减压蒸馏耦合固定化微生物法处理 TNT 红水

王中友[1],叶正芳[1*],汪成运[1],牟敬海[2],焦宏春[2],沈 仲[2] (1.北京大学环境工程系,水沙科学教育部重点实验室,北京 100871；2.辽宁庆阳特种化工有限公司,辽宁 辽阳 111002)

摘要：采用减压蒸馏耦合固定化微生物法处理 TNT 红水.利用 GC-MS 对 TNT 红水和馏分的有机组分进行分析.结果表明,TNT 红水的有机组分主要有 1,4-二硝基苯、4-甲基苯酚、2-甲基苯酚等;馏分的有机组分主要有 4-甲基苯酚、苯酚、2-甲基苯酚、2,4-二硝基甲苯、1,4-二硝基苯等.馏分采用以 FPUFS 为填料的固定化微生物-生物滤池进行处理.经处理后,硝基化合物浓度为 0~1.6mg/L、COD 为 50~90mg/L,符合 TNT 废水排放标准.

关键词：TNT 红水；减压蒸馏法；固定化微生物；GC-MS 分析

中图分类号：X703.1 文献标识码：A 文章编号：1000-6923(2008)10-0883-05

TNT red water treatment with vacuum distillation coupling in immobilized microorganism process. WANG Zhong-you[1], YE Zheng-fang[1*], WANG Cheng-yun[1], MOU Jing-hai[2], JIAO Hong-chun[2], SHEN Zhong[2] (1.The Key Laboratory of Water and Sediment Science, Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China；2.Qingyang Chemical Industry Corporation, Liaoyang 111002, China). *China Environmental Science*, 2008,28(10)：883~887

Abstract：TNT red water was treated by vacuum distillation coupling in immobilized microorganism. Organic components of TNT red water and distillate were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS). The main organic components of TNT red water were 1,4-dinitrobenzen, 4-methylphenol, 2-methylphenol and so on. The distillate was composed of 4-methylphenol, phenol, 2-methylphenol, 2,4-dinitrotoluene, 1,4-dinitrobenzen and some other organic compounds. The distillate was treated by combined process of immobilized microorganism-biological filter, which used FPUFS carrier as fillings. The nitro-compounds and COD in treated distillate were 0~1.6 mg/L and 50mg/L~90mg/L, respectively, which met wastewater discharge standard for TNT.

Key words：TNT red water；vacuum distillation；immobilized microorganism；GC-MS analysis

三硝基甲苯(TNT)红水是在用亚硫酸钠法对粗制三硝基甲苯进行精制过程中产生的一种高毒性废水.其成分极其复杂,色度高,毒性大,难以生物降解,对生态环境和人类健康存在很大的危害[1-2].目前,国内外对 TNT 红水处理的研究主要集中在物化法[3-7]和高级氧化法[8-11],采用生物法的研究较少.本试验采用减压蒸馏耦合固定化微生物法处理TNT红水.TNT红水在生产过程中产生的温度已达到 60~80℃,在此温度下进行减压蒸馏可将大部分水分去除,残留的液体比较黏稠,甚至可以结晶为固体.通过减压蒸馏可使红水体积的 83%挥发为馏分,而大部分高沸点有机物仍留在TNT红水残留液中,残留液可通过填加少量的助燃剂焚烧处理.TNT 红水 COD 为 69000mg/L,而馏分的 COD 仅为 200~500mg/L 且随着温度的升高而增大.馏分含有较少的难降解有机物,可通过以 FPUFS(自制)为载体的固定化微生物-生物滤池法处理达标排放.

1 材料与方法

1.1 水样与试剂

TNT 红水取自辽宁省辽阳市庆阳特种化工有限公司.废水呈深红色,COD 为 69000mg/L, pH 值为 8.3.大孔功能化载体 FPUFS[12-14]自制,高效复合微生物菌群 BP900 购自 BIO-SYSTEMS

收稿日期：2008-03-13

基金项目：国防基础科研项目-TNT 精制废水处理工程化应用研究

* 责任作者, 副教授, yezhengfang@iee.pku.edu.cn

CO.USA.浓硫酸(分析纯),硫酸汞(分析纯),硫酸银(分析纯),重铬酸钾(分析纯),硫酸亚铁铵(分析纯),二氯甲烷(色谱纯)等试剂均购自北京化学试剂公司.

1.2 试验装置及流程

减压蒸馏装置如图 1 所示,主要包括蒸馏部分(由旋转蒸发器、蒸馏烧瓶、冷凝管等组成,接口部分用凡士林密封)和真空系统(由真空抽气泵、真空表、安全瓶等组成),两部分之间用耐压胶管连接.

将 TNT 红水倒入减压蒸馏装置内,在一定温度下进行减压蒸馏,然后将馏分通入三级厌氧生物滤池,最后将厌养生物滤池的出水通入三级曝气生物滤池.生物滤池的水力停留时间为 48h.

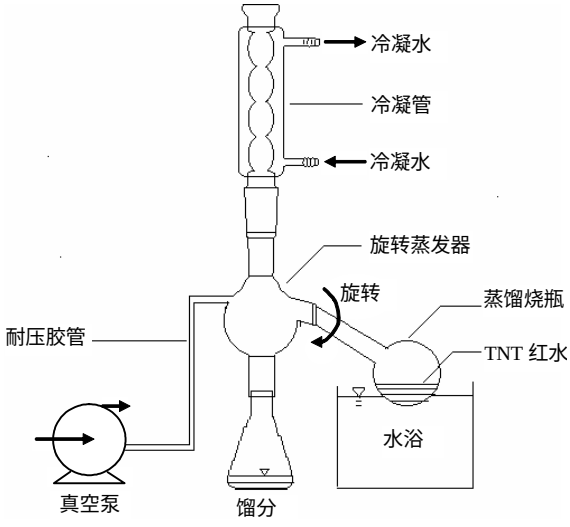


图 1 减压蒸馏试验流程示意

Fig.1 Schematic diagram of vacuum distillation

1.3 试验方法

取一定量的 TNT 红水放入 1000mL 的蒸馏烧瓶,连接好旋转蒸发器和真空泵,调节旋转蒸发器的转数为 15r/min.分别在 60,70,80,90℃条件下,调节旋转蒸发器的压强使烧瓶内的废水呈沸腾状态,对各温度下的馏分进行分析.然后调节水温为 70℃,继续进行减压蒸馏,调节馏分 pH 值为 6.8~7.2,通入三级厌氧生物滤池,最后进入三级曝气生物滤池.

固定化微生物-生物滤池试验共分 2 个阶段:第 1 阶段为微生物的驯化和固定化,时间为 15d;第 2 阶段为工艺参数、运行控制,时间为 55d.

将废水泵入三级厌氧生物滤池进行反应,出水进入三级曝气生物滤池,将好氧生物滤池充满后开始曝气,投加一定量高效微生物,然后开始闷曝,第 2d 和第 3d,继续向各池投加高效微生物,闷曝 3d 后,开始连续进水,并开始每天定时检测各生物池污染物指标.若各池内的污染物指标呈梯度变化,COD 去除率超过 50%,硝基化合物去除率超过 70%,即认为驯化、固定化阶段基本完成,然后进入第 2 阶段,连续检测进、出水的各项指标.

1.4 分析方法

COD 采用 HACH 方法测定,平行分析 3 次,取 2.5mL 水样加入 3.5mL 硫酸-硫酸银溶液、1.5mL 的重铬酸钾-硫酸汞溶液,将其置于 COD 消解仪消解 2h,然后用硫酸亚铁铵进行滴定.硝基化合物采用分光光度计法测定[15].有机组分采用 GC-MS 分析法测定,用色谱纯的二氯甲烷在酸性、中性、碱性等不同条件下萃取废水中的有机物,再用氮吹仪进行氮吹,最后定容到 1mL 进行测量.GC-MS 分析采用 Hewlett-Packard GC 6890- MSD 5973N 型仪器,以高纯氮气为载气,柱头压为 37.1kPa,以 1μL 无分流形式进样,进样口温度为 240℃,初始温度 40℃保持 3min,以 3℃/min 快速升温至 280℃并保持 3min.

2 结果与讨论

2.1 TNT 红水的最大浓缩比

取 300mL TNT 红水放入蒸馏烧瓶内,在 80℃的条件下进行减压蒸馏直至将水分蒸干.最后测得馏分的体积为 249mL.剩余物颜色为紫黑色,较黏稠类似油状,且有大量黑色结晶体出现.这样 TNT 红水的最大浓缩比为 83%.

2.2 TNT 红水的有机组分

通过 GC-MS 分析,发现 TNT 红水中有机物近 30 种,图 2 为其中含量较多的 13 种.1,4-二硝基苯含量最高,占所有组分的 51.5%.其次为 4-甲基苯酚、2-甲基苯酚、3-甲基苯酚、2,4-二硝基甲苯,占总组分的百分比分别为 11%、8.5%、5.5%、4%.

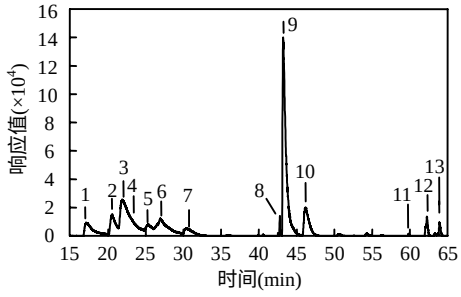


图 2　TNT 红水有机组分的 GC-MS 谱

Fig.2　Organic components analysis of TNT red water by GC-MS

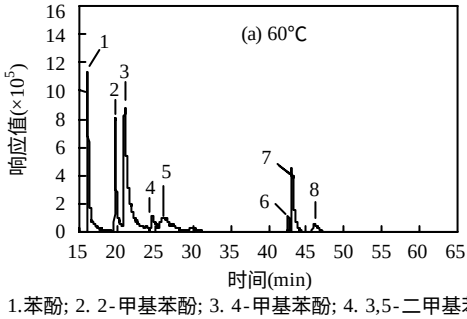
1.苯酚;2. 2-甲基苯酚;3. 4-甲基苯酚;4. 3-甲基苯酚;5. 2-乙基苯酚;6. 4-乙基苯酚;7. 1-甲基-4-亚硝基苯;8. 2,6-二硝基甲苯;9. 1,4-二硝基苯;10. 2,4-二硝基甲苯;11.癸二酸二丁酯;12. 2-甲基-3, 5-二硝基苯胺;13. 2,2-亚甲基[6-(1,1-二甲基)]-4-甲基苯酚

2.3　不同温度下馏分的有机组分

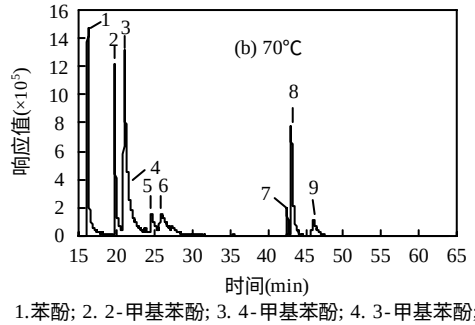
对温度分别为 60,70,80,90℃条件下的馏分进行 GC-MS 分析,结果见图 3.由图 3 可见,各温度下馏分中有机物含量较多的是 4-甲基苯酚、苯酚、2-甲基苯酚、1,4-二硝基苯.与图 2 对比可发现,TNT 红水中的大部分有机物仍然留在残留液中.红水中含量最高的 1,4-二硝基苯沸点高达 299℃,仅有一小部分能随水蒸气蒸出;而在红水中含量较高的 2-甲基苯酚沸点较低,仅为 191℃,易随水蒸气挥发[16],所以 2-甲基苯酚在馏分中的含量较高.

2.4　不同温度下馏分 COD 变化关系

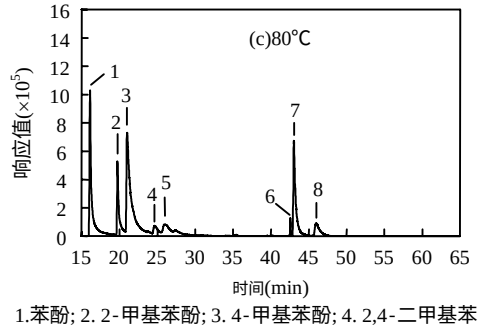
对各温度下馏分的 COD 进行分析,各馏分的 COD 随温度变化情况如图 4 所示.减压蒸馏时,TNT 红水的绝大部分水分都挥发变成馏分,而大部分高沸点有机物及其他杂质仍存在于残留液中,且一些溶解度低的盐类物质随着残留液中水分的减少而逐渐析出.由图 4 可见,减压蒸馏后馏分中的 COD 已由 TNT 红水的 69000mg/L 减少为 200~500mg/L,显著降低了废水中的 COD,馏分的颜色也由深红色变成透明略带微黄色.馏分中 COD 浓度随着温度的升高而增大,变化比较缓慢.



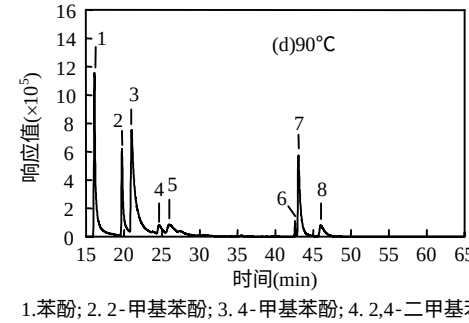
1.苯酚; 2. 2-甲基苯酚; 3. 4-甲基苯酚; 4. 3,5-二甲基苯酚; 5. 3-乙基苯酚; 6. 2,6-二硝基甲苯; 7. 1,4-二硝基苯; 8. 2,4-二硝基甲苯



1.苯酚; 2. 2-甲基苯酚; 3. 4-甲基苯酚; 4. 3-甲基苯酚; 5. 3,5-二甲基苯酚; 6. 3-乙基苯酚; 7. 2,6-二硝基甲苯; 8. 1,4-二硝基苯; 9. 2,4-二硝基甲苯



1.苯酚; 2. 2-甲基苯酚; 3. 4-甲基苯酚; 4. 2,4-二甲基苯酚; 5. 3-乙基苯酚; 6. 2,6-二硝基甲苯; 7. 1,4-二硝基苯; 8. 2,4-二硝基甲苯



1.苯酚; 2. 2-甲基苯酚; 3. 4-甲基苯酚; 4. 2,4-二甲基苯酚 ;5. 3-乙基苯酚; 6. 2,6-二硝基甲苯 7. 1,4-二硝基苯; 8. 2,4-二硝基甲苯

图 3　不同温度时馏分有机组分的 GC-MS 谱

Fig.3　GC-MS diagram for organic components analysis of distillate at different temperatures

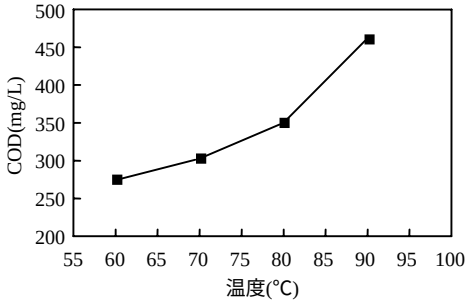


图 4 不同温度下馏分的 COD 变化曲线

Fig.4 COD of distillates at different temperatures

随着 TNT 红水残留液水分的减少,烧瓶底部不断地有固体产生,当残留液中水分被完全蒸出来后,残留液变得十分黏稠,似油状,静置冷却后,残留液变成固体,可燃烧处理.

2.5 生物滤池对馏分中有机物的处理效果

生物处理单元由三级厌氧生物滤池和三级好氧生物滤池组成.总的水力停留时间为 24h,其中厌氧 16h,好氧 8h.馏分先通过调节 pH 值为 6.8~7.2,再按 C:N:P=200:5:1 投加一定量的磷酸二氢钾,然后将馏分通入生物处理单元.

通过对厌养生物滤池进水和曝气生物滤池出水进行监测,可得到生物滤池对硝基化合物和 COD 的处理效果(图 5).

由图 5(a)可见,生物滤池对硝基化合物具有很好的去除效果.进水硝基化合物浓度最高为 171.9mg/L,最低为 87.1mg/L,平均为 129mg/L;出水硝基化合物浓度最高为 1.6mg/L,最低为未检出,若将未检出浓度设为 0,则出水硝基化合物平均浓度为 0.5mg/L.

由图 5(b)可见,在进水 COD 不断变化的情况下,生物滤池对馏分的 COD 仍然保持很好的去除效果.在第 48d 时,进水 COD 突然升高,导致出水 COD 稍微偏高(112mg/L),之后出水 COD 又回落至 50~90mg/L,并趋于稳定,说明生物滤池具有较好的抗负荷能力.

综上所述,生物滤池出水硝基化合物浓度为 0~1.6mg/L、COD 为 50~90mg/L,均小于兵器工业水污染物排放标准(GB14470.1-2002)[17]中规定的总硝基化合物浓度 5mg/L,COD 100mg/L,生物滤池出水可以安全排放.

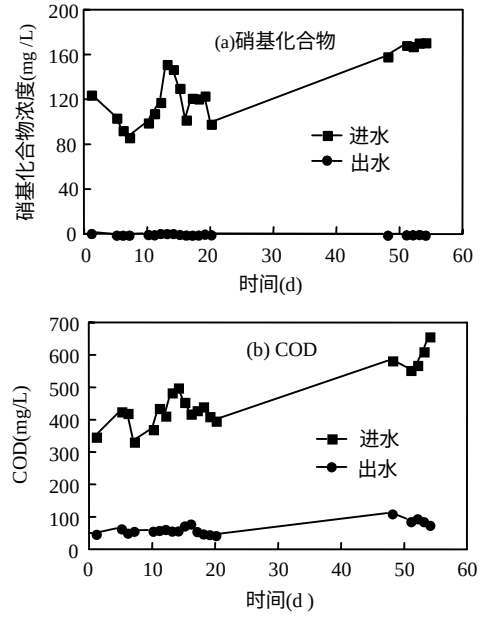


图 5 生物滤池对馏分中硝基化合物和 COD 的去除

Fig.5 Removal of nitro-compounds and COD in distillate by biological filter

2.6 处理成本

处理 TNT 红水的方法主要有湿式氧化法、臭氧氧化法、活性炭吸附法、光催化氧化等方法.这些方法有的会产生二次污染[18],有的造价和运行管理费用比较高[19],难以推广使用.生产 TNT 的兵工厂主要采用焚烧法处理,虽然红水中有机物浓度较高,但仍达不到直接焚烧的要求[20-21],每 t 红水还需添加 68kg 的重油才能维持燃烧,使红水的处理成本大幅度提高,达到约 300 元/t 红水.

减压蒸馏耦合固定化微生物法将显著降低红水的处理费用.在生产过程中 TNT 红水的温度已经达到 60~80℃,如果减压蒸馏的温度选择 80℃,仅需少量热量维持 TNT 红水的温度即可.在生物处理单元,载体可重复使用,不需要额外添加碳源和氮源,仅需添加少量的磷酸二氢钾作为磷源,进水泵和好氧阶段的曝气泵也会消耗电能.如果再考虑到其他材料的消耗,本工艺处理 TNT 红水的成本约为 60 元/t 红水.

3 结论

3.1 在 70℃条件下进行减压蒸馏,得到 TNT 红

水的最大浓缩比为 83%.

3.2　TNT 红水有机组分主要为 1,4-二硝基苯、4-甲基苯酚、2-甲基苯酚、3-甲基苯酚、1-甲基-2,4-二硝基苯等物质,分别占总有机组分的 51.5%、11%、8.5%、5.5%、4%.

3.3　各温度下的馏分 COD 随着温度的升高而增大,在工程实践中可将 TNT 红水直接进行减压蒸馏,馏分经过简单的生物处理即排放,残留液通过可添加少量助燃剂焚烧或者卫生填埋处理.

3.4　馏分经三级厌氧生物滤池和三级曝气生物滤池处理后,硝基化合物浓度为 0~1.6mg/L、COD 为 50~90mg/L,符合 TNT 废水排放标准.经核算后处理成本为 60 元/t 红水.

参考文献：

[1] Dianne J, Luning Prak.Solubilization of nitrotoluenes in micellar nonionic surfssctsnt solutions [J]. Chemosphere, 2007,68(10): 1961-1967.

[2] Jain M R, Zinjarde S S, Deobagkar D D, et al. 2,4,6-Ttrinitrotoluene transformation by a tropical marine yeast Yarrowia lipolytica NCIM 3589 [J]. Marine Pollutution Bulletin, 2004,49(9):783-788.

[3] Riefler R.Guy, SMETS Barth F. Enzymatic reduction of 2,4,6-trinitrotoluene and related nitroarens:kinetics linked to one–electron redox potentials [J]. Environmental Science and Technology, 2000,34(18):3900-3906.

[4] Hao Oliver J, Phull Kotu K, Chen Jin M. Factors affecting wet air of TNT red water: rate studies [J]. Journal of Hazardous Materials, 1993,34(1):51-68.

[5] Maloney Stephen W, Engbert Edward G, Suidan MakramT, et al. Anaerobic fluidized-bed treatment of propellant wastewater [J]. Water Environment Research, 1998,72(1):52-59.

[6] Maloney Stephen W, Adrian Neal R, Hickey Robert F, et al. Anaerobic treatment of pink water in a fluidized bed reactor containing GAC [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002,92(1): 77-88.

[7] Vasilyeva G K, Kreslavski V D, Shea P J. Catalytic oxidation of TNT by activated carbon [J]. Chemosphere, 2002,47(3):311-317.

[8] Paafat Alnaizy, Aydin Akgerman. Oxidative treatment of high explosives contaminated wastewater [J]. Water Research, 1999,33(9):2021-2030.

[9] Anke Schmidt, Werner Butte. Photocatalytic degradation of reduction products of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) [J]. Chemosphere, 1999, 38(6):1293-1298.

[10] Schmelling Daniel C, Gray Kimberly A. Photocatalytic transformation and mineralization of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in TiO_2 slurries [J]. Water Research, 1995,29(12):2651-2661.

[11] Yang Xin, Zhao Xueheng, Hwang Huey-Min. Phototrans-formation of 2,4,6-trinitrotoluene:Sensitized by riboflavin under different irradiation spectral range [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007,143(1/2):271-276.

[12] 叶正芳,倪晋仁.一种制备聚氨脂基生物固定化载体的工艺:中国,004100625771 [P]. 2005-03-02.

[13] 叶正芳,倪晋仁.污水处理的固定化微生物与游离微生物性能的比较 [J]. 应用基础与工程科学学报, 2002,10(4):325-331.

[14] 赵　昕,汪严明,叶正芳,等.固定化曝气生物滤池处理采油废水 [J]. 环境科学, 2006,27(6):1155-1161.

[15] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002: 467-471.

[16] 马世昌.化学物质辞典 [M]. 西安:陕西科学技术出版社, 1999:397.

[17] GB14470.1-2002　兵器工业水污染排放标准-火炸药 [S].

[18] 刘有智,刁金祥,王　贺,等.超重力-臭氧法处理 TNT 红水的试验研究 [J]. 火炸药学报, 2006,29(6):41-44.

[19] 郭新超,周　军,黄永勤,等.物化法处理炸药废水研究进展 [J]. 中国给水排水, 2001,27(7):45-48.

[20] Chulhwan Park, Tak-Hyunkim, Sangyong Kim, et al. Optimi- zation for biodegradation of 2,4,6-ttrinitrotoluene by pseudomonas putida [J].Journal of Bioscience and Bioengineering, 2003,95(6):567-571.

[21] Rodgers James D, Bunce Nigel J. Treatment methods for the remediation of nitroaromatic explosives [J]. Water Research, 2001,35(9):2101-2111.

作者简介：王中友(1981-),男,山东枣庄人,北京大学环境工程系硕士研究生,主要从事水污染控制技术研究.发表论文 2 篇.