

# TNT 在超临界水中的氧化反应动力学

常双君<sup>1</sup>, 刘玉存<sup>1</sup>, 董国庆<sup>2</sup>, 于国强<sup>1</sup>

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051; 2. 晋西工业集团公司, 山西 太原 030027)

**摘要:** 利用超临界水氧化(SCWO)实验装置, 氧气为氧化剂, 对废水中的TNT在超临界水中的氧化反应进行了研究, 用幂函数法则建立了COD去除率宏观动力学方程。结果表明, SCWO技术可有效消除废水中的TNT, 随着反应温度的升高和停留时间的延长, TNT模拟废水的COD去除率显著增大。在温度为673~823 K、压力24 MPa、300%过氧量、TNT浓度为 $5.7 \times 10^{-4}$  mol/L的实验条件下, 有机物的反应级数为1.18, 活化能 $E_a$ 为96.85 kJ/mol, 指前因子 $A$ 为 $4.87 \times 10^3$  s<sup>-1</sup>。

**关键词:** 物理化学; 超临界水氧化; TNT废水; 动力学

**中图分类号:** TJ55; TQ564

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1007-7812(2010)01-0053-04

## Oxidation Reaction Kinetics of TNT in Supercritical Water

CHANG Shuang-jun<sup>1</sup>, LIU Yu-cun<sup>1</sup>, DONG Guo-qing<sup>2</sup>, YU Guo-qiang<sup>1</sup>

(1. Chemical Industry and Ecology Institute of North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Jinxi Industry Co., LTD, Taiyuan 030027, China)

**Abstract:** The supercritical water oxidation (SCWO) experimental facility was used to investigate the degradation rules of TNT in wastewater with O<sub>2</sub> as oxidant. The global kinetic equation for COD removal rate was established by using a power-law. The results show that SCWO technology can eliminate TNT from wastewater effectively. On the supercritical condition, the COD removal rate of TNT improved obviously as reaction temperature and residence time rising. Under the condition of 673~823 K, 24 MPa, 300% excess oxygen,  $5.7 \times 10^{-4}$  mol · L<sup>-1</sup>, the reaction can proceed in 1.18 order with organics and 0.24 order with oxygen. The activation energy is 96.85 kJ · mol<sup>-1</sup> with the Arrhenius pre-exponential factor being  $4.87 \times 10^3$  s<sup>-1</sup>.

**Key words:** physical chemistry; supercritical water oxidation; TNT wastewater; kinetics

## 引言

TNT生产和使用过程中会产生大量有毒有害废水<sup>[1]</sup>,且难以生物降解和处理,对环境和生态有很大的破坏作用<sup>[2]</sup>。目前对于TNT生产废水主要采取焚烧法、活性炭吸附、湿式空气氧化<sup>[3]</sup>、光化学氧化及光催化氧化<sup>[4]</sup>、电化学氧化<sup>[5]</sup>等处理方法。但这些传统的处理方法效率较低,很难达到国家规定的排放标准,尤其是处理后的残留物仍为污染物或危险物,还需进一步后续处理。因此,有效处理TNT炸药生产废水的新技术、新方法有待进一步研究。

超临界水氧化技术是一种新型的有机废物和废水处理技术,在处理一些用常规方法难以处理的有机污染物等方面具有良好的应用前景。由于该技术

在处理高浓度、难降解有机废水方面表现出比其他方法更大的优势,因而受到广泛重视<sup>[6]</sup>。超临界水氧化技术的开发和优化控制需要相关的动力学知识,为了使实验室研究成果更快更好地向工业化规模转化,需要对超临界水氧化反应机理、反应路径以及反应动力学进行深入研究。本研究以TNT模拟废水为研究对象,建立了超临界水氧化TNT模拟废水的COD去除率宏观动力学方程,为超临界水氧化技术处理TNT炸药生产废水的工程应用提供技术基础。

## 1 实验

### 1.1 实验装置

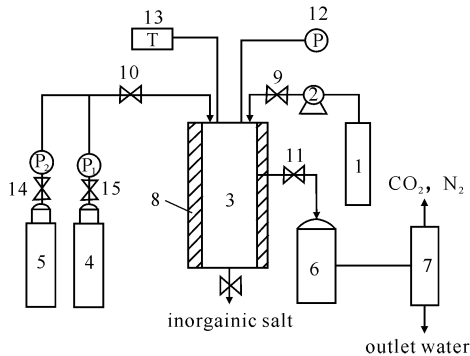
超临界水氧化实验装置如图1所示。其中反应釜是一个由1Cr18Ni9Ti不锈钢制作的耐腐蚀高温

收稿日期:2009-10-08; 修回日期:2009-12-11

基金项目:山西省自然科学基金资助项目(2007011034)

作者简介:常双君(1968—),女,副教授,博士,从事含能材料的制备及废物治理研究。

高压反应器,容积 2.5L,设计最高许用温度 650℃,最高许用压力 40MPa。选用高频磁加热,温度精度为±1℃,通过进水量控制反应压力。



1. 废水储罐;2. 高压柱塞泵;3. 反应器;4. 氮气瓶;5. 氧气瓶;6. 冷却器;7. 气液分离器;8. 加热装置;9. 进水阀;10. 进气阀;11. 排水阀;12. 压力表;13. 温控装置;14,15. 减压阀

图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental device

首先将反应釜加热到预定温度,打开进气阀,向反应釜内注入一定量的氧气(以注入废水的化学需氧量计),关闭进气阀。将定量的经超声振荡后的 TNT 模拟废水加入废水储罐内,开启进水阀,启动高压柱塞泵,将 TNT 模拟废水注入反应釜中进行超临界水氧化处理,进水完毕后关闭进水阀。从延时报警继电器可得到反应的时间,到达规定反应时间后,打开出水阀,在分离器底部收集处理后的水样进行相关的分析测定。

## 1.2 模拟废水

在室温条件下,将一定量工业级 TNT(庆阳化学工业有限公司生产)溶解于自来水中,配制成质量浓度为 130mg/L 的模拟 TNT 装药废水供试验用。

## 1.3 分析方法

采用 GB11914-89 重铬酸盐法测定模拟废水以及经超临界氧化降解后的流出液的化学需氧量 COD,计算 TNT 模拟废水的 COD 去除率。

## 1.4 实验结果分析

为了探索 TNT 在超临界水中氧化降解的效率以及不同反应条件对 TNT 模拟废水 COD 去除率的影响,在过氧量为 300%、COD 浓度为 461mg/L 的条件下,选择反应温度、压力和反应停留时间等作为考察因素,结果见表 1。

由表 1 可看出,TNT 在超临界水中可以得到有效彻底的降解,最大 COD 去除率( $x$ )可达 98% 以上。随着反应温度的升高、停留时间延长、压力升高,COD 的去除率也随之增大。温度的变化对 COD 去除率的影响最显著,停留时间的变化对 COD 去除率

的影响也较明显。压力的改变对其影响较小,因为由于压力的升高,超临界水系统的密度增大,即单位体积内反应物的量增加,对于一定的反应速度来说,COD 的去除率变化较小。

表 1 TNT 在超临界水中氧化降解实验结果

Table 1 Experimental results of SCWO for TNT

$T/K$	$p/MPa$	$t/s$	$x/\%$
673	22	60	65.8
673	22	90	67.5
673	22	120	68.7
673	22	150	70.0
723	24	60	73.4
723	24	90	76.8
723	24	120	83.5
723	24	150	86.7
773	24	60	85.4
773	24	90	90.3
773	24	120	93.7
773	24	150	95.8
823	25	60	93.5
823	25	90	96.8
823	25	120	97.3
823	25	150	98.7

## 2 TNT 的超临界水氧化反应动力学

### 2.1 动力学方程的建立

有机污染物的超临界水氧化反应非常复杂,在间歇式超临界水氧化反应装置实验过程中,超临界水的密度、介电常数、溶解度等性质与常态时有很大不同,并且随着温度和压力的变化而变化<sup>[7]</sup>,所以 TNT 在超临界水中的氧化降解不仅与反应温度、压力和反应停留时间等因素有关,同时超临界水在这一过程中也起着特殊的作用。由于 TNT 在超临界水中氧化降解的中间产物很多,采用基元反应模型困难较大,因此,采用幂函数模型建立 TNT 的超临界水氧化宏观动力学方程,此模型不考虑中间反应产物,可以用某一综合指标如 COD、TOC 等对氧化降解效果进行研究。其速率方程表达形式为:

$$r = -\frac{dc}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [C]^a [O_2]^b [H_2O]^c \quad (1)$$

式中: $r$  为反应速率,  $\text{mol/L} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $[C]$  为反应物浓度,  $\text{mol/L}$ ;  $t$  为反应时间,  $\text{s}$ ;  $A$  为指前因子,  $\text{s}^{-1}$ ;  $E_a$  为反应活化能,  $\text{J/mol}$ ;  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $T$  为反应温度,  $\text{K}$ ;  $[O_2]$  和  $[H_2O]$  分别为氧化剂和水的浓度,  $\text{mol/L}$ ;  $a, b, c$  分别为反应级数。

在超临界水氧化反应中,COD 值的大小代表着

水中有机物浓度的高低,因此可用COD去除率描述反应的进程,即可用COD代替上式中的有机污染物浓度。对式(1)中的 $[\text{H}_2\text{O}]^c$ 项,由于在反应系统中有大量水存在,尽管水是参与反应的,由于其浓度变化很小,故可将 $[\text{H}_2\text{O}]^c$ 合并到A中。超临界水氧化过程中COD去除率 $x$ 定义为:

$$x = 1 - \frac{[\text{COD}]}{[\text{COD}]_0} \quad (2)$$

即 $[\text{COD}] = [\text{COD}]_0(1-x)$

用COD代替有机物浓度得到的动力学表达式如下:

$$-\frac{d[\text{COD}]}{dt} = k[\text{COD}]^a[\text{O}_2]^b \quad (3)$$

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

式中:某时刻 $t$ 的 $[\text{COD}]$ 、 $[\text{COD}]_0$ 分别为反应器进、口水样的COD值,mg/L; $k$ 为COD去除速率常数。由于反应过程中氧气是过量的,可近似认为 $[\text{O}_2] \approx [\text{O}_2]_0$ 。

将式(2)代入式(3)可得:

$$-\frac{dx}{dt} = k(1-x)^a[\text{COD}]_0^{1-a}[\text{O}_2]_0^b \quad (5)$$

式中: $t$ 为反应时间,s; $a$ 、 $b$ 分别为COD和 $\text{O}_2$ 的反应级数。

应用初始条件 $t=0, x=0$ ,对式(4)积分可得:

$$x = 1 - \{1 - (1-a)k[\text{COD}]_0^{a-1}[\text{O}_2]_0^b t\}^{1/a} \quad (6)$$

(当 $a \neq 1$ 时)

将式(4)两边取对数,得:

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A \quad (7)$$

利用实验原始数据和式(6)、(7)进行非线性拟合求动力学参数( $A, E_a, a$ 和 $b$ )时,必须首先根据超临界水氧化反应体系的 $p-V-T$ 关系,由原始实验数据计算得到超临界水状态下的 $[\text{COD}]_0, [\text{O}_2]_0$ 。

## 2.2 超临界水氧化反应体系的 $p-V-T$ 关系

超临界水氧化降解有机污染物反应体系的 $p-V-T$ 关系可以用PR方程来描述。

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (8)$$

$$a(T) = \alpha_c \alpha(T_R, \omega) \quad (9)$$

$$\alpha_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (10)$$

$$\alpha(T_R, \omega) = [1 + n(1 - T_R^{0.5})]^2 \quad (11)$$

$$n = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (12)$$

$$b = b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{p_c} \quad (13)$$

式中: $p$ 为压力,MPa; $V$ 为摩尔体积; $T_R$ 为对比温度; $p_c, T_c$ 分别为临界压力和温度; $\omega$ 为偏心因子; $a, b$ 为纯物质常数。

由于有机污染物及其氧化降解的产物量相对较少,可以不考虑;但氧气的浓度较大,必须考虑。所以,反应体系可以近似地看成水和氧气的二元体系。为简化计算,选择无可调参数的混合规则,即:

$$a_M = \sum \sum y_i y_j a_{ij} \quad (14)$$

$$a_y = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} \quad (15)$$

$$b_M = \sum y_i b_i \quad (16)$$

式中: $a_M, b_M$ 为混合物常数; $y_i, y_j$ 分别为组分 $i, j$ 的摩尔分数。由式(8)~(16),用混合物常数代替纯物质常数,可以计算动力学回归所需的数据 $[\text{COD}]_0$ 和 $[\text{O}_2]_0$ 。

## 2.3 动力学回归分析及参数的确定

在以上实验数据处理的基础上,采用Powell方法<sup>[8]</sup>进行非线性回归,得到673~823K、24MPa、300%过氧量、TNT初始浓度为 $5.7 \times 10^{-4}$ mol/L条件下TNT模拟废水的COD去除率宏观动力学参数。活化能 $E_a$ 为96.85kJ/mol,指前因子 $A$ 为 $4.87 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ,超临界水氧化反应对TNT模拟废水有机物的反应级数为1.18级,对氧气的反应级数为0.24级。将上述动力学参数代入式(3)中,得到废水中TNT的COD去除率宏观动力学方程如下:

$$\frac{d[\text{COD}]}{dt} = 4870 \exp\left(-\frac{96850}{RT}\right) [\text{COD}]^{1.18} [\text{O}_2]^{0.24}$$

通过上式可以得到不同实验条件下COD去除率的计算值。COD去除率的实验值和计算值见图2,线性相关系数 $R$ 为0.95。从图2可以看出,在中间转化率时,COD去除率的实验值与计算值的偏差较大,可能是由于生成的中间产物给计算结果带来的误差所致。

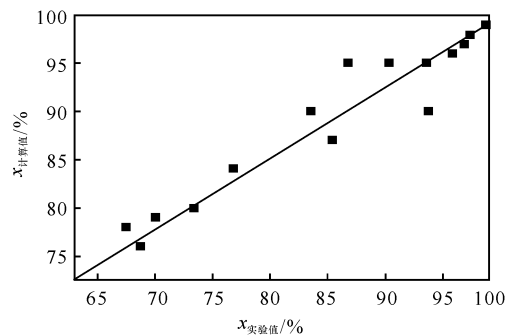


图2 TNT的COD去除率计算值和实验值

Fig. 2 Experimental and calculated values of COD removal rate of TNT

## 3 结论

(1) 超临界水氧化技术可以有效降解废水中的

TNT, 在 550℃、25 MPa、150 s、过氧量 300% 的条件下, COD 去除率可以达到 98% 以上。

(2) 随着反应温度的升高和停留时间的延长, TNT 模拟废水的 COD 去除率也随之增大。在 673~823 K、24 MPa、300% 过氧量、TNT 浓度为  $5.7 \times 10^{-4}$  mol/L 的条件下, 废水中 TNT 的 COD 去除率宏观动力学方程为:

$$-\frac{d[\text{COD}]}{dt} = 4870 \exp\left(-\frac{96850}{RT}\right) [\text{COD}]^{1.18} [\text{O}_2]^{0.24}$$

#### 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: 82-86.
- [2] Robidoux P Y, Bardai G, Paquet L, et al. Phytotoxicity of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) and octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine (HMX) in spiked artificial and natural forest soils [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2003, 44: 198-209.
- [3] HAO O J, Phull K K, Chen J M. Wet oxidation of TNT red water and bacterial toxicity of treated waste [J]. Water Res, 1994, 28(2): 283-290.
- [4] 张东翔, 张凌云, Tarasov V V. TNT 和有机染料废水的光催化氧化动力学特性[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 5-8.

ZHANG Dong-xiang, ZHANG Ling-yun, TARASOV V V. Photocatalytic oxidation kinetics of wastewater with TNT and organic dyes [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005, 28(4): 5-8.

- [5] 欧阳吉庭. 臭氧紫外法处理 TNT 废水研究[J]. 北京理工大学学报, 1999, 19(5): 656-659.
- OUYANG Ji-ting. Study on treatment TNT wastewater using O<sub>3</sub> ultraviolet method [J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 1999, 19(5): 656-659.
- [6] Duijm N J, Markert F. Assessment of technologies for disposing explosive waste [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002(A90): 137-153.
- [7] 朱自强. 超临界流体技术原理和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [8] 蔡锁章, 白艳萍. 计算方法[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2001.
- [9] 赵保国, 刘玉存, 耿鹏印, 等. 超临界氧化 HMX 废水的动力学研究[J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 61-63.
- ZHAO Bao-guo, LIU Yu-cun, GENG Peng-yin, et al. Study on kinetics of HMX wastewater oxidation in supercritical water [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008, 31(3): 61-63.

(上接第 45 页)

- JIA Ying, ZHAO Hou-sui. The emergency handling measures of liquid propellant leakage [J]. Aerospace Shanghai, 2003(1): 60-62.
- [5] 张有智, 王焯军, 刘祥莹, 等. 液体火箭推进剂突发性泄漏的洗消方法[J]. 洗消世界, 2004, 20(6): 29-32.
- ZHANG You-zhi, WANG Xuan-jun, LIU Xiang-xuan, et al. Emergent disposition on paroxysmal leaking of liquid propellant [J]. Cleaning World, 2004, 20(6): 29-32.
- [6] 商平, 申俊峰, 赵瑞华, 等. 环境矿物材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [7] 杨慧芬, 陈淑祥. 环境工程材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [8] 潘则林, 王才. 水溶性高分子产品应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 228-290.

- [9] Mitsunori Y, Masami M, Shingi M, et al. Rare earth (Er, Tm, Yb, Lu) oxide nanotubes templated by dodecylsulfate assemblies [J]. Adv Mater, 2002, 14(4): 309-313.
- [10] 戴焰林, 洪玲, 施利毅. 沉淀-共沸蒸馏法制备纳米 Mg(OH)<sub>2</sub> 的研究[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2003, 9(5): 402-405.
- DAI Yan-lin, HONG Ling, SHI Li-yi. Preparation of nano-sized magnesium hydroxide using precipitation-azeotropic distillation method [J]. Journal of Shanghai University, 2003, 9(5): 402-405.
- [11] SONG Xiao-lan, HE Xi, QU Peng, et al. Synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticles by azeotropic distillation processing [J]. Nanoscience and Nanotechnology, 2008, 5(1): 45-52.