

文章编号: 1006-9941(2022)10-0995-09

超重力强化 $O_3/Fe(II)$ 氧化降解 DNT 实际废水

苗富铭, 任高妙, 武文莉, 尚芮泽, 景佳鑫, 刘有智, 焦伟洲

(中北大学 超重力化工过程山西省重点实验室, 化学工程与技术学院, 山西 太原 030051)

摘要: 二硝基甲苯(DNT)生产工艺中产生的废水具有成分复杂、难生物降解等特点,为此本研究提出采用超重力强化 $O_3/Fe(II)$ 氧化降解 DNT 实际废水的思路,研究了操作参数对 DNT 废水去除效果的影响规律,揭示了超重力强化 $O_3/Fe(II)$ 氧化降解 DNT 的催化机理,分析了 DNT 降解过程中间产物,推测了其降解途径。结果表明:超重力因子的提高有利于硝基化合物的深度降解,体系 pH 值会影响臭氧的直接氧化和间接氧化反应以及催化剂 $Fe(II)$ 的浓度,在超重力因子 β 为 40, $Fe(II)$ 浓度为 $0.8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, O_3 浓度为 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 液体流量 Q_L 为 $80\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, pH 值为 1.1 的条件下,反应 60 min 硝基化合物的去除率达 60%,相近操作条件下,硝基化合物去除率比鼓泡反应器(BR) $O_3/Fe(II)$ 体系提高 18.30%;电子顺磁共振图谱显示出 1:2:2:1 的相对峰强度,表明了羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的存在,证实该降解过程遵循 $\cdot\text{OH}$ 的催化机理;旋转填料床(RPB) $O_3/Fe(II)$ 体系中降解 DNT 过程的中产物主要有二硝基苯甲醛、二硝基苯甲酸、二硝基苯、间苯二酚和丙二酸,并推测了 $Fe(II)$ 催化臭氧氧化二硝基甲苯的降解途径。

关键词: 超重力技术;臭氧;高级氧化法;DNT 废水;降解途径

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022150

0 引言

二硝基甲苯(DNT)作为硝基芳香族化合物中一种重要的化工中间体,广泛应用于火炸药、医药、染料、高分子材料等行业^[1-2],其产生的 DNT 工业废水成分复杂、毒性高、难降解、对环境污染严重、且具有致癌性,在降解过程中很容易产生毒性更大的中间产物^[3]。DNT 工业废水中的硝基芳香族化合物由于硝基存在,生物降解困难,已经被美国国家环境保护局(EPA)和我国国家环保局列为优先控制污染物之一^[4]。因此,对 DNT 工业废水的有效处理对全球环境保护具有重要意义。

目前,国内外对硝基苯类废水处理的方法主要有物理法、生物法和化学法。其中物理法包括萃取法^[5]、

活性炭吸附^[6]等;生物法^[7-8]主要是通过微生物降解来完成;化学法包括光催化氧化法^[9]、Fenton 试剂氧化法^[10]等。物理法适用于高浓度的硝基芳香族化合物,有利于资源的回收利用,杨鹏飞^[11]以环己烷和脂肪酸甲酯为萃取剂来萃取硝基苯废水,既降低了废水的危害,又实现了部分硝基苯回收;生物法操作简单,适用于满足生化需求,即生化需氧量与化学需氧量之比(B/C) > 0.3 的废水且需要提高菌种的适应性,梁芳楠^[12]采用球形红细菌厌氧降解 2,4-二硝基甲苯,通过在不同条件下对 2,4-二硝基甲苯进行降解实验,得出球形红细菌能有效去除 2,4-二硝基甲苯;化学法处理工艺简单、便捷、易于控制、处理效率高,赵保国^[13]在间歇式反应器中利用超临界水氧化技术处理 DNT 废水,在适宜条件下可对废水中 DNT 有效去除。臭氧高级氧化法是化学法的一种, $Fe(II)$ 催化 O_3 的高级氧化法具有氧化能力强、操作简单等优势,是一种有效的难降解有机污染物处理技术,被广泛的应用于废水处理领域^[14]。 $O_3/Fe(II)$ 氧化过程包括 O_3 的直接氧化和 $Fe(II)$ 催化 O_3 产生的 $\cdot\text{OH}$ 的间接氧化。由于硝基化合物的硝基强吸电子作用使苯环较为稳定, O_3 的直接氧化选择性强,对水体中有机物的矿

收稿日期: 2022-06-01; 修回日期: 2022-08-07

网络出版日期: 2022-08-24

基金项目: 山西省高等学校科技成果转化培育项目(2020CG040)和山西省“1331 工程”提质增效建设计划(nuc2021-006)

作者简介: 苗富铭(1996-),男,硕士研究生,主要从事超重力强化高级氧化法在废水处理方面的应用研究。e-mail: 3444624816@qq.com
通信联系人: 焦伟洲(1981-),男,教授,主要从事超重力场中多相流传质与化学反应研究。e-mail: zbdxjwz@nuc.edu.cn引用本文: 苗富铭,任高妙,武文莉,等. 超重力强化 $O_3/Fe(II)$ 氧化降解 DNT 实际废水[J]. 含能材料, 2022, 30(10):995-1003.MIAO Fu-ming, REN Gao-miao, WU Wen-li, et al. Degradation of Actual Wastewater Containing Dinitrotoluene with $O_3/Fe(II)$ Oxidation Process Enhanced by High Gravity Technology[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(10):995-1003.

化率低。 $\text{Fe}(\text{II})$ 催化 O_3 产生的 $\cdot\text{OH}$ 可以对有机物进行无选择性攻击,彻底氧化有机污染物,提高废水的去除效率。然而,在使用 $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$ 高级氧化法处理废水时,在传统反应设备中存在臭氧溶解速率低、利用率不高的问题,导致在处理废水时臭氧的使用量增大,废水处理成本增加^[15],成为臭氧高级氧化法急需解决的问题。

超重力技术作为一种化工过程强化技术^[16-17],其原理是利用旋转填料床(RPB)中高速旋转的填料转子产生超重力场,液体进入高速旋转的填料中,由于存在巨大的剪切力,会被切割成较薄的液膜和极小的液滴,产生大且快速更新的相界面,增大气液接触面积进而达到强化气液间传质^[18-19]。杨鹏飞^[20]采用超重力强化 $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$ 降解硝基苯废水,对象为模拟废水,且仅对工艺进行优化,没有对催化机理和降解历程进行研究,因此,本研究提出以RPB为反应装置,以生产实际DNT废水为研究对象,采用超重力强化 $\text{Fe}(\text{II})$ 催化 O_3 体系研究DNT废水的降解效能;使用电子顺磁共振波谱仪揭示了超重力强化 $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$ 氧化降解DNT过程遵循 $\cdot\text{OH}$ 的催化机理;利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析了DNT降解过程中间产物,并推测出其降解途径;期望为超重力强化 $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$ 氧化技术在降解DNT生产废水的工程应用提供基础数据和应用支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与设备

实验用水:实验所用废水为某化工厂提供的DNT生产废水,其成分基本情况如表1所示。

表1 DNT废水情况

Table 1 DNT wastewater situation

Colour	pH	mass concentration of DNT / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	compositions
yellow	1.1	200	major: DNT. Other: sodium sulfate, sodium nitrate, nitrobenzene, dinitrobenzene, phenol.

实验所用试剂:NaOH(分析纯,天津市大茂化学试剂厂); H_2SO_4 (分析纯,西陇化工股份有限公司);纯氧(99.99%,山西泰能气体有限公司);其余试剂均为分析纯。

实验主要设备:pH计,FE28型,梅特勒-托利多公

司;紫外分光光度计,Cary5000,安捷伦科技有限公司;臭氧发生器,CF-G-3-20g,青岛国林环保科技股份有限公司;气相臭氧检测仪,3S-J5000,北京同林科技有限公司;电子顺磁共振波谱仪,MS5000X,德国布鲁克公司;气相色谱-质谱联用仪,5977MS-7890B GC,安捷伦科技有限公司;旋转填料床(Rotating Packed Bed,RPB),实验室自制,其参数如表2所示。

表2 旋转填料床的设备参数

Table 2 The device parameters of rotating packed bed

features	parameters
packing type	Stainless steel wire mesh
rotor outer diameter	45 mm
rotor inner diameter	15 mm
packing height	60 mm
the specific surface area of packing	1138 m^{-1}
packing density	$7.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
packing porosity	0.73

1.2 实验方法

RPB- $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$ 体系氧化降解DNT废水工艺流程如图1所示。取1 L DNT废水并加入一定量的 FeSO_4 ,充分溶解后经离心泵以一定的流量进入RPB。纯氧经臭氧发生器高压放电产生臭氧,臭氧气体以 $75 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 的流量进入RPB。在RPB中,DNT废水在填料的剪切作用下,形成极小的液体微元(液丝、液膜和液滴),这些液体微元发生多次凝并分散,相际表面得到快速更新,在此过程中与一定浓度的臭氧气体充分接触,完成并强化了臭氧的传质与氧化反应。经过高速旋转的填料甩到壁面的废水在重力的作用下流入储液槽中循环降解,未经反应的臭氧气体用5% KI溶液吸收。

工艺对比:鼓泡式反应器(Bubble Reactor,BR)为

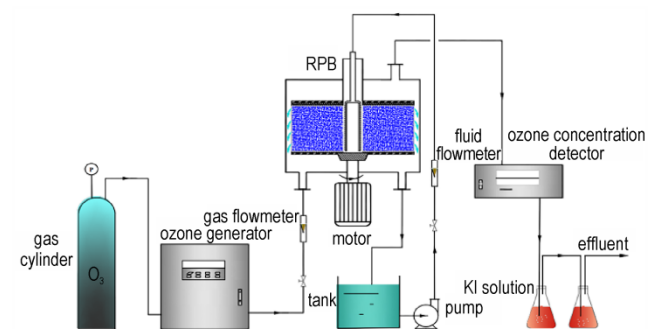


图1 RPB- $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$ 体系氧化降解DNT废水工艺流程图
Fig.1 Process flow chart of oxidative degradation of DNT wastewater by RPB- $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$ system

实验室采用有机玻璃容器自制,臭氧气体采用通入容器底部的砂芯曝气头在容器底部进行反应,作为超重力降解实验的对比。

1.3 分析方法

(1) 硝基化合物的浓度采用《水和废水监测分析方法》^[21]中的还原-偶氮分光光度法。硝基化合物的去除率用式(1)进行计算

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 定义为硝基化合物的去除效率; C_0 和 C_t 分别为初始和 t 时刻废水中硝基化合物的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(2) 羟基自由基的测定由电子顺磁共振波谱仪(EPR)测定。在一定的反应时间取样 100 μL 的样品,加入 2 μL 的 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)溶液,形成稳定的自由基络合物,防止羟基自由基的消失。测试条件为:室温;X射线扫描:扫描速度:10 mT;调制幅度:0.2 mT;频率:100 KHz;扫描时间:60 s;微波频率:10 mW。

(3) 溶液中的 Fe(II) 和 Fe(III) 浓度采用邻菲罗啉分光光度法^[22]测定。

(4) 臭氧浓度采用气相臭氧浓度检测仪(3S-J5000)在线检测;

(5) 利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对反应中进行检测,色谱条件:Agilent HP-INNOWAX(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm)毛细管柱,高纯氦气(He)作为载气,进样量为 2 mL,升温程序从 35 $^{\circ}\text{C}$ 时保持 2 min,以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 100 $^{\circ}\text{C}$,再以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 200 $^{\circ}\text{C}$,再以 8 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 280 $^{\circ}\text{C}$,并保持一定的时间;质谱分析条件:传输线温度为 280 $^{\circ}\text{C}$,电离模式为电子电离(EI),离子源温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,四级杆温度为 150 $^{\circ}\text{C}$,电子能量为 70 eV,扫描方式为全扫描模式。最后将得到的总离子色谱图对比 GC-MS 自带标准谱库,得到峰所对应的可能化合物。

2 结果与讨论

2.1 工艺对比

图 2 对比了 RPB-O₃、RPB-O₃/Fe(II)、BR-O₃ 和 BR-O₃/Fe(II) 4 种不同工艺的降解效果。

由图 2 可以看出降解效果为 RPB-O₃/Fe(II) > BR-O₃/Fe(II) > RPB-O₃ > BR-O₃。这 4 种工艺包括超重力和鼓泡式反应器中臭氧直接氧化和 Fe(II) 催化臭氧氧化 2 个方面,工艺对比效果明显,说明臭氧传质问

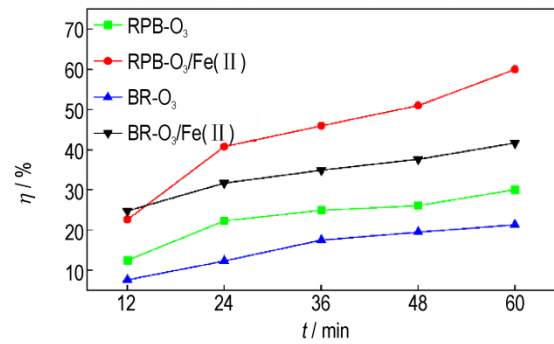
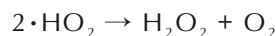
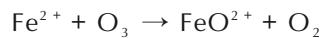


图 2 RPB-O₃、RPB-O₃/Fe(II)、BR-O₃、BR-O₃/Fe(II) 不同体系下硝基化合物的去除率(pH=1.1, $C_{O_3}=60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\beta=40$, $Q_L=80 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, $C_{\text{Fe(II)}}=0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

题。在没有催化剂 Fe(II) 的情况下,反应 60 min 时 RPB-O₃ 体系的硝基化合物的去除率为 30%, BR-O₃ 体系的硝基化合物的去除率仅为 21.30%;与 BR-O₃ 体系相比,RPB-O₃ 体系强化了臭氧传质的过程,增加了 DNT 废水中臭氧的溶解速率,在废水 pH=1.1 的情况下主要发生臭氧的直接反应^[23],致使硝基化合物脱除率比较低。在有催化剂 Fe(II) 的情况下,Fe(II) 催化臭氧产生 $\cdot\text{OH}$ 的间接反应占主要作用,其催化臭氧分解的机理为:



由于 $\cdot\text{OH}$ 为主要氧化剂,也是高级氧化法中主要的氧化剂类型^[24],具有很高的氧化还原电位(2.80 V),可以与难于降解有机物发生反应,破坏有机物稳定的分子结构,将其转化为易生物降解的小分子物质;而且 Fe(II) 催化臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的间接反应的速率常数远大于臭氧的直接氧化反应的^[25],因此 Fe(II) 的加入明显提高了臭氧在酸性环境中的利用率,增加了臭氧氧化降解 DNT 废水的能力。

由图 2 还可以看出,RPB-O₃/Fe(II) 与 BR-O₃/Fe(II) 相比,硝基化合物去除率提高了 18.30%,可见由 RPB 而实现的超重力环境,高速旋转的填料转子将废水剪

切成微元形态,一方面,提高了气液两相的接触面积;另一方面,加快了相界面更新的速率,从而在单位时间内增加了臭氧的溶解速率^[26];有利于提高臭氧的氧化效率和利用率,因而超重力技术可以促进臭氧传质,提高氧化降解效率。

为了更好的说明 Fe(II) 适用于降解强酸性 DNT 废水,研究了 RPB-O₃ 和 RPB-O₃/Fe(II) 2 个体系中不同的 pH 值对硝基化合物的去除率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,在 RPB-O₃ 和 RPB-O₃/Fe(II) 体系中,废水中硝基化合物的去除率随着 pH 的上升而逐渐提高。其中,在 RPB-O₃ 体系中,当 pH 从 1 增加到 5 时,硝基化合物的去除率从 30% 增加到 65%,这是因为在较低的 pH 条件下,主要是臭氧的直接氧化作用,随着 pH 的升高,溶液中 OH⁻ 的浓度逐渐提升,使得臭氧的直接氧化作用减弱。在 RPB-O₃/Fe(II) 体系中,虽然硝基化合物的去除率随着 pH 的增大而增大,但增势较为平缓。在 DNT 废水初始 pH 为 1 的条件下,硝基化合物的去除率就可以达到 60% 左右,是 RPB-O₃ 体系的 2 倍,这主要因为 Fe(II) 在酸性条件下比较稳定,其催化 O₃ 产生 ·OH 的间接氧化起主导作用,对 DNT 废水降解效果较好^[27]。

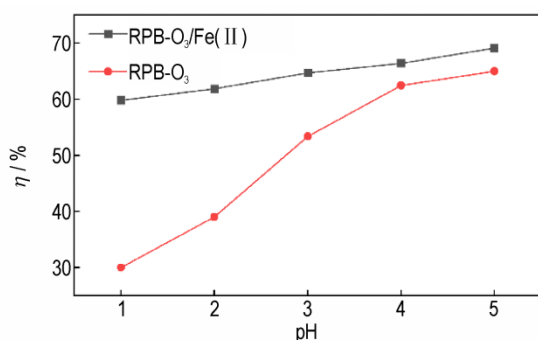


图 3 不同的 pH 值对硝基化合物去除率的影响 ($C_{O_3}=60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\beta=40$, $C_{\text{Fe(II)}}=0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q_L=80 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, $t=60 \text{ min}$)

Fig.3 Effect of pH values on the removal efficiency of nitro compounds ($C_{O_3}=60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\beta=40$, $C_{\text{Fe(II)}}=0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q_L=80 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, $t=60 \text{ min}$)

综上所述,RPB-O₃/Fe(II) 体系较适用于降解强酸性 DNT 废水,无需调节酸碱度,具有操作简单、运行费用低、降解效率高等特点。

2.2 RPB-O₃/Fe(II) 降解二硝基甲苯废水的影响因素

2.2.1 超重力因子

不同超重力因子^[28]下 DNT 废水中硝基化合物的去除率如图 4 所示。由图 4 可以看出,在超重力因子 β 从 20 增加至 40 时,反应 60 min 硝基化合物的去除率

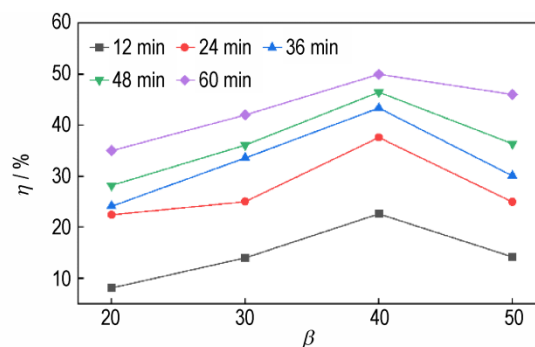


图 4 超重力因子 β 对硝基化合物去除率的影响 ($\text{pH}=1.1$, $C_{O_3}=60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q_L=80 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, $C_{\text{Fe(II)}}=0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.4 Effect of high gravity factor β on the removal efficiency of nitro compounds ($\text{pH}=1.1$, $C_{O_3}=60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q_L=80 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, $C_{\text{Fe(II)}}=0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

从 35% 增加到 46%。这是因为在超重力场中存在着巨大的相间接触面积,快速的表面更新速率使得相间传质得到强化,更多的臭氧从气相传至液相,有利于 DNT 废水的深度氧化降解。RPB 中随着 β 的增大,液体被剪切为更多细小的液滴,更薄的液膜,气液接触面积更大,臭氧传质效率增加;另一方面,液体的湍动程度增加,有利于臭氧的传质,进而使硝基化合物的去除率增加。当超重力因子 β 大于 40 时,RPB 中液体停留时间会随转速增加而降低^[29],反应时间缩短,不利于氧化降解,因此,硝基化合物的去除率反而降低。最后,可以得出最适宜的超重力因子为 40。

2.2.2 液体流量 Q_L

液体流量是影响液体喷淋密度的关键因素。液体喷淋密度是指单位时间内单位流通截面上液体喷淋的体积,计算公式如(2)所示^[30]。图 5 为不同的液体流量对硝基化合物的去除率影响。由图 5 可以看出,在 RPB-O₃/Fe(II) 体系中,当液体流量由 $40 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 增大至 $80 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,处理 60 min 后硝基化合物的去除率由原来的 37% 提高到 50%。这是由于不锈钢网填料的最小喷淋密度为 $3 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ^[31],而此时液体喷淋密度由 $3.54 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 增大至 $7.08 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,大于填料的最小喷淋密度,说明填料充分润湿,持液量提高,单位时间内 O₃ 和溶液接触面积增大。但当液体流量增大到 $100 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,硝基化合物的降解效果反而降低,这可能由于液体流量过大时,填料层表面的液膜变厚,导致气液传质受阻。因此,基于废水的降解效率和处理成本考虑,液体流量 Q_L 选择 $80 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 为宜。

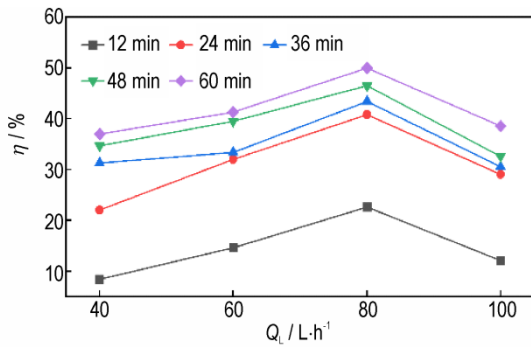


图5 液体流量 Q_L 对硝基化合物去除率的影响 ($\text{pH}=1.1, C_{\text{O}_3}=60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, \beta=40, C_{\text{Fe(II)}}=0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.5 Effect of liquid flow (Q_L) on the removal efficiency of nitro compounds ($\text{pH}=1.1, C_{\text{O}_3}=60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, \beta=40, C_{\text{Fe(II)}}=0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

$$L = \frac{Q_L}{\pi(r_1 + r_2)h} \quad (2)$$

式中, L 为平均液体喷淋密度, $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; Q_L 是液体流速, $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$; r_1 和 r_2 分别为转子内径和外径, m ; h 为 RPB 的转子高度, m 。

2.2.3 催化剂 Fe(II) 的投加量

催化剂 Fe(II) 不同的投加量对催化臭氧降解 DNT 废水的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出, Fe(II) 的浓度由 $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高到 $0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 处理 60 min 后硝基化合物的去除率由 50% 提高到 60%, 继续提高 Fe(II) 的浓度, 硝基化合物的去除率反而下降。这是由于适宜浓度的 Fe(II) 能够催化臭氧产生氧化性更强的 $\cdot\text{OH}$, 提高臭氧的利用率与氧化效率, 有效的提高 DNT 废水的去除率。继续增加 Fe(II) 投放量, 硝基化合物的去除率反而降低, 这主要由两方面原因所导致, 一方面是过多的 $\cdot\text{OH}$ 会发生猝灭^[32]; 另一方面是过量的 Fe(II) 会消耗 $\cdot\text{OH}$ ($\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow$

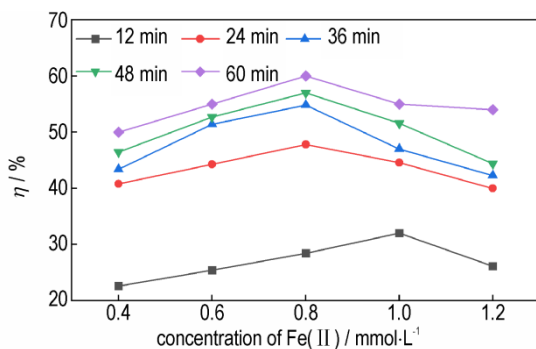


图6 Fe(II) 的投加量对硝基化合物去除率的影响 ($\text{pH}=1.1, Q_L=80 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}, \beta=40, C_{\text{O}_3}=60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.6 Effect of dosage of catalyst Fe(II) on the removal efficiency of nitro compounds ($\text{pH}=1.1, Q_L=80 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}, \beta=40, C_{\text{O}_3}=60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

$\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$), 反而不利于废水的降解, 所以本研究最佳的 Fe(II) 浓度为 $0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.2.4 气相 O₃ 浓度

通过改变通入 O₃ 浓度进行 DNT 废水降解实验, 考察 O₃ 浓度对硝基化合物去除率的影响, 结果如图 7 所示。由图 7 可以看出, 随着 O₃ 浓度增加, 硝基化合物的降解率也随之增加, 当 O₃ 浓度为 $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 处理 60 min 后硝基化合物的去除率可以达到 70%; 但总体来看, O₃ 浓度的增加量与硝基化合物去除率的增量不符合线性关系, O₃ 浓度达到一定量后继续增加时, 反而会导致其利用率下降, 究其原因是在该降解实验中, 臭氧传质为液膜控制过程^[32], O₃ 浓度的增加仅可增大气相传质推动力, 且传质过程存在平衡, 单方面增加气相中 O₃ 浓度并不会使水中溶解的臭氧线性增加; 此外, 随着 O₃ 浓度增加, 体系中 $\cdot\text{OH}$ 的会随之增多, 虽然这有利于二硝基甲苯及中间产物的降解, 但当 O₃ 浓度超过一定值后, 过多的 $\cdot\text{OH}$ 会发生猝灭^[32], 导致 O₃ 利用效率降低, 硝基化合物去除率增幅不明显。综上所述, 单纯通过增加 O₃ 浓度来提高降解效能并不经济, 且需要综合考虑臭氧利用率等因素。

2.3 机理分析

2.3.1 二硝基甲苯的降解机理

为了探究 RPB-O₃/Fe(II) 体系降解 DNT 的氧化机理, 向该体系中引入叔丁醇(TBA)作为 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂, 体系中 Fe(II) 催化臭氧产生的 $\cdot\text{OH}$ 与臭氧自分解产生的 $\cdot\text{OH}$ 都会优先与 TBA 发生反应。

如图 8 所示, RPB-O₃/Fe(II)/TBA 体系中, 反应 60 min 后硝基化合物的去除率由 60% 降到了 28%, TBA 的加入显著降低了硝基化合物的降解效率, 这是

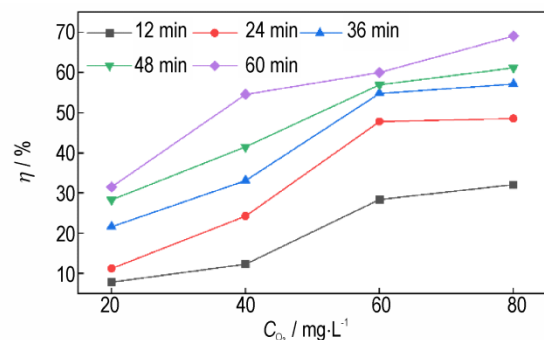


图7 O₃ 浓度对硝基化合物去除率的影响 ($\text{pH}=1.1, Q_L=80 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}, C_{\text{Fe(II)}}=0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}, \beta=40$)

Fig.7 Effect of ozone concentration on the removal efficiency of nitro compounds ($\text{pH}=1.1, Q_L=80 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}, C_{\text{Fe(II)}}=0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}, \beta=40$)

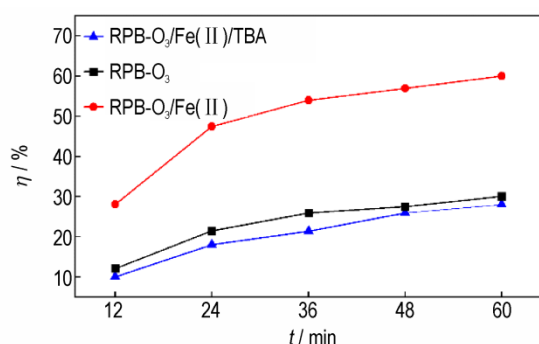


图8 BR-O₃、RPB-O₃/Fe(II)、RPB-O₃/Fe(II)/TBA体系对硝基化合物去除率的影响(pH=1.1, Q_L=80 L·h⁻¹, β=40, C_{Fe(II)}=0.8 mmol·L⁻¹, C_{O₃}=60 mg·L⁻¹)

Fig.8 Effect of BR-O₃, RPB-O₃/Fe(II) and RPB-O₃/Fe(II)/TBA systems on the removal efficiency of nitro compounds(pH=1.1, Q_L=80 L·h⁻¹, β=40, C_{Fe(II)}=0.8 mmol·L⁻¹, C_{O₃}=60 mg·L⁻¹)

由于TBA抑制了·OH的产生,该体系中只有臭氧氧化作用。因为,·OH本身具有孤对电子的吸电子基团,有强烈的亲电特性与很高的氧化还原电位,它可以对有机物进行无选择性攻击,彻底氧化有机污染物,提高废水的去除效率,当其被TBA抑制后,就会导致对硝基化合物的降解效果不明显;在RPB-O₃体系中,反应60 min后硝基化合物的去除率为30%,其中包括臭氧氧化作用为28%和臭氧自分解为·OH的作用为2%,进而可知在RPB-O₃/Fe(II)体系中Fe(II)催化臭氧产生·OH作用为30%,是臭氧自分解产生·OH作用的15倍,说明了Fe(II)催化臭氧产生的·OH在氧化硝基化合物中起主要的作用。

为进一步确定超重力强化O₃/Fe(II)催化机理,采用EPR(Electron Paramagnetic Resonance)对RPB-O₃和RPB-O₃/Fe(II)2个体系产生的自由基进行检测。

结果如图9所示,在RPB-O₃/Fe(II)体系下,可以检测到1:2:2:1(四重分裂峰)的特征信号峰,这证实了·OH的存在^[33]。液相中·OH的浓度越高,其EPR信号峰的强度越高。相比于无催化剂的RPB-O₃体系,在Fe(II)存在的情况下·OH的信号峰明显更高,证明Fe(II)能够催化臭氧产生·OH,提高硝基化合物的去除率。

2.3.2 二硝基甲苯的降解途径

Fe(II)催化臭氧氧化降解DNT废水包括O₃分子的直接反应和·OH的间接氧化,研究者认为·OH起主要氧化作用且遵循自由基氧化机理^[34]。·OH主要通过羟基的加成反应、夺氢反应和羟基电子转移3个途

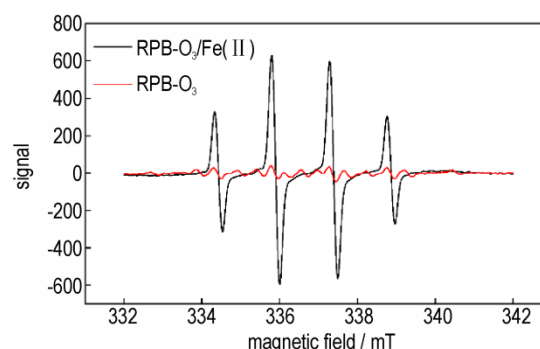


图9 RPB-O₃、RPB-O₃/Fe(II)不同体系中DMPO捕获的电子顺磁共振谱图(EPR)(t=60 min, pH=1.1, Q_L=80 L·h⁻¹, β=40, C_{Fe(II)}=0.8 mmol·L⁻¹, C_{O₃}=60 mg·L⁻¹)

Fig.9 Electron paramagnetic resonance spectra of DMPO capture in RPB-O₃ and RPB-O₃/Fe(II) systems(t=60 min, pH=1.1, Q_L=80 L·h⁻¹, β=40, C_{Fe(II)}=0.8 mmol·L⁻¹, C_{O₃}=60 mg·L⁻¹)

径改变有机物碳链结构,降解有机物使其裂解为小分子物质。为进一步研究DNT的降解机理,采用GC-MS结果分析,其图谱如10所示,RPB-O₃/Fe(II)体系氧化降解二硝基甲苯过程的中间产物主要有二硝基苯甲醛、二硝基苯甲酸、二硝基苯、间苯二酚和丙二酸,并推断二硝基甲苯氧化降解的可能途径如Scheme 1所示,该途径也与吴叔璇^[35]研究的2,4-二硝基甲苯的降解途径中部分路线相近。同时,在反应过程中还检测到对苯醌,邻苯二酚,对苯二酚和乙酸等,这是由于初始实际废水中除主要成分DNT外,还含有硝基苯,苯酚和二硝基苯等有毒物质,可能是其被Fe(II)催化臭氧氧化降解的中间产物。

到目前为止,已证实DNT的降解主要有氧化和还原2种途径^[36]。吴勇^[37]提出将二硝基甲苯先还原为2-亚硝基-4-硝基甲苯,然后还原为2-羟基-4-硝基甲苯,再还原为2-氨基-4-硝基甲苯,最终还原为2,4-二

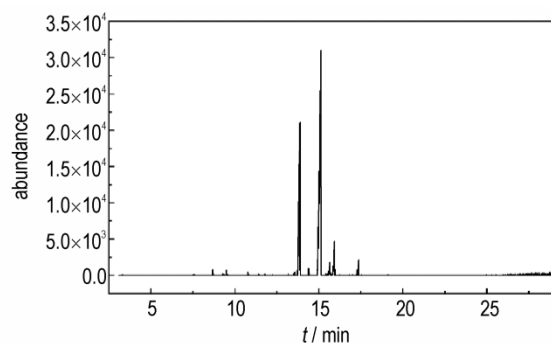
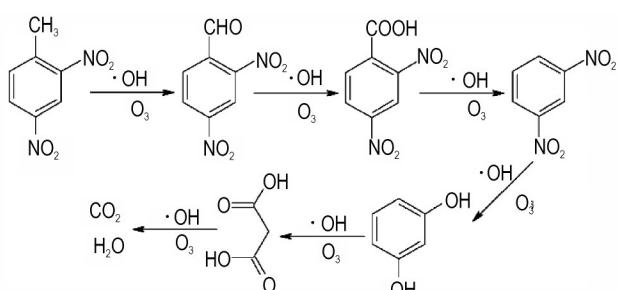


图10 RPB-O₃/Fe(II)体系催化氧化降解二硝基甲苯的中间产物GC-MS谱图

Fig.10 GC-MS spectrum of intermediates in catalytic oxidation degradation of DNT by RPB-O₃/Fe(II) system



Scheme 1 Possible pathways of the catalytic oxidation degradation of DNT by RPB- $O_3/Fe(II)$ system

氨基甲苯,最后进行氧化降解。本研究提出的降解途径是在 $\cdot OH$ 和 O_3 作用下,二硝基甲苯中的甲基先被氧化,转化为醛基(—CHO)、羧基(—COOH),之后在通过脱羧反应生成间二硝基苯、接着通过羟基化反应生成间苯二酚,由于 $\cdot OH$ 和 O_3 的强氧化性,间苯二酚进一步形成裂环产物丙二酸,进而矿化为 CO_2 和 H_2O 。

3 结论

(1)将超重力技术与 $O_3/Fe(II)$ 高级氧化法进行耦合对DNT实际废水的降解进行了系统性研究,得出较为适宜的实验操作条件: $t=60\text{ min}$, $\beta=40$, $pH=1.1$, $Q_L=80\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, $C_{O_3}=60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{Fe(II)}=0.8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,在该实验条件下,硝基化合物的去除率为60%,超重力强化技术能显著提高硝基化合物的去除率。

(2) $Fe(II)$ 催化臭氧氧化二硝基甲苯的降解机理包括 O_3 直接氧化和 $\cdot OH$ 间接氧化两部分,其中间接氧化起主要作用。通过EPR佐证了超重力强化 $O_3/Fe(II)$ 催化氧化遵循羟基自由基催化机理。

(3)降解二硝基甲苯实际废水过程中产生的中间产物主要有二硝基苯甲醛、二硝基苯甲酸、二硝基苯、间苯二酚和丙二酸,并由此推断出了 $Fe(II)$ 催化臭氧氧化二硝基甲苯的降解途径。

参考文献:

- [1] HUDCOVA T, HALECKY M, KOZLIAK E, et al. Aerobic degradation of 2, 4-dinitrotoluene by individual bacterial strains and defined mixed population in submerged cultures[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(2):605-613.
- [2] FIERKE M A, OLSON E J, BÜHLMANN P, et al. Receptor-based detection of 2, 4-dinitrotoluene using modified three-dimensionally ordered macroporous carbon electrodes[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2012, 4(9): 4731-4739.
- [3] 王雪梅. 析 DNT 废水的处理方法[J]. *化工管理*, 2016(23): 263-264.
WANG Zhe-mei. Analysis of DNT wastewater treatment methods[J]. *Chemical Enterprise Manage*, 2016(23):263-264.
- [4] 刘文丽, 焦伟洲, 刘有智, 等. 铁炭微电解法处理 DNT 生产废水[J]. *火炸药学报*, 2014, 37(3):33-38.
LIU Wen-li, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, et al. Treatment of Dinitrotoluene Production Wastewater by Iron-carbon Micro-electrolysis Method[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(3): 33-38.
- [5] WARD D B, TIZAOUI C, SLATER M J. Extraction and destruction of organics in wastewater using ozone-loaded solvent[J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2005, 26(5): 475-486.
- [6] RAJAGOPAL C, KAPOOR J C. Development of adsorptive removal process for treatment of explosives contaminated wastewater using activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 87(1-3): 73-98.
- [7] PACA J, HALECKY M, BARTA J, et al. Aerobic biodegradation of 2, 4-DNT and 2, 6-DNT: Performance characteristics and biofilm composition changes in continuous packed-bed bioreactors[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(2-3): 848-854.
- [8] CHRISTOPHER H J, BOARDMAN G D, FREEDMAN D L. Aerobic biological treatment of 2, 4-dinitrotoluene in munitions plant wastewater[J]. *Water Research*, 2000, 34(5): 1595-1603.
- [9] ABRAMOV V O, GEKHMAN A E, KUZNETSOV V M, et al. Ultrasonic intensification of ozone and electrochemical destruction of 1, 3-dinitrobenzene and 2, 4-dinitrotoluene[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13(4): 303-307.
- [10] 孙明, 石彤, 袁晓东, 等. UV/Fenton 法处理硝基苯废水的试验研究[J]. *辽宁化工*, 2006(1):23-26.
SUN Ming, SGI Tong, YUAN Xiao-dong, et al. Study on nitrobenzene wastewater treatment by UV/fenton oxidation[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2006(1):23-26.
- [11] YANG P F, JIAO W Z, LIU Y Z, et al. Optimization of operating conditions of wastewater treatment of nitrobenzene with solvent extraction[J]. *Chemical Engineering(China)*, 2018, 46(5): 1-5.
- [12] 梁芳楠, 白红娟, 柴春镜, 等. 球形红细菌厌氧降解 2,4-二硝基甲苯[J]. *微生物学通报*, 2016, 43(2): 279-284.
LIANG Fang-nan, BAI Hong-juan, CHAI Chun-jing, et al. Anaerobic biodegradation of 2, 4-dinitrotoluene by *Rhodobacter sphaeroides*[J]. *Microbiology China*, 2016, 43(2): 279-284.
- [13] 赵保国, 刘玉存, 常双君. 超临界水氧化处理二硝基甲苯废水研究[J]. *火炸药学报*, 2007, 30(2): 71-74.
ZHAO Bao-guo, LIU Yu-cun, CHNAG Shuang-jun. Study on 2, 4-dinitrotoluene waste water disposal by supercritical water oxidation(SCWO)[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(2): 71-74.
- [14] 郭亮, 焦伟洲, 刘有智, 等. 不同臭氧组合工艺处理含硝基苯类化合物废水的实验研究[J]. *含能材料*, 2014, 22(5): 702-708.
GUO Liang, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, et al. Treatment of nitrobenzene-containing wastewater using different combined processes with ozone[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2014, 22(5): 702-708.
- [15] CHEN Y H, CHANG C Y, SU W L, et al. Ozonation of Cl reactive black 5 using rotating packed bed and stirred tank reactor[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*,

- 2005, 80(1): 68-75.
- [16] LI Y M, JI J B, XU Z C, et al. Pressure drop model on rotating zigzag bed as a new high-gravity technology[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(12): 4638-4649.
- [17] ZOU H K, CHU G W, XIANG Y, et al. New progress of HI-GEE reaction technology[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2015, 66(8): 2805-2809.
- [18] JIAO W Z, LUO S, HE Z, et al. Applications of high gravity technologies for wastewater treatment: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 912-927.
- [19] SANG L, LUO Y, CHU G W, et al. Research progress of gas-liquid mass transfer enhancement in high gravity field[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2015, 66(1): 14-31.
- [20] 杨鹏飞, 杨培珍, 张东升, 等. 超重力强化 $O_3/Fe(II)$ 氧化降解硝基苯废水[J]. 现代化工, 2018, 38(3): 76-80.
YANG Peng-fei, YANG Pei-zheng, ZHANG Dong-sheng, et al. Oxidative degradation of nitrobenzene wastewater over $O_3/Fe(II)$ enhanced by high gravity[J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(3): 76-80.
- [21] 魏复盛. 水和废水监测分析方法[M]. 第三版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 422-426.
WEI Fu-sheng. Analytical methods for water and wastewater monitoring[M]. Third Edition. Beijing: China Environmental Science Press, 1989: 422-426.
- [22] DAVID M, PRIEN R D, OLAF D, et al. In situ determination of iron(II) in the anoxic zone of the central Baltic Sea using ferene as spectrophotometric reagent[J]. *Marine Chemistry*, 2012, 130: 21-27.
- [23] MARC P T, VERONICA G M, BANOS M A, et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 47(4): 219-256.
- [24] LEGRINI O, OLIVEROS E, BRAUN A M. Photochemical processes for water treatment[J]. *Chemical Reviews*, 1993, 93(2): 671-698.
- [25] ESPLUGAS S, GIMENEZ J, CONTRERAS S, et al. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation[J]. *Water Research*. 2002, 36(4): 1034-1042.
- [26] JIAO W Z, YANG P F, GAO W Q, et al. Apparent kinetics of the ozone oxidation of nitrobenzene in aqueous solution enhanced by high gravity technology[J]. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 2019, 146: 107690.
- [27] NEUMANN D W, LYNN S. Oxidative absorption of H_2S and O_2 by iron chelate solutions[J]. *American Institute of Chemical Engineers*, 1984, 30(1): 62-69.
- [28] 刘有智. 超重力化工过程与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2009: 2-3.
LIU You-zhi. Chemical Engineering Process and Technology in High Gravity[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2009: 2-3.
- [29] PANDA M, BHOWAL A, DATTA S. Removal of hexavalent chromium by biosorption process in rotating packed bed, *Environ[J]. Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 8460-8466.
- [30] 郑奇, 郭改青, 祁贵生, 等. 不同填料结构旋转床气液换热性能对比[J]. 天然气化工(C1化学与化工), 2018, 43(2): 104-108.
ZHENG Qi, GUO Gai-qing, QI Gui-sheng, et al. Comparative study of heat transfer performance of different types of packing in rotating bed[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2018, 43(2): 104-108.
- [31] 王树楹. 现代填料塔技术指南[M]. 北京: 中国石化出版社, 1998: 242-243.
WANG Shu-ying. Modern technical guidelines for packing tower[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 1998: 242-243.
- [32] 秦月娇, 焦伟洲, 杨鹏飞, 等. 强化臭氧传质的研究进展[J]. 过程工程学报, 2017, 17(2): 420-426.
QIN Yue-jiao, JIAO Wei-zhou, YANG Peng-fei, et al. Research progress of enhancement of ozone mass transfer[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2017, 17(2): 420-426.
- [33] CHEN X, YANG H, AU C, et al. Efficiency and mechanism of pollutant degradation and bromate inhibition by faceted CeO_2 catalyzed ozonation: Experimental and theoretical study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124480
- [34] 蒋胜韬, 祝建中, 管玉江, 等. $Si-FeOOH/H_2O_2$ 类芬顿降解盐酸四环素废水的效能及其机理[J]. 化工学报, 2015, 66(10): 4244-4251.
JIANG Sheng-tao, ZHU Jian-zhong, GAUN Yu-jiang, et al. Degradation and mechanism of tetracycline hydrochloride in wastewater by $Si-FeOOH/H_2O_2$ Fenton-like[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2015, 66(10): 4244-4251.
- [35] 吴叔璇, 韩旭, 夏甫, 等. 草酸改性零价铁活化过硫酸盐降解地下水中 2,4-二硝基甲苯的研究[J]. 环境科学研究, 2022, 35(1): 108-118.
WU Shu-xuan, HAN Xu, XIA Fu, et al. Oxalic acid modified zero valent iron activated persulfate degradation of 2,4-dinitrotoluene in groundwater[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(1): 108-118.
- [36] 王寿艳, 白红娟, 柴春镜, 等. 微生物降解 2,4-二硝基甲苯的研究进展[J]. 现代化工, 2017, 37(11): 43-46.
WU Shou-yan, BAI Hong-juan, CHAI Chun-jing, et al. Research progress in degradation of 2,4-dinitrotoluene by microorganisms[J]. *Modern Chemical Industry*, 2017, 37(11): 43-46.
- [37] 吴勇, 鲍扬, 朱兆连, 等. 河底泥陶粒负载 $Sn-Sb-TiO_2$ 电极处理 2,4-二硝基甲苯废水[J]. 现代化工, 2019, 39(4): 71-74+76.
WU Yong, BAO Yang, ZHU Zhao-lian, et al. Treatment of simulated 2,4-dinitrotoluene wastewater with river sediment ceramsite loaded $Sn-Sb-TiO_2$ electrode[J]. *Modern Chemical Industry*, 2019, 39(4): 71-74+76.

Degradation of Actual Wastewater Containing Dinitrotoluene with $O_3/Fe(II)$ Oxidation Process Enhanced by High Gravity Technology

MIAO Fu-ming, REN Gao-miao, WU Wen-li, SHANG Rui-ze, JING Jia-xin, LIU You-zhi, JIAO Wei-zhou

(Shanxi Province Key Laboratory of Hige-Oriented Chemical Engineering and School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The wastewater generated in the production process of dinitrotoluene(DNT) is characterized by complex composition and difficult biodegradation. In this study, the idea of $O_3/Fe(II)$ oxidation enhanced by high gravity to degrade actual DNT wastewater was proposed. The effect of operating parameters on DNT wastewater removal was studied, and the catalytic mechanism of $O_3/Fe(II)$ oxidation degradation of DNT enhanced by high gravity was revealed. The intermediate products in DNT degradation process were analyzed, and the degradation pathway was speculated. The results showed that the increase of the high gravity factor facilitated the deep degradation of nitro compounds, and the pH of the system affected the direct and indirect oxidation reactions of ozone and the concentration of catalyst $Fe(II)$. Under the conditions of high gravity factor (β) of 40, the $Fe(II)$ concentration of $0.8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, the O_3 concentration of $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, liquid flow (Q_L) of $80\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ and pH of 1.1, 60% of nitro compounds were removed after the reaction for 60 min. Under similar operating conditions, the removal rate of nitro compounds was 18.30% higher than that of the bubbled reactor (BR) $O_3/Fe(II)$ system. The electron paramagnetic resonance spectrum showed the relative peak intensity of 1:2:2:1, indicating the existence of hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$), confirming that the degradation process followed the catalytic mechanism of $\cdot\text{OH}$. The intermediates of DNT degradation in rotating packed bed(RPB) $O_3/Fe(II)$ system mainly include dinitrobenzaldehyde, dinitrobenzoic acid, dinitrobenzene, resorcinol, malonic acid. The degradation pathway of $Fe(II)$ -catalyzed ozonation of dinitrotoluene was speculated.

Key words: high gravity technology; ozone; advanced oxidation; DNT wastewater; degradation pathway

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022150

Grant support: Transformation and Cultivation Projects of Scientific and Technological Achievements in Universities of Shanxi Province Institutions(2020CG040)and Shanxi "1331 Project"(nuc2021-006)

(责编:姜梅)