

二硝基重氮酚工业废水处理研究

饶敏¹,李燕红¹,陈伟华¹,宋建波²,陈广大¹,刘晓作¹

(1. 上饶师范学院化学化工学院,江西 上饶 334001;

2. 贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治教育部重点实验室,贵州 贵阳 550003)

摘要:本研究基于对二硝基重氮酚工业废水的来源、水质及处理现状的分析,提出了采用电化学与化学相结合的方法处理二硝基重氮酚废水的机理和工艺流程。以COD的去除率为研究指标,通过单因素实验重点研究了电解和氧化对废水处理效果的影响,得出较为合理的废水处理工艺。实验结果表明,在最佳实验条件下,COD的去除率高达93.0%以上,经该工艺处理的二硝基重氮酚废水可以达到国家规定的排放标准,处理成本为20.00元/m³。该工艺对其他硝基酚有机物废水的处理有一定的借鉴意义。

关键词:二硝基重氮酚;COD;废水处理

中图分类号:X703 **文献标志码:**A

Study on the treatment of diazodinitrophenol industrial wastewater

RAO Min¹, LI Yan-hong¹, CHEN Wei-hua¹, SONG Jian-bo², CHEN Guang-da¹, LIU Xiao-zuo¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shangrao Normal University, Shangrao 334001, China;

2. Key Laboratory of Karst Environment and Geological Hazard Prevention of the Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

Abstract:Based on the analyses on the source, the water quality and the present situation of the treatment of diazodinitrophenol industrial wastewater, mechanism and technological process of treating diazodinitrophenol wastewater were studied by the comprehensive electrochemical and chemical method. The removal rate of COD in wastewater was taken as the norm of the investigation, and the effects of some factors on the removal rate were thoroughly studied by the single factor experiment. The reasonable wastewater processing craft was confirmed under both the eletrolysis and oxidation conditions. The results showed that the COD removal rate of diazodinitrophenol wastewater increased up to 93.0% under the optimum conditions, which could all meet the national emission standards. The treatment cost was 20.00 RMB/m³. This method could provide references for the nitro-phenolic organic wastewater treatment.

Key words: diazodinitrophenol (DDNP); COD; wastewater treatment

0 引言

二硝基重氮酚(diazodinitrophenol, DDNP),是一种不含重金属的苯酚硝基衍生物。由于它具有起爆性能良好、机械感度较低、来源丰富、生产工艺简单、成本低廉等优点,因而广泛地应用在各种火工品种,尤其应用在爆破工业雷管中^[1]。然而生产二硝

基重氮酚过程中会产生大量还原废水、重氮化废水及洗涤废水^[2-3]。这些废水成分复杂、色度高,而且含有大量有毒有害物质^[4],如二硝基重氮酚、硝基化合物、硫化物、酚类等生物难降解化合物^[5]。直接排入水体或农田,不仅污染水源和土壤、影响动植物的生长,而且DDNP颗粒的富集还会导致爆炸隐患^[6]。

目前治理该废水的方法主要有吸附法、电解法、生化法、锅炉蒸发法、聚合沉淀法和超临界氧化法

等。吸附法^[7-8]运行成本高,再生工艺复杂,毒性消除不彻底,废渣多。电解法^[9-11]包括微电解法和直接电解法,微电解法由于加入大量的铁屑和碳(石墨)颗粒,必然会产生大量的固体废物,给过滤及后续处理工作带来一定的困难;而直接电解法耗电量较大,不适宜于大规模生产应用。生化法^[12-16]由于废水毒性大,水质变化不定,生物驯化条件不能稳定掌握,难于正常运行。锅炉蒸发法^[17-19]长期使用会造成设备腐蚀严重,存在二次污染。聚合沉淀法^[20]反应时间长,处理量较低,净水剂还有待进一步研究。超临界氧化法^[21-24]虽然具有很大的发展潜力,但其用于 DDNP 废水处理还需做进一步研究。因此,探索 DDNP 废水新型高效处理工艺,已成为众多 DDNP 生产厂家和环境专家急需解决的问题。

针对这种废水的特征,本研究认为关键在于脱色、降低其化学需氧量和脱硫。在前人的研究基础上,提出了一种新的处理方法,主要工艺包括消爆、酸化、电解、混凝、氧化、中和工序^[25]。通过验证,该方法不仅工艺流程科学合理,操作方便,运行稳定可靠,而且成本低,处理效果好,对环境无二次污染。因此具有广阔的应用前景。

1 实验材料与方 法

1.1 实验材料

1.1.1 实验样品

本实验用 DDNP 废水来自赣州某民用爆破器材生产厂家,其水质及水量情况如表 1 所示。

表 1 二硝基重氮酚工业废水水质表
Table 1 The contents of diazodinitrophenol industrial wastewater

名称	外观	pH 值	成分名称	成分组成/(mg·L ⁻¹)	水量/(L·kg ⁻¹)
还原废水 (包括洗涤)	暗红色	12.0 ~ 13.5	硝基化合物	8 000 ~ 10 000	60
			氢氧化物	12 000 ~ 13 000	
			硫代硫酸钠	40 000 ~ 42 000	
			硫化钠	13 890	
			碳酸钠	4 350 ~ 5 250	
重氮废水	暗黄色	1.5 ~ 1.7	硝基化合物	2 500 ~ 3 500	70
			盐酸	3 500 ~ 4 500	
			氯化钠	14 000 ~ 16 000	
			亚硝酸钠	少量	
洗涤废水	橙黄色	5.0 ~ 6.0	溶解的硝基化合物	1 000	20
冲洗废水	浅橙黄色	7.0	—	—	100
总废水	暗红色	7.7	—	—	200 ~ 250

1.1.2 试剂和仪器

质量百分数为 30.0% 的 H₂O₂ 溶液;质量分数为 30.0% 的 Fe₂(SO₄)₃ 溶液;H₂SO₄ 溶液;NaOH 溶液;饱和石灰水溶液等(试剂都是分析纯配制)。

PHS—3CA 酸度计;石墨电极电解池;恒温振荡器;COD 恒温加热仪;JWD—2 直流稳压电源;过滤装置等。

1.1.3 水质分析方法及标准

COD:重铬酸盐法,GB11914-89;BOD₅:稀释与接种法,HJ505-2009;色度:稀释倍数法,GB11903-89;pH 值:PHS—3CA 酸度计;硝基酚:气相色谱法,GB/T5750.8-2006;硫化物:N,N-二乙基对苯二胺分光光度法/碘量法,GB/T5750.5-2006;亚甲基蓝分光光度法,GB/T16489-1996。

1.2 实验方法

1.2.1 实验过程

根据污水的实际情况,设计了以下污水处理工艺流程:将 DDNP 酸性废水(包括洗涤废水与地面

冲洗废水)送入消爆池,在搅拌的情况下,加入氢氧化钠溶液。将消爆处理后的废水送入污水调节池与事先倒入的碱性废水缓慢混合。用硫酸调节酸度,过滤。分离后的废水进入电解池,池内加入质量分数为 30% 的过氧化氢溶液,用石墨作电极,在 10 V 左右的直流电源下电解。将电解后的废水送入混凝池,用饱和石灰水调至 pH 值,混凝后,过滤。过滤后的废水流入氧化池,用硫酸调节废水的 pH 值,再加入质量分数为 30.0% 的过氧化氢溶液和质量分数为 30.0% 的硫酸铁溶液,充分氧化后,过滤。经上述处理后的废水进入中和池,用氢氧化钠溶液中和至 pH 值 7.0 ~ 8.0,再过滤。其沉淀氢氧化铁与氢氧化亚铁送入到氧化池进行循环利用即可。处理后的水体测定其 COD。

1.2.2 计算公式

COD 的去除率(x)计算公式如下:

$$x = \frac{\text{COD}_0 - \text{COD}}{\text{COD}_0} \times 100\%$$

式中, COD_0 和 COD 分别为反应容器进口和出口水样的化学需要量值, 单位为 mg/L 。

2 废水处理原理

2.1 废水消爆原理

在 DDNP 酸性废水(包括洗涤废水与地面冲洗废水)中加入 NaOH 溶液至 pH 值 $12.0 \sim 13.0$, 这样既可以有效破坏重氮基团, 使其转化为硝基酚钠化合物, 又可以节省消爆时间。

2.2 废水酸化原理

消爆处理后的废水倒入碱性废水中得到的混合废水, 加入 H_2SO_4 。通过酸化处理, 使硝基酚(包括苦味酸)、苦胺酸等物质的溶解度发生变化, 促使其析出。同时, 由 Na_2S 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 NaNO_2 等产生的 H_2S 、 SO_2 、 NO_2 、 NO 可以通过 NaOH 溶液吸收, 单质硫可以通过过滤除去。 pH 值一般选择 $2.0 \sim 3.0$, 一方面可以有效地降低硝基酚等物质的溶解度; 另一方面, 为下一步的电解处理创造良好的条件。

2.3 电解法原理

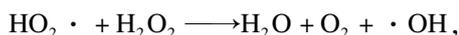
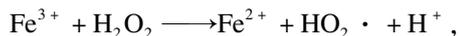
经过初步处理后的混合废水进入电解池的阴极区, 硝基化合物被还原成氨基化合物, 然后再经阳极区进行氧化, 使其分解成简单而稳定的无机盐。另一方面, 加入的 H_2O_2 在阴极区得到电子产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基具有高度的化学反应活性 ($\text{H}_2\text{O}_2 + e \longrightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$), 从而引发自由基链反应, 加快有机物和还原性物质的氧化。

2.4 混凝法原理

由于废水中含有 SO_4^{2-} , 选用饱和的石灰水作絮凝剂, 至 pH 值 $8.0 \sim 9.0$, 混凝时间为 2 h 左右即可。此时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaSO_4 有絮凝作用, 能将废水中微小颗粒及有机物吸附沉降下来, 从而进一步降低废水中的 COD 和色度。

2.5 氧化反应原理

本研究采用 H_2O_2 与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 试剂进行氧化, 调 pH 值 3.0 , 反应如下:



反应中产生的 O_2 和 $\cdot\text{OH}$, 可以将有机物最终氧化成 CO_2 和 H_2O 。

2.6 中和原理

经上述步骤处理后的废水进入中和池, 用 NaOH 溶液中和, 其沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 可以加入到氧化池进行循环利用, 处理后的水体即可达标排放。中和的 pH 值达到 $7.0 \sim 8.0$ 即可, 这样

既可以使 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 充分沉淀出来, 又可满足工业水的水质排放标准。

3 结果与讨论

在整个实验过程中, 影响实验效果好坏、决定实验成本的关键因素在于电解过程和氧化过程中相应药剂的投加量和投加比例以及 pH 值控制。

3.1 电解时间和 H_2O_2 的加入量对 COD 去除率的影响

考虑到混合废水的导电性能, 本实验选择在 10 V 左右的直流电源下电解为宜。

实验中采用 1 kg 混合废水中, 分别投加 1.5 g 、 2.0 g 、 2.5 g 、 3.0 g 、 3.5 g 质量为 30.0% 的 H_2O_2 溶液, 用石墨作电极, 在 10 V 左右的直流电源下分别电解 3 h 、 4 h 、 5 h , 过滤, 测定其 COD 值。实验结果如图 1 所示。

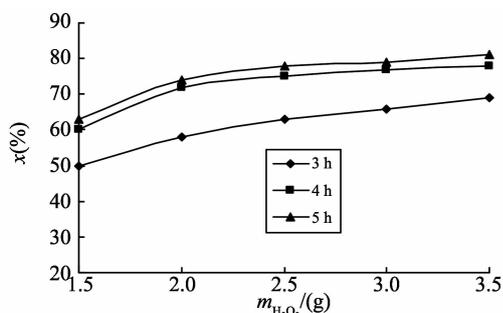


图 1 H_2O_2 投加量对 COD 去除率的影响

Fig. 1 Influence of the hydrogen peroxide solution additions on the removal rate of COD in the wastewater

由图 1 可知, $m(\text{废水}):m(\text{过氧化氢}) = 1000.0:2.5$, 用石墨作电极, 在 10 V 左右的直流电源下电解混合废水, 随着时间的增加, 其废水 COD 的去除率也随之增大。可能的原因是, 增加电解时间, 其反应比较充分, 废水中的有机物去除率高。另一方面, H_2O_2 的量太少, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基少, 有机物氧化速率慢; 投入 H_2O_2 的量太多, 过量的 H_2O_2 会与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 H_2O 和 O_2 。同时, 在电解初期, 废水中的有机物和 H_2O_2 的浓度都很高, 有利于反应的进行。当反应达到一定时间后, 随着反应的消耗, 有机物和 H_2O_2 的浓度降低, 导致反应速率快速下降。因此, 从经济和效果方面考虑, 确定最终反应时间为 4 h 。

3.2 氧化反应过程中条件的选择对 COD 去除率的影响

3.2.1 H_2O_2 与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的投加质量比例对 COD 去除率的影响

实验中采用 1 kg 废水中, 投加质量分数为

30.0% 的 H_2O_2 溶液 3.0 g, 调节 pH 值至 3.0, 分别投加质量分数为 30.0% 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 0.5 g、1.0 g、1.5 g、2.0 g、2.5 g, 置于恒温振荡器上搅拌 10 h, 过滤。测定其 COD 值。实验结果如图 2 所示。

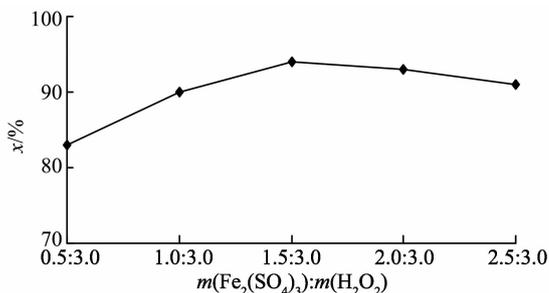
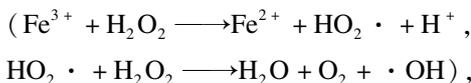


图2 H_2O_2 与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的质量比对 COD 去除率的影响

Fig. 2 Influence of the mass ratio between the hydrogen peroxide solution and ferric sulfate solution on the removal rate of COD in the wastewater

由图 2 可知, H_2O_2 与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的质量比例对 COD 去除率有一定的影响。在质量分数为 30.0% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的投加量为 1.5 g 时, 效果最佳。其原因是 Fe^{3+} 是催化产生自由基的必要条件



在无 Fe^{3+} 的条件下, H_2O_2 难以分解产生自由基。当 Fe^{3+} 的浓度过低时, 生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基的速率和量都很小, 降解过程受到限制; 而当 Fe^{3+} 的浓度过高时, 其在氧化 H_2O_2 的同时自身产生的 Fe^{2+} 又会促使 H_2O_2 分解成 H_2O 和 O_2 ($2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Fe}^{2+}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$), 不利于 $\cdot\text{OH}$ 自由基的生成和有机物的氧化降解。

3. 2. 2 H_2O_2 与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的投加量对 COD 去除率的影响

在确定 $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$ 最佳比例的情况下, 讨论 H_2O_2 与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的投加量对 COD 去除率的影响。在 1 kg 废水中, 分别按质量分数 30.0% H_2O_2 溶液 3.0 g、质量分数 30.0% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 1.5 g 的 0.5、1.0、1.5、2.0 倍投加进行实验, 调节 pH 值至 3.0, 置于恒温振荡器上搅拌 10 h, 过滤。测定其 COD 值。结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 按 H_2O_2 与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的一定质量比例投加, 随着试剂投加量的增加, COD 去除率不断增大。当试剂的投加量增加到一定程度后, 再增加其投加量, COD 去除率基本保持不变, 这主要是因为随着 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 H_2O_2 浓度的增加, 生成

$\cdot\text{OH}$ 自由基的速率和量都相应增加。投加量超过一定程度后, 过量的 H_2O_2 会与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 H_2O 和 O_2 ; 另一方面, Fe^{3+} 的浓度过高, 反应产生的 Fe^{2+} 也会促使 H_2O_2 分解成 H_2O 和 O_2 。因而无助于 $\cdot\text{OH}$ 自由基的速率和量的增加。

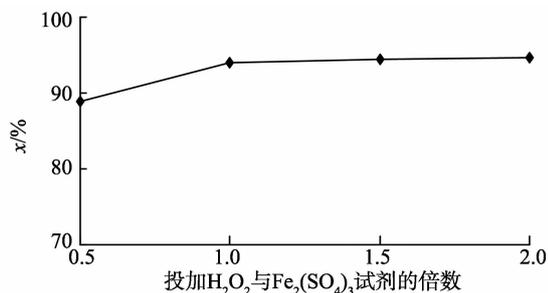


图3 H_2O_2 与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 试剂投加量对 COD 去除率的影响

Fig. 3 Influence of the adding dosages of both the hydrogen peroxide solution and ferric sulfate solution on the removal rate of COD in the wastewater

3. 2. 3 pH 值对 COD 去除率的影响

在 1 kg 废水中, 加入质量分数为 30.0% 的 H_2O_2 溶液 3.0 g、质量分数为 30.0% 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 1.5 g, 加入 H_2SO_4 调节 pH 值至 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0, 分别进行实验, 置于恒温振荡器上搅拌 10 h, 过滤。测定其 COD 值。结果如图 4 所示。

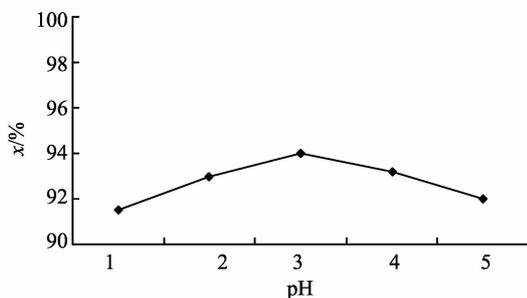


图4 pH 对 COD 去除率的影响

Fig. 4 Influence of pH on the removal rate of COD in the wastewater

由图 4 可知, 在 pH 值为 3.0 时, COD 去除率较高; pH 值较低和较高时, COD 去除率下降, 这主要是因为 Fe^{3+} 的催化影响作用下, H_2O_2 分解为 $\cdot\text{OH}$ 的速率和量与 pH 值有关。当 pH 值较低时, H^+ 浓度较高, 对反应有抑制作用; 当 pH 值较高时, 会使 H_2O_2 无效分解, 降低催化氧化效率。

4 结论

4. 1 二硝基重氮酚工业废水的处理效果

处理 1 000 kg 废水的最佳实验条件如下: 在对 DDNP 酸性废水 (包括洗涤废水与地面冲洗废水)

进行消爆的预处理后,送入污水调节池与事先倒入的碱性废水缓慢混合,用 H_2SO_4 调节废水 pH 值 2.0 ~ 3.0 进行酸化处理、过滤。分离后的废水进入电解池,加入质量分数为 30.0% 的 H_2O_2 溶液 2.5 g,用石墨作电极,在 10 V 直流电源下电解 4 h 左右。将电解后的废水用饱和的石灰水调至 pH 值 8.0 ~ 9.0,混凝 2 h,过滤。然后将废水送入氧化池,加入质量分数为 30.0% 的 H_2O_2 溶液 3.0 g、质量分数为 30.0% 的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液 1.5 g,调节至 pH 值 3.0 氧化 10 h,过滤。中和废水至 pH 值 7.0 ~ 8.0,再过滤。其沉 $Fe(OH)_2$ 与 $Fe(OH)_3$ 送入到氧化池进行循环利用即可。经测定,处理后的废水中 COD 去除率高达 93.0% 以上,各项指标均达到国家规定的排放标准^[26](见表 2)。

表 3 二硝基重氮酚工业废水处理的成本核算
Table 3 The cost of diazodinitrophenol industrial wastewater treatment

序号	工序名称	品名	单价	每吨废水用量	成本总计/元
1	消爆	NaOH	2 600.00 元/T	400 g	1.04
2	酸化	98% H_2SO_4	1 500.00 元/T	850 g	1.27
3	电解	Power	0.60 元/kW·h	15 kW·h	9.00
		30% H_2O_2	1 050.00 元/T	2 500 g	2.63
4	混凝	CaO	350.00 元/T	500 g	0.18
5	氧化	98% H_2SO_4	1 500.00 元/T	150 g	0.23
		30% H_2O_2	1 050.00 元/T	3 000 g	3.15
		$Fe_2(SO_4)_3$	1 500.00 元/T	450 g	0.68
6	中和	NaOH	2 600.00 元/T	100 g	0.26
7		其他费用			1.60

日处理费用: $20.00 \text{ 元/m}^3 \times 8 \text{ m}^3 = 160 \text{ 元}$,即每年运行费用 4.80 万元(以 300 天计)。

综上所述,本研究提出的这种二硝基重氮酚工业废水的综合处理方法,其废水治理具有如下优点:

① 工艺可靠,工程投资省,运行费用低(废水处理的费用为 20.00 元/m^3);② 有效去除了 COD、BOD、色度、硝基酚类和硫化物,消除了有毒、有害物质对环境无二次污染;③ 安全性高,操作方便,劳动强度低;④ 本研究涉及的是一种二硝基重氮酚工业废水处理方法,对于其他含有硝基酚的工业废水处理也同样适用。目前,全国有数十家二硝基重氮酚工业生产的企业,推广后可以获得较好的环境效益、经济效益和社会效益。

参考文献:

[1] 赵艺峰,刘夜月,茹增祺,等. DDNP 酸性废水的廉价处理方法[J]. 爆破器材,1996,25(3):13-15.
ZHAO Yifeng, LIU Yeyue, RU Zengqi, et al. A cheap treatment method acidic wastewater from DDNP[J]. Ex-

表 2 处理后废水的分析结果
Table 2 The analysis results of the treated wastewater

污染物指标	兵器工业水污染物 排放标准火工药剂 (GB14470.2—2002)	实测值
pH	6.0 ~ 9.0	8.0
$COD_{Cr}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	≤ 150	148
$BOD_5/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	≤ 40	33.56
色度(稀释倍数)	≤ 120	6.5
硝基酚类(以苦味酸计) 质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	≤ 3.0	2.8
硫化物(以 S^{2-} 计) 质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	≤ 1.0	—

4.2 二硝基重氮酚工业废水的运行费用

处理 1 000 kg 二硝基重氮酚工业废水(酸性废水与碱性废水质量分数各为 50%)的成本计算见表 3。

plosive Materials, 1996, 25(3):13-15.

[2] 张学才,陈寿兵,曹怀新,等. 微电解法处理二硝基重氮酚工业废水[J]. 精细化工, 2003, 20(2):94-97.
ZHANG Xuecai, CHEN Shoubing, CAO Huaixin, et al. Micro electrolytic treatment of wastewater from diazodinitrophenol production[J]. Fine Chemicals, 2003, 20(2):94-97.

[3] 陈寿兵,段日雄,张学才. Fenton 试剂处理二硝基重氮酚工业废水的研究[J]. 安徽理工大学学报:自然科学版, 2003, 23(1):50-53;67.
CHEN Shoubing, DUAN Rixiong, ZHANG Xuecai. Study on fenton reagent treating wastewater from diazodinitrophenol production[J]. Journal of Anhui University of Science and Technology: Natural Science, 2003, 23(1):50-53;67.

[4] 张天尧,丁小青,张铭强,等. 重氮二硝基酚作业工人健康监护结果分析[J]. 中国职业医学,2002,29(6):42.
ZHANG Tianyao, DING Xiaoqing, ZHANG Mingqiang, et al. Analysis on the health surveillance results of diazodinitrophenol job workers[J]. China Occupational Medicine, 2002, 29(6):42.

- [5] 宋晓敏,王惠娥,李广学,等. 铁屑-粉煤灰微电解法处理 DDNP 废水[J]. 爆破器材,2005,34(4):36-38.
SONG Xiaomin, WANG Huie, LI Guangxue, et al. Study on treatment of DDNP wastewater using iron chips-flyash microelectrolysis[J]. Explosive Materials, 2005, 34(4):36-38.
- [6] 殷亘令,李庆云. 从一起爆炸事故看 DDNP 生产设备的安全问题[J]. 爆破器材,2000,29(2):28-30.
YIN Genling, LI Qingyun. The safety analysis of an explosion accident from the equipment used in the production of DDNP[J]. Explosive Materials, 2000, 29(2):28-30.
- [7] 李志刚,孟震,吴运生. 活性炭吸附法处理重氮废水[J]. 煤矿环境保护,2000,14(5):44-45.
LI Zhigang, MENG Zhen, WU Yunsheng. Study on adsorption treatment of diazo wastewater by activated carbon[J]. Coal Mine Environmental Protection, 2000, 14(5):44-45.
- [8] 李天良,郭晓滨,李渊园,等. XDA-1 型吸附树脂处理 DDNP 生产废水的研究[J]. 化学与生物工程,2008,25(5):62-65.
LI Tianliang, GUO Xiaobin, LI Yuanyuan, et al. Study on treatment of DDNP production wastewater by XDA-1 adsorption resin[J]. Chemistry & Bioengineering, 2008, 25(5):62-65.
- [9] 林立君,贺君. 絮凝-微电解法处理 DDNP 废水实验研究[J]. 爆破器材,2010,39(2):38-40.
LIN Lijun, HE Jun. Study on the treatment of DDNP wastewater by flocculation-microelectrolysis[J]. Explosive Materials, 2010, 39(2):38-40.
- [10] 艾海男,何强,刘立恒,等. Fe/C 内电解法处理二硝基重氮酚废水实验研究[J]. 环境工程学报,2010,4(8):1739-1742.
AI Hainan, HE Qiang, LIU Liheng, et al. Experimental study on treatment of diazodinitrophenol wastewater by iron-carbon internal electrolysis[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(8):1739-1742.
- [11] 梁培煜,马艳然,孙汉文. 电化学法处理二硝基重氮酚废水的研究[J]. 河北师范大学学报:自然科学版,2002,26(3):283-285.
LIANG Peiyu, MA Yanran, SUN Hanwen. Study on the electrochemical method for treatment of DDNP wastewater[J]. Journal of Hebei Normal University: Natural Science Edition, 2002, 26(3):283-285.
- [12] STEVEN D AUST. Degradation of environmental pollutants by phanerochaete chrysosporium[J]. Microbial Ecology, 1990, 20(1):197-209.
- [13] 李丽,张学才,徐美红,等. 白腐真菌处理二硝基重氮酚废水工艺条件的研究[J]. 爆破器材,2005,34(1):29-33.
LI Li, ZHANG Xuecai, XU Meihong, et al. The study on the technical parameters of the white rotfungi in treating the diazodinitrophenol production wastewater[J]. Explosive Materials, 2005, 34(1):29-33.
- [14] 李丽,张学才,徐美红. 白腐真菌-泥炭在处理二硝基重氮酚废水中的应用[J]. 爆破器材,2006,35(4):16-18.
LI Li, ZHANG Xuecai, XU Meihong. Application of white-rot fungus-peat in degrading diazodinitrophenol production wastewater[J]. Explosive Materials, 2006, 35(4):16-18.
- [15] 李丽,张学才. 白腐真菌处理二硝基重氮酚工业废水的研究[J]. 安徽理工大学学报:自然科学版,2007,27(1):39-42.
LI Li, ZHANG Xuecai. The study on the white rot fungus in treating the wastewater from diazodinitrophenol production[J]. Journal of Anhui University of Science and Technology: Natural Science, 2007, 27(1):39-42.
- [16] 林凡聪. 白腐真菌的固定化及其处理 DDNP 生产废水的研究[D]. 太原:中北大学,2010.
LIN Fancong. Study on the Immobilization and application of white-rot fungi in diazodinitrophenol wastewater treatment[D]. Taiyuan: North University of China, 2010.
- [17] 刘国伟,符九龙. 重氮废水的锅炉燃烧处理[J]. 煤矿环境保护,1997,11(4):28-29.
LIU Guowei, FU Jiulong. Treatment on the diazo wastewater boiler combustion[J]. Coal Mine Environmental Protection, 1997, 11(4):28-29.
- [18] 徐文贤. 锅炉蒸发法在 DDNP 废水处理上的应用[J]. 福建环境,2001,18(5):27-29.
XU Wenxian. Application of the boiler vaporization process in DDNP wastewater treatment[J]. Fujian Environment, 2001, 18(5):27-29.
- [19] 张爱青. 减压蒸馏法处理化工厂二硝基重氮酚(DDNP)废水[J]. 煤矿环境保护,2002,16(5):36-38.
ZHANG Aiqing. Treating DDNP wastewater from chemical works by underpressure distillation method[J]. Coal Mine Environmental Protection, 2002, 16(5):36-38.
- [20] 倪丽,郭晓滨,金菁. 絮凝沉淀-臭氧氧化法处理 DDNP 生产废水[J]. 科技信息,2009,25(1):58-59.
NI Li, GUO Xiaobin, JIN Jing. Treatment of DDNP produce wastewater by flocculation sedimentation & ozone oxidation method[J]. Science & Technology Information, 2009, 25(1):58-59.
- [21] 孙杰,杨再鹏,刘正. 超临界水氧化技术发展现状及展望[J]. 化工环保,2005,25(1):33-36.
SUN Jie, YANG Zaipeng, LIU Zheng. Present situation and prospects of supercritical water oxidation process

- [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2005, 25(1):33-36.
- [22] 孟兆龙,刘玉存,柴涛. 超临界水氧化处理 DDNP 废水的动力学研究[J]. 火炸药学报,2007,30(5):77-80.
MENG Zhaolong, LIU Yucun, CHAI Tao. Study on oxidation kinetics of DDNP in supercritical water [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2007, 30(5):77-80.
- [23] 孟兆龙. 超临界水氧化处理 DDNP 废水研究[D]. 太原:中北大学,2008.
MENG Zhaolong. Study on degradation of DDNP wastewater with supercritical water oxidation [D]. Taiyuan: North University of China, 2008.
- [24] 杨宗伟,刘玉存. 超临界水氧化法处理 DDNP 废水研究[J]. 山西化工,2008,28(4):56-57;66.
YANG Zongwei, LIU Yucun. Study on treatment of DDNP wastewater with supercritical water oxidation[J]. Shanxi Chemical Industry, 2008, 28(4):56-57;66.
- [25] 饶敏,汤谷平,柳和生,等. 二硝基重氮酚工业废水处理方法:中国:CN102020382B[P]. 2012. 07. 25.
RAO Min, TANG Guping, LIU Hesheng, et al. The method of diazodinitrophenol industrial wastewater treatment[P]. China: CN102020382B, 2012. 7. 25.
- [26] 国家环境保护总局科技标准司. GB14470. 2—2002,兵器工业水污染物排放标准·火工药剂[S]//北京:中国标准出版社,2003.

(编辑:胡春霞)

(上接第 92 页)

- [17] 周玉新,周志芳,孙其国. 岩体结构面产状的综合模糊聚类分析[J]. 岩石力学与工程学报, 2005, 24(13):2283-2287.
ZHOU Yuxin, ZHOU Zhifang, SUN Qiguo. Synthetical fuzzy clustering analysis for joint's occurrence of rock mass[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2005, 24(13):2283-2287.
- [18] 冯羽,马凤山,巩城城,等. 节理岩体结构面优势产状确定方法研究[J]. 工程地质学报, 2011, 19(6): 887-892.
FENGYu, MA Fengshan, GONG Chengcheng, et al. Data analysis method for optimized and dominant orientations of joints in rock mass[J]. Journal of Engineering Geology, 2011, 19(6):887-892.
- [19] 范留明,黄润秋. 岩体结构面连通率估计的概率模型及其工程应用[J]. 岩石力学与工程学报, 2003, 22(5): 723-727.
FAN Liuming, HUANG Runqiu. Probability model for estimating connectivity rate of discontinuities and its engineering application [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2003, 22(5):723-727.
- [20] 张发明,汪小刚,贾志欣,等. 三维结构面连通率的随机模拟计算[J]. 岩石力学与工程学报,2004, 23(9): 1486-1490.
ZHANG Faming, WANG Xiaogang, JIA Zhixin, et al. 3D joint persistence calculation through random simulation[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2004, 23(9):1486-1490.

(编辑:孙培芹)