

文章编号: 1006-9941(2007)02-0181-04

废水溶液中金属离子对 O_3/H_2O_2 氧化 TNT 能力的影响

吴耀国, 赵晨辉, 王秋华, 冯文璐

(西北工业大学应用化学系, 陕西 西安 710072)

摘要: 结合实际 TNT 废水的水质状况, 以 Cu(II)、Mn(II)、Fe(II)、Fe(III) 及 Al(III) 等为代表, 以 TNT 去除率及反应动力学常数为评价指标, 实验研究了金属离子对 O_3/H_2O_2 降解 TNT 功效的影响。结果表明, 金属离子对 O_3/H_2O_2 去除 TNT 功效受控于金属的种类及浓度: Cu(II) 具有抑制作用; Mn(II) 浓度较低时, 具有促进作用, 浓度较高时则具有抑制作用; Fe(II) 与 Fe(III) 浓度较低时, 具有抑制作用, 浓度较高时则具有促进作用; Al(III) 具有微弱的促进作用。分析认为, 尽管 Cu(II)、Fe(II)、Fe(III) 及 Mn(II) 等都对去除 TNT 产生抑制作用, 但前三者主要影响 $\cdot OH$ 的形成, 而后者则影响 $\cdot OH$ 的寿命。

关键词: 应用化学; TNT 炸药废水; O_3/H_2O_2 法; 金属离子; 去除率

中图分类号: TJ55; X703

文献标识码: A

1 引言

高级氧化技术是利用羟基自由基($\cdot OH$)氧化分解水中有机污染物的新型氧化除污染技术。目前, 该技术主要包括光催化、Fenton 法、臭氧高级氧化等多种类型, O_3/H_2O_2 被认为是其中一种产生 $\cdot OH$ 能力最强^[2]、比较适用于大型水处理的技术^[3]。纵观 O_3/H_2O_2 的研究, 不难发现, 目前研究多采用单一组分模拟水样, 对多组分复杂废水体系的研究较少。然而, 实际废水为多组分共存体系, 它们可能会影响 O_3/H_2O_2 反应体系中 $\cdot OH$ 的形成或寿命等^[4], 即影响 O_3/H_2O_2 体系的作用功效。目前关于废水溶液化学组分对 O_3/H_2O_2 体系作用功效的研究鲜见报道。

研究与实践发现^[5,6], 溶液中金属锰、铝等可显著影响臭氧的氧化能力, 即具有催化作用, 废水中金属离子对 O_3/H_2O_2 等氧化技术的影响已成为人们关心的问题。为此, 本研究针对 TNT 等火炸药废水的实际水质状况, 选取 Cu(II)、Mn(II)、Fe(II)、Fe(III) 及 Al(III) 等金属离子为代表, 以 TNT 的去除率及其反应速率常数为评价指标, 采用实验的方法, 考察废水溶液金属离子对 O_3/H_2O_2 体系作用功效的影响规律, 以为 O_3/H_2O_2 氧化技术的深入研究及其在 TNT 废水处理方面的应用提供科学依据。

2 试验部分

2.1 化学试剂

实验中所使用 TNT、CuSO₄、FeSO₄、Fe₂(SO₄)₃、Al₂(OH)₃ 及 MnSO₄ 等都为分析纯试剂。

2.2 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。本次研究中, 废水 TNT 初始浓度 $C_0 = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH 为 7.9。

2.3 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), pH S-3C 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂)等。

试验过程: 反应在 1000 mL 烧杯中进行。开启 O_3 发生器, 调节进气压力与电流强度, 待 O_3 浓度稳定后, 将其经曝气设备输入反应器, 同时通入 H_2O_2 , 与模拟废水混合、反应。尾气用装有 Na₂S₂O₃ 溶液的吸收瓶收集处理。每隔一定时间(据试验要求确定), 取样约 20 mL, 进行分析。如水样不能 2 h 内分析, 则需对其冷藏保存。

试验过程中 O_3 浓度及通量约为 $3.7146 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.05 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 并保持 O_3/H_2O_2 的摩尔比为 2:1。

2.4 分析测试方法

为避免出现金属氢氧化物或絮状物, 用分析纯 HNO₃ 将水样酸化, 使其 pH 约为 2, 然后再根据国家标准(GB/T 13903-95)采用分光光度法测定其 TNT 浓度^[7]。 O_3 浓度的测定采用化学碘量法^[7]。

收稿日期: 2006-04-30; 修回日期: 2006-08-29

基金项目: 2004-2005 西北工业大学本科毕业设计(论文)重点扶持项目, 西北工业大学研究生创业种子基金资助(Z200669)

作者简介: 吴耀国(1967-), 男, 博士, 副教授, 主要从事水环境科学与工程的教学与科研工作。e-mail: wuygal@pub.xaonline.com 或 wuygal@163.com

3 结果与讨论

3.1 Cu(II)的影响

用 18 Ω 超纯水配制 1 mol · L⁻¹ CuSO₄ 母液。利用该母液与模拟废水混合,配置成不同 Cu(II)浓度的 TNT 废水,进行 O₃/H₂O₂ 法处理实验研究,并与不含 Cu(II)的 TNT 废水进行对照。实验结果如图 1 所示。

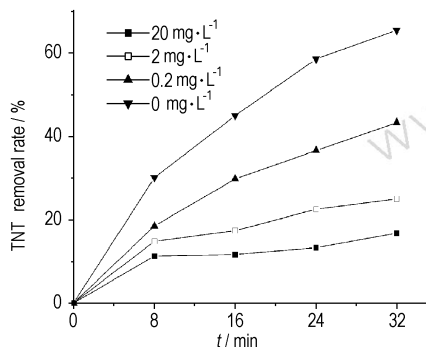


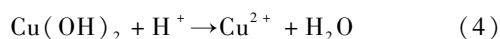
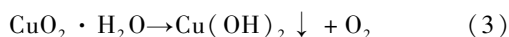
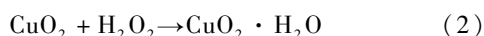
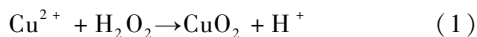
图 1 Cu(II)浓度对 TNT 降解率的影响
Fig. 1 Effects of Cu(II) on TNT-removal

由图 1 可见,Cu(II)对 TNT 去除率影响明显:低浓度可使 TNT 的去除率明显降低,且随 Cu(II)浓度增加,TNT 去除率还不断降低。

废水中 TNT 去除反应遵循准一级反应动力学规律^[8]。对上述实验结果的动力学分析可得,对于 Cu(II)浓度分别为 20,2,0.2,0 mg · L⁻¹ 的模拟废水, TNT 去除作用的反应速率常数(K)依次为 0.00639,0.01024,0.01895,0.03523 s⁻¹。可见,(1)废水溶液中 Cu(II)可降低 TNT 去除作用的反应速率常数,随 Cu²⁺浓度增加,反应速率常数下降也越明显;(2)废水中 Cu(II)浓度成倍数增加时,反应速率常数下降的幅度在减小,即 Cu(II)对反应速率常数的影响可能存在极限。

O₃/H₂O₂ 对 TNT 的去除主要是通过 ·OH 氧化作用实现的。废水溶液中 Cu(II)的存在可降低 TNT 的去除率及其反应速率常数,表明 Cu(II)的存在可能影响 O₃/H₂O₂ 反应体系中 ·OH 的形成或寿命,即 Cu(II)对 O₃/H₂O₂ 氧化处理 TNT 体系具有抑制作用,为 ·OH 作用的抑制剂。这与已有研究结果一致^[9]。

Cu(II)抑制作用形成的原因,很可能是由于 H₂O₂ 与 Cu(II)发生作用^[10],造成了 H₂O₂ 的无效分解。



溶液中 Cu(II)浓度越大,无效分解 H₂O₂ 的量就越多,O₃/H₂O₂ 体系产生 ·OH 量就越少,使 TNT 的降解率及反应速率常数下降也越明显。因此,对于含 Cu(II)的有机废水处理,不宜直接采用 O₃/H₂O₂ 法。

3.2 Mn(II)的影响

Mn(II)在 O₃ 氧化作用过程中易氧化为 MnO₂,从而实现臭氧氧化过程的催化,提高臭氧对目标污染物的去除能力^[5]。Mn(II)对 O₃/H₂O₂ 氧化 TNT 功效影响的实验结果如图 2 所示。

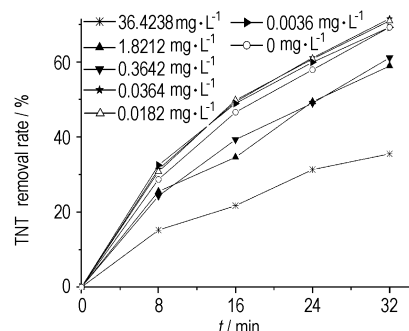


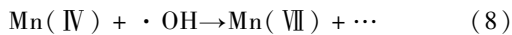
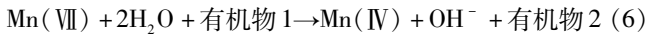
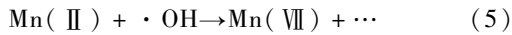
图 2 Mn(II)浓度对 TNT 去除率的影响
Fig. 2 Effects of Mn(II) on TNT-removal

由图 2 可见,废水溶液中 Mn(II)也对 O₃/H₂O₂ 氧化 TNT 作用的影响明显。在 Mn(II)浓度较低,如 0.0364,0.0182,0.0036 mg · L⁻¹ 时,相同反应时间时,TNT 去除率大于对照水样的,表明其对 O₃/H₂O₂ 氧化 TNT 的能力具催化作用。但当 Mn(II)浓度较高时,则 TNT 去除率小于对照水样,表明 Mn(II)对 O₃/H₂O₂ 氧化 TNT 的能力具有抑制作用,而且随 Mn(II)浓度的增大,抑制作用越明显。

分析 TNT 氧化过程的反应动力学特征得到,当 Mn(II)浓度分别为 0,0.00364,0.0182,0.0364,0.3642,1.8212,36.4238 mg · L⁻¹ 时,相应的反应速率常数分别为 0.03523,0.03956,0.03997,0.03828,0.02947,0.0281,0.01473 s⁻¹。可见,Mn(II)浓度为 0.0364,0.0182,0.0036 mg · L⁻¹ 时,反应速率常数都大于对照水样;当 Mn(II)浓度大于 0.3642 mg · L⁻¹ 时,反应速率常数都小于对照水样。这与利用去除率分析得到的结果一致:Mn(II)对 TNT 去除是抑制还是促进作用与其浓度高低关系密切。

在试验中,溶液中添加 Mn(II)后,溶液趋于酸性,如当 Mn(II)浓度为 0.0364 mg · L⁻¹ 时,pH 值减小于 6.4。当 O₃/H₂O₂ 氧化反应刚开始时,TNT 溶液由棕黄逐渐变为亮黄色,继而变黑紫色,最后为浅黄色。根据实验现象初步确定,反应体系金属锰的存在

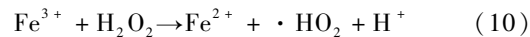
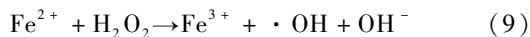
形式有 Mn(II)、Mn(IV) 及 Mn(VII) 等。结合 Mn(VII) 的氧化还原特性^[11], 可以推测 Mn(II) 对 O₃/H₂O₂ 氧化 TNT 功效影响的机理主要为:



溶液中 Mn(II) 浓度越大, 则消耗氢氧自由基 ·OH 就越多, 又由于 Mn(VII) 氧化能力远小于 ·OH, 且反应速度也小, 导致 O₃/H₂O₂ 氧化去除 TNT 功效的下降。

3.3 Fe(III) 的影响

Fe(III) 对 Fenton 试剂降解苯胺有促进作用, Fe(II)/H₂O₂ 体系也有氧化苯胺的能力^[9]。其根源是 Fe(II) 作催化剂时直接与 H₂O₂ 作用产生 ·OH, 而 Fe(III) 作催化剂时, 先与 H₂O₂ 反应生成 Fe(II) 后, 再产生 ·OH^[12]:



而且式(9)的反应速率常数远远大于式(10), 以致 Fe(III)/H₂O₂ 的氧化能力与速率都低于 Fenton 试剂, 但废水溶液中增加 Fe(II) 或 Fe(III) 浓度都可提高 Fenton 试剂法的氧化能力。

Fe(III) 对 O₃/H₂O₂ 氧化 TNT 影响的结果如图 3, 相应的伪一级反应动力学分析结果也示于图 3。由图 3 可知, Fe(III) 并没有像在 Fenton 试剂体系中那样显著提高体系的氧化能力, 而是浓度较低时, 对 TNT 的去除具抑制作用; 浓度较高时才具有促进作用。与 Mn(II) 一样, Fe(III) 对 TNT 去除作用的影响与其浓度相关联。

由反应速率常数(见图 3)可见, 当 Fe(III) 浓度为 0.0028、0.014 mg·L⁻¹ 时, 相应的反应速率常数小于对照水样的, 表明该条件下, Fe(III) 对 TNT 去除具有抑制作用。当 Fe(III) 浓度为 0.028、0.28 mg·L⁻¹ 时, 相应的反应速率常数大于对照水样的, 因而, 在此浓度条件下, Fe(III) 对 TNT 去除具有促进作用。

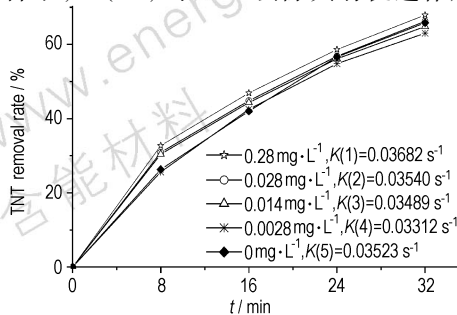


图 3 Fe(III) 浓度对 TNT 降解率的影响

Fig. 3 Effects of Fe(III) on TNT-removal

溶液中存在 Fe(III) 必然发生反应(9)与(10), 产生羟基自由基 ·OH。但实验研究条件下, 尤其是在 Fe(III) 浓度比较低时, 通过反应式(9)与(10)产生 ·OH 的能力远不及 O₃/H₂O₂ 体系的, 因此表现出 Fe(III) 对 TNT 去除具有抑制作用。随着溶液中 Fe(III) 浓度的提高, 加快反应式(10)的进行, 利于式(9)反应产生 ·OH 能力的提高, 表现出 Fe(III) 对 TNT 去除具有促进作用, 反映出体系中 O₃/H₂O₂/Fe(III) 三者的协同作用。

3.4 Fe(II) 的影响

图 4 为溶液中 Fe(II) 的存在对 O₃/H₂O₂ 氧化 TNT 影响的实验结果及相应的伪一级动力学分析结果。

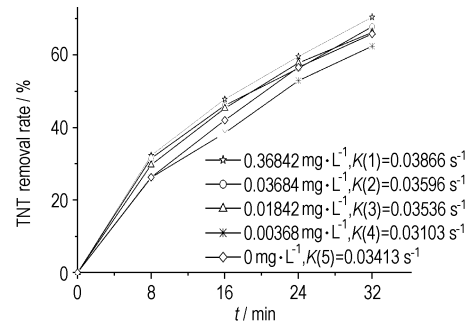


图 4 Fe(II) 浓度对 TNT 降解率的影响

Fig. 4 Effects of Fe(II) on TNT-removal

由图 4 可知, Fe(II) 对 O₃/H₂O₂ 氧化 TNT 功效的影响规律, 与 Fe(III) 是一致的: 浓度比较低时, 对 TNT 的去除具有抑制作用; 浓度比较高时则为促进作用。产生上述现象的原因可能与 Fe(III) 的相似。

3.5 Al(III) 的影响

投加不同浓度的 Al(III) 时, O₃/H₂O₂ 体系对 TNT 的去除率影响结果如图 5 所示。由图 5 可见, Al(III) 的存在可使 TNT 去除率有所增加, 即 Al(III) 对 TNT 去除具有促进作用, 但作用强度不明显。

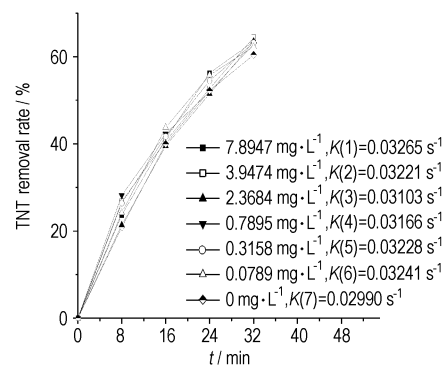


图 5 Al(III) 浓度对 TNT 降解率的影响

Fig. 5 Effects of Al(III) on TNT-removal

对实验中 TNT 去除反应伪一级反应动力学分析, 得到反应速率常数列于图 5。由反应速率常数的变化可见, 与对照水样相比, 含有 Al(III) 废水的 TNT 去除反应动力学常数都较大, 表明 Al(III) 对 O_3/H_2O_2 氧化去除 TNT 具有一定的促进作用。

理论推测, Al 为过渡元素, 在 O_3/H_2O_2 氧化体系中有可能是自由基的引发剂或促进剂。但 $Al(OH)_3$ 溶度积常数为 1.3×10^{-33} , 由此可计算出, 实验条件下, Al(III) 最大浓度约为 $0.07895 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 而实验条件下 Al(III) 浓度都大于此。这意味着实验时的 Al(III) 可能大部分以 $Al(OH)_3$ 形式存在。而 $Al(OH)_3$ 是一种絮凝剂, 通过絮凝作用使系统 TNT 去除率有一定提高。至于其更深层次的机理有待今后深入研究。

4 结 论

废水溶液中金属离子对 O_3/H_2O_2 对 TNT 去除能力的影响, 不仅与金属离子种类有关, 而且还受其浓度控制。实验条件下, Cu(II) 可显著降低 O_3/H_2O_2 对 TNT 去除率及其反应速率常数, 而且随着浓度的增加, 降低程度越明显; 而 Al(III) 则具有促进作用, 但该作用强度很有限。Mn(II) 浓度较低时, TNT 去除率及反应速率常数增大; 浓度比较高时, 则不利于 TNT 的去除。Fe(II) 及 Fe(III) 的情况恰好与 Mn(II) 相反: 浓度较低时, 具有促进作用; 浓度较高时不利于 TNT 的去除。尽管 Cu(II)、Mn(II)、Fe(II) 及 Fe(III) 都对 O_3/H_2O_2 氧化 TNT 功效具有抑制作用, 其中 Mn(II) 主要通过影响体系中 $\cdot OH$ 的寿命, 而其它几种金属离子则主要是通过影响 $\cdot OH$ 的形成实现的。

Effects of Metal Ions on the TNT Degradation with O_3/H_2O_2

WU Yao-guo, ZHAO Chen-hui, WANG Qiu-hua, FENG Wen-lu

(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The metals ions of wastewater including Cu(II), Mn(II), Fe(II), Fe(III) and Al(III) were selected as representatives, and the experiments were carried out to assess the effects of metal ions on TNT-removal by O_3/H_2O_2 in the wastewater. The experimental results showed that effects of metal ion on the TNT degradation with O_3/H_2O_2 depend on the metal types and their concentrations in the wastewater. Cu^{2+} suppresses the degradation. Mn^{2+} with a low concentration enhances the degradation, but suppresses the degradation with high concentration. The effects of Fe^{2+} and Fe^{3+} are opposite to that of Mn^{2+} , and they enhance the degradation with low concentration and inhibit it with high concentration. Al^{3+} has a small potential to improve the degradation. Cu(II), Fe(II), Fe(III) inhibit the TNT-degradation by O_3/H_2O_2 by blocking forming of hydroxyl radicals, and Mn(II) does that by shorting the hydroxyl radical age.

Key words: applied chemistry; TNT contained wastewater; O_3/H_2O_2 ; metal ion; removal rate

参考文献:

- [1] Masten S J, Davies S H R. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewater[J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28(4): 181-185.
- [2] Himebaugh WS. Advanced oxidation of munitions in wastewater[J]. *National Environmental Journal*, 1995, 5(6): 42-45.
- [3] 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.
- [4] Staehelin J, Holgne J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions[J]. *Environ Sci Technol*, 1985, 19(12): 1206-1213.
- [5] Legube B, Karpel Vel Leitner N. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment[J]. *Catalysis Today*, 1999, 53: 61-72.
- [6] Barbara Kasprzyk-Hordern, Maria Ziolk, Jacek Nawrocki. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 46: 639-669.
- [7] 喻林. 水质监测分析方法标准实务手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [8] Himebaugh W S. Advanced oxidation of munitions in wastewater[J]. *National Environmental Journal*, 1995, 5(6): 42-45.
- [9] 李明玉, 田依林, 方建章, 等. 无机离子对 Fenton 试剂降解水中苯胺的影响[J]. *化学通报*, 2003, 66(w054).
- [10] 陈寿春. 重要无机化学反应手册[M]. 第二版. 上海: 上海科技出版社, 1982.
- [11] 华东化工学院分析化学教研组、成都科学技术大学分析化学教研组编. 分析化学[M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [12] 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.