

文章编号: 1001-3555(2022)02-0099-10

O₃/UV 多相催化氧化法处理 UDMH 废水的研究

季增宝¹, 杨宝军², 孙剑宇¹, 钱 铃², 吕功焯^{2*}

(1. 西安航天动力试验技术研究所, 陕西 西安 710100; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 含偏二甲肼 (UDMH) 的废水在臭氧氧化过程中会显著生成高毒性且难降解的次级氧化产物亚硝基二甲胺 (NDMA), 采用臭氧/紫外 (O₃/UV) 联用技术仍不能有效抑制 NDMA 的生成和彻底氧化 NDMA. 我们以 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 为催化剂, 采用多相催化氧化-O₃/UV 联用技术对含 UDMH 的废水进行了氧化处理, 详细对比了有无催化剂时 UDMH 的降解效率以及次级氧化产物 NDMA 生成、氧化消除的规律, 结果表明, 多相催化技术与 O₃/UV 联用能够显著提高对废水中 UDMH 的氧化分解效率, 且能有效地抑制 NDMA 的生成和促进 NDMA 的氧化消除. 通过反应参数的优化, 确定了最佳的反应条件. 在此基础上, 对 UDMH 和 NDMA 的氧化降解反应动力学进行了对比研究, 结果显示, 多相催化技术有效提升了 NDMA 在 O₃/UV 中的氧化降解效率, 使得反应所产生的 NDMA 可以及时分解. 我们还对稳定性进行了研究, 催化剂经 8 次循环仍保持较高的催化活性和稳定性. 我们的研究表明多相催化-O₃/UV 联用技术对含 UDMH 废水处理有优良的适用性, 综合效能优于现用的 O₃/UV 处理技术.

关键词: 偏二甲肼; 亚硝基二甲胺; 多相催化氧化-臭氧-紫外光联用

中图分类号: O643.36 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2022.02.001

偏二甲肼(UDMH)是目前用量最多的常规液体推进剂,近年来随着航天、国防等领域的快速发展,UDMH的使用量急剧增加,由此产生的废水量也随之增加.UDMH及其次级氧化产物具有很强的化学、生物毒性,会对其生产及使用环境造成巨大污染,因此对UDMH废水进行深度无害化处理十分必要.

目前,UDMH废水的主流处理方法是吸附法、还原法和氧化法.吸附法是采用活性炭^[1-3]、分子筛、离子交换树脂等吸附材料将水中UDMH及其次级氧化产物吸附去除.该方法工艺简单、初始污染物去除效率高,但受限于吸附材料的吸附容量,需要对吸附材料进行多次再生.此外,该法还需考虑污染物二次处理的问题.还原法^[4]是利用金属铁、铁镍、镍铝等过渡金属或合金作为催化剂将UDMH还原为毒性相对较低的氨和胺类化合物.该方法处理成本低、操作简单,能迅速高效地去除废水中的UDMH(99%以上),不产生毒性更高的次级产物亚硝基二甲胺(NDMA).但是该方法不能彻底去除废水中的总包有机碳(TOC)及氨氮.氧化法^[5-7]是

利用臭氧、双氧水、次氯酸钠等强氧化剂对水中的UDMH进行氧化分解.该方法可将水中UDMH迅速氧化分解,但是会生成比UDMH毒性更强且更难降解的NDMA、甲醛、偏脘、四甲基四氮烯等次级产物^[8].

在氧化法中,O₃氧化法是使用较为广泛的技术,它是利用O₃的强氧化性氧化分解废水中的有机物.O₃法具有接触时间短、处理效率高、使用范围宽、操作简便等特点,并兼具杀菌、除臭、脱色等能力.O₃可在废水处理现场由空气制得,避免了氧化剂的储运问题.未反应的O₃可自然分解或催化分解为氧气,不会造成二次污染.在O₃氧化过程中引入紫外光,还可进一步提高O₃对污染物的氧化效率.但是该方法存在O₃利用效率低、气液传质差、对有机物的深度矿化作用有限等问题.早期的研究发现,具有N,N-二甲胺结构的化合物经O₃处理后会生成毒性更强的次级氧化产物NDMA(摩尔产率高达50%~60%)^[9-12],特别是肼、碳酰肼相连的N,N-二甲氨基化合物与O₃作用后NDMA摩尔产率可达94%.UDMH与O₃反应生成次级氧化产

收稿日期: 2022-02-17; 修回日期: 2022-03-10.

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB1502004)(National key R&D plan of China(2018YFB1502004)).

作者简介: 季增宝(1983-), 男, 高级工程师, 主要从事环境管理和污染物治理研究工作. Tel: 13759873319, E-mail: zengbaoji@163.com (Ji Zeng-bao(1983-), male, senior engineer. Mainly engaged in environmental management and pollutant treatment research. Tel: 13759873319, E-mail: zengbaoji@163.com).

* 通讯联系人, E-mail: gxlu@licp.cas.cn.

物 NDMA 的速率非常快,即使采用紫外光与 O_3 技术(O_3/UV)联用也不能使 NDMA 完全降解^[13-14].因此,如何抑制和消除 O_3 处理过程中 UDMH 衍生的 NDMA 成为目前限制 O_3/UV 技术的瓶颈.

文献曾报道^[15-16],多相催化氧化与 O_3/UV 联用可在一定程度上提高污水中有机污染物的去除效率.采用 $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 与 O_3/UV 联用技术对含有 UDMH 的废水进行了氧化处理研究,结果表明,催化剂与 O_3/UV 联用能够显著提高对废水中 UDMH 的氧化分解效率且能有效地抑制 NDMA 的生成和促进 NDMA 的氧化消除.在优化的反应条件下,反应 60 min,可将初始浓度为 50 mg/L 的 UDMH 废水的 TOC 降低到 0.5 mg/L 以下,NDMA 的浓度降低到 0.5 mg/L 以下.我们还对 UDMH 氧化降解反应动力学进行了研究,测得了表观速率常数为 0.542 min^{-1} ,反应符合一级反应.催化剂经 8 次循环仍保持较高的催化活性和稳定性.我们的研究表明多相催化 O_3/UV 联用技术对含 UDMH 废水处理有优良的适用性,综合效能优于现用的 O_3/UV 处理技术.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

我们使用的化学试剂均为分析纯,使用前未进行进一步处理.偏二甲胍由青海黎明化工有限责任公司提供,纯度为 99.5%.

TU-1810 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);Shimadzu Essentia 高效液相色谱系统(日本岛津),色谱柱为 ZORABAX SB-C18 ($4.6 \times 150\text{ mm}$, $5\ \mu\text{m}$, Agilent);7890A-5975C 气相色谱质谱联用仪(Agilent);multi N/C2100 型 TOC 分析仪(德国耶拿),FR224CN 型电子天平(奥豪斯仪器有限公司),PHS-3C 台式 pH 计(上海雷磁), O_3 发生器(北京同林 3S-T),RG-185T 型台式高速离心机(上海卢湘仪离心机仪器有限公司),smartlab-SE X 射线衍射仪分析(XRD,日本株式会社理学),ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, ThermoFisher Scientific),Magix PW 2403 型 X 射线荧光光谱仪(PANalytical 公司).

1.2 催化剂的制备

催化剂采用分步浸渍法制备,具体制备步骤如下:称取一定质量的硝酸铁,溶于适量的去离子水中配置成质量百分比浓度为 1% 的硝酸铁浸渍溶液,

再将一定量的载体浸渍在浸渍溶液中过夜,然后过滤并于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 8 h,重复浸渍-烘干-焙烧步骤 5 次即得本实验所用催化剂.通过 X 射线荧光光谱法测定,催化剂的活性组分 Fe_2O_3 的含量约为 1%.

1.3 实验装置及方法

实验采用间歇反应方式进行,使用 500 mL 玻璃烧杯作为反应器,每批次试验处理 UDMH 模拟废液 300 mL. O_3 发生器为北京同林 3S-T,产量 3~110 mg/min,可调.紫外灯为 8 W 无臭氧型,灯管距反应液面约 12 cm.

废水配制:采用偏二甲胍与超纯水配制.

实验过程:将配制好 300 mL UDMH 废水加入到反应烧杯中,通入臭氧,臭氧气源为普通工业用氧气,流量设定为 200 mL/min,臭氧浓度通过电流大小调节.接通紫外光源,实验采用 3 支 8 W 无臭氧型紫外灯.采用 10% NaOH 溶液或 10% HCl 溶液调节 pH 值.反应开始,定时取样,高速离心后取清液进行分析.依据实验要求,在多相催化 O_3/UV 联用实验中加入一定量的催化剂.

1.4 分析方法

废水中 UDMH 的浓度参照文献采用分光光度法测定^[17],使用氨基亚铁氰化钠为显色试剂.溶液中的 UDMH 和 NDMA 使用气相色谱-质谱联用仪进行定性分析,分析 EI 离子源电子能量 70 eV,质量扫描范围为 29 ~ 180 m/z ,离子源温度 $230\text{ }^\circ\text{C}$,载气为高纯氦气,流速为 1 mL/min,分流进样,进样量为 1 μL ,分流比为 1 : 5.测试条件如下:进样口温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$;程序升温:初始柱温 $40\text{ }^\circ\text{C}$,保持 2.5 min,而后以 $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $220\text{ }^\circ\text{C}$,在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 4 min.

NDMA 的浓度采用高效液相色谱标准工作曲线法测定,测试条件:柱温: $30\text{ }^\circ\text{C}$,进样量 20 μL ,用甲醇:水 = 15 : 85 (V/V) 作为流动相(流动相流量为 1.0 mL/min),紫外检测器(检测波长为 230 nm).废水的矿化程度用水中总包有机碳(TOC)计算去除率,TOC 测试采用 TOC 分析仪进行.

2 结果与讨论

2.1 O_3/UV 联合方法对 UDMH 氧化降解研究

前人的研究已经发现, O_3 、UV 或者 O_3/UV 联合方法可以有效地将水溶液中的 UDMH 氧化去除,在反应过程中可以明显地观察到 UDMH 浓度的下降.

但是对溶液的 TOC 分析和反应体系里中间产物的跟踪研究发现, O₃、UV 或者 O₃/UV 联合方法都可以快速地降低水溶液中的 UDMH 浓度, 但 UDMH 在反应过程中转变成了某些次级的氧化产物, 占比最多的是 NDMA^[10,12]. 伴随着溶液中 UDMH 浓度的下降, NDMA 浓度却快速增加, 当 UDMH 浓度已经比较低时, NDMA 的浓度依然比较高. 这表明 NDMA 的氧化要比 UDMH 的氧化困难得多, 仅在 O₃、UV 或者 O₃/UV 联合作用下 NDMA 完全氧化速度很慢, 是 UDMH 完全氧化的多个步骤中的控速步骤^[10,12]. 已有的文献结果也表明, NDMA 是很多水中有机物的次级氧化产物, 虽然那些初始有机物反应物的浓度已经大幅度降低, 但是 NDMA 的浓度却显著地增大^[11]. 文献研究还表明, NDMA 的完全氧化是这些有机物完全氧化的诸多步骤的决速步^[18-19]. 因此, 要将含有 UDMH 的废水深度处理, 必须考虑要将在反应过程中生成的 NDMA 尽快地氧化为终极氧化产物, 才能实现废水中 UDMH 的完全氧化消除.

为此, 我们首先利用 O₃/UV 联合方法对 UDMH 的模拟废水进行了氧化反应研究, 实验结果表明, 在 O₃/UV 的联合作用下, 溶液中的 UDMH 浓度快速下降, 仅仅 30 min, 溶液中 UDMH 浓度已经接近于零(见图 1). 但是对反应体系的 TOC 跟踪结果表明, TOC 值的变化趋势与 UDMH 浓度的变化趋势

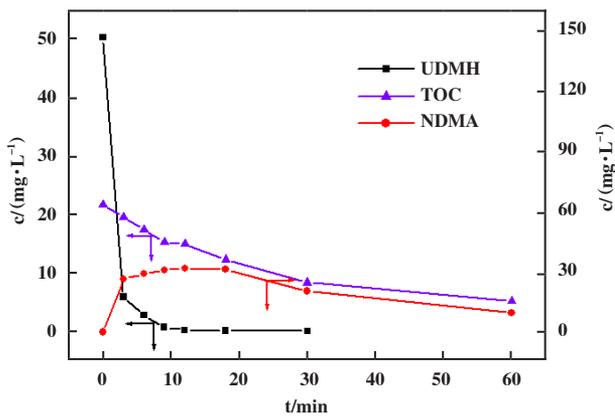


图 1 O₃/UV 体系中 UDMH、NDMA 和 TOC 的浓度随反应时间的变化趋势

Fig.1 Concentration of UDMH, NDMA and TOC versus reaction time in the O₃/UV system

Reaction parameters: wastewater volume 300 mL, initial concentration of UDMH 50 mg/L, pH=7, O₃ dosage 20 mg/min, UV power 24 W, mechanical stirring 500 r/min

并不一致. TOC 的下降速率要比 UDMH 浓度下降慢得多, 经过 60 min 反应, 仍有 5.14 mg/L 的 TOC 未被氧化, 这表明 UDMH 分解过程中生成了其它物种. 我们对反应溶液进行了 GC-MS 分析, 结果表明溶液中存在明显的质量数为 73 的中间产物信号, 对比质谱数据库可以确定此中间产物为 NDMA(图 2). 为此,

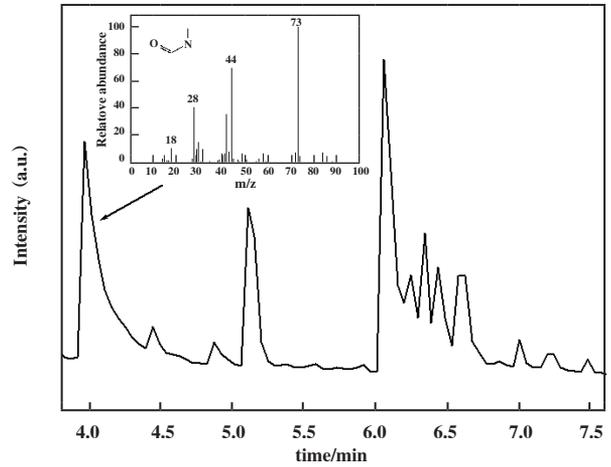


图 2 O₃/UV 氧化 UDMH 生成 NDMA 的 GC-MS 分析结果
Fig.2 GC-MS results of NDMA formation during the UDMH oxidation by O₃/UV

我们进一步对不同反应时间段的溶液进行了 HPLC 分析, 通过对比标准物质的保留时间, 进一步确定此中间产物为 NDMA. 而后利用 HPLC 跟踪了 NDMA 浓度随反应时间的变化, 发现随着反应的进程, NDMA 浓度不断增加, 先达到一个最大值后缓慢下降, 经过较长时间的反应其浓度才下降到一个较低的水平(图 3). 我们观察到的 NDMA 浓度变化规律

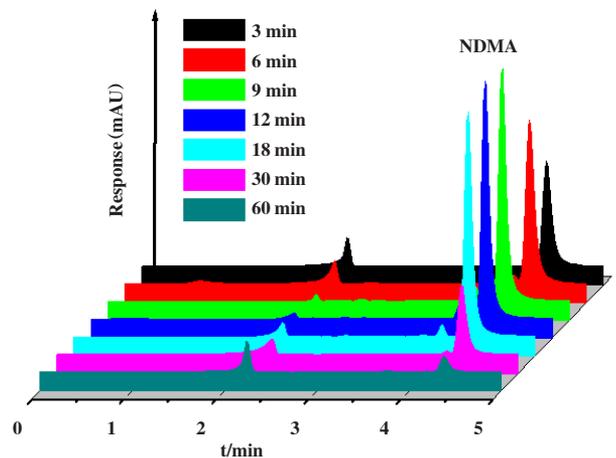


图 3 O₃/UV 氧化 UDMH 的中间产物的 HPLC 分析结果
Fig.3 HPLC results of intermediate products during UDMH oxidation by O₃/UV

与文献报道的其它初始反应物在高级氧化过程中NDMA生成与演化规律类似^[12], 这表明废水中UDMH氧化的瓶颈是NDMA氧化转化。

进一步, 我们对添加了催化剂的UDMH氧化反应进行了研究, 催化剂为负载Fe的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 结果如图4所示. 实验结果表明, 在有催化剂存在

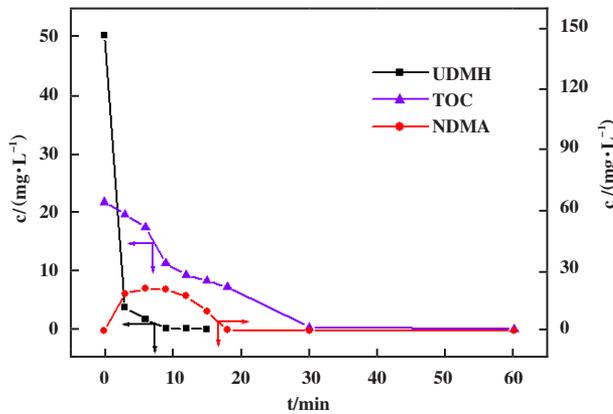


图4 $\text{O}_3/\text{UV}+\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系中UDMH、NDMA和TOC的浓度随反应时间的变化情况

Fig.4 Concentration of UDMH, NDMA and TOC versus reaction time in the $\text{O}_3/\text{UV}+\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ system

Reaction parameters: wastewater volume 300 mL, initial concentration of UDMH 50 mg/L, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ content 10 g/L, pH=7, O_3 dosage 20 mg/min, UV power 24 W, mechanical stirring 500 r/min

的情况下, 虽然条件与 O_3/UV 时相同, UDMH的浓度下降更快, 仅用时5 min就下降为零, 同时TOC值的下降速率也明显加快, 仅反应30 min, TOC去除率就已达到98.5%, 经过60 min反应, TOC完全被消除. 这说明添加催化剂显著提升了UDMH的分解速率, 中间产物的进一步降解氧化分解也显著加快. 对NDMA浓度的变化跟踪结果表明, 添加催化剂后, NDMA的生成总量较未添加催化剂的实验大幅度下降(图5), 其最高浓度下降了33.5%, 且生成的NDMA分解速率也明显加快. 反应18 min, NDMA浓度即下降至0.55 mg/L, 与之对应, 未添加催化剂时同一时间点体系中NDMA浓度为31.1 mg/L. 实验还发现经过60 min反应, 剩余的NDMA可完全分解.

2.2 O_3/UV 协同多相催化氧化UDMH反应优化

2.2.1 溶液初始pH值 通常溶液初始pH值能够影响 O_3 在催化剂表面上的分解与转化, 进而影响催化反应效率. 为了研究其对 O_3/UV 协同多相催化氧化UDMH反应体系的影响, 笔者通过调控反应条件,

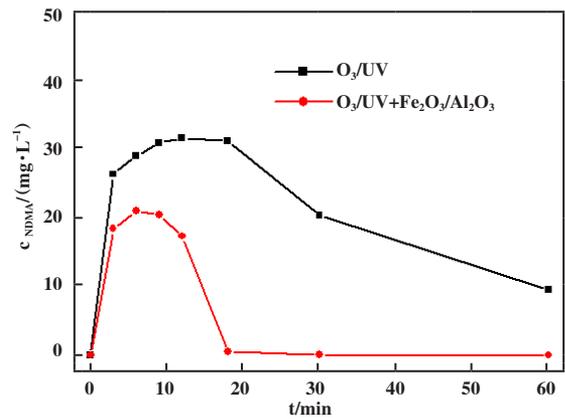


图5 O_3/UV 和 $\text{O}_3/\text{UV}+\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧化UDMH过程中NDMA浓度随反应时间的变化

Fig.5 Comparison of the concentration of NDMA versus reaction time in the O_3/UV system and the $\text{O}_3/\text{UV}+\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ system

Reaction parameters: wastewater volume 300 mL, initial concentration of UDMH 50 mg/L, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ content 10 g/L, pH=7, O_3 dosage 20 mg/min, UV power 24 W, mechanical stirring 500 r/min

即在UDMH初始浓度50 mg/L、 O_3 投加量为20 mg/min、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加量10 g/L、24 W UV灯照射、机械搅拌500 r/min的条件下, 调节溶液的初始pH值分别为3、7和9, 以溶液中TOC去除率为指标, 考察了pH值对协同催化氧化体系中UDMH去除率的影响(图6). 实验结果表明, 在溶液初始pH=3的条

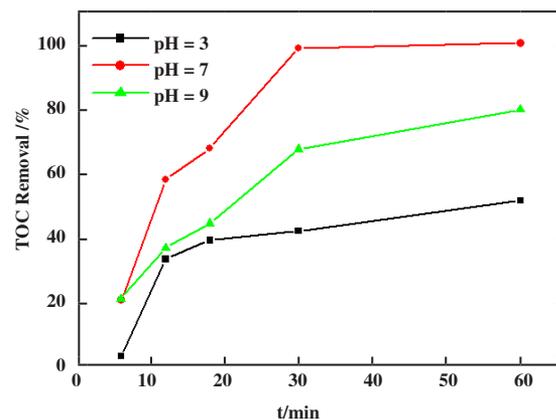


图6 溶液初始pH值对UDMH催化氧化性能的影响

Fig.6 Influence of initial pH value on degradation efficiency of UDMH

Reaction parameters: wastewater volume 300 mL, initial concentration of UDMH 50 mg/L, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ content 10 g/L, O_3 dosage 20 mg/min, UV power 24 W, mechanical stirring 500 r/min

件下, 废水中TOC去除效率较低. 反应开始6 min后, 水中TOC去除率仅有2.36%, 当反应进行到12 min时, 水中TOC去除率为32.67%, 之后随着反应进行, TOC去除率增加缓慢, 反应60 min后TOC去除率仅达到50.97%. 当pH值增加到7时, 水中TOC去除效率大幅度提升, 反应6 min TOC去除率就达到19.87%. 随着反应进行, 水中TOC被快速去除, 当反应进行到30 min时, UDMH去除可达98.53%, 反应持续进行60 min后UDMH完全被氧化分解. 而调节溶液初始pH=9时, UDMH的去除效率低于pH=7条件下的结果, 经过60 min反应, 水中TOC去除率才达到79.28%. 显然, 在酸性或碱性废水溶液中, O₃/UV协同多相催化氧化UDMH的能力均低于中性溶液. 一般认为, 酸性条件下O₃分子是主要的反应活性物种, 所以TOC去除效率较低. 而在碱性条件下, OH⁻会诱发O₃链式分解为·OH^[20], 随着溶液pH增加, ·OH产量增大, 臭氧分解量也随之增加. 在快速的间接反应过程中, 污染物降解会产生CO₃²⁻、HCO₃⁻等阴离子, 这些阴离子会抑制·OH的氧化作用, 进而减弱体系的氧化降解能力^[21]. 基于实验结果, 我们认为在协同催化氧化体系中, 溶液初始pH值为7是废水中UDMH降解效果最佳的pH条件.

2.2.2 催化剂添加量的影响 我们考察了不同催化剂添加量对O₃/UV协同多相催化氧化体系对UDMH降解性能的影响(图7). 从实验结果可以看出, 经过60 min的反应, 废水中TOC去除率随着催化剂添加量的增加(从1到10 g/L)而增加, 在催化剂添加量为10 g/L条件下, TOC的去除率高达100%. 进一步提升添加量至15 g/L时, UDMH降解效果出现衰减. 尽管开始反应6 min后, TOC去除率为31.86%, 高于同时点催化剂添加量为10 g/L条件下TOC去除率, 但随后的各取样点水中TOC去除率均低于10 g/L条件下的去除率, 反应60 min后TOC去除率为94.08%. 这是由于在一定浓度范围内随着催化剂投加量的增加, 催化剂的表面积增加, 反应活性位增多, 使得反应体系中生成·OH的机会增大, 从而提高反应效率. 当催化剂投加量超过一定浓度后, 反应体系中生成更多的·OH, 导致其自身发生复合反应, 降低反应体系中·OH的有效浓度, 从而降低体系的反应效率^[22]. 因此, 在该协同催化反应体系中, 催化剂的最佳添加量为10 g/L.

2.2.3 O₃投加量的影响 此外, 我们也讨论了O₃投加量对O₃/UV协同催化氧化体系中UDMH去除效

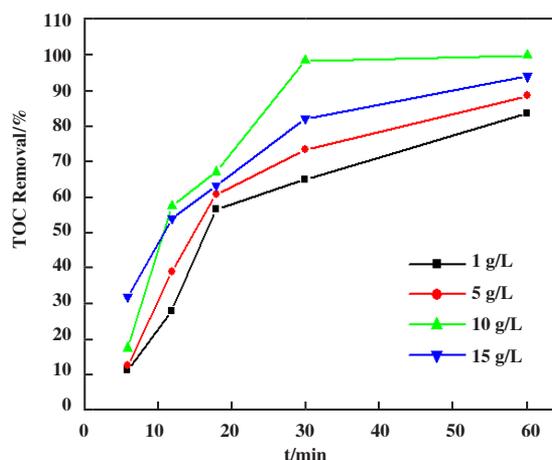


图7 催化剂添加量对UDMH催化氧化性能的影响

Fig.7 Influence of catalyst content on degradation efficiency of UDMH

Reaction parameters: wastewater volume 300 mL, initial concentration of UDMH 50 mg/L, O₃ dosage 20 mg/min, pH=7, UV power 24 W, mechanical stirring 500 r/min

率的影响. 如图8所示, 在其他反应参数最优条件下, 随着O₃投加量的增加, 水中TOC去除率随之升高. 当O₃投加量为10 mg/min时, 反应60 min后水中TOC去除率为88.65%, O₃投加量增加至20 mg/min时, 反应60 min后TOC去除率达到100%; 而继续加大O₃投加量至30 mg/min, 虽然反应开始阶段水中TOC去除率有明显提高, 但要达到TOC 100%的去除仍需反应60 min. 显然增加O₃投加量对于

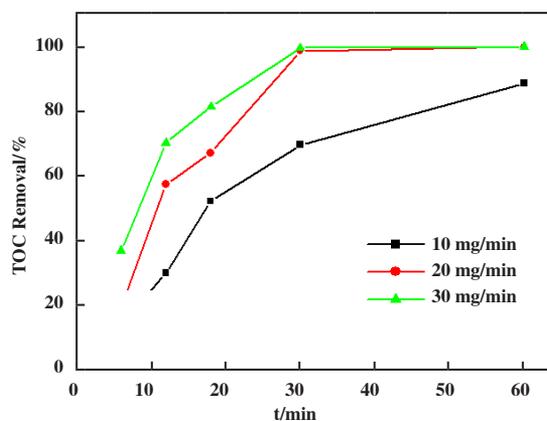


图8 O₃投加量对UDMH催化氧化效率的影响

Fig.8 Influence of O₃ dosage on degradation efficiency of UDMH

Reaction parameters: wastewater volume 300 mL, initial concentration of UDMH 50 mg/L, Fe₂O₃/Al₂O₃ content 10 g/L, pH=7, UV power 24 W, mechanical stirring 500 r/min

UDMH 去除效果是有限的, O_3 投加量的增加能在一定范围内提升 TOC 去除率, 但 O_3 的实际利用率会随着 O_3 投加量的增加而降低, 所以我们认为在该反应系统中 O_3 的最佳投加量是 20 mg/min.

2.3 O_3 /UV 多相催化氧化 UDMH 反应动力学研究

为了进一步对比催化剂的引入对 UDMH 和 NDMA 降解性能的差别, 我们详细研究了有无催化剂存在条件下 UDMH 和 NDMA 在 O_3 /UV 联合作用下的初始氧化速率. 研究表明(图 9 和表 1), UDMH 和 NDMA 的初始反应速率常数都遵循一级动力学反应模型. 在没有添加催化剂的情况下, NDMA 反应速率常数 (0.031 min^{-1}) 约是 UDMH 反应速率常数 (0.464 min^{-1}) 的 6.7%, 所以由 UDMH 臭氧化生成的大量 NDMA 不能被及时氧化分解, 这就造成溶液中 NDMA 浓度保持在较高水平, 反应

60 min 后仍不能完全将其消除. 当添加了催化剂后, 由于 Fe_2O_3/Al_2O_3 催化剂的协同作用, NDMA 反应速率常数 (0.055 min^{-1}) 占 UDMH 反应速率常数 (0.542 min^{-1}) 的比例被提升至 10.1%, 结果表明由 UDMH 臭氧化生成的次级氧化产物 NDMA 可以被催化剂快速氧化分解, 最终使得溶液中 NDMA 浓度处在较低水平, 当反应进行 60 min 后, 反应系统中形成的次级氧化产物 NDMA 被全部氧化分解. 与 O_3 /UV 氧化降解体系相比, 在 O_3 /UV+ Fe_2O_3/Al_2O_3 的协同体系内 UDMH 和 NDMA 的降解速率均有不同程度的提升, 其中 UDMH 的反应速率提升了 16.8%, NDMA 的反应速率提升了 77.4%, 这正是 O_3 /UV 协同多相催化氧化技术能够有效抑制并消除 UDMH 臭氧化过程中次级氧化产物 NDMA 生成的原因.

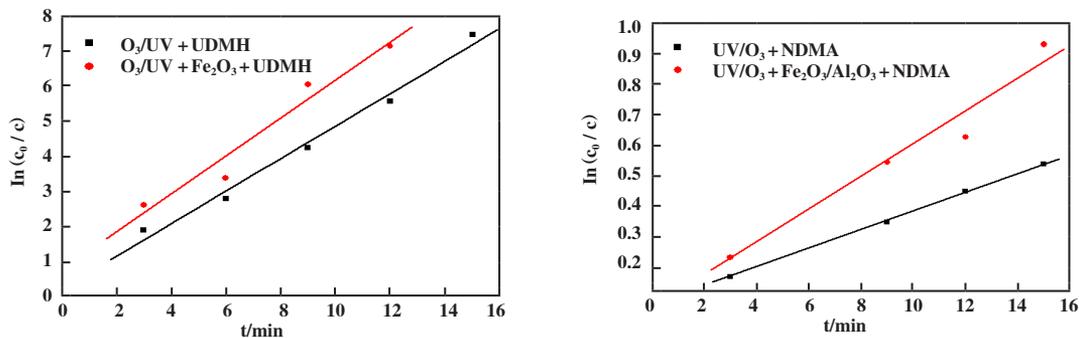


图9 UDMH和NDMA降解动力学测定结果

Fig.9 Kinetics of UDMH and NDMA oxidation reaction

Reaction parameters: wastewater volume 300 mL, initial concentration of UDMH 50 mg/L, Fe_2O_3/Al_2O_3 content 10 g/L, O_3 dosage 20 mg/min, pH=7, UV power 24 W, mechanical stirring 500 r/min

表1 UDMH和NDMA降解动力学测定数据

Table 1 Kinetics data of UDMH and NDMA oxidation reaction

Reaction system	Reaction rate constant/ (min^{-1})	R
O_3 /UV+UDMH	0.464	0.992 91
O_3 /UV+ Fe_2O_3/Al_2O_3 +UDMH	0.542	0.977 23
O_3 /UV+NDMA	0.031	0.999 77
O_3 /UV+ Fe_2O_3/Al_2O_3 +NDMA	0.055	0.979 19

2.4 催化剂的重复使用性能

为了研究 Fe_2O_3/Al_2O_3 催化剂的稳定性, 在相同实验条件下反应 60 min, 测定 UDMH 废水中 TOC 的去除率. 每次反应后, 倾出溶液, 用超纯水清洗催化剂数次后进行下一轮 UDMH 废水处理实验. 如图 10 所示, 前 5 次实验中 UDMH 废水中 TOC 去除

率均为 100%, 从第 6 次循环实验开始, TOC 去除率出现了略微下降, 在循环使用第 8 次时, TOC 去除率仍高达 98.0%. 这些结果进一步表明 Fe_2O_3/Al_2O_3 催化剂在协同 O_3 /UV 氧化 UDMH 过程中具有较优异的稳定性.

2.5 催化剂表征

2.5.1 催化剂的 X-射线衍射(XRD)分析结果 图 11 给出了 $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂在反应前后的 XRD 图谱. 在 37.603° 、 45.862° 和 67.032° 处观察到衍射峰属于载体 $\gamma-Al_2O_3$ 的特征衍射峰(PDF#10-0425), 分别对应于 $\gamma-Al_2O_3$ 的(110)、(113)和(214)晶面. 在 XRD 图谱中未观察到的 Fe 物种的相关衍射峰, 可能是 Fe_2O_3 在载体的表面呈无定型或高分散状态. 此外, 反应前后 $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂的 XRD 衍射峰没有观察到明显差异, 这意味着该催化剂在反

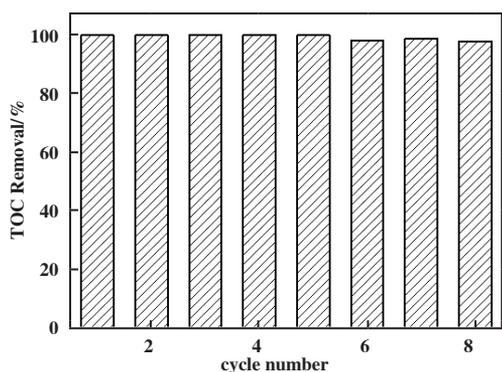


图 10 催化剂重复使用实验结果

Fig.10 Stability of the catalyst in multicycle degradation of

UDMH by O₃/UV

Reaction parameters: wastewater volume 300 mL, initial concentration of UDMH 50 mg/L, Fe₂O₃/Al₂O₃ content 10 g/L, O₃ dosage 20 mg/min, pH=7, UV power 24 W, mechanical stirring 500 r/min

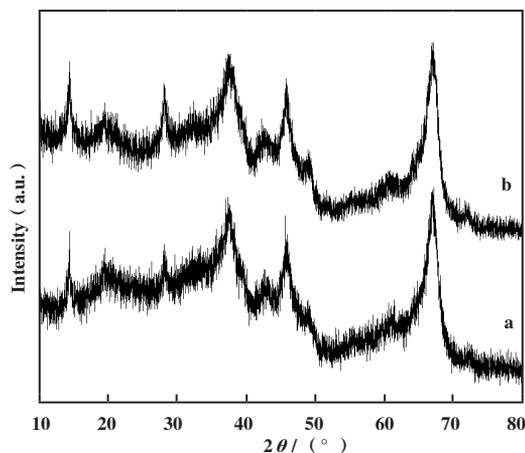


图 11 反应前后催化剂的 XRD 图谱

Fig.11 XRD patterns of the catalysts

a. Fe₂O₃/γ-Al₂O₃(fresh); b. Fe₂O₃/γ-Al₂O₃(used)

应过程中具有良好的稳定性。

2.5.2 催化剂的 X-射线光电子能谱(XPS)分析结果 为了准确判断催化剂的 γ-Al₂O₃载体表面 Fe₂O₃, 笔者借助 XPS 技术检测催化剂表面 Fe 物种的化学状态(图 12), 在 Fe 2p XPS 的图谱中, 结合能为 712.2 和 724.4 eV 信号峰归属于 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2}, 是典型的 3 价铁的特征信号峰, 这意味着氧化铝载体表面铁物种是以氧化铁形式存在. 此外, 通过比较发现反应前后催化剂表面 Fe 元素的化学状态均未发生改变, 说明 Fe₂O₃/Al₂O₃ 催化剂在长期的 O₃/UV 催化氧化体系中具有较高的稳定性。

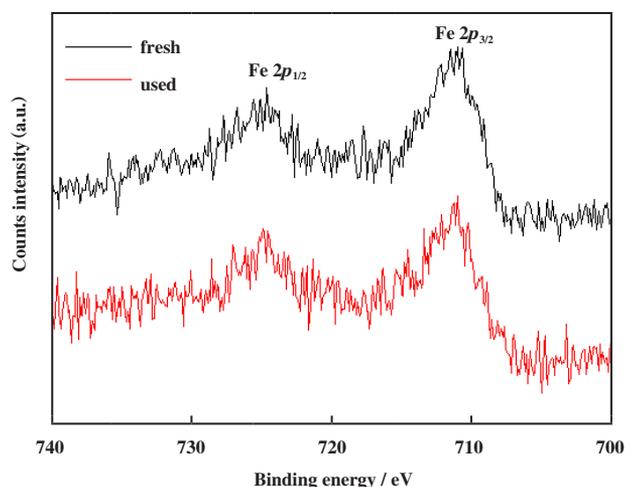


图 12 反应前后催化剂的 XPS 图

Fig.12 XPS spectrum of the catalyst

a. Fe₂O₃/γ-Al₂O₃(fresh); b. Fe₂O₃/γ-Al₂O₃(used)

2.5.3 催化剂的 X-射线荧光光谱(XRF)元素分析结果 表 2 给出的是反应前后催化剂的 X 射线荧光光谱元素分析结果. 测试结果(表 3)表明, 催化剂的组分主要为载体 Al₂O₃ 和活性组分 Fe₂O₃, 反应前后催化剂的活性组分 Fe₂O₃ 的含量无明显变化, 说明催化剂在使用过程中具有良好的稳定性。

表 2 反应前后催化剂主要元素的结合能和表面含量

Table 2 The binding energy and surface content of main elements of the catalysts before reaction and after reaction

Elements	Name	Binding energy/eV		Surface content/%	
		Fresh	Used	Fresh	Used
Al	Al 2p	74.3	74.5	29.3	30.1
Fe	Fe 2p	712.2	711.4	0.53	0.57
O	O 1s	532.0	531.1	46.0	50.5

表 3 反应前后催化剂的 XRF 元素分析结果

Table 3 XRF results of the catalysts before reaction and after reaction

Analyte	Compound formula	Concentration/%	
		Fresh	Used
Na	Na ₂ O	0.194	—
Al	Al ₂ O ₃	98.314	98.709
Si	SiO ₂	0.142	0.076
S	SO ₃	0.036	0.046
K	K ₂ O	0.047	0.011
Ca	CaO	0.074	0.054
Fe	Fe ₂ O ₃	1.174	1.067
Zn	ZnO	—	0.005
Ga	Ga ₂ O ₃	0.010	0.009
Cl	Cl	0.009	0.022

3 结论

通过对比有无催化剂的条件下 O₃/UV 体系氧化处理 UDMH 废水的效果,发现在 Fe₂O₃/Al₂O₃ 的催化作用下,UDMH 在 O₃/UV 体系中的降解反应被有效提高,不仅 UDMH 本身的分解反应被加速,其中间产物的分解效率也大大提升,剧毒中间产物 NDMA 的生成被有效抑制。

对 O₃/UV 多相催化氧化体系氧化 UDMH 废水的反应参数进行了优化,在最佳反应条件下对比了 UDMH 及其降解中间产物 NDMA 在 O₃/UV 体系和 O₃/UV 多相催化剂体系中的反应动力学,结果表明,Fe₂O₃/Al₂O₃ 催化剂对 NDMA 与 O₃/UV 反应的催化作用优于对 UDMH 与 O₃/UV 的反应的作用,这使得 UDMH 降解过程中产生的 NDMA 得以及时降解。

催化剂的循环实验结果显示,Fe₂O₃/Al₂O₃ 催化剂在经过 8 次循环使用后,UDMH 废水中的 TOC 去除率还可以高达 98%,催化剂表现出优良的可重复使用性。使用前后催化剂的 XRD、XPS 和 XRF 表征结果表明 Fe₂O₃/Al₂O₃ 催化剂在使用中具有良好的稳定性。

参考文献:

[1] Fleming E C, Pennington J C, Wachob B G, *et al.* Rem-

oval of N-nitrosodimethylamine from waters using physical-chemical techniques[J]. *J Hazard Mater*, 1996, **51**(1/3):151-164.

[2] Han Zhuo-zhen(韩卓珍), Zhang Guang-you(张光友), Fan Chun-hua(范春华), *et al.* Study on adsorption equilibrium and kinetics of UDMH aqueous solution on 3A molecular sieve(偏二甲胍水溶液在 3A 分子筛上的吸附平衡与动力学研究)[J]. *Chin J Explos Propell* (火炸药学报), 2015, **38**(2): 93-98.

[3] Wang Shuang(王爽), Xu Guo-gen(许国根). Research progress of treating unsymmetrical dimethylhydrazine wastewater with adsorption method(用吸附法处理偏二甲胍废水的研究进展)[J]. *Chem Propels Poly Mater* (化学推进剂与高分子材料), 2018, **16**(2): 9-13.

[4] Lunn G, Sansone E B, Keefer L K. Reductive destruction of hydrazines as an approach to hazard control[J]. *Environ Sci Tech*, 1983, **17**(4): 240-243.

[5] Zhou Xu-zhang(周旭章), Cai Yan(蔡艳), Zhan Jian-jie(湛建阶), *et al.* Treatment of wastewater containing unsymmetrical dimethylhydrazine with oxidation method of chlorine dioxide(二氧化氯氧化法处理偏二甲胍污水工艺)[J]. *Environ Sci Tech* (环境科学与技术), 2003, **32**(12): 95-99.

[6] 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.

- [7] Schreiber I M, Mitch W A. Influence of the order of reagent addition on NDMA formation during chloramination[J]. *Environ Sci Tech*, 2005, **39**(10): 3811–3818.
- [8] Mathur M A, Sisler H H. Oxidation of 1,1-dimethylhydrazine by oxygen[J]. *Inorg Chem*, 1981, **20**(2): 426–429.
- [9] Stuart W K, William A M, Daniel L M, *et al.* Formation, precursors, control, and occurrence of nitrosamines in drinking water: A review[J]. *Water Res*, 2013, **47**(13): 4433–4450.
- [10] Kosaka K, Fukui K, Kayanuma Y, *et al.* N-nitrosodimethylamine formation from hydrazine compounds on ozonation[J]. *Ozone Sci Eng*, 2014, **36**(3): 215–220.
- [11] Marti E J, Pisarenko A N, Peller J R, *et al.* N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation from the ozonation of model compounds[J]. *Water Res*, 2015, **72**(SI): 262–270.
- [12] Lim S, Lee W, Na S, *et al.* N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of N,N-dimethylhydrazine compounds: Reaction kinetics, mechanisms, and implications for NDMA formation control[J]. *Water Res*, 2016, **105**: 119–128.
- [13] Guo Zhuang(郭 壮), Zhang Zai-juan(张在娟), Cui Hai-yang(崔 海 洋). High efficient treatment of hydrazine-based propellant wastewater by ozone micro-nano bubble technology(臭氧微纳气泡技术高效处理肼类推进剂废水)[J]. *Chem Propell Poly Mater* (化学推进剂与高分子材料), 2021, **19**(4): 63–68.
- [14] Xu Ze-long(徐 泽 龙), Zhang Li-qing(张 立 清), Zhao Bing(赵 冰), *et al.* Degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine wastewater by hydrogen peroxide enhanced UV-ozone process(过氧化氢增强紫外-臭氧降解偏二甲肼)[J]. *Chin J Energ Mater*(含能材料), 2016, **24**(12): 1168–1172.
- [15] a. Gomes J, Matos A, Gmurek M, *et al.* Ozone and photocatalytic processes for pathogens removal from water: A review[J]. *Catalysts*, 2019, **9**(1): 1–23.
b. Chen Han-yang(陈寒阳), Li Rui-zhen(李瑞楨), Chen Yu(陈 宇), *et al.* Preparation of BiOCl/BiPO₄ photocatalyst composite and its properties study(BiOCl/BiPO₄ 复合光催化剂的制备及其性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(2): 130–140.
c. Wang Chun-yan(王春艳), Wu Wen-hui(武文慧), Shi Xiao-min(史晓敏), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of ZnS-based nanocomposite catalysts with different morphologies(不同形貌ZnS基纳米复合材料的制备及光催化性能)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2021, **35**(2): 141–150.
- d. Zhang Xu(张 旭), Yang Ping(杨 萍), Liu Wei-hua(刘卫华). Self-doped synthesis of the B₄O₅X₂(X =Br, I) heterojunction catalysts and application in degradation oil field waste(自掺杂改性B₄O₅X₂(X =Br, I)异质结催化剂的合成及在油田废液处理上的应用)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(2): 133–149.
- [16] Chen Ying(陈 瑛), Guo Er-min(郭二民), Huang Guo-zhong(黄国忠), *et al.* The investigation of synergetic catalysis of UV and active carbon in organic compound ozonation process(紫外光和活性炭对有机物臭氧化的协同催化作用)[J]. *Res Environ Sci*(环境科学研究), 2007, **20**(1): 90–94.
- [17] GB/T14376–93. Water quality-Determination of asymmetrical dimethyl hydrazine-Amino ferrocyanide sodium spectrophotometric method(水质 偏二甲肼的测定 氨基亚铁氰化钠分光光度法)[S]. Beijing(北京): China Standards Press(中国标准出版社), 1993.
- [18] Lee C, Yoon J, Von Gunten U. Oxidative degradation of N-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide [J]. *Water Res*, 2007, **41**(3): 581–590.
- [19] Kosaka K, Asami M, Ohkubo K, *et al.* Identification of a new N-nitrosodimethylamine precursor in sewage containing industrial effluents[J]. *Environ Sci Tech*, 2014, **48**(19): 11243–11250.
- [20] Kasprzyk-Hordern B, Zi 6lek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2003, **46**(4): 639–669.
- [21] Bai Zhi-yong, Yang Qi, Wang Jian-long. Catalytic ozonation of sulfamethazine antibiotics using Fe₃O₄/multiwalled carbon nanotubes[J]. *Environ Prog Sustain*, 2018, **37**(2): 678–685.
- [22] Hou yin(侯 颖), Xu Jin-ming(徐锦明), Li Ping(李 平), *et al.* Study on Fe/Ag catalytic ozonation for the degradation of phenol(Fe/Ag催化臭氧氧化降解苯酚的研究)[J]. *Geoscience*(现代地质), 2021, **35**(03): 711–719.

Treatment UDMH Waste Water by O₃/UV Heterogeneous Catalytic Method

JI Zeng-bao¹, YANG Bao-jun², SUN Jian-yu¹, Qian Ling², LU Gong-xuan^{2*}

(1. Xi' an Aerospace Propulsion Test Technique Institute, Xi' an 710100, China;

2. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The formation of remarkable amount of N-nitrosodimethylamine (NDMA) in the unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) waste water treatment by O₃/UV method indicates that the O₃/UV technology can not inhibit the formation of NDMA and totally destroy NDMA during the process. In this paper, the new route of UDMH treatment via heterogeneous catalytic O₃/UV was developed, in which Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst was used in O₃/UV. Reaction parameters were studied in detail, and the formation, elimination of NDMA and the decomposition of UDMH regulations were presented. The results indicated that the addition of catalyst could significantly promote the totally UDMH oxidation process, i.e., inhibition of NDMA formation and destroy were remarkable enhanced. In addition, the kinetics of UDMH and NDMA oxidation are compared. The results show that the NDMA produced during UDMH oxidation can be decomposed rapidly because the heterogeneous catalytic technology effectively promotes the oxidative degradation efficiency of NDMA in O₃/UV. The stability tests showed that the catalyst was rather stable, the stability was remained even after 8 runs. Therefore, the heterogeneous catalytic O₃/UV technology would be suitable in the treatment of UDMH waste water.

Key words: unsymmetrical dimethyl hydrazine; N-nitrosodimethylamine; heterogeneous catalytic O₃/UV oxidation technology