第3卷 第4期
1984年8月

环 境 化 学
ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Vol. 3, No.4
August 1984

紫外光-臭氧氧化法处理偏二甲肼废水

徐志通 苏青林*

摘 要

偏二甲肼废水的处理用紫外光-臭氧氧化法较之单独用臭氧法具有氧化能力强，反应速度快，其中间产物的含量能达到满意的程度等优点，本文主要探讨了紫外光的作用，进行了紫外光-臭氧氧化法的处理效果、紫外线灯型号的选择、光照半径的影响、废水pH值对处理效果的影响、活性炭催化剂的催化效果、生物效应等试验，实验结果表明：在生产工艺中应采用二级氧化逆流反应工艺系统，充分利用臭氧，在投配比为氧：偏二甲肼=5:1时，甲醛排放浓度在1毫克/升左右，若允许提高甲醛的排放浓度，臭氧投加量还可大为减少。该法能对偏二甲肼废水进行深度处理。但是，紫外光在废水中穿透能力较弱，目前国产低压汞灯功率小，使用数量较多，致使废水处理的成本较高。

偏二甲肼〔$(CH_3)_2N_2H_2$〕废水有较强的毒性，能对人体的肝、神经系统、呼吸系统造成危害。我国的排放标准中没有对偏二甲肼做出规定（西北大学建议以0.5毫克/升做为允许排放值）。偏二甲肼氧化的中间产物比较复杂，有甲醛〔H_2CO〕、甲胺、〔CH_3NH_2〕、二甲胺〔$(CH_3)_2NH$〕、四甲基四氮烯〔$(CH_3)_4N_4$〕、硝基甲烷〔CH_3NO_2〕、亚硝基二甲胺〔$(CH_3)_2N_2O$〕等多种。在这些产物中，有些仍具有较强的毒性。例如：国家标准中规定甲醛的地面水最高容许浓度为0.5毫克/升，而亚硝基二甲胺是公认的致癌物质。所以，采用氧化法处理偏二甲肼废水，不但要考察偏二甲肼单一成份的去除情况，而且要考察其中间产物的性质与数量。单独使用臭氧处理偏二甲肼废水，甲醛超标过多，亚硝基二甲胺含量增加到废水中原含量的近百倍。实践证明，紫外光与臭氧并用的光氧化法，能够对偏二甲肼废水实行深度处理，反应速度快，中间产物的含量能达到满意的程度。

本文主要探讨紫外光的作用，也叙述了改变废水pH值及活性炭催化剂对处理效果的影响，最后列出废水处理前后生物试验的数据。

*如与作者联系，请来函编辑部。

紫外光-臭氧氧化法的基本原理

紫外光-臭氧氧化法的机理，可以从两方面加以说明。一方面根据化学反应的碰撞理论，紫外光的照射，能使分子增加活化能，造成大量具有活化能的活化分子，促进碰撞的有效性大大增加，并可能直接产生光解。另一方面，臭氧在受到紫外光照射时，在水中会生成O、HO、O_2、HO_2等氧化基：

$$O_3 \xrightarrow{h\gamma} O^* + O_2$$

$$O^* + H_2O \longrightarrow 2HO$$

$$HO + O_3 \longrightarrow HO_2 + O_2$$

$$HO_2 + O_3 \longrightarrow HO + 2O_2$$

$$HO + HO_2 \longrightarrow H_2O + O_2$$

其中，尤以HO基具有最强烈的活性，它可以把饱和化合物中的H取代出来，成为进一步氧化的引发剂；而各类氧化剂单独应用时都不能做到这一点。

可见，在紫外光与臭氧并用的情况下，有机物的氧化具备了最有利的条件：有机物受紫外光照射，造成了大量的活化分子；臭氧受紫外光照射，形成了具有更强氧化能力的氧化基。

以RH表示有机物，则与氧化基之间的反应可写成：

$$RH + HO \longrightarrow R\cdot + H_2O$$

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot$$

$$ROO\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot$$

氢过氧化物分解如下：

$$2ROOH \longrightarrow H_2O + RO\cdot + RO_2$$

$$ROOH \longrightarrow RO\cdot + HO\cdot$$

链的终止反应是：

$$2RO_2\cdot \longrightarrow CO_2 + H_2O + \text{其它氧化物}$$

$$RO\cdot + R\cdot \longrightarrow CO_2 + H_2O + \text{其它氧化物}$$

$$2R\cdot \longrightarrow CO_2 + H_2O + \text{其它氧化物}$$

试 验 装 置

试验装置见图1。臭氧发生器产生的臭氧化空气，送入氧化柱下部，由微孔布气钛板放出。氧化柱是装置的主要部分，通常采用不同直径的一组，柱内置紫外线灯，柱壁开石英窗口，以便用紫外线强度计测定废水对紫外光的吸收情况。试验废水用水泵提升到高位槽，然后送入氧化柱内。根据试验需要，本装置可进行动态、静态及双柱组合试验。

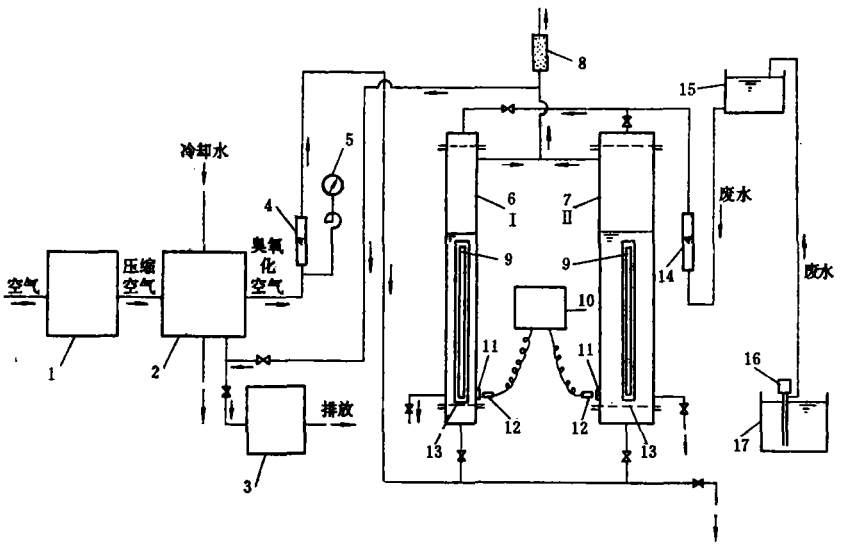

图 1　紫外光臭氧氧化法试验装置图

（1）无油气体压缩机；（2）臭氧发生器；（3）臭氧浓度连续测定仪；（4）空气流量计；（5）压力表；（6）、（7）有机玻璃光氧化柱；（8）霍加拉特尾气吸收罐；（9）GW30型紫外线灯；（10）ZY-02型紫外线相对强度测定仪；（11）光氧化柱石英窗口；（12）紫外线探头；（13）微孔布气钛板；（14）水流量计；（15）高位水箱；（16）小型立式水泵；（17）废水槽。

试验结果与讨论

1. 紫外光的作用

为了考察紫外光的作用，进行了一组臭氧氧化法与紫外光-臭氧氧化法的对比试验，结果见表 1、2 和图 2。

表 1

处理方法	处理参数				废水					处理后					备注
	历时 (min)	投配比(臭氧/偏二甲肼)	光照半径 (mm)	灯管功率 (W)	偏二甲肼 (mg/l)	COD	甲醛 (mg/l)	pH	二甲基亚硝胺 (mg/l)	偏二甲肼 (mg/l)	COD	甲醛 (mg/l)	pH	二甲基亚硝胺 (mg/l)	
臭氧法	20	2.5:1			100	80	3	8	0.03	<0.1	32	8.3	7.5	2.5	无光照
紫外—臭氧法	20	2.5:1	50	30	100	80	3	8	0.03	<0.1	21	5	7.4	0.03	低压汞灯照射

表 2

序号	处理历时(min)	甲醛浓度(mg/l)		偏二甲肼浓度(mg/l)		臭氧投量(mg)	投配比(O_3/UDMH)
		加紫外线	不加紫外线	加紫外线	不加紫外线		
0	0	4.15	4.15	44.58	44.58	0	0
1	5	5.55	4.50	17.26	28.28	50	0.5:1
2	10	7.12	6	1.5	14.49	100	1:1
3	15	8.90	7.35	0.21	4.68	150	1.5:1
4	20	7.52	8.70	0.10	0.46	200	2:1
5	25	5.60	9.75	<0.10	<0.1	250	2.5:1
6	30	3.30	10.50			300	3:1
7	40	1.22	12.60			400	4:1
8	50	1.20	10.00			500	5:1
9	60	1.05	8.40			600	6:1
10	70	1.00	4.50			700	7:1

注：本表中试验编号为：加紫外线者3，不加紫外线者4。由此表做出的曲线见图2。

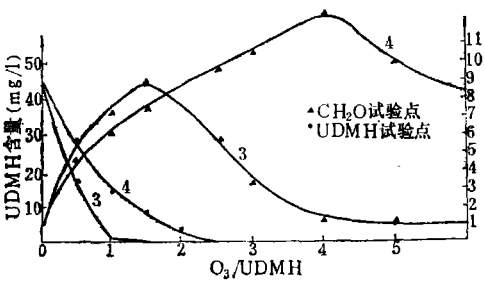

图 2 紫外-臭氧法与臭氧法处理效果对比曲线

在已知的偏二甲肼氧化中间产物内，从数量、抗氧化性、毒性几个方面综合分析，我们选用甲醛和亚硝基二甲胺做为中间产物的考察指标。就偏二甲肼本身而言，达到0.1毫克/升的处理水平并不困难。但是，在偏二甲肼的氧化过程中产生大量的甲醛，当偏二甲肼含量近于零时，甲醛达到最大值，然后随氧化过程的进一步深入，甲醛含量逐渐下降。引入紫外光照射后，加快了反应速度，有效地抑制了废水处理后的甲醛及亚硝基二甲胺的数量。当投配比为臭氧：偏二甲肼 = 6—7:1时，甲醛含量可达 1 毫克/升左右。

2．紫外线灯型号的选择

国产的紫外线灯主要有低压及高压汞灯两类，其发射的紫外光波长分别集中于2537Å和3650Å。在紫外光-臭氧氧化法中，紫外线灯型号的选择至关重要。试验表明，使用高压汞灯的紫外光-臭氧氧化系统，废水在处理后亚硝基二甲胺明显升高，与表1中臭氧氧化法含量相近，可以认为无效；而使用低压汞灯的紫外光-臭氧氧化系统，处理后水中亚硝基二甲胺含量与原始含量相近，约在30微克/升左右。产生上述现象的原因是由于臭氧在波长2537Å处有很高的吸收系数（见图3），易于形成大量的新生的氧化基；低压汞灯波长短、频率高、其光子具有的能量大，能够提供较多的活化能，使有机物分子活化；此外，低压汞灯的波长与N-亚硝基化合物的吸收波长相近，易使其发生不可逆的光解反应。

3．光照半径的影响

合理地确定紫外线灯的照射半径，能够充分利用紫外光的能量，提高经济效益，同时满足处理要求。光照半径一般通过一组不同直径的光氧化柱的处理效果对比，并观察

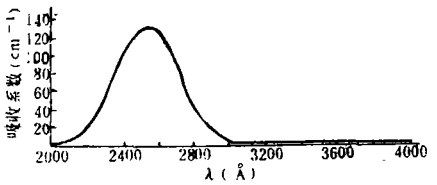

图 3　臭氧（气相）的吸收光谱

在静态试验中废水对紫外线的吸收情况来决定，结果见表 3、图 4、图 5。

可见偏二甲肼50毫克/升浓度的废水有较好的透过性。在试验中采用的两种照射半径的情况下，小照射半径者效果好些，但差别不大，可以认为均处于有效照射范围内。图 5 所绘处理过程中废水对紫外线的吸收曲线，是由 ZY-02型紫外线相对强度

表 3　（废水pH = 7.5）

试验编号	废水中偏二肼浓度 (mg/l)	光照半径 (mm)	不同投配比 (O_3/UDMH) 时的甲醛浓度 (mg/l)									
13	50	45	4.9	7.8	10.6	9.5	6.5	3.9	2.0	1.0	0.7	
			0	0.9:1	1.8:1	2.7:1	3.5:1	4.4:1	5.3:1	6.2:1	7.1:1	
			0	0.8:1	1.5:1	2.3:1	3:1	3.8:1	4.6:1	5.4:1	6.1:1	6.9:1
14	50	70	1.7	6.2	10.0	10.5	9.5	7.7	4.9	2.7	1.3	0.6

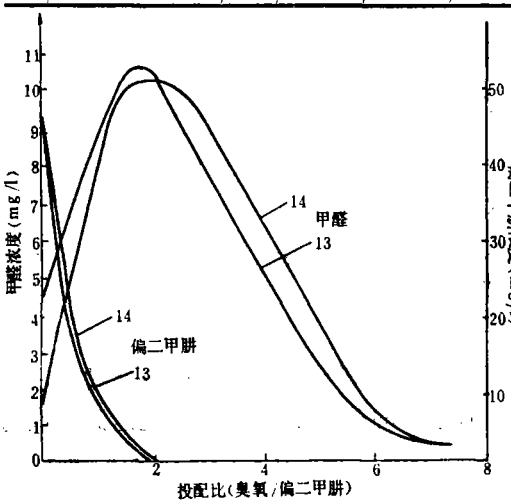

图 4　不同光照半径的处理效果

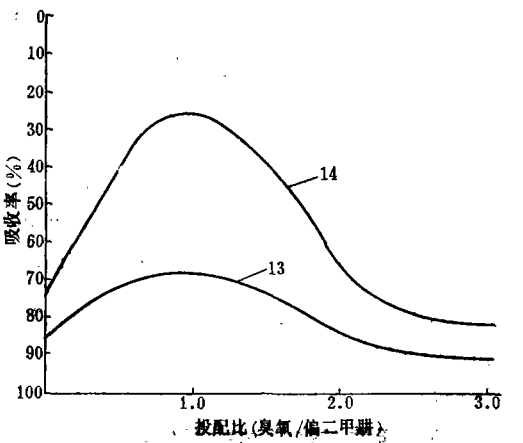

图 5　不同光照半径的吸收曲线

测定仪配用自动记录仪记录下来的。对于50毫克/升浓度的偏二甲肼废水选用 70 毫米或略大一些的照射半径是合适的。

4. 废水pH值对处理效果的影响

表4列出了不同pH值的废水，处理后偏二甲肼浓度达到0.05毫克/升时所需的投配比。

表 4

试验编号	投配比 (O_3/UDMH)	偏二甲肼			COD			pH	
		废水 (mg/l)	处理后 (mg/l)	去除率 (%)	废水 (mg/l)	处理后 (mg/l)	去除率 (%)	废水	处理后
5	2.36:1	109	0.05	99.95	83.2	18.9	77.3	7.5	7.45
6	4.02:1	88	0.05	99.43	106.5	39.3	68.1	2.75	2.60
7	1.86:1	88	0.05	99.43	72.1	20.1	72.1	9.75	9.05

表5列出了废水用氢氧化钠或硫酸调整pH值后，不同投配情况下的甲醛浓度。按表5数据绘得图6。

表 5

历时 (min)			0	3	6	9	12	15	18	21	24	27
投配比(O_3/UDMH)			0	0.9:1	1.9:1	2.8:1	3.7:1	4.7:1	5.6:1	6.6:1	7.5:1	8.4:1
甲醛浓度(mg/l)	8	废水投加50毫克/升氢氧化钠	1.4	6.66	9.56	8.16	3.12	0.74	0.38	0.32	0.31	0.30
	9	废水中不加药剂	1.4	4.15	6.90	6.8	3.9	1.60	1.23	1	0.45	0.44
	10	废水投加50毫克/升硫酸	1.4	2.26	2.90	2.16	1.84	1.60	1.24	1	0.76	4.74

注：本试验为静态，原水偏二甲肼浓度50毫克/升

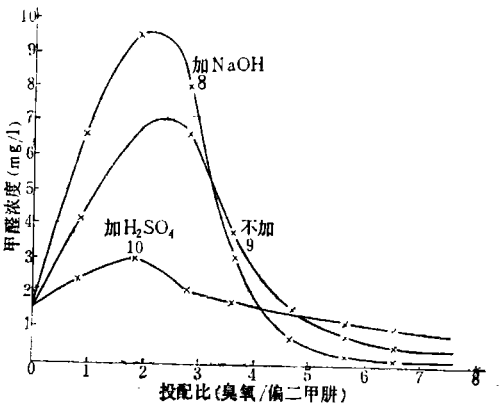

图6 不同pH值对处理效果的影响

从表4、表5、图6的结果可以看出，废水pH高有利于偏二甲肼的分解破坏，达到0.05毫克/升浓度时所需的投配比低，偏二甲肼破坏的越充分，最终可能达到较低的甲醛含量。

5．活性炭催化剂的催化效果

活性炭催化效果试验的结果列于表6。活性炭是放在试验柱的下部，厚10厘米，重0.8公斤。表6说明，活性炭对偏二甲肼和COD的去除有明显的催化效果，处理后水的pH降低较少，可以较多的节省臭氧的投加量。试验共进行11次，偏二甲肼总处理量达四万毫克，活性炭催化性能没有降低。

表 6

试验编号	接触时间 (min)	投配比 (O_3/UDMH)	臭氧投加量 (mg/l)	废水 偏二甲肼 (mg/l)	废水 COD (mg/l)	废水 pH	处理后 偏二甲肼 (mg/l)	处理后 COD (mg/l)	处理后 pH	备注
11	150	2.88:1	1038	360	265	8.6	0.05	80	7.85	
12	120	1.73:1	624	360	265	8.6	0.05	55	8.0	加活性炭

6．紫外光-臭氧氧化法的处理效果

根据以上试验的初步结果，紫外光-臭氧氧化法的工艺流程选用两级柱。一级柱内装有活性炭，炭上部加二次布气填料（臭氧化空气经活性炭后气泡明显增大）。二级柱内装一支30W低压紫外线灯。废水在排放前再经活性炭吸附，去掉水中的臭氧和部分有机物。试验结果见表7。

表 7

试验编号	光照半径 (mm)	光照时间 (min)	投配比 (O_3/UDMH)	处理前 偏二甲肼 (mg/l)	处理前 COD (mg/l)	处理前 pH	处理后 偏二甲肼 (mg/l)	处理后 COD	处理后 甲醛 (mg/l)	处理后 亚二甲基硝胺 (mg/l)	处理后 pH
15	70	12	5:1	50	100	8.9	0.05	<30	0.90	0.03	8.2

7．生物试验

用大型溞和金鱼做生物试验，从表8可看出废水具有明显的毒性，两天内大型溞全部死亡，金鱼七天内全部死亡。金鱼在死亡前两天已呈明显中毒症状，行动迟缓，接着半身麻木，有时侧游，最后下沉。处理后的水没有明显毒性。

表 8

试验动物	不同养殖天数的死亡百分数																			
	1		2		3		4		5		6		7		10		15		20	
	废水	处理后	废水	处理后	废水	处理后	废水	处理后	废水	处理后	废水	处理后	废水	处理后	废水	处理后	废水	处理后	废水	处理后
大型溞	60	0	100	0		0		0												
金鱼									20	0	60	0	100	0		0		0		0

结　论

1．紫外光-臭氧氧化法氧化能力强，处理效果好。在投配比为5：1时，甲醛排放浓度在1毫克/升左右。若允许提高甲醛的排放浓度，臭氧投加量还可大为减少。

2．当废水中偏二甲肼浓度小于0.1毫克/升以后，尾气中臭氧浓度开始明显增加。因此，在生产工艺中应采用二级氧化逆流反应工艺系统，充分利用臭氧。

3．紫外光在废水中穿透能力较弱，紫外光-臭氧氧化法中使用的紫外线灯由于功率小，故数量多，造价高。

1984年3月10日收到。