

文章编号: 1006-9941(2018)05-0455-06

混合起爆药生产废水的“物化-生物强化”集成工艺处理技术

王宁¹, 马方平², 张国银³, 邱伟², 雷波², 陈龙³, 牟河桥³, 江心白¹, 王连军¹, 沈锦优¹

(1. 南京理工大学环境与生物工程学院, 江苏南京 210094; 2. 中国航天科技集团公司川南机械厂, 四川泸州 646099; 3. 四川华川工业有限公司, 四川成都 610106)

摘要: 为了去除斯蒂芬酸铅、叠氮化铅、四氮烯等混合起爆药生产废水中高浓度的硝基酚类物质、 Pb^{2+} 等重金属离子、 N_3^- 离子等高毒性特征污染物, 开发了“内电解-芬顿-混凝沉淀”物化预处理工艺, 有效削减了起爆药生产废水的生物毒性并提高了其可生化性; 为了实现混合起爆药生产废水的达标排放, 开发了基于特效菌剂的“缺氧反应池-曝气生物滤池”生物强化处理工艺, 有效地去除了预处理后起爆药废水中的高浓度化学需氧物质。工程应用结果表明: “物化-生物强化”集成工艺的应用可以实现混合起爆药生产废水的稳定达标排放, 出水水质符合《兵器工业水污染物排放标准-火工药剂》(GB 14470.2-2002)要求, 废水处理成本仅为73.6元/吨。混合起爆药生产废水的“物化-生物强化”集成处理工艺具有显著的经济效益、环境效益和社会效益。

关键词: 起爆药; 废水; 内电解; 芬顿(Fenton); 生物强化

中图分类号: TJ55; X703.1

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.05.014

1 引言

起爆药生产废水主要的污染因子为硝基酚类物质、 Pb^{2+} 、 N_3^- 等, 均为优先控制污染物。铅可在人体和动植物中蓄积, 主要毒性效应是导致贫血、神经机能失调和肾损伤^[1-2]。长期接触硝基酚类物质, 可引起头痛、恶心、呕吐、食欲减退、腹泻和发热等症状, 可引起末梢神经炎以及肝、肾损害^[3-6]。叠氮化合物可抑制细胞色素氧化酶的活性, 导致磷酸化及细胞呼吸异常; 急性毒作用为引起血管张力极度降低, 可刺激呼吸, 增强心搏力; 大剂量能升高血压, 全身痉挛, 直至休克^[7-9]。此外, 起爆药生产废水中高浓度硝酸根离子的排放可引起水体富营养化; 硝酸盐在人体内可还原为致癌的亚硝酸盐, 导致婴幼儿高铁血红蛋白症(俗称蓝婴症)^[10-12]。因此, 起爆药生产废水如果不经处理直接排放, 将会对环境造成严重污染。

目前起爆药废水主要采用“活性炭吸附-化学沉淀”组合工艺进行处理, 活性炭消耗量大且无法再

生^[13-14]。王玉龙等^[15]提出采用“化学沉淀-化学氧化-序批式活性污泥-深度化学氧化”组合工艺处理起爆药废水, 但序批式活性污泥系统污泥流失和失活等问题无法解决, 过量氧化剂的投加造成废水处理成本偏高。某起爆药生产企业采用“芬顿(Fenton)氧化法-化学沉淀”工艺对起爆药废水进行预处理, 可有效去除废水中的硝基酚类物质及 Pb^{2+} 离子, 但预处理系统出水生物毒性仍然较高, 难以达到生化进水要求。近年来, 部分起爆药生产企业尝试采用焚烧技术对起爆药废水进行处理, 但焚烧过程中残药的爆燃以及高能耗等问题难以解决。因此, 处理效果稳定、操作简便、处理成本低的起爆药废水处理技术和工艺的研发已成为火工品行业迫切需要解决的难题。

沈锦优等^[16]率先得到了2,4,6-三硝基苯酚的特效降解菌*Rhodococcus sp.* NJUST16, 提出了“化学沉淀-曝气生物滤池-膜生物反应器”集成工艺用于碱性苦味酸铅·叠氮化铅(K·D)复盐起爆药生产废水的处理, 实现了K·D复盐单质起爆药生产废水的达标排放。然而, 由于生物降解菌剂的底物专一性, *Rhodococcus sp.* NJUST16无法应用于混合起爆药生产废水的复杂水质体系。针对上述问题, 本研究提出了“内电解-芬顿-混凝沉淀”物化工艺以及基于特效菌剂的“缺氧反硝化-曝气生物滤池”生物强化处理工艺, 并在中国航天科技集团公司川南机械厂开展了工程应

收稿日期: 2017-08-25; 修回日期: 2017-11-03

基金项目: 国家自然科学基金(51378261); 江苏省杰出青年基金(BK20170038)

作者简介: 王宁(1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事水污染控制理论与技术研究。e-mail: wangningnjst@163.com

通信联系人: 沈锦优(1981-), 男, 教授, 主要从事水污染控制理论与技术研究。e-mail: shenjinyou@mail.njust.edu.cn

用的实践, 以期为混合起爆药生产废水的处理工程设计提供技术依据和案例参考。

2 实验部分

2.1 原水水质

试验用废水取自中国航天科技集团公司川南机械厂某生产车间销爆处理后的混合起爆药生产废水。该废水呈现化学需氧量(COD)浓度高、硝基酚类物质浓度高、重金属 Pb^{2+} 离子浓度高、色度高、酸度高、生化需氧量(BOD_5)浓度低等特点, BOD_5/COD 低于 0.05, 可生化性极差。废水处理系统出水水质应达到《兵器工业水污染物排放标准-火工药剂》(GB 14470.2-2002) 要求, 具体进水水质情况和排放要求如表 1 所示。

表 1 川南机械厂混合起爆药废水水质指标(销爆后)

Table 1 Wastewater quality of hybrid initiating explosive from Chuannan Machinery Factory (after explosion elimination)

parameters	values	discharge standard
COD/ $mg \cdot L^{-1}$	12000814000	150
$Pb^{2+}/mg \cdot L^{-1}$	1100-1500	1.0
Nitrophenols/ $mg \cdot L^{-1}$	1000-1200	3.0
$BOD_5/mg \cdot L^{-1}$	390-450	30
$N_3^-/mg \cdot L^{-1}$	10-20	5
Color/times	300-350	80
pH value	2-3	6-9

2.2 工艺流程及说明

针对川南机械厂起爆药废水的特点, 开发了“内电解-芬顿-混凝-沉淀-缺氧反硝化-滤池深度处理”组合工艺, 废水处理系统工艺流程如图 1 所示。

内电解工段, 利用酸性条件下零价铁(Fe^0)的还

原作用, 实现 2,4,6-三硝基间苯二酚等硝基化合物的有效还原, 同步去除一定量的 Pb^{2+} ; 芬顿氧化工段, 利用内电解工段产生的 Fe^{2+} , 投加双氧水, 构成芬顿(Fenton)试剂, 产生羟基自由基, 实现污染物的氧化降解, 并去除部分 COD 和销爆工段未能处理完全的叠氮; 混凝工段, 投加 Na_2CO_3 调节 pH 值, 利用内电解工段产生的铁离子作为絮凝剂, 投加聚丙烯酰胺(PAM)作为助凝剂, 形成絮凝作用, 有效去除 Pb^{2+} 和少量有机物; 沉淀池污泥采用板框压滤机进行脱水处理, 沉淀池出水进入缺氧调节池, 调节水质水量, 在调节池内投加酸以及生物降解必需的营养物, 利用废水中含有高浓度硝态氮的特点进行反硝化反应脱除 COD; 曝气生物滤池(BAF)深度处理工段, 实现生物难降解残余物的生物降解, 进一步降低废水 COD, 实现达标排放。缺氧调节池内投加复合菌剂 NJUST-S1, 曝气生物滤池内投加复合菌剂 NJUST-S2。

3 结果与讨论

3.1 物化预处理机理及效果分析

考虑到混合起爆药废水酸性较强、硝基酚类物质含量较高的特点, 物化阶段采用“内电解还原-芬顿氧化”组合技术, 破坏难降解污染物的结构, 提高废水可生化性, 其反应机理如图 2 所示。销爆后的起爆药废水 pH 值为 2.0~3.0, 具备了铁腐蚀的强化条件; 在该 pH 值条件下, 铁刨花等铁基材料可加速腐蚀, 产生 Fe^{2+} 并同步释放出电子, 用于硝基酚类物质以及部分 Pb^{2+} 的还原^[17]。呈亮黄色的混合起爆药废水经内电解处理后变为棕黄色, 其原因可能是生成了氨基酚类物质和 Fe^{3+} 。经内电解处理后, 出水 pH 值上升至

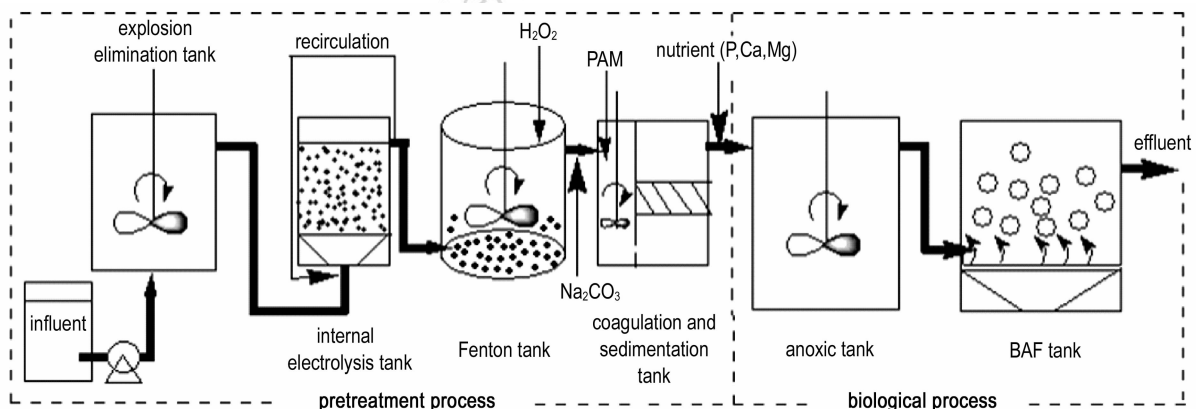


图 1 川南机械厂起爆药废水处理系统工艺路线图

Fig. 1 The process route for the initiating explosive wastewater treatment system in Chuannan Machinery Factory

3.5~4.0, 含有大量铁腐蚀产生的 Fe^{2+} , 具备了芬顿氧化所要求的酸度和 Fe^{2+} 浓度; 内电解出水提升至芬顿氧化池, 在芬顿氧化池内投加 H_2O_2 并搅拌, 采用氧化还原电位仪在线控制双氧水投加, Fe^{2+} 和 H_2O_2 所构成的芬顿试剂可有效产生羟基自由基类活性物质 ($\text{OH}\cdot$ 和 $\text{HO}_2\cdot$), 从而引发和传播自由基链反应^[18]; 在高浓度的羟基自由基类活性物质的作用下, 内电解工段的还原产物氨基酚类物质易于发生聚合或开环反应, 聚合产物可通过后续混凝沉淀工艺进行去除, 开环产物可通过后续生物强化处理工段去除^[19]。此外, 羟基自由基类活性物质可有效去除部分 COD 和销爆工段未能处理完全的 N_3^- 离子。

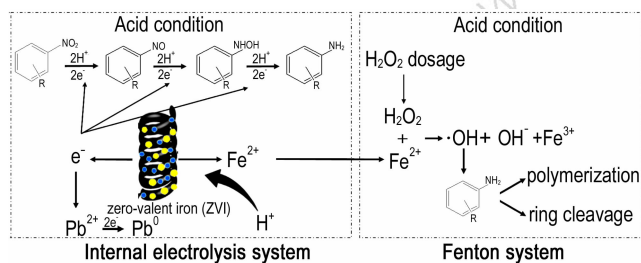


图2 内电解-芬顿反应机理图

Fig. 2 The reaction mechanism of internal electrolysis and Fenton process

芬顿氧化工段出水自流入入混凝工段, 在混凝池内投加 Na_2CO_3 溶液调节 pH 值至碱性, 采用 pH 仪在线控制碱液投加; 在 Na_2CO_3 的作用下, 通过 PbCO_3 的沉淀作用, 可以有效去除 Pb^{2+} 离子; 在碱性条件下, 芬顿氧化工段出水中的铁离子可作为絮凝剂, 形成絮凝作用, 通过投加聚丙烯酰胺 (PAM) 作为助凝剂, 可以形成尺寸较大的矾花絮体, 有效捕捉废水中的沉淀物及聚合产物, 从而达到去除 Pb^{2+} 离子和有机污染物的目的。混凝工段所产生的矾花絮体沉淀物可在斜管沉淀池内有效沉降, 经板框压滤后作危险废物处理。沉淀池出水 COD 降低至 $5000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 硝基酚类物质浓度达到 $8.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, Pb^{2+} 离子浓度可降低至 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, N_3^- 离子完全去除, 主要致毒污染物得到了有效控制, 废水可生化性明显提高。

紫外可见扫描谱图的变化也证实了物化预处理工段对硝基酚类物质的有效降解。如图 3 所示, 原水在 250 nm、340 nm 以及 400 nm 左右有三个特征吸收峰, 这三个峰均为典型的硝基酚类物质的特征吸收峰^[20]; 内电解出水 340 nm 和 400 nm 处的特征吸收峰得到了明显减弱; 芬顿出水未出现明显的特征吸收

峰, 但在低波长处吸收增强, 推测为芬顿出水中出现了大量大分子聚合产物; 混凝沉淀工段的出水, 几乎所有的特征吸收峰均得到了明显减弱, 且并未出现新的特征吸收峰, 可以推测混凝沉淀出水中芳香族化合物已得到有效控制。

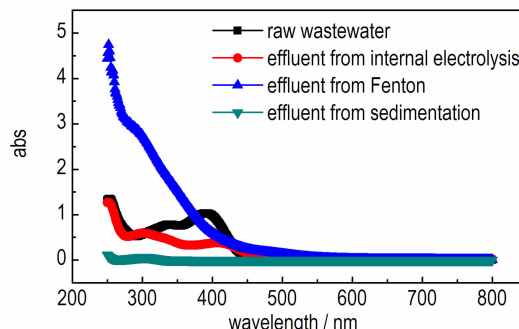
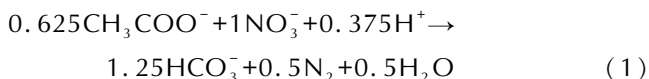


图3 物化处理各工段出水稀释 50 倍的紫外-可见扫描谱图变化
Fig. 3 The profile of UV-visible spectrum of wastewater from physico-chemical treatment process after diluted by 50 times

3.2 生物强化处理机理及效果分析

混凝沉淀工段出水进入生物强化处理工段, 进行有机物的深度降解。考虑到起爆药废水中往往含有高浓度硝酸盐氮等化合态氧, 硝酸盐氮等化合态氧可以作为有机物降解的良好电子受体^[21], 生物强化工段采用了缺氧生物降解技术, 缺氧反应如方程式 (1) 所示 (电子供体以乙酸为例):



以有机物为电子供体、化合态氧为电子受体的缺氧反应过程, 将消耗大量酸度, 因此应在缺氧池内采用在线 pH 仪控制酸度的投加。考虑到起爆药废水水质的特殊性, 缺氧池内需投加南京理工大学自主研发的高效组合菌剂 NJUST-S1 以及必要的营养液, 组合菌剂 NJUST-S1 可以利用复杂的有机物 (如芳香族化合物) 作为电子供体进行反硝化反应, 达到去除 COD 并同步脱氮的效果。如图 4 所示, 缺氧反应工段可将 COD 从 $4400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。

为进一步去除缺氧出水中的残余有机污染物, 采用曝气生物滤池技术对缺氧反应池出水进行深度处理。曝气生物滤池作为集生物氧化和截留悬浮固体于一体, 可实现 COD 的深度削减, 出水悬浮物浓度低, 避免了后续沉淀池的使用; 具有容积负荷高、水力负荷大、运行能耗低、运行费用低等特点, 适用于水量较小的起爆药生产废水的处理。本课题组曾采用 2,4,6-三硝基苯酚降解菌 *Rhodococcus sp.* NJUST16

为接种微生物,在曝气生物滤池内实现了 K·D 复盐起爆药生产废水中特征污染物 2,4,6-三硝基苯酚的高效降解,出水 COD 可降至 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下^[22];然而,接种普通活性污泥的曝气生物滤池体系则无法实现反应器启动。因此,接种微生物的选择至关重要,接种微生物应具有适应起爆药废水特殊水质的能力。本研究曝气生物滤池工段接种微生物采用本课题组自主研发的高效组合菌剂 NJUST-S2,实现了缺氧反应工段出水中难生物降解残余物的氧化去除,可将 COD 从 $(746.50 \pm 120.50) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $(80.83 \pm 31.16) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (如图 4 所示),实现了混合起爆药废水的达标排放。

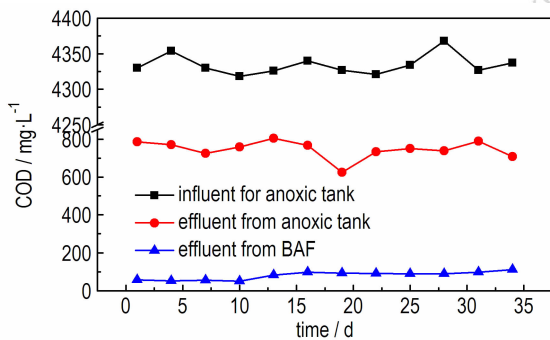


图 4 生物强化处理工段 COD 去除效果

Fig. 4 COD removal efficiency in bioaugmentation process

表 2 组合工艺各工段出水水质指标

Table 2 Water quality from each section in combined treatment process

parameters	after explosion elimination	after internal electrolysis	after Fenton	after coagulation	after anoxic treatment	after BAF
Nitrophenol/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<1200	<48	<12	<8	<1.8	<0.5
$\text{Pb}^{2+}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<1500	<950	<920	<1.0	<0.2	<0.1
COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<14000	<10000	<7300	<5000	<750	<120
$\text{BOD}_5/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<450	<1200	<1800	<1200	<90	<10
$\text{BOD}_5/\text{COD value}$	0.05	0.15	0.25	0.25	0.15	0.10
$\text{N}_3^-/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<20	<20	undetectable	undetectable	undetectable	undetectable
Color/times	<350	<150	<40	<10	<20	<10
pH value	2.0-3.0	3.5-4.0	3.0-3.5	8.0-9.0	7.5-8.5	6.5-7.5

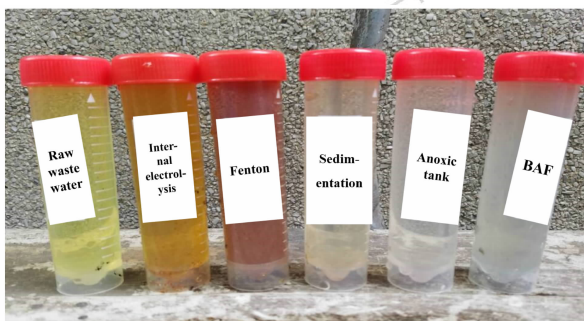


图 5 组合工艺各工段出水照片

Fig. 5 The photographs of the effluent from each section of combined treatment process

3.3 组合处理工艺工程应用效果分析

“内电解-芬顿-混凝-沉淀-缺氧反硝化-滤池深度处理”组合工艺在川南机械厂开展了混合起爆药生产废水处理的工程应用实践,稳定运行条件下各工段的去除效果见表 2。

经过“内电解-芬顿-混凝-沉淀”预处理后, BOD_5/COD 可由低于 0.05 提高至 0.25 左右,废水可生化性明显得到提升,为后续生物强化处理创造了良好的条件;2,4,6-三硝基间苯二酚在内电解工段可以得到有效去除,内电解出水中 2,4,6-三硝基间苯二酚浓度可降低至 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下;通过 Na_2CO_3 的沉淀作用, Pb^{2+} 离子可以得到有效控制,混凝沉淀工段出水 Pb^{2+} 离子浓度可稳定降至 $<1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; N_3^- 离子可在芬顿氧化工段被完全破坏,芬顿氧化出水 N_3^- 离子无法检测到。混合起爆药生产废水的色度可通过“内电解-芬顿-混凝-沉淀”预处理工段得到有效控制,废水经内电解工段后色度可由 350 倍左右降低至 150 倍左右,经芬顿氧化和混凝工段处理后色度可进一步降低至 10 倍以下。图 5 为组合工艺各工段出水照片,由图 5 可见:混合起爆药废水经组合工艺处理后,废水由亮黄色变为棕黄色再变为接近无色,从感官上有了明显改观。

3.4 组合处理工艺废水处理成本核算

“内电解-芬顿-混凝-沉淀-缺氧反硝化-滤池深度处理”组合工艺处理成本合计为每吨废水 73.6 元,主要包括药剂费、电费和污泥处理费。药剂费主要包括铁刨花、双氧水、碳酸钠、聚丙烯酰胺等消耗品,估算为 39.6 元/吨废水;电能消耗主要用于空气压缩机、加药泵、进水泵等设备的运行,估算为每吨废水 16.0 元;污泥处理费用合计为每吨 18.0 元;现场操作工人生产部门员工兼职,人工成本未计入。川南机械厂原有的“活性炭吸附-化学沉淀”组合工艺由于活性炭消耗

量过大,处理成本超过每吨废水 1500 元(吸附饱和和活性炭的处理成本未计入);工厂曾经考虑委托外运的方法处理废水,但处理成本高达 3000~4000 元/吨废水。“内电解-芬顿-混凝-沉淀-缺氧反硝化-滤池深度处理”组合工艺的废水处理成本远低于委托外运和“活性炭吸附-化学沉淀”组合工艺,具有显著的经济效益。此外,混合起爆药废水经“内电解-芬顿-混凝-沉淀-缺氧反硝化-滤池深度处理”组合工艺处理后,出水可达到《兵器工业水污染物排放标准-火工药剂》(GB14470.2-2002)的要求,实现达标排放,保障了企业的正常生产,具有显著的环境效益和社会效益。

4 结 论

(1)“内电解-芬顿-混凝沉淀”物化预处理工艺可以有效去除混合起爆药废水中的硝基酚类物质、 Pb^{2+} 离子、 N_3^- 离子等致毒因子,削减了起爆药废水的生物毒性; BOD_5/COD 可由低于 0.05 提高至 0.25 左右,废水可生化性明显得到提升。

(2)基于特效菌剂的“缺氧反硝化-曝气生物滤池”生物强化处理工艺可以实现预处理后起爆药废水中有机污染物的深度去除,特效菌剂-缺氧生物反应可以有效降低废水 COD,特效菌剂-曝气生物滤池工艺可进一步将废水中 COD 降低至 $120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下。

(3)工程应用结果表明:“物化-生物强化”集成工艺的应用可以实现混合起爆药生产废水的稳定达标排放,出水水质符合《兵器工业水污染物排放标准-火工药剂》(GB14470.2-2002)要求,废水处理成本仅为 73.6 元/吨。混合起爆药生产废水的“物化-生物强化”集成处理工艺具有显著的经济效益、环境效益和社会效益。

参考文献:

- [1] Fuente H D L, Portales-Pérez D, Baranda L, et al. Effect of arsenic, cadmium and lead on the induction of apoptosis of normal human mononuclear cells[J]. *Clinical & Experimental Immunology*, 2002, 129(1): 69-77.
- [2] Sun Y, Sun D, Zhou Z, et al. Estimation of benchmark dose for bone damage and renal dysfunction in a Chinese male population occupationally exposed to lead[J]. *Annals of Occupational Hygiene*, 2008, 52(6): 527-533.
- [3] Mousanejad T, Khosravi M, Tabatabaie S M, et al. Photocatalytic ozonation for degradation of 2-sec-butyl-4, 6-dinitrophenol (DNBP) using titanium dioxide; effect of operational parameters and wastewater treatment[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2013, 40(2): 711-722.
- [4] Chand R, Shiraishi F. Reaction mechanism of photocatalytic decomposition of 2, 4-dinitrophenol in aqueous suspension of TiO_2 , fine particles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013 (233): 369-376.
- [5] Wang Z, Ye C, Li J, et al. Comparison and evaluation of five types of imidazole-modified silica adsorbents for the removal of 2,4-dinitrophenol from water samples with the methyl group at different positions of imidazolium ring[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013(260): 955-966.
- [6] Bagal M V, Lele B J, Gogate P R. Removal of 2,4-dinitrophenol using hybrid methods based on ultrasound at an operating capacity of 7 L[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, 20(5): 1217-1225.
- [7] Driessen A J, Manting E H, van der Does C. The structural basis of protein targeting and translocation in bacteria[J]. *Nature Structural Biology*, 2001, 8(6): 492-498.
- [8] Hashimoto M, Hatanaka Y. Recent Progress in Diazirine-Based Photoaffinity Labeling[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2008(15): 2513-2523.
- [9] Peer M, Csaszar E, Vorlaufer E, et al. Photoaffinity labeling of P-glycoprotein[J]. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, 2005, 5(2): 165-172.
- [10] Ferreira I M, Silva S. Quantification of residual nitrite and nitrate in ham by reverse-phase high performance liquid chromatography/diode array detector[J]. *Talanta*, 2008, 74(5): 1598-1602.
- [11] Sawicki E, Stanley T W, Pfaff J, et al. Comparison of fifty-two spectrophotometric methods for the determination of nitrite[J]. *Talanta*, 1963, 10(6): 641-655.
- [12] Nagaraja P, Al-Tayar N G, Shivakumar A, et al. A simple and sensitive spectrophotometric method for the determination of trace amounts of nitrite in environmental and biological samples using 4-amino-5-hydroxynaphthalene-2,7-disulphonic acid monosodium salt[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2010, 75(5): 1411-1416.
- [13] 刘晓东, 李健生, 蒋志国, 等. 起爆药废水处理工艺研究[J]. 爆破器材, 2001, 30(6): 14-16.
LIU Xiao-dong, LI Jian-sheng, JIANG Zhi-guo, et al. The technique research on the primary explosive wastewater treatment[J]. *Explosive Materials*, 2001, 30(6): 14-16.
- [14] 韩严和, 全燮, 薛大明, 等. 活性炭改性研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(1): 33-37.
HAN Yan-he, QUAN Xie, XUE Da-ming, et al. Advance of research on modified activated carbon[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2003, 4(1): 33-37.
- [15] 王玉龙. 兵器工业起爆药生产废水处理设计[J]. 水工业市场, 2012, 2: 82-85.
WANG Yu-long. The design for the wastewater treatment of primary explosive from ordnance industry[J]. *Water-Industry Market*, 2012, 2: 82-85.
- [16] Shen J, Rui H, Han W, et al. Biological denitrification of high-nitrate wastewater in a modified anoxic/oxic-membrane bioreactor (A/O-MBR)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2-3): 595-600.
- [17] Shen J, Ou C, Zhou Z, et al. Pretreatment of 2,4-dinitroanisole (DNAN) producing wastewater using a combined zero-valent iron (ZVI) reduction and Fenton oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013(260): 993-1000.
- [18] Liu J, Ou C, Han W, et al. Selective removal of nitroaromatic compounds from wastewater in an integrated zero valent iron (ZVI) reduction and ZVI/ H_2O_2 oxidation process[J]. *Rsc Adv*

- vances, 2015, 5(71): 57444–57452.
- [19] Mu S, Zhang Y, Zhai J. The electrochemical copolymerization of aniline with 2,4-diaminophenol and the electric properties of the resulting copolymer [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(15): 3923–3929.
- [20] 孙秀云, 沈锦优, 王连军, 等. 2,4,6-三硝基苯酚降解菌的筛选和表征 [J]. *兵工学报*, 2011(6): 646–650.
SUN Xiu-yun, SHEN Jin-you, WANG Lian-jun, et al. Isolation and characterization of 2,4,6-trinitrophenol degrading isolates [J]. *Acta Armamentarii*, 2011(6): 646–650.
- [21] Shen J, Yan C, Wu S, et al. Enhanced pyridine biodegradation under anoxic condition: the key role of nitrate as the electron acceptor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015(277): 140–149.
- [22] Shen J, He R, Yu H, et al. Biodegradation of 2,4,6-trinitrophenol (picric acid) in a biological aerated filter (BAF) [J]. *Biore-source Technology*, 2009, 100(6): 1922–1930.

Integrated Process of Physico-chemical Treatment and Bioaugmentation for the Treatment of Wastewater from the Manufacture of Hybrid Initiating Explosive

WANG Ning¹, MA Fang-ping², ZHANG Guo-yin³, QIU Wei², LEI Bo², CHEN Long³, MOU He-qiao³, JIANG Xin-bai¹, WANG Lian-jun¹, SHEN Jin-you¹

(1. School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Chuannan Machinery Factory, China Aerospace Science and Technology Corporation, Luzhou 646000, China; 3. Sichuan Huachuan Industrial Limited Company, Chengdu 610106, China)

Abstract: In order to remove high-strength nitrophenols, heavy metal such as Pb^{2+} and N_3^- , which were highly toxic characteristic pollutants in the wastewater from the manufacture of hybrid initiating explosive such as lead styphnate, lead azide and tetrazene, physico-chemical pretreatment process consisted of internal electrolysis, Fenton, coagulation and sedimentation was developed. The toxicity of the wastewater was efficiently reduced and the biodegradability was efficiently improved. In order to achieve the discharge standard, the bioaugmentation process consisted of anoxic degradation system and biological aerated filter was developed, which was based on the usage of specific functional microbial inoculum. The high-strength organic contaminants in the wastewater after pretreatment could be effectively removed in the bioaugmentation process. The engineering practice showed that wastewater from the manufacture of hybrid initiating explosive could be treated steadily below the discharge standard through the application of the integrated process of physico-chemical treatment and bioaugmentation, with effluent quality met the requirement of “Discharge standard for water pollutants from ordnance industry-initiating explosive material (GB14470.2–2002)”. The treatment cost was as low as ¥73.6 per ton wastewater. The integrated process consisted of physico-chemical treatment and bioaugmentation for the treatment of wastewater from the manufacture of hybrid initiating explosive showed significant cost, environmental and social benefit.

Key words: initiating explosive; wastewater; internal electrolysis; Fenton; bioaugmentation

CLC number: TJ55; X703.1

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.05.014