

电去离子法处理偏二甲胍废水

冯清伟, 曾庆轩, 王建营

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要:用填充强酸性离子交换纤维的电去离子(EDI)装置,处理实验室模拟的火箭发射场偏二甲胍废水。考察了电流、出水pH值与电压的关系以及模拟水样经循环处理的效果。结果表明,与电渗析相比,采用EDI处理废水的效率较高,在一定电压下,膜堆内部水的极化主要发生在阴离子交换膜的表面。水样经循环处理后,淡水出水可以达到排放标准,浓缩液中偏二甲胍质量浓度达到3396.7 mg/L以上。物料衡算可知,极水中的偏二甲胍易被氧化。

关键词:物理化学;电去离子;偏二甲胍;离子交换纤维;废水处理

中图分类号:TJ55; TQ084+.4

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2007)06-0061-03

UDMH Wastewater Disposal by Electrodeionization

FENG Qing-wei, ZENG Qing-xuan, WANG Jian-ying

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology,

Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A electrodeionization (EDI) device packed by strong acidic ion-exchange fiber was used to dispose simulated rocketdrome unsymmetrical dimethyl hydrazine (UDMH) wastewater in lab. The characteristic curves of voltage vs. current and pH value of out water relation ($U-I$, $U-pH$) and the effect of treating simulated water sample were studied. The results show that in comparison with electro-dialysis (ED), the efficiency of water treatment by EDI was higher and the polarization of water in membrane piles mainly occurs on anion exchange membrane surface. The freshwater after several times disposal can reach emission standards, the concentration of UDMH in concentrated water can reach over 3396.7 mg/L. Material balance show that UDMH is easy to be oxidized.

Key words: physical chemistry; electrodeionization; unsymmetrical dimethyl hydrazine; ion-exchange fiber; waste water disposal

引言

偏二甲胍(UDMH)作为常用的液体火箭推进剂,在火箭发射准备阶段和发射期间会产生大量废水^[1],如果未经处理即行排放,会严重污染水源和周围环境。在实践中使用过的治理技术有臭氧氧化处理法、自然净化法、氯化法、催化氧化法等^[2],这些方法通常有中间产物出现,反应机理比较复杂,后处理繁琐,成本高。离子交换法和活性炭吸附法均能够除去大量的有机污染物,但离子交换剂和活性炭的再生易造成二次污染,且不利于偏二甲胍的回收。

填充床电渗析(EDI)技术除盐范围广,对弱电解质有较好的去除效果^[3-5];用离子交换纤维(IEF)

作交换剂,可发挥其吸附速率快、交换容量大的优势^[6],在处理过程中离子交换剂通过电再生,降低了二次污染。本研究通过(EDI)技术处理火箭发射场的偏二甲胍废水,实现电去离子与离子交换吸附的结合。废水经过EDI装置处理后,分散于大量水体中的偏二甲胍得到浓缩,便于集中处理,处理后的淡水可以直接排放,为偏二甲胍废水的处理再利用提供一种新方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

质量分数0.15%的氨基亚铁氰化钠(TPF)溶液;pH值为4.18的缓冲溶液(柠檬酸13.138g和磷

收稿日期:2007-05-28; 修回日期:2007-07-14

基金项目:国家863高科技研究发展计划课题资助(No. 2002AA245091)

作者简介:冯清伟(1981—),男,硕士研究生,从事离子交换水处理技术研究。

酸氢二钠 48.868g,用 150mL 煮沸过的蒸馏水将其溶解,转移至 250mL 容量瓶中,稀释至刻度);质量分数 98% 的偏二甲胍,蓝星火化工厂;离子交换纤维(IEF,苯乙烯基强酸型),强酸盐交换容量为 3.5~3.6mmol/g,桂林正翰科技有限公司;离子交换膜 3361 和 3362 型,上海上化水处理材料有限公司;721 型分光光度计,上海光学仪器五厂;501A 型级数显恒温水浴,上海浦东荣丰科学仪器有限公司;CSR-1-10 型超纯水器,北京爱斯泰克水处理公司。

1.2 实验原理

EDI 去离子过程是在电场力的作用下,借助于离子交换剂吸附再生过程对离子的传导作用和离子交换膜的选择透过性,使淡水进水中的离子转移到浓水中的过程。偏二甲胍是一种弱碱性电解质,电离方程式为: $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_3^+ + \text{OH}^-$,EDI 装置处理偏二甲胍废水过程中离子的迁移如图 1 所示。

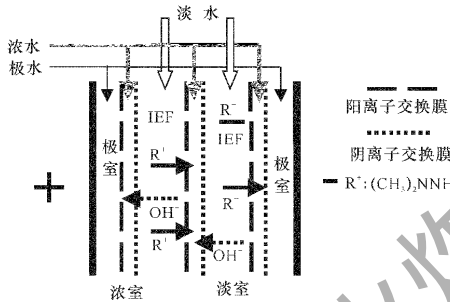


图 1 EDI 除盐机理

Fig. 1 Mechanism of demineralization in the EDI process

1.3 实验

将配制好的模拟水样通入填充离子交换纤维的 EDI 装置中,通电运行。记录电流、出水 pH 值与电压的关系,测定水中偏二甲胍浓度的变化,考察模拟水样的处理效果。

2 结果与讨论

2.1 $U-I$ 曲线

在淡水流速 5~7L/h、浓水和极水流速 2~3L/h 条件下,处理质量浓度为 180~200mg/L 的偏二甲胍模拟水样,分别得到电渗析过程和 EDI 装置运行时的 $U-I$ 曲线,如图 2 所示。

由图 2 可知,电压较低时,两种处理过程中的 $U-I$ 曲线呈现相反的变化趋势,说明填充离子交换纤维前后,膜堆内部发生水极化或解离的条件以及

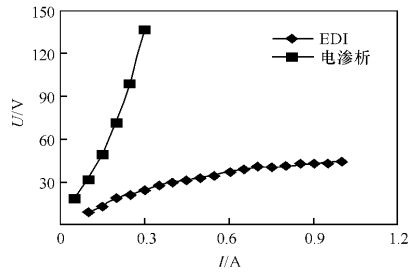


图 2 电渗析和 EDI 过程中的 $U-I$ 曲线

Fig. 2 The $U-I$ curves in ED and EDI process

离子在膜堆内部的迁移受到的阻力存在明显的差别。电流大小是膜堆中离子迁移量的重要标志,在相同电压下,EDI 过程电流明显比电渗析过程的大,离子迁移速度快,淡室中填充的离子交换纤维具有良好的辅助导电作用,提高了电去离子效率。

2.2 $U-pH$ 曲线

在 EDI 装置处理废水过程中,随着电压的增大,膜堆内部离子交换膜表面发生水的极化,产生的 H^+ 和 OH^- 在定向迁移过程中,一部分用于填充的离子交换纤维再生,一部分随出水流出,因而导致出水 pH 值的变化。图 3 为在淡水流速 6~7L/h、浓水和极水流速为 2~3L/h 的条件下,质量浓度为 180~200mg/L 水样的出水 pH 值随电压的变化曲线。

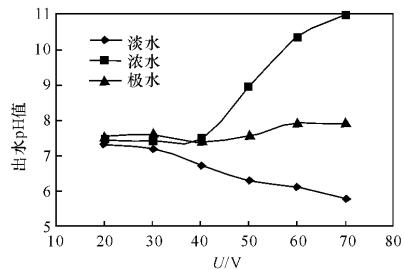


图 3 出水 pH 值与电压的关系

Fig. 3 The pH value of out water vs. voltage relationships

由图 3 可知,当电压达到 40V 时,水开始解离;当电压为 70V 时,淡水的 pH 值降到 5.80,浓水 pH 值达到 10.90。离子在膜堆内部是定向迁移的,淡水 pH 值下降,浓水 pH 值升高,说明水的极化主要发生在阴离子交换膜表面。由于淡室中填充了强酸性离子交换纤维,对解离产生的 H^+ 交换吸附,因而淡水 pH 值下降得相对平缓,极水仅起到了作为离子传递的介质和冷却电极的作用,其 pH 值在 EDI 装置运行前后变化不大。

2.3 浓度分析

水样作为淡水、浓水和极水的最初进水通入到

膜堆中,再以浓水出水作为下一次循环的进水,循环操作5次。在淡水流速5~6L/h,浓水和极水流速为2~3L/h,电流为1A条件下测得的结果见表1。

表1 模拟水样的质量浓度变化

Table 1 Concentration change of simulated water

| 进水水样 | $\rho_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | $\rho_1/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | $\rho_2/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) |
|-------|--|--|--|
| 模拟水样 | 204.4 | <0.5 | 363.2 |
| 第1次浓水 | 363.2 | 10.1 | 642.8 |
| 第2次浓水 | 642.8 | 23.6 | 1911.2 |
| 第3次浓水 | 1911.2 | 143.9 | 3396.7 |
| 第4次浓水 | 3396.7 | 710.2 | 4205.3 |

注: ρ_0 为进水质量浓度; ρ_1 为淡水出水质量浓度; ρ_2 为浓水出水质量浓度。

由表1可知,随着进水质量浓度的增大,淡水出水质量浓度也变大。在实验条件下,当进水质量浓度高达200mg/L时,淡水出水仍能够达到排放标准。循环4次后,浓水的出水质量浓度达到3396.7mg/L以上,达到了用蒸馏法回收偏二甲肼需要的最低浓度,可以对EDI处理后的浓水集中处理,实现偏二甲肼的回收利用。对达不到该浓度的浓水可按不同浓度进行收集,作为下一次循环的进水,直至浓缩到要求的浓度,达到排放标准的淡水直接排放。

2.4 物料衡算

表2为循环过程中进水质量浓度、进水量,出水质量浓度、出水量,以及对偏二甲肼进行物料衡算所得数据。浓缩水是指浓水和极水的混合液。实验数据是在淡水流速3~4L/h、浓水和极水流速2L/h,电流1A的条件下测得。

表2 模拟水样的物料衡算

Table 2 Material balance of simulated water

| 类别 | $\rho_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | V/L | m(UDMH)/g |
|-------|--|------|-----------|
| 进水 | 218.6 | 6.00 | 1.311 |
| 淡水出水 | <0.5 | 2.80 | 0 |
| 浓缩水出水 | 439.3 | 3.19 | 1.401 |

由表2可知,偏二甲肼的质量在处理前后有变化,由于极水中通入的是含偏二甲肼的模拟水样,在电再生过程中阳极室中少量的水发生电极反应,产生的氧气跟极水接触,使得部分偏二甲肼被氧化,生成甲醛-N,N-二甲基脞、二甲胺、N-亚硝基二甲胺、重氮甲烷、亚硝酸、甲烷等产物^[7],影响了TPF显色法测量偏二甲肼浓度的准确性。可以考虑用盐溶液作极水,克服偏二甲肼在极室中的氧化现象。实验过程中,由于电极反应的发生,极水中有气泡。

3 结论

(1) 与电渗析相比,填充IEF的EDI装置在处理偏二甲肼模拟水样时,大大提高了去离子的效率。

(2) 淡水出水pH值下降,浓水出水pH值升高,而离子在膜堆内部是定向迁移的,说明水的极化主要发生在阴离子交换膜表面。

(3) 在实验条件下用填充离子交换纤维的EDI装置处理质量浓度高达200mg/L的偏二甲肼废水时,淡水出水可达到排放标准,浓水经循环浓缩后质量浓度可达到3396.7mg/L以上。

(4) 由物料衡算分析可知,少量水在电极表面发生电极反应,产生的氧气与极室水样中的偏二甲肼接触,使其部分被氧化。

参考文献:

- [1] 王浩, 高殿森. 肼类燃料污染及含肼类物质污水治理方法比较[J]. 北方环境, 2004, 29(2): 42-48.
WANG Hao, GAO Dian-sen. Comparison of different methods on hydrazine fuels pollution and hydrazine waste water disposition [J]. North Environment, 2004, 29(2): 42-48.
- [2] 国防科工委后勤部. 火箭推进剂监测防护与污染治理[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1993: 656-657.
- [3] 王方. 离子交换树脂的电再生方法及装置: CN, 9612079/4[P]. 1996.
- [4] 王方. 电去离子净水设备脱除弱电解质的机理及能力[J]. 膜科学与技术, 2006, 26(2): 45-48.
WANG Fang. Mechanism and capacity for removal of weakly-ionized species by EDI[J]. Membrane Science and Technology, 2006, 26(2): 45-48.
- [5] Hernon B, Zanolalidau H, Prato T, et al. Removal of weakly-ionized species by EDI[C]// The 59th Annual International Water Conference. Pittsburgh: PA, 1998: 236-245.
- [6] 李鑫, 曾庆轩, 冯长根. 离子交换纤维对偏二甲肼的吸附性能[J]. 过程工程学报, 2006, 6(1): 23-27.
LI Xin, ZENG Qing-xuan, FENG Chang-gen. Adsorption properties of cation ion-exchange fiber for UDMH [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2006, 6(1): 23-27.
- [7] 咸琨, 刘祥萱, 王煊军. 液体推进剂偏二甲肼氧化变质的规律和影响因素[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 39-45.
XIAN Kun, LIU Xiang-xuan, WANG Xuan-jun. Investigation on characteristics and influencing factors of oxidation process of UDMH[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(5): 39-45.