

文章编号: 1006-9941(2003)04-0201-04

# TNT 废水的 O<sub>3</sub> 氧化处理的试验研究

吴耀国, 赵大为

(西北工业大学化学工程系, 陕西 西安 710072)

**摘要:** 为研究臭氧(O<sub>3</sub>)对2,4,6-三硝基甲苯(TNT)废水的处理功效及其影响因素的作用规律,在控制影响因素水平的条件下,向TNT废水连续通O<sub>3</sub>进行试验,采样分析TNT浓度、COD等。结果表明,O<sub>3</sub>氧化TNT主要有O<sub>3</sub>与污染物的直接反应,及由O<sub>3</sub>引发产生的·OH与污染物的间接反应两种,两者对TNT降解的贡献受控于pH值;对pH<8的TNT废水,O<sub>3</sub>氧化可形成三硝基苯化合物(除TNT之外)等副产物,并引起浓度的积累,而对pH=11为废水,则未观测到此现象;提高废水的pH值、降低TNT浓度及添加缓冲溶液均利于O<sub>3</sub>氧化效率的提高。可见,对于pH值较高、浓度较低的TNT废水,利用单独O<sub>3</sub>氧化法处理是可行的。

**关键词:** 环境化学; 炸药废水; 废水处理; O<sub>3</sub>氧化技术; TNT; 去除率

**中图分类号:** X131.2

**文献标识码:** A

## 1 引言

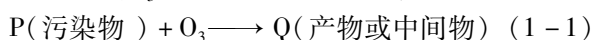
兵器弹药装药工业废水含TNT(梯恩梯)、DNT(地恩梯)、RDX(黑索今)等污染物。这些污染物含能高、爆炸性强、化学性质稳定、毒性大<sup>[1]</sup>,对生物甚至有致癌性<sup>[2]</sup>。目前许多水体、土壤已遭受它们的污染,并通过多种途径危害人类及生态<sup>[3]</sup>。TNT等炸药废水的预防与治理,受到人们的关注。

臭氧(O<sub>3</sub>)以其较高的氧化性,在难降解有毒污染物的处理中受到了特别的关注<sup>[4,5]</sup>。可研究发现<sup>[6,7]</sup>,O<sub>3</sub>氧化法对TNT的去除效率不高,不能将TNT彻底降解,故不宜仅用臭氧进行TNT炸药废水的处理。但从O<sub>3</sub>技术的发展与应用效果来看,不宜单独处理TNT炸药废水的结论很值得商讨。本文在分析O<sub>3</sub>作用原理的基础上,通过试验研究O<sub>3</sub>对TNT废水的处理功效及其影响因素等,探索O<sub>3</sub>对TNT降解及其影响因素的作用规律,为O<sub>3</sub>氧化技术在含TNT等炸药废水中的运用提供科学依据。

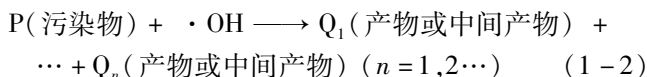
## 2 O<sub>3</sub> 氧化技术的作用原理

O<sub>3</sub>是强氧化剂(氧化还原电位2.07V),其氧化能力在天然元素中仅次于氟,常采用其处理难降解有

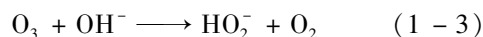
机污染物。O<sub>3</sub>氧化降解污染物主要有两种途径<sup>[5]</sup>:(1)直接反应(O<sub>3</sub>与有机物直接反应):



和(2)间接反应(·OH与有机物进行氧化反应):



实际上,(1-2)式的反应是经过O<sub>3</sub>与氢氧根离子等的作用形成·OH后才发生的:



·OH为自由基(氧化还原电位2.80V)<sup>[8]</sup>,其氧化性强于O<sub>3</sub>, (1-2)式对污染物不具有选择性,同时反应速率及反应的彻底性也优于(1-1)式<sup>[9]</sup>。也就是讲,提高溶液的pH值,利于(1-2)~(1-4)式的进行,提高O<sub>3</sub>氧化的处理效率。

## 3 试验部分

### 3.1 试验方法

#### 3.1.1 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。

#### 3.1.2 试验仪器、设备与试验过程

试验仪器、设备主要有: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)、小型水泵,曝气设备(自制)等。

收稿日期: 2003-05-23; 修回日期: 2003-07-03

基金项目: 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(后),副教授,主要从事水环境科学与工程的教学与科研工作。

试验过程:将各反应装置通过硅胶管连接(图1),用泵将模拟废水(5 L)一次性输送到反应器中,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)从取样口取出约20 mL的水样进行分析。水样如不能2 h内分析,需冷藏保存。

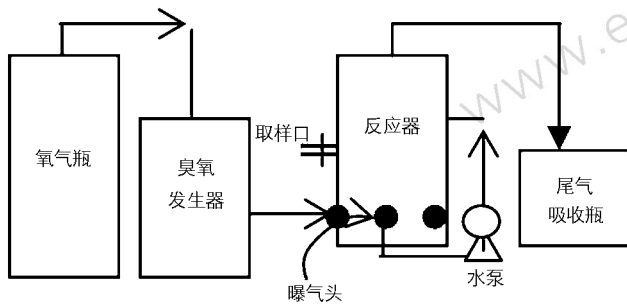


图1  $O_3$ 氧化技术处理TNT废水试验装置示意图

Fig. 1 Sketch of TNT-wastewater treatment test system

试验过程中 $O_3$ 浓度及通量为 $3.0146 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $0.05 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。

### 3.2 分析测试技术

TNT测定采用国家标准(GB/T 13903-95)分光光度法<sup>[10]</sup>。化学需氧量(COD)测定采用重铬酸钾容量法<sup>[11]</sup>。三硝基苯化合物(TNT、三硝基苯和2,4,6-三硝基苯甲酸等)浓度的测定采用氯代十六烷基吡啶光度法<sup>[11]</sup>。 $O_3$ 浓度的测定采用化学碘量法<sup>[12]</sup>。

## 4 结果分析

### 4.1 $O_3$ 、 $H_2O_2$ 及 $O_2$ 的处理效果

分别采用连续投加的方式,利用 $O_3$ 、 $H_2O_2$ 及 $O_2$ 处理TNT废水,TNT浓度为 $30.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,pH值为7.53,室温约 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,结果如图2。

从图2中可见,仅 $O_3$ 可明显的降解TNT及COD,而且处理效果随时间的延长呈增加之势,但 $H_2O_2$ 、 $O_2$ 则几乎没有任何功效。试验用模拟废水是由分析纯TNT与实验室自来水配制而成,照理讲,废水中COD的主要来源于TNT。因而,假设废水中TNT被 $O_3$ 完全彻底降解的话,那么废水中TNT与COD的降解应该是一致的。可图2显示,试验结果并非如此,如 $O_3$ 反应2 h时,TNT的去除率为22%,而COD的去除率为15%;反应10 h时,TNT的去除率为84%,而COD的去除率为67%。表明, $O_3$ 并未能使TNT彻底降解,

而是发生存在形式的转化,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。TNT浓度为 $63.69 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 废水的 $O_3$ 氧化试验规律仍同图2。

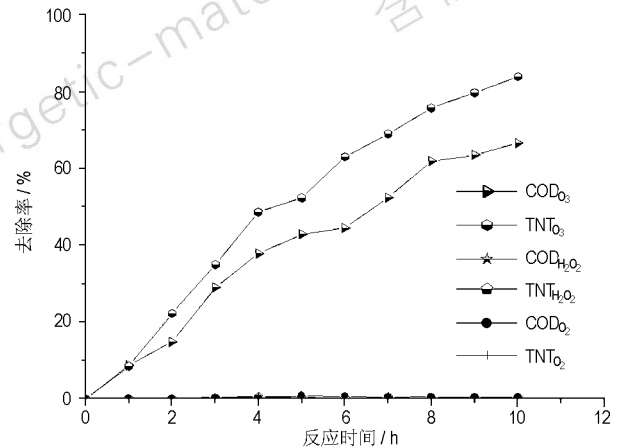


图2  $O_3$ 、 $O_2$ 、 $H_2O_2$ 降解TNT、COD的比较

Fig. 2 Comparison of the capabilities of  $O_3$ ,  $O_2$ ,  $H_2O_2$  in degrading TNT and COD

### 4.2 中间产物的变化

已有研究发现<sup>[5, 13]</sup>,TNT在降解过程中主要形成2,4,6-三硝基苯甲酸、2,4,6-三硝基苯酚、1,3,5-三硝基苯等中间产物。根据研究目的,在TNT浓度为 $30.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,pH值为7.53,室温约 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下的试验中,监测了三硝基苯化合物(除TNT之外)的总浓度,结果见图3。

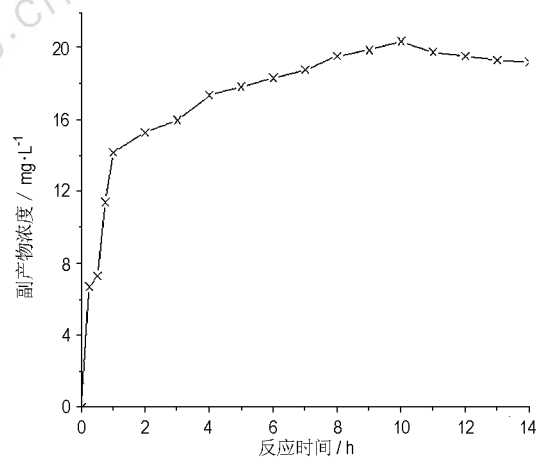


图3 pH为7.53时,臭氧化过程中副产物浓度变化

Fig. 3 Concentration of by-products in the wastewater treatment by  $O_3$  in pH7.53

由图3可见,在 $O_3$ 反应过程中,三硝基苯化合物

(除 TNT 之外)浓度总体上呈增加之势,与上文中的推测是一致的。图 3 同时也表明,反应中产生的某些副产物比 TNT 本身抗氧化能力还强、还难降解。可见 TNT 废水的 O<sub>3</sub> 氧化处理不能简单地以 TNT 浓度为判断标准,还应兼顾 COD 指标。

但当溶液的 pH 值为 11 时,副产物产生情况与溶液为中性或酸性时大不一样(图 4)。由图 4 可见,副产物的产生主要集中在反应的刚开始阶段,随着反应的进行,副产物的浓度迅速下降,并维持在较低的水平上。这主要是因为前者 TNT 降解以(1-1)式为主,后者以(1-2)式为主,而(1-2)式的反应速率、对污染物降解的彻底性等都优于(1-1)式,并对污染物不具选择性<sup>[14]</sup>。

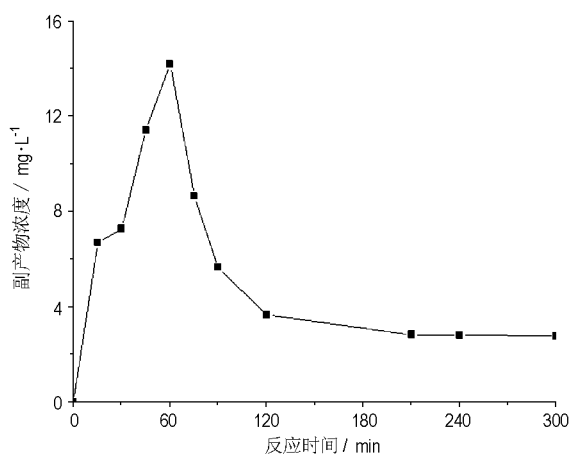


图 4 pH 为 11 条件下,臭氧化过程中副产物浓度变化  
Fig. 4 Concentration of by-products in the wastewater treatment by O<sub>3</sub> in pH11

#### 4.3 TNT 浓度对 O<sub>3</sub> 氧化效率的影响

分别在 TNT 浓度为 117.38, 63.69, 30.12 mg·L<sup>-1</sup> 的废水臭氧化处理试验,结果见图 5。由图 5 可见, TNT 浓度对臭氧化去除率影响明显:如浓度分别为 117.38, 63.69, 30.12 mg·L<sup>-1</sup> 的 TNT 废水,在 4 h 时相应的去除率为 23.22%、39.25% 和 48.62%,表现为随浓度的升高, O<sub>3</sub> 氧化去除效率降低。这很可能是因为,随浓度的升高, O<sub>3</sub> 与 TNT (目标污染物) 的摩尔比减小,单个 TNT 分子与 O<sub>3</sub> 之间的碰撞几率也相应的减少,因而提高臭氧浓度或降低 TNT 浓度,即增加 O<sub>3</sub> 与 TNT (目标污染物) 的摩尔比利于臭氧法去除效率的提高,这与已有研究成果是一致的<sup>[7, 9]</sup>。

#### 4.4 溶液的初始 pH 值对 O<sub>3</sub> 氧化效率的影响

对 TNT 浓度为 47.78 mg·L<sup>-1</sup> 的废水,用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

或 NaOH 将体系的 pH 值分别调整到 3, 5, 7 和 12, 在用 1 000 ml 的烧杯中进行 1h 的 O<sub>3</sub> 氧化反应,结果见图 6。从图 6 可见, pH 值对 TNT 的 O<sub>3</sub> 氧化效率影响明显:随溶液 pH 值升高, TNT 的 O<sub>3</sub> 氧化去除率增加。这与前文的分析是相吻合,也与前人关于 pH 对 O<sub>3</sub> 氧化能力的研究成果是一致的<sup>[13]</sup>。

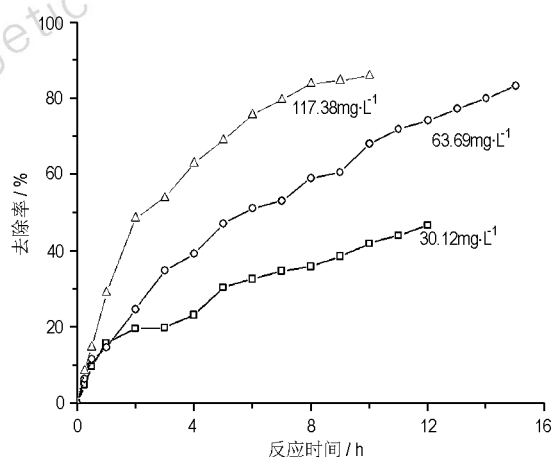


图 5 TNT 浓度对臭氧化效率的影响  
Fig. 5 TNT concentration effect on the efficiency of the water treatment by O<sub>3</sub>

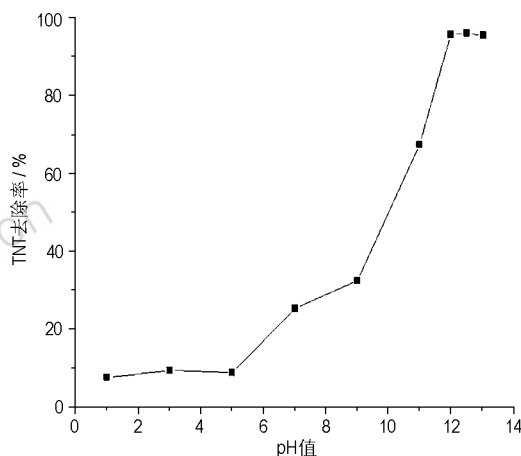


图 6 pH 值对 TNT 去除率的影响  
Fig. 6 pH effect on the removal of TNT

#### 4.5 缓冲溶液对 TNT 废水处理效果的影响

试验过程中,我们注意到,随 O<sub>3</sub> 氧化反应的进行, TNT 降低的同时(图 7),溶液的 pH 值也不断降低,如 TNT (50.34 mg·L<sup>-1</sup>) 废水 O<sub>3</sub> 氧化过程中 pH 变化如表 1。由表 1 可见,在 3 h 反应期间,反应体系的 pH 值从 10.67 降到 6.52。

由于 pH 对 O<sub>3</sub> 氧化去除 TNT 的效率有显著影响,

为更深入研究反应规律,需对体系的 pH 值进行稳定。为此,加入  $12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{BO}_4$  和  $12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  缓冲溶液到  $50.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 TNT 废水,进行  $\text{O}_3$  氧化处理试验,结果见图 7 与表 1。由表 1 可见,加缓冲溶液的体系,在反应过程中 pH 值从 9.83 降到 9.71,变化不大。对于 TNT 的降解程度,加缓冲溶液的体系明显高于未加缓冲溶液的体系(图 7),反应 3 h 后,TNT 的去除率分别为 99.54% 和 75.09%。可见由于加缓冲溶液使得体系的 pH 值保持较高水平,从而保证反应速率维持在一个较高的水平。

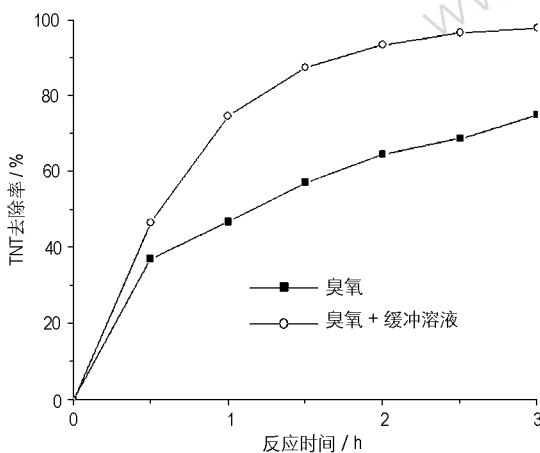


图 7 缓冲溶液对 TNT 去除率的影响

Fig. 7 Effect of pH buffer on TNT degradation by  $\text{O}_3$

表 1 两种体系中  $\text{O}_3$  氧化 TNT 过程中 pH 变化

Table 1 Varies of pH in conditions with or without pH buffer during TNT degradation by  $\text{O}_3$

反应时间 /h	pH (无缓冲溶液)	pH (有缓冲溶液)
0	10.76	9.83
0.5	7.96	9.79
1.0	7.31	9.81
1.5	7.14	9.75
2.0	7.00	9.74
2.5	6.80	9.74
3.0	6.52	9.73

## 5 结论

(1) 臭氧降解污染物主要有臭氧同污染物直接反应及由臭氧与溶液中其他离子所产生的  $\cdot\text{OH}$  同污染物的间接反应两种方式完成,但两者对降解污染物的贡献主要受溶液 pH 值控制,在酸性环境中,以直接反应为主;在碱性环境中以间接反应为主。

(2)  $\text{O}_3$  氧化 TNT 过程中,可能产生比 TNT 本身稳定性更好、抗  $\text{O}_3$  氧化的副产物,在反应过程中发生积累作用。因而在评价 TNT 废水的处理效果时不仅以 TNT 浓度,还要以 COD 等指标。

(3) 提高废水的初始 pH 值、降低 TNT 浓度以及添加缓冲溶液等均利于 TNT 废水的  $\text{O}_3$  氧化处理效率的提高。

(4) 对于 pH 值较高、浓度较低的 TNT 废水,利用  $\text{O}_3$  氧化法处理应是可行的。

## 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] Hawari J, Beaudet S, Halasz A, et al. Microbial degradation of explosives: biotransformation versus mineralization [J]. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2000, 54: 605-618.
- [3] Robidoux P Y, Bardai G, Paquet L, et al. Phytotoxicity of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) in spiked artificial and natural forest soils [J]. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2003, 44, 198-209.
- [4] 钟理,陈建军. 高级氧化处理有机污水技术进展[J]. 工业水处理,2002,22(1): 1-4.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [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.
- [8] Li K Y, Kuo C H. A kinetic study of ozone-phenol reaction in aqueous solutions [J]. AIChE, 1979, 25: 583-605.
- [9] 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.
- [10] GB/T13903-92, 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.
- [11] 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.
- [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.

(下转 208 页)

## Unsymmetrical Dimethylhydrazine Wastewater Treatment by Catalytic Reduction Process

WANG Xuan-jun, LIU Xiang-xuan, WANG Ke-jun, HUANG Xian-xiang

(Xi'an Institute of high technology, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** This paper studies the treatment of unsymmetrical dimethylhydrazine wastewater in Ni-Al-OH<sup>-</sup> system by catalytic reduction process. The reasonable technological conditions are acquired by orthogonally designed experiments. The results indicate that Ni hydrogenolysis has reliable, quantitative and efficient degradation potentiality and the catalytic reduction process holds considerable promise as a new approach to prevent environmental contamination by unsymmetrical dimethylhydrazine.

**Key words:** environmental chemistry; unsymmetrical dimethylhydrazine; wastewater; catalytic reduction process

(上接 204 页)

[13] Bin A K, Machniewski, P Sakowicz, et al. Degradation of nitroaromatics (MNT, DNT and TNT) by AOPs, Ozone [J]. Science and Engineering, 2001, 23(5): 343 - 349.

[14] 孙贤波, 赵庆祥, 曹国民, 等. 高级氧化法的特性及其应用[J]. 中国给水排水, 2002, 18(5): 33 - 35.

## Experimental Studies on the Degradation of TNT-containing Wastewater by Ozone Oxidization

WU Yao-guo, ZHAO Da-wei

(Dep. Chem. Eng., Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** The efficacy and the affecting factors of ozone oxidization for TNT-containing wastewater were studied. The related experiments were carried out by inletting continuously O<sub>3</sub> into the water under the conditions that the affecting factors were controlled in levels. The concentration of TNT and the COD value of the wastewater were monitored during the process of oxidization. The reactions involved in the wastewater treatment include direct and indirect oxidization ones. The former consists of the reaction between O<sub>3</sub> and the pollutants, while the latter is the one of hydroxyl radical with the pollutants, which is caused by O<sub>3</sub>. Both of the reaction's contributions to the degradation of TNT depend on the pH value of wastewater. During the ozone oxidization of TNT, trinitrobenzene-like by-products (except TNT) were formed and accumulated in the wastewater with pH below 8, but in the wastewater with pH = 11, these by-products were not monitored. Rising pH, lowering TNT concentration and adding pH buffer are useful measures to increase the TNT removal efficiency by ozone oxidization. Therefore, ozone oxidization process is expected to be suitable for treating the TNT wastewater with higher pH and lower concentration of TNT.

**Key words:** environmental chemistry; explosives wastewater; wastewater treatment; ozone oxidization; 2,4,6-trinitrotoluene; removal efficiency