论文 的作者(第一作者)赠送 2018 年全年《含能材料》。本刊期望在新的一年能继续得到广大作者更多的关心! 欢迎赐稿!

蔡贾林	陈玲	樊雪飞	房旷	冯彬	何乃珍	黄晓川	霍欢	兰贯超	李小东
李雪交	李亚南	李彦峰	李燕华	林聪妹	刘慧慧	刘英哲	卢先明	陆 明	罗义芬
马龙泽	尚宇	宋清官	孙亚伦	田勇	王伟	王小军	王彦群	王帜	武冠杰
肖 啸	闫 涛	杨燕京	翟连杰	张红梨	张俊林	张至斌	赵长啸	郑保辉	郑启龙
周杰	朱立勋	Nº C							
NNNN.	eue.							《含能材料》 二〇一七年	编辑部 十二月

令能材料