

紫外光降解黑索金 (RDX) 的研究

侯 筠

(华东工学院环境科学与工程系)

摘要 本课题对模拟废水中 RDX 在紫外光和氧化剂等作用下的光化学降解情况进行了研究。运用正交设计法来安排实验,获得了废水的酸碱度、过氧化氢与亚铁离子的投加量、紫外光照射的时间等 RDX 降解的最佳条件。自行设计了光化学降解装置。在最佳条件下对 RDX 模拟废水进行光化学处理,并利用 721 分光光度计以及 TOC-500 测试仪对实验结果进行鉴定,取得了较为满意的结果。

关键词 费通 (Fenton) 试剂;黑索金 (RDX);光化学降解。

1894 年, H. J. H. Fenton^[1] 发现在过氧化氢水溶液中加入亚铁离子后具有强的氧化能力,称之为费通 (Fenton) 试剂。本世纪的研究成果表明^[2], 费通试剂氧化有机物的反应是以亚铁离子作用过氧化氢生成 $\cdot\text{OH}$ 而进行的游离基反应。利用紫外光照射费通试剂氧化法氧化能力很强,处理范围广泛^[3]。本文较为详细地阐述了影响处理效果的因素,摸索出了最佳的降解条件。

一、实验方法

(一) 实验装置

实验前期通过小型实验进行摸索,为节约药品及操作方便,采用 100ml 小烧杯盛装待降解溶液,直接在紫外灯灯管下进行照射,紫外灯中心距离溶液 7cm,如图 1 所示。

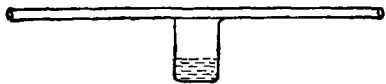


图 1 小型实验装置

实验后期采用光解套管装置进行大体积模拟废水的降解。此管长 90cm、内径 3cm、外径 5cm, 容积 700ml, 其大致构造如图 2。图中 A 处接大烧杯,内装待降解废水; B 处连接气泵,打开气泵,可将废水吸入套管。接通紫外灯(功率为 30w),即可进行光解。

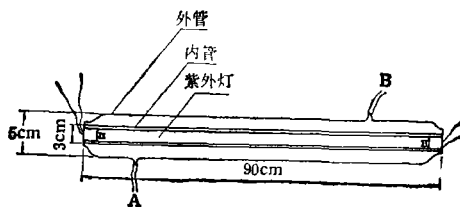


图 2 光解套管装置

(二) 分析方法

有机物浓度用 721 分光光度计测定 (上海第三分析仪器厂)。最低检测浓度为 0.05 mg/L, 最大吸收波长为 412 nm, 回收率为 95—108%。

总有机碳 (TOC) 用 TOC-500 测试仪测定。

二、实验结果与讨论

(一) 影响反应的因素

1. 酸碱性的影响

开始时, 待降解溶液中不加任何营养与药剂, 单纯用紫外光进行照射, 结果证明降解率极低。因此考虑添加某些药剂, 以期提高降解率。首先确定溶液的酸碱度, 即投加 HCl 或 NaOH, 将 80ppm 的 RDX 水溶液粗调至酸性、中性、碱性, 光解, 得出如下结果:

表 1 酸碱性对 RDX 降解率(%)的影响

溶液性质 降解时间 (h)	酸性	中性	碱性
1	44	34	25
2	56	55	33

从表中数据可见,碱性条件下 RDX 水溶液的降解效果不理想,因此考虑进一步研究酸性介质中的降解情况。

2. 投加药剂的影响

本课题采用费通试剂,即过氧化氢与亚铁离子联用,以加快反应速度,提高降解率。究竟该试剂对于 RDX 废水效能如何,以下的对比实验可说明问题。

以适量 HCl 将 25 ml, 80 ppm 的待降解溶液粗调至酸性,置于 100ml 小烧杯中,一组投加费通试剂,一组不投加,光解相同的时间后,测出其吸光度值,与标准曲线相对照,求出降解率,结果表明,在本实验条件下,投加费通试剂十分必要。具体数据如表 2。

表 2 费通试剂的作用

降解率(%) 降解时间 (h)	不加费通试剂	加入费通试剂
1	44	79
2	56	90

3. 过氧化氢投加量、亚铁离子投加量和待降解溶液 pH 值的影响

本实验条件下,过氧化氢投加量、亚铁离子投加量和 pH 值这三个因素共同影响降解率的高低,并且 pH 值也会随前二者投加量的改变而改变,为了能以较少的实验次数达到选优的目的,本课题采用正交设计法安排实验。选取过氧化氢投加量(A)、亚铁离子投加量(B)、待降解溶液 pH 值(C)三个因素,并根据物化原理和经验确定各因素的位级:对于 A 因素,兼顾降解效果、经济效益以及测

量方便(投加量大时气泡多,不便于准确取样定量),选择 $A_1 = 5$ 滴、 $A_2 = 10$ 滴、 $A_3 = 15$ 滴三个位级;对于 B 因素,它与 A 因素密切相关,通过查阅有关资料^[4],确定选择 $B_1 = 0.20A$ 、 $B_2 = 0.25A$ 、 $B_3 = 0.30A$ 三个位级;至于 C 因素,碱性范围(8—14)可略去,依照标准比色卡,以肉眼能够准确区分为标准,选择 $C_1 = 1 \sim 2$ 、 $C_2 = 3 \sim 4$ 、 $C_3 = 5 \sim 6$ 三个位级。这样便可以采用三因素三位级正交表($L_9(3^3)$)来安排实验,其计划与结果如下:

表 3 三因素对降解效果的影响

因素 试验号	H ₂ O ₂ 投加量 (滴) A	Fe ²⁺ 投加量 (滴) B	pH 值 C	降解率 (%)
	1	2	3	
1	1(5)	1 (0.20A)	1(1—2)	72
2	1(5)	2 (0.25A)	2(3—4)	81
3	1(5)	3 (0.30A)	3(5—6)	67
4	2(10)	1 (0.20A)	2(3—4)	88
5	2(10)	2 (0.25A)	3(5—6)	86
6	2(10)	3 (0.30A)	1(1—2)	79
7	3(15)	1 (0.20A)	3(5—6)	70
8	3(15)	2 (0.25A)	1(1—2)	79
9	3(15)	3 (0.30A)	2(3—4)	76

其中, RDX 水溶液每次都是汲取 25ml; H₂O₂ 溶液浓度为 30%, Fe²⁺ 溶液浓度为 3%。显而易见,条件 4 为最佳配方,即 25ml 待降解溶液中投加 H₂O₂ 溶液 10 滴(约 0.6 ml)、Fe²⁺ 溶液 20 滴(约 1ml),调溶液 pH 值为 3—4。

4. 降解时间的影响

按照上述条件 4 配制降解液,光照,间隔取样,寻找最佳降解时间。实验结果表明,在本文的实验条件下,光解 2 小时,降解率可达 96%, 3 小时即可降解完全,如表 4。

表 4 降解时间的选择

降解时间 (h)	0.3	0.6	1	2	3
降解率 (%)	50	85	88	96	100

5. 降解液体积的影响

80ppm 的 RDX 溶液,分别汲取 10 ml、25ml、50ml 置于 100ml 烧杯中,保持液面距离光源 7cm,仍按上述条件 4 配制降解液,光解 1 小时,得到降解液体积对于降解率高低的影响如表 5。

可见,体积越小,降解效果越好。

6. 紫外光的影响

既然日光中亦含有紫外线,则考虑能否直接利用日光中的紫外光使 RDX 废水得以

表 5 降解液体积对于降解率的影响

体积 (ml)	10	25	50
降解率(%)	91	88	48

降解,从而达到节约开支的目的。但是实验结果表明,由于日光中的紫外线含量少而且不够集中,致使降解效率极低,恐怕在实际应用中来不及降解,难以实现连续处理。实验数据见表 6,同时也证明了紫外线对于 RDX 废水降解的重要作用。

表 6 日光下的降解效果

降解时间 (h)	4	5
降解率(%)	31	48

(二) 实验设备

以上各影响 RDX 废水降解的因素都是以 100ml 的烧杯盛装 25ml 待降解溶液做小型试验得到的。这样一则不利于充分利用紫外光,二则很难预见大体积降解液的降解效果,因此自行设计了一种光解套管装置,将降解液亦展开作圆柱面,包在灯管外,可解决上述二个问题。光解套管外形见图 2。

表 7 光解套管的处理效果

降解时间 (h)	1	2
降解率(%)	50	81

可见此种装置的处理效果比较理想,可将其做为一种雏形,在实际应用中进一步使

之合理、完善。

(三) 实验结果

1. 最佳降解条件

(1) 紫外光照射费通试剂氧化法能够有效地破坏难分解有机物,处理废水二次污染小,适于处理难分解工业有机废水。

(2) 光解 RDX 水溶液的最佳条件 降解液距离紫外灯中心约 7cm; H_2O_2 (30%) 投加量为 0.6ml/25ml 降解液; Fe^{2+} (3%) 投加量为 1ml/25ml 降解液; pH 值保持在 3—4 间。

2. TOC 除去率

到目前为止,有机物浓度已经下降,但对于产物的情况仍然不甚了解,产物究竟是无机物还是有机物,如果是有机物,其毒性与 RDX 相比如何,为解决这些问题,利用 TOC-500 测试仪测定降解产物的总有机碳值,结果见表 8。

表 8 不同阶段的 TOC 去除率

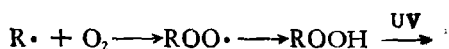
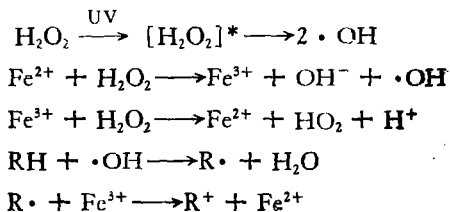
降解时间 (h)	0	1	2
TOC 值	15	6	5
TOC 去除率 (%)	0	60	67

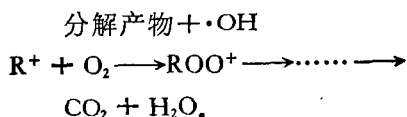
显然, RDX 较易降解,只需在费通试剂中接受紫外光照射即可,无需经过二次处理,大部分的有机物便可转变为无机物,2 小时后 TOC 除去率达到 67%,效果较好。

以上各实验重复性较好,通过反复降解,数据一致。

(四) 反应机理

本实验的反应机理可概括如下:





三、小 结

通过反复实验, 获得了利用紫外光照射费通试剂氧化法降解 RDX 水溶液的最佳条件, 即降解液距离紫外灯中心约 7cm; H_2O_2 (30%) 投加量 0.6 ml/25 ml 降解液; Fe^{2+} (3%) 投加量 1ml/25ml 降解液; pH 值保持在 3—4。在此条件下, 光解 2 小时, RDX 浓度下降 96%, TOC 除去率可达 67%, 降解

3 小时, RDX 浓度可下降 100%。

致谢 本课题在实验过程中得到了陈魁先、黄桂兰二位老师的帮助和指导, 在此谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Fenton, H. J. H., *J. Chem. Soc.*, **65**, 899 (1894).
- [2] Norman, R. O. C. et al., *J. Chem. Soc. B*, 1099 (1970).
- [3] Patent, U. S., **4**, 012, 321 (1977).
- [4] 夏国寿等, 中国环境科学, **8**(3), 63(1988).

(收稿日期: 1990 年 10 月 4 日)

· 环境信息 ·

全球海洋环境状况述评

联合国海洋污染科学专家组 (GESAMP) 定期发表《全球海洋环境状况的述评》, 继 1982 年第一次报告之后, 其第二次报告已于 1990 年出版。该述评认为, 海洋污染是由人类活动造成的, 并指出陆源物质是海洋污染的主要污染源, 且就沿岸水域和开阔海域的污染特征进行了描述。

开阔海域的主要污染源是大气和船舶。虽然油膜、各种杂物和远洋轮船上丢弃物在世界各航线上时有所见, 但它们对开阔海域生物群体的影响不大。相比之下, 大气则是一种污染物的传播源, 它可在广大范围内以低浓度向海洋输进各类污染物, 因而在开阔大洋水体中可检测到多种金属、碳氢化合物、合成有机化合物和放射性核素。但它们在海水中的含量很低, 一般不会具有生物学效应。所以, 开阔大洋只是受到了某种程度的沾污, 而还没有被污染。

沿岸水域由于受在陆-海界面各种人类活动的影响, 使得海岸发生重大变化, 使局部岸段的生物群落遭到破坏, 其赖以生存的栖息地丧失殆尽。沿岸人口的高度集中和工业化, 导致各种类型的污染物直接进入了沿岸水域。带有病菌的污水对沿岸水域的污染, 给食用海产品人群的健康带来了威胁。此外, 那些用于游泳、水上运动和娱乐的水域, 也因带有病菌而使人们直接受到危害。

污水的排放使沿海岸域的有机物和营养物质如氮、磷等增加; 农业上的流失和密集的海水养殖也是沿岸氮、磷增加的一个重要来源。所以, 现在沿海岸域的富营养化是一个普遍性问题, 而且赤潮的发生次数也有增加的趋势。

述评说, 近岸海水污染虽然主要是沿岸人为活动的结果, 但腹地的一些活动对此也有影响。如水坝的建筑和其它一些水循环设施的兴建, 使得淡水和一些沉积物向海水中的径流量减少, 其结果是使河口生境的物理和化学性质发生改变, 海岸线不断侵蚀。但在一些森林砍伐严重、过度放牧以及大规模矿山开采的地方, 则存在着水土流失剧烈, 沉积物入海量增加的情况, 使那些只有在清洁的海水中才能生存(如珊瑚)的生态系遭到损害。

对于海洋中的塑料垃圾问题, 该述评也特别予以强调。目前, 化学合成物质已经取代天然纤维用于渔具、包装带和各种容器等等, 这些合成物质在海水很难被生物降解。有的由于质地很轻而漂浮于水面, 被带往很远的海域。一些被丢弃或废弃的网具象: “幽灵”一样杀死大量海鸟、哺乳动物和鱼类。此外, 形形色色的塑料垃圾堆集于海滨, 也会使人望而生厌。现在, 要准确评价海洋环境中塑料垃圾的影响还是很困难的, 但这的确是摆在人们面前的一个严峻问题, 应该在各国和国际范围内采取必要的措施对此加以控制。

述评认为对海洋环境具有潜在危害的另一类活动是海洋资源的开发, 尤以石油开发为甚。海洋石油从最初的勘探到最后的贮存整个过程中的每一个环节, 都可对海洋环境产生危害。此外, 砂、砾石、贝壳、重金属砂矿、泥浆、软泥、结核等资源的开发, 由于目前只限于大陆架, 因而其影响具有很强的地域性和时间性, 对总体环境却影响很小。

(下转封三)

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

ristics of Atmospheric Particles between Southwestern and Beijing Areas. Wang Anpu, Yang Shulan, Liu Lijun (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(4), 1991, pp. 79—85

The bulk and size-segregated samples of ambient particulates were collected with high volume sampler and Andersen cascade impact sampler in four cities (Chongqing, Chengdu, Guangyuan) of southwestern China and Beijing in northern part of the Country. The major difference of the elemental concentrations of atmospheric particles between these areas was discussed. The results indicated that the relative concentrations of acidic elements (e. g. S) in southwestern area were higher than those in Beijing, while the concentrations of alkaline elements (e. g. Ca) in the southwest were lower. It is one of the reasons for the occurrence of acid rain in southwestern area of this country.

Key Words: atmospheric, Particulate, sulfur, acid rain, free acid.

Influence of Organics in Water and Soil in Kaschin-Beck Disease Regions on the Speciation and Bioavailability of Selenium. Wang Zijian, Peng Bin, Peng An (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(4), 1991, pp. 86—89

In Kaschin-Beck Disease (KBD) regions, selenium

in soil, soil water extract and drinking water was found to be mainly bound to organics. Humic substances played an important role in the speciation distribution. Results from animal model showed that selenium deficient state was not only caused by low selenium intake, but also strongly influenced by the higher organic content in the drinking water of KBD regions when compared with nearby normal regions.

Key Words: selenium, humic substances, bioavailability.

A Preliminary Study on Ultraviolet Photodegradation of RDX (cyclonite, cyclotrimethylene trinitramine). Hou Yun (Department of Environmental Science and Engineering, East China Institute of Technology, Nanjing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(+), 1991, pp. 90—93

In the laboratory, the simulated wastewater containing RDX was irradiated with ultraviolet rays so that the factors affecting RDX decomposition such as pH values, dosage of agents, irradiation time etc were observed, and then the experimental results were identified with 721-typed spectrophotometer and TOC500-typed detector. The optimal conditions have been found for RDX photodegradation.

Key Words: ultraviolet photodegradation, RDX, cyclonite.

YDD 型等空隙立体冷却塔填料

由浙江省玉环县东方环保装备厂研制的专利产品“YDD 型等空隙立体冷却塔填料”近日通过由国家建设部标准研究所等单位组织的技术评审。评审结果认为：该填料是一种高效、节能、质轻的新型点滴式填料，填补了国内空白，其热力、阻力性能达到国内外先进水平。该填料经水科院冷却水研究所等单位的测试，同机出水提高 10% 左右，输入功率下

降，节能达 20—25%，填料阻力（塔内平均风速为 3.56m/s 时）比当前普遍使用的薄膜式填料低约 19.61 Pa 以上。该填料的热力、阻力特性均优于 BS 型填料，其构造强度和安装方法均有较大改进。现已用于广州石化总厂、乌鲁木齐石化厂、北京燕山石化总厂等的老塔改造。

(本刊讯)

(上接第 93 页)

在 1982 年出版的第 1 期述评中，讲到了许多有关海水中重金属、石油和放射性核素的问题。但在 1990 年这份新的述评里面对此有不同的观点，认为重金属只是在污水影响范围或矿山尾渣排放处附近有些影响，而对全球海洋环境不会有太大关系。这次报告还对石油的危害进行了重新评价，认为一些重大溢油事故具有地域性，尽管溢油可残存 10 年之久。但对全球来说，对海滨损害最严重的是那些漂浮的焦油，这些焦油主要来自船舶运行中的排放，因为这是一个更为普遍的问题，所以在本述评中特

别予以强调。该述评列出了下列对海洋环境能造成严重污染和损害的活动及污染物：沿岸开发、污水病菌、富营养化、合成有机化合物和塑料垃圾等。

该述评简单地谈到了海洋污染的防止和控制，扼要地回顾了一些有关的概念、策略以及国际上研究的一些新进展。报告认为，如果在全球范围内积极采取措施，那么在下一个十年期间，全球沿岸环境就不会有进一步恶化的危险。

韦兴平摘译自 *Marine Pollution Bulletin*, **21**(8), 403—404(1990)。