

火炸药废水中污染物在电催化体系的转化特征研究

李阳^{1,2}, 丁家正², 马海润², 李敏², 李晋^{2*}

(1. 中石化江汉石油工程设计有限公司, 湖北武汉 430223;

2. 中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要:以火炸药废水为研究对象,验证了电催化技术对其处理效能。结合污染物光谱特性、分子组成及生物毒性等特征变化,从微观层面揭示其“减污降毒”机制。结果表明,Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-Nd-Pt 电极对 NB、COD、TN 的去除率分别为 91.5%、84.1%和 41.1%,去除 1 kg NB 和 1 kg COD 所需能耗分别为 140.4 kW·h 和 58.2 kW·h,显著低于 Ti/PbO₂ 系电极。废水中的硝基单环芳烃首先被还原为苯胺,随后被氧化为偶氮氧苯和 4-苯偶氮基苯酚,最终开环、断链直至矿化。硝基双环芳烃则通过断链生成硝基单环芳烃,再经历类似的降解过程,显著降低了废水毒性,提高了废水可生化性,半效应浓度(EC₅₀)由 8.8%升至 71.2%,BOD₅/COD 由 0.048 提高至 0.211。

关键词:电催化;火炸药废水;硝基芳烃;转化规律;生物毒性

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)05-0205-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.05.034

Study on conversion characteristics of pollutants in explosives wastewater by electrocatalytic system

LI Yang^{1,2}, DING Jia-zheng², MA Hai-run², LI Min², LI Jin^{2*}

(1. Sinopec Jiangnan Petroleum Engineering & Design Co., Ltd., Wuhan 430223, China;

2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract: Taking the explosives wastewater as the research object, the treatment efficiency of electrocatalytic technology is verified. Combined with the changes of spectral characteristics, molecular composition and biological toxicity of pollutants, the “pollution reduction and toxicity reduction” mechanism is revealed from the microscopic level. It is indicated that the removal rates of NB, COD and TN by Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-Nd-Pt electrode reach 91.5%, 84.1% and 41.1%, respectively. The energy consumption in removing 1 kg NB and 1 kg COD are 140.4 kWh and 58.2 kWh, respectively, which are lower than those by Ti/PbO₂ electrode. Nitro-monoaromatic hydrocarbons in wastewater are firstly reduced to aniline, then oxidized to azoxybenzene and 4-phenylazophenol, and ultimately, the rings are opened and the chains are broken until mineralization. Nitro-bicyclic aromatic hydrocarbons are generated into nitro-monoaromatic hydrocarbons through breaking the chains, and then undergo a similar degradation process, which significantly reduces the toxicity of wastewater and improves the biodegradability of wastewater. The half-effect concentration (EC₅₀) value of wastewater increases from 8.8% to 71.2%, and BOD₅/COD ratio increases from 0.048 to 0.211.

Key words: electrocatalysis; explosives wastewater; nitroaromatic hydrocarbons; conversion rule; biotoxicity

火炸药废水成分复杂、生物毒性大,不仅含有大量硝基芳烃类有机化合物(如硝基苯、二硝基苯、三硝基甲苯等),还含有硝酸盐、硫酸盐等无机化合物,一般难以直接用生物法进行处理^[1-2]。在外加电场作用下,电催化技术可以通过氧化反应使有机污染物在电极表面或水体中被降解,也可以通过还原作用去除水体中的硝酸盐,具有反应条件温和、操作灵活、适用性高、无二次污染等优点^[3-5],已逐渐应用于火炸药废水处理领域并取得较好得处理效

果^[6-9]。当前研究者重点关注单一污染物模拟废水的转化规律探究,针对复杂情况下实际废水的处理大多局限于处理效能的探究,而对处理过程中污染物的转化特征鲜有报道。笔者选用自主研发制备的Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-Nd-Pt 电极,考察其电催化处理真实火炸药废水的处理效能;基于污染物紫外光谱和荧光光谱特性分析,探明火炸药废水中污染物在电催化过程中的变化规律;最后,结合污染物组成变化及生物毒性分析,揭示电催化技术对有机污

收稿日期:2024-07-09;修回日期:2025-03-04

基金项目:中国石油大学(北京)科学基金项目(2462020XKJS04);中国石油大学(北京)科研基金项目(2462024SZBH002)

作者简介:李阳(1992-),男,博士,研究方向为污水处理,yang16hb@163.com;李晋(1993-),男,博士,讲师,研究方向为“三废”治理及资源化利用,通讯联系人,lijincup@163.com。

染物的降解机制。

1 实验部分

1.1 废水来源及性质

火炸药废水取自辽宁某企业的实际生产废水,呈橙黄色透明液体,主要含硝基苯、硝基苯酚等有机物,基本水质参数如下:废水 pH 为(8.2±0.1),硝基苯(NB)质量浓度为(481±9.0) mg/L,COD 质量浓度为(1 296±60.4) mg/L,苯胺(AN)质量浓度为(0.3±0.1) mg/L,BOD₅ 质量浓度为(62±4.6) mg/L,TN 质量浓度为(215±5.0) mg/L,NH₄⁺-N 质量浓度为(18±0.8) mg/L,NO₃⁻-N 质量浓度为(25±0.5) mg/L,NO₂⁻-N 质量浓度为(85±3.6) mg/L,SO₄²⁻ 质量浓度为(2 850±47.7) mg/L。

1.2 实验仪器

FE28-Standard 型 pH 计,美国 Mettler Toledo 公司生产;DH1718E-6 型直流稳压电源,北京大华无线电仪器有限公司生产;HH-1 型恒温磁力搅拌器,金坛新瑞仪器厂生产;UV-2550 型紫外-可见分光光度计,日本 Shimadzu 公司生产;BODTRAK II 型生化需氧量分析仪,美国 Hach 公司生产;CTL-12 型 COD 速测仪,承德市华通环保仪器有限公司生产;GMA3386 型气相分子吸收光谱仪,上海北裕分析仪器有限公司生产;Microtox LX 实验室生物毒性检测仪,英国 Modern Water 公司生产;F4600 型荧光分光光度计,日本 Hitachi 公司生产;7890B-5977B 型气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司生产。

Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-Nd-Pt 电极(2 cm×3 cm),课题组自制,先采用两步阳极氧化法在钛板上原位生成 Ti/TiO₂-NTs 基体,再利用一步水热合成法在此基体上负载 SnO₂-Sb-Nd-Pt 活性涂层,得到具有三维球形颗粒堆积形成致密涂层的 Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-Nd-Pt 电极,制备的 TiO₂-NTs 平均管内径与管长分别为 60 nm 和 2.52 μm,自制电极的析氧电位和加速寿命分别为 2.03 V(相对饱和甘汞电极)和 94.7 h(1 000 mA/cm²),具体制备条件和性质见参考文献[10]。Ti 板(2 cm×3 cm)购自宝鸡昌立特种金属有限公司。

1.3 电催化装置及条件

电催化装置由直流稳压电源、圆柱形单室电解槽、集散式恒温磁力搅拌器、转子及电极组成。其中,阳极为自制 Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-Nd-Pt 电极,阴极为 Ti 板,电解槽直径为 6 cm,高为 8 cm,有效容积为 200 mL,水样体积为 150 mL。电催化反应条件

如下:极板间距为 1.5 cm,废水 pH 为 3.7(6.0 mol/L H₂SO₄ 溶液调节),Na₂SO₄ 浓度为 0.10 mol/L(固体 Na₂SO₄ 调节),电流密度为 50 mA/cm²,电解时间为 6 h。反应过程中,每间隔 1 h 取样分析(每个样品测试 3 次取平均值),同时记录电压值并计算废水处理的能耗。

1.4 分析方法

采用便携式 pH 计测定 pH;NB 采用紫外分光光度法测定;COD 采用重铬酸盐法测定;BOD₅ 测定采用稀释接种法;AN 采用紫外分光光度法测定;TN、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 均采用气相分子吸收光谱法测定;SO₄²⁻ 采用铬酸钼分光光度法测定。

电催化过程中消耗电荷量(E)和能耗(W)计算式如下:

$$E = \{It/[V(C_0 - C_t)]\} \times 1000 \quad (1)$$

式中: I 为工作电流,A; t 为反应时间,h; V 为废水体积,L; C_0 和 C_t 分别为电解时间为 0 和 t 时的 NB 或 COD 质量浓度,mg/L。

$$W = 1000UE \quad (2)$$

式中: U 为工作平均电压,V。

急性生物毒性通过检测样品对费氏弧菌的发光抑制率来实现,并用样品在曝光 15 min 内半效应浓度(EC_{50})值表示毒性的大小,该值越大,废水急性生物毒性越低^[11]。荧光性物质采用三维激发-发射矩阵(3D-EEM)荧光光谱仪测定,样品先经 0.45 μm 醋酸纤维膜过滤后,再稀释至 254 nm 波长下吸光度小于 0.1,测试时激发波长(λ_{Ex})和发射波长(λ_{Em})扫描范围均为 200~600 nm,步长为 5 nm,最终测试结果扣除以去离子水为空白所测的背景值。采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定有机物组成,选用 Agilent DB-35 中性毛细色谱柱(30 m×250 μm×0.25 μm),具体样品制备条件及仪器条件见参考文献[12]。采用 Qualitative Analysis B.07.00 软件分析有机物,通过积分方式检索查找化合物(数据库为 Agilent NIST14.L)。

2 结果与讨论

2.1 废水污染物负荷总量降解规律

电催化反应过程中废水中 NB 和 COD 质量浓度随时间变化趋势如图 1 所示。从图 1 中可以看出,NB 和 COD 去除率均随反应时间延长而逐渐增加。当反应时间为 6 h 时,NB 和 COD 去除率分别为 91.5% 和 84.1%。对 NB 和 COD 反应过程进行了一级动力学拟合[图 1(a)插图],降解 NB 和 COD

的反应速率常数 k_{NB} 和 k_{COD} 分别为 0.4244 h^{-1} ($R^2 = 0.9789$) 和 0.3207 h^{-1} ($R^2 = 0.9934$)。电催化前后火炸药废水中 4 种无机氮质量浓度变化情况如表 1 所示。从表 1 中可以看出, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 质量浓度明显降低, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 质量浓度则升高, 而 TN 质量浓度由 214 mg/L 降至 126 mg/L (去除率为 41.1%), 此外还检测到 AN 质量浓度由 0.2 mg/L 升至 8.3 mg/L 。这是由于废水中的硝基芳烃可以被直接氧化脱硝, 降解有机污染物的同时也会生成 NO_2^- , 同时还原得到的 AN 再脱氨生成 NH_4^+ , 此外废水中存在的大量 NO_2^- 以及生成的 NO_2^- 会被进一步还原为 N_2 和 NH_4^+ , 也会被氧化生成 NO_3^- , 这都导致了废水中 TN 质量浓度降低的同时 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 质量浓度和 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 质量浓度升高^[13-15], 进而同时实现火炸药废水中有机污染物与无机氮的高效去除。

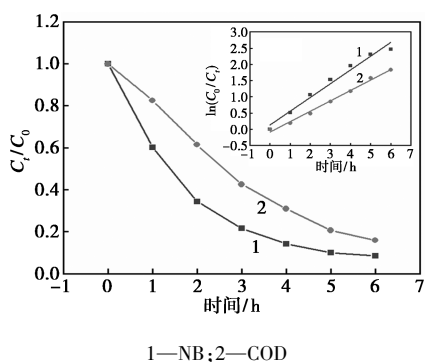


图 1 废水污染物负荷总量降解规律

表 2 不同阳极材料处理 NB 模拟废水和实际废水效能对比

阳极材料	处理对象	反应条件	去除量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	电量 ^①	
				E_{NB}	E_{COD}
Ti/PbO ₂ -F-La ^[13]	模拟废水	$A=0.6 \text{ A}, t=4 \text{ h}, V=0.2 \text{ L}$	$\rho(\text{NB})=243.1, \rho(\text{COD})=400.7$	49.4	29.9
TiO ₂ -NTs/SnO ₂ -Sb/PbO ₂ ^[16]	模拟废水	$A=0.3 \text{ A}, t=6 \text{ h}, V=0.08 \text{ L}$	$\rho(\text{NB})=239.5, \rho(\text{COD})=443.2$	93.9	50.8
Ti/SnO ₂ -Sb/Ce-PbO ₂ ^[17]	化工废水 ^②	$A=50000 \text{ A}, t=1.5 \text{ h}, V=550 \text{ L}$	$\rho(\text{NB})=95, \rho(\text{COD})=3500$	956.9	26.0
BDD ^[9]	火炸药废水	$A=1.40 \text{ A}, t=6 \text{ h}, V=0.3 \text{ L}$	$\rho(\text{COD})=5103$	—	5.5
Ti/TiO ₂ -NTs/SnO ₂ -Sb-Nd-Pt	火炸药废水	$A=0.30 \text{ A}, t=6 \text{ h}, V=0.15 \text{ L}$	$\rho(\text{NB})=444.6, \rho(\text{COD})=1076$	27.0	11.2

注:① E_{NB} 和 E_{COD} 单位分别为 Ah/g NB 和 Ah/g COD;②根据文中现场中试运行数据核算。

2.2 污染物光谱学特性变化规律

2.2.1 紫外-可见光光谱分析

利用紫外-可见吸收光谱仪(UV-Vis)分析电催化反应前后芳香性有机污染物变化情况。测定处理前后样品在 UV_{254} 、 UV_{410} 、 UV_{436} 以及 $\text{UV}_{250}/\text{UV}_{365}$ 等特定波长下的吸光值或比值(样品均稀释 10 倍), 结果如表 3 所示。

UV_{254} 反映水中具有非饱和键的一类有机物(如芳香族有机物)质量浓度高低, 电解后的火炸药废

表 1 电催化反应前后火炸药废水中无机氮浓度变化

	$\rho(\text{TN})/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{NO}_3^- \text{-N})/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
处理前	214	87.3	24.6	18.6
处理后	126	2.4	78.4	40.1

为了直观对比不同阳极材料在处理火炸药废水或含硝基苯废水时的反应能耗, 按式(1)计算不同电极电解去除 1 g NB/COD 所需电荷量($E_{\text{NB/COD}}$, 部分文献未列出电压, 无法计算能耗), 结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出, Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-Nd-Pt 电极处理实际火炸药废水时, 所需 E_{NB} 和 E_{COD} 分别为 27.0 Ah 和 11.2 Ah, 虽高于 BDD 电极在火炸药废水处理中的电荷量($E_{\text{COD}}=5.0 \text{ Ah}$), 但也明显低于 Ti/PbO₂ 系电极在含 NB 化工废水处理中的电荷量($E_{\text{NB}}=956.9 \text{ Ah}, E_{\text{COD}}=26.0 \text{ Ah}$), 甚至低于 Ti/PbO₂ 系电极在 NB 模拟废水处理中的电荷量。虽然 BDD 电极具有较高的催化活性, 但制备工艺复杂、成本高的问题也限制了其工业化应用。将实际火炸药废水处理过程中的槽电压(5.2 V)带入式(2)中, 计算得到去除 1 kg NB 和 1 kg COD 所需能耗 W_{NB} 和 W_{COD} 分别为 140.4 kWh 和 58.2 kWh。因此, 自制 Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-Nd-Pt 电极在实际火炸药废水处理中展现出独特优势。

表 3 电催化反应前后火炸药废水中 UV 指标

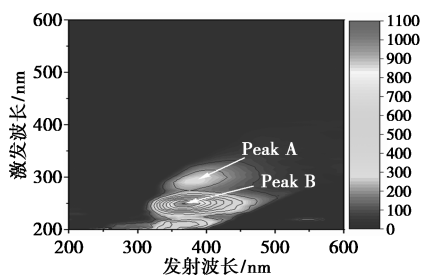
	UV_{254}	UV_{410}	UV_{436}	$\text{UV}_{250}/\text{UV}_{365}$
处理前	3.11	0.55	0.30	4.25
处理后	0.43	0.04	0.03	6.70

水 UV_{254} 去除率为 86.1%, 说明有机污染物中大部分的 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 和芳香环的共轭双键结构被破坏^[18]。 UV_{410} 主要反映水中具有较大共轭体系的有机物, 是考察水中大分子有机物去除情况的重要参

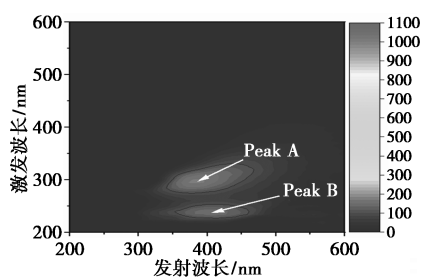
考指标^[19],UV₄₁₀去除率高达 93.1%,表明火炸药废水中具有较大共轭体系的大分子有机物被明显去除。UV₄₃₆表示水中带有生色基团的有机物浓度^[20],其去除率达到 91.4%,表明电催化可以破坏火炸药废水中硝基芳烃类化合物上的生色基团(如—NO₂、—C=C—),降低了废水的色度。UV₂₅₀/UV₃₆₅用于评价有机物分子质量大小,该值越大表示分子质量越小^[21],经电催化处理后,UV₂₅₀/UV₃₆₅值由 4.25 增至 6.70,表明火炸药废水中硝基苯类有机污染物被断链、开环,使其分子质量变小,甚至矿化。UV-Vis 分析结果表明,电催化处理有效破坏火炸药废水中有机污染物的不饱和键和生色基团,并使得芳香性有机污染物转化为分子质量更小的物质或被矿化。

2.2.2 荧光光谱分析

利用 3D-EEM 荧光光谱分析电催化处理前后荧光性化合物变化,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,火炸药废水在激发波长/发射波长 (E_x/E_m) = 290–330/340–410 nm 处(峰 A)、 E_x/E_m = 230–270/350–380 nm 处(峰 B)分别检测到不同强度的荧光峰,其中峰 A 主要由双环类芳香化合物贡献,峰 B 主要由单环芳香化合物贡献^[22–23]。峰 A 的荧光强度明显低于峰 B,表明火炸药废水中单环类苯系物含量较多或其荧光特性更强。火炸药废水中的硝基苯化合物对荧光峰并没有贡献,主要是由于吸电子基团(—NO₂)存在 $n \rightarrow \pi_1^*$ 禁戒跃迁,从而降低苯环的荧光特性^[24]。经电催化处理后的 3D-



(a) 电催化前火炸药废水荧光光谱



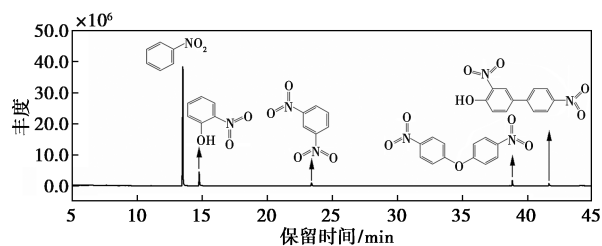
(b) 电催化后火炸药废水荧光光谱

图 2 电催化前后火炸药废水荧光光谱变化

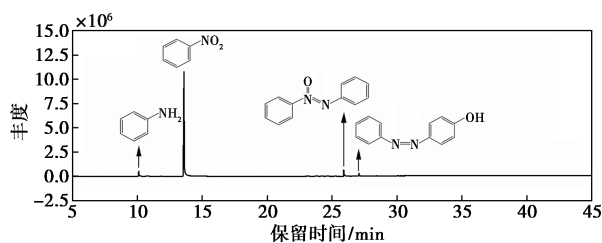
EEM 谱图荧光强度明显减弱,且在相同位置同样存在 2 个荧光峰,表明电催化可以有效降解具有荧光特性的污染物,其中单环类芳香化合物相对于双环类芳香化合物更容易发生开环反应。3D-EEM 分析结果表明,火炸药废水中的芳香性有机污染物在电催化反应过程中发生了芳香环的开环反应,并进一步矿化,与 UV-Vis 分析结果一致。

2.3 废水有机污染物降解特征

利用 GC-MS 分析电催化前后火炸药废水中有机污染物组成变化,结果如图 3 和表 4 所示。从图 3、表 4 中可以看出,废水中有机污染物主要由 5 种不同的硝基芳烃化合物组成,其中硝基单环芳烃类的相对丰度高达 95.3%,各类化合物的相对质量分数从高到低依次为硝基苯(80.4%)、硝基苯酚(13.0%)和 1,3-二硝基苯(1.9%),而硝基双环芳烃(2,3-二硝基-二苯醚和 3,4-二硝基-4 羟基-二



(a) 电催化前火炸药废水总离子流图



(b) 电催化后火炸药废水总离子流图

图 3 电催化反应前后火炸药废水总离子流图

表 4 电催化处理前后火炸药废水中有机物变化

编号	保留时间/min	分子式	有机物名称	相对丰度/%	
				处理前	处理后
1	10.1	C ₆ H ₇ N	苯胺	—	1.9
2	13.6	C ₆ H ₅ NO ₂	硝基苯	80.4	92.0
3	14.8	C ₆ H ₅ NO ₃	硝基苯酚	13.0	—
4	23.4	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	1,3-二硝基苯	1.9	—
5	25.9	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O	偶氮氧苯	—	4.7
6	27.0	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O	4-苯偶氮基苯酚	—	1.4
7	38.8	C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₅	4,4-二硝基-二苯醚	3.5	—
8	41.6	C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₅	3,4-二硝基-4 羟基-二苯醚	1.2	—

苯酚)仅占 4.7%。电催化处理后废水中有机污染物相对丰度由高到低依次为硝基苯(92.0%)、偶氮氧苯(4.7%)、苯胺(1.9%)和 4-苯偶氮基苯酚(1.4%),虽然污染物种类只减少 1 种,但各污染物峰丰度明显降低,表明自制 Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-Nd-Pt 电极电催化降解火炸药废水过程中,能大幅度降解有毒有害硝基芳烃化合物浓度,实现硝基芳烃化合物矿化,同时也很少有中间副产物积累。

电催化处理出水中生成了新物质苯胺、偶氮氧苯和 4-苯偶氮基苯酚,再次证明了无隔膜电解槽中硝基苯或硝基芳烃化合物的降解是阴极还原和阳极氧化共同作用的结果,与参考文献[12]中的研究结果一致。推测火炸药废水中的硝基单环芳烃如硝基苯先在阴极被还原为苯胺,苯胺在阳极被·OH 氧化生成偶氮氧苯和 4-苯偶氮基苯酚,并逐渐发生开环和断链反应,直至完全转化为 CO₂ 和 H₂O^[12];硝基单环芳烃也可能直接被·OH 攻击发生脱硝基反应或加成反应,随后发生开环和断链反应,直至矿化^[16-17,25];而硝基双环芳烃如 4,4-二硝基-二苯醚中的醚键则可能直接被·OH 攻击断链生成硝基单环芳烃^[26],之后进一步发生脱硝、开环反应,最终矿化。

2.4 废水急性生物毒性和可生化性变化规律

电催化反应过程中,火炸药废水的急性生物毒性和可生化性变化规律如表 5 所示。由表 5 中可以看出,由于火炸药废水对费氏弧菌具有极高的急性生物毒性,完全抑制了费氏弧菌的发光。因此,将不同处理时间下的废水均用去离子水稀释 5 倍后再评估毒性。处理时间 3 h(*EC*₅₀ 为 48.7%)和 6 h(*EC*₅₀ 为 71.2%)对费氏弧菌的毒性明显低于处理前(*EC*₅₀ 为 8.8%)。此外,废水 B/C 值仅为 0.048,经电催化处理 3 h 和 6 h 时,B/C 值分别提升至 0.155 和 0.211,说明处理后的废水具有更高的生物降解性,这一结果与废水中 NB 浓度变化趋势一致。处理前毒性高是因为火炸药废水中不仅含有高浓度硝基苯,还有一定量取代基更多的二硝基苯、硝基苯酚和 4,4-二硝基-二苯醚,而硝基芳烃的苯环上连接吸电子基团数量越多或连接基团体积越大,硝基芳烃毒性越大^[27-28]。因此,这类硝基芳烃类化合物的存在明显抑制了费氏弧菌的发光。毒性降低是因为电催化可以通过破坏硝基芳烃类化合物苯环上的硝基完成脱硝反应,大幅度降低了废水中硝基芳烃类化合物浓度,减少了其苯环上吸电子基团(-NO₂)数量,进而降低了废水生物毒性。结合 GC-MS 数

据分析,废水中强生物毒性的硝基苯质量浓度明显降低,而且废水中生物毒性更高的硝基单环芳烃(硝基苯酚、二硝基苯)被转化为毒性更低的苯胺^[29],这都使得废水生物毒性明显降低,其生化性能得到大幅度改善。

表 5 电催化过程中废水生物毒性和可生化性变化

处理时间/h	0	3	6
<i>EC</i> ₅₀ /%	8.8	48.7	71.2
B/C	0.048	0.155	0.211

3 结论

(1)自主研发的 Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-Nd-Pt 电极在电催化处理火炸药废水中展现出明显优势,NB、COD 和 TN 去除率分别为 91.5%、84.1% 和 41.1%,去除 1 kg NB 和 1 kg COD 所需能耗分别为 140.4 kWh 和 58.2 kWh,较 Ti/PbO₂ 系电极更经济、高效。

(2)火炸药废水中硝基单环芳烃和双环芳烃在电催化过程中通过阴极还原和阳极氧化反应被逐步降解,出水芳香类化合物显著减少,毒性降低,可生化性大幅提高。

该研究可为火炸药生产企业大规模推广电催化预处理工程提供技术支持,有效保障下游污水处理单元的稳定运行。

参考文献

- [1] 凌定勋,冯源,汤春芳,等.物化-生化组合工艺处理火炸药废水中试研究[J].环境工程学报,2012,6(3):767-771.
- [2] 蔡震峰,姜鑫,谷振华,等.火炸药生产废水污染土壤修复的研究进展[J].化工环保,2017,37(4):395-399.
- [3] 麻晓越,孙治荣.电催化技术在有机化工废水处理中的研究进展[J].现代化工,2018,38(3):42-46.
- [4] 胡承志,刘会娟,曲久辉.电化学水处理技术研究进展[J].环境工程学报,2018,12(3):677-696.
- [5] Feng Y, Yang L, Liu J, et al. Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation[J].Water Research & Technology,2016,2(5):800-831.
- [6] 赵晓梅,谢正伟,王昱豪,等.用 Ti/SnO₂-RuO₂ 电极处理黑索金废水[J].化工环保,2013,33(5):447-452.
- [7] 赵晓梅,何平,潘静,等.Ti/TiO₂-SnO₂-RuO₂ 电极电催化降解 HMX 炸药废水的研究[J].工业水处理,2014,34(4):26-30.
- [8] 闫俊娟,高璟,刘有智,等.RuO₂-IrO₂-SnO₂/Ti 电极电催化氧化降解苯酚废水[J].含能材料,2017,25(9):780-785.
- [9] 洪小帆,王兵,熊鹰.BDD 电极电化学氧化处理高 COD、高氨氮火炸药废水的最佳工艺参数[J].西南科技大学学报,2023,38

- (1): 15-21, 60.
- [10] Li Y, Ma H, Xie W, *et al.* Exploring well-defined TiO₂ nanotube arrays for enhancing SnO₂-Sb-Nd-Pt electrode performance [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2024, 967: 118447.
- [11] 苗东洋, 沈方琳, 陈晖, 等. 紫外线照射对羟基吡啶毒性效应的影响[J]. *环境化学*, 2023, 42(10): 3265-3275.
- [12] Li Y, Ma H, Li Q, *et al.* One-step synthesis of Pt-Nd co-doped Ti/SnO₂-Sb nanosphere electrodes used to degrade nitrobenzene [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, 31: 4528-4538.
- [13] 刘森, 冷粟, 陈嵩岳, 等. 改性 Ti/SnO₂-Sb 电极降解硝基苯废水 [J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(8): 1899-1906.
- [14] 王崇太, 华英杰, 韦吉崇, 等. Keggin 型缺位杂多阴离子 PW₁₁O₃₉⁻ 电催化降解硝基苯 [J]. *化学学报*, 2010, 68(19): 1961-1964.
- [15] Shi Y J, Wu Z L, Huang Y H, *et al.* Electrochemical nitrate reduction as affected by the crystal morphology and facet of copper nanoparticles supported on nickel foam electrodes (Cu/Ni) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123157.
- [16] Chen Y, Li H, Liu W, *et al.* Electrochemical degradation of nitrobenzene by anodic oxidation on the constructed TiO₂-NTs/SnO₂-Sb/PbO₂ electrode [J]. *Chemosphere*, 2014, 113: 48-55.
- [17] Liu D, Liao Z, Hu Z, *et al.* Electrochemical degradation of nitrobenzene wastewater: From laboratory experiments to pilot-scale industrial application [J]. *Catalysts*, 2022, 12(2): 190.
- [18] Kulikowska D. Usability of powdered activated carbon for landfill leachate treatment-continued research [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(59): 28560-28569.
- [19] 郑淑平, 李亚静, 孙力平. pH 值对垃圾渗滤液中溶解有机物检测的影响及分析 [J]. *环境工程*, 2013, 31(4): 123-125.
- [20] Miklos D B, Wang W L, Linden K G, *et al.* Comparison of UV-AOPs (UV/H₂O₂, UV/PDS and UV/Chlorine) for TORC removal from municipal wastewater effluent and optical surrogate model evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 537-547.
- [21] 晏彩霞, 杨雪, 文鑫梅, 等. 南昌市灰尘中可淋溶态 DOM 的光谱特性 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(5): 1452-1463.
- [22] Ou H S, Wei C H, Mo C H, *et al.* Novel insights into anoxic/aerobic¹/aerobic² biological fluidized-bed system for coke wastewater treatment by fluorescence excitation-emission matrix spectra coupled with parallel factor analysis [J]. *Chemosphere*, 2014, 113: 158-164.
- [23] 王碧. 石化综合废水及其特征污染物的三维荧光光谱特性研究 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2018.
- [24] 王碧, 席宏波, 周岳溪, 等. 不同取代基对苯系物三维荧光光谱特征的影响 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(12): 3763-3770.
- [25] Bai H, He P, Pan J, *et al.* Boron-doped diamond electrode: Preparation, characterization and application for electrocatalytic degradation of m-dinitrobenzene [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 497: 422-428.
- [26] Wu N, Qu R, Li C, *et al.* Enhanced oxidative degradation of decabromodiphenyl ether in soil by coupling Fenton-persulfate processes: Insights into degradation products and reaction mechanisms [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 737: 139777.
- [27] 堵锡华, 王超. 硝基芳烃化合物急性毒性预测的理论研究 [J]. *生态环境学报*, 2017, 26(7): 1152-1156.
- [28] 张德禄, 杜庆才, 彭亮, 等. 硝基芳烃类污染物对水生生态系统的毒理研究评述 [J]. *西北师范大学学报(自然科学版)*, 2007, 43(5): 98-101.
- [29] 江野立, 王柏俊, 朱兆连, 等. 电催化还原氧化处理甲苯硝化废水的研究 [J]. *工业水处理*, 2014, 34(9): 36-39. ■

(上接第 204 页)

性为 98.8%。可根据环己胺和二环己胺市场情况适当调节反应温度、氢油摩尔比,以调节 2 种产品的产量。

(3) 经过环己胺合成工艺的优化,实现环己胺和苯胺产品联产,苯胺转化率 >99%,精馏后环己胺和二环己胺产品纯度 99.5% 以上。

参考文献

- [1] 张美华, 钟齐锋, 陈梦婷, 等. 环己胺合成研究进展 [J]. *石油化工*, 2023, 52(10): 1452-1460.
- [2] Ji N, Lei Y, Yu Z, *et al.* Integrated design of an amination process of lignin oxygenated model compounds to synthesize cyclohexylamine: Catalyst nanostructure engineering and catalytic conditional strategy [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(17): 6335-6359.
- [3] Araki S, Nakanishi K, Tanaka A, *et al.* A ruthenium and palladium bimetallic system superior to a rhodium co-catalyst for TiO₂-photocatalyzed ring hydrogenation of aniline to cyclohexylamine [J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 389: 212-217.
- [4] 谢祥, 施翔宇, 袁浩然. 苯胺催化加氢制环己胺的技术概况 [J]. *化学工业与工程技术*, 2010, 31(1): 32-35.
- [5] Wei Y, Ni W, Zhang C, *et al.* Highly dispersed and stable hydrotalcite-derived ni-cu/mg-alloy catalyst for efficient amination of cyclohexanol to cyclohexylamine in the vapor phase [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(40): 13367-13379.
- [6] Churro R, Mendes F, Araujo P, *et al.* Commercial catalysts screening for the direct amination of cyclohexanol [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 95: 190-202.
- [7] Beepala S K, Mitta H, Sk H, *et al.* Reductive amination of cyclohexanol/cyclohexanone to cyclohexylamine using SBA-15 supported copper catalysts [J]. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2022, 99(6): 100451.
- [8] 姜新亮. 苯胺催化加氢制环己胺工艺操作及质量控制 [J]. *工业科技*, 2020, 49(4): 36-39.
- [9] Vales R, Zapletal M, Krupka J. Effect of alkali metal promoters on catalytic performance of Co-based catalysts in selective hydrogenation of aniline to cyclohexylamine [J]. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2023, 25(1): 1-7.
- [10] 高永平, 康家宁, 刘柏, 等. PCuMo11/MG-800 多相催化硝基苯还原制苯胺 [J]. *化工进展*, 2024. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.
- [11] 姜新亮. 苯胺生产工艺技术改进 [J]. *石化技术与应用*, 2014, 32(6): 426-430. ■