

文章编号: 1006-9941(2007)02-0178-03

含 RDX 的炸药废水 O_3 氧化处理试验研究

艾翠玲

(福州大学土木工程学院, 福建 福州 350002)

摘要: 为研究臭氧(O_3)对含黑索今(RDX)的炸药废水的处理效率,向 RDX 废水连续通 O_3 进行试验,采样分析 RDX 浓度、化学需氧量(COD)等。结果表明:浓度为 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 O_3 氧化 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RDX 2 h 可使 RDX 去除 58.01%; pH = 12, O_3 氧化 4 h 可除去约 83.15% 的 RDX; 提高废水的 pH 值、降低 RDX 浓度及提高温度均利于 O_3 氧化效率的提高。可见,对于 pH 值较高、浓度较低的 RDX 废水,单独利用 O_3 氧化法处理是可行的。

关键词: 环境工程学; 炸药废水; RDX; O_3 氧化

中图分类号: TJ55; X703

文献标识码: A

1 引言

炸药工业排放的废水含梯恩梯(TNT)、地恩梯(DNT)、黑索今(RDX)等多种有毒物质,这些污染物含能高、爆炸性强、化学性质稳定、毒性较大^[1]。这些污染物量虽然不多,但若不采取适当措施,可造成严重的环境污染。世界各国对制备和使用过程中排放的黑索今工业废水具有严格的规定^[2],黑索今废水一级排放标准规定,黑索今浓度 $\leq 1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。目前,常规生物法难以实现对炸药废水的彻底处理,筛选出的菌种降解 TNT、DNT、RDX 等的效果不稳定^[3],并且工艺流程较复杂,处理费用高,因此应用受到限制。利用臭氧(O_3)的强氧化性处理炸药废水,降解速度快,去除率高,而且 O_3 具有较高的氧化性和不稳定性,分解后变成氧气,因而是一种较安全的水处理技术^[4,5]。欧阳吉庭^[6]等人用臭氧紫外法处理 TNT 废水取得很好的效果,吴耀国^[7]等利用臭氧氧化处理 TNT 废水也取得了一定的效果。但利用臭氧氧化法处理 RDX 废水未见有报道。本试验研究了 O_3 在不同条件下对 RDX 废水的降解效率及其影响因素的作用规律,为 O_3 氧化技术在含 RDX 炸药废水中的运用提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 试验仪器:

XFZ-5BI 型臭氧发生器, D100B 蠕动泵, pH525 型酸度计, 气体流量计, 曝气设备、COD 回流装置。

2.2 试验方法

将炸药废水(5 L)一次性输入到反应器中,开启臭氧发生器,等臭氧气体浓度稳定后,将其经过曝气设备通入反应器中进行反应,不同时间间隔取样后,迅速用少量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液终止反应,立即进行分析。

2.3 样品分析方法

RDX 测定采用分光光度法^[8]; 化学需氧量(COD)采用重铬酸钾回流法^[9]; O_3 浓度采用分光光度法^[10]。

3 结果与讨论

3.1 O_3 对不同浓度 RDX 的降解效果

利用浓度为 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 O_3 处理不同浓度的 RDX 废水,试验结果如图 1。

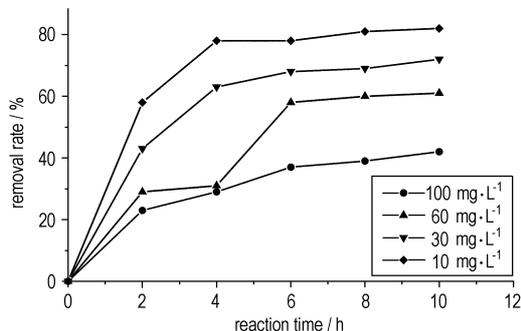


图 1 RDX 浓度对 O_3 氧化效率的影响

Fig. 1 Effects of O_3 on the treatment efficiency of the water with different RDX concentration

由图 1 可见:随着 RDX 浓度的升高,其降解速率逐渐降低, $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RDX 在反应开始后 2 h 去除率仅为 23.67%, 而浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RDX 反应

收稿日期: 2006-04-28; 修回日期: 2006-07-05

作者简介: 艾翠玲(1969-), 女, 讲师, 博士, 研究方向为水污染控制。
e-mail: aicuiling@163.com

2 h 后去除率达到了 58.01%。这可能是由于随浓度的升高, O_3 与 RDX 的物质的量之比减小, 单个 RDX 分子与 O_3 分子间的碰撞几率也相应减少, 因而提高 O_3 浓度或降低 RDX 浓度, 即增加 O_3 与 RDX 的物质的量的比利于 O_3 法去除效率的提高, 这与已有研究成果是一致的^[11]。

3.2 不同浓度 O_3 对 RDX 的处理效果

不同浓度的 O_3 氧化 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ RDX 的结果如图 2 所示。

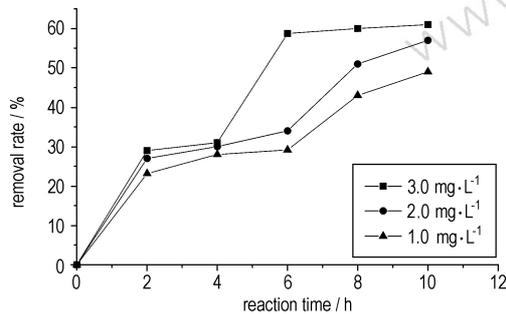


图 2 O_3 投加量对 RDX 去除率的影响

Fig. 2 Effects of ozone dose on the removal-RDX

由图 2 可见, 随着 O_3 浓度的升高, RDX 的降解速度加快, 当 O_3 浓度为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应 6 h 后 RDX 去除了 29.15%, 而 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 O_3 氧化 6 h 后可将 RDX 去除 58.74%; 在反应开始 8 h 后, RDX 降解趋势平缓, 这与水中 O_3 的浓度变化及其对 RDX 的氧化能力下降有关。

3.3 中间产物的生成

利用 O_3 处理浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RDX 废水, 处理过程中检测 COD 及 RDX 浓度, 结果如图 3。

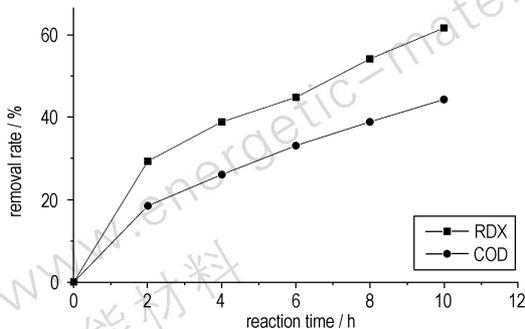


图 3 O_3 对 RDX、COD 的降解情况

Fig. 3 The curve of RDX, COD degraded by O_3

由图 3 可见, O_3 可明显降解 RDX 及 COD, 而且时

间越长处理效果越好。但废水中 RDX 与 COD 的去除率明显不一致, O_3 氧化 2 h, RDX 的去除率为 29.26%, 而 COD 的去除率为 18.43%; 反应 10 h 时, RDX 的去除率为 61.51%, 而 COD 的去除率为 44.17%。说明 O_3 并未能使 RDX 彻底降解, 而可能形成了一些中间产物, 而且随 O_3 反应的进行, 这些中间产物在溶液中还不断积累。详细的降解过程还有待于更进一步的研究。

3.4 pH 值对 O_3 氧化效率的影响

不同 pH 值条件下, 对 RDX 浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 O_3 投加量为 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 RDX 的氧化结果如图 4 所示。

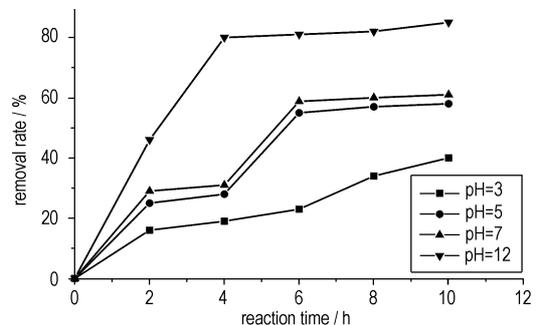


图 4 pH 值对 RDX 去除率的影响

Fig. 4 Effects of pH on the removal-RDX

由图 4 可见, 随着溶液 pH 值升高, O_3 对 RDX 的降解效果显著提高, 当 pH 为 12 时, O_3 氧化 4 h 即可去除水中约 83.15% 的 RDX。这是由于在碱性溶液中, O_3 极其不稳定, 会很快分解产生 $\cdot\text{OH}$, 强化了 O_3 的氧化作用而进行比直接反应速度更快的间接反应。

3.5 温度对 O_3 氧化效率的影响

温度发生变化时, O_3 对 RDX 的降解会受到较大影响, 22°C 和 30°C 时 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ O_3 对 RDX 的降解结果如图 5。

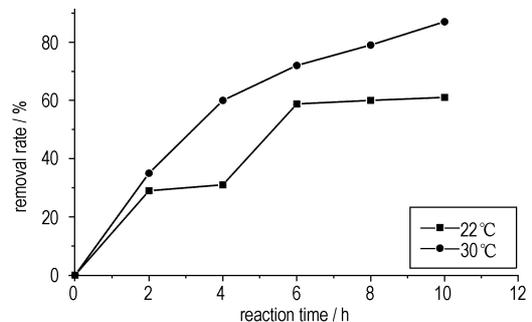


图 5 温度对 RDX 去除率的影响

Fig. 5 Effects of temperature on the removal-RDX

结果表明:较高温度时的降解比低温时要相对较快,这是因为温度升高,反应速率加快。

4 结 论

(1) O_3 氧化 RDX 过程中,可能产生比 RDX 稳定性更好、抗 O_3 氧化的副产物,在反应过程中发生积累作用。

(2) 提高废水的 pH 值、降低 RDX 浓度以及提高反应温度等均利于 RDX 废水的 O_3 氧化处理效率的提高。

(3) 对于 pH 值较高、浓度较低的 RDX 废水,利用 O_3 氧化法处理可行。

参考文献:

- [1] 孙荣康. 火炸药工业的污染及其防治[M]. 北京:兵器工业出版社,1990.
- [2] GB4274-84. 黑索今工业水污染物排放标准[S]. 中华人民共和国国家标准.
- [3] Hawari J, Beaudet S, Halasz A, et al. Microbial degradation of explosives: Biotransformation versus mineralization [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2000, 54: 605-618.
- [4] Legube B, Karpel N, Leitner Vel. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment[J]. *Catallsis Today*, 1999, 53: 61-72.
- [5] Kasprzyk-Hordern B, Maria Zióek, Jacek Nawrocki. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecularozone reactions in water treatment [J]. *Appl Catal B: Environmental*, 2003, 46: 639-669.
- [6] 欧阳吉庭, 刘晓春, 冯长根, 等. 臭氧紫外法处理 TNT 水溶液的研究[J]. 北京理工大学学报, 1999, 19(5): 656-665.
OUYANG Ji-ting, LIU Xiao-chun, FENG Chang-gen, et al. Ozone-ultraviolet oxidative treatment of TNT in water[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1999, 19(5): 656-665.
- [7] 吴耀国, 赵大为. TNT 废水的 O_3 氧化处理的实验研究[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 201-204.
WU Yao-guo, ZHAO Da-wei. Experimental studies on the degradation of TNT-containing wastewater by ozone oxidazation [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 201-204.
- [8] GB/T139000-92. 水质黑索今的测定 分光光度法[S]. 中华人民共和国国家标准.
- [9] 国家环境保护局《水和废水监测分析方法》编委会编. 水和废水监测分析方法(第三版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.
- [10] Mysore S, Chandrakanth, Gary L Amy. Effects of ozone on the colloidal stability and aggregation of particals coated with natural organic matter [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 431-443.
- [11] 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 semi-batch reactor[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1989, 28: 1573-1580.

Degradation of Explosive Wastewater Containing RDX with Ozone Oxidization

AI Cui-ling

(College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: The efficiency and the affecting factors of ozone oxidation for explosive wastewater containing RDX were studied by related experiments with letting continuously O_3 into the water. The concentration of RDX and COD value of the wastewater were monitored during the process of oxidation. The results show that $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} O_3$ makes $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ RDX remove 58.01% through oxidation of 2 h, and when pH value equals to 12, O_3 removes 83.15% RDX through oxidation of 4 h. At the same time, increasing pH value and temperature, decreasing RDX concentration are useful to increase the RDX removal efficiency by ozone oxidation. Therefore, ozone oxidation processes are suitable for treating the RDX wastewater with high pH value and low concentration of RDX.

Key words: environmental science; explosive wastewater; RDX; ozone oxidization