

文章编号: 1006-9941(2008)04-0406-04

超临界水氧化 DNT 废水动力学及影响因素研究

赵保国¹, 刘玉存¹, 耿鹏印², 罗文浩¹

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051;

2. 河北高清环保科技有限公司, 河北 石家庄 050000)

摘要:采用半连续化的超临界水氧化装置处理了二硝基甲苯(DNT)炸药废水,发现 DNT 去除率及其化学需氧量(COD)去除率随温度升高、停留时间延长而提高。在 550 °C、20 s、24 MPa、过氧量 300% 的条件下,DNT 去除率和 COD 去除率分别能达到 98.89%、98.99%。而在 425 ~ 550 °C、时间 0 ~ 20 s 范围内,温度、时间对 DNT 去除率及 COD 去除率影响显著。在 425 ~ 550 °C、24 MPa、过氧量 300% 条件下,DNT 反应级数为 3.630,反应活化能为 24.19 kJ·mol⁻¹,指前因子为 7.109 × 10⁵ s⁻¹。

关键词:物理化学;二硝基甲苯(DNT);超临界水;火炸药;反应动力学;废水处理

中图分类号:TJ55; X703.1

文献标识码:A

1 引言

超临界水氧化(supercritical water oxidation, SCWO)是 20 世纪 80 年代中期 Modell^[1]提出的一种新型高效的有机废物处理技术。在高于水的临界温度(374.3 °C)、临界压力(22.05 MPa)及氧化剂(O₂、H₂O₂ 或空气等)存在的条件下,进行自由基反应能迅速彻底破坏有机污染物的分子结构,使之氧化为 N₂、CO₂、H₂O 和其他无害小分子化合物,不需二次处理^[2-3]。虽然该技术较其他方法有着独特的优势,但其反应路径及机理、反应动力学的研究着实困难,原因在于超临界水氧化反应条件要求较高,反应时间短,在线检测困难,再加上处理彻底,中间产物分析很难,若降低反应条件,可能测出中间产物,推出机理,却又与实际处理不太相符。本文预经过多次对二硝基甲苯(DNT)废水处理,选出对其动力学研究较为合适的条件,利用其化学需氧量(COD)代替有机物浓度,从而得出 DNT 的反应动力学方程。国外对有机废物 SCWO 的去除效率、反应机理、反应动力学等方面进行了大量研究,如 Savage 等人^[4]根据一系列基元反应建立 SCWO 甲烷的动力学模型;Alkam 等人^[5]采用幂指数方程描述 SCWO 甲醇的反应动力学;Jezabel 等人^[6]根据 COD 变化建立了超临界水氧化 Servol 和 Biocut 的反

应动力学模型。国内,该项研究尚处于起步阶段,已开展的工作也主要集中在 SCWO 苯酚^[7]、苯胺^[8]、偏二甲肼^[9]、乙酸^[10]等动力学方面的研究。

军工核、炸药废水是一种 COD、色度、污染指数高、化学性质稳定、成分复杂、生化需氧量(BOD)十分低的几乎不能生化的废水,其中炸药类废水含梯恩梯(TNT)、DNT、黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)、硝化甘油(NG)、硝化棉(NC)等多种剧毒物质且排放量大,对环境及其生物体危害严重,同时又具有燃烧爆炸危险,这些污染物绝大部分是含有硝基的有机化合物,常规法难以降解,处理难度非常大。迄今为止,采用超临界水氧化法处理炸药废水在国内还未见报道,而对其动力学研究更是没有。因此本文以 DNT 废水为模型污染物,对其在超临界水中的氧化反应动力学进行了研究。

2 实验

2.1 实验装置及试剂

半连续化的超临界水氧化装置 HXDK-01-A 如图 1 所示,其主要部分是由 1Cr18Ni9Ti 不锈钢制作的高频磁加热反应釜,反应釜容积为 2.5 L,温度精度为 ±1 °C,使用压力 40 MPa。LC3000 高效液相色谱仪、UV3000 紫外检测器、超声波发生器 SK2200H、DP-01 真空泵 + FB-01T 过滤瓶等;化学试剂主要有来自甘肃银光化学工业公司生产 DNT 的废水,其原水的 COD = 17094 mg·L⁻¹(约为 0.094 mol·L⁻¹)、无水乙醚(分析纯)、色谱醇甲醇等。

2.2 实验方法

打开电源加热,反应釜温度设为 580 °C,当温度到

收稿日期: 2008-01-10; 修回日期: 2008-04-10

基金项目:教育部科学技术研究项目(2004020),太原市科技兴市专项项目(20061046)

作者简介:赵保国(1982-),男,硕士,从事危险性废弃物的分解氧化处理研究。e-mail: zbg_573@163.com

达 450 °C 时,开始进水样,设定流量为 250 mL · min⁻¹,同时进纯氧(一般 3 倍有机物的含量——指物质的量,即 300%)0.6 MPa,到达所需温度、压力(整个系统压力通过放空阀调节控制)停留时间后,反应产物经冷凝、气液分离接样。

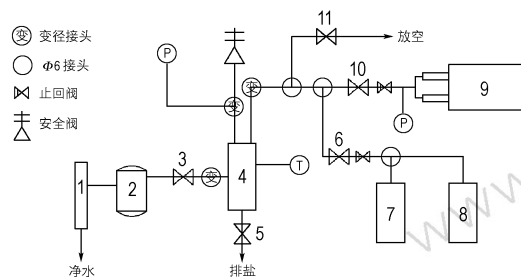


图 1 SCWO 实验装置示意图

- 1—分离器, 2—冷却器, 3—放水阀, 4—反应釜,
- 5—排盐阀, 6—进气阀, 7—氧气瓶, 8—氮气瓶,
- 9—高压泵, 10—进水阀, 11—放空阀

Fig. 1 Schematic diagram of the SCWO system

with transpiring wall reactor

- 1—gas-liquid separator, 2—process cooler, 3—liquid regulator,
- 4—reactor, 5—off-salt valve, 6—pressure regulator,
- 7—oxygen tank, 8—high-pressure nitrogen,
- 9—high-pressure pump, 10—intake regulator, 11—off-gas valve

3 结果与讨论

3.1 DNT 去除率计算及处理后水样 COD 测定

用量筒取水样 30 mL,无水乙醚 10 mL,分别倒进 100 mL 的分液漏斗萃取,振荡 5 min,静置 30 min,从分液漏斗上口将分析液倒入 30 mL 样瓶,再将底部放出的液体倒入漏斗中,加 9 mL 乙醚,依次萃取三次,浓缩待液相色谱仪(HPLC)监测。HPLC 检测条件: C18(O DS)反相色谱柱,流动相 V(甲醇): V(水) = 50 : 50,流速 1 mL · min⁻¹,紫外检测波长 254 nm, 0.45 μm 滤头过滤后进样 20 μL 处理前液相色谱图如图 2 所示。从图 2 可以看出,在 17.929 min 和 18.688 min 时的两个大峰为 DNT,峰面积分别为 2724932 和 6604195,峰高分别为 82740 和 161418。

在 550 °C、24 MPa、20 s、过氧量 300% 条件下,处理后液相色谱图如图 3 所示。从图 3 可以看出,在 17.788 min 和 18.442 min 时出现了两种主要产物,面积分别为 17612 和 85926。DNT 的去除率计算如下:

$$R' \approx (2724932 + 6604195 - 17612 - 85926) \times 100\% / (2724932 + 6604195) = 98.89\%$$

COD 采用国家标准重铬酸钾法。在反应压力 24 MPa、过氧量 300% 的条件下,超临界水中氧化 DNT

后的 COD 去除率(x)见表 1。

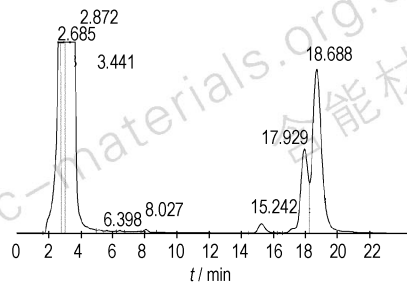


图 2 DNT 处理前液相色谱图

Fig. 2 HPLC spectra of DNT untreated

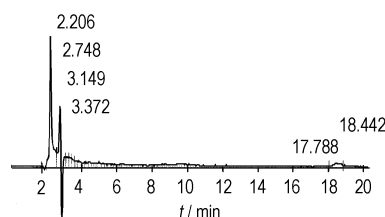


图 3 DNT 处理后液相色谱图

Fig. 3 HPLC spectra of DNT disposed

表 1 超临界水中氧化 DNT 的 COD 去除率

Table 1 The removal efficiency of COD on DNT in supercritical water

T/°C	t/s	C _{DNT} /mol · L ⁻¹	removal efficiency of COD(x)	
			experiment	calculation
425	4	0.0168	82.12	87.38
	8	0.0139	85.25	90.29
	12	0.0116	87.61	91.68
	16	0.0108	88.53	92.54
	20	0.0093	90.11	93.15
450	4	0.0133	85.82	88.05
	8	0.0131	86.03	90.81
	12	0.0098	89.55	92.12
	16	0.0085	90.98	92.94
	20	0.0068	92.73	93.51
475	4	0.0126	86.58	88.64
	8	0.0102	89.12	91.27
	12	0.0084	91.07	92.51
	16	0.0070	92.54	93.29
	20	0.0054	94.26	93.83
500	4	0.0085	90.94	89.17
	8	0.0075	92.07	91.68
	12	0.0058	93.82	92.86
	16	0.0055	94.15	93.60
	20	0.0039	95.86	94.12
550	4	0.0039	95.81	90.07
	8	0.0039	95.82	92.37
	12	0.0035	96.31	93.46
	16	0.0024	97.42	94.13
	20	0.0009	98.99	94.61
570	30	0.0007	99.28	
	60	0.0002	99.81	

从表1可看出,在相同时间内,随温度的升高,COD去除率的变化幅度越来越小,说明温度达到一定程度即可,没必要持续高温;在同一温度下,随着时间地延长,COD去除率逐渐增大,但当温度达到550℃、20s时,COD去除率能达98.99%,之后(指570℃、30s)随着时间的推移COD去除率的变化幅度越来越小,因此在温度425~550℃、时间0~20s范围内,温度、时间对DNT去除率及COD去除率影响较显著。

3.2 DNT反应动力学方程的建立

本实验中的反应釜可看成一个管式装置,反应物中DNT的浓度极低,其氧化放出的热量很小,沿反应管线长度的温差可忽略,可以认为是等温反应;整个反应体系中99%以上的物质是水,压力也基本稳定。在等温等压的条件下,反应体系的比容可认为是恒定的。由于此反应中间产物较多,采用基元反应模型较为困难,因此采用幂指数方程法建立了SCWO动力学方程。幂指数方程式中不涉及中间产物,只与反应温度及各反应物浓度有关。在SCWO反应中,COD值的大小代表水中有机物浓度的高低,可用COD去除率表达反应的进程。即可用COD代替有机污染物浓度。对DNT废水以COD代替有机物浓度得到的动力学表达式如下:

$$\gamma = -\frac{dc_{DNT}}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot c_{DNT}^a \cdot c_{O_2}^b \cdot c_{H_2O}^c \quad (1)$$

式中, γ 为反应速率, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; c_{DNT} 为处理后DNT水样的COD浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; t 为反应时间,s; A 为指前因子; E_a 为反应活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为理想气体常数, $8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为反应温度,K; c_{O_2} 为氧化剂浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; a, b, c 为反应级数。

超临界水氧化过程中COD去除率(x)为:

$$x = 1 - c_{DNT}/c_{DNT_0} \quad (2)$$

式中, c_{DNT_0} 为反应釜入口DNT废水的COD浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\text{即} \quad c_{DNT} = (1-x)c_{DNT_0} \quad (3)$$

若用去除率表示速率,将式(3)代入式(1)得:

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot c_{DNT_0}^{a-1} \cdot (1-x)^a \cdot c_{O_2}^b \cdot c_{H_2O}^c \quad (4)$$

由于在超临界水氧化反应中氧化剂(O_2)、水是过量的,可近似认为在反应过程中它们的浓度是一常量,因而式(4)可变为:

$$\frac{dx}{dt} = A^* \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot c_{DNT_0}^{a-1} \cdot (1-x)^a \quad (5)$$

$$\text{上式中,准指前因子} A^* = A c_{O_2}^b \cdot c_{H_2O}^c \quad (6)$$

式(5)在初始条件 $t=0, x=0$ 下积分得:

$$\left[(1-x)^{1-a} - 1 \right] = (a-1)A^* \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) c_{DNT_0}^{a-1} t \quad a \neq 1 \quad (7)$$

即

$$x = 1 - \left\{ 1 + (a-1)A^* \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) c_{DNT_0}^{a-1} t \right\}^{1/(1-a)} \quad (8)$$

温度对反应速率常数 k 的影响,可以用阿伦尼乌斯(Arrhenius)公式表示:

$$k = A^* \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

式(9)两边取对数得:

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A^* \quad (10)$$

对实验数据进行非线性回归拟合,分析 $\ln k$ 与 $1/T$ 关系可求出反应活化能 E_a 、准指前因子 A^* 和式(8)中的参数 a 。

3.3 DNT反应动力学参数的确定

对表1进行动力学回归拟合时不能直接应用原始实验数据,应将常温常压下废水的初始浓度换算为超临界状态下的值。通过计算得出反应活化能为 $24.19 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,准指前因子 A^* 为 7.109×10^5 ,参数 a 为3.630。将所得动力学参数代入式(1),得DNT在温度425~550℃,压力24MPa,过氧量300%时的反应速率方程为:

$$\gamma = 7.109 \times 10^5 \exp\left(-\frac{2.419 \times 10^4}{RT}\right) \cdot c_{DNT}^{3.630} \quad (11)$$

将反应活化能,准指前因子 A^* ,参数 a 的值代入式(8)得:

$$x = 1 - \left[1 + 3723.195 \exp\left(-\frac{2910.031}{T}\right) t \right]^{-0.3802} \quad (12)$$

通过式(12)计算各停留时间下的COD去除率(见表1),与实验值比较如图4所示。由图4可见,计算值与实验值吻合较好,所以式(11)的动力学方程是可信的。

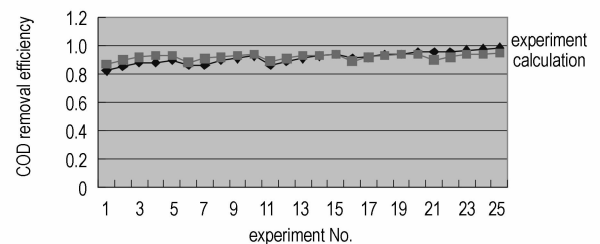


图4 COD去除率的计算值和实验值比较

Fig. 4 The comparison between experimental and calculated result of COD removal efficiency

4 结 论

(1) 超临界水氧化法能有效降解 DNT 废水。在 550 °C、20 s、24 MPa、过氧量 300% 的条件下, DNT 去除率和 COD 去除率分别能达 98.89%、98.99%。

(2) 随着温度升高、停留时间延长, DNT 去除率、COD 去除率逐渐增大, 在 425 ~ 550 °C、0 ~ 20 s 范围内, 温度、时间对 DNT 去除率及 COD 去除率影响显著。

(3) DNT 在 425 ~ 550 °C、24 MPa、过氧量 300% 条件下的超临界水中氧化反应速率方程式为:

$$\gamma = 7.109 \times 10^5 \exp\left(-\frac{2.419 \times 10^4}{RT}\right) \cdot c_{\text{DNT}}^{3.630}$$

式中, DNT 反应级数为 3.630, 反应活化能为 24.19 kJ · mol⁻¹, 指前因子为 7.109 × 10⁵ s⁻¹。

参考文献:

- [1] Modell M. Processing methods for the oxidation of organics in supercritical water: USP 4543190[P], 1985.
- [2] Nunoura T, Lee G H, Mastsumura Y, et al. Modeling of supercritical water oxidation of phenol catalyzed by activated carbon[J]. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57(15): 3061 - 3071.
- [3] Portela J R, Nebot E, Martinez E de la Ossa. Kinetics comparison between subcritical and supercritical water oxidation of phenol[J]. *Chemical Engineering*, 2001, 81(3): 287 - 299.
- [4] Phillip E Savage, Jianli Yu, Nicole Stylski, et al. Kinetics and mechanism of methane oxidation in supercritical water[J]. *Jouranal of Supercritical Fluids*, 1998, 2: 143 - 153.
- [5] Alkam M, Pai V, Butler P, et al. Methanol and hydrogen oxidation kinetics in water at supercritical states[J]. *Combustion Flame*, 1996, 106: 110 - 116.
- [6] Jezabel Sánchez-Oneto, Juan R Portela, Enrique Nebot, et al. Hydrothermal oxidation: Application to the treatment of different cutting fluid wastes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144: 639 - 644.
- [7] 鞠美庭, 冯成武. 连续式超临界水氧化装置处理苯酚溶液的动力学讨论[J]. *水处理技术*, 2000, 26(2): 105 - 108.
Jū Mei-ting, FENG Cheng-wu. Kinetics of phenol oxidation in supercritical water[J]. *Technology of Water Treatment*, 2000, 26(2): 105 - 108.
- [8] 丁军委, 陈丰秋, 吴素芳, 等. 苯胺在超临界水中氧化反应动力学的研究[J]. *高校化学工程学报*, 2001, 15(1): 66 - 69.
DING Jun-wei, CHEN Feng-qiū, WU Su-fang, et al. Kinetics of aniline oxidation in supercritical water[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2001, 15(1): 66 - 69.
- [9] 葛红光, 甄宝勤, 陈开勋, 等. 偏二甲肼超临界水氧化动力学研究[J]. *安全与环境学报*, 2005, 5(4): 17 - 19.
GE Hong-guang, ZHEN Bao-qin, CHEN Kai-xun, et al. Kinetics of oxidation of unsymmetrical dimethylhydrazine in supercritical water[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2005, 5(4): 17 - 19.
- [10] 潘志彦, 林春绵, 周红艺, 等. 乙酸在超临界水中氧化分解的动力学研究[J]. *高校化学工程学报*, 2003, 17(1): 101 - 105.
PAN Zhi-yan, LIN Chun-mian, ZHOU Hong-yi, et al. Oxidation degradation kinetics of acetic acid in the supercritical water[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2003, 17(1): 101 - 105.

Kinetics and Influence Factors of Dinitrotoluene Wastewater Oxidation in Supercritical Water

ZHAO Bao-guo¹, LIU Yu-cun¹, GENG Peng-yin², LUO Wen-hao¹

(1. Chemical Industry and Ecology Institute, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. The Environmental Protection Technology LTD of Gaoqing in Hebei Province, Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: The dinitrotoluene (DNT) wastewater treatment was investigated in a semi-continuous supercritical water oxidation system with the temperatures from 425 °C to 570 °C and the resident time from 0 s to 60 s at 24 MPa and 300% excess oxygen. Results show that increasing temperature and resident time can increase the DNT and chemical oxygen demand (COD) removal efficiencies. Treatment for approximately 20 s at a pressure of 24 MPa, temperature of 550 °C and oxygen excess of 300%, results in destruction efficiencies of over 98.89% for DNT and 98.99% for COD. The DNT and COD removal efficiencies are strongly dependent on temperature and resident time during 425 - 550 °C and 0 - 20 s. Under the treatment condition of 425 - 550 °C, 24 MPa and 300% excess oxygen, the reaction order respect to DNT is 3.630, the activation energy is 24.19 kJ · mol⁻¹, and the Arrhenius pre-exponential factor is 7.109 × 10⁵ s⁻¹.

Key words: physical chemistry; dinitrotoluene (DNT); supercritical water; explosive; kinetics; wastewater treatment