

RPB-Mn²⁺/H₂O₂/O₃ 处理硝基苯废水

王永红^{1,2}, 焦伟洲^{1,2*}, 刘有智^{1,2}, 杨鹏飞^{1,2}, 秦月娇^{1,2}, 李现龙^{1,2}

(1. 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;

2. 超重力化工过程山西省重点实验室, 山西 太原 030051)

摘要:在旋转填料床(RPB)中考察了 Mn²⁺/H₂O₂/O₃ 处理硝基苯废水的效果。考察了 Mn²⁺ 浓度、初始 pH、超重力因子 β、H₂O₂ 浓度、液体流量对硝基苯去除效果的影响。结果表明,硝基苯去除率随 Mn²⁺ 浓度、pH、超重力因子 β、H₂O₂ 浓度、液体流量的增加呈先增加后减小的趋势。当硝基苯质量浓度为 150 mg/L 时,在 Mn²⁺ 浓度为 1.8 mmol/L, pH 2.5, 超重力因子 β=40, 臭氧质量浓度为 40 mg/L, H₂O₂ 浓度为 5.0 mmol/L, 液体流量为 120 L/h, 循环处理 25 min 的条件下,硝基苯去除率和 TOC 去除率分别可达 99.82%、59.24%, 硝基苯质量浓度为 0.27 mg/L, 达国家一级排放标准(GB 8978—1996)。相同实验条件下,硝基苯去除率比 RPB-O₃/H₂O₂ 提高了 21.43%, TOC 去除率比 RPB-O₃/H₂O₂ 提高了 21.08%。

关键词:旋转填料床; 臭氧; 双氧水; 硝基苯; 锰离子

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)11-0098-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.023

Degradation of nitrobenzene wastewater with Mn²⁺/H₂O₂/O₃ in a rotating packed bed

WANG Yong-hong^{1,2}, JIAO Wei-zhou^{1,2*}, LIU You-zhi^{1,2}, YANG Peng-fei^{1,2},
QIN Yue-jiao^{1,2}, LI Xian-long^{1,2}

(1. Research Center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Shanxi Province Key Laboratory of Hige-oriented Chemical Engineering, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Degradation of nitrobenzene wastewater with Mn²⁺/H₂O₂/O₃ is studied in a rotating packed bed (RPB). The effects of high gravity factor β, H₂O₂ concentration, initial pH value, liquid flow rate and Mn²⁺ concentration on the removal rate of nitrobenzene are investigated. The results show that the nitrobenzene efficiency is firstly increased and then decreased with the increase of high gravity factor β, H₂O₂ concentration, initial pH value, liquid flow rate and Mn²⁺ concentration, respectively. When the concentration of nitrobenzene is 150 mg/L, the removal rate of nitrobenzene and the removal rate of TOC reached 99.82% and 59.24% respectively, under the following conditions: 1.8 mmol/L of Mn²⁺ concentration, β = 40, 2.5 of the initial pH, 40 mg/L of ozone mass concentration, 5.0 mmol/L of H₂O₂ concentration, 120 L/h of liquid flow rate and 25 minutes of recycling time. The residual concentration of nitrobenzene concentration is 0.27 mg/L, meeting the first national level emission standard (GB 8978—1996). Under the same experimental conditions, the removal rate of nitrobenzene is increased by 21.43% compared with RPB-O₃/H₂O₂, and the removal rate of TOC is also increased by 21.08% compared with RPB-O₃/H₂O₂.

Key words: rotating packed bed; ozone; H₂O₂; nitrobenzene; Mn²⁺

硝基苯(nitrobenzene, 简称 NB)是一种重要的化工原料,广泛应用于国防、印染、石化、制药、塑料等工业^[1]。由于硝基苯具有很强的致畸、致癌、致突变、难生物降解等特点,美国环境保护局和中国环保部将其列入“环境优先污染物黑名单”^[2-3]。

近年来,关于硝基苯废水处理科研人员展开了广泛地研究^[4-7]。由于臭氧氧化技术具有高效、无二次污染的特点,因此基于臭氧的高级氧化技术受到研究者的青睐。研究发现,单独臭氧氧化在中性或偏碱性条件下对有机物降解效率较高,是由于在

该条件下臭氧被分解产生羟基自由基(·OH),·OH 非常活泼,可快速、无选择性地与绝大多数有机物发生反应。但在酸性条件下,单独臭氧氧化对有机物的降解有限,且存在有机物降解不彻底,催化臭氧氧化成为研究热点^[8-9]。Ni^[10]研究了金属离子催化臭氧降解二氯苯酚,与单独臭氧氧化相比,金属离子存在时呈现出较大的 TOC 去除率,其中 Mn²⁺ 的催化作用最为显著。

超重力技术是一种新型的过程强化技术,通过旋转填料床(rotating packed bed, 简称 RPB)模拟超

收稿日期:2016-05-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21206153);山西省优秀青年基金项目(2014021007)

作者简介:王永红(1989-),男,硕士研究生,主要从事超重力多相流传质与化学反应的研究,langya78@126.com;焦伟洲(1981-),男,博士,教授,主要从事超重力技术在废水处理方面的应用研究,通讯联系人,jwz0306@126.com。

重力场^[11]。液体在高速旋转的填料中被破碎成细小的液滴、液丝、液膜,微观混合和传质性能达到极大强化。超重力技术与高级氧化技术的有机结合可提高工艺处理效率,但在超重力场关于 Mn²⁺/H₂O₂/O₃ 降解废水的文献鲜见报道。因此,笔者以硝基苯废水为目标物,探讨 RPB-Mn²⁺/H₂O₂/O₃ 的工艺条件,并与 RPB-H₂O₂/O₃ 工艺进行了对比。

1 实验部分

1.1 实验材料

硝基苯,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心生产;一水合硫酸锰,分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司生产;过氧化氢,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司生产。实验过程所用水都是去离子水;硝基苯废水为实验室配制,初始质量浓度为 150 mg/L。采用 1 mol/L H₂SO₄ 和 1 mol/L NaOH 调节溶液的 pH,采用 PHS-3C 型精密酸度仪测定 pH。

1.2 分析方法

硝基苯浓度采用美国戴安 UltiMate 3000 液相色谱仪测定,检测波长为 262 nm, C₁₈ 反相柱 (250 nm × 4.6 nm 5 μm),流动相为甲醇-水 (体积比为 70:30),流速为 0.9 mL/min,柱温为 20℃,进样量为 20 μL。水样中的总有机碳 (TOC) 采用 (Aurora, I030C OI, Analytical, USA) 湿化学法测定。气相臭氧浓度采用 GT 901 泵吸式臭氧检测仪测定,利用 CJ/T 3028.2—94 中所述的碘量法标定,反应后尾气经 KI 吸收后排空。

硝基苯去除率、TOC 去除率的计算式:

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \quad (1)$$

式中: C₀、C_t 分别表示初始时刻及 t 时刻的浓度。

1.3 工艺流程

实验工艺流程如图 1 所示。

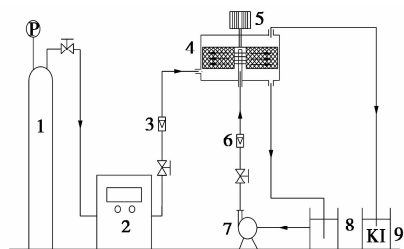


图 1 实验工艺流程图

臭氧发生器的型号为 NPO10P-2,产量为 10 g/h。

错流旋转填料床为实验室自制:填料为不锈钢丝网填料,转子内径为 40 mm,外径为 75 mm,轴向高度为 75 mm。

来自钢瓶的氧气经臭氧发生器产生含一定浓度的臭氧气体,经气体流量计计量后进入旋转填料床,沿轴向通过填料。将 Mn²⁺ 溶于硝基苯废水加入储液槽,加入一定量的双氧水,然后经泵循环送入旋转填料床中心,液体由填料的内缘沿径向甩出,在此过程与下方进入的含有一定浓度臭氧气体错流接触,完成臭氧的传质与氧化反应。液体甩到壁面以后从液相出口流回到储液槽,进行循环。未反应的臭氧气体进入尾气处理装置,经 KI 吸收。

2 结果与讨论

2.1 初始 pH 的影响

在气体流量为 75 L/h,臭氧质量浓度为 40 mg/L,液体流量为 120 L/h,β = 40, Mn²⁺ 浓度为 1.8 mmol/L,加入 5.0 mmol/L 双氧水,循环处理 15 min 的条件下,考察初始 pH 对硝基苯去除率的影响,结果如图 2 所示。

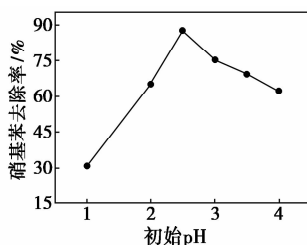
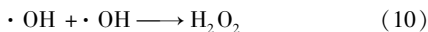
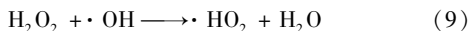
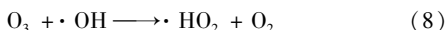
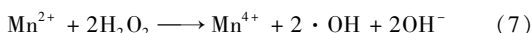
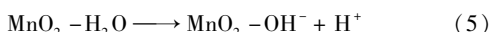
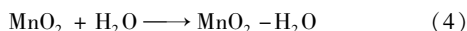
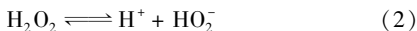


图 2 初始 pH 对硝基苯去除率的影响

从图 2 中可知,硝基苯去除率随 pH 升高呈先上升后下降的趋势。不同 pH 条件下,物质的存在形式不同。酸性条件下, H₂O₂ 易被质子化成 H₃O₂⁺,提高了 H₂O₂ 的稳定性,不利于羟基自由基 (·OH) 的产生。H₂O₂ 催化 O₃ 产生 ·OH 的机理首先是 H₂O₂ 发生解离如式 (2) 所示, HO₂⁻ 是 ·OH 产生的引发剂^[12]。臭氧化的方式有 2 种:一种是有机物被臭氧分解产生氧化能力较强的 ·OH 间接氧化;另一种是有机物与臭氧分子发生直接氧化。Pera-Titus 等^[13]发现,在 pH 小于 4 时,臭氧化主要以直接氧化为主,臭氧分子与硝基苯直接氧化反应较慢^[14],因此,硝基苯的去除率较低。加入 Mn²⁺ 后, Mn²⁺ 与臭氧反应生成新生态二氧化锰,新生态二氧化锰又能强化臭氧分解,生成活性较高的 ·OH,反应如式 (3) ~ 式 (7)^[15],进而提高硝基苯去除率。随着 pH 升高, H₂O₂ 质子化程度减弱,产生更多 ·OH,

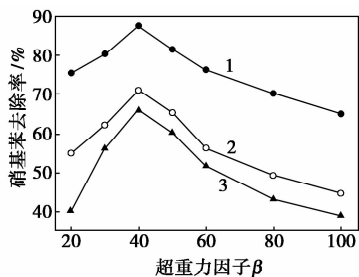
发生 ·OH 的自灭及被捕获剂捕获,反应如式(8)~式(10)所示^[16],消耗一部分·OH,硝基苯去除率降低。因此,选取适宜的 pH 为 2.5。



2.2 超重力因子的影响

超重力因子 β 是指旋转填料床层中平均离心加速度与重力加速度之比值^[17],是一个用来衡量超重力场强弱的无量纲因子。

在溶液初始 pH 为 2.5,气体流量为 75 L/h,臭氧质量浓度为 40 mg/L,液体流量为 120 L/h, Mn^{2+} 浓度为 1.8 mmol/L,加入 5.0 mmol/L 双氧水,循环处理 15 min 的条件下,考察超重力因子 β 对硝基苯去除率的影响,结果如图 3 所示。



1—液体流量 = 120 L/h; 2—液体流量 = 80 L/h;
3—液体流量 = 60 L/h

图 3 超重力因子 β 对硝基苯去除率的影响

从图 3 中可知,硝基苯去除率随超重力因子增大呈先增加后减小的趋势。随着超重力因子增大,液体在高速旋转的填料中被破碎成更加细小的液滴、液丝、液膜^[18],使气液接触面积变大,液体表面得到快速更新,增强了气液传质效果,提高了臭氧的吸收速率。进入液相的臭氧在 Mn^{2+} 、 H_2O_2 催化作用下可产生更多氧化能力较强的·OH。因此,随着超重力因子的增大,硝基苯去除率增大。由于液体在填料中的停留时间与超重力因子成反比关系^[19],继续增大超重力因子,硝基苯去除效果降低,同时增加了能耗。因此,适宜的超重力因子为 40。

2.3 锰离子浓度的影响

在溶液初始 pH 为 2.5,气体流量为 75 L/h,臭

氧质量浓度为 40 mg/L,液体流量为 120 L/h, $\beta = 40$,加入 5.0 mmol/L 双氧水,循环处理 15 min 的条件下,考察锰离子浓度对硝基苯去除率的影响,结果如图 4 所示。

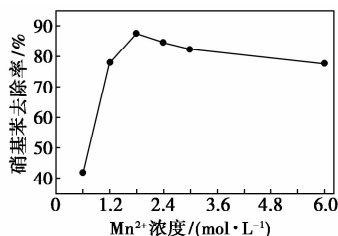
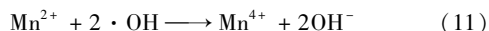


图 4 锰离子浓度对硝基苯去除率的影响

从图 4 中可知,随着 Mn^{2+} 浓度的增加,硝基苯去除率呈先增加后减小的趋势,当 Mn^{2+} 浓度为 1.8 mmol/L 时,处理 15 min,硝基苯去除率可达 87.57%。 Mn^{2+} 加入能促进·OH 的产生进而提高体系的氧化效率。在 Mn^{2+} 浓度较低时,氧化反应速率较慢,硝基苯去除率较低;当 Mn^{2+} 浓度较高时,过量的 Mn^{2+} 会与·OH 反应,如式(11)所示^[16],从而影响了硝基苯去除效果。因此,选取适宜的 Mn^{2+} 浓度为 1.8 mmol/L。



2.4 液体流量的影响

在溶液初始 pH 为 2.5,气体流量为 75 L/h,臭氧质量浓度为 40 mg/L, $\beta = 40$, Mn^{2+} 浓度为 1.8 mmol/L,加入 5.0 mmol/L 双氧水,循环处理 15 min 的条件下,考察液体流量对硝基苯去除率的影响,结果如图 5 所示。

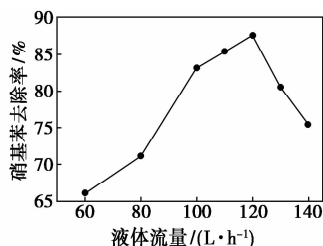


图 5 液体流量对硝基苯去除率的影响

从图 5 中可知,硝基苯去除率随液体流量的增加呈先增加后减小的趋势。液体流量为 120 L/h 时,循环处理 15 min,硝基苯去除率可达 87.57%。当气体流量一定时,液体流量较小,填料没有充分润湿,气液传质速率较低,氧化率较低;随着液体流量的增大,填料逐渐被充分润湿,单位时间内气液接触次数增多,氧化效率提高。但继续增大液体流量,填料表面液膜增厚,气液传质受限;另一方面,液体流

量较大时,液体在填料中的停留时间减小^[19],气液接触时间相对缩短,液体未能与臭氧充分反应就经液体出口流出。因此液体流量不易太大也不易太小。因此,适宜的液体流量为120 L/h。

2.5 双氧水浓度的影响

在溶液初始 pH 为 2.5, 气体流量为 75 L/h, 臭氧质量浓度为 40 mg/L, 液体流量为 120 L/h, $\beta = 40$, Mn²⁺ 浓度为 1.8 mmol/L, 循环处理 15 min 的条件下, 考察双氧水浓度对硝基苯去除率的影响, 结果如图 6 所示。

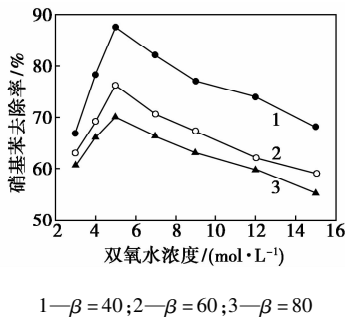


图 6 双氧水浓度对硝基苯去除率的影响

从图 6 中可知, 随着双氧水浓度的增加, 硝基苯去除率呈先增大后减小的趋势。投加少量双氧水时, $\cdot\text{OH}$ 产量较少, 硝基苯去除率较低; 随着双氧水投加量的增加, $\cdot\text{OH}$ 的生成速率加快, 从而提高了硝基苯去除率; 继续增大双氧水的投加量, $\cdot\text{OH}$ 的产率太快, 引发 $\cdot\text{OH}$ 的自灭及被捕获剂捕获, 如式 (8) ~ 式 (10) 所示^[16]。因此, 适宜的双氧水浓度为 5.0 mmol/L。

2.6 不同工艺的对比

在溶液初始 pH 为 2.5, 气体流量为 75 L/h, 臭氧质量浓度为 40 mg/L, $\beta = 40$, Mn²⁺ 浓度为 1.8 mmol/L, 液体流量为 120 L/h, 加入 5.0 mmol/L 双氧水, 循环处理 25 min 条件下, 采用不同工艺进行了对照实验, 实验结果如图 7 所示。

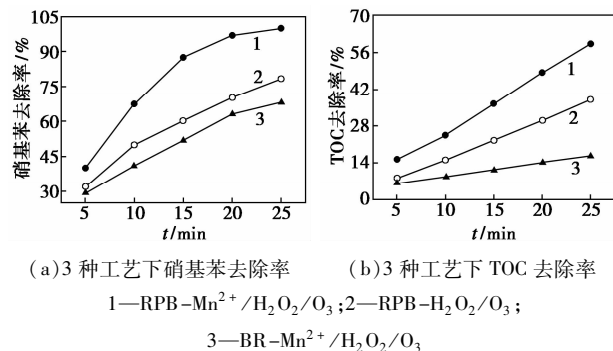


图 7 不同工艺对硝基苯去除率和 TOC 去除率的比较
1—RPB-Mn²⁺/H₂O₂/O₃; 2—RPB-H₂O₂/O₃;
3—BR-Mn²⁺/H₂O₂/O₃

从图 7 中可知, RPB-O₃/H₂O₂/Mn²⁺ 工艺处理 25 min, 硝基苯去除率达 99.82%, TOC 去除率达 59.24%。相同实验条件下, 硝基苯去除率比 RPB-O₃/H₂O₂ 提高了 21.43%, TOC 去除率比 RPB-O₃/H₂O₂ 提高了 21.08%。是由于锰离子协同双氧水催化臭氧产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 提高了硝基苯去除效果。与传统曝气法相比, 硝基苯去除率和 TOC 去除率分别提高了 31.54%、42.56%, 旋转填料床可显著提高臭氧化效率。

3 结论

(1) RPB-O₃/H₂O₂/Mn²⁺ 法降解硝基苯废水的适宜条件为: $\beta = 40$, 液体流量为 120 L/h, 初始 pH 为 2.5, Mn²⁺ 浓度为 1.8 mmol/L, 加入 5.0 mmol/L 双氧水, 在气体流量为 75 L/h, 臭氧质量浓度为 40 mg/L, 循环处理 25 min, 硝基苯去除率达 99.82%, TOC 去除率达 59.24%, 废水中硝基苯质量浓度为 0.27 mg/L, 达国家一级排放标准 (GB 8978—1996)。

(2) 相同实验条件下, RPB-O₃/H₂O₂/Mn²⁺ 工艺的硝基苯去除率比 RPB-O₃/H₂O₂ 工艺提高了 21.43%, TOC 去除率比 RPB-O₃/H₂O₂ 工艺提高了 21.08%。是由于锰离子协同双氧水催化臭氧产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 提高了硝基苯去除效果。

(3) 与传统曝气法相比, 硝基苯去除率和 TOC 去除率分别提高了 31.54%、42.56%, 旋转填料床可显著提高臭氧化效率。

参考文献

- [1] 管堂珍, 徐晓军, 孟均旺, 等. 微波强化微电解技术处理硝基苯废水[J]. 环境工程学报, 2013, 7(6): 2239-2244.
- [2] 郑金来, 李君文, 晁福寰. 苯胺、硝基苯和三硝基甲苯生物降解研究进展[J]. 微生物学通报, 2001, 28(5): 85-88.
- [3] 聂永平, 邓正栋, 袁进. 苯胺废水处理技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(3): 77-81.
- [4] 石眺霞, 孙家寿, 戴陈玉, 等. Ti/Fe 层柱累托石电催化降解硝基苯废水[J]. 化工进展, 2006, 25(7): 815-819.
- [5] 谭江月. 双频超声-臭氧氧化处理含对硝基苯胺和硝基苯的废水[J]. 化工环保, 2011, 31(1): 61-65.
- [6] 刘强, 余臻, 汪卫冉, 等. 超声波与多相类 Fenton 氧化联用技术降解硝基苯[J]. 化工环保, 2013, 33(5): 381-385.
- [7] 郭亮, 焦维洲, 刘有智, 等. RPB-O₃/H₂O₂ 法处理硝基苯模拟废水[J]. 环境工程学报, 2014, 8(12): 5099-5104.
- [8] 陈尧, 彭若帆, 丁忠展, 等. Ti(IV) 催化臭氧化预处理酸性难降解制药废水[J]. 环境工程学报, 2015, 9(8): 3687-3691.

成巨大的分子空间网络结构,促使聚合物溶液在较低的浓度下也具有较高的黏度、较好的耐温抗盐性及抗剪切性^[8-9]。笔者分别从聚合物质量浓度、交联剂质量分数、温度、矿化度和多孔介质剪切等方面对 DTHAP 胶凝胶体系的性能进行系统的评价。

1 实验部分

1.1 实验仪器与药品

仪器:Brookfield DV-III 流变仪, Brookfield 公司生产;恒温鼓风干燥箱,海安石油科研仪器有限公司生产;数显调速搅拌器,上海申生科技有限公司生产;Quanta 450 型环境扫描电子显微镜,美国 FEI 公司生产;多功能岩心驱替装置,成都岩心科技公司生产。

硫脲、亚硫酸钠、氯化钠、氯化钾、无水氯化钙、无水氯化镁等,分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产;双尾疏水缔合聚合物(DTHAP),相对分子质量为 9.32×10^6 ,水解度为 25%,实验室自制;酚醛交联剂,有效质量分数为 98%,实验室自制。

1.2 实验方法

1.2.1 成胶性能测试

弱凝胶成胶性能主要包括弱凝胶的成胶时间、成胶强度和弱凝胶的稳定性。主要用黏度突变法和目测代码法测弱凝胶的成胶时间和成胶强度。弱凝胶的稳定性包括长期稳定性和剪切稳定性。用模拟地层水(矿化度为 4×10^4 mg/L, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 质量浓度分别为 3 369 mg/L、790 mg/L)配制一定浓度的弱凝胶溶液,放入 80℃ 恒温烘箱,定期用 Brookfield DV-III 流变仪测其黏度。当凝胶体系成胶后,用目测代码法观察其稳定性。

1.2.2 流经多孔介质的影响

用模拟地层水(矿化度为 4×10^4 mg/L)配制聚合物质量浓度为 2 000 mg/L,交联剂质量分数为 0.6% 的弱凝胶溶液,以 5 mL/min 的速度多次通过渗透率为 208.2 mD 的岩心,然后将体系放入 80℃ 的恒温烘箱中,并定期测其黏度及观察成胶情况。实验装置如图 1 所示。

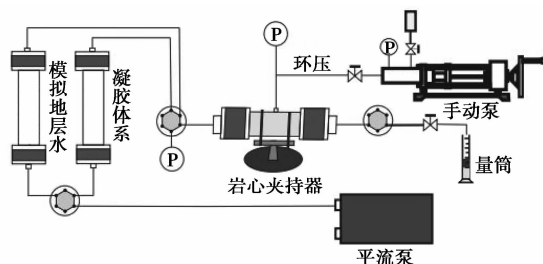


图 1 岩心驱替装置

1.2.3 微观结构表征

用模拟地层水(矿化度为 4×10^4 mg/L)配制聚合物质量浓度为 2 000 mg/L,交联剂质量分数为 0.6% 的弱凝胶溶液。放入 80℃ 的恒温烘箱中,当弱凝胶溶液强度达到 B 级时用扫描电镜观察其微观结构。

2 结果与讨论

2.1 聚合物质量浓度的影响

在交联剂质量分数为 0.6% 的条件下,聚合物质量浓度对弱凝胶成胶性能的影响如图 2 所示。结果表明,聚合物质量浓度对弱凝胶成胶性能影响非常明显。该体系的成胶时间为 1~6 d,最大成胶强度能达到 F 级。成胶时间随着聚合物质量浓度的增加而缩短;凝胶强度随着聚合物质量浓度增加而

(上接第 101 页)

- [9] 白小霞,杨庆,丁响,等.催化臭氧氧化处理难降解石化废水技术的研究进展[J].化工进展,2016,31(1):263-268.
- [10] Ni C H, Chen J N, Yang P Y. Catalytic ozonation of 2-dichlorophenol by metallic ions[J]. Water Science and Technology, 2002, 47(1):77-82.
- [11] 刘有智.超重力化工过程与技术[M].北京:国防工业出版社,2009.
- [12] Lanao M, Ormad M P, Ibarz C, et al. Bactericidal effectiveness of O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and O_3/TiO_2 on *Clostridium perfringens*[J]. Ozone Science and Engineering, 2008, 30(6):431-438.
- [13] Pera-Titus M, Garcia-Molina V, Banos M A, et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review[J]. Appl Catal, B, 2004, 47(4):219-256.
- [14] Hoigne J, Badre H. The role of hydroxyl radical reactions in ozona-

tion processes in aqueous solutions[J]. Water Research, 1976, 10:377-386.

- [15] Jun Ma, Nigel J D Graham. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of humic substances[J]. Water Research, 1999, 33(3):785-793.
- [16] Nemes A, Fabian I, Gordon G. Experimental aspects of mechanistic studies on aqueous ozone decomposition in alkaline solution[J]. Ozone Science and Engineering, 2000, 22(3):287-304.
- [17] Jiao W J, Liu Y Z, Qi G S. A new impinging stream-rotating packed bed reactor for improvement of micromixing iodide and iodate[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 157(1):168-173.
- [18] 张军.旋转床内液体流动与传质的实验研究和计算模拟[D].北京:北京化工大学,1996.
- [19] Guo Kai, Guo Fen, Feng F D. Synchronous visual and RTD study on liquid flow in rotating packed-bed contactor[J]. Chem Eng Sci, 2000, 55(9):1699-1706. ■