

综述与专论

# TNT 废水处理技术研究进展

付丹<sup>1</sup>, 张以河<sup>2</sup>

(1. 辽宁石化职业技术学院 应用化学系, 辽宁锦州 121001

2. 中国地质大学(北京) 材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 综述了物理法、生物法和化学法处理 TNT 废水的研究现状。指出目前存在的问题, 提出今后的发展趋势。

**关键词:** TNT 废水; 物理法; 生物法; 化学法

中图分类号: X703

文献标识码: B

文章编号: 1006-8759(2014)02-0005-04

## DEVELOPMENT OF TREATMENT FOR TRINITROTOLUENE (TNT) WASTE WATER

FU Dan<sup>1</sup>, ZHANG Yi-he<sup>2</sup>

(1. Department of Applied Chemistry of Liaoning Petrochemical College of Technology, Liaoning Jinzhou 121001; 2. China University of Geosciences (Beijing) Faculty of materials Science and Engineering, Beijing 100083)

**Abstract:** The treatment of trinitrotoluene (TNT) waste water used physical method, chemical method and biological method was reviewed in this paper. The problems for the treatment of trinitrotoluene waste water were pointed out. The trend of development was proposed.

**Keywords:** trinitrotoluene (TNT) waste water, physical method, biological method, chemical method

TNT(2,4,6-三硝基甲苯)作为炸药的主要原料,在其生产和使用过程中会产生大量 TNT 废水。TNT 废水成分十分复杂,具有高毒性、高 pH 值、高浓度、高色度、高 COD<sub>Cr</sub>,难以生物降解的特点,对人、动物和植物都有危害性。如何治理炸药废水,已经成为环保及军事领域研究的重点之一。目前主要的处理方法有物理法、化学法和生物法。

### 1 物理方法

#### 1.1 吸附法

利用活性炭、大孔树脂、磺化煤等多孔性物质

吸附 TNT 废水,以降低甚至去除废水中 TNT,从而达到净化的目的。Vedrana Marinovic<sup>[1]</sup>等研究了不同条件下粒状活性炭对 TNT 废水的动态吸附行为,考察了吸附过程中温度、溶液初始浓度及流速的影响,以及吸附饱和后活性炭的解析情况。Fuqiang An<sup>[2,3]</sup>等制备了新型吸附材料 polyvinylbenzyl acid/SiO<sub>2</sub> 和 PEI/SiO<sub>2</sub>, 它们对 TNT 都有较好的吸附能力,研究发现温度和溶液 pH 值对材料的吸附容量影响很大,其吸附 TNT 的行为均遵循 Freundlich 吸附模型。

#### 1.2 萃取法

萃取法是根据 TNT 在水中和有机溶剂中的溶解度的不同来去除 TNT 的。常用的萃取剂为汽油、苯、醋酸丁酯以及其它有机溶剂。Wen-Shing Chen<sup>[4,5]</sup>等研究了以甲苯为萃取剂,采用三级连续

收稿日期:2013-06-18

第一作者简介:付丹,女,1977-01,辽宁锦州人,博士,讲师,现工作于辽宁石化职业技术学院应用化学系,已于《Chemical Engineering Journal》及《Advanced Materials Research》上各发表论文一篇。

萃取方法处理 TNT, 以及采用四级连续萃取法, 利用盐析效应, 在不同类无机盐存在下去除 TNT, 均达到了非常满意的处理效果, 废水中 TNT 可以被完全去除。

### 1.3 焚烧法

该方法是在高温下用空气氧化处理 TNT 废水的一种方法。焚烧前要将 TNT 废水与重油在燃烧炉中混合, 然后再燃烧处理。Nijs Jan Duijm<sup>[6]</sup>等采用六种不同技术焚烧处理 TNT 废水, 但都在不同程度上对空气质量产生影响。此法操作简单, 但存在危险性大, 费用高, 尾气及炉渣处理困难等问题。

## 2 生物方法

生物处理技术是利用微生物的代谢作用, 在有氧或缺氧的条件下, 使废水中的有机污染物氧化分解, 转化为稳定、无害物质的处理方法。如: 白腐真菌法、厌氧生化法、氧化塘法等。

### 2.1 白腐真菌法

白腐真菌法是利用白腐菌的快速降解能力, 打开 TNT 的苯环, 最终彻底去除废水中的 TNT。张景来<sup>[7]</sup>利用白腐工程菌生化处理 TNT 炸药废水, 研究了时间、温度、pH 值、木质素用量等因素对白腐菌降解 TNT 炸药废水的影响。结果表明, 当反应时间为 48h, 生化温度为 15℃, pH 值为 5, 木质素投加适量, TNT 废水的 COD 去除率为 99%。

### 2.2 厌氧生化法

此法处理 TNT 废水的过程十分复杂, 主要依靠水解产酸细菌、产氢产乙酸细菌和产甲烷

细菌共同完成, 最终将 TNT 分解成 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub> 等。该法处理周期较长, 为了能使厌氧生化处理法规模化, 厌氧与其它工艺的组的研究日趋增多, Sarah L<sup>[8]</sup>等研究了含粒状活性炭-厌氧流化床后接活性污泥工艺去除 TNT。黄文凤<sup>[9]</sup>等采用厌氧-兼氧-水生生物-吸附组合工艺处理 TNT 和 RDX 混合废水, 从许多研究中发现组合工艺处理效果较好, 最终 TNT 均能转化成无毒的物质。

### 2.3 活性污泥法

活性污泥法以污水中的有机污染物作为培养基, 在有氧条件下, 对各种微生物群体进行混合连续培养, 形成活性污泥。利用活性污泥对废水中的有机物进行分解, 废水得以净化, 同时不断产生新

微生物, 维持活性污泥浓度。杨丽君等<sup>[10]</sup>以污水处理厂产生的污泥为原料, 采用微波辐照磷酸活化法制备活性炭污泥, 用其处理 TNT 废水, 取得了一定的效果。

## 3 化学方法

化学方法可将 TNT 完全矿化, 转化成无毒、无害的 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等小分子物质, 这样就不会存在处理后的二次污染、再处理等问题。其主要处理方法有以下几种。

### 3.1 臭氧及组合臭氧法

该法是利用臭氧(O<sub>3</sub>)的强氧化性来处理 TNT 废水, 它可以将 TNT 废水中的化学耗氧量(COD)降低。Byungjin Lee<sup>[11]</sup>等对比了多种单一氧化剂(甲醇、N<sub>2</sub>O、O<sub>3</sub>、O<sub>2</sub>、硫脲等)对 TNT 的处理效果, 实验证明了单一氧化剂存在下对 TNT 去除效果均不理想。Chen 等<sup>[12]</sup>研究了 O<sub>3</sub> 和 UV/O<sub>3</sub> 法作用下 TNT 的矿化情况, 研究了反应温度、紫外光强以及 O<sub>3</sub> 用量等对 TNT 矿化率的影响, 结果表明, 紫外光和臭氧的共同作用明显好于单一臭氧降解效果。

### 3.2 Fenton 法及类 Fenton 法

Fenton 法及类 Fenton 法实质是利用 Fe<sup>2+</sup>或紫外光(UV)、氧气等与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之间发生链式反应, 催化生成 ·OH, 利用 ·OH 氧化分解废水中的 TNT。Roger Matta<sup>[13]</sup>等采用类 Fenton 法处理了土壤和溶液中的 TNT, 研究不同氧化剂(Fenton 试剂、过硫酸钠、过氧化硫酸盐、高锰酸钾)和铁矿物(针铁矿、赤铁矿、纤铁矿、磁铁矿和黄铁矿)对 TNT 废水处理效果, 表明这种类 Fenton 法可完全将 TNT 氧化, 避免了有毒副产物的富集。Marcio Barreto-Rodrigues<sup>[14]</sup>等采用零价铁和 Fenton 试剂联用的方法处理 TNT 废水, TNT 的浓度和 COD 都明显降低, 而且废水的急性毒性也下降了近 95%, 处理后的水在工业生产建设中可以重复使用, 已达到排放标准。

### 3.3 湿式空气氧化法

湿式空气氧化法是以 O<sub>2</sub> 为氧化剂, 将溶解或悬浮在 TNT 废水中的有机物和无机物在高温(175℃~320℃)和高压(0.5~20 MPa)条件下进行一系列氧化和水解反应, 最终将有机污染物分解为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O。Huang<sup>[15]</sup>等在国外 WPO 体系中引入稀土金属化合物作为协同催化剂, 并进行 Fe<sup>2+</sup>催化

剂的改进, 实验证明每 100 mL 红水 (pH 值为 8.508, COD<sub>Cr</sub> 为 6 210 mg/L) 试液中加入铁系催化剂 0.2 g, 85 °C 水浴条件下缓慢滴加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 mL, 反应 0.5 h 可以获得较高的色度和 COD<sub>Cr</sub> 值去除率(85.4%)。

### 3.4 超临界水氧化法 (SCWO)

此方法处理 TNT 废水就是利用水在温度和压力超过水的临界点 (375 °C, 2.2×10<sup>7</sup>Pa) 时, TNT 完全溶解在超临界水中, 以空气、O<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作氧化剂对 TNT 进行水解氧化, 产物为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等无害物质。Shuangjun Chang<sup>[16]</sup>等研究了利用超临界水氧化处理 TNT 的降解机理, 研究表明, 当温度为 550°C, 压力为 24MPa, 时间 120s 以及氧气过量 300% 的条件下 TNT 去除率可以达到 99.9%。同时发现, 在氧气不存在条件下, 单独采用超临界水也可氧化部分 TNT。Dimitrios Kalderis<sup>[17]</sup>等采用超临界水氧化法处理土壤中的 TNT, 研究发现采用此法 TNT 去除率可以达到 98%~100%。

### 3.5 半导体光催化法氧化

半导体光催化法氧化法是利用波长在 254~400nm 的紫外光照射 TiO<sub>2</sub> 等半导体材料, 从而发生电子跃迁, 在半导体材料的表面形成电子/空穴对。利用半导体表面空穴吸附水分子及氢氧根离子产生具有强氧化能力的·OH, 将吸附于颗粒表面的有机物氧化, 从而达到去除污染物的目的。但由于可用光源有限, 使得这一方法的大规模应用受到限制。

### 3.6 零价铁还原法

零价态的铁 (ZVI) 通过腐蚀作用将零价铁上电子转移到 TNT 上, 促进其氢化反应来实现降解。Hundal L S<sup>[18]</sup>等研究发现零价铁及零价铁联合 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 法均可去除 TNT, 且采用联合处理法时 TNT 溶液中 14C 去除率达到 94%, 8 h 内有 48% 的 C 矿化为 14CO<sub>2</sub>。Xin Zhang<sup>[19]</sup>使用零价铁处理 TNT, 发现遵循伪一级动力学规律。与传统铁粉相比, 零价铁处理 TNT 表观活化能降低近 60%, 反应速率随着零价铁浓度及反应温度增加, 随溶液 PH 降低而增加。

## 4 存在问题与发展趋势

经过科研人员的努力, TNT 废水处理技术在不断的改进, 处理成本逐渐降低, 处理工艺日渐成熟, 但每一种方法仍旧存在着各自的优缺点。

(1) 物理法中吸附法处理效果较好, 但处理成本高, 吸附剂再生困难, 寻求廉价、易再生材料是今后研究的重点。

(2) 生物法存在基础建设投资和占地面积过大, 运转管理复杂等缺点, 今后应在扩大规模、简化操作流程及节省投资等方面继续研究。

(3) 化学处理方法繁多, 但多数处于实验研究阶段, 很难大规模投入生产, 今后应重点研究将化学方法与其他方法联用, 以达到提高处理效果、减少处理成本的目的。

## 参考文献

- [1] Vedrala Marinovic, Mirjana Ristic, Milica Dostanic. Dynamic adsorption of trinitrotoluene on granular activated carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 117:121~128.
- [2] Fuqiang An, Baojiao Gao, Xiaoqin Feng. Adsorption performance and mechanism of 2,4,6-trinitrotoluene on a novel adsorption material polyvinylbenzyl acid/SiO<sub>2</sub> [J]. Applied Surface Science, 2009, 255:5031~5035.
- [3] Fuqiang An, Baojiao Gao, Xiaoqin Feng. Adsorption of 2,4,6-trinitrotoluene on a novel adsorption material PEI/SiO<sub>2</sub> [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166:757~761.
- [4] Wen-Shing Chen, Wen-Chih Chiang, Chong-Chien Lai. Recovery of nitrotoluenes in wastewater by solvent extraction [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145(1-2):23~29.
- [5] Wen-Shing Chen, Wen-Chih Chiang, Kuo-Ming Wei. Recovery of nitrotoluenes from wastewater by solvent extraction enhanced with salting-out effect [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147:197~204.
- [6] Nijis Jan Duijm, Frank Markert. Assessment of technologies for disposing explosive waste [J]. Journal of Hazardous Materials A, 2002, 90: 137-153.
- [7] 张景来, 常冠钦, 陆爱军. 白腐工程菌处理 TNT 炸药废水的研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2001, 30 (2): 161-164.
- [8] Sarah L Vanderloop, Makram T Suidan, Moustafa A Moeleb, et al. Two-stage biotransformation of TNT under nitrogen-rich and nitrogen-limiting conditions [J]. Wat Envir Res, 1998, 70(2):189-196.
- [9] 黄文凤, 赵君科, 黄明万. TNT-RDX 混合废水处理的实验研究—生物吸附法 [J]. 含能材料, 1998, 6(2):49-53.
- [10] 杨丽君, 蒋文举. 磷酸微波法制污水污泥活性炭的研究 [J]. 中国资源综合利用, 2004:15-19.
- [11] Byungjin Lee, Seung-Woo Jeong. Effects of additives on 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) removal and its mineralization in aqueous solution by gamma irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165:435-440.
- [12] Chen W. S., Juan C. N., Wei K. M. Decomposition of Dinitrotoluene Isomers and 2, 4, 6-Trinitrotoluene in Spent Acid from Toluene Nitration Process by Ozonation and Photo-Ozonation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147: 97-104.

[13] Roger Matta, Khalil Hanna, Serge Chiron .Fenton-like oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene using different iron minerals [J]. Science of the Total Environment, 2007, 385: 242–251.

[14] Marcio Barreto-Rodrigues, Flávio T. Silva, Teresa C.B. Paiva. Combined zero-valent iron and fenton processes for the treatment of Brazilian TNT industry wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165:1224–1228

[15] Huang Jun, Tang Wanying , Zhou Shenfan . Preliminary study on the treatment of TNT redwater by wet peroxide oxidation under normal pressure [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 1998, 4 (3): 482–501.

[16] Chang Shuangjun, Liu Yucun. Degradation mechanism of 2,4,6-

trinitrotoluene in supercritical water oxidation [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007,19 (12):1430~1435.

[17]Dimitrios Kalderis, Steven B. Hawthorne, Anthony. A. Clifford, Evangelos Gidaracos.Interaction of soil, water and TNT during degradation of TNT on contaminated soil using subcritical water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 159: 329–334

[18] Hundal L S,Singh J, Bier E L,et al.Removal of TNT and RDX from water and soil using iron metal [J].Environmental Pollution, 1997,97(1-2):55–64.

[19] Zhang Xin, Lin Yu-man, Chen Zu-liang.2, 4, 6-Trinitrotoluene reduction kinetics in aqueous solution using nanoscale zero-valent iron [J].Journal of Hazardous Materials, 2009, 165: 923–927.



(上接第 4 页)

力跨区域大规模流动的必然性。同时,煤炭在终端能源消费中所占比例过大引发的能源效率低下和一系列环境问题也越来越受到重视。基于此点,我国能源结构优化迫在眉睫,应鼓励新能源、可再生能源和清洁能源发展,电力结构的调整在加大水电、核电和其他可再生能源比重的同时,更应当关注煤电的优化发展。

### 参考文献



(上接第 16 页)

[4] Younger P L. Coalfield abandonment: geochemical processes and hydrochemical products [J]. Nicholson K., Energy and the Environment. Geochemistry of Fossil, Nuclear and Renewable Resources. Society for Environmental Geochemistry and Health. McGregor Science, Aberdeenshire, 1998:1–29.

[5] Younger P L. Predicting temporal changes in total iron concentrations in groundwaters flowing from abandoned deep mines: a first approximation[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2000,44(1):47–69.

[6] Adams R, Younger P L. A strategy for modeling ground water rebound in abandoned deep mine systems [J]. Ground Water, 2001,39

[1] 邹璇.能源结构优化与经济增长[J],经济问题探索,2010,(7):33.

[2] 王庆一.中国能源资源状况评析(上)[R],节能与环保,2008,(5):12.

[3]《2011年中国统计年鉴》[M].中国统计出版社,2011.

[4] 倪维斗,我国的能源问题与对策[J].宁波大学学报(人文科学版),2009(1):5–8.

[5] 董维武编译.世界煤炭生产与消费趋势[J].中国煤炭,2006(12):76–78.

[6] 付融冰.中国能源的现状[J].能源环境保护,2005(1):8–12.

[7] 曹新.中国能源结构调整探讨[J].中国国情国力,2009(4):13–15.

[8] 虎维岳,闫兰英.废弃矿井地下水污染特征及防治技术 [J]. 煤矿环境保护,2000(04):37–38.

[9] 周建军,虎维岳,刘英锋.废弃矿井含水介质场特征和水流运动特征分析[J].煤炭科学技术,2011(01):107–110.

[10] 周建军,虎维岳,侯大勇.废弃矿井地下水淹没过程的水流与水位数值模拟[J].煤田地质与勘探,2011(04):28–31.

[11] 冯美生.废弃煤矿对地下水污染研究[D].辽宁工程技术大学,2007.

[12] 刘埔,孙亚军.闭坑矿井地下水污染及其防治技术探讨[J].矿业研究与开发,2011(04):91–95.



(上接第 19 页)

[2] 王锦,赵玲,毛维东,等.膜法处理淮南矿区矿井水的试验研究[J].能源环境保护,2009,23(4):19–21.

[3] 汤芳,孙迎雪,石晔,等.污水再生处理微滤-反渗透工艺经济分析[J].环境工程学报,2013,7(2):417–421.

[4] 毛维东,周如禄.矿井水反渗透处理系统设计要素[J].辽宁工程技术大学学报(自然科学版),2013,32(7):916–919.

[5] 潘献辉,阮国岭,赵河立,等.天津反渗透海水淡化示范工程(1000m<sup>3</sup>/d)[J].中国给水排水,2009,25(2):73–77.

[6] 侯铮斐,任虹,彭乙雪,等.膜分离技术在食品精深加工中的应用[J].食品科学,2012,33(13):287–291.

[7] 于鲁冀,唐敏,刘培,等.超滤-反渗透集成膜技术深度处理酒精废水[J].环境科学与技术,2012,35(7):82–85.

[8] 王建泰,李天增,苏宏,等.反渗透处理尾矿废水脱盐率的影响因素研究[J].工业水处理,2009,29(2):32–34.

[9] 陈益棠,陈雷.高回收率反渗透-纳滤海水淡化成本[J].水处理技术,2004,30(5):251–254.

[10] 任建新.膜分离技术及其应用[M].北京:化学工业出版社,2003.