



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第7卷 第4期

Vol.7 No.4

中国科学院 主办
生态环境研究中心
科学出版社 出版

4
2013

目 次

水 污 染 防 治

SBR 单级自养脱氮系统氮素转化途径	吕永涛	王 磊	孙 婷	王旭东	王志盈(1201)
基于 SIMULINK 的硝化反应动力学模型的仿真	罗飞杭	杨朝晖	卢 慧	罗远玲	战 琪(1206)
不同来源高浓度有机废水的集中处理	张伟军	高 雅	马士龙	张 明	王东升 徐岳阳(1213)
纯种氢氧化菌短程反硝化特性	周 莉	李正魁	王易超	范念文	(1219)
常温 CSTR 部分亚硝化影响因素及工况优化研究	仲 航	李 冬	吴 迪	曾涛涛	刘丽倩 苏东霞 张 杰(1225)
温度和污泥浓度对碱性条件下剩余污泥水解酸化的影响	苏高强	王淑莹	郑冰玉	彭永臻	(1231)
双向旋流污水净化器处理溢流污水	臧宝凤	黄勇强	徐明力	史 凯	朱 艳(1237)
铁碳布空气阴极微生物燃料电池的产电性能	唐玉兰	何亚婷	于鹏飞	孙 红	于 燕 彭 漫(1241)
十溴联苯醚共存条件下水中 Zn(II) 的生物吸附	白洁琼	尹 华	叶锦韶	彭 辉	叶 芊 何宝燕 李跃鹏 张 娜 彭素芬(1245)
微波辅助疏水膜的清洗	尹子飞	王 军	纪仲光	侯得印	(1251)
厌氧反应器废水资源化过程在线监测系统	王顺利	尚丽平	李占锋	邓 琥	刘先勇(1256)
不同因素对人工湿地基质脱氮除磷效果的影响	陈丽丽	赵同科	张成军	李 鹏	李新荣 董若征(1261)
新型化粪池处理生活污水启动阶段的实验	陈志强	关华滨			(1267)
pH 值对“Fe ⁰ -厌氧微生物”体系去除 2,4,6-三氯酚过程的影响	吴金钢	戴友芝	郭丽丽	汪桂芝	李小娜(1273)
二氧化钛颗粒制备及其对水中三价砷的去除	谢冬梅	曹林洪	崔金立		(1279)
氨基化凹凸土对水中焦化没食子酸的吸附	王春香	张 艳	薛爱莲	周守勇	赵宜江 陈智栋(1285)
吸附氧化/纳滤/吸附组合工艺处理丙烯腈工业废水	李 薇	展 侠	李继定	郑冬菊	(1290)
不同水生植物去除水体氮磷的效果	何 娜	孙占祥	张玉龙	刘鸣达	(1295)
增溶剂停留时间及对水质和浮游植物影响分析	李 岩	张饮江	刘晓培	吴 昊	张乐婷 段 婷 黎 臻 张曼曼(1301)
温度对亚硝化及氧化亚氮释放的影响	郭 宁	张 建	孔 强	苗明升	田 琳(1308)
超滤膜深度处理染整废水的膜污染机理	付乐乐	李 方	吴 亮	王 歌	(1313)
混凝沉淀去除丙烯酸丁酯废水浊度物质	谷小凤	宋玉栋	周岳溪	马力强	李 军 王 俊(1319)
连片生态浮床对微污染河水的净化效果	段金程	张毅敏	张红卫	高月香	晁建颖(1324)
循环式活性污泥工艺协同处理榨菜废水与城镇污水脱氮效果	何 强	丁文静	司马卫平		(1331)
微孔曝气变速氧化沟循环特性的中试研究	杨亚红	彭党聪	李 磊	郑阳光	韩 芸(1336)
不同类型潜流湿地处理养猪废水的对比	李鹏宇	王 振	袁林江	董 健	刘 琳 朱葛夫 刘超翔(1341)
粉煤灰制备混凝剂及其对黄河水的处理效果	李玉梅	陈莉荣	杜明展		(1346)
利用沉水植物生长期收割进行富营养化水体生态管理的实地研究	姜义帅	陈 灏	马作敏	李 静	(1351)
浊度仪法快速测定水体中硫酸盐含量	薛秀玲	李孟迪			(1359)
MBR 净化受污染地表水的自然启动及稳定运行除污染特性	杨 威	赵秋静	韩正双	李 凯	梁 恒 李圭白(1363)
RBF 与 Elman 神经网络在人工湿地复合基质去污效果预测中的应用	梁启斌	刘云根	田 昆	王万宾	(1368)
稳定表流湿地中污泥的形成及除污效果	张龙飞	王成端	王志帅		(1373)
新型多功能螯合树脂的合成及对水中 Cd(II) 离子的吸附特征	王佳佳	马慧敏	张田林		(1378)
多孔镁铝复合氧化物对水溶液中 Cr(VI) 的吸附性能	王秀娟	王海增			(1383)
啤酒废水常温厌氧消化启动及运行实验	林长松	徐龙飞	谈林友		(1389)
硫化物沉淀法处理含铅废水	何绪文	胡建龙	李静文	张晶晶	王建兵 葛 鹏(1394)
无机陶瓷膜处理油田采出水	丁 慧	彭兆洋	李 毅	温沁雪	陈志强(1399)
减压蒸馏耦合微电解处理六硝基萘二段洗水	车 冉	郝 志	叶正芳		(1405)
水解-复合生物滤池工艺处理盐化工工业废水	管 硕	张鸿涛	吴春旭	程林波	宁 涛(1411)

响应面法优化聚丙烯酸/腐殖酸/累托石吸附剂的制备条件	陈芳艳	叶伟	孙怡涵	贾丽萍	唐玉斌(1417)		
生物制剂法治理藻类水华	周晓云	黄瑞敏	刘欣	文淦斌	(1425)		
不同流量分配比对多级 A/O 工艺去除有机物及脱氮的影响	王敏	张智	陈杰云	范功端	金可	梁鹏	胡玲(1430)
光催化氧化-Fenton 组合方法降解高浓度正丙醇废水	曾惠明	程慎玉	沈晓莉	马欢林	(1435)		
纳滤膜在垃圾渗滤液深度处理中应用	宁桂兴	张忻	王凯	姜安平	汪桂林(1440)		

大气污染防治

Fenton 试剂法降解餐厨垃圾异味	狄彦强	刘杰民	刘思园	颜鲁春	冯振华(1445)	
特殊植物类群空气凤梨对大气污染物甲醛的净化	李俊霖	李鹏	王恒蓉	郑桂灵	(1451)	
天津市纪庄子污水处理厂恶臭气体排放研究	王钊	王秀艳	高爽	白志鹏	(1459)	
碳纳米管/二氧化钛/壳聚糖催化薄膜光催化活性及苯降解机理	曾丽萍	张泉	张国强	(1465)		
不锈钢烧结纤维毡外加粉体助剂过滤烟尘微粒	包力	杨国华	李邯鹏	王炳辉	杜珂	黄三(1472)
西安市冬、夏两季 PM _{2.5} 中碳气溶胶的污染特征分析	张承中	丁超	周变红	陶李	刘立忠(1477)	

固体废物处置

一株氧化亚铁硫杆菌的分离及其浸出废旧线路板中铜的效果	张婷	朱能武	许治国	石超宏	(1482)					
玉米秸与鸡粪混合厌氧消化产气性能与协同作用	冯亚君	袁海荣	张良	李超	高健	李秀金(1489)				
不同存放时间太湖蓝藻产沼气潜力	赵明星	阮文权	(1495)							
磁化焙烧-磁选法回收循环流化床固硫灰中铁	巫侯琴	李军	卢忠远	徐龙华	管波	韦燕飞(1500)				
掺固硫灰 AC-13 型沥青混合料配合比设计	侯莉	赵智	卢忠远	宋丽贤	彭洪	陈培军	李军(1505)			
鸡毛不溶解蛋白海绵膜的制备与表征	庄媛	吴小倩	曹张军	赵晓祥	周美华	(1510)				
利用废弃物衍生燃料的热化学处理法制富含氢气合成气	吴畏	(1515)								
两相厌氧消化工艺处理鸡粪	倪哲	潘朝智	牛冬杰	陈玲	(1522)					
添加氮损失抑制剂对蓝藻泥堆肥质量的影响	任云	崔春红	刘奋武	占新华	周立祥	(1527)				
臭氧氧化法深度处理生活垃圾焚烧厂沥滤液	穆永杰	叶杰旭	孙德智	(1535)						
液晶显示器玻璃基板回收工艺	孙媛媛	李龙珠	唐惠东	(1541)						
废旧线路板真空热解油合成热固性酚醛树脂	朱灶	蔡思涵	孙水裕	刘敬勇	张荣学	徐东军	钟胜	杨帆	李神勇	许婷婷(1545)

土壤污染防治

均匀电场下多环芳烃在土壤中的迁移	王翠苹	许伟	孙红文	(1550)				
堆肥污泥重金属在黄土中的淋滤特征	马可婧	张明泉	蔡圃	(1557)				
Fenton 氧化技术处理稠油污染土壤	刘其友	李琳	张云波	赵东风	赵朝成	(1563)		
汞、铅、铬污染土壤的微生物修复	李梦杰	王翠玲	李荣春	洪俊彦	严亮	刘丽	庄立	(1568)
生物强化修复石油污染土壤	张秀霞	滕芝	吴佳东	(1573)				
石油烃对翅碱蓬生理特性的影响及植物-微生物联合降解	高乃媛	刘宪斌	赵兴茹	(1578)				

噪声污染防治

高速列车纵向对称面气动噪声计算及外形优化	肖友刚	张平	(1583)
----------------------------	-----	----	--------

环境生物技术

润滑油高效降解菌的筛选及降解性能	郭晓燕	张志红	沈齐英	李翠清	(1589)
------------------------	-----	-----	-----	-----	--------

相关研究

侧入式搅拌槽中多相流场特性的数值模拟	张林进	陈功国	柏杨	叶旭初	(1594)
--------------------------	-----	-----	----	-----	--------

CONTENTS

Nitrogen conversion pathway of autotrophic nitrogen removal process in single SBR	Lü Yongtao Wang Lei Sun Ting Wang Xudong Wang Zhiying(1201)
Stimulation based on SIMULINK for nitrification reaction kinetics model	Luo Feihang Yang Zhaohui Lu Hui Luo Yuanling Zhan Qi(1206)
Central treatment of wastewater with high organic content from different industrial sources	Zhang Weijun Gao Ya Ma Shilong Zhang Ming Wang Dongsheng Xu Yueyang(1213)
Shortcut denitrification characterization of immobilized AOB	Zhou Li Li Zhengkui Wang Yichao Fan Nianwen(1219)
Research on influencing factors and operation optimization for CSTR partial nitrification at normal temperature	Zhong Hang Li Dong Wu Di Zeng Taotao Liu Liqian Su Dongxia Zhang Jie(1225)
Effect of temperature and sludge concentration on hydrolysis and acidification of waste activated sludge under alkaline condition	Su Gaoqiang Wang Shuying Zheng Bingyu Peng Yongzhen(1231)
Treatment of overflow using two-way cyclone flocculation hydrocyclone	Zang Baofeng Huang Yongqiang Xu Mingli Shi Kai Zhu Yan(1237)
Electricity generation performance of microbial fuel cells with carbon cloth as air-cathode and iron as cathode catalyst	Tang Yulan He Yating Yu Pengfei Sun Hong Yu Yan Peng Man(1241)
Biosorption of zinc (II) in water with decabromodiphenyl ethers	Bai Jieqiong Yin Hua Ye Jinshao Peng Hui Ye Qian He Baoyan Li Yuepeng Zhang Na Peng Sufen(1245)
Microwave assisted cleaning of hydrophobic membrane	Yin Zifei Wang Jun Ji Zhongguang Hou Deyin(1251)
Online monitoring system of anaerobic reactor in processes of transforming wastewater into resources	Wang Shunli Shang Liping Li Zhanfeng Deng Hu Liu Xianyong(1256)
Influences of different factors on effect of matrix nitrogen and phosphorus removal in substrates of constructed wetland	Chen Lili Zhao Tongke Zhang Chengjun Li Peng Li Xinrong Dong Ruozheng(1261)
Experiment on start-up phase of new modified septic tanks treating domestic sewage	Chen Zhiqiang Guan Huabin(1267)
Effect of pH values on process for removal of 2,4,6-trichlorophenol by Fe ⁰ -anaerobic microbe system	Wu Jingang Dai Youzhi Guo Lili Wang Guizhi Li Xiaona(1273)
Preparation and evaluation of TiO ₂ granule for As(III) removal from water	Xie Dongmei Cao Linhong Cui Jinli(1279)
Adsorption of pyrogallol from aqueous solution by amine modified attapulgite	Wang Chunxiang Zhang Yan Xue Ailian Zhou Shouyong Zhao Yijiang Chen Zhidong(1285)
Treatment of wastewater from acrylonitrile industries with combined processes of adsorption oxidation, nanofiltration and adsorption	Li Wei Zhan Xia Li Jiding Zheng Dongju(1290)
Efficiency of removing nitrogen and phosphorus from simulated wastewater using hydrophytes	He Na Sun Zhanxiang Zhang Yulong Liu Mingda(1295)
Retention time and effects on water quality and phytoplankton of water shade agent-True Blue	Li Yan Zhang Yinjiang Liu Xiaopei Wu Hao Zhang Leting Duan Ting Li Zhen Zhang Manman(1301)
Effect of temperature on ammonification and nitrous oxide emission in partial nitrification	Guo Ning Zhang Jian Kong Qiang Miao Mingsheng Tian Lin(1308)
Fouling mechanism in advanced treatment of dyeing wastewater by ultrafiltration membrane	Fu Lele Li Fang Wu Liang Wang Ge(1313)
Removal of turbidity from butyl-acrylate wastewater by coagulation-sedimentation	Gu Xiaofeng Song Yudong Zhou Yuexi Ma Liqiang Li Jun Wang Jun(1319)
Purification effect of ecological floating beds of flakiness connection in slightly polluted river water	Duan Jincheng Zhang Yimin Zhang Hongwei Gao Yuexiang Chao Jianying(1324)
Nitrogen removal efficiency of co-processing pickle wastewater and municipal sewage by cyclic activated sludge system(CASS) process	He Qiang Ding Wenjing Sima Weiping(1331)
Pilot study on flow characteristics of a variable-velocity oxidation ditch with fine bubble	Yang Yahong Peng Dangeong Li Lei Zheng Yangguang Han Yun(1336)
Comparison of two different constructed wetland systems to treat swine wastewater	Li Pengyu Wang Zhen Yuan Linjiang Dong Jian Liu Lin Zhu Gefu Liu Chaoliang(1341)
Preparation of coagulant from fly ash and its application in Yellow River water treatment	Li Yumei Chen Lirong Du Mingzhan(1346)
Field study on effect of harvesting submerged plant during growing season for ecological management of eutrophicated water	Jiang Yishuai Chen Hao Ma Zuomin Li Jing(1351)
Rapid determination of sulfate in water by turbidimetry	Xue Xiuling Li Mengdi(1359)
Pollutants removal characteristics of natural start-up and steady operation of membrane bioreactor (MBR) for treating polluted surface water	Yang Wei Zhao Qiujing Han Zhengshuang Li Kai Liang Heng Li Guibai(1363)
Application of RBF and Elman neural network in prediction on pollutant removal efficiency of constructed wetland with different compound substrates	Liang Qibin Liu Yungen Tian Kun Wang Wanbin(1368)
Sludge formation and decontamination effect of stable surface flow wetland systems	Zhang Longfei Wang Chengduan Wang Zhishuai(1373)
Synthesis of multifunctional chelating resin and its adsorption properties for Cd(II) in water	Wang Jiajia Ma Huimin Zhang Tianlin(1378)

- Adsorption behavior of Cr(VI) from aqueous solution on porous Mg/Al mixed oxides Wang Xiujuan Wang Haizeng(1383)
- Start-up and operation of anaerobic digestion of brewery wastewater at ambient temperature ... Lin Changsong Xu Longfei Tan Linyou(1389)
- Treatment of wastewater containing lead by sodium sulfide precipitation He Xuwen Hu Jianlong Li Jingwen Zhang Jingjing Wang Jianbing Ge Peng(1394)
- Treatment of oilfield produced water by inorganic ceramic membrane Ding Hui Peng Zhaoyang Li Yi Wen Qinxue Chen Zhiqiang(1399)
- Treatment of hexanitrostilbene wastewater by vacuum distillation coupling in micro-electrolysis Che Ran Hao Zhi Ye Zhengfang(1405)
- Salt chemical industrial wastewater treatment using hydrolysis-combined biological filter process Guan Shuo Zhang Hongtao Wu Chunxu Cheng Linbo Ning Tao(1411)
- Optimization of preparation conditions of polyacrylic acid/humic acid/rectorite adsorbent based on response surface methodology Chen Fangyan Ye Wei Sun Yihan Jia Liping Tang Yubin(1417)
- Control of algal bloom with immobilized biological catalyst Zhou Xiaoyun Huang Ruimin Liu Xin Wen Ganbin(1425)
- Influence of different influent flow distribution ratios on biological nitrogen and carbon removal by multi-stages A/O process Wang Min Zhang Zhi Chen Jieyun Fan Gongduan Jin Ke Liang Peng Hu Ling(1430)
- Treatment of wastewater containing high concentration of 1-propanol with UV photocatalysis/Fenton reagent Zeng Huiming Cheng Shenyu Shen Xiaoli Ma Huanlin(1435)
- Application of nanofiltration technology in treatment of urban solid composting leachate Ning Guixiang Zhang Xin Wang Kai Jiang Anping Wang Guilin(1440)
- Treating food waste odor by Fenton reagent method Di Yanqiang Liu Jiemin Liu Siyuan Yan Luchun Feng Zhenhua(1445)
- Purification of air pollutant—formaldehyde with special plant group—epiphytic *Tillandsia* Li Junlin Li Peng Wang Hengrong Zheng Guiling(1451)
- Research of odor emission in Jizhuangzi Sewage Treatment Plant in Tianjin Wang Zhao Wang Xiuyan Gao Shuang Bai Zhipeng(1459)
- Photocatalytic degradation activity and mechanism of CNTs/TiO₂/CS Film of gas phase benzene Zeng Liping Zhang Quan Zhang Guoqiang(1465)
- Filtering soot particles by stainless steel sintered fiber felt combining with powder Bao Li Yang Guohua Li Hanpeng Wang Binghui Du Ke Huang San(1472)
- Pollution characteristics of carbon aerosol in PM_{2.5} of Xi'an during winter and summer Zhang Chengzhong Ding Chao Zhou Bianhong Tao Li Liu Lizhong(1477)
- Isolation of an *Acidithiobacillus ferrooxidans* strain and its performance in bioleaching of copper from waste printed circuit boards Zhang Ting Zhu Nengwu Xu Zhiguo Shi Chaohong(1482)
- Performance and synergistic effect of anaerobic co-digestion of corn stover and chicken manure Feng Yajun Yuan Hairong Zhang Liang Li Chao Gao Jian Li Xiujin(1489)
- Biogas production potential of Taihu cyanobacteria at different storage times Zhao Mingxing Ruan Wenquan(1495)
- Recycling of the iron resources of CFBC fly ash by magnetizing roasting-magnetic separation Wu Houqin Li Jun Lu Zhongyuan Xu Longhua Guan Bo Wei Yanfei(1500)
- Mix design of AC-13 asphalt concrete with circulating fluidized bed combustion ash Hou Li Zhao Zhi Lu Zhongyuan Song Lixian Peng Hong Chen Peijun Li Jun(1505)
- Preparation and characterization of sponge film based on feather reduction residue Zhuang Yuan Wu Xiaoqian Cao Zhangjun Zhao Xiaoxiang Zhou Meihua(1510)
- Hydrogen-rich synthesis gas production via thermochemical of refuse derived fuel Wu Wei(1515)
- Treatment of chicken manure by two-phase anaerobic digestion reactor Ni Zhe Pan Chaozhi Niu Dongjie Chen Ling(1522)
- Effect of adding nitrogen loss inhibitor on quality of dehydrated blue-green algae compost Ren Yun Cui Chunhong Liu Fenwu Zhan Xinhua Zhou Lixiang(1527)
- Advanced treatment of leachate from MSW incineration by ozonation Mu Yongjie Ye Jiexu Sun Dezhi(1535)
- Recovery process of glass substrate from liquid crystal display Sun Yuanyuan Li Longzhu Tang Huidong(1541)
- Synthesis of thermosetting PR with WPCB vacuum pyrolysis oils Zhu Zao Cai Sihan Sun Shuiyu Liu Jingyong Zhang Rongxue Xu Dongjun Zhong Sheng Yang Fan Li Shenyong Xu Pingting(1545)
- Migration of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils under uniform electric field Wang Cuiping Xu Wei Sun Hongwen(1550)
- Leaching characteristics of heavy metals in compost sludge in loess Ma Kejing Zhang Mingquan Cai Pu(1557)
- Heavy oil-contaminated soils remediation by Fenton oxidation Liu Qiyou Li Lin Zhang Yunbo Zhao Dongfeng Zhao Chaocheng(1563)
- Microorganism remediation of Hg, Pb and Cr contaminated soil Li Mengjie Wang Cuiling Li Rongchun Hong Junyan Yan Liang Liu Li Zhuang Li(1568)
- Bioaugmentation remediation of petroleum contaminated soil Zhang Xiuxia Teng Zhi Wu Jiadong(1573)
- Influence of oil in soil on growth and physiological indexes of *suaeda heteroptera* and plant-microbial remediation Gao Naiyuan Liu Xianbin Zhao Xingru(1578)
- Numerical prediction of aerodynamic noise radiated from longitudinal symmetric plane of high-speed train and shape optimization Xiao Yougang Zhang Ping(1583)
- Screening of lube oil biodegradation strain and degrading characteristics Guo Xiaoyan Zhang Zhihong Shen Qiyang Li Cuiqing(1589)
- Numerical simulation on field characteristics of multiphase flow in side-entering stirred tank Zhang Linjin Chen Gongguo Bai Yang Ye Xuchu(1594)

减压蒸馏耦合微电解处理六硝基芪二段洗水

车冉^{1,2} 郝志^{1,3} 叶正芳^{1*}

(1. 北京大学环境工程系,北京,100871; 2. 北京大学深圳研究生院环境与能源学院,深圳 518055;
3. 中国北方工业集团公司,北京 100821)

摘要 通过对六硝基芪(HNS)生产过程中第二段工艺的产品洗涤废水进行水质分析,针对该段废水含有大量吡啶和多种溴代和硝基芳香类化合物的特点,探究了减压蒸馏耦合锌碳微电解法处理二段洗水的效果并优化工艺参数。结果显示,70℃条件下,二段洗水蒸馏至原体积的86.9%时,蒸馏剩余废水 TOC 去除率为44%,并且此前收集的馏分中吡啶浓度为10%~31.9%(V/V)。减压蒸馏工艺起到收集吡啶同时降低废水 TOC 的双重作用。减压蒸馏后,残留在废水中的有机物以溴代和硝基芳香化合物为主,采用微电解工艺,其条件优化实验的结果显示,在废水初始 pH=1.0,锌投加量为25 g/L,锌碳投加比为1:1,反应60 min后,废水 TOC 去除率为33%,采用多级微电解工艺可提高去除效果。

关键词 减压蒸馏 微电解 六硝基芪 洗涤废水

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2013)04-1405-06

Treatment of hexanitrostilbene wastewater by vacuum distillation coupling in micro-electrolysis

Che Ran^{1,2} Hao Zhi^{1,3} Ye Zhengfang¹

(1. Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;
2. School of Environment and Energy, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China;
3. China North Industries Group Corporation, Beijing 100821, China)

Abstract The hexanitrostilbene (HNS) wastewater quality was analyzed, which was the product washing wastewater from the second HNS producing process. The result showed that it contained massive pyridine and variety of bromo and nitro-aromatic compounds. The treatment of HNS wastewater by vacuum distillation coupling in micro-electrolysis was carried out, and the process parameters were optimized. When it was distilled at 70℃, the TOC removal rate was 44% when the volume rate of the residual liquid was reduced to 86.9% of the original volume of the wastewater. And the pyridine concentration of the distillate collected before was between 10%~31.9%(V/V). The vacuum distillation could collect pyridine and reduce the TOC in the wastewater at the same time. After vacuum distillation, the majority of the bromo and nitro-aromatic compounds were left in the residual liquid, and it was treated by micro-electrolysis. The TOC removal efficiency of the wastewater reached 33% under the condition of a 25 g/L zinc dosage, 1:1 mass ratio of zinc and active carbon, after 60 min reaction when its initial pH was 1.0. The quality of effluent could be improved after multi-stage micro-electrolysis process.

Key words vacuum distillation; micro-electrolysis; hexanitrostilbene; washing wastewater

六硝基芪(HNS)二段洗涤废水是在两步法^[1]合成 HNS 过程中第二段工艺产生的产品洗涤废水(下文中称二段洗水)。HNS 生产的第二段工艺是在吡啶和苯的混合溶剂中,用液态溴将六硝基联苳(HNBB)氧化脱氢成 HNS 粗制品,产品抽滤后,用热水洗涤,副反应中产生多种溴代和硝基芳香类化合物随着产品的洗涤进入水中。该废水气味恶臭,具有高 COD、高色度、高盐度、高生物毒性的特点,传统废水处理技术难以将其有效处理。若废水未经有效处理直接排放,将会对生态环境和居民健康造

成巨大危害。因此,研究一种经济、高效、稳定的 HNS 二段洗涤废水的处理工艺是 HNS 生产厂家的当务之急。

目前,对 HNS 二段洗涤废水的处理技术研究鲜见报道。赵军霞等^[2]采用超临界水氧化法(SCWO)

基金项目:“十一五”国防科技基础产品创新计划火炸药专项

收稿日期:2012-02-18; 修订日期:2012-03-27

作者简介:车冉(1988~),女,硕士研究生,主要从事水污染控制技术的研究工作。E-mail:cheran729@sina.com

* 通讯联系人,E-mail:yezhenfng@iee.pku.edu.cn

处理六硝基芪生产废水,可以使水中的有机物在短时间内与氧气发生氧化、分解。其最佳工艺条件为反应温度 560℃、压力 27 MPa,进水 COD 为 63 000 mg/L 时,COD 去除率可达 99% 以上。但该处理工艺需在高温高压下进行,耗能相对较高,对于工程应用来说技术还不够成熟。武春艳等^[3]从六硝基芪生产废水及被其污染的土壤和杨树枝中分离筛选出具有较高活性的微生物絮凝剂产生菌,进行生物絮凝处理。经过因素实验对培养基和絮凝条件的优化,复合菌群 MBF4 对 31 200 mg/L 的进水 COD 的去除率可达 73.08%,但微生物培养对碳源、氮源和投加 pH、重金属离子等条件要求比较苛刻,不易控制。

减压蒸馏多结合膜技术应用于海水或咸碱水脱盐和饮用水中污染物的去除^[4-6],在工业废水处理领域也有所应用^[7-9]。该工艺可将目的组分进行分离和收集,连接真空减压装置,进一步降低沸点,减少热能的消耗。该工艺对于去除或收集废水中的易挥发组分具备较强的工程应用潜力。微电解工艺广泛应用于焦化废水、印染废水及其他工业废水的预处理工艺^[10-13],利用金属的电化学腐蚀原理,实现大分子有机物的开环、断链,提高废水的可生化性。本研究在分析二段洗水的水质后发现该种废水含有高浓度的吡啶,采用减压蒸馏既可回收吡啶,又同时降低废水 TOC、COD。由于 HNS 二段工艺在 55 ~ 60℃ 保温反应,产品用热水洗涤后进入后续精制工艺,废水温度较高可降低减压蒸馏热能消耗。之后连接微电解工艺,优化工艺参数,对废水的 TOC、COD 进一步去除。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

HNS 二段洗水取自国营 525 厂,呈现红褐色,有刺鼻的气味,pH = 5.3,COD = 17 300 mg/L,TOC = 56 580 mg/L,Br⁻ 浓度为 31.6 g/L。实验中所用试剂均购自北京化学试剂公司。

1.2 实验方法

取 400 mL 二段洗水于旋转蒸发仪的蒸馏烧瓶中,分别在水浴锅中加热至 70℃、80℃、90℃ 恒温时,进行减压蒸馏,收集馏分。当为维持废水沸腾状态而使旋转蒸发仪内真空度迅速增加,并且之后 10 min 内,冷凝管中没有馏分流出,此时停止馏分收集。

经减压蒸馏浓缩后的残余液体,用酸稀释,pH = 1.0,取 40 mL 于 250 mL 三角瓶中,投入一定量的活性炭和锌粉,反应体系在摇床上以 200 r/min 的振荡,固定时间取样,过滤,待测。活性炭预先在废水中浸泡 24 h 吸附平衡,实验中采用锌粉投加为 0 g/L 的空白实验来消除吸附作用的干扰。

1.3 水质监测方法和仪器

1.3.1 常规指标检测仪器和方法

专用 COD 消解加热器(酸性重铬酸钾氧化法,美国 HACH 公司);pH-201 型 pH 仪(意大利 Hanna 公司);UV1800 紫外可见分光光度仪(日本 Shimadzu 公司);TOC-V CPN 型 TOC 检测仪(日本 Shimadzu 公司);ICS-2500 型离子色谱(美国 Dionex 公司)。总硝基化合物检测采用工业废水总硝基化合物的测定分光光度法(GB 4918-85)。

1.3.2 HPLC 吡啶检测

采用 HPLC 检测原水及馏分中吡啶的浓度,HPLC 分析仪器为美国 Agilent 公司 1 200 series,Extend-C18 型色谱柱,进样量 20 μL,流动相为 30% 甲醇:70% 水,流速为 1 mL/min,炉温 35℃,DAD 检测仪在 254 nm 波长下检测^[14,15]。吡啶标样配制浓度为 0,0.5,1,2,10,20,100 mL/m³ 的样品进行检测,绘制出标准曲线,并对水样中吡啶浓度进行定量检测。

1.3.3 GC-MS 有机组分分析

有机组分采用 GC-MS 仪器进行定性分析。水样与二氯甲烷以 100:5 的体积比分别在酸性、中性、碱性 3 个条件下萃取废水中的有机物,之后经氮吹仪氮吹浓缩后,定容至 1 mL,待测^[16]。采用美国 Agilent 公司 GC 6890/MSD5973 N 型号,DB-5MS 毛细管柱,进样量 1.0 μL,柱箱温度在初始温度 40℃ 下保持 5 min,之后以 2℃/min 的速度升温至 280℃,并保持 10 min。

2 结果和讨论

2.1 减压蒸馏前后水质指标检测

400 mL 二段洗水在 70、80 和 90℃ 3 个温度条件下进行减压蒸馏后得到的馏分体积分别为 361、365 和 364 mL,压缩比分别为 90.3%、91.3% 和 91.0%。原水及各温度下馏分的 COD、TOC、pH、溴离子、氯离子和总硝基化合物浓度(NACs)见表 1。

结果表明,减压蒸馏对二段洗水中的离子的去除率为 100%,COD 的去除率在 86.6% 以上,而

TOC 的去除率在 48.4% 至 56.7% 之间,随着温度升高,COD 和 TOC 都有所降低。馏分较高的 TOC 说明二段洗水中存在易挥发有机组分可产生较高的 TOC,并且用重铬酸钾法检测 COD 时,不能得到完全的消解,所以 COD 远远低于 TOC 值。该易挥发组分偏碱性。馏分中的总硝基化合物浓度很低,去除率在 99.3% 到 97.6% 之间。70℃ 恒温蒸馏时,馏分中总硝基化合物含量最低。

表 1 原水及各温度下馏分的 COD、TOC、pH、溴离子、氯离子和总硝基化合物浓度

Table 1 COD, TOC, pH, concentrations of bromide ion, chloride ion and NACs in wastewater and its distillates

	COD (mg/L)	TOC (mg/L)	pH	Br ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NACs (mg/L)
洗水 I	17 304	56 577.8	5.3	31 637.1	618.5	121.5
70℃ 馏分	2 324	29 197.8	7.5	0	0	0.8
80℃ 馏分	2 324	26 217.8	7.3	0	0	2.1
90℃ 馏分	1 971	24 467.8	7.2	0	0	2.9

2.2 废水和馏分水质深度分析

2.2.1 吡啶定性定量检测

HNS 生产第二道生产工艺中参与反应的易挥发有机物包括吡啶和苯,考虑其挥发分具备水溶性,推断二段洗水中的易挥发组分是吡啶,利用液相色谱进行定性检测。馏分稀释 1 000 倍后经 HPLC 检测,只出现一个较大的峰,出峰时间与吡啶标准样品中的出峰时间一致,验证了推论。

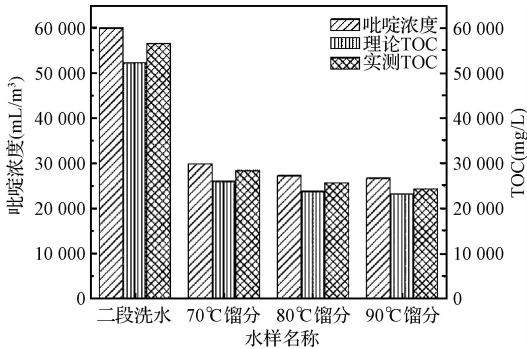


图 1 二段洗水、各温度馏分中吡啶浓度和其产生的理论计算 TOC、实测 TOC

Fig. 1 Concentration of pyridine in wastewater and its distillates, theoretical TOC and measured TOC

通过检测,吡啶浓度和 TOC 之间的线性关系如下:

$$TOC = 0.8715 \times C_p - 0.0149 \quad (1)$$

式中: C_p 表示吡啶浓度(吡啶浓度在 1 ~ 50 mL/m³),吡啶浓度和其产生的理论 TOC、实测 TOC 的结果见图 1。结果显示,废水中吡啶所产生的理论 TOC 为实测 TOC 的 92.4%,推断二段洗水中的主要污染物是吡啶,并且馏分收集到的有机物主要也是吡啶。70℃ 馏分中吡啶浓度最高。

2.2.2 UV 扫描结果

以 70℃ 馏分为例,将二段洗水及馏分稀释 100 倍后,在 190 ~ 1 100 nm 波长范围内进行扫描,结果如图 2 所示。二段洗水在 280 ~ 500 nm 波长范围内有较强的吸收,而馏分在该波长范围内的吸光度接近 0,说明在该波长范围内有强烈吸收的有机物得到去除,残留在剩余液体中。不同温度下所得馏分的紫外可见光吸收谱图基本重合。由于吡啶的存在,二段洗水和馏分样品在 190 ~ 280 nm 波长范围的吸光度均很强。

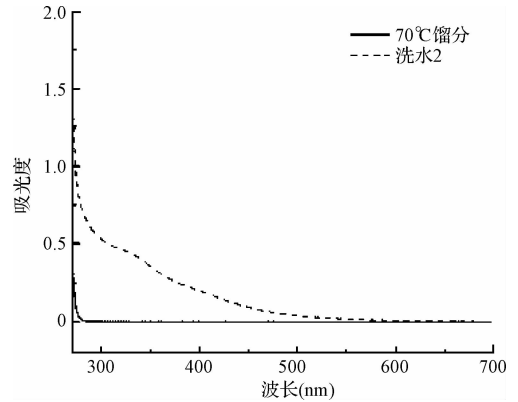


图 2 二段洗水和 70℃ 馏分的紫外可见吸收光谱
Fig. 2 UV-vis absorption spectra of wastewater and its distillate(70℃)

2.2.3 有机组分 GC-MS 分析

二段洗水水质复杂,检测出 20 多种有机物,其中相对百分含量最高的是吡啶,约为 91.5%;其次是 1,3,5-三硝基苯,相对百分含量为 4.6%,见图 3 中的峰 1。

表 2 列出了二段洗水和 70℃ 馏分的 GC-MS 分析结果。结果显示,经减压蒸馏处理后,吡啶和微量的 2-甲基吡啶、环己酮等有机物进入馏分中。1,3,5-三硝基苯和 1,4-二氯-2-异氰酸-苯、二丁基羟甲苯、2,6-二溴苯酚、1-甲基-2,4-二硝基苯、1,2-苯二甲酸丁酯辛酯残留在废水中。80℃ 和 90℃ 馏分的有机物种检测结果与 70℃ 馏分的结果一致,相对百分含量略有差别。

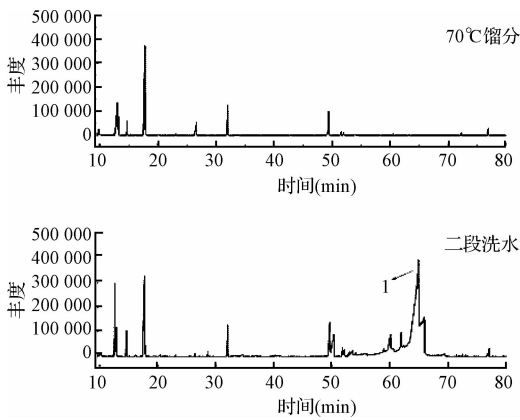


图3 二段洗水和70℃馏分的GC图

Fig.3 Gas chromatogram of HNS wastewater and its distillate (70℃)

二段洗水中的主要污染物是吡啶。减压蒸馏工艺可以收集吡啶,去除其中大部分的硝基化合物。70℃恒温减压蒸馏所得馏分中氯、溴离子浓度均为0 mg/L,总硝基化合物的浓度最低,吡啶浓度最高,收集效果最好。

2.3 减压蒸馏馏分体积的控制

在70℃恒温减压蒸馏的过程中,每1~2 min收集一次馏分,并检测此间馏分和残余液体中吡啶浓度和TOC,结果见图4和图5。当馏分刚收集到1.64%的原水体积时,馏分中的吡啶浓度高达31.9%(V/V)。随着二段洗水中吡啶的蒸发,二段洗水的TOC迅速降低。当馏分的体积分数累计到13.1%之后,所得馏分的吡啶浓度越来越低,馏分TOC逐渐低于残余废水的TOC,废水开始浓缩,其TOC略微浮动后开始有所回升。考虑到废水蒸馏后TOC的去除,选择馏分体积为原废水体积的13.1%时停止减压蒸馏,残余废水进入微电解工艺进

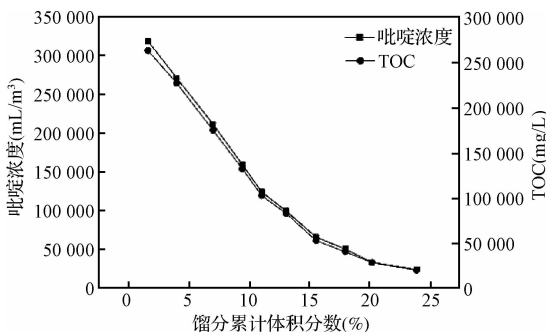


图4 馏分中吡啶浓度和TOC值随累计馏分体积分数的变化

Fig.4 Concentration of pyridine in distillate and its TOC change with cumulative volume rate of distillate

表2 GC-MS对二段洗水和70℃馏分的有机组分分析结果
Table 2 GC-MS analysis of main organic components in HNS wastewater and its distillate (70℃)

相对保留时间 (min)	有机组分 (二段洗水)	相对保留时间 (min)	有机组分 (70℃馏分)
6.0	吡啶	6.0	吡啶
9.9	2-甲基吡啶	9.8	2-甲基吡啶
12.6	三溴甲烷	9.9	溴甲烷
12.9	环己酮	13.0	环己酮
13.0	N-乙基-N-亚硝基乙胺	13.3	N-乙基-N-亚硝基乙胺
14.6	二溴乙腈	14.7	二溴乙腈
17.7	3-溴吡啶	17.8	3-溴吡啶
17.9	4-吡啶甲腈	17.9	4-吡啶甲腈
26.4	1-亚硝基哌啶	26.7	1-亚硝基哌啶
32.1	3,5-二溴吡啶	32.1	3,5-二溴吡啶
49.6	邻苯二甲酸二甲酯	49.4	邻苯二甲酸二甲酯
51.9	2-甲基-6-硝基苯胺	51.6	2-甲基-6-硝基苯胺
52.2	1,4-二氯-2-异氰酸-苯	72.3	1,2-苯二甲酸二(2-甲基丙基)酯
52.8	二丁基羟基甲苯	76.9	3,5-二硝基苯胺
54.1	1-甲基-2,4-二硝基苯		
58.9	2,6-二溴苯酚		
64.5	1,3,5-三硝基苯		
72.5	1,2-苯二甲酸二(2-甲基丙基)酯		
76.9	3,5-二硝基苯胺		
77.1	1,2-苯二甲酸丁酯辛酯		

行处理,并且此前收集的馏分中吡啶浓度均在10%(V/V)以上,可回收利用。

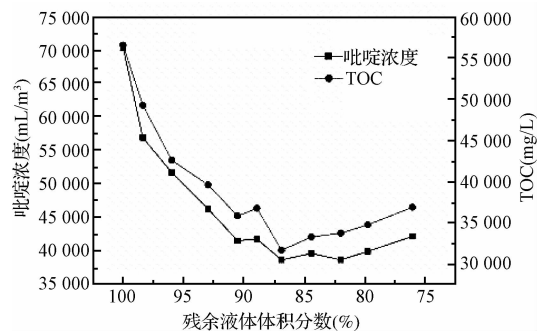


图5 废水中吡啶浓度和TOC随残余废水体积分数的变化
Fig.5 Concentration of pyridine in residual wastewater and its TOC change with volume rate of wastewater

2.4 微电解实验

在70℃的恒温水浴锅中减压蒸馏,当收集的馏分体积为原水体积的13.1%时停止减压蒸馏。取出

蒸馏瓶中的残余废水,按照蒸馏前原水体积1:1的比例,与 HNS 第三段生产工艺中产生的废酸进行混合稀释。第三段工艺产生的废酸 TOC 为89.6 mg/L,总硝基化合物浓度为 7.6 mg/L, pH = 0.7。经混合稀释后,废水 TOC 为 15 221 mg/L, pH = 1.0。

2.4.1 微电解反应时间因素实验

在 pH = 1.0, 锌、碳投加量均为 25 g/L 的条件下, 废水 TOC 去除率随时间的变化如图 6 所示。微电解反应对 TOC 的去除率随时间的延长而不断提高, 在 0 ~ 60 min TOC 的去除较为迅速。随着时间的推移, 锌粉出现板结的现象, 阻碍了微电解反应的进行, 60 min 以后 TOC 去除率变化不大, 略有起伏。考虑实际工程操作成本, 选择 60 min 作为后续试验的停留时间。

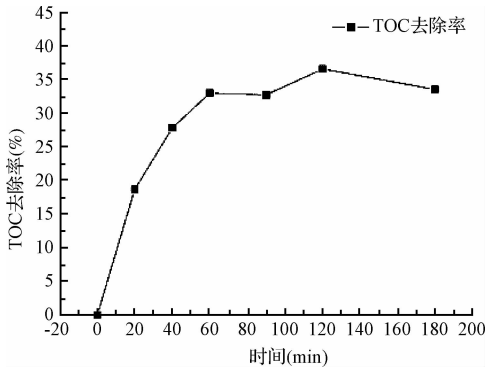


图 6 不同时间 TOC 去除率的变化

Fig. 6 TOC removal efficiency at different times

2.4.2 微电解投加量因素实验

固定碳的投加量为 25 g/L、废水初始 pH 不变, 改变 Zn 的投加量, 经过 60 min 的反应后 TOC 的去除率如图 7 所示。在 Zn 的投加量增加到 25 g/L 之前, 随着反应物的增加 TOC 的去除率接近线性提高。当 Zn 的投加量的进一步提高, 由于 Zn 粉的板

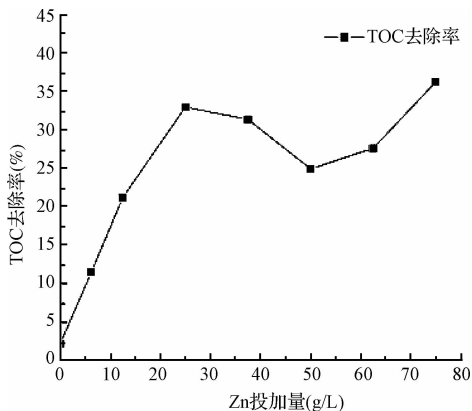


图 7 不同 Zn 投加量的 TOC 去除率

Fig. 7 TOC removal efficiency with different zinc dosages

结, 减少了 Zn 粉与有机物的有效接触, 反而降低了微电解反应的处理效率。Zn 的投加量为 75 g/L 时 TOC 的去除率与投加 25 g/L 时相差不大, 以投加量为 25 g/L 为 Zn 的最佳投加量。

在废水初始 pH = 1.0, 锌投加量为 25 g/L, 锌碳投加比为 1:1, 反应时间 60 min, 一级微电解可去除废水 33% 的 TOC。采用两级微电解, 保持同样的锌碳投加量和反应时间, 出水 TOC 可进一步降低, 第二级微电解 TOC 去除率可达到 32.3%。

2.4.3 微电解后废水中有机组分分析

对微电解处理后的出水进行 GC-MS 检测, 结果见表 3。

表 3 GC-MS 对微电解处理后废水的主要有机组分分析结果
Table 3 GC-MS analysis of main organic components in HNS wastewater after micro-electrolysis

相对保留时间 (min)	有机组分	相对保留时间 (min)	有机组分
6.0	吡啶	38.2	2,2-二甲基丁烷
11.7	苯基乙醇胺	51.8	3,3,4-三甲基己烷
22.6	1,5-二氨基戊烷	54.5	2,3,4-三甲基己烷
26.0	2,5-哌嗪二酮	63.8	2-溴-2-甲基丁烷
29.8	2-溴-1-苯乙酮	74.6	4-甲基-辛烷

结果显示, 出水中的有机组分主要包括链状烷烃和氨基化合物。这说明微电解对废水中的有机物起到还原和苯环开环的作用, 将难降解的芳香化合物和硝基化合物转变成相对分子质量较小的链状烷烃和氨基化合物, 对改善水质起到非常重要的作用。

3 结 论

(1) 吡啶是 HNS 二段洗水中的主要污染物, 可通过减压蒸馏收集于馏分中。馏分中的有机物也以吡啶为主, 与废水中的大部分硝基化合物有效分离。馏分中不含氯、溴离子。70℃ 时馏分中硝基化合物浓度最低, 吡啶浓度最高。

(2) 二段洗水在 70℃ 下减压蒸馏, 随着吡啶的蒸出, 残余废水中的吡啶浓度和 TOC 迅速降低。当其中的吡啶降低到一定浓度后, 残余废水的 TOC 开始回升。

(3) 当收集的馏分累计体积为原废水体积的 13.1% 时, 残余废水的 TOC 最低, 并且之前馏分中的吡啶浓度在 10% (V/V) 以上。

(4) 在初始 pH = 1.0, 锌、碳投加量均为 25 g/L, 经微电解反应 60 min 后, 进水 TOC 去除率为

33%。采用多级微电解工艺,可以达到更好的效果。微电解工艺可将废水中难降解的芳香化合物和硝基化合物转变成直链烷烃和氨基化合物,改善了出水水质。

参考文献

- [1] 陆明,孙荣康,吕春绪,等.六硝基芪合成新方法.南京理工大学学报,1994,77(5):8-11
Lu Ming, Sun Rongkang, Lu Chunxu, et al. A new method for synthesizing hexanitrostilbene. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 1994,77(5):8-11(in Chinese)
- [2] 赵军霞,柴涛,刘玉存,等.超临界水氧化法处理六硝基芪生产废水的研究.火工品,2010,(4):46-49
Zhao Junxia, Chai Tao, Liu Yucun, et al. Study on treatment of HNS wastewater by SCWO. Initiators and Pyrotechnics, 2010,(4):46-49(in Chinese)
- [3] 武春艳,柴涛,林凡聪,等.降解六硝基芪废水用复合型微生物絮凝剂产生菌的筛选及应用.水处理技术,2011,37(1):58-61
Wu Chunyan, Chai Tao, Lin Fancong, et al. Screening of a bioflocculant-producing strain capable of HNS wastewater-degrading and application study. Technology of Water Treatment, 2011,37(1):58-61(in Chinese)
- [4] Creskoff Jacob J. Vacuum distillation process and apparatus with direct air contact condensing for desalination of water; US Patent Publication,US 3553084,1971
- [5] Chen Huayan, Wu Chunrui, Jia Yue, et al. Comparison of three membrane distillation configurations and seawater desalination by vacuum membrane distillation. Desalination and Water Treatment,2011,28,(1-3):321-327
- [6] Erkki Vuori, Anna Pelander, Kimmo Himberg, et al. Removal of nodularin from brackish water with reverse osmosis or vacuum distillation. Water Research, 1997, 31(11):2922-2924
- [7] Li Ni, Ma Hongzhu, Wang Bo. Advanced treatment of paper mill wastewater by catalytic vacuum distillation. Desalination Publications,2010,16(1-3):298-303
- [8] Mao Wei, Ma Hongzhu, Wang Bo. Performance of batch vacuum distillation process with promoters on coke-plant wastewater treatment. Chemical Engineering Journal,2010,160(1):232-238
- [9] James R. Longanbach, William H. Mlnk. Development of a process for PCB removal from triaryl phosphate hydraulic fluids by vacuum distillation. Environ. Sci. Technol., 1983,17(5):305-307
- [10] 赖鹏,赵华章,王超,等.铁炭微电解深度处理焦化废水的研究.环境工程学报,2007,1(3):15-20
Lai Peng, Zhao Huazhang, Wang Chao, et al. Study on advanced treatment of coking wastewater by iron-carbon micro-electrolysis process. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007,1(3):15-20(in Chinese)
- [11] 张瑶,胡翔,李春喜,等.铁炭微电解法降解1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的研究.环境工程学报,2010,4(12):2727-2730
Zhang Yao, Hu Xiang, Li Chunxi, et al. Study on degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate by Fe/C micro electrolysis. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010,4(12):2727-2730(in Chinese)
- [12] 刘勇健,姜兴华,孙洪泉,等.铁炭微电解技术深度处理印染废水回归分析研究.水处理技术,2010,36(5):63-65
Liu Yongjian, Jiang Xinghua, Sun Hongquan, et al. Regression analysis on iron-carbon micro-electrolysis technology used in advanced treatment of printing and dyeing wastewater. Technology of Water Treatment, 2010, 36(5):63-65(in Chinese)
- [13] 于钰,叶正芳,赵泉林.酸析-混凝-微电解组合工艺预处理精制棉黑液研究.北京大学学报(自然科学版),2011,47(6):1116-1120
Yu Yu, Ye Zhengfang, Zhao Quanlin. Research on the Pretreatment of black liquor produced from refined cotton production by acidification-coagulation-micro-electrolysis. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2011,47(6):1116-1120(in Chinese)
- [14] Baranowska I., Swierczek S. Analysis of azines and diazines by HPLC on bonded aalkyl stationary phases. Pyridine and quinoline in environmental samples. Chromatographia,1997,44(5-6):253-256
- [15] 周志洪,区晖,吴清柱.高效液相色谱法测定饮用水源水中吡啶.光谱实验室,2009,26(6):1513-1515
Zhou Zhihong, Ou Hui, Wu Qingzhu. Determination of pyridine in drinking water by high performance liquid chromatography. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2009,26(6):1513-1515(in Chinese)
- [16] Zhao Q. L., Ye Z. F., Zhang M. H. Treatment of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) red water by vacuum distillation. Chemosphere,2010,80(8):947-950