

【武器装备】

超临界水氧化处理 RDX 模拟废水

高森,刘玉存,郝晓婷

(中北大学 化工与环境学院,太原 030051)

摘要:在不同的工艺条件下对 RDX 炸药模拟废水进行超临界水氧化处理技术进行实验。实验表明:反应温度、反应时间和压力是影响 RDX 降解效果的主要因素,随着反应温度、时间和压力的增加,RDX 的降解率显著增大。通过液相色谱检测,得出主要污染物的去除率,在反应温度为 500 ℃,120 s,压力为 24 MPa 的条件下,RDX 主要污染物的去除率可以达到 99.65%。

关键词:超临界水氧化技术;去除率;RDX 模拟废水

中图分类号:TJ55

文献标识码:A

文章编号:1006-0707(2010)10-0056-03

火炸药工业是工业生产中重要的污染源之一,其排放的废水污染物含能高、爆炸性强、化学性质稳定、毒性较大^[1]。这些污染物量虽然不多,但若不采取有效措施,会造成严重的环境污染,危害人类的身体健康。黑索今是当今三大炸药之一,世界各国对制备和使用过程中排放的黑索今工业废水具有严格的规定,黑索今废水一级排放标准规定,黑索今浓度应小于等于 1.5 mg/L^[2]。对于黑索今等有毒、难降解有机废水的处理,国内外越来越关注高级氧化技术的研究及应用^[3]。超临界水氧化技术效率高,污染物处理彻底,适用范围广,可用于处理各种有毒、有害的有机物,产物不需再处理。有机物含量高时可实现自身热交换,反应速度快,在短时间内即可将有机物完全氧化降解,反应器结构简单,处理量大,展现出良好的工业前景^[4]。

本实验用超临界水氧化法对 RDX 模拟废水进行降解处理,比较反应时间、温度、压力和进氧量等各因素对实验结果的影响,并对降解效果进行相关分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验用化学试剂主要有浓硫酸、重铬酸钾(分析纯)、液相色谱甲醇等。模拟废水由黑索今(5类 RDX)和自来水配制而成。由于 RDX 在水中的溶解度极小,常温下每 1L 水中仅为 50 mg^[5]。实验过程中通过加热搅拌来溶解过量的 RDX,增大 RDX 在水中的溶解度,使所配制溶液达到过饱和;在模拟废水倒入废水罐之前,需进行过筛处理,滤去未溶解的 RDX 和杂质。通过化学需氧量的测定,RDX 模拟废水的初始 COD 值为 140.94 mg/L,计算得所需进氧量为 0.02 MPa。

实验采用 HXDK-01-A 型超临界水氧化设备,如图 1 所示。反应釜容积为 2.5 L,使用温度小于等于 550 ℃,使用压力小于等于 40.0 MPa。

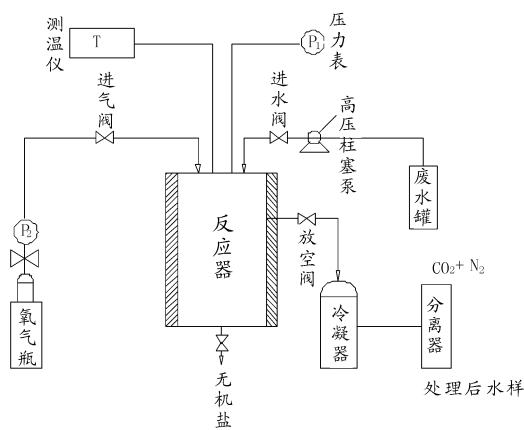


图1 超临界实验装置

仪器设备还有高效液相色谱仪,可变波长紫外分光检测器,超声波发生器,DL-01 溶剂过滤器等。

1.2 实验过程

本实验在氧气过量的条件下进行,选择温度、压力、反应时间这 3 个重要因素作为研究对象进行试验。温度、压力、反应时间 3 因素的水平确定如下:

A1 = 400 ℃, A2 = 450 ℃, A3 = 500 ℃, A4 = 550 ℃

B1 = 22 MPa, B2 = 23 MPa, B3 = 24 MPa

C1 = 60 s, C2 = 90 s, C3 = 120 s, C4 = 150 s

调节反应釜温度至所需温度,启动高频磁加热套开始加热。快到反应温度时,向反应釜内打入 1 MPa 氧气(过

量),将 RDX 炸药模拟废水倒入废水储罐内,当温度加到所设温度时,调节水泵工作时间(经测定得水泵流量约为 140 mL/min),打开进水阀,启动高压水泵,将废水水样打入反应釜内。从延时报警继电器可得到反应的时间,到达一定的反应时间后,从压力表上读出此时的压力,关闭电

源按钮,系统关闭;打开放空阀,排出管路中未进入反应釜的污水,关闭放空阀;最后打开出水阀,在分离器底部收集处理后的洁净水样,并标号,进行 COD 和有有机物浓度的测定。经测定,各组处理后水样 COD 值如表 1 所示。

表 1 超临界水氧化处理 RDX 废水 COD 值

序号	反应温度/℃	反应压力/MPa	进氧量/MPa	反应时间/s	去除率/%
1	400	22	1.0	120	71.44
2	450	24	0.4	120	72.90
3	450	22	0.2	90	72.29
4	450	22	0.4	60	70.84
5	450	23	1.0	150	72.98
6	500	22	1.0	120	79.27
7	550	21	1.0	120	48.30
8	550	23	1.0	120	80.23

2 结果与讨论

2.1 影响因素分析

2.1.1 反应温度的影响

取不同温度下处理后的水样,以反应温度为横坐标,去除率为纵坐标作图,如图 2 所示。

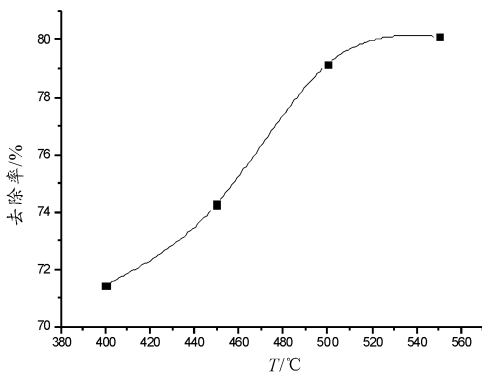


图 2 温度对 COD 去除率的影响

从图中可以看出,温度是超临界氧化的主要影响因素,温度升高使 COD 去除率有明显上升。当温度升高时,反应速率常数增加,反应速率升高,反应进行得更彻底;但另一方面,超临界水的密度随着温度的升高而降低,从而使反应物的浓度减小,反应速率降低。因而,500 °C 之后,COD 去除率增长趋于平缓。当然,过高的温度是不经济的,而应在一个最佳温度范围之内。

2.1.2 反应时间的影响

取 450 °C 时、不同反应时间下处理后的水样,以反应时

间为横坐标,去除率为纵坐标作图,如图 3 所示。

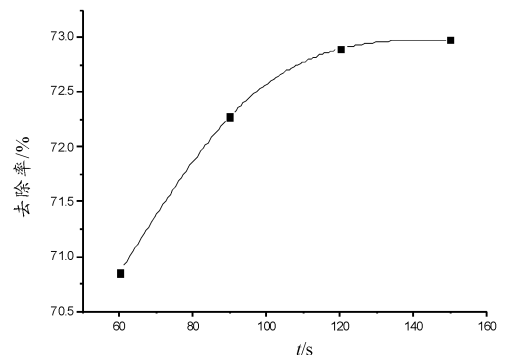


图 3 反应时间对 COD 去除率的影响

反应时间是超临界水氧化工艺的一个重要因素。一般说,反应时间越长,反应越充分;去除率随反应时间的延长而增加。当反应时间 120 s 时,COD 去除率为 72.90%,继续延长反应时间,去除率增长趋于平缓。究其原因是因为反应时间为 120 s 时,反应已趋于完全,故延长反应时间,去除率不会显著提高。

2.1.3 反应压力的影响

实验表明,有机物的去除率随压力的升高而增大。因为压力的升高使反应物及水的密度增加,也直接影响着化学反应速率,引起平衡的移动和反应速率增加。

压力并不是越大越好,压力的增大加重了设备的负担,提高了对材料的要求。因此,应根据实际情况选择合适压力。

反应压力必须满足超临界水的临界条件,即 22.05 MPa,否则,有机物分解必然不够彻底,正如水样 7 出现的问题。

2.2 处理效果的分析

2.2.1 以 COD 去除率表征降解效果

以 COD 去除率表征 RDX 模拟废水的降解效果,处理前后化学需氧量有明显的减小,但由于配制的 RDX 模拟废水浓度很低,极易受到超临界设备反应釜内其他废水残留的交叉影响,从而使废水处理未能达到理想的效果,致使所得 COD 去除率没有达到理论值。

2.2.2 HPLC 谱图处理与分析

借用 CH3000 色谱工作站,对采集后的图谱进行处理分析。每种物质在色谱柱内停留时间不同,所以对应不同的出峰时间。用峰面积近似表示该物质在试样中的所占的百分比浓度,从而可以定量计算出 RDX 炸药模拟废水的有机物去除率。

以水样 6 为例,该组实验条件为:反应温度 500 °C,反应压力 22.4 MPa,反应时间为 120 s,进氧量 1 MPa。在开始的溶剂峰之后,于 6.870 min 时有一个微小峰出现,借助色谱工作站读出起峰面积为 36 131。图 4 和图 5 分别是 RDX 模拟废水原样和水样 6 在液相色谱仪中的检测结果。

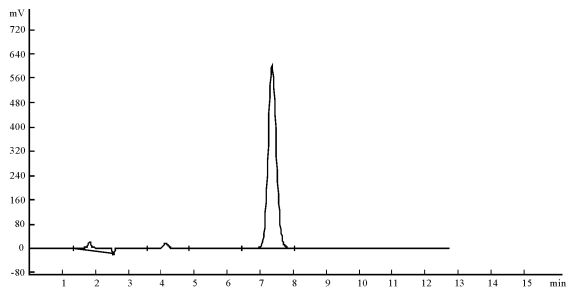


图 4 原样 RDX 液相色谱

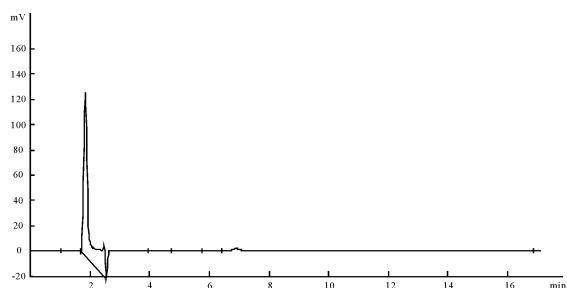


图 5 水样 6 液相色谱

从图中可以直观的看到,RDX 处理前的原水样,受主要污染物浓度影响,使溶剂峰无法突显出来。理论上,同一物质的出峰时间是相同的,但由于操作前后的手法差异,会有些须偏差。这里,在 6.8 min 左右有 RDX 残留污染物的色谱峰,水样处理前后的峰面积比为 $(36\ 131:10\ 440\ 274) = 0.003\ 46$,即处理前后 RDX 浓度比近似为 0.003 46。RDX 主要污染物的去除率为 99.65%。

选取其余各温度条件下(400 °C,450 °C,550 °C)处理后水样的液相色谱图,均按照如上进行处理,得到 RDX 主要污染物的去除率分别为 99.41%,99.36%,99.77%,如

表 2 所示,处理效果均较理想。

表 2 RDX 处理前后谱图数据对比

水样	对应峰面积	有机物去除率/%
水样 1	61 738	99.41
水样 2	66 815	99.36
水样 6	36 131	99.65
水样 8	24 012	99.77
原水样	10 440 274	—

由处理前后各水样的高效液相色谱图对比可以看出:前后 2 个图在相同的出峰时间出峰,说明废水中的主要成分相同。由于液相色谱是高精度仪器,即使有微量成分也可以清楚观察出来;由于受到超临界设备反应釜内其他废水残留的交叉影响,废水处理中出现未知有机物。但从峰面积之比(等同与浓度之比)来看,炸药中 RDX 浓度大大减少,处理效率达到 99.65%,处理效果较为理想。

3 结论

1) 用 COD 去除率表征废水中 RDX 的氧化分解程度,用来分析讨论其降解效果。由于本实验采用低浓度 RDX 模拟废水,其初始 COD 值很小,加上超临界设备反应釜内其他废水残留的交叉影响,使降解效果出现较大偏差。

2) 反应温度、反应时间和压力是影响 RDX 降解效果的主要因素,对反应温度、反应压力、反应时间各影响因素进行分析,发现随着反应温度、时间和压力的增加,RDX 的去除率有不同程度的增大。

3) 从高效液相色谱仪进行谱图采集,对比分析了 RDX 炸药模拟废水在处理前后成分及浓度的变化,RDX 主要污染物的去除率可近似达到 99% 以上,较为理想。

参考文献:

- [1] 孙荣康. 火炸药工业的污染及其防治[M]. 北京:兵器工业出版社,1990.
- [2] 艾翠玲. 含 RDX 的炸药废水 O_3 氧化处理研究[J]. 含能材料,2007,15(2):178-180.
- [3] Tae-Joon Park, Jong Sung Lim, Youn-Woo Lee. Catalytic supercritical water oxidation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process[J]. The Journal of Supercritical Fluids,2003,26:201-213.
- [4] 苏东辉,郑正,王勇,等. 超临界水氧化技术[J]. 工业水处理,2003,23(2):10-14.
- [5] 猛炸药化学与工艺学[M]. 北京:兵器工业出版社,2002.