

文章编号: 1006-9941(2003)04-0205-04

## 催化还原法处理偏二甲肼废水

王焯军, 刘祥萱, 王克军, 黄先祥

(西安高技术研究所 503 室, 陕西 西安 710025)

**摘要:** 研究了 Ni-Al-OH<sup>-</sup> 体系催化还原净化偏二甲肼废水, 通过正交设计实验获得了较佳的工艺条件。结果表明, Ni 氢解作用具有可靠、定量、有效降解偏二甲肼的能力, 该法极有希望成为防止偏二甲肼废水污染的新途径。

**关键词:** 环境化学; 偏二甲肼; 废水; 催化还原法

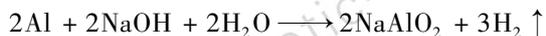
**中图分类号:** X131.2

**文献标识码:** A

### 1 引言

偏二甲肼(UDMH)是在生物和化学研究、军事和航天领域广泛应用的一种化学物质, 由于具潜在的致癌性和可能的致突变性, 它所产生的环境问题引起人们的极大关注<sup>[1]</sup>。许多国家都致力于研究偏二甲肼废水的净化方法。目前, 业已研究过的降解方法主要包括: 化学氧化法、活性炭吸附法和活性污泥生物处理法等, 而真正实际使用的则是采用臭氧、次氯酸盐、高锰酸钾等氧化途径破坏的方法<sup>[2-4]</sup>。近年研究资料证明, 经上述方法处理过的污水往往转化成强致癌性的亚硝胺类化合物或具诱变性, 构成二次污染源, 必须再做适当处理后排放<sup>[5]</sup>。因此有必要重新考虑氧化降解方法, 寻求能使降解产物的生物学不良作用降到最低程度的净化方案。

本文研究了 Ni-Al-OH<sup>-</sup> 体系催化还原净化偏二甲肼废水, 其机理系利用 Ni-Al 合金中的 Al 与 NaOH 反应制氢, 产生的氢吸附在 Ni 的表面, 具有较高的催化活性而使偏二甲肼被还原破坏。可表述如下:



可以看出, 该反应经一步过程生成毒性较小的胺, 具有较其它方法更为显著的优点。

### 2 实验部分

#### 2.1 仪器

103 气相层析仪, 带热导池检测器和色谱数据微

处理机。色谱柱长 3 m, 为内径 3 mm 的不锈钢柱, 其中填充 60~80 目的 GDX-403 固定相。色谱条件: 汽化温度 160 °C, 柱温 110 °C, 工作桥流 180 mA, 载气流速 120 mL/min, 进样量 3 μL。

721 型分光光度计; 磁力搅拌器; CS501 型超级恒温器; 玻璃仪器等。

#### 2.2 主要试剂

氨基铁氰化钠(自制); Ni-Al 合金粉末(含 Ni 40%); 用 0.1 mol/L 柠檬酸钠和 0.2 mol/L 磷酸氢二钠按体积比 8.85:11.15 配制的 pH=5.4 的缓冲溶液; 偏二甲肼(工业纯, 浓度 98.7%); 氢氧化钠(分析纯)等。

#### 2.3 试样

标准试样均采用普通蒸馏水配制, 不同浓度的偏二甲肼用已知浓度的偏二甲肼配制。

#### 2.4 分析方法

纯偏二甲肼、二甲胺均用气相色谱法分析; 废水中偏二甲肼用氨基铁氰化钠比色法分析; 在 pH=5.4 条件下, 偏二甲肼与氨基铁氰化钠生成红色化合物, 颜色深浅与偏二甲肼浓度成正比, 在 500 nm 处有最大吸收峰。

### 3 结果与讨论

影响偏二甲肼降解率的主要因素是 Ni-Al 合金用量、碱液浓度、温度、反应时间及这些因素之间的交互影响。我们对上述因素进行了综合考虑, 采用正交实验找出了主要因素对降解率影响的程度, 然后进行了偏二甲肼降解的单因素影响实验, 从而确定了较佳的工艺条件。

收稿日期: 2003-03-19; 修回日期: 2003-05-21

作者简介: 王焯军(1965-), 男, 博士, 教授, 从事环境工程、火箭推进剂分析与检测的教学、科研与设计工作。

### 3.1 正交实验及极差分析

调整恒温槽至设定温度,移取 100 ml 浓度为 160 mg/mL 的偏二甲肼溶于 250 ml 锥形瓶中,定量称取 Ni-Al 合金粉末,缓慢投加到反应瓶中充分搅拌并计时,偏二甲肼降解率按克数计算,取反应温度、Ni-Al 用量、pH 值、反应时间四个因素,各因素取三个水平,实验设计及实验结果列于表 1 中。

表 1 正交实验及极差分析结果

Table 1 Results of orthogonally designed experiments and range analysis

序号	反应温度 / $^{\circ}\text{C}$ A	Ni-Al 用量 /mg B	pH 值 C	反应时间 /min D	降解率 /%
1	25	480	12.0	10	5.34
2	25	480	12.3	20	24.61
3	25	480	13.0	30	71.09
4	25	960	12.0	20	18.27
5	25	960	12.3	30	36.48
6	25	960	13.0	10	30.78
7	25	1440	12.0	30	31.25
8	25	1440	12.3	10	24.31
9	25	1440	13.0	20	76.17
10	30	480	12.0	20	28.70
11	30	480	12.3	30	40.55
12	30	480	13.0	10	41.72
13	30	960	12.0	30	30.86
14	30	960	12.3	10	37.89
15	30	960	13.0	20	80.19
16	30	1440	12.0	10	31.44
17	30	1440	12.3	20	44.92
18	30	1440	13.0	30	97.61
19	35	480	12.0	30	46.88
20	35	480	12.3	10	56.72
21	35	480	13.0	20	88.24
22	35	960	12.0	10	42.58
23	35	960	12.3	20	74.80
24	35	960	13.0	30	99.10
25	35	1440	12.0	20	48.83
26	35	1440	12.3	30	74.95
27	35	1440	13.0	10	95.34
R1	35.37	44.87	31.57	40.68	
R2	48.21	50.11	46.15	53.86	
R3	69.72	58.41	75.58	58.75	
R	34.35	13.44	44.01	18.07	

从表 1 可以看出:pH 值和反应温度为净化反应的最显著影响因素,其次是反应时间和 Ni-Al 合金的用量。实验得到的最佳配合为  $A_3B_2C_3D_3$ ,即采用反应温度 35  $^{\circ}\text{C}$ 、Ni-Al 合金用量 960 mg、pH 值为 13,反应时

间为 30 min,就可获得较高的降解率,使降解后废水中偏二甲肼浓度降至 0.14 mg/L。

### 3.2 反应时间与降解率的关系

Ni-Al 合金与碱作用制氢是过程的决定性步骤,受反应速度影响,偏二甲肼的降解必然与时间密切相关。实验确定了偏二甲肼浓度为 100 mg/L 时,pH 值等于 12.3,Ni-Al 合金用量为 1 g 条件下,偏二甲肼的降解率随时间的变化规律,如图 1 所示。

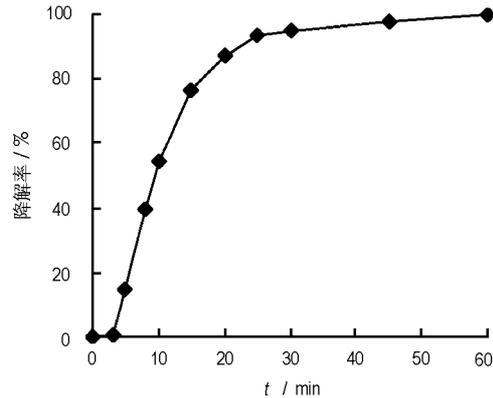


图 1 反应时间对 UDMH 降解率的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on degradation rate of UDMH

可以看出:偏二甲肼的降解过程极为迅速,在 15 min 内即达到 74.6% 的降解率。随反应时间的增大降解率增大,在 45 min 内能使偏二甲肼基本上完全降解。

### 3.3 Ni-Al 合金投加量的确定

Ni-Al 合金是反应物质,其用量对降解率有一定的影响。实验测定了偏二甲肼浓度为 100 mg/L、pH 值为 12.3,充分搅拌条件下缓慢投加不同量的 Ni-Al 合金粉末,反应时间为 30 min,得图 2 所示曲线。

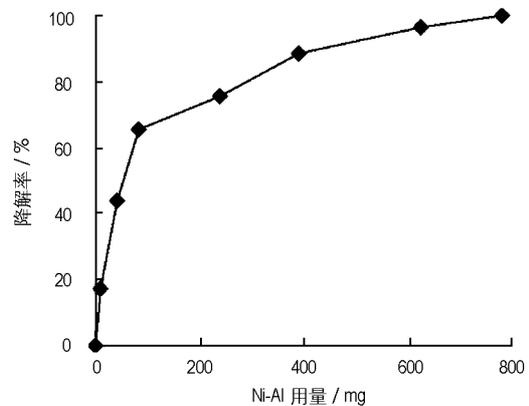


图 2 Ni-Al 用量对 UDMH 降解率的影响

Fig. 2 Effect of quantity of Ni-Al on degradation rate of UDMH

由图2可知,偏二甲胂降解率随Ni-Al合金投加量增大而增大,但有一定限度。在上述情况下投加781 mg的Ni-Al合金,反应30min即能使偏二甲胂完全降解。

### 3.4 pH值对降解率的影响

由正交实验知,pH值(碱液浓度)能显著影响偏二甲胂的降解,在偏二甲胂浓度100 mg/L和Ni-Al合金投加量为1 g、充分搅拌下反应30 min,得到图3所示的pH值对降解率的影响关系。

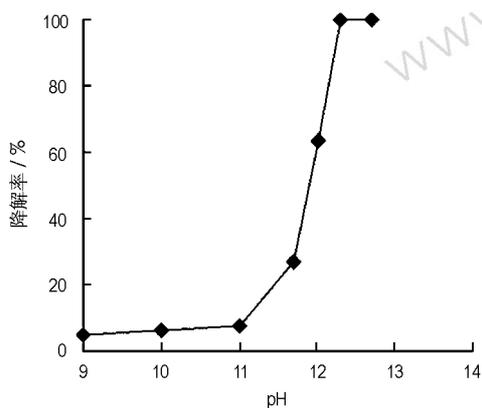


图3 pH值与UDMH降解率的关系

Fig. 3 Relationship of pH value and degradation rate of UDMH

据图3可知,当pH值小于11时,偏二甲胂的降解率极低(小于7.3%);只有当pH值大于11时才能显著地加速偏二甲胂的降解;在pH值为12.3时能实现偏二甲胂的完全降解,这时继续增大pH值是无意义的。这可能是应为Al和NaOH的反应只有在一定的pH值条件下才能进行,因此才会有上述的结果。

### 3.5 反应温度对降解率的影响

反应温度是对偏二甲胂降解影响最显著的因素,这主要源于温度对反应速度的影响。实验时将反应容器放入超级恒温器中,取135 ml浓度为100 mg/L的偏二甲胂,pH值为12.3,Ni-Al合金用量为4.0 g,反应时间为30 min,该条件下得如图4所示温度对降解率关系曲线。

图4表明,相同的实验条件下,温度从0℃上升到50℃,其降解率由40%增大到98.3%。温度在0~10℃之间对偏二甲胂的降解影响较小,20℃以上对降解影响显著,随温度升高降解率迅速上升。因此,偏二甲胂的净化最好在20℃以上的温度进行,若温度太低则应使用加温设备。

综上实验得到的较佳工艺条件:偏二甲胂的浓度100 mg/mL左右、保持温度25℃、pH值为12.3、充分

搅拌使在整个操作过程中合金粉末始终保持悬浮状态(无团块形成,不粘附在表面),缓慢加入要处理的偏二甲胂质量100倍的Ni-Al合金粉末,30 min内可以使偏二甲胂的降解率达到99%以上,处理后排出水中偏二甲胂浓度小于0.5 mg/L,达排放标准。Ni-Al合金粉末过滤后回收利用。

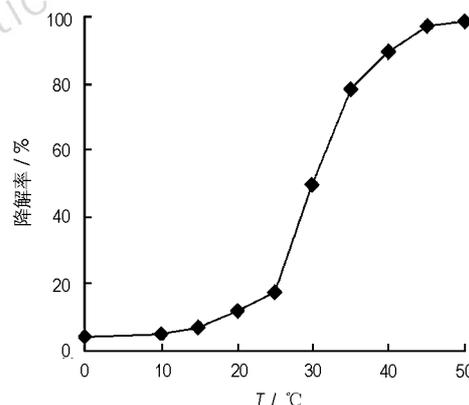


图4 温度与UDMH降解率的关系

Fig. 4 Relationship of temperature and degradation rate of UDMH

## 4 结论

(1) Ni-Al合金的碱性溶液催化还原降解偏二甲胂废水极为有效,具有迅速、完全和定量破坏偏二甲胂的特点,有推广应用的價值。

(2) 催化还原降解途径克服了传统的化学氧化法生成强致癌物亚硝胺类化合物的不足,其显著优点是检测到的降解产物相对而言毒性较小,无二次污染。

(3) 该方法处理成本较低,操作简单,特别适宜于实验室内少量偏二甲胂废水的净化。如用于净化大批量的偏二甲胂废水,则需研制专门的仪器设备,附加电动搅拌装置、pH酸度计、过滤器具等。

### 参考文献:

- [1] 胡文祥,谭崇阳,谭生建. 火箭推进剂防护医学进展[J]. 航天医学与医学工程,1999. 12(6): 451-455.
- [2] 蒋俭,张金亭,张康征. 火箭推进剂监测防护与污染治理[M]. 长沙:国防科技出版社,1993.
- [3] 张鸿钊,张岩. 光氧化工艺处理偏二甲胂和四氧化二氮燃烧废水[J]. 工业水处理,1998. 18(4): 27-29.
- [4] 贾瑛,王焯军. 溶胶-凝胶法制备TiO<sub>2</sub>膜光催化降解偏二甲胂的研究[J]. 重庆环境科学,2001. 23(6): 31-33.
- [5] Castegnaro M. Oxidative Destruction of hydrazines produces N-nitrosamines and other mutagenic species[J]. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 1986. 47(6): 360-364.

## Unsymmetrical Dimethylhydrazine Wastewater Treatment by Catalytic Reduction Process

WANG Xuan-jun, LIU Xiang-xuan, WANG Ke-jun, HUANG Xian-xiang

(Xi'an Institute of high technology, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** This paper studies the treatment of unsymmetrical dimethylhydrazine wastewater in Ni-Al-OH<sup>-</sup> system by catalytic reduction process. The reasonable technological conditions are acquired by orthogonally designed experiments. The results indicate that Ni hydrogenolysis has reliable, quantitative and efficient degradation potentiality and the catalytic reduction process holds considerable promise as a new approach to prevent environmental contamination by unsymmetrical dimethylhydrazine.

**Key words:** environmental chemistry; unsymmetrical dimethylhydrazine; wastewater; catalytic reduction process

(上接 204 页)

[13] Bin A K, Machniewski, P Sakowicz, et al. Degradation of nitroaromatics (MNT, DNT and TNT) by AOPs, Ozone [J]. Science and Engineering, 2001, 23(5): 343 - 349.

[14] 孙贤波, 赵庆祥, 曹国民, 等. 高级氧化法的特性及其应用[J]. 中国给水排水, 2002, 18(5): 33 - 35.

## Experimental Studies on the Degradation of TNT-containing Wastewater by Ozone Oxidization

WU Yao-guo, ZHAO Da-wei

(Dep. Chem. Eng., Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** The efficacy and the affecting factors of ozone oxidization for TNT-containing wastewater were studied. The related experiments were carried out by inletting continuously O<sub>3</sub> into the water under the conditions that the affecting factors were controlled in levels. The concentration of TNT and the COD value of the wastewater were monitored during the process of oxidization. The reactions involved in the wastewater treatment include direct and indirect oxidization ones. The former consists of the reaction between O<sub>3</sub> and the pollutants, while the latter is the one of hydroxyl radical with the pollutants, which is caused by O<sub>3</sub>. Both of the reaction's contributions to the degradation of TNT depend on the pH value of wastewater. During the ozone oxidization of TNT, trinitrobenzene-like by-products (except TNT) were formed and accumulated in the wastewater with pH below 8, but in the wastewater with pH = 11, these by-products were not monitored. Rising pH, lowering TNT concentration and adding pH buffer are useful measures to increase the TNT removal efficiency by ozone oxidization. Therefore, ozone oxidization process is expected to be suitable for treating the TNT wastewater with higher pH and lower concentration of TNT.

**Key words:** environmental chemistry; explosives wastewater; wastewater treatment; ozone oxidization; 2,4,6-trinitrotoluene; removal efficiency