

应用选育菌种处理梯恩梯 (α -TNT) 和黑索金 (RDX) 混合弹药废水的研究

杨彦希 李文忠 尹萍

(中国科学院微生物研究所, 北京)

陈华荣 邵东顺 刘树森 赵元智

(国营淮海机械厂, 山西)

从长期受 RDX 污染的土壤中和污水中分离筛选到六株棒状杆菌, 这些菌既能好氧降解 RDX, 又具有转化 TNT 的能力。首次应用该选育菌种在处理装置中接种挂膜, 采用兼性好氧——好氧两步生化法处理 TNT-RDX 混合弹药废水取得成功。混合废水在静置生化反应器中可去除 90% 以上的 TNT 及少部分 RDX, 再经接触氧化反应器可去除 85% 以上的 RDX, 90% 以上的 COD_c 和 BOD_5 。生化处理后的出水, 各项水质主要指标均低于国家排放标准。再经活性炭过滤脱色后, 出水清亮无色、无臭。经鱼类急性毒性试验证明, 生化处理后的出水毒性极低或基本无毒, 并能循环使用, 为处理该类废水提供了新的有效途径。

关键词 TNT; RDX; 生物处理

三硝基甲苯 (α -TNT) 与环三次甲基三硝胺又名黑索金(RDX), 为两种结构不同的多硝基炸药, 其毒性较大, 主要危害人体及高等动物的中枢神经系统、肝脏、造血系统等。随着国防工业的发展, TNT 和 RDX 混合炸药被广泛用于军事工业。在生产 and 装弹过程中排出大量废水, 严重污染水体。目前国内外对治理这类废水多采用活性炭吸附、臭氧氧化、紫外光照射等物理化学方法, 但费用高、活性炭再生困难, 可能造成污染转移。国外关于微生物降解 RDX 的问题, 经过多年研究, Soli^[1] 首先发现紫色光合细菌在严格厌氧连续光照的条件下, 在含有机碳源、氮源的培养基中 5 天内使 20mg/L RDX 消失; 此后又有采用厌氧活性污泥分解 RDX 的报道^[2]。但好氧活性污泥对去除 RDX 无效。认为 RDX 只靠厌氧微生物降解。迄今未见到好氧生化处理此类废水成功的资料。我们于 1980 年利用人工选育菌种两步生化处理 TNT-

DNN (二硝基萘) 混合装药废水取得成功之后^[3], 于 1982 年又首次报道分离筛选到 3 株棒状杆菌 (*Cyrenebacterium*) 能在好氧条件下降解 RDX, 研究了其生理特征及降解 RDX 的适宜条件^[4], 并利用该细菌首次成功地进行好氧生物膜法处理 RDX 废水^[5] 及 TNT-RDX 混合弹药废水^[6] 的小型试验。本文报道应用该细菌采用兼性好氧——好氧两步生化法处理 TNT-RDX 混合装弹废水的现场中试结果。

材料与方 法

(一) 废水的来源与水质

采用人工配制或装弹车间排放的 TNT-RDX 混合废水。人工配制的废水中, TNT 平均浓度为 27.4mg/L RDX 为 16.9 mg/L; 车间排放废水中, TNT 的平均浓度为 30.0mg/L 左右, RDX 平均浓度为 20.0mg/L 左右, pH 均为 6.0—7.0, 车间的排放废水呈淡棕色。

本文于 1985 年 2 月 7 日收到。

(二) 微生物培养与接种挂膜

1. 菌种: 采用筛选的六株棒状杆菌, 菌号分别为 22-1, 22-2, 128, 140, 402, 511。这些细菌能在 1—2 天内好氧降解 40mg/L RDX 达 90% 以上; 3 天内最高能去除 74mg/L RDX 达 98%; 并且能在 1—2 天内转化 40mg/L TNT 达 80% 以上。

2. 挂膜菌种的培养: 种菌于含有 40 mg/L RDX 的普通牛肉汁斜面, 28℃ 培养 2 天, 液体培养基成分为: 葡萄糖 0.15—0.20%, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 KH_2PO_4 、 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 各为 0.03%, 酵母膏为 0.02%, RDX 为 30mg/L, pH 6.5—7.0。挂膜菌液分两级扩大培养: 第一级采用 500 ml 的三角瓶, 新鲜斜面接种, 于 28—30℃ 摇床振荡培养 2 天; 第二级采用 10L 的玻璃容器, 用摇瓶中培养好的菌液接种, 置室温下通气培养 1 天。

3. 接种挂膜:

(1) 静置生化反应器中接种: 按其水量加约 20% 的上述菌液, 其余补加含有营养的 TNT-RDX 混合废水, 在兼性条件下培养 24 小时, 即开始运行。

(2) 接触氧化反应器中接种挂膜: 将纤维填料洗净并固定在接触氧化反应器中作为微生物载体。按照反应器的实际容积, 以 1:1 的菌液和 TNT-RDX 混合废水相混, 并按上述液体培养基成份投加营养, 通气培养 2 天, 间歇停气使菌体沉降, 弃去部分上清液后再补加等量的含营养的 RDX 废水, 继续通气培养, 如此重复两次, 纤维填料上初见菌膜即可进入 RDX 废水。大约经过 15 天左右, 即可正式处理 TNT-RDX 混合废水。

(三) 试验装置与工艺流程

工艺流程见图 1。人工配制或车间直接排放的 RDX-TNT 废水, 首先由配水槽 (或储水槽) 注入静置生化反应器 (已接菌) 中, 投加少量营养 (0.02% 葡萄糖和 0.01% 酵母膏, 或用食品加工厂废水按上述含糖量投加), 静置 24 小时, 在兼性好氧的条件下, 可去除大部分 TNT 及少部分 RDX, 然后转入高位槽。静置生化反应器底部每天存留少量菌液作为接入新废水中的种菌。

在高位槽中投加营养 (葡萄糖 0.12%; KH_2PO_4 和 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 各 0.01%; 或相当上述含糖量的食品加工厂废水), 借助水位差控制

流量进入接触氧化反应器。

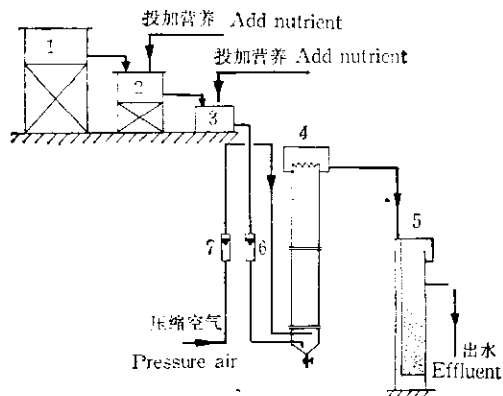


图 1 工艺流程图

Fig.1 Scheme of technical process

1. 储水槽 Reservoir
2. 静置生化反应器 Static biochemical reactor
3. 高位槽 High position tank
4. 接触氧化反应器 Contact oxidation reactor
5. 活性炭滤池 Activated carbon filter
6. 水流量计 Water flowmeter
7. 气体流量计 Gas flowmeter

接触氧化反应器为上流浸没式柱, 柱内总水容积为 19.4L, 有效水容积为 17.2L, 废水流经该反应器, 在填料上生物膜的作用下, 好氧分解剩余的 TNT 及大部分 RDX, 并去除 BOD 和 COD, 而使废水得到净化, 出水的 TNT、RDX、COD、BOD 等主要指标均已达国家排放标准, 再经活性炭过滤脱色, 去除残余的微量毒物、代谢产物、悬浮菌体等, 使出水清亮无色、无臭、基本上达到回用标准。

(四) 运行条件

在室温下运行, 水温 18—28℃, 接触氧化反应器中溶解氧保持在 1.5—2.0 mg/L, 进水 pH 6.0—7.0。

(五) 分析方法

1. TNT 测定: 分析样品经前处理除去菌体后, 用乙醇-氢氧化钠水质直接显色, 用分光光度计测定。

2. RDX 测定: 采用酸性水解-变色酸分光光度法及改良的碱性水解-重氮偶氮分光光度法。

3. COD_{Cr}、BOD₅ 及其它测试项目 (总氮、氮

表 1 两步生化法处理 TNT-RDX 废水 TNT、RDX 的去除效果

Table 1 The efficiency of removing TNT and RDX from mixed wastewater by two-stage biotreatment

废水来源 Source of wastewater		人工配制 TNT-RDX 废水 Prepared wastewater	车间排放 T-R 废水 Workshop drainage	
营养类型 Nutrient pattern		标准营养 Standard nutrient	标准营养 Standard nutrient	代用营养 Substitute nutrient
停留时间 (h) Keeping time		14.7	15.6	15.6
进水浓度 (mg/L) Inflow concentration		27.4	32.9	25.1
TNT	静置生化反应器 Static biochemical reactor	出水 (mg/L) Effluent	3.3	1.6
		去除率 (%) Removal	88.0	93.6
	接触氧化反应器 Contact oxidation reactor	出水 (mg/L) Effluent	1.3	0.6
		去除率 (%) Removal	7.3	4.8
生化处理去除率 (%) Biotreatment removal		95.3	96.2	96.7
活性炭出水 (mg/L) Activated carbon filter effluent		0	0.01	0.05
总去除率 (%) Removal		100	99.9	99.8
进水浓度 (mg/L) Inflow concentration		16.9	20.6	19.7
RDX	静置生化反应器 Static biochemical reactor	出水 (mg/L) Effluent	9.9	12.5
		去除率 (%) Removal	41.2	36.4
	接触氧化反应器 Contact oxidation reactor	出水 (mg/L) Effluent	2.1	2.3
		去除率 (%) Removal	46.4	52.9
生化处理总去除率 (%) Biotreatment removal		87.6	88.8	86.2
活性炭出水 (mg/L) Activated carbon filter effluent		0	0.03	0.09
总去除率 (%) Removal		100	99.8	99.6

氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮)均按常规水质分析法进行。

中型试验运行结果

中试分为三个方面进行考察: 1. 人工

配制 TNT-RDX 废水并投加标准营养; 2. 装弹车间排放的 TNT-RDX 混合废水并投加标准营养; 3. 装弹车间排放 TNT-RDX 混合废水并投加代用营养。分析测定结果分述如下。

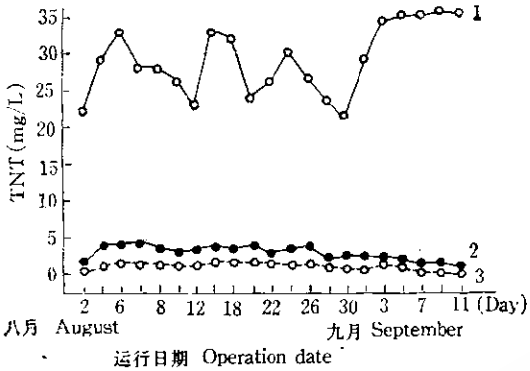
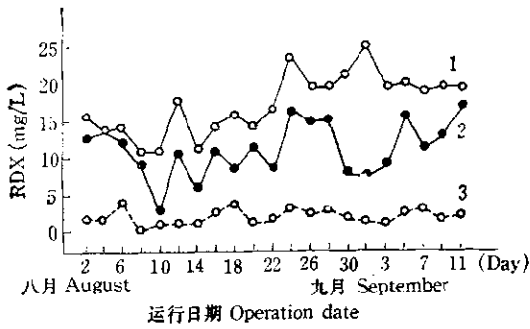


图2 连续运行中 TNT、RDX 浓度变化(人工配水标准营养)

Fig.2 The concentration change of TNT and RDX in continuous operation (prepared wastewater, standard nutrient)

1.总进水 Inflow 2.静置生化反应器出水 Effluent from static biochemical reactor 3.接触氧化反应器出水 Effluent from contact oxidation reactor

(一) 对 TNT、RDX 的去除效率

结果见表 1 和图 2—4。

由上列图表看出,在 TNT-RDX 混合废水中,TNT的平均浓度分别为 27.4、32.9 和 25.1mg/L,最高达 39.2mg/L;RDX 的平均浓度分别为 16.4、20.6 和 19.7mg/L,最高达 24.9mg/L。经静置生化反应器中微生物作用后,可去除 TNT88% 至 93%,去除 RDX35% 左右,再经接触氧化反应器进一步氧化分解, TNT 降至 1mg/L 以下,去除率达 95% 以上; RDX 降至 3mg/L 以下,去除率 86% 以上,生化出水达国家现行排放标准。再经活性炭过滤最终出水中

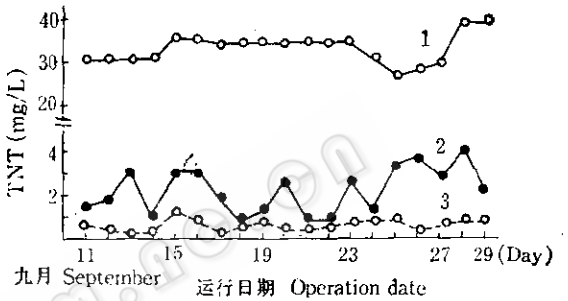
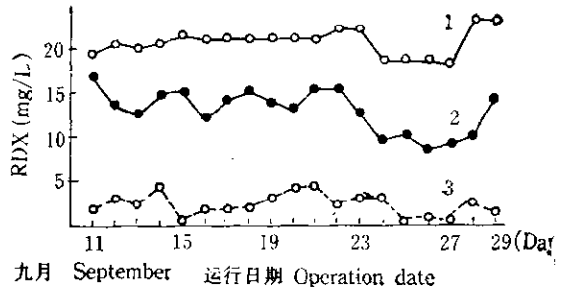


图3 连续运行中 TNT、RDX 浓度变化(车间排水、标准营养)

Fig. 3 The concentration change of TNT and RDX in continuous operation (workshop drainage, standard nutrient)

图例同图 2 Legend is the same as that of Fig. 2

TNT、RDX 的浓度在大多数情况下为 0,平均在 0.1mg/L 左右,总去除率达 99% 或 100%。

(二)COD_{cr} 和 BOD₂₀ 的去除效果

原废水中 COD_{cr} 和 BOD₂₀ 都较低,但废水在处理之前因微生物生长需要投加少量营养基质,使进水中 BOD₂₀ 和 COD_{cr} 增加,在接触氧化反应器中由于生物膜的活性,不仅氧化分解了 TNT、RDX 毒物,同时也使 BOD₂₀ 和 COD_{cr} 得到去除,结果见表 2。

由表 2 看出,接触氧化反应器中进水 COD_{cr} 和 BOD₂₀ 的平均浓度相当高,经微

表 2 两步生化法处理 TNT-RDX 废水 COD_{Cr} 和 BOD_{5}^{20} 去除效率

Table 2 The efficiency of removing COD_{Cr} and BOD_{5}^{20} from mixed wastewater by two-stage biotreatment

废水来源 Source of wastewater			人工配制 TNT-RDX 废水 Prepared wastewater	车间排放 TNT-RDX 废水 Workshop wastewater	
营养类型 Nutrient pattern			标准营养 Standard nutrient	标准营养 Standard nutrient	代用营养 Substitute nutrient
COD_{Cr}	接触氧化反应器 Contact oxidation reactor	进水 (mg/L) Inflow	1443.9	1436.8	1744.8
		出水 (mg/L) Effluent	78.8	92.5	96.2
	活性炭出水 (mg/L) Activated carbon filter effluent		28.5	30.9	30.3
	总去除率(%) Removal		98.0	93.0	96.0
BOD_{5}^{20}	接触氧化反应器 Contact oxidation reactor	进水 (mg/L) Inflow	/	898.2	1084.2
		出水 (mg/L) Effluent	/	58.9	57.2
	活性炭出水 (mg/L) Activated carbon filter effluent		/	/	19.5
	总去除率(%) Removal		/	94.0	98.0

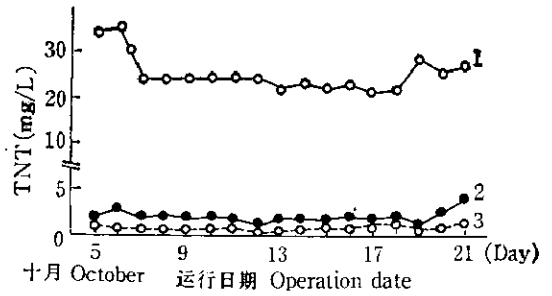
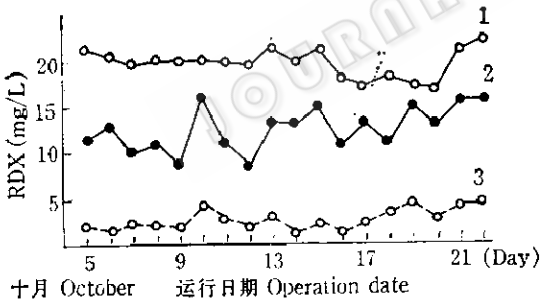


图 4 连续运行中 TNT、RDX 浓度变化(车间排水、标准营养)

Fig. 4 The concentration change of TNT and RDX in continuous operation (workshop drainage, standard nutrient)

图例同图 2 Legend is the same as that of Fig.2

生物处理后,出水中的 COD_{Cr} 和 BOD_{5}^{20} 均降至国家排放标准以下。再经活性炭过滤, COD_{Cr} 降至 30mg/L 左右, BOD_{5}^{20} 降至 20 mg/L 左右,总去除率可达 93%—98%。

(三) 金鱼急性中毒试验

为验证经过选育的微生物菌种处理 TNT-RDX 混合废水的效果及生化处理后

水质的综合毒性,进行了金鱼急性中毒试验^[7]。金鱼在正常条件下驯养 4 天,无异常现象,再停食 1—2 天。将 30 尾金鱼分三组投于未经处理的 TNT-RDX 混合废水中,数分钟后即开始翻肚、上漂,30 分钟开始死亡,两个半小时全部死亡。而清水对照无一死亡。说明原废水毒性很大。而对

于经二步生化法处理的出水及活性炭深度处理后的出水,共用 130 尾金鱼进行急性中毒试验,96 小时后无一死亡,各组存活率均为 100%;继续用这两种出水饲养 8—10 天,仍全部存活,且无异常反应。由此证明,TNT-RDX 混合废水经微生物处理后的出水水质达到了低毒或基本无毒,从生物学上证明了两步生化法处理 TNT-RDX 混合废水的效果十分明显。

(四) 处理系统中微生物的再分离

为了考察筛选菌种是否优越,在小试中进行了对比试验,结果表明:筛选菌种挂膜系统比自然菌挂膜快,且去除 RDX 的效果高 4—5 倍^[5]。在中试中又进一步考察该处理系统经长期开放式运行后,接种挂膜所采用的筛选菌种是否仍起主导作用。半年之后,五次采样、分离、筛选,获得 29 株好氧降解 RDX 的高效菌株,它们在 1—2 天内能去除 30—40mg/L RDX,鉴定其形态特征、生理特性,其中 24 株仍属棒状杆菌,占所分离菌株的 80% 以上。由此说明,筛选菌种在该处理系统中起主导作用。

讨 论

1. 前人的工作认为 RDX 系饱和杂环化合物,难以生物降解,至今未见有关好氧生化处理含 RDX 废水及 TNT-RDX 混合废水成功的报道。我们首次成功地分离到好氧降解 RDX 的细菌,并应用于生化处理 TNT-RDX 混合废水获得成功,处理后的出水的各项指标均低于国家排放标准,水质清亮、无色、无臭,基本达到回用标准,为好氧处理该类废水开创了新途径。接种挂膜的选育菌种在长期运行中仍然对毒物去

除起主导作用。

2. 目前,国内外采用厌氧活性污泥处理该类废水,但出水 COD_{cr} 、 BOD_{20} 不能达到排放标准,仍需附加装置好氧去除,且 RDX 厌氧还原性中间代谢产物也需继续氧化分解。而在接触氧化反应器中,微生物好氧降解 RDX、TNT 及其代谢产物的同时能去除 90% 以上的 BOD_{20} 和 COD_{cr} ,只需一个装置即可完成。在我们的中型试验中,选用含糖量高的食品加工厂废水作为代用营养,从而降低废水处理费用,并达到了以废治废的效果。

3. 选育菌种不仅可应用于好氧生物膜法处理 TNT、RDX 及其混合废水,而且可以与活性炭相结合,构成新型生物炭处理法,使活性炭吸附与生物氧化同步进行,从而延长活性炭的使用周期,提高处理负荷,进一步降低处理费用。

4. 目前降解 RDX 的微生物类型极少,有待进一步扩大研究降解 RDX 的微生物类群及其降解 RDX 的机理。

参 考 文 献

- [1] Soli, G. AD 762751, 1973.
- [2] McCormick, N.G. et al.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **42**: 817—823, 1981.
- [3] TNT 废水处理试验组: 环境科学学报, **1**(3): 258—263, 1981.
- [4] 杨彦希等: 微生物学报, **23**(3): 251—256, 1983.
- [5] 杨彦希等: 微生物学通报, **12**(1): 14—16, 1985.
- [6] 杨彦希等: 环境工程, **3**: 8—11, 1985.
- [7] 美国公共卫生协会、美国自来水协会、水污染控制联合会编者(张曾德等译): 水与废水标准检验法,中国建筑工业出版社, p.398—408, 1971.

BIOLOGICAL TREATMENT FOR MIXED TNT-RDX WASTEWATER BY SCREENED BACTERIA STRAINS

Yang Yanxi Li Wenzhong Yin Ping

(*Institute of Microbiology, Academia Sinica, Beijing*)

Chen Huarong Shao Dongshun Zhao Yuanzhi Liu Shusen

(*Huai Hai Machinery Plant, Shanxi*)

Six strains of *Corynebacterium* spp. isolated from soils and sewage polluted by cyclotrimethylene-trinitroamine (RDX). These bacteria possess the abilities of degrading RDX and transforming 2,4,6-trinitrotoluene (TNT). The TNT-RDX mixed wastewater was first successfully treated by these bacteria with microaerophilic-aerobic two-stage process. At first more than 90% TNT and a small part of RDX soluble in the wastewater were removed in the static biological reactor, and then, more than 85% RDX and more than 90% COD and BOD were also satisfactorily removed in the contact oxidation reactor.

The main indices (TNT, RDX, COD, BOD) of biological treatment effluent meet the national discharging standards. Finally the effluent was decoloured by activated carbon and became clean colourless and odourless. The results of fishes toxicity tests showed the effluent is low or almost non-toxic and may be used circularly. A new technical process for TNT-RDX mixed wastewater treatment has been suggested.

Key word

TNT; RDX; Biological treatment