

文章编号:1006-9941(2022)10-1069-12

超重力强化处理硝基苯类废水的研究进展

刘洋,焦纬洲,刘有智

(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: 硝基苯类化合物广泛存在于火炸药、石化、染料等行业,在其生产过程中产生大量硝基苯类废水,因其结构稳定、毒性大、可生化性差等特点备受广大科技工作者关注。传统废水处理方法存在传质受限、处理效率低等问题,利用超重力技术强化处理硝基苯类废水成为一种新的颇具潜力的方法。本文综述了超重力强化物理法、还原法、臭氧高级氧化法等处理硝基苯类废水方法研究进展,包括强化传质过程、材料制备、催化降解等方面,并对超重力强化处理硝基苯类废水放大过程中应关注的关键问题以及今后对优化结构、延长液体停留时间的研究方向进行了阐述和展望。

关键词: 超重力;传质;臭氧;还原;硝基苯废水

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022197

0 引言

硝基苯类化合物作为一种重要化工合成中间体,广泛用于炸药、石化、染料等领域^[1]。常见的硝基苯类化合物包括梯恩梯(TNT, 2,4,6-三硝基甲苯)、地恩梯(DNT, 2,4-二硝基甲苯)以及硝基苯(NB, C₆H₅NO₂)等,硝基苯类化合物中硝基具有共轭效应,使得苯环结构稳定,难以生化降解^[2],产生的废水具有三致效应,若不经处理直接排放,会对环境造成重大污染。硝基苯已被我国和美国列为优先控制污染物之一^[3],工业废水中硝基苯的排放标准为:排放废水硝基化合物浓度 $\leq 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其中一级排放标准 $\leq 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;二级排放标准 $\leq 3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;三级排放标准 $\leq 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[4-5]。

硝基苯废水的处理方法主要包括物理法、还原法以及高级氧化法等^[6-8],这些方法在处理废水过程中,存在相间传质受限、混合效率低等问题,导致废水的处

理效果差、成本高、时间长,难以达到工业废水排放要求^[9-10]。故需要研发新技术来提高硝基苯类废水的处理效能,其中超重力技术因具有良好的传质效率和微观混合性能引起关注,利用超重力设备中高速旋转填料产生的剪切力将液体破碎为液丝、液膜、液滴,能够大大增强相间的微观混合、增强传质过程,实现对废水高效快速的处理。为此,本文,对超重力强化各处理方法进行了总结,综述了各方法的原理与研究现状,旨在对硝基苯类废水处理过程中的传质和反应提供理论基础和技术参考。

1 超重力技术

超重力技术^[11-13]作为一种化工过程强化技术,由高速旋转产生的离心力场模拟超重力场,将这种特殊设计的旋转设备称为超重力装置或旋转填料床(RPB, Rotating Packed Bed),其结构如图1所示,工作原理为:液体由进液口进入RPB中,经液体分布器喷洒到填料内部,转子通过电机获得动力,带动填料高速旋转,产生的巨大剪切力将液体切割为粒径细微的液丝、液滴,液体与填料持续碰撞,在离心力的作用下液体沿着填料内隙流向填料外缘后由出液口排出。气体则由进气口进入,在一定压力下沿填料外缘进入填料内,再由出气口排出。在此过程中,液体多次碰撞、凝并和再

收稿日期: 2022-07-23; 修回日期: 2022-08-28

网络出版日期: 2022-09-09

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: 刘洋(1996-),女,博士研究生,主要从事超重力强化水体污染物控制。e-mail: 1966129664@qq.com

通信联系人: 焦纬洲(1981-),男,教授,主要从事超重力强化多相流传质与化学反应研究。e-mail: zbdxjwz@nuc.edu.cn

引用本文: 刘洋,焦纬洲,刘有智. 超重力强化处理硝基苯类废水的研究进展[J]. 含能材料, 2022, 30(10):1069-1080.

LIU Yang, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi. Research Progress of High Gravity Enhanced Nitrobenzene Wastewater Degradation[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(10):1069-1080.

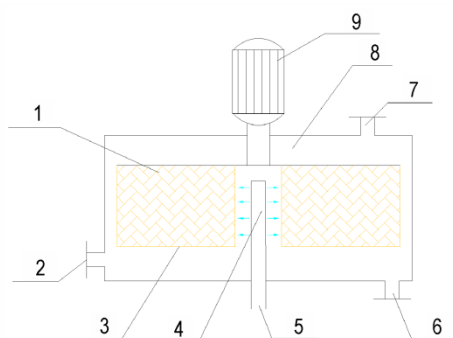


图1 旋转填料床结构示意图^[18]

1—填料, 2—进气口, 3—转子, 4—液体分布器, 5—进液口, 6—出液口, 7—出气口, 8—壳体, 9—电机

Fig.1 Schematic diagram of high gravity rotating packed bed^[18]

1—packing, 2—air inlet, 3—rotor, 4—liquid distributor, 5—liquid inlet, 6—liquid outlet, 7—air outlet, 8—shell, 9—electric motor

分散, 湍动程度大大增强, 气相和液相在填料内发生充分接触, 气液相界面积增大、表面更新速率加快、传质和混合过程得到强化。与传统塔设备相比, RPB的传递系数提高了1~3个数量级。超重力技术具有传质速率高、反应时间短、通用性强、易操作等优点, 已广泛应用于吸收、精馏、解吸和废水处理等领域^[14-17]。

RPB最初是基于气液强化传质, 适用于气液两相或气液固三相体系, 随着超重力技术的发展, 研究领域逐步延伸到液液体系的强化传质与反应过程。中北大学刘有智教授^[19]将撞击流理论与RPB相结合, 提出了一种新型超重力装置——撞击流-旋转填料床 (IS-RPB, Impinging Stream-Rotating Packed Bed) 用来强化液液相间传递与混合, 其结构如图2所示, 工作原理为: 两股液体分别从进液管进入IS-RPB, 在喷嘴处喷出形成射流并相向撞击, 形成垂直于射流方向的圆(扇)形薄雾面, 完成初步混合反应。撞击雾面边缘进入RPB的填料内, 流体沿填料内隙向填料外缘流动, 期间液体受剪切力的作用经历多次分散、凝并再分散, 完成均匀混合, 最后液体被甩至壳体上在重力作用下由出液口排出。在此过程中, 液液两相利用撞击流的强混特性使相间充分接触混合, 并在离心力的作用下通过不断更新的相界面达到完全分散的效果, 极大强化了传质速率以及微观混合。撞击流与RPB的相耦合, 使混合较差的撞击雾面边缘在旋转填料作用下得到强化混合, 解决了RPB中液体初始分布不均的问题, IS-RPB将超重力技术由强化气-液过程拓展至反应、萃取、乳化以及纳米材料制备等液-液过程^[20-22]。

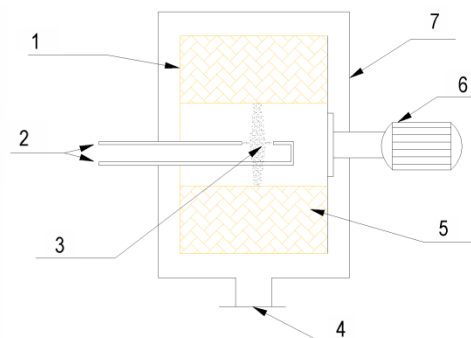


图2 撞击流-旋转填料床结构示意图^[18]

1—圆环形转子, 2—进液管, 3—撞击流结构, 4—出液口, 5—填料, 6—电机, 7—壳体

Fig.2 Schematic diagram of impinging stream-rotating packed bed^[18]

1—circular row rotor, 2—liquid inlet tube, 3—impingement flow structure, 4—liquid outlet, 5—packing, 6—electric motor, 7—shell

2 超重力强化处理硝基苯类废水

2.1 超重力强化物理法处理高浓度硝基苯废水

废水处理的主要方法有物理法、生物法以及化学法, 在处理高浓度硝基苯废水($>500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时, 由于硝基苯结构稳定难生物降解, 使用生物法处理效果不佳, 而使用化学法处理高浓度废水成本较高, 故一般先采用物理法处理, 这样既可以降低废水中硝基苯的浓度, 便于后续工艺的处理, 还可以对硝基苯进行回收, 实现资源的最大化利用。常规物理法相间传质受限, 使用超重力技术可以弥补物理法在传质过程中推动力不足的问题, 强化传质, 提高处理效率。常用的超重力强化物理法包括超重力强化空气吹脱法与超重力强化萃取法。

2.1.1 超重力强化空气吹脱法

吹脱法是指在废水中通入空气, 将水体中的硝基苯从液相转移到气相中, 进而对硝基苯进行回收处理的方法, 其过程属于传质过程^[23-24]。传统塔设备流体湍动程度小, 相间传质受限, 一般采用提高气体速度的方法来促进流体流动, 但速度提高有限, 吹脱率提高不明显^[25]。

以RPB为吹脱设备来提高相间湍流程度提高传质, 不仅能够加快吹脱进程, 还可以降低能耗, 减少运行费用。俸志荣等^[26]首次采用超重力吹脱工艺处理硝基苯废水, 结果表明, 在超重力因子 $\beta=80$ 、液体流量 $Q_L=20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 、气体流量 $Q_G=20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 的条件下, 吹脱10次后硝基苯浓度由 $551.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,

吹脱率为 85.2%，普通填料床中吹脱率仅为 52.1%，说明在超重力场中气相和液相充分接触，极大地提高了传质比表面积，强化了气液传质，有利于硝基苯的吹脱。

超重力技术强化空气吹脱法可有效提高对高浓度硝基苯废水的处理效率，显著降低后续处理成本，但使用过程中要综合考虑吹脱次数对硝基苯的去除率与能耗的关系，探索新工艺以及与之相匹配的工艺条件，充分发挥超重力技术的优势，更加经济有效的处理硝基苯废水。

2.1.2 超重力强化萃取法

萃取法是利用有机物在不同溶剂中的溶解度不同，使用萃取剂把硝基苯从溶液中提取出来的方法。祁贵生等^[27-28]对 IS-RPB 萃取传质性能与微观混合效果的关系进行了研究，发现萃取级效率受萃取器提供的混合程度影响，混合程度增加，级效率随之增大。在萃取过程中，传统的萃取器液体流动速度慢，传质推动力不足，萃取效率低^[29]，而 IS-RPB 作为萃取器能够增强微观混合、增大传质推动力，可以有效提高萃取效率。

Yang 等^[30]以环己烷为萃取剂，IS-RPB 为萃取器来处理高浓度硝基苯废水 ($1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)，工艺流程如图 3 所示。在反应温度 $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=6.4$ 、 $Q_L=50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 、撞击初速 $v_0=7.88 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、相比 ($V_{\text{油}}:V_{\text{水}}$)= $1:1$ 、转速 $n=400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下，IS-RPB 中硝基苯去除率和萃取级效率分别可达 94.93% 和 99.99%，硝基苯浓度从 $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至 $76.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。以再生后的环己

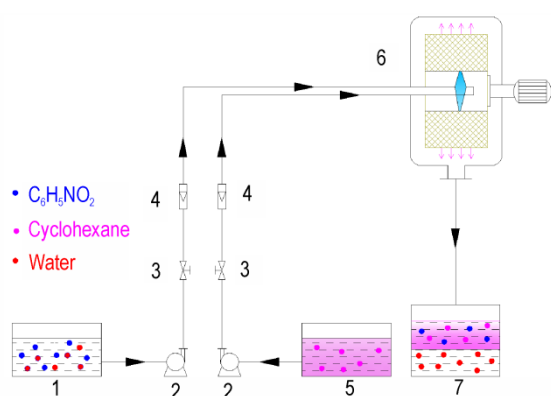


图 3 IS-RPB 萃取硝基苯废水工艺流程图^[30]

1—硝基苯溶液储液槽，2—离心泵，3—阀门，4—转子流量计，5—环己烷储液槽，6—IS-RPB，7—混合液储液槽

Fig.3 Process flow diagram for IS-RPB extraction of nitrobenzene wastewater^[30]

1—nitrobenzene solution tank, 2—pump, 3—valve, 4—rotameter, 5—cyclohexane tank, 6—IS-RPB, 7—intermixture tank

烷作为萃取剂处理硝基苯废水，再生 30 次后，一级萃取去除率仍可达 92.11%，表明环己烷作为萃取剂时可重复利用性高，萃取效果好，有效实现了资源回用。实验条件相同时，对比撞击流和 RPB，IS-RPB 中硝基苯去除率提高了 1.9%~17.05%，萃取级效率提高了 2%~15.96%，IS-RPB 通过 RPB 与撞击雾面边缘相耦合，消除了撞击流混合边缘效应，混合效果明显提高，液液两相接触面积增大，传质推动力增加，萃取反应后硝基苯浓度明显降低，有利于后续工艺的进一步处理。

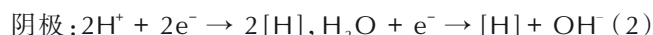
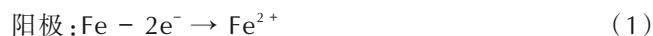
萃取效果的好坏取决于萃取剂与萃取器的选择，利用超重力技术强大的微观混合效果极大强化了液液传质，提高了萃取效果。在实际废水中，除了硝基苯类化合物，还有其他的复杂成分，因此在以后的研究中要针对不同废水选择合适的萃取剂，考察萃取剂在处理废水过程中对有机物的通用性以及对于不同萃取器的适用性。

2.2 超重力技术强化还原法处理硝基苯废水

硝基作为强吸电子基团，会降低苯环电子云密度使其钝化，这使得硝基苯类化合物化学性质稳定，大多数氧化剂很难直接降解。而还原法能够将硝基苯类化合物苯环上难降解的硝基还原为易降解的氨基，活化苯环，以便于下一步的氧化降解工艺^[31]。目前研究较多的还原法主要包括铁碳微电解法和零价铁法。

2.2.1 超重力强化铁碳微电解法

铁碳微电解法是利用废铁屑与活性炭颗粒在电解质溶液中形成原电池反应来处理废水，利用反应中生成的 Fe^{2+} 和 $[\text{H}]$ 还原硝基苯，达到以废治废的目的。其中活性炭的加入可以加速废铁屑还原硝基苯的电子传递过程，大大提高了废铁屑的还原效率。主要反应机理^[32]为式 (1)~(3)：



刘文丽等^[33]采用铁碳微电解法处理 DNT 生产废水，通过对比观察微电解前后的铁碳表面的扫描电子显微镜 (SEM) 图发现，铁和碳的表面被絮状物和片状晶体覆盖，抑制了微电解反应，在实际应用过程中，存在铁碳填料易钝化、难连续可用的问题。焦纬洲等^[34]利用超重力技术能够提高传质、加快微元表面更新速率的优势，提出超重力强化铁碳微电解与催化臭氧氧化法相耦合的工艺体系来处理硝基苯废水。在 RPB 中连续处理 4 批废水，铁碳填料对硝基化合物的去除率保持在 68% 左右，而在传统搅拌反应器 (STR) 中，随

随着连续使用的次数增加,硝基化合物的去除率由57%降至38%。铁碳填料对硝基化合物的去除率在RPB中明显高于STR,超重力场中高速旋转可实现铁碳填料的再生,提高铁碳填料连续可用时间。向RPB中通入 O_3 ,利用铁碳微电解还原硝基苯反应后生成的 Fe^{2+} 催化臭氧形成RPB- Fe^{2+}/O_3 体系进一步氧化降解硝基苯废水,废水中总有机碳含量(TOC)去除率可达83%,相比于传统曝气反应装置(BR),其TOC去除率提高了57.1%。在超重力环境中可以保证铁碳微电解高反应速率,有效缓解铁碳填料失活的问题,提高对废水的处理能力。

采用铁碳微电解法作为预处理手段处理硝基苯废水,将难降解的硝基苯类化合物还原为易降解的苯胺,降低了后续氧化处理的难度,但使用的废铁屑粒径通常为毫米级以上的大颗粒,比表面积小,还原活性低。

2.2.2 超重力强化零价铁法

零价铁(ZVI)还原电位为 -0.44 V ,使用ZVI可以将硝基苯类化合物中的硝基还原为氨基,增加苯环活性,使得硝基化合物易被氧化或生化降解^[35]。一般零价铁粒径为微米级,随着纳米技术的发展,纳米级零价铁(nZVI)因尺寸更小、比表面积更大、反应活性更高得到越来越多的研究与应用。nZVI成核时间约为 1 ms ,利用STR制备纳米材料,微观混合时间为 $5\sim 50\text{ ms}$,远大于其成核时间,致使原料混合不均匀,制备出的纳米颗粒粒径大小不一、易团聚,制备过程冗长,不利于工艺放大^[36]。而IS-RPB微观混合时间低于 0.1 ms ,在超重力环境下制备nZVI的微观混合时间低于成核时间,可以实现均匀成核,制备出粒径分布较窄的纳米颗粒^[37]。

一般而言,制备出的nZVI还需经过洗涤、分离、干燥等步骤才能进行使用,过程较为繁琐,且nZVI在干燥、储存过程中会发生氧化,处理废水时活性降低,影响硝基苯的还原效率。基于此,Jiao等^[38-39]提出在IS-RPB中制备nZVI并同步处理硝基苯废水,即用硝基苯废水来配置溶液制备nZVI,进而来还原硝基苯废水,将多步工艺变成一步,避免产生新的废水,达到“以废治废”的目的。对制备的nZVI进行SEM表征(图4),nZVI颗粒分布均匀,形貌相近呈球形,粒径范围在 $10\sim 20\text{ nm}$ 内。相同条件下利用STR和超重力技术分别制备nZVI并还原硝基苯(制备与还原为两个独立体系),硝基苯完全去除时,与IS-RPB相对比STR和RPB分别增加了49.6%和37.0%的耗铁量,利用IS-RPB能够更为有效地强化相间微观混合,满足快速成核反应

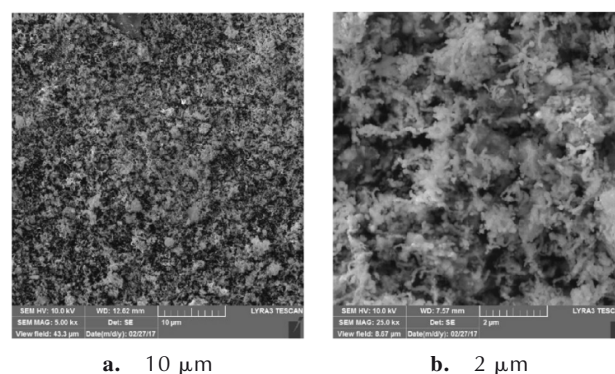


图4 nZVI的SEM表征图^[39]

Fig.4 SEM images of nZVI^[39]

的混合要求,制备出比表面积大,具有更多活性位点的nZVI,提高对废水的处理效率。

Qiao等^[40]首先利用IS-RPB制备出粒径小、分散均匀的nZVI用于还原硝基苯,加入过硫酸盐形成nZVI- $Na_2S_2O_8$ 连续运行体系,通过原位活化过硫酸盐生成具有强氧化性的 $\cdot SO_4^-$,实现对酸性硝基苯废水的降解和矿化。反应 30 min 硝基苯降解率达到100%,TOC去除率达到49.25%。而单独nZVI还原、nZVI- $Na_2S_2O_8$ 还原氧化体系对硝基苯降解率为100%和88.53%,对TOC的去除率为0.63%和35.24%。区别于单独零价铁以及nZVI- $Na_2S_2O_8$ 还原氧化体系,nZVI- $Na_2S_2O_8$ 连续运行体系中,nZVI先将硝基苯完全还原为苯胺,同时nZVI逐渐释放出 Fe^{2+} ,活化 $Na_2S_2O_8$ 生成 $\cdot SO_4^-$,进一步氧化降解苯胺,对应矿化效果更好,其反应机理如图5所示。

利用IS-RPB提高液液接触强化微观混合的特性,可制备出性能更优、分散性更好的nZVI。而将nZVI的制备与nZVI还原硝基苯相耦合,利用超重力技术制备nZVI并同步处理硝基苯废水,将多步变一步,极大

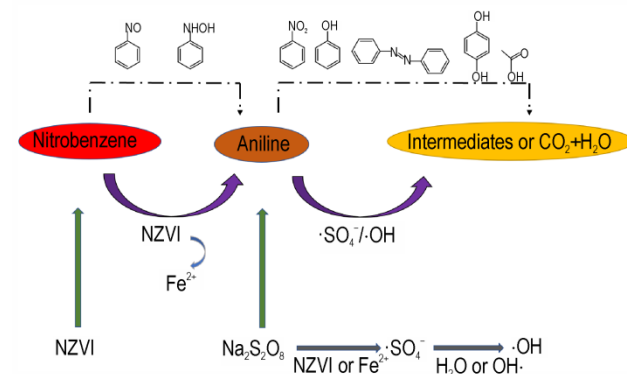


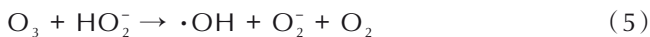
图5 nZVI- $Na_2S_2O_8$ 连续体系降解硝基苯反应机理^[40]

Fig.5 Reaction mechanism for the degradation of nitrobenzene by sequential nZVI- $Na_2S_2O_8$ ^[40]

简化了工艺流程,为nZVI的放大生产以及对大规模含硝基苯类废水的处理提供一定的技术支撑。

2.3 超重力强化臭氧高级氧化法处理硝基苯废水

臭氧高级氧化法是化学法的一种,其具有氧化能力强、操作简单等优势,是一种有效的降解有机污染物处理技术,被广泛应用于硝基苯废水处理领域^[2]。臭氧(O₃)作为一种强氧化剂($E^0=2.07\text{ V}$)^[41],主要靠2种途径——直接氧化和间接氧化来降解硝基苯废水。O₃直接氧化是直接以氧分子形式与有机物发生反应,选择性高、反应速率低($K_{\text{O}_3,\text{NB}}=(0.09\pm 0.02)\text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)、降解能力有限,在实际应用中受到一定的限制;而间接氧化是O₃在一定条件下通过分解生成·OH($E^0=2.80\text{ V}$)与有机物发生反应,反应速率快($K_{\text{OH},\text{NB}}=2.2\times 10^8\text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)且无选择性^[42-43],其反应机理如式(4)、(5)所示:



由式(4)可知,OH⁻是O₃发生分解的引发剂,故在碱性环境下有利于O₃分解产生·OH。研究发现^[44],增加处理时间、升高温度、提高废水pH值、加大O₃投加量均有助于增强对硝基苯废水的处理效果,在相同的氧化条件下,水中剩余O₃浓度越低,硝基类化合物去除率越高。

O₃氧化技术具有反应迅速、反应后无二次污染等特点,但O₃水溶性差,在溶液中自分解产生·OH的产率仅为15%~30%,致使其利用率低,难以将硝基苯化合物完全矿化^[45-46]。使用超重力技术能够大大增加O₃与液相的接触面积,提高O₃气液相界面的传质速率,增加溶液中O₃浓度,加速O₃分解产生更多·OH,提高反应速率,进而有效降解废水中的有机污染物。

O₃从气相到液相的传递过程属于液膜控制过程,O₃在水中的传质速率方程式为^[47]:

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_l a([\text{O}_3]^* - [\text{O}_3]) - k_c[\text{O}_3] \quad (i)$$

式中, $d[\text{O}_3]/dt$ 为O₃在水中的积累量, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; k_l 为液相传质系数, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; k_c 为O₃分解速率常数, s^{-1} ; a 为体积中气液接触面积, $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$; $[\text{O}_3]^*$ 为O₃在溶液中的饱和浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{O}_3]$ 为O₃在 t 时刻溶液中的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

研究表明^[44],O₃液相传质系数 k_l 随 β 、气相O₃浓度 C_{O_3} 、 Q_L 的增加而增加,随温度、初始pH的增加而下降。由式(i)可知,在RPB中,随着填料高速旋转,液相湍动程度增大、液体微元表面不断更新、气液相间液膜

厚度减小,O₃从气相进入液相的接触面积增大,O₃在水中的溶解量增加。

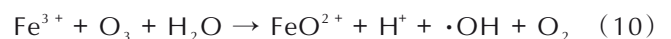
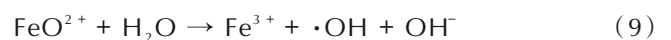
郭亮^[48]通过对比RPB与BR中的 k_l 值发现,前者为后者的2.5倍,证实了超重力技术可以强化O₃由气相到液相的传质过程,提高O₃的利用率。Yang等^[49]发现,RPB中O₃自分解速率常数由 $13.8\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ 增加至 $65.3\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$,增加了3.73倍,O₃的液相平衡浓度可达 $11.54\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而BR中仅为 $4.44\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。利用超重力技术可以有效强化传质过程,使得单位时间内O₃自分解速率加快、在液相中的溶解量增大、·OH的生成量变多,加速对硝基苯的氧化降解反应^[50-51]。

综上,针对O₃传质受限、利用率低的问题,利用超重力技术与O₃氧化法相耦合,可以加速O₃的传质与分解,提高O₃利用率。但值得注意的是,超重力技术仅仅加快了O₃向液相的传质速率,并未加快O₃在溶液中生成·OH的反应速率,单独使用超重力强化臭氧氧化法(RPB-O₃)仍存在O₃直接反应降解、选择性高、无法彻底降解有机污染物的问题。

为提高O₃氧化技术的降解效果,利用超重力技术强化O₃组合工艺处理硝基苯类废水,二者结合可提高O₃的反应速率和气液传质速率,促使O₃分解产生更多的·OH,实现O₃的高效利用。现对RPB强化金属离子催化O₃氧化体系、O₃/H₂O₂、O₃/Fenton、O₃/Na₂S₂O₈以及非均相催化O₃氧化体系各种组合工艺体系分别进行说明。

2.3.1 RPB-O₃/金属离子催化体系

在酸性条件下,利用可溶性金属离子作为催化剂催化O₃分解,能够加速·OH的生成,充分利用溶液中所溶解的O₃,提高氧化效率。常见催化剂包括过渡态金属离子如Cu²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺、Ti⁴⁺以及贵金属离子等。其中Fe²⁺由于价格低廉、来源广泛、催化活性高使其应用较多,Fe²⁺催化O₃产生·OH机理如式(6)~(10)^[52]所示:



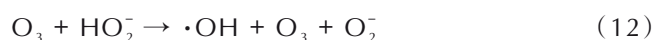
杨鹏飞等^[53]用RPB-O₃/Fe²⁺处理硝基苯废水,在 $\beta=80$ 、初始pH=3.5、 $Q_G=75\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $Q_L=140\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $C_{\text{O}_3}=40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $C_{\text{Fe}^{2+}}=0.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下循环处理40 min,硝基苯去除率和化学需氧量(COD)去除率分别为

99.5%和67.97%,废水中硝基苯浓度为由 $175 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $0.88 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,达国家一级排放标准。相同实验条件下,与 RPB-O_3 相比, $\text{RPB-O}_3/\text{Fe}^{2+}$ 对硝基苯和COD的去除率分别提高了7.1%和27.51%,证实单独 O_3 主要以直接氧化形式降解硝基苯,无法将其完全氧化为无机物,而加入 Fe^{2+} 后 O_3 则以间接氧化形式产生 $\cdot\text{OH}$ 完成对硝基苯的降解,故废水中COD去除率提高;与 $\text{BR-O}_3/\text{Fe}^{2+}$ 工艺相比,该工艺的硝基苯和COD去除率分别提高了27.2%和32.55%。在RPB中液体被高速旋转的填料剪切为液丝、液膜、液滴,增大了气液接触面积、相际界面的更新速率加快、提高了 O_3 的溶解速率,同时增加了 O_3 与催化剂液体微元的碰撞频率,两者混合更加均匀,加速了 O_3 分解产生 $\cdot\text{OH}$,提高对废水的处理效果。

可溶性金属离子催化剂可以均匀地分布在溶液中,催化活性高、反应快,可以考虑探究多种金属离子耦合对酸性硝基苯废水的降解效果。该类型催化剂使用成本低,但处理完废水后会均匀分布于溶液中,存在不易回收、造成二次污染等问题^[54]。

2.3.2 RPB- $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系

$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系反应机理如式(11)、(12)所示^[55], H_2O_2 电离产生 HO_2^- ,作为促进剂催化 O_3 发生分解。 H_2O_2 为二元弱酸,升高pH值有利于 HO_2^- 的生成, O_3 分解速率随之提高,故该体系适合在碱性环境中进行。



通过使用超重力技术来提高 O_3 的溶解量增大水体中 O_3 的浓度,与废水中的 H_2O_2 反应产生协同作用产生更多的 $\cdot\text{OH}$,可以很大程度的提高废水中硝基苯的去除率。郭亮^[56]采用 RPB-O_3 、 $\text{RPB-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 BR-O_3 以及 $\text{BR-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 4种不同组合工艺处理硝基苯类模拟废水,结果表明,在 $\text{RPB-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中,随着pH值的升高, O_3 氧化降解硝基苯类化合物的速率常数 k 从 0.08430 min^{-1} 提高到 0.11008 min^{-1} , $\text{RPB-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺对硝基苯类化合物的去除率高于 $\text{RPB-H}_2\text{O}_2$ 与 RPB-O_3 2种工艺的相加总和。由图6可知, $\text{RPB-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺和 RPB-O_3 工艺对硝基苯的去除率可达90%以上,而 $\text{BR-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺和 BR-O_3 工艺对硝基苯的去除率均不高, $\text{RPB-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺中 O_3 氧化降解速率常数(0.11008 min^{-1})明显高于 $\text{BR-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (0.02231 min^{-1})。

Jiao等^[57]采用响应面法(RSM)建立了 $\text{RPB-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 对硝基苯去除率预测的工艺参数数学模型,结果表明,实验因素贡献率为超重力因子>气相 O_3 浓度>

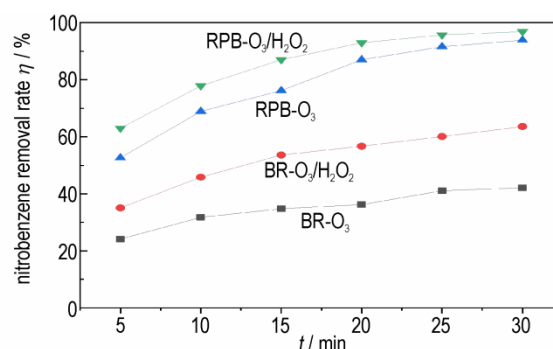


图6 不同组合工艺对硝基苯的去除效果^[56]

Fig.6 The degradation rate of nitrobenzene by different system^[56]

H_2O_2 浓度>液体流速,且 H_2O_2 浓度与 O_3 浓度之间,以及 O_3 浓度和超重力因子之间交互作用明显。在适宜条件下循环处理10 min,硝基苯的去除率可达76.1%,该结果与RSM拟合方程预测值(78.2%)的偏差仅为2.68%,证明了采用RSM拟合方程可用于预测 $\text{RPB-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理硝基苯的去除效率并优化处理条件。

通过在 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中加入过渡金属离子催化剂,可显著提高其氧化效率。Yang等^[58]利用 $\text{RPB-Ti}^{4+}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解酸性硝基苯废水,并与 $\text{RPB-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 进行对比,反应机理如图7所示, O_3 的直接氧化与间接氧化均参与了降解反应,其中以间接反应为主,加入 Ti^{4+} 能够与 H_2O_2 结合生成 $\text{Ti}_2\text{O}_5^{2+}$ 络合物进一步促进 O_3 的分解,最终硝基苯被彻底氧化为 CO_2 、 H_2O 等小分子无机物。在 $\beta=40$ 、初始 $\text{pH}=4.0$ 、 $Q_L=120 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 摩尔比为0.48、 $C_{\text{Ti}^{4+}}=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下循环处理30 min,硝基苯去除率为94.64%,比 $\text{RPB-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 去除率提高了16.84%。

王永红等^[59]以 Mn^{2+} 为催化剂耦合 $\text{RPB-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 高级氧化技术处理酸性硝基苯废水。结果表明,在初

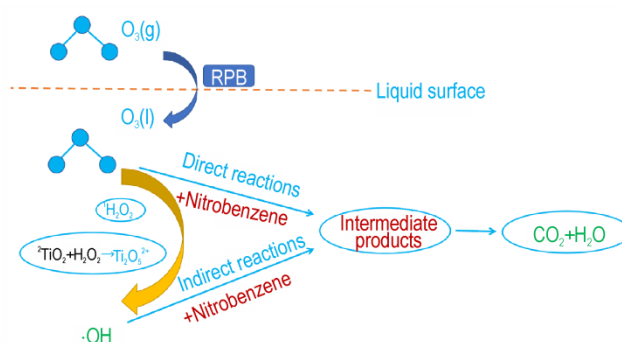


图7 $\text{RPB-Ti}^{4+}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解硝基苯反应机理^[58]

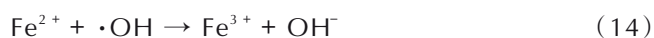
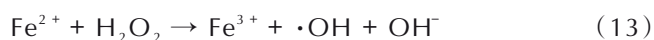
Fig.7 Reaction mechanism for the degradation of nitrobenzene by $\text{RPB-Ti}^{4+}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ^[58]

始 $\text{pH}=2.5$ 、 $\beta=40$ 、 $Q_G=75 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $Q_L=120 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $C_{O_3}=40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $C_{Mn^{2+}}=1.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $C_{H_2O_2}=5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下循环处理 25 min,硝基苯去除率为 99.82%,TOC 去除率为 59.24%,硝基苯浓度从 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $0.27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,达国家一级排放标准。相同操作条件下,相比于 RPB- O_3 / H_2O_2 工艺,添加 Mn^{2+} 使得硝基苯、TOC 去除率分别提高了 21.43%、21.08%,加入 Mn^{2+} 可在溶液中与 O_3 反应生成具有催化活性的新生态二氧化锰,和 H_2O_2 共同催化 O_3 产生更多的 $\cdot\text{OH}$,进而提高硝基苯去除率。

在均相催化氧化体系中,RPB- O_3 / H_2O_2 工艺因反应速率快、可以彻底氧化有机物且反应后无二次污染而受到广泛应用,超重力技术通过强化 O_3 由气相到液相的传质促进了 O_3 在液相中的溶解,加入 H_2O_2 三者耦合提高了 O_3 的利用率、实现对硝基苯废水的高效处理。然而 O_3 / H_2O_2 体系对废水的处理效果受 pH 值的影响较大,在酸性条件下, H_2O_2 会被质子化形成一种稳定的物质,无法催化 O_3 产生 $\cdot\text{OH}$,氧化效率降低。

2.3.3 RPB- O_3 /Fenton 体系

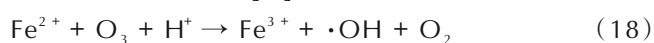
Fenton 氧化法的实质是在酸性条件下利用 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 发生链式反应,生成氧化性更强的 $\cdot\text{OH}$ 进攻有机污染物,其降解为 CO_2 、 H_2O 和其他矿物盐。其主要反应机理^[60]如式(13)~(17)所示:



当有机物 RH 存在, $\cdot\text{OH}$ 与 RH 反应产生新自由基 $R\cdot$,进而发生如下反应,生成的 Fe^{2+} 继续进行链式反应。



Fenton 体系中, Fe^{2+} 会反应消耗 $\cdot\text{OH}$,使得 H_2O_2 的利用率降低,而 H_2O_2 与 Fe^{2+} 均可作为催化剂促进 O_3 分解,将 Fenton 与 O_3 氧化法相耦合,通过协同作用同时提高 H_2O_2 与 O_3 的利用率,产生更多的 $\cdot\text{OH}$ ^[61], O_3 与溶液中的 Fe^{2+} 和 H_2O_2 反应如下:



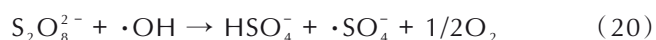
由反应式(18)、(19)可知, O_3 /Fenton 体系中产生 $\cdot\text{OH}$ 的速率与 O_3 向水体中溶解的传质速率成正比,因此提出采用超重力法来强化 O_3 /Fenton 体系,利用三者的共同作用对废水进行深度处理。

杨鹏飞等^[62]利用 RPB- O_3 /Fenton 法处理 1 L 初始浓度为 $175 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝基苯废水,并与 RPB-Fenton、RPB- O_3 、BR- O_3 /Fenton 3 种工艺进行了对比。在 $\beta=80$ 、 $\text{pH}=4.5$ 、 $Q_G=75 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $C_{O_3}=40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $Q_L=140 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 Fe^{2+} 总投加量 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $n(H_2O_2):n(Fe^{2+})=5$ 的条件下,分 3 次投加 Fenton 试剂循环处理 40 min,硝基苯废水去除率和 COD 去除率分别为 99.6% 和 87.6%,处理后的硝基苯浓度仅为 $0.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,COD 值为 $33.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。相同条件下 RPB- O_3 /Fenton 法与 RPB-Fenton 法相比,硝基苯去除率和 COD 去除率分别提高了 36.3% 和 4.5%,与 RPB- O_3 法相比分别提高了 7.2% 和 47.1%,与 BR- O_3 /Fenton 法相比分别提高了 11.3% 和 47.8%。三种体系中,RPB- O_3 /Fenton 法在较短时间内达到最好的处理效果,节省了电耗与 O_3 投加量。

RPB- O_3 /Fenton 体系中,超重力技术有效强化了 O_3 /Fenton 体系传质过程, Fe^{2+} 和 H_2O_2 共同作为催化体系促进 O_3 分解,多种技术共同强化生成更多的 $\cdot\text{OH}$,提高对废水的降解效率,其反应条件温和,操作简单,然而 Fenton 试剂对于 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的物料比例要求较高, H_2O_2 投加过量会造成大量微生物失活, Fe^{2+} 过量则导致处理后的废水 COD 值增大,在处理完成后还会生成大量铁泥造成二次污染。

2.3.4 RPB- O_3 / $Na_2S_2O_8$ 体系

过硫酸盐高级氧化法因能够高效降解有机污染物而逐渐引起关注^[63],与 $\cdot\text{OH}$ 相比, $\cdot\text{SO}_4^-$ 具有更高的氧化电位($E^0=2.5\sim 3.1 \text{ V}$),半衰期长,对含有不饱和键或芳香环的有机污染物有更高的选择性和氧化效率^[64]。由于过硫酸盐性质较稳定,需要经过一定条件(如加热、UV、微波、 O_3 、电等^[65-69])来激活过硫酸盐形成硫酸根($\cdot\text{SO}_4^-$)。对于 O_3 / $Na_2S_2O_8$ 体系,当 O_3 溶于过硫酸盐溶液中时,不但会促进 O_3 迅速产生更多的 $\cdot\text{OH}$,同时能活化 $S_2O_8^{2-}$ 产生 $\cdot\text{SO}_4^-$ (式(20)),强化对有机物的降解能力^[70]。



使用 O_3 激活 $Na_2S_2O_8$ 处理硝基苯废水,反应的控制步骤为 O_3 的气液传质,普通曝气反应器中 O_3 溶解度低,传质受限,导致过硫酸盐活化程度低,体系氧化效率不高,Qiao 等^[71]利用超重力技术强化 O_3 / $Na_2S_2O_8$ 氧化降解硝基苯废水,在最优工艺条件下处理 30 min 后,RPB- O_3 / $Na_2S_2O_8$ 体系中硝基苯的降解率为 90.59%。与 BR- O_3 / $Na_2S_2O_8$ 工艺相比,硝基苯降解率提高了 19.15%,使用超重力强化 O_3 / $Na_2S_2O_8$ 处理含

硝基苯废水,超重力场增加了液体微元的扩散速率,分子间碰撞几率增加,对比常规条件下更有利于硝基苯废水的深度处理。与 RPB-O₃ 和 RPB-Na₂S₂O₈ 相比, RPB-O₃/Na₂S₂O₈ 对硝基苯的去除率分别提高了 21.15% 和 63.45%,证明未经活化的 S₂O₈²⁻ (E⁰=2.01 V) 较为稳定,氧化降解硝基苯能力较弱,利用 O₃ 分解产生的 ·OH 可有效活化过硫酸盐,产生更多 ·SO₄⁻,由 2 种具有强氧化作用的自由基共同完成对硝基苯废水的高效降解。RPB-O₃/Na₂S₂O₈ 对硝基苯的反应降解历程如图 8 所示。

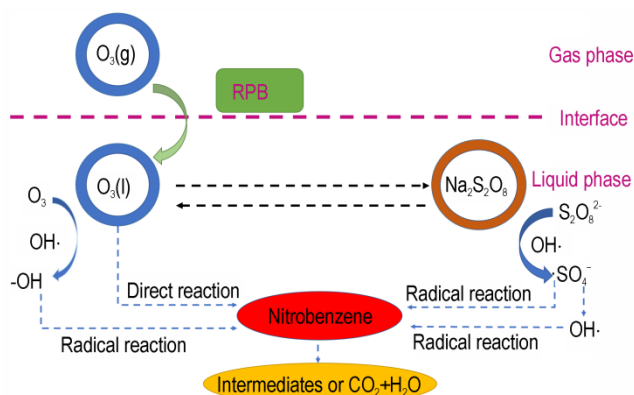


图 8 RPB-O₃/Na₂S₂O₈ 降解硝基苯反应机理^[71]

Fig. 8 Reaction mechanism for the degradation of nitrobenzene by RPB-O₃/Na₂S₂O₈^[71]

RPB-O₃/Na₂S₂O₈ 体系利用 RPB 提高 O₃ 传质,增加液体中 O₃ 浓度,分解产生更多 ·OH,进而促进对过硫酸盐的活化作用,产生的 ·SO₄⁻ 与 ·OH 共同氧化,促进了硝基苯的降解进程。但使用过硫酸盐处理废水后溶液中会有 SO₄²⁻ 残留,排放到地下水后积累到一定的量会对人体及环境产生危害,在废水处理完成后应考虑对 ·SO₄⁻ 的处理回收问题。

2.3.5 RPB-非均相催化 O₃ 氧化体系

可溶性金属离子催化剂在水中易流失造成资源浪费,增加了运行成本,而非均相催化 O₃ 技术中催化剂以固体形式存在,包括金属氧化物催化剂、负载型催化剂等,在催化剂表面能够提供大量的活性位点吸附 O₃ 和有机污染物,催化 O₃ 发生链式反应产生更多的 ·OH 降解有机污染物,有机物可与催化剂表面基团络合生成易被氧化降解的中间体,提高 O₃ 的氧化效率。相比于均相催化剂,非均相催化剂可重复利用性更好,容易分离,减少了二次污染。

固体催化剂催化活性与催化剂表面的活性位点数量以及分散的均匀度有关,传统工艺制备出的催化剂

晶体成核不均、分散度不足且制备周期较长^[72],利用 IS-RPB 强化微观混合的特性,可以快速均匀成核,制备出分散度高、活性位点多的催化剂。

李鹏阳^[18]以 IS-RPB 为反应器制备纳米羟基氧化铁(FeOOH),并在 RPB 中用来催化 O₃ 降解硝基苯废水。结果表明,在 IS-RPB 中可在短时间内(<4 min)制备出粒径小、比表面积大、分散均匀的 FeOOH,与 STR 相比,时间缩短了 7 倍,且催化剂催化 O₃ 的性能更好,实验流程更加简便。以 IS-RPB 中制备的纳米 FeOOH 作为非均相催化剂,在 RPB 中催化 O₃ 处理硝基苯废水,在 β=40、pH=7、C_{O₃}=40 mg·L⁻¹、Q_C=60 L·h⁻¹、Q_L=60 L·h⁻¹、C_{FeOOH}=0.5 g·L⁻¹ 的条件下循环处理 20 min,硝基苯的降解率可达 100%,40 min 后 COD 的去除率可达 94%。对比 STR-O₃/FeOOH,使用 RPB-O₃/FeOOH 工艺硝基苯的去除率提高一倍,COD 去除率提高 25%。利用超重力技术缩短了液体微元的扩散距离,减小了传质阻力,O₃ 在溶液中以及催化剂孔道内的扩散速度加快,加速 O₃ 在催化剂表面吸附以及催化分解,利用超重力技术与 O₃/FeOOH 法相耦合,可以高效降解硝基苯,实现硝基苯废水的深度矿化。

在实际使用过程中,金属催化剂不易回收及反应流失的问题会造成污染和浪费,而将金属或金属氧化物负载在载体上能有效避免金属离子的溶出,此外还可以增加催化剂表面的活性位点,提高催化活性^[73]。金属组分在载体上的分布和活性位点的形成受负载方法影响较大,传统搅拌法搅拌不均匀、液固传质差,导致金属组分在载体上分散性差、分布不均匀。利用超重力技术增强液体分散的特性可以强化液固传质,在超重力场中,传质推动力变大,分子扩散速度加剧,有利于实现金属组分在载体填料表面的均匀分散。

Shao 等^[74-75]采用超重力法制备 Cu-MnO_x/γ-Al₂O₃ 催化剂,并将其作为 RPB 填料非均相催化 O₃ 降解硝基苯废水,实验发现,在 RPB 中反应 45 min 制备的 Cu-MnO_x/γ-Al₂O₃ 其催化性能与在 STR 中 6 h 制备的催化剂性能相当;RPB-Cu-MnO_x/γ-Al₂O₃/O₃ 催化体系中的 O₃ 催化分解速率常数约为 RPB-O₃ O₃ 自分解速率常数的 1.8 倍,对硝基苯的降解率为 81.7%,TOC 去除率为 93.4%,O₃ 利用率达到 82.2%。对比 RPB-O₃,硝基苯的降解率提高 21.3%,TOC 去除率提高 3 倍,O₃ 利用率提高 20%;对比 BR-O₃,O₃ 利用率提高 50%。RPB 剧烈的流体湍动效应强化了 O₃ 的传质过程,加速了 O₃ 的分解,同时利用超重力技术制备的 Cu-MnO_x/

γ - Al_2O_3 催化剂其表面的铜锰氧化物高度分散,为 O_3 的吸附分解提供了丰富的活性位点,RPB 和非均相催化 O_3 的耦合作用提高了 O_3 的利用率,从而加深对硝基苯的降解作用。

Li 等^[76] 利用超重力强化 Mn-Fe/ZSM-5 催化 O_3 降解硝基苯废水,在 $\beta=20$ 、 $\text{pH}=6$ 、 $C_{\text{O}_3}=25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $Q_L=60 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 的条件下循环处理 40 min,硝基苯去除率为 99.9%,TOC 去除率为 72.6%,比 BR 提高 33.5%。以 Mn-Fe/ZSM-5 为催化剂非均相催化 O_3 处理硝基苯废水,循环使用 5 次后对 TOC 的去除率仍可达 62.9%,使用固体催化剂的循环利用率高,可操作性明显优于可溶性金属离子催化剂。

超重力法制备负载型催化剂可以有效缩短浸渍时间,且液体微元的快速扩散和相间面积的不断变化提高了金属组分在载体表面的均匀分散,形成更多的活性位点,提高了催化活性。在 RPB 中非均相催化 O_3 ,液体被剪切破碎成比表面积大的液滴,催化剂以及液相 O_3 间表面更新速率不断加快,在强化 O_3 气液传质的同时也增加了 O_3 与催化剂液固界面的接触, O_3 和有机污染物在催化剂表面吸附以及中间产物的脱附过程加快, O_3 氧化降解废水的效率提高。非均相催化反应易于控制、反应后无二次污染且催化剂可多次重复使用,但多次使用后存在载体表面活性位点被覆盖失活的问题,且非均相催化涉及到催化剂的制备,增加了水处理的成本。

3 结论与展望

利用超重力强化物理法处理高浓度硝基苯类废水,可以弥补传质过程中推动力不足的问题,有效降低硝基苯的浓度;利用超重力强化 nZVI 的制备与铁碳微电解法处理硝基苯类废水,零价铁的活性增强,有效提高铁碳微电解连续处理时间;利用超重力强化 O_3 氧化法处理硝基苯类废水,可有效提高气液传质、增大液相 O_3 浓度、提高 O_3 利用率,强化对硝基苯的降解效果。总之,超重力技术作为一种化工过程强化技术,能够显著提高气-液-固传质效率,增强相间的微观混合,在有效脱除硝基苯的同时能够降低运行费用,具有处理量大、时间短、适应性好等特点。对于各工艺处理硝基苯类废水来说,结合超重力技术有广阔的应用前景。

在今后对硝基苯类废水的处理过程中,要寻找能够高效快速降解有机污染物,经济且对环境友好的处理工艺,主要考虑解决以下问题:

(1) 由于 O_3 的传质过程为液膜控制过程,提高流体在填料中的停留时间更有利于增加传质效率,可以改造填料结构使流体停留时间更长,进一步提升 O_3 利用率和对废水的处理能力;

(2) RPB 中的填料处于高速旋转状态,催化剂间强烈的碰撞和挤压对其机械强度和稳定性提出了更高的要求。因此选择或者制备机械强度更高、稳定性更好的固体催化剂是实现超重力强化非均相催化 O_3 氧化处理硝基苯类废水长期稳定运行的前提;

(3) 超重力法耦合其他技术,如在电化学方面,已有学者研制出超重力电催化反应装置强化电化学反应传质过程,用于处理有机废水且效果良好,未来可以对超重力-电化学耦合技术降解硝基苯废水进行研究,利用超重力与电场之间的协同作用提高电化学反应效率;

(4) 研发适用于大液量的工业化超重力装置,针对超重力结构特点进行优化,以期实现利用超重力技术强化各工艺处理硝基苯类废水的工业化应用。

参考文献:

- [1] 孙茜茜,付萍,李睿华,等.硝基苯废水处理技术研究进展[J].工业水处理,2017,37(11):1-5.
SUN Xi-xi, FU Ping, LI Rui-hua, et al. Research progress in the treatment of nitrobenzene-containing wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, 37(11): 1-5.
- [2] 郭亮,焦纬洲,刘有智,等.含硝基苯类化合物废水处理技术研究进展[J].化工环保,2013,33(4):299-303.
GUO Liang, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, et al. Research progresses in treatment of wastewater containing nitrobenzene compounds[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2013, 33(4): 299-303.
- [3] WEIZHOU J, YOUZHI L, WENLI L, et al. Degradation of nitrobenzene-containing wastewater with O_3 and H_2O_2 by high gravity technology[J]. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology: Beijing, China*, 2013.
- [4] GB 8978-1996. 污水综合排放标准[S]. 1996.
GB 8978-1996. Comprehensive Sewage Discharge Standards [S]. 1996.
- [5] 2002GB. 中华人民共和国地表水环境质量标准[S]. 2002.
2002GB. Environmental Quality Standards for Surface Water of the People's Republic of China[S]. 2002.
- [6] 余丽胜,焦纬洲,刘有智,等.超声强化铁碳微电解-Fenton法降解硝基苯废水[J].化工学报,2017,68(1):297-304.
YU Li-sheng, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, et al. Degradation of nitrobenzene wastewater under Fe^0/GAC -Fenton enhanced by ultrasound [J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(1): 297-304.
- [7] XIE T, JING Z, HU J, et al. Degradation of nitrobenzene-containing wastewater by a microbial-fuel-cell-coupled constructed wetland[J]. *Ecological Engineering*, 2018, 112: 65-71.
- [8] HAN Y, QI M, ZHANG L, et al. Degradation of nitrobenzene by synchronistic oxidation and reduction in an internal circula-

- tion micro electrolysis reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 448-456.
- [9] ANOTAI J, TANVANIT P, GARCIA-SEGURA S, et al. Electro-assisted Fenton treatment of ammunition wastewater containing nitramine explosives[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, 109: 429-436.
- [10] ZULFIQAR M, SUFIAN S, RABAT N E, et al. Development of Photo-Fenton oxidation as green strategy for phenol degradation enhancement via DMF-controlled TiO₂ nanotubes under various oxidizing agents[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104933.
- [11] 刁金祥,刘有智,焦伟洲,等.超重力旋转填料床应用研究进展[J]. *化工生产与技术*, 2006, 13(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, 13(1): 48-51.
- [12] LI P, WEI X, SHAO S, et al. Degradation of nitrobenzene in wastewater by O₃/FeOOH in a rotating packed bed[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2020, 153: 107981.
- [13] LI Y, LU Y, LIU X J, et al. Mass-transfer characteristics in a rotating zigzag bed as a Hige device[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 186: 156-165.
- [14] NING P, PAN J Q, LI X, et al. Accelerated desulphurization of waste lead battery paste in a high-gravity rotating packed bed[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2016, 104: 148-153.
- [15] XUE C, LIU Y, JIAO W. Mass transfer of acrylonitrile wastewater treatment by high gravity air stripping technology[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(27): 12424-12432.
- [16] JIAO W, WEI X, SHAO S, et al. Catalytic decomposition and mass transfer of aqueous ozone promoted by Fe-Mn-Cu/ γ -Al₂O₃ in a rotating packed bed[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 45: 133-142.
- [17] WEI X, SHAO S, DING X, et al. Degradation of phenol with heterogeneous catalytic ozonation enhanced by high gravity technology[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 248: 119179.
- [18] 李鹏阳.超重力法制备FeOOH催化臭氧降解硝基苯废水[D].太原:中北大学,2021.
- LI Peng-yang. Preparation of FeOOH and catalytic ozonation of nitrobenzene wastewater by High gravity method[D]. Taiyuan: North University of China, 2021.
- [19] 中北大学.撞击流结构以及撞击流-旋转填料床装置:CN201420542007.1[P]. 2015-01-21.
- North University of China. Impact flow structure and impact flow-rotary packing bed device: CN201420542007.1 [P]. 2015-01-21.
- [20] CHANG J, BO ZHANG L, DU Y, et al. Separation of indium from iron in a rotating packed bed contactor using Di-2-ethyl-hexylphosphoric acid[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 164: 12-18.
- [21] AKGÜL M. Enhancement of the anionic dye adsorption capacity of clinoptilolite by Fe³⁺-grafting [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 267: 1-8.
- [22] LI P, DU L, JING J, et al. Preparation of FeOOH nanoparticles using an impinging stream-rotating packed bed and their catalytic activity for ozonation of nitrobenzene[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 127: 102-108.
- [23] CHEN X, SUN X, WANG X, et al. Two-stage air stripping combined with hydrolysis acidification process for coal gasification wastewater pretreatment[J]. *Water Science and Technology*, 2019, 79(11): 2185-2194.
- [24] QUAN X, CHENG Z, XU F, et al. Structural optimization of the porous section in a water-sparged aerocyclone reactor to enhance the air-stripping efficiency of ammonia[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(2): 1199-1206.
- [25] KESKINKAN O, ÇAKIR A, ERKUŞ A, et al. Extended Aeration Activated Sludge Reactor (EAASR) for Removal of Nitrobenzene: Air Stripped or Biologically Removed?[J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2016, 14 (1) : 453-461.
- [26] 俸志荣,焦伟洲,刘有智,等.超重力强化吹脱与O₃/H₂O₂联合处理含高浓度硝基苯废水[J]. *含能材料*, 2015, 23(6) : 589-593.
- FENG Zhi-rong, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, et al. Combined treatment of air stripping-O₃ and H₂O₂ oxidation for high concentration nitrobenzene-containing wastewater enhanced by high gravity technology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(6): 589-593.
- [27] 祁贵生,刘有智,焦伟洲.撞击流-旋转填料床萃取传质性能与微观混合效果的关系[J]. *化学工程*, 2009, 37(4): 4-7.
- QI Gui-sheng, LIU You-zhi, JIAO Wei-zhou. Relations of extraction mass-transfer and micromixing characteristics in an impinging stream-rotating packed bed[J]. *Chemical Engineering*, 2009, 37(4): 4-7.
- [28] 刘有智,祁贵生,杨利锐.撞击流-旋转填料床萃取器传质性能研究[J]. *化工进展*, 2003(10): 1108-1111.
- LIU You-zhi, QI Gui-sheng, YANG Li-rui. Study on the mass transfer characteristics in impinging stream-rotating packed bed extractor[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2003(10): 1108-1111.
- [29] 孙旭辉,张万友,张晶,等.用超临界CO₂萃取技术处理高浓度有机废水[J]. *工业水处理*, 2006, 26(12): 53-56.
- SUN Xu-hui, ZHANG Wan-you, ZHANG Jing, et al. Extraction of highly concentrated organic matter in wastewater with supercritical CO₂ [J]. *Industrial Water Treatment*, 2006, 26 (12): 53-56.
- [30] YANG P F, LUO S, ZHANG D S, et al. Extraction of nitrobenzene from aqueous solution in impinging stream-rotating packed bed[J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2018, 124: 255-260.
- [31] BARRETO-RODRIGUES M, SILVA F T, PAIVA T C B. Combined zero-valent iron and fenton processes for the treatment of Brazilian TNT industry wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1-3): 1224-1228.
- [32] LUO J, SONG G, LIU J, et al. Mechanism of enhanced nitrate reduction via micro-electrolysis at the powdered zero-valent iron/activated carbon interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 435: 21-25.
- [33] 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 DNT wastewater by iron-carbon micro-electrolysis method[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(3) : 33-38.

- [34] 中北大学. 一种一体式强化铁碳微电解-臭氧耦合处理硝基苯废水的反应装置及方法: CN202111621193.9[P]. 2022-04-22. North University of China. Reaction device and method for integrated reinforced iron carbon microelectrolysis-ozone coupling treatment of nitrobenzene wastewater: CN202111621193.9[P]. 2022-04-22.
- [35] KOZMA G, RÓNAVÁRI A, KÓNYA Z, et al. Environmentally benign synthesis methods of zero-valent iron nanoparticles[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(1): 291–297.
- [36] CHEN J F, WANG Y H, GUO F, et al. Synthesis of nanoparticles with novel technology: High-gravity reactive precipitation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(4): 948–954.
- [37] CHEN J, SHAO L. Mass production of nanoparticles by high gravity reactive precipitation technology with low cost[J]. *China Particology*, 2003, 1(2): 64–69.
- [38] JIAO W, QIN Y, LUO S, et al. Continuous preparation of nanoscale zero-valent iron using impinging stream-rotating packed bed reactor and their application in reduction of nitrobenzene[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2017, 19(2): 1–9.
- [39] JIAO W, QIN Y, LUO S, et al. Simultaneous formation of nanoscale zero-valent iron and degradation of nitrobenzene in wastewater in an impinging stream-rotating packed bed reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321: 564–571.
- [40] QIAO J, JIAO W, LIU Y. Degradation of nitrobenzene-containing wastewater by sequential nanoscale zero valent iron-persulfate process[J]. *Green Energy & Environment*, 2021, 6(6): 910–919.
- [41] BELTRAN F J. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems[M]. CRC Press, 2003.
- [42] ALNAIZY R, AKGERMAN A. Oxidative treatment of high explosives contaminated wastewater[J]. *Water Research*, 1999, 33(9): 2021–2030.
- [43] 吴耀国, 赵大为. TNT废水的O₃氧化处理的试验研究[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 201–204, 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): 201–204, 208.
- [44] 杨培珍. 超重力强化臭氧氧化降解水中硝基苯反应动力学及机理研究[D]. 太原: 中北大学, 2019. YANG Pei-zhen. Kinetics and mechanism of degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ozonation enhanced by high-gravity[D]. Taiyuan: North University of China, 2019.
- [45] GUO Y, ZHAO E, WANG J, et al. Comparison of emerging contaminant abatement by conventional ozonation, catalytic ozonation, O₃/H₂O₂ and electro-peroxone processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 121829.
- [46] HOIGNÉ J, BADER H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: non-dissociating organic compounds[J]. *Water Research*, 1983, 17(2): 173–183.
- [47] 邵圣娟, 焦伟洲, 刘有智. 超重力强化臭氧高级氧化技术的研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(12): 4798–4811. SHAO Sheng-juan, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, et al. Research progress of high gravity enhanced ozone-based advanced oxidation technology[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(12): 4798–4811.
- [48] 郭亮. 超重力强化O₃/H₂O₂氧化降解含硝基苯废水的研究[D]. 太原: 中北大学, 2015. GUO Liang. Degradation of nitrobenzene-containing wastewater by O₃/H₂O₂ enhanced by high gravity[D]. Taiyuan: North University of China, 2015.
- [49] YANG P, LUO S, LIU H, et al. Aqueous ozone decomposition kinetics in a rotating packed bed[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 96: 11–17.
- [50] JIAO W, SHAO S, YANG P, et al. Kinetics and mechanism of nitrobenzene degradation by hydroxyl radicals-based ozonation process enhanced by high gravity technology[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2021, 15(5): 1197–1205.
- [51] JIAO W, YANG P, GAO W, 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.
- [52] ZENG Z, ZOU H, LI X, et al. Ozonation of phenol with O₃/Fe(II) in acidic environment in a rotating packed bed[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(31): 10509–10516.
- [53] 杨鹏飞, 杨培珍, 张东升, 等. 超重力强化O₃/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-zhen, ZHANG Dong-shen, et al. Oxidative degradation of nitrobenzene wastewater over O₃/Fe(II) enhanced by high gravity[J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(3): 76–80.
- [54] JIAO W, LUO S, HE Z, et al. Applications of high gravity technologies for wastewater treatment: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 912–927.
- [55] LIN C C, CHAO C Y, LIU M Y, et al. Feasibility of ozone absorption by H₂O₂ solution in rotating packed beds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1–3): 1014–1020.
- [56] 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(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 (Hanneng Cailiao)*, 2014(5): 702–708.
- [57] JIAO W, YU L, FENG Z, et al. Optimization of nitrobenzene wastewater treatment with O₃/H₂O₂ in a rotating packed bed using response surface methodology[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(42): 19996–20004.
- [58] YANG P, LUO S, LIU Y, et al. Degradation of nitrobenzene wastewater in an acidic environment by Ti(IV)/H₂O₂/O₃ in a rotating packed bed[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(25): 25060–25070.
- [59] 王永红, 焦伟洲, 刘有智, 等. RPB-Mn²⁺/O₃/H₂O₂处理硝基苯废水[J]. 现代化工, 2016, 36(11): 98–101+103. WANG Yong-hong, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, et al. Degradation of nitrobenzene wastewater with Mn²⁺/H₂O₂/O₃ in a rotating packed bed[J]. *Modern Chemical Industry*, 2016, 36(11): 98–101+103.
- [60] 焦伟洲, 郭亮, 刘文丽, 等. Fenton氧化法降解HMX废水中有机的氧化反应动力学[J]. 火炸药学报, 2014, 37(2): 53–56. JIAO Wei-zhou, GUO Liang, LIU Wen-li, et al. Oxidation reaction kinetics of degrading organic matter in HMX wastewater by fenton oxidation method[J]. *Chinese Journal of Explosive*

- sives & Propellants, 2014, 37(2): 53–56.
- [61] GU Z, PAN X, GUO S, et al. Dinitrodiazophenol industrial wastewater treatment by a sequential ozone Fenton process [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(31): 32666–32671.
- [62] 杨鹏飞, 刘瑛, 焦伟洲, 等. 超重力环境下 O₃/Fenton 法处理含硝基苯废水[J]. *过程工程学报*, 2018, 18(4): 728–734.
YANG Peng-fei, LIU Ying, JIAO Wei-zhou, et al. Treatment of nitrobenzene-containing wastewater by O₃/Fenton in high gravity [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2018, 18(4): 728–734.
- [63] WANG J, WANG S. Activation of persulfate (PS) and peroxy-monosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502–1517.
- [64] WACŁAWEK S, LUTZE H V, GRÜBEL K, et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 44–62.
- [65] JI Y, SHI Y, WANG L, et al. Denitration and nitrification processes in sulfate radical-mediated degradation of nitrobenzene [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 591–597.
- [66] PASALARI H, ESRAFILI A, YEGANE BADI M, et al. Degradation of 2,4-Dinitrophenol using persulfate activated by Cu²⁺ in photocatalytic system (UV/SPS/Cu²⁺) from aqueous solution: optimisation and operational parameters [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2022, 102(3): 804–819.
- [67] MIRSHAFIEE A, DARVISH M. Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) from aqueous solution by coupled electrocoagulation process with persulfate salt [J]. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2021, 19(1): 1035–1041.
- [68] CHEN W S, JHOU Y C, HUANG C P. Mineralization of dinitrotoluenes in industrial wastewater by electro-activated persulfate oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252: 166–172.
- [69] WANG F, WU C, LI Q. Treatment of refractory organics in strongly alkaline dinitrodiazophenol wastewater with microwave irradiation-activated persulfate [J]. *Chemosphere*, 2020, 254: 126773.
- [70] SAPUTRA E, MUHAMMAD S, SUN H, et al. A comparative study of spinel structured Mn₃O₄, Co₃O₄ and Fe₃O₄ nanoparticles in catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 407: 467–473.
- [71] QIAO J, LUO S, YANG P, et al. Degradation of nitrobenzene-containing wastewater by ozone/persulfate oxidation process in a rotating packed bed [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 99: 1–8.
- [72] WANG C, LI A, SHUANG C. The effect on ozone catalytic performance of prepared-FeOOH by different precursors [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 228: 158–164.
- [73] WU J, GAO H, YAO S, et al. Degradation of crystal violet by catalytic ozonation using Fe/activated carbon catalyst [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 147: 179–185.
- [74] SHAO S, LI Z, GAO K, et al. Preparation of Cu-MnO_x/γ-Al₂O₃ by high gravity-assisted impregnation method for heterogeneous catalytic ozonation of nitrobenzene [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 280: 119896.
- [75] SHAO S, LEI D, SONG Y, et al. Cu-MnO_x/γ-Al₂O₃ catalyzed ozonation of nitrobenzene in a high-gravity Rotating Packed Bed [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(5): 2123–2135.
- [76] LI Z, JING J, GAO K, et al. Degradation of nitrobenzene by high-gravity intensified heterogeneous catalytic ozonation with Mn-Fe/ZSM-5 catalysts [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2021, 169: 108642.

Research Progress of High Gravity Enhanced Nitrobenzene Wastewater Degradation

LIU Yang, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi

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

Abstract: Nitrobenzene compounds widely exist in the explosives, petrochemical, dye and other industries, and a large amount of nitrobenzene wastewater are produced in the production process, which is of great concern to scientists because of its stable structure, high toxicity and poor biodegradability. Traditional wastewater treatment methods have limited mass transfer and low treatment efficiency, and the enhanced treatment of nitrobenzene wastewater using high gravity technology has become a new and promising method. In this paper, the research progress in the treatment of nitrobenzene wastewater by high gravity enhanced physical method, reduction method and advanced ozone oxidation method is reviewed, including enhancing mass transfer process, material preparation, catalytic degradation and so on, and the key issues of scale-up process and future development for improving structure and extending the liquid residence time for high gravity enhanced treatment of nitrobenzene wastewater that should be concerned are discussed and prospected.

Key words: high gravity; mass transfer; ozone; reduction; nitrobenzene wastewater

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022197

Grant support: The incubation project of transformation of scientific achievements in Universities of Shanxi Province (2020CG040) and the plan of the project 1331 improve quality and efficiency in Shanxi Province (nuc2021-006)

(责编: 姜梅)