

文章编号:1006-9941(2023)05-0477-08

# 非均相光 Fenton 降解-吹脱处理 NTO 工业洗涤水的研究

龚赛花<sup>1</sup>,鲁志艳<sup>2</sup>,李志华<sup>2</sup>,蔡春<sup>1</sup>

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 甘肃银光化学工业集团有限公司, 甘肃 白银 730999)

**摘要:** 为处理工业上洗涤 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)粗品所产生的酸性洗涤水,研究提出非均相光 Fenton 降解 NTO 并联合吹脱的处理方法。首先以共沉淀-浸渍法制备催化剂  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$ ,而后以氧化体系( $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}/\text{H}_2\text{O}_2$ )降解稀释洗涤水中的 NTO(约  $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),考察初始 pH、双氧水投加量、催化剂浓度对降解效果的影响及催化剂的稳定性,筛选最佳降解条件。通过控制反应条件、猝灭自由基及 EPR 自由基捕捉测试推测可能的 NTO 降解机理。研究最佳条件下降解随后吹脱的过程中稀释洗涤水的化学需氧量(COD)及氨氮( $\text{NH}_3\text{-N}$ )的变化。结果表明。该体系可高效降解 NTO,最佳处理条件为 pH 为 2,  $n_{\text{H}_2\text{O}_2}:n_{\text{NTO}}$  为 5、催化剂浓度  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,150 min 后可去除 99% 的 NTO。催化剂稳定性好,5 次循环实验后 NTO 去除率仍可达到 82%。吹脱降解后废水的最终 COD 去除率与  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除率均大于 99%。反应由  $\cdot\text{OH}$  与  $\cdot\text{O}_2^-$  共同作用,其中  $\cdot\text{OH}$  发挥主要作用。

**关键词:** 非均相光 Fenton;3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO);废水处理;降解;含能材料

中图分类号: TJ5;O643.32+2

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023020

## 0 引言

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的爆轰性能接近黑索今(RDX),感度和三氨基三硝基苯(TATB)相当,作为一种综合性能优良的钝感含能炸药得到广泛应用<sup>[1-2]</sup>。NTO 的工业生产方法是以浓硝酸为硝化剂硝化 1,2,4-三唑-5-酮(TO)。工艺对硝酸中析出的 NTO 粗品进行洗涤会产生大量洗涤水<sup>[3]</sup>。NTO 的酸性( $\text{pK}_a=3.67$ )使其很容易累积在水中。相关研究表明 NTO 对多种动物可造成生殖损害<sup>[4-5]</sup>。NTO 废水必须经过有效处理才能合规排放,同时避免对天然水体与土壤的污染。因此,研究 NTO 工业洗涤水的处理方法对工业生产及环境保护具有重要意义。

目前,已有的研究主要针对 NTO 复合炸药的装药、组装及爆燃所造成的地下水污染,其 NTO 浓度低并且酸性较弱。Campion 等<sup>[6]</sup>采用微生物降解 NTO, Sarkar 等<sup>[7]</sup>发表 NTO 废水培育香根草的植物修复法,

但是生物法流程简单但极易受到温度、pH 值和废水组成变化的影响,且占地大,耗时长,仅适用于大型设施。Wallace 等<sup>[8]</sup>发表电还原酸性 NTO 使其近定量的转化为不溶性偶氮三唑酮(AZTO)以除去 NTO 的方法,但生成的 AZTO 在处理过程中可能造成额外的安全问题。Fuller 等<sup>[9]</sup>研究纤维素材料对雨水径流中的弹药成分的吸附性能,结果表明松屑和黄麻在经过阳离子化后可除人工地表径流中 70% 的 NTO,但是 NTO 较好的水溶性可能会导致过早吸附饱和。针对工业生产排放的大量酸性强的高浓度 NTO 洗涤水,已有研究不具优势,急需一种新的高效处理方法,不仅有效去除 NTO 并且不引入其他污染物。

高级氧化技术对持久性有机污染物具备优秀的清除能力,在水处理领域得到了广泛应用。其中非均相类芬顿法是在芬顿法的基础上改进的降解技术,引入稳定的固体催化剂来强化降解能力<sup>[10]</sup>。除此之外,光、电等物理辅助也可以提升降解能力<sup>[11-12]</sup>。如 Du 等<sup>[13]</sup>设计了一种可有效去除四环素的核壳式光芬顿催化剂( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@void@TiO}_2$ )。Zubir 等<sup>[14]</sup>研究  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  负载氧化石墨烯( $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ )对酸橙 7 的降解效果,结果表明其催化性能远优于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,GO 可以作为电子供体与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  共同作用促进  $\text{Fe}^{2+}$  生成。Lee 等<sup>[15]</sup>设计了

收稿日期:2022-03-10;修回日期:2022-04-19

网络出版日期:2023-05-16

作者简介:龚赛花(1998-),女,硕士,主要从事废水处理。e-mail:1693282028@qq.com

通信联系人:蔡春(1965-),男,教授,主要从事含能材料及催化剂固定化技术研究。e-mail:c.cai@njjust.edu.cn

引用本文:龚赛花,鲁志艳,李志华,等.非均相光 Fenton 降解-吹脱处理 NTO 工业洗涤水的研究[J].含能材料,2023,31(5):477-484.

GONG Sai-hua, LU Zhi-yan, LI Zhi-hua, et al. Treatment of NTO Washing Water with Heterogeneous Photo-fenton Oxidation-blowing off[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(5):477-484.

一种多孔碳负载铁基催化剂( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@PCNF$ )可以大大提高亚甲基蓝的降解速度。Song等<sup>[16]</sup>以碳纳米管负载纳米零价铁为催化剂,在选定的最佳处理条件下可降解98%的双酚A。

综上,本研究提出非均相光芬顿氧化法去除工业洗涤水中NTO。考虑到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性易分离及反应活性高,且活性炭作为载体可帮助电子流动来促进 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{Fe}^{3+}$ 的氧化还原循环,研究采用磁性铁基纳米催化剂( $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ )催化降解。此方法不仅对NTO有较强的清除能力,并且耗时短、操作不易被环境影响、催化剂可循环使用且易回收。研究以 $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 、254 nm紫外光和双氧水组成氧化体系,考察pH、双氧水投加量、催化剂浓度对降解性能的影响。循环实验考察催化剂的稳定性。联合吹脱用于去除降解后洗涤水中的 $\text{NH}_4^+$ ,考察洗涤水的化学需氧量(COD)及氨氮( $\text{NH}_3\text{-N}$ )去除效果,并推测了可能的NTO降解机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

实验用水:实验所用水为甘肃银光化学工业集团有限公司提供的NTO洗涤水,基本情况如下:颜色呈微黄,pH约为-1,NTO浓度约为 $16\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

实验试剂:活性炭,江苏鑫昌活性炭有限公司;硫酸亚铁,99%,萨恩化学技术(上海)有限公司;氢氧化钠,分析纯,南京化学试剂股份有限公司;双氧水,30%,国药集团化学试剂北京有限公司;叔丁醇,分析纯,南京化学试剂股份有限公司;三氯甲烷,分析纯,南京化学试剂股份有限公司。

实验仪器:美国赛默飞EVOLUTION 220紫外可见分光光度仪;上海雷磁PHS-3E pH计;广东雪莱特15 W-254 nm紫外灯管;日本理学SmartLab9kW X射线衍射仪;美国赛默飞ESCALAB 250Xi X射线光电子能谱;Quanta 400扫描电子显微镜;德国布鲁克EMX-plus EPR电子顺磁共振波谱仪。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 催化剂制备

$\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 的制备:将1 g的活性炭粉末投到 $100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{FeSO}_4$ 溶液中,室温下搅拌使其均匀分散。随后将20 mL的10%NaOH溶液添加到上述溶液中继续搅拌至有黑色沉淀物生成。将混合液加热至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 并回流保温1 h。反应结束,冷却至室温。去离子水洗涤催化剂三次,磁性分离, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥。将

得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 浸泡在 $\text{FeSO}_4$ 溶液中搅拌2 h,磁性分离,去离子水洗涤至出水pH为7, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥。

#### 1.2.2 降解实验

紫外灯管固定于集热式恒温加热磁力搅拌器中央作为光源,将制作的遮光盒罩在装置外以尽可能隔绝自然光的干扰。反应在固定于灯管壁的石英管中进行。以浓度约为 $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀释洗涤水为实验对象。间隔取样,样品经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,用5% NaOH稀释一定比例,分光光度法测定。

为考察初始pH对降解的影响,催化剂浓度为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $n_{\text{H}_2\text{O}_2}:n_{\text{NTO}}$ 为5。将初始pH分别调节为1,2,3,5与原稀释洗涤水进行对比。

为考察双氧水投加量对降解的影响,调节pH至最佳条件,催化剂浓度为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $n_{\text{H}_2\text{O}_2}:n_{\text{NTO}}$ 分别设置为2,4,5,6,8,10进行对比。

为考察催化剂浓度对降解的影响,调节pH、双氧水投加量为最佳条件,催化剂浓度分别设置为0.25,0.5,1,1.25,1.5 $\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 进行对比。

为考察催化剂稳定性,反应在所选最佳条件下进行,反应结束后磁性分离催化剂,去离子水洗涤至出水pH为7,投入下一次反应。

为研究降解过程中起作用的活性氧物种,在所选最佳处理条件下进行自由基捕获实验,分别添加叔丁醇(与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数 $(3.8\sim 7.6)\times 10^9\text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$ )、三氯甲烷(与 $\cdot\text{O}_2^-$ 反应速率常数 $(0.9\sim 1.0)\times 10^9\text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>[17]</sup>,作为 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{O}_2^-$ 的猝灭剂来观察反应被抑制的程度。

为考察反应条件对降解的影响,在所选最佳条件的基础上设置不同条件即无催化剂,无双氧水,无光照进行降解效果对比。

#### 1.2.3 吹脱实验

用适当浓度的NaOH溶液将降解后洗涤水的pH调至8左右,分离析出的铁沉淀,装置一端持续向溶液内曝气使 $\text{NH}_4^+$ 转化为 $\text{NH}_3$ 逸出,装置尾部接入水溶液吸收 $\text{NH}_3$ 。

### 1.3 分析方法

NTO的浓度测定:通过紫外可见分光光度仪测定。在过碱性条件下形成的NTO二钠盐在412 nm处有特征吸收峰,因此,用5%NaOH溶液作为空白配制梯度浓度的NTO标准溶液测定吸光度,绘制标准曲线。NTO浓度由标准曲线换算得到。

NTO的去除率用式(1)计算:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $\eta$  是去除率;  $C_0$  是 NTO 的初始浓度,  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $C$  是取样时溶液中 NTO 的浓度,  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

AC 与  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$  的表面形貌如图 1 所示。由图 1a 可看出活性炭材料较粗糙, 表面多沟壑。图 1b 中  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$  结构更加致密。图 1c 显示活性炭表面被类球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  均匀包覆。

图 2 为 AC、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$ 、 $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$  的 XRD

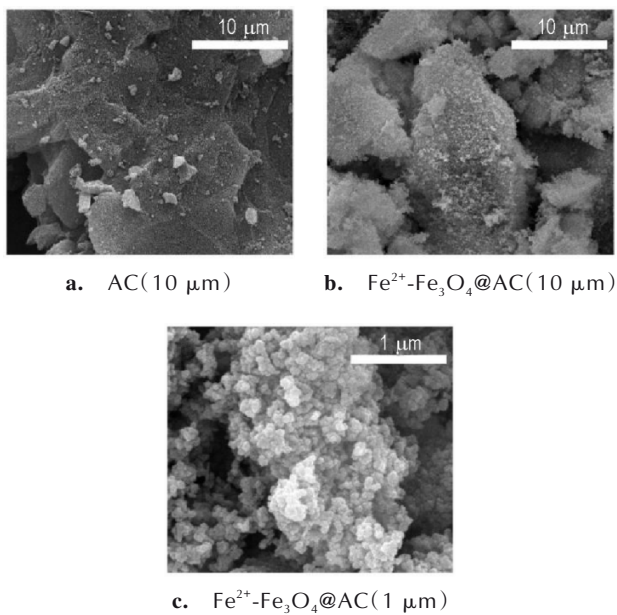


图 1 AC 及  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$  的 SEM 表面形貌图  
Fig.1 SEM images of AC and  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$

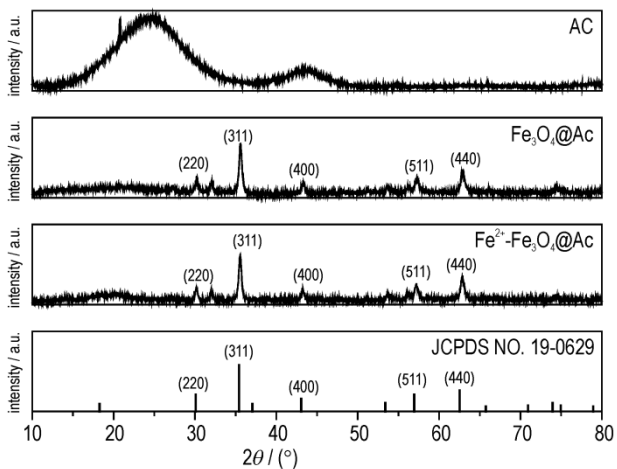
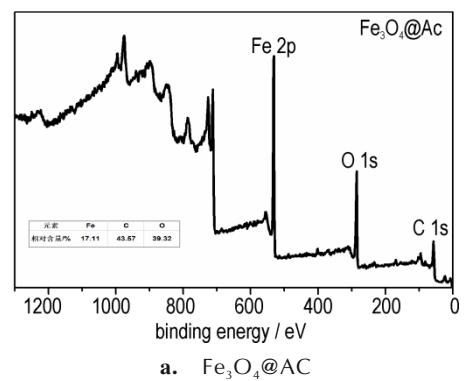


图 2 AC、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$  和  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$  的 XRD 图谱及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  标准卡片

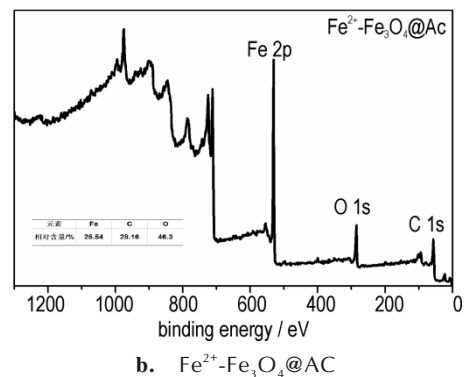
Fig.2 XRD patterns of AC,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$ ,  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$  and standard card of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

图。由图 2 可看出, 无定型碳的衍射峰  $25^\circ$  基本消失, 另外, 浸渍后催化剂的衍射峰没有明显偏移, 说明浸渍对催化剂的晶型不造成明显影响。  $2\theta$  为  $30.1^\circ$ ,  $35.4^\circ$ ,  $43.1^\circ$ ,  $56.9^\circ$ ,  $62.5^\circ$  的衍射峰对应 (220), (311), (400), (511), (440) 晶面, 与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS NO.19-0629) 高度对应<sup>[18]</sup>。尖锐并且对称性增强的衍射峰形说明 Fe 主要以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶体形式负载在 AC 上。

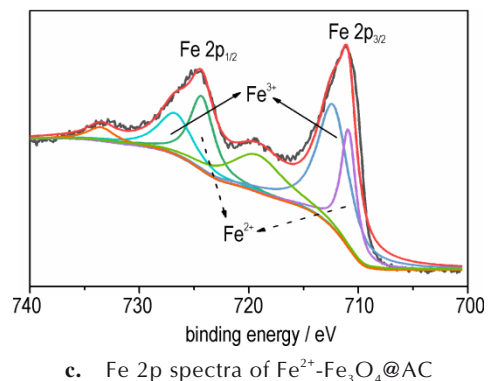
利用 XPS 研究催化剂表面元素组成及价态, 结果如图 3 所示。对比图 3a 与 3b 可看出  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$  与  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$  均含有 Fe、C、O 元素。浸渍后 Fe 元素



a.  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$



b.  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$



c. Fe 2p spectra of  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$

图 3  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$  与  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$  的 XPS 图谱及  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$  的 Fe 2p

Fig.3 XPS spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$  and  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$  and high resolution scan of Fe 2p region of  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$



的相对含量从 17.11% 增至 25.54%, 推测  $\text{Fe}^{2+}$  以铁盐形式附着在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面, 可减少  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在反应中的损失, 延长使用寿命。如图 3c 所示, Fe 2p 的特征双峰<sup>[19-20]</sup> 711 eV 和 725 eV 分别对应  $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$  和  $\text{Fe}2\text{p}_{1/2}$ , 拟合分峰存在  $\text{Fe}^{2+}$  (724.4 eV、711.0 eV)、 $\text{Fe}^{3+}$  (726.9 eV、712.5 eV), 与已发表的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 XPS 图谱一致。

## 2.2 pH 对 NTO 降解效果的影响

不同 pH 下 NTO 浓度随时间的变化曲线如图 4 所示。从图 4 可看出, pH 为初始条件 -1 时, 3 h 后 NTO 降解率仅有 6%。当 pH 在 1~3 时 NTO 降解率明显增加, pH 增至 5 时, NTO 降解率降为 16%。可能原因是酸性过强导致双氧水失效。而适当的酸性范围内双氧水可稳定得被激发分解  $\cdot\text{OH}$  来促进 NTO 降解, 另有研究指出, 较低的 pH 有利于污染物在催化剂表面的静电吸附促进非均相芬顿降解以及金属溶出提高均相芬顿占比<sup>[21]</sup>。pH 增至 5 时降解被抑制的原因可能是随着 pH 值的增加,  $\text{Fe}^{2+}$  以络合物  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  形式存在, 影响了  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  循环<sup>[22]</sup>。由图 4 可发现 3 h 后 pH 为 2 时的降解率最大, 因此选择 pH 为 2 作为最佳条件。

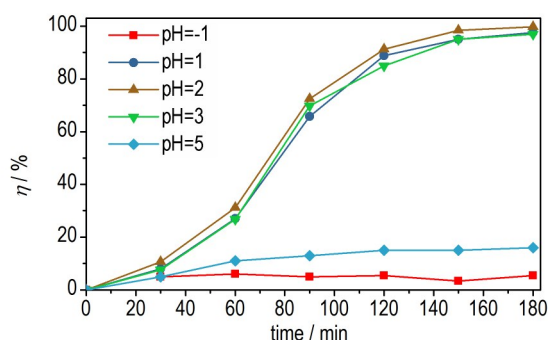


图 4 pH 对 NTO 降解效果的影响

Fig.4 Effects of pH on degradation of NTO

## 2.3 双氧水投加量对 NTO 降解效果的影响

双氧水投加量不同时 NTO 浓度随时间的变化曲线如图 5 所示。由图 5 可看出, 一定范围内随着投入双氧水量的增大, 3 h 的降解率逐渐升高。当  $n_{\text{H}_2\text{O}_2}:n_{\text{NTO}}$  为 5 时, 3 h 后降解率可达到 99%。原因是增多的双氧水产生更多活性氧及双氧水与催化剂的碰撞几率增大。但当  $n_{\text{H}_2\text{O}_2}:n_{\text{NTO}}$  超过 5 时, 双氧水增加对反应的促进作用不再显著, 双氧水利用率下降。可能原因是  $\cdot\text{OH}$  浓度过高时的自清除效应<sup>[23]</sup>, 生成的  $\cdot\text{O}_2\text{H}$  的氧化性远小于  $\cdot\text{OH}$ , 反应式如 (2) 所示。另外, 过量的  $\cdot\text{OH}$  可能优先与自身结合放出  $\text{O}_2$ <sup>[24]</sup>, 反应式如 (3) 所示。当  $n_{\text{H}_2\text{O}_2}:n_{\text{NTO}}$  达到 10 时, 3 h 的降解率反而降低至 95%。

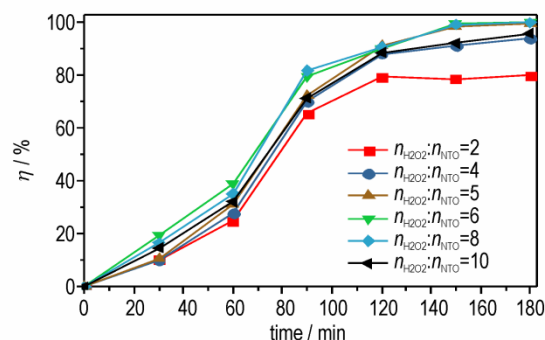
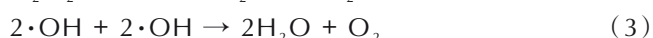


图 5 双氧水投加量对 NTO 降解效果的影响

Fig.5 Effects of  $\text{H}_2\text{O}_2$  addition on degradation of NTO



总体而言, 过高的双氧水浓度并不利于降解反而增加成本和操作风险。因此, 应选取合适的双氧水浓度, 本节选择  $n_{\text{H}_2\text{O}_2}:n_{\text{NTO}}$  为 5 作为最佳条件。

## 2.4 催化剂浓度对 NTO 降解效果的影响

不同催化剂浓度下 NTO 浓度随时间的变化曲线如图 6 所示。由图 6 可知, 随着催化剂浓度增大, 降解速度越快, 当催化剂浓度达到  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 150 min 后 NTO 降解率已达到 99%。原因是更多的催化剂带来更多反应活性中心。但当催化剂浓度超过  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 体系对 NTO 的去除效果相比于  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  浓度时没有明显提升, 可能原因是反应溶液中过多悬浮的催化剂加剧光散射, 光透过率下降, 无法正常激发氧化剂生成活性氧。另有研究指出, 过量的催化剂降低过氧化氢在催化剂表面的单位表面吸附密度, 因而导致污染物降解率降低<sup>[25]</sup>。综上, 本节选择最佳的催化剂浓度为  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

## 2.5 催化剂循环稳定性

为考察催化剂稳定性, 本节研究催化剂循环实验中 NTO 降解情况, NTO 浓度随时间的变化曲线如图 7

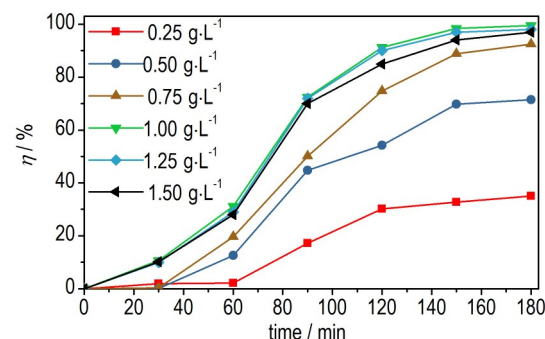


图 6 催化剂浓度对 NTO 降解效果的影响

Fig.6 Effects of concentration of catalyst on degradation of NTO

所示。从图 7 可看出,第五次使用时 NTO 的 3 h 去除率仍能达到 82%,说明催化剂性能稳定<sup>[26]</sup>,活性位点损失较少。对于性能的部分损失,可能原因是催化剂在回收使用的过程中发生团聚导致分散性变差及催化剂在酸性条件下部分溶解损失。

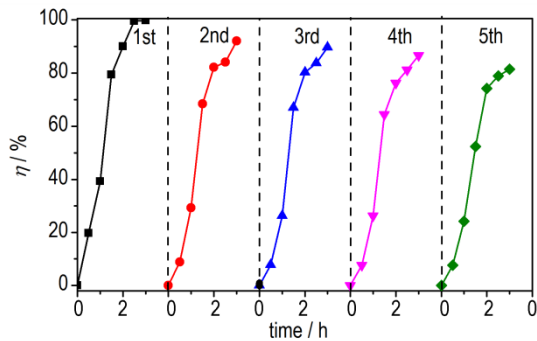


图 7 Fe<sup>2+</sup>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@AC 的循环稳定性

Fig.7 Recycling stability of Fe<sup>2+</sup>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@AC

## 2.6 降解-吹脱法联合处理的洗涤水水质变化

本节对最佳降解条件下降解随后吹脱的过程进行水质监测,COD 和 NH<sub>3</sub>-N 变化如图 8 所示。由图 8a 可知,COD 与 NTO 含量的下降趋势基本一致,降解后 COD 去除率为 99%,这是由于洗涤水中主要的还原性成分就是 NTO。由图 8b 可知,NH<sub>3</sub>-N 在 NTO 基本去除后仍有 380 mg·L<sup>-1</sup>,说明 NTO 降解产物中存在 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>使纳式试剂显色。吹脱降解后洗涤水,NH<sub>3</sub>-N 可减小至 3 mg·L<sup>-1</sup>,最终 NH<sub>3</sub>-N 去除率达到 99%。

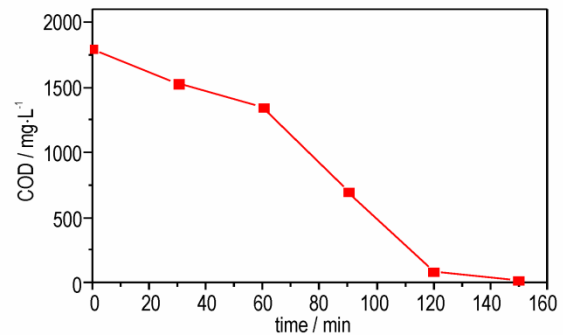
## 2.7 降解机理推测

### 2.7.1 反应条件的影响

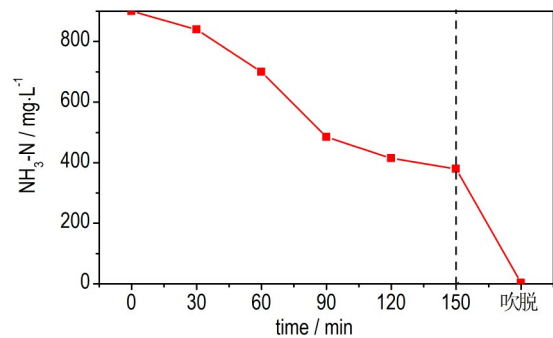
反应体系中不同实验条件对 NTO 降解的影响如图 9 所示。从图 9 可看出,当体系中无催化剂时,150 min 时 NTO 降解率降至 45%,说明 UV 直接激发双氧水分解成·OH 对 NTO 有明显氧化作用,但是 Fe<sup>2+</sup>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@AC 参与反应所提供的金属活性位点可大大增加活性氧生成。另外,图 9 可知,当缺少光照及双氧水时,降解基本无法进行。说明双氧水是活性氧的直接来源,且无 UV 激发时,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 本身氧化性较弱,无法高效降解 NTO。

### 2.7.2 自由基捕捉

本节考察反应中发挥作用的活性氧类型,反应经自由基抑制剂猝灭后的降解效果如图 10 所示。由图 10 可知,降解被不同程度的抑制,叔丁醇猝灭·OH 后 NTO 去除率仅有 9%,三氯甲烷对·O<sub>2</sub><sup>-</sup>的猝灭也对反应体系产生轻微抑制,去除率与空白组对比下降 10%。为进一步确认自由基类型,通过自旋捕获技术



a. change of COD



b. change of NH<sub>3</sub>-N

图 8 降解-吹脱处理过程中水质变化

Fig.8 Change of COD and NH<sub>3</sub>-N in the process of degradation and blowing-off

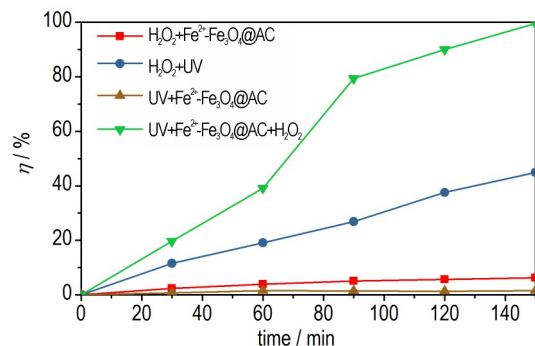


图 9 反应条件对 NTO 降解效果的影响

Fig.9 Effect of conditions on degradation of NTO

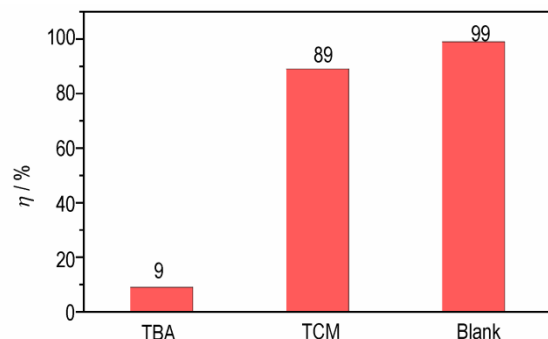


图 10 自由基猝灭实验

Fig.10 Free radical quenching experiment

对反应 10 min 时的自由基进行捕捉, EPR 图谱如图 11 所示, 四重峰且强度比为 1:2:2:1 是  $\cdot\text{OH}$  的特定信号, 六重峰信号则归属于  $\cdot\text{O}_2^-$  [27]。与猝灭实验结果吻合, 表明降解由  $\cdot\text{OH}$  与  $\cdot\text{O}_2^-$  共同作用, 且  $\cdot\text{OH}$  占主导作用,  $\cdot\text{O}_2^-$  起辅助作用。

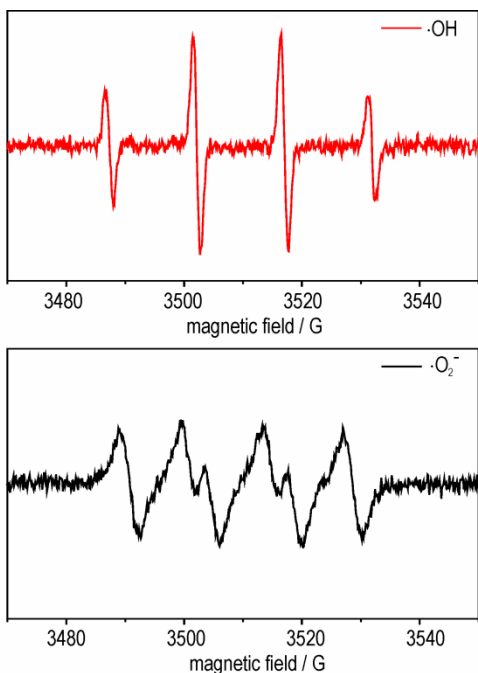


图 11 洗涤水光降解过程中 EPR 自由基捕获检测  
Fig.11 EPR spectra of washing water after UV irradiation

### 2.7.3 可能的降解机理

已发表研究中多认为  $\cdot\text{OH}$  及  $\cdot\text{O}_2^-$  为光催化中的主要活性物质 [28], 另根据 EPR 在光降解过程中捕捉到  $\cdot\text{OH}$  及  $\cdot\text{O}_2^-$  的结果, 提出本研究可能的 NTO 降解机理, 如图 12 所示。2.7.1 节验证  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$  对活性氧生成的促进作用, 在  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$  表面可能发生的反应如式 (4)~(6) 所示,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  循环供应更多的  $\text{Fe}^{2+}$  与双氧水反应产生更多的强氧化性  $\cdot\text{OH}$ 。除此之外, 均相溶液中 UV 激发产生另一部分的  $\cdot\text{OH}$ 。少量溶解氧在 UV 照射下生成的  $\cdot\text{O}_2^-$  对反应也起到部分作用。反应中检测到 NTO 浓度持续下降且体系中无其他沉淀生成, 说明 NTO 是被氧化体系完全矿化。NTO 的降解产物  $\text{NH}_4^+$  应该来自于三唑环上断裂的 C—N 键。NTO 可能的降解路线如图 13 所述 [29]。

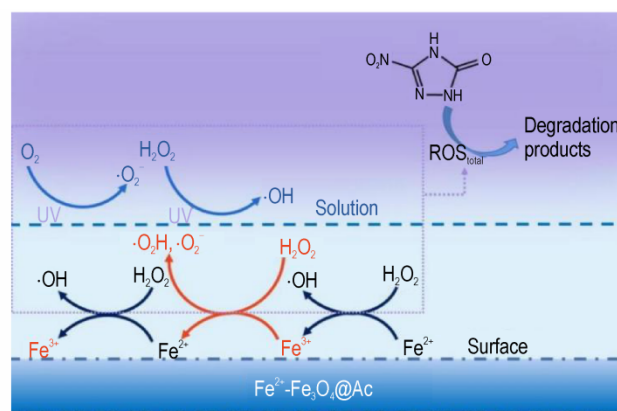
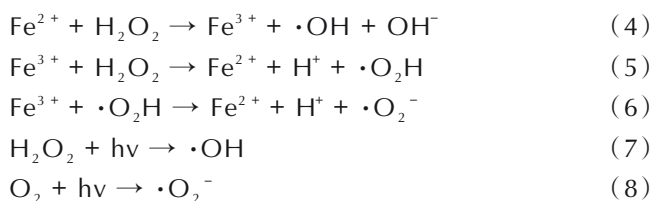


图 12 可能的反应机理

Fig.12 Possible mechanism

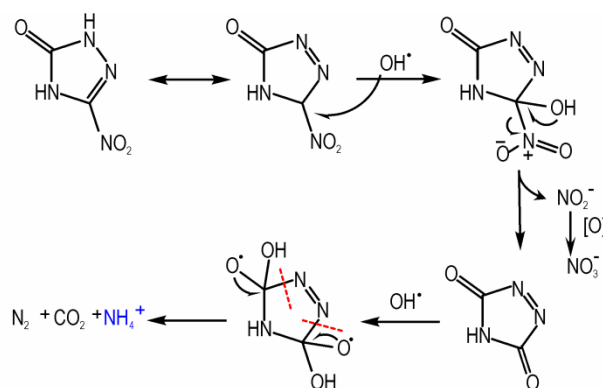


图 13 NTO 可能的降解路线

Fig.13 Possible pathway of NTO degradation

## 3 结论

(1) 制备  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$  催化剂并用 SEM、XRD、XPS 表征证明类球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  成功负载在活性炭上。

(2) 在最佳条件: pH 为 2、 $n_{\text{H}_2\text{O}_2}:n_{\text{NTO}}$  为 5、催化剂浓度为  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  下降解 NTO 的稀释洗涤水 (约  $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), NTO 去除率可在 150 min 内达到 99%。并且, 非均相光 Fenton-吹脱联合处理后 COD 与  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除率均达到 99%。

(3) 催化剂稳定性良好, 5 次循环实验后 NTO 去除率仍可达到 82%。

(4) NTO 高效降解是由  $\cdot\text{OH}$  与  $\cdot\text{O}_2^-$  共同作用的, 且  $\cdot\text{OH}$  占主导作用,  $\cdot\text{O}_2^-$  起辅助作用。

### 参考文献:

- [1] RUKSANA R S, PRAGNESH N D. 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO): High explosive insensitive energetic material [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2021, 57: 720-730.
- [2] 曾贵玉, 齐秀芳, 刘晓波. 含能材料领域的几类颠覆性技术进展 [J]. *含能材料*, 2020, 28(12): 1211-1220.

ZENG Gui-yu, QI Xiu-fang, LIU Xiao-bo. Progress on several

- disruptive technologies of energetic materials field[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(12): 1211–1220.
- [3] NANDI A K, SINGH S K, KUNJIR G M, et al. Assay of the insensitive high explosive 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one(NTO) by acid-base titration [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2013, 2(101): 4–5.
- [4] LENT E M, NARUZZANO A M, KOISTINEN K A, et al. Oral Toxicity of 3-Nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) in Rats[J]. *International Journal of Toxicology*, 2015, 34: 55–66.
- [5] GUST K A, LOTUFO G R, THIYAGARAJAH A, et al. Molecular evaluation of impacted reproductive physiology in fathead minnow testes provides mechanistic insights into insensitive munitions toxicology [J]. *Aquatic Toxicology*, 2019, 213: 105204–105218.
- [6] CAMPION L L, VANDAIS A, OUAZZANI J. Microbial remediation of NTO in aqueous industrial wastes[J]. *FEMS Microbiology Letters*, 1999.
- [7] ROYCHOWDHURY A, MUKHERJEE P, PANJA S, et al. Evidence for phytoremediation and phytoexcretion of NTO from industrial wastewater by vetiver grass [J]. *Molecules*, 2021, 26: 74–90.
- [8] MICHAEL P C, DAY A I, WALLACE L. Electrochemical remediation produces a new high-nitrogen compound from NTO wastewaters [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(2): 527–531.
- [9] FULLER M E, FARQUHARSON E M, HEDMAN P C, et al. Removal of munition constituents in stormwater runoff: Screening of native and cationized cellulosic sorbents for removal of insensitive munition constituents NTO, DNAN, and NQ, and legacy munition constituents HMX, RDX, TNT, and perchlorate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127335–127342.
- [10] LIU Y, CHENG M, LIU Z F, et al. Heterogeneous Fenton-like catalyst for treatment of rhamnolipid-solubilized hexadecane wastewater [J]. *Chemosphere*, 2019, 236(12): 124387–124395.
- [11] SOON A N, HAMEED B H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process [J]. *Desalination*, 2011, 269: 1–16.
- [12] LAI C, SHI X X, LI L, et al. An Enhancing iron redox cycling for promoting heterogeneous Fenton performance: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 775: 145850–145867.
- [13] DU D, SHI W, WANG L Z, et al. Yolk-shell structured  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @void@ $\text{TiO}_2$  as a photo-Fenton-like catalyst for the extremely efficient elimination of tetracycline [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200: 484–492.
- [14] ZUBIR N A, YACOU C, MOTUZAS J, et al. The sacrificial role of graphene oxide in stabilising a Fenton-like catalyst GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [J]. *Chemical communications*, 2015, 51: 9291–9293.
- [15] YOO S H, JANG D, JOH H L, et al. Iron oxide/porous carbon as a heterogeneous Fenton catalyst for fast decomposition of hydrogen peroxide and efficient removal of methylene blue [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2017, A5: 748–755.
- [16] SUN M, ZOU L Z, WANG P C, et al. Nano valent zero iron (NZVI) immobilized CNTs hollow fiber membrane for flow-through heterogeneous Fenton process [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 133: 388–395.
- [17] ZHU Y S, QIU S, TANG W W, et al. Sustainable  $\text{Fe}^{3+}$  reduction by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @tourmaline in Fenton-like system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437(2): 135480–135488.
- [18] WANG W, LIU Y, LI T L, et al. Heterogeneous Fenton catalytic degradation of phenol based on controlled release of magnetic nanoparticles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 242: 1–9.
- [19] GUO H, WANG H H, ZHANG N, et al. Modeling and EXAFS investigation of U(VI) sequestration on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PCMs composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 736–744.
- [20] ZHANG Y Y, LI Y L, YU Q, et al. U(VI) adsorption to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles coated with lignite humic acid: Experimental measurements and surface complexation modeling [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 614: 126150–126161.
- [21] LIANG X, ZHONG Y, ZHU S, et al. The decolorization of Acid Orange II in non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium-titanium magnetite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1–3): 112–120.
- [22] WAN Z, WANG J. Degradation of sulfamethazine using  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /reduced graphene oxide hybrid as Fenton-like catalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324: 653–664.
- [23] RAMIREZ J H, MALDONADO-HODAR F J, PEREZ-CADENAS A F, et al. Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fentonlike reaction using carbon-Fe catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 75: 312–323.
- [24] FAN J, GUO Y H, WANG J J, et al. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2–3): 904–910.
- [25] ZHANG J, ZHUANG J, GAO L, et al. Decomposing phenol by the hidden talent of ferromagnetic nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2008, 73: 1524–1528.
- [26] SHARIFI N, NASIRI A, MARTINEZ S S, et al. Synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @activated carbon to treat metronidazole effluents by adsorption and heterogeneous Fenton with effluent bioassay [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2022, 427: 113845–113859.
- [27] 李静道, 马俊华, 白图雅, 等. 氟离子对  $\text{TiO}_2$ /膨润土光催化降解酸性桃红的影响 [J]. *物理化学学报*, 2007, 23(8): 1213–1218.
- LI Jing-yi, MA Jun-hua, BAI Tu-ya, et al. Effect of fluoride ion on the photocatalytic degradation of sulforhodamine B on  $\text{TiO}_2$ /bentonite [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 23(8): 1213–1218.
- [28] XIAO C, LI J, ZHANG G K. Synthesis of stable burger-like  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  catalysts: formation mechanism and excellent photo-Fenton catalytic performance [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 180: 550–559.
- [29] CAMPION L L, GIANNOTH C, OUAZZANI J. Photocatalytic degradation of 5-nitro-1, 2, 4-triazol-3-one NTO in aqueous suspension of  $\text{TiO}_2$  comparison with fenton oxidation [J]. *Chemosphere*, 1999, 38(7): 1561–1570.



## Treatment of NTO Washing Water with Heterogeneous Photo-fenton Oxidation-blowing off

GONG Sai-hua<sup>1</sup>, LU Zhi-yan<sup>2</sup>, LI Zhi-hua<sup>2</sup>, CAI Chun<sup>1</sup>

(1. Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co., Ltd., Yinguang 730999, China)

**Abstract:** In order to treat the acidic washing water in the industrial production, heterogeneous photo-fenton degradation-blowing off is proposed. Firstly, the magnetic catalyst  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}$  was prepared by coprecipitation-impregnation. Then, the degradation of NTO in the washing water (about  $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) with system ( $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@AC}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) was studied. pH, addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and catalyst concentration were screened to obtain the best conditions. Five repeated experiments were carried out to study the catalyst stability. The importance of conditions, free radical quenching experiment and the EPR spectrum results were studied to speculate on a possible degradation mechanism. In the process of degradation under optimal conditions and blowing off, the change of COD and  $\text{NH}_3\text{-N}$  were recorded. The results show that this system can degrade NTO efficiently. When pH is 2,  $n_{\text{H}_2\text{O}_2}:n_{\text{NTO}}$  is 5 and catalyst concentration is  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 99% of NTO can be removed in 150 min. The catalyst has good stability and the NTO removal rate can still reach 82% after 5 cycles. The removal rate of COD and  $\text{NH}_3\text{-N}$  are both 99% after degradation and blowing-off.  $\cdot\text{OH}$  and  $\cdot\text{O}_2^-$  make a contribution to degradation and  $\cdot\text{OH}$  plays a major role.

**Key words:** heterogeneous photo-fenton; 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO); wastewater treatment; degradation; energetic materials

**CLC number:** TJ5;O643.32+2

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023020

(责编:姜梅)