

文章编号: 1006-9941(2004)01-0030-04

含黑索今的混合炸药废水可处理性研究

艾翠玲

(西安理工大学, 陕西 西安 710049)

摘要: 对含黑索今的混合炸药废水的一般特性进行了分析,并用生物测试技术对其厌氧生物可降解性进行试验研究。结果表明,含黑索今的火炸药废水适宜于厌氧生物降解,其厌氧生化可降解率为89.9%;此废水的pH值符合厌氧反应器对进液的要求,但氮、磷营养缺乏,在厌氧废水处理中按 $COD_{BOD} : N : P = 300 \sim 500 : 5 : 1$ 的比例补充氮、磷,黑索今去除率可高达94%。

关键词: 环境工程学; 黑索今; 火炸药废水; 厌氧; 生物可降解性

中图分类号: X703

文献标识码: A

1 引言

火炸药是一种重要的化学能源,它具有能量密度高、瞬间功率大等特点,因此不但在军事上,而且在工农业的建设和生产上有着广泛的用途。火炸药工业是工业生产中的重要污染源之一,生产过程中产生各种污染物,以气体、液体和固体等形态排入环境。

军事上主要使用的高能炸药有:梯恩梯(TNT)、黑索今(RDX)、奥克托今(HMX),其中以TNT最多。火炸药废水由于其排放量大,成分复杂,使其处理难度加大。

活性炭吸附法已成功用于TNT废水处理^[1],还有采用紫外光辐射辅助催化剂氧化法处理火炸药废水^[2],还有采用焚烧法处理的^[3]。这些处理方法都存在不足之处:工艺流程复杂、处理费用高、易造成二次污染等,所以使它们的广泛应用受到限制。因此,生化法处理火炸药废水具有很大的开发潜力。

本实验对火炸药废水进行厌氧可处理性研究,研究结果可为火炸药工业废水治理工艺运行条件的制定、工程设计方案的选择、流程的布置提供依据。所以废水厌氧可处理性的研究既具有理论价值也有重要的实用价值。

2 废水来源与实验分析测试方法

2.1 废水来源

陕西某研究所以前生产废水直接排入城市下水

道,不能满足环保要求,现对其生产线进行改造,废水处理是改造工程中的一部分。受地理条件的限制,要求各构筑物占地少、处理费用低且达到国家一级排放标准(GB8978-1996)。

该所生产废水主要来源为:生产母液和洗涤排放水。其主要污染物为乙酸乙酯、黑索今、丙烯丁酯和丙烯腈。污染物浓度高,其中化学需氧量(COD)主要由水中溶解的溶剂所导致。由于产品的不定期变化水质波动较大。

除生产废水外,总排放水还包括冷却水、地面和设备洗涤水。

2.2 实验分析测试方法

2.2.1 废水的分析测定

pH、COD、生化需氧量(BOD)、悬浮物(SS)、总凯氏氮(TKN)、总磷(TP)、硫酸盐(SO_4^{2-})的测定方法见文献[4]。

2.2.2 碳酸氢盐碱度和挥发性脂肪酸(VFA)的联合滴定^[5]

准确取一定量的废水水样(其中所含VFA的量不超过3 mmol,加入到250 ml烧杯中,调节pH至6.5,然后用0.100 0 mol·L⁻¹ HCl滴定至pH=3.0。将水样转移至磨口烧瓶中,加几粒玻璃珠,安上回流冷凝管,加热3 min,停止加热并等待2 min,将溶液转移回250 ml烧杯中,以0.100 0 mol·L⁻¹ NaOH滴定至pH=6.5。

结果计算如下所示:

$$VFA(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) = V_{\text{NaOH}} \times C_b / V \times 1000$$

$$\text{碳酸氢盐碱度}(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) = (V_{\text{HCl}} \times C_a - V_{\text{NaOH}} \times C_b) / V \times 1000$$

收稿日期: 2003-07-03; 修回日期: 2003-09-08

作者简介: 艾翠玲(1969-),女,博士,从事水污染控制研究。
e-mail: aicuilin@163.com

式中: C_a 为标准 HCl 溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; C_b 为标准 NaOH 溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V_{HCl} 为消耗 HCl 的体积, ml; V_{NaOH} 为消耗 NaOH 的体积, ml; V 为分析时所取废水水样体积, ml。

2.2.3 黑索今的测定

黑索今的测定采用分光光度法^[6]。

2.3 废水厌氧生物可降解性研究

废水的厌氧生物可降解性测试使用间歇厌氧发酵测定, 结果以可生化降解的 COD 在被测样品原 COD 中的百分比表示, 简写作 BD%^[5]。

测试过程^[5]为: 将被测废水样品置于 0.5 L 的密封反应瓶中, 根据废水性质按比例加入必要的营养物质, 调节 pH 到 7.0。用荷兰 Paques 公司 UASB 反应器处理非火炸药废水培养的厌氧颗粒污泥接种, 污泥接种量为 1.0 ~ 1.5 g VSS/L (VSS 为挥发性悬浮物)。该颗粒污泥使用前以 2 mm × 2 mm 窗纱过滤并用清水小心冲洗, 测得其 VSS/TSS (TSS 为总悬浮物) 为 74.26%。测试温度为 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$, 测试时间为 30 d。每个样品采用两个平行试验, 并用一个不含废水样品作空白实验。发酵前测反应瓶中的 COD, 记作 COD_0 。反应结束时测上清液 COD, 记作 COD_{fih} , 同时测 VFA, 换算为 COD, 记作 COD_{VFA} , 在此过程中同时测甲烷产量。废水可降解性: $\text{BD}\% = [1 - (\text{COD}_{\text{fih}} - \text{COD}_{\text{VFA}}) / \text{COD}_0] \times 100\%$

3 试验结果与讨论

3.1 废水的一般特性

废水的一般性质见表 1。

表 1 含黑索今的火炸药废水一般性质试验结果
Table 1 Experimental data for the characteristics of hybrid dynamite of RDX wastewater

| 项目 | 平均结果 |
|--|-------|
| 温度/ $^\circ\text{C}$ | 22 |
| pH | 6.90 |
| $\text{COD}_{\text{tot}}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | 27.50 |
| $\text{COD}_{\text{fih}}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | 24.50 |
| $\text{BOD}_{\text{tot}}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | 18.70 |
| $\text{SS}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 220 |
| $\text{TKN}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 19.5 |
| $\text{TP}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 未检出 |
| 碱度/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 4.5 |
| $\text{SO}_4^{2-}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 4850 |
| $\text{RDX}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 95 |
| 乙酸乙酯/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | 13.9 |

注: 废水温度为工厂现场测定值的平均数。

(1) 废水成分与可降解性的关系

由表 1 知废水中乙酸乙酯含量较高。每克乙酸乙酯相当于 1.54 g COD, 由此可计算出废水中乙酸乙酯相当的 COD 占总 COD 的 77.8%, 即废水中 77.8% 的 COD 由乙酸乙酯所导致。由此可见这种废水能生物降解。

(2) pH 值和缓冲能力

废水的 pH 值对生物处理来说是一个很重要的指标, 对厌氧生物过程, 反应器内的 pH 值应保持在 6.5 ~ 7.8 范围。本试验中的废水 pH 约为 6.9, 在生化处理的 pH 范围内, 进行厌氧处理时不需调节 pH 值, 从而可以简化处理工艺。

碱度反映废水在厌氧处理过程中所具有的缓冲能力。一般在对废水进行厌氧处理过程中, 碳水化合物酸化过程很快, 如果生成的有机酸不能及时为甲烷菌利用, 往往会出现有机酸的积累, 从而导致 pH 值下降, 使反应器条件恶化。而废水的碳酸氢盐碱度为 $4.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可知该废水对 pH 值的缓冲能力较差, 因此在厌氧处理中应考虑调节碱度。

(3) 废水的营养

废水的厌氧生物处理伴随着微生物的代谢过程, 在此过程中反应器的运行必须满足微生物生长的需要。废水厌氧生物处理较合适的营养比例为 $\text{COD}_{\text{BD}} : \text{N} : \text{P} = 300 \sim 500 : 5 : 1$ 。本研究中废水的 N、P 不足, 所以在厌氧处理过程中应考虑添加营养物质。 COD_{BD} 指“可降解的 COD”(即 $\text{COD}_{\text{BD}} = \text{COD} \times \text{BD}\%$)。

(4) 硫酸盐的影响

JH-16 生产废水中含有硫酸盐, $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 值为 5.7, 在厌氧可生化性试验中硫酸盐并未表现出毒害作用。据文献[5]介绍, 当废水中 COD 与 SO_4^{2-} 的比值过低, 废水处理就会出现。因为在厌氧过程中硫酸盐还原菌会将 SO_4^{2-} 转化为 H_2S , 对厌氧过程不利。当 SO_4^{2-} 浓度不十分高, 而 COD 与 SO_4^{2-} 的比例高于 10, 则产生的 H_2S 会被大量的沼气从水中经“气提”作用而带出反应器, 反应器的运行和启动不会有。因为工程水质的多变性, 所以就硫酸盐浓度较高时的去除作了一些试验, 经过反复探索确定用 BaCl_2 去除废水中的硫酸盐。但由于 BaSO_4 沉淀细小难以沉降, 因此加入高分子聚丙烯酰胺 (PAM) 促使颗粒增大, 经观察沉降可在 30 min 完成。

3.2 废水厌氧生化可降解性研究结果

废水厌氧生化可降解性的实验结果见表 2, 累计

甲烷产量如图1所示。

表2 废水的厌氧生物可降解性试验结果

| 时间/d | 空白试验 | | | 废水样 | | | 修正后的数据 | | | 计算结果 | | | |
|------|-----------|------------|-------------|-----------|------------|-------------|-----------|------------|-------------|---------|-------------|---------|------------|
| | C_{VFA} | C_{CH_4} | COD_{fil} | C_{VFA} | C_{CH_4} | COD_{fil} | C_{VFA} | C_{CH_4} | COD_{fil} | $P_M\%$ | $P_{VFA}\%$ | $P_E\%$ | $P_{BD}\%$ |
| 0 | 0 | 0 | 220 | 0 | 0 | 3245 | 0 | 0 | 3025 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 30 | 0 | 60 | 56 | 97 | 1084 | 458 | 97 | 1024 | 402 | 66.7 | 3.2 | 86.7 | 89.9 |

注： $P_M\%$ 为甲烷产率，即在厌氧消化中转化为甲烷的COD占进水COD的百分率； $P_{VFA}\%$ 为残余VFA百分率，即在厌氧消化中，发酵液中没有被降解去除的以COD计的VFA量占进水总COD的百分率； $P_E\%$ 为COD的去除率，即在厌氧消化中，被降解去除的COD量占进水总COD的百分率。

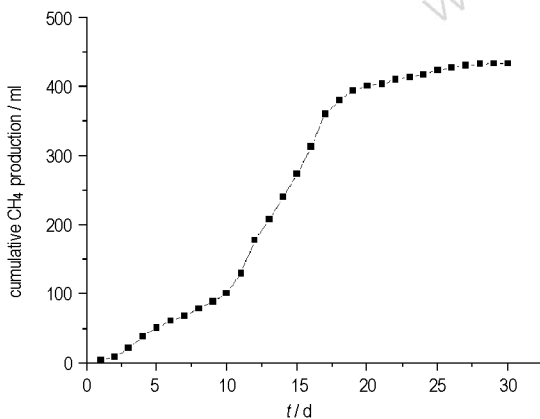


图1 产气量随时间的变化曲线

Fig. 1 Curve of the change for cumulative methane production with time

本文采用厌氧可生化降解性(BD%)试验,能相当接近地反映废水在厌氧过程中的可降解性。试验结果:废水的BD%为89.8%,证明此种废水生物可降解性较高。BOD/COD的比值为59%。由此可以预测,在合适的厌氧工艺中,此废水可达到很高的去除率。

在JH-16生产废水实验中,甲烷产量反映了厌氧生物消化的实质,同时也为生产实践提供了基本的设计参数。甲烷产量和甲烷产率反映了厌氧生物处理中产生甲烷的多少。经计算本试验中产生的甲烷为 $0.28 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \text{ COD}$,说明降解1g COD可产生0.28 L纯甲烷,根据碳水化合物厌氧分解计算的结果,理论产气率为去除1g COD产生0.35 L甲烷,实际产气率与理论产气率有不同程度的差异,本试验废水中含有一定数量的硫酸盐,硫酸盐还原菌与产甲烷菌争夺碳源,从而使产气率下降。本试验废水甲烷产率66.7%,则表示了在进水总COD中有66.7%的COD转化为 CH_4 ,这就为工程中集气装置的设计和成本核算提供了理论依据。

3.3 黑索今的降解情况

本实验采用六个厌氧消化瓶在生化培养箱中进行,其它过程与废水生物可降解性的相同。于第5、10、15、20、25、30天测消化瓶中废水的黑索今浓度。试验结果见表3。

表3 黑索今浓度随时间的变化

Table 3 Experimental data for the change of RDX concentration with time

| 试验编号 | 测试天数 | 试验结果 | |
|------|------|---------------------------------------|----------------------|
| | | 浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 去除率 ¹⁾ /% |
| 0 | 0 | 18 | |
| 1 | 5 | 16 | 11.1 |
| 2 | 10 | 12.5 | 30.1 |
| 3 | 15 | 7.0 | 61.1 |
| 4 | 20 | 3.5 | 80.6 |
| 5 | 25 | 2.0 | 88.9 |
| 6 | 30 | 1.0 | 94.4 |

注:1) 此与表2中的 $P_E\%$ 意义相同。但此去除率指黑索今的去除率,而表2中的去除率是水样的总去除率,包括有黑索今的去除率。

文献[7]中提到麦考密克详细研究了黑索今的生物降解,发现好氧法不能使黑索今降解,厌氧发酵可使黑索今分解,并分析出1-亚硝基-3,5-二硝基六氢化均三嗪、1,3-二亚硝基-5-硝基六氢化均三嗪和1,3,5-三亚硝基六氢化均三嗪等中间产物生成。本研究中经过一个月的厌氧降解,黑索今的去除率达到94.4%,说明厌氧生物处理对黑索今有较高的去除率。本试验中接种物采用的是厌氧颗粒污泥,说明厌氧颗粒污泥对此类污染物有很强的降解能力。

4 结 语

(1) 含黑索今的火炸药废水适宜于厌氧生物降解,其厌氧生化可降解性分别为89.9%。与此相应的BOD/COD值为59%。本研究认为传统的BOD/COD

值仅能近似地表示废水厌氧生物处理的难易程度,而厌氧生化可降解性 BD% 则可较准确地预测出废水在厌氧生物处理中有机物降解的程度。

(2) 此废水的 pH 值接近中性,符合厌氧反应器对进液的要求,不需调节 pH。碳酸氢盐碱度测定表明,废水对 pH 值的缓冲能力较小。

(3) 废水的氮、磷营养缺乏,在厌氧废水处理中按其实际含量补充至 $COD_{BD} : N : P = 300 \sim 500 : 5 : 1$ 的比例。

(4) 采用厌氧反应器尤其是高效厌氧反应器可很好地降解黑索今,其去除率可高达 94%。

参考文献:

[1] 侯佐民,刘世强. 火炸药生产安全技术[M]. 北京: 国防工业出版社,1984.

- [2] Raafat Alnaizy, Aydin Akgerman. Oxidation treatment of high explosive contaminated wastewater[J]. *Wat. Res.*, 1999, 33(9): 2021 - 2030.
- [3] 张芳西,周淑芳. 实用废水处理技术[M]. 黑龙江科学出版社,1983.
- [4] 国家环保局. 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法(第 3 版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社,1989.
- [5] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工出版社,1998.
- [6] 中华人民共和国国家标准. 水质黑索今的测定 分光光度法[S]. GB/T13900-92.
- [7] 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.

Study on Treatability of Wastewater Containing RDX by Bioprocess

AI Cui-ling

(Xi'an University of Technology, Xi'an 710049, China)

Abstract: This paper deals with the possibility of treating the wastewater containing RDX by a novel bio-assay technique. The general characteristics of the wastewater were analyzed, and its anaerobic biodegradability was investigated. The experimental results indicate that the anaerobic biotreatment is suitable to apply to this wastewater. The biodegradability could amount to 89.9%, and the pH value of the wastewater could meet anaerobic reactor's requirements. For lack of nitrogen and phosphorous source as nutrients, it is necessary to add salts containing these two elements into the water in order to meet the ratio of $COD_{BD} : N : P = 300 \sim 500 : 5 : 1$. In addition, sulphates exhibit no negative effects on the wastewater biotreatment, and 94% of RDX in the wastewater could be destroyed and removed.

Key words: environmental engineering; RDX; hybrid dynamite wastewater; anaerobic; biotreatability

(上接 22 页)

Study on Low Vulnerability of Cast-cured PBX Aluminized Explosive

LUO Guan, HUANG Hui, ZHANG Ming, GUAN Li-feng, LI Shang-bin

(Institute of Chemical Material, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The cast-cured under vacuum vibration method of charge production was introduced in the paper. With this method, the charge of HTPB bonded RDX has good density uniformity and no cracks. Results showed that adding some more insensitive explosives as nitroguanidine (NQ) or 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one (NTO) to partially replace RDX could effectively improve the vulnerability of aluminized explosive, for example, small scale impact sensitivity was greatly lowered, reaction type of bullet test, Susan test was very low. These plastic bonded explosives (PBX) are suitable for warhead of high performance weapon.

Key words: material science; low vulnerability; aluminized explosive; hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB); impact sensitivity