

文章编号: 1006-9941(2003)03-0166-04

炸药废水处理的高级氧化技术

吴耀国, 焦 剑, 赵大为, 范晓东

(西北工业大学化学工程系, 陕西 西安, 710072)

摘要: 综述了高级氧化技术方法在炸药废水处理方面的应用研究进展。从废水处理的效果及经济性等方面, 对有关研究方法进行了分析和对比。结果表明高级氧化技术对炸药废水处理有一定的效果, 其中 $H_2O_2 + O_3$ 法与 Fenton 法更为有效, 可在较短时间内将目标污染物氧化, 但存在有副产物产生、效率不很高等问题。

关键词: 环境化学; 高级氧化技术; 综述; 炸药废水; TNT; RDX; HMX

中图分类号: X789

文献标识码: A

1 引 言

炸药废水中含有的梯恩梯(TNT)、黑索今(RDX)及奥克托今(HMX)等污染物, 主要来源于炸药及其制造所用原料及中间产物^[1]。这些污染物多有急性毒性, 化学性质稳定, 很难为一般微生物所降解。因而, 一般工程应用与研究中多采用活性炭吸附等物化技术^[2-5], 但存在工艺复杂、流程长、效率低、费用高等不足^[2-5]。目前, 国内外在对有毒、难降解有机废水的处理中, 越来越关注高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes, AOPs)的研究及应用^[6-9]。本文对高级氧化技术处理炸药废水的研究成果进行了综述, 指出了应用中存在的问题, 并结合废水水质特点及有关学科发展, 提出了今后的研究方向。

2 高级氧化技术的概念及其特点

1894 年 Fenton^[10] 发现 Fe^{2+} 和 H_2O_2 混合产生氢氧自由基($\cdot OH$)后, 高级氧化技术开始引起人们的注意。它是以 $\cdot OH$ 的产生为标志, 采用各种手段产生 $\cdot OH$, 并利用其较强氧化能力(氧化还原电位为 2.80 V), 使污染物完全矿化或部分分解^[11-13]。

与通常的氧化技术相比, AOPs 的特点在于^[6-9, 13-14]: (1) 产生大量的 $\cdot OH$, 并可诱发系列的链反应; (2) 对任何废水处理都有一定的效果; (3) 反应速度快, 多数

有机物的 AOPs 氧化速率常数可达 $106 \sim 109 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$, 如对含 C—H 或者 C—C 键有机物质的反应速率常数一般都很大, 甚至可以接近扩散速率控制的极限, 表明此时氧化反应速度是由 $\cdot OH$ 的产生速度来决定的, 在较短时间内便可以达到处理要求; (4) 反应条件温和, AOPs 可在常温常压下进行, 而且对环境的酸碱性也无特殊要求, 反应容易控制; (5) 既可以作为单独的处理单元, 也可以作为预处理, 与其他处理过程进行匹配。

根据所用的氧化剂与催化条件的不同, 目前 AOPs 主要分为三类: (1) Fenton 法及类 Fenton 法; (2) 臭氧法及组合臭氧法; (3) 半导体光催化法。

3 高级氧化技术在炸药废水处理中的应用研究现状

3.1 Fenton 法及类 Fenton 法

Fenton 法及类 Fenton 法的实质是利用 Fe^{2+} 或紫外光(UV)、氧气等与 H_2O_2 之间发生链式反应, 催化生成 $\cdot OH$, 利用 $\cdot OH$ 氧化分解水中的污染物。

Li 等^[15] 在利用 Fenton 法处理 TNT 污染土壤时发现, 增加土壤含水量利于 Fenton 法效率的提高, 这就意味着 Fenton 法对处理 TNT 等炸药废水有效。Bin 等^[16] 对几种 AOPs (O_3 , $O_3 + H_2O_2$, $O_3 + UV$, 与 Fenton 反应)进行比较研究发现, 对于含有硝基苯、二硝基甲苯(DNT)与 TNT 混合废水进行 AOPs 处理, O_3 与 Fenton 法最为有效。

Bier 等^[17] 利用 Fenton 法对 RDX 废水进行了处理研究, 并借助 ^{14}C 同位素技术发现, 当 Fenton 反应进行 12 h, RDX 中有 76% 的碳被氧化, 其中 68% 转变为 CO_2 , 另一部分转化为甲酸、亚甲基二硝酸胺等; 当反应

收稿日期: 2003-03-10; 修回日期: 2003-05-21

基金项目: 西北工业大学“英才计划”资助项目(2002)

作者简介: 吴耀国(1967-), 男, 博士(后)研究生, 副教授, 主要从事水环境科学与工程的教学与科研工作。

进行 24 h, RDX 完全降解。Zoh 等^[18]对 Fenton 法处理炸药废水进行研究,在 pH = 3.0、温度为 20 ~ 50 °C 的条件下,当 H₂O₂、Fe²⁺ 与 RDX (HMX) 的摩尔比为 5 178 : 48 : 1 时,利用 Fenton 法可使 RDX (10 mg · L⁻¹) 与 HMX (4.5 mg · L⁻¹) 迅速分解,反应在 1 ~ 2 h 内可使污染物完全降解,使氮转化为硝酸根与氮气,37% 碳转变为 CO₂。提高反应体系温度利于 RDX、HMX 的去除:在 25 °C 时,反应 70 min, RDX 可以降解 90%,当温度升为 50 °C,反应 30 min 就可以使 RDX 完全氧化。同时发现,在研究的整个温度范围内,甲酸等中间产物很快消失,反应满足准一级动力学特征。相反,反应速率对 H₂O₂ : Fe²⁺ 摩尔比变化并不像对温度变化那样敏感,但提高该比值也利于反应速率的提高。

大量研究资料表明^[16-21],紫外辐射可以分解废水中 RDX、TNT、硝胺类等,使 80% ~ 90% 的氮成分转化为 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N。Andrews^[22]于 1980 年报道了利用 H₂O₂ + UV 可成功处理 TNT 废水。Bose 等^[20]在 254 nm 波长光照射下,利用 UV、H₂O₂ + UV 技术对 RDX 废水进行处理研究的结果显示,UV、H₂O₂ + UV 均可氧化 RDX,更加证实了 UV 对 H₂O₂ 氧化能力具有促进作用。含有 TNT 和其它硝基化合物的废水,常呈粉红色,为减少因色度吸收紫外光而导致的能量损失,对其进行稀释,可以提高系统的效率。对稀释后 TNT 和其它硝基化合物混合废水,在 375 nm 波长光照射下,H₂O₂ + UV 技术只能部分氧化 TNT;在 254 nm 波长光照射下,H₂O₂ + UV 技术也只能部分氧化 TNT,但废水的总有机碳含量(TOC)可降低 90%。当改变反应体系中 H₂O₂ 浓度到 0.5 ~ 1.5 g · L⁻¹,仍在 254 nm 光照射下,TNT、RDX 与 HMX (不论是单一成分还是混合成分)都能被迅速完全破坏,有机中间产物也被破坏,最终产物是 NO₃⁻、NH₃ 与 CO₂,出水 pH = 3,在 ·OH 大量生成条件下 RDX 的氧化可以得到强化^[2]。

综上,Fenton 法及类 Fenton 法对炸药废水的处理是有效的,但该过程中可产生大量副产物^[17-21],Zoh 等^[18]在研究中发现,RDX 和 HMX 中碳最多只有 37% 转化为 CO₂,仍有 63% 甚至更多的有机碳残留,溶液的化学好氧量(COD)可能还比较高,而且其中污染物种类及其毒性还难以估计。因而,为使废水中 TNT、RDX 等与 COD 能同时降解到一个比较理想水平,需增加反应时间,但这会使该工艺处理效率与经济性受损。另外,该类方法的处理效果与反应时间受废水水质的影响较大,因此在炸药废水处理的研究与应用中,必须针对具体的原水水质选择合适的技术及参数。

3.2 臭氧法及组合臭氧法

臭氧的氧化能力在天然元素中仅次于氟,理论上讲,对 TNT、RDX 等具有一定的氧化能力。实验结果证实臭氧氧化处理 TNT 等炸药废水,反应速度快,可有效降解 TNT^[2-4,16,23,24]。目前已有许多应用实例,如我国的某单位日排混合炸药废水 180 m³,废水中含有 TNT、RDX、HMX、石油类和有机溶剂等,总硝基化合物最大在 16 ~ 25 mg · L⁻¹ 左右。采用“活性炭吸附 - 臭氧氧化组合”工艺现已建立了废水处理站,设计处理量 200 m³/d,工程总投资 107 万元。经过一段时间的试运行,废水经处理后,达到了国家有关排放标准,目前已通过相关环境监测中心等单位的共同验收。

但实践与研究发现,仅用臭氧法不容易满足废水排放的有关标准^[2-4],而且臭氧气体有毒,利用率不高。采用此法耗电量大、成本较高。因此,寻找提高臭氧处理效率的途径,是研究的重点之一。研究最多的是利用紫外光助臭氧氧化法。Andrews^[24]采用光氧化法处理 TNT 废水也取得了良好的效果,表明光氧化法对 TNT 废水处理有效。因此,美国某军队工程公司^[22]十分重视 UV + O₃ 法处理 RDX 与 HMX 等炸药废水。

薛向东等^[25]以纯品 TNT 配制饱和浓度的模拟废水,开展 UV、O₃ 以及 UV + O₃ 法处理 TNT 废水的实验研究,结果表明,选用的 AOPs 对废水中 TNT 的降解有一定的功效,但 UV 仅在反应初始 1 h 内作用显著,使 TNT、COD 分别降解 45% 与 10%,之后趋于稳定;O₃ 的去除效果与反应时间有关,而且作用速度缓慢,反应 12 h 后 TNT、COD 的去除率分别为 50%、35%。三者相比,UV + O₃ 法效果最佳,反应 12 h 后 TNT、COD 的去除率可分别至 73% 与 70%,而且还避免了其它两种方法反应时副产物出现,因此考察 TNT 废水治理效果时,不仅应考虑 TNT 浓度指标,更应考虑复杂中间产物的毒性和难降解性。欧阳吉庭等^[26]的研究也得到了相同的结论。但为确保出水水质,废水中 TNT 与 COD 同时除去,势必需要 UV + O₃ 反应时间较长,因此,从经济角度考虑,UV + O₃ 法并不适合于 TNT 废水的深度处理。因而可见,寻找提高 UV + O₃ 氧化能力的措施,是该技术能否走向实际应用的关键。

众多的研究与实践证实,H₂O₂ + O₃ 法是臭氧法及组合臭氧法中难降解有机物处理中最有效的方法^[6,27]。Bose 等^[20,21]开展 AOPs 处理 RDX 废水研究中,选择利用 UV、UV + H₂O₂、O₃、O₃ + H₂O₂ 以及 UV + O₃ 技术,结果表明,这些 AOPs 技术对 RDX 废水的处理都有一定的功效,并证实紫外光(UV)、H₂O₂ 的确

能提高臭氧的氧化能力,而且紫外光的效果不及 H_2O_2 的效果好: $\text{UV} + \text{O}_3$ 反应 25 min 使 RDX 全部降解,而 $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 反应仅 12 min 即可实现。但也同时发现, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$ 法与其它 AOPs 技术一样,在处理 RDX 的过程中也产生 1,3-二硝基-1,3,5-三氮环己-5 烯和 1-硝基-1,3,5-三氮环己-3,5-烯等副产物。

显然,关于炸药废水的处理,Bose 等^[20-21]研究认为 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$ 法有效,与 Bin 等^[16]认为 Fenton 法最有效的结论是不同的,这说明废水污染组分的组成及其浓度等可能影响 AOPs 的处理功效。因此,对 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$ 法处理炸药废水的有效性,以及废水的物质组成等对其效率的影响有待深入研究。

3.3 半导体光催化法

半导体光催化法基本原理是, TiO_2 、 ZnO 、 CdS 等半导体材料受到能量大于其禁带的光照射时,发生电子跃迁,在半导体材料的表面形成电子/空穴对。半导体粒子表面空穴可以吸附水分子或氢氧根离子产生具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$,将吸附于颗粒表面的有机物氧化。根据半导体在反应器中的存在形式,该法有悬浮式与固定膜式两种类型。

Schmelling 等人^[28]利用悬浮式 TiO_2 ($250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 光(波长大于 340 nm)催化技术进行 TNT ($220 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 废水处理研究发现,在好氧条件下,反应 60 min, TNT 中 95% 以上的碳转变为 CO_2 , 超过 35% 的 N 转变成氨氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$),有 55% 的氮转变为硝态氮($\text{NO}_3^- - \text{N}$),溶液的溶解有机碳(DOC)含量也降低 90% 以上;在厌氧条件下, TNT 的降解速率较好氧条件下的低,当反应 90 min 后,也可使 95% 以上 TNT 氧化,但 DOC 仅降低 20% 左右。可见,在悬浮式 TiO_2 光催化反应中,氧的存在对 TNT 的氧化并没有明显的影响,但对 TNT 初步分解后形成的中间产物的进一步氧化具有阻碍作用。所以,有必要改善催化作用效率,使 TNT 等迅速分解,避免复杂难降解的中间产物形成。1996 年 Schmelling 等人^[29]又将 TiO_2 由悬浮式改为固定膜式继续研究,发现氧气对固定膜式 TiO_2 光催化 TNT 反应的影响与悬浮式的一致,同时发现,膜厚度(用单位面积上物质的质量表示)对催化效率产生明显影响:单位面积膜质量 $< 200 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,光催化效率随膜厚度的增加而增加,当质量为 $200 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时催化效率达最大,并稳定不变。他们还以 30% (V/V) 的甲醇为溶剂,在波长 $> 340 \text{ nm}$ 光的照射下,考察了 TiO_2 与 CdS 复合膜的组成对催化氧化 $120 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TNT 废水

效率的影响,结果发现膜厚为 $200 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$, TiO_2 与 CdS 的摩尔比为 1/1 时的催化效果最佳,同时可避免种类多、浓度高的中间产物形成。尽管固定式复合膜催化技术中仍有少量的氨基二硝基甲苯类中间产物,仍可以认为光催化作用效率有了很大的改进。

目前仅用半导体光催化法处理炸药废水实现达标排放,仍有许多问题待解决,其中最主要的是急待开发高效催化剂,提高 TNT 等氧化速率及彻底性。由于半导体光催化法可以将难降解且有毒的 TNT 等炸药物质分解为小分子,一定程度上提高了废水的生化性,因而将其作为预先处理,与其他方法联合使用不失为一种较好的方法。Hess^[30]在低电耗(15 W、波长 300 ~ 400 nm)与冲氮条件下, TiO_2 光催化作用可使浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TNT 降解,当溶液中添加 EDTA 可使 TNT 降解更迅速,反应 30 min, TNT 浓度降到了 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,但有多种中间产物生成,提高了废水的可生化性,因而可用后续生物法处理,取得了预期效果。

4 结 语

高级氧化技术对炸药废水的处理有一定的功效,有望成为炸药废水处理中的重要技术手段。但如何提高 AOPs 处理炸药废水的效果及工艺的经济性,如何采用多种技术组合并避免毒性大、性质稳定副产物的生成仍是今后加强研究的重点内容。

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] 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.
- [3] 唐婉莹, 周申范, 王连军, 等. TNT 废水治理技术研究新进展[J]. 江苏环境科技, 1997, 4: 21-23.
- [4] 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.
- [5] 周军, 郭新超, 金奇庭, 等. 生化法处理炸药废水研究进展[J]. 中国给水排水, 2000, 16(9): 50-52.
- [6] 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.
- [7] 薛向东, 金奇庭. 水处理中的高级氧化技术[J]. 环境保护, 2001, 6: 13-15.
- [8] 汪大辉, 雷乐成编著. 水处理新技术及工程设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [9] 孙德智, 主编. 环境工程中的高级氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [10] Fenton H J H. Oxidation of tartaric acid in presence of

- iron[J]. *J. Chem. Soc.*, 1894, 65: 899 - 910.
- [11] Rivas F J, Beltran F J, Frades J, et al. Oxidation of Phydroxybenzoic acid by Fenton's reagent [J]. *Wat. Res.*, 2001, 35(2): 387 - 96.
- [12] Kakarla P K C, Watts R J. Depth of Fenton-like oxidation in remediation of surface soil[J]. *J. Environ. Eng.*, 1997, 23(1): 11 - 17.
- [13] 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.
- [14] 刘春芳. 臭氧高级氧化技术在废水处理中的研究进展[J]. *石化技术与应用*, 2002, 20(4): 277 - 280.
- [15] LI Z M, Shea P J, Comfort S D. Fenton oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in contaminated soil slurries [J]. *Environmental Engineering Science*, 1997, 14(1): 55 - 66.
- [16] Bin A K, Machniewski, Sakowicz P, et al. Degradation of nitroaromatics (MNT, DNT and TNT) by AOPs, Ozone [J]. *Science and Engineering*, 2001, 23(5): 343 - 349.
- [17] Bier E L, Singh J, LI Z M, et al. Remediating hexahydro-1,3,5-trinitro-1,2,5-triazine-contaminated water and soil by Fenton oxidation [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1999, 18(6): 1078 - 1084.
- [18] 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.
- [19] Burrows W D, Brueggemann E E. Tertiary treatment of effluent from Holston AAP industrial liiquid waste treatment facility[R]. V. NTIS No AP-A176195/6/HDM, Sep, 1986.
- [20] Bose P, Gaze W H, Masox D S. Degradation of RDX by various advanced oxidation processes; I. Reaction rates [J]. *Water Res.*, 1998, 32(4): 997 - 1004.
- [21] Bose P, Gaze W H, Masox D S. Degradation of RDX by various advanced oxidation processes; II. Organic by-products [J]. *Water Res.*, 1998, 32(4): 1005 - 1018.
- [22] Andrews Catherine C. Photooxide treatment of TNT contaminated waste water[R]. AD-AO, 84684, 1980.
- [23] Glaze W H. Ozone and advanced oxidation processes for water treatment [J/OL]. <http://www.sph.unc.edu/envr/publications/esenotes/fall95/enfall95.htm>.
- [24] 徐中其, 戴航, 陆晓华. 难降解有机废水处理新技术 [J]. *江苏环境科技*, 2000, 13(1): 32 - 35.
- [25] 薛向东, 金奇庭, 黄永勤. 紫外光助氧化法处理 TNT 废水研究 [J]. 2001, 27(10): 56 - 60.
- [26] 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.
- [27] Himebaugh W S. Advanced oxidation of munitions in wastewater [J]. *National Environmental Journal*, 1995, 5(6): 42 - 45.
- [28] Schmelling D C, Gray K A. Photocatalytic transformation and mineralization of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in TiO₂ slurries [J]. *Water Res.*, 1995, 29, 2651.
- [29] Schmelling D C, Gray K, Kamat P. Role of reduction in the photocatalytic degradation of TNT [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 2547 - 2555.
- [30] Hess, Thomas F L, Thomas A C, et al. Combined photocatalytic and fungal treatment for the destruction of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) [J]. *Water Research*, 1998, 32(5): 1481 - 1491.

Advanced Oxidation Processes for treatment of Waste Water Contaminated by Explosives

WU Yao-guo, JIAO Jian, ZHAO Da-wei, FAN Xiao-dong

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

Abstract: The progresses in treatment of waste water contaminated by explosives were reviewed. From the points of efficiency and its workmanship economy, different advanced oxidation processes for waste water treatment in literature were analyzed and compared. Results showed that advanced oxidation processes could be used for waste water treatment. Methods hydrogen peroxide and ozone oxidation and Fenton oxidation were better, because they could degrade the pollutants in a shorter period, but disadvantages of which were formation of new by-products and low efficiency.

Key words: enviromental science and technology; advanced oxidation processes; explosives; comments; wastewater; 2,4,6-trinitrotoluene; RDX; HMX