

# 含黑索金废水好氧处理的研究

杨彦希 李文忠 尹 萍

(中国科学院微生物研究所, 北京)

环三次甲基三硝胺 (Cyclotrimethylene-trinitroamine) 又名黑索金简称 RDX。是一种比 TNT 更为猛烈的多硝基炸药。它的毒性较大, 主要危害人体及动物的中枢神经系统, 引起痉挛、癫痫等症状, 受 RDX 毒害的大白鼠引起全身性病理损害, 胸腺淋巴组织、内分泌腺、以及肝、肺、肠、胃等均产生程度不同的病变<sup>[1,2]</sup>。

在 RDX 的制造和装药过程中, 排出大量工业废水。这种毒性废水必须经过处理以后达到国家排放标准以下, 方可排入自然水体中。目前国内处理含 RDX 废水时, 多采用活性炭吸附、臭氧分解、紫外线照射等物理、化学方法, 这些处理方法存在着成本高、活性炭再生困难等问题; 用微生物降解 RDX, 国外认为 RDX 是杂环饱和结构的化合物, 难以被微生物分解, Soli<sup>[2]</sup> 报道用紫色光合细菌在严格厌氧和连续光照条件下, 经过 5 天的时间, 能使培养液中 20mg/l 的 RDX 消失。McCormick<sup>[3]</sup> 报道, 用厌氧活性污泥在 4 天内能基本去除 50mg/l 的 RDX, 但某些还原性中间代谢产物有致癌性, 而好氧活性污泥则完全不能降解 RDX, 未能获得在好氧条件下降解 RDX 的微生物, 认为生物降解 RDX 只能在厌氧条件下发生。

我们成功地分离筛选到六株能好氧分解 RDX 的细菌, 在 1—3 天内可去除培养基中 40—70mg/l 的 RDX 达 90% 以上。其中三株已鉴定到属, 定为棒状杆菌属。并研究了它们的

生长条件与降解 RDX 的适宜条件<sup>[4]</sup>。本文报道利用这些细菌处理含 RDX 的中性工业废水的小型动态试验的工艺条件, 及证明了含 RDX 废水可以好氧生化处理, 并取得较好的结果。

## 材 料 与 方 法

### (一) 材料

1. 菌种: 棒状杆菌 (*Corynebacterium* spp.) 140, 128, 22-1; 未知种菌: 22-2, 402, 511。

2. 培养基: 菌种扩大培养与挂膜培养时均采用合成培养基, 成份为 (%):  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.05,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.03,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  0.03, 葡萄糖 0.10, 酵母膏 0.01, RDX 40mg/l, pH 6.5—7.0。代用营养试验采用食品加工厂及粮食加工厂的废水。

3. 接种挂膜: 用在摇瓶扩大培养好的新鲜菌液加入等量培养基溶液, 在接触氧化柱中通气培养两天后, 停止通气数小时, 抽去一半上清液后, 再加入等量新鲜菌液, 补加营养继续通气培养两天。补加少量营养 (葡萄糖 0.05%;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  各 0.005%), 待纤维填料上形成菌膜时即可开始进入 RDX 废水, 并逐渐加大 RDX 浓度及其流量。

### (二) 进水水质

配水中含 RDX 25—46.8mg/l, COD 240—510mg/l, BOD 190—285mg/l。pH 6.5—7.0。

### (三) 构筑物及工艺流程

采用两级串联的接触氧化柱，内装纤维填料，如图 1 所示。

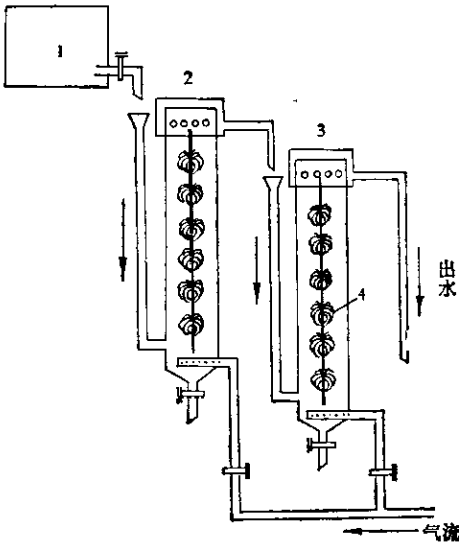


图 1 工艺流程图

1. 高位槽 2—3. 二级串联接触氧化柱  
4. 软性纤维填料

接触氧化柱高 75cm，直径 7.5cm，水容量约 2.3l，二级串联挂膜后的柱容量共约为 4l。纤维填料每根约 70cm，每束纤维间距为 5cm，每个纤维束直径约 7.5—8cm，二根柱的纤维总重约 10g 左右。采用空气压缩机通气。

#### (四) 分析方法

1. RDX 分析：按水解法进行<sup>[4]</sup>。
2. BOD 测定：采用 SXI-IA 型 BOD 自动分析仪测定(沈阳市分析仪器厂生产)。
3. COD 测定：根据 Korenaga 等 FIA COD 分析法<sup>[5]</sup>，修改的含银盐酸性高锰酸钾分光光度 COD 快速分析法。
4. 硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨态氮的测定均按水质分析常规方法进行。

## 结 果

### (一) 动态模拟试验结果

利用上述细菌好氧生化处理 RDX 废水的动态模拟试验，运行二个多月，效果稳定，在室

温 15—33℃，水质 pH6.0—7.0，补加适宜有机碳源(葡萄糖或蔗糖) 0.05%，磷酸盐 0.01% 的工艺条件下，废水在二级生化柱中停留 18—24 小时，其出水的主要指标 RDX、COD、BOD<sub>5</sub> 均可达到国家排放标准以下，其平均去除率分别达 92.7%，90.4% 和 84.7%；硝酸盐氮和亚硝酸盐氮均低于 1mg/l，比进水浓度低，氨氮略有增高，出水无色。结果见表 1。

表 1 模拟试验结果

分析项目	进水浓度 (mg/l)		出水浓度 (mg/l)		平均去除率 (%)
	范 围	平均	范 围	平均	
RDX	24.8—46.5	35.4	0.8—4.4	2.6	92.7
COD	242—510	358	18.6—55.2	34.6	90.4
BOD	190—285	214	12.5—57.5	32.7	84.7
NO <sub>3</sub> -N	0.6—2.3	1.3	0.2—0.4	0.3	
NO <sub>2</sub> -N	0.1—1.0	0.4	0—0.07	0.05	
NH <sub>3</sub> -N	检测不出		0.2—2.7	1.8	

### (二) 人工筛选菌种挂膜与自然挂膜比较

为了证明该处理系统中起主要作用的微生物是人工选育的菌种，我们采用相同工艺但不外加菌种的自然污染挂膜进行对比。用筛选的优良菌种接种挂膜的生化柱仅通气培养四天，纤维填料上则可见到生长的菌膜，开始进水处理。自然污染菌挂膜的生化柱也加入同样营养的 RDX 废水进行通气培养，每两天补加一次营养，八天后纤维填料上长有菌膜开始进水处理，由此可见在挂膜时间上延长了一倍。运行条件方面，筛选的菌种挂膜系统废水中补加营养为 0.05% 的葡萄糖和 0.01% 的磷酸盐，在生化柱内的停留时间 18—24 小时，就可以达到预期的处理效果。而自然污染菌挂膜系统中，补加营养为葡萄糖 0.1%，磷酸盐 0.02%，酵母膏 0.01%，在生化柱内停留时间为 30—36 小时，不但需要的营养高，而且去除 RDX 的效果仍然很低，连续运行 15 天的对比结果见图 2。

从图 2 结果看出，筛选优良菌种挂膜系统中，RDX 进水的浓度范围平均为 35.4mg/l，出水浓度范围平均为 2.6mg/l，平均去除率为

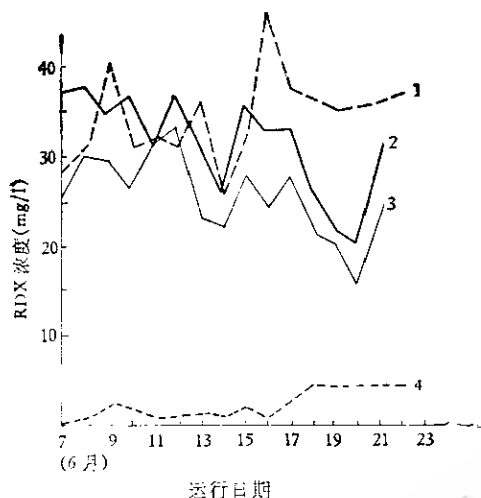


图2 菌种挂膜系统与自然挂膜系统处理 RDX 废水效果比较

1. 筛选菌种柱进水, 2. 自然挂膜柱进水,
3. 自然挂膜柱出水, 4. 筛选菌种柱出水

92.7%。而自然污染挂膜系统中进水浓度范围平均为 31.8mg/l, 出水浓度平均为 25.9mg/l, 平均去除率仅为 18.4%。可见采用筛选的优良菌株挂膜时间较短, 而去除 RDX 的能力为自然污染菌挂膜柱的 5 倍左右。由此可以证明在本试验系统中, 去除 RDX 主要是人工筛选菌种的作用, 而自然污染的微生物所起的作用即使有, 也是非常低的。

## 讨 论

1. 目前关于厌氧处理 RDX 废水尚存在 COD、BOD 较难去除, 某些还原性中间代谢产物毒性大等问题。我们的试验结果表明, 出水中的主要指标 RDX、COD、BOD, 均低于国家排放标准, 而且出水中硝酸盐氮、亚硝酸盐氮均低于 1mg/l, 这些方面较厌氧处理优越, 因此为处理此类工业废水提供了有效的途径。

2. 长期以来, 对于利用人工筛选菌种处理特殊的毒性工业废水的优越性看法各异。我们认为采用人工筛选的降解此类毒物的高效菌种接种挂膜, 是一条行之有效的途径。

3. 由于该细菌不能利用 RDX 作为碳源, 因此必须补加碳源, 为了降低处理费用, 可以选用含糖量较高的食品工厂废水作为代用营养。

## 参 考 文 献

- [1] 孙世荃等: 卫生研究, 第一期, 1976.
- [2] Soli, G.: AD 762571, 1973.
- [3] McCormick, N. G.: *Appl. and Environ. Micro.*, 42(5): 817—823, 1981.
- [4] 杨彦希等: 微生物学报, 23(3): 251—256, 1983.
- [5] Korenaga, T. and H. Ikatsu: *Analyst*, 106(1263): 653, 1981.