

Progress on Treatment of TNT Red Water

Qingyang Zhang¹, Jiansheng Qiao¹, Zengxiong Li¹, Leijun Liang¹, Quanlin Zhao², Zhengfang Ye^{2*}

¹Beijing Fengzelvuyuan Environmental Technology Co. Ltd., Beijing

²Key Laboratory of Water and Sand Science, Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing

Email: *zhengfangye@163.com

Received: Apr. 18th, 2020; accepted: May 5th, 2020; published: May 12th, 2020

Abstract

TNT red water is an alkaline wastewater produced in the process of refining TNT. It is difficult to be treated because of its high content of organic matter and toxicity. This paper reviewed TNT red water treatment technologies in recent 10 years at home and abroad, and pointed out its development direction. TNT red water treatment methods include physical method, chemical method, biological method and combined treatment method. Compared with single treatment technology, the combined treatment of multiple technologies can better meet the needs of economy and actual production, which will be the main research direction of TNT red water treatment in the future.

Keywords

TNT Red Water, Physical Method, Chemical Method, Biological Method, Combined Treatment Method

TNT红水处理研究进展

张庆洋¹, 乔建生¹, 李增雄¹, 梁雷军¹, 赵泉林², 叶正芳^{2*}

¹北京丰泽绿源环境技术有限公司, 北京

²北京大学环境工程系, 水沙科学教育部重点实验室, 北京

Email: *zhengfangye@163.com

收稿日期: 2020年4月18日; 录用日期: 2020年5月5日; 发布日期: 2020年5月12日

摘要

TNT红水是TNT精制过程中产生的一种碱性废水, 有机物含量高, 毒性大, 处理困难。本文综述了近10

*通讯作者。

文章引用: 张庆洋, 乔建生, 李增雄, 梁雷军, 赵泉林, 叶正芳. TNT红水处理研究进展[J]. 环境保护前沿, 2020, 10(3): 304-312. DOI: 10.12677/aep.2020.103035

年来国内外TNT红水的处理技术,指出了TNT红水处理的发展方向。相比较于传统的物理法、化学法和生物法,多种技术联合使用的联合处理法更能满足经济和实际生产上的需求,将会是未来TNT红水处理的主要发展方向。

关键词

TNT红水, 物理法, 化学法, 生物法, 联合处理法

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

2, 4, 6-三硝基甲苯(TNT)是一种在世界范围内广泛使用的安全炸药之一[1], 广泛应用于军事活动、矿业、建筑物拆除等领域。在 TNT 生产过程中会产生大量的废水。TN 废水以 pH 值的高低分为酸性废水和碱性废水。碱性废水是用亚硫酸钠溶液精制 TNT 时产生的, 呈红色, 俗称 TNT 红水[2], 其主要成分为二硝基甲苯磺酸盐(DNTs) [3]和一些未完全硝化的代谢物和复杂的有毒副产品, 如表 1 所示。未经有效处理的 TNT 红水会严重污染土壤和地下水, 对动植物和人体健康造成危害。因此研究 TNT 红水处理技术具有重要的经济意义和社会意义。

Table 1. The main component of TNT red water

表 1. TNT 红水主要成分

项目	组分	含量(%)
有机化合物	DNTs	4~6
	硝基化合物	0.01~0.05
无机化合物	NaNO ₂	2~3
	Na ₂ SO ₃	0.1~0.5
	Na ₂ SO ₄	3~5

目前, TNT 红水处理方法主要分为物理法、化学法、生物法以及联合处理法。

2. 物理法

物理法主要包括络合萃取法、富集法、吸附法、冰结晶法和真空蒸馏法等。

2.1. 萃取法

萃取法是利用溶质在互不相溶的溶剂中溶解度的不同, 用一种溶剂把溶质从另一溶剂所组成的溶液里提取出来的方法。王倩[4]等人以三辛胺为络合萃取剂, 用络合萃取法预处理 TNT 生产过程中产生的 TNT 红水, 对 pH 值、搅拌速度、搅拌时间、萃取剂与废水的比例等因素对萃取效果的影响进行探究, 结果表明当 pH 值为 0.9、搅拌速度为 220 r·min⁻¹、搅拌时间 30 min, 当萃取剂与废水体积比为 2:4 时萃取效果最好, 普通 TNT 红水的 COD 去除率可达到 99.4%。

2.2. 富集法

由于疏水性有机物易于被富集,且具有长链的有机磺酸盐可以以胶束的形式与层板作用,排除水溶性阴离子与层板的作用,因此可以通过重构对有机物进行富集分离。许立男[5]等人通过对层间为碳酸根的 MgFe 层状双氢氧化物(MgFe-LDH)煅烧制备了镁铁氧化物复合物(MgFeO),而后在 TNT 红水中重构实现了对 TNT 红水中有机物的富集。结果表明,TNT 红水中有机物浓度越高,每克煅烧产物对 TNT 红水 COD 去除量越大,最高吸附量可达 $58 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.3. 吸附法

吸附法是一类利用具有较大比表面积的多孔性吸附材料,使 TNT 红水中的目标成分通过范德华力,氢键等作用力聚集在吸附剂表面,从而实现有机污染物的分离的方法。Zhao [6]等人采用大孔吸附树脂 RS 50B 对 TNT 红水进行吸附处理,以降低 COD 浓度。结果表明,在一定的温度范围内,随着树脂用量的增大,COD 去除率逐渐提高。当树脂用量为 $120 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 30°C 下吸附反应 8 h 后 COD 去除率可达到 92.49%。

Meng [7]等人为了去除 TNT 红水中的硝基芳香族化合物(NACs),首先用氯乙酰氯激活大孔径(孔径为 200 nm)聚苯乙烯(PSt)微球,然后用 1,2-乙二胺(EDA)反应,制备得到 EDA-PSt 微球用于吸附处理 TNT 红水。EDA-PSt 吸附后 COD 浓度从 86.1 减少到 $11.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 5 g EDA-PSt 可净化 1600 cm^3 的 TNT 红水馏分,COD 去除率 98.5%,急性毒性去除率 99%。

Hu [8]等人用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浸渍活性炭(AC)成功地制备了新型吸附剂铜浸渍活性炭(CAC)。最佳制备条件为: 0.1 mol/L 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度、pH 值 6、加载时间 4 h、加载温度 333 K。以优化条件下制备的 CAC 为吸附剂,可去除 TNT 红水中 85.34% 的 COD, CAC 具有良好的吸附特性,可用于 TNT 红水中有机物的去除。

Tu [9]等人以硅烷偶联剂(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(KH-550)和双(3-三乙氧基丙基)胺(KH-270)为改性剂,改性后不仅大大降低了 F-SiO₂ 的表面积和孔径,而且提高了对 TNT 红水中 COD 的去除效率,经过 6 h 的吸附反应,可去除 279 mg/L 的 COD。在 F-SiO₂ 系列中,仲胺改性二氧化硅泡沫具有较高的 COD 去除率,在相同条件下可去除 1008 mg/L 的 COD。对照实验表明,吸附主要是由于胺基对 TNT 红水中负性有机污染物的吸引,而不是由于 F-SiO₂ 表面的大 BET 表面和羟基的作用,所制备的改性氟硅氧烷是一种高效吸附 TNT 红水中有机污染物的吸附剂。

Hamid [10]等人以松木为原料制备碳颗粒,并用 HNO_3 、 ZnCl_2 、 NaOH 溶液对碳颗粒进行化学改性,采用化学改性碳吸附剂处理 TNT 红水。TNT 红水 COD 浓度经改性碳吸附处理后明显降低,在 pH 3、吸附剂剂量 $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、接触时间 300 min 的条件下,COD 去除效率 90%。利用 NaOH 和沸水对吸附剂进行脱附处理后回用,三次回用炭吸附剂对 COD 的去除率 48%~72%,表现出良好的可重复性。

魏威[11]等人采用零价铁对 TNT 红水进行预处理,将硝基化合物还原为苯胺类化合物,从而降低其毒性,提高可生化性,并使其带电荷,易于后续资源化利用。使用大孔吸附树脂 HYA-106 对还原后 TNT 红水中苯胺类物质进行吸附,当温度为 293 K, pH 为 3.0,树脂用量为 $140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,COD 和苯胺类去除率分别为 91.4% 和 94.7%。

薛江鹏[12]等人通过对比 5 种大孔树脂(RS-16A、RS-16B、RS-16C、RS-50A 和 RS-50B)对 TNT 红水中 COD 的吸附效果,确定了 RS-50B 为最佳大孔树脂。分别对反应时间、温度、pH 值和 RS-50B 用量对吸附效果的影响进行探究,结果表明,反应时间、温度和 RS-50B 用量是影响吸附效果的主要因素。在 RS-50B 含量为 $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 值未调的情况下, 30°C 振荡 6 h, COD 去除率可达 92.0%。

2.4. 结晶法

结晶法是通过冷却结晶的方法,通过控制冷却速率,冷却温度等条件对 TNT 红水进行分层结晶分离的方法,与其他物理分离过程相比,层状结晶可以灵活地处理大量的不同浓度的废水。Jo [13]等人通过层析与发汗相结合的方法对 TNT 红水进行结晶分离,结果表明冰晶层的 COD 从 10,000 显著降到 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,有机物含量也由 3 wt% 降到 0.0003 wt%,该方法能够有效去除 TNT 红水中的大多数有机污染物。

2.5. 真空蒸馏法

真空蒸馏是在减压下进行的,利用蒸馏物各组分某些物理特性的差异而进行的分离方法,一般用于分离在常压下加热至沸点时易于分解的物质,或与其它蒸馏方法(如蒸汽蒸馏)结合以降低蒸馏温度并提高分离效率。Zhao [14]等人采用真空蒸馏法处理 TNT 红水,结果表明几乎 100% 的 COD 和二硝基甲苯磺酸盐可以通过蒸馏除去。进一步的气相色谱-质谱联用分析结果表明,经蒸馏处理后,TNT 红水中的大部分有机成分可以被除去,与 TNT 红水相比,该馏分的急性毒性降低了 96%。除 pH 值外,其余水质参数均低于《中国兵器工业水污染物排放标准》规定值,说明 TNT 红水的馏分经中和后即可排放。

3. 化学法

化学法是将大分子有机物氧化还原为二氧化碳(CO_2),水(H_2O)等小分子物质,从而去除污染物的方法。常见的化学法主要包括超临界分解法、铁碳微电解法、化学还原法、湿式空气氧化法、光催化氧化法和芬顿氧化法等。

3.1. 超临界分解法

超临界分解法的原理是以超临界水(温度高于 374°C ,压力 $221 \times 105 \text{ pa}$ 时处于气液状态的水)为介质,在高温、高压、缺氧条件下对可热解有机物进行分解,无机物在超临界水介质中析出的方法。蒋广玲[15]等人采用间歇式超临界分解法对 TNT 红水进行处理,结果表明使用 500 mL 反应釜作为反应容器,在压强 25 MPa、分解时间 30 min、pH 值 8.5、注液量 12 mL 及适当温度条件下,COD 去除率可达 90%。薛宏建[16]等人采用连续式超临界分解法处理 TNT 红水,结果表明在分解温度 300°C 、压强 24 MPa、氧化温度 400°C 以及氧化时间 11 min 的条件下,氧化出水的 COD_{Cr} 可降到 $81.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,达到我国《兵器工业水污染物排放标准火炸药》(GB14470.1-2002)的排放标准,如表 2 所示。

Table 2. Discharge standard of water pollutants in ordnance industry explosive discharge standard (GB 14470.1-2002)
表 2. 《兵器工业水污染物排放标准火炸药》(GB 14470.1-2002)排放标准

污染物最高允许日均排放浓度(单位: mg/L, 色度、pH 除外)					
色度(稀释倍数)	悬浮物(SS)	生化需氧量(BOD_5)	化学需氧量(COD_{Cr})	总硝基化合物	pH
80	100	60	150	3.0	6~9

3.2. 铁碳微电解法

铁碳微电解[17][18][19]就是利用金属腐蚀原理法,形成原电池对废水进行处理的良好工艺,又称内电解法、铁屑过滤法等。微电解技术是目前处理高浓度有机废水的一种理想工艺,又称内电解法。它是在不通电的情况下,利用填充在废水中的微电解材料自身产生 1.2 V 电位差对废水进行电解处理,以达到降解有机污染物的目的。张默贺[20]等人对铁碳微电解工艺预处理 TNT 红水进行了研究。结果表明,当 pH 值为 3,铁碳质量 0.25:1,曝气 3 h 时,COD 去除率 10.1%,TNT 红水中的大部分有机物得到了不

同程度的转化, 其中 1, 3, 5-三硝基甲苯降得最多(去除率 32%), 2, 4-二硝基甲苯-3-磺酸(2, 4-DNT-3-SA) 和 2, 4-二硝基甲苯-5-磺酸(2, 4-DNT-5-SA) 的去除率分别为 10.4% 和 12.0%。

3.3. 化学还原法

化学还原法即采用 Zn、Fe 等金属强的失离子能力, 将 TNT 红水中的硝基还原为氨基, 然后进一步深化处理的方法。朱世妮[21]等人用纳米铁还原 TNT 红水中的二硝基甲苯磺酸钠(DNTS), 并考察了纳米铁的投加量、二硝基甲苯磺酸钠初始浓度、pH 值等因素对纳米铁还原 TNT 红水中的二硝基甲苯磺酸钠的影响。结果表明纳米铁/DNTS 质量比越大, DNTS 的去除率越高, 酸性条件下 DNTS 的最佳去除率可达 99%。

3.4. 湿式空气氧化法

湿式空气氧化法是在耐高温高压、耐腐蚀的反应器中进行的, 利用氧分子(O_2)氧化废水中溶解态或悬浮态的有机物及还原态的无机物, 将其降解为 CO_2 、 H_2O 和无机盐的方法, 多用于去除高浓度、有毒、难生物降解的有机物[22]。郭楠[23]等人研究了湿式空气氧化过程中反应温度、反应时间、初始压强和 pH 值对 COD 去除的影响, 结果表明, 随着反应温度和反应初始压强的升高、反应时间的延长、催化剂投加量的增加和反应 pH 值的降低, 出水 COD 均有所下降。在温度为 $300^\circ C$ 、初始压强为 14 MPa、反应时间 2 h、pH 值 5.3、铁盐催化剂添加量 2 g 的条件下, COD 去除率达到 99.27%。

3.5. 光催化氧化法

光照条件下, 如果入射光的光子强度大于半导体的禁带宽度能量值, 则半导体材料发生电荷分离, 形成光生电子 - 空穴对。光生电子具有较强的还原能力, 光生空穴具有强的氧化能力, 可以将其表面吸附的 H_2O 和 -OH 氧化成羟基自由基($\cdot OH$), $\cdot OH$ 再将污染物氧化分解生成 CO_2 和 H_2O 。Zhu [24]等人采用一种简单的沉积方法在酸性海泡石(AS)上生成氧化亚铜(Cu_2O), 用于光催化降解 TNT 红水。结果表明, 除物理吸附外, Cu_2O 与 AS 发生化学反应时, Cu_2O 粒子可以固定在 AS 纤维表面。 Cu_2O/AS 复合材料具有良好的光催化性能, 光照 5 h 后 87.0% 的 COD 可以被 Cu_2O/AS 光催化降解, GC-MS 分析表明, 除 1, 3, 5-三硝基苯外, 大部分红水有机组分均被降解。

Ludwichk [25]等人采用溶胶 - 凝胶改性技术和浸渍涂覆技术, 在硼硅酸盐玻璃基材上制备了钛膜, 用硼硅酸盐玻璃- TiO_2 对光催化降解 TNT 红水的性能进行评价, 结果表明该方法对 TNT 红水进行光催化处理是可行的, 光催化氧化处理后 TNT 红水的 COD 含量和硝基芳香族化合物浓度分别降低 32% 和 90%。

Guz [26]等人利用 TiO_2 光催化处理 TNT 红水, 并利用统计学方法对影响 TiO_2 多相光催化的因素(pH、浓度)进行评价。结果表明, 在操作 pH 6.5, TiO_2 浓度 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 光催化处理 TNT 红水的效果最好, 特定硝基芳香族波长(275 nm)的变色率为 91%, COD 浓度减少 36.2%。

Shen [27]等人制备了由 Cu_2O 和氧化石墨烯(rGO)组成的复合纳米催化剂。用 X 射线衍射、透射电镜分析、紫外 - 可见漫反射吸收光谱等方法对纳米复合材料进行了表征。结果表明, Cu_2O 粒子可以固定在 rGO 表面, Cu_2O 改善了 rGO 的光学性质, 从而提高了可见光的利用。与相同条件下的 Cu_2O 相比, Cu_2O/rGO 复合材料对 TNT 红水的光降解活性得到了改善, COD 去除率 45%, 是 Cu_2O 的三倍, 验证了 Cu_2O/rGO 复合材料光催化处理 TNT 红水的可行性。

3.6. 芬顿氧化法

芬顿氧化法是通过 Fe^{2+} 或紫外光、氧气等与 H_2O_2 之间发生链式反应, 生成具有强氧化性的 $\cdot OH$, 利用 $\cdot OH$ 氧化分解水中的污染物, 最终使其氧化分解为小分子化合物的方法, 且 Fe^{2+} 还可在一定 pH 条件下

形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 产生一定絮凝作用。王如凡[28]等人采用零价铁耦合芬顿氧化法处理 TNT 红水, 结果表明, 零价铁耦合芬顿氧化体系可有效降解 TNT 红水中的 2, 4-DNT-3-SA 和 2, 4-DNT-5-SA。在初始 pH 为 2, 温度 20°C 的条件下, 加入 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 零价铁反应 1 h 后, 再加入 $100 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 反应 4 h, TNT 红水中 DNTS 浓度从 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (去除率 100%), TOC 浓度从 $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (去除率 80%)。

3.7. 电化学法

电化学法是通过电解质溶液在电流的作用下, 使阳极和电解质溶液界面上发生反应物粒子失去电子的氧化反应、阴极和电解质溶液界面上发生反应物粒子与电子结合的还原反应的方法。主要应用于重金属的去除与回收[29]、生物难降解的有机废水处理[30] [31]、饮用水杀菌消毒[32]等方面。Jiang [33]等人使用 Ti/IrO_2 为阳极电极, 采用电化学方法处理 TNT 红水。通过分析电流密度和 pH 值对 COD 去除率和阳极效率的影响, 确定了最佳工艺条件为电流密度 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、pH 中性或碱性条件下。电解 30 h 后, COD 去除率为 68.5%。所有 DNTS 如 2, 4-DNT-3- SO_3Na 、2, 4-DNT-5- SO_3Na 均可完全降解, TNT 红水的生物降解性显著增强。采用 Ti/IrO_2 作为阳极电极进行电化学处理是一种很有前途的 TNT 红水处理方法。

4. 生物法

生物法是利用自然环境下广泛存在的微生物通过其自身的新陈代谢作用, 实现有机物的氧化还原和絮凝作用, 从而降低污染物浓度, 达到处理污染效果的方法。生物法可分为: 好氧生物法[34]、厌氧生物法[35] [36]和好氧-厌氧联合处理法[37] [38] [39]。好氧生物处理是在氧气充分的条件下, 利用好氧微生物或兼性好氧微生物的自身代谢, 将污水中有机物氧化分解成无机物的处理过程。厌氧生物处理法则是在断绝氧气的条件下, 利用厌氧微生物和兼性厌氧微生物的作用, 将废水中的各种复杂有机物转化成比较简单的无机物(如 CO_2)或有机物(如甲烷)的处理过程。好氧-厌氧联合处理法是将好氧生物法和厌氧生物法联合使用的方法, 具有安全性高, 成本低等优点, 但存在微生物对生长环境要求高, 对温度和湿度变化敏感等问题。不同生物处理工艺的比较, 如表 3 所示。

Table 3. Comparison of conventional biological processes

表 3. 常规生物处理工艺的比较

项目	优点	缺点
好氧生物法	反应速度较快, 废水停留时间较短, 故处理构筑物容积较小; 处理过程中散发的臭气较少; 对能降解有机物分解完全等	对难降解有机物去除率低; 污泥量较厌氧处理多; 运行费用较高等
厌氧生物法	有机物去除率高, 污泥量少, 运行费用少	废水停留时间较长, 有机物分解不完全, 臭气产生多等
好氧-厌氧联合处理法	安全性高, 成本低	微生物对生长环境要求高, 对温度和湿度变化敏感

Zhang [40]等人通过固定化厌氧-好氧微生物滤池(I-AF-BAF)处理 TNT 红水, 研究使用的生物滤池包括两个厌氧生物滤池和两个好氧生物滤池, 在每个过滤器中加入 3 g B925 微生物, 同时选用自制的功能化大孔载体(FPUFS)固定负载微生物; 该材料的比表面积约为 $35,000 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$, 表面积与重量之比在 80 到 $120 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 含水量和孔隙率分别为 2500% 和 96% ; FPUFS 材料表面存在大量的活性化学基团, 如 $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CHOCH}_2$, 同时其大量的微孔和介孔结构可保证污水、空气和载体三相之间更好的接触反应。结果表明 I-AF-BAF 体系能够有效处理 TNT 红水, 经过 22 天的反应处理后 TNT 红水中的 COD 和 2, 4-DNT-5- $\text{SO}_3\text{-1}$ 的浓度分别由原始的 1150 和 $46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至低于 300 和 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 系

统运行 90 天后, 载体表面可检出大量的球状和杆菌微生物, 说明 I-AF-BAF 体系能够有效的抵抗外界环境的冲击, 具有良好的稳定性。

5. 联合处理法

联合处理法是将物理法、化学法或生物法相结合处理有机污染物的方法[41] [42] [43]。刘有智[44]等人采用超重力 - 臭氧法处理 TNT 红水, 对超重力因子 U、pH 值和气液比等因素对红水 COD 去除率的影响进行了研究。结果表明, 随着 pH 值的增大 U 对 COD 去除率的影响逐渐增强, 当 U 大于 100 后对 COD 去除率的影响不再明显。在超重力因子 U 为 89, 液体流量 $60 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, pH 值为 11 时, COD 去除率最佳接近 80%。

王中友[45]等人采用减压蒸馏耦合固定微生物法处理 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 $0\sim 1.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、COD 为 $50\sim 90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 符合 TNT 废水排放标准。

郝志[46]等人采用酸析 + 微电解 + 混凝沉淀 + 减压蒸馏 + 固定化微生物滤池 + 活性焦吸附组合工艺处理 TNT 红水。先将 TNT 红水进行酸析、微电解以及混凝沉淀进行预处理, 然后进行减压蒸馏, 对混凝沉淀出水进行浓缩, 蒸馏馏分进行生化处理。生化处理采用固定化微生物 - 生物滤池(三级厌氧 + 三级好氧), 结果表明物化-生物组合工艺可有效去除 TNT 红水中的硝基化合物、COD、色度和苯胺, 稳定运行阶段 I-BAF 出水的硝基化合物浓度多小于 $0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, COD 平均值为 $51.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 色度为 20 度, 苯胺浓度均小于 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 出水水质指标符合《兵器工业水污染物排放标准火炸药》(GB 14470.1-2002) 的要求。

6. 结语

综上所述, 由于 TNT 红水成分复杂、有机物浓度高、化学性质稳定强、生物毒性强, 因此 TNT 红水的处理是一项复杂艰巨的工程。物理处理技术操作简单, 反应速度快, 但材料成本高, 二次污染严重; 化学处理技术耐受污染物浓度高, 处理速率快, 但能源消耗大, 工业化困难; 生物处理技术操作安全, 运行成本低, 但微生物耐受污染物浓度低, 且降解速度慢。使用单一处理技术很难同时满足技术上和经济上的要求。通过联合处理法, 将物化与生物技术相结合, 用以处理 TNT 红水, 可以克服成本高、效率低、易造成二次污染等问题, 表现出更好的 TNT 红水处理活性和更为广泛的适用性。其中, 固定化微生物滤池[47]作为一种集生物降解、固液分离于一体的污水处理工艺, 在去除 COD、生物脱氮[48]等方面均显示出了良好的处理效果, 得到了人们的广泛关注, 在污水处理领域具有较大的发展空间。因此, 多种技术联合使用的联合处理法, 尤其是曝气生物滤池与其他物化工艺组合的优化研究将会是未来 TNT 红水处理的主要发展方向。

参考文献

- [1] Ayoub, K., Van, H., Cassir, M., *et al.* (2010) Application of Advanced Oxidation Processes for TNT Removal: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, **178**, 10-28. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.042>
- [2] Yao, C.Y. and Wang, M. (2013) The Researches on TNT Wastewater Treatment. *Chinese Society for Environmental Sciences*, 3320-3324.
- [3] Prakash, A. (1997) Process Challenges and Evaluation of Bed Agglomeration in a Circulating Bed Combustion System Incinerating Red Water. *Environmental Progress*, **16**, 54-64. <https://doi.org/10.1002/ep.3300160121>
- [4] 王倩, 张衍文, 李明, 等. 络合萃取法预处理 TNT 红水的研究[J]. 含能材料, 2016, 24(7): 703-708.

- [5] 许立男, 李鹏刚, 许子娴, 等. MgFe-LDH 重构时不同结构有机物的富集机理[J]. 材料热处理学报, 2013, 7(3): 1009-6264.
- [6] Zhao, Q.L., Gao, Y.C. and Ye, Z.F. (2013) Reduction of COD in TNT Red Water through Adsorption on Macroporous Polystyrene Resin RS 50B. *Vacuum*, **95**, 71-75. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.02.016>
- [7] Meng, Q.Q., Song, K., Zhao, Q.L., et al. (2013) Removal of Nitro Aromatic Compounds and Sulfite Acid from Distillate of 2, 4, 6-Trinitrotoluene Red Water Using Modified Porous Polystyrene Microspheres. *Journal of Applied Polymer Science*, **127**, 1578-1584. <https://doi.org/10.1002/app.37545>
- [8] Hu, P., Zhang, Y.H., Lv, F.Z., et al. (2014) Organic Pollution Removal from TNT Red Water Using Cu-Impregnated Activated Coke. *Water Air and Soil Pollution*, **225**, 1936-1945. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-1936-7>
- [9] Tu, S.C., Lv, F.Z., Hu, P., et al. (2015) Preparation of Amine-Modified Silica Foams and Their Adsorption Behaviors toward TNT Red Water. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **481**, 493-499. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.05.047>
- [10] Hamid, R.P., Sajjad, D., Mohammad, A., et al. (2015) Treatment of TNT Red Water by Chemical-Modified Carbon Adsorbent Prepared from Cheap Raw Materials of Pine Tree Wood. *Desalination and Water Treatment*, **56**, 21294-21303. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1119752>
- [11] 魏威, 金若菲, 高冬婧, 等. 大孔树脂对还原后 TNT 红水中苯胺类物质的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2017, 11(4): 2273-2278.
- [12] 薛江鹏, 查向浩, 李有文, 等. 大孔树脂吸附处理 TNT 红水研究[J]. 离子交换与吸附, 2019, 35(2): 114-122.
- [13] Jo, J.H., Ernest, T. and Kim, K.J. (2014) Treatment of TNT Red Water by Layer Melt Crystallization. *Journal of Hazardous Materials*, **280**, 185-190. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.074>
- [14] Zhao, Q.L., Ye, Z.F. and Zhang, M.H. (2010) Treatment of 2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT) Red Water by Vacuum Distillation. *Chemosphere*, **80**, 947-950. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.05.004>
- [15] 蒋广玲. 超临界分解法处理 TNT 红水[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京理工大学, 2013.
- [16] 薛宏建. TNT 红水的连续超临界分解—氧化处理[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [17] Janda, V., Vasek, P., Bizova, J., et al. (2004) Kinetic Models for Volatile Chlorinated Hydrocarbons Removal by Zero-Valent Iron. *Chemosphere*, **54**, 917-925. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.08.033>
- [18] Feitz, A.J., Joo, S.H., Guan, J., et al. (2005) Oxidative Transformation of Contaminants Using Colloidal Zero-Valent Iron. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **265**, 88-94. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.01.038>
- [19] Li, D.S. and Wang, B.S. (2003) Pretreatment on High Concentrations of Organic Chemical Wastewater Using Iron-Carbon Micro-Electrolysis Process with Aeration. *China Water & Wastewater*, **19**, 58-60.
- [20] 张默贺, 叶正芳, 赵泉林, 等. 铁碳微电解预处理 TNT 红水[J]. 环境工程学报, 2012, 6(9): 3116-3120.
- [21] 朱世妮, 刘国华, 叶正芳, 等. 纳米铁还原 TNT 红水中二硝基甲苯磺酸钠的影响因素研究[J]. 水资源与水工程学报, 2012, 23(1): 124-128.
- [22] 温东辉, 祝万鹏. 高浓度难降解有机废水的化学氧化技术发展[J]. 环境科学, 1994, 15(5): 88-91.
- [23] 郭楠, 李玉平, 张菊. 湿式空气氧化法处理 TNT 红水的影响因素[J]. 环境工程学报, 2011, 5(11): 2577-2582.
- [24] Zhu, Q.W., Zhang, Y.H. and Lv, F.Z. (2012) Cuprous Oxide Created on Sepiolite: Preparation, Characterization, and Photocatalytic Activity in Treatment of Red Water from 2, 4, 6-Trinitrotoluene Manufacturing. *Journal of Hazardous Materials*, **217**, 11-18. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.053>
- [25] Ludwischk, R., Helferich, O.K., Kist, C.P., et al. (2015) Characterization and Photocatalytic Treatability of Red Water from Brazilian TNT Industry. *Journal of Hazardous Materials*, **293**, 81-86. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.017>
- [26] Guz, R. and Moura, C.D. (2017) Factorial Design Application in Photocatalytic Wastewater Degradation from TNT Industry-Red Water. *Environmental Science Pollution Research*, **24**, 6055-6060. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6460-4>
- [27] Shen, B., Zhang, Y.H. and An, Q. (2015) Cu₂O Immobilized on Reduced Graphene Oxide for the Photocatalytic Treatment of Red Water Produced from the Manufacture of TNT. *Desalination and Water Treatment*, **54**, 540-546. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.877855>
- [28] 王如凡, 徐文杰, 叶正芳. 零价铁耦合芬顿氧化法处理 TNT 红水[J]. 环境工程学报, 2018, 12(8): 2153-2160.
- [29] 徐文英, 樊金红, 高廷耀. 硝基苯类化合物在铜电极上的电还原特性和还原机理[J]. 环境化学, 2005, 24(1): 46-52.

- [30] Lei, S.M. and Song, Y.H. (2016) Advanced Treatment of Low Concentrations of Precious Metals Wastewater by Electrochemical Method. *Gold Science and Technology*, **24**, 100-105.
- [31] Deng, Y., Chen, N. and Feng, C.P. (2019) Treatment of Organic Wastewater Containing Nitrogen and Chlorine by Combinatorial Electrochemical System: Taking Biologically Treated Landfill Leachate Treatment as an Example. *Chemical Engineering Journal*, **364**, 349-360. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.176>
- [32] Veseli, A., Mullallari, F., Balidemaj, F., et al. (2019) Electrochemical Determination of Erythromycin in Drinking Water Resources by Surface Modified Screen-Printed Carbon Electrodes. *Microchemical Journal*, **148**, 412-418. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.086>
- [33] Jiang, N., Zhao, Q.L., Xu, W.J. and Ye, Z.F. (2018) Removal of Dinitrotoluene Sulfonate from Explosive Wastewater by Electrochemical Method Using Ti/IrO₂ as Electrode. *Journal of Cleaner Production*, **188**, 732-740. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.030>
- [34] 李军, 杨秀山, 彭永臻. 微生物与水处理工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [35] Gao, D.W., Hu, Q., Yao, C., et al. (2014) Integrated Anaerobic Fluidized-Bed Membrane Bioreactor for Domestic Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Journal*, **240**, 362-368. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.012>
- [36] Qiao, S., Tian, T. and Duan, X.M. (2013) Novel Single-Stage Autotrophic Nitrogen Removal via Co-Immobilizing Partial Nitrifying and Anammox Biomass. *Chemical Engineering Journal*, **230**, 19-26. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.048>
- [37] Wang, Z.Y., Ye, Z.F. and Zhang, M.H. (2010) Degradation of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) by Immobilized Micro-Organism Biological Filter. *Process Biochemistry*, **45**, 993-1001. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.03.006>
- [38] Wang, Z.Y., Ye, Z.F. and Zhang, M.H. (2011) Bioremediation of 2, 4-Dinitrotoluene (2, 4-DNT) in Immobilized Micro-Organism Biological Filter. *Journal of Applied Microbiology*, **110**, 1476-1484. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2011.04997.x>
- [39] 程开荣. 铁催化还原-UASB 预处理 DNT 废水的研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2010.
- [40] Zhang, M.H., Liu, G.H. and Song, K. (2015) Biological Treatment of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) Red Water by Immobilized Anaerobic-Aerobic Microbial Filters. *Chemical Engineering Journal*, **259**, 876-884. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.041>
- [41] Lee, K., Gu, M.B. and Moon, S.H. (2003) Degradation of 2, 4, 6-Trinitrotoluene by Immobilized Horseradish Peroxidase and Electrogenerated Peroxide. *Water Research*, **37**, 983-992. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00453-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00453-0)
- [42] 叶正芳, 王中友, 牟敬海, 等. 微电解与 I-BAF 组合工艺处理硝基甲苯废水中试[J]. 环境工程学报, 2008, 26(4): 73-76.
- [43] 江岩, 程浩, 马健维, 等. 生物炭法 - 湿法氧化再生组合工艺的应用[J]. 环境工程学报, 2019, 37(4): 283-285.
- [44] 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.
- [45] 王中友, 叶正芳, 汪成运, 等. 减压蒸馏耦合固定化微生物法处理 TNT 红水[J]. 中国环境科学, 2008, 28(10): 883-887.
- [46] 郝志, 叶正芳, 赵泉林. 物化-生物组合工艺处理 TNT 红水[J]. 环境工程学报, 2013, 7(8): 2991-2996.
- [47] 崔福义, 等. 曝气生物滤池技术研究与应用进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 10(6): 1-7.
- [48] 马国栋, 原文博. 乌鲁木齐石化废水深度处理中试[J]. 工业水处理, 2010, 30(2): 34-37.