

炸药工业废水处理技术概述

吴惠松

福建省民爆化工股份有限公司福安分公司, 福建省福安市, 355000

摘 要 本文介绍了炸药废水的常用处理方法, 并对各种处理方法进行了技术分析, 提出了活性炭与厌氧生化联合法、Fenton 与活性炭吸附联合法、萃取与活性污泥联合法、厌氧与好氧联合法等几种组合处理方案, 指出多种方法的组合将是今后炸药废水处理研究的主攻方向。

关键词 炸药废水 废水处理 组合处理

中图分类号 TQ 560.9

文献标识码 A

General Overview of the Explosive Industrial Waste Water Treatment Technique

Wu Huisong

Fujian Industrial Explosion Chemical Co. Ltd. Fuan Branch, Fuan Fujian, 355000

Abstract This paper introduces common methods of sewage disposal caused by the production of explosives, and makes technical analysis of each method. Simultaneously, it proposes several combination treatments, such as Activated Carbon & Anaerobic biochemical Method, Fenton & Activated Carbon Method, Extraction & Activated Sludge Method, Anaerobic & Aerobic Method. The combination of various methods is the main direction of the future research about the treatment of wastewater produced in the production of explosives.

Keywords waste water produced in the production of explosives; sewage disposal; Combination treatment

炸药工业所排放的废水中含有梯恩梯 (TNT)、地恩梯 (DNT) 和黑索今 (RDX) 等多种毒性物质, 若不采取适当措施处理, 将造成环境污染。炸药废水中的污染物大都化学性质稳定, 难分解, 这在一定程度上限制了许多处理方法的使用。目前采用的炸药废水的处理方法主要有物理法、化学法和生化法三种, 本文试对这些方法进行叙述和分析。

4 爆破效果与结论

四次单层药室硐室爆破效果见表 2。通过此次工程爆破作业有以下一些体会:

(1) 以 H/W 比值作为硐室爆破布置药包层数的方式有一定局限性。实际爆破作业中应根据地质实际情况, 特别是在地形有利的情况下, 如竖向层理等, 在 $H/W \geq 2.0$ 的情况下可以采取布置单层或少于一般计算层数的药室。

(2) 本次硐室爆破中, 重点是控制好前后排最小抵抗线的均一性。最小抵抗线布置在陡坡方向, 药室布置药包轴心各点到其余自由面的距离均大于陡坡方向。这样, 施工方法简单, 爆破效果显著。

(3) 爆破设计事先的测量工作十分重要, 尤其是硐室走向的测量, 硐室各支硐到临空面最短距离的测量必须细致。在硐室的开凿过程中应辅以测量工作, 以保证各点最小抵抗线尽可能与设计相符。硐室全部开凿完毕后更要认真进行校核, 并对原设计方案进行变更或补充。

参考文献

- 1 中国力学学会工程爆破专业委员会. 爆破工程 (上册) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992
- 2 史雅语, 金骥良, 顾毅成. 工程爆破实践 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2002
- 3 刘殿中. 工程爆破实用手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003
- 4 黄寅生. 爆破技术 [M]. 黑龙江: 黑龙江大学出版社, 2002

1 物理处理方法

1.1 吸附法

吸附法是目前炸药废水处理中广泛使用的一种方法。它利用具有高比表面积的多孔物质,如活性炭、分子筛、磺化煤、树脂等,对废水中 TNT、DNT 和 RDX 等的吸附作用,将 TNT 等吸附到其表面,再将吸附剂与废水进行分离,达到去除水中有毒成份的目的。用这种方法处理的废水可达到国家一级排放标准,但存在的问题是:吸附剂再生困难,再生后吸附剂疏松、易碎,难以回收;吸附的 TNT 热分解有爆炸危险;难以进行连续化生产处理。

1.2 混凝沉淀法

向炸药废水中投入大分子的阳离子表面活性剂,与 TNT、RDX 等形成沉淀物去除。N-牛脂基-1,3-二氨丙烷是常用的混凝剂,产生的沉淀可以很快过滤,固体干燥后及燃烧时不易发生爆炸,所处理的污水可达到国家一级排放标准。缺点是表面活性剂较贵,处理成本偏高。

1.3 萃取法

向废水中加入适合萃取剂,利用污染物在水和萃取剂中的溶解度不同进行去除。常用的萃取剂有苯、汽油、醋酸丁酯和乙腈等。这一方法适用于处理含污染物浓度高的废水,污染物去除率通常可达 90%,处理周期短、耗费低,且易于连续处理,但是处理较难彻底,难于达到国家排放标准^[1]。此外,采用这种方法,易在废水中带入另一种污染物——萃取剂。

1.4 焚烧法

将炸药废水与重油在焚烧炉中燃烧,可将炸药废水中的污染物转化成 CO、CO₂、NO_x、N₂ 等进行排放。这种方法治理费用少,方法简单,但危险性大,且易造成大气污染。

2 化学处理方法

化学法主要是利用各种氧化剂,将炸药废水中的在害成份氧化成无害的物质进行排放,它不需将污染物与水的主体进行分离,是目前研究得最多的方法。

2.1 光催化氧化法

在紫外光/过氧化氢(UV/H₂O₂)的联合作用下,废水中的污染物 TNT、RDX 和 HMX 等能被完全迅速破坏,有机中间产物也能被破坏,变成 NO₃⁻、NH₃、CO₂ 等,使废水得到净化。但这种方法对 DNT 的处理效果较差。

采用紫外辐射也可以分解废水中的 RDX、TNT、硝铵等,但效率较低,仅能将 80%~90% 的含氮污染物转化成 NO₃⁻ 和 NO₂⁻。这种方法适合处理低浓度废水,以保证达到排放标准。

2.2 超临界水氧化法

超临界水是指温度高于 374℃、压力为 22MPa 的气液临界状态的水。在这种状态下的水,其对有机组分有良好的溶解性能,且能与氧完全互溶,采用空气、氧气和 H₂O₂ 等作氧化剂,能水解氧化硝化甘油、DNT、TNT、RDX、HMX 等,最终产物是 CO₂、N₂ 和 H₂O^[2]。这种方法能处理许多难氧化的物质,且处理效果好,但由于采用的体系压力非常高,对设备和操作要求高,难以工业化应用。

2.3 超声波空气氧化法

超声波空气氧化的条件很苛刻,需要在高温高压、强碱性及 H₂O₂、超声波频率在 20~500kHz 条件下进行,其反应机理是利用超声波的“涡蚀”形成瞬间超临界水,达到快速分解有机成分的作用。一般认为,有机成分的氧化降解分为三步,即:被 OH· 氧化;高温分解;被超临界水氧化。这种方法同样由于处理条件苛刻,难以工业化应用。

2.4 Fenton 试剂氧化法

Fenton 法是目前国际上热门研究的炸药废水高级氧化技术,其实质是利用 Fe²⁺ 或紫外线与 H₂O₂ 发生链式反应,生成 OH·,利用 OH· 氧化分解水中的污染物。研究表明,在合适的试剂配比下,可使

RDX、HMX 等迅速分解, 最终产物是 NO_3^- 、 NH_3 与 CO_2 。采用 Fenton 试剂, 对 $70\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的 TNT 废水, 在黑暗处 24h 内可将 TNT 完全破坏, 其中 40% 矿化; 再将其暴露在光下, 矿化率可超过 90%^[3]。但该方法对不同的炸药废水污染物的处理效果不同, 且工艺过程的经济性差, 同时易产生毒性大、性质稳定的中间副产物。

2.5 臭氧氧化法

臭氧的氧化能力非常强。实验表明: 臭氧氧化处理 TNT 等炸药废水, 反应速度快, 可有效降解 TNT 等, 目前已有许多应用实例^[4]。但仅用臭氧氧化不容易满足废水排放的有关标准, 而且臭氧发生器装置庞大, 投资高, 耗电量大, 成本高。目前臭氧和紫外线或 H_2O_2 协同氧化及其组合方法的使用是研究和应用的重点。实验研究表明, H_2O_2 和臭氧对难降解有机物处理的效果要比紫外线和臭氧的协同作用好。

3 生物化学处理法

生物化学法是利用自然界中微生物的新陈代谢能力, 将废水中的污染物转化和分解, 最后达到使之无害化的目的。目前最常用的生物化学处理法有: 活性污泥法、堆肥转化法、氧化塘法和厌氧生化法。由于炸药废水中所含的各种毒性物质多, 生化处理效果仍不理想, 但由于这种方法经济、实用、无二次污染、条件温和, 因此仍得到企业的青睐。

3.1 活性污泥法

活性污泥是一种微生物絮凝体, 它利用废水中的有机物作为营养成分在曝气池中自行产生、生长和繁殖, 同时使污水得到净化。活性污泥降解有机物的机理主要分为三个部分, 即: 吸附作用——将有机物吸附到絮凝体表面; 氧化作用——对有机物进行新陈代谢, 微生物生长或产生新的微生物; 絮凝沉淀——絮凝体微生物老化, 失去活性死亡并沉淀下来。为了得到好的净化效果, 需要给微生物提供好的生长条件, 如合适的温度、含氧量、营养物质配比和 pH 值等, 管理比较复杂, 同时这种方法占地较大。

3.2 堆肥转化法

将废水和稻草、马粪、桔梗等混合堆积在一起, 在 $30\sim 50^\circ\text{C}$ 下发酵, 可将污染物转化成无害的物质。这种方法操作简单, 但处理量小, 时间长, 易滋生蚊虫、苍蝇等, 影响环境卫生。

3.3 氧化塘法

净化原理与天然水体的自净原理相同, 污水在氧化塘中在微生物的作用下进行新陈代谢而无害化。这种方法简单, 操作成本低, 可利用废弃的池塘, 但占地面积大, 处理效果差, 特别在气温低的冬天, 微生物生长缓慢, 处理效果就更不好。

3.4 厌氧生化法

利用自然界中的厌氧菌对废水中的有害物质进行降解, 转化成简单的无机物和生物质。在投加营养的情况下, 废水中的 TNT 转化去除率可达到 96% 以上^[5]。适合处理高浓度的炸药废水, 但废水停留时间长, 一次处理往往达不到国家排放标准。

4 组合处理法

以上各种炸药废水处理方法各有局限性, 采用任何一种方法都很难将炸药废水处理到达标排放, 因此采用两种

或多种方法的组合, 是使废水处理达标排放的唯一出路。以下设计的几种废水组合处理工艺路线可供具

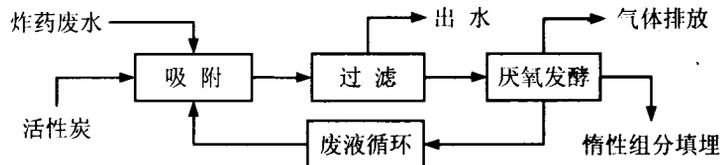


图1 活性炭—厌氧生化联合法处理流程

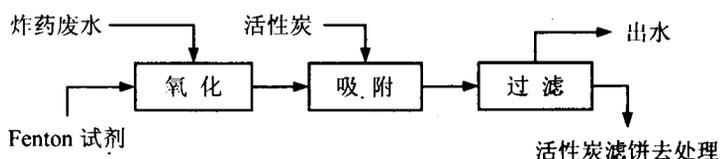


图2 Fenton—活性炭吸附联合法

体选用。

4.1 活性炭与厌氧生化联合法

前已述及,采用活性炭处理后的废水一般可达到国家排放标准,但由于吸附污染物后的活性炭很难处理,因此将此活性炭进行厌氧处理,可将活性炭无害化,具体处理流程如图1。

4.2 Fenton 与活性炭吸附联合法

大量实验研究表明,Fenton 法是处理炸药废水的行之有效方法,但这一方法产生大量副产物,有些副产物的化学性质非常稳定,且这些副产物的存在也会严重污染环境。对这些副产物,除优化 Fenton 法的处理条件以尽量减少生成量外,还没有其它行之有效的办法。若在 Fenton 法处理后,再用活性炭吸附这些副产物,同时也会除去一些其它污染物,将会使废水中的污染物浓度大大降低。具体处理流程如图2。

4.3 萃取与活性污泥联合法

对于高浓度的废水,采用萃取法可回收废水中的有用物质,如 TNT 等。但这一方法处理的污水往往达不到排放要求。若用活性污泥法处理萃取后的废水,不仅可大大降低原污染物的浓度,同时也可大大降低残留萃取剂(如苯、甲苯等)的浓度。具体流程如图3。

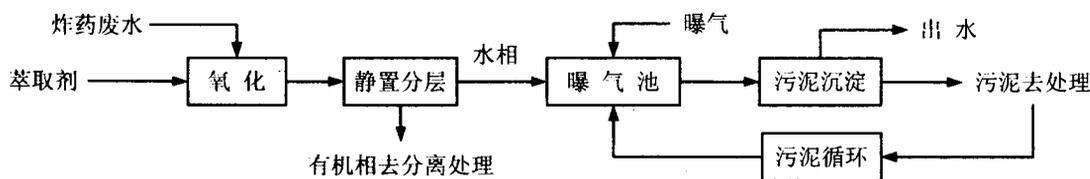


图3 萃取—活性污泥联合法处理流程

4.4 厌氧与好氧联合处理法

厌氧生物处理法具有许多好氧生物处理法所不具备的优点,但对于高浓度和中等浓度的废水,仅经过厌氧处理一般难于达到污水排放的水质要求,将厌氧生物处理和好氧生物处理组成厌氧—好氧联合处理系统,结合两种处理方法的好处,将会在工业废水处理中得到广泛应用。具体处理流程如图4。

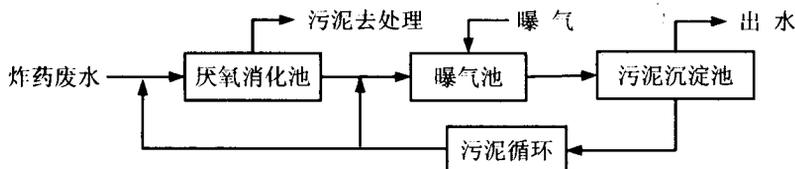


图4 厌氧—好氧联合处理流程图

总之,由于单一的处理方法很难将炸药废水处理到达标排放,多种方法的组合将是今后炸药废水处理的主要发展方向。

参考文献

- 1 苏俊霞,刘玉存,柴涛. TNT 炸药废水处理技术的研究现状. 科技情报开发与经济, 2005, 15 (1)
- 2 郭新超. 物化法处理炸药废水研究进展. 机械给排水, 2004 (2)
- 3 Li Z M, Confort S D, Smea P I. Destruction of TNT by Fenton oxidation[J]. Journal of Environmental Quality, 1997, 26 (4)
- 4 艾翠玲. 含 RDX 的炸药废水 O_3 氧化处理试验研究. 含能材料, 2007, 15 (2)
- 5 张婷. 炸药废水处理技术研究概述. 福建分析测试, 2007, 16 (1)