

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第9期

Vol.33 No.9

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国4个WMO/GAW本底站大气CH ₄ 浓度及变化特征	方双喜,周凌晔,许林,姚波,刘立新,夏玲君,王红阳	(2917)
我国东北地区大气降水稳定同位素特征及其水汽来源	李小飞,张明军,马潜,李亚举,王圣杰,汪宝龙	(2924)
2010年广州亚运期间空气质量与污染气象条件分析	李婷苑,邓雪娇,范绍佳,吴兑,李菲,邓涛,谭浩波,蒋德海	(2932)
厦门市冬春季灰霾期间大气PM ₁₀ 中多环芳烃的污染特征及来源分析	钱冉冉,闫景明,吴水平,王新红	(2939)
气溶胶OCEC切割点确定方法改进及应用	王莉华,董华斌,闫才青,曾立民,郑玫,张延君,刘久萌,Weber R J	(2946)
松花江上游夹皮沟金矿土壤与大气汞污染特征	张刚,王宁,王媛,刘特,艾建超	(2953)
河北农居环境颗粒态汞污染特征及健康评估研究	赵亚娟,龚巍巍,栾胜基	(2960)
印刷电路板(PCB)厂挥发性有机物(VOCs)排放指示物筛选	马英歌	(2967)
烹调油烟中挥发性有机物的排放初探	何万清,田刚,聂磊,曲松,李靖,王敏燕	(2973)
生物滴滤塔降解甲苯废气长期运行生物膜相特性研究	胡俊,郑江玲,吴越新,张丽丽,陈建孟	(2979)
分期布液生物滴滤床净化H ₂ S废气性能研究	刘春敬,李坚,刘佳,彭淑婧,李超,陈英,何洪	(2987)
粉煤灰综合利用过程中汞的二次释放规律研究	孟阳,王书肖	(2993)
太湖、巢湖水体总悬浮物浓度半分析反演模型构建及其适用性评价	刘忠华,李云梅,檀静,郭宇龙,周莉,刘阁	(3000)
巢湖水质与流域农业投入的关联性研究	张燕,高翔,张洪	(3009)
巢湖十五里河水花生长区沉积物及间隙水中营养盐的基本特性	李如忠,李峰,周爱佳	(3014)
巢湖沉积物中磷蓄积时空变化及人为污染定量评价	刘恩峰,杜臣昌,羊向东,沈吉	(3024)
巢湖周边表土中有机质、全氮和全磷空间分布及其相关性	陈书琴,储昭升,胡社荣,刘俊,王长春,王曼	(3031)
丹江口水库典型入库支流氮磷动态特征研究	雷沛,张洪,单保庆	(3038)
水温分层对三峡水库香溪河库湾春季水华的影响	刘流,刘德富,肖尚斌,孔松,陈媛媛,方小凤	(3046)
平水期和丰水期殷村港污染物浓度时空变异比较研究	杨晓英,罗兴章,郑正,方淑波	(3051)
江苏西部湖泊沉积物营养盐赋存形态和释放潜力差异性分析	刘涛,胡志新,杨柳燕,肖琳,席北斗,许其功	(3057)
太湖西岸湖滨带沉积物氮磷有机质分布及评价	甘树,卢少勇,秦普丰,金相灿,焦伟,王佩	(3064)
南四湖流域种植业面源污染氮磷源解析研究	刘静,路风,杨廷钊,徐娜,王田妮	(3070)
珠江水体中有机物分布、组成及与消毒副产物生成的关系	何洪威,周达诚,王保强,梁艳红	(3076)
东江流域典型乡镇饮用水源地重金属污染健康风险评价	王若师,许秋瑾,张炯,魏群山,颜昌宙	(3083)
深圳茅洲河表层沉积物卤代多环芳烃污染研究	孙建林,倪宏刚,丁超,曾辉	(3089)
福建罗源湾潮间带沉积物重金属含量空间分布及其环境质量影响	高文华,杜永芬,王丹丹,高抒	(3097)
渤海湾大型底栖生物群落结构变化及原因探讨	蔡文倩,刘录三,乔飞,林岍璇,周娟	(3104)
地下水污染防治区划体系构建研究	王俊杰,何江涛,陆燕,刘丽雅,张小亮	(3110)
北京市平原区地下水污染防治区划不确定性分析	陆燕,何江涛,王俊杰,刘丽雅,张小亮	(3117)
川东平行岭谷区典型岩溶含水系统中NO ₃ ⁻ 的存储和运移	杨平恒,袁道先,任幼蓉,谢世友,贺秋芳,胡晓风	(3124)
改性活性炭对水中PFOS的吸附去除研究	董锡臻,石宝友,解岳,王东升	(3132)
水溶液中臭氧和溴离子的反应研究	俞潇婷,张家辉,潘循哲,张仁熙,侯惠奇	(3139)
HPSEC-UV-TOC联用技术测定有机物相对分子质量分布	张晗,董秉直	(3144)
不同有机基质诱发的水体黑臭及主要致臭物(VOCs)产生机制研究	卢信,冯紫艳,商景阁,范成新,邓建才	(3152)
不同pH下纳米铁镍颗粒对生物降解苯酚的影响	况烨,周琰,王清萍,陈祖亮	(3160)
多级微氧生物流化床预处理高浓度丙烯酸废水	李莎,郑盛之,宋玉栋,周岳溪,朱长军,刘淑玲,潘玲,蒲文晶	(3167)
三级生物膜深度处理腈纶废水生化出水的脱氮研究	徐少阳,蒋进元,周岳溪,崔俊涛,段妮妮	(3172)
改性花生壳对水中镉的动态吸附研究	龙腾,易筱筠,党志	(3177)
硫氰酸根在粒状镁铝复合氧化物上的吸附性能	王秀娟,王海增,孙宝维,韩文军	(3182)
海水生物滤器氨氮沿程转化规律模型	罗荣强,侯沙沙,沈加正,陈珠,刘鹰	(3189)
营养物质缺乏引起的好氧颗粒污泥膨胀及其恢复	张著,高大文,袁向娟,勾倩倩	(3197)
生物表面活性剂强化污泥水解的研究	易欣,罗琨,杨麒,李小明,邓伟光,张植平	(3202)
厌氧氨氧化菌的富集培养与分子鉴定	刘冬英,邱艳玲,袁宪正,师晓爽,郭荣波	(3208)
阿特拉津降解菌株的分离、鉴定及降解特性研究	李绍峰,朱静,李铁晶	(3214)
农业废物堆肥中高产漆酶菌株的分离鉴定及酶学性质研究	任秀娟,范长征,鲁伦慧,王聪,曾光明	(3220)
糖蜜酒精废水脱色微生物的筛选及鉴定	李必金,刘幽燕,贺锴,滕芳明,何熙璞,李青云	(3228)
餐厨垃圾乳酸发酵过程中的微生物多样性分析	刘建国,汪群慧,王爽,孙晓红,仇天雷,李焕	(3236)
共价功能化对单壁碳纳米管产生DNA损伤和活性氧的影响研究	吴仁人,陶雪琴,党志,李开明,蔡美芳	(3241)
<i>Geobacter sulfurreducens</i> 对汞的甲基化及其影响因素研究	邹嫣,司友斌,颜雪,陈艳	(3247)
单一与复合胁迫下油菜对镉、铅的吸收效应	武文飞,南忠仁,王胜利,赵转军,周婷	(3253)
金铜矿下游农户家养番鸭体内重金属分布特征及其评价	杭小帅,梁斌,王文林,王霞,李维新	(3261)
环境激素氯菊酯对萼花臂尾轮虫繁殖的影响	董学兴,杨家新,吕林兰,赵卫红,於叶兵	(3266)
地聚物固化生活垃圾焚烧飞灰固化体抗氧化硫杆菌腐蚀性能的研究	金漫彤,孙鑫,董海丽,金赞芳	(3272)
焚烧飞灰高温过程中重金属的挥发及其氯化特征	刘敬勇,孙水裕	(3279)
城市废弃物处理温室气体排放研究:以厦门市为例	于洋,崔胜辉,林剑艺,李飞	(3288)
NPEOs及其代谢产物在城市污水处理厂中的归趋分析	连静,刘俊新	(3295)
《环境科学》征订启事(3037)	《环境科学》征稿简则(3151)	信息(2999,3030,3096,3227)

多级微氧生物流化床预处理高浓度丙烯酸废水

李莎^{1,2}, 郑盛之^{1,2}, 宋玉栋², 周岳溪², 朱长军¹, 刘淑玲³, 潘玲³, 蒲文晶³

(1. 河北工程大学城市建设学院, 邯郸 056038; 2. 中国环境科学研究院水污染控制技术研究中心, 北京 100012; 3. 中国石油吉林石化公司研究院, 吉林 132021)

摘要: 采用多级微氧生物流化床反应器预处理高浓度丙烯酸废水, 考察了进水负荷的影响, 并对丙烯酸的降解产物进行了分析。结果表明, 反应器在水力停留时间为 12 h, 水温 25℃, 进水丙烯酸为 3 000 ~ 9 000 mg·L⁻¹, 丙烯酸容积负荷为 6.0 ~ 18.0 kg·(m³·d)⁻¹ 的条件下, 对丙烯酸去除率在 95% 以上, COD 去除率为 15% ~ 30%, 出水中丙烯酸浓度 < 150 mg·L⁻¹。丙烯酸降解的主要中间产物为乙酸和丙酸, 平均每 1.00 mol 的丙烯酸可转化成 0.22 mol 乙酸和 0.36 mol 丙酸。多级微氧生物流化床可实现丙烯酸废水的高负荷预处理。

关键词: 多级微氧生物流化床; 丙烯酸废水; 预处理; 乙酸; 丙酸

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)09-3167-05

Pretreatment of High-Concentration Acrylic Acid Wastewater by the Multi-Stage Microaerobic Biological Fluidized Bed Reactor

LI Sha^{1,2}, ZHENG Sheng-zhi^{1,2}, SONG Yu-dong², ZHOU Yue-xi², ZHU Chang-jun¹, LIU Shu-ling³, PAN Ling³, PU Wen-jing³

(1. College of Urban Construction, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. Research Center of Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. Research Institute of Jilin Petrochemical Co. Ltd., PetroChina, Jilin 132021, China)

Abstract: A multi-stage microaerobic biological fluidized bed reactor was used for the pretreatment of synthetic wastewater containing high concentration of acrylic acid (AA). The effect of influent load was investigated and the intermediate products of acrylic acid degradation were analyzed. It indicated that the removal rate of AA was above 95% with effluent acrylic acid less than 150 mg·L⁻¹ and COD removal rate of 15%-30%, under the following conditions: hydraulic retention time of 12 h, waste water temperature of 25℃, influent acrylic acid concentration of 3 000-9 000 mg·L⁻¹, volume load of 6.0-18.0 kg·(m³·d)⁻¹. The main intermediate products of acrylic acid degradation were acetic and propionic acids. The multi-stage microaerobic biological fluidized bed reactor can transform each 1.00 mol acrylic acid into 0.22 mol acetic acid and 0.36 mol propionic acid, and achieve the pretreatment of acrylic acid wastewater at high loads.

Key words: multi-stage microaerobic biological fluidized bed reactor; acrylic acid wastewater; pretreatment; acetic acid; propionic acid

丙烯酸及其酯类在化纤、造纸、纺织、胶粘剂等^[1-4]领域应用广泛,是现代化工的重要基础原料。其生产过程中产生大量废水,该废水含有丙烯酸等高浓度有毒有机物^[5],化学需氧量高,毒性大,传统方法较难处理^[6]。目前国内外针对该废水的处理方法主要有催化湿式氧化法^[7,8]、焚烧法^[9]和生物法^[10-14]等。与其他处理方法相比,厌氧生物法运行成本低,并可回收甲烷,具有明显优势。但由于丙烯酸对产甲烷菌的毒性作用,进水丙烯酸处理负荷过高时,产甲烷活性受到抑制,有毒有机物大量积累造成工艺运行不稳定^[15,16],现有厌氧生物处理工艺多存在处理负荷偏低的缺点。因此,处理高浓度丙烯酸废水的关键在于开发高效预处理技术以便将丙烯酸转化为低毒物质。

Janssen 等^[17]研究发现了能够在厌氧条件下将

丙烯酸转化为乙酸和丙酸的微生物。墨西哥 Durán 等^[18]的研究表明,微量溶解氧可促进厌氧反应器中低浓度丙烯酸的去除。因此,利用上述原理,开发高浓度丙烯酸废水的微氧预处理技术有可能实现丙烯酸废水的高效处理。本研究考察了多级微氧生物流化床反应器对高浓度丙烯酸废水的预处理效果。

1 材料与方法

1.1 多级微氧生物流化床处理装置

四格尺寸相同的生物流化床串联组成多级微氧

收稿日期: 2011-11-24; 修订日期: 2012-03-19

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07207-004)

作者简介: 李莎(1985~),女,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: lisaqq@yeah.net

* 通讯联系人, E-mail: zhouyuexi@263.net

生物流化床反应器,反应器材质为有机玻璃. 每格流化床有效容积为 6 L,其有效尺寸为长(10 cm) × 宽(20 cm) × 高(30 cm). 向反应器中加入多孔方形聚氨酯微生物载体(1 cm × 1 cm × 1 cm),填充量为 33% 左右. 此生物载体表面经正电修饰后易于附着微生物,附着微生物后的填料密度接近于水,易于流化. 采用自配试验废水模拟工业丙烯酸废水,实验进水从流化床反应器一侧进入,实验工艺流程示意如图 1 所示.

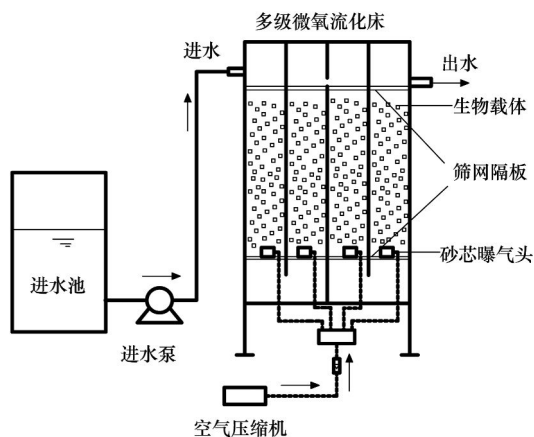


图 1 试验工艺流程示意

Fig. 1 Flow diagram for experimental process

1.2 接种污泥

接种污泥为处理养猪废水的 UASB 反应器颗粒污泥,其 VSS/SS = 0.65. 本研究中,生物载体加入反应器前先进行挂膜和驯化. 在室温条件下,首先采用人工挤压生物载体的方式使接种污泥吸入生物载体,然后在搅拌条件下先后用 500 mg·L⁻¹和 1 000 mg·L⁻¹的丙烯酸自配废水进行驯化,之后将挂膜驯化后的生物载体装入反应器,并进行连续运行试验. 接种后,多级微氧生物流化床反应器中的污泥浓度(以 VSS 计)为 20.0 g·L⁻¹.

1.3 试验废水

丙烯酸(盐)是丙烯酸及其酯类废水的主要污染物,其 COD 占 80% 以上^[19]. 本实验中,采用自配丙烯酸废水模拟工业丙烯酸废水. 碳源由丙烯酸提供,氯化铵(NH₄Cl)和磷酸二氢钾(KH₂PO₄)分别提供微生物所需的氮、磷营养物,按照 COD:N:P = 200:5:1,用 NaOH 调节进水 pH 值在 7.0 左右. 不同阶段自配废水的组成如表 1 所示.

反应器启动成功后,在 HRT 为 12 h,温度为 25℃ ± 1℃ 的条件下反应器连续运行,控制溶解氧在 0.5 mg·L⁻¹以下,ORP 控制在 -200 mV 以下,通过提高进水丙烯酸浓度逐步提高反应器负荷.

表 1 不同阶段反应器进水组成/mg·L⁻¹

Table 1 Synthetic wastewater compositions at different stages/mg·L⁻¹

运行时间/d	丙烯酸钠	NH ₄ Cl	KH ₂ PO ₄
1 ~ 2	1 305.6	126.9	29.2
3 ~ 14	3 916.7	380.7	87.6
15 ~ 20	5 222.2	507.6	116.8
21 ~ 26	6 527.8	634.5	146.0
27 ~ 33	7 833.3	761.4	175.2
34 ~ 41	9 138.9	888.3	204.4
42 ~ 50	10 444.4	1 015.2	233.6
51 ~ 57	11 750.0	1 142.1	262.8
58 ~ 62	13 055.6	1 269.0	292.0
62 ~ 102	16 319.4	1 586.2	365.0

1.4 分析项目与测试方法

COD 采用 CTL-12 型化学需氧量速测仪(承德华通)测定,溶解氧(DO)和氧化还原电位采用溶解氧仪及 ORP 计测定,混合液悬浮固体浓度(MLSS)^[20]、混合液挥发性悬浮固体浓度(MLVSS)^[20]采用重量法测定.

丙烯酸、乙酸和丙酸的测定采用文献[21]的方法,离子色谱仪为 DIONEX ICS-1000 型,阴离子色谱柱为 IonPac AS11-HC,抑制器为 ASRS 4 mm,淋洗液为 5 mmol·L⁻¹ NaOH 溶液.

2 结果与分析

2.1 进水负荷对反应器处理效果的影响

2.1.1 丙烯酸去除效果

不同进水丙烯酸浓度下反应器对丙烯酸的去除情况如图 2 和图 3 所示. 由图 2 可见,在进水丙烯酸浓度从 3 000 mg·L⁻¹逐步提高到 9 000 mg·L⁻¹的过程中(1 ~ 41 d),反应器均维持稳定的出水水质,出水丙烯酸在 150 mg·L⁻¹以下,丙烯酸去除率在 95% 以上. 整个反应器丙烯酸容积负荷达到 18.0 kg·(m³·d)⁻¹,明显高于郑盛之等^[16]采用厌氧接触式反应器达到的 6.0 kg·(m³·d)⁻¹的负荷. 其中,第 1 格是丙烯酸降解的主要单元. 当进水丙烯酸浓度为 7 000 mg·L⁻¹时,第 1 格的丙烯酸去除率在 91% 以上. 当进水丙烯酸浓度为 9 000 mg·L⁻¹时,第 1 格和前 2 格的丙烯酸容积负荷分别达 72.0 kg·(m³·d)⁻¹和 36.0 kg·(m³·d)⁻¹,对应的丙烯酸去除率分别为 82% 以上和 94% 以上.

当进水丙烯酸浓度在 10 000 ~ 12 500 mg·L⁻¹时,其容积负荷为 20.0 ~ 25.0 kg·(m³·d)⁻¹时,虽然反应器整体对丙烯酸去除率在 80% 以上,但是出水丙烯酸浓度达 1 000 ~ 2 300 mg·L⁻¹. 其中,第 1 格处理能力下降最为显著,当进水丙烯酸浓度为

10 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,第 1 格载体生物膜有少量脱落,出水丙烯酸浓度为 460 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,当进水丙烯酸浓度为 12 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,生物膜大量脱落,去除效果下降,第 1 格去除率从 40% 左右直线下降,甚至降到 5%,第 1 格反应池基本丧失对丙烯酸的去除能力。这主要是由于进水丙烯酸负荷过高导致反应器内生物活性下降,造成反应器内丙烯酸积累,又进一步降低生物活性,如此恶性循环,最终导致第 1 格基本丧失丙烯酸去除能力。进水丙烯酸浓度升高过程中,第 1 格丙烯酸浓度和丙烯酸去除速率如图 4 所示,可以看出,当反应器内丙烯酸浓度在 2 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下时,随着丙烯酸浓度提高,丙烯酸去除速率增大;当反应器内丙烯酸浓度提高到 2 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上,随着丙烯酸浓度的提高,丙烯酸去除率明显下降。上述结果表明,反应器内微生物可耐受 2 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的丙烯酸,反应器内丙烯酸应控制在该浓度以下。

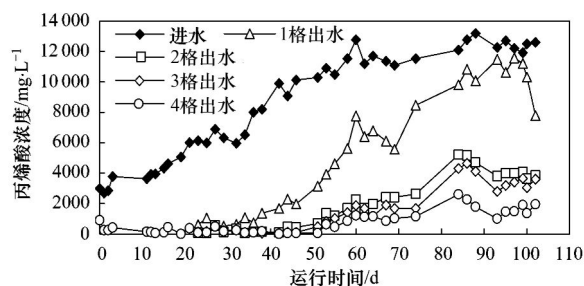


图 2 不同阶段反应器对丙烯酸的去除效果

Fig. 2 Reactor performance of acrylic acid removal at different stages

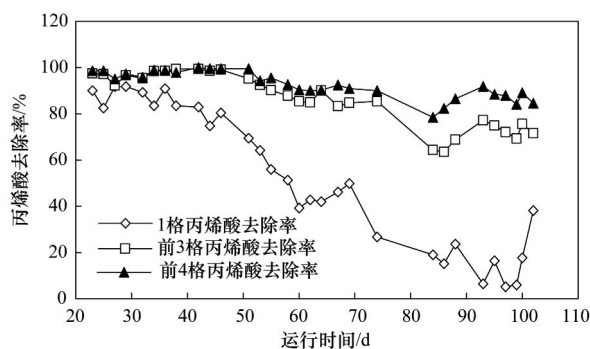


图 3 丙烯酸去除率

Fig. 3 Removal efficiency of acrylic acid

2.1.2 COD 去除效果

多级微氧生物流化床作为丙烯酸废水的预处理单元,其主要目的在于将高浓度丙烯酸转化为对微生物无毒的物质,降低后续生物处理单元的处理难度。反应器运行过程对废水 COD 的去除情况如图 5

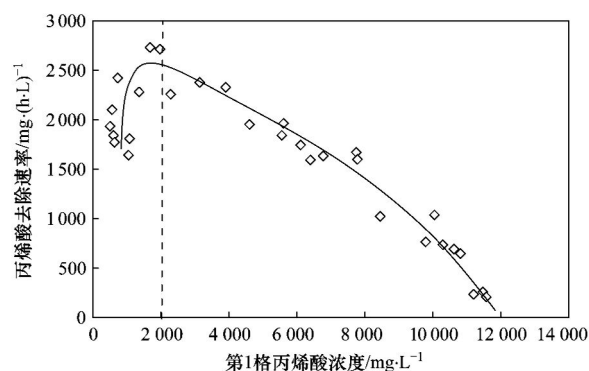


图 4 第 1 格丙烯酸去除速率

Fig. 4 Removal rate of acrylic acid in the 1st cell

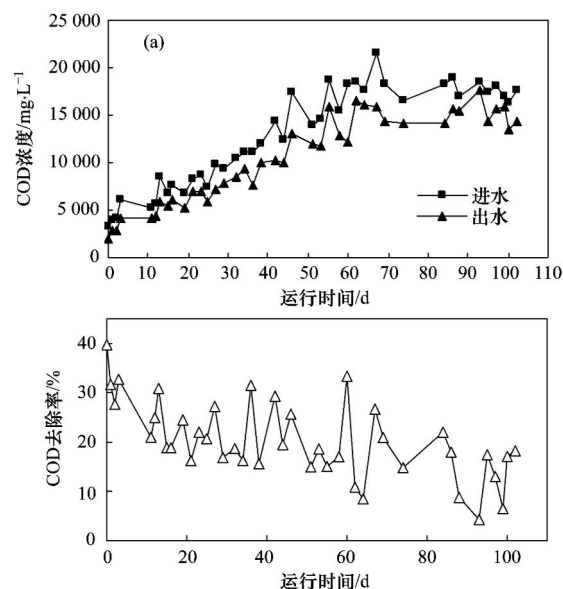


图 5 不同阶段反应器对 COD 的去除效果

Fig. 5 Reactor performance of COD removal at different stages

所示。在进水丙烯酸浓度为 9 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下时,丙烯酸的去除率为 95% 以上,而 COD 去除率约为 15% ~ 30%,说明丙烯酸未完全降解,而被转化为其它有机物。

2.2 丙烯酸降解产物的分析

反应器出水采用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 检出的主要有机物是丙烯酸、乙酸和丙酸。在稳定运行期间,由于反应器对丙烯酸的降解主要发生在第 1 格,且第 1 格的降解产物较简单,第 2、3 和 4 格进水中含有前 1 格的降解产物,因此分析第 1 格丙烯酸的去除量与乙酸和丙酸的生成量 (图 6) 能更准确地反映丙烯酸降解的化学计量关系。由图 6 可见,随着进水丙烯酸浓度增加乙酸和丙酸的生成量也相应增加,且丙酸生成量大于乙酸生成量。图 7 为反应器第 1 格的丙烯酸去除量与乙酸、丙酸

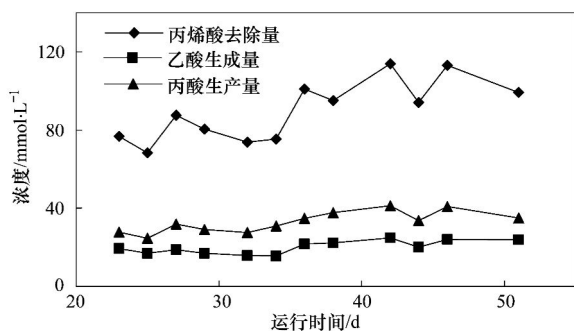


图6 稳定运行时期第1格的丙烯酸去除量及乙酸、丙酸生成量趋势

Fig. 6 Trends of acrylic acid removal and acetic, propionic acids production in the 1st cell at stable stages

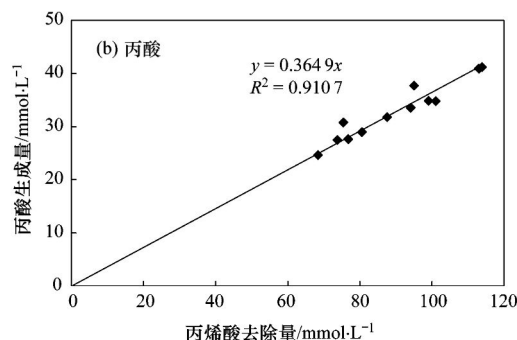
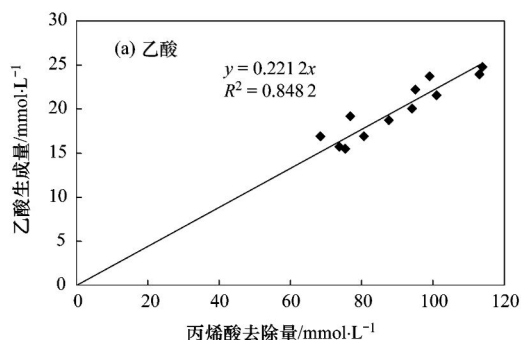


图7 微氧流化床反应器第1格丙烯酸去除量和乙酸、丙酸生成量相关性分析

Fig. 7 Correlation analysis between acrylic acid removal and acetic, propionic acids production in the 1st cell of microaerobic fluidized bed reactor

3 讨论

由于丙烯酸对微生物的毒性作用较强,现有丙烯酸废水生物处理工艺多存在处理负荷偏低的问题。Dohanyos 等^[22]采用上流式厌氧生物膜反应器处理丙烯酸废水,在进水 COD 浓度为 $10 \sim 15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、进水 COD 负荷为 $2.0 \sim 2.5 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 、停留时间为 $5.5 \sim 6 \text{ d}$ 的条件下,丙烯酸的去除率可达到 98% 以上;当停留时间缩短为 1.6 d ,即 COD 负荷为 $7.8 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时,处理效果变得不稳定,甲烷产生停止。Demirer 等^[23]采用颗粒污泥接种 UASB 反应器预处理丙烯酸废水 ($3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),在停留时间为 5.7 h ,丙烯酸的容积负荷为 $12.6 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 的条件下,丙烯酸去除率达 93% 以上。范志庆等^[24]采用好氧流化床处理高浓度丙烯酸 ($6244 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和对甲基苯磺酸 ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 混合废水,在 COD 容积负荷为 $7.96 \sim 9.83 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时,丙烯酸等得到有效去除,出水 COD 达到 GB 8978-1996 规定的三级排放标准。余丽娜等^[25]采用电催化还原技术预处理丙烯酸盐废水,将

生成量的相关性分析,结果表明,丙烯酸去除量同乙酸、丙酸生成量均呈现很好的线性关系。

由图 7 可以看出,平均每 1.00 mol 丙烯酸,经微氧流化床中微生物降解生成 0.22 mol 乙酸和 0.36 mol 丙酸。在郑盛之等^[21]的研究中,厌氧接触法平均每去除 1 mol 丙烯酸可以生成 0.25 mol 乙酸和 0.425 mol 的丙酸。与此相比,微氧流化床中的乙酸和丙酸生成量略低。更低于 Janssen 等^[17]在厌氧、纯培养条件下得到的降解 1.00 mol 丙烯酸生成 0.33 mol 乙酸和 0.67 mol 丙酸的结果,这可能与微氧流化床采用空气曝气且反应器内微生物种群多样有关。

$40000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 丙烯酸在 3 h 内 [容积负荷 $320 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$] 还原为易被产甲烷菌利用的丙酸,但该技术对电极材料要求高,建设投资大,且能耗较高。

本研究基于丙烯酸的微生物降解机理,采用微氧流化床,在高负荷条件下将丙烯酸转化为毒性低、且易被产甲烷菌利用的乙酸和丙酸。在进水丙烯酸为 $9000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,第 1 格和前 2 格的容积负荷分别达 $72.0 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $36.0 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,相应的丙烯酸去除率分别达到 82% 以上和 94% 以上,明显高于文献报道。因此,尽管微氧流化床不能将丙烯酸彻底降解 (COD 去除率仅 15% ~ 30%),但可实现丙烯酸的高负荷转化,所需曝气量较好氧流化床低,且利于后续产甲烷处理,因此适合高浓度丙烯酸废水的预处理。

4 结论

(1) 多级微氧生物流化床反应器预处理高浓度丙烯酸废水,稳定运行后,在 HRT 为 12 h ,进水丙烯酸浓度为 $3000 \sim 9000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,丙烯酸容积负荷为

6.0 ~ 18.0 kg·(m³·d)⁻¹的条件下,对丙烯酸去除率在 95% 以上,COD 去除率为 15% ~ 30%,出水中丙烯酸浓度 < 150 mg·L⁻¹.

(2)多级微氧生物流化床中,第 1 格是丙烯酸转化的主要单元,丙烯酸经降解后生成乙酸和丙酸,平均去除 1 mol 丙烯酸生成 0.22 mol 乙酸和 0.36 mol 丙酸.

(3)反应器内过高的丙烯酸浓度(>2 000 mg·L⁻¹)会造成微生物降解活性下降,甚至丧失对丙烯酸的降解能力.

参考文献:

- [1] 钱伯章. 丙烯酸及酯的技术进展和应用[J]. 精细化工原料及中间体, 2011, (11): 33-36.
- [2] 章文. 国内外丙烯酸(酯)的市场分析(上)[J]. 上海化工, 2005, 30(2): 44-46.
- [3] 李海燕, 肖华飞, 马林, 等. 丙烯酸及丙烯酸酯生产废水处理工程[J]. 给水排水, 2010, 36(3): 58-61.
- [4] 李株. 丙烯酸酯的性能及其应用进展[J]. 辽宁化工, 2001, 30(6): 245-247.
- [5] 陶子赋. 丙烯酸生产与应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007. 97.
- [6] 李国屏. 丙烯酸及其酯的废水处理[J]. 上海化工, 2001, 19(1): 29-31.
- [7] 袁霞光, 冷冰, 余启炎. 丙烯酸废水湿式氧化催化剂的研究[J]. 石油化工, 2005, 34(7): 684-687.
- [8] 李万梅, 黄江丽, 王红, 等. 催化湿式氧化处理丙烯酸废水[J]. 吉林化工学院学报, 2007, 24(3): 2-6.
- [9] 常海荣, 张振家, 王欣泽. 厌氧膨胀颗粒污泥床(EGSB)在高浓度工业废水处理中的应用[J]. 环境工程, 2004, 22(3): 21-24.
- [10] 任南琪, 王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 45-46.
- [11] 周平, 钱易. 内循环生物流化床处理丙烯酸废水的试验[J]. 环境科学, 1995, 16(1): 58-61.
- [12] 苏本生, 乔壮明, 李鱼. EGSB 反应器处理丙烯酸废水的试验研究[J]. 环境工程学报, 2007, 1(12): 83-87.
- [13] 汤晓燕, 梅凯, 陆曦, 等. 内循环 UASB 处理高浓度丙烯酸废水[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2008, 30(5): 94-95.
- [14] Schonberg J C, Bhattacharya S K, Madura R L, et al. Evaluation of anaerobic treatment of selected petrochemical wastes[J]. Journal of Hazardous Materials, 1997, 54(1-2): 47-63.
- [15] Stewart J M, Bhattacharya S K, Madura R L, et al. Anaerobic treatability of selected organic toxicants in petrochemical wastes[J]. Water Research, 1995, 29(12): 2730-2738.
- [16] Staples C A, Murphy S R, McLaughlin J E, et al. Determination of selected fate and aquatic toxicity characteristics of acrylic acid and a series of acrylic esters[J]. Chemosphere, 2000, 40(1): 29-38.
- [17] Janssen P H, Isolation of *Clostridium propionicum* strain 19acry 3 and further characteristics of the species[J]. Archives of Microbiology, 1991, 155(6): 566-571.
- [18] Durán U, Monroy O, Gómez J, et al. Biological wastewater treatment for removal of polymeric resins in UASB reactor: influence of oxygen[J]. Water Science and Technology, 2008, 57(7): 1047-1052.
- [19] 李国屏. 丙烯酸及其酯的废水处理[J]. 上海化工, 1994, 19(1): 29-31.
- [20] 国家环境保护总局. 水与废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 408-441.
- [21] 郑盛之, 宋玉栋, 周岳溪, 等. 厌氧接触式反应器预处理高浓度丙烯酸废水[J]. 环境工程学报, 2011, 5(3): 26-29.
- [22] Dohanyos M, Zabranska J, Grau P. Anaerobic breakdown of acrylic acid[A]. In: Hall E R, Hobson P N. Anaerobic Digestion 1988: Proceedings of 5th International Symposium on Anaerobic Digestion[C]. Oxford: Pergamon Press, 1988. 287-294.
- [23] Demirer G, Speece R. Anaerobic biotransformation of acrylic acid in UASB reactors: significance of process staging, physical homogenization of microorganisms and microbial acclimation[J]. Environmental Technology, 1997, 18(11): 1111-1121.
- [24] 范志庆, 宋玉栋, 周岳溪, 等. 三相生物流化床处理高浓度丙烯酸丁酯生产废水[J]. 环境科学, 2011, 32(5): 1382-1387.
- [25] 余丽娜, 宋玉栋, 周岳溪, 等. 电催化还原技术处理丙烯酸盐废水的研究[J]. 环境科学, 2011, 32(10): 2956-2960.

CONTENTS

CH ₄ Concentrations and the Variation Characteristics at the Four WMO/GAW Background Stations in China	FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, XU Lin, <i>et al.</i> (2917)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation over Northeast China and Its Water Vapor Sources	LI Xiao-fei, ZHANG Ming-jun, MA Qian, <i>et al.</i> (2924)
Study on Air Quality and Pollution Meteorology Conditions of Guangzhou During the 2010 Asian Games	LI Ting-yuan, DENG Xue-jiao, FAN Shao-jia, <i>et al.</i> (2932)
Characteristics and Sources of PM ₁₀ -bound PAHs During Haze Period in Winter-Spring of Xiamen	QIAN Ran-ran, YAN Jing-ming, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (2939)
Improvement and Application of the Method for Determination of OCEC Split	WANG Li-hua, DONG Hua-bin, YAN Cai-qing, <i>et al.</i> (2946)
Characteristics of Mercury Pollution in Soil and Atmosphere in Songhua River Upstream Jia-pi-gou Gold Mining Area	ZHANG Gang, WANG Ning, WANG Yuan, <i>et al.</i> (2953)
Pollution Characteristics and Health Assessment of Particulate Mercury in Hebei Rural Households	ZHAO Ya-juan, GONG Wei-wei, LUAN Sheng-ji (2960)
Composition and Characteristics of Volatile Organic Chemicals Emission from Printed Circuit Board Factories	MA Ying-ge (2967)
Preliminary Study Concerning Emissions of the Volatile Organic Compounds from Cooking Oils	HE Wan-qing, TIAN Gang, NIE Lei, <i>et al.</i> (2973)
Characteristics of Biofilm Phase During the Long-term Degradation of a Toluene-contaminated Gas Stream Using BTF	HU Jun, ZHENG Jiang-ling, WU Yue-xin, <i>et al.</i> (2979)
Performance of Cross Flow Trickling Filter for H ₂ S Gas Treatment	LIU Chun-jing, LI Jian, LIU Jia, <i>et al.</i> (2987)
Study on Mercury Re-emissions During Fly Ash Utilization	MENG Yang, WANG Shu-xiao (2993)
Construction of Semi-analytical Model for Inversing Total Suspended Matter in Lake Taihu and Assessment of Its Applicability	LIU Zhong-hua, LI Yun-mei, TAN Jing, <i>et al.</i> (3000)
Association Study Between Water Quality of Chaohu Lake and Resources Input in Agriculture of Basin	ZHANG Yan, GAO Xiang, ZHANG Hong (3009)
Sediment and Pore Water Nutrient Characteristics in Growing Zones of <i>Alternanthera philoxeroides</i> in the Shiwuli River, Chaohu Lake	LI Ru-zhong, LI Feng, ZHOU Ai-jia (3014)
Enrichment Characteristic of Phosphorus in Surface and Core Sediments of Chaohu Lake and the Pollution Quantification	LIU En-feng, DU Chen-chang, YANG Xiang-dong, <i>et al.</i> (3024)
Spatial Distribution Characteristics and Correlation Analysis of Organic Matter, Total Nitrogen and Total Phosphorus in Topsoil Around Chaohu Lake	CHEN Shu-qin, CHU Zhao-sheng, HU She-rong, <i>et al.</i> (3031)
Dynamic Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in the Representative Input Tributaries of Danjiangkou Reservoir	LEI Pei, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing (3038)
Effects of Thermal Stratification on Spring Blooms in Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir	LIU Liu, LIU De-fu, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (3046)
Explore the Spatial and Temporal Patterns of Water Pollution in the Yincungang Canal of the Lake Taihu Basin, China	YANG Xiao-ying, LUO Xing-zhang, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (3051)
Analysis on the Forms and Release Potential of Nutrients in Sediments from Lakes in the West Jiangsu Province	LIU Tao, HU Zhi-xin, YANG Liu-yan, <i>et al.</i> (3057)
Spatial Distribution and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Surface Sediments from Western Lakeside Belt of Lake Taihu	GAN Shu, LU Shao-yong, QIN Pu-feng, <i>et al.</i> (3064)
Source Apportionment of Nitrogen and Phosphorus from Cropping Non-point Source Pollution in Nansi Lake Basin	LIU Jing, LU Feng, YANG Yan-zhao, <i>et al.</i> (3070)
Relationship Between Dissolved Organic Carbon and DBP in the Pearl River Water	HE Hong-wei, ZHOU Da-cheng, WANG Bao-qiang, <i>et al.</i> (3076)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Typical Township Water Sources in Dongjiang River Basin	WANG Ruo-shi, XU Qiu-jin, ZHANG Xian, <i>et al.</i> (3083)
Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of Maozhou River, Shenzhen	SUN Jian-lin, NI Hong-gang, DING Chao, <i>et al.</i> (3089)
Distribution Patterns of Heavy Metals in Surficial Sediment and Their Influence on the Environment Quality of the Intertidal Flat of Luoyuan Bay, Fujian Coast	GAO Wen-hua, DU Yong-fen, WANG Dan-dan, <i>et al.</i> (3097)
Study on the Changes of Macrobenthos Communities and Their Causes in Bohai Bay	CAI Wen-qian, LIU Lu-san, QIAO Fei, <i>et al.</i> (3104)
Construction of Groundwater Contamination Prevention Mapping System	WANG Jun-jie, HE Jiang-tao, LU Yan, <i>et al.</i> (3110)
Uncertainty Analysis of Groundwater Protection and Control Zoning in Beijing Plain	LU Yan, HE Jiang-tao, WANG Jun-jie, <i>et al.</i> (3117)
Nitrate Storage and Transport Within a Typical Karst Aquifer System in the Paralleled Ridge-valley of East Sichuan	YANG Ping-heng, YUAN Dao-xian, REN You-rong, <i>et al.</i> (3124)
Adsorption of Perfluorooctanesulfonate (PFOS) onto Modified Activated Carbons	TONG Xi-zhen, SHI Bao-you, XIE Yue, <i>et al.</i> (3132)
Investigation of the Oxidation Reaction of O ₃ with Bromide Ion in Aqueous Solution	YU Xiao-ting, ZHANG Jia-hui, PAN Xun-xi, <i>et al.</i> (3139)
Determination of the Distribution of Relative Molecular Mass of Organic Matter by High Pressure Size Exclusion Chromatography with UV and TOC Detectors	ZHANG Han, DONG Bing-zhi (3144)
Black Water Bloom Induced by Different Types of Organic Matters and Forming Mechanisms of Major Odorous Compounds	LU Xin, FENG Zi-yan, SHANG Jing-ge, <i>et al.</i> (3152)
Effect of Fe and Fe/Ni Nanoparticles on the Biodegradation of Phenol by BFN at Different pH Values	KUANG Ye, ZHOU Yan, WANG Qing-ping, <i>et al.</i> (3160)
Pretreatment of High-Concentration Acrylic Acid Wastewater by the Multi-Stage Microaerobic Biological Fluidized Bed Reactor	LI Sha, ZHENG Sheng-zhi, SONG Yu-dong, <i>et al.</i> (3167)
Denitrification on Secondary Effluent of Acrylic Fiber Wastewater by Tri-Stage Biofilm Advanced Reactor	XU Shao-yang, JIANG Jin-yuan, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3172)
Dynamic Adsorption of Cadmium (II) in Water on Modified Peanut Shells	LONG Teng, YI Xiao-yun, DANG Zhi (3177)
Adsorption Properties of Thiocyanate Anion on Granular Mg/Al Mixed Oxides	WANG Xiu-juan, WANG Hai-zeng, SUN Bao-wei, <i>et al.</i> (3182)
Model of Regularity of Ammonia Transformation Along Marine Biological Aerated Filter	LUO Rong-qiang, HOU Sha-sha, SHEN Jia-zheng, <i>et al.</i> (3189)
Aerobic Granular Sludge Bulking Due to the Lack of Nutrient and Its Recovery	ZHANG Zhu, GAO Da-wen, YUAN Xiang-juan, <i>et al.</i> (3197)
Enhanced Hydrolysis of Waste Activated Sludge by Biosurfactant	YI Xin, LUO Kun, YANG Qi, <i>et al.</i> (3202)
Enrichment and Identification of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria	LIU Dong-ying, QIU Yan-ling, YUAN Xian-zheng, <i>et al.</i> (3208)
Isolation, Identification and Characterization of an Atrazine Degrading Bacterium	LI Shao-feng, ZHU Jing, LI Tie-jing (3214)
Isolation, Identification and Enzymological Characterization of a New Fungal with High Laccase Production from Agricultural Waste Composting	REN Xiu-juan, FAN Chang-zheng, LU Lun-hui, <i>et al.</i> (3220)
Screening and Identification of Microorganisms for Decolorization of Molasses Spent Wash	LI Bi-jin, LIU You-yan, HE Kai, <i>et al.</i> (3228)
Analysis of Microbial Community Structure in Lactic Acid Fermentation from Kitchen Waste	LIU Jian-guo, WANG Qun-hui, WANG Shuang, <i>et al.</i> (3236)
Effect of Covalent Functionalization on DNA Cleavage Activity and ROS Formation of Single-Walled Carbon Nanotubes	WU Ren-ren, TAO Xue-Qin, DANG Zhi, <i>et al.</i> (3241)
Research on Mercury Methylation by <i>Geobacter sulfurreducens</i> and Its Influencing Factors	ZOU Yan, SI You-bin, YAN Xue, <i>et al.</i> (3247)
Uptake Effect of Cd and Pb by Rape Under Single Cd/Pb and Cd-Pb Combined Stress	WU Wen-fei, NAN Zhong-ren, WANG Sheng-li, <i>et al.</i> (3253)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Farming Domestic Muscovy Duck Originated from Au/Cu Mining and Smelting Activities	HANG Xiao-shuai, LIANG Bin, WANG Wen-lin, <i>et al.</i> (3261)
Effects of the Environmental Hormone Cypermethrin on the Reproduction of <i>Brachionus calyciflorus</i>	DONG Xue-xing, YANG Jia-xin, LÜ Lin-lan, <i>et al.</i> (3266)
Research on Anti-Corrosion of <i>Thiobacillus</i> for the Geopolymer Solidification MSWI Fly Ash	JIN Man-tong, SUN Xin, DONG Hai-li, <i>et al.</i> (3272)
Chlorination Transformation and Volatilization of Heavy Metals in Fly Ash from the Incineration During the Disposal Process with Higher Temperature	LIU Jing-yong, SUN Shui-yu (3279)
Study on Greenhouse Gas Emissions from Urban Waste Disposal System; A Case Study in Xiamen	YU Yang, CUI Sheng-hui, LIN Jian-yi, <i>et al.</i> (3288)
Fate Analysis of NPEOs and Their Metabolites in Municipal Wastewater Plants	LIAN Jing, LIU Jun-xin (3295)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年9月15日 33卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol.33 No.9 Sep. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行