

文章编号: 1006-9941(2013)04-0455-05

微波强化 Fenton 降解偏二甲胂废水

张淑娟, 陈啸剑, 吴婉娥, 王焯军

(第二炮兵工程大学, 陕西 西安 710025)

摘要: 采用微波强化 Fenton 工艺处理了偏二甲胂废水, 考察了微波功率、 H_2O_2 投加量、pH 值、 Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比等因素对废水处理效果的影响, 通过正交实验确定了该工艺的最佳条件。结果表明, 在微波功率 280 W, H_2O_2 ($68.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 投加量 4.0 mL、水样 pH=4.0、 Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比 1:16、反应时间 8.0 min 的条件下, 偏二甲胂废水 COD 去除率可达 98.4%。

关键词: 环境工程; 微波; Fenton; 偏二甲胂; COD 去除率

中图分类号: TJ55; X703.1

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.010

1 引言

偏二甲胂(UDMH)作为导弹、火箭等航天器的主体燃料,在生产与使用过程中会对环境造成污染^[1]。偏二甲胂在自然环境条件(氧气、光、金属离子及微生物)的作用下可发生降解,其废水中含有自然氧化分解产物偏脞、四甲基四氮烯、硝基甲烷、一甲胺、二甲胺、甲醛、氰化物以及亚硝胺等,这些产物中有的毒性比偏二甲胂还大,如亚硝胺、氰化物等。因此使用高效环保、安全经济,氧化更彻底的降解手段对偏二甲胂污水处理更具有实际应用的意义。

Fenton 试剂 1894 年由法国科学家 Fenton 发现^[2],由 Fe^{2+} 和 H_2O_2 组成,二者可反应生成具有高反应活性的羟基自由基 $\text{HO}\cdot$,可氧化分解许多难于生物降解,以及一般氧化剂难以氧化的有机物。微波因在分子水平上的加热特性被广泛关注,具有的热效应与非热效应,在水处理领域已获得实际应用^[3]。微波辐射有利于 Fenton 反应 $\text{HO}\cdot$ 的释放,提高 $\text{HO}\cdot$ 的生成率,强化了 Fenton 试剂的氧化作用^[4]。因此,近年来微波-Fenton 工艺在废水处理领域得到了广泛的研究和应用,如降解水中的对硝基氯苯^[5]、处理醇铜废水^[6]、处理 TNT 废水^[7]、处理高浓度医药中间体废水^[8]、处理老龄垃圾渗滤液^[9]、降解水中阴离子表

面活性剂^[10]等均取得了较好的效果。由于目前未见利用微波技术强化 Fenton 工艺对偏二甲胂废水处理的相关报道,为此,本研究对微波强化 Fenton 工艺处理偏二甲胂废水进行了初步的探索,研究了微波功率、 H_2O_2 投加量、pH 值、 Fe^{2+} : H_2O_2 摩尔比等因素对废水处理效果的影响,并通过正交实验确定了该工艺的最佳条件,希望能为偏二甲胂废水处理的实际应用提供参考。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

微波炉(加装冷凝管),格兰仕微波炉电器有限公司;721 可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;精密酸度计,上海精密科学仪器有限公司。

偏二甲胂,火箭推进剂级,第二炮兵推进剂分析中心;过氧化氢(30%),分析纯,汕头市西陇化工厂;七水合硫酸亚铁,分析纯,天津市博迪化工有限公司。

2.2 微波-Fenton 处理偏二甲胂废水

配制 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的偏二甲胂废水水样,取 100 mL 水样置于磨口烧瓶中并调节 pH 值,加入一定量的 H_2O_2 溶液,再按一定 Fe^{2+} : H_2O_2 摩尔比加入 FeSO_4 溶液,将烧瓶置于微波炉中,与冷凝管下端连接固定,调节微波功率及反应时间,待反应结束后将烧瓶取出,冷却至室温,过滤,测定滤液 COD (chemical oxygen demand) 值。根据国家标准 GB11914-1989^[11] 测定水样的 COD。

收稿日期: 2012-03-17; 修回日期: 2012-05-21

作者简介: 张淑娟(1966-),女,博士,副教授,主要从事特种污染源的监测与治理。e-mail: sjzhang66@163.com

3 实验结果及讨论

3.1 微波功率对 COD 去除率的影响

在 $68.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 投加量为 1.0 mL 、水样 pH 为 3.0 、 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 $1 : 10$ 的条件下, 考察微波功率对废水处理效果的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, COD 去除率随微波功率的增加而增大, 且微波功率越高到达平衡所需要的时间越短; 当反应进行到 30 min 时, 各功率条件下的 COD 去除率都趋近于 $80\% \sim 81\%$ 之间, 已达到了反应的平衡状态。说明微波功率的增大提高了 Fenton 反应的速率, 但对 COD 的最终去除率影响不大。微波功率越大, 辐射能越强, 通过热效应和非热效应使分子活化能力增强, 从而降解效能增强, 反应速率增加。但微波功率过大会增大处理能耗, 故应将微波功率控制在适宜的范围 ($119 \sim 462 \text{ W}$)。

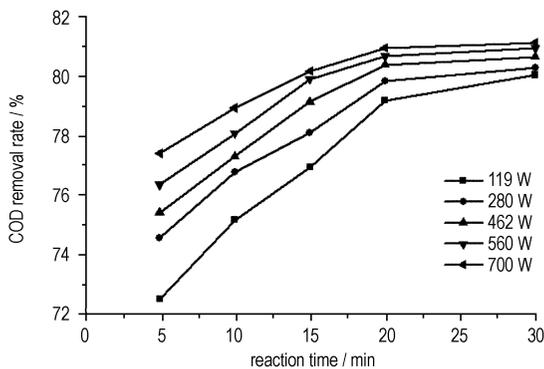


图 1 微波功率对 COD 去除率的影响

Fig. 1 Influence of microwave power on COD removal rate

3.2 H_2O_2 投加量对 COD 去除率的影响

在微波功率 462 W 、水样 pH = 3.0 、 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 $1 : 10$ 的条件下, 分别投加 H_2O_2 ($68.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) $1.0, 2.0, 4.0, 6.0 \text{ mL}$, 水样在不同反应时间下的 COD 去除率如图 2 所示。由图 2 可知, 废水 COD 去除率随 H_2O_2 投加量的增加而显著增大。当反应仅进行到 5.0 min 时, 投加量为 $4.0, 6.0 \text{ mL}$ 条件下的 COD 去除率即可达到 93% 以上, 而当反应继续延长至 30.0 min 时, 各 H_2O_2 投加量条件下的 COD 去除率并没有较大的变化。说明微波作用下的 Fenton 反应能在较短的时间内趋于平衡, 这是其他 Fenton 联用技术很难达到的^[12]。

经计算, 欲将 $100 \text{ mL}, 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} / \text{L}$ 偏二甲胍废水完全降解, 最终产物若为 $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ 和 NO_3^- , 则

需要消耗 $68.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 溶液 4.6 mL 。当 H_2O_2 投加量为 $1.0, 2.0 \text{ mL}$ 时, 氧化不彻底, 故 COD 去除率较低; 当投加量为 4.0 mL 时, 投加量接近理论值, 且微波促使 Fenton 试剂产生大量 $\cdot\text{OH}$, 使废水中有机物充分氧化降解, 故 COD 去除率较高。而当 H_2O_2 过量时, H_2O_2 不但不能通过分解反应生成更多的 $\cdot\text{OH}$, 而且会在反应一开始就将 Fe^{2+} 迅速氧化为 Fe^{3+} , 从而使整个氧化反应过程在 Fe^{3+} 的催化下进行, 这样既消耗了 H_2O_2 , 又抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生^[13], 所以 H_2O_2 的投入量在 $4 \sim 6 \text{ mL}$ 最佳。

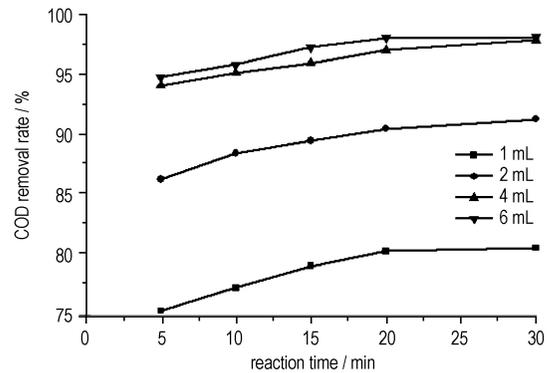


图 2 H_2O_2 投加量对 COD 去除率的影响

Fig. 2 Influence of H_2O_2 dosage on COD removal rate

3.3 水样 pH 值对 COD 去除率的影响

在微波功率 462 W 、 H_2O_2 ($68.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 投加量 4.0 mL 、 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 $1 : 10$ 条件下, 调节溶液 pH 值为 $2.0, 3.0, 8.0, 12.0$ 条件下分别处理偏二甲胍废水, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 在 pH = $3.0, 2.0, 8.0$ 条件下, 反应在 5 min 内基本达到 COD 最大去除率, 趋于平衡。在 4 种 pH 条件下, pH = 3.0 时废水的 COD 去除率最高, 最高可达到 98% , 其次是 pH = 2.0 和 pH = 8.0 条件下, 去除率分别可达 92.1% 和 89.1% , 当水样 pH = 12.0 呈强碱性时, 处理后水样的 COD 去除率只能达到 68.5% 。

根据 Fenton 反应的基本原理, 当水样呈酸性时, 溶液中的 H^+ 易于 OH^- 结合, 利于反应 $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{HO}\cdot$ 的进行, pH 升高, 水样中 OH^- 浓度增大, 抑制了 $\text{HO}\cdot$ 的释放; 当 pH 过低时, 大量 H^+ 会抑制 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转化, 从而抑制了 Fenton 反应进行, 当 pH 过高时, Fe^{3+} 易与 OH^- 结合产生沉淀, 阻断了 Fenton 反应发生^[14]。由实验结果可以看出, 以往不利于 Fenton 反应发生的 pH = 8.0 的弱碱性条件^[15], 在微波作用下, 废水的 COD 去除率也能

达到 80% 以上,这说明微波的存在削弱了 pH 对 Fenton 反应的负面影响,扩大了微波-Fenton 工艺实际应用范围,但其内在原因还有待进一步探讨。

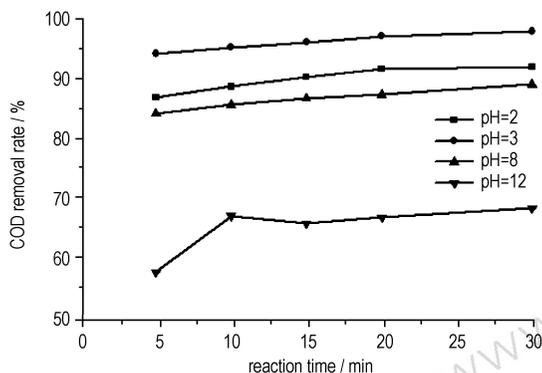


图 3 pH 值对 COD 去除率的影响

Fig.3 Influence of initial pH on COD removal rate

3.4 Fe^{2+} 投加量对 COD 去除率的影响

以微波功率 462 W、 H_2O_2 ($68.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 投加量 4.0 mL、 $\text{pH} = 3.0$ 为反应条件,在 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 1 : 6、1 : 8、1 : 10、1 : 12 的情况下分别处理偏二甲胍废水,结果如图 4 所示。从图 4 中可知,随 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比的不断减小, COD 去除率逐渐增大,但各摩尔比条件下的 COD 去除率增幅很小,其中摩尔比为 1 : 6 和 1 : 8 条件下的 COD 去除率较为接近,反应 30 min 时能达到 97%;摩尔比为 1 : 10 和 1 : 12 条件下的去除率比较接近,30 min 时能达到 98%,说明 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比对废水处理效果影响较小。 Fe^{2+} 是促使 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的催化剂,过低的 Fe^{2+} 投加量影响 $\cdot\text{OH}$ 的生成量及生成速率,降解过程受到抑制;当 Fe^{2+} 过量时, Fe^{2+} 会还原 H_2O_2 ,自身被氧化为 Fe^{3+} ,既浪费 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O_2 ,又增加了出水色度^[13]。

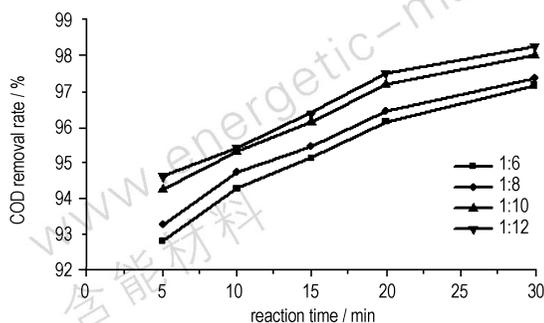


图 4 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比对 COD 去除率的影响

Fig.4 Influence of $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ molar ratio on COD removal rate

3.5 正交实验结果

根据前期的实验结果,选取微波功率、 H_2O_2 ($68.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 投加量、 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比、pH 值及反应时间五个因素进行正交实验,结果如表 1 所示。

表 1 正交实验结果 $L_{16}(4^5)$

Table 1 Orthogonal experiment results $L_{16}(4^5)$

No.	factors					COD removal rate/%
	MW power /W	dosage of H_2O_2 /mL	$\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ molar ratio	pH value	reaction time/min	
1	119	1	1 : 8	3	8	72.2
2	119	2	1 : 10	4	10	88.8
3	119	3	1 : 16	6	12	93.4
4	119	4	1 : 20	8	15	76.4
5	280	1	1 : 10	6	15	86.7
6	280	2	1 : 8	8	12	85.9
7	280	3	1 : 20	3	10	95.6
8	280	4	1 : 16	4	8	98.4
9	462	1	1 : 16	8	10	62.5
10	462	2	1 : 20	6	8	81.8
11	462	3	1 : 8	4	15	91.6
12	462	4	1 : 10	3	12	94.9
13	700	1	1 : 20	4	12	78.5
14	700	2	1 : 16	3	15	90.3
15	700	3	1 : 10	8	8	86.2
16	700	4	1 : 8	6	10	94.9
K_1 /%	82.700	74.975	86.150	88.250	84.650	
K_2 /%	91.650	86.700	89.150	89.325	85.450	
K_3 /%	82.700	91.700	86.150	89.200	88.175	
K_4 /%	87.475	91.150	83.075	77.750	86.250	
R /%	8.950	16.725	6.075	11.575	3.525	

利用极差分析法对正交实验结果进行分析,可以得到,在 UDMH 废水水样初始浓度固定的情况下,微波-Fenton 工艺处理 UDMH 废水的显著水平为 $[\text{H}_2\text{O}_2] > [\text{pH}] > [\text{MW}] > [\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2] > [\text{反应时间}]$,这说明在微波-Fenton 工艺中,主要影响因素是 H_2O_2 投加量和水样 pH 值, MW 影响因素处于第三位。对于微波-Fenton 处理工艺而言, Fenton 试剂的投加量(主要是 H_2O_2 投加量)以及 Fenton 试剂适宜的 pH 值范围仍然是此工艺废水处理效率的主要影响因素,但 H_2O_2 投加量的增加和水样 pH 值的调控必将增加废水处理的运行成本,而微波技术的加入,可提高 Fenton 试剂的利用率,强化 Fenton 试剂对废水处理的效率,节约运行成本,对实际应用具有非常重要的意义。在 UDMH 废水初始浓度 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的情况下,微波-Fenton 处理 UDMH 废水的最佳工艺条件为微波功率 280 W、 H_2O_2 ($68.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 投加量

4.0 mL、水样 pH = 4.0、 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比 1:16、反应时间 8.0 min, 处理后废水 COD 去除率达到 98.4%。

3.6 反应动力学研究

利用正交实验确定的最佳工艺条件对 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 偏二甲胂废水水样进行处理, 研究 UDMH 降解的动力学规律, 结果见表 2。

表 2 UDMH 降解的反应动力学数据

Table 2 The kinetic data of the degradation reaction for UDMH degradation

reaction time / min	$\ln(C_0/C)$
0.00	0.00
1.00	2.86
2.0	3.08
3.0	3.25
5.0	3.52
8.0	4.10
10.0	4.10

Note: C_0 , C is the COD initial concentration of the wastewater and the COD concentration of the wastewater at different time t respectively.

以时间 t 为横坐标, $\ln(C_0/C)$ 为纵坐标作图, 结果如图 5 所示, 反应动力学方程为: $\ln(C_0/C) = 0.1449t + 2.7846$, $R^2 = 0.9822$, $\ln(C_0/C)$ 对时间 t 呈直线关系。由此可知, 微波-Fenton 工艺降解 UDMH 废水 COD 去除率呈现一级反应动力学特征, 反应速率常数 $k = 0.1449 \text{ min}^{-1}$, 半衰期为 $t_{1/2} = 4.78 \text{ min}$ 。

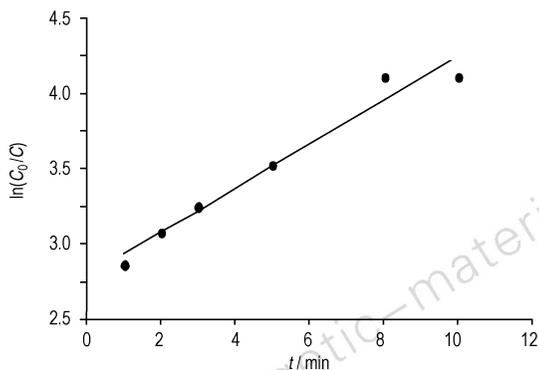


图 5 $\ln(C_0/C)$ 与时间 t 的关系

Fig. 5 Relation between $\ln(C_0/C)$ and t

4 结论

(1) 微波-Fenton 工艺处理偏二甲胂废水, 正交实验结果表明, 各影响因素的显著水平关系为: $[\text{H}_2\text{O}_2] > [\text{pH}] > [\text{MW}] > [\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2] > [\text{反应时间}]$, 最

佳工艺条件为微波功率 280 W, H_2O_2 ($68.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 投加量 4.0 mL、水样 pH = 4.0、 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比 1:16、反应时间 8.0 min, COD 去除率为 98.4%;

(2) 微波-Fenton 工艺处理偏二甲胂废水具有反应快速、COD 去除效率高的特点。溶液的 pH 值较普通 Fenton 工艺 pH 值适宜范围 (2.0 ~ 5.0) 宽, 在 pH = 8.0 的弱碱性条件下, 废水的 COD 去除率也能达到 80% 以上, 扩大了 Fenton 试剂的应用范围。

参考文献:

- [1] 樊秉安, 任向红. 液体推进剂污染控制与资源回收利用[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001: 2-50.
FAN Bing-an, REN Xiang-hong. Liquid-propellant pollution control and resource recycling utilization[M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 2001: 2-50.
- [2] Fenton H J H. Oxidation of tartaric acid presence of iron [J]. *J Chem Soc*, 1894, 65: 899-905.
- [3] Remya Neelancherry, Lin Jih-Gaw. Current status of microwave application in wastewater treatment—a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166: 797-813.
- [4] YANG Y, WANG P, SHI S, et al. Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 168: 238-245.
- [5] 陈芳艳, 唐玉斌, 钟宇, 等. 微波诱导 Fenton 试剂氧化降解水中对硝基氯苯[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(9): 46-49.
CHEN Fang-yan, TANG Yu-bin, ZHONG Yu, et al. Degradation of p-nitrochlorobenzene by microwave induced Fenton oxidation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 31(9): 46-49.
- [6] 关晓彤, 于大伟, 张之明, 等. 微波辐射 Fenton 试剂处理醇酮废水的研究[J]. 工业水处理, 2009, 29(10): 42-44.
GUAN Xiao-tong, YU Da-wei, ZHANG Zhi-ming, et al. Treatment of cyclohexanol-cyclohexanone wastewater with microwave irradiation Fenton's reagent [J]. *Industrial Water Treatment*, 2009, 29(10): 42-44.
- [7] 关晓彤, 杨旭鹏, 张之明, 等. 微波辐射 Fenton 试剂处理 TNT 废水的研究[J]. 工业水处理, 2010, 30(4): 42-44.
GUAN Xiao-tong, YANG Xu-peng, ZHANG Zhi-ming, et al. Treatment of TNT wastewater by microwave irradiation Fenton's reagent [J]. *Industrial Water Treatment*, 2010, 30(4): 42-44.
- [8] 朱骏, 陆曦, 赵浩, 等. 微波强化 Fenton 氧化法处理高浓度医药中间体废水[J]. 南京工业大学学报, 2010, 32(6): 80-83.
ZHU Jun, LU Xi, ZHAO Hao, et al. Treatment of high concentration pharmaceutical intermediate wastewater by microwave-assisted Fenton oxidation [J]. *Journal of Nanjing University of Technology*, 2010, 32(6): 80-83.
- [9] 李国生, 颜杰, 唐楷, 等. 微波强化 Fenton 氧化法对老龄垃圾渗滤液的处理试验[J]. 净水技术, 2011, 30(3): 38-43.
LI Guo-sheng, YAN Jie, TANG Kai, et al. Experiment of mature landfill leachate treatment by microwave-enhanced Fenton oxidation processes [J]. *Water Purification Technology*, 2011, 30(3): 38-43.
- [10] 陈芳艳, 施琦, 唐玉斌. 微波强化 Fenton 氧化法降解水中阴离子表面活性剂的研究[J]. 水处理技术, 2011, 37(6): 23-26.
CHEN Fang-yan, SHI Qi, TANG Yu-bin. Degradation of anionic

- surfactant in water by microwave- enhanced Fenton oxidation [J]. *Technology of Water Treatment*, 2011, 30(3): 38-43.
- [11] GB 11914-89 水质化学需氧量的测定重铬酸盐法[S].
GB 11914-89 water quality-Determination of the chemical oxygen demand-Dichromate method[S].
- [12] 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 dimethyl Hydrazine wastewater by UV-Fenton process[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 365-368.
- [13] 陈传好,谢波,任源,等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J]. 环境科学, 2000, 21(3): 93-96.
CHEN Chuan-hao, XIE Bo, REN Yuan, et al. The mechanisms of affecting factors in treating wastewater by Fenton reagent [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2000, 21(3): 93-96.
- [14] 刘作华. 微波促进含铬矿物催化氧化甲基橙的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2005.
LIU Zuo-hua. Study on microwave-induced catalytic degradation of aqueous methyl orange solution with mineral bearing chromium[D]. Chongqing: ChongQing University. 2005
- [15] 王其仓,刘有智,白雪等. Fenton 试剂法处理有机废水的技术进展[J]. 化工中间体, 2009, 12: 25-29.
WANG Qi-cang, LIU You-zhi, BAI Xue, et al. The study of Fenton reagent degradation organic waste-water[J]. *Chemical Intermediate*, 2009, 12: 25-29.

Degradation of Unsymmetrical Dimethylhydrazine with Microwave Enhanced Fenton

ZHANG Shu-juan, CHEN Xiao-jian, WU Wane, WANG Xuan-jun

(The Second Artillery Engineering University, Xi'an 710025, China)

Abstract: The unsymmetric dimethyl hydrazine (UDMH) wastewater was degraded by the microwave (MW) enhanced Fenton, and the effect factors, such as MW power, dosage of H_2O_2 , pH, $Fe^{2+} : H_2O_2$ molar ratio on wastewater treatment were studied. The best degradation conditions were determined by the orthogonal experiment. Results show that, the chemical oxygen demand (COD) removal rate could be 98.4% on condition that MW power is 280 W, H_2O_2 ($68.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) dosage 4.0 mL, pH 4.0, $Fe^{2+} : H_2O_2$ molar ratio 1 : 16 and reaction time 8.0 min.

Key words: environmental engineering; microwave; fenton; unsymmetric dimethyl hydrazine (UDMH); chemical oxygen demand (COD) removal rate

CLC number: TJ55; X703.1

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.010