

臭氧-过氧化氢技术对偏二甲肼废水处理的研究

吴佳朋 程永喜 郭 壮 张在娟

北京航天试验技术研究所, 中国·北京 100072

【摘要】本文采用臭氧-过氧化氢技术对偏二甲肼废水进行处理,通过COD去除率和氨氮去除率系统评价该技术。实验表明相对于臭氧氧化技术,臭氧-过氧化氢技术明显提升偏二甲肼废水处理效率,原因在于臭氧与过氧化氢可反应生成羟基自由基。过氧化氢投加量影响偏二甲肼废水处理效率,最佳投加量为过氧化氢与偏二甲肼质量比为以5:1投加。在此基础上引入紫外灯,可进一步提升处理效率,原因可能为一方面紫外灯促进臭氧或过氧化氢分解,提升羟基自由基生成速率,另一方面紫外可能促进体系中其它自由基(超氧自由基,单线态氧)形成,作用于特定污染物的去除。

【关键词】偏二甲肼; 废水处理; 臭氧-过氧化氢

偏二甲肼是一种常用的液体推进剂,随着我国航天事业的飞速发展,偏二甲肼需求量日益增多,然而偏二甲肼毒性较高,不有效处理会严重危害生态环境。含有偏二甲肼的废水一直是处理的重点,这是因为此类废水不仅来源广,包括偏二甲肼生成和储存过程的跑、冒、滴、漏废水以及试车过程大量清洗废水,而且成分复杂,偏二甲肼可分解成几十种中间产物,对废水处理带来很大难度。

臭氧与过氧化氢结合是一种高级氧化技术,即臭氧与过氧化氢通过一系列链式反应生成羟基自由基(式1),该自由基的氧化还原电势高达2.7V,氧化性仅次于氟,并且对有机物降解无选择性,是一种理想的水处理技术。在众多偏二甲肼废水处理技术中,臭氧氧化技术具有代表性,技术操作简单,无二次污染。但由于偏二甲肼分解过程会产生如亚硝基二甲胺和甲醛等臭氧难降解物质,导致单纯依靠臭氧很难将偏二甲肼废水彻底矿化。在臭氧氧化体系中加入过氧化氢,通过羟基自由基与偏二甲肼及中间产物作用,提升偏二甲肼废水的处理效率^[3-6]。



本文采用臭氧-过氧化氢技术对偏二甲肼废水进行处理,评价该废水的COD去除和氨氮去除效率,并通过过氧化氢的投加量实验,探究该技术的最佳反应条件。此外,在最佳反应条件下引入紫外技术,对臭氧-过氧化氢-紫外技术的处理性能进行深入研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

偏二甲肼(98.5%),过氧化氢溶液(30%),实验用水均为去离子水。

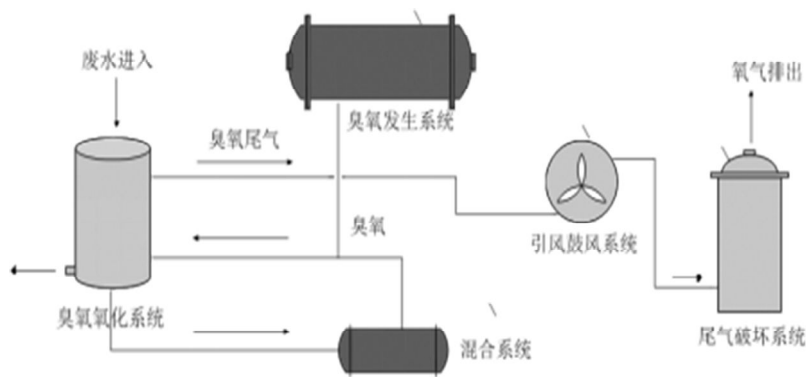


图1 实验装置示意图

COD 测定仪, 氨氮测定仪、VUV 灯管。

1.2 实验装置

臭氧氧化系统为集成设备,其主要组成系统包含臭氧发生系统、臭氧混合系统、臭氧氧化系统、引风鼓风系统、尾气破坏系统和控制系统,装置如图1所示。

1.3 偏二甲肼废水处理效率评价

配置1.5L浓度为200 mg/L的偏二甲肼溶液倒入反应器中,以过氧化氢和偏二甲肼物质质量比为投加标准,投加一定量的过氧化氢溶液,取固定时间段的样品进行COD浓度和氨氮浓度检测,评价该技术的处理效率。臭氧-过氧化氢-紫外技术与上述反应步骤相同,只是反应初期在反应器中加入紫外灯管。

1.4 分析测试方法

化学需氧量(COD):采用重铬酸钾法测定COD含量,溶液经高温消解后在特定波长下测量各样品的吸光度,最后换算成COD含量。

氨氮:纳氏试剂分光光度法。

2 结果与讨论

2.1 臭氧-过氧化氢技术处理偏二甲肼废水

图2a为臭氧氧化技术和臭氧-过氧化氢技术的COD去除率对比图,如图所示,对于单独臭氧氧化技术,30分钟COD去除率为40%,而之前研究表明此刻刻偏二甲肼降解率可达90%以上,证明偏二甲肼降解过程产生大量的中间产物。此外,随着处理时间延长,90分钟COD去除率仅为64%,从而证实中间产物中存在臭氧难降解有机物,依靠臭氧很难将其完全去除。

当加入过氧化氢时,该技术相比于单独臭氧氧化技术,COD去除率出现不同程度提升。当过氧化氢与偏二甲肼质量比

为1:1, 2.5:1和5:1时,前15分钟COD去除率依次为42%,49%和55%,说明随着过氧化氢投加量的增加,COD去除率相应提升,这主要因为过氧化氢投加量提高,增加了体系中臭氧与过氧化氢的接触几率,使臭氧与过氧化氢顺利反应,生成羟基自由基,从而提升COD去除率。而当投加量大于5:1时,前15分钟COD去除率为47%(10:1)和34%(20:1),明显降低,这是因为过氧化氢过量,过量的过氧化氢会作为羟基自由基捕获剂(式2),消耗自由基,导致处理效率降低。因此,从

COD 去除率对比图可得出, 过氧化氢的最佳投加量为 5:1 (与偏二甲胂质量比)。然而, 随着处理时间延长, 发现臭氧-过氧化氢技术的 COD 去除率停留在 60% 附近 (90 分钟), 说明该技术很难将偏二甲胂废水完全矿化。

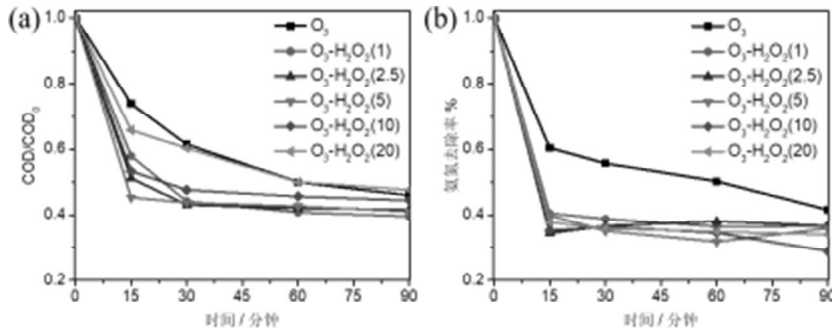
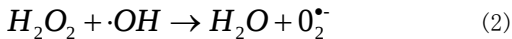


图2 臭氧氧化技术和不同过氧化氢投加量的臭氧-过氧化氢技术的COD去除率和氨氮去除率对比

氨氮是偏二甲胂废水处理的重要评价指标, 如图 2b 所示, 单独臭氧氧化技术, 90 分钟氨氮去除率为 59%, 说明臭氧依靠其强氧化性, 可将氨氮氧化为硝酸盐氮或亚硝酸盐氮, 从而实现氨氮去除。而对于臭氧-过氧化氢技术, 氨氮去除率出现明显提升, 15 分钟氨氮去除率为 63% 左右 (单独臭氧氧化技术为 40%), 这主要归因于羟基自由基的生成, 显著提升氨氮的去除速率。此外, 从不同过氧化氢投加量的氨氮去除率对比图发现, 不同过氧化氢投加量对臭氧-过氧化氢技术中的氨氮去除率影响较小, 然而, 在 COD 去除过程, 自由基会不断将有机氮转化为氨氮, 因此综合考虑, 投加量小于 5:1 时, 氨氮去除量较高。

2.2 臭氧-过氧化氢-紫外技术处理偏二甲胂废水

上述实验表明, 当过氧化氢投加量为 5:1 时偏二甲胂处理效率最高, 但此投加量下, 臭氧-过氧化氢技术并不能实现偏二甲胂废水的完全矿化。为了进一步提升臭氧-过氧化氢技术的处理效率, 在此基础上引入紫外灯。如图 3a 所示, 臭氧-过氧化氢-紫外技术 90 分钟的 COD 去除率达到 87%, 明显高于臭氧-过氧化氢技术的 59%, 紫外的引入明显提升了臭氧-过氧化氢的处理效率, 推测原因可能是在臭氧-过氧化氢基础上, 紫外光与臭氧或过氧化氢作用, 促进臭氧或过氧化氢分解, 从而提升羟基自由基产率, 式 3-5 [7-8]。此外, 紫外可能促进体系中其它自由基 (超氧自由基, 单线态氧) 形成, 作用于特定污染物的去除, 从而显著提升处理效率。

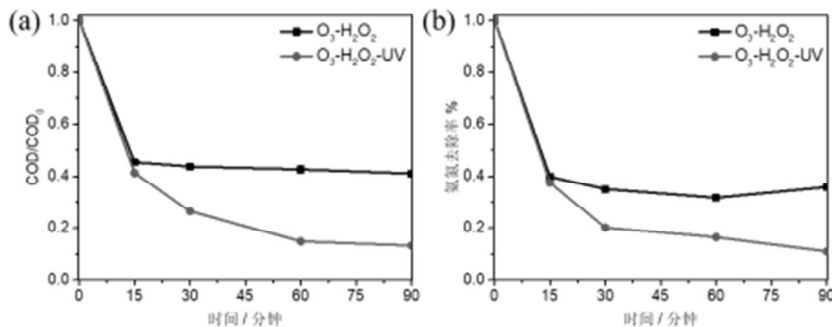
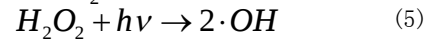


图3 臭氧-过氧化氢和臭氧-过氧化氢-紫外技术的COD去除率和氨氮去除率对比



氨氮去除率结果显示 (图 3b), 臭氧-过氧化氢-紫外技术 90 分钟去除率为 89%, 明显高于臭氧-过氧化氢技术 59%, 同样证明紫外灯可提升臭氧-过氧化氢技术的氨氮处理效率。

3 结论

由于偏二甲胂分解过程会产生臭氧难降解中间产物, 单纯依靠臭氧氧化技术很难将偏二甲胂废水完全去除。臭氧与过氧化氢反应生成羟基自由基, 可明显提升处理效率, 其中, 过氧化氢投加量为 5:1 (与偏二甲胂质量比), 表现的处理效果最佳。实验还发现, 在臭氧-过氧化氢基础上引入紫外灯, 可进一步提升处理效率。

参考文献:

- [1] 邓小胜, 刘祥莹, 刘渊等. 偏二甲胂废水处理技术进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(3): 21-34.
- [2] 贾瑛, 李毅, 张秋禹. UV-Fenton 方法处理偏二甲胂废水[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 365-368.
- [3] 李建. 高级氧化技术在水处理中的研究进展[J]. 环境与发展, 2019(02): 94-95.
- [4] 庞少静, 朱琦, 张先玲. 臭氧/过氧化氢氧化技术应用于 2, 4-二氯酚废水的实验研究[J]. 轻工科技, 2016(9): 81-83.
- [5] 徐泽龙, 张立清, 赵冰等. 过氧化氢增强紫外-臭氧降解偏二甲胂[J]. 含能材料, 2016, 24(12): 1168-1172.
- [6] 徐泽龙, 黄凌志, 张立清等. 过氧化氢-臭氧-紫外线工艺处理偏二甲胂废水的中试研究[J]. 2017(10): 352-355.
- [7] 李文妹. 紫外光激活过氧化氢产生羟基自由基的方法[J]. 研究探讨, 2018.
- [8] 童少平, 褚有群, 马淳安. 紫外光在臭氧降解不同有机物过程中的协同作用[J]. 环境科学学报, 25(8): 1041-1045.

作者简介:

吴佳朋 (1992.10—), 男, 中国, 汉族, 硕士研究生, 助理工程师, 研究方向: 化工废水处理。