

偏二甲肼废水处理过程中亚硝基二甲胺产生及去除研究综述

季增宝, 徐冉, 孙剑宇

西安航天动力试验技术研究所, 陕西 西安
Email: 864653320@qq.com

收稿日期: 2021年3月21日; 录用日期: 2021年4月21日; 发布日期: 2021年4月29日

摘要

综述了偏二甲肼(UDMH)废水处理过程中亚硝基二甲胺(NDMA)的生成机理,对废水中亚硝基二甲胺的检测方法进行了归纳,介绍了控制废水中亚硝基二甲胺产生的方法和措施,并对亚硝基二甲胺的后续研究进行了展望。

关键词

偏二甲肼废水, NDMA生成, 研究综述

Research Overview of Formation and Removal of NDMA in UDMH Wastewater Treatment

Zengbao Ji, Ran Xu, Jianyu Sun

Xi'an Aerospace Propulsion Test Technique Institute, Xi'an Shaanxi
Email: 864653320@qq.com

Received: Mar. 21st, 2021; accepted: Apr. 21st, 2021; published: Apr. 29th, 2021

Abstract

The paper summarized the formation mechanism of NDMA in unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) wastewater treatment and introduced the test method and the removal method of NDMA. Furthermore, the prospective research was discussed.

Keywords

UDMH Wastewater, Formation of NDMA, Research Review

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 概述

近年来, 随着我国导弹及航天事业的迅速发展, 偏二甲肼(UDMH)作为常规液体火箭发动机的主要燃料, 仍广泛应用于我国长征系列运载火箭和战略导弹。UDMH 是一种难降解的高毒物质, 在生产、使用等环节会产生大量的含 UDMH 的废水。UDMH 废水在处理过程中, 会产生甲醛、二甲胺、偏脒、亚硝基二甲胺(NDMA)等产物。这些产物有的毒性超过 UDMH, 其中毒性最高的代表性物质为 NDMA。

NDMA 是世界卫生组织公认的致癌物质。自美国加利福尼亚火箭引擎试验基地附近饮用水井中检测出高达 0.4 mg/L 的 NDMA 后, 引发了人们对亚硝胺污染的关注[1]。饮用水的氯化消毒过程也将 UDMH 鉴定为 NDMA 的前驱体。国内外对水中 NDMA 的研究主要集中在饮用水方面, 对 UDMH 废水处理过程中 NDMA 的生成机理、检测、生成情况及抑制方法整体研究较少, 本文将从以下几个方面介绍 NDMA 的研究进展。

2. NDMA 的生成机理

目前, 围绕 UDMH 废水处理过程中 NDMA 生成机理研究, 主要体现在两个方面, 一是基于氧化原理的实验结果测试推算, 二是采用量子化学计算理论。对偏二甲肼降解生成 NDMA 的机理研究主要基于不同的氧化剂, 包括 O_2 、 O_3 、过氧化氢、羟基自由基等。

Milap A. Mathur 和 Harry H. Sisler [2]研究在室温时偏二甲肼非催化条件 O_2 的氧化机理, 认为是先掉下一个 H^+ 离子, 生成 $(CH_3)_2NN^{\ominus}OOH$, 之后掉下来一个 OH^{\ominus} , 生成 NDMA。

H. S. Judeikis 和 D. E. Damschen [3]研究了将臭氧(O_3)通入 UDMH 溶液, 检测出中间过程及反应结束后产物中均有 NDMA。

我国很早就开始对臭氧氧化偏二甲肼进行研究[4], 并详细探讨了臭氧氧化偏二甲肼的机理, 认为臭氧与偏二甲肼反应首先生成偶氮化合物, 多数偶氮化合物联成四甲基四氮烯, 四甲基四氮烯进一步被臭氧氧化分解成甲胺、二甲胺、甲醛等。二甲胺经硝化反应后生成 NDMA。

王力[5]等利用量子化学密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 的方法, 对臭氧氧化 UDMH 生成 NDMA 过程中相关的反应机理进行了理论研究; 优化了各个反应物、中间体、过渡态及产物的分子构型, 对其进行了能量分析及反应路径跟踪, 结果表明, UDMH 首先被氧化为中间体 1,1-二甲基二氮烯, 然后中间体再被臭氧氧化生成 NDMA。

徐亚飞[6]以过氧化氢作为氧化剂, 采用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法, 在 6-31+G(d)基组水平上针对 OH 与 H_2O_2 生成 $\cdot OOH$ 和 H_2O 的反应及 $\cdot OOH$ 与 UDMH 生成 NDMA 的反应进行计算。认为 NDMA 是从中间体 $(CH_3)_2NN(H)OOH$ 上脱下一个 H_2O 分子生成的。反应属于放热反应, 极易进行。

刘兆荣[7]等通过实验推断当溶液中偏二甲肼的含量较高的时候, 亚硝基二甲胺的光解反应只与 NDMA 浓度有关系, 光解反应的活化能很小, 因此 NDMA 在偏二甲肼中的光解反应是很容易发生的。

推测光解 NDMA 机理为：氧化的偏二甲胂中存在给出活性 H 的极性物质。只需要给出少量的活性 H，这些活性 H 的量对于亚硝基二甲胺和偏胂的反应所需来说是足够的。

3. NDMA 的检测方法

对偏二甲胂废水产生的 NDMA 检测方法主要有气相色谱法和液相色谱法。

王进鸣[8]采用气相色谱法对含偏二甲胂的水样进行分析，样品前处理采用二氯甲烷萃取三次用无水碳酸钠干燥，水样中 NDMA 在 2~250 mg/L 浓度范围可直接取样分析出数据。

张光友等[9]采用水蒸气蒸馏、二氯甲烷萃取及氮气吹扫浓缩等样品预处理方法，建立了含偏二甲胂污水中 N-亚硝基二甲胺(NDMA)的气相色谱-质谱(GC-MS)分析方法，测定结果为 0.0592 mg/L。以 N-亚硝基二甲胺的浓度在 0.31~1.54 mg/L 范围内对峰面积做校准曲线，测定结果的相对标准偏差为 4.82% 和 4.96%，回收率为 88.8% 和 89.3%，检出限(S/N = 3)为 2 μg/L。

2016 年，国家环境保护部发布了水中亚硝基类化合物的气相色谱测定法 HJ 809-2016 [10]，方法的最低检出线为 0.6 μg/L，样品的预处理采用液液萃取法，采用二氯甲烷进行萃取，浓缩倍数为 250 倍，浓缩采用旋转蒸发仪和氮吹浓缩仪。校准曲线采用的质量浓度为 1 mg/L~10 mg/L。

田葆萍[11]采用反相高效液相色谱法测定火箭推进剂偏二甲胂废水中亚硝基二甲胺的含量，测定结果为 0.3504 mg/L。样品前处理过程简单，降低了前处理时的损失，提高了方法准确度。色谱条件：色谱柱 CNWSIL-C18 (4.6 × 250 mm, 5 μm)，流动相甲醇：水为 15:85，流速为 1.0 ml/min，柱温 28℃，紫外检测器检测波长为 230 nm。亚硝基二甲胺在 10~500 μg/L 范围内线性关系良好($r^2 = 0.9999$)。

夏立本[12]采用反相高效液相色谱法定量分析偏二甲胂废水中亚硝基二甲胺，测定结果为 0.4839 mg/L。色谱条件选择：以甲醇：水 = 15:85(V/V)为流动相，柱温 30℃，检测波长为 230 nm，流动相流量为 1.0 mL/min，加标回收率为 86.2%~113.4%，15 次测定结果 RSD 为 2.96%。结果表明该方法在 10~500 μg/L 范围内线性关系和准确度良好，可用于快速测定偏二甲胂废水中的亚硝基二甲胺。

刘博[13]采用液相色谱法定量分析偏二甲胂废水处理过程 NDMA 的含量，色谱条件：色谱柱 Eclipse XDB-C18, 4.6 × 250 nm, 5 μm (Aligent)，流动相：磷酸盐(pH = 2.7)/甲醇 = 93/7，流速 0.5 mL/min，温度 30℃，检测波长为 230 nm，进样量 20 μL。亚硝基二甲胺在 1~150 mg/L 范围内线性关系良好($r^2 = 0.9999$)。

4. NDMA 在 UDMH 废水处理过程中的生成与降解情况

UDMH 生成 NDMA 的主要路径与处理 UDMH 废水采用的不同氧化剂及反应条件有关，主要的氧化剂为臭氧、H₂O₂、氯氧化剂，为增强处理效果还增加有紫外光及催化剂等辅助方法。

上世纪八九十年代已有关于在次氯酸盐用于处理含有 N,N-二甲基胂(UDMH)的火箭燃料废水时会产生 NDMA 的报道[14]，铜离子、高锰酸钾、过氧化氢和氧气氧化 UDMH 的副产物中也含有 NDMA [15]。何斌[16] [17]等分别使用次氯酸钠和二氧化氯氧化 UDMH 污水，结果表明使用次氯酸钙处理高浓度偏二甲胂污水处理效果不佳，会产生 NDMA，且反应速度缓慢。王力[18]认为氯化法会加速 NDMA 的生成。

徐志通[19]等对 100 mg/L 偏二甲胂废水采用臭氧法处理前后的 NDMA 浓度分别为 0.03 mg/L 和 2.5 mg/L，紫外光 - 臭氧氧化法处理试验中，紫外光源为 253.7 nm 的低压汞灯处理后产生 NDMA 很低，约为 30 μg/L，而相比之下光源为 365.0 nm 高压汞灯光源处理后的 NDMA 明显升高，接近 2.5 mg/L。于祚斌[20]等采用臭氧法对配置的 133.15 mg/L 的 UDMH 废水进行处理研究，结果表明，臭氧投加比为 1.5 时达到顶峰 54.69 mg/L，投加比达到 6.9 时，接近 1 mg/L。王进鸣[8]用臭氧法处理 UDMH 为 2.23 mg/L 的试车污水 NDMA 升高两个数量级，从 0.02 mg/L 升高到 1.92 mg/L 左右，之后在 253.7 nm 波长低压紫外线的照射下 NDMA 可以降下来，紫外线的有效照射半径为 10 厘米左右。活性炭吸附和次氯酸钠催化

氧化法可以使 574 mg/L 的 UDMH 降到 0.1 mg/L, NDMH 不升高, 一直在 0.1 mg/L 左右。航天 165 所采用空气法处理 UDMH 为 21.0 mg/L 废水, NDMA 从 0.08 mg/L 降到 0.03 mg/L。焦玉英[21]研究了偏二甲胂污水臭氧—紫外光—活性炭联合处理法的效果, 发现 NDMA 浓度均为 ppb 数量级, 对 UDMH 浓度为 89.0 ppm 实际污水处理前后进行分析, 处理后 UDMH 未检出, NDMA 从 4.5 ppb 变为 29 ppb; 针对 UDMH 浓度为 115 mg/L 的模拟废水处理, NDMA 由 3.5 ppb 变为 5.6 ppb。

杨宝军[22]等研究了废水中偏二甲胂经臭氧 + Ni/Fe 催化剂处理的分解性能, 偏二甲胂浓度 100 mg/L, 在没有催化剂和有催化剂的条件下, 反应 1 h 后 NDMA 由原始的 0.2 mg/L 分别变为 3.2 mg/L 和 0.01 mg/L。

邓小胜[23]等采用 $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 法降解高浓度 1000 mg/L 偏二甲胂废水, 降解过程中会产生亚硝基二甲胺, 且难以去除。刘博等[13]采用 $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 法降解高浓度 1000 mg/L 偏二甲胂废水, 研究结果表明减小 pH、 Cu^{2+} 浓度, 降低温度和提高 H_2O_2 投加量可减少 NDMA 的生成, NDMA 一旦生成难于降解, 紫外光是 NDMA 降解的有效方法, 但不能抑制 NDMA 的生成。在无紫外光的情况下, 反应进行 5 h 后, NDMA 仍高达 78 mg/L, 采用紫外光后 2 h, NDMA 浓度可降至 3 mg/L, NDMA 的去除效率达 97.4%。

梁美玲[24]采用光催化 + H_2O_2 处理 UDMH 废水, 光源为 254 nm 紫外灯, NDMA 的浓度随着双氧水的用量的增加而先升高后降低, 最高时达到 8 mg/L, 100 mg/L 的 UDMH 降解基本完全时, 不同光催化条件下 NDMA 浓度在最高为 0.86 mg/L, 最低为 0.01 mg/L。

曾平川[25]采用催化湿式过氧化氢法(CWPO)对偏二甲胂的处理效果, 光源为真空紫外灯, 以 $\text{CuO-NiO-MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为湿式催化剂参与到 $\text{CWPO}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{CWPO}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{VUV}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{VUV}$ 降解 350 mg/L UDMH 模拟废水工艺中, 结果显示 $\text{CWPO}/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理过程中 NDMA 浓度变化不规律, 而且 NDMA 浓度很高, NDMA 浓度最小时为 28.85 mg/L, 最高时为 49.50 mg/L, 而用 $\text{CWPO}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{VUV}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{VUV}$ 这两种工艺处理, 经过 50 min 处理后, 溶液中没有 NDMA。

徐冰冰等[26]对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 UV/O_3 2 种高级氧化工艺降解 NDMA 的效能比较结果表明, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺能够促进 NDMA 的降解, 但不能有效抑制降解产物二甲胺。 UV/O_3 法能降解 NDMA, 同时还能有效控制二甲胺的生成, 降低 NDMA 再次生成的可能性。

5. 结语

偏二甲胂废水处理产生的 NDMA 在有紫外光存在的情况可进行高效的去除, 其中 UV/O_3 法的优势明显。水质参数及处理方法与 NDMA 生成潜力有一定的相关性, 但用其准确判断水体的 NDMA 的生成潜力还要大量实验数据和预测模型不断改。因此, 偏二甲胂废水处理过程中 NDMA 的生成机理和去除技术尚需进一步的研究, 为后续的工程技术应用提供支持, 实现对 NDMA 的有效控制。

基金项目

陕西省特种能源化学与材料军民共建重点实验室开放基金资助项目(SPCF SKL 20200005)。

参考文献

- [1] Mitch, W.A., Sharp, J.O., Trussell, R.R., et al. (2003) N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a Drinking Water Contaminant: A Review. *Environmental Engineering Science*, **20**, 389-404. <https://doi.org/10.1089/109287503768335896>
- [2] Mathur, M.A. and Sisler, H.H. (1981) Oxidation of 1,1-Dimethylhydrazine by Oxygen. *Inorganic Chemistry*, **20**, 426-429. <https://doi.org/10.1021/ic50216a021>
- [3] Judeikis, H.S. and Damschen, D.E. (1992) Reaction of Hydrazines with Chemicals Found in Environment. Report, TR-0091(6448)-1, SS-TR-92-03, Order No. AD-A247064.
- [4] 国防科工委后勤部. 火箭推进剂监测防护与污染治理[M]. 北京: 国防科技大学出版社, 1993: 780-788.

- [5] 王力, 姚旭, 尹东华, 等. 臭氧氧化偏二甲肼生成二甲基亚硝胺的量子化学计算[J]. 火炸药学报, 2017, 40(2): 79-83.
- [6] 徐亚飞. 偏二甲肼与羟基自由基降解反应机理的理论研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2008: 4.
- [7] 刘兆荣, 陆思华, 李志鲲, 等. 亚硝基二甲胺的光降解机理研究(系列四) [C]//中国宇航学会发射工程与地面设备专业委员会学术会议论文集. 2005: 93-99.
- [8] 王进鸣. 火箭推进剂偏二甲肼与致癌物质 N-二甲基亚硝胺[J]. 火箭推进, 1998(2): 11-20.
- [9] 张光友, 彭清涛, 徐文国, 等. 气相色谱-质谱法测定含偏二甲肼污水中 N-亚硝基二甲胺[J]. 理化检验(化学分册), 2008, 44(1): 12-16.
- [10] 国家标准水质中亚硝基类化合物的气相色谱测定法[Z]. HJ809-2016.
- [11] 田葆萍, 李珍, 范春华, 等. 偏二甲肼废水中亚硝基二甲胺的高效液相色谱测定法[J]. 职业与健康, 2012, 28(10): 1221-1225.
- [12] 夏立本, 范春华, 王焯军, 等. 高效液相色谱法测定偏二甲肼废水中的亚硝基二甲胺[J]. 现代仪器, 2012, 18(2): 69-71.
- [13] 刘博, 卜晓宇, 刘祥萱. $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解偏二甲肼废水中亚硝基二甲胺的生成与降解规律[C]//中国化学会第九届全国化学推进剂学术会议论文集. 2019: 498-503.
- [14] Brubaker, K.L., Stetter, J.R., Demirgian, J.C., et al. (1985) JANNAF Safety and Environmental Protection Subcommittee Meeting, Monterey, CA, USA.
- [15] Lunn, G. and Sansone, E.B. (1994) Oxidation of 1,1-Dimethylhydrazine (UDMH) in Aqueous Solution with Air and Hydrogen Peroxide. *Chemosphere*, **29**, 1577-1590. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)90287-9](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)90287-9)
- [16] 何斌, 王波, 苏情. 次氯酸钠氧化法处理偏二甲肼污水的研究[C]//首届全国火箭推进剂应用技术学术会议集. 2003: 75-80.
- [17] 何斌, 苏情, 候子文. 二氧化氯氯化法处理偏二甲肼污水研究[C]//首届全国火箭推进剂应用技术学术会议集. 2003: 95-99.
- [18] 王力, 张光友, 谭世语, 等. 偏二甲肼污水的处理技术现状与发展趋势[J]. 导弹与航天运载技术, 2006(1): 38-43.
- [19] 徐志通, 苏青林. 紫外光-臭氧氧化法处理偏二甲肼废水[J]. 环境化学, 1984, 3(3): 53-59.
- [20] 于祚斌, 马仪伦, 梁军, 等. 臭氧对水中偏二甲肼的处理效果[J]. 军队卫生杂志, 1986, 4(2): 24-28.
- [21] 焦玉英. 偏二甲肼推进剂污水成分研究[J]. 环境科学与技术, 1988(3): 11-51.
- [22] 杨宝军, 陈建平, 焦天恕, 等. 废水中偏二甲肼在 Ni/Fe 催化剂上的催化分解研究[J]. 分子催化, 2007, 21(2): 104-108.
- [23] 邓小胜, 刘祥萱, 高鑫, 等. $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 法降解高浓度偏二甲肼废水[J]. 火炸药学报, 2016, 39(3): 66-69.
- [24] 梁美玲. 胺类有机废水的降解及其主要副产物的检测与处理[D]: [硕士学位论文]. 南京: 东南大学, 2016.
- [25] 曾平川. 真空紫外(VUV)耦合化学氧化协同降解废水[D]: [硕士学位论文]. 南京: 东南大学, 2017.
- [26] 徐冰冰, 陈忠林, 齐飞, 等. UV/O₃对亚硝基二甲胺降解产物的控制研究[J]. 环境科学, 2008, 29(12): 3421-3427.