

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^[1], 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^[2],

即影响 O_3/H_2O_2 作用功效。研究发现^[3-4], 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 mg/L ,初始 pH 值为 7.9。

1.3 仪器与实验过程

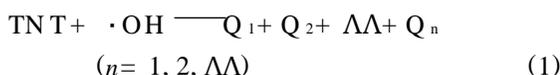
仪器主要有 O_3 发生器、气体流量计、蠕动泵及 pHs-3C 精密 pH 计等。

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 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^[1],大致过程可用下式表示^[5]:



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^[6-7], 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^[8]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。

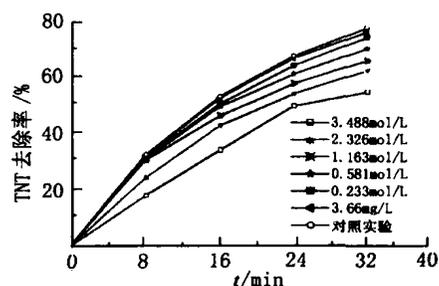


图 1 HCO_3^- 对 TNT 去除率的影响

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 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 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^[9]。

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 / 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 HCO₃⁻ 浓度在很大范围内对 O₃/H₂O₂ 氧化体系去除 TNT 的影响很小。这很可能是因为: 从已知的 ·OH 与几种清除剂的反应速度常数^[3] (HCO₃⁻ 与 ·OH 为 1.5 × 10⁷ s⁻¹; CO₃²⁻ 与 ·OH 为 2.0 × 10⁸ s⁻¹; 叔丁醇与 ·OH 为 3.7 × 10⁹ s⁻¹) 可知, HCO₃⁻ 对 ·OH 的清除作用是几种清除剂中较弱的; HCO₃⁻ 与 ·OH 反应生成新自由基 (·CO₃、·HCO₃)^[9], 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 HCOO⁻ 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^[10]。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 O₃/H₂O₂ 作用功效影响的研究, 目前还鲜见报道。

以 HCOO⁻ 为例, 研究简单有机酸类对 O₃/H₂O₂ 作用功效的影响。预先向模拟废水中加入一定量的 HCOO⁻, 其它过程同前, 反应 32 min 的结果见图 2。

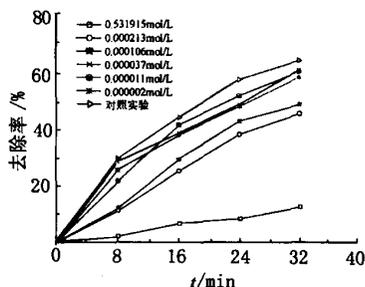


图 2 HCOO⁻ 的投量对 TNT 去除率的影响

Fig 2 The effect of HCOO⁻ concentrations on the TNT removal efficiency

由图 2 可见, 与对照实验相比, HCOO⁻ 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 HCOO⁻ 浓度升高而增加, 当 HCOO⁻ 浓度为 0.531925 mol/L、反应 32 min 时, TNT 去除率只有 13%。

表 2 不同 HCOO⁻ 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 HCOO⁻ concentrations

| HCOO ⁻ / (mol · 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 HCOO⁻ 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 ·OH 反应迅速 (反应速率常数为^[3] 2.8 × 10⁹ s⁻¹), 可快速消耗 ·OH, 降低 ·OH 的有效利用率。

2.2.3 MnO₄⁻ 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^[11-13] 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 MnO₄⁻ 与 O₃/H₂O₂ 联用, 构成 O₃/H₂O₂/MnO₄⁻ 体系, 以期得到 O₃/H₂O₂ 与 MnO₄⁻ 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 KMnO₄, 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。

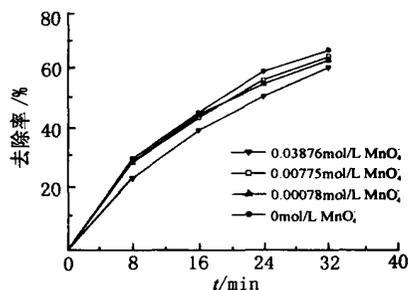


图 3 MnO₄⁻ 对 TNT 降解率的影响

Fig 3 The effect of MnO₄⁻ concentration on the TNT removal efficiency

由图 3 见, 与对照实验相比, 废水中 MnO₄⁻ 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 MnO₄⁻ 浓度的升高, TNT 去除率降低幅度也越大。由此表明, MnO₄⁻ 的存在, 对 O₃/H₂O₂ 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 H₂O₂, 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, MnO₄⁻

被 H_2O_2 还原成了低价锰酸盐和少量 MnO_2 , 即 MnO_4^- 消耗 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中的 H_2O_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 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的影响

实际炸药废水含有或在处理过程中产生 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 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 NO_3^- 影响实验结果如图 4 所示。由图 4 可见, NO_3^- 几乎没有影响, SO_4^{2-} 、 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, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 为保守物质, 既不与 O_3 、 H_2O_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^[4], 也与李明玉等^[14]的研究结论吻合。

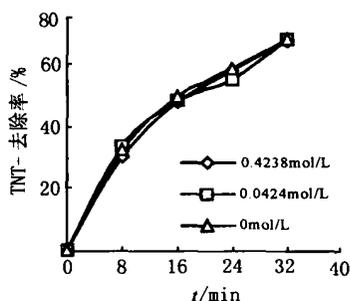
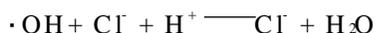


图 4 NO_3^- 对 TNT 降解率的影响

Fig 4 The effect of NO_3^- on the TNT removal efficiency

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



所以, 废水中的 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 Cl^- 对 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 去除 TNT 的影响, 即在研究条件中, 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: HCO_3^- 、 HCOO^- 、 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 $\text{HCOO}^- > \text{MnO}_4^- > \text{HCO}_3^-$; NO_3^- 、 SO_4^{2-} 及 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, HCOO^- 、 HCO_3^- 可能影响 $\cdot\text{OH}$ 的形成, 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 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).