

废水中偏二甲肼在 Ni/Fe 催化剂上的催化分解研究

杨宝军¹, 陈建平², 焦天恕², 李志鲲², 梁开伦², 吕功煊¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国酒泉卫星发射中心, 甘肃 兰州 732750)

摘 要: 研究了 Ni/Fe 催化剂对废水中偏二甲肼臭氧化分解的催化作用, 考察了组分含量、体系的 pH 值和偏二甲肼初始浓度对催化反应的影响. 结果表明, Ni/Fe 催化剂对水中偏二甲肼的臭氧化具有良好的催化活性. 催化剂组分含量、体系的 pH 值和初始浓度对反应的影响程度不大. 对催化剂的 XRD 表征结果表明, 催化剂主要由尖晶石结构的铁酸盐和 FeNi₃ 合金相组成, 催化剂的良好催化性能与催化剂中尖晶石结构的铁酸盐和 FeNi₃ 合金相的形成有关.

关 键 词: 偏二甲肼; 催化分解; Ni/Fe 催化剂

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

偏二甲肼 (unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH) 是肼 (hydrazine, HZ) 的一种甲基衍生物, 又称 1, 1-不对称甲基肼. 它和一甲基肼 (methylhydrazine, MHZ) 及肼本身, 都具有很大的燃烧热、高比冲以及高密度冲量, 因此, 广泛用来作为高能火箭燃料. 随着航天事业的迅速发展, 偏二甲肼用量越来越大, 在火箭发射和相关科研及生产过程中产生大量的偏二甲肼废水, 这种废水成分较为复杂^[1], 危害性极大, 如不及时处理, 就会直接污染环境.

目前, 对偏二甲肼废水的处理方法包括物理方法、化学氧化法、催化氧化方法以及一些新型的处理技术^[2]. 但以上各种方法在实际应用中均有不足. 以活性炭吸附法和离子交换法为代表的物理方法只是浓缩了污染物, 并未从根本上解决问题; 化学氧化法会产生中间产物二甲基亚硝胺 (dimethylnitrosoamine, DMNA)^[3], 而二甲基亚硝胺是公认的致癌物质. 低温等离子技术^[4]等一些新型的处理技术由于成本昂贵或反应条件苛刻而难以得到实际应用.

一般认为, 催化氧化法较化学氧化法、物理方法等具有高效、专一等优点. 催化氧化分解偏二甲肼的过程和机理非常复杂, 存在着中间产物继续分解、中间产物之间、中间产物与偏二甲肼之间的反

应. 而在这些中间产物中, 有些中间产物的毒性仍较高, 例如国家标准^[5]中规定肼类推进剂废水中甲醛 (formaldehyde) 的最高排放浓度为 2.0 mg/L, 因此, 在采用催化氧化法分解偏二甲肼时, 不仅应检测偏二甲肼的分解情况, 同时还应该注意中间产物的分解情况.

我们以臭氧为氧化剂, 选用 Ni/Fe 催化剂, 针对废水中主要成分—偏二甲肼进行了催化氧化实验. 实验中, 在考察偏二甲肼催化分解的同时, 对偏二甲肼的氧化中间产物从数量、毒性等方面考虑, 选取二甲基亚硝胺和甲醛作为中间产物的考察指标进行了监测, 结果令人满意.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用共沉淀法制备催化剂 (催化剂组成以金属元素质量百分比表示). 在室温下, 将饱和 Na₂CO₃ 溶液缓慢滴入一定比例的 Ni(NO₃)₂、Fe(NO₃)₃ 混合溶液中, 同时剧烈搅拌, 完全沉淀后, 继续陈化 1 h, 沉淀经过滤、洗涤至中性, 而后于 120 °C 下干燥 5 h, 400 °C 下空气中焙烧 5 h, 所得样品经压片、打碎、过筛取粒径 0.180 ~ 0.154 mm 的部分作为催化前体. 所得催化剂在 H₂ 氛围中 300 °C 下处理 2 h, 之后再用掺入 O₂ 的 N₂ 饱和了 C₂H₅OH 的气流

(通过调节氧氮比,使得 $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 控制在 1 左右)中处理 2 h,即得所用催化剂.

1.2 催化剂活性评价

评价反应采用静态法,在体积为 1000 mL、高径比为 5: 1 的鼓泡塔内加入 800 mL 一定浓度的偏二甲肼模拟废水(模拟废水由化学纯偏二甲肼和蒸馏水配制)和一定量的催化剂,通入臭氧,由于上升气流的带动作用,催化剂在废水中处于悬浮状态.到设定反应时间时,停止鼓气,自然沉降 1 h 后取上层清液分析.

废水中的偏二甲肼用氨基亚铁氰化钠比色法分析^[6];甲醛的分析用变色酸比色法^[7];二甲基亚硝胺的分析采用文献^[8]中报道的分光光度法.所有分析均在 7230 型分光光度计上进行.废水的 COD_{Cr} 采

用重铬酸盐法^[9]测定.

1.3 催化剂表征

催化剂物相测定在 Rigaku D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪上进行,使用 Cu K_α 射线, Ni 滤光片,工作电压 50 kV,工作电流 80 mA,扫描范围 2θ 为 $20\sim70^\circ$.经活性评价后的催化剂经分离、丙酮淋洗、氮气保护下干燥后进行测定.

2 结果讨论

2.1 催化剂的催化性能

表 1 分别列出了没有催化剂和有催化剂存在的情况下臭氧氧化分解偏二甲肼的结果.反应条件:偏二甲肼浓度 100 mg/L,氧气流量 50 mL/min(此时臭氧浓度为 68 mg/L),催化剂 $\text{Ni}_{70}\text{Fe}_{30}$ 投加量

表 1 Ni/Fe 催化剂对偏二甲肼臭氧化的催化效果

Table 1 The effect on ozonation of UDMH by Ni/Fe catalyst

T (min)	UDMH (mg/L)		DMNA (mg/L)		Formaldehyde (mg/L)		COD_{Cr} (mg/L)		pH	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
0	100	100	83.2				82.1	8	8	
10	80.3	52.3	0.2	0.03	3	5	80.1	78.9	7.9	7.8
20	58.9	18.4	1.2	0.06	6	7.2	75.6	65.3	7.9	7.6
30	42.3	6.3	1.7	0.07	7.2	11.5	72.3	42.7	7.7	7.3
40	30.2	1.3	2.5	0.09	7.5	8.3	71.3	39.6	7.6	7.2
50	21.3	0.2	3.3	0.02	8.9	3.1	68.3	32.6	7.5	7
60	15.6	0.05	3.2	0.01	10	0.5	63.2	26.3	7.3	6.9
70	11.8		4.1		13.2		59.3		7.2	
80	7.6		5.5		17.6		54.8		7.2	
90	4.3		6.9		21.5		51.3		7	
100	2.1		7.6		26.3		49.3		7	
110	0.9		8.3		28.9		46		6.8	
120	0.3		7.7		25		42.1		6.5	

a. without catalysts; b. with catalysts

5 g.从表中数据可以看出,在没有催化剂存在时,经过 120 min 的臭氧化,偏二甲肼可以很容易地被氧化分解到排放标准^[5]0.5 mg/L 以下,废水的 COD_{Cr} 也有一定的降低.然而,处理后的水中氧化中间产物二甲基亚硝胺和甲醛的含量却远远高于排放标准.在加入催化剂的体系中,仅仅经历了 60 min 的臭氧化,偏二甲肼被有效地分解,废水的 COD_{Cr} 得到了更为有效的降低,处理后的水中氧化中间产物二甲基亚硝胺和甲醛的含量相比没有加催化剂的体系均有大幅度的下降,且二者的含量都在排放标准以下.显而易见, Ni/Fe 催化剂对废水中偏二甲肼的臭氧化有着优良的催化效果.

为了确定 Ni/Fe 催化剂催化水中偏二甲肼的臭

氧化反应的影响因素,我们在其余反应条件不变,且仅监测偏二甲肼、二甲基亚硝胺及甲醛分解的情况下分别考察了不同含量催化剂、不同起始 pH 值及不同偏二甲肼的起始浓度对反应结果的影响,结果分别列于表 2、3 和 4.在考察催化剂组分含量对反应的影响时,催化剂组分含量(Ni: Fe)分别被确定为 70: 30, 50: 50 和 30: 70.由反应结果可以看出,三个不同含量的催化剂均对偏二甲肼的臭氧化分解有良好的催化性能.经过 60 min 的臭氧化后,三个指标均降到排放标准以下,只是随着 Fe 含量的增加,二甲基亚硝胺和甲醛的含量在处理过程中和处理后均有增大的趋势,显然,催化剂组分含量的改变几乎不影响催化剂的催化性能,只是随着

表 2 催化剂含量的影响

Table 2 Effect of catalyst contents on decomposition of UDMH

T (min)	Ni ₇₀ Fe ₃₀			Ni ₅₀ Fe ₅₀			Ni ₃₀ Fe ₇₀		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
0	100	—	—	100	—	—	100	—	—
10	52.3	0.03	5	50.3	0.03	5.8	50.9	0.03	5.6
20	18.4	0.06	7.2	19.6	0.09	7.6	18.9	0.1	8
30	6.3	0.07	11.5	6.6	0.11	10.3	6.3	0.13	11.3
40	1.3	0.09	8.3	1.4	0.12	10.1	1.5	0.12	9.5
50	0.2	0.02	3.1	0.6	0.08	6.9	0.3	0.09	3.3
60	0.05	0.01	0.5	0.03	0.04	1.3	0.03	0.05	1.1

a. UDMH(mg/L) , b. DMNA(mg/L) , c. formaldehyde(mg/L)

表 3 pH 值的影响

Table 3 Effect of pH values on decomposition of UDMH

T (min)	pH9			pH7			pH4		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
0	100	—	—	100	—	—	100	—	—
10	53.3	0.03	5.7	58.6	0.04	5.8	52.4	0.03	5.7
20	19.9	0.06	8.1	22.3	0.09	7.7	21.3	0.06	8.1
30	7.2	0.07	11.5	7.6	0.1	10	6.4	0.1	11.5
40	1.9	0.09	8.9	1.8	0.08	9.4	1.1	0.08	8.9
50	0.6	0.02	2.1	0.9	0.05	4.2	0.04	0.04	2.1
60	0.05	0.01	0.3	0.06	0.02	0.5	0.03	0.01	0.3

a. UDMH(mg/L) , b. DMNA(mg/L) , c. formaldehyde(mg/L) ; catalyst: Ni₇₀Fe₃₀

表 4 初始浓度的影响

Table 4 Effect of the initial concentration of UDMH on its decomposition

C _{UDMH} = 50 (mg/L)				C _{UDMH} = 200 (mg/L)				C _{UDMH} = 1 000 (mg/L)			
T (min)	a	b	c	T (min)	a	b	c	T (min)	a	b	c
0	50	–	–	0	200	–	–	0	1000	–	–
5	28.6	0.03	4.8	10	156.3	0.04	5.8	20	810.3	0.03	6.2
15	16.3	0.05	7	20	117.5	0.09	8.7	40	625.9	0.09	9.2
20	6.1	0.07	9.9	30	89.3	0.11	9.8	60	439.6	0.11	11.1
25	1.2	0.07	8	40	61.3	0.12	10	80	263.3	0.13	13.2
30	0.3	0.02	2.8	50	43.5	0.12	11	100	173.3	0.18	13.8
35	0.02	0.01	0.3	60	19.2	0.1	8.3	120	100.8	0.17	12.7
				70	8.1	0.07	3.6	140	85.3	0.14	10.8
				80	1.3	0.02	1.5	160	52.3	0.1	8.1
				90	0.1	0.01	0.4	180	21.3	0.07	4.1
								200	9.2	0.02	2.3
								200	0.4	0.02	0.7

a. UDMH(mg/L) , b. DMNA(mg/L) , c. formaldehyde(mg/L) ; catalyst: Ni₇₀Fe₃₀

Ni 含量的增加产物中甲醛和二甲基亚硝胺的含量更低. 相对而言, pH 值对反应的影响就微乎其微了(见表 3). 分别在碱性(pH9)、中性(pH7)和酸性(pH4)条件下, Ni/Fe 催化剂都表现出了良好的催化性能, 所监测的三个指标在经过 60 min 的臭氧

化后都达到了排放标准以下. 偏二甲肼废水的浓度范围较宽, 小至每升几十毫克, 大至每升上千毫克, 鉴于此, 我们考察了不同起始浓度对反应结果的影响, 结果见表 4. 随着偏二甲肼初始浓度的增加, 反应的时间也随之增加. 当初始浓度为 50 mg/

L 时，只需要 35 min 反应，三项指标就已达到排放标准以下；当初始浓度为 200 mg/L，反应需要持续 90 min；而当初始浓度到 1000 mg/L 后，要连续处理 220 min，三项指标才能达标。

2.2 催化剂的表征结果

图 1 是不同含量的 Ni/Fe 催化剂的 XRD 图。

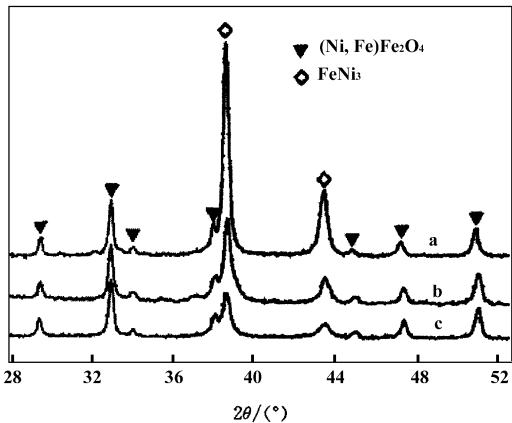


图 1 不同含量的催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of Ni/Fe catalysts with various contents

a. Ni70Fe30; b. Ni50Fe50; c. Ni30Fe70

由图可知，对于不同比例的 Ni/Fe 催化剂，其 XRD 谱图基本相似，铁物相和镍物相主要以 (Fe, Ni) Fe₂O₄ 尖晶石和 FeNi₃ 合金出现，没有 Fe 和 FeO 物相出现。随着镍含量的减少，FeNi₃ 合金的衍射峰强度变弱，特别是 Ni 含量由 70% 减至 50% 时，FeNi₃ 合金的衍射峰强度大幅降低，说明 Ni 含量的减少导致了 FeNi₃ 合金颗粒粒径的减小，而随着催化剂中 FeNi₃ 合金颗粒粒径的减小，偏二甲肼催化臭氧化的产物中二甲基亚硝胺和甲醛的含量增高。Gui 等人^[10]的研究结果表明镍铁合金颗粒是催化分解二甲基亚硝胺的优良催化剂，但它对偏二甲肼的分解没有催化活性。因此可以认为 Ni/Fe 催化剂中 FeNi₃ 合金的形成使得偏二甲肼臭氧化产物中二甲基亚硝胺和甲醛的分解速度增加，进而使得二者在反应过程中和反应结束后始终维持在一个低浓度水平上，而粒径相对较小的合金颗粒对二甲基亚硝胺和甲醛分解的催化效果应该相对较差。另外，当催化剂的组分比例改变后，催化剂中尖晶石类复合氧化物的衍射峰变化不大，说明组分含量的改变并未影响尖晶石颗粒的粒径，因此，虽然催化剂的组分比例改变了，但其对偏二甲肼的臭氧化分解的催化效果却几乎未受影响。据 Logan 报道^[11]，Ni 和 Fe

的氧化物均对偏二甲肼的氧化具有一定的催化作用。我们在实验中也发现，分别以 Fe₂O₃、NiO 为前体经预还原处理作催化剂，虽然二者对偏二甲肼臭氧化分解具有不同程度的催化作用，但都比 Ni/Fe 催化剂活性差；而以 Ni/Fe 催化剂前体作为催化剂加入反应体系，其对偏二甲肼臭氧化分解的催化活性与 Ni/Fe 催化剂的活性相当，只是产物中的二甲基亚硝胺和甲醛含量达不到排放标准。参照图 2（催化剂前体、新鲜催化剂和实验后催化剂的 XRD 谱图）可以发现，Ni/Fe 催化剂的前体谱峰宽而矮，

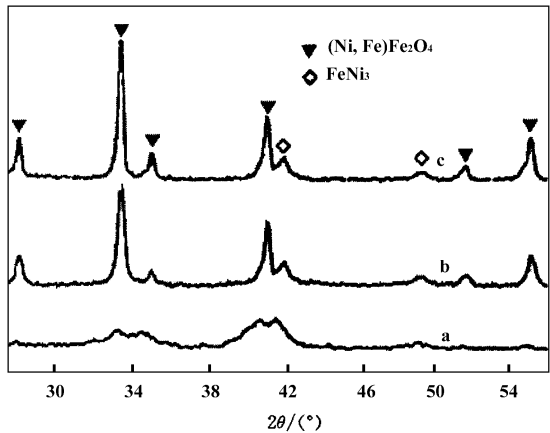


图 2 反应前后的 Ni50Fe50 及其前体的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of the fresh, the used Ni50Fe50 catalyst and its precursor

a. the precursor; b. the fresh; c. the used

而经过氢气氛和醇氧气氛处理后的催化剂，衍射峰变尖，表明 Ni/Fe 催化剂前体以高分散或无定形态存在，在氢气氛和醇氧气氛处理过程中催化剂形成较大颗粒的晶形，这说明尖晶石类复合氧化物对偏二甲肼臭氧化分解具有更好的催化作用，其晶体粒径的改变几乎不影响催化剂的性能；而在前体中，由于 FeNi₃ 合金以高分散或无定形态存在，所以其对二甲基亚硝胺和甲醛的催化分解很弱，因此在加入催化剂前体的体系中产物二甲基甲硝胺和甲醛含量超标。另外，反应前后催化剂的结构无明显变化，说明催化剂稳定性较好。

3 结 论

以臭氧为氧化剂，在 Ni/Fe 催化剂存在下，对水中偏二甲肼的氧化分解反应进行了考察。结果表明，Ni/Fe 催化剂对偏二甲肼的臭氧化分解具有良好的催化作用，良好的催化性能来自于 Ni 和 Fe 形

成了(Fe, Ni)Fe₂O₄尖晶石类复合氧化物;而反应前后,产物中最具毒性的二甲基甲硝胺和甲醛始终处于一个较低的水平,这与催化剂中形成了一定粒径的FeNi₃合金颗粒有关.另外,反应体系的初始pH值、催化剂的组分比例和偏二甲肼的初始浓度这三个反应条件对催化剂的催化性能影响甚微.

参考文献

- [1] Ge Hong-guang(葛红光), Chen Kai-xun(陈开勋), Zhang Zhi-jie(张志杰), *et al. Envir. l Protec. Chem. Indu.* (化工环保)[J], 2004, **24**(2): 83 ~ 85
- [2] Wang Li(王力), Zhang Guang-you(张光友), Tan Shi-yu(谭世语), *et al. Missile and Space Vehicles*(导弹与航天运载技术)[J], 2006, (281): 38 ~ 43
- [3] Yu Zuo-bin(于祚斌), Wang Fu-yu(王福玉), Li Hui-qin(李慧琴), *et al. Techniques and Equipment for Envi-*

ronmental Pollution Control (环境污染治理技术与设备)[J], **4**(7): 45 ~ 48

- [4] Fang Xiao-jun(方小军), Hou Rui-qin(侯瑞琴), Zhang Zhi-ren(张志仁). *Water & Wastewater technology information*(给水排水技术动态)[J]. 2004, (1): 16 ~ 19
- [5] China Standards(国家标准)[S]. GB/T14374 ~ 93
- [6] China Standards(国家标准)[S]. GB/T14376 ~ 93
- [7] Bailey B. W, Raukin J. M. *Anal. Chem.* [J], 1971, **43**(6): 782 ~ 784
- [8] Shen Bin(沈彬), Zhu Jian-hua(朱建华), Xu Qin-hua(须沁华). *Anal. Chem. (China)* (分析化学)[J], 1998, **26**(12): 1 478 ~ 1 480
- [9] China Standards(国家标准)[S]. GB/T11914 ~ 1989
- [10] Gui L, Gillham R W, Odziemkowski M S. *Environ. Sci. Technol.* [J], 2000, **34**: 3 489 ~ 3 494
- [11] Logan S R. *J. Catal.* [J], 1991, **129**: 25 ~ 30

Investigation of Catalytic Decomposition Unsymmetrical Dimethylhydrazine via Ozonation in Wastewater over Ni/Fe Catalysts

YANG Bao-jun¹, CHEN Jian-ping², JIAO Tian-shu², LI Zhi-kun², LIANG Kai-lun², LU Gong-xuan^{1*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, CAS, Lanzhou 730000, China;

2. China Jiuquan Satellite Launch Center, Jiuquan 732750, China)

Abstract: Catalytic decomposition of unsymmetrical dimethylhydrazine(UDMH) in wastewater on Ni/Fe catalysts was studied, and the effects of the content of the catalysts, pH values of the system and the initial concentration of UDMH were investigated. The results showed that the catalysts exhibited high activities for the ozonation of UDMH. The content of the catalysts, pH values of the system and the initial concentration of UDMH give little effects on the performance of the catalysts. The catalysts are characterized by X-ray diffraction(XRD) and the results showed that the main components of the catalysts were the spinal-type structure of magnetite and FeNi₃ alloy. The high performance of the catalysts for the ozonation of UDMH may be resulted from the formation of the spinal-type structure of magnetite and the FeNi₃ alloy.

Key words: Unsymmetrical dimethylhydrazine; Catalytic decomposition; Ni/Fe catalysts