

文章编号:1006-9941(2009)03-0365-04

UV-Fenton 方法处理偏二甲胂废水

贾 瑛^{1,2}, 李 毅¹, 张秋禹²

(1. 西安高技术研究所 503 室, 陕西 西安 710025; 2. 西北工业大学理学院, 陕西 西安 710072)

摘要:利用 UV-Fenton 方法处理偏二甲胂(UDMH)废水,以废水中 UDMH 和化学需氧量(COD)的去除率为检测指标,通过正交实验确定了反应的主要影响因素以及最佳工艺组合,并比较研究了五种反应体系的降解情况,初步探讨了中间产物的变化规律。实验结果表明:常温下, H_2O_2 为 1.5 Qth(theoretical quantity),pH 值在 3.5 左右, Fe^{2+} 与 H_2O_2 的摩尔比为 1:10 时,经过 45 min 的 UV-Fenton 氧化降解,UDMH 废水(400 mg/L)中 UDMH 去除率可达到 99% 以上,COD 去除率可达到 95.8%。

关键词:环境工程; UV-Fenton 法; 偏二甲胂(UDMH)废水; COD 去除率

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.03.027

1 引 言

偏二甲胂(unsymmetricaldimethyl hydrazine, 简称 UDMH, 分子式为 $(CH_3)_2NNH_2$) 由于热稳定性好、燃烧热大、比冲高良好理化性能,作为液体运载火箭主体燃料被广泛应用于导弹、卫星的发射试验中^[1]。

随着我国航天事业的迅速发展,偏二甲胂的使用量也在不断增加。在其生产、运输、转注、贮存、使用过程中,都会产生大量的废液、废水。

偏二甲胂污水排入环境后,废水中不仅含有偏二甲胂,还会氧化分解产生偏胂、四甲基四氮烯、硝基甲烷、一甲胺、二甲胺、甲醛、氰化物以及亚硝胺(二甲基亚硝胺、二乙基亚硝胺、二丙基亚硝胺、二丁基亚硝胺、亚硝胺吡啶、亚硝基吡咯烷、亚硝基吗啉)等,这些产物毒性有的比偏二甲胂更大,如亚硝胺,氰化物等^[2]。

目前偏二甲胂废水的处理方法主要包括化学处理法、光催化氧化法、物理处理法等^[3-7]。但是这些技术都存在一些问题,比如化学氧化法存在处理不彻底,中间产物毒性大等缺点;紫外光臭氧法虽然处理效果好,但运行费用高、臭氧对设备的腐蚀严重;物理活性炭吸附法也存在处理不彻底以及吸附剂解析困难等问题,有待进一步完善。UV-Fenton 催化氧化法是高级氧化技术中的一种,降解有机物具有速度快,成本低,降解彻底,工艺简单的特点,用 UV-Fenton 法来降解偏二甲胂废水是该项研究的一个新尝试。

2 实验部分

2.1 实验仪器

721 分光光度计(上海精密仪器厂)、pH 酸度计(上海精科 PHSJ-5 型)、日本岛津紫外可见分光光度计、电磁加热搅拌器(上海洪纪仪器设备有限公司)等,自制光催化反应器(内含 30 W 紫外杀菌灯)。

2.2 分析测试方法

氨基亚铁氰化钠显色法测定偏二甲胂含量,乙酰丙酮法测甲醛含量,COD 测定采用重铬酸钾法,吡啶-巴比妥酸分光光度法测定 CN^- 。具体方法参见文献[2]。

2.3 H_2O_2 理论投加量的计算

以 400 mg/L 偏二甲胂废水为例,将 1 L 废水中的偏二甲胂全部彻底无机化所需的理论需氧量为 93.3 mmol,1 mol 的过氧化氢理论上可提供 1 mol 的氧,则要完全氧化降解溶液中的偏二甲胂所需过氧化氢为 93.3 mmol,过氧化氢的分子量为 34,则需要过氧化氢的质量为 3.17 g,需要 30% 双氧水 10.58 g,令 1 Qth = 10.58 g 30% 双氧水,30% 的双氧水的密度为 1.11 g/mL,经计算每升废水的过氧化氢理论投加量(1 Qth)为 9.53 mL 双氧水(30%)。不同偏二甲胂含量的废水中过氧化氢理论投加量以此推算。

2.4 正交实验设计

结合相关资料及前期大量实验结果,选择了对处理固定浓度偏二甲胂废水影响最为显著的四个因素进行正交实验:废水的 pH 值、 H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度、反应时间。实验中暂不考虑各个因素之间的交互作用,也不考虑混合水平,故选用 $L_9(3^4)$ 正交表。实验中,偏二甲胂初始浓度取 $400 mg \cdot L^{-1}$, H_2O_2 浓度和 Fe^{2+}

收稿日期:2008-10-07; 修回日期:2009-02-10

作者简介:贾瑛(1968-),女,副教授,西北工业大学在站博士后,主要研究方向为特种污染物处理新技术及新型功能材料的开发及应用。

e-mail: jyingsx@163.com

浓度根据实验的需要变化而改变。UV-Fenton 法降解 UDMH 废水正交实验的因素水平表见表 1。

表 1 正交实验因素水平表

Table 1 Orthogonal experiments factors

level	factors			
	A H ₂ O ₂ (theoretical quantity)/Qth	B Fe ²⁺ (molar ratio to H ₂ O ₂)	C pH value	D reaction time /min
1	1	1: 10	2	15
2	1.5	1: 20	3.5	30
3	2.5	1: 40	5	45

3 实验结果与讨论

3.1 正交实验结果

按正交实验因素水平表的各种条件进行实验,实验结果见表 2。

表 2 正交实验结果表

Table 2 Orthogonal experiments results

No.	A	B	C	D	UDMH removal efficiency/%
1	1	1: 10	2	15	82.6
2	1	1: 20	3.5	30	86.2
3	1	1: 40	5	45	80.3
4	1.5	1: 10	3.5	45	99.2
5	1.5	1: 20	5	15	92.7
6	1.5	1: 40	2	30	92.5
7	2.5	1: 10	5	30	93.6
8	2.5	1: 20	2	45	97.3
9	2.5	1: 40	3.5	15	96.1
K _{1j} /%	83	91.8	90.8	90.5	
K _{2j} /%	94.8	92.1	93.8	90.8	
K _{3j} /%	95.7	89.5	88.9	92.3	
R _j /%	12.7	2.6	4.9	1.8	

从表 2 可知, [H₂O₂]、[Fe²⁺]、pH 值、反应时间的极差分别为 12.7, 2.6, 4.9, 1.8。因此, 在偏二甲肼初始浓度固定的情况下 (400 mg · L⁻¹), UV-Fenton 法降解偏二甲肼废水的显著水平为 [H₂O₂] > pH 值 > [Fe²⁺] > 反应时间。UV-Fenton 法降解偏二甲肼四个主要影响因素的最佳组合为 A₂B₁C₂D₃, 即 H₂O₂ 投加量 1.5 Qth, pH 值为 3.5, Fe²⁺: H₂O₂ = 1: 10, 反应时间 45 min。

3.2 五种不同反应体系的降解效果比较

据文献报道^[8-9], 在有机物的氧化过程中 UV-Fenton、Fenton、UV-H₂O₂、H₂O₂、UV 等各个体系都能发挥不同的作用。本研究选择了 UV-Fenton、Fenton、UV-H₂O₂、H₂O₂、UV 五种体系分别对偏二甲肼废水进行降解实

验。室温下取偏二甲肼废水的初始浓度为 400 mg · L⁻¹, 初始 pH 值为 3.5, 反应中如有 H₂O₂ 加入, 则其投加量为 1.5 Qth, 如有 Fe²⁺ 加入, 则 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 摩尔比为 1: 10, 反应水样的体积每次均取 1 L, 在 0, 5, 15, 25, 45, 65 min 时对各系统进行取样, 调节试样 pH 值至 12 终止 Fenton 反应, 等待测溶液中的铁离子沉淀完全之后, 过滤, 取上层清液调节 pH 进行测定。实验选择了 UDMH 和 COD 的去除率作为两个检测指标。五种体系对废水 UDMH 的去除效果见图 1。

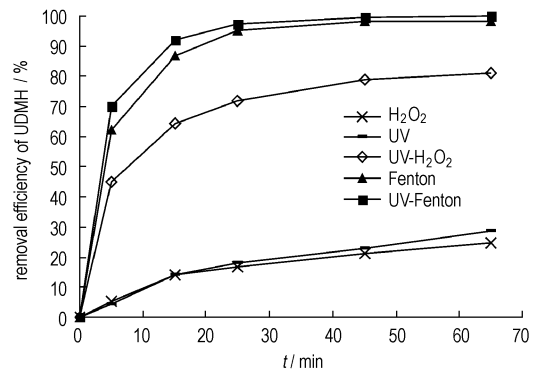


图 1 不同反应体系对废水中 UDMH 的去除率

Fig. 1 Removal efficiency of UDMH wastewater of different reaction systems

图 1 表明, 单独的 H₂O₂ 或 UV 体系对 UDMH 的去除率非常低, 在反应进行到 65 min 时才达到 24.5% 和 28.6%。把 H₂O₂ 和 UV 结合之后, UDMH 的去除率大大提高, 65 min 达到了 81%。引入 Fe²⁺ 之后的 Fenton 体系比 UV-H₂O₂ 对 UDMH 的去除率要更高, 65 min 内达到了 98.1%。UDMH 去除效率最高的是 UV-Fenton 体系, 在 45 min 内 UDMH 的去除率即达到了 99.6%, 在 65 min 时废水中已经无 UDMH 检出。这说明, 在五种体系中, 对 UDMH 的去除效果较好的是 Fenton 体系和 UV-Fenton 体系。反应 45 min 时五种体系对废水 COD 的去除效果对比见图 2。

由图 2 可见, Fenton 体系和 UV-Fenton 体系对 COD 去除效果要远远高于单独的 H₂O₂ 或 UV 体系, 但是, 相比较废水中 UDMH 的去除率, UV-Fenton 体系对 COD 最终去除率为 95.8%, 而不加紫外光的 Fenton 体系只有 82%, UV-Fenton 体系对 COD 最终去除率要明显好于 Fenton 体系。分析原因, 可能是因为 Fenton 试剂能将 UDMH 分子结构破坏, 但降解不是很完全, 生成的部分中间产物在 Fenton 试剂作用下无法彻底矿化。因此, 虽然 Fenton 试剂对 UDMH 的去除率很

高,但 COD 的去除率却相对较低。而在 Fenton 试剂作用的基础上引入紫外光照之后,UV-Fenton 体系不仅存在 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的协同作用,而且存在紫外光和 H_2O_2 的协同作用,大大提高了体系对偏二甲胂的降解效果,无论是 UDMH 的降解率还是 COD 去除率都有了较大提高。从图 1 和图 2 结果还可见, H_2O_2 、 Fe^{2+} 和紫外光的结合显著提高了体系的氧化能力,废水中 UDMH 和 COD 都有着很高的去除率。

3.3 降解过程中中间产物的变化规律

在偏二甲胂的主要降解中间产物中以甲醛、氰根离子毒性较大、含量高,而且存在时间长。因此,主要分析了反应过程中甲醛、氰根离子的变化规律,并用紫外分光光度法研究了 UV-Fenton 法降解偏二甲胂过程中中间产物的变化情况。

3.3.1 甲醛的变化规律

室温下取浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 偏二甲胂废水水样 1 L 于反应容器中, H_2O_2 (30%) 投加量为 1.5 Qth, pH 为 3.5, Fe^{2+} 投加量与 H_2O_2 投加量摩尔比为 1 : 10, 每间隔一定

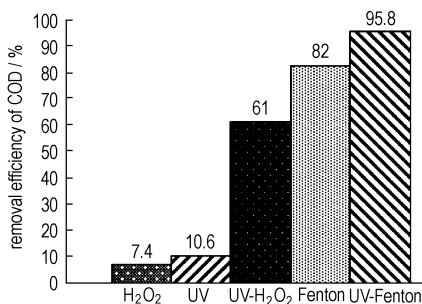


图 2 不同反应体系对废水 COD 最终去除率
Fig. 2 COD removal efficiency of UDMH wastewater of different reaction systems

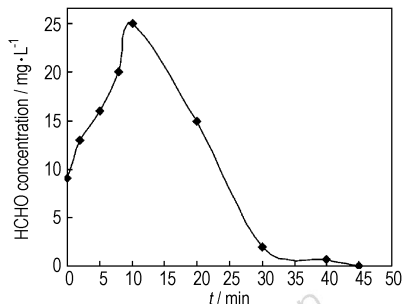


图 3 降解过程中甲醛浓度-时间曲线
Fig. 3 The formaldehyde C-t curve in degradation process

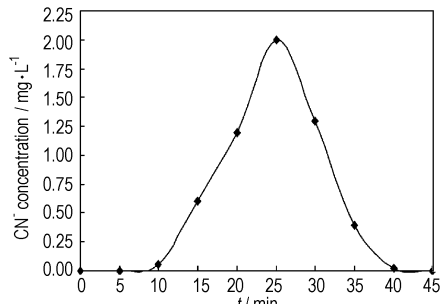


图 4 降解过程中 CN^- 浓度-时间曲线
Fig. 4 The CN^- C-t curve in degradation process

从图 4 实验结果看出,UV-Fenton 氧化降解偏二甲胂的过程中, CN^- 离子经历了一个从产生到达到最高峰值,随后又下降的过程,在反应的初始阶段,随着偏二甲胂的降解, CN^- 离子逐渐产生,10 min 以后有一个浓度急速上升的过程,在 25 min 左右浓度达到最大值 2.1 mg/L ,然后又随着反应的推进, CN^- 离子迅速被氧化,在反应进行到 40 min 以后, CN^- 离子已经很难被检测到。 CN^- 是比较难降解的一种中间产物,但在 UV-Fenton 过程中可达到基本降解完全,这说明 UV-Fenton 不但对偏二甲胂,而且对偏二甲胂的中间产物同样可以有效降解。

3.3.3 紫外-可见光谱分析

分别对模拟偏二甲胂废水原样、降解 5 min 的水

时间取样分析废水中甲醛含量,实验结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,未处理的偏二甲胂模拟废水中已经含有浓度大约为 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醛,这可能是由于偏二甲胂储备液放置时间太久的缘故,已经有少量的甲醛生成。随着反应的进行,偏二甲胂逐步降解,甲醛的浓度也随之发生变化。反应一开始,甲醛含量就迅速升高,到反应进行至 10 min 左右达到峰值,此后,甲醛浓度呈直线状下降,在 30 min 左右时已经难以检测到甲醛的存在。这一方面说明,甲醛是 UV-Fenton 反应降解偏二甲胂的一种中间产物,另一方面,10 min 之后甲醛含量的迅速降低也佐证了 UV-Fenton 所具有的超强的氧化能力。

3.3.2 氰根离子的变化规律

室温下,取浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 偏二甲胂废水水样 1 L 于反应容器中, H_2O_2 (30%) 投加量为 1.5 Qth, pH 为 3.5, Fe^{2+} 投加量与 H_2O_2 投加量的摩尔比为 1 : 10, 每间隔一定时间取样分析废水中氰根离子含量,结果如图 4 所示。

样以及最终的水样降解 45 min 进行了紫外-可见光谱分析,结果如图 5 所示。

图 5 是模拟偏二甲胂废水的紫外-可见吸收光谱变化图。从图 5 看出,降解未开始时样品在 200 nm 附近有特征峰,而 $-\text{COOH}$ 以水为溶剂在 $\lambda = 204 \text{ nm}$ 有吸收峰,以正己烷为溶剂的 $\text{C}=\text{O}$ 在 166 nm ~ 276 nm 间有吸收峰,所以此处的紫外吸收光谱图可能是羧基或醛基的吸收峰,说明刚开始时样品已经部分氧化,产生了羧基或醛基中间产物,这与图 3 的结论相吻合。降解过程中体系成分很复杂,反应进行到 45 min 时,中间产物已经完全被矿化,所以紫外可见区已无明显吸收峰。

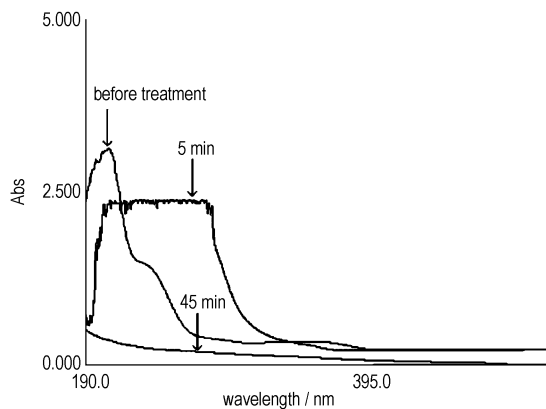


图5 偏二甲胍废水 UV-Fenton 氧化的紫外-可见光谱图变化
Fig.5 The UV-visible spectroelectrochemistry spectra of UDMH wastewater degradation process

4 结论

(1) 正交试验确定了影响 UV-Fenton 法降解偏二甲胍废水反应的四个主要因素的显著水平,分别是 $[H_2O_2] > pH > [Fe^{2+}] > 反应时间$,其中 H_2O_2 初始浓度对 UDMH 和 COD 去除率影响最为显著。

(2) 通过 UV-Fenton、Fenton、UV- H_2O_2 、 H_2O_2 、UV 五种氧化体系对偏二甲胍废水降解效果比较,UV-Fenton 法对偏二甲胍废水氧化效果最好,紫外光的引入使废水中的 COD 去除更加彻底。

(3) UV-Fenton 法对 400 mg/l UDMH 废水降解的最佳反应条件为 H_2O_2 投加量 1.5 Qth, pH 值为 3.5, $Fe^{2+} : H_2O_2 = 1 : 10$, 反应时间 45 min, UDMH 降解率可达 99.2%。

(4) UV-Fenton 法可降解甲醛和氰根这两种中间

产物,降解过程中紫外光谱图的变化规律表明 UV-Fenton 法对偏二甲胍降解的中间产物具有同样高效的氧化性能,该方法是一种有效的处理 UDMH 方法。

参考文献:

- [1] 贾瑛. 二氧化钛光催化氧化降解偏二甲胍的研究[D]. 西安: 第二炮兵工程学院硕士学位论文, 2000.
- [2] 国防科工委后勤部编著. 火箭推进剂监测防护与污染治理[M]. 北京: 国防科技大学出版社, 1993: 749 - 807.
- [3] Greene B, Johnson H T. Catalytic decomposition of propellant hydrazines, N-nitrosodime-thylamine and N-Nitrodime-thylamine. Safety and Environmental Protection (18th) [C] // Cocoa Beach, FL, United States, 8-12 May 2000: 345 - 352.
- [4] George Lunn and Eric B Sansone. Reductive destruction of hydrazine as an approach to hazard control[J]. *Environ Sol Technol*, 1983, 17: 240 - 243.
- [5] 王焯军, 刘祥莹, 王克军, 等. 催化还原法处理偏二甲胍废水[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 205 - 207.
WANG Xuan-jun, LIU Xiang-xuan, WANG Ke-jun, et al. Unsymmetrical dimethylhydrazine waste water treatment by catalytic reduction process[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 205 - 207.
- [6] 王力. 偏二甲胍污水的好氧生物降解及其动力学研究[D]. 重庆: 重庆大学硕士学位论文, 2005.
- [7] 熊璘. 紫外诱导氯化法处理偏二甲胍废水[D]. 西安: 第二炮兵工程学院硕士学位论文, 2006.
- [8] Kremer M L, Complex visas 'Free Radical' mechanism for the catalytic decomposition of H_2O_2 by Fe^{3+} [J]. *Int J Chem Kinet*, 1985, 17: 1299 - 1314.
- [9] Wink D A, Nimbus R W, Deserters M F, et al. A kinetic investigation of intermediates formed during the Fenton reagent mediated degradation of N-nitrosodimethyl amine; evidence for an oxidative pathway not involving hydroxyl radical [J]. *Chem Rev Toxicol*, 1991 (4): 510 - 512.

Degradation of Unsymmetricaldimethyl Hydrazine Wastewater by UV-Fenton Process

JIA Ying^{1,2}, LI Yi¹, ZHANG Qiu-yu²

(1. Section 503, Xi'an High Technique Institute, Xi'an 710025, China; 2. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: UV-Fenton process was applied to oxidize the unsymmetricaldimethyl hydrazine(UDMH) wastewater. The optimal manufacturing process and the primary factors contribute to the UV-Fenton oxidation were determined by orthogonal experiments with removal efficiencies of the UDMH and COD in wastewater as two main monitor index, and the removal efficiencies of UDMH wastewater of five kinds of reaction systems were compared. Results show that when initial H_2O_2 is 1.5 times of the theoretical quantity (1.5 Qth), the molar ratio of Fe^{2+} to H_2O_2 is 1: 10, pH value is 3.5, room temperature is 25 °C, and the reaction time is 45 min, the removal efficiency of UDMH and COD is over 99% and 95.8% respectively. The change curves of degradation intermediate products CN^- and $HCHO$ and the UV-visible spectroelectrochemistry spectra of UDMH wastewater degradation processes were studied. Results show that UV-Fenton process is efficient in UDMH wastewater treatment.

Key words: enviromental engineering; UV-Fenton process; unsymmetricaldimethyl hydrazine (UDMH) wasterwater; COD removal efficiency