

# 湿式氧化法处理 TNT 红水

鲁志远<sup>1</sup>, 李玉平<sup>1</sup>, 牟敬海<sup>2</sup>, 焦宏春<sup>2</sup>, 崔华辉<sup>2</sup>, 鲁宏文<sup>2</sup>, 沈 仲<sup>2</sup>

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081;

2. 中国兵器工业集团辽宁庆阳特种化工有限公司, 辽宁 辽阳 111000)

**摘 要:**为探索湿式氧化法处理 TNT 红水的可行性,采用间歇式氧化装置处理 TNT 红水,研究了反应温度、停留时间、进样 pH 值和反应初始氧气压强等条件对出水 COD 值的影响。结果表明,湿式氧化反应温度控制在 200 ℃ 为宜,在初始氧气压强为 4 MPa,停留时间为 10 min,进水 pH 值为 4 时,TNT 红水的 COD 值可由初始的 56 500 mg/L 下降到 1 072.5 mg/L,去除率达 98.10%。

**关键词:**分析化学; TNT 红水; 湿式氧化; 废水处理

中图分类号: TJ55; TQ564

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2007)03-0048-04

## Treatment of TNT Red Water by Wet Oxidation

LU Zhi-yuan<sup>1</sup>, LI Yu-ping<sup>1</sup>, MU Jing-hai<sup>2</sup>, JIAO Hong-chun<sup>2</sup>,

CUI Hua-hui<sup>2</sup>, LU Hong-wen<sup>2</sup>, SHEN Zhong<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. CNGC Qingyang Chemical Industry Corporation, Liaoyang Liaoning 111000, China)

**Abstract:** In order to study the feasibility of treating TNT red water with wet oxidation method and determine the optimum technology conditions, various parameters affecting the chemical oxygen demand (COD) value, such as reaction temperature, reaction time, pH value of in fluent and initial reaction pressure of oxygen, were investigated. The results indicated that when the reaction temperature is 200 ℃, residence time 10 min, oxygen pressure 4 MPa, and the pH value 4, the COD value of TNT red water decrease from 56 500 mg/L to 1 072.5 mg/L, the removal efficiency is more than 98.10%.

**Key words:** analytical chemistry; TNT red water; wet oxidation; waste water treatment

## 引 言

TNT 红水是在精制 TNT 过程中产生的碱性废水,呈深红色、不透明,溶解的有机物浓度高,COD 值相当大<sup>[1]</sup>。TNT 红水的成分非常复杂,目前已知其主要成分是二硝基甲苯磺酸盐,通常包括非极性有机物、极性有机物以及目前尚未知化学结构的红色焦油状物质<sup>[2]</sup>。TNT 红水毒性很大,一般难以生物降解<sup>[3]</sup>。目前 TNT 红水的处理方法主要有浓缩焚烧法、自然蒸发法、浓缩分离法、活性炭吸附等,这些方法存在着处理成本高、易造成二次污染、占地面积大等缺点,不宜推广。国内外相关研究表明<sup>[4]</sup>,以湿式氧化为代表的高级氧化技术由于能比较彻底地将有毒有害有机物降解成二氧化碳、水和无机盐,受到广泛关注。

日本、美国和欧盟等国家及地区已将湿式氧化法运用于造纸废水、化工废水等高浓度难生物降解的有毒有害废水处理中<sup>[4-6]</sup>,其原理是在高温、高压下利用氧分子氧化废水中的溶解态或悬浮态的有机物以及还原态的无机物,具有处理效率高、占地面积小、无二次污染等优点<sup>[7]</sup>。目前,国外已经开始向工业化转化,我国尚处于实验室研究阶段<sup>[8]</sup>。

本实验研究了反应温度、停留时间、初始压强、不同 pH 值及催化剂等因素在湿式氧化工艺中对 TNT 红水氧化降解的影响及其规律。

## 1 实验部分

### 1.1 实验水样及仪器

水样取自辽宁庆阳特种化工有限公司,原水 COD 值 56 500 mg/L (不稳定),pH 值为 7.8; COD 测定

采用欧陆科仪 ET1050COD 测定仪;pH 值测定采用哈纳 pH211 精密 pH 测定仪;成分分析采用 Agilent 1100 液相系统和 MSD 质谱检测器(电喷雾电离)。

## 1.2 实验装置及方法

间歇式湿式氧化实验装置如图 1 所示。主要设备为一根厚壁钢管,容积为 2L,外壁包有电加热套,加热温度通过控制柜控制。实验开始前,先预热反应器,在温度低于 100℃ 的条件下通过细长不锈钢管将 200mL 实验水样加入反应器内,关闭进水阀门;从出水口用钢瓶直接向反应器内充气(氧气或空气)到实验设定的初始压强,关闭出水阀门;通电加热反应器到预定反应温度后停止加热,开始计时,并记录温度和压强的变化。到达设定的反应时间后缓慢开启出水口阀门,利用反应器内的高压将水样排出,水气混合物料排放时流经冷凝器,温度可以降到 100℃ 以下,因此反应物能够全部以液态形式排出。将排出的水样过滤后进行分析。

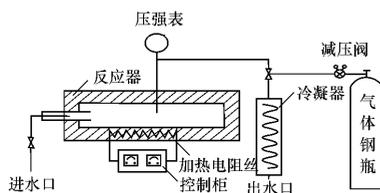


图 1 湿式氧化装置

Fig.1 The wet oxidation equipment

## 2 结果及讨论

### 2.1 TNT 红水氧化降解的影响因素

#### 2.1.1 反应温度的影响

图 2 是反应时间为 15 min,反应气体为纯氧气,初始氧气压强为 4MPa 条件下反应温度对 TNT 红水降解效果的影响。从图 2 可以看出,在停留时间和初始氧压强相同的条件下,出水 COD 值随着反应温度的增高而下降。当反应温度为 200℃ 时,出水 COD 值降至 1233.5 mg/L,COD 的去除率达到 97.82%。从动力学分析,温度对氧化速度的影响可用 Arrhenius 公式表示,由于温度在指数项上,所以对氧化速度影响比较敏感,一般情况下温度越高,氧化速度越快<sup>[9-10]</sup>。但从实际工程应用上看,温度越高系统动力消耗和热损失越高,设备和运行费用将显著上升。因此,在达到一定处理效果的情况下应尽可能选择较低的反应温度以降低处理成本。后续研究表

明,200℃ 下湿式氧化出水的可生化性已经较高,可用更经济的生化处理使其达标排放。因此,从经济高效去除有机物角度看,TNT 红水的湿式氧化温度以 200℃ 为宜。

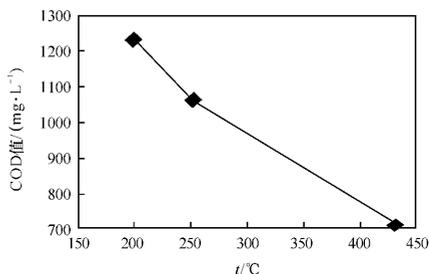


图 2 反应温度对 COD 值的影响

Fig.2 Effect of reaction temperature on COD value

#### 2.1.2 停留时间的影响

在反应温度为 200℃、反应气体为纯氧气、初始氧气压强为 4MPa 条件下,停留时间对 TNT 红水氧化降解的出水 COD 值的影响如图 3 所示。从图中可以看出,湿式氧化出水的 COD 值随停留时间的增加有下降的趋势,同时还可以看到,停留时间为 10 min 时,TNT 红水的 COD 去除率即可达到 98% 以上。综合考虑经济性和处理效果,TNT 红水湿式氧化反应停留时间控制在 10 min 为宜。

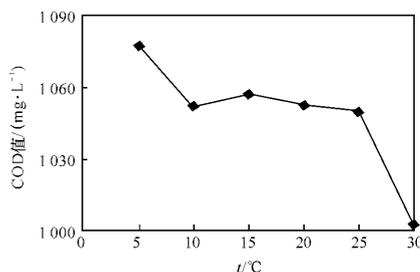


图 3 反应时间对 COD 值的影响

Fig.3 Effect of reaction time on COD value

#### 2.1.3 pH 值的影响

分别采用 1 mol/L 盐酸溶液和 1 mol/L 氢氧化钠溶液调节 TNT 红水 pH 值,考察了不同 pH 值对湿式氧化法处理 TNT 红水的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可看出,在反应温度为 200℃、反应气体为纯氧气、初始氧气压强为 4MPa,反应时间为 10 min 的条件下,进样的 pH 值越低,湿式氧化出水的 COD 值越低,如当进样的 pH 值为 4 时,湿式氧化出水的 COD 值为 1072.5 mg/L;当进样的 pH 值为 9 时,出

水的COD值为1297.5 mg/L。因此,在酸性条件下湿式氧化对TNT红水的处理效果较理想。

#### 2.1.4 初始氧气压强的影响

不同初始氧气压强( $p$ )对TNT红水氧化降解的影响如图5所示。

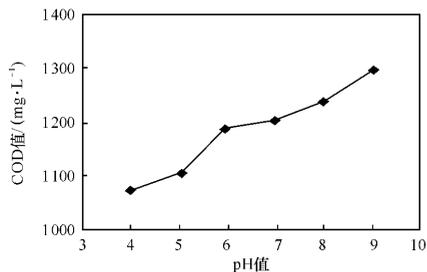


图4 进样pH值对COD值的影响

Fig. 4 Effect of pH value of influent on COD value

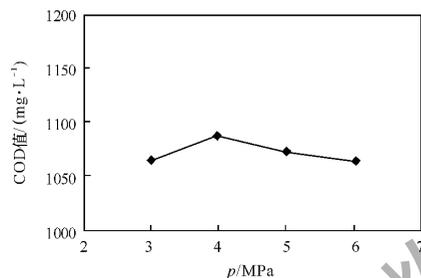


图5 初始氧气压强对COD值的影响

Fig. 5 Effect of initial oxygen pressure on COD value

由图5可看出,在相同温度和停留时间的条件下,出水COD值随着反应初始压强的增大,变化趋势并不明显。若实验水样COD值以60000 mg/L计,水样体积为200 mL,通过计算可知,要使有机物完全被氧化所需的氧气体积为8.4 L(标准状况下),而反应器容积为2 L,减去200 mL水样体积,实际气体

容积为1.8 L,初始压强3 MPa下的进气量约为(标准状况下)54 L,远大于实际需要量(8.4 L)。因此,在实验条件下,氧气是远远过量的,而且实验中使用纯氧气,不存在传递问题,总体表现为对出水水质的影响不大。在同样实验条件下用空气代替纯氧气作为氧化剂,出水的COD值变化也不明显,因为此条件下空气中的氧也是过量的。

#### 2.1.5 催化剂的影响

为进一步提高相同操作条件下有机物的氧化率,以 $\text{CuSO}_4$ 和 $\text{FeSO}_4$ 为催化剂,对TNT红水的催化湿式氧化进行了探索性研究。实验条件:反应温度为200℃,初始氧气压强为4 MPa,停留时间为15 min。实验表明, $\text{CuSO}_4$ 对TNT红水的湿式氧化出水效果影响不大,而 $\text{FeSO}_4$ 催化剂对出水的COD值有一定影响,例如投加300 mg/L  $\text{FeSO}_4$ 催化剂的反应出水COD值比相同条件下未投加催化剂的出水COD值下降12.22%。催化剂对TNT红水湿式氧化降解的影响有待于进一步研究。

#### 2.2 液相色谱-质谱联用仪(HPLC-MS)测定

采用液相色谱-质谱联用仪(HPLC-MS)对TNT红水原水和经过湿式氧化后的红水进行检测。液相色谱条件为乙腈和水的体积比为70:30,流速1.0 mL/min,  $\text{C}_{18}$ (150 mm×4.6 mm)色谱柱,质谱条件为负离子模式。文献报道<sup>[2]</sup>红水中的主要物质为二硝基甲苯磺酸根,相对分子质量为261,利用选择离子扫描选择分子质量为261进行专属性扫描,发现在停留时间1.6、4.6和5.1 min处有显著峰(见图6),经推断为二硝基甲苯磺酸根或其同分异构体。但在经湿式氧化后(条件为:反应温度200℃,初始氧气压强为4 MPa,停留时间为10 min,进水pH值为4),再从总离子流图中搜索该相对分子质量,无特征峰,可推断二硝基甲苯磺酸根经湿式氧化后已经完全转化。

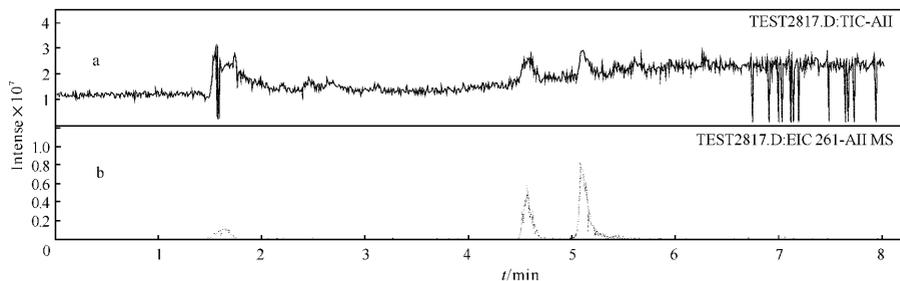


图6 红水的HPLC-MS总离子流图(a)和其相对分子质量为261的离子峰(b)

Fig. 6 Total ion HPLC-MS of TNT red water (a) and ion peak of  $M=261$ (b)

### 3 结 论

(1) 反应温度是影响湿式氧化效果的关键因素,停留时间及进样的 pH 值对出水的 COD 值也有一定影响。

(2) 综合考虑经济性和处理效果,用湿式氧化法处理 TNT 红水,在反应温度 200 °C,初始氧压强为 4 MPa,停留时间为 10 min,进水 pH 值为 4 时,TNT 红水的 COD 值可由初始的 56 500 mg/L 下降到 1 072.5 mg/L 左右,去除率达 98.10%,处理效果十分明显。

(3) 为了进一步提高相同操作条件下有机物的氧化率,或在更低操作温度或初始压强下达到同样的处理效果,降低处理成本,可以考虑对湿式催化氧化法处理 TNT 红水的影响因素和机理进行更进一步的研究。

#### 参考文献:

- [1] 周贵忠,谭惠民,罗运军,等. TNT 红水处理新方法[J]. 工业水处理,2002,22(6):14-16.  
ZHOU Gui-zhong, TAN Hui-min, LUO Yun-jun, et al. New method of TNT red water treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2002, 22(6):14-16.
- [2] 张秋越,孟子暉,肖小兵,等. 用分子烙印聚合物吸附溶液中的 TNT[J]. 火炸药学报,2007,30(1):64-66.  
ZHANG Qiu-yue, MENG Zi-hui, XIAO Xiao-bing, et al. Absorption of TNT by molecularly imprinted polymer [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2007, 30(1):64-66.
- [3] 刘有智,刁金祥,王贺,等. 超重力-臭氧法处理 TNT 红水的实验研究[J]. 火炸药学报,2006,29(6):41-44.  
LIU You-zhi, DIAO Jin-xiang, WANG He, et al. Experimental research on high-gravity ozone oxidative treatment of TNT red water [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(6):41-44.
- [4] 徐新华,杨岳平,俞小明,等. 湿式空气氧化处理邻氯苯酚废水研究[J]. 浙江大学学报(工学版),2003,37(3):

341-344.

XU Xin-hua, YANG Yue-ping, YU Xiao-ming, et al. Wet air oxidation of orthochlorophenol wastewater [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2003, 37(3):341-344.

- [5] Eftaxias A, Font J, Fortuny A, et al. Kinetic modeling of catalytic wet air oxidation of phenol by simulated annealing [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 33(2):175-190.
- [6] Kacar Y, Alpay E, Ceylan V K. Pretreatment of afyon alcaloide factory's wastewater by wet air oxidation (WAO)[J]. Water Research, 2003, 37(5):1170-1176.
- [7] 温东辉,祝万鹏. 高浓度难降解有机废水的化学氧化技术发展[J]. 环境科学, 1994, 15(4):14-18.  
WEN Dong-hui, ZHU Wan-peng. Development of chemical oxidation technology for strength recalcitrant organic wastewater [J]. Environmental Science, 1994, 15(4): 14-18.
- [8] 唐文伟,田麟,曾新平. 高浓度有机废水的均相催化湿式氧化影响因素[J]. 工业水处理, 2006, 26(8):42-44.  
TANG Wen-wei, TIAN Lin, ZENG Xin-ping, et al. Influence factors of homogenous catalytic wet air oxidation of Cu salts about organic high-strength refractory wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2006, 26(8):42-44.
- [9] 曾新平,唐文伟,赵建夫,等. 湿式氧化处理高浓度难降解有机废水研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(6):945-949.  
ZENG Xin-ping, TANG Wen-wei, ZHAO Jian-fu, et al. Study on wet air oxidation of strength recalcitrant organic wastewater [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2004, 24(6):945-949.
- [10] 曾新平,唐文伟,赵建夫,等. 高浓度难降解乳化废水湿式氧化影响因素研究[J]. 环境科学研究, 2004, 17(2):38-41.  
ZENG Xin-ping, TANG Wen-wei, ZHAO Jian-fu, et al. Study on influence factors of wet air oxidation of highly concentrated emulsification wastewater [J]. Research of Environmental Sciences, 2004, 17(2):38-41.