

文章编号: 1006-9941(2007)03-0281-04

旋转填料床中 O_3/H_2O_2 法处理 TNT 红水

刁金祥, 刘有智, 王 贺, 李 鹏, 康荣灿, 孟晓丽

(中北大学山西省超重力化工工程技术研究中心, 山西 太原 030051)

摘要: 研究了在旋转填料床中 O_3/H_2O_2 法处理 TNT 红水的特性规律。考察了超重力因子 β 、 O_3/H_2O_2 摩尔比、红水初始 pH 值、液气比等因素对红水化学需氧量(COD)去除率的影响。结果表明,随着 pH 值的增大超重力因子 β 对 COD 去除率的影响增大, β 大于 100 后 COD 去除率增大趋势变缓;最佳初始 pH 值为 11 左右; H_2O_2 与 O_3 最优摩尔比为 1 左右;COD 去除率随液气比增大呈先增大后减小的趋势,适宜的液气比为 0.25。

关键词: 化学工程; 旋转填料床; 超重力因子; 臭氧; H_2O_2 ; TNT; 红水

中图分类号: X131.2

文献标识码: A

1 引 言

兵工企业生产的 TNT 碱性废水(俗称“红水”)成分非常复杂,毒性很大,色度及 COD(chemical oxygen demand)值都很高,难以处理。目前,处理该废水的理想方法是采用化学氧化法进行预处理,提高废水的可生物降解性,然后利用生物法降解处理^[1-4]。

化学氧化法中的高级氧化工艺(advanced oxidation processes, AOP)是利用 $\cdot OH$ 氧化分解水中有机污染物的新型氧化除污染技术。 $\cdot OH$ 的标准氧化还原电位高达 $2.80 V^{[5]}$,是目前已知可在水处理应用中的最强的氧化剂^[6],而且 $\cdot OH$ 与水中绝大多数有机物的反应速度常数均在 $10^8 \sim 10^{10} L \cdot M^{-1} \cdot s^{-1}$ 数量级范围^[6,7]。因此,应用 AOP 去除水中高稳定性、难降解的有机污染物往往可以取得优于常规氧化除污染技术的处理效果。目前,AOP 包括光催化、Fenton 试剂、臭氧高级氧化等多种类型,其中 O_3/H_2O_2 被认为是一种比较适用于大型水处理设施的 AOP^[8]。但是,由于 O_3 在水中的溶解度低, O_3 氧化技术受 O_3 从气相到液相传质很大的限制。传统的 O_3 氧化气液反应装置, O_3 利用率低,消耗量大,给企业带来很大的经济负担。

超重力技术是一种新型强化传递过程的技术,单位设备体积的传质效率较传统塔设备可提高 1~2 个数量级^[9]。因此,超重力技术有可能很好地解决 O_3 从气相到液相传质问题,极大提高 O_3 氧化水处理的效率,降低 O_3 的消耗量,减少气液反应设备的体积,从而降低水处理成本。

本实验以 COD 去除率为指标,研究了在旋转填料床中 O_3/H_2O_2 法氧化处理 TNT 红水的效果,为其在工业上的应用提供了实验数据。

2 试验部分

2.1 试验对象

以某化工企业生产的 TNT 红水为研究对象,主要成分为硝基甲苯磺酸钠和其它有机物,并含有微量 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 ,COD 浓度为 $3600 mg \cdot L^{-1}$ 左右,pH 值为 7.4。

2.2 试验设备与试验方法

试验设备主要有:LBC-50W(S)型臭氧发生器(山东绿邦光电设备有限公司),旋转填料床(自制),流量计(余姚市银环流量仪表有限公司),PHS-3C 型精密酸度计,水泵,氧气瓶等。

旋转填料床壳体内径 121 mm,转子内径 40 mm,外径 119 mm,轴向有效高度 35 mm。填料采用不锈钢多孔波纹板^[9,10]。

实验流程如图 1 所示,来自臭氧发生器 10 的 O_3 经防腐流量计 9 计量后进入旋转填料床 1 底部, O_3 气体由旋转填料床底部沿轴向通过填料层,添加了 H_2O_2 的 TNT 红水在液泵 5 的作用下经液体流量计 6 计量后,通过转子中心的液体分布器均匀喷洒在填料层内侧,在离心力作用下沿填料层径向向外侧运动,与 O_3 气体错流接触反应。TNT 红水在旋转填料床中循环处理,反应后的 O_3 气体经尾气处理室 5 利用碘化钾吸收后排空。

试验中根据单位产量由通气时间控制 O_3 投量。每次量取 1.5 L 红水进行试验,每隔 5 min 取一次样测量,取样后用少量 $0.025 mol \cdot L^{-1}$ 的 $Na_2S_2O_3$ 终止水中的氧化反应。

收稿日期: 2006-09-04; 修回日期: 2006-09-29

作者简介: 刁金祥(1980-),男,硕士,从事超重力旋转填料床应用研究。e-mail: djx0404361@163.com

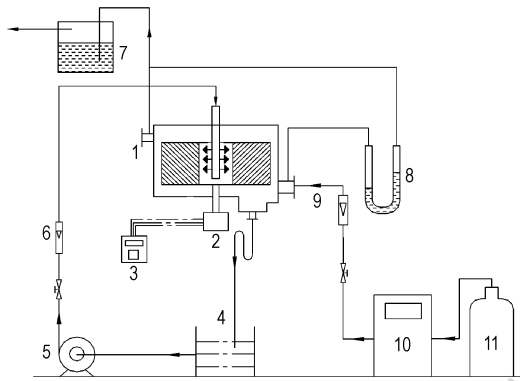


图1 试验流程图

- 1—旋转填料床, 2—电机, 3—变频器, 4—液体贮槽,
5—液泵, 6—液体流量计, 7—尾气处理, 8—压差计,
9—气体流量计, 10—臭氧发生器, 11—氧气瓶

Fig. 1 Diagram of experimental set-up

- 1—rotating packed bed, 2—electromotor, 3—transducer,
4—red-water storage tank, 5—liquid pump, 6—liquid flowmeter,
7—handling of the tail gas, 8—differential pressure meter,
9—gas flowmeter, 10—ozonizer, 11—oxygen cylinder

2.3 分析测试

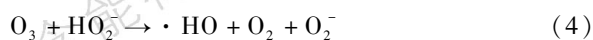
气体流量保持在 $0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, O_3 浓度 $18.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 采用化学碘量法 (CJ/T3028.2-9) 测定。液体流量为 $10 \sim 100 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, 气、液流量用转子流量计测定, 精度 1%。用 PI-168FAMILY 变频器调节转子速度。溶液 pH 值用 PHS-3C 型精密酸度计测定。化学需氧量 (COD) 用 COD 消解装置 (XJ-I 型, 广东省医疗器械厂) 消解后重铬酸钾容量法 (GB/T11914-89) 测定。

$$\text{COD 去除率计算公式: } E = \frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \times 100 \quad (1)$$

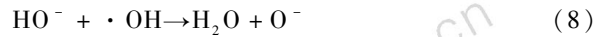
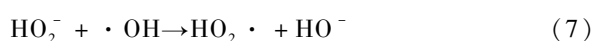
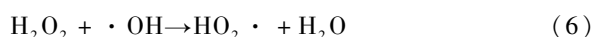
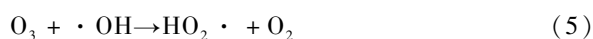
式中, E 为 COD 去除率; C_{in} 为液体入口的 COD 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_{out} 为液体出口的 COD 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3 氧化机理

文献[10]研究表明, O_3 在碱性溶液中及在 H_2O_2 水中部分分解产生的 HO_2^- 离子, 是 $\cdot\text{OH}$ 自由基反应的引发剂, 反应机理如下:



产生的 $\cdot\text{OH}$ 进一步与 O_3 、 H_2O_2 、 HO_2^- 、 HO^- 等反应:



O_3 和 $\cdot\text{OH}$ 与有机污染物反应:



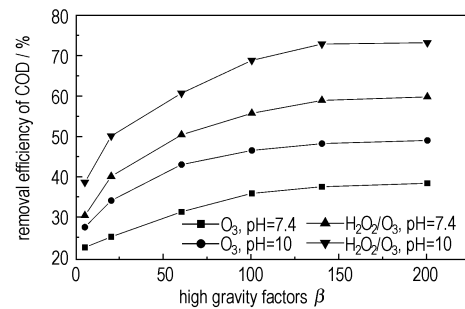
式中, P 为有机物; r 为反应计量比; Q_s 、 R_s 为反应产物。

$\cdot\text{OH}$ 自由基氧化性强于 O_3 。式(11)对污染物不具有选择性, 可直接将有机物氧化成二氧化碳、水和矿物盐, 反应速率及反应的完全性优于式(10)。

4 试验结果分析

4.1 超重力因子 β 对 COD 去除率的影响

用变频器调节转子转速来调节超重力因子 β , 在旋转填料床中分别采用 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 和单独 O_3 循环处理, 液体流量 $60 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, 处理时间为 30 min。每隔 5 min 投加 0.44 g H_2O_2 (H_2O_2 与 O_3 摩尔比 1:1)。COD 的去除效果如图 2 所示。

图2 超重力因子 β 对 COD 去除率的影响Fig. 2 Effects of high gravity factors β on removal efficiency of COD

从图 2 可以看出, 随着超重力因子 β 的增加, COD 去除率呈增大趋势。超重力因子 β 从 5 增加到 200, pH 值为 7.4 时, 单独使用臭氧氧化处理, COD 去除率从 22.5% 增加到 38.4%, 使用 H_2O_2 催化臭氧处理, COD 去除率从 30.4% 增加到 59.8%; pH 值为 10 时, 单独使用臭氧氧化处理, COD 去除率从 27.5% 增加到 49%, 使用 H_2O_2 催化臭氧处理, COD 去除率从 38.6% 增加到 73.2%。

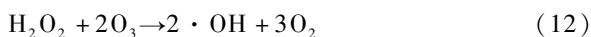
可见, 增加 pH 值和添加 H_2O_2 , COD 去除率受超重力因子 β 的影响更加明显。这是因为氧化过程受 O_3 从气相到液相传质的限制。随着超重力因子 β 增加, 气液更新速率加快, 传质效率提高; pH 值升高和添加 H_2O_2 , 反应以式(11)为主, 反应速度加快, 传质对反应的限制愈发明显。因此, 超重力技术的高效传质特性可以增强

O₃/H₂O₂ 法氧化处理 TNT 红水的效率。

试验还发现,当超重力因子 β 超过 100 后,COD 去除率升高趋于平缓,这表明气液传质对反应的影响有一上限,适宜的操作条件为超重力因子 β 在 100 左右。

4.2 H₂O₂ 与 O₃ 摩尔比对 COD 去除率的影响

O₃ 与 H₂O₂ 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 的总反应可归纳为:



由式(12)可推知,在纯水中 H₂O₂ 与 O₃ 理论上的最优摩尔比应为 0.5,低于该摩尔比 O₃ 不能有效地转化为 $\cdot\text{OH}$; 高于这个摩尔比 H₂O₂ 则会有剩余。由于 H₂O₂ 分子本身也可与 $\cdot\text{OH}$ 快速反应^[8] ($K = 2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),因此,当反应系统中 H₂O₂ 过量时将捕获大量的 $\cdot\text{OH}$,从而降低 $\cdot\text{OH}$ 对有机物的氧化效率。实际上,水体水质可能很复杂,为多种自由基引发剂与清除剂共存体系,影响 H₂O₂ 与 O₃ 最优摩尔比^[13]。因而,应通过试验来确定处理具体废水时的摩尔比。

在旋转填料床中循环处理 30 min,调节超重力因子 β 为 100,液体流量为 60 L · h⁻¹。每隔 5 min 投加一次 H₂O₂,控制 H₂O₂ 与 O₃ 摩尔比为 0.2,0.5,1.0,1.5,2.0,结果如图 3 所示。

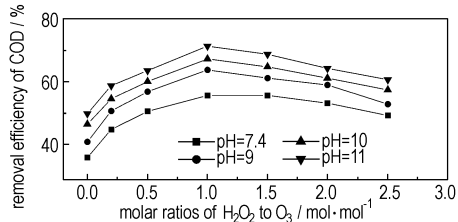


图3 H₂O₂ 与 O₃ 摩尔比对 COD 去除率的影响
Fig. 3 Effects of H₂O₂/O₃ molar ratios on removal efficiency of COD

由图 3 可见,当 H₂O₂ 与 O₃ 摩尔比从 0.2 增加到 1 时,COD 去除率不断升高;当摩尔比从 1 增加到 2.5 时,COD 去除率反而有所下降,其原因可能是 H₂O₂ 与 O₃ 摩尔比过大时,在氧化降解过程中,一方面会生成一些 $\cdot\text{OH}$ 捕获物质(如碳酸盐和碳酸氢盐等),影响甚至终止 $\cdot\text{OH}$ 引发的链反应,降低 COD 去除率;另一方面,过剩的 H₂O₂ 与 $\cdot\text{OH}$ 反应,使系统中的 $\cdot\text{OH}$ 有效浓度下降,影响 COD 的去除率。试验条件下 H₂O₂ 与 O₃ 的最优摩尔比为 1 左右,与文献[2]报道基本一致,表明 H₂O₂ 与 O₃ 的最优摩尔比因不同水质状况而不同。

4.3 pH 值对 COD 去除率的影响

由反应机理可知,O₃ 在碱性溶液中更易生成 $\cdot\text{OH}$,故该试验仅研究碱性条件下 pH 值对 COD 去

除率的影响。用 NaOH 调节红水初始 pH 值至 9、10、11 及 12,H₂O₂ 与 O₃ 摩尔比为 1,超重力因子 β 为 100,液体流量 60 L · h⁻¹ 条件下处理 30 min,COD 去除率如图 4 所示。

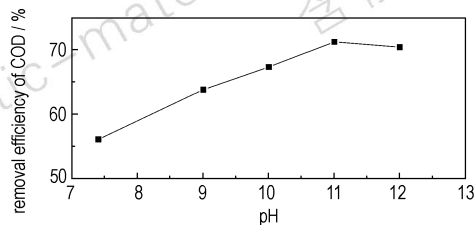


图4 pH 值对 COD 去除率的影响
Fig. 4 Effect of pH value on removal efficiency of COD

由图 4 可见,pH 值对 COD 去除率的影响非常明显,当 pH 值为 7.4 时,COD 去除率为 55.7%;当 pH 值为 11 时,COD 去除率上升到 71.4%;当 pH 值为 12 时,COD 去除率则下降至 70.3%。根据氧化机理,pH 值对链反应中活性基团 HO₂⁻ 的形成有重要作用,高 pH 条件下,反应以式(11)为主,COD 去除速率增大;pH 值过高时,过量的 OH⁻ 会消耗水中的 $\cdot\text{OH}$,HO₂⁻ 会快速离解为较不活泼的 O₂⁻,从而导致 O₃ 利用率下降,COD 去除率下降。试验结果表明,O₃ 氧化处理 TNT 红水的最佳 pH 值为 11 左右。

4.4 液气比对 COD 去除率的影响

固定气量 0.4 m³ · h⁻¹,O₃ 浓度 18.5 mg · L⁻¹,用 NaOH 调节红水初始 pH 值至 11,H₂O₂ 与 O₃ 摩尔比为 1,超重力因子 β 为 100 条件下循环处理 30 min。图 5 说明了液气比对 COD 去除率的影响。

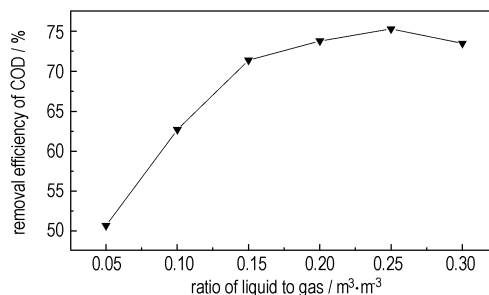


图5 液气比对 COD 去除率的影响
Fig. 5 Effect of ratio of liquid to gas on removal efficiency of COD

COD 去除率随着液气比的增加呈先增大后减小趋势。这是由于液气比较小时,进液量小,单次循环处理效果好,但是总的循环次数少,整体 COD 去除率较低;液气比升高,进液量增大,虽然循环单次处理效果下降,

但是循环次数增多,使得整体 COD 去除率升高;液气比增大到 0.25 以后,COD 去除率急剧下降,这可能是由于进液量太大,液体充满整个床体,使气液传质效率下降的原因所致。试验条件下的最佳液气比在 0.25 左右。

5 结 论

(1) 碱性条件下超重力因子 β 对 COD 去除率的影响更加明显,适宜的超重力因子 β 为 100 左右。

(2) H_2O_2 与 O_3 的最优摩尔比为 1 左右。

(3) 最佳初始 pH 值为 11 左右。

(4) 液气比应控制在 0.25 左右。

参考文献:

- [1] Hankenson Kurt, Schaeffer David J. Microtox assay of trinitrotoluene, diamionitrotoluene and dinitromethylaniline mixtures [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1991, 46(4): 550 - 553.
- [2] 吴耀国,赵大为. TNT 废水的 O_3 氧化处理的试验研究[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 201 - 208.
WU Yao-guo, ZHAO Da-wei. Experimental studies on the degradation of TNT-containing wastewater by ozone oxidation[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 201 - 208.
- [3] 欧阳吉庭,刘晓春,冯长根,等. 臭氧紫外法处理 TNT 水溶液的研究[J]. 北京理工大学学报, 1999, 19(5): 656 - 659.
OUYANG Ji-ting, LIU Xiao-chun, FENG Chang-gen, et al. Ozone-ultraviolet oxidative treatment of TNT in water[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1999, 19(5): 656 - 659.
- [4] 黄俊,周申范. 白腐真菌生物降解 TNT 装药废水的研究[J]. 环境科学与技术, 1999, 3(8): 17 - 19.
HUANG Jun, ZHOU Shen-fan. Study on the biodegradation of TNT packing wastewater by white rot fungi[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 3(8): 17 - 19.
- [5] 储金字,吴春笃,陈万金,等. 臭氧技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [6] Hoigne J. Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters[A]. International Conference Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment[C], Goslar, Germany, 1996. 12 - 15.
- [7] Glaze W H, Kang J W. Advanced oxidation process: Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous material in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semi-batch reactor [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1989, 28: 1573 - 1580.
- [8] Glaze W H, Kang J W. The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation[J]. *Ozone Science & Engineering*, 1987, 9(5): 335 - 352.
- [9] 刁金祥,刘有智,焦伟洲,等. 超重力旋转填料床研究应用进展[J]. 化工生产与技术, 2006, 16(1): 48 - 51.
DIAO Jin-xiang, LIU You-zhi, JIAO Wei-zhou, et al. Research progress on the applications of high-gravity rotating packed bed[J]. *Chemical Production and Technology*, 2006, 16(1): 48 - 51.
- [10] 陈英,李艳莉,钟理. 苯酚液相臭氧氧化和复合氧化反应动力学[J]. 上海环境科学, 2002, 21(1): 5 - 14.
CHEN Ying, LI Yan-li, ZHONG Li. Kinetics of oxidation of phenol in solutions containing ozong with or without hydrogen peroxide [J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2002, 21(1): 5 - 14.
- [11] 焦伟洲,刘有智,刁金祥,等. 多孔波纹板错流旋转床流体力学性能研究[J]. 化工进展, 2005, 24(10): 1162 - 1164.
JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, DIAO Jin-xiang, et al. Hydrodynamic characteristics of cross-flow rotating bed with protruded ripple plate packing[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2005, 24(10): 1162 - 1164.
- [12] 焦伟洲,刘有智,刁金祥,等. 多孔波纹板错流旋转床的传质性能[J]. 化工进展, 2006, 25(2): 209 - 212.
JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, DIAO Jin-xiang, et al. Mass-transfer characteristics of cross-flow rotating bed with protruded ripple plate packing[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2006, 25(2): 209 - 212.
- [13] 马军,石枫华. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化工艺去除水中硝基苯的研究[J]. 环境科学, 2002, 23(5): 67 - 71.
MA Jun, SHI Feng-hua. Study on removal of nitrobenzene in water by $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. *Environmental Science*, 2002, 23(5): 67 - 71.

$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ Oxidative Treatment of TNT Red-Water in a Rotating Packed Bed

DIAO Jin-xiang, LIU You-zhi, WANG He, LI Peng, KANG Rong-can, MENG Xiao-li

(Research Center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The specific property of the $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ oxidative treatment of TNT red-water in a rotating packed bed was investigated. The experiments were carried out to examine the effect of various operating variables, such as high gravity factors β , the molar ratios of H_2O_2 to O_3 , initial pH value of red-water and ratio of liquid to gas on the removal efficiency of COD in red-water. The results show that the effect of high gravity factors on the removal efficiency of COD in red-water increases with increasing of initial pH value of red-water. However, the effect is not obvious as high gravity factors are higher than 100. And the removal efficiency of COD increases with increasing of ratio of liquid to gas, then decreases with increasing of ratio of liquid to gas. The optimum process conditions are found when the initial pH value is about 11, the molar ratio of H_2O_2 to O_3 is about 1, and the ratio of liquid to gas is about 0.25.

Key words: chemical engineering; rotating packed bed; high gravity factor; ozone; H_2O_2 ; TNT; red-water