

文章编号:1006-9941(2022)10-1055-14

芳香族硝基化合物废水处理的研究进展

唐婷婷,赵平,金波

(西南科技大学 材料与化学学院 环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010)

摘要: 芳香族硝基化合物中的硝基苯、硝基甲苯、二硝基苯酚等都是炸药的主要成分,除了它们本身的爆炸性和危险性,还具有高稳定性及高毒性,对人类健康、土壤、水源及生态环境都会造成极大的危害。本研究介绍了目前芳香族硝基化合物废水处理技术的现状,依据物理处理、化学处理和生物降解三种处理方法,进行了各种技术优缺点的总结,并展望了发展趋势。三种处理方法中物理处理法存在潜在的二次污染风险,生物降解法时间成本较高,故认为化学处理法是最具发展前景的方法,其中的光催化法仅借助太阳光就可高效降解芳香族硝基化合物废水,具有绿色环保、节能等优点,虽该方法还未运用到实际应用中,但可将其他处理技术与光催化法联合应用,达到取长补短、相得益彰的效果。

关键词: 芳香族硝基化合物废水;炸药;毒性;降解;进展

中图分类号: TJ55; O61

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022138

0 引言

芳香族硝基化合物是指结构中含有苯环且连有一个或者多个硝基官能团的有机分子^[1],由于 $-\text{NO}_2$ 上的N原子处于氧化态(III),能够作为氧化剂,快速产生大量的能量,所以其中大部分物质都属于爆炸物。除了制备炸药,芳香族硝基化合物还能用于有机颜料、杀虫剂、除草剂、医药、香料、合成纤维、塑料和纺织等领域^[2]。因硝基的吸电子作用,苯环上的电子云密度低,形成了具有离域效应的大 π 键,所以芳香族硝基化合物具有较高的稳定性,很难被有机体矿化或自我分解。又因具有较高的爆炸性及毒性^[3],芳香族硝基化合物是土壤、水体和大气中最常见的污染物,对生物及人类健康都有极大的危害^[4]。例如,硝基苯(Nitrobenzene, NB),其毒性是其他化合物的20~30倍,可通过呼吸道、皮肤等途径进入人体,长期接触后会导致中毒性肝炎等疾病,严重时会导致死亡。因此,我国制定了严格

的工业废水排放标准:一级、二级和三级废水中NB含量分别不超过 $2, 3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,并且要求饮用水和地表水中NB含量不超过 $0.017 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。NB的化学性质较为稳定,常规的加成取代反应很难发生在苯环上,导致一般的处理技术很难有效降解硝基苯^[5]。但由于硝基是弱氧化基团^[6],国内外许多研究者通过富集培养等技术发现了许多能降解NB的微生物^[7];2,4-二硝基苯酚(2,4-Dinitrophenol, 2,4-DNP)属于原浆毒,高热可放出有毒气体,并且其能经口、呼吸道和皮肤被人体吸收,致使头痛、皮肤发紫等症状,严重时导致肝肾损害和癌症,严重威胁人类健康;对硝基苯酚(*p*-nitrophenol, PNP)既是酚类化合物又是硝基芳香族化合物,具有强烈刺激性和腐蚀性,可导致人皮肤、眼或粘膜的严重损害,其蒸气会引起神经衰弱综合症、头痛、呕吐等,并且对动物的中枢神经和迷走神经末梢有刺激作用及抑制作用;2,4-二硝基甲苯(2,4-dinitrotoluene, 2,4-DNT)是制造三硝基甲苯的重要中间产物,该物质对人和生物有致癌性,对环境和生态有很大的破坏作用;三硝基甲苯(Trinitrotoluene, TNT)对人体肝、眼、心、肾等器官具有毒性作用,且人类吸入TNT可引起肝脏疾病、再生障碍性贫血和白内障,致死剂量仅为1~2 g。其降解产物会间接地氧化并损伤哺乳动物的DNA,引起生殖系统中毒,并且

收稿日期:2022-05-25;修回日期:2022-08-06

网络出版日期:2022-09-07

基金项目:国家自然科学基金(21875192)

作者简介:唐婷婷(1998-),女,硕士研究生,主要从事光催化研究。e-mail:1604066418@qq.com

通信联系人:金波(1982-),男,教授,博士生导师,主要从事含能材料研究。e-mail:jnbo0428@163.com

引用本文:唐婷婷,赵平,金波.芳香族硝基化合物废水处理的研究进展[J].含能材料,2022,30(10):1055-1068.

TANG Ting-ting, ZHAO Ping, JIN Bo. Research Process of Aromatic Nitro Compounds Wastewater Treatment[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(10):1055-1068.

TNT 浸入土壤后会与土壤中的几种主要化合物相互作用,增加土壤中有机质的浓度,且 TNT 的降解产物易在土壤中固结,难以回收,对环境造成深远的危害。所以芳香族硝基化合物废水的处理是与人类健康休戚相关的问题。为此,本研究系统归纳了现阶段国内外对芳香族硝基化合物废水处理的研究进展,探讨了芳香族硝基化合物废水处理技术的发展趋势,以推动新型处理技术的研发。

1 研究现状

1.1 物理处理法

1.1.1 吸附法

吸附法是利用多孔性固体(吸附剂)吸附污水中某种或几种污染物(吸附质),以回收或去除这些污染物,从而使污水得到净化的方法。将污染物与水分离的固体物质称为吸附剂,其一般具有较大的表面积和较小的毛细孔等特点。较大的表面积可以与杂质充分接触,较小的毛细孔具有很强的吸附能力,因此吸附剂可以较强的吸附杂质,达到净化水的目的。常见的吸附剂主要有活性炭、活性炭、树脂及一些经改性后的吸附剂等。

早在 1993 年,朱永安等^[8]就选用活性炭对酸性含苯胺类、硝基苯类废水进行吸附实验,结果表明用活性炭吸附法处理这 2 类废水是可行的。Salimi 等^[9]通过活化干燥的丝瓜制备了活性生物炭(图 1),显著改善了活性生物炭的表面性质,增加了比表面积,并利用该生物炭进行了 PNP 吸附实验,发现在最佳条件下,其最大吸附容量可达到 $436.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。同时,发现使用后的生物炭在进行再生后仍可重复使用至少 3 次,证明该生物炭具有良好的稳定性。



图 1 干丝瓜制备活性炭^[9]

Fig.1 Preparation of activated carbon from dried papaya^[9]

Zhang 等^[10]经过实验发现,褐煤中的活性焦在 3 h 内可通过吸附法除去 TNT 红水中 64.8% 的有机碳,并且对 2,4-二硝基甲苯-3-磺酸盐和 2,4-二硝基甲苯-5-磺酸盐的去除率分别为 80.5% 和 84.3%。与之相似,Bui 等^[11]将微波辐射与氮离子流结合,将吸附

TNT 的活性炭再生效率提升至 95.26%,提高了活性炭处理芳香族化合物的经济性。

李广伟等^[12]利用树脂吸附剂对硝基苯废水处理进行了研究,通过静态动力学实验可知,树脂吸附剂对硝基苯废水具有良好的吸附性能,吸附速率较快,在 2 h 内就可到达吸附平衡。

Leboda 等^[13]通过活化炭化树脂制备了 4 种具有不同结构特征的活性炭,发现经过处理后的树脂表现出良好的吸附结果,对炸药废水的吸附值均可达到 75.4%。

葛渊数等^[14]用阳离子表面活性剂 CTMAB、非离子表面活性剂 Triton X-100 及其混合物改性膨润土制得了一系列单阳离子、单非离子、阳-非离子有机膨润土并研究了它们对水中硝基苯的吸附性能。结果表明经阳-非离子改性的膨润土对水中硝基苯的吸附能力显著高于单改性剂。

Mahmoud 等^[15]采用水热法合成了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米材料,再与 3-氯丙基三甲氧基硅烷结合,制备了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -硅烷 Cl 纳米吸附剂。实验表明该吸附剂对 2-氨基-3-硝基吡啶 (2A3NP) 的最大吸附率为 83.96%~88.57%;对自来水、海水和废水样品中 4-硝基苯胺和 2A3NP 的吸附率可达到 $96.85\sim 99.06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

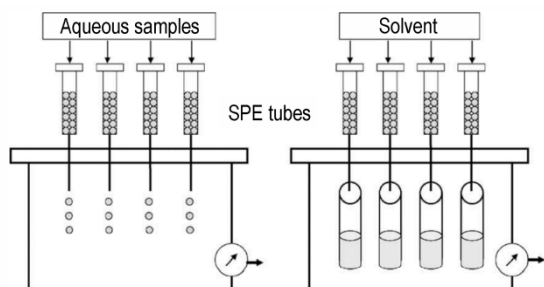
Maureen 等^[16]利用低成本的磁铁矿和有机植物提取物合成了磁铁矿纳米颗粒,进行了硝基芳香族爆炸化合物的吸附性能研究,实验证明其对硝基芳香族爆炸化合物的最大吸附量可达到 $282 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。吸附性能顺序为:2-硝基甲苯>3-硝基甲苯>4-硝基甲苯>硝基苯>2,6-二硝基甲苯>1,3-二硝基苯。

1.1.2 萃取法

萃取是利用溶质在不同溶剂中具有不同溶解度或分配系数,使溶质从一种溶剂转移至另一种溶剂中,从而达到分离提纯的目的。溶剂萃取芳香族硝基化合物过程,是通过选择合适的萃取剂在萃取作用下将水中的芳香族硝基化合物转移至有机相中,从而达到净化水体的目的,流程如图 2 所示^[17]。

Tompkins 等^[18]采用具有疏水性的微孔聚丙烯空心纤维组件,通过膜萃取技术,从稀水溶液中选择性地将有机污染物(对硝基苯酚)萃取到有机溶剂(1-辛醇)中,其研究表明,用膜萃取技术从极稀废水中选择性地去除有机溶质是一种技术上可行的方法。膜使用寿命的较长或膜成本的相对较低,表明该工艺未来在经济上的可行性。

Homeira 等^[19]采用分子印迹聚合物(MIP)与分散液-液微萃取(DLLME)相结合的方法,对废水样品中的

图2 萃取法示意图^[17]Fig.2 Schematic diagram of extraction method^[17]

3-硝基甲苯(3-NT)进行超富集。当用不同体积的标准溶液(25、50、100、150 mL和250 mL)处理废水时,发现其对3-NT去除率可达34%~42%,该方法去除率是其他方法的10倍。

Nikita等^[20]利用油酸(OA)将磁性 Fe_3O_4 功能化,采用本体聚合法成功合成了磁性分子印迹聚合物(MIP),在不同pH值、聚合物量、接触时间和浓度下对NAC的结合进行了批量吸附研究,发现在最佳吸附条件下,吸附顺序为:2,4-DNT>2-NT>NB。在水样中对2,4-DNP、NB和2-二硝基甲苯的回收率分别为82.7%、88.1%和82.0%,意味着其可以成为提取硝基芳香族化合物潜在的萃取剂。

综上所述,物理处理方法可分为吸附法、萃取法。物理处理方法虽然具有操作简单及反应快速的优点,但存在工艺流程复杂、处理成本高、二次污染严重等缺点。吸附法一般应用于废水的预处理阶段,主要是利用固体催化剂对污染物进行吸附,达到与水分离的目的,该方法操作简便、成本低廉,但可能存在二次污染等问题;萃取法应用于废水的深度处理阶段,利用萃取法能够将污染物与水分离,且不会存在二次污染等问题,但萃取法花费的时间成本以及经济成本较高。所以现有物理处理方法往往不能经济环保的的处理废水,新型物理处理技术的研发迫在眉睫。

1.2 化学处理法

1.2.1 光催化

光催化法是当入射光子的能量大于或等于禁带宽度时,半导体发生电子跃迁,形成氧化还原电子-空穴对,可进一步反应生成氧化能力强的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$,从而氧化降解有机物,该方法具有绿色环保且节能高效等优点(图3)。

(1) TiO_2

TiO_2 是传统研究最多的光催化剂,对芳香族硝基化合物也较好的降解性能,不但能将NB还原为氨基

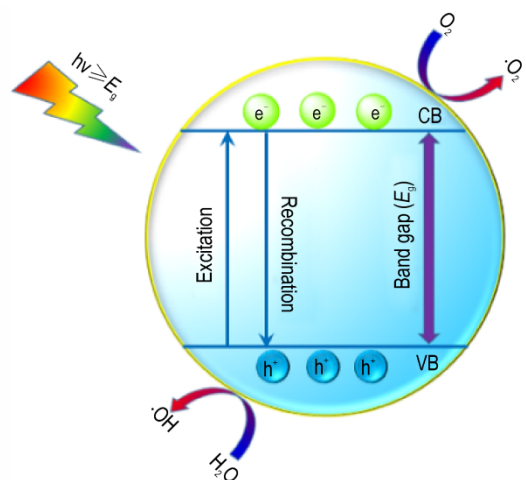
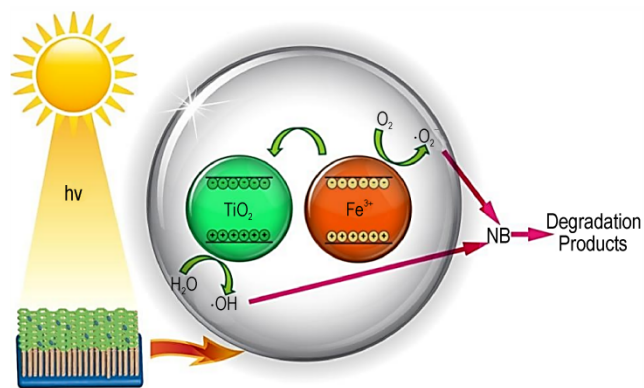


图3 光催化反应的机理图

Fig.3 Mechanism diagram of photocatalytic reaction

苯^[21]或苯胺^[22],还能将其完全矿化。Zhang等^[23]利用 Fe^{3+} 掺杂的 TiO_2 ,制备了 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 纳米管,对比纯 TiO_2 ,该纳米管不论是在紫外光(UV)还是在可见光下对NB的光催化降解效率均有所提高(图4)。相似的,Yu等^[24]合成了N掺杂 TiO_2 纤维,将NB($30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的降解效率提高到89.34%。Ayati等^[25]认为纳米金可以作为 TiO_2 的电子捕获剂,并且磷酸与 TiO_2 之间具有协同作用,由此制备了纳米金/磷钨酸/ TiO_2 三元复合物,研究发现,与纯 TiO_2 相比,复合物对NB(40)的降解速率提高了4倍。Jo等^[26]用石墨碳改性 TiO_2 ,在提高催化剂对污染物吸附性的同时,将NB(50)在4 h紫外光下的降解效率提高至96%。

图4 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 纳米管的光催化机理^[23]Fig.4 Photocatalytic mechanism of $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ nanotubes^[23]

苏俊霞等^[27]利用溶胶-凝胶法制备了普通型、 TiO_2 (PEG)多孔型及 TiO_2 (脲醛)多孔型三种表面形貌在 $440\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $490\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $540\text{ }^\circ\text{C}$ 三种焙烧温度下的9种 TiO_2 纳米粉体。这九种不同的催化剂进行TNT降解处理时,发现9种 TiO_2 催化剂虽体现出不同活性,但彼此差

别不大。其中在温度 490°C 时,催化活性最高。

王起伟等^[28]用硅藻土提高了 TiO₂ 对 TNT 的吸附作用,并在紫外光照 6 h 下将 TNT 的降解效率提高到 91.44%。刘文辉等^[29]发现煅烧后的 TiO₂ 粉末在 30 min 紫外光照下对 TNT 的光催化降解效率几乎达到 100%。虽然 Ag 掺杂对 TiO₂ 粉末光降解性能的影响不大,但却能促进 BiGeO₅、AgCl/ZnCo₂O₄ 及 AgBr/Cu₂O 等光催化剂对 TNT 的降解性能。程可可等^[30]用尿素为 N 源、硫脲为 S 源,在基于 Fe 掺杂 Ti 的过氧化配合物前驱体基础上,原位制备了由 Fe、N 及 S 元素掺杂的 TiO₂,他们认为 N 取代 O 进入 TiO₂ 的晶格、S 取代 O 或者 Ti 进入晶格、Fe³⁺ 取代 Ti⁴⁺ 进入晶格中,可将纯 TiO₂ 的光响应边界移至可见光范围,使其对 TNT 的降解效率从 52% 提高到 91.5%。相似地, Pourtedal 等^[31]利用 Zr 及 N 掺杂的方式将 TiO₂ 的吸收边红移至可见光区,使得所制备的样品对 TNT 的降解常数提高了 2.75 倍。

冯国奇等^[32]发现铋离子掺杂能影响 TiO₂ 表面的空间电荷层厚度,使得空间电荷层载流子分离效率提高,因此对 2,4-DNT(二硝基甲苯)的光降解效率从 82.05% 提高到了 91.26%。尚海茹等^[33]将多金属氧酸盐 H₃PW₁₂O₄₀ 和 H₄SiW₁₂O₄₀ 分别作为高效的电子受体,以此提高 TiO₂ 颗粒光生载流子分离效率。实验表明,经 H₃PW₁₂O₄₀ 和 H₄SiW₁₂O₄₀ 改性后的 TiO₂ 降解反应速率常数与原 TiO₂ 相比分别提高了 1.72 倍和 1.73 倍。Sepahvand 等^[34]通过引入 SiO₂ 钝化层,减少磁性 CoFe₂O₄ 对 TiO₂ 的不利影响,制备了 CoFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ 核-壳-壳三元复合物。该复合物在 150 min 紫外光照下能完全降解 2,4-DNT(0.25 g·L⁻¹)(图 5)。

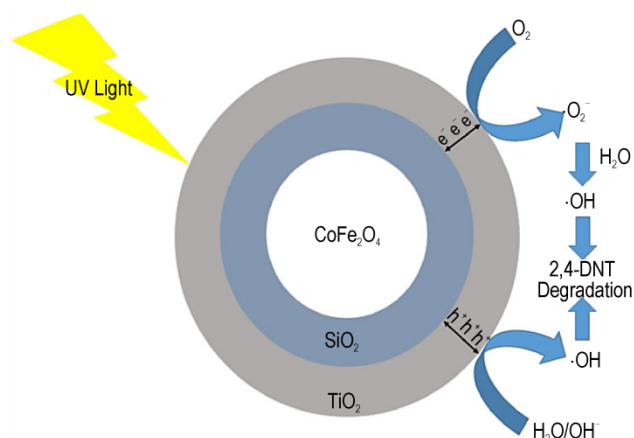


图 5 CoFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ 纳米颗粒降解 2,4-DNT 示意图^[34]
Fig.5 Schematic diagram of 2,4-DNT degradation by CoFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ nanoparticles^[34]

赵令晖等^[35]利用 In₂S₃ 的窄带隙及 Ag 的表面等离子体共振效应以拓宽 TiO₂ 纳米管的光谱响应范围,使其对 2,4-DNP 去除率从 42.2% 提高至 95%。张旭红等^[36]通过简单的溶液浸泡和电沉积工艺,制备了 CuO 纳米片和 Ag 纳米颗粒共修饰的 TiO₂ 纳米管阵列(图 6)。在模拟太阳光照射下,Ag/CuO/TiO₂ 三元光催化剂完全降解 2,4-DNP(10 mg·L⁻¹)仅需要 80 min,降解速率分别是 TiO₂ 纳米管、CuO/TiO₂ 和 Ag/TiO₂ 的 2.0、1.5 和 1.2 倍,并且具有高度的重复可用性。TiO₂ 的磁化会提高自身的光催化降解效率,所以 MirzaHedayat 等^[37]用碳纳米材料复合以提高其光催化性能,由此制备了 Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂/rGO 核-壳光催化剂。在 30 min 的光照时间内,复合光催化对 2,4-DNP(40 mg·L⁻¹)降解效率可达到 88.84%。

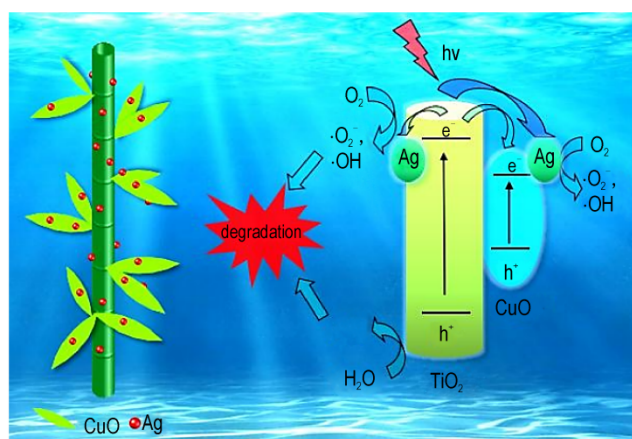


图 6 Ag/CuO/TiO₂ 光催化剂降解机理示意图^[36]

Fig.6 Ag/CuO/TiO₂ photocatalyst degradation mechanism diagram^[36]

Shukla 等^[38]合成了纳米 TiO₂,在光照 7 h 后 TiO₂ 对 2,4-DNP 的去除率达到 70%。为了提高 TiO₂ 对目标污染物的选择性,周响响等^[39]采用分子印迹技术,制备了巯基功能化的 TiO₂ 分子印迹复合材料。实验结果表明,与纯 TiO₂ 相比,复合物对 2,4-DNP 的吸附、降解和总去除率等均有所提高。梁文珍等^[40]用 SiO₂ 气凝胶对 TiO₂ 光催化剂进行改性,制备了 SiO₂ 气凝胶/TiO₂ 复合光催化剂,光催化剂光照 30 min 后,对 2,4-DNP 降解效率可达到 99.6%。此外,与其它半导体复合以提高 TiO₂ 的光生载流子分离仍是研究的重点。张锋等^[41]制备的 TiO₂/Al₂O₃ 复合微球在紫外灯下反应 10 h 后能将 2,4-DNP(80 mg·L⁻¹)完全降解。张国忠等^[42]以 ZnO 为改性剂,用水热法制备了 TiO₂/ZnO 复合空心微球,在模拟太阳光下反应 40 min 后,对 2,4-DNP(10 mg·L⁻¹)总有机碳(TOC)的去除率从 45%

提高到78%。

韩六琦等^[43]以分子印迹技术为基础,以TiO₂微球作为载体,PNP为模板分子,运用表面分子印迹法制备TiO₂表面分子印迹聚合物,其可对废水中的PNP进行选择吸附,并且在太阳光照150 min后,对PNP的催化降解效率可达到72.79%。

(2) g-C₃N₄

g-C₃N₄作为可见光催化剂的代表,在光降解芳香族硝基化合物方面也有较多的研究。Challagulla等^[44]将剥离后的g-C₃N₄作为光催化剂,其完全降解NB(50)溶液仅需要60 min。为了进一步提高g-C₃N₄的光生载流子分离,高于晨等^[45]将BiVO₄与g-C₃N₄一起超声混合制备了BiVO₄/g-C₃N₄复合催化剂,其将对PNP在可见光下反应120 min时的降解效率从51.79%提高到85.84%。丁旭辉等^[46]采用超分子自组装结合热缩聚法,制备了具有开放层状纳米结构的石墨烯量子点/g-C₃N₄复合物,在可见光下反应90 min后,复合物对PNP的去除率可达到99%(图7)。余昕等^[47]通过溶剂热法在g-C₃N₄表面原位生长β-Bi₂O₃纳

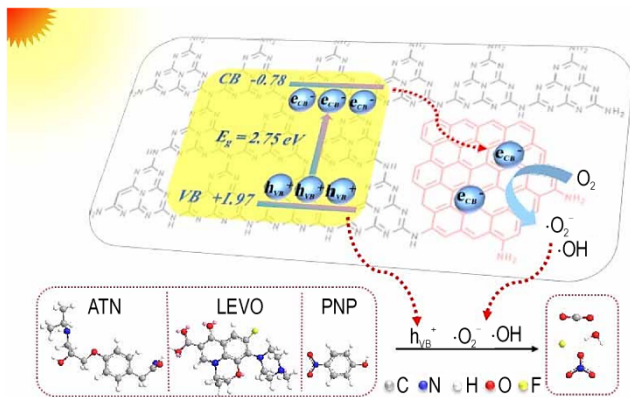


图7 石墨烯量子点/g-C₃N₄复合物可见光降解污染物机理^[46]
Fig.7 Mechanism of visible light degradation of pollutants by graphene quantum dots / g-C₃N₄ composites^[46]

米片,制备了β-Bi₂O₃/g-C₃N₄二元Z型异质复合物,经可见光照射300 min后,异质复合物对PNP的降解效率达到71.6%。

(3) BiOX

卤氧化铋BiOX(X=Cl、Br、I)因X⁻层和[Bi₂O₂]²⁺层内的电荷分布不均匀,可以有效促进光生载流子的分离及转移,因此在光催化领域具有较好的应用前景^[48](图8)。Yan等^[49]用柠檬酸诱导BiOCl暴露更多的{001}晶面,使其对PNP(40 mg·L⁻¹)的降解效率在50 min紫外光照下高达99%,并且光催化剂对2,4-DNP,2,4,6-TNP及TNT(40 mg·L⁻¹)也有良好的降解效果。贾延勤等^[50]利用贵金属Pt的表面等离子体共振效应和电子捕获作用改善BiOBr纳米片的光催化性能。在太阳光光照90 min后,制备的复合物能完全降解PNP(10 mg·L⁻¹)。夏培玉等^[51]认为Co元素能部分取代Bi原子,在BiOCl的禁带中形成掺杂能级,促进光生载流子的分离。基于此,作者制备了Co-BiOCl球形复合催化剂,其在可见光下反应120 min后,对PNP的去除率达到97.9%。Wang等^[52]用Ti₃C₂T_x提高BiOCl的光生载流子分离,制备的Ti₃C₂T_x/BiOCl复合物经紫外光50 min照射下对PNP(20 mg·L⁻¹)的降解效率可达到97.86%。相似的工作,黄启生等^[53]通过静电自组装方法成功合成了BiOBr/Ti₃C₂纳米复合材料,其对2,4-DNP的降解速率常数是纯BiOBr的1.3倍。

(4) ZnO

ZnO是锌的一种氧化物,它的能带隙和激子束缚能较大,也是光催化研究中常见的一员。朱清玮等^[54]利用多孔材料硅藻土和海泡石的特殊孔道,通过两步沉积法将Cu₂O或Cu₂O/ZnO光催化剂固定在天然硅藻土上,在可见光照射下4 h下就可以降解72.8%的红水,大幅度地提高了光催化剂对TNT红水的降解效率。经实验证明,除1,3,5-三硝基苯外,大部分有机

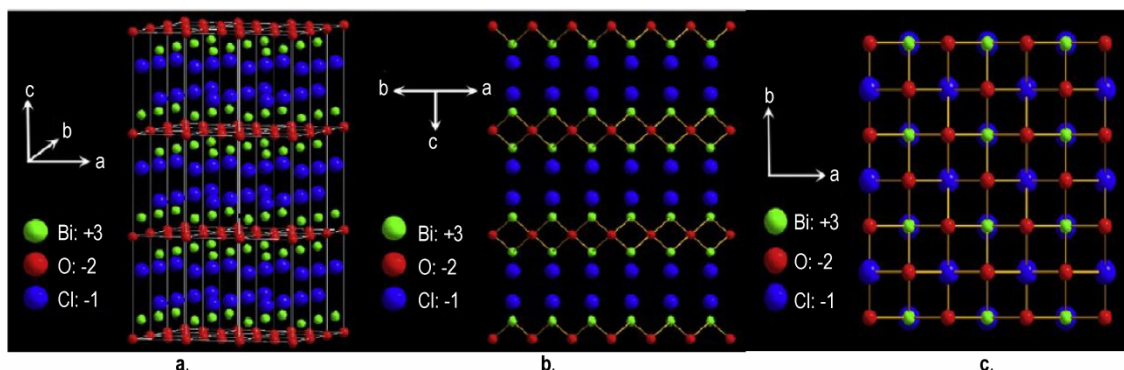


图8 BiOCl的晶格结构^[48]

Fig.8 Lattice structure of BiOCl^[48]

物都能被降解。

Park 等^[55]通过简单的一步工艺成功地制备了洋葱状纳米碳(CNOs)功能化四脚型 ZnO 三维复合材料,旨在优化 T-ZnO/CNOs 界面,增强可见光捕获,提高光催化性能。复合材料在可见光照射下对 2,4-DNP ($0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的光催化降解得以加强,在 140 min 内降解率可达到 92% (图 9)。

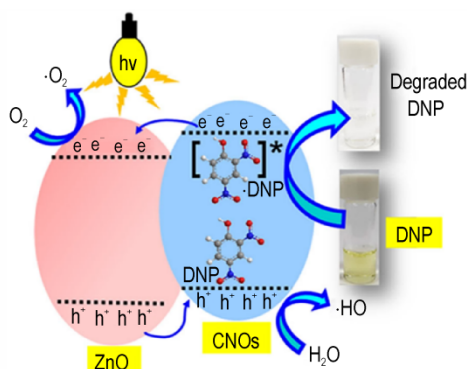


图 9 ZnO/CNOs 复合物降解 DNP 机理图^[55]

Fig.9 Mechanism of DNP degradation by ZnO/CNOs complex^[55]

Swarnavalli 等^[56]同样使用贵金属掺杂的方法,用 Ag 粒子提高 ZnO 的光生载流子的分离效率,制备了 Ag/ZnO 纳米花状复合物。在 100 min 可见光照射后,复合物对 NB 的降解效率达到 98%,是纯 ZnO 的 2.9 倍。Natarajan 等^[57]采用碳纳米管提高 β -ZnMoO₄ 光生载流子的分离,使其在紫外光照 120 min 后对 NB 的降解效率从 51% 提高到 97%。

Aadnan 等^[58]使用壳聚糖生物材料和氧化锌颗粒合成了混合生物复合材料“ZnO-壳聚糖”。由于壳聚糖的氨基和羟基与 Zn²⁺ 之间存在很强的相互作用,因此该复合材料在紫外和可见光照下对 PNP 的降解显著提高。

柴晴雯等^[59]将 Cu₂O 与 ZnO 形成异质结,其对 PNP ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 降解效率为 98.2%。为了进一步提高复合材料的催化效率,该作者将具有良好电子传输性能的石墨烯与其复合,通过溶剂热法合成 RGO@Cu₂O@ZnO 三元复合光催化剂,其对 PNP 的降解效率在光照 90 min 时可达 97.7% 以上。为了解决光催化剂不易回收的问题,杨春燕等^[60]采用光催化和膜分离联合使用技术,将纳米 ZnO 与聚偏氟乙烯 (PVDF) 复合,制备了 ZnO/PVDF 超滤膜,其在模拟太阳光照 3 h 下对 PNP 的去除率达到 57.44%,并且在循环使用过程中对 PNP 的去除率逐渐升高,循环次数为 6 次时,去除率可达到 72.01%。

(5) 其它半导体

TiO₂、g-C₃N₄、BiOX、ZnO 为光催化领域中常见的半导体,除了以上半导体外,研究者们也进行了一些其他半导体的研究。

Huang 等^[61]用水热法制备了花状 MoSe₂ 微球,其具有较好的降解性能,能完全降解 NB、PNP 及 2,4-DNP ($40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) (图 10)。Zaharia 等^[62]发现 ZnFe₂O₄ 在 5 min 的紫外光照下就可将 2,4-DNP 降解为无害的化合物,证明其在解决环境问题方面具有巨大的应用潜力。陈席等^[63]采用溶剂热法成功地制备了爆米花状 ZnFe₂O₄-ZrO₂ 复合微球,在 60 min 的太阳光照下就将 2,4-DNP ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 可完全降解,TOC 去除率高达 55%,分别是纯 ZnFe₂O₄ 和 ZrO₂ 催化剂的 7.4 和 2.4 倍。因 Ag₃PO₄ 具有较强的氧化能力但光腐蚀现象严重,蔡涛等^[64]利用 La 和 Cr 离子掺杂将紫外响应的 SrTiO₃ 拓展到可见光响应,再利用 La、Cr、SrTiO₃ 的稳定性和石墨稀(RGO)的导电性,抑制 Ag₃PO₄ 的光腐蚀和加速光生电子的转移,制备了 Ag₃PO₄@RGO@La、Cr、SrTiO₃ 三元复合物,其在可见光 60 min 光照后可将 2,4-DNP ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 大部分降解。为了改善二氧化锡的光催化性能,Benhebal 等^[65]采用溶胶-凝胶法制备了掺杂碱金属的 SnO₂ 光催化剂,对 PNP 的降解率可达到 68.55%。

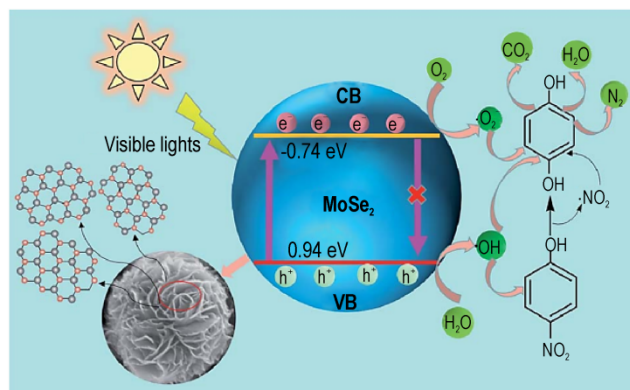


图 10 花状 MoSe₂ 微球光催化降解机理^[61]

Fig.10 Photocatalytic degradation mechanism of flower-like MoSe₂ microspheres^[61]

(6) 光催化技术与其它技术联用

因单一光催化氧化技术耗能大,研究者们将光催化技术与其它技术联用,以提高光催化剂对污染物的降解速率。ElMetwally 等^[66]将光催化、芬顿反应及超声三者联合,以金属氯化物(FeOCl、CuOCl、ZnOCl 及 BiOCl)为催化剂,在紫外光下,完全降解 NB (20) 仅需要 50 min。Wu 等^[67]以 ZnO 为稳定剂,水为水相,

硝基苯为油相,制备Pickering乳液,其在紫外光下反应90 min即可完全降解NB。

程强等^[68]发现 Ce^{4+}/UV 体系对PNP的降解效率在60 min时就可达到86%。杨鑫康等^[69]将光催化技术与电化学氧化技术两种工艺联合,发现两者产生了协同增强效应,纳米 TiO_2 在光照120 min后就可完全降解PNP($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。Zhao等^[70]利用光催化与Fenton的协同效应,将 $FeOOH$ 对PNP($40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)在2 min可见光光照下的降解效率提高到90%左右。

1.2.2 电催化

电催化是使电极、电解质界面上的电荷转移加速反应的一种催化作用^[71](图11)。电极催化剂的范围仅限于金属和半导体等电学材料。现阶段的研究主要集中在骨架镍、硼化镍、碳化钨、钨青铜钠、尖晶石和钨矿物的半导体氧化物,以及各种金属化合物和酞菁等催化剂。

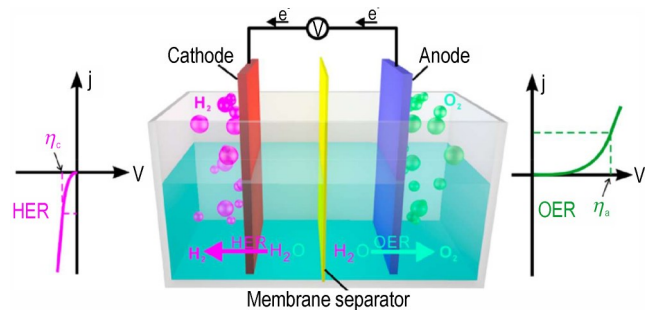


图11 电催化工作原理简图^[72]

Fig.11 Working principle of electrocatalysis^[72]

(1) PbO_2

PbO_2 是一种无机化合物,常用于染料、火柴、焰火、合成橡胶、电极等制造,在电催化中常用作阳极材料。Quiroz等^[73]以 Pb/PbO_2 为阳极,研究了电化学氧化法对硝基苯的降解(图12)。实验发现,体系对PNP的降解率高达95%以上,矿化程度达到80%以上,基本实现了化学需氧量的降低。降解产物主要有苯醌、对苯二酚和脂肪酸,并且当电解时间足够长时,其可被完全氧化形成 CO_2 。温青等^[74]以铁掺杂 PbO_2/Ti 为阳

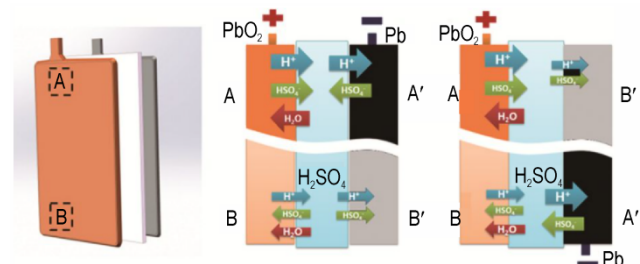


图12 Pb/PbO_2 电极工作原理图^[73]

Fig.12 Working principle diagram of Pb/PbO_2 electrode^[73]

极、气体扩散电极为阴极,研究了阴阳两极联合降解水中PNP的效果。实验结果表明在电解55 min后体系中的PNP($100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)可被完全降解。该装置耗能低、效率高,且对pH的适用范围广,具有广阔的应用前景。周明华等^[75]利用氟树脂改性后的 $\beta-PbO_2$ 作为阳极,不锈钢合金网作为阴极,对苯酚进行降解。结果表明,此体系在120 min内就可将苯酚废液($2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)降解完全,并且在降解过程中,高毒性中间产物苯醌的浓度低于以往的文献报道值。

(2)其它半导体

除了利用 PbO_2 作为阳极材料,研究者们也寻找了其他的材料用作电极材料。

闫俊娟等^[76]以 $RuO_2-IrO_2-SnO_2/Ti$ 电极为阳极,Ti为阴极,采用电催化氧化法对苯酚废水($500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)进行了降解。在反应60 min后,体系对苯酚的去除率可达99.85%。范荣桂等^[77]以 $Ir-Ru-Sn$ 掺杂电极作为阳极,不锈钢板作为阴极,对苯酚废水进行了电催化降解。结果发现反应180 min时,体系对苯酚的降解效率能达到97%以上。

Dargahi等^[78]以石墨片和316不锈钢片分别作为阳极和阴极,对2,4-DNT进行了电催化降解实验。结果表明当电解50 min后,该系统对2,4-DNT降解效率为98.6%,表明该体系对含DNT和耐降解污染物的废水预处理都具有较好的效果。

Jiang等^[79]以 Ti/IrO_2 为阳极电极,采用电化学方法处理TNT红水。通过分析COD(化学需氧量)去除率和阳极效率随电流密度和pH值的变化,确定了最佳条件。在处理30小时后,COD去除率可达68.5%,TNT红水中的二硝基甲苯磺酸盐已完全去除,TNT红水中的可生化性显著提高。说明以 Ti/IrO_2 为阳极的电化学处理法是处理TNT红水很有前景的方法。

(3)电催化与其他技术联用

吴祖成等^[80]将氟树脂修饰后的 $\beta-PbO_2$ 作为阳极,Ni-Cr-Ti合金作为阴极,进行了电催化降解氯酚的实验。发现在2 h内,降解率大于72%。由于降解率较低,所以将电催化与UV相结合,其降解率提高到93%,该数据均高于单独电催化和紫外光照的降解结果。

Wu等^[81]利用氟树脂修饰的 $\beta-PbO_2$ 阳极和Ni-Cr-Ti合金阴极,研究了一种电催化降解苯酚的新方法。即在铁(II)存在的条件下,发展了阳极-阴极电催化技术(ACEC)和亚铁离子催化阳极-阴极电催化技术(FACEC)。ACEC和FACEC均优于阳极电催化

(AEC)。与 AEC 相比,苯酚的去除率分别提高了 12%~15% 和 24%~28%,电流效率均可达 70%。

丛燕青等^[82]以 β - PbO_2 作为阳极,活性炭纤维作为阴极,采用电催化和吸附相结合的方法研究了含苯酚废水的降解,2 h 内苯酚的去除率可达到 90% 以上,具有较好的应用前景。Zhou 等^[83]采用电催化(EC)结合 UV/ Fe^{3+} 的方法研究了 PNP 模拟污染物的降解。当 PNP 初始浓度为 1.0 mM 时,体系反应 1 h 便可完全去除 PNP,且转化率提高约 184%。UV/ $\text{Fe}(\text{III})$ 光催化与 EC 的协同作用可实现有机污染物的快速矿化和有毒中间体的还原。故该方法为快速降解难降解废水提供了一种新的思路。

为了去除废水中的黑索金(RDX),Chen 等^[84]将电催化与缺氧-好氧活性污泥法联合,以 TiO_2 -NTs/ SnO_2 -Sb 为阳极的电化学系统对 RDX 废水进行预处理。实验表明,体系反应 180 min 后对 RDX 的去除率达到 98.1%,证明该系统对废水中 RDX 的去除效果较好,说明其能有效去除有毒难降解的有机污染物。

1.2.3 Fenton 氧化法

Fenton 氧化法是由亚铁离子(Fe^{2+})与过氧化氢(H_2O_2)组成的体系,也称芬顿试剂,它能生成强氧化性的羟基自由基,在水溶液中与难降解污染物生成有机自由基使之结构破坏,最终氧化分解。如图 13 所示, Fe^{2+} 首先与 H_2O_2 反应生成高电负性的 $\cdot\text{OH}$ 。与此同时,生成的 Fe^{3+} 又可被还原成 Fe^{2+} ,因此体系不断地生成 $\cdot\text{OH}$ 直到双氧水消耗完毕^[85-86]。其化学反应机制为: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$, $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OOH} + \text{H}^+$ 。

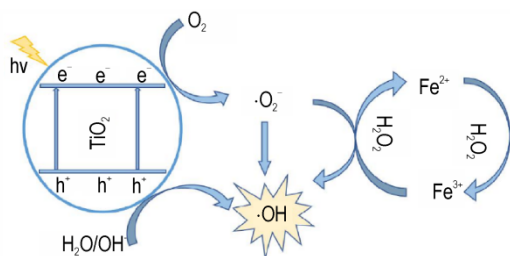


图 13 Fenton 氧化法机理图^[86]

Fig.13 Mechanism diagram of Fenton oxidation^[86]

Mélanie 等^[87]研究了以磁赤铁矿/二氧化硅微球构成的多相催化剂经 Fenton 法降解 PNP 等模拟污染物的过程。该催化剂的铁浸出率在 0.4% 以下,说明该催化剂具有良好的稳定性。Matta 等^[88]以铁矿物(铁水晶石、赤铁矿、针铁矿等)为铁材料,研究了 Fenton 氧化法对 TNT 的降解性能。结果表明,黄铁矿在反应 30 min 后能完全降解 TNT(0.11 mM),证明类芬顿氧

化可以有效降解 TNT。Oh 等^[89]以芬顿氧化为机理,采用全搅拌釜式反应器研究了元素铁处理 TNT 和 RDX 去除 TOC 的速度和程度。实验表明 TNT 和 RDX 的总有机碳(TOC)去除率分别提高了约 20% 和 60% 且 TNT 和 RDX 溶液的 TOC 去除率都达到了 95% 以上。

Oh 等^[91]还提出了一个新的弹药制造废水处理系统,即用元素铁还原预处理 TNT 和 RDX 的吸电子基团-硝基,再通过添加 H_2O_2 ,利用 Fenton 反应来处理炸药废水。实验结果表明,TNT 和 RDX 在 60 min 内可完全去除。Bhanot 等^[90]研究了三种高级氧化工艺(直接光解、光-双氧水及光 Fenton)对奥克托今(HMX)废水的处理。结果发现,经 1 h 紫外光照后,光-双氧水和光 Fenton 体系对 RDX 和 HMX 的去除率分别达到 99% 与 98%。

Khue 等^[91]采用电化学法和 Fenton 法同时处理两种硝基炸药三硝基苯甲硝胺(Tetryl)和 RDX 的研究。试验表明, $\text{TiO}_2/\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ 包覆电极的电解方法能快速降解 Tetryl,但不能降解 RDX。当添加一定量的 H_2O_2 时,Tetryl 的降解率有所提高,但对 RDX 的降解无明显影响,而 Fenton 试剂对两种炸药的降解效率均有所提高。因此 Fenton 试剂可以同时降解 Tetryl 和 RDX,即使没有电解辅助,转化率也很高,表明 Fenton 法是一种高效的高级氧化工艺,能有效地处理含多种硝胺化合物的废水。

1.2.4 超临界水氧化法

超临界水氧化法(SCWO)是一种快速、高效去除污水中有毒、有害有机物以及一些用其他方法不能有效去除污染物的方法,故此法常用于废水的深度处理。超临界水氧化技术是以超临界水为反应介质,经过均相的氧化反应,将有机物快速转化为 CO_2 、 H_2O 、 N_2 和其他无害小分子的一种方法。当水处在超临界条件下($T=374.3\text{ }^\circ\text{C}$, $p=22.1\text{ MPa}$)时,其物理化学性质就会发生变化,能与有机物和氧气(空气)以任何比例互溶,这种特殊性质就使得它成为一种理想的反应介质。

Chang 等^[92]对超临界水氧化法处理 TNT 污染废水进行了研究,随着温度或停留时间的增加,TNT 的分解速度加快。在 120 s 时,TNT 去除率可达 99.9% 以上。在不添加额外氧化剂的情况下,超临界水氧化法处理低浓度 TNT 废水效果甚佳。他们^[93]还采用自制的反应器即超临界水氧化(SCWO)系统处理 TNT 炸药废水。实验结果表明,废水 COD 去除率可达 99% 以上,主要有毒污染物 TNT 可彻底降解,达到环保排放标准。

二噁英是一种典型的芳香族化合物,也是染料、橡胶、药品、塑料、油漆等生产废水的常见成分。Zhao等^[94]利用超临界水氧化法对初始浓度为 $0.012\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的二噁英进行处理。并探讨了时间、温度和压力对二噁英降解率的影响,实验证明二噁英的降解速率随着时间、温度和压力的增加而增加。在最佳条件下,二噁英的降解率可达到95%以上。

Gurbulak等^[95]首次研究了超临界水氧化法(SCWO)处理同时含有辛醇、HMX和TNT的废水。在最佳条件下,辛醇的去除率为99.99%,而TNT和HMX的去除率分别为85%。在反应完成时,发现出水中无毒性(见图14),证明超临界水氧化法在降低混合物毒性方面有着优异的性能。由于超临界水氧化法对废水的降解率高,毒性水平低,因此超临界水可以有效地用于军事废水的降解。

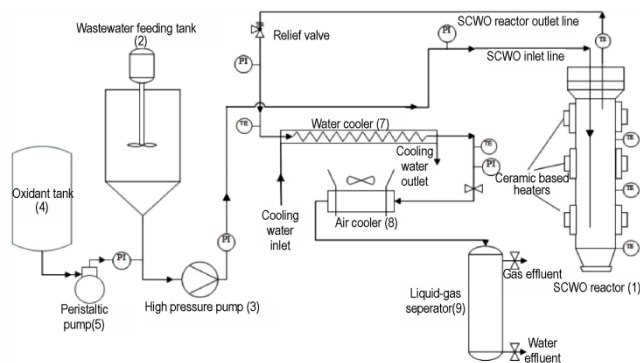


图14 超临界水氧化法流程图^[95]

Fig.14 Supercritical water oxidation process flow chart^[95]

综上所述,化学处理技术可以分为光催化法、电催化法、氧化法等,其中光催化法和电催化法是在光照条件下或电极存在的条件下将污染物氧化成小分子的方法,虽其具有诸多优点,但目前,光催化氧化处理工业废水大多处于实验室研究阶段中,存在太阳光利用率较低,光催化氧化效率不高等问题,在催化剂的选择和制备、催化剂的固定化和分离回收、光催化反应器的研制和设计等还存在一些不足,要实现复杂工业废水的规模化应用还有待进一步研究,故该方法还未运用到实际应用中;而电催化法虽已应用到实际工厂中,但其能耗较高,并不是一种很经济的方法;氧化法是将废水中的有机物彻底氧化、分解及矿化,主要包括硫酸盐氧化法、超临界水氧化、Fenton氧化和臭氧氧化等^[96],具有处理速度快、对污染浓度耐受性高等优点,但可能存在二次污染等问题。综上所述,光催化法是未来很有潜力的一种处理废水的方法,可早日将该技术投入到工厂中加以试用,取长补短,研发出一套更加经济环保

的废水处理方法。

1.3 生物处理法

生物处理法是利用自然环境中的微生物对废水中的有机物进行氧化分解(图15),从而转化为稳定无害的无机物的废水处理方法。废水生物处理法是以环境自净为基础的人工强化技术,其意义在于创造有利于微生物生长繁殖的良好环境,增强微生物的代谢功能,促进微生物的增殖,加速有机物的无机化,提高废水的净化过程。该方法具有投资少、效果好、运行成本低等优点,广泛应用于城市污水和工业废水的处理。

任何军等^[97]在一片污染地中发现了具有降解能力的菌株,它仅依靠碳源和氮源即可生长,故将其命名为PN-1。通过实验发现,其对PNP具有强降解能力,最大耐受质量浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;该菌株在污染源中能够长期存活,具有与植物结合修复PNP污染土壤的潜力。因此此菌株在修复污染土壤方面具有良好的应用前景。

Sheu等^[98]从TNT污染土壤和废水污泥中分离出两株TNT降解菌株。实验结果表明,克雷伯菌和无色杆菌以TNT为氮源及以甘蔗糖蜜为碳源和能量源,可使TNT完全去除。这表明了如果能够提供足够的碳源(如甘蔗糖蜜),利用TNT降解菌株清理TNT污染地区也是一种可行的技术。

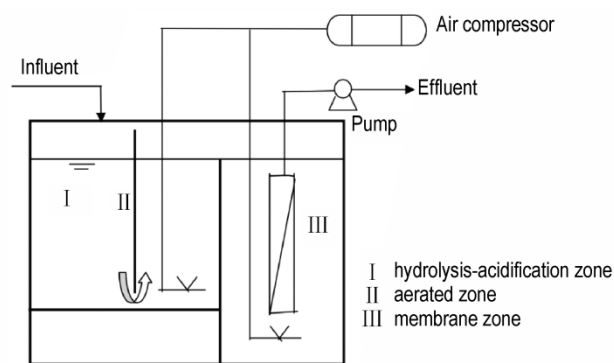


图15 微生物-生物滤池工作流程图^[99]

Fig.15 Microbial-biological filter work flow chart^[99]

Wang等^[100]采用固定化微生物-生物滤池组合工艺降解水溶液中的TNT。结果表明,该工艺能有效降解体系中的TNT,降解率高达97.5%以上。作为电子供体,乙醇在TNT的生物降解过程中同样也起着重要作用。

为了克服一般方法所产生的二次污染,Nhan等^[101]研究了对厌氧-缺氧-好氧-移动床生物膜反应器(A2O-MBBR)组合工艺处理TNT废水;在30天后,COD去除效率约为70%~83%,TNT去除效率约为91%~99.7%,氨氮去除效率约为42.8%~66%。

植物修复环境,降解工业废水在环境和经济上都是有利的。Panja等^[102]利用香根草对2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)、硝基胍(NQ)和RDX等一些炸药废水的降解进行了研究,实验结果表明,香根草对DNAN、NQ和RDX的去除率分别为96%、79%、65%,连续4次使用后对污染物仍具备较好的降解效果,证明其具有良好的稳定性。

生物处理技术主要是利用微生物氧化分解废水中的有机物,具有运行安全、成本低、无二次污染、污染物矿化完全等优点,但也存在微生物对污染物的耐受性低、降解速率慢、特效菌种培养和驯化要求条件较高且降解周期长等缺点。

2 总结与展望

芳香族硝基化合物废水具有成份复杂、稳定性高及毒性高等特点,对土壤、水源及生态环境造成了极大的影响。对于废水中芳香族硝基化合物处理的研究受到研究者的高度重视,并取得了许多积极的进展,对其进行总结与综述,有利于寻找与发现高质量的废水处理方法。因此,本文总结了物理处理、化学处理和生物降解3种处理方法,并梳理了这些技术的优缺点。目前,物理处理方法中的吸附法具有处理速度快,成本较低等优点,例如,一些价格低廉的材料(干丝瓜、煤炭等)经过相关处理后就可制备成性能良好的吸附剂。现如今,多数污水处理厂也已广泛使用该技术,但其可能存在二次污染的弊端;萃取法能够将污染物与水分离,且不会存在二次污染等问题,但萃取法花费的时间成本以及经济成本较高。化学处理法中的光催化法不需要借助其他工具,仅借助太阳光就可高效的降解芳香族硝基化合物废水,具有绿色环保(在光照条件下,污染物就可发生降解)、节能等优点,虽其具有诸多优点,但该方法还未运用到实际应用中;电催化法具有耗能低、效率高等优点,大多数电催化实验只需反应60 min,降解效率就可达到95%及以上。但制作电极时所耗费的成本较高;氧化法以高效著称,该方法能在短时间内降解大量污染物,其中,利用超临界水氧化法处理污染物时,在120 s TNT的去除率就可达99.9%以上;Fenton氧化法仅需要60 min即可将污染物完全降解,但在降解过程中,易产生其他有害物质。生物处理法是利用微生物氧化分解废水中的有机物,其寿命较长(一般能存活30天),且具有将污染完全分解的能力,但其所需时间较长。

对于芳香族硝基化合物废水的处理目前已积累较为丰富的研究成果,根据其研究现状的初步认识,为实现芳香族硝基化合物降解工艺达到高效快速、绿色环保、成本低廉且实现工业化的目标,我们认为近期可开展的研究工作有:

(1)对于物理处理法中法存在的二次污染等问题,应对其根源问题进行挖掘并进行技术改进,减少此类问题的发生;化学处理法中,针对光催化法,需要在催化剂的选择和制备、催化剂的固定化和分离回收、光催化反应器的研制和设计上加强研究。对于电催化法,可寻找一些价格低廉的材料来制造电极以降低经济成本;对于生物处理法中时间成本较高的问题,可将其他处理技术与其联合应用,达到取长补短、相得益彰的效果。

(2)研究过程中使用的模拟废水皆为实验室配制的污染物,成分单一且浓度较低,而实际工业废水的成分复杂,常含有各种盐类。因此,系统地考察各种处理技术对于不同浓度废水的降解活性及不同离子存在时对废水降解效果的影响是必要的。

参考文献:

- [1] LV J, ZHENG Y F, ZHU Y Y, et al. Renewable soybean pulp derived n-doped carbon materials for efficient chemoselective hydrogenation of halogenated nitrobenzenes[J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4: 4083-4091.
- [2] 毛康成. 两种含氯芳香族硝基化合物加氢工艺的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
MAO Kang-cheng. Two kinds of chlorinated aromatic nitro compounds hydrogenation technology research[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2019.
- [3] 解燕龙. 芳香族硝基化合物的现场红外光谱电化学还原研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2016.
XIE Yan-long. The infrared spectrum of aromatic nitro compounds electrochemical reduction research[D]. Hefei: Anhui University, 2016.
- [4] NI X Y, ZHAO Y, SONG Q J. Electrochemical reduction and in-situ electrochemiluminescence detection of nitroaromatic compounds[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 164: 31-37.
- [5] 李丽华, 陶永康, 任立兄, 等. 用于活化过硫酸盐的CoO/三维氮掺杂石墨烯水凝胶催化剂及其制备和使用方法: CN201910033959[P]. 2021.
LI Li-hua, TAO Yong-kang, REN Li-xiong, et al. Co₃O₄/3D nitrogen-doped graphene hydrogel catalyst for activating persulfate and its preparation and application method: China, CN201910033959[P]. 2021.
- [6] QIAO J J, LUO S, YANG P Z, et al. Degradation of nitrobenzene-containing wastewater by ozone/persulfate oxidation process in a rotating packed bed[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 99: 1-8.
- [7] 于静. 硝基酚的厌氧毒性和厌氧生物降解性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.
YU Jing. Nitrophenol anaerobic toxicity and anaerobic biode-

- gradability study[D]. Qingdao: China Ocean University, 2007.
- [8] 朱永安. 活性炭吸附法处理含苯胺、硝基苯废水的实验研究[J]. 当代化工, 1993(3): 44-47.
ZHU Yong-an. Experimental study on treatment of wastewater containing aniline and nitrobenzene by activated carbon adsorption[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 1993(3): 44-47.
- [9] SALIMI M, SALEHI Z, HEIDARI H, et al. Production of activated biochar from *Luffa cylindrica* and its application for adsorption of 4-Nitrophenol[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105403.
- [10] ZHANG M, ZHAO Q, YE Z, et al. Organic pollutants removal from 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) red water using low cost activated coke[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(12): 1962-1969.
- [11] NHI B D. Research on regenerating activated carbon in 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) explosives manufacturing industry by microwave radiation and ionized nitrogen[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46: 7-12.
- [12] 李广伟, 王建刚. 树脂吸附法处理硝基苯生产废水的研究[J]. 吉林化工学院学报, 2007, 24(3): 7-10.
LI Guang-wei, WANG Jian-gang. Resin adsorption treatment of nitrobenzene production wastewater[J]. *Journal of Jilin Institute of Chemical Technology*, 2007, 24(3): 7-10.
- [13] LEBODA R, SKUBISZEWSKA Z J, TOMASZEWSKI W, et al. Structural and adsorptive properties of activated carbons prepared by carbonization and activation of resins[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2003, 263(2): 533-541.
- [14] 葛渊数, 朱利中. 阳-非离子有机膨润土对水中硝基苯的吸附作用[J]. 中国环境科学, 2004, 24(2): 4.
GE Yuan-shu, ZHU Li-zhong. Adsorption of nitrobenzene in water by anode-nonionic organic bentonite[J]. *Chinese environmental science*, 2004, 24(2): 4.
- [15] MAHMOUD M E, ABDU A, SHEHATA A K, et al. Behavior of γ - Al_2O_3 -bonded-3-chloropropyltrimethoxysilane nanosorbent toward potential binding and removal of 4-nitroaniline and 2-amino-3-nitro-pyridine from water[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 224: 1358-1369.
- [16] KGATITSOE M M, NCUBE S, TUTU H, et al. Synthesis and characterization of a magnetic nanosorbent modified with moringa oleifera leaf extracts for removal of nitroaromatic explosive compounds in water samples[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(3): 103128.
- [17] CHA W, FOX P, NALINAKUMARI B. High-performance liquid chromatography with fluorescence detection for aqueous analysis of nanogram-level N-nitrosodimethylamine[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 566(1): 109-116.
- [18] TOMPKINS C J, MICHAELS A S, PERETTI S W. Removal of p-nitrophenol from aqueous solution by membrane-supported solvent extraction[J]. *Journal of Membrane Science*, 1992, 75(3): 277-292.
- [19] EBRAHIMZADEH H, ABEDI H, YAMINI Y, et al. Molecular-imprinted polymer extraction combined with dispersive liquid-liquid micro-extraction for ultra-preconcentration of mononitrotoluene[J]. *Journal of Separation Science*, 2010, 33(23-24): 3759-3766.
- [20] TAVENGWA N T, CUKROWSKA E, CHIMUKA L. Application of magnetic molecularly imprinted polymers for the solid phase extraction of selected nitroaromatic compounds from contaminated aqueous environments[J]. *Separation Science*, 2016, 52(3): 467-475.
- [21] QIU B C, DENG Y X, LI Q Y, et al. Rational design of a unique ternary structure for highly photocatalytic nitrobenzene reduction[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(22): 12125-12131.
- [22] FUKUI M, KOSHIDA W, TANAKA A, et al. Photocatalytic hydrogenation of nitrobenzenes to anilines over noble metal-free TiO_2 utilizing methylamine as a hydrogen donor[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118446.
- [23] ZHANG Y Y, GU D, ZHU L Y, et al. Highly ordered $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ nanotube arrays for efficient photocatalytic degradation of nitrobenzene[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 420: 896-904.
- [24] YU H Q, HUANG C C, ZHANG Y, et al. Well-aligned TiO_2 fibers and N-doped TiO_2 fibers for efficient photocatalytic degradation of nitrobenzene in wastewater[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33: 4145-4155.
- [25] AYATI A, TANHAEI B, BAMOHARRAM F F, et al. Photocatalytic degradation of nitrobenzene by gold nanoparticles decorated polyoxometalate immobilized TiO_2 nanotubes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 171: 62-68.
- [26] JO W K, WON Y, HWANG I, et al. Enhanced photocatalytic degradation of aqueous nitrobenzene using graphitic carbon- TiO_2 composites[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(9): 3455-3461.
- [27] 苏俊霞. 不同形貌的纳米 TiO_2 光催化氧化降解水中 TNT 及 RDX 的小试研究[D]. 太原: 中北大学, 2005.
SU Jun-xia. Different morphology of nanometer TiO_2 photocatalysis oxidation degradation of TNT and RDX test[D]. Taiyuan: North University.
- [28] 王起伟. 纳米复合 TiO_2 的制备及对硝基废水的降解研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
WANG Qi-wei. The preparation of nano TiO_2 and nitrocellulose wastewater degradation research [D]. Nanjing: nanjing university of science and technology, 2008.
- [29] LIU W H, HU S Q, WANG Y, et al. Anchoring plasmonic Ag/AgCl nanocrystals onto ZnCo_2O_4 microspheres with enhanced visible photocatalytic activity[J]. *Journal Nanoscale Research Letters*, 2019, 14: 108.
- [30] 程可可. 掺杂改性 TiO_2 的制备、表征及处理 TNT 红水研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2011.
CHENG Ke-ke. Doping modification of TiO_2 preparation, characterization and treatment of TNT red water research[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2011.
- [31] POUREDEDAL H R. Visible photocatalytic activity of co-doped TiO_2/Zr , N nanoparticles in wastewater treatment of nitrotoluene samples[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 2507-2511.
- [32] GAN Q, FENG G, LIU X, et al. Self-assembly of mesoporous Bi-S- TiO_2 composites for degradation of industrial dinitrotoluene solution under UV light[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2017, 24(10): 1-9.
- [33] FENG C G, SHANG H R. Hydrothermal synthesis of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ nanometer photocatalyst and its catalytic performance for methyl orange[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2012, 28(3): 366-370.
- [34] SEPAHVAND S, BAHRAMI M, FALLAH N. Photocatalytic degradation of 2, 4-DNT in simulated wastewater by magnetic $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nanoparticles[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29: 6479-6490.
- [35] 赵令晖. $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 三元纳米体系光催化降解性能的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2015.

- ZHAO Ling-hui. $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ ternary system of nanometer photocatalytic degradation performance research [D]. Changsha: Hunan University, 2015.
- [36] ZHANG X H, WANG L L, LIU C B, et al. A bamboo-inspired hierarchical nanoarchitecture of $\text{Ag}/\text{CuO}/\text{TiO}_2$ nanotube array for highly photocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 313: 244–252.
- [37] MIRZAHEDAYAT B, NOORISEPEHR M, DEGHANIFARD E, et al. Evaluation of photocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol from synthetic wastewater using $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{rGO}$ magnetic nanoparticles[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 264: 571–578.
- [38] SHUKLA S S, DORRIS K L, CHIKKAVEERIAH B V. Photocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164: 310–314.
- [39] 周响响. 二氧化钛-硫醇/分子印迹复合材料的水相制备及其选择吸附、光降解 2,4-二硝基酚的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018. ZHOU Xiang-xiang. Titanium dioxide-thiol/water phase preparation of molecularly imprinted composite material and its selective adsorption, photodegradation of 2,4-dinitrophenol research[D]. Changsha: Hunan University, 2018.
- [40] 梁文珍. SiO_2 气凝胶/ TiO_2 复合光催化剂的制备及对水中有机污染物的降解研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011. LIANG Wen-zhen. SiO_2 aerogel/ TiO_2 composite photocatalyst preparation and degradation of organic pollutants in water research[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.
- [41] 张锋. 光催化-BAF 联合工艺降解水体中 2,4-二硝基苯酚[D]. 南昌: 南昌大学, 2011. ZHANG Feng. Photocatalytic degradation-BAF combination process of 2,4-dinitrophenol in water [D]. Nanchang: Nanchang University, 2011.
- [42] 张国忠. 二氧化钛基空心微球光催化剂的制备与性能[D]. 长沙: 湖南大学, 2016. ZHANG Guo-zhong. Titanium dioxide photocatalyst air core ball [D]. Changsha: Hunan University, 2016.
- [43] 韩六琦. Fe-MIP/ TiO_2 -SMIP 的制备及对 PNP 的选择性催化降解[D]. 镇江: 江苏大学, 2020. HAN Liu-qi. Fe-MIP, the preparation of TiO_2 -SMIP and selective catalytic degradation of PNP[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2020.
- [44] CHALLAGULLA S, PAYRA S, Chakraborty C, et al. Determination of band edges and their influences on photocatalytic reduction of nitrobenzene by bulk and exfoliated $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21: 3174–3183.
- [45] 高宇晨. 钒酸铋-氮化碳复合材料的制备及基光催化降解对硝基苯酚机理的研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2015. GAO Yu-chen. Bismuth vanadate-the preparation of carbon nitride composites and the mechanism of photocatalytic degradation of nitrophenol research[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2015.
- [46] 董淑英, 丁旭辉, 岳小萍等. 可回收型氧化锌/石墨烯气凝胶光催化剂及其制备方法: CN106732514B[P]. 2020. DONG Shu-ying, DING Xu-hui, YUE Xiao-ping, et al. Recoverable $\text{ZnO}/\text{graphene}$ aerogel photocatalyst and its preparation method: CN106732514B[P]. 2020.
- [47] 余昕. 氧化铋基复合光催化剂的制备及其光降解有机污染物的性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2021. YU Xin. Preparation of bismuth oxide based composite photocatalyst and its photocatalytic degradation of organic pollutants [D]. Nanning: Guangxi University, 2021.
- [48] 马冬梅. 高性能共轭碳材料/ BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的原位构筑及光催化性能增强机理[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2019. MA Dong-mei. High-performance conjugated carbon materials/ BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in situ structure and photocatalytic performance enhancement mechanism [D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2019.
- [49] YAN J, JIN B, ZHAO P, et al. Facile fabrication of BiOCl nanoplates with high exposure {001} facets for efficient photocatalytic degradation of nitro explosives [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021, 8: 777–786.
- [50] 贾延勤. 光纤负载 Pt/BiOBr 薄膜体系光催化降解水中有机污染物研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2015. JIA Yan-qin. Optical fiber loading Pt/BiOBr film photocatalytic degradation of organic pollutants in water research[D]. Changchun, Northeast Normal University, 2015.
- [51] 夏培玉. 钴掺杂 BiOCl 异质结的形貌调控及其光催化降解水中酚类污染物性能研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2020. XIA Pei-yu. Cobalt doping BiOCl heterostructure morphology control and its photocatalytic degradation of phenol pollutants performance study[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2020.
- [52] WANG C J, SHEN J, CHEN R G, et al. Self-assembled $\text{BiOCl}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ composites with efficient photo-induced charge separation activity for photocatalytic degradation of p-nitrophenol [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 519: 146175.
- [53] HUANG Q S, LIU Y T, CAI T, et al. Simultaneous removal of heavy metal ions and organic pollutant by $\text{BiOBr}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ nanocomposite[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, 375: 201–208.
- [54] ZHU Q W, ZHANG Y H, ZHOU F S, et al. Preparation and characterization of $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}$ immobilized on diatomite for photocatalytic treatment of red water produced from manufacturing of TNT[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171: 61–68.
- [55] PARK S J, DAS G S, SCHÜTT F, et al. Visible-light photocatalysis by carbon-nano-onion-functionalized ZnO tetrapods: Degradation of 2,4-dinitrophenol and a plant-model-based ecological assessment[J]. *NPG Asia Materials*, 2019, 11(1): 8.
- [56] SWARNAVALI G C J, DINAKARAN S, KRISHNAVENI S, et al. Rapid one pot synthesis of Ag/ZnO nanoflowers for photocatalytic degradation of nitrobenzene [J]. *Materials Science & Engineering B*, 2019, 247: 114376.
- [57] NATARAJAN K, DAVE S, BAJAJ H C, et al. Enhanced photocatalytic degradation of nitrobenzene using $\text{MWCNT}/\beta\text{-ZnMoO}_4$ composites under UV light emitting diodes (LEDs) [J]. *Materials Today Chemistry*, 2020, 17: 100331.
- [58] AADNAN I, ZEGAOU I, DAOU I, et al. Synthesis and physicochemical characterization of a ZnO -chitosan hybrid-biocomposite used as an environmentally friendly photocatalyst under UV-A and visible light irradiations [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104260.
- [59] 柴晴雯, 吕艳, 张周, 等. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 复合光催化剂对难生物降解有机物的光降解[J]. 中国环境科学, 2019, 39(7):9. CHAI Qing-wen, LYU Yan, ZHANG Zhou, et al. Photodegradation of refractory organic compounds by $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ composite photocatalyst [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(7): 9.
- [60] 杨春燕. 纳米 ZnO/PVDF 超滤膜制备及光催化降解水中对硝基苯酚性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018. YANG Chun-yan. Preparation of nano- ZnO/PVDF ultrafilter-

- tion membrane and its photocatalytic degradation of *p*-nitrophenol in water[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [61] HUANG J W, JIN B, LIU H Q, et al. Controllable synthesis of flower-like MoSe₂ 3D microspheres for highly efficient visible-light photocatalytic degradation of nitro-aromatic explosives[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 11424–11434.
- [62] ZAHARIA M, MIHAI M, ROMAN T, et al. Unusual ferrite induced photohydrolysis of dinitrophenols to nonaromatic and nontoxic derivatives[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, 394: 112497.
- [63] 陈席. 两种铁系纳米复合材料光氧化降解有机废水研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2017.
CHEN Xi. Two kinds of iron series nanocomposite light oxidation degradation of organic wastewater research[D]. Changsha: Hunan University, 2017.
- [64] 蔡涛. 磷酸银基复合材料的制备及其对有机污染物的光催化降解研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2020.
CAI Tao. Preparation of silver phosphate matrix composites and its research on the photocatalytic degradation of organic pollutant[D]. Changsha: Hunan University, 2020.
- [65] BENHEBA L H, CHAIB M, LÉONARD A, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of alkali metals doped tin dioxide[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2011, 1004(1–3): 222–226.
- [66] ELMETWALLY A E, ESHAQ G h, AL-SABAGH A M, et al. Insight into heterogeneous Fenton-sonophotocatalytic degradation of nitrobenzene using metal oxochlorides[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210: 452–462.
- [67] WU W, GAO S, TU W X, et al. Intensified photocatalytic degradation of nitrobenzene by pickering emulsion of ZnO nanoparticles[J]. *Particuology*, 2010, 8: 453–457.
- [68] 程强. 光催化氧化还原降解染料废水的研究[D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2015.
CHENG Qiang. The study on the degradation of dye wastewater by photocatalytic oxidation reduction[D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2015.
- [69] 杨鑫康. 电化学氧化-纳米 TiO₂ 光催化处理对硝基苯酚废水的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2018.
YANG Xin-kang. Electrochemical oxidation-nanometer TiO₂ photocatalysis of nitro phenol wastewater treatment research [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2018.
- [70] ZHAO P, JIN B, ZHANG Q C, et al. Graphitic-C₃N₄ quantum dots modified FeOOH for photo-fenton degradation of organic pollutants[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 586: 152792.
- [71] HOU X B, ZHOU H M, ZHANG J, et al. MOF-based C-doped coupled TiO₂/ZnO nanofibrous membrane with crossed network connection for enhanced photocatalytic activity[J]. *J Alloy Compd*. 2019, 777: 982–990.
- [72] 黄雅荣. 介孔钴铁基催化剂的制备及电催化分解水性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
HUANG Ya-rong. Preparation of mesoporous cobalt-iron-based catalysts and electrocatalytic performance for water decomposition[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [73] QUIROZ M A, REYNA S, MARTÍNEZ H C, et al. Electrocatalytic oxidation of *p*-nitrophenol from aqueous solutions at Pb/PbO₂ anodes[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2005, 59(3–4): 259–266.
- [74] 温青, 胡宝瑞, 李旭辉, 等. 阴阳两极联合降解对硝基苯酚的研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(21): b4.
WEN Qing, HU Bao-ru, LI Xu-hui, et al. Study on the combined degradation of *p*-nitrophenol by cathode and anode[J]. *China Water Supply and Drainage*, 2007, 23(21): b4.
- [75] 周明华, 戴启洲, 雷乐成, 等. 新型二氧化铅阳极电催化降解有机污染物的特性研究[J]. 物理化学学报, 2004, 20(8): 6.
ZHOU Ming-hua, DAI Qi-zhou, LEI Le-cheng, et al. New lead dioxide anode electric characteristics of the catalytic degradation of organic pollutants research[J]. *Chinese Journal of Physical Chemistry*, 2004, 20(8): 6.
- [76] 闫俊娟, 高璟, 刘有智, 等. RuO₂-IrO₂-SnO₂/Ti 电极电催化氧化降解苯酚废水[J]. 含能材料, 2017, 25(9): 6.
YAN Jun-juan, GAO Jing, LIU You-zhi, et al. RuO₂-IrO₂-SnO₂/Ti electrode electric catalytic oxidation degradation of phenol wastewater [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(9): 6.
- [77] 范荣桂, 董雪, 戴艺, 等. Ir-Ru-Sn 掺杂电极电催化法处理苯酚废水的实验研究[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(7): 5.
FAN Rong-gui, DONG Xue, DAI Yi, et al. Ir-Ru-Sn doping experimental research on electrical catalytic method and treatment of phenol wastewater electrode [J]. *Chemical Research and Application*, 2016, 28(7): 5.
- [78] AD A, MVA B, SAM B, et al. Electrochemical degradation of 2, 4-Dinitrotoluene (DNT) from aqueous solutions using three-dimensional electrocatalytic reactor (3DER): Degradation pathway, evaluation of toxicity and optimization using RSM-CCD [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021, 15(3): 103648.
- [79] NAN J, ZHAO Q, YING X, et al. Removal of dinitrotoluene sulfonate from explosive wastewater by electrochemical method using Ti/IrO₂ as electrode [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 188: 732–740.
- [80] WU Zu-cheng, YE Qian, ZHOU Minghua, et al. Chlorophenol degradation by electrocatalysis combined with UV radiation [J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2002, 53(3): 229–230.
- [81] WU Z, ZHOU M, WANG D. Synergetic effects of anodic-cathodic electrocatalysis for phenol degradation in the presence of iron(II) [J]. *Chemosphere*, 2002, 48(10): 1089–1096.
- [82] 丛燕青, 伏芳霞, 马香娟, 等. 吸附-电催化联合处理苯酚废水及动力学[J]. 化工学报, 2010(11): 7.
CONG Yan-qing, FU Fang-xia, MA Xiang-juan, et al. Adsorption - electric catalytic combined treatment of phenol wastewater and dynamics [J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2010(11): 7.
- [83] ZHOU M, LEI L. An improved UV/Fe³⁺ process by combination with electrocatalysis for *p*-nitrophenol degradation [J]. *Chemosphere*, 2006, 63(6): 1032–1040.
- [84] YONG C, HONG L, HAN W, et al. Treatment of high explosive production wastewater containing RDX by combined electrocatalytic reaction and anoxic-oxic biodegradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(3): 1256–1262.
- [85] 欧斌. 基于 Fenton 过程的高级氧化法处理聚苯胺及苯胺废液 [D]. 天津: 天津大学, 2019.
OU bin. Based on the advanced oxidation processing Fenton process of polyaniline and aniline waste liquid [D]. Tianjin: Tianjin University, 2019.
- [86] 陈亚飞. Fe(II)/Fe(III) 活化过硫酸盐和过氧化氢降解捕收剂萘的对比研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2021.

- CHEN Ya-fei. Fe(II)/Fe(III) activation persulfate and hydrogen peroxide degradation of naphthalene collector contrast research[D]. Beijing: China University of Geosciences , 2021
- [87] MC A, NF B, AC A, et al. Tracking the degradation pathway of three model aqueous pollutants in a heterogeneous Fenton process[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2): 102987–102987.
- [88] MATTA R, HANNA K, CHIRON S. Fenton-like oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene using different iron minerals [J]. *The Science of the Total Environment*, 2007, 385(1–3): 242–251.
- [89] OH S Y, CHA D K, CHIU P C, et al. Enhancing oxidation of TNT and RDX in wastewater: pre-treatment with elemental iron[J]. *Water Science & Technology*, 2003, 47(10): 93–99.
- [90] BHANOT P, CELIN S M, KALSI A, et al. Treatment of high explosive HMX (octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine) production effluent by advanced oxidation processes[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2021: 1–10.
- [91] KHUE D N, LAM T D, CHAT N V, et al. Simultaneous degradation of 2, 4, 6-trinitrophenyl-N-methylnitramine (Tetryl) and hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5 triazine (RDX) in polluted wastewater using some advanced oxidation processes[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(4): 1468–1475.
- [92] CHANG S J, LIU Y C. Degradation mechanism of 2, 4, 6-trinitrotoluene in supercritical water oxidation [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007(12): 1430–1435.
- [93] CHANG S J, LIU Y C, YANG X Q. Study on explosive wastewater treatment by supercritical water oxidation [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 610–613: 1934–1938.
- [94] ZHAO Q C, DONG X, ZHOU M H. Dioxin destruction by supercritical water oxidation [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 864–867: 1709–1712.
- [95] GURBULAK E, YUKSEL E, TEKBAS M. Supercritical water oxidation of octol-containing wastewater [J]. *Global NEST Journal*, 2019, 21(2): 172–179.
- [96] 张婷. 炸药废水处理技术研究概述 [J]. 福建分析测试, 2007, 16(1): 67–70.
- ZHANG Ting. Summary of explosive wastewater treatment technology research [J]. *Journal of Fujian Analysis Test*, 2007, 16(1): 67–70.
- [97] 任何军, 王聪. 一株对硝基酚降解菌的筛选及其植物促生特性 [J]. 科技导报, 2016, 34(2): 231–236.
- REN He-jun, WANG Cong. A strain of nitro phenol degradation bacteria screening and the plant grows characteristics [J]. *Science And Technology Leader*, 2016, 34(2): 231–236.
- [98] SHEU Y T, LIEN P J, CHEN C C, et al. Bioremediation of 2, 4, 6-trinitrotoluene-contaminated groundwater using unique bacterial strains: Microcosm and mechanism studies [J]. *International journal of Environmental Science and Technology*, 2016, 13(5): 1357–1366.
- [99] XUE F, ZHANG W L, YAN H Z, et al. Treatment of munitions decomposing wastewater using membrane biological reactor [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 726–731: 2363–2367.
- [100] WANG Z, YE Z, ZHANG M, et al. Degradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) by immobilized microorganism-biological filter [J]. *Process Biochemistry*, 2010, 45(6): 993–1001.
- [101] NHAN V D, TU N V, NHAN N T, et al. Treatment of wastewater containing aromatic nitro compounds using the A₂O-Mbbr method [J]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy Khimiya Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2018, 61(9–10): 113–119.
- [102] PANJA S, SARKAR D, DATTA R. Vetiver Grass (*Chrysopogon zizanioides*) is capable of removing insensitive high explosives from munition industry wastewater [J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 920–927.

Research Process of Aromatic Nitro Compounds Wastewater Treatment

TANG Ting-ting, ZHAO Ping, JIN Bo

(Southwest University of Science and Technology, School of Materials and Chemistry, School of Materials Science and Engineering, Mianyang 621010, China)

Abstract: Nitrobenzene, nitrotoluene and dinitrophenol in aromatic nitro compounds are the main components of explosives. In addition to their own explosiveness and danger, they also have high stability and high toxicity, which can cause great harm to human health, soil, water source and ecological environment. In this paper, the current status of aromatic nitro compound wastewater treatment technology is summarized. Based on three treatment methods of physical treatment, chemical treatment and biodegradation, the advantages and disadvantages of various technologies are summarized, and the development trend is prospected. Among the three treatment methods, the physical treatment method has potential secondary pollution risks, and the biodegradation method has higher time cost, therefore, it is considered that the chemical treatment method is considered to be the most promising method. Among them, the photocatalytic method can efficiently degrade aromatic nitro compounds wastewater only with the help of sunlight, which has the advantages of green environmental protection and energy saving. Although this method has not been applied to practical applications, other treatment technologies can be combined with photocatalytic methods to achieve the effect of complementing each other.

Key words: aromatic nitro compound wastewater; explosives; toxicity; degradation; development

CLC number: TJ55; O61

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022138

Grand support: National Natural Science Foundation of China (No. 21875192)

(责编:姜梅)