

# 废水阴离子化学组分对 $O_3/H_2O_2$ 降解 TNT 功效的影响

吴耀国, 赵晨辉, 惠 林, 王秋华, 赵大为

(西北工业大学应用化学系, 陕西 西安 710072)

**摘 要:** 结合实际三硝基甲苯(TNT)废水的水质状况, 选择  $HCO_3^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $HCOO^-$ 、 $MnO_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$  及  $Cl^-$  等为代表性污染组分, 以 TNT 去除率及反应速率常数为评价指标, 开展了阴离子对  $O_3/H_2O_2$  降解 TNT 功效影响的实验研究。结果表明, 废水中阴离子对  $O_3/H_2O_2$  降解 TNT 功效的影响, 与离子种类及浓度的关系密切,  $HCO_3^-$ 、 $HCOO^-$ 、 $MnO_4^-$  等对  $O_3/H_2O_2$  降解 TNT 具有抑制作用, 且随浓度的增加而加强, 抑制作用能力  $HCOO^- > HCO_3^- > MnO_4^-$ , 而  $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  及  $Cl^-$  等对  $O_3/H_2O_2$  降解 TNT 作用功效几乎没有影响;  $HCOO^-$ 、 $HCO_3^-$  可能影响  $O_3/H_2O_2$  体系中  $\cdot OH$  的形成,  $MnO_4^-$  既影响  $\cdot OH$  的形成又影响其寿命, 使  $O_3/H_2O_2$  降解 TNT 的功效降低。

**关键词:** TNT 废水处理;  $O_3/H_2O_2$  法; 反应速率常数; 降解

中图分类号: TJ 55; TE 992.2

文献标识码: A

文章编号: 1007-7812(2005)01-0039-04

## Effect of Anions on the Degradation of TNT by $O_3/H_2O_2$ Process

WU Yao-guo, ZHAO Chen-hui, HU I lin, WANG Q iu-hua, Zhao Da-wei

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

**Abstract** In the system of  $O_3/H_2O_2$ , the reaction between  $O_3$  and  $H_2O_2$  can produce hydroxyl radical ( $\cdot OH$ ), so it is used to degrade the objective pollutants in the wastewater. Chemical impurities in wastewater may influence the producing or/and lifetime of  $\cdot OH$ , then affect the efficacy of  $O_3/H_2O_2$  process. In this paper, based on the quality of the 2, 4, 6-T rinitro to luene (TNT)-containing wastewater,  $HCO_3^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $HCOO^-$ 、 $MnO_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$  and  $Cl^-$  were selected to study the effect of anions on the degradation of TNT by  $O_3/H_2O_2$  process. The results show that the effect of anion on the degradation of TNT was controlled by its type and concentration,  $HCO_3^-$ 、 $HCOO^-$  and  $MnO_4^-$  can inhibit the TNT degradation and their inhibition ability enhanced with the concentration increasing, and  $HCOO^- > HCO_3^- > MnO_4^-$ ;  $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  and  $Cl^-$  have no affect.  $HCOO^-$  and  $HCO_3^-$  may influence the producing of  $\cdot OH$  and  $MnO_4^-$  has effect on both the producing and lifetime of  $\cdot OH$ , and then decreases the degradation of TNT by  $O_3/H_2O_2$  process.

**Key words:** TNT waste water treatment;  $O_3/H_2O_2$  process; reaction rate constant; degradation

## 引 言

高级氧化技术是近年来发展起来的以羟基自由基( $\cdot OH$ )反应为主的新型氧化除污技术<sup>[1]</sup>, 其中  $O_3/H_2O_2$  被认为是产生  $\cdot OH$  能力较强、较适用于大型水处理设施。纵观  $O_3/H_2O_2$  研究发现, 目前研究多采用单组分的模拟废水, 对多组分共存体系的研究较少。而实际废(污)水为多组分共存体系, 它们可能影响  $O_3/H_2O_2$  体系中  $\cdot OH$  的形成或寿命<sup>[2]</sup>,

即影响  $O_3/H_2O_2$  作用功效。研究发现<sup>[3-4]</sup>, 废水中  $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$  等与  $\cdot OH$  发生化学反应, 消耗  $\cdot OH$ , 为自由基清除剂, 对  $O_3/H_2O_2$  氧化能力具有抑制作用。废水中其他阴离子对  $O_3/H_2O_2$  的影响及规律, 也已引起人们的关注。本文以 TNT 废水为处理对象, 针对该类废水的实际水质及其处理过程中水质的变化, 选取  $HCO_3^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $HCOO^-$ 、 $MnO_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$  及  $Cl^-$  等为代表性污染物, 以 TNT 的去除率及其降解的反应速率常数为评价指标, 采用静态实验方法, 考察阴离子组分对  $O_3/H_2O_2$  体系作用功效的

收稿日期: 2004- 11- 09

基金项目: 西北工业大学“英才计划”(2002)资助项目, 2004~ 2005 学年西北工业大学本科毕业设计(论文)重点扶持项目

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。

影响,探讨其形成机理,以期为 $O_3/H_2O_2$ 氧化技术的深入研究及其在废水处理方面的应用提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 化学试剂

TNT、 $NaHCO_3$ 、 $HCOOH$ 、 $KMnO_4$ 、 $NaNO_3$ 、 $NaCl$ 及 $Na_2SO_4$ 等都为分析纯试剂。

### 1.2 模拟 TNT 废水

室温下将 TNT 溶解于自来水,配置模拟废水供实验所用。本研究中,废水 TNT 初始浓度 $C_0$ 为 $30\text{ mg/L}$ ,初始 pH 值为 7.9。

### 1.3 仪器与实验过程

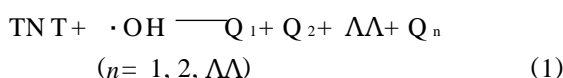
仪器主要有 $O_3$ 发生器、气体流量计、蠕动泵及 pHs-3C 精密 pH 计等。

开启 $O_3$ 发生器,调节进气压力与电流强度,待臭氧化气体中 $O_3$ 浓度稳定后,将其经曝气设备输入到反应器(1000 mL 烧杯),同时通入 $H_2O_2$ ,与模拟废水混合、反应。尾气用 $Na_2S_2O_3$ 溶液吸收处理。按设计,每隔一定时间取样约 20 mL 进行分析。TNT 测定采用国家标准(GB/T 13903-95)分光光度法,化学碘量法测定气体 $O_3$ 浓度。如水样不能在 2 h 内分析,则需对其冷藏保存。在以下研究中 $O_3$ 浓度及通量约为 $3.7146\text{ mg/L}$ 、 $0.05\text{ m}^3/\text{h}$ ,并保持 $O_3/H_2O_2$ 摩尔比为 2:1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $O_3/H_2O_2$ 降解 TNT 的反应动力学分析

$O_3/H_2O_2$ 降解 TNT 是通过 $\cdot OH$ 反应实现的<sup>[1]</sup>,大致过程可用下式表示<sup>[5]</sup>:



式中, $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$ 表示反应生成物。如果用 $C_{TNT}$ 与 $C_{\cdot OH}$ 表示体系中 TNT、 $\cdot OH$ 的浓度,则上式中 TNT 降解的动力学方程可用表示如下:

$$dC_{TNT}/dt = K_1 \cdot C_{TNT} \cdot C_{\cdot OH} \quad (2)$$

式中, $K_1$ 为反应速率常数。研究体系中, $O_3$ 与 $H_2O_2$ 相互作用产生 $\cdot OH$ ,在实验过程中, $O_3$ 与 $H_2O_2$ 是连续性投加,因而可认为体系中 $\cdot OH$ 浓度恒定。令 $K_t = K_1 \cdot C_{\cdot OH}$ ,则式(2)可简化为:

$$dC_{TNT}/dt = K_t \cdot C_{TNT} \quad (3)$$

即满足伪一级动力学方程<sup>[6-7]</sup>, $K_t$ 为伪一级动力学反应速率常数。如果溶液中化学组分影响 $\cdot OH$ 的形成

或寿命,即影响(1)式的进行,不仅使相同反应时间下 TNT 去除率改变,也改变 TNT 去除反应的速率常数。当然,这些改变有的可能利于 $O_3/H_2O_2$ 降解 TNT 功效的发挥,即促进作用,有的则可能为抑制作用。

### 2.2 废水阴离子化学组分对 $O_3/H_2O_2$ 降解 TNT 功效的影响

#### 2.2.1 $HCO_3^-$ 的影响

由溶液中碳酸盐组分存在形式与 pH 之间关系<sup>[8]</sup>可知,对于 pH 值在 7.9 左右的模拟 TNT 废水,其碳酸盐主要以 $HCO_3^-$ 形式存在。向模拟废水中添加不同质量的 $NaHCO_3$ ,实验考察对 $O_3/H_2O_2$ 氧化降解 TNT 作用功效的影响,并用不加 $NaHCO_3$ 作为对照,结果如图 1。

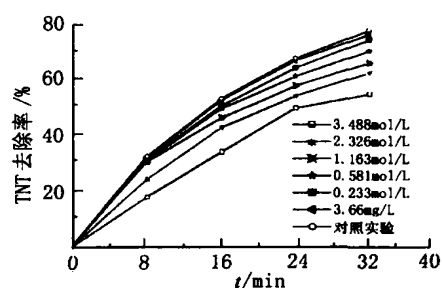


图 1  $HCO_3^-$  对 TNT 去除率的影响

Fig 1 The effect of  $HCO_3^-$  concentration on the TNT removal efficiency

由图 1 见, $HCO_3^-$ 浓度小于 $0.233\text{ mol/L}$ 时,对 $O_3/H_2O_2$ 氧化降解 TNT 的作用功效几乎没有影响,即使浓度升高到 $3.448\text{ mol/L}$ 时,TNT 去除率仍达到对照条件下的 70%。

利用(2)式分析可得上述实验研究过程中 TNT 降解的反应速率常数,结果见表 1。从表 1 可见,当 $HCO_3^-$ 浓度为 $0.581, 1.163\text{ mol/L}$ 时,速率常数分别为 $0.03844, 0.03472$ ,而对照实验的反应速率常数也仅为 $0.04601$ 。这表明, $HCO_3^-$ 对 TNT 降解的反应速率常数的影响并不显著,与马军等人的研究结果一致<sup>[9]</sup>。

表 1 不同 $HCO_3^-$ 浓度下 TNT 降解的伪一级反应速率常数( $K_t$ )

Table 1 TNT removal reaction rate constants under different  $HCO_3^-$  concentrations

| $HCO_3^- / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | $K_t / \text{s}^{-1}$ | R      |
|--|-----------------------|--------|
| 0  | 0.04601               | 0.9998 |
| 0.581  | 0.03844               | 0.9936 |
| 1.163  | 0.03472               | 0.9888 |
| 2.326  | 0.03126               | 0.9935 |
| 3.488  | 0.02620               | 0.9637 |

反应过程中 TNT 的去除率与反应速率常数的

变化, 都说明废水中  $HCO_3^-$  浓度在很大范围内对  $O_3/H_2O_2$  氧化体系去除 TNT 的影响很小。这很可能是因为: 从已知的  $\cdot OH$  与几种清除剂的反应速度常数<sup>[3]</sup> ( $HCO_3^-$  与  $\cdot OH$  为  $1.5 \times 10^7 s^{-1}$ ;  $CO_3^{2-}$  与  $\cdot OH$  为  $2.0 \times 10^8 s^{-1}$ ; 叔丁醇与  $\cdot OH$  为  $3.7 \times 10^9 s^{-1}$ ) 可知,  $HCO_3^-$  对  $\cdot OH$  的清除作用是几种清除剂中较弱的;  $HCO_3^-$  与  $\cdot OH$  反应生成新自由基 ( $\cdot CO_3$ 、 $\cdot HCO_3$ )<sup>[9]</sup>, 这些新生成的碳酸根自由基可能对 TNT 也有一定的氧化能力。

### 2.2.2 $HCO_3^-$ 的影响

受氧传输差异性等影响, 废水中 DO 分布不均匀, 以致废水中出现局部性的厌氧环境。在厌氧环境中, 有机物常可转化为简单有机酸类物质<sup>[10]</sup>。另外, 炸药生产与加工等过程中, 也可使一些简单有机酸进入废水。然而, 关于简单有机酸类对  $O_3/H_2O_2$  作用功效影响的研究, 目前还鲜见报道。

以  $HCO_3^-$  为例, 研究简单有机酸类对  $O_3/H_2O_2$  作用功效的影响。预先向模拟废水中加入一定量的  $HCO_3^-$ , 其它过程同前, 反应 32 min 的结果见图 2。

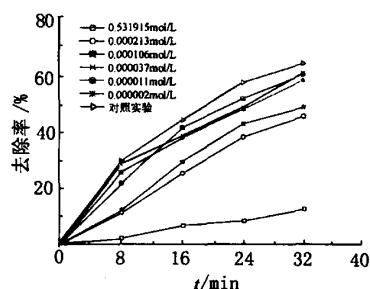


图 2  $HCO_3^-$  的投量对 TNT 去除率的影响

Fig 2 The effect of  $HCO_3^-$  concentrations on the TNT removal efficiency

由图 2 可见, 与对照实验相比,  $HCO_3^-$  浓度仅有  $0.000002 mol/L$ , TNT 去除率就有明显降低; 而且 TNT 去除率的降低幅度随  $HCO_3^-$  浓度升高而增加, 当  $HCO_3^-$  浓度为  $0.531925 mol/L$ 、反应 32 min 时, TNT 去除率只有 13%。

表 2 不同  $HCO_3^-$  浓度下 TNT 降解的伪一级反应速率常数 ( $K_t$ )

Table 2 TNT-removal reaction rate constants under different  $HCO_3^-$  concentrations

| $HCO_3^- / (mol \cdot L^{-1})$ | $K_t / s^{-1}$ | R      |
|--------------------------------|----------------|--------|
| 0                              | 0.03523        | 0.9886 |
| 0.000002                       | 0.02878        | 0.9919 |
| 0.000011                       | 0.03090        | 0.9938 |
| 0.000037                       | 0.03036        | 0.9846 |
| 0.000106                       | 0.02215        | 0.9888 |
| 0.000213                       | 0.01951        | 0.9943 |
| 0.531925                       | 0.00413        | 0.9799 |

同样, 根据 (2) 式确定上述反应速率常数, 结果见表 2。由表 2 可见, 与对照实验相比, 即使废水中有较低浓度的  $HCO_3^-$  存在, TNT 去除反应的速率常数明显降低。这很可能是由于甲酸离子与  $\cdot OH$  反应迅速 (反应速率常数为<sup>[3]</sup>  $2.8 \times 10^9 s^{-1}$ ), 可快速消耗  $\cdot OH$ , 降低  $\cdot OH$  的有效利用率。

### 2.2.3 $MnO_4^-$ 的影响

高锰酸钾具有较强的氧化能力, 但该能力受 pH 值的影响显著, 而且酸性条件下的氧化能力大于中性或碱性条件下的氧化能力。因而, 长期以来, 人们普遍认为高锰酸钾在中性条件下的除污染能力较差。然而 Ma 等人<sup>[11-13]</sup> 研究发现, 中性 pH 条件下, 高锰酸钾仍能去除许多微量有机污染物, 且效果优于酸性或碱性条件。高锰酸钾不但对烯烃、酚和醛等具有良好的去除效果, 对杂环化合物、硝基化合物和多环芳烃等难降解的有机物也有较理想的去除率。

本实验中, 将  $MnO_4^-$  与  $O_3/H_2O_2$  联用, 构成  $O_3/H_2O_2/MnO_4^-$  体系, 以期得到  $O_3/H_2O_2$  与  $MnO_4^-$  氧化能力的协同作用, 实现高效去除污水中的 TNT。于是, 在模拟废水中预先添加了一定量的  $KMnO_4$ , 再按上述实验过程进行实验, 反应 32 min 的实验结果如图 3 所示。

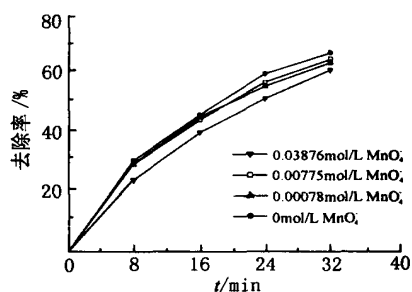


图 3  $MnO_4^-$  对 TNT 降解率的影响

Fig 3 The effect of  $MnO_4^-$  concentration on the TNT removal efficiency

由图 3 见, 与对照实验相比, 废水中  $MnO_4^-$  并没有提高反应体系对 TNT 的去除率, 相反还降低了 TNT 去除率, 而且随着  $MnO_4^-$  浓度的升高, TNT 去除率降低幅度也越大。由此表明,  $MnO_4^-$  的存在, 对  $O_3/H_2O_2$  去除 TNT 作用功效具有抑制作用。反应动力学特征的分析也得到同样的结论。

实验过程中, 模拟废水从棕红色变黄, 进而变为浅黄, 并且观察到有絮状物产生。为研究上述现象产生的原因, 另取一组水样, 反应时不加  $H_2O_2$ , 其它条件不变, 进行对比性实验。然而, 该实验过程中并没有发现废水颜色有明显的变化, 尤其是反应的前几分钟内, TNT 的去除率也很低。由此推测,  $MnO_4^-$

被  $\text{H}_2\text{O}_2$  还原成了低价锰酸盐和少量  $\text{MnO}_2$ , 即  $\text{MnO}_4^-$  消耗  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  体系中的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 影响  $\cdot\text{OH}$  的形成; 低价锰又可能被  $\cdot\text{OH}$  氧化转化为高价锰, 从而消耗  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  体系所产生的  $\cdot\text{OH}$ 。

#### 2.2.4 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 的影响

实际炸药废水含有或在处理过程中产生  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 。为考察它们对  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  去除 TNT 的影响, 实验中投加不同浓度, 反应一段时间取样分析, 其中  $\text{NO}_3^-$  影响实验结果如图 4 所示。由图 4 可见,  $\text{NO}_3^-$  几乎没有影响,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  实验也得到相同的结论。这很可能是因为, 在实验研究条件下,  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  为保守物质, 既不与  $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  发生化学反应作用, 也不和  $\cdot\text{OH}$  发生作用。这与它们在臭氧化过程中的作用一致<sup>[4]</sup>, 也与李明玉等<sup>[14]</sup>的研究结论吻合。

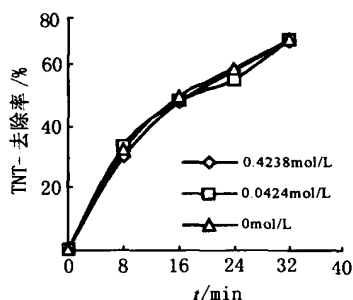
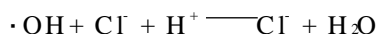


图 4  $\text{NO}_3^-$  对 TNT 降解率的影响

Fig 4 The effect of  $\text{NO}_3^-$  on the TNT removal efficiency

李明玉等<sup>[17]</sup>研究  $\text{Cl}^-$  对 Fenton 法作用功效影响时认为, 废水中  $\text{Cl}^-$  与  $\cdot\text{OH}$  之间发生如下反应:



所以, 废水中的  $\text{Cl}^-$  对  $\cdot\text{OH}$  具有清除作用, 抑制 Fenton 法的作用功效。而本研究没有发现  $\text{Cl}^-$  对  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  去除 TNT 的影响, 即在研究条件中,  $\text{Cl}^-$  对  $\cdot\text{OH}$  不具有清除作用。可见, 所谓的自由基清除剂是相对的, 是对于具体的研究体系而言的。

### 3 结 论

(1) 废水中阴离子对  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  氧化降解 TNT 的影响受控于其种类与浓度:  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{HCOO}^-$ 、 $\text{MnO}_4^-$  等可降低  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  对 TNT 去除率及反应速率常数, 表现出对  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  作用功效具有抑制作用, 且该抑制作用随浓度增加而表现得更加明显, 其抑制能力是  $\text{HCOO}^- > \text{MnO}_4^- > \text{HCO}_3^-$ ;  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{Cl}^-$  对  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  降解 TNT 几乎无干扰作用。

(2)  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  去除污染物是通过  $\cdot\text{OH}$  反应实现的。而废水中不同离子可通过影响自由基的形成

与寿命, 实现对  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  作用功效的影响。本研究中,  $\text{HCOO}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  可能影响  $\cdot\text{OH}$  的形成,  $\text{MnO}_4^-$  既影响  $\cdot\text{OH}$  的形成又影响其寿命, 实现对  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  体系降解 TNT 功效的影响。

(3) 所谓自由基清除剂是相对的, 是对具体反应体系而言的。如废水中的  $\text{Cl}^-$  对  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  体系中的  $\cdot\text{OH}$  反应几乎无影响, 而在 Fenton 体系中为  $\cdot\text{OH}$  清除剂, 影响其作用功效。

#### 参考文献

- [1] Ali S A.  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  treatment of Methyl-tert-Butyl Ether (MTBE) in contaminated waters[J]. Water Resh, 2001, 35(15): 3706-3714
- [2] 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).
- [3] J. Hoigne and H. Bader. The role of hydroxyl radical reaction in ozonation processes in aqueous solution [J]. Water Res, 1976, (10): 377-386
- [4] Barbara Kasprzyk-Hordern, Maria Ziolek, Jacek Nawrocki Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, (46): 639-669.
- [5] 吴耀国, 赵大为, 赵晨辉, 等. TNT 的  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  降解规律[J]. 火炸药学报, 2004, 27(3): 42-45.
- [6] 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).
- [7] 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
- [8] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000
- [9] 马军, 石枫华.  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  氧化工艺去除水中硝基苯的研究[J]. 环境科学, 2002, 23(5): 67-71.
- [10] 张希衡. 废水厌氧生物处理工程[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995
- [11] Ma J, Granham N J D. Controlling the formation of chloroform by permanganate preoxidation-destruction of precursors[J]. J. Water SRT-Aqua, 1996, 45(6): 308-315
- [12] Ma J, Granham N J D, Li G B. Effectiveness of permanganate preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters-laboratory studies [J]. J. Water SRT-Aqua, 1997, 46(1): 1-11.
- [13] 李星, 杨艳玲, 刘锐平, 等. 高锰酸钾净水的氧化副产物研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(1): 56-59
- [14] 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).