

DNAN 的 UV/H₂O₂ 氧化及影响因素研究

苏海磊¹, 孙福红¹, 陈欢欢², 陈传勇², 魏源¹

1. 中国环境科学研究院 环境基准与风险评估国家重点实验, 北京 100012
2. 浙江金龙纸业股份有限公司, 衢州 324401

摘要: 作为钝感炸药的重要成分, DNAN (2,4-二硝基茴香醚) 可以在炸药合成中替代 TNT。随着对含 DNAN 废水的关注增多, 发展了几种处理含 DNAN 废水的方法。其中, UV/H₂O₂ 氧化被证明是一种很有效的处理废水中 DNAN 的方法。本研究开展了 DNAN 降解的一系列批处理实验, 研究碳酸根、初始 pH 和 H₂O₂ 剂量对 DNAN 降解过程的影响。分别采用 DI 水 (去离子水) 和自来水配置与含 DNAN 废水相同浓度的 DNAN 溶液进行处理, 比较和分析 DNAN 的降解过程和影响因素。结果显示: DI 水溶液中 DNAN 的降解速率要快于自来水溶液, 表明碳酸根和初始 pH 会影响 DNAN 的降解过程。配置溶液中 DNAN 的降解速率快于含 DNAN 废水中 DNAN 的降解速率, 因为废水其他有机物的存在会与 DNAN 形成竞争。DNAN 废水中的氮都被 UV/H₂O₂ 氧化为硝态氮, 表明该方法是处理污水中 DNAN 的有效技术。另外, 溶液中的碳酸根、初始 pH、H₂O₂ 剂量和其他有机物成分都会影响 DNAN 的降解过程。研究结果为 DNAN 废水处理的最优降解条件确定提供理论支撑。

关键词: DNAN; 降解; 高级氧化; UV/H₂O₂

Studies on UV/H₂O₂ treatment of DANA and its influence factors

SU Hailei¹, SUN Fuhong¹, CHEN Huanhuan², CHEN Chuanyong², WEI Yuan¹

1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China
2. Zhejiang Jinlong Paper Co. Ltd., Quzhou 324401, China

Abstract: Background, aim, and scope As an important component of insensitive munitions, DNAN (2,4-dinitroanisole) could be used to replace TNT (2,4,6-trinitrotoluene) in munitions formulations. Increased attention has been paid on the DNAN wastewater treatment methods. UV/H₂O₂ oxidation was approved to be an effective method to treat DNAN in wastewater and synthetic solutions and pH and H₂O₂ dosage have effect on the DNAN degradation process. Batch experiments were conducted to investigate the other factors that affect the DNAN degradation process. **Materials and methods** Synthetic DNAN solutions prepared with DI water and tap water with similar DNAN concentrations of the wastewater were treated to compare and analyze the degradation process. **Results** It can be concluded that the degradation rate of solution with DI water is faster than tap water,

收稿日期: 2019-11-03; 录用日期: 2020-01-09; 网络出版: 2020-01-13

Received Date: 2019-11-03; Accepted Date: 2020-01-09; Online first: 2020-01-13

基金项目: 国家自然科学基金 (41907306)

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (41907306)

通信作者: 魏源, E-mail: weiyuanshiwo@126.com

Corresponding Author: WEI Yuan, E-mail: weiyuanshiwo@126.com

引用格式: 苏海磊, 孙福红, 陈欢欢, 等. 2020. DNAN 的 UV/H₂O₂ 氧化及影响因素研究 [J]. 地球环境学报, 11(2): 215-222.

Citation: Su H L, Sun F H, Chen H H, et al. 2020. Studies on UV/H₂O₂ treatment of DANA and its influence factors [J]. Journal of Earth Environment, 11(2): 215-222.

suggesting that carbonate and start pH have effect on the DNAN degradation process. DNAN of the synthetic DNAN solutions decrease faster than those of DNAN wastewater which might because the wastewater has some other organics except for DNAN. **Discussion** Most of the nitrogen in DNAN wastewater was converted to nitrate by the UV/H₂O₂ oxidation. The concentrations of total-N were kept constant during the degradation process. The carbon dioxide (CO₂) was generated and emitted from the solution because the solution pH decreased during the UV/H₂O₂ oxidation. **Conclusions** The research results indicate that UV/H₂O₂ oxidation is a promising technique for treatment of DNAN in wastewater. In addition, the carbonate, initial pH, H₂O₂ dose, and other organic components in the solution all affect the degradation process of DNAN. **Recommendations and perspectives** The results provide theoretical support for the determination of optimal degradation conditions of DNAN wastewater treatment.

Key words: DNAN wastewater, degradation; synthetic solution; UV/ H₂O₂

炸药废水成分复杂且毒性强,对动植物生存环境危害较大,其降解机理的研究受到普遍关注(钱江桦和杜静,2015;蒋磊,2016;田杰等,2017)。DNAN(2,4-二硝基茴香醚)(图1)是钝感炸药的一种重要成分,可以在炸药合成中替代TNT,还可以用于合成染料和杀虫剂。近年来, DNAN的制造大幅度上升,造成了其向环境中的大量排放,并由于对环境和人体健康的有害影响引起了更多的关注(Davies and Provatas, 2006; Hawari et al, 2015; Todde et al, 2018; Gurtowski et al, 2018)。目前为止,已经存在几种溶液和废水中DNAN的降解方法(Davies and Provatas, 2006; Perreault et al, 2012; Olivares et al, 2013; Platten et al, 2013)。其中,高级氧化过程(advanced oxidation processes, AOPs)被证明是处理硝基芳香化合物的最有效方法之一。AOPs通过产生自由基(•OH)将有机物矿化为CO₂(Ayoub et al, 2010)。高级氧化工艺可用于焦化废水的处理,对芳香族化合物和荧光物质有明显的降解作用(何灿等,2019; Zhou et al, 2019),同时,由于高级氧化技术处理效率高、无二次污染、适用水质广泛、降解能力强等特点,广泛应用于农村生活污水的深度处理(李晓媚,2019)和难降解工业污水的处理(陈蕊等,2019; Rodríguez et al, 2019; Sathya et al, 2019)。UV_{254 nm}/H₂O₂是AOPs的一种较为成熟的氧化技术,可用于处理含有高能炸药和钝感炸药的废水。其优点是H₂O₂的价格便宜,在市场上容易获得,且光解后的产物为水,不会产生二次污染。

关于DNAN的降解,已经有学者使用Fenton氧化(李彦刚,2013; Shen et al, 2013)、生

物或非生物转化(Hawari et al, 2015)、碱性水解(Salter-Blanc et al, 2013; Sviatenko et al, 2014)、双金属还原(Koutsospyros et al, 2012; Hadnagy et al, 2018)等技术进行了研究,但使用UV/H₂O₂进行DNAN氧化的研究很少。有研究显示:光氧化是DNAN降解的主要机制,并生成硝态氮和亚硝态氮等主要含氮物质以及少量的2,4-二硝基苯酚(Rao et al, 2013);另外,pH和温度等环境因素也在一定程度上影响DNAN的降解速率。作为含高能炸药成分废水的有效处理技术,UV催化的过氧化氢可以将有机化合物矿化为水和二氧化碳。有学者评估了含钝感炸药成分(DNAN)废水的各种工业处理过程(Felt et al, 2013),认为需要进一步确定UV/H₂O₂技术的最优条件。由于污水中除DNAN外还有其他有机物,污水中DNAN的处理过程要比配置DNAN溶液复杂的多。本研究的目的是探讨使用UV/H₂O₂处理含DNAN废水的可行性,并研究DNAN降解过程的影响因素,为最终确定DNAN降解的最佳条件提供理论基础。

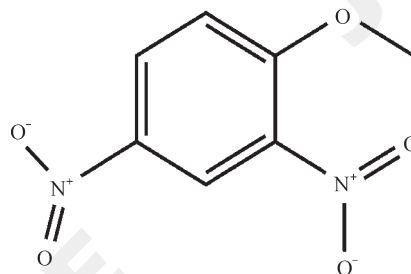


图1 DNAN结构图
Fig.1 Structure of DNAN

1 实验材料和方法

使用 UV/H₂O₂ 方法处理来自污水处理厂的含 DNAN 废水。同时, 将试剂级固体 DNAN (C₇H₆N₂O₅, 98% purity, Sigma Aldrich) 分别溶解于去离子水 (DI 水) 和自来水 (tap 水) 配置 DNAN 溶液, 用同样的方法处理, 进行比较分析。考虑到废水中 DNAN 的浓度约为 120 μg·L⁻¹, 所配置的 DNAN 溶液的初始浓度也为 120 μg·L⁻¹。另外, 研究中所有的实验都使用纯净化合物和去离子蒸馏水配置的溶液。降解过程中采样分析 DNAN 及降解产物的变化情况。

降解实验使用 1000 mL 的玻璃烧杯 (内径为 8.9 cm, 高 18.7 cm)。为了确定 DNAN 废水的最优降解条件和影响 DNAN 降解过程的因素, 开展了不同条件下的批处理实验。每次实验, 采用 800 mL 的 DNAN 废水或配置溶液, 配置溶液的 DNAN 浓度约为 120 μg·L⁻¹ (16 μg·L⁻¹ DNAN-N)。然后, 将盛有溶液的烧杯置于 UV_{254 nm} 紫外光暴露下, 同时使用一个 3 cm 长的磁力搅拌器不停搅拌, 搅拌过程中, 紫外光的强度约为 4500 lx。DNAN 废水暴露反应 14 h, 配置溶液暴露反应 6 h。降解过程每隔特定时间取样品 25 mL 用于分析。

实验中使用的 UV 灯是 LSE Lighting UV Bulb (254 nm, 13W for Pura 1GPM 10-212 UV10 UV11)。催化氧化过程的过氧化氢溶液是 30% 的试剂级溶液 (Fisher)。使用高效液相色谱 (HPLC,

1260-LC infinity series) 测定样品中 DNAN 的浓度, 所用的色谱柱是 Adsorbosphere C18 column (4.6 mm×250 mm)。洗脱液是甲醇和纯水按体积比 70 : 30 配置的等度溶液。泵的流速设为 1 mL·min⁻¹, 分析波长为 284 nm, 样品注入体积为 30 μL。这些实验条件下, DNAN 的保留时间为 4.9 min。

样品中总氮 (total-N) 和亚硝态氮 (NO₂-N) 的测定, 使用紫外分光光度计 (HACH, DR2800, Type LPG422.99.00012, 15V, 30VA)。硝态氮 (NO₃-N) 的测定使用离子色谱法 (Dionex), 色谱柱为阴离子色谱柱 (AS16)。总碳 (TC) 和总有机碳 (TOC) 的测量使用 Phoenix 8000 UV-Persulfate TOC 分析仪 (Teledyne Tekmar Company, Mason, Ohio), 配有 TOC 进样器 (Rosemount Dohrmann Model 183, Teledyne Tekmar Company) 和 TOC 软件 (Teledyne Tekmar Company, Mason, Ohio)。TOC 和 TC 标线范围为 0.1—20 μg·L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 废水中 DNAN 的氧化处理

使用 UV / H₂O₂ 处理含 DNAN 废水研究 DNAN 的降解过程。废水中 DNAN 的初始浓度为 112 μg·L⁻¹, 每次实验使用 800 mL 废水。所用 H₂O₂ 的剂量为 1500 μg·L⁻¹。各指标如 pH、H₂O₂、氮和碳的动力学如图 2 所示。

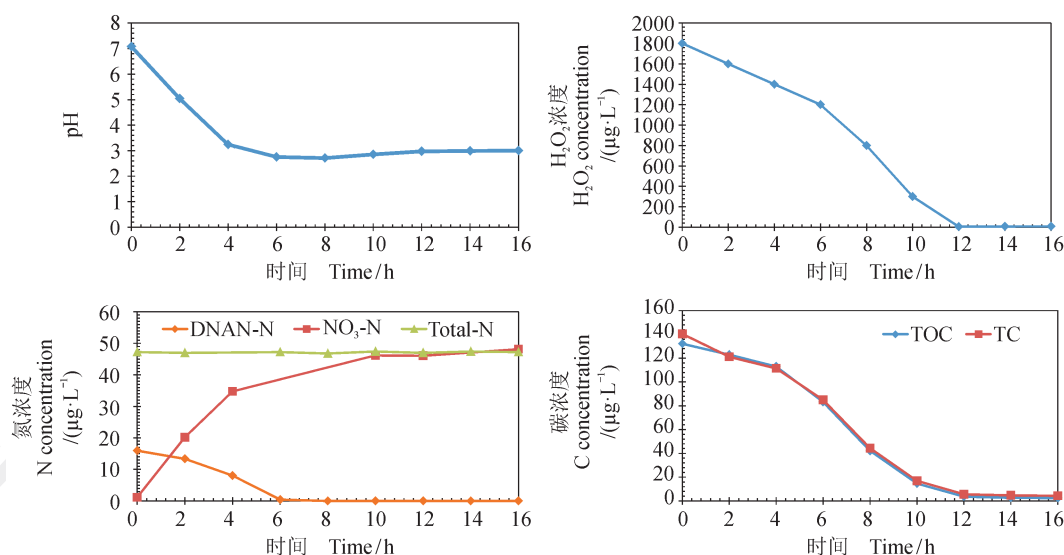


图2 含 DNAN 废水氧化过程中 pH, H₂O₂, N 和 C 的变化动力学
Fig.2 Kinetics of pH, H₂O₂, N and C during the wastewater oxidation

由图 2 可知: DNAN 废水的初始 pH 约为 7, 处理后的最终 pH 约为 3。DNAN 废水的氧化过程中 pH 降低, 表明降解后生成酸类物质。此外, H_2O_2 随着 DNAN 的降解逐渐减少, 说明 H_2O_2 用于降解 DNAN 和废水中的其他物质。反应结束, H_2O_2 的浓度降低到几 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 且最终的 TOC 也几乎为 0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 表明该剂量水平的 H_2O_2 对此 DNAN 废水来说是适当的。

废水中 TN 和 TOC 都比 DNAN-N 和 DNAN-C 高 (根据初始 DNAN 浓度计算相应的初始 DNAN-C 为 $47.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 说明 DNAN 废水中还有 DNAN 之外的含氮有机物。DNAN 的降解过程大约 6 h 后结束, 且氧化过程中硝态氮持续上升。在处理过程中, total-N 保持不变, 说明过程中没有产生气态氮化合物。硝态氮持续上升, 且最终的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度与 total-N 浓度持平, 高于初始的 DNAN-N 浓度, 说

明经过 16 h 处理后, 污水中其他含氮有机物中的氮也都转化成了硝态氮。

对 DNAN 废水来说, 初始的 TC 稍高于 TOC。随着氧化过程的进行, TC 和 TOC 趋于一致。经过 16 h 的处理, TC 和 TOC 都降低到几乎为 0, 表明 DNAN 废水的降解过程在 16 h 内完全结束。

2.2 配制 DNAN 溶液的高级氧化处理

为了比较 DNAN 废水和 DNAN 配置溶液的氧化降解过程, 使用自来水配置 DNAN 溶液并进行 UV/ H_2O_2 氧化实验。配置 DNAN 溶液中 DNAN 的初始浓度为 $112 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 每次实验选取 800 mL 溶液进行氧化处理。所用 H_2O_2 的剂量为 $1500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 降解条件与 DNAN 废水处理相同, 处理时间为 6 h。pH、 H_2O_2 、N 和 C 的变化趋势如图 3 所示。

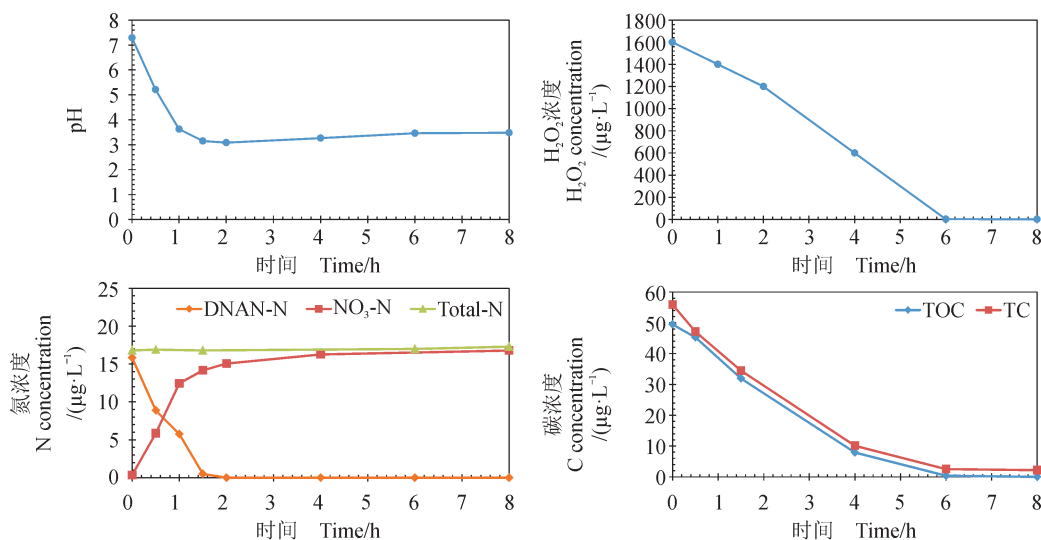


图 3 DNAN 纯溶液处理过程中 pH, H_2O_2 , N 和 C 的变化动力学

Fig.3 Kinetics of pH, H_2O_2 , N and C during the synthetic solution treatment

图 3 显示: DNAN 配置溶液中 DNAN 的降解过程在 2 h 内结束, 且最终的硝态氮浓度与初始 DNAN-N 和 total-N 的浓度相同。经过 8 h 的处理后, TOC 和 TC 降到几乎为 0, 且溶液中剩余的 H_2O_2 浓度也非常低, 表明溶液中所有的氮都转化为硝态氮, 所有的碳都转化为二氧化碳。

为了进一步分析比较 DNAN 废水与 DNAN 配置溶液的降解过程, 使用 DI 水配置 DNAN 溶液进行 UV/ H_2O_2 氧化实验。DI 水配置溶液的初始 DNAN 浓度与 DNAN 废水和 tap 水溶液一致, 均

为 $112 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 每次实验使用 800 mL。 H_2O_2 的剂量为 $1500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 氧化处理时间为 4 h。各指标如 pH、 H_2O_2 、N 和 C 的动力学如图 4 所示。

从图 2、3、4 可以看出: 在 UV/ H_2O_2 条件下, DNAN 废水和 DNAN 配置溶液中的 DNAN 都可以有效降解。但是, 在相同的初始 DNAN 浓度下, 配置溶液中 DNAN 的降解过程比废水中的快, 这是由于废水中还存在其他有机物, 会与 DNAN 的氧化过程竞争。同样, 相同降解条件处理使用 tap 水和 DI 水配置的 DNAN 溶液, DI 水溶液中

DNAN 的降解过程比 tap 水溶液中的快, 说明 tap 水中存在的物质与 DNAN 竞争 $\cdot\text{OH}$, 从而影响

DNAN 的降解过程。下面的实验进一步对这些可能影响因素分析研究。

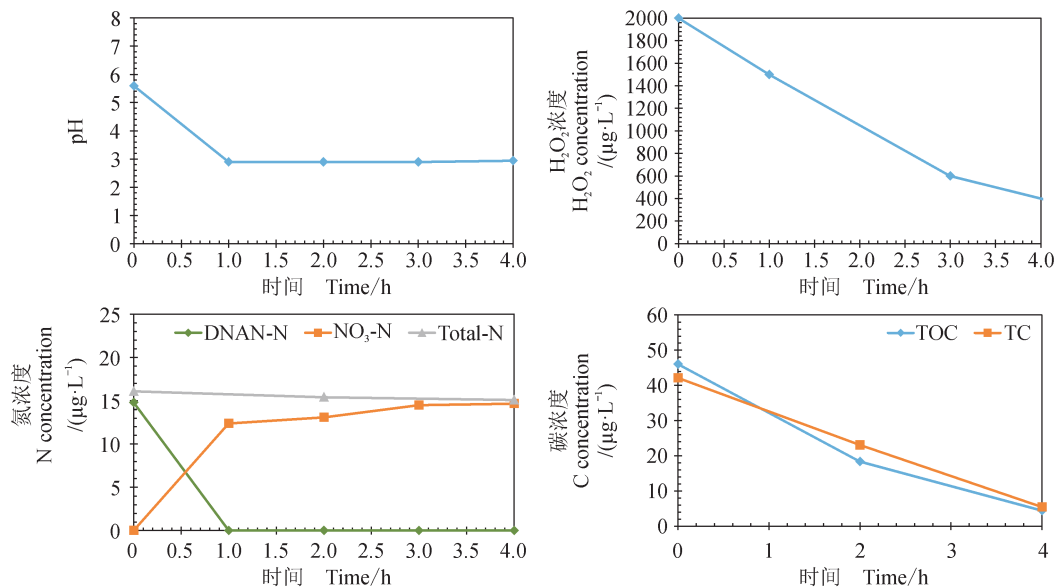


图4 DI-DNAN 纯溶液处理过程中 pH, H₂O₂, N 和 C 的变化动力学
Fig.4 Kinetics of pH, H₂O₂, N and C during the synthetic solution treatment in DI water

2.3 初始 pH 和 H₂O₂ 剂量对废水中 DNAN 降解的影响

为了研究初始 pH 和 H₂O₂ 剂量对 DNAN 废水降解的影响, 开展了不同初始 pH (6 和 7) 和不同剂量 H₂O₂ (1500 μg·L⁻¹ 和 2250 μg·L⁻¹) 下, DNAN 废水的 UV/H₂O₂ 处理实验。不同条件下, pH 的变化趋势如图 5 所示。不同初始 pH 和 H₂O₂ 剂量下, DNAN 废水处理后的最终 pH 基本都在 3 左右。相同的初始 pH 时, 2250 μg·L⁻¹ H₂O₂ 条件下 pH 的下降速率比 1500 μg·L⁻¹ H₂O₂ 条件下更快, 表明较高的 H₂O₂ 剂量可以促进 DNAN 废水的降解。另外, 初始 pH 对 DNAN 的降解过程影响较弱, 这与关于 DNAN 不同初始 pH 值 (6.5—8.0) 下光转化的研究报道一致 (Rao et al, 2013)。考虑到本研究所用 DNAN 废水的初始 pH 为 7, 认为 DNAN 废水的最佳氧化处理条件为初始 pH=7。此条件下, 不需要调节 DNAN 废水的初始 pH, 也不会降低其降解效率。

经过 14 h 的氧化降解处理, 不同初始 pH 条件下的 H₂O₂ 都会降低到非常低的水平 (几 μg·L⁻¹)。但是, 2250 μg·L⁻¹ 条件下 H₂O₂ 的下降速率比 1500 μg·L⁻¹ 条件下更快, 可能是因为较高的 H₂O₂ 剂量加快了 DNAN 废水的降解过程。

不同条件下, DNAN 废水中 DNAN 的去除动

力学如图 6 所示。相同的 H₂O₂ 剂量下, 初始 pH 为 6 时, DNAN 的降解速率比初始 pH 为 7 的速率快。同时, 相同的初始 pH 条件下, 2250 μg·L⁻¹ H₂O₂ 条件下, DNAN 的降解速率比 1500 μg·L⁻¹ 条件下快。因此, 初始 pH 和 H₂O₂ 剂量是 DNAN 废水降解处理的两个主要影响因素。但是, 相较于 H₂O₂ 剂量, 初始 pH 对 DNAN 降解的影响较弱, 如前所讨论。另外, 综合 H₂O₂ 剂量对 DNAN 废水的处理影响效果, 同时考虑到减少处理成本的需求, 认为 1500 μg·L⁻¹ 的 H₂O₂ 剂量适于处理 DNAN 废水。

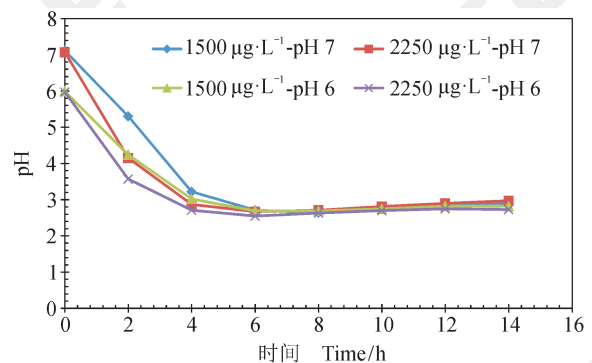


图5 DNAN 废水处理过程中 pH 的变化情况
Fig.5 Kinetics of pH during the treatment process of wastewater

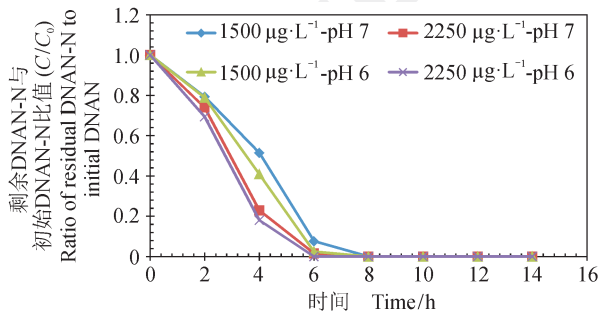


图 6 不同条件下废水中 DNAN 的去除动力学
Fig.6 Kinetics of DNAN removal in wastewater under different conditions

2.4 碳酸根离子对 DNAN 降解的影响 (DNAN 配置溶液)

分别使用 tap 水和 DI 水配置 DNAN 溶液, 进行 UV/H₂O₂ 高级氧化处理, 并与 DNAN 废水的降解过程比较。由于 DI 水配置的 DNAN 溶液比 tap 水配置的 DNAN 溶液 pH 低, 且 tap 水配置的 DNAN 溶液有较高的总碳 (TC), 通过调节 DI 水 -DNAN 溶液的 pH 和添加 NaHCO₃, 来研究这些参数对 DNAN 降解过程的影响。不同条件下, pH 的变化趋势如图 7 所示。

由图 7 可知: 在不同的实验条件下, 溶液的 pH 都随 DNAN 的降解而降低, 且 DNAN 降解过程结束后 pH 稳定在 3 左右。由于酸类物质的生成, pH 随时间降低。另外, H₂O₂ 剂量较高时, pH 下降的速率更快, 表明 DNAN 的降解速率更快。各种条件下最终的 pH 都接近 3。使用 tap 水和 DI 水配置的 DNAN 溶液, 具有不同的初始 pH 值。其中 tap-DNAN 溶液的初始 pH 比 DI-DNAN 溶液的 pH 稍高。此外, DI-DNAN 溶液的 pH 下降速率比 tap-DNAN 溶液快, 这与 DI-DNAN 溶液中 DNAN 降解速率较快的结论一致。根据测定结果, tap 水中的无机碳 (即总碳, 自来水中有机碳为 0) 约为 10 µg·L⁻¹。向 DI-DNAN 溶液中添加 0.0582 g NaHCO₃ (含碳约 10 µg·L⁻¹), 进行同样条件下的氧化处理实验, 发现 pH 的下降速率变慢。同时, 对另一份 DI-DNAN 溶液进行 pH 调节, 使得 pH 值与 tap-DNAN 的初始 pH 值相同, 并进行相同条件的氧化处理实验, 发现 pH 下降的速率也变慢, 进一步证明初始 pH 影响了 DNAN 的降解过程。与添加 NaHCO₃ 的 DI-DNAN 溶液相比, 经过 pH 调节的 DI-DNAN 溶液, 降解过程中 pH 的变化趋

势更接近 DI-DNAN 溶液, 说明碳酸根对 DNAN 降解过程的影响更大。

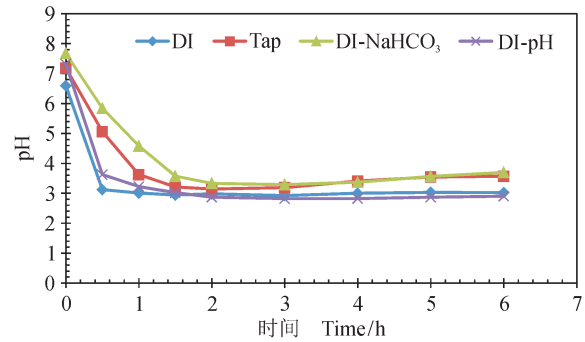


图 7 不同条件下 pH 的变化情况
Fig. 7 Changes of pH under different conditions

不同条件下, H₂O₂ 浓度的变化趋势如图 8 所示: 随着 DNAN 降解过程的进行, H₂O₂ 不断被消耗, 处理结束后的 H₂O₂ 浓度降低到几 µg·L⁻¹。DI-DNAN 和 tap-DNAN 溶液中 H₂O₂ 的消耗速率几乎完全一致, 说明初始 pH 的区别没有影响 H₂O₂ 的消耗速率。但是, 调整过 pH 和添加 NaHCO₃ 的 DI-DNAN 溶液中, H₂O₂ 浓度的下降速率均比 DI-DNAN 溶液慢, 进一步说明 NaHCO₃ 对 DNAN 降解过程的影响更强。Yan et al (2019) 发现加入碳酸根会淬灭羟基自由基而产生碳酸根自由基。说明溶液中存在的碳酸根会与 DNAN 竞争羟基自由基, 从而降低 DNAN 的降解速率。

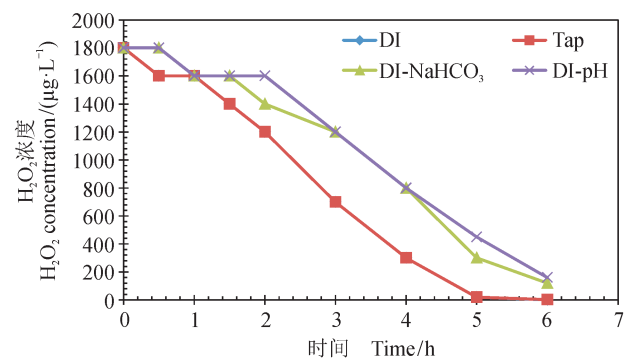


图 8 不同条件下 H₂O₂ 的变化情况
Fig.8 Changes of H₂O₂ under different conditions

使用 DI 水和 tap 水配置的 DNAN 溶液, 在相同处理条件下, DNAN 的降解速率不同 (图 9)。DI-DNAN 溶液中 DNAN 的降解速率更快。考虑到 tap 水中无机碳的含量约为 10 µg·L⁻¹, 向

DI-DNAN 溶液中添加 0.0582 g NaHCO₃ (含碳约 10 μg·L⁻¹) 进行对比实验, 发现 DNAN 的降解速率变慢。将另一份 DI 水配置的 DNAN 溶液进行 pH 调节, 调到与 tap-DNAN 溶液的 pH 一致, 进行对比实验, 结果显示 DNAN 的降解速率变慢, 表明初始 pH 影响 DNAN 的降解过程, 且较高的 pH 不利于 DNAN 降解。对于调节 pH 的 DI-DNAN 溶液来说, DNAN 的降解速率与 tap-DNAN 和添加 NaHCO₃ 的 DI-DNAN 溶液非常接近, 说明碳酸根和初始 pH 都会影响 DNAN 的降解过程。

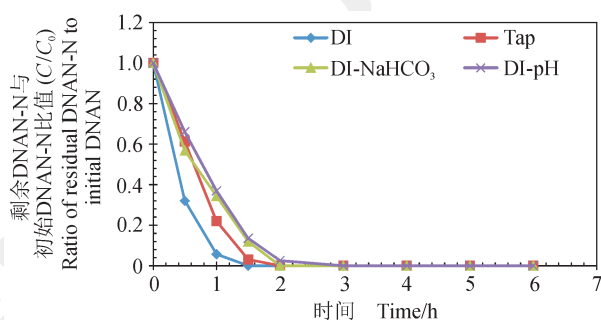


图9 不同条件下 DNAN 的去除动力学

Fig.9 Kinetics of DNAN removal under four different conditions

3 结论

UV/H₂O₂ 高级氧化是一种处理污水中 DNAN 的有效技术方法, 可以达到完全的矿化。DNAN 中的碳都会转化为二氧化碳, 氮都可以转化为硝态氮。H₂O₂ 的剂量是影响 DNAN 降解速率的主要因素, 同时溶液的初始 pH 也一定程度上影响 DNAN 的降解过程。1500 μg·L⁻¹ 的 H₂O₂ 剂量和初始 pH=7 是 DNAN 溶液的最佳降解条件。

DNAN 降解过程中, total-N 的浓度保持不变, 说明 DNAN 降解不产生气态氮化合物。亚硝态氮 (NO₂-N) 是 DNAN 降解过程中的主要中间产物, 生成后会进一步被氧化成硝态氮。硝态氮 (NO₃-N) 是主要的最终产物, DNAN 中的氮在降解结束后都转化为硝态氮。

DNAN 降解过程中, TOC 与 TC 的浓度相同, 且都随着 DNAN 的降解而降低, 说明 DNAN 降解生成气态的含碳化合物 (二氧化碳), 且没有碳酸根或碳酸氢根残留在溶液中。TOC 的降解过程要晚于 DNAN 后几个小时, 表明 DNAN 先被氧化成其他有机中间产物, 再进一步降解为 CO₂。CO₂

生成后释放到空气中, 由于溶液的 pH 在 UV/H₂O₂ 氧化过程中迅速降到 3 左右, 使得溶液呈强酸性。

在 DNAN 初始浓度相同的情况下, 使用 DI 水和 tap 水配置的 DNAN 溶液, DNAN 的降解速率比 DNAN 废水中的快。一方面, DNAN 废水中其他有机物的存在会与 DNAN 竞争 UV 和 H₂O₂, 从而减慢 DNAN 的降解过程。另一方面, 溶液中的无机碳也会降低 DNAN 的降解过程, 很可能是由于无机碳的存在影响了 DNAN 对紫外光的吸收。DI-DNAN 溶液中 DNAN 的降解速率更快, 初始 pH 对 DNAN 降解有影响, 另外, 碳酸根也会影响 DNAN 的降解过程。

参考文献

- 陈蕊, 徐菁, 张钢强. 2019. 高级氧化技术在难降解工业污水中的应用研究 [J]. *环境科学与管理*, 44(5): 99–102. [Chen R, Xu J, Zhang G Q. 2019. Application of advanced oxidation technology in refractory industrial sewage treatment [J]. *Environmental Science and Management*, 44(5): 99–102.]
- 何灿, 陈卓苗, 李懿南, 等. 2019. 不同高级氧化工艺处理焦化废水二级生化工艺出水研究 [J]. *洁净煤技术*, 25(3): 122–128. [He C, Chen Z M, Li Y N, et al. 2019. Treatment of the secondary biochemical effluent from coking wastewater by different advanced oxidation processes [J]. *Clean Coal Technology*, 25(3): 122–128.]
- 蒋磊. 2016. 高浓度火炸药废水处理技术的研究 [D]. 北京: 北京理工大学. [Jiang L. 2016. Study on wastewater treatment technology of high concentration explosive [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology.]
- 李晓娟. 2019. 高级氧化法处理农村生活污水现状与前景分析 [J]. *污染防治技术*, 32(3): 8–10. [Li X M. 2019. Current situation and prospect analysis of advanced oxidation process for rural domestic sewage [J]. *Pollution Control Technology*, 32(3): 8–10.]
- 李彦刚. 2013. US-Fenton 法处理炸药废水的试验研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学. [Li Y G. 2013. Treatment of explosive wastewater using US-Fenton process [D]. Yangling: Northwest A & F University.]
- 田杰, 谭彪, 刘亚东, 等. 2017. 火炸药废水处理研究进展及展望 [J]. *化工新型材料*, 45(4): 216–218. [Tian J, Tan B, Liu Y D, et al. 2017. Development and prospect of the treatment of explosive wastewater [J]. *New Chemical Materials*, 45(4): 216–218.]

- 钱江枰, 杜 静. 2015. 火炸药废水处理方法综述 [J]. *浙江化工*, 46(6): 51–54. [Qian J P, Du J. 2015. Review on the treatment of explosive wastewater [J]. *Zhejiang Chemical Industry*, 46(6): 51–54.]
- Ayoub K, van Hullebusch E D, Cassir M, et al. 2010. Application of advanced oxidation processes for TNT removal: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1/2/3): 10–28.
- Davies P J, Provatas A. 2006. Characterisation of 2,4-dinitroanisole: an ingredient for use in low sensitivity melt cast formulations [R]. Weapons Systems Division, Defence Science and Technology Organisation: DSTO-TR-1904.
- Felt D, Johnson J L, Larson S, et al. 2013. Evaluation of treatment technologies for wastewater from insensitive munitions production. Phase 1: technology down-selection [R]. Engineer Research and Development Center (ERDC): ERDC/EL TR-13-20.
- Gurtowski L A, Griggs C S, Gude V G, et al. 2018. An integrated theoretical and experimental investigation of insensitive munition compounds adsorption on cellulose, cellulose triacetate, chitin and chitosan surfaces [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 64: 174–180.
- Hadnagy E, Mai A, Smolinski B, et al. 2018. Characterization of Mg-based bimetal treatment of insensitive munition 2,4-dinitroanisole [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(24): 24403–24416.
- Hawari J, Monteil-Rivera F, Perreault N N, et al. 2015. Environmental fate of 2,4-dinitroanisole (DNAN) and its reduced products [J]. *Chemosphere*, 119: 16–23.
- Koutsospyros A, Pavlov J, Fawcett J, et al. 2012. Degradation of high energetic and insensitive munitions compounds by Fe/Cu bimetal reduction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 219/220: 75–81.
- Olivares C, Liang J D, Abrell L, et al. 2013. Pathways of reductive 2,4-dinitroanisole (DNAN) biotransformation in sludge [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 110(6): 1595–1604.
- Perreault N N, Manno D, Halasz A, et al. 2012. Aerobic biotransformation of 2,4-dinitroanisole in soil and soil *Bacillus* sp [J]. *Biodegradation*, 23(2): 287–295.
- Platten III W E, Bailey D, Suidan M T, et al. 2013. Treatment of energetic wastewater containing 2,4-dinitroanisole and N-methyl paranitro aniline [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 139(1): 104–109.
- Rao B, Wang W, Cai Q S, et al. 2013. Photochemical transformation of the insensitive munitions compound 2,4-dinitroanisole [J]. *Science of the Total Environment*, 443: 692–699.
- Rodríguez E M, Rey A, Mena E, et al. 2019. Application of solar photocatalytic ozonation in water treatment using supported TiO₂ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 254: 237–245.
- Salter-Blanc A J, Bylaska E J, Ritchie J J, et al. 2013. Mechanisms and kinetics of alkaline hydrolysis of the energetic nitroaromatic compounds 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and 2,4-dinitroanisole (DNAN) [J]. *Environmental Science & Technology*, 47(13): 6790–6798.
- Sathya U, Keerthi, Nithya M, et al. 2019. Evaluation of advanced oxidation processes (AOPs) integrated membrane bioreactor (MBR) for the real textile wastewater treatment [J]. *Journal of Environmental Management*, 246: 768–775.
- Shen J Y, Ou C J, Zhou Z Y, et al. 2013. Pretreatment of 2,4-dinitroanisole (DNAN) producing wastewater using a combined zero-valent iron (ZVI) reduction and Fenton oxidation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 260: 993–1000.
- Sviatenko L, Kinney C, Gorb L, et al. 2014. Comprehensive investigations of kinetics of alkaline hydrolysis of TNT (2,4,6-trinitrotoluene), DNT (2,4-dinitrotoluene), and DNAN (2,4-dinitroanisole) [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(17): 10465–10474.
- Todde G, Jha S K, Subramanian G, et al. 2018. Adsorption of TNT, DNAN, NTO, FOX7, and NQ onto cellulose, chitin, and cellulose triacetate: insights from Density Functional Theory calculations [J]. *Surface Science*, 668: 54–60.
- Yan S W, Liu Y J, Lian L S, et al. 2019. Photochemical formation of carbonate radical and its reaction with Dissolved organic matters [J]. *Water Research*, 161: 288–296.
- Zhou Z, Liu X T, Sun K, et al. 2019. Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 372: 836–851.