

微生物降解偏二甲肼技术研究

吴友朋, 耿葵, 高缨

(第二炮兵炮装备研究院, 北京, 100085)

摘要: 偏二甲肼(UDMH)是液体推进剂的主体燃料, 其对水体的污染一直难以有效解决。本文分析微生物降解偏二甲肼技术的内在机理, 研究了微生物降解偏二甲肼动力学极限浓度模型, 给出了计算微生物降解 UDMH 的潜能的方法, 同时给出了微生物降解偏二甲肼的一般试验方法, 为微生物降解技术中微生物的筛选和降解 UDMH 提供理论指导。

关键词: 偏二甲肼 微生物降解 环境治理

0 引言

偏二甲肼 (Unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH) 是一种性能优良的高能燃料, 是导弹、卫星和飞船发射试验以及运载火箭的主体燃料, 长征系列火箭就是以 UDMH 为主体燃料的。近年来随着我国载人航天事业的蓬勃发展以及部队实战化训练增多, UDMH 使用的量不断增加, 由此产生大量的 UDMH 废水和废气, 有的质量浓度最高可达 2000mg/L^[1, 2]。另外, 由于发射失败而导致 UDMH 大量渗漏所造成的污染也不容忽视^[3]。偏二甲肼污水排入环境后, 废水中不仅含有 UDMH, 还会氧化分解产生偏脒、四甲基四氮烯、甲胺、氰化物以及亚硝胺等, 这些产物毒性有的比 UDMH 更大, 如亚硝胺, 氰化物等。这些废液如不及时有效的处理将对人体健康、渔业、牧业及周围环境造成恶劣的危害。

目前, 对 UDMH 污水的处理方法包括物理方法、化学方法以及一些新型的处理技术。物理方法包括: 活性炭吸附法、离子交换法和焚烧法^[4-6]。化学方法包括: (1) 空气、H₂O₂ 以及 Cu²⁺氧化法; (2) 金属氢氧化物和 H₂O₂、氧气氧化法; (3) 臭氧氧化法; (4) 多相催化剂催化氧化法; (5) 光催化氧化方法; (6) Ni-Al 合金还原法; (7) 氯化法^[7-14]。新型的处理技术包括: 低温等离子技术、Fenton 试剂氧化法和生物降解技术^[15-22]。但上述降解方法中有很多在实际应用中存在不足, 处理过程既需要消耗大量能量, 还会生成许多二次污染物。有些方法还需添加催化剂, 长期运行成本高; 另一方面这些催化剂本身就是难降解的污染物。生物法投资小成本低、无二次污染等优点, 但处理效率低。高效微生物能有效提高生物法的处理效率, 是生物处理方法的有效补充和强化, 在焦化、印染等行业废水的处理中已有成功的先例^[23, 24]。

本文主要研究了好氧微生物降解 UDMH 的技术方法。为了确定微生物降解 UDMH 的可行性和实用性, 首先分析了微生物降解有机物的一般原理和微生物降解偏二甲肼的机理, 然后研究了好氧微生物降解偏二甲肼动力学极限浓度模型, 给出了计算微生物降解 UDMH 潜能的方法, 为今后采用微生物降解技术处理 UDMH 污水过程中微生物的筛选以及 UDMH 的降解提供科学依据。

2 微生物降解偏二甲肼机理分析

废水的生物处理是利用微生物的新陈代谢作用, 氧化降解废水中的有机物, 对废水中的污染物质进行转化与稳定, 使其无机化、无害化的过程。根据微生物对有机物的降解性, UDMH 属于难生物降解有机物。UDMH 难于生物降解的原因有内因和外因。内因是 UDMH 本身的化学组成和结构, 使其具有抗降解性; 而外因是指包括物理条件、化学条件、生物条件在内的影响 UDMH 生物降解的环境因素。下面主要分析 UDMH 微生物降解的内在机理^[22]。

2.1 微生物降解有机物的一般原理

微生物的产能化学反应是氧化还原反应, 涉及电子从电子供体向电子受体的转移, 电子供体被氧化, 电子受体被还原。对于不同的微生物, 电子的供体和受体可以是有机物也可以是无机物。根据电子受体的对象, 微生物可以分为三类: 好氧微生物、厌氧微生物和兼性好氧微生物。当以氧化为电子受体进行化学

反应，也就是只能利用氧来满足自身能量需要的微生物称为好氧微生物；在无氧环境下，以其他电子受体进行化学反应，依靠发酵作用来满足自身能量需要的微生物称为厌氧微生物；有些微生物能够利用氧作为电子受体，但在无氧可供利用的情况下，也可以利用硝酸盐和亚硝酸盐作为电子受体，这类微生物称为兼性好氧微生物。微生物新陈代谢作用的氧化反应实际上绝大部分均是好氧脱氢反应，即把有机物中的氢脱去而放出适当的能量。

2.1.1 好氧微生物法

好氧微生物法是指利用好氧微生物在有氧条件下将废水中复杂的有机物降解，并用释放出的能量来完成微生物本身的繁殖和运动等功能的方法。好氧微生物法处理 UDMH 废水的过程主要包括两个阶段^[25]：

(1) 生物吸附阶段：此阶段可分为三步：①使废水与微生物充分接触，与悬浮物质、胶体物质混杂在一起形成的具有很强吸附分解有机物能力的絮状体混合液；②废水中的污染物被比表面积大、表面上含有多糖类黏性物质的微生物絮状体所吸附和粘接；③大分子有机物被吸附后，在水解酶的作用下分解为小分子物质，而后产生的小分子物质在酶的作用下或在浓度差的推动下，选择性的渗入到细胞体内，从而使废水中的有机物含量下降而得到净化。此阶段进行速度快，一般在 10~40min 内 BOD 可下降 70%~80%。

(2) 生物氧化阶段：有氧条件下，被微生物絮状体所吸附和粘接的有机物被氧化分解获取能量，并合成新的细胞。此阶段就是从废水中去除有机物的过程，进行较为缓慢。在生物氧化阶段合成的菌体形成絮凝体，通过重力沉淀从水中分离出来，使水质得到净化。

以上两个阶段不能截然分开，但有主次之分。在生物吸附阶段，随着有机物吸附量的增加，微生物絮状体活性逐渐减弱，吸附饱和后就失去吸附能力。此时经过生物氧化阶段吸附的有机物被氧化分解后，微生物絮状体又呈现活性恢复吸附能力。

2.1.2 厌氧微生物法

有机物的厌氧微生物处理过程是一个复杂的生物化学过程，一般分为四个阶段（如图 1 所示）：水解阶段、产酸发酵阶段、产氢产乙酸阶段和产甲烷阶段。

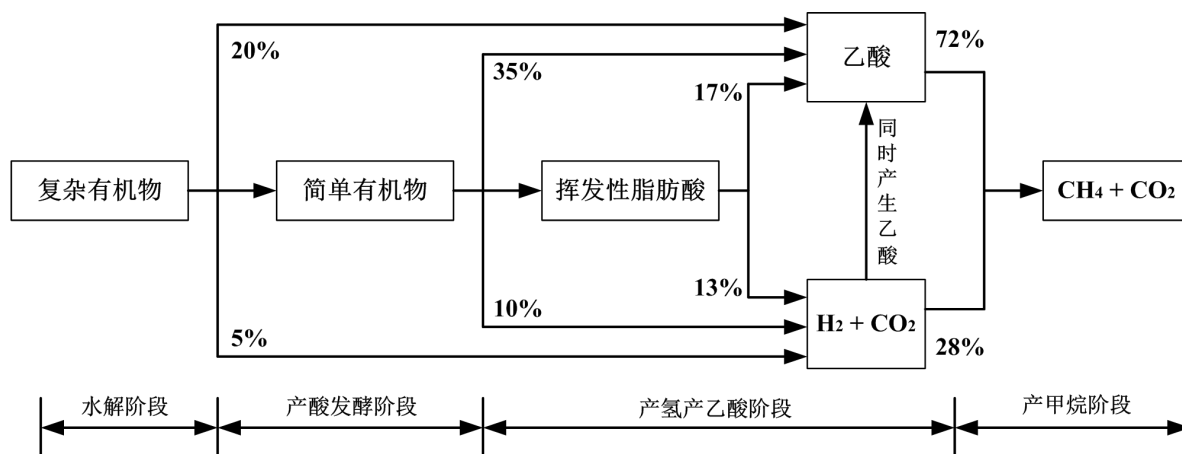


图 1 厌氧生物代谢过程示意图

(1) 水解阶段：水解是将复杂的非溶解性的有机物质在产酸细菌胞外水解酶的作用下，转化为简单的溶解性单体或二聚体的过程。

(2) 产酸发酵阶段：发酵是有机物既作为电子受体也作为电子供体的生物降解过程。产酸发酵过程中，产酸发酵细菌将溶解性的受体或二聚体有机物转化为挥发性脂肪酸和醇为主的末端产物，同时产生新的细胞物质。末端产物主要有甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸等挥发性脂肪酸和乙醇等醇类，以及 CO_2 、 H_2 、氨、氮气等。

(3) 产氢产乙酸阶段：此阶段是将产酸发酵阶段 2 个及 2 个以上碳的有机酸（乙酸除外）和醇转化为乙酸、 H_2 、 CO_2 的过程，并产生新的细胞物质。

(4) 产甲烷阶段：由严格专性厌氧的产甲烷微生物，将乙酸、甲酸、甲醇、甲胺和 CO_2/H_2 等转化为 CO_2 和 CH_4 的过程。

目前已有研究表明好氧微生物法降解 UDMH 可行，其他生物法正在探索当中。

2.2 微生物降解偏二甲肼的机理分析

在 UDMH 废水处理过程中，微生物是絮状体的形式存在。此絮状体具有很强的吸附性能、分解和氧化有机物的能力以及良好的沉降性能。絮状体对 UDMH 的强生物氧化是通过脱氢酶作用的^[26]。构成 UDMH 的好氧微生物，多是采取将底物中的氢通过细胞色素系统向氧过渡的形式。如果絮状体对废水中的 UDMH 进行氧化分解，所消耗的氧要比实际需要的最终氢受体的氧多，则前一阶段的反应即脱氢反应的酶活性亦高，因此就能通过对脱氢酶的测定，来了解和掌握活性污泥的净化能力，即对有机质的降解能力。UDMH 的好氧生物降解就是 UDMH 在微生物各种酶的作用下发生的一系列氧化、还原、水解及裂解等反应过程，而最终生成最稳定的二氧化碳和水及其它简单无机离子。图 2 为好氧生物降解偏二甲肼的基本原理。

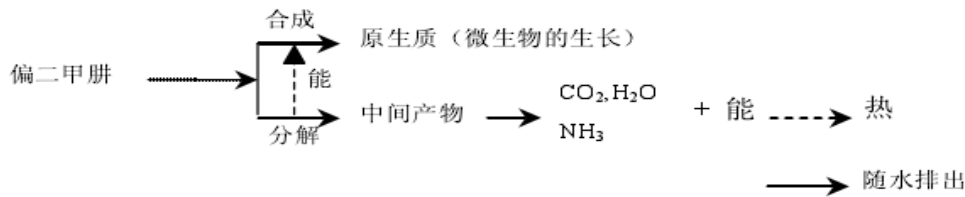


图 2 偏二甲肼好氧生物降解机理

在好氧微生物降解系统中，有机物一部分转化为二氧化碳和水，一部分转变为细胞体，表现为微生物絮状体的增长。

3 好氧微生物降解偏二甲肼动力学极限浓度模型

微生物降解并非可以无限制进行，即有机物在被微生物降解过程中存在极限浓度。微生物降解有机物的极限浓度所反应出的是微生物降解有机物的潜能，这关系到被处理水体最终能否达标排放。

3.1 动力学极限浓度模型

微生物在降解 UDMH 的过程中，当 UDMH 浓度降至某一值时，微生物不能从 UDMH 的转化过程中获得足够的能量来维持正常的代谢活动，UDMH 的降解便不再进行，该值就是微生物降解的极限浓度^[27]。此时微生物的增加量和减少量相同，即微生物净生长速率近似为零。在低浓度 UDMH（基质）废水的体系中，微生物生长符合 Monod 动力学模式，根据微生物生长的 Monod 动力学方程可计算出动力学极限浓度 C_{\min} 的数值^[22]。

$$\mu = \frac{a \cdot Q_{\max} \cdot C_{\min}}{K + C_{\min}} - b \quad (1)$$

式中： C_{\min} 为极限动力学浓度值， mg/L ； μ 为细菌比增长速率， h^{-1} ； K 为微生物对基质的亲和性常数， mg/L ； Q_{\max} 为最大比基质利用速率， h^{-1} ； a 为细菌产率系数， mg/mg ； b 为微生物衰减系数， d^{-1} 。上式中当 $\mu=0$ 时，可得：

$$S_{\min} = K \frac{b}{a \cdot Q_{\max} - b} \quad (2)$$

3.2 动力学参数的确定方法

3.2.1 亲和性常数

K 采用无限稀释法测定。配制一定体积的絮状体悬浮液（给定微生物浓度），将某一浓度的 UDMH 废水连续输入反应器中，控制流速使反应器内偏二甲肼浓度维持在 10mg/L 以下。恒温培养，磁力搅拌混合并曝气供氧。待混合液中的 UDMH 浓度达到稳定后，每隔一段时间取样并改变流速。水样用 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤

膜快速真空抽滤后测定偏二甲肼的浓度。实验中以较低的流速向反应器中加入高浓度 UDMH，没有出水排放和回流，整个实验过程中，反应器中的混合液在两次取样间隔中的体积变化及微生物絮状体浓度变化可忽略不计。反应器内 UDMH 物料平衡关系为：

$$\frac{dC}{dt} = \frac{C_{in}Q}{V} - \frac{Q_{max}CN}{K+C} \quad (3)$$

式中： C 为反应器中 UDMH 浓度值，mg/L； Q 为进水流量，mL/h； N 为微生物浓度，mg/L； V 为反应器容积，mL； C_{in} 为进水 UDMH 浓度，mg/L。当反应器中偏二甲肼浓度达到稳定后， dC/dt 为零，则：

$$\frac{Q_{max}C}{K+C} = \frac{C_{in}Q}{NV} \quad (4)$$

将不同流速下所测得的稳定基质浓度按下式进行拟合：

$$\frac{1}{Q} = \frac{KC_{in}}{NVQ_{max}} \cdot \frac{1}{C} + \frac{C_{in}}{NVQ_{max}} \quad (5)$$

K 即等于直线斜率与截距的比值。

3.2.2 微生物最大比增长速率、最大比基质利用速率、产率系数

微生物最大比增长速率 μ_{max} 、最大比基质利用速率 Q_{max} 、产率系数 a 采用间歇实验测定。配制一定浓度 UDMH 废水，调节 pH 为中性。高压灭菌后冷却至室温，装于烧杯中，接种少量纯化后的微生物。25℃ 恒温培养，磁力搅拌以保证供氧充足。测定微生物浓度及 UDMH 浓度随时间的变化。

微生物的生长遵循 Monod 生长动力学模式。当 $C \gg K$ 时，微生物处于指数生长期，即

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} = \mu = \frac{\mu_{max}C}{C+K} \approx \mu_{max} \quad (6)$$

积分后可得：

$$\ln N = \mu_{max} \cdot t + \ln N_0 \quad (7)$$

同时， N 与相应的 C 之间满足下面线性关系：

$$N = a \cdot C + A \quad (8)$$

式中 A 为常数。

$$Q_{max} = \mu_{max} / a \quad (9)$$

将所测得的微生物浓度及 UDMH 浓度随时间变化的数据按照式(7)和式(8)进行拟合，结合式(9)即可得到 μ_{max} 、 Q_{max} 、和 a 。

3.2.3 微生物衰减系数

利用间歇实验测定微生物衰减系数 b 值，方法同上。当 UDMH 被降解至极低浓度时，测微生物量随时间的变化。UDMH 浓度非常低时，微生物的生长速率等于其衰减速率，根据微生物量随时间的变化数据求得 b 值。

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} = \mu = -b \quad (10)$$

积分可得：

$$\ln N = -b \cdot t + \ln N_0 \quad (11)$$

将微生物浓度随时间的变化值按式(11)进行拟合得到微生物的衰减系数。

4 微生物降解偏二甲肼试验方法

UDMH 废水的生物降解试验是研究 UDMH 废水微生物降解性的基本方法, 主要包括以下几个因素: 以偏二甲肼为主要成份的废水(其浓度在适合的范围, 并把它作为微生物生长代谢所需的唯一或主要碳源和能量), 能降解 UDMH 废水的微生物, 适合微生物生存的环境和条件。UDMH 废水的微生物降解性必须通过测定非特性参数和特性参数的改变来表征。非特性参数包括测定生化好氧量(BOD)、化学好氧量(COD)等, 特性参数可用 UDMH 浓度的减少和降解产物的增加来表示。

4.1 微生物的培养和驯化

将提取的种菌加入到大烧杯中进行间歇式驯化培养: 控制超级恒温水浴槽水温为 25℃、电磁搅拌器搅拌均匀搅拌, 控制溶解氧质量浓度控制在 3.0 mg/L 左右, 用缓冲溶液调节体系的 pH 为 7.2, 每天定时更换偏二甲肼污水。

在驯化初期, 以葡萄糖和牛肉浸膏为微生物生长所需的碳源, 按 BOD₅: N: P=100: 5: 1 的比例(质量比)加入 N、P 营养元素, 并加入钙、铁、镁、锰等微量元素。培养体系中, 偏二甲肼从低浓度开始, 逐渐加大偏二甲肼浓度。同时逐渐减少牛肉浸膏和葡萄糖的量, 最后以偏二甲肼为唯一有机营养物。驯化一定周期后, 微生物能有效降解偏二甲肼。

4.2 微生物的分离提纯

从驯化的活性污泥中, 以 UDMH 为唯一碳源、氮源平板涂布, 筛选出 UDMH 降解菌。以营养琼脂培养基反复划线, 得到纯化降解菌。对分离到的菌株进行形态观察, 再根据 Biolog 微生物鉴定系统鉴定至属。将纯化后的菌种进行发酵培养, 为以后的研究提供充足的微生物。

4.3 微生物环境适应性研究

在微生物降解 UDMH 过程中, 当微生物处于最佳生长状态时, 能高效降解污水中的 UDMH。因此, 研究 UDMH 好氧降解微生物的最佳生长环境条件, 能有效控制该微生物的生长, 从而使之在降解过程中能发挥最大功效。试验中主要考虑环境温度、pH 值、氧浓度(搅拌速度)以及 UDMH 浓度这四个因素来研究 UDMH 好氧降解微生物的最佳生长条件。

5 结束语

目前, 随着部队训练量增大, UDMH 废水相应增多, 如何建立一种工艺简单、处理效果好、运行安全、成本低廉的 UDMH 污水处理方法是广大科研人员面临的重大挑战。本文从微生物降解偏二甲肼的机理出发, 研究了微生物降解偏二甲肼动力学极限浓度模型, 给出了计算微生物降解有机物潜能的方法, 以及微生物降解偏二甲肼试验方法, 为采用微生物降解技术处理 UDMH 污水提供了技术基础。值得注意的是, 仅仅使用单一的某种处理技术是不能满足需要的, 可以预见在不久的将来, 化学方法与微生物降解技术的联合将成为 UDMH 污水处理工艺的发展方向。

参考文献:

- [1] 孟晓红, 吴婉娥, 傅超然. 偏二甲肼污染及治理方法评价[J]. 云南环境科学, 2000, 19(8): 165-168
- [2] 王力, 张光友, 谭世语, 廖琪丽等. 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, 281: 38-43
- [3] L.A. Fedorov. Liquid missile propellants in the former Soviet Union[J]. Environmental Pollution, 1999, 105: 157-161
- [4] 湛建阶, 何斌等. 偏二甲肼在阳离子交换柱上的交换过程[J]. 化学研究, 2001, 12: 29-33
- [5] E.C. Fleming, J.C. Pennington, B.G. Wachob, et al. Removal of N-nitrosodimethylamine from waters using physical-chemical

- techniques[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, 51: 151~164
- [6] 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
- [7] G.Lunn, E.B. Sansone. Oxidation of 1,1-dimethylhydrazine(UDMH) in aqueous solution with air and hydrogen peroxide[J]. *Chemosphere*, 1994, 29(7):1577-1590
- [8] O.P. Pestunova, G.L. Elizarova, Z.R. Ismagilov, et al. Detoxication of water containing 1,1-dimethylhydrazine by catalytic oxidation withdioxxygen and hydrogen peroxide over Cu- and Fe-containing catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2002, 75: 219-225
- [9] Z.R.Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, I.Z.Ismagilov, et al. Oxidation of unsymmetrical dimethylhydra-zine over heterogeneous catalysts solution of environmental problems of production, storage and disposal of highly toxic rocket fuels[J]. *Catalysis Today*, 2002, 75: 277-285
- [10] O. Legrinl, E. Olivers, A.M. Braun. Photochemical processes for water treatment[J]. *Chem.Rev.*, 1993, 93: 671-698
- [12] 王焯军, 刘祥萱, 王克军, 黄先祥. 催化还原法处理偏二甲肼废水[J]. *含能材料*, 2003,11(4): 205-207
- [13] B.Greene, M.B. McClure, H.T.Johnson. Destruction or decomposition of hypergolic chemicals in a liquid propellant testing laboratory[J]. *Chemical Health & Safety*,2004,1(2): 6-13
- [14] 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]. 西宁: 首届全国火箭推进剂应用技术学术会议论文集, 2003: 75-80
- [15] 胡文祥. 载人航天工程火箭推进剂安全科学概论[M]. 北京: 解放军出版社, 2003: 363-366
- [16] D.J. Tierney, G.S. Kosar. UV/Oxidation process optimization for the treatment of hydrazine waste at the John F. Kennedy Space Center[R], NASA No. 19990018529, 1999
- [17] 夏本立, 范春华, 王焯军. 一株偏二甲肼降解菌的筛选及其降解特性研究[J]. *科技导报*, 2012, 30(08): 65-68
- [18] Street Jimmy, Johnston Clifford, Mansell Robert, Bloom Steve. Environmental interactions of hydrazine fuels in soil/water systems[R]. AFESC/ESL-TR-88-24, AD-A206244, 1987
- [19] 徐婉琴, 曾健, 杨大楨等. UDMH 污水对 5 种主要蔬菜生长的影响和残留研究[J]. *浙江农业学报*, 1993, 5(2): 125-128
- [20] 曾健, 徐婉琴, 虞登洋等. 水生植物净化三肼污水的研究[J]. *环境污染与防治*, 1997, 19(4): 17-20
- [21] 王力, 彭清涛, 廖琪丽. 偏二甲肼污水的好氧生物降解研究[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2007, 5(2): 52-54
- [22] 张峰. 偏二甲肼好氧生物降解的研究[D]. 重庆大学硕士学位论文, 2007
- [23] E. Maranon, I. Vazquez, J. Rodriguez, et al. Treatment of cokewastewater in a sequential batch reactor (SBR) at pilot plant scale [J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99: 4192-4198
- [24] T. Mojtaba, S. Mozafar, B. Somayeh. Utilization of textile wastewater as carbon source by newly isolated Haloarcula sp IRU1: Optimization of conditions by Taguchi methodology [J]. *Clean Techn Environ Policy*, 2011, 13(3): 535-538
- [25] 金熙, 项成林, 齐冬子. 工业废水处理技术问答[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 438-478
- [26] 边文骅, 贾建和, 张灵芝. 降解制药综合有机废水的活性污泥特性的研究[J]. *河北师范大学学报(自然科学版)*, 2001, 25(3): 389-394
- [27] E.T. Marijke, N.P. Tom, S.Gosse, et al. Measurement of Minimum Substrate Concentration(Smin) in a Recycling Fermentor Its Prediction from the Kinet Parameterso Pseudomonassp.Strain B13 from Batchand Chemostat Culture[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1996: 3535-3561