

利用 Fenton 氧化处理 TNT 炸药废水

许金花, 汪晓军

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:为有效地处理含 TNT 炸药的废水,研究了 Fenton 氧化对其的处理效果。通过正交实验考察各因素对反应的影响,结合单因素实验确定了最佳反应条件。结果表明, Fe^{2+} 与 H_2O_2 的摩尔比对溶液中 COD_{cr} 去除率影响最大, pH 值对反应也有一定影响, H_2O_2 与 COD_{cr} 投加质量比的影响则较小;最适反应条件为 H_2O_2 与 COD_{cr} 投加质量比为 1, Fe^{2+} 与 H_2O_2 投加摩尔比为 6, 反应 pH 值为 6, 反应时间为 60 min; 在最佳反应条件下, COD_{cr} 去除率可高达 95.1%, 出水 COD_{cr} 质量浓度为 13.4 mg/L。

关键词:应用化学; Fenton 氧化; TNT 废水; 废水处理; 正交实验

中图分类号: TJ55; X789

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2007)06-0044-04

Treatment of Wastewater Containing TNT by Fenton Oxidation

XU Jin-hua, WANG Xiao-jun

(School of Environmental Science & Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510641, China)

Abstract: In order to treat wastewater containing TNT effectively, the effect of treating the wastewater with Fenton oxidation is studied. The results of orthogonal and single-factor experiments suggested that: the $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ ratio influences the removal rate of COD_{cr} in the wastewater mostly, pH value has some influence, while the $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{COD}_{\text{cr}})$ ratio has little influence. The optimum Fenton Oxidation conditions obtained from the experimental results were $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{COD}_{\text{cr}}) = 1$, $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2) = 6$, $\text{pH} = 6$, and reaction time 60 min. Under the optimum reaction conditions, the highest removal rates of COD_{cr} was 95.1%, and the effluent concentration of COD_{cr} was 13.4 mg/L.

Key words: applied chemistry; Fenton oxidation; wastewater containing TNT; waste water treatment; orthogonal experiment

引 言

炸药废水的成分复杂,主要含有 TNT、RDX 和 HMX 等污染物,毒性突出,排放量大,难生物降解, TNT 的毒性一般是其他几种化合物毒性的 20~50 倍^[1]。研究发现,土壤对 TNT 有很强的吸附作用,同时 TNT 易在植物根部贮存,进入食物链,影响人体健康。目前,处理炸药废水主要采用物化处理技术,有混凝沉淀法^[2]、吸附法^[3]和萃取法^[4]等,但处理费用高,效率却不高。生化法处理已逐渐应用于炸药废水处理,但由于其成分复杂,只能部分降解,单用生

化处理难以达到排放标准。因此,寻求一种高效、低成本的处理方法很有必要。

超临界水氧化^[5]、臭氧氧化^[6]、Fenton 氧化等是近年来新兴的水处理技术。与其他氧化技术相比, Fenton 氧化具有快速高效、可产生絮凝、设备简单、成本低、技术要求不高等优点,因而受到国内外的广泛重视。D. L. Sedlak^[7]研究表明,在 pH 值为 2~3 时,采用 Fenton 试剂可有效降解氯苯及其中间产物。C. Zhao^[8]采用 US-Fenton 法处理含硝基苯废水,其去除率最高达 95.34%。V. Kavitha^[9]的研究表明,紫外光和太阳光助 Fenton 法对含硝基苯酚废水的 TOC 去除率均超过 92%。

收稿日期: 2007-08-07; 修回日期: 2007-08-23

基金项目: 广东省科技计划项目(2005B31101001)

作者简介: 许金花(1983—),女,硕士研究生,研究方向:水污染控制。

1 Fenton 氧化机理

Fenton 氧化是利用 Fe^{2+} 与 H_2O_2 之间产生链式反应,催化生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$,利用 $\cdot\text{OH}$ 氧化分解水中的污染物。 $\cdot\text{OH}$ 一旦生成,会引发一系列自由基链反应,攻击水体中的各种污染物,直至降解为二氧化碳、水和其他矿物盐。同时,由于在 Fenton 处理过程中生成大量铁离子,中和后形成大量絮体,从水中沉淀下来,又能起到比较好的絮凝沉淀作用。故 Fenton 氧化处理不仅具有化学氧化作用,而且还具有物化絮凝的双重作用。

2 实验与方法

2.1 试剂

双氧水(质量分数为 30%)、绿矾、氢氧化钠、浓硫酸,均为分析纯。

2.2 实验方法

取 200 mL 经生化处理的炸药废水于烧杯中,向溶液中加入一定量 FeSO_4 ,调节 pH 值,再滴入一定量 H_2O_2 ,搅拌均匀,室温静置反应一定时间后,调节 pH 值至 9,搅拌均匀后静置 30 min,取上层清液测定 COD_{cr} (用重铬酸钾法氧化水中需氧污染物所消耗的氧气量)。

2.3 水质概况

混合炸药废水, COD_{cr} 值约 20 000 mg/L,经稀释 4 倍后,再经厌氧好氧生化处理,停留时间为 7 d,出水 COD_{cr} 值约 200~300 mg/L。

3 结果与讨论

3.1 正交实验

影响 Fenton 试剂氧化作用的主要因素有:反应的 pH 值、 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的投料比。为了找出炸药废水的最佳处理条件和主要反应影响因素,确定 Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 、 H_2O_2 与 COD_{cr} 质量比 $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{COD}_{\text{cr}})$ 和反应 pH 值分别为 A、B、C 3 个因素,分别取 0.5、1.0、2.0,0.5、1.0、2.0 和不调 pH 值及 pH 值取 8、6、4 三个水平,用经生化处理后废水做正交实验, COD_{cr} 值为 272.4 mg/L。正交实验结果如表 1 所示。

由表 1 可见,在不同的实验条件下, COD_{cr} 去除率的变化范围较大,为 58.4%~95.1%。显然,在适宜的反应条件下, COD_{cr} 可以很好地被 Fenton 化学

氧化去除。随着 A 因素水平的提高, COD_{cr} 去除率缓慢增大,A₃ 条件下, COD_{cr} 去除率最高。B₁、B₂ 水平下,溶液中 COD_{cr} 的去除率相当,但增大到 B₃ 水平时, COD_{cr} 的去除率明显增大,说明当 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 较小时, $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 值对溶液中 COD_{cr} 去除率的影响不大;当比值增大到一定值时(如为 2 时),可大幅提高 COD_{cr} 去除率。因素 C 对溶液中 COD_{cr} 去除率的影响是先增大后减小,C₂ 水平下的 COD_{cr} 去除率最佳。综合来看,处理该炸药废水的最佳反应条件为 A₃B₃C₂,即 $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{COD}_{\text{cr}})$ 为 2.0, $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为 2.0,反应 pH 值为 6。当 $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{COD}_{\text{cr}})$ 分别为 1.0 和 2.0 时,溶液中 COD_{cr} 去除率差别不大。因此,为减少 H_2O_2 的加入量,降低处理费用,在应用中 $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{COD}_{\text{cr}})$ 取 1.0。在最佳反应条件下,溶液中 COD_{cr} 去除率为 95.1%,出水 COD_{cr} 为 13.4 mg/L。

表 1 正交实验结果

Table 1 The result of orthogonal experiment

序号	A($m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{COD}_{\text{cr}})$)	B($n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$)	C(pH 值)	COD_{cr} 去除率/%
1	0.5	0.5	8	58.4
2	0.5	1.0	6	75.5
3	0.5	2.0	4	85.3
4	1.0	0.5	6	73.1
5	1.0	1.0	4	65.7
6	1.0	2.0	8	85.3
7	2.0	0.5	4	73.1
8	2.0	1.0	8	63.3
9	2.0	2.0	6	95.1
I	219.2	204.6	207.0	
II	224.1	204.5	243.7	
III	231.5	265.7	224.1	

注: I、II、III 表示各因素在 3 个水平下 COD_{cr} 去除率总和。

用 SPSS 统计学软件对正交实验数据进行统计,结果如表 2 所示。

表 2 因素效应检验

Table 2 Tests of between-subjects effects

变量	总的离差平方和三部分	自由度	均方	F 值	相伴概率
$m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{COD}_{\text{cr}})$	25.562	2	12.781	0.620	0.617
$n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$	830.962	2	415.481	20.148	0.047
pH 值	224.829	2	112.414	5.451	0.155
误差	41.242	2	20.621		
总和	51717.600	9			

由表 2 可知,在 5% 显著水平上,因素 A 和 C 对溶液中 COD_{cr} 去除率没有显著影响。因素 B 的相伴概

率为 0.047, 小于 0.05, 说明其对溶液中 COD_{cr} 去除率有显著影响, 在单因素实验中应重点考察。因素 A 的相伴概率为 0.617, 可以认为其对溶液中 COD_{cr} 去除率没有影响, 取适当值即可, 如 1.0。因素 C 的相伴概率为 0.155, 其对溶液中 COD_{cr} 去除率有显著影响, 在单因素实验中应给予考查。

3.2 单因素实验

3.2.1 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 的确定

实验考察了 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 对 COD_{cr} 去除率的影响, 结果如图 1 所示。

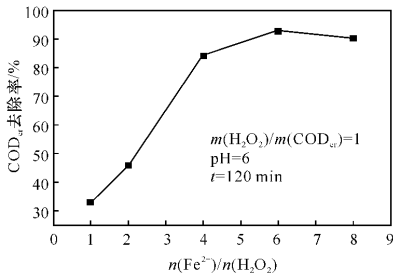


图 1 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 对 COD_{cr} 去除率的影响

Fig. 1 Effect of $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ ratio on the removal rate of COD_{cr}

由图 1 可知, 当 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 的值从 1 增大到 4 时, 溶液中 COD_{cr} 去除率迅速上升; 继续加大 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 值, COD_{cr} 去除率上升趋于缓慢; 当 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 值为 6 时, COD_{cr} 去除率最高, 为 92.1%, 出水 COD_{cr} 值为 20 mg/L; 继续提高 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 的值, COD_{cr} 去除率则下降。实验中也观察到, 随着 Fe^{2+} 浓度的增加, 反应产生的絮体逐渐变大, 沉降速度也加快, 但当 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 值大于 6 时, 生成的絮体变细小, 疏松, 沉降速度慢。说明存在最佳 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 值, 当 H_2O_2 投加量一定, Fe^{2+} 浓度超过最佳投加量时, 会抑制反应的进行。主要因为 Fe^{2+} 虽然能促进羟基自由基的形成, 但过量的 Fe^{2+} 会与羟基自由基复合, 使羟基自由基不能有效地与有机物反应, 从而降低 COD_{cr} 去除率^[10]。因此, 最佳 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 值为 6。

3.2.2 最佳反应 pH 值的确定

实验考察了溶液 pH 值对 COD_{cr} 去除率的影响, 结果如图 2 所示。

由图 2 可见, 在反应过程中, 随着 pH 值的增大, 溶液中 COD_{cr} 去除率先增大后减小, 尤其是在反应 pH 值由 4 增大到 6 时, COD_{cr} 去除率急剧下降, 说明 pH 值对溶液中 COD_{cr} 去除率有较大影响。当 pH 值为 4 时, COD_{cr} 去除率最高, 达 85.7%。该实验结果与

正交实验结果相差较大, 可能因为正交实验中同时改变 3 个反应条件, 即在某一 pH 值下, COD_{cr} 去除率还受到 $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{COD}_{\text{cr}})$ 值和 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 变化的影响。单因素实验反映的是在其他条件不变下, 某一因素对实验结果的影响, 即在其他条件不变的情况下, 最佳 pH 值取 4, 因此, 两者存在差异。而在工程设计中, 为了降低处理费用, 减少碱的使用, pH 值取 6 为宜, 通过调节其他反应条件可提高对污染物的去除率。

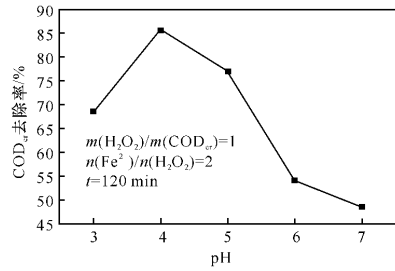


图 2 pH 值对 COD_{cr} 去除率的影响

Fig. 2 Effect of pH value on removal rate of COD_{cr}

3.2.3 最佳反应时间的确定

一般来说, 随着反应时间的增加, 反应越完全, 溶液中 COD_{cr} 去除率就越高, 最终趋于平缓。反应时间在工程设计中具有重要意义, 其对 COD_{cr} 去除率的影响见图 3。

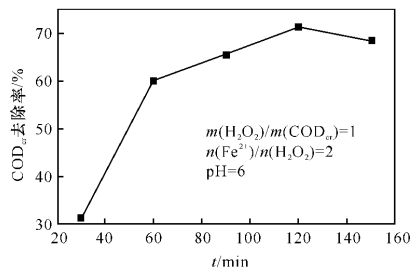


图 3 反应时间对 COD_{cr} 去除率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the removal rate of COD_{cr}

由图 3 可知, 当反应时间由 30 min 延长到 60 min 时, 溶液中 COD_{cr} 去除率急剧上升; 当反应到 120 min 时, COD_{cr} 去除率缓慢上升; 再延长反应时间, COD_{cr} 去除率变化不大, 甚至有减小的趋势。随着反应时间的变化, COD_{cr} 去除率的变化范围为 31.4%~71.5%, 说明反应时间对 Fenton 氧化反应的完全程度有较大影响, 最佳反应时间是 120 min。但反应时间由 60 min 延长到 120 min 时, COD_{cr} 去除率仅从 60.1% 上升到 71.5%。因此, 在实际工程中为提高效

率,反应时间取60 min,通过改变其他反应条件来提高COD_{cr}去除率。

4 结 论

(1) 正交实验结果表明,H₂O₂与COD_{cr}质量比以及反应pH值对COD_{cr}去除率没有显著影响;Fe²⁺与H₂O₂摩尔比对COD_{cr}去除率影响最大。

(2) 将COD_{cr}值为20 000 mg/L的混合炸药废水稀释4倍,用厌氧好氧生化反应7d后,经过Fenton氧化,在适宜的反应条件下,出水COD_{cr}浓度不大于20 mg/L,达到废水排放标准。

(3) 结合正交实验和单因素实验结果,处理该废水的最佳反应条件:H₂O₂与COD_{cr}质量比为1,Fe²⁺与H₂O₂摩尔比为6,反应pH值为6,反应时间为60 min。

参考文献:

[1] 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.

[2] 乌锡康,金青萍. 有机水污染治理技术[M]. 上海:华东化工学院出版社,1989:233-239.

[3] 龙炳清,曹植菁,杨代军. 电絮凝处理TNT酸性废水的研究[J]. 四川师范大学学报(自然科学版),2003,26(4):404-406.

LONG Bing-qing, CAO Zhi-qing, YANG Dai-jun. The study of electroflocculation process for treating TNT acidic waster water [J]. Journal of Sichuan Normal

University (Natural Science), 2003, 26(4): 404-406.

- [4] Dow J, Stacy J R. Treatment of nitroglycerin waste water with activated carbon[C]// 23th Int Annu Conf of ICT. Karlsruhe: ICT, 1992.
- [5] 赵保国,刘玉存,常双君. 超临界水氧化处理二硝基甲苯废水研究[J]. 火炸药学报, 2007, 30(2): 71-74.
- ZHAO Bao-guo, LIU Yu-cun, CHANG Shuang-jun. Study on 2,4-dinitrotoluene waste water disposal by supercritical water oxidation (SCWO) [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2007, 30(2): 71-74.
- [6] 刘有智,刁金祥,王贺,等. 超重力-臭氧法处理TNT红水的试验研究[J]. 火炸药学报, 2006, 29(6): 41-44.
- LIU You-zhi, DIAO Jin-xiang, WANG He, et al. Experimental research on high-gravity ozone oxidative treatment of TNT red-water [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(6): 41-44.
- [7] Sedlak D L, Andren A W. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent[J]. Environ Sci Technol, 1991, 25(4): 777-782.
- [8] Zhao C, Zhao D. Degradation of nitrobenzene in wastewater by ultrasound/Fenton's reagent [J]. ACS Div Environ Chem, 2001, 41(2): 485-569.
- [9] Kavitha V, Palanivelu K. Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes [J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2005, 170(1): 83-95.
- [10] Delaat J, Gallard H, Ancelin S, et al. Comparative study of oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/HV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂ [J]. Chemosphere, 1999, 39(15): 2693-2706.

(上接第43页)

[2] Robert M C. Macrocyclic copper(II) chelate derivatives of 2,9-bis(methoxymethyl)-2,9-dimethyl-4,7-dioxadecanedioic and 2,2,9,9-tetramethyl-4,7-dithiadecanedioic acids. Crystal structures of aqua, pyridine, and triphenyl-phosphine adducts of [2,9-bis(methoxymethyl)-2,9-dimethyl-4,7-dioxadecanedioato] copper(II) [J]. J Chem Soc, Dalton Trans, 1981(6): 1406-1414.

[3] Manser. Preparation and polymerization of (fluoroalkoxy methyl) oxetanes to give hydrophobic

polyethers, DE4323307 [R]. Washington: DOE, 1994.

- [4] Malik. Preparation of mono-substituted fluorinated oxetane prepolymers; US, 5650483 [P]. 1997.
- [5] Malik. Polymers and prepolymers from monosubstituted fluorinated oxetane monomers; US, 5807977 [P]. 1998.
- [6] Malik. Fluorinated thermoset polyurethane elastomers prepared from polyether coprepolymers formed from mono-substituted fluorinated oxetane monomers and tetrahydrofuran; US, 5703194 [P]. 1997.