

文章编号: 1006-9941(2004)06-0353-05

废水溶液化学组分对 O_3/H_2O_2 氧化 TNT 功效的影响

吴耀国, 赵晨辉, 惠林, 赵大为

(西北工业大学应用化学系, 陕西 西安 710072)

摘要: 为评价 TNT 废水中不同化学组分对 O_3/H_2O_2 降解功效的影响, 选择 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $HCOO^-$ 、 Cu^{2+} 及 Al^{3+} 等进行了实验研究。以 TNT 去除率为评价指标, 结果表明, 溶液中 HCO_3^- 、 $HCOO^-$ 及 Cu^{2+} 对 O_3/H_2O_2 去除 TNT 功效具有抑制作用, 其抑制能力的大小为 $Cu^{2+} > HCOO^- > HCO_3^-$; Al^{3+} 具有促进作用; NO_3^- 、 SO_4^{2-} 对 O_3/H_2O_2 去除 TNT 功效几乎没有任何影响。

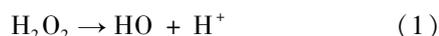
关键词: 环境化学; 化学组分; TNT 废水; O_3/H_2O_2 方法

中图分类号: TJ55; X131.2; O613.61

文献标识码: A

1 引言

臭氧(O_3)以其较高的氧化性,在 TNT 等难降解有毒污染物的处理中受到了特别关注^[1,2]。研究表明, O_3 法处理 TNT 废水的去除效率不高^[3-6],且不经济^[7]。为此,人们开始研究 O_3 氧化作用的强化措施,研究发现,超声波、紫外光(UV)及双氧水(H_2O_2)等可以强化 O_3 的处理效果^[7],而且 O_3/H_2O_2 法是处理难降解污染物的最有效的方法^[8-10]。 H_2O_2 强化了臭氧化能力,是因为发生了如下反应:



溶液中 H_2O_2 分解产生 HO,促进反应形成更多的·OH 自由基,从而提高了 O_3 氧化作用能力。

实际废水是多组分共存体系,其中有些化学组分可能影响自由基的形成寿命及 O_3 的气-液作用等,以致影响 O_3/H_2O_2 体系的作用效率。目前,关于废水溶液的化学组分对 O_3/H_2O_2 体系作用功效的研究鲜见报道。为此,本研究针对火炸药废水的可能水质状况,选取废水溶液中具有一定代表的组分,以 TNT 去除率为评价指标,采用实验的方法,考察废水溶液化学组分对 O_3/H_2O_2 体系作用功效的影响规律,为 O_3/H_2O_2 氧化技术的深入研究及其在 TNT 等炸药废水处理方面的应用提供科学依据。

收稿日期: 2004-04-13; 修回日期: 2004-08-02

基金项目: 2004 西北工业大学本科毕业设计重点扶持项目、西北工业大学“英才计划”(2002)资助项目

作者简介: 吴耀国(1967-),男,博士,副教授,主要从事水环境科学与工程的教学与科研工作。e-mail: wuygal@pub.xaonline.com

2 试验部分

2.1 试验方法

2.1.1 模拟 TNT 废水

在室温条件下,以分析纯 TNT 溶解于实验室自来水,配置模拟废水供试验所用,若无特别说明,本实验研究中 TNT 浓度约为 31.0 mg/L。

2.1.2 试验仪器、设备与试验过程

试验仪器、设备主要包括 XFZ-5BI 型臭氧发生器(清华大学设备仪器厂),气体流量计(西安热工研究所),D100B 蠕动泵(上海沪西仪器厂),pHS-3C 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂)等。

反应是在 1000 mL 的烧杯中进行。开启臭氧发生器,调节其进气压力与电流强度,待臭氧化气体中 O_3 浓度稳定后,将该气体经过曝气设备输入反应器,与模拟废水混合、反应,尾气收集到装有 $Na_2S_2O_3$ 溶液的吸收瓶中处理。每隔一定的时间(根据试验要求确定),取样约 20 mL,进行分析。如水样不能在 2 h 内分析,则需对其冷藏保存。

如无特别申明,试验研究过程中 O_3 浓度及通量为 3.7146 mg/L、0.05 m³/h。

2.2 分析测试技术

TNT 测定采用国家标准(GB/T 13903-95)分光光度法^[11]。 O_3 浓度的测定采用化学碘量法^[12]。

3 结果分析与讨论

3.1 O_3 单独作用、 O_3/H_2O_2 联合作用功效的比较

在 TNT 浓度为 30.75 mg/L, pH 值为 7.78, 室温

20 ℃ 的条件下, O_3 、 H_2O_2 都采用连续投加的方式, 进行了 O_3 、 O_3/H_2O_2 ($H_2O_2: O_3$ 摩尔比为 2) 处理 TNT 废水试验, 实验结果如图 1。由图 1 可见, 溶液中 H_2O_2 对 O_3 氧化功效具有显著的催化作用, 这与已有结果是一致的。

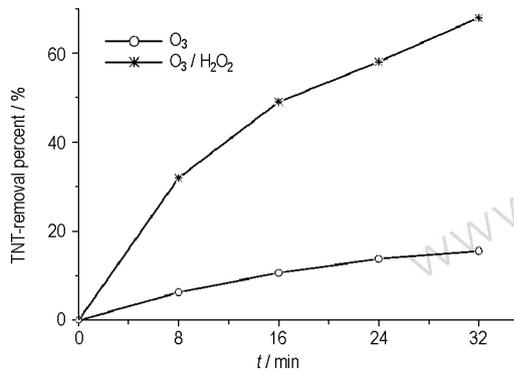


图 1 H_2O_2 对 O_3 氧化功效的影响

Fig. 1 Effect of H_2O_2 on the TNT-removal by O_3

为考察溶液中 H_2O_2 浓度的影响, 按一定摩尔比的 H_2O_2 与 O_3 控制溶液中 H_2O_2 浓度, 在 TNT 浓度为 50.34 mg/L、臭氧的浓度及通入量分别 3.388 mg/L 及 0.05 m³/h 的条件下, 进行 O_3/H_2O_2 作用实验, 结果如图 2。

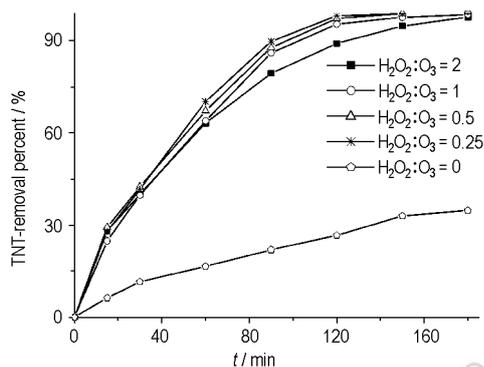


图 2 H_2O_2 投量对 O_3 氧化功效的影响

Fig. 2 Effect of the H_2O_2/O_3 molar rate on the TNT-removal by O_3

由图 2 可见, O_3/H_2O_2 作用功效的发挥依赖于 H_2O_2 与 O_3 摩尔比, 在 H_2O_2 与 O_3 摩尔比从 0 增大到 0.5, O_3/H_2O_2 作用功效不断增加; 当 H_2O_2 与 O_3 的摩尔比由 0.5 继续增加时, O_3/H_2O_2 作用功效开始下降。实验表明, O_3/H_2O_2 作用功效的 H_2O_2/O_3 最优摩尔比为 0.5。过量的 H_2O_2 则是自由基清除剂, 由于 H_2O_2 分子本身也可与 $\cdot OH$ 快速反应 ($K = 2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[13], 因此当它在反应系统中过量时, 必将捕获大量的

$\cdot OH$, 从而降低 $\cdot OH$ 对有机物的氧化效率。

为考察废水溶液中化学组分对 O_3/H_2O_2 作用功效的影响规律, 在下面研究中, 将 $H_2O_2: O_3$ 的摩尔比值固定为 0.5。

3.2 重碳酸根的影响

以化学氧化法处理难降解有机物时, 有机物常最终转化为 CO_2 与 H_2O 。 CO_2 溶解于水, 形成碳酸。碳酸在水溶液中的存在形式主要有 H_2CO_3 、 HCO_3^- 及 CO_3^{2-} , 它们质量百分数受控于溶液的 pH 值。火炸药废水的 pH 值通常在 6~9 之间, 在该 pH 值范围内, HCO_3^- 为碳酸的主要存在形式, 尤其是 pH 为 8.0 左右时, HCO_3^- 占总碳酸存在形式的 95% 以上^[14]。基于此, 本实验将溶液初始 pH 值控制在 7.8 左右, 进行重碳酸根影响的实验, 结果见图 3。

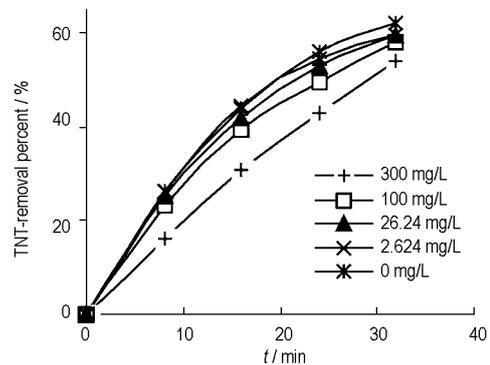


图 3 重碳酸根对 O_3/H_2O_2 去除 TNT 的影响

Fig. 3 Effect of bicarbonate on the TNT-removal by O_3/H_2O_2

由图 3 可见, 溶液中重碳酸根的存在对 TNT 降解具有抑制作用, 而且该抑制作用随溶液中重碳酸根含量的增加而增强。Hoigne 与 Bader 研究认为^[15], $\cdot OH$ 与 HCO_3^- 之间发生自由基链反应, 形成 $\cdot HCO_3$ 自由基。该自由基也具有一定的氧化性, 但其氧化性不如 $\cdot OH$ 强。所以, 溶液中重碳酸根存在, 总体上表现为对 O_3/H_2O_2 有一定影响, 但强度较弱。然而, 很多的研究发现, 重碳酸根是 O_3 单独氧化过程中自由基的抑制剂^[7], 对 O_3 单独氧化作用功效的影响很大。

3.3 甲酸的影响

甲酸是自然水体中一种常见的有机物, 废水中也时常检出。已有研究结果发现, 甲酸对 O_3 单独作用功效具有显著地促进作用^[6]。为考察甲酸是否也对 O_3/H_2O_2 体系具有催化功能, 向反应器中投加一定量的甲酸, 并用 NaOH 溶液调节 pH 值, 控制体系初始 pH 值为 7.8, 进行实验, 实验结果如图 4。由图 4 可见, 与在

O₃ 单独作用系统中的不同,甲酸在 O₃/H₂O₂ 体系中作用具有明显的抑制作用,而且随甲酸浓度的增加,抑制作用逐渐增大。比较图 3、图 4 可见,甲酸对 O₃/H₂O₂ 体系的抑制作用远大于重碳酸根的。关于甲酸对 O₃/H₂O₂ 体系的抑制作用至今未见报道,有待今后进一步研究。

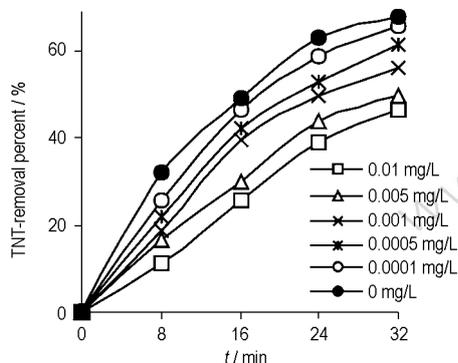


图 4 甲酸对 O₃/H₂O₂ 去除 TNT 的影响

Fig. 4 Effect of formic acid on the TNT-removal by O₃/H₂O₂

3.4 铜离子的影响

对于臭氧氧化体系而言,Cu²⁺ 为抑制剂^[6]。为考察 Cu²⁺ 对 O₃/H₂O₂ 去除 TNT 的影响,实验中投加一定量 Cu²⁺,配置成含不同浓度 Cu²⁺ 的 TNT 废水,反应一段时间取样分析,实验结果如图 5 所示。

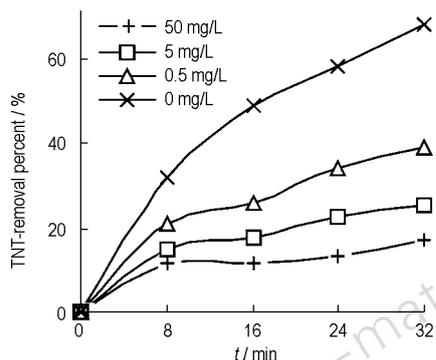
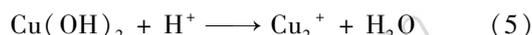
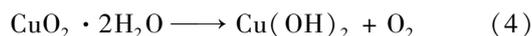


图 5 Cu²⁺ 对 O₃/H₂O₂ 去除 TNT 的影响

Fig. 5 Effect of Cu²⁺ on the TNT-removal by O₃/H₂O₂

由图 5 可见,溶液中的 Cu²⁺ 对 O₃/H₂O₂ 去除 TNT 也具有显著的抑制作用,且随浓度的增加,抑制作用在增强。这可能是由于,在实验研究条件下,Cu²⁺ 与 H₂O₂ 发生下列反应^[16]:



实际上,Cu(OH)₂ 溶度积常数为 5.0 × 10⁻²⁰。在实验条件下,Cu²⁺ 不可能产生 Cu(OH)₂ 沉淀,可通过反应式(3)再生。这样,溶液中 Cu²⁺ 存在,导致 H₂O₂ 无效分解,而且浓度越大,H₂O₂ 无效分解的速度越快、量越大,对 O₃/H₂O₂ 去除 TNT 作用功效的影响也越大。以每种组分的单位质量浓度所引起体系 TNT 去除率的改变为标准,结合图 3 ~ 5 可见,对 O₃/H₂O₂ 去除 TNT 作用的抑制功效是 Cu²⁺ > HCOO⁻ > HCO₃⁻。因此,在利用 O₃/H₂O₂ 法处理 TNT 废水时,可进行一定的预处理,以降低废水中 Cu²⁺ 等抑制剂的浓度。

3.5 铝离子的影响

已有研究结果表明,溶液中 Al³⁺ 具有促进臭氧氧化作用的能力^[6]。为研究 Al³⁺ 对 O₃/H₂O₂ 作用功效的影响,实验中向废水中投加一定量的 Al³⁺,配置成含不同浓度 Al³⁺ 的 TNT 废水,反应一定时间取样分析,实验结果如图 6 所示。

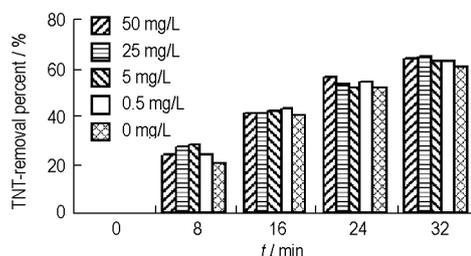


图 6 Al³⁺ 对 O₃/H₂O₂ 去除 TNT 的影响

Fig. 6 Effect of Al³⁺ on the TNT-removal by O₃/H₂O₂

由图 6 可见,溶液中 Al³⁺ 的存在对 O₃/H₂O₂ 作用具有一定的促进作用,但促进作用能力有限。关于溶液中 Al³⁺ 对 O₃/H₂O₂ 体系促进作用的机理有待今后进一步研究。

3.6 硝酸根、硫酸根的影响

实际炸药废水含有或在处理过程中产生 NO₃⁻、SO₄²⁻。为考察它们对 O₃/H₂O₂ 去除 TNT 的影响,实验中投加不同浓度,反应一段时间取样分析,其中 NO₃⁻ 影响实验结果如图 7 所示。由图 7 可见,NO₃⁻ 几乎没有明显的影响。SO₄²⁻ 的实验也得到相同的结果。这可能是因为在实验条件下,NO₃⁻、SO₄²⁻ 为保守物质,既不与 O₃、H₂O₂ 发生化学反应作用,也不与 ·OH 发生作用。这和臭氧氧化过程中的作用是相同的^[6]。

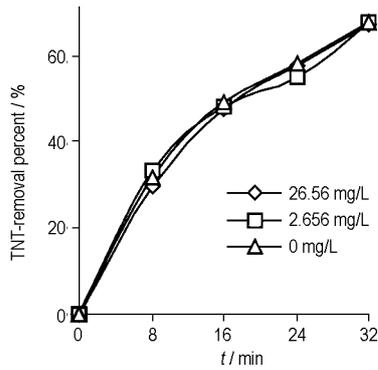


图7 NO_3^- 对 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 去除 TNT 的影响

Fig. 7 Effect of NO_3^- on the TNT-removal by $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

4 结论

(1) 与 O_3 氧化相比较, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 也是一种更加高效的 TNT 废水处理办法。对于实验模拟 TNT 废水, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3$ 最优摩尔比为 0.5。与臭氧投量相比,若溶液中 H_2O_2 量不足时, H_2O_2 不能实现对 O_3 氧化作用的最大强度的催化,即不能使 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 作用功效发挥的最大化;当 H_2O_2 过量时,又成为了自由基的抑制剂,影响 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 作用功效的发挥。

(2) 重碳酸根离子、 Cu^{2+} 以及甲酸对 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化功效的发挥有抑制作用,以每种组分单位质量浓度引起体系 TNT 去除率的改变为标准,其抑制能力的大小为 $\text{Cu}^{2+} > \text{甲酸} > \text{重碳酸根离子}$; Al^{3+} 具有一定促进作用,但促进能力有限;硝酸根、氨离子等则几乎没有影响。

(3) 所谓的抑制剂或促进剂,是对特定体系而言的。如甲酸对 O_3 氧化体系具有促进作用,但对 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系则为抑制作用。因此,对特定体系,应通过实验方法确定废水溶液化学组分为抑制剂或促进剂。

参考文献:

- [1] 郭新超,周军,黄永勤,等. 物理化学法处理炸药废水研究进展[J]. 给水排水,2001,27(5): 45-49.
GUO Xin-hao, ZHOU Jun, HUANG Yong-qin, et al. Physico-chemical treatment of wastewater of explosive production[J]. *Water & Waste Water Engineering*, 2001, 27(7): 45-49.
- [2] 吴耀国,焦剑,赵大为,等. 炸药废水处理的高级氧化技术[J]. 含能材料,2003,11(3): 166-169.
WU Yao-Guo, JIAO Jian, ZHAO Da-wei, et al. Advanced oxidation processes for treatment of waste water contaminated by explosives [J]. *Hanneng Cailiao*, 2003, 11(3): 166-169.
- [3] Masten S J, Davies S H R. The use of ozonation to degrade organic contaminants in waste water [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28(4): 181-185.
- [4] Li K Y, Kuo C H. A kinetic study of ozone-phenol reaction in aqueous solutions [J]. *AICHE*, 1979, 25: 583-605.
- [5] Glaze W H, Kang J W. Advanced oxidation process description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in semibatch reactor [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989, 28: 1573-1580.
- [6] Kasprzyk B, Ziolk M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 46: 639-669.
- [7] 何德文,周申范,胡伟,等. 2,4,6-三硝基甲苯废水治理技术的研究进展[J]. 重庆环境科学,1997,19(5): 48-51.
HE De-wen, ZHOU She-fan, HU Wei, et al. Research advancement on treatment technology of 2,4,6-trinitrotoluene wastewater [J]. *Chongqing Environmental Science*, 1997, 19(5): 48-51.
- [8] Ali S A. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ treatment of Methyl-tert-butyl ether (MTBE) in contaminated waters [J]. *Water Research*, 2001, 35(15): 3706-3714.
- [9] Himebaugh W S. Advanced oxidation of munitions in wastewater [J]. *National Environmental Journal*, 1995, 5(6): 42-45.
- [10] Duguet J P, Anselme C, Mazoumie P. Application of combined ozone hydrogen peroxide for the removal of aromatic compounds from groundwater [J]. *Ozone Science and Engineering*, 1990, 12: 281-293.
- [11] GB/T 13903-95,水质梯恩梯的测定分光光度法[S]. 中华人民共和国国家标准.
- [12] 李军,王淑莹编著. 水科学与工程实验技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [13] Glaze W H, Kang J W. The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation [J]. *Ozone Science and Engineering*, 1987, 9(5): 335-352.
- [14] 戴树桂主编. 环境化学[M]. 北京:高等教育出版社,2000.
- [15] Hoigne J, Bader H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solution [J]. *Water Research*, 1976, 10: 377-386.
- [16] 陈寿春. 重要无机化学手册(第二版)[M]. 上海:上海科技出版社,1982.

Effect of Chemical Composition of Wastewater on the TNT Degradation with O₃/H₂O₂

WU Yao-guo, ZHAO Chen-hui, HUI Lin, ZHAO Da-wei

(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: In order to assess the effects of the chemical compositions in TNT-containing wastewater on TNT degradation with O₃/H₂O₂, the experiments were carried out with HCO₃⁻, NO₃⁻, SO₄⁻, HCOO⁻, Cu²⁺ and Al³⁺. Results show that HCO₃⁻, HCOO⁻ and Cu²⁺ can suppress the TNT degradation with O₃/H₂O₂, and their inhibition ability is: Cu²⁺ > HCOO⁻ > HCO₃⁻. Al³⁺ can increase the TNT degradation, and the effects of NO₃⁻, SO₄⁻ on TNT degradation with O₃/H₂O₂ were not found.

Key words: environmental chemistry; chemical composition; TNT-containing wastewater; O₃/H₂O₂

(上接 352 页)

- [7] 王兴浦. 高反压环境中空气雾化喷嘴的雾化性能[J]. 推进技术, 1994(4): 47-53.
WANG Xing-fu. Atomization of an air-blast nozzle at high ambient pressures[J]. *Propulsion Technology*, 1994(4): 47-53.
- [8] 陶珍东, 郑少华. 用旋风分离器进行微细粉分级的可行性[J]. 化工装备技术, 1995, 16(1): 14-16.
TAO Zhen-dong, ZHENG Shao-hua. The possibility of ultrafine particles sorting with cyclone separator[J]. *Huagong Zhuangbei Jishu*, 1995, 16(1): 14-16.

Preparation and Characterization of Ultrafine HMX Particles

YANG Guang-cheng, NIE Fu-de

(Institute of Chemical Material, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The fine HMX particles were prepared by spray drying method. HMX was dissolved in acetone and the solution treated by spray dryer, then the particles with mean size of about 3 μm obtained. The factors that affect particle size distribution have been analyzed, and the size distribution of ultrafine HMX particles reduces with flow rates of HMX resolution decreasing and flow rates of air increasing. X-ray diffraction (XRD) shows that the fine HMX particles are β-phase, and there is no phase transition in the process of preparation. Scanning Electron Microscopy (SEM) photograph indicates that many particles have shapes of hollow. Thermogravimetric and Differential Scanning Calorimetric (TG-DSC) spectroscopy displays that structural phase transition of fine HMX takes place at lower temperature comparing to that of gross granule.

Key words: organic chemistry; ultrafine HMX particle; spray drying