

文章编号: 1006-9941(2015)10-0977-05

紫外光谱法探讨偏二甲肼废水氧化降解机理

卜晓宇, 刘祥萱, 刘 博

(第二炮兵工程大学 603 室, 陕西 西安 710025)

摘要: 针对目前偏二甲肼(UDMH)降解方法存在中间产物毒性高、难降解的问题,建立了跟踪、分析 UDMH 废水氧化降解产物的紫外光谱检测方法。确立了 UDMH 降解过程中产物峰的归属。解析了 $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 Fenton 两种氧化体系的降解产物,推测了降解反应机理。结果表明: UDMH 和偏脘(FDMH)的紫外峰值分别在 200 nm 和 235 nm。两种体系可有效地降解 UDMH 废水,但 $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中间产物较多、毒性较大。先加入 H_2O_2 较先加入 Cu^{2+} 能减少中间产物。铁粉的加入有利于中间产物的减少。Fenton 体系能有效地抑制有毒中间产物的产生。

关键词: 偏二甲肼(UDMH); 废水; 氧化; 降解; 紫外光谱

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.10.011

1 引言

偏二甲肼(unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH), 分子式 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$, 为性能优良的高能火箭燃料, 在导弹、卫星的运载火箭上得到广泛的应用。由于偏二甲肼具有高毒、易挥发的特性, 在生产和使用过程中产生大量的偏二甲肼废水, 将严重污染生态环境, 危害人们健康, 其所引发的污染已成为日益关注的环境问题^[1]。

在偏二甲肼废水处理研究应用中, 化学氧化法仍是有效处理偏二甲肼的主要途径, 主要包括 H_2O_2 催化氧化法、 O_3 氧化法和 Fenton 氧化法。George 等^[2]研究了空气和 H_2O_2 在 Cu^{2+} 的催化下对偏二甲肼的降解效果。王晓晨等^[3]研究比较了臭氧、紫外臭氧和真空紫外臭氧对偏二甲肼的氧化效果。詹华圻等^[4]利用 Fenton 方法在不同 pH 条件下处理偏二甲肼废水。贾瑛^[5]和张淑娟^[6]等分别采用 UV-Fenton 和微波强化 Fenton 工艺处理了偏二甲肼废水。综上所述, 化学氧化法方法种类众多, 但研究重点主要集中于偏二甲肼的降解, 关于降解过程中毒性中间产物的研究较少, 且方法存在着一定的缺陷, 主要表现为: 中间产物种

类多、产物可能更难降解等。相关研究表明^[7], 偏二甲肼废水降解过程中, 将产生偏脘(FDMH)、亚硝基二甲胺(NDMH)和四甲基四氮烯(TMT)等有毒污染物, 因此有必要将偏二甲肼降解中间产物作为衡量废水降解的重要指标。

紫外光谱可测定降解过程中反应物和产物的结构信息, 且广泛应用于有机污染物的检测^[8-9]。本研究利用紫外光谱建立了偏二甲肼废水降解产物的检测方法, 并对比了 $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系和 Fenton 体系两种氧化降解方法的降解中间产物及最终产物归属, 探讨了反应机理。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 偏二甲肼(纯度 98%), 自制; 偏脘, 自制; 硫酸(98%), 天津市化学试剂三厂; 30% 过氧化氢(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 铁粉, 天津市复精化工研究所; 五水氯化铜和七水硫酸亚铁均为分析纯, 西安化学试剂厂; 氢氧化钠, 分析纯, 北京化学试剂有限公司。

仪器: 岛津 UV-1800, 紫外分光光度计; METLER, DELTA320 型 pH 计; HH-4 数显恒温水浴锅; JJ-1 型定时电动搅拌器。

2.2 实验方法

$\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化体系: 用微量进样针取 63.2 μL 偏二甲肼至 250 mL 蒸馏水中, 得到 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的偏

收稿日期: 2014-06-20; 修回日期: 2014-12-09

作者简介: 卜晓宇(1987-), 女, 博士研究生, 主要从事特种污染监测与治理研究。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

二甲胂废水,置于 500 mL 磨口烧瓶中,加入五水氯化铜溶液、过氧化氢溶液,调节 pH 至 10,水浴 40 °C 条件下反应,在指定时间取样并测量紫外可见谱图。

Fenton 氧化体系:取 200 mg · L⁻¹ 的偏二甲胂废水 250 mL 置于 500 mL 磨口烧瓶中,加入需要量的七水硫酸亚铁,调节 pH 至 3,然后加入过氧化氢溶液,水浴 40 °C 条件下反应,在指定时间取样并测量紫外光谱图。

3 结果与讨论

3.1 偏二甲胂及降解产物的紫外谱图分析

偏二甲胂降解过程中会出现^[7]:偏胂、亚硝基二甲胂、四甲基四氮烯、(CH₃)₂NN=CHN=NCH₃、(CH₃)₂NN=CH-N=N(CH₃)₂⁺等降解中间产物。实验中测量了偏二甲胂、偏胂的水溶液紫外光谱图,如图 1 所示。偏二甲胂分子在紫外 200 nm 附近出现一宽频吸收峰,可以归属于 N—C 和 N—H 的 n→σ* 跃迁,其中 n 电子是由 N 原子孤对电子提供,反键轨道 σ* 是 N—C 或 N—H 的反键分子轨道;偏胂的特征吸收峰在 235 nm 附近,含有 C=N 键为 π→π* 跃迁。

文献[10]介绍的偏二甲胂降解产物中的一些特征吸收峰可用于偏二甲胂降解过程对于产物的辅助判断,见表 1。

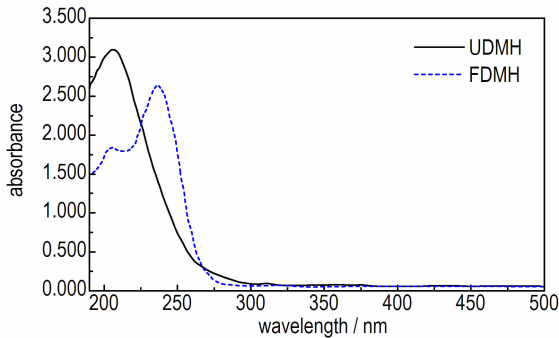


图 1 偏二甲胂和偏胂水溶液的 UV 光谱图

Fig.1 UV spectra for water solution of unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) and unsymhydrazone(FDMH)

表 1 偏二甲胂废水降解产物紫外特征吸收波长

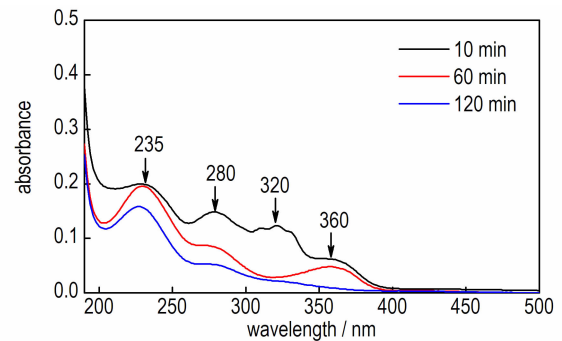
Table 1 UV characteristic absorption wavelength for UDMH wastewater degradation products

product	characteristic absorption wavelength/nm
NDMA	230
TMT	280
(CH ₃) ₂ NN=CHN=NCH ₃	320
(CH ₃) ₂ NN=CHN=N(CH ₃) ₂ ⁺	360

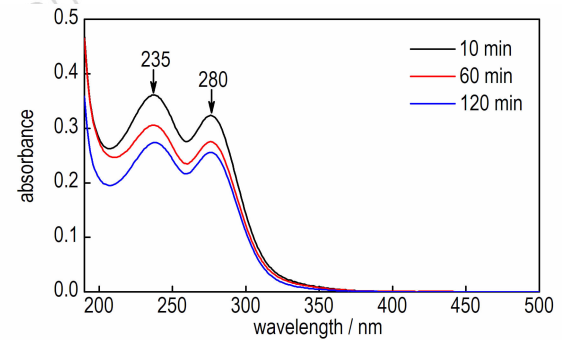
3.2 Cu²⁺/H₂O₂ 氧化体系降解产物紫外光谱分析

3.2.1 不同添加次序对降解产物影响

Cu²⁺/H₂O₂ 氧化体系中,在碱性条件下 Cu²⁺ 做催化剂,实验中探讨 Cu²⁺ 和 H₂O₂ 添加次序对降解产物的影响,图 2a 为依次加入 Cu²⁺、H₂O₂,图 2b 依次加入 H₂O₂、Cu²⁺。由图 2(a)可知,先加入 Cu²⁺ 溶液后,偏二甲胂废水降解 10 min 产生 4 个峰,根据 3.1 节中各物质紫外峰值的归宿确定了 235,280,320,360 nm 对应中间产物为偏胂、四甲基四氮烯、(CH₃)₂NN=CHN=NCH₃、(CH₃)₂NN=CH-N=N(CH₃)₂⁺;降解 60 min 后,320 nm 处 (CH₃)₂NN=CHN=NCH₃ 峰消失,其它三种中间产物的峰值均有减小;降解 120 min 后,360 nm 处 (CH₃)₂NN=CH-N=N(CH₃)₂⁺ 峰消失,偏胂和四甲基四氮烯峰值继续有所降低。比较图 2a 和 2b 可看出,图 2b 只出现了偏胂(235 nm)和四甲基四氮烯(280 nm)的紫外吸收峰,即先加入 H₂O₂ 较先加入 Cu²⁺ 中间产物明显减少。



a. addition of Cu²⁺ first



b. addition of H₂O₂ first

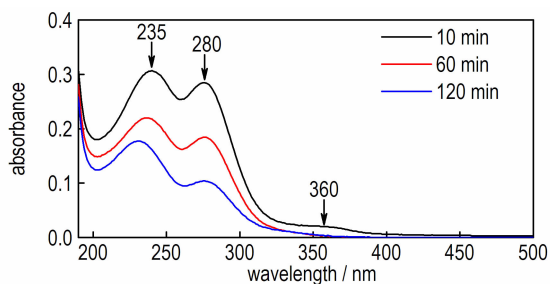
图 2 不同添加次序的偏二甲胂降解产物 UV 光谱图

Fig.2 UV spectra for UDMH degradation products with different adding order of Cu²⁺ and H₂O₂

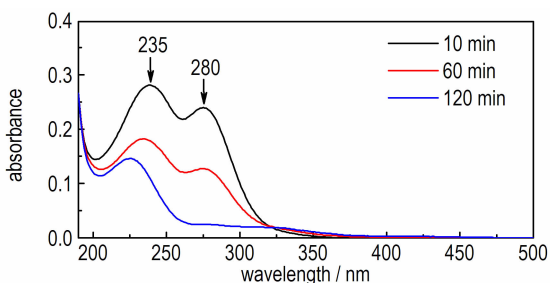
3.2.2 Fe 粉对降解产物影响

Tierney 等^[11]研究表明添加 Fe 粉可显著提高偏二

甲胂污水处理效果,因此在 Cu^{2+} 和 H_2O_2 添加次序的基础上探讨 Fe 粉的加入对废水降解的影响,测得的偏二甲胂降解产物紫外光谱图如图 3 所示。图 3a 为依次加入 Cu^{2+} 、 H_2O_2 和 Fe 粉,图 3b 为依次加入 H_2O_2 、 Cu^{2+} 和 Fe 粉。由图 3a 可见,加入 Fe 粉后出现 3 个峰,分别为偏胂 (235 nm)、四甲基四氮烯 (280 nm) 和 $(\text{CH}_3)_2\text{NN}=\text{CH}-\text{N}=\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$ (360 nm) 峰值,320 nm 处没有出现 $(\text{CH}_3)_2\text{NN}=\text{CHN}=\text{NCH}_3$ 的峰值(没有加入 Fe 粉时则出现了该峰,见图 2a);降解 60 min 后 360 nm 处的峰值消失;降解 120 min 后各峰值均小于不加 Fe 粉时的峰值。比较图 3b 和图 2b,加入铁粉后降解 10 min 和 60 min 时中间产物为偏胂(235 nm)和四甲基四氮烯(280 nm),但峰位减小;降解 120 min 后,230 nm 处出现紫外吸收峰,可能有亚硝基二甲胺生成,同时 280 nm 处四甲基四氮烯的紫外吸收峰值消失,可见 Fe 粉的加入可以抑制中间产物的产生。



a. addition of Cu^{2+} first



b. addition of H_2O_2 first

图 3 加入 Fe 粉的偏二甲胂降解产物 UV 光谱图

Fig. 3 UV spectra for UDMH degradation products with addition of Fe powder

3.3 Fenton 氧化体系降解产物紫外光谱分析

Fenton 氧化体系由 H_2O_2 与 Fe^{2+} 组成氧化体系,通过催化分解产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 进攻有机物分子,并使其氧化为 CO_2 、 H_2O 等无机物质,从而对难降

解物质进行深度氧化。实验在酸性条件下进行,探讨 Fenton 氧化法偏二甲胂废水的降解。

Fenton 体系偏二甲胂降解产物的紫外光谱如图 4 所示。由图 4 看出,Fenton 氧化法对偏二甲胂的降解初期在 200 nm 附近出现一个吸收峰,应为未降解的偏二甲胂紫外吸收峰;反应后期没有出现偏胂、四甲基四氮烯等中间产物。Fenton 体系处于酸性条件下,偏二甲胂主要以 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_3^+$ 形式存在,其 NH_2 被保护不宜转化为与之相关的中间产物如偏胂、四甲基四氮烯等,有希望从根本上解决目前偏二甲胂降解方法普遍存在中间产物的高毒性、难降解问题。

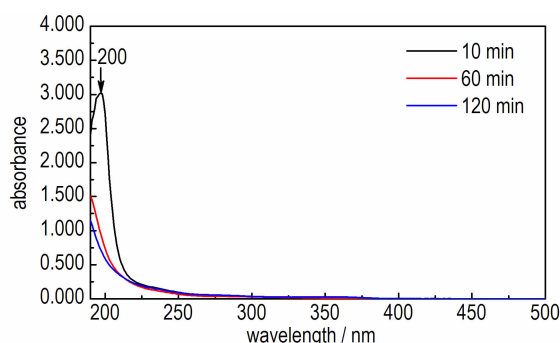


图 4 Fenton 体系偏二甲胂降解产物 UV 光谱图

Fig. 4 UV spectra for UDMH degradation products of Fenton system

3.4 偏二甲胂废水氧化降解机理分析

结合上述紫外光谱分析结果,初步得到偏二甲胂的氧化降解机理,如图 5 所示。根据键能分析,偏二甲胂中 $\text{N}-\text{N}$ 键键能 ($193 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 相比 $\text{N}-\text{H}$ 键 ($389 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和 $\text{C}-\text{N}$ 键 ($305 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的键能更小,在反应中更容易断裂产生二甲胺离子,再与氢离子结合形成二甲胺;降解中出现的四甲基四氮烯是偏二甲胂被氧化时进攻 NH_2 基团,引发 $\text{N}-\text{H}$ 键断裂后耦合的结果; $\text{C}-\text{N}$ 键断裂产生偏胂。

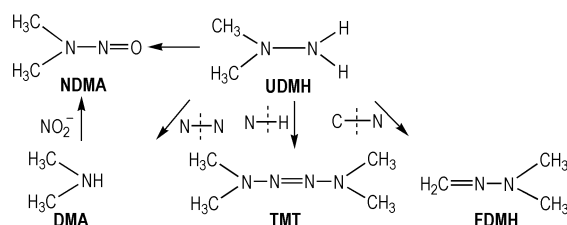


图 5 偏二甲胂降解路径

Fig. 5 Probable degradation pathways of UDMH

$\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化体系中,二甲胺分子中的氮原子由于成键不饱和,是氧化自由基进攻的第一部位,在碱性条件下,其被氧化的能力较强而容易降解,同时会与亚硝酸盐结合形成亚硝基二甲胺,也可由初始的偏二甲胍过氧化物直接脱水形成亚硝基二甲胺;四甲基四氮烯在碱性条件下彻底氧化需断裂的化学键较多,易残留在溶液中;体系中偏脞分子中的 $\text{N}=\text{C}$ 中的不饱和 π 键是氧化自由基的进攻部位,由于其彻底氧化所需断裂的化学键较偏二甲胍和二甲胺多,因而难于消除,同时偏脞在 $\text{Cu}(\text{II})$ 的氢氧化物阳离子催化下与偏二甲胍发生缩合反应产生 $(\text{CH}_3)_2\text{NN}=\text{CH}-\text{N}=\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$ 。可见 $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化体系对于偏二甲胍废水有一定的降解效果,但是中间产物的毒性较大。

Fenton氧化体系中,酸性条件下由于部分二甲胺与氢离子结合,转化为成键饱和原子,从而导致难于在酸性条件下被氧化;四甲基四氮烯在酸性条件下属于较难发生的反应;由于Fenton氧化法本身的氧化能力很强,使得偏脞较难累积,产生的偏脞也会被进一步降解矿化。可见Fenton氧化体系可有效抑制偏脞、四甲基四氮烯、亚硝基二甲胺等有毒物质的产生。

4 结 论

利用紫外光谱检测偏二甲胍废水降解产物,选取 $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 催化氧化和Fenton氧化两种代表体系降解偏二甲胍废水,分别解析了两种体系的降解产物,并推测了两种体系降解反应机理,得到了以下结论。

(1)建立了紫外光谱跟踪分析偏二甲胍氧化降解产物的分析方法,确立了偏二甲胍降解过程中重要峰值的归属:200 nm处为偏二甲胍、235 nm处对应产物为偏脞。

(2) Cu^{2+} 和 H_2O_2 添加次序对 $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化体系降解产物有明显影响,先加入 H_2O_2 溶液可有效减少 $(\text{CH}_3)_2\text{NN}=\text{CHN}=\text{NCH}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NN}=\text{CH}-\text{N}=\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$ 两种中间产物,该体系下加入Fe粉有利于中间产物的分解,同时可抑制部分有毒物质的产生。

(3)Fenton氧化体系和 $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化体系均可有效地降解偏二甲胍废水, $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化体系中间产物较多且毒性较大,Fenton氧化体系有希望从根本上解决目前偏二甲胍降解方法普遍存在中间产物的高毒性、难降解问题。

参考文献:

- [1] 王力, 张光友, 谭世语, 等. 偏二甲胍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.
- [2] Georgezza L, Eric B S. Oxidation of 1, 1-Dimethylhydrazine (UDMH) in aqueous solution with air and hydrogen peroxide [J]. *Chemosphere*, 1994, 29(7): 1577-1590.
- [3] 王晓晨, 张彭义. 真空紫外光臭氧降解偏二甲胍的研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(1): 57-61.
WANG Xiao-chen, ZHANG Peng-yi. Degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine by O_3/UV [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3(1): 57-61.
- [4] 詹华圻, 刘祥萱, 梁剑涛, 等. Fenton 法降解偏二甲胍废水[J]. 广州化工, 2010, 38(10): 68-69.
ZHAN Hua-qi, LIU Xiang-xuan, LIANG Jian-tao, et al. Degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine wastewater by Fenton process [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2009, 3(1): 57-61.
- [5] 贾瑛, 李毅, 张秋禹. UV-Fenton 方法处理偏二甲胍废水[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 365-368.
JIA Ying, LI Yi, ZHANG Qiu-yu. Degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine wastewater by UV-Fenton process [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 365-368.
- [6] 张淑娟, 陈啸剑, 吴婉娥, 等. 微波强化 Fenton 降解偏二甲胍废水[J]. 含能材料, 2013, 21(4): 455-459.
ZHANG Shu-juan, CHEN Xiao-jian, 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.
- [7] Mathur M A, Sisler H H. Oxidation of 1, 1-dimethylhydrazine by oxygen [J]. *Inorganic Chemistry*, 1981, 20(2): 426-429.
- [8] 吴元清, 杜树新, 严赞. 水体有机污染物浓度检测中的紫外光谱分析方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2011(1): 233-237.
WU Yuan-qing, DU Shu-xin, YAN Yun. Ultraviolet spectrum analysis method for detecting the concentration of organic pollutants in water [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011 (1): 233-237.
- [9] 郝瑞霞, 曹可心, 赵钢, 等. 用紫外光谱参数表征污水中溶解性有机污染物[J]. 北京工业大学学报, 2006, 12: 1062-1066.
HAO Rui-xia, CAO Ke-xin, ZHAO Gang, et al. Ultraviolet absorption spectrum characterization approach for quantitative analysis of dissolved organic contaminants in sewage [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2006, 12: 1062-1066.
- [10] Oxana P P, Galina L E, Zinifer R I. Detoxication of Water Containing 1, 1-Dimethylhydrazine by Catalytic Oxidation with Dioxxygen and Hydrogen Peroxide over Cu-and Fe-containing catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2002, 75: 219-225.
- [11] Tierney D J, Kosar G S. UV/Oxidation Process Optimization for the Treatment of Hydrazine Waste at the John F Kennedy Space Center [R]. NASA No: 19990018529, 1999.

Oxidative Degradation Process of Unsymmetrical Dimethylhydrazine Wastewater by UV Spectroscopy

BU Xiao-yu, LIU Xiang-xuan, LIU Bo

(No. 603 Faculty, The Second Artillery Engineering University, Xi'an 710025, China)

Abstract: Aiming at the problems on high toxic and hard degradable intermediates existing in unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) degradation method at present, a detection method of ultraviolet (UV) spectroscopy to trace and analyze the oxidative degradation products of UDMH wastewater was established. The assignment of product peaks in UDMH wastewater degradation process was determined. The degradation products of two oxidation systems $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system and Fenton system were analyzed. The degradation mechanism was deduced. Results show that the UV peaks of UDMH and unsymhydrazone (FDMH) are at 200 nm and 235 nm, respectively. Two systems can effectively degrade UDMH wastewater, but $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system has more intermediate products and higher toxicity. The addition of H_2O_2 before adding Cu^{2+} can reduce intermediates. The addition of iron powder is beneficial to decrease intermediates. Fenton system can effectively inhibit the producing of toxic intermediate products.

Key words: unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH); wastewater; oxidation; degradation; UV spectroscopy

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.10.011



《能源新材料》征稿启事

为加强能源新材料领域学术交流与科技合作,展示能源新材料领域科技创新成果,服务能源材料领域科技工作者,国家能源新材料技术研发中心(以下简称"中心")于2012年发起并承办了《能源新材料》学术内刊,至今已面向中心理事单位内部发行5期,主要涉及国内外储能、光伏、生物质能、氢能相关材料最新研究成果及动态,以及能源新材料领域管理与政策、发展规划等。

为展示能源新材料领域的最新科技成果,进一步促进国内能源材料领域“产、学、研、用”优势单位之间的交流与合作,2015年中心将加强《能源新材料》办刊力度,按照季刊面向广大能源材料领域优势单位内部发行并报送国家能源局和中国科协,以集中能源新材料领域取得的最新进展和代表性科研成果。

现面向广大能源材料领域工作者征文,编撰《能源新材料》。征文类型包括研究论文、综述文章、研究快报、研究动态信息、最新学术交流、会议信息和政策、管理和科技规划等;征文范围包括光伏材料、储能材料、节能材料、生物质能材料及核能相关材料研究的新进展、新方法、新工艺和新技术;光伏材料、储能材料、节能材料、生物质能材料及核能相关材料测试技术、性能分析、应用研究和评价技术等;聚变能、太阳能、风能、生物质能等新能源的产生、转化、传输、存储、应用问题及未来规划;其他能源新材料及其相关材料研究的新进展、新方法、新工艺和新技术。来稿最好是未发表的论文,也可以是已经发表或即将发表的论文,来稿一经录用,即付稿酬。

联系方式

联系人: 0816-2544428, 许琪, 史卫梅

邮件地址: nenmc@caep.cn