

文章编号:1673-064X(2005)04-0070-04

混合炸药废水的厌氧处理研究

Study on anaerobic treatment of hybrid explosive wastewater

谢娟¹, 贺延龄², 皇甫浩³

(1. 西安石油大学 化学化工学院, 陕西 西安 710065; 2. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049;
3. 长安大学 环境科学与工程学院, 陕西, 西安 710054)

摘要:对混合炸药废水的一般特性进行了分析,采用生物测试技术对废水的厌氧生化可降解性进行试验研究,同时采用上流式厌氧污泥床反应器(UASB)进行连续厌氧生物处理研究.研究结果表明,该废水氮、磷营养物缺乏,碱度偏低,废水处理时按 COD_{BD}、氮、磷为(300~500):5:1的比例添加氮、磷元素.废水厌氧生化降解率为90%,含有的难降解污染物黑索今可通过厌氧方法降解;废水经UASB处理后,出水黑索今浓度低于5.0 mg/L,平均去除率为88%;COD去除率约70%,在厌氧反应器运行过程中,应注意出水挥发性脂肪酸VFA浓度的监测.

关键词:炸药废水;黑索今;厌氧处理;上流式厌氧污泥床反应器

中图分类号:X131.2 **文献标识码:**A

火炸药废水成分复杂,毒性突出,排放量大,对它的处理一直是令人关注的研究课题.处理的方法有中和法、吸附法、焚烧法及化学氧化法等.这些方法的缺点是工艺流程复杂,处理费用高,易造成二次污染.因此,生化法被用来处理火炸药废水具有很大的开发潜力.废水中所含的主要污染物黑索今(RDX、1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷,又称环三亚甲基三硝胺)不但影响人类中枢神经,还对肾、胃肠具有毒性.含黑索今废水的处理研究国外有相关报道^[1,2],国内尚未有公开报道.

1 废水来源

陕西某研究所生产的主要产品为JH-16,是将黑索今用乳液破坏法黏结造粒制得的白色颗粒,经干燥、筛选后在滚筒中混入石墨,所制得的灰黑色炸药造型粉.其生产线生产废水主要来源于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.污染物浓度较高,其中主要的

COD是由于水中溶解的溶剂所导致.受生产周期变化影响水质波动较大.除生产废水外,总排水还包括冷却水、地面和设备洗涤水.

2 实验方法

2.1 废水水质测定方法

COD_{Cr}, TN, TP, SO₄²⁻的测定方法参见《水和废水监测分析方法》^[3];黑索今浓度(RDX)采用分光光度法测定^[4].

2.2 碳酸氢盐碱度和挥发性脂肪酸的联合滴定^[5]

离心水样,准确取上清液V mL(其中所含VFA量不超过3 mmol)加入250 mL烧杯中,准确调节pH至6.5,然后用0.100 0 mol/L的HCl滴定至pH为3.0,消耗HCl量记作Z mL.将水样转移至磨口烧瓶中,加入几粒玻璃珠,安上回流冷凝管加热煮沸3 min,停止加热,将溶液转移至250 mL烧杯中,以0.100 0 mol/L的NaOH滴定至pH=6.5,消耗的NaOH量记作b mL.则

收稿日期:2005-03-29

作者简介:谢娟(1968-),女,陕西高陵人,讲师,硕士,主要从事水污染控制方面的研究.

$$VFA = \frac{b \times C_b}{V} \times 1000 \text{ (mmol/L)}$$

$$\text{碳酸氢盐碱度} = \frac{ZC_a - bC_b}{V} \times 1000 \text{ (mmol/L)}$$

式中, C_a 为标准 HCl 溶液的浓度, mol/L; C_b 为标准 NaOH 溶液的浓度, mol/L.

2.3 废水的厌氧可生化性试验

废水的厌氧可生化性试验使用间歇式试验方法进行中温(35±1)℃厌氧消化实验. 结果以可生化降解的 COD 占原被测废水 COD 的百分比表示, 简写作 BD%.

2.3.1 试验装置 实验装置如图 1 所示.

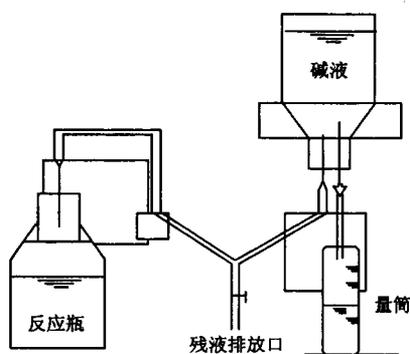


图 1 间歇式厌氧消化试验装置

2.3.2 测试过程与计算方法 厌氧可生化性测试在 500 mL 消化瓶中进行. 将被测废水(COD 控制在 3 000~8 000 mg/L)置于反应瓶中, 根据废水水质按比例加入营养物质, 并加入适量 NaHCO_3 缓冲剂. 接种污泥来源于荷兰 Paques 公司培养的颗粒污泥. 按图 1 安装试验装置. 污泥接种量为 1.79 g/L, 该颗粒污泥颜色黑亮, 粒度较大, 污泥平均粒径 2~3 mm, 且沉降性良好. 接种污泥使用前用水缓慢冲洗, 以细滤网过滤, 除去表面有机物质并用滤纸吸干水分后, 测定其总固体含量 TS 值及挥发性固体含量 VS 值, 计算 VS/TS 为 75%. 厌氧可生化测试时间为 30 d, 试验采用一个不含废水样品做空白试验. 发酵前测反应瓶中废水的 COD, 记作 COD_0 . 反应结束时测上清液 COD, 记作 COD_1 , 同时测 VFA 并将其换算为 COD, 记作 COD_{VFA} . COD 去除率记作 COD%, VFA 去除率记作 VFA%. 废水的可降解性可用下式表示:

$$\begin{aligned} \text{BD} \% &= \frac{1 - (\text{COD}_1 - \text{COD}_{\text{VFA}})}{\text{COD}_0} \times 100 \% \\ &= \text{COD} \% + \text{VFA} \% \end{aligned}$$

2.4 连续运行厌氧反应器

本研究采用的厌氧反应器为 UASB 反应器, 进

水采用车间的生产余热进行加热, 控制温度为 35℃. UASB 采用钢筋混凝土结构, 上部为四棱柱, 下部为椎体, 其有效容积为 5.8 m³. 采用牛粪为接种物, 牛粪取自西安市三桥奶牛场. 废水氮、磷不足, 在反应器的启动中, 使用相对高浓度的氮和磷以刺激细菌的繁殖, 因此采用 COD_{BD} 、氮、磷为 200:5:1 的比例加入适量的尿素和磷酸氢二铵以补充氮、磷营养. 运行稳定后, 采用相同的比例补充氮、磷营养, 另一目的是为了补充碱度.

3 试验结果及讨论

3.1 废水水质分析

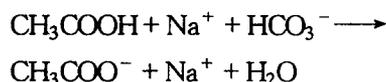
废水取自 JH-16 的过滤洗涤水, 其主要质量指标见表 1.

表 1 废水性质 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

pH	COD_{Cr}	碳酸氢盐碱度	TN	TP	RDX	SO_4^{2-}
6.9	27 500	450	19.5	未检出	95	4 850

由表 1 可知, 废水氮、磷严重不足, 黑索今含量较高, 给处理带来一定的难度.

碱度表示水样中与强酸中的氢离子结合的物质含量. 碱度能反应出废水在厌氧处理过程中所具有的缓冲能力. 厌氧处理中往往出现有机酸 VFA 的积累, 这可能导致 pH 下降而使反应器条件恶化, 废水具有相对高的碱度则可以引起的 pH 变化起缓冲作用, 使 pH 相对稳定. 废水中碳酸氢盐发生以下反应:



式中, 乙酸代表 VFA. 因此, 仅当所有碳酸氢盐碱度被形成的 VFA 中和后, pH 才会剧烈下降. 据文献[6]介绍, 操作合理的厌氧反应器碱度一般在 2 000~4 000 mg/L, 正常为 1 000~5 000 mg/L. 由本研究废水的碱度可知该废水对 pH 值的缓冲能力较差, 因此在厌氧处理中应考虑调节碱度.

3.2 厌氧可生化降解性结果与讨论

厌氧生化降解性测定结果见表 2. 根据表 2 数据所得的计算结果见表 3.

废水的厌氧可生化降解性反应了该废水进行厌氧生物处理的可行性, 本实验中, 当废水 COD 为 3 000 mg/L 时 90% 的生物可降解, 表明生物可降解性较高, 说明厌氧生化法可以降低此废水的污染.

表 2 生物可降解性测定数据 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

时间 /d	废水样		空白试验	
	VFA	COD	VFA	COD
0	0	3 245	0	220
30	97	458	0	56

表 3 生物可降解性修正数据和计算结果

时间 /d	修正后的数据		计算结果		
	VFA / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	COD / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	VFA/%	COD/%	BD/%
0	0	3 025	0	0	0
30	97	402	3.2	86.7	89.9

3.3 UASB 反应器运行结果

3.3.1 黑索今的去除率 该研究分为实验室研究和工程研究两部分. 实验室厌氧间歇发酵试验中, 废水黑索今浓度为 18 mg/L , 经过一个月的厌氧间歇处理, 出水黑索今浓度为 1.0 mg/L , 黑索今去除率达到 94.4% . 表明厌氧法可以很好地去除黑索今. 为验证在生产运行中的可行性, 对 UASB 反应器的进出水黑索今的浓度进行监测(图 2). 从稳定运行 15 d 以后的结果显示, 出水黑索今浓度均小于 5.0 mg/L , 平均浓度为 2.5 mg/L , 平均去除率可达 88.4% .

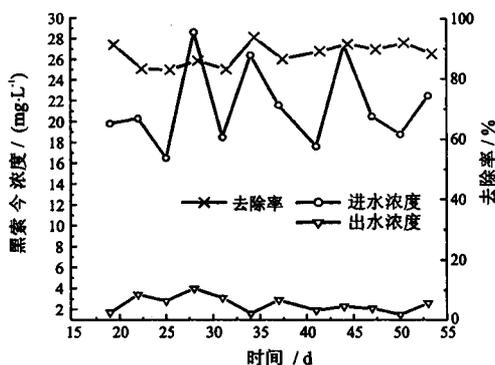


图 2 进出水黑索今浓度及相应去除率

3.3.2 COD 去除率 UASB 反应器稳定运行后, 进水 COD 浓度为 $1\ 850\sim 3\ 500 \text{ mg/L}$, 进水流量为 $24 \text{ m}^3/\text{d}$, 进出水 COD 浓度如图 3 所示. 由图 3 可知 COD 的去除率约为 70% , 出水进入生物接触氧化池处理, 虽然在厌氧阶段 COD 去除率不高, 但在此阶段有效的去除难降解物质黑索今, 利于后续生物处理.

3.3.3 硫酸盐浓度的影响 由表 1 可知废水中含有硫酸盐, 在废水厌氧处理中除了产甲烷以外还会发生硫酸盐还原菌(SRB)以硫酸盐为最终电子受体的硫酸盐还原. SRB 在含硫酸盐有机废水的厌氧消

化中的作用一般包括以下几个方面: ①以硫酸盐为电子受体, 生成硫化物, 并对产甲烷菌(MPB)的活性产生抑制作用; ②在降解硫酸盐过程中产生碱度, 从而改变反应器中消化液的 pH 值; ③降低甲烷的产生速度; ④通过与 MPB 竞争乙酸和 H_2 等基质, 减少甲烷产量. 就目前的研究来看, 决定硫酸盐对厌氧处理影响的主要因素应是 COD 与 SO_4^{2-} 的比值. 因此应对进入 UASB 的废水进行 COD 及 SO_4^{2-} 浓度的测定. 测定结果见表 4.

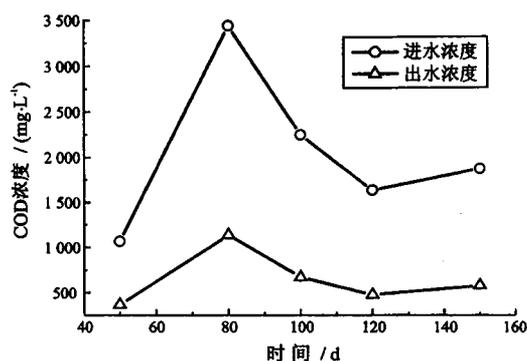


图 3 UASB 反应器进出水 COD 浓度

表 4 废水 COD 及 SO_4^{2-} 浓度

编号	COD 浓度 / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	SO_4^{2-} 浓度 / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	COD 与 SO_4^{2-} 浓度比
1	3 450	112.5	30.7
2	1 300	145.0	9.0
3	1 000	130.0	7.7
4	880	120.0	7.3
5	1 260	200.0	6.3
6	780	102.0	7.6
7	1 436	113.0	12.7
平均	1 444	115.0	12.6

在厌氧处理中, 硫化物的毒性一直是严重问题. 一般讲, 在高速厌氧反应器中要有一个稳定的产甲烷过程, H_2S 的浓度应低于 150 mg/L . Rinzema 和 Lettinga^[7] 总结若干研究结果得出结论: 对于稳定的厌氧处理的 COD 与 SO_4^{2-} 比值应大于 10. 根据计算, 他们认为在这种情况下反应器内的 H_2S 实际浓度保持在 150 mg/L 以下. 结合本工程废水 COD 与 SO_4^{2-} 情况(SO_4^{2-} 平均浓度 115 mg/L , 含量较低), 已满足这一要求, 所以硫酸盐的影响可以不计.

3.3.4 出水 VFA 浓度 VFA 浓度的分析较为快速且可灵敏地反映出反应器行为的微小变化, 所以出水 VFA 浓度被认为是最重要的参数^[8]. 一般认为, 当出水 VFA 浓度低于 200 mg/L 时(以乙酸计), 反应器的运行状态最好, 一旦 VFA 浓度超过 800 mg/L , 反应器即面临酸化危险. 在 UASB 运行

过程中,出水 VFA 浓度见图 4,虽然进水碳酸氢盐碱度偏低(平均 129 mg/L),在未加入化学药品调节碱度的情况下,反应器内并未形成 VFA 积累.原因大致有 3 点:①产生的 VFA 部分被产甲烷菌所降解.②与加入营养盐尿素、磷酸氢二铵有关,因为两者都可分解产生 NH_3 ,可以中和部分 VFA.另外,黑索今在厌氧微生物的作用下,会打开环状结构分解产生的 NH_3 除了提供合成细胞物质的氮源外,在水中部分电离,形成具有缓冲作用的 NH_4HCO_3 .③在中性的 pH 范围内,磷酸氢盐可产生缓冲系统,以及废水中含有少量的硫酸盐,硫酸盐厌氧降解产生的 $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ 缓冲体系中和了 VFA.

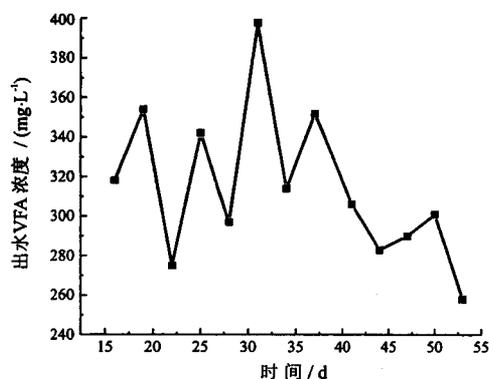


图 4 出水 VFA 浓度

4 结 论

(1)废水营养物质缺乏,在生化处理中应注意添加氮、磷营养元素.

(2)废水间歇厌氧发酵试验的厌氧生物可降解性数据为 90%.

(3)混合炸药废水经 UASB 处理后,出水黑索今浓度低于 5.0 mg/L,达到国家黑索今工业二级

排放标准(GB4275-84).

(4)该废水碱度缺乏,在厌氧反应器运行中,应特别加强挥发性脂肪酸 VFA 浓度的监测.

(5)在厌氧阶段,COD 去除率为 70%左右.

参 考 文 献:

- [1] Kyung-Duk Zoh, Jeffrey I Daniels, John P Knezovich, *et al.* Treatment of hydrolysates of the high explosives hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine using biological denitification[J]. *Water Environment Research*, 1999, 71(2): 148-155.
- [2] Asher Brenner, Zeev Ronen, Yosi Harel, *et al.* Use of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine as a nitrogen source in biological treatment of munition wastes[J]. *Water Environment Research*, 2000, 72(4):469-475.
- [3] 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(第三版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,1989. 15-105
- [4] 中华人民共和国国家标准 GB/T 13900-92. 水质黑索今的测定 分光光度法[S].
- [5] Field J A. Waste characteristics and factors affecting reactor performance, *International Course Anaerobic Waste Water Treatment* [M]. Wageningen: The Netherlands, 1990. 36-153.
- [6] 王绍文,罗志腾,钱雷. 高浓度有机废水处理技术与工程应用[M]. 北京:冶金工业出版社,2003. 139-141.
- [7] Rinzema A, Lettinga G. Anaerobic Treatment of Sulfat containing Wastewater[A]. Wise D L. *Biotreatment System*. Vol. 3[M]. USA: CRC Press Inc, 1988. 65-109.
- [8] Vereijken T, Ljspeert. P. Anaerobic industrial wastewater treatment. *Seminar Biotechnological Wastewater Treatment*[M]. The Netherlands: Paques BV, 1992. 20-80.

编辑:国伍玲

(上接第 69 页)

(2)缩合反应最佳工艺条件为:酚酮摩尔比 2.5:1,主催化剂浓盐酸 33.3 mL,助催化剂 0.15 mL,反应温度 60~65℃,反应时间 6 h(以丁酮 0.05 mol 计).

参 考 文 献:

- [1] 梁恕湘编译. 双酚 A[M]. 北京:化学工业出版社, 1981. 50-100.
- [2] Shee mol V N, Unni I R, Gopinathan C. Catalysis by heteropoly acids: formation of bisphenol a from phenol and

acetone[J]. *J Chem Technol*, 2001, 8(4):298-300.

- [3] Das D, Lee J, Cheng S. Sulfonic acid functionalized mesoporous MCM-41 silica as a convenient catalyst for bisphenol-A synthesis [J]. *Chem Commun*, 2001, 4(20):2 178-2 179.
- [4] 李金来,张文雯,何明阳,等. 巯基改性的阳离子交换树脂催化剂[J]. *化工进展*, 2004, 23(7):710-717.
- [5] 姜兴盛,张军营,栾天罡,等. 新型化工原料双酚 B 的合成:硫酸催化剂[J]. *化学与黏合*, 1995, (1): 192-194.

编辑:国伍玲