

文章编号: 1006-9941(2007)03-0285-04

超临界水氧化处理 TNT 炸药废水的研究

常双君, 刘玉存

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 采用超临界水氧化技术处理 TNT 炸药生产废水, 结果表明: 在选用氧气为氧化剂的条件下, 采用超临界水氧化技术可以有效降解 TNT 炸药废水中的硝基类有机物。反应温度、压力、时间和过氧量是影响 TNT 废水 COD (chemical oxygen demand) 去除率的主要因素, 其中反应温度的提高对 COD 去除率的影响最为显著。在反应温度为 550 °C、压力为 24 MPa、反应停留时间为 120 s、过氧量为 300% 的条件下, COD 去除率可以达到 99.80% 以上。

关键词: 环境化学; 超临界水氧化; TNT; 废水处理

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

1 引 言

2,4,6-三硝基甲苯(TNT)是一种重要的炸药,在其制造过程中,产生大量有毒、有害的生产废水,其污染物大部分是含有硝基的有机化合物,化学性质稳定,对人和生物有致癌性^[1],一般难以生物降解,同时又具有燃烧爆炸危险,对环境和生态有很大的破坏作用^[2]。目前对于 TNT 炸药生产废水主要采取焚烧法、活性炭吸附、湿式空气氧化^[3]、光化学氧化及光催化氧化^[4]、电化学氧化^[5]等处理方法。但这些传统的处理方法效率较低,很难达到国家规定的排放标准,尤其是处理后的残留物仍为污染物或危险物,还需进一步进行后续处理。因此,TNT 炸药生产废水及废物处理的新技术、新方法有待进一步研究和开发。

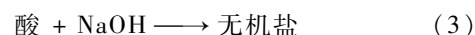
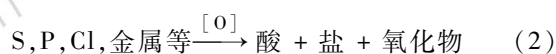
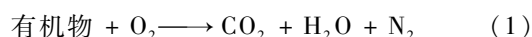
超临界水氧化(supercritical water oxidation, SCWO)技术是一种新型的有机废水处理技术。在处理一些用常规方法难以处理的有机污染物,及在某些场合取代传统的焚烧方法等方面具有良好的应用前景,是一项具有很大发展潜力的技术^[6]。国外大量研究表明,有机污染物在超临界水中可以迅速彻底地氧化分解,产物为 N₂、H₂O、CO₂ 和盐类等无机小分子化合物,没有二次污染^[7]。由于该技术在处理高浓度、难降解有机废水方面表现出比其它方法更大的优势,因而受到国内外专家、学者的广泛重视^[8]。

本文在分析超临界水氧化作用原理的基础上,试验研究了超临界水氧化技术处理 TNT 炸药生产废水的能效

及主要影响因素,为超临界水氧化技术在 TNT 炸药生产废水的无毒、无害化处理中的工程应用提供科学依据。

2 超临界水氧化技术的作用原理

SCWO 的主要原理是利用超临界水作为介质来氧化分解有机物。在超临界水氧化过程中,由于超临界水对有机物和氧气都是极好的溶剂,因此有机物的氧化可以在富氧的均一相中进行,反应不会因相间转移而受限制。同时,超临界水氧化过程中比较高的反应温度也将使反应速度加快,可以在几秒钟内对有机物达到很高的破坏效率。炸药废水中的有机废物在超临界水中进行的氧化反应过程可表示为:



由此可以看出,在 SCWO 过程中,有机碳转化成 CO₂, 氢转化成水, 卤素原子转化为卤化物的离子, 硫和磷分别转化为硫酸盐和磷酸盐, 氮转化为硝酸根和亚硝酸根离子或氮气, 有机物被分解成无毒无害的无机物, 而不是简单地从水中被去除, 在正常环境下的氧化过程中, 分子氧需要很长时间才能氧化有机物, 因此通常认为常温下有机物和氧是不发生化学反应的。然而当将氧气引入到超临界环境中时, 氧化势大幅提高, 在氧化势提高和超临界流体具有溶解所有有机物的条件下, 有机物被迅速破坏, 在几分钟的时间内, SCWO 使有机污染物彻底氧化为无毒、无害的 CO₂、H₂O、N₂、卤化物、含氧酸盐等最终产物, 避免了有害废气、中间污染物等造成的二次污染问题, 是一种环境友好的有机废物清洁处理技术。

收稿日期: 2006-08-22; 修回日期: 2006-11-06

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(204020)

作者简介: 常双君(1968-), 女, 高级工程师, 在读博士研究生, 主要从事含能材料的制备及其废物治理研究。e-mail: CHSHJ@nuc.edu.cn

3 实验

3.1 材料和设备

试验所用 TNT 红水来源于 TNT 制造过程中产生的实际生产废水, TNT 红水呈深红色不透明液体, 碱性 (pH = 8 ~ 10), 水体稳定, 有强腐蚀性, 用重铬酸盐法 (GB1914 - 1989) 测定 COD_{CR} 为 $60615 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

试验在石家庄环详环境设备有限公司设计制造的 SCWO 实验装置上进行。反应釜容积 2.5 L, 外侧包缠有 8 只高频磁加热器, 其工艺流程见图 1。

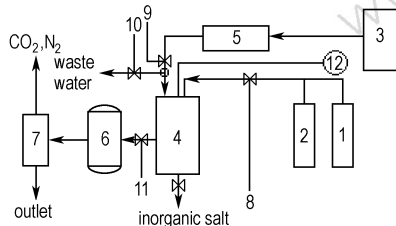


图 1 SCWO 工艺流程

- 1—氧气瓶, 2—氮气瓶, 3—废水储罐, 4—反应釜,
5—高压泵, 6—冷却器, 7—分离器, 8—进气阀,
9—进水阀, 10—放空阀, 11—出水阀, 12—压力表

Fig. 1 Process chart of SCWO

- 1—oxygen cylinder, 2—nitrogen cylinder, 3—waste water container,
4—reactor, 5—high pressure pump, 6—cooler, 7—separator,
8—importable gas valve, 9—importable water valve,
10—drive unloaded valve, 11—discharge water valve,
12—pressure meter

3.2 试验方法

先将反应釜加热到预定温度, 打开进气阀。向反应釜内注入一定量的氧气 (以注入废水的化学需氧量计), 关闭进气阀。将定量 TNT 炸药废水过滤后加入废水储罐内, 开启进水阀, 启动高压水泵, 将 TNT 废水注入反应釜中进行超临界水氧化反应, 进水完毕后关闭进水阀。从延时报警继电器可得到反应的时间, 到达一定的反应时间后, 从压力表上读出此时的压力, 按下电源开关按钮关闭系统, 然后打开放空阀排出管内残留的 TNT 废水, 关闭放空阀, 最后打开出水阀, 在分离器底部收集处理后的洁净水样进行化学需氧量 (COD) 测定。

4 试验结果与讨论

4.1 化学需氧量 (COD) 去除率的计算

化学需氧量是表征水体中还原性物质的综合性指标, 用来衡量水体中有机物的相对含量, COD 去除率是反映有机污染物完全降解的常规指标。由于 TNT 废水中有机物种类较多, 成分比较复杂, 所以实验中用 COD

的去除率表征 SCWO 处理 TNT 废水的氧化降解效果。

根据超临界水氧化影响因素分析^[9], 结合 TNT 废水中有机物的特性, 在 TNT 废水的 SCWO 反应中, 主要研究反应温度、压力、反应时间和过氧量对 COD 去除率的影响。根据不同工艺参数进行 TNT 废水的 SCWO 试验, 测定不同试验条件下出水水样的 COD 值, 以 COD 的去除率表征 TNT 废水的氧化降解程度。

COD 的去除率用下式进行计算:

$$R = \frac{COD_0 - COD_i}{COD_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中, R 为 COD 去除率, %; COD_0 和 COD_i 分别为处理前后废水 COD 值, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

过氧量用实际加入量与理论需求量的比值 m 表示。

4.2 反应温度的影响

在反应压力为 24 MPa, 反应时间为 120 s, 过氧量 200% 的条件下, 改变反应温度对 TNT 废水 COD 去除率的影响试验结果见图 2。

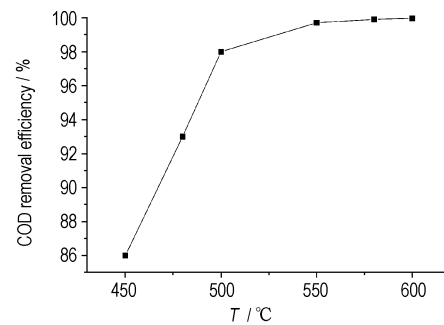


图 2 反应温度对 SCWO 反应的影响

Fig. 2 Effect of temperature on SCWO

由图 2 可以看出, 在其它条件不变的情况下, 反应温度低于 500 °C 时, 升高温度对提高 COD 去除率有显著影响; 反应温度升高至 550, 580, 600 °C 时, COD 去除率分别达到 99.80%、99.95% 和 99.97%。由此可以看出, 随着温度的升高, 反应速度常数增加, 有利于有机物的去除, COD 的去除率也明显提高。但是当温度达到 550 °C 以上时, 因已达到并超过了反应的活化能垒, 此时升高温度的主要作用在于增加活化分子的动能, 而不是增加活化分子数, 所以 SCWO 在达到一定温度时, 继续升高温度对 COD 去除率的影响并不显著。当温度为 550 °C 时, 出水 COD 达到 $44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 GB14470.1 - 2002 火炸药水污染物排放标准, 完全可以满足国家规定的排放指标要求, 因此, 确定该废水反应温度为 550 °C 即可。

4.3 反应压力的影响

在反应温度为 550 °C, 反应时间为 120 s, 过氧量

200% 的条件下,改变反应压力对 TNT 废水 COD 去除率的影响试验结果见图 3。

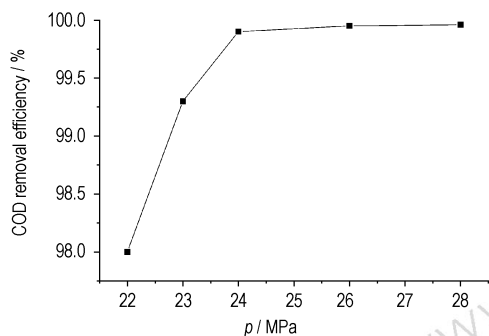


图3 反应压力对 SCWO 反应的影响

Fig. 3 Effect of pressure on SCWO

由图 3 可以看出,随着反应器压力的增加,出水 COD 的去除率不断增加,在 22~26 MPa 范围内变化时,COD 去除率由 98% 上升到 99.95%;当压力继续升至 28 MPa 时,COD 去除率达 99.96%,变化甚微。这是因为反应压力对 COD 去除率有以下两方面的影响,一是在超临界条件下,压力升高,氧化反应速度常数增加,从而有利于难降解有机物的去除,提高 COD 去除率;另一方面,压力升高,超临界水系统的密度增大,意味着超临界水氧化系统的水浓度、氧气浓度、有机物浓度增大,有利于氧化反应速度的增加,因而从这方面看,增加压力也有利于 COD 去除率的提高。但是,在反应温度为 550 ℃ 的条件下,已远远高于水的超临界状态温度(大于 374.3 ℃),在这样的高温下温度成为影响水的各项物性的主要因素,而压力的影响则处于次要地位,尤其是压力对扩散系数、粘度等的影响均不明显。所以在反应温度为 550 ℃ 以上时,COD 去除率已经很高(大于 98%),此时继续升高压力对提高 COD 去除率的意义不大。为此,选用 SCWO 的反应压力为 24 MPa。

4.4 反应时间的影响

在压力为 24 MPa、反应温度为 550 ℃、过氧量为 200% 的条件下,改变反应时间来观察反应时间对 COD 去除率的影响,试验结果见图 4。

由图 4 可见,在同一反应温度和压力下反应时间对反应的影响很显著,在反应时间 ≤ 100 s 时,随着反应时间的延长,COD 去除率也不断增大,当反应时间延长至 120 s 时,COD 去除率已达 99.90%,继续延长反应时间发现 COD 去除率变化不明显,这主要是因为有机污染物氧化反应趋于完全化的原因。

4.5 过氧量的影响

首先依据 TNT 废水的 COD 值计算 SCWO 的理论

需氧量,试验通常在氧气过量的条件下进行。在温度为 550 ℃、压力为 24 MPa、反应时间为 120 s 的条件下,加入不同数量的氧气进行试验,结果见图 5。

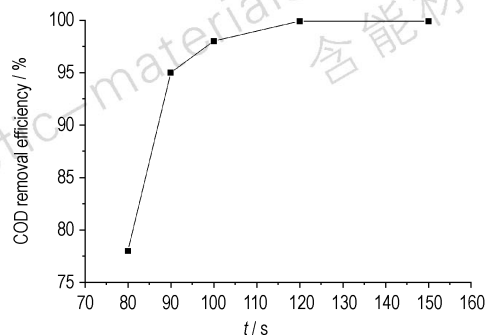


图4 反应时间对 SCWO 反应的影响

Fig. 4 Effect of time on SCWO

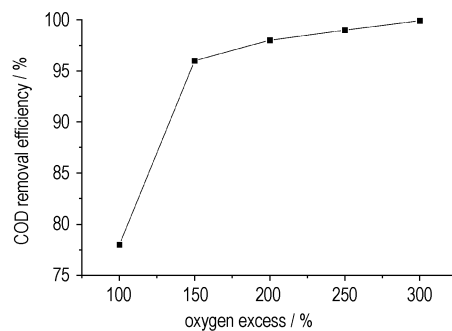


图5 过氧量对 SCWO 反应的影响

Fig. 5 Effect of oxygen excess on SCWO

由图 5 可以看出,在 $m < 150\%$ 的情况下, m 对 COD 去除率的影响较大,COD 去除率随 m 值的增加呈线性增加,此后继续增加氧气量直到 $m \geq 300\%$ 时,其 COD 去除率增加较小。

5 结论

(1) SCWO 是一种新型高效的废水处理技术,采用 SCWO 技术对含有难降解硝基化合物的 TNT 炸药废水进行无毒、无害化处理,完全可以达到国家有关火炸药工业废水的排放标准要求。

(2) 反应温度、压力、时间和过氧量是影响 TNT 废水 COD 去除率的主要因素,高温、高压和延长反应时间都会显著地提高 COD 去除率。

(3) SCWO 处理 TNT 废水的最佳工艺条件为:反应温度 550 ℃,反应压力 24 MPa,反应时间 120 s,过氧量 300%。在此工艺条件下,TNT 废水的 COD 去除率可以达到 99.80% 以上。

参考文献:

[1] 孙荣康. 火炸药工业的污染及其防治[M]. 北京:兵器工业出版社

- 社,1990.
- [2] Hawari J, Beaudet S, Halasz A, et al. Microbial degradation of explosives; Biotransformation versus mineralization[J]. *Microbial Biotechnol*, 2000, 54: 605 - 618.
- [3] Hao Oliver J, Phull K K, Chen J M. Wet oxidation of TNT red water and bacterial toxicity of treated waste[J]. *Water Res*, 1994, 28(2): 283 - 290.
- [4] 张峰, 李庆霖. TiO₂ 光催化剂的可见光敏化研究[J]. *催化学报*, 1999, 20(3): 329 - 332.
- [5] Steve K Johnson, Linda L Houk, Jianren Feng, et al. Electrochemical incineration of 4-chlorophenol and the identification of products and intermediates mass spectrometry [J]. *Environ Sci & Technol*, 1999, (33): 2638 - 2644.
- [6] Anikeev V I, Yermakova A, Goto M. Decomposition and oxidation of aliphatic nitrocompounds in supercritical water [J]. *J of Supercritical Fluids*, 2005, (33): 243 - 246.
- [7] Modell M. Using supercritical water to destroy tough waters [J]. *Chemical Week*, 1982, (4): 21 - 26.
- [8] Nijs Jan Duijm, Frank Markert. Assessment of technologies for disposing explosive waste [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, (A90): 137 - 153.
- [9] Foussard J N, Debellefontaine H. Efficient elimination of organic liquid wastes: Wet air oxidation [J]. *J Environ Eng*, 1989, 115(2): 367 - 385.

Treatment of TNT Wastewater by Supercritical Water Oxidation

CHANG Shuang-jun, LIU Yu-cun

(Chemical Industry and Ecology Institute of North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The treatment of TNT wastewater were carried out by supercritical water oxidation (SCWO). The results show that SCWO can efficiently degrade organics in TNT wastewater with O₂ oxidant. Reaction temperature, pressure, residence time and oxygen excess are the main influence factors in removing COD (chemical oxygen demand) of TNT wastewater. The COD removal efficiency can be notably improved as reaction temperature increases. With the temperature 550 °C, the pressure 24 MPa, the residence time 120 s, and oxygen excess 300%, the COD removal rate is over 99.80%.

Key words: enviromental science and technology; supercritical water oxidation; TNT; wastewater treatment



《含能材料》2006年第6期被EI收录论文

题名	第一作者	出版年卷期页
高氯酸杂环配合物金属盐的激光起爆(英)	Mikhail A. Ilyushin	(2006) 14 - 06 - 0401 - 00
含 TMETN 的钝感推进剂燃烧特性数值模拟	赵凤起	(2006) 14 - 06 - 0406 - 05
BAMO 聚合物的全成与表征(英)	M. V. Mahesh	(2006) 14 - 06 - 0411 - 05
几种钝感低特征信号推进剂的能量特性	徐司雨	(2006) 14 - 06 - 0416 - 05
均四嗪热分解机理的从头算分子动力学模拟及密度泛函理论研究	熊鹰	(2006) 14 - 06 - 0421 - 04
FOX-7 热分解起始机理及 NO ₂ 对其催化效应的理论研究	宗和厚	(2006) 14 - 06 - 0425 - 04
六元氮杂环取代四嗪化合物的密度泛函理论研究	周阳	(2006) 14 - 06 - 0429 - 07
7-氨基-6-硝基苯并二氧化咪唑合成工艺改进	吕连营	(2006) 14 - 06 - 0436 - 03
5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑(ANTA)的合成工艺改进	王锡杰	(2006) 14 - 06 - 0439 - 02
3-氨基-4-酰胺胍基咪唑的晶体结构(英)	王军	(2006) 14 - 06 - 0441 - 05
3,6-二(3'-氨基咪唑-4-基)-1,4-二氧杂-2,5-二氮杂环己-2,5-二烯的晶体结构(英)	王军	(2006) 14 - 06 - 0446 - 03
基于不同爆轰产物的格尼速度估算新方法(英)	M. H. Keshavarz	(2006) 14 - 06 - 0449 - 04
Steven 试验中 JOB-9003 炸药加速老化前后撞击感度变化研究	代晓淦	(2006) 14 - 06 - 0453 - 04
高氮含能化合物的合成入反应性	黄明	(2006) 14 - 06 - 0457 - 05
3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑(DNTF)的研究进展	郑伟	(2006) 14 - 06 - 0463 - 04
高能炸药 TEX 的研究进展	雷永鹏	(2006) 14 - 06 - 0467 - 04
Ap 的安全制备(英)	Makoto Kohga	(2006) 14 - 06 - 0471 - 04
氮杂环含能化合物的研究进展	阳世清	(2006) 14 - 06 - 0475 - 10
金刚烷的结构、溶解性及热力学性质	刘卅	(2006) 14 - 06 - 0485 - 06