

二步法腈纶废水有机污染物生物降解性实验研究

张亚雷, 赵建夫, 顾国维

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 二步法腈纶废水中含有大量的有机污染物, 包括腈类、酚类、烷烃类、酰胺类、表面活性剂及其它芳香族物质等, 因此, 对其中有机污染物的生物降解性进行了实验处理研究, 实验对二步法腈纶废水进行了混凝沉淀预处理、A/O 生物膜法处理, 分析了有机物变化情况, 同时也分析了有机污染物在处理工艺过程中的降解及反应机理。

关键词: 腈纶废水; 有机污染物; 生物降解性

中图分类号: X 131. 2

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 374X(2001)07 - 0832 - 06

Practical Biodegradability of the Organic Pollutants in Acrylic Fiber Wastewater of Two - processes Technology

ZHANG Ya - lei, ZHAO Jian - fu, GU Guo - wei

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The main pollutants in the acrylic fiber wastewater of two - processes technology include - nitrile, - phenol, - alkane and so on. Based on the research of the theoretical biodegradability of the main pollutants in the acrylic fiber wastewater, this paper researches the biodegradation of organic pollutants during coagulation - sedimentation pretreatment and A/O biofilm process through the practical technology experiment and discusses the correlative mechanism of the technology.

Key words: acrylic fiber wastewater; organic pollutants; biodegradability

为了深入了解二步法腈纶废水有机污染物理论生物降解性在实际生物处理过程中的表征, 分析腈纶废水中的有机化合物在各处理过程中的变化情况、迁移转化规律及降解机理, 作者对二步法腈纶废水混凝沉淀预处理前后^[1, 2]、A/O 生物膜法处理前后的有机物变化情况^[1, 3]、有机污染物在处理工艺过程中的降解及机理进行了研究。

1 腈纶废水有机化合物的降解

当各阶段反应均达到稳定状态后, 分别取进出水进行色谱/质谱分析, 具体方法及技术路线见文献[1]。分析数据采用 HP 定量软件自动积分检索处理。废水中所含的主要生产原料有机物丙烯腈、乙硫醇、丙硫醇、丙烯酸甲酯、甲基丙烯磺酸钠, 因前四者为挥发性有机物, 后者须作衍生化处理测定, 故单独列出这五种化合物经各级处理后的变化情况。

表 1~表 6 分别为混凝沉淀 - A/O 生物膜工艺各处理阶段的主要有机物的降解情况。表 7、8 综合列出了二步法腈纶废水经混凝沉淀 - A/O 生物膜法处理的有机物总的降解率情况。表 3~表 6 中每段的去除率均以

收稿日期: 2000 - 10 - 23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50008011)

作者简介: 张亚雷(1971 -), 男, 江苏淮安人, 讲师, 工学博士。

该段进水质量浓度为基础进行计算,计算方法为:缺氧段去除率 = (缺氧进水物质质量浓度 - 缺氧出水物质质量浓度)/ 缺氧进水物质质量浓度;缺氧段进水物质质量浓度 = (混凝沉淀出水物质质量浓度 - 好氧出水物质质量浓度 ×回流比)/ (回流比 + 1);好氧段去除率 = (缺氧出水物质质量浓度 - 好氧出水物质质量浓度)/ 缺氧出水物质质量浓度.

表 1 二步法腈纶废水混凝沉淀预处理的有机物变化情况

Tab.1 Organic pollutants transformation during coagulation - sedimentation pretreatment

序号	进水中有机物 (ρ (TOC) = 175 mg L ⁻¹)	w (进水中各有机物) / %	w (出水中各有机物) / % (ρ (TOC) = 124 mg L ⁻¹)	物质去除率/ %
1	丁二腈	23.01	30.39	6.4
2	戊腈	4.57	5.78	10.4
3	己腈	2.90	2.51	38.5
4	$\beta\beta'$ - 亚氨基二丙腈	3.40	4.68	12.9
5	N,N- 二甲基乙酰胺	4.76	3.95	41.2
6	硫代邻氨基苯酚	6.28	7.96	27.6
7	2,6- 二(1,1- 二甲基乙基)酚	27.32	19.53	49.3
8	苯甲酸苄酯	4.43	4.19	33.1
9	邻二甲苯	1.74	1.66	32.4
10	2,2'- 二巯基乙醇	6.12	7.93	8.2
11	2,4- 二甲基庚烷	1.49	1.33	36.8
12	2,2,5- 三甲基己烷	0.80	0.63	43.8
13	2,2,3,4- 四甲基戊烷	1.07	0.77	49.2
14	正十二烷	0.68	0.35	63.7
15	4- 甲基十一烷	1.45	1.42	30.7
16	2,2,4,6,6- 五甲基庚烷	0.76	0.50	52.9
17	正十三烷	0.81	0.46	59.6
18	2,5- 二甲基十一烷	0.84	0.46	61.5
19	2,2,6- 三甲基癸烷	1.21	0.90	47.4
20	2,2,8- 三甲基癸烷	0.85	0.67	44.1
21	4- 乙基- 2,2,6,6- 四甲基庚烷	1.50	0.93	56.1
22	正十五烷	0.52	0.39	46.9
23	2,6,10- 三甲基十二烷	0.69	0.41	58.3
24	2,6,11- 三甲基十二烷	0.48	0.33	51.7
25	2,7,10- 三甲基十二烷	0.54	0.30	60.5
26	正十六烷	1.78	1.57	37.4
合 计		100	100	

表 1、2 表明,废水经混凝沉淀预处理后,长链及侧链烷烃均表现出较高的去除率,多在 50 %以上;N,N- 二甲基乙酰胺、硫代邻氨基苯酚、邻二甲苯、2,6- (1,1- 二甲基乙基)酚及苯甲酸苄酯等也有 30 %以上的去除率;有机腈类、2,2'- 二巯基乙醇、硫醇、丙烯酸甲酯、甲基丙烯磺酸钠等均有一定的去除;有机物的总量减少较多,尤其是对难降解类的 2,6- 二(1,1- 二甲基乙基)酚、侧链烷烃、N,N- 二甲基乙酰胺等化合物均有较好的去除效果.表明混凝沉淀预处理是有效而经济的方法,可为后续工艺创造良好的操作条件,改善废水生物处理困难问题,提高出水水质.

表 3、4 表明,废水经缺氧段后,有机腈类、2,2'- 二巯基乙醇、乙硫醇、丙硫醇、丙烯酸甲酯、甲基丙烯磺酸钠等降解率较高,多在 60 %以上;硫代邻氨基苯酚、正十二烷、正十三烷、正十五烷、正十六烷、4- 甲基十一烷、2,5- 二甲基十一烷、邻二甲苯、2,6- 二(1,1- 二甲基乙基)酚、N,N- 二甲基乙酰胺及苯甲酸苄酯等有少量降解,降解率在 30 %以下;其它侧链烷烃基本无降解.上述有机物在降解、转化的同时产生了一些中间产物,如丙烯酰胺、丁二酸、苯甲醇、癸烷二酸、丙酸、丙烯酸、苯甲酸等,说明在反硝化条件下,

表 2 二步法腈纶废水混凝沉淀预处理的主要原料有机物变化情况

Tab.2 Main raw material pollutants transformation during coagulation - sedimentation pretreatment

序号	名 称	ρ 进水/ (mg L ⁻¹)	ρ 出水/ (mg L ⁻¹)	去除率/ %
1	丙烯腈	19.7	12.8	35.0
2	丙硫醇	4.4	1.94	55.9
3	乙硫醇	8.8	3.42	61.1
4	丙烯酸甲酯	5.3	3.95	25.5
5	甲基丙烯磺酸钠	2.0	1.59	20.5

经混凝沉淀预处理的腈纶废水中的有机组分大部分都可以被反硝化菌利用.有研究表明,在有硝态氮存在时,有些在好氧或厌氧条件下不能降解的有机物可得到降解,可见缺氧段对于有机物的降解起着十分重要的作用.

表 3 二步法腈纶废水混凝 - A/O 工艺缺氧段的有机物变化情况

Tab.3 Organic pollutants transformation during anoxic process of A/O technology

序号	缺氧进水中有机物	各有机物中相当的 $\rho(\text{TOC})/(\text{mg L}^{-1})$	缺氧出水中有机物 $(\rho(\text{TOC}) = 44 \text{ mg L}^{-1})$	w(出水中各有机物)/ %	物质去除率/ %
1	丁二腈	9.42	丁二腈	2.11	90.14
2	戊腈	1.79	戊腈	0.63	84.51
3	己腈	0.78	己腈	0.55	68.97
4	$\beta\beta'$ -亚氨基二丙腈	1.45	$\beta\beta'$ -亚氨基二丙腈	1.53	53.57
5	N,N-二甲基乙酰胺	3.00	N,N-二甲基乙酰胺	6.66	2.37
6	硫代邻氨基苯酚	2.47	硫代邻氨基苯酚	3.92	30.17
7	2,6-二(1,1-二甲基乙基)酚	18.06	2,6-二(1,1-二甲基乙基)酚	40.32	1.77
8	苯甲酸苄酯	3.39	苯甲酸苄酯	7.21	6.49
9	邻二甲苯	0.51	邻二甲苯	0.93	19.76
10	2,2-二硫基乙醇	2.46	2,2-二硫基乙醇	0	100
11	2,4-二甲基庚烷	1.23	2,4-二甲基庚烷	2.75	1.63
12	2,2,5-三甲基己烷	0.78	2,2,5-三甲基己烷	1.85	+
13	2,2,3,4-四甲基戊烷	0.95	2,2,3,4-四甲基戊烷	2.22	+
14	正十二烷	0.27	正十二烷	0.59	3.76
15	4-甲基十一烷	1.54	4-甲基十一烷	3.48	0.65
16	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	0.62	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	1.44	+
17	正十三烷	0.45	正十三烷	0.96	6.50
18	2,5-二甲基十一烷	0.48	2,5-二甲基十一烷	1.10	+
19	2,2,6-三甲基癸烷	1.12	2,2,6-三甲基癸烷	2.57	+
20	2,2,8-三甲基癸烷	0.83	2,2,8-三甲基癸烷	1.92	+
21	4-乙基-2,2,6,6-四甲基庚烷	1.15	4-乙基-2,2,6,6-四甲基庚烷	2.65	+
22	正十五烷	0.36	正十五烷	0.79	3.06
23	2,6,10-三甲基十二烷	0.51	2,6,10-三甲基十二烷	1.18	+
24	2,6,11-三甲基十二烷	0.40	2,6,11-三甲基十二烷	1.94	+
25	2,7,10-三甲基十二烷	0.37	2,7,10-三甲基十二烷	0.87	+
26	正十六烷	0.83	正十六烷	1.62	14.12
27			丙烯酸	1.54	#
28			丙烯酰胺	1.21	#
29			苯甲醇	0.74	#
30			丁二酸	2.65	#
31			丙酸	1.07	#
32			癸烷二酸	0.67	#
33			苯甲酸	0.33	#
合 计				100	

注:“+”表示质量浓度比例增加物质,“#”表示新增物质.

表 5、6 表明,废水经好氧段处理,缺氧段出水中所含的丙烯腈、丁二腈、戊腈、己腈 $\beta\beta'$ -亚氨基二丙腈、丙硫醇、丙烯酸甲酯、邻二甲苯、硫代邻氨基苯酚等均达到彻底去除,中间产物丙烯酰胺、丁二酸、苯甲醇、丙酸、丙烯酸、苯甲酸等亦降解完全,癸烷二酸有部分降解,3,4-二甲基邻苯二酚为新增物质.其它组

分如正十二烷、正十三烷、正十五烷、正十六烷、4-甲基十一烷、2,5-二甲基十一烷、2,6-二(1,1-二甲基乙基)酚、N,N-二甲基乙酰胺及苯甲酸苄酯等继续有所降解,但降解率较低;其它侧链烷烃:壬烷异构

表 4 二步法腈纶废水混凝 - A/O 工艺缺氧段的主要原料有机物变化情况

Tab.4 Main raw material pollutants transformation during anoxic process of A/O technology

序号	名 称	$\rho_{\text{进水}}/(\text{mg L}^{-1})$	$\rho_{\text{出水}}/(\text{mg L}^{-1})$	去除率/ %
1	丙烯腈	3.2	0.40	87.4
2	丙硫醇	0.49	0.12	75.9
3	乙硫醇	0.86	—	100
4	丙烯酸甲酯	0.99	0.16	83.6
5	甲基丙烯磺酸钠	0.40	—	100

体、十二烷异构体、十三烷异构体、十五烷异构体等仍无降解。

好氧段出水中仅 2,6 - 二(1,1 - 二甲基乙基)酚的质量分数就为 49.95 % ,其次是 N,N - 二甲基乙酰胺、苯甲酸苄酯、烷烃类,这些均表现为难降解有机物。

表 5 二步法腈纶废水混凝 - A/O 工艺好氧段的有机物变化情况

Tab. 5 Organic pollutants transformation during aerobic process of A/O technology					
序号	缺氧进水中有机物 ($\rho(\text{TOC}) = 44 \text{ mg L}^{-1}$)	各有机物中相当的 $\rho(\text{TOC}) / (\text{mg L}^{-1})$	好氧出水中有机物 ($\rho(\text{TOC}) = 34 \text{ mg L}^{-1}$)	w (出水中各有机物) / % 物质去除率 / %	
1	丁二腈	0.93	—	—	100.00
2	戊腈	0.28	—	—	100.00
3	己腈	0.24	—	—	100.00
4	$\beta\beta'$ - 亚氨基二丙腈	0.67	—	—	100.00
5	N,N - 二甲基乙酰胺	2.93	N,N - 二甲基乙酰胺	7.83	9.14
6	硫代邻氨基苯酚	1.72	—	—	100.00
7	2,6 - 二(1,1 - 二甲基乙基)酚	17.74	2,6 - 二(1,1 - 二甲基乙基)酚	49.95	4.27
8	苯甲酸苄酯	3.17	苯甲酸苄酯	7.21	21.28
9	邻二甲苯	0.41	—	—	100.00
10	2,4 - 二甲基庚烷	1.21	2,4 - 二甲基庚烷	3.20	10.08
11	2,2,5 - 三甲基己烷	0.81	2,2,5 - 三甲基己烷	2.51	+
12	2,2,3,4 - 四甲基戊烷	0.98	2,2,3,4 - 四甲基戊烷	2.92	+
13	正十二烷	0.26	正十二烷	0.61	20.23
14	4 - 甲基十一烷	1.53	4 - 甲基十一烷	4.27	5.11
15	2,2,4,6,6 - 五甲基庚烷	0.63	2,2,4,6,6 - 五甲基庚烷	1.91	+
16	正十三烷	0.43	正十三烷	1.11	12.23
17	2,5 - 二甲基十一烷	0.48	2,5 - 二甲基十一烷	1.32	6.5
18	2,2,6 - 三甲基癸烷	1.13	2,2,6 - 三甲基癸烷	3.32	+
19	2,2,8 - 三甲基癸烷	0.84	2,2,8 - 三甲基癸烷	2.52	+
20	4 - 乙基 - 2,2,6,6 - 四甲基庚烷	1.17	4 - 乙基 - 2,2,6,6 - 四甲基庚烷	3.40	+
21	正十五烷	0.35	正十五烷	0.94	8.69
22	2,6,10 - 三甲基十二烷	0.52	2,6,10 - 三甲基十二烷	1.68	+
23	2,6,11 - 三甲基十二烷	0.85	2,6,11 - 三甲基十二烷	1.98	+
24	2,7,10 - 三甲基十二烷	0.38	2,7,10 - 三甲基十二烷	0.95	+
25	正十六烷	0.71	正十六烷	1.35	35.35
26			3,4 - 二甲基邻苯二酚	0.26	#
27	丙烯酸	0.68	—	—	100.00
28	丙烯酰胺	0.53	—	—	100.00
29	苯甲醇	0.33	—	—	100.00
30	丁二酸	1.17	—	—	100.00
31	丙酸	0.44	—	—	100.00
32	癸烷二酸	0.29	癸烷二酸	0.76	10.90
33	苯甲酸	0.15	—	—	100.00
合 计		共 21 项		100	

2 废水中有机化合物的降解性能分析

2.1 生物降解性分析

综合上述试验分析研究结果,对二步法腈纶废水中的有机物在处理过程中表现出的生物降解性进行分类:①有机腈类(丙烯腈、丁二腈、戊腈、己腈 $\beta\beta'$ - 亚氨基二丙腈)易生物降解;②2'- 二巯基乙醇、硫醇(乙硫醇、丙硫醇)、硫代邻氨基苯酚、丙烯酸甲酯、甲基丙烯磺酸钠、邻二甲苯、易生物降解;③正烷烃类:正十二烷、正十三烷、正十五烷、正十六烷可生物降解;④2,6 - 二(1,1 - 二甲基乙基)酚、N,N - 二甲基乙酰胺、侧链烷烃(壬烷异构体、十二烷异构体、十三烷异构体、十五烷异构体)及苯甲酸苄酯难生物降解。

对比文献[4]中对腈纶废水中有机物的生物降解性的理论研究分析,结果有差异的有苯甲酸苄酯及 N,N - 二甲基乙酰胺,它们在试验中表现为难生物降解,而理论分析结果为可生物降解及易生物降解,其余各化合物生物降解性能的理论分析和试验情况相符。

2.2 定量结构生物降解性关系模型检验

值得指出的是,以有机物好氧生物降解性为基础构建的模型,在很大意义上对厌氧和缺氧环境下有机物的降解同样具有指导性,模型计算预测的几种化合物:硫代邻氨基苯酚、邻二甲苯、2,6-二(1,1-二甲基乙基)酚、苯甲酸苄酯,在试验厌氧预处理及A/O工艺缺氧段的降解情况同好氧段表现出的生物降解性能类似,2,6-二(1,1-二甲基乙基)酚、苯甲酸苄酯在好氧段有一定的降解,在厌氧段基本无降解;硫代邻氨基苯酚、邻二甲苯在厌氧、好氧均有降解;而缺氧段的降解性基本与好氧段一致,只是降解率的大小有差异,其中易降解的硫代邻氨基苯酚、邻二甲苯在缺氧段的去除率还高于好氧段的去除率.其它易降解化合物在这三种环境下的降解情况亦具有相似之处,结果表明易好氧降解化合物在厌氧、缺氧条件下基本也是优先降解.

表 7 二步法腈纶废水混凝沉淀 - A/O 生物膜法处理的进出水有机物变化情况

Tab.7 Organic pollutants transformation during the whole treatment process of coagulation/ sedimentation - A/O technology

序号	进水中有机物 ($\rho(\text{TOC}) = 175 \text{ mg L}^{-1}$)	w (进水中各有机物) / %	w (出水中各有机物) / % ($\rho(\text{TOC}) = 34 \text{ mg L}^{-1}$)	物质去除率 / %
1	丁二腈	23.01	—	100.00
2	戊腈	4.57	—	100.00
3	己腈	2.90	—	100.00
4	$\beta\beta'$ - 亚氨基二丙腈	3.40	—	100.00
5	N,N- 二甲乙酰胺	4.76	7.83	68.07
6	硫代邻氨基苯酚	6.28	—	100.00
7	2,6-二(1,1-二甲基乙基)酚	27.32	49.95	64.48
8	苯甲酸苄酯	4.43	7.21	68.39
9	邻二甲苯	1.74	—	100.00
10	2,2- 二硫基乙醇	6.12	—	100.00
11	2,4- 二甲基庚烷	1.49	3.20	58.24
12	2,2,5- 三甲基己烷	0.80	2.51	43.82
13	2,2,3,4- 四甲基戊烷	1.07	2.92	49.21
14	正十二烷	0.68	0.61	82.35
15	4- 甲基十一烷	1.45	4.27	42.91
16	2,2,4,6,6- 五甲基庚烷	0.76	1.91	52.92
17	正十三烷	0.81	1.11	73.24
18	2,5- 二甲基十一烷	0.84	1.32	69.39
19	2,2,6- 三甲基癸烷	1.21	3.32	47.43
20	2,2,8- 三甲基癸烷	0.85	2.52	44.14
21	4- 乙基-2,2,6,6- 四甲基庚烷	1.50	3.40	56.27
22	庚烷五烷	0.52	0.94	64.87
23	2,6,10- 三甲基十二烷	0.69	1.68	58.31
24	2,6,11- 三甲基十二烷	0.48	1.98	51.73
25	2,7,10- 三甲基十二烷	0.54	0.95	66.32
26	正十六烷	1.78	1.35	85.25
	3,4- 二甲基邻苯二酚		0.26	#
	癸烷二酸		0.76	#
	合 计	100	100	

表 8 二步法腈纶废水混凝沉淀 - A/O 生物膜法处理的进出水的主要原料有机物变化情况

Tab.8 Main raw material pollutants transformation during the whole treatment process of coagulation/ sedimentation - A/O technology

序号	名 称	$\rho_{\text{进水}} / (\text{mg L}^{-1})$	$\rho_{\text{出水}} / (\text{mg L}^{-1})$	去除率 / %
1	丙烯腈	19.7	—	100
2	丙硫醇	4.4	—	100
3	乙硫醇	8.8	—	100
4	丙烯酸甲酯	5.3	—	100
5	甲本丙烯磺酸钠	2.0	—	100

3 结论

- (1) 工艺试验的实际分析测试结果表明:理论计算分析的有机污染物的生物降解性与试验情况基本相符.
- (2) 以有机物好氧生物降解性为基础构建的模型,在很大意义上对厌氧和缺氧环境下有机物的降解同样具有一定的指导性,
- (3) 试验还显示在厌氧环境下,像烃类等高度还原的有机物,其生物降解作用需要电子受体,氧是至关重要的,所以在厌氧条件下很少发生这类物质的生物降解.
- (4) 据理论分析,N,N - 二甲基乙酰胺是胺类中较易生物降解的,但在试验过程中却表现为较难降解,这或许可归结为酶阻碍现象,但也从一个侧面反映了开放体系中有机污染物降解的复杂性.

参考文献:

[1] 张亚雷.难降解有机废水(腈纶废水)处理工艺及其污染物生物降解性能研究[D].上海:同济大学环境科学与工程学院,1999.

[2] ZHANG Ya - lei ,GU Guo - wei. Pretreatment research on the acrylic fiber wastewater of two - processes technology[A].BAO Xiao - jun , Englande Andrew J. Proceedings of IWA Specialty Confernce of Chemical and Petrochemical Industries Group [C]. Beijing : University of Petroleum Press ,2000. 237 - 244.

[3] ZHANG Ya - lei ,YANG Hai - zhen ,GU Guo - wei. Research on treatment technology of acrylic fibers wastewater & biodegradation pathway of organic pollutants [A]. Ouyang C F ,LUO Shang - lin. Proceedings of 7th Lawo Asian Waterqual [C]. Taipei : Taiwan University Press , 1999. 1169 - 1174.

[4] 张亚雷,赵建夫,顾国维.二步法腈纶废水有机污染物的理论生物降解性[J].同济大学学报,2001,29(6):715 - 719.

·下期文章摘要预报·

混合型粗集料轻混凝土的微观结构(I)

祁景玉,肖淑敏,高燕萍,巴恒静

在轻集料混凝土内,微观结构的改变,对混凝土性能的影响,目前还没有人做过系统的研究.也就是说,对于轻集料混凝土,其微观结构的具体类型、微观结构与各项理化性能之间的关系,基本上还是个空白.针对以上的具体事实,研究中采用 X 光(XRD)、电镜(SEM)、红外(IR)和差热(DTA)等探测手段,对所配高性能轻集料混凝土微观结构的具体类型及转化、微观结构与各项理化性能之间的关系,进行了全面的研究和测定.并着重提出:由于陶粒的微泵作用,陶粒颗粒的内部会形成内部水化产物,除其它影响因素之外,陶粒内部水化产物的形成,将有效地提高陶粒本身和陶粒混凝土的强度;由于界面反应,在陶粒与水泥石界面处会形成与水泥石基体相微观结构不同的 9×10^{-10} m 托勃莫来石矿物;最后对其相应的早期水化产物及其结构特点,进行了分析和论证.