

文章编号: 1006-9941(2014)01-0094-06

Fenton 氧化法深度降解 HMX 生产废水

焦伟洲, 郭亮, 刘有智, 刘文丽, 李静, 许承骋

(中北大学山西省超重力化工工程技术研究中心, 山西太原 030051)

摘要: 采用 Fenton 氧化法对化工生产中的奥克托今(HMX)生产废水进行了处理。以 HMX 和化学需氧量(COD)去除率为目标,系统考察了 H_2O_2 浓度、pH 值、 FeSO_4 浓度、温度、时间等参数对 HMX 废水降解的影响规律。实验得到适宜的操作条件为: pH 值 3, 温度 20 $^\circ\text{C}$, H_2O_2 投加量 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 分 6 次等量投加, FeSO_4 投加量为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间 1.5 h。在此工艺条件下, HMX 废水的 COD 去除率为 88.8%, HMX 去除率为 91.58%, 处理后的废水可生化系数 BOD/COD 由原水的 0.013 提高至 0.328, 满足可生化处理的要求。

关键词: 环境化学; Fenton 氧化; HMX 废水; 化学需氧量(COD); 去除率

中图分类号: TJ55; X13; O69

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.020

1 引言

奥克托今(HMX)具有爆速高、能量大、热安定性好等优点,被广泛应用于制备混合炸药、火箭推进剂和高能发射药等^[1-3],是目前武器装备中用途最广、用量最大的单质炸药之一。因此,HMX 一直是备受世界各国重视的重要战略物资,然而在其生产和使用过程中排放的废水含有多种毒性物质,具有毒性大、难生物降解、排放量大等特点。因此,寻求一种高效、低成本的处理方法很有必要。目前,对于废水的处理主要有光催化、吸附法、电化学等方法^[4-10],这些传统的处理方法效率较低,处理后的残留物仍为污染物或危险物,需做进一步处理才能排放。因此,对炸药废水及废物处理的新方法有待进一步研究开发。

Fenton 氧化法作为一种高级氧化技术,在处理难降解炸药废水中具有独特的优势。Fenton 氧化法由 H_2O_2 与 Fe^{2+} 组成氧化体系,通过催化分解产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)进攻有机物分子,并使其氧化为 CO_2 、 H_2O 等无机物质,从而实现对难降解物质的深度氧化。因此,Fenton 氧化法备受广大科技工作者关注^[11-14]。朱宪等^[14]采用超临界水氧化法降解 HMX

模拟废水,当反应温度 648 K,反应时间 5 min,模拟 HMX 废水化学需氧量(COD)值为 $2810 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,模拟废水与双氧水(30% H_2O_2)的体积比为 10 : 1,处理后废水的 COD 为 $38 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,COD 降解率为 98.65%。超临界具有去除效率高等优点,但具有能耗高、反应条件苛刻等缺点。尹娟娟等^[15]采用超声助 Fenton 试剂处理 HMX 模拟炸药废水,当处理条件为 HMX 初始浓度 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值 2、双氧水(质量分数为 10%) 1 mL、 FeSO_4 溶液(质量分数 10%) 0.5 mL、反应时间 80 min 条件下 HMX 去除率达 90%,COD 去除率达 51%。李娴^[16]等采用不同热处理温度自制的纳米二氧化钛粉体为催化剂,在不同反应温度及不同紫外光强度下,对模拟 HMX 的降解效率进行了研究。研究表明:采用纳米二氧化钛-紫外光体系降解 HMX 达到 94.12%。目前,关于 HMX 废水处理的研究报道多是模拟废水,其污染物成分比较单一,对实际废水的研究很少^[14-16]。本工作以火炸药实际生产 HMX 废水为对象,系统研究了 Fenton 氧化法处理 HMX 生产废水,为 HMX 生产废水的处理提供一定的理论依据。

2 实验部分

2.1 实验材料

废水来自 HMX 生产过程中产生的废水,为淡黄色透明澄清液体,初始 pH 为 1.8, HMX 废水中硝胺类化合物含量为 $206 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, COD 为 $7000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,

收稿日期: 2013-06-23; 修回日期: 2013-09-12

基金项目: 国防火炸药青年基金(HZY06020301-11),山西省高等学校创新人才支持计划资助(201306)

作者简介: 焦伟洲(1981),男,博士,副教授,主要从事超重力环境下多相流质与化学反应研究。e-mail: jwz0306@126.com

BOD(Biochemical Oxygen Demand)/COD=0.013。主要试剂有 30% 的过氧化氢(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司)、重铬酸钾(分析纯,上海浦江化工厂)、硫酸亚铁铵(分析纯,成都化学试剂厂)、 α -萘基乙二胺二盐酸盐(分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂)、二甲基甲酰胺(分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心)。

2.2 实验方法

取 50 mLHMX 废水置于烧杯中,调节废水 pH 到预定值(酸性),准确称取实验所需的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入废水中,搅拌,待 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解后,向其中加入 0~0.14 mol 的 H_2O_2 ,混合均匀后开始反应。达到设定的反应时间(10~120 min)后,调节废水 pH 值到 8~9,静置沉淀后,取上清液测定反应后废水的 HMX 含量和 COD 值。水样 COD 的测定依据重铬酸钾法(GB/T 11914-1989)测定。HMX 含量采用可见分光光度计来进行测定^[17]。BOD 测定采用五日生化培养法。

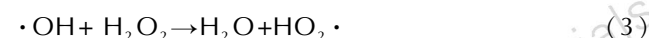
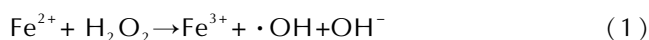
2.3 实验仪器

水样 COD 测试仪,XJ-I 型,广东省医疗器械厂;可见分光光度计,JK-721 型,上海精科仪器有限公司;BOD 测定仪,ET99724-6,德国-哈纳科技。

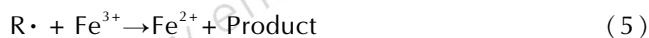
3 结果与讨论

3.1 降解原理

Fenton 氧化体系中通过一系列的链式反应,产生了大量的自由基 $\cdot\text{OH}$ ^[13]。



当有机物(以 RH 表示)存在时, $\cdot\text{OH}$ 与 RH 进行反应产生新的自由基 $\text{R}\cdot$ 。新的自由基 $\text{R}\cdot$ 又会被 Fe^{3+} 氧化成新的产物和 Fe^{2+} 。产生的 Fe^{2+} 能确保链式反应(1)的顺利进行。



3.2 H_2O_2 投加量对处理效果的影响

取 50 mLHMX 废水置于烧杯中,固定温度为 20℃,调节废水 pH 为 3, FeSO_4 投加量为 0.04 mol·L⁻¹,改变 H_2O_2 的投加量,一次性加入,反应 2 h,反应后用 NaOH 调节废水 pH 值到 9,测定不同 H_2O_2 投加量下废水的 COD 去除率与 HMX 去除率,结果如图 1 所示。

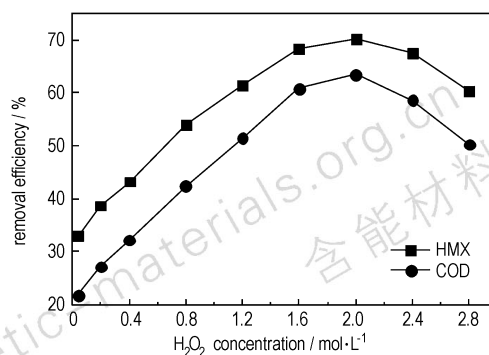


图 1 H_2O_2 投加量对 HMX 废水处理效果的影响

Fig. 1 Effect of H_2O_2 concentration on the removal efficiency of HMX wastewater

从图 1 中可以看出,COD 去除率与 HMX 去除率随着 H_2O_2 投加量的增大呈现先增大后减小的趋势,当 H_2O_2 投加量增加到 2 mol·L⁻¹ 时,二者的去除率最大,分别为 63.4%,70.2%,此后,废水的处理效果并没有随 H_2O_2 投加量的增大而继续提高,反而出现了不同程度的下降。其原因是当 H_2O_2 浓度较低时,由反应机理(式(1))可知,随着 H_2O_2 的投加量的增加, Fe^{2+} 催化 H_2O_2 分解产生的 $\cdot\text{OH}$ 量增加,此时受到副反应的影响很小,因而废水的处理效果得到明显的提高。而 H_2O_2 投加量过多时,在反应一开始就可将 Fe^{2+} 迅速氧化为 Fe^{3+} ,但是同时也会发生如式(3)的反应。过量的 H_2O_2 会与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 H_2O 和 O_2 ,消耗一部分 $\cdot\text{OH}$,使氧化反应在 Fe^{3+} 的催化作用下进行,这样既抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生,也消耗了 H_2O_2 ,降低了 $\cdot\text{OH}$ 的降解效率, H_2O_2 无效分解,导致 COD 去除率与 HMX 去除率下降。此外, H_2O_2 对废水测定 COD 时会有干扰,过量的 H_2O_2 会被 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化(式(6)),使所测水样的 COD 值偏高,导致 COD 去除率下降。



因此,在实际处理 HMX 废水时,应投加适量的 H_2O_2 , H_2O_2 投加量过高或过低,都会影响 Fenton 试剂的氧化能力,而且 H_2O_2 投加量过大时不仅不会提高废水处理效果,反而增加了废水处理成本。根据上述实验结果,选择最佳 H_2O_2 投加量为 2 mol·L⁻¹。

3.3 FeSO_4 投加量对处理效果的影响

固定温度为 20℃,废水 pH 为 3, H_2O_2 投加量为 2 mol·L⁻¹,一次性加入,改变 FeSO_4 的投加量,反应 2 h,反应后用 NaOH 调节废水 pH 值到 9,测定不同 FeSO_4 投加量下废水的 COD 去除率与 HMX 去除率,

实验结果如图 2 所示。

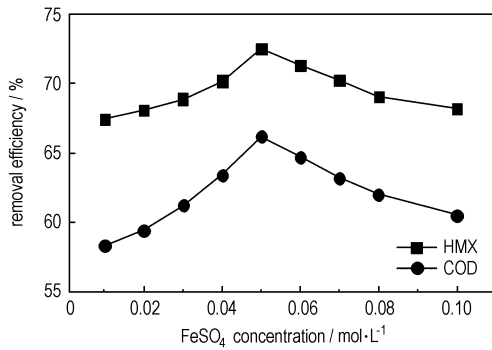


图 2 FeSO₄ 投加量对 HMX 废水处理效果的影响

Fig. 2 Effect of FeSO₄ concentration on the removal efficiency of HMX wastewater

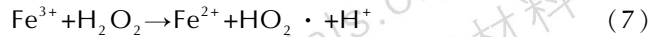
从图 2 中可以看出, FeSO₄ 的投加量有一最佳值。当 FeSO₄ 投加量小于 0.05 mol·L⁻¹ 时, 随着 FeSO₄ 投加量的增加, COD 去除率与 HMX 去除率逐渐增大。这是因为 ·OH 是 Fenton 法氧化的关键, 而 Fe²⁺ 是催化 H₂O₂ 分解产生 ·OH 的必要条件。由式(1)可知, 在 Fe²⁺ 浓度较低时, 由于其量不足而限制了反应速度, 催化 H₂O₂ 产生 ·OH 的速度十分缓慢, 而且 ·OH 的产量很小, 从而导致 Fenton 试剂的氧化能力受限, 随着 FeSO₄ 投加量的增加, 分解产生的 ·OH 量增加, 从而使得 COD 去除率与 HMX 去除率逐渐增大。但当 FeSO₄ 投加量大于 0.05 mol·L⁻¹ 时, COD 去除率与 HMX 去除率没有提高, 反而下降, 这是因为 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 发生氧化还原反应, H₂O₂ 迅速将 Fe²⁺ 氧化成 Fe³⁺, 减弱了催化能力, 同时过量的 Fe²⁺ 会与 ·OH 发生反应(2), 消耗一部分 ·OH。这两方面综合影响的作用下, 使得废水的 COD 去除率与 HMX 去除率逐渐下降。再者, FeSO₄ 投加量增大, 会增加废水的出水色度, 增大后续处理的难度。因此, 综合考虑, 本实验适宜的 FeSO₄ 投加量为 0.05 mol·L⁻¹。

3.4 pH 值对处理效果的影响

固定温度为 20 °C, FeSO₄ 投加量为 0.05 mol·L⁻¹, H₂O₂ 投加量为 2 mol·L⁻¹, 一次性加入, 通过 NaOH 调节废水不同的 pH 值, 反应 2 h, 测定不同 pH 值下废水的 COD 去除率与 HMX 去除率, 实验结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 废水 COD 去除率与 HMX 去除率随 pH 值的增大, 呈现先微增后不断下降的趋势。在 pH=3 时, 废水的处理效果最好, 废水 COD 去除率与 HMX 去除率分别达到了 68.5%, 74.2%, 而且酸

性条件明显比碱性条件处理效果好。这是因为 Fenton 试剂在酸性条件下氧化能力最强, 在中性或碱性条件下, Fe²⁺ 不能催化 H₂O₂ 分解产生羟基自由基。根据 Fenton 试剂的经典作用机理(式(7)):



由式(7)可知, 当 pH 值较低, 即溶液中 H⁺ 浓度过高时, 一方面会使上述反应受到抑制, Fe³⁺ 不能被顺利还原为 Fe²⁺, 降低了 ·OH 的生产速率, 从而影响 Fenton 体系的氧化能力, 另一方面, 过量的 H⁺ 会与 ·OH 发生如下反应(式(8))。



这导致羟基自由基的无效消耗。再者, 当 pH 值过低时, 会生成一些复杂的铁水络合物, [Fe(H₂O)₆]²⁺、[Fe(H₂O)₆]³⁺ 和 [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺, 这些络合物与 H₂O₂ 的催化反应会变慢。pH 值大于 3 时, 二者均随着 pH 值的增大出现不同程度的下降。一方面由反应式(1)可知, pH 值增大会抑制 ·OH 的产生, 另一方面, Fe³⁺ 在碱性条件下会生产氢氧化物沉淀, 使得 Fe³⁺ 转化为 Fe²⁺ 的机会减少, 导致 Fe²⁺ 催化效率的下降, 再者, H₂O₂ 在碱性条件下不稳定, 可能分解产生 H₂O 和 O₂, 导致产生的 ·OH 量减少。因此, 本实验确定最佳 pH 值为 3。

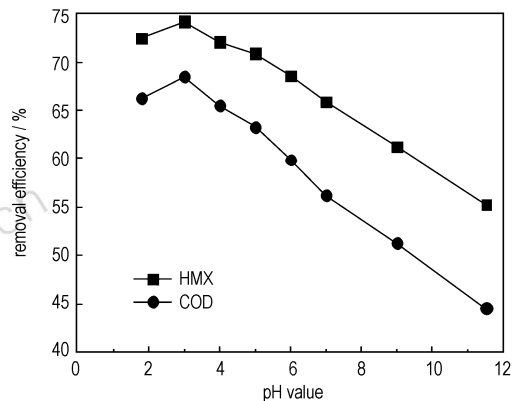


图 3 pH 值对 HMX 废水处理效果的影响

Fig. 3 Effect of pH value on the removal efficiency of HMX wastewater

3.5 温度对处理效果的影响

固定 pH 值为 3, FeSO₄ 投加量为 0.05 mol·L⁻¹, H₂O₂ 投加量为 2 mol·L⁻¹, 一次性加入, 通过恒温水浴锅控制不同的反应温度, 反应 2 h, 反应后用 NaOH 调节废水 pH 值到 9, 测定不同温度下废水的 COD 去除率与 HMX 去除率, 实验结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 随着温度的升高, HMX 废水

COD 去除率与 HMX 去除率先增大后逐渐下降。30 °C 时,废水的 COD 去除率与 HMX 去除率由 20 °C 时的 68.5% 和 74.2% 分别升高到 70.1% 和 75.6%, 根据反应动力学可知,温度升高,反应速率加快。但是 30 °C 后随着温度的升高,废水的处理效果反而不断降低,这是因为当温度过高时,虽然加快了主反应的速度,但同时也加快了 H_2O_2 分解成 H_2O 和 O_2 的副反应速率,使部分 H_2O_2 无效分解, H_2O_2 的利用率下降,产生的 $\cdot\text{OH}$ 量减少,副作用超过了前者的积极作用,最终导致废水 COD 去除率与 HMX 去除率反而下降。而且在温度升高时,HMX 分解会产生大量的副产物,生成的副产物由于没有足够的 $\cdot\text{OH}$ 氧化,得不到充分的降解,使得 COD 值较大。在实际处理废水时,提高温度不仅不太容易实现,而且反应条件不太容易控制,本实验中,30 °C 时废水的处理效果较 20 °C 时提高幅度较小。综合考虑,本实验最佳温度选择为 20 °C。

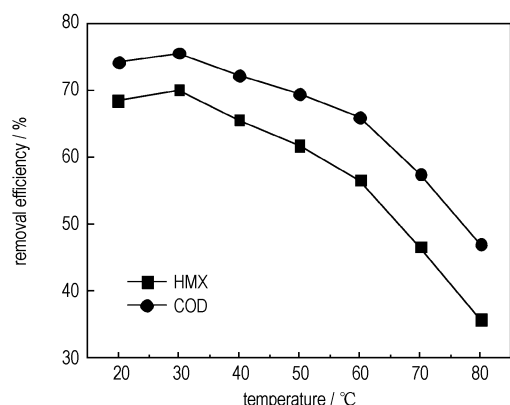


图 4 温度对 HMX 废水处理效果的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the removal efficiency of HMX wastewater

3.6 反应时间对处理效果的影响

取 50 mL HMX 废水置于烧杯中,调节水样 pH 值为 3,选择温度为 20 °C, FeSO_4 投加量为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加量为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,一次性加入,反应后用 NaOH 调节废水 pH 值到 9, HMX 废水的 COD 去除率与 HMX 去除率随反应时间的变化情况如图 5 所示。

从图 5 中可以看出,随着时间的延长,废水 COD 去除率与 HMX 去除率逐渐增大,反应 10 min 时,废水的 COD 去除率与 HMX 去除率即可达到 60.7% 和 68.1%,这是因为 Fenton 反应速度较快,产生的羟基自由基能在较短的时间内将有机物氧化分解。60 min 后 COD 去除率与 HMX 去除率的增大趋势变缓,

90 min 时,COD 去除率与 HMX 去除率基本不变。产生这一现象,一方面因为随着反应的进行,消耗的 Fenton 试剂越来越多, Fe^{2+} 逐渐被氧化为 Fe^{3+} ,而 Fe^{3+} 和 H_2O_2 反应产生 $\cdot\text{OH}$ 的速率远远小于 Fe^{2+} 和 H_2O_2 反应产生 $\cdot\text{OH}$ 的速率,产生的 $\cdot\text{OH}$ 量减少,导致氧化速率下降;另一方面,随着反应的进行,越来越多的 HMX 氧化分解,可能生成了一些难以被 $\cdot\text{OH}$ 进一步氧化的中间产物,使得 COD 去除率增加趋势变缓。本实验中,为了满足处理效果,最佳处理时间为 90 min。

另外,还发现,在 HMX 废水处理时,其 HMX 去除率均大于 COD 去除率,这是因为,HMX 氧化降解成小分子物质比其彻底矿化为 CO_2 和 H_2O 更容易,HMX 降解过程中可能会产生一些 $\cdot\text{OH}$ 难以氧化的中间产物,这些产物的存在会增加废水的 COD 值。因此,在该法的基础上,若能进一步解决 HMX 废水的矿化问题,将是一种处理 HMX 废水的有效方法。

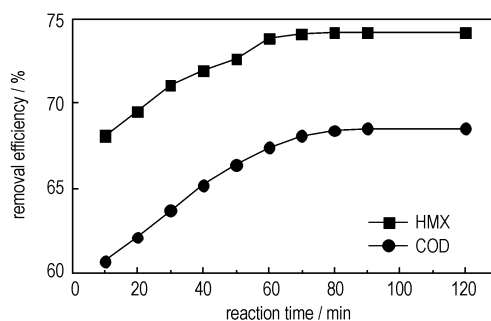


图 5 处理时间对 HMX 废水处理效果的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on the removal efficiency of HMX wastewater

3.7 H_2O_2 投加方式对反应的影响

对 6 种 H_2O_2 投加方式进行比较,分别量取 6 组 50 mL HMX 废水置于烧杯中,调节水样 pH 值为 3,选择温度为 20 °C,固定 FeSO_4 投加量为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加总量为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 等量分批投加,时间间隔分别为 5, 10, 15, 20, 45, 90 min,对应的投加次数分别为 16 次,9 次,6 次,5 次,2 次,1 次;反应后用 NaOH 调节废水 pH 值到 9,考察废水的 COD 去除率与 HMX 去除率随 H_2O_2 投加方式的变化情况,实验结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出,当 H_2O_2 投加量一定时, H_2O_2 采取分批投加的方式要比一次性投加的处理效果好得多。这是因为,在 Fenton 反应体系中,当 H_2O_2 一次

性投加时,在实验过程中可以看到,在反应初期会立刻产生大量的气泡,反应十分剧烈,表明 H_2O_2 迅速被催化分解,生成大量的 $\cdot\text{OH}$,而过多的 $\cdot\text{OH}$ 不能完全与污染物发生反应,会发生 $\cdot\text{OH}$ 间的淬灭反应,而且相对过量的 H_2O_2 也会与 $\cdot\text{OH}$ 发生如式(3)的反应。因此,使得 Fenton 反应产生的部分 $\cdot\text{OH}$ 被无效消耗,最终导致 H_2O_2 的利用率降低,影响废水的处理效果。而 H_2O_2 采用分批投加的方式时, H_2O_2 浓度适中, $\cdot\text{OH}$ 消耗以后会得到及时的补充, H_2O_2 几乎可以全部与 Fe^{2+} 反应,能避免 $\cdot\text{OH}$ 的无效消耗, H_2O_2 的利用率较高。因此,分批投加 H_2O_2 时,废水的处理效果可显著提高。从图 6 中可以看出,当 H_2O_2 分 6 次投加时,废水的处理效果好, COD 去除率可由一次性投加的 68.5% 提高到 88.8%, HMX 去除率可由 74.2% 提高到 91.58%。此时继续增加投加次数,处理效果没有进一步提升,处理效果反而略微下降,同时也会增大操作强度,这是因为 Fenton 反应时,若每次加入的 H_2O_2 过少,会使得 Fe^{2+} 与 H_2O_2 比例不合适,反应体系不能达到最佳的反应状态,不利于反应的进行。因此,实验条件下, H_2O_2 最佳的投加方式为每 15 min 投加一次,分 6 次进行。

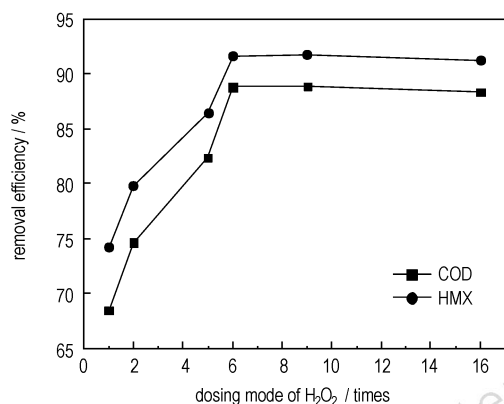


图 6 H_2O_2 投加方式 HMX 废水处理效果的影响

Fig. 6 Effect of dosing mode of H_2O_2 on the removal efficiency of HMX wastewater

上述结果表明,适宜的操作条件为: pH 值 3, 温度 $20\text{ }^\circ\text{C}$, H_2O_2 投加量 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 分 6 次等量投加, FeSO_4 投加量为 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 90 min。在此工艺条件下,对处理后的 HMX 废水进行 BOD 的测定,处理后的废水可生化系数 BOD/COD 由原水的 0.013 提高至 0.328,说明该废水为可生物降解废水,完全满足可生化处理的要求^[18]。

4 结 论

(1) Fenton 氧化法深度降解 HMX 生产废水适宜的操作条件为: pH 值 3、反应时间 90min、 FeSO_4 投加量 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 、 H_2O_2 投加总量 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 分 6 次等量投加, 时间间隔 15 min。

(2) 在适宜的操作条件下, HMX 生产废水的 COD 去除率可达 88.8%, HMX 去除率可达 91.58%, BOD/COD 由原水的 0.013 提高到 0.328, 达到可生化处理要求。

参考文献:

- [1] Agamemnon Koutsospyrosa, Julius Pavlovb, Jacqueline Fawcettbd, et al. Degradation of high energetic and insensitive munitions compounds by Fe/Cu bimetal reduction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 219-220: 75-81.
- [2] WANG Luo-xin, TUO Xin-lin, YI Chang-hai, et al. Ab initio calculations of the effects of H^+ and NH_4^+ on the initial decomposition of HMX [J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2008, 27: 388-393.
- [3] WEI Zhi-Xian, XU Yan-Qing, LIU Hai-Yan, et al. Preparation and catalytic activities of LaFeO_3 and Fe_2O_3 for HMX [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165: 1056-1061.
- [4] AN Fu-qiangn, FENG Xiao-qin, GAO Bao-jiao. Adsorption mechanism and property of a novel adsorption material PAM/ SiO_2 towards 2, 4, 6-trinitrotoluene [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168: 352-357.
- [5] 张丹, 郭伟男, 余江. 体相光催化处理有机废水新工艺 [J]. *化工学报*, 2011, 62(4): 1077-1083.
ZHANG Dan, GUO Wei-nan, YU Jiang. New photocatalytic reactor for treatment of organic wastewater [J]. *CIESC Journal*, 2011, 62(4): 1077-1083.
- [6] Kyung-Duk Zoh, Jeffrey I, et al. Treatment of hydrolysates of the high explosives hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine using biological denitification [J]. *Water Environment Research*, 1999, 71(2): 148-155.
- [7] 苏远波, 李清彪, 王远鹏, 等. 脉冲电源电解处理含氰含银电镀废水 [J]. *化工学报*, 2009, 60(9): 2308-2313.
SU Yuan-bo, LI Qing-biao, WANG Yuan-peng, et al. Silver recovery and cyanide removal from silver-plating wastewater using pulse-electrolysis [J]. *CIESC Journal*, 2009, 60(9): 2308-2313.
- [8] 常海, 吕效平. 超声降解四氯化碳与甲基橙混合废水的研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2011, 25(1): 155-160.
CHANG Hai, LV Xiao-ping. Degradation of carbon tetrachloride and methyl orange mixed wastewater by ultrasound [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2011, 25(1): 155-160.
- [9] Asher Brenner, Zeev Ronen, et al. Use of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine as a nitrogen source in biological treatment of munitions wastes [J]. *Water Environment Research*, 2000, 72(4): 469-475.
- [10] 王贵珍, 李丽欣, 李永真, 等. 毛竹活性炭制备及其对含苯酚废水

- 吸附的研究[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(4): 700-704.
WANG Gui-zhen, LI Li-xin, LI Yong-zhen, et al. Study on the preparation of bamboo activated carbon and its phenol adsorption properties[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2010, 24(4): 700-704.
- [11] Hyeongsu Che, Sun gjun Bae, Woojin Lee. Degradation of trichloroethylene by Fenton reaction in pyrite suspension[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185:1355-1361
- [12] Kaidar Ayoub, Sylvie Nélieu, Eric D. TNT oxidation by Fenton reaction: reagent ratio effect on kinetics and early stage degradation pathways[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173: 309-317.
- [13] Zoh K D, Stenstrom M K. Fenton oxidation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX)[J]. *Water Research*, 2002, 36(5): 1331-1341.
- [14] 朱宪, 姬文琦, 田玲, 等. 超(近)临界水氧化法降解炸药废水的工艺优化与动力学研究[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(6): 1058-1063.
ZHU Xian, JI Wen-qi, TIAN Ling, et al. The technology optimization and reaction dynamics of simulated explosive industrial wastewater degradation by super (Sub) critical water oxidation method[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2009, 23(6): 1058-1063.
- [15] 尹娟娟, 袁凤英, 宋伟冬, 等. 超声助 Fenton 试剂处理 HMX 炸药废水[J]. 火炸药学报, 2009, 32(1): 55-58.
YIN Juan-juan, YUAN Feng-ying, SONG Wei-dong, et al. Treatment of HMX wastewater with US/ Fenton technology[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(1): 55-58.
- [16] 李娴, 霍冀川, 叶旭. 纳米 TiO₂ 光催化降解梯恩梯和奥克托今的研究[J]. 含能材料, 2008, 16(4): 401-405.
LI Xian, HUO Ji-chuan, YE-Xue. Effects of nano-TiO₂ on photocatalytic degradation reaction of TNT and HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 401-405.
- [17] 白红娟, 张景林. 废水中微量残留炸药奥克托今、黑索今测定方法的研究[J]. 中国安全科学学报, 2003, 13(10): 38-40.
BAI Hong-juan, ZHANG Jing-lin. Study on method of determination of residual HMX and RDX in wastewater[J]. *China Safety Science Journal*, 2003, 13(10): 38-40.
- [18] 王丽娟, 林年丰, 齐翀, 等. 曝气微电解-絮凝工艺预处理啮啉废水[J]. 吉林大学学报(工学版), 2008, 38(6): 1501-1504.
WANG Li-juan, LIN Nian-feng, QI Zhong, et al. Pretreatment of pyrimidine wastewater by aerated micro-electrolysis and flocculation technique[J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2008, 38(6): 1501-1504.

Degradation of HMX Production Wastewater by Fenton Oxidation

JIAO Wei-zhou, GUO Liang, LIU You-zhi, LIU Wen-li, LI Jing, XU Cheng-cheng

(Research Center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Fenton oxidation method was adopted to degrade the HMX production wastewater. Effect of H₂O₂ concentration, pH value, FeSO₄ concentration, temperature, reaction time and dosing mode of H₂O₂ on the removal efficiency of HMX and COD (chemical oxygen demand) were investigated. Results show that the suitable parameters are pH=3, temperature 20 °C, dosing concentration of H₂O₂ 2 mol · L⁻¹, six times dosing mode, FeSO₄ concentration 0.05 mol · L⁻¹, the reaction time 1.5 h. Under this conditions, the COD removal rate and HMX removal rate separately reaches 88.8%, 91.58%. The BOD(biochemical oxygen demand)/COD of the HMX wastewater increases from 0.013 to 0.328, which meets the requirements of biochemical treatment.

Key words: environmental chemistry; Fenton oxidant; HMX wastewater; chemical oxygen demand(COD); removal efficiency

CLC number: TJ55; X13; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.020