

文章编号:1006-9941(2022)10-0980-08

CL-20 废水处理组合工艺的开发及应用

先明春¹,李 辉²,袁 震³,侯 成³,江心白³,沈锦优³

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 安徽红星机电科技股份有限公司, 安徽 合肥 230093; 3. 南京理工大学环境与生物工程学院, 江苏 南京 210094)

摘 要: 典型第三代含能材料六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)特殊的多环笼状结构,使其生产过程会伴随着高浓度的有机溶剂,具有较大的生物毒性,为解决 CL-20 投产所造成严重的污染排放问题,研究通过内电解-碱解-生物处理组合工艺,采用零价铁还原硝基化合物、碱解分解乙酸乙酯和氯仿成为小分子有机酸的预处理工艺,利用厌氧-好氧生物组合工艺去除废水中的有机污染物。结果表明内电解工段可完全去除废水中的 CL-20,反应最佳 pH 值为 2。在 pH 值和停留时间分别为 11 和 4 h 的最优碱解工艺参数条件下,废水中的乙酸乙酯和氯仿的去除率分别达到(99.4±0.1)%和(95.4±0.9)%。经内电解-碱解预处理废水的可生化性得到显著提高,上流式厌氧污泥反应器(UASB)-曝气生物滤池(BAF)组合生物工艺最终出水化学需氧量(COD)可降至 300 mg·L⁻¹以下,表明“内电解-碱解-UASB-BAF”组合工艺具有良好的运行稳定性。

关键词: 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20);废水;内电解;碱解;生化处理

中图分类号: TJ55; X703.1

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022135

0 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是一种笼型结构含能化合物,是迄今为止能量水平最高并可工程化生产的单质含能化合物,是第三代含能材料的典型代表^[1]。目前 CL-20 已被认为是一个潜在可替代现有硝酸铵炸药(如三亚甲基三硝胺(RDX)和环四亚甲基四硝胺(HMX))的新型炸药,在新型武器装备的装药中具有极大的应用前景^[2-3]。目前各国 CL-20 工程化制备均采用由六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)氢解再硝化的合成路线^[4],其生产过程中的缩合、氢解、硝化、转晶等环节分别产生缩合废液、氢解废液、转晶废液、洗涤废水、废酸等污染源,对环境造成污染。为了实现低成本、大批量、环境污染轻、安全可靠的 CL-20 的工业化制造,迫切需要 CL-20 生产过程污染治理技术和工艺

的研发。

毒理学研究表明,CL-20 比 RDX 和 HMX 等炸药的生物毒性更大^[5]。未经处理的 CL-20 生产废水直接排放流入水体会造成严重的环境问题。目前对 RDX 和 HMX 废水的处理方法已较为完善,如光催化氧化^[6]、臭氧氧化^[7]、芬顿氧化^[8]和生物处理^[9]等。而 CL-20 生产废水的预处理技术鲜有报道,仅有美国等西方发达国家对含少量 CL-20 废水进行了碱解实验,实验发现 CL-20 在碱性条件下发生脱硝作用,产生 HCOOH、NH₃和 N₂O 等产物,随后自发分解生成最终产物^[10]。由于 CL-20 独特的多环笼状结构,其降解途径和降解机理尚不明朗,CL-20 生产污染治理技术的研发亟待发展。

CL-20 废水的非生物处理包括碱解^[10]、光解^[11]和零价铁还原^[12]等,处理过程的操作费用高和矿化难的问题极大限制了其在实际废水处理中的应用,且处理后的废水很难达到废水排放标准。生物技术已被证实是一种兼具成本效益和环境友好的高效废水处理方法。在 CL-20 废水的生物处理过程中,由于 CL-20 与 RDX 和 HMX 类似,含有多个具有吸电子结构的官能团,分子中的 6 个硝基基团不仅增加了其毒性还导致其结构稳定

收稿日期: 2022-05-19; 修回日期: 2022-06-09

网络出版日期: 2022-09-08

基金项目: 国家自然科学基金资助(51922050)

作者简介: 先明春(1982-),男,研究员,主要从事火炸药合成及化工技术应用研究。e-mail: 85742506@qq.com

通信联系人: 沈锦优(1981-),男,教授,主要从事火炸药废水物化与生物处理技术研究。e-mail: shenjinyou@mail.njust.edu.cn

引用本文: 先明春,李辉,袁震,等. CL-20 废水处理组合工艺的开发及应用[J]. 含能材料, 2022, 30(10):980-987.

XIAN Ming-chun, LI Hui, YUAN Zhen, et al. Development and Application of Hexanitrohexaazaisowurtzitan Wastewater Treatment Combination Process[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(10):980-987.

很难被亲电攻击^[2,13],并且CL-20的生产过程中通常以乙酸乙酯和氯仿为溶剂^[14]。每千克的CL-20产生100千克的废水。废水中化学需氧量(COD)浓度高,毒性大、酸度强,对微生物抑制性极强,无法直接用生物法处理,需在生物处理前段对CL-20废水进行针对性的物化预处理操作,提高废水的可生化性。因此,开发可行的CL-20废水处理组合工艺是现阶段研究的重点和难点。

CL-20生产过程中产生的废水中含有硝基化合物以及高浓度的乙酸乙酯和氯仿等高毒性、可生化性差的难降解污染物,为此,本研究针对废水可生化性差的问题提出了“内电解-碱解”预处理组合工艺,对CL-20生产废水中目标污染物进行预处理。针对硝基化合物易于被零价铁还原的特性,采用内电解还原降解的方法使其被还原、开环裂解;针对乙酸乙酯和氯仿在碱性条件下易于发生水解反应生成小分子有机酸的特点,采用NaOH调节pH的方法对乙酸乙酯和氯仿进行有效降解。同时,对初始pH值,水力停留时间等关键操作参数对降解效率的影响进行了系统的优化。最终评价内电解-碱解-厌氧好氧组合工艺对CL-20生产废水处理的可行性。

1 实验部分

1.1 实验材料和接种污泥

铁刨花,作为内电解工段中零价铁的来源,取自机械加工厂的铸铁加工废料,含铁量97%以上。 HNO_3 ,分析纯,国药上海试剂集团有限公司;NaOH,国药上海试剂集团有限公司; NH_4Cl ,上海沪试化学试剂有限公司; Na_2HPO_4 ,阿拉丁试剂(上海)有限公司以上均为分析纯。生物反应器内接种的污泥来自实验室用于降解硝基芳香族化合物的厌氧反应器,厌氧和好氧反应器初始污泥浓度分别为 $3.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,水力停留时间为5 d。 NH_4Cl 和 Na_2HPO_4 作为微生物所需的氮源和磷源,初始COD:N:P为200:5:1。

1.2 测试及分析方法

废水中有机污染物测定(CL-20,乙酸乙酯和氯仿):水样取样后采用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的有机滤膜过滤,有机污染物定量分析采用日本岛津公司生产的型号为LC-20的高效液相色谱仪,采用RP18色谱柱,规格为 $5\text{ }\mu\text{m}\times 4.6\text{ nm}\times 250\text{ mm}$;检测器为二级管阵列检测器,测定吸收波长为 254 nm ;柱温为 $35\text{ }^\circ\text{C}$,流动相比例为甲醇/水(V/V 5/5),流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;采用自动进样,进样体积为 $10\text{ }\mu\text{L}$ 。

COD浓度测定:取出水样先加入硫酸将pH调至 <2 ,以抑制微生物活性。在重铬酸钾-硫酸消解体系中加入助催化剂硫酸钾铝和钼酸铵,同时在密封加压的条件下进行消解,采用重铬酸钾滴定法测定(HZ-HJ-SZ-0108)。

五日生化需氧量(BOD_5)的测定:采用五日培养法测定(HJ 505-2009),将水样或者稀释水样充满溶解氧瓶,密闭后在暗处在 $(20\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下培养 $(120\pm 4)\text{ h}$,测定培养前后水样中溶解氧含量,根据二者的差值计算每升水样消耗的溶解氧量,即为 BOD_5 。

总有机碳(TOC)浓度的测定:样品在分析前采用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的有机滤膜过滤,实验所使用的TOC测定仪检测限为 $0\sim 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,测量前需将待测样稀释到一定倍数后再进行测定。测试条件:高纯氧为载气,炉温控制在 $800\text{ }^\circ\text{C}$,3%磷酸溶液作为催化剂。

三维荧光光谱的测定:水样取样后采用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的有机滤膜过滤,于室温条件下使用荧光分光光度计(F-7000,日立,日本)进行三维荧光光谱检测,测量时选用 1 cm 石英比色皿。具体检测条件如下:(1)光源:氙灯($250\sim 2600$,日立,日本);(2)激发光波长范围(λ_{ex}): $200\sim 400\text{ nm}$;(3)发射光波长范围(λ_{em}): $280\sim 550\text{ nm}$;(4)狭缝宽度: 5 nm ;(5)扫描强度 $30000\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$;(6)光电倍增管(Photomultiplier tube, PTM)电压: 700 V ;(7)扫描间隔: λ_{ex} 和 λ_{em} 均为 5 nm 。

生物毒性的测定:废水的生物急性毒性的测定采用水质对淡水鱼(斑马鱼)急性毒性测定方法(GB/T 13267-91)。废水的毒性用斑马鱼48 h内的半致死量来评估表示为48 h最大半致死浓度($\text{EC}_{50,48\text{ h}}$ (V/V))。

1.3 工艺流程

本研究所用CL-20生产废水的水质情况见表1。由表1可知,废水中的主要污染物为硝基化合物以及有机溶剂乙酸乙酯和氯仿。考虑硝基化合物易还原、乙酸乙酯和氯仿易于碱解的特性,研究开发了以“内电解-碱解-厌氧-好氧”工艺为核心的CL-20生产废水处理工艺。如图1所示,内电解装置有效容积 1.8 L ,在

表1 CL-20生产废水水质情况

Table 1 Wastewater quality of CL-20 production

quality index	value / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	emission index of major pollutants/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
COD	39333	<1000
CL-20	15.7	0
ethyl acetate	11258	0
chloroform	1125	0
total nitrocpmpound	65	<10

内电解池内投加 500g 30CrMoSi 宽度约为 0.5 cm 的铁刨花。碱解装置有效容积为 5 L。厌氧反应装置为内径 10 cm,高 60 cm,容积约为 5 L 的 UASB 反应器。好氧 BAF 反应器内径为 10 cm,高度为 40 cm,内部使用颗粒活性炭(直径为 4 mm,比表面积为 $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,密度为 $0.45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)作为填料,占反应器总体积的 30%。UASB 和 BAF 的外部通过设置恒温保护套层,控制体系的温度在 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右。内电解还原技术可将 CL-20 以及硝化中间体还原为相应的氨基化合物,去除部分的乙酸乙酯、氯仿等溶剂,提高废水可生化性;碱解可将乙酸乙酯在碱性条件下水解成小分子有机质;最后废水进入厌氧-好氧生化反应系统,通过微生物代谢作用实现污染物的矿化最终去除废水中较高浓度的有机物。

2 结果与讨论

2.1 内电解还原对 CL-20 生产废水的降解研究

在水力停留时间为 24 h 的条件下,在内电解池中

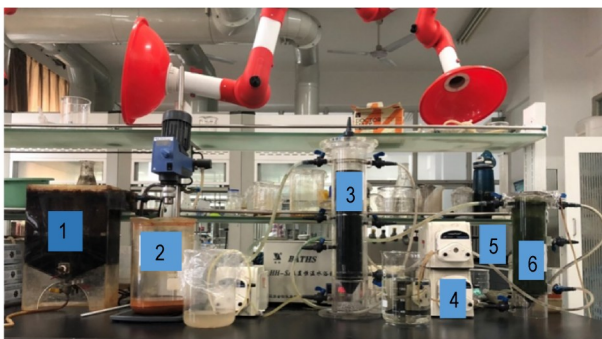


图 1 CL-20 生产废水内电解-碱解-生物降解处理工艺路线图
1—内电解池,2—碱解反应池,3—UASB 厌氧反应池,4—蠕动泵,5—空气泵,6—BAF 好氧反应池

Fig. 1 CL-20 production wastewater internal electrolysis-alkaline hydrolysis-biodegradation treatment process roadmap
1—internal electrolysis tank, 2—alkaline hydrolysis tank, 3—UASB tank, 4—peristaltic pump, 5—air pump, 6—BAF tank

表 2 内电解-碱解-厌氧-好氧组合工艺的处理效果

Table 2 Treatment effect of combined endoelectrolysis-alkaline decomposition-anaerobic-aerobic process

process	$C_{\text{CL-20}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{ethyl acetate}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{chloroform}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	$\text{COD}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{TOC}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	B/C	$\text{EC}_{50,48 \text{ h}}/\%$
influent	12.88	11250	1120	5.4	39330	5357	0.006	0.55
internal electrolysis	—	8920	780		21510	1810	0.20	3.8
alkaline hydrolysis	—	750	78		16530	2735	0.24	17.2
anaerobic process	—	186	15		1060	231	0.32	25.5
aerobic process	—	—	—		266	58	0.45	100

Note: " $C_{\text{CL-20}}$ " indicates CL-20 concentration; " $C_{\text{ethyl acetate}}$ " indicates ethyl acetate concentration; " $C_{\text{chloroform}}$ " indicates chloroform concentration; "—" indicates failure to check; "TOC" indicates total organic carbon; "COD" indicates chemical oxygen demand; "B/C" indicates BOD_5/COD ; $\text{EC}_{50,48 \text{ h}}$ indicates concentration for 50% of maximal effect, V/V.

加入铁刨花,对 CL-20 废水进行内电解预处理,处理后的废水中 CL-20 可以被完全去除,结果见表 2。由表 2 可见,根据乙酸乙酯和氯仿的浓度变化,计算得到的内电解过程对乙酸乙酯和氯仿的去除率分别为 20.7% 和 30.3%。研究表明单环硝铵炸药(如 RDX 和 HMX)易被 $\text{Fe}^{0[15]}$ 或 $\text{Fe}^{2+[16]}$ 分解。虽然 CL-20 含有 6 个 N— NO_2 基团,但在内电解过程中,可以通过零价铁腐蚀作用获得电子而被完全还原。零价铁还原降解 CL-20 可能存在 2 条降解途径(图 2)。(1)脱硝反应(denitration): CL-20 顶部的 C—C 键首先打开,脱去两侧的 2 个硝基后水解,水解得到的产物不稳定, $\text{O}_2\text{NN—COH}$ 键断裂,随后经过一系列反应生成小分子物质。(2)脱硝还原反应(nitroreduction): CL-20 上 6 个 N— NO_2 上均可发生还原反应,经过一系列步骤转化成 N— NH_2 基团。此外,由于分子中 6 个 N— NO_2 的反应可能进行到不同阶段,所以能够产生不同的中间产物。中间产物最终生成 HCOOH 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 等小分子产物。Balakrishnan 等^[12]研究表明,在零价铁的作用下 CL-20 可快速分解,同时形成亚硝酸盐,最终生成一氧化二氮、铵、甲酸盐、乙二醛和乙醇酸等物质。如表 2 所示,CL-20 废水的初始 5 日生化需氧量与化学需氧量的比值(BOD_5/COD)仅为 0.006,表明该废水具有较高的生物毒性,可生化性差,传统的生物处理技术很难有效对其进行降解。经内电解预处理后,废水的 BOD_5/COD 值显著提高到 0.20,表明内电解预处理对提高废水的可生化性有显著促进作用。

为了进一步证明内电解工艺对 CL-20 降解的可行性,比较了内电解处理前后进出水的三维荧光光谱(3D-EEM)。3D-EEM 已被广泛地应用于表征水体中的溶解性有机物(DOM),因此可用 3D-EEM 反映 CL-20 废水降解过程中有机物的迁移转化情况。图 3 显示了内电解过程进出水的 EEM 吸收特性峰的变化

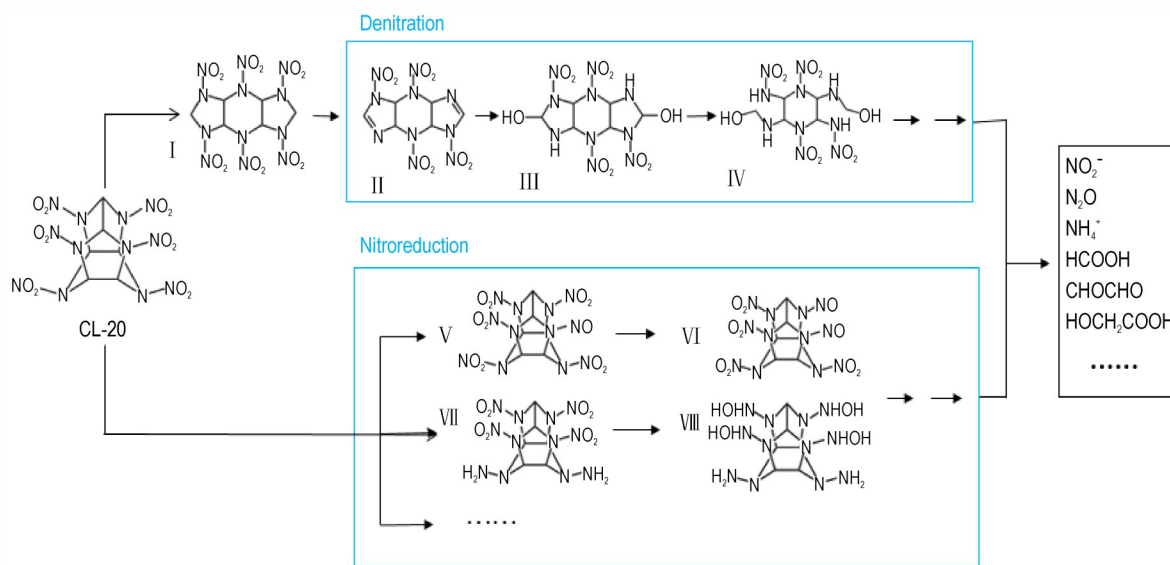


图2 零价铁材料还原CL-20的降解途径探究

Fig.2 Degradation pathway of CL-20 from zero-valent iron materials

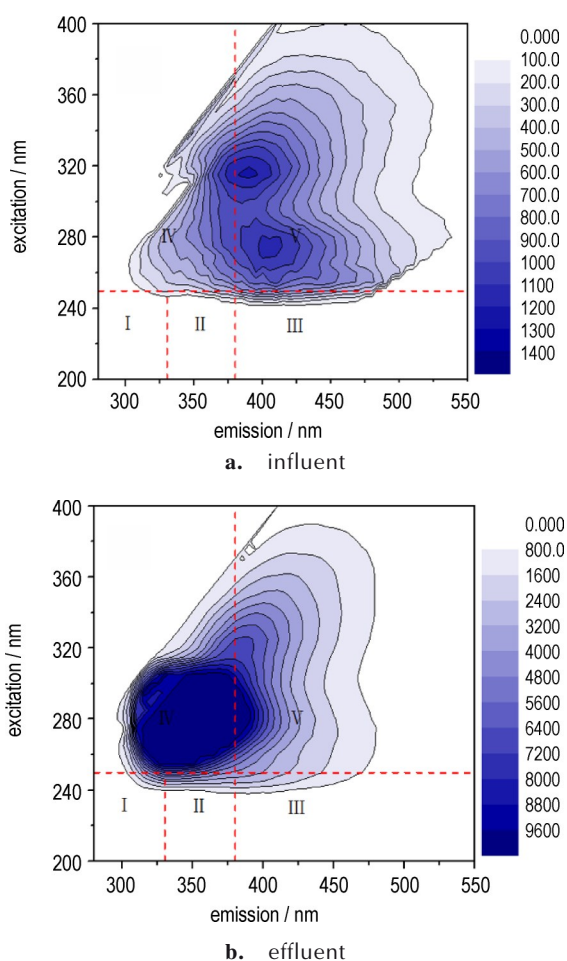


图3 内电解处理前后进出水的三维荧光光谱

Fig.3 Three-dimensional fluorescence excitation-emission matrix (3D-EEM) spectra of internal electrolysis in influent and effluent

情况,由图 3a 可以看出,进水时在区域 V 有两个荧光强度相近的吸收峰,而图 3b 中,出水时吸收峰发生了迁移,位于区域 V 的吸收峰消失,区域 IV 出现了一个明显的吸收峰。可见,CL-20 生产废水在内电解过程中,由桥氮和硝基组成的 CL-20 发生了开环降解,硝基被还原生成了氨基。

初始 pH 值对内电解中 Fe²⁺ 离子的释放和 CL-20 的还原速率是一个很重要的影响因素。因此,本研究考察了 pH 值在 1.0~5.0 范围内,不同初始 pH 值对有机污染物去除效率的影响。如图 4 所示,当初始 pH 值从 5 降低到 2 时,CL-20 的去除效率从 (42.1±2.1)% 增加到 100%,乙酸乙酯和氯仿的去除效率分别从 (11.5±1.0)% 和 (9.9±0.3)% 增加到 (19.9±0.5)% 和 (25.7±0.6)%。然而,当初始 pH 从 2.0 进一步降低至 1.0 时,乙酸乙酯和氯仿去除效率仅仅略微增加到 (21.8±1.2)% 和 (29.7±0.9)%。pH 值降低将加速铁刨花的腐蚀速率,从而导致大量电子从铁刨花中释放出来。然而过低的 pH 会造成铁刨花发生钝化反应影响去除效果,以及在碱解反应中产生过多的铁泥沉淀物,增加后续铁泥的处理成本。根据电子守恒定律^[17],1 mol 的 -NO₂ 还原成 -NH₂ 需要 8 mol 的电子,1 mol 的 CL-20 含有 6 mol 的 -NO₂ 基团,还原 1 mol 的 CL-20 大约需要 24 mol 的零价铁。在酸性条件下,零价铁还原硝基化合物,同时自身被氧化成 Fe²⁺,并且氢离子可以捕获电子产生还原性的 [H]。[H] 可使废水中 CL-20 等硝基化合物转化为氨基化合物,并促进大分子组分裂解成小分子^[18]。

文献[19-20]报道,使用零价铁还原技术降解染料,硝基苯,多氯联苯,苯酚均取得了较好的去除效果。此外,铁腐蚀产物(即 Fe^{2+} 、 Fe^{3+})可以通过吸附和共沉淀的方式去除废水中不溶性杂质。因此,根据酸的消耗量和后续处理成本考虑,内电解池的最佳pH应控制在2左右。

2.2 碱解工艺对CL-20生产废水的降解研究

为研究pH对碱解性能的影响,采用不同pH值对乙酸乙酯和氯仿去除率进行研究,结果如图5所示,水力停留时间(HRT)控制在6 h,pH值对乙酸乙酯和氯仿的去除有显著的影响。当pH从9增加到11时,乙酸乙酯和氯仿的碱解效率分别从(54.3±2.7)%和(73.2±3.6)%增加到(99.6±4.9)%和(97.4±4.8)%。然而,进一步增加反应体系的pH值至12,乙酸乙酯和氯仿的碱解效率几乎没有变化。pH过低时碱解效果不明显,这是因为废水中的铁离子首先参与沉淀反应消耗了大量 OH^- ,从而影响有机溶剂的碱解效率,残留过多的乙酸乙酯和氯仿会进入后续生化降解阶段。但是,生化处理前需引入大量酸调节pH至中性,过高的pH会造成盐分增加。由此可见,过高和过低的pH

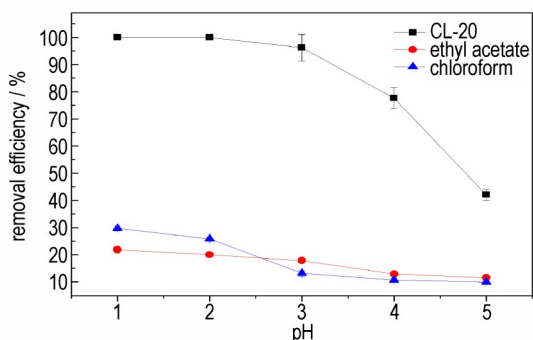


图4 pH对内电解降解有机污染物的影响

Fig.4 Effect of pH on CL-20, ethyl acetate and chloroform removal efficiencies

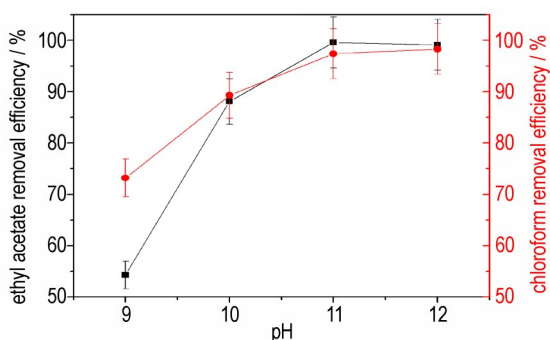


图5 pH值对乙酸乙酯和氯仿去除率的影响

Fig.5 Effect of pH on removal efficiencies for ethyl acetate and chloroform

都会影响后续生物降解性能。因此综上所述,碱解最佳pH应为11。

为研究HRT对碱解的影响,采用不同的HRT对乙酸乙酯和氯仿去除效果进行研究,结果如图6所示,由图6可知,控制碱解pH为11时,当处理时间从10 min增加到4 h时,乙酸乙酯的去除效率从(86.2±1.0)%快速增加到(99.4±0.1)%,氯仿的去除效率从(63.2±1.1)%快速增加到(95.4±0.9)%。然后当处理时间从4 h增加到6 h时,乙酸乙酯和氯仿的水解效率仅略微增加到(99.7±0.1)%和(96.3±0.9)%。由于较短的处理时间可以节省投资成本并减少占地面积,因此碱解的最佳处理时间为4 h。

为了研究“内电解-碱解”预处理对生物毒性的影响,采用水质对斑马鱼急性毒性进行研究^[22],结果如图7所示,原水的 $\text{EC}_{50,48\text{h}}$ (V/V)仅为0.55%,表明废水对生物有很强的抑制性,若废水直接采用生化技术降解不经过“内电解-碱解”预处理,将会对微生物产生极强的毒性作用。在经过内电解还原后,CL-20开环转化成相应的氨基化合物,但原水中含有大量的乙酸乙酯和氯仿等有机污染物,所以较原水的毒性略微降低

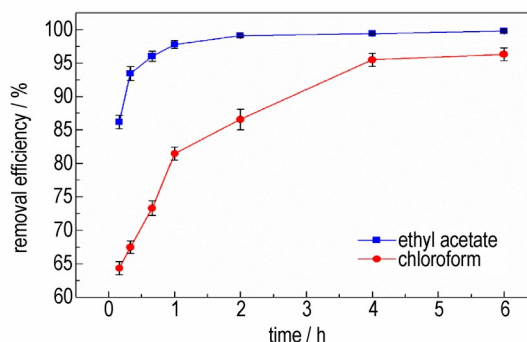


图6 反应时间对乙酸乙酯和氯仿去除率的影响

Fig.6 Effect of treatment time on ethyl acetate and chloroform removal efficiencies

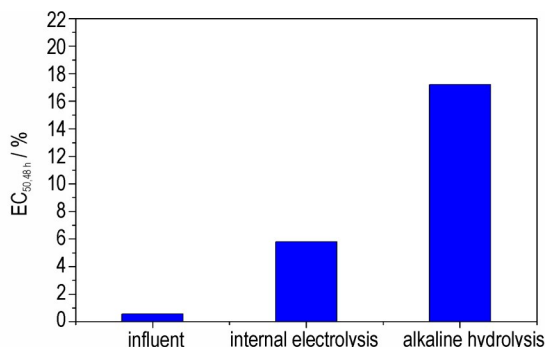


图7 “内电解-碱解”预处理阶段 $\text{EC}_{50,48\text{h}}$ 变化情况

Fig.7 Variation of $\text{EC}_{50,48\text{h}}$ after internal electrolysis-alkaline hydrolysis process

至 $EC_{50,48h}(V/V)=5.8\%$ 。在经过碱解处理后,废水的毒性大幅度降低至 $EC_{50,48h}(V/V)=17.2\%$,这可能是由于乙酸酯和氯仿在碱性条件下发生水解反应。污染物的毒性同其可生化性呈现负相关^[21],结果表明 CL-20 生产废水在经过“内电解-碱解”预处理之后可生化性得到有效提高。

2.3 生物降解过程对 CL-20 生产废水的降解研究

将内电解-碱解工艺的出水送入厌氧-好氧生物工艺进行进一步处理。经过约 90 d 的厌氧-好氧连续运行,最后出水达到稳定状态。厌氧反应阶段,乙酸酯和氯仿通过生物代谢途径进一步去除^[23]。如表 2 所示,考虑到有机溶剂乙酸酯和氯仿具有挥发性,在内电解-碱解预处理过程中已去除大部分乙酸酯和氯仿,剩余小部分乙酸酯和氯仿在厌氧阶段几乎被完全去除,减少了后续好氧阶段因曝气造成有机溶剂挥发对大气污染的危害。值得注意的是,在厌氧反应器中进行厌氧还原后, BOD_5/COD 从 0.2 提高到 0.32,表明厌氧还原过程极大地提高了废水的可生化性。在稳态条件下,厌氧反应器出水中残留的乙酸酯和氯仿可通过后续的好氧反应过程完全去除。好氧反应阶段,出水平均 COD 浓度低至 $266\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,剩余 TOC 浓度低至 $58\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由此可以推断,本研究所采用的厌氧-好氧耦合工艺具有良好的矿化性能。

生化系统 HRT 在实际废水处理中是非常重要的运行参数。如图 8 所示,考察了 UASB-BAF 生化系统不同水力停留时间对 TOC 去除效率的影响。HRT 从 5 d 减少至 4 d,厌氧系统降解 TOC 的浓度从第 10 d 的 $122.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到第 20 d 的 $455.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,表明部分污染物还没有被微生物分解利用就随废水排出导致 TOC 升高。虽然厌氧系统 TOC 升高,但好氧系统

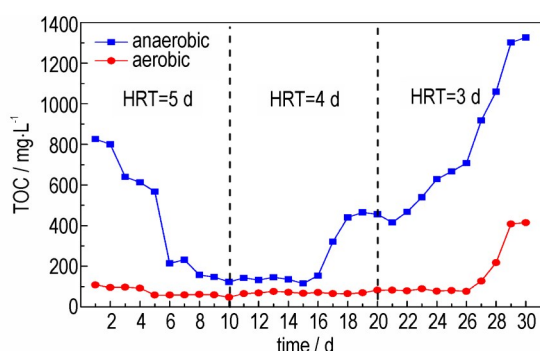


图 8 HRT 对生物组合系统降解 TOC 的影响

Fig.8 Effect of HRT on TOC concentration variation in anaerobic and aerobic system

出水依然保持较低的 TOC 出水浓度,表明好氧生物滤池对剩余污染物保持优秀的矿化性能。预处理出水通过厌氧-好氧组合工艺深度降解后 TOC 去除效率均高达 95% 以上,当 HRT 进一步减少至 3 d,厌氧-好氧生化组合系统对 TOC 去除都出现了迅速降低,厌氧和好氧出水 TOC 浓度第 30 d 分别增加到 $1326.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $414.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水出现了严重的恶化现象。随着 HRT 的减少,厌氧体系内乙酸酯和氯仿积累增多,生化系统处理废水性能下降,表明微生物的活性在高负荷有机物的冲击下受到较强的抑制,另一方面也表明内电解-碱解预处理工段的加入可显著增强厌氧生物反应器的抗冲击负荷能力。由于较短的处理时间可以提高废水的处理效率,节省投资成本并减少占地面积,因此厌氧系统的 HRT 可以控制在 4 d 左右。

2.4 组合处理工艺废水处理成本核算

内电解-碱解-UASB-BAF 组合工艺的运行成本主要来自药剂费、电费和污泥处理费。在上述最佳操作条件下,铁离子的平均浸出浓度约为 $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,每吨废水铁刨花的消耗量约为 800 g,氢氧化钠的消耗量约为每吨废水 200 g,硝酸的消耗量约为每吨废水 7.1 mL。铁刨花、工业氢氧化钠、硝酸的市场价格分别约为 1.8, 3.8, 1.4 元·kg⁻¹。因此,相应的处理每吨废水预处理药品成本仅为约 2.2 元。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,估计为每吨水 16 元。污泥处理费用合计为每吨污泥 18 元。而在传统的高级氧化-生化处理技术中,每吨废水约消耗药剂主要有 30% 浓度双氧水 (1.18 kg)、硫酸亚铁 (0.12 kg)、浓硫酸 (0.31 kg)、氢氧化钠 (0.36 kg)、PAC (0.43 kg) 和 PAM (0.023 kg),其中 30% 浓度双氧水、硫酸亚铁、浓硫酸、PAC 和 PAM 市场价格分别约为 1.8, 0.2, 0.8, 2.0 元·kg⁻¹ 和 8 元·kg⁻¹,相应的每吨水药剂费约为 4.8 元,其余电耗及污泥处理成本基本一致。根据以上分析,“内电解-碱解-生物”组合工艺处理成本为每吨水 36.2 元,组合工艺处理 CL-20 生产废水具有显著的经济效益。

3 结论

(1) 内电解处理过程中,废水中的 CL-20 在 HRT 为 24 h,初始 pH 为 2 的条件下取得最佳去除效果。通过降解产物和 EEM 分析表明 CL-20 在零价铁作用下发生了还原开环降解。

(2)对于碱解工艺,在最优工艺参数 pH 为 11.0, HRT 为 4 h 的条件下,乙酸乙酯和氯仿的去除率分别达到(99.4±0.1)%和(95.4±0.9)%。并且内电解-碱解预处理明显提升了废水的可生化性,为后续的生物降解提供了有利条件。

(3)采用厌氧-好氧耦合生物工艺处理内电解-碱解预处理后的废水,生化系统表现出了优秀的矿化性能。HRT 为 4 d 厌氧和好氧系统均表现出最优的降解性能。

(4)该组合处理技术的运行成本为每吨 CL-20 生产废水约 36.2 元,显著低于其他传统处理技术,在火炸药废水实际处理中具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 费腾, 来祺, 张文瑾, 等. CL-20 制备及晶体研究进展[J]. 含能材料, 2021, 29(4): 352-368.
FEI Teng, LAI Qi, ZHANG Wen-jin, et al. Research progress of synthesis and processing of CL-20[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(4): 352-368.
- [2] PATIL M N, GORE G M, PANDIT A B. Ultrasonically controlled particle size distribution of explosives: A safe method [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, 15(3): 177-187.
- [3] NIELSEN A T, CHAFIN A P, CHRISTIAN S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(39): 11793-11812.
- [4] 庞思平, 申帆帆, 吕芑浩, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷合成工艺研究进展[J]. 兵工学报, 2014, 35(5): 725-732.
PANG Si-ping, SHEN Fan-fan, LYU Peng-hao, et al. Research progress in synthesis of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Acta Armamentarii*, 2014, 35(5): 725-732.
- [5] GONG P, ESCALON B L, HAYES C A, et al. Uptake of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) by the earthworm *Eisenia fetida* through dermal contact [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 390(1): 295-299.
- [6] LIU Z, HE Y, LI F, et al. Photocatalytic Treatment of RDX Wastewater with Nano-Sized Titanium Dioxide (5 pp) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2006, 13(5): 328-332.
- [7] TOMOVA D, ILIEV V, RAKOVSKY S, et al. Photocatalytic oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in the presence of ozone under irradiation with UV and visible light [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2012, 231(1): 1-8.
- [8] ANOTAI J, TANVANIT P, GARCIA-SEGURA S, et al. Electro-assisted Fenton treatment of ammunition wastewater containing nitramine explosives [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, 109: 429-436.
- [9] KARAKAYA P, CHRISTODOULATOS C, KOUTSOSPYROS A, et al. Biodegradation of the High Explosive Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2009, 6(4).
- [10] KARAKAYA P, SIDHOUM M, CHRISTODOULATOS C, et al. Aqueous solubility and alkaline hydrolysis of the novel high explosive hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) [J]. *Journal of Hazardous materials*, 2005, 120(1): 183-191.
- [11] HAWARI J, DESCHAMPS S, BEAULIEU C, et al. Photodegradation of CL-20: Insights into the mechanisms of initial reactions and environmental fate [J]. *Water Research*, 2004, 38(19): 4055-4064.
- [12] BALAKRISHNAN V K, MONTEIL-RIVERA F, HALASZ A, et al. Decomposition of the polycyclic nitramine explosive, CL-20, by Fe0 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(24): 6861-6866.
- [13] SZECZODY J E, GIRVIN D C, DEVARY B J, et al. Sorption and oxidic degradation of the explosive CL-20 during transport in subsurface sediments [J]. *Chemosphere*, 2004, 56(6): 593-610.
- [14] SHI L, KAI W, YANG C-F, et al. Synthesis, characterization of Nafion-functionalized MCM-41 and its catalytic application in preparation of CL-20 via HNO₃ electrolyte involved nitration of TAIW [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2018, 22(5): 588-593.
- [15] LIN K-S, DEHVARI K, HSIEN M-J, et al. Degradation of TNT, RDX, and HMX explosive wastewaters using zero-valent iron nanoparticles [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(6): 786-790.
- [16] GREGORY K B, LARESE-CASANOVA P, PARKIN G F, et al. Abiotic transformation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine by Fe0 bound to magnetite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(5): 1408-1414.
- [17] SHEN J, CHEN Y, 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.
- [18] SUN X, KUROKAWA T, SUZUKI M, et al. Removal of cationic dye methylene blue by zero-valent iron: Effects of pH and dissolved oxygen on removal mechanisms [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2015, 50(10): 1057-1071.
- [19] NAKATSUJI Y, SALEHI Z, KAWASE Y. Mechanisms for removal of p-nitrophenol from aqueous solution using zero-valent iron [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 152: 183-191.
- [20] KHAN A, PRABHU S M, PARK J, et al. Azo dye decolorization by ZVI under circum-neutral pH conditions and the characterization of ZVI corrosion products [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 47: 86-93.
- [21] XU X, LIN H, ZHU L, et al. Enhanced biodegradation of 2-chloronitro-benzene using a coupled zero-valent iron column and sequencing batch reactor system [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2011, 86(7): 993-1000.
- [22] WU H, SHEN J, JIANG X, et al. Bioaugmentation strategy for the treatment of fungicide wastewater by two triazole-degrading strains [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 17-24.
- [23] NIEDZWIECKA J B, FINNERAN K T. Combined biological and abiotic reactions with iron and Fe(III)-reducing microorganisms for remediation of explosives and insensitive munitions (IM) [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2015, 1(1): 34-39.

Development and Application of Hexanitrohexaazaisowurtzitane Wastewater Treatment Combination Process

XIAN Ming-chun¹, LI Hul², YUAN Zhen³, HOU Cheng³, JIANG Xin-bai³, SHEN Jin-you³

(1. School of Chemistry and Chemistry Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Anhui Red Star Electromechanical Technology Co., LTD, Hefei 230093, China; 3. School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The special polycyclic cage structure of the typical third-generation energy-containing material hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) makes its production process accompanied by high concentration of organic solvents, which has large biological toxicity. In order to solve the serious pollution emission caused by CL-20 production, a combined internal electrolysis-alkaline hydrolysis-biodegradation process was proposed. Firstly, nitro compounds were reduced by zero-valent. Ethyl acetate and chloroform could be decomposed to small molecular organic acids by alkaline hydrolysis. Then, organic pollutants in wastewater were removed by anaerobic-aerobic biological combination process. The results indicate that CL-20 in the wastewater is thoroughly removed at the optimal reaction pH of 2. For alkaline hydrolysis process, the optimal pH value and treatment time is found to be 11.0 and 4 h, respectively. The removal efficiencies of ethyl acetate and chloroform reaches (99.4±0.1)% and (95.4±0.9)%, respectively. Biodegradability could be improved by internal electrolysis-alkaline hydrolysis pretreatment. The chemical oxygen demand (COD) in effluent could be as low as 300 mg·L⁻¹ during the integrated biological process of upflow anaerobic sludge reactor (UASB) and biological aerated filter (BAF). The combined internal electrolysis-alkaline hydrolysis-biodegradation process offers bright prospects for the treatment of wastewater from the manufacture of CL-20.

Key words: CL-20; wastewater; internal electrolysis; alkaline hydrolysis; biodegradation

CLC number: TJ55; X703.1

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022135

Grant support: National Natural Science Foundation of China(No. 51922050)

(责编:姜梅)