



# 甲基肼废水的超临界/过热近临界水氧化降解研究

刘悦<sup>1</sup>, 刘岩<sup>2</sup>, 柴涛<sup>1</sup>, 田楠<sup>1</sup>, 王晨<sup>1</sup>

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西太原 030051; 2. 北京航天试验技术研究所, 北京 100074)

**[摘要]** 为使肼类燃料废水处理后达标排放, 本研究利用超临界水氧化和过热近临界水氧化技术处理推进剂甲基肼废水并对比 2 种技术的降解效果。以 COD 和  $\text{NH}_3\text{-N}$  为考察指标, 通过正交实验研究了反应温度、压力、时间及过氧系数对甲基肼处理效果的影响, 借助高效液相色谱对比分析了不同压力下甲基肼降解率随反应时间的变化过程, 探讨了超临界水氧化和过热近临界水氧化状态下水的主要物性参数变化, 并从化学平衡的角度探讨了自由基氧化反应速率的变化。结果表明, 当温度为 550 °C、过氧系数为 5、反应时间为 4 min 时, 超临界水氧化状态(24 MPa)和过热近临界水氧化状态(18 MPa)下 COD 和  $\text{NH}_3\text{-N}$  的处理效果均可达标; 2 种状态的反应进程不同, 过热近临界水氧化状态主要受化学反应平衡移动的影响, 超临界水氧化状态主要受高效传热和传质的影响, 过热近临界水氧化状态处理肼类燃料废水更经济。

**[关键词]** 超临界水氧化; 过热近临界水氧化; 甲基肼

**[中图分类号]** X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)02-0076-06

## Degradation of methyl hydrazine wastewater by supercritical/superheated near critical water oxidation

LIU Yue<sup>1</sup>, LIU Yan<sup>2</sup>, CHAI Tao<sup>1</sup>, TIAN Nan<sup>1</sup>, WANG Chen<sup>1</sup>

(1. School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

**Abstract:** In order to make the hydrazine fuel wastewater reach the discharge standard, supercritical water oxidation and superheated near critical water oxidation technologies were used to treat propellant methyl hydrazine wastewater and the degradation effects of the two technologies were compared. With COD and  $\text{NH}_3\text{-N}$  as indicators, the effects of reaction temperature, pressure, time and peroxide coefficient on the treatment effect of methyl hydrazine were studied through orthogonal experiment. The change processes of degradation rate of methyl hydrazine with reaction time under different pressures were compared by means of high-performance liquid chromatography. The changes of main physical parameters of supercritical water oxidation and superheated near critical water oxidation, as well as the changes of free radical oxidation reaction rate from the perspective of chemical equilibrium, were discussed. The results showed that when the temperature, the peroxide coefficient and the reaction time was 550 °C, 5, and 4 min, the treatment effects of COD and  $\text{NH}_3\text{-N}$  under supercritical water oxidation(24 MPa) and superheated near critical water oxidation(18 MPa) could reach the standard. The reaction processes of the two states were different. The superheated near critical water oxidation state was mainly affected by the movement of chemical reaction equilibrium, and the supercritical water oxidation state was mainly affected by the efficient heat and mass transfer. The superheated near critical water oxidation state was more economical to treat hydrazine fuel wastewater.

**Key words:** supercritical water oxidation; superheated near critical water oxidation; methyl hydrazine

肼类燃料作为动力源被广泛应用于我国的航空航天及国防领域, 常见的肼类燃料包括甲基肼、无水

肼和单推-3 等。肼类燃料在生产、运输、贮存、发射使用、设备清洗等环节都不可避免产生大量废水<sup>[1]</sup>。

**[基金项目]** 国家重点研发计划项目(2018YFB1900200)

甲基胂具有还原性强、毒性大的特点,属于极度危害(I级)毒物<sup>[2]</sup>。胂类推进剂废水的传统处理方法主要有物理吸附法<sup>[3]</sup>、微生物降解法<sup>[4]</sup>、臭氧氧化法<sup>[5]</sup>等,但这些方法存在吸附效果不佳、降解速率缓慢、处理时间长、某些中间产物毒性大、易产生二次污染等问题。

超临界水氧化技术(SCWO)由美国学者 M. MODELL 在 20 世纪 80 年代中期提出<sup>[6]</sup>。当水处于临界点(374.15 °C, 22.12 MPa)以上的高温高压状态时,液气两相界面消失,液态水和水蒸气完全交融,水的离子积常数、静态介电常数、密度和黏度等理化特性发生显著变化<sup>[7]</sup>。过热近临界水氧化技术<sup>[8]</sup>是指利用过热近临界水( $T > 400$  °C,  $10 \text{ MPa} < P < 21 \text{ MPa}$ )作为介质氧化有机废水的技术,其与超临界水氧化技术的运行区间和水的性质分类见图 1。与超临界水氧化技术相比,过热近临界水处于临界点正右下方毗邻区域,更具气态水的传递性质,此工艺采用相对较低的压力,可有效减小反应器壁厚,降低设备投资和运行成本。

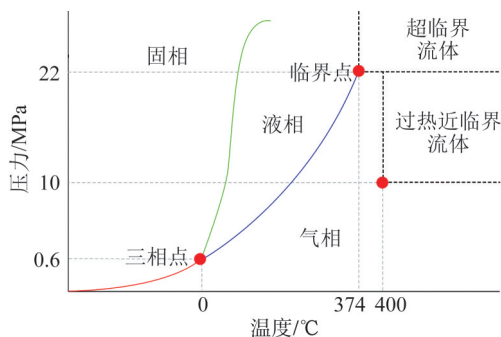


图 1 水的  $P$ - $T$  图与性质分类

Fig. 1  $P$ - $T$  diagram and property classification of water

兰树仁等<sup>[9]</sup>在处理硝酸胂和无水胂燃料废水时,考察了温度、压力、过氧系数、反应时间以及催化剂种类对  $\text{NH}_3\text{-N}$  和 COD 降解效果的影响,并研究了硝酸胂和无水胂在超临界体系中的反应路径。侯瑞琴等<sup>[10]</sup>开展了高浓度偏二甲胂废水的过热近临界水氧化处理试验研究,实验条件  $T=550\sim 570$  °C、 $P=20$  MPa、氧气投加比(实际氧气投加量与废液的理论需氧量的比)为 1.3~1.5、 $t=70$  s,处理后排放液体的各项指标均能满足推进剂废水的排放要求。

本研究采用超临界和过热近临界水氧化技术处理甲基胂燃料废水,通过对比二者降解过程中 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$  的变化规律,分析二者所处状态对体系

密度、介电常数、传热传质等参数的影响,并探讨二者对甲基胂的降解过程。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

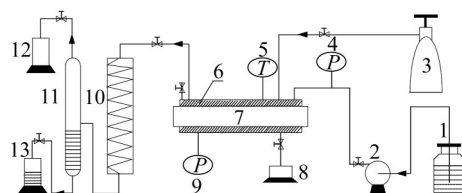
98% 浓硫酸、重铬酸钾、硫酸银、硫酸亚铁铵、硫酸汞、邻菲罗林、硫酸亚铁,均为分析纯。

### 1.2 水样水质

甲基胂燃料废水取自某发射基地,用去离子水稀释后作为实验水样,其 COD 为 8 240 mg/L, pH 为 9,无色。

### 1.3 实验装置

实验装置采用自主研制的间歇式超临界水氧化设备。装置核心部分是耐高温高压、耐腐蚀的反应釜,设计体积为 0.3 L,最高承载温度和压力分别为 650 °C 和 30 MPa;装置采用高频磁加热方式加热,釜内温度用热电偶测量,测温范围为 0~600 °C;进水装置为高压柱塞泵,通过进水量提升并控制反应体系的压力,额定功率为 0.8 kW。设备流程见图 2。



1—进料瓶;2—高压柱塞泵;3—氧气罐;4—水泵压力传感器;5—温度感应器;6—加热套;7—反应釜;8—无机盐收集罐;9—反应釜压力传感器;10—热交换器;11—气液分离器;12—气体收集罐;13—液体收集罐。

图 2 间歇式超临界水氧化实验装置

Fig. 2 Batch supercritical water oxidation experimental device

### 1.4 实验过程

实验首先通过氧气罐打入反应过程所需要的氧气量(以所处理废水的化学需氧量计算),打开设备加热开关进行升温;当控制面板显示温度到达设定要求时,将甲基胂燃料废水通过高压柱塞泵打入反应釜内,体系压力由进水量控制;当压力传感器示数达到预设值时停止加料,开始记录反应时间;反应结束后在气液分离器出水口处取水样,测定甲基胂废水水质变化。

### 1.5 分析方法

本研究选择 COD 和  $\text{NH}_3\text{-N}$  为主要考察指标,利用多参数水质快速测定仪(德国罗威邦)测定  $\text{NH}_3\text{-N}$ ,按照《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》

(GB 11914—1989)测定 COD。

液相色谱更适合目标物含量高的胂类样品的直接测定。本研究采用 UltiMate-3000 液相色谱仪定量测定甲基胂, 色谱柱为 C18 (4.6 mm×250 mm, 5 μm), 流动相为 15 mmol/L 磷酸盐缓冲溶液 (pH=7.0) 和甲醇 (体积比 9:1), 进样量为 100.0 μL, 流速为 0.8 mL/min, 柱温为 30 ℃, 波长为 219 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 甲基胂降解影响因素

为了考察反应温度、反应压力、反应停留时间、过氧系数 (实际需氧量与理论需氧量的比) 等因素对甲基胂燃料废水降解效果的影响, 以 COD 和 NH<sub>3</sub>-N 为衡量指标, 设计了 4 因素 3 水平正交实验, 实验结果如表 1 所示。

表 1 甲基胂降解影响因素正交实验

Table 1 Orthogonal experiment of methyl hydrazine degradation

| 序号                 | 温度/℃           | 压力/MPa | 时间/min | 过氧系数  | COD/(mg·L <sup>-1</sup> ) | NH <sub>3</sub> -N/(mg·L <sup>-1</sup> ) |
|--------------------|----------------|--------|--------|-------|---------------------------|------------------------------------------|
| 1                  | 490            | 18     | 2      | 3     | 47.6                      | 30.4                                     |
| 2                  | 490            | 20     | 4      | 4     | 24.4                      | 36.7                                     |
| 3                  | 490            | 24     | 6      | 5     | 126.0                     | 82.0                                     |
| 4                  | 520            | 18     | 4      | 5     | 15.6                      | 10.3                                     |
| 5                  | 520            | 20     | 6      | 3     | 62.0                      | 27.6                                     |
| 6                  | 520            | 24     | 2      | 4     | 212.0                     | 84.5                                     |
| 7                  | 550            | 18     | 6      | 4     | 12.0                      | 6.1                                      |
| 8                  | 550            | 20     | 2      | 5     | 4.4                       | 13.2                                     |
| 9                  | 550            | 24     | 4      | 3     | 72.0                      | 67.0                                     |
| COD                | K <sub>1</sub> | 198.0  | 75.2   | 264.0 | 181.6                     |                                          |
|                    | K <sub>2</sub> | 289.6  | 90.8   | 112.0 | 248.4                     |                                          |
|                    | K <sub>3</sub> | 88.4   | 410.0  | 200.0 | 146.0                     |                                          |
|                    | R              | 67.0   | 111.6  | 50.7  | 34.1                      |                                          |
| NH <sub>3</sub> -N | K <sub>1</sub> | 149.1  | 46.8   | 128.1 | 125.0                     |                                          |
|                    | K <sub>2</sub> | 122.4  | 77.5   | 114.0 | 127.3                     |                                          |
|                    | K <sub>3</sub> | 86.3   | 233.5  | 115.7 | 105.5                     |                                          |
|                    | R              | 20.9   | 62.2   | 4.7   | 7.2                       |                                          |

由表 1 可知, 甲基胂燃料废水中 COD 与 NH<sub>3</sub>-N 的最佳处理参数同为: 反应温度为 550 ℃、反应压力为 18 MPa、停留时间为 4 min、过氧系数为 5。影响 COD 处理效果的因素重要度排序为: 压力>温度>停留时间>过氧系数; 影响 NH<sub>3</sub>-N 处理效果的因素重要度排序为: 压力>温度>过氧系数>停留时间。可见, 在该实验设定条件下, 反应压力是影响甲基胂降解的最重要因素。因此, 搞清高压和低压环境对甲基胂废水降解效果的影响以及甲基胂在高低压环境中的降解过程非常重要。

### 2.2 两种状态下甲基胂降解参数对比

在反应温度为 550 ℃、过氧系数为 5 的条件下, 分别对压力为 18 MPa (过热近临界水氧化) 和 24 MPa (超临界水氧化) 状态下的水样进行分阶段取样, 反应时间分别为 1、2、3、4 min。2 种状态下的 COD 和 NH<sub>3</sub>-N 变化见图 3。

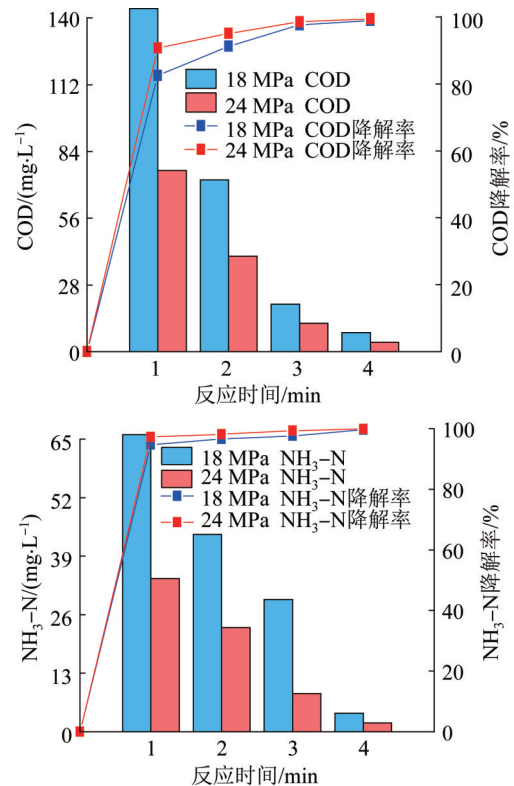


图 3 两种状态下不同反应时间 COD 与 NH<sub>3</sub>-N 的变化

Fig. 3 Changes of COD and NH<sub>3</sub>-N at different reaction times of two states

对比不同压力下反应过程中 COD 和 NH<sub>3</sub>-N 的降解效果 (图 3), 过热近临界水氧化状态 (18 MPa) 在反应时间为 4 min 时 COD 和 NH<sub>3</sub>-N 均达到胂类燃料污水排放要求 (COD<120 mg/L, NH<sub>3</sub>-N<25 mg/L); 超临界水氧化状态 (24 MPa) 在反应时间为 2 min 时 COD 和 NH<sub>3</sub>-N 即已达标, 在超临界水氧化状态下甲基胂燃料废水降解速率更快。在 COD 与 NH<sub>3</sub>-N 的整个降解过程中, 超临界水氧化状态下的降解效果总是优于过热近临界水氧化状态, 但随着反应时间的延长, 两者间差距逐渐缩小并最终趋于一致。

超临界水氧化状态和过热近临界水氧化状态下反应 1 min 和 4 min 所取水样的高效液相色谱数据见图 4。

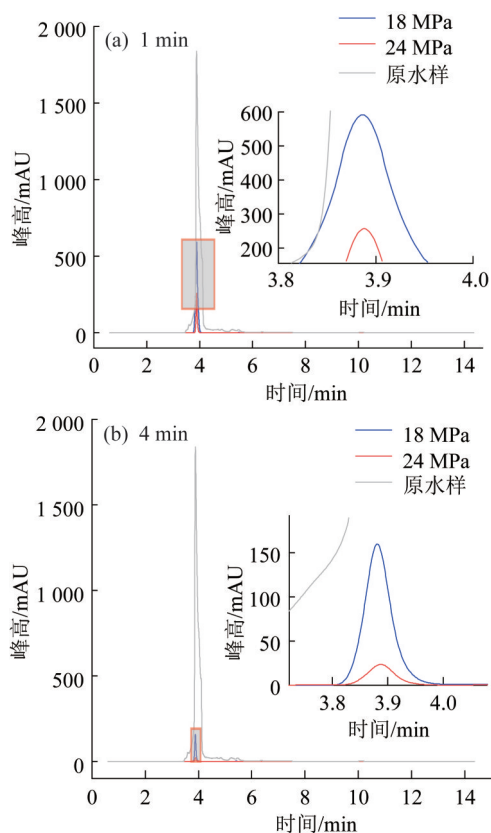


图4 两种状态不同反应时间段取样液相结果  
Fig. 4 Results of liquid phase sampling in different reaction periods of two states

由图4可知,过热近临界水氧化状态(18 MPa)和超临界水氧化状态(24 MPa)下反应1 min时,甲基胂的去除率分别为73.21%、87.10%;反应4 min时,甲基胂的去除率分别为96.71%、99.28%。与过热近临界水氧化状态相比,超临界水氧化状态对甲基胂的去除效率更高。

### 2.3 两种状态对COD和NH<sub>3</sub>-N降解速率的影响

图3中COD与NH<sub>3</sub>-N降解率曲线在不同时间段的斜率不同,0~1 min时COD与NH<sub>3</sub>-N的降解速率均最大,且高压状态稍高于低压状态。1~4 min时过热近临界水氧化状态(18 MPa)的COD降解速率明显高于超临界水氧化状态(24 MPa),但随着反应时间延长,二者对COD的降解速率均逐渐下降,但18 MPa对应的COD降解速率始终高于24 MPa;反应4 min时,二者对COD的降解速率相当。NH<sub>3</sub>-N降解速率则呈现出反应中间阶段高低压状态没有明显的优劣之分,但后续阶段18 MPa体系对NH<sub>3</sub>-N的降解速率较24 MPa状态明显提升。

分析原因,一方面是因为超临界水氧化状态和

过热近临界水氧化状态所处状态不同。与常温常压状态相比,超临界/过热近临界水氧化状态下水的主要物性参数发生了变化。图5展示了2种状态下水的物性参数随温度的变化。

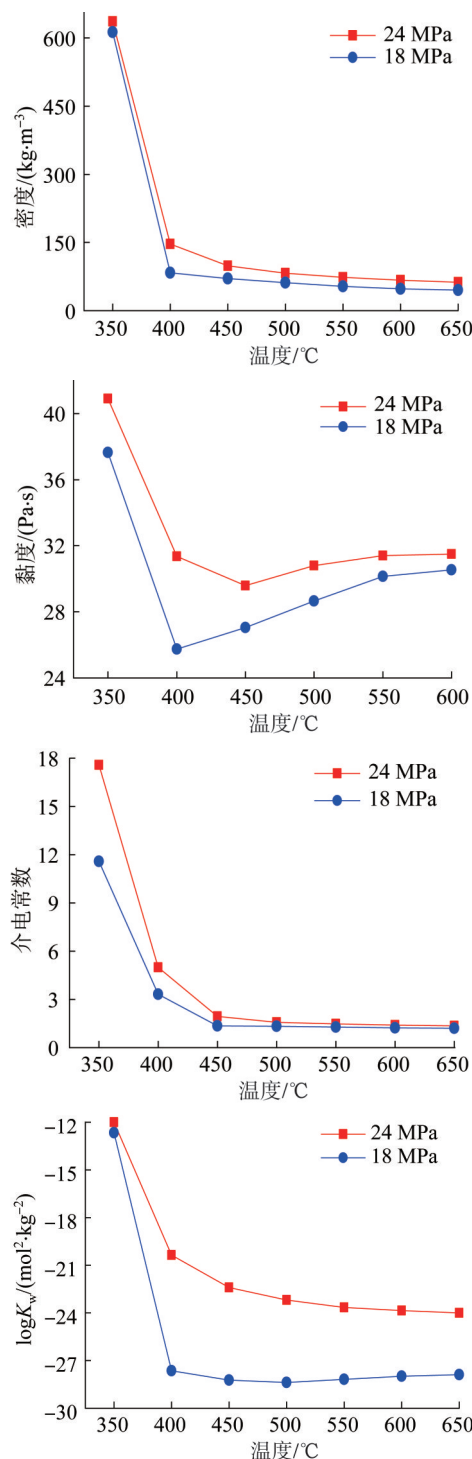
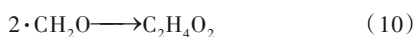
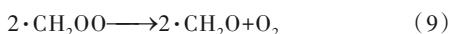
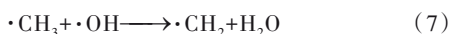
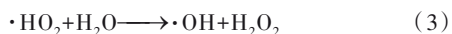
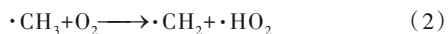


图5 水的主要物性参数随温度的变化

Fig. 5 Variation of main physical parameters of water with temperature

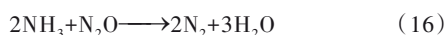
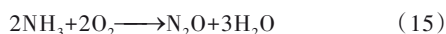
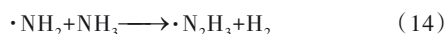
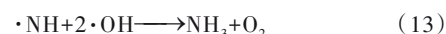
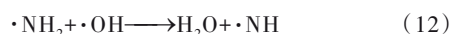
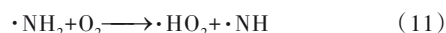
由图5可以看出,密度、介电常数、离子积( $K_w$ )、黏度在定压下随温度的增加基本呈降低趋势,在定温下随压力的增加而升高。24 MPa体系处于超临界状态,整个体系达到均相,分子间更为紧密,相互碰撞的几率增大,更有利于提高组分间传热、传质效率,使得氧化反应效果优于18 MPa对应的过热近临界体系。过热近临界水氧化状态(18 MPa)对应压力稍低,尽管体系没有达到均相,但水的密度低并伴随介电常数减小,不利于屏蔽水中离子间的静电势能,使得溶解性增强;同时周健等<sup>[11]</sup>通过分子动力学模拟得出,相同温度下,氢键作用随压力的增加而增强,从而分子极性变高,因此18 MPa对应的过热近临界体系的性质更趋于极性较低的有机溶剂,使得甲基胍和氧气在过热近临界水中的溶解度增加。此外,压力降低对应黏度较低,有利于组分间的扩散。这些因素均有利于体系的氧化反应,因此18 MPa体系对应的COD与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解率也较高。

另一方面,从影响化学平衡移动的角度分析。由于反应初期有机物和氧气的浓度大,超临界水氧化状态和过热近临界水氧化状态的反应平衡均向生成产物方向移动的速率最大,且随着反应物的消耗,2种体系均表现出反应速率先快后慢。从压力对反应平衡移动的影响角度分析,超临界水氧化状态和过热近临界水氧化状态存在差异。借助葛红光<sup>[12]</sup>对偏二甲胍以及兰树仁等<sup>[9]</sup>对无水胍和硝酸胍超临界水氧化反应路径的研究,甲基胍( $\text{CH}_6\text{N}_2$ )中 $\text{N-H}$ 、 $\text{C-H}$ 键能强,因此甲基胍降解过程中 $\text{N-H}$ 和 $\text{C-N}$ 首先断裂生成 $\cdot\text{CH}_3$ 、 $\cdot\text{NH}_2$ 以及 $\cdot\text{NH}$ 自由基,进而发生一系列自由基反应[式(1)~式(10)]。



$\text{NH}_3\text{-N}$ 的来源主要为自由基反应过程中的有机氮转化,并被进一步催化氧化成 $\text{N}_2$ 。 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的降解

过程具体见式(11)~式(16),其中 $\cdot\text{OH}$ 的生成过程与式(3)~式(6)一致。



根据压力对化学平衡移动的影响理论,增加压力,化学平衡向体积减小的方向移动。在众多反应方程式中,式(2)、式(3)、式(5)、式(7)、式(11)、式(12)、式(14)和式(15)的反应平衡移动基本不受压力影响,压力增大有利于式(1)、式(4)、式(6)、式(9)和式(16)的反应平衡向左移动,即24 MPa条件下的逆向反应程度大于18 MPa,导致高压条件下相应反应的产物浓度降低,从而影响了后续以该产物为反应物的反应物浓度,后续反应受到抑制。两者相比,低压状态更有利于促进反应正向移动,导致反应1 min后18 MPa体系的反应速率总是高于24 MPa体系。

综合分析认为,在反应初始阶段,24 MPa超临界水氧化体系由于反应物浓度高、整个体系处于超临界状态,反应速率高于18 MPa体系,体系的均相状态起控制作用;随着反应的进行,反应物浓度逐渐降低,而且低压条件有利于化学平衡的正向移动,致使18 MPa过热近临界水氧化体系反应速率高于24 MPa体系,化学平衡移动成为控制步骤。

超临界水氧化状态和过热近临界水氧化状态下甲基胍在4 min时降解率相当,但较高的反应压力会带来设备腐蚀、管道堵塞等隐患,对设备要求较高。因此,在实践中应平衡反应压力和反应时间的关系。本研究认为过热近临界水氧化技术的实际工程使用价值优于超临界水氧化技术,在温度为550℃、过氧系数为5、压力为18 MPa、反应时间为4 min的条件下,即可实现对甲基胍燃料废水的有效降解。

### 3 结论

(1)通过正交实验考察了反应温度、反应压力、反应时间、过氧系数对甲基胍燃料废水降解的影响,反应压力是影响甲基胍降解的最重要因素。

(2)在温度为550℃、过氧系数为5、反应时间为4 min时,过热近临界水氧化状态(18 MPa)和超临界

水氧化状态(24 MPa)对COD和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的处理效果均可达标,但过热近临界水氧化状态更加经济。

(3)过热近临界水氧化状态(18 MPa)和超临界水氧化状态(24 MPa)反应进程不同,反应初期,因超临界水氧化体系达到超临界状态,传热、传质效率显著优于过热近临界水氧化体系;随着反应的进行,化学平衡移动成为控制步骤,过热近临界水氧化体系更有利于化学平衡的正向移动。

### 参考文献

- [1] LAMBERT C E. Hydrazine [J]. Encyclopedia of Toxicology (3rd edition), 2014, 11(6): 953-956.
- [2] 邱洪杰, 胡红芳. 液体推进剂卫生装备研究现状及发展趋势[J]. 职业与健康, 2021, 37(1): 137-140.  
QIU Hongjie, HU Hongfang. Research status and development trend of medical equipment for liquid propellants [J]. Occupation and Health, 2021, 37(1): 137-140.
- [3] 季玉晓, 贾瑛, 李明, 等. 改性凹凸棒石黏土吸附处理偏二甲胂废水研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2017, 15(1): 71-74.  
JI Yuxiao, JIA Ying, LI Ming, et al. Study on adsorption treatment of unsymmetrical dimethyl hydrazine waste water by modified attapulgite clay [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2017, 15(1): 71-74.
- [4] 杨宇杰. SMBBR组合工艺处理偏二甲胂废水的中试研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2020.  
YANG Yujie. Pilot-scale study of SMBBR combined process for treating unsymmetrical dimethylhydrazine wastewater [D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2020.
- [5] 吴佳朋, 郭壮, 张在娟, 等. 三种废水处理技术对偏二甲胂溶液的处理效果研究[J]. 化工管理, 2020(22): 69-70.  
WU Jiapeng, GUO Zhuang, ZHANG Zaijuan, et al. Effect of several wastewater treatment technologies on treatment of unsymmetrical dimethylhydrazine solution [J]. Chemical Enterprise Management, 2020(22): 69-70.
- [6] MODELL M. Processing methods for the oxidation of organics in supercritical water: US4543190[P]. 1985-09-24.
- [7] ADAR E, INCE M, BILGILI M S. Evaluation of development in supercritical water oxidation technology [J]. Desalination and Water Treatment, 2019, 161: 243-253.
- [8] 赵光明, 刘玉存, 柴涛. 过热近临界水氧化处理难降解有机废水的技术及工艺: CN105174419A[P]. 2015-12-23.
- [9] 兰树仁, 柴涛, 刘玉存, 等. 催化超临界水氧化技术处理硝酸胂和无水胂[J]. 工业水处理, 2020, 40(9): 80-84.  
LAN Shuren, CHAI Tao, LIU Yucun, et al. Catalytic supercritical water oxidation technology for the treatment of hydrazine nitrate and hydrazine anhydrous [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(9): 80-84.
- [10] 侯瑞琴, 刘占卿, 马文, 等. 高浓度偏二甲胂废液近临界水氧化处理试验研究[J]. 给水排水, 2019, 55(4): 82-87.  
HOU Ruiqin, LIU Zhanqing, MA Wen, et al. Study on propellant unsymmetrical-dimethylhydrazine waste liquid treatment by near-critical water oxidation technology [J]. Water & Wastewater Engineering, 2019, 55(4): 82-87.
- [11] 周健, 陆小华, 王延儒, 等. 超临界水的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 1999, 15(11): 1017-1022.  
ZHOU Jian, LU Xiaohua, WANG Yanru, et al. Molecular dynamics simulation of supercritical water [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1999, 15(11): 1017-1022.
- [12] 葛红光. 超临界水氧化高浓度含氮有机废水研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2004.  
GE Hongguang. Study on oxidation of organic compound containing nitrogen in supercritical water [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2004.

[作者简介] 刘悦(1997—), 硕士。电话: 15536885241, E-mail: 550718565@qq.com。通讯作者: 柴涛, 教授。电话: 18636690525, E-mail: 1375684860@qq.com。

[收稿日期] 2022-12-11(修改稿)