



醇酸树脂生产废水厌氧生物降解研究

杨 岩, 田凤国, 陈小光, 马春燕, 黄生林, 李登新
(东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620)

[摘要] 针对醇酸树脂生产废水 COD 高、成分复杂等问题,以螺旋对称流厌氧反应器(SSSAB)为载体,对比研究了物化预处理对 SSSAB 处理醇酸树脂生产废水效果的影响,考察是否可通过使用 SSSAB 省略传统预处理,并确定了废水中有机物的种类。结果表明:SSSAB 对经物化预处理的水样的厌氧处理效果优于未经物化预处理的水样,但两者均达到了良好的降解效果。未经物化预处理的水样在平均进水 COD 为 9 133 mg/L,水力停留时间(HRT)为 1.25 d,有机负荷(OLR)为 7.2 kg/(m³·d)(以 COD 计,下同)时,SSSAB 对 COD 的去除率为 89.36%;经物化预处理的水样在平均进水 COD 为 6 399 mg/L, HRT=0.83 d, OLR=7.56 kg/(m³·d)时,SSSAB 对 COD 的去除率为 94.62%。GC-MS 分析表明醇酸树脂生产废水主要有机组分为对二甲苯和邻二甲苯,峰面积占总出峰面积的比例分别为 46.57% 和 30.42%;经物化预处理后,主要有机组分为苯乙酮和苯酚,峰面积占比例分别为 80.49% 和 12.38%;这 4 种有机组分在厌氧降解后均未检出,表明 SSSAB 具有较好的有机物降解效果,并且使用 SSSAB 反应器在一定程度上可以省略传统预处理。

[关键词] 醇酸树脂生产废水;螺旋对称流厌氧反应器;厌氧生物处理

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)09-0149-06

Anaerobic biodegradation of alkyd resin production wastewater

YANG Yan, TIAN Fengguo, CHEN Xiaoguang, MA Chunyan, HUANG Shenglin, LI Dengxin
(School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: In order to solve the problems of high COD and complex component in alkyd resin processing wastewater (ARPW), the effect of anaerobic biological treatment on the wastewater treated without or with physicochemical pretreatment were comparably analyzed with spiral symmetrical steam anaerobic reactor (SSSAB) as carrier. Whether traditional pretreatment could be eliminated by using SSSAB was studied, and the types of organic matter in wastewater were determined. The results showed that the anaerobic effect of the pretreated wastewater was better than that of the untreated wastewater, but both of them achieved good degradation effect. Under the condition of influent COD of 9 133 mg/L, hydraulic retention time (HRT) of 1.25 d and organic loading rate (OLR) of 7.2 kg/(m³·d), the COD removal efficiency reached 89.36% for untreated wastewater. However, the COD removal efficiency reached 94.62% for pretreated wastewater under the condition of influent COD of 6 399 mg/L, HRT of 0.83 d and OLR of 7.56 kg/(m³·d). According to the results of GC-MS, *p*-xylene and *o*-xylene were the main organic materials in ARPW, whose ratio of peak area to total peak area accounted for 46.57% and 30.42%, respectively. After physicochemical pretreatment, the main organic materials were acetophenone and phenol, whose peak area accounted for 80.49% and 12.38%, respectively. None of four organic components were detected in effluent of SSSAB, which indicated that the organic materials could be degraded by SSSAB. And the traditional pretreatment could be omitted to some extent by using SSSAB reactor.

Key words: alkyd resin production wastewater; spiral symmetrical steam anaerobic reactor; anaerobic biological treatment

醇酸树脂是由多官能醇、多元酸和植物油或脂 肪酸缩合生成,以聚酯为主链,不饱和脂肪酸或不饱

[基金项目] 中央高校基金专项(2232021D-41);上海市自然科学基金(19ZR1401800);上海浦江人才计划 D 类(2020PJD001)

和油脂为侧链的聚合物。醇酸树脂由于具有价格低廉、资源丰富等优势,被应用于涂料、黏胶剂、油墨、航天、机械、建筑、工业塑料等领域^[1]。

然而,醇酸树脂涂料生产废水具有COD浓度高(COD为7 000~15 000 mg/L)、污染物含量高(水性涂料含有大量胶体和悬浮物)、成分复杂(常含有苯系物、酚醛等生物毒性有机物)、水体呈强酸性的特点^[2],处理难度大。传统的处理方法主要有传统生化法^[3]、高级氧化法^[4]和物化法^[5],而这些方法具有处理成本高、产生二次污染等缺点。

螺旋对称流厌氧反应器(SSSAB)在传统厌氧反应器的结构基础上对称布置了3块半椭圆挡板,将反应器分为3个部分,使流体在反应器内形成螺旋流态,并在各挡板下设置了分段集气管,使水力混合充分,为反应器的高容积效能创造条件。SSSAB可实现液流的再分配,减小了短流和死区,且可有效扼制气泡尾流夹带厌氧颗粒污泥产生的搅动,使每个区域的菌种相对固定。

针对醇酸树脂生产废水COD浓度高、成分复杂等特点,该类废水传统预处理常采用气浮、絮凝等方法,但会产生额外的固废,增加运营成本。本研究以SSSAB为载体研究了有无物化预处理对厌氧生物处理醇酸树脂生产废水效能的影响,对比了处理前后的水样降解难度、反应器最大处理负荷、物化预处理前后主要化学物质含量等,为后续工程化应用提供基础数据,并探究了使用SSSAB从而省略传统物化预处理的可能性,便于后续做出合理的工艺选择。

1 材料和方法

1.1 试验材料

试验废水为醇酸树脂涂料生产废水,取自某化工企业,共2批水样。物化预处理为主要采用NaOH、PAC、PAM等试剂的气浮及絮凝方法^[6],使试验中预处理后水样贴近实际处理过程中的水质情况,物化预处理前后水样的主要指标见表1。

表1 物化预处理前后水样对比

Table 1 Comparison of water samples before and after physicochemical pretreatment

项目	COD/(mg·L ⁻¹)		氨氮/(mg·L ⁻¹)		pH	
	第1批	第2批	第1批	第2批	第1批	第2批
原水	56 400	61 000	63	65	3.19	3.15
物化预处理后	37 840	42 500	30.5	39.5	7.05	7.13

试验所用反应器为课题组自主研发的螺旋对称流厌氧反应器(SSSAB),装置图可查阅文献[7]。反应器主体由不锈钢制成,总体积为5 L。反应器内接种污泥取自某豆制品废水生产性规模SSSAB的床层厌氧颗粒污泥,污泥平均粒径为2.25 mm,平均沉降速度为56.46 m/h,VSS/SS为0.76,接种量约为反应器有效体积的40%。

1.2 试验方法

1.2.1 预处理方法

根据相关资料确定预处理方法为先气浮后絮凝,通过控制变量法确定最佳气浮时间及药剂投加量。使用原水经测试后确定:破乳最佳pH=5,气浮2 h;絮凝最佳pH=7,添加混凝剂PAC快速搅拌后低速搅拌2 min,再添加助凝剂PAM快速搅拌1 min后低速搅拌,静置后取上层清液。

1.2.2 水样稀释

未经物化预处理水样(水样1)——直接按照V(原水):V(自来水)=1:5的比例稀释(实际生产过程中可以采用生活污水等进行稀释),稀释后直接泵入1#SSSAB;经过物化预处理水样(水样2)——物化预处理后按照V(原水):V(自来水)=1:5的比例稀释,并泵入2#SSSAB。水样1和水样2稀释前后的数据对比见表2。

表2 原水和物化预处理水样稀释数据对比

Table 2 Comparison of dilution data of raw water and physicochemical pretreatment water samples

水样		COD/(mg·L ⁻¹)		氨氮/(mg·L ⁻¹)		pH	
		第一批	第二批	第一批	第二批	第一批	第二批
原水水样	稀释前	56 400	61 000	63	65	3.19	3.15
	稀释后	9 133	9 556	10.5	17.4	3.51	3.47
物化预处理水样	稀释前	37 840	42 500	30.5	39.5	7.05	7.13
	稀释后	7 500	6 800	8.5	7.0	6.8	6.28

对比1#SSSAB和2#SSSAB在试验阶段对于COD、氨氮、pH等指标在各个阶段的处理效果及处理前后有机物质的变化情况。试验过程中若出现酸化现象,则使用碳酸氢钠调节pH,维持反应器运行稳定。

1.2.3 SSSAB反应器运行

将稀释后的进水通过蠕动泵泵入相应SSSAB反应器中,根据进水输入流速及反应器的处理效果将整个周期划分为启动期、稳定期,分别对2个阶段的数据进行分析。

1.2.4 分析方法

COD采用重铬酸钾氧化法测定;氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定;MLSS、MLVSS的测定采用标准方法;pH采用pH计测量;化学物质组成采用QP-2010型气相色谱-质谱联用仪测试。

2 结果与讨论

经物化预处理和未经物化预处理的SSSAB对醇酸树脂涂料生产废水的处理效果分别见图1和图2。

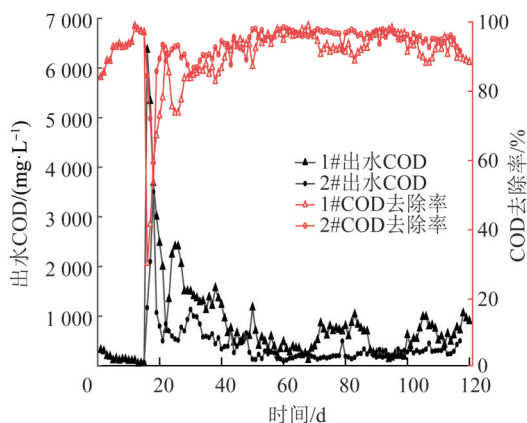


图1 1#和2#SSSAB出水COD及其去除率

Fig. 1 1# and 2#SSSAB effluent COD and its removal rate

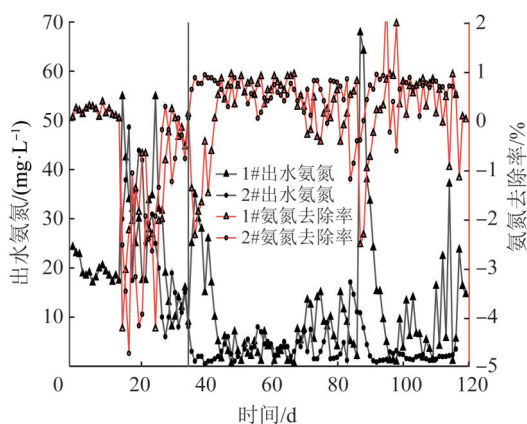


图2 1#和2#SSSAB出水氨氮及其去除率

Fig. 2 1# and 2#SSSAB effluent $\text{NH}_3\text{-N}$ and its removal rate

2.1 启动期

启动期1~16 d, 1#SSSAB和2#SSSAB采用主要以葡萄糖配制的COD为2000 mg/L的废水作为进水,最终水力停留时间(HRT)为24 h,有机负荷(OLR)为2 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$) (以COD计,下同),平均出水COD为133.95 mg/L, COD去除率达95%。

启动期17~36 d, 1#SSSAB泵入水样1(未经物化预处理), 2#SSSAB泵入水样2(经过物化预处理)进

行平行对比试验。HRT为5 d,水样1的进水COD维持在9700 mg/L左右, OLR=1.94 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$);水样2的进水COD维持在7500 mg/L左右, OLR=1.5 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)。在该阶段内,出水较进水COD呈现下降趋势、氨氮升高,至34~36 d达到相对稳定的水平。1#SSSAB平均出水COD为1264 mg/L, COD去除率稳定在86%,出水氨氮为15 mg/L左右,出水pH维持在6.88~7.56之间。2#SSSAB平均出水COD为579 mg/L, COD去除率稳定在92%左右,出水氨氮为12.5 mg/L左右,出水pH维持在7.75~8.46之间。因此,经物化预处理及未经物化预处理的水样均可在36 d成功启动。

2.2 稳定期

稳定期36~51 d,维持进水COD不变,缩短HRT,逐步提升反应器容积负荷:1#SSSAB每次容积负荷提升步长为1.94 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$), 2#SSSAB每次容积负荷提升步长为1.5 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)。由图1和图2可见,在50 d时对1#SSSAB提升负荷,由HRT=2.5 d缩短至HRT=1.7 d, OLR由3.88 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)升至5.82 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$), COD去除率由93.45%降至87.20%,平均出水COD为1010 mg/L,超出实验目标1000 mg/L,因此将HRT回调至2.5 d; 2#SSSAB的HRT=1.7 d, OLR=4.5 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$),出水COD保持在500 mg/L以下。

稳定期51~88 d, 1#SSSAB维持进水COD为9700 mg/L,缩短HRT,每次容积负荷提升步长为0.49 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$), 2#SSSAB维持进水COD为7500 mg/L,缩短HRT,每次容积负荷提升步长为0.37 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)。1#SSSAB出水COD逐渐降低、氨氮在0~20 mg/L之间波动,最终在该阶段内1#SSSAB保持在HRT=1.67 d, OLR=5.82 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$),平均出水COD为739 mg/L, COD去除率在95%左右; 2#SSSAB保持在HRT=1.25 d, OLR=6 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$),平均出水COD为279 mg/L, COD去除率在96%左右。

稳定期88~120 d,对第2批水样研究发现,水样1的进水COD在(9000±1000) mg/L波动,当1#SSSAB的HRT为1.7 d~20 d时,与36~88 d试验结果相似;最终当1#SSSAB的HRT=1.25 d, OLR=7.2 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)时,平均出水COD为967.76 mg/L, COD去除率为88%,且出水中含有絮状污泥;水样2的进水COD在(6300±700) mg/L波动,在115 d时, HRT=0.83 d, OLR=7.56 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$),最终平均出水COD为364.58 mg/L, COD去除率为94%。在该阶段内,由于第一批样品不足导致

试验进度暂停,直至第二批水样送达,继续试验,因此在该阶段前期数据波动较大,导致出水氨氮骤升;但随着时间的推移,出水氨氮逐渐降低至正常水平;最终在试验后期由于提升负荷过大导致1#SSSAB出水氨氮波动较大,但2#SSSAB保持平稳状态。

试验结果表明,SSSAB处理未经物化预处理的水样可达到 $OLR=7.2\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,COD去除率为88%的效果;SSSAB处理经物化预处理水样可达到 $OLR=7.56\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,COD去除率为94%的效果。2种水样均能达到良好的去除效果,证明SSSAB具有良好的处理醇酸树脂生产废水的能力,并且SSSAB具有处理未经物化预处理废水水样的能力,证明在一定范围内可以通过使用SSSAB取消物化预处理步骤。

2.3 醇酸树脂生产废水的降解途径

2.3.1 物化预处理前后化学有机成分差异

测试得出的气相色谱图见图3。

将GC-MS测试的质谱图、气相色谱图与图谱库中的数据进行对比,分析出可能性最大的化学物质种类,得出分析测试结果,见图4。

未经物化预处理[图4(a)],1#SSSAB进水水样中共9种有机物,主要是单环芳烃苯系物(BTEX,占总体有机物97.02%),主要由对二甲苯(46.57%)、邻二甲苯(30.42%)、乙基苯(9.10%)、苯乙酮(8.98%)、苯酚(1.95%)组成。水样经物化预处理后[图4(c)],2#SSSAB进水中共含5种有机物,含苯环物质占总体有机物的比值为95.72%,主要为苯乙酮(80.49%)、苯酚(12.38%)。说明该水样中所含大部分苯系物(如二甲苯)都属于易气浮处理或易被絮凝沉淀的有机物质,其余属于难挥发、难絮凝的有机物质。

2.3.2 SSSAB出水有机化学成分差异

在经过SSSAB处理后,水样1经厌氧处理后[图4(b)],出水中共含13种有机物,其中酯类物质占比35.82%,醇类物质占比31.95%,异佛尔酮占比6.81%;水样2经厌氧处理后[图4(d)]出水中共含3种有机物,其中酯类48.17%,醇类31.24%,异佛尔酮20.59%。出水水样中的苯系物含量大幅减少,进水水样1中苯系物占总体有机物比值为97.02%,经过厌氧处理后仅为34.40%;进水水样2中苯系物占总体有机物的比值为95.72%,经过厌氧处理后未检测出,表明SSSAB具有良好的苯系物降解效果。

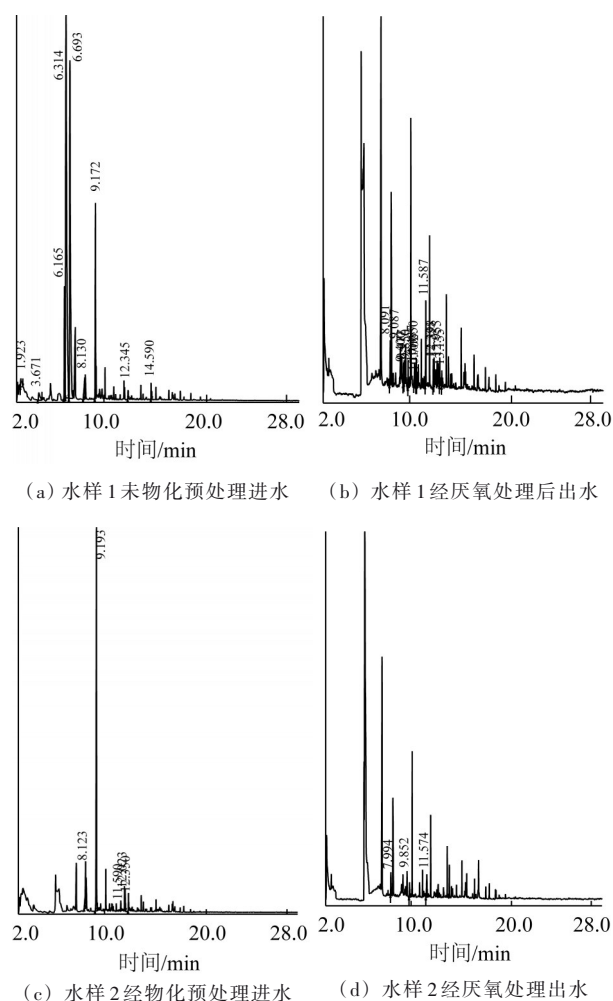


图3 气相色谱图

Fig. 3 Gas chromatogram

水样1经厌氧处理后主要难降解有机物为2-甲基丁酸己酯(占总体有机物比值23.58%)、2-乙基-1,3-二氧戊环-4-甲醇(11.96%)、2-甲基丁酸戊酯(7.16%)、苯酚(7.03%)等9种有机物;水样2经厌氧处理后的主要难降解有机物为2-甲基丁酸己酯(占总体有机物比值48.17%)、2-乙基-1,3-二氧戊环-4-甲醇(34.24%)、异佛尔酮(20.59%),占总出水中有机物总量的比为2.34:1.66:1;这3种有机物在水样1经厌氧处理后出水中均有检出,并且三者占总体有机物比值的比例基本相同。水样1和水样2中的共同物质只有苯乙酮、苯酚和7,7-二甲基-2,3-二氧双环[2.2.1]庚烷-1-羧酸甲酯,表明这3种有机物极有可能为2-甲基丁酸己酯、2-乙基-1,3-二氧戊环-4-甲醇、异佛尔酮的降解源。

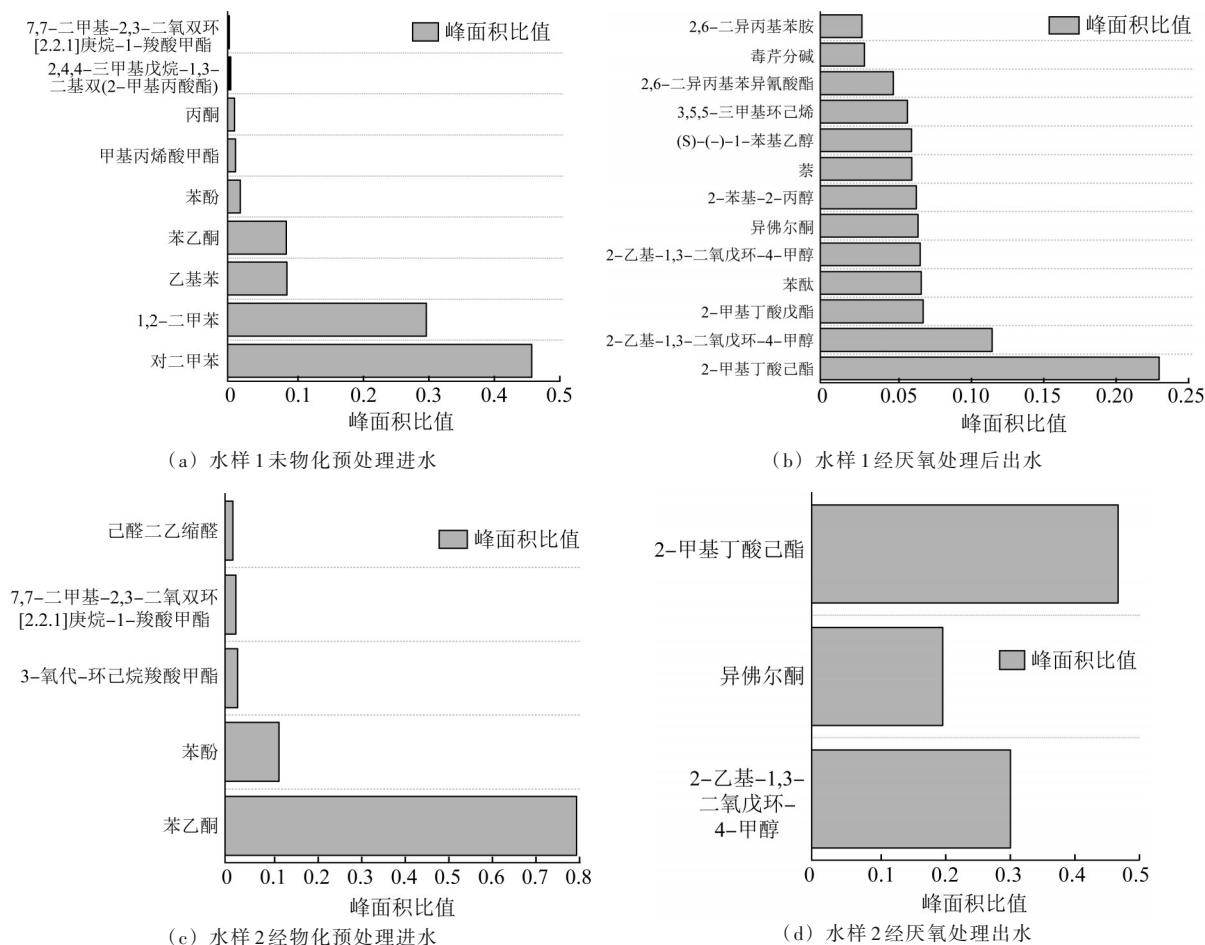


图4 化学物质成分占比(以峰面积计)

Fig. 4 Specific gravity diagram of chemical components (measured by peak area)

2.3.3 主要有机物可能的降解途径

水样1中最主要的有机物为邻二甲苯及对二甲苯,水样2中的主要有机物为苯酚和苯乙酮,但这些有机物在出水中均未检测出,表明这些有机物均被厌氧微生物完全降解转化。对于大部分的苯系物,一般可将其厌氧降解分为两大阶段:外周降解与中心降解^[8](见图5)。厌氧菌首先经过外周降解途径将苯系类化合

物转化成苯甲酰-辅酶A或其结构类似物^[9],然后通过中心代谢途径将其彻底降解。在厌氧条件下,SSSAB中微生物以 NO_3^- 、 Fe^{3+} 、 CO_2 等物质作为电子受体。很多苯系物的降解都是通过微生物携带的质粒完成的,这类质粒可在微生物之间进行传递,使得多种微生物均可降解苯系物,并且在苯系物降解过程中,中间代谢产物主要为苯甲酸、甲酚和苯酚^[10-11]。

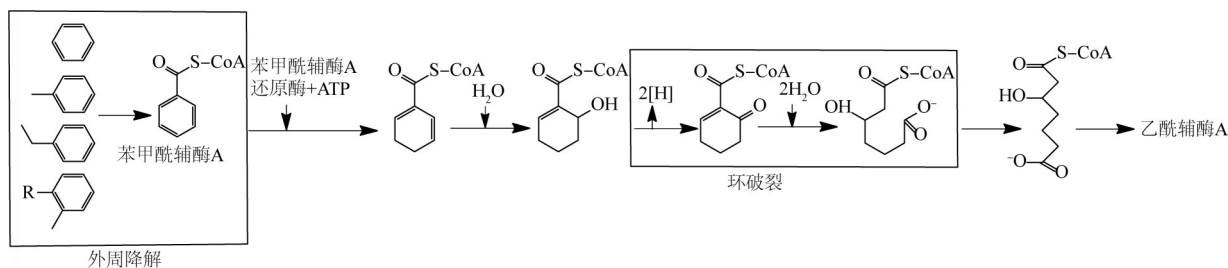


图5 厌氧微生物对BTEX的降解途径

Fig. 5 Degradation of BTEX by anaerobic microorganisms

根据相关文献报道,水样1中的邻二甲苯在厌氧条件下的降解途径与甲苯相似,在苯环上的甲基通过与延胡索酸加成反应形成琥珀酸苄酯,延胡索酸根离子可以由三羧酸循环过程中的中间产物形成,琥珀酸苄酯的降解则是由降解细菌的降解基因决定的^[12];对二甲苯转化为4-甲基苯甲基琥珀酸^[13]后进行降解。水样2中的苯酚通过4-羟基苯甲酰辅酶A形成苯甲酰辅酶A,或先降解为4-羟基安息香酸,再转化为4-羟基苯甲酰辅酶A,最终转化成为苯甲酰辅酶A进行降解^[14-15];苯乙酮则转化为苯甲酸以及苯甲酰辅酶A,再进行下一步降解,其中苯甲酸可在酶的作用下转化为苯甲酰辅酶A^[16],最终转化为可被利用的乙酰辅酶A,进入三羧酸循环,供活性污泥代谢使用。

3 结论

(1)SSSAB对于醇酸树脂生产废水具有良好的厌氧生物处理效果:当未经过物化预处理的1#SSSAB的OLR=7.20 kg/(m³·d)时,平均出水COD为967.76 mg/L, COD去除率为88%;当经过物化预处理的2#SSSAB的OLR=7.56 kg/(m³·d)时,平均出水COD为364.58 mg/L, COD去除率为94%。对比试验表明SSSAB对水样2处理效果优于水样1,但两者均可达到良好的降解转化效果。

(2)SSSAB具有较好的有机物降解效果,醇酸树脂生产废水主要有机物为邻二甲苯、对二甲苯、苯酚、苯乙酮等苯系物,厌氧降解后均未检出,证明SSSAB可有效转化、降解这些苯系物。

参考文献

- [1] HAI L H, TRUC L M X, TRUNG N Q. Influence of TiO₂ nanocrystals on alkyd resin paint films to protect metals[J]. Asian Journal of Chemical Sciences, 2020; 87-94.
- [2] 姜晓峰, 高明瑜, 王诗涵, 等. 多相催化氧化-EGSB组合工艺处理丙烯酸废水研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(2): 92-96.
JIANG Xiaofeng, GAO Mingyu, WANG Shihan, et al. Acrylic acid wastewater treatment by combined process of heterogeneous catalytic oxidation-EGSB[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(2): 92-96.
- [3] 张永伟, 滕厚开, 顾锡慧. 丙烯酸及其酯类废水处理方法研究进展[J]. 工业水处理, 2012, 32(4): 17-20.
ZHANG Yongwei, TENG Houkai, GU Xihui. Research progress in the treatment of wastewater containing acrylic acid and acrylic ester[J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(4): 17-20.
- [4] SHARMA D, CHAUDHARI P K, DUBEY S, et al. Electrocoagulation treatment of electroplating wastewater: A review[J]. Journal of Environmental Engineering, 2020, 146(10): 03120009.
- [5] TENG Qing, ZHANG Dongmei, YANG Chunping. A review of the application of different treatment processes for oily sludge[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2021, 28(1): 121-132.
- [6] 胡进, 朱雷, 郭超, 等. 气浮-A/O-活性炭组合工艺处理涂料废水[J]. 工业水处理, 2016, 36(4): 92-94.
HU Jin, ZHU Lei, GUO Chao, et al. Air flotation-A/O-activated carbon combined process for the treatment of wastewater containing paint[J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(4): 92-94.
- [7] ZHANG Jian, CHEN Xiaoguang, LIU Jianshe, et al. Structural characteristics of a spiral symmetry stream anaerobic bioreactor based on CFD[J]. Biochemical Engineering Journal, 2018, 137: 50-61.
- [8] 舒巧玉, 刘洋, 肖莉, 等. 沼泽红单胞菌对芳香族化合物的厌氧降解机制研究进展[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(32): 19991-19994.
SHU Qiaoyu, LIU Yang, XIAO Li, et al. Research advance on the mechanism of anaerobic catabolism of aromatic compounds by rhodospseudomonas palustris [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2011, 39(32): 19991-19994.
- [9] CHAKRABORTY R, COATES J D. Anaerobic degradation of monoaromatic hydrocarbons [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2004, 64(4): 437-446.
- [10] SVENNINGSEN N B, NICOLAISEN M H, HANSEN H C B, et al. Nitrogen regulation of the xyl genes of *Pseudomonas putida* mt-2 propagates into a significant effect of nitrate on *m*-xylene mineralization in soil[J]. Microbial Biotechnology, 2016, 9(6): 814-823.
- [11] WARTELL B, BOUFADEL M, RODRIGUEZ-FREIRE L. An effort to understand and improve the anaerobic biodegradation of petroleum hydrocarbons: A literature review[J]. International Biodegradation & Biodegradation, 2021, 157: 105156.
- [12] YOSHIKAWA M, ZHANG Ming, TOYOTA K. Biodegradation of volatile organic compounds and their effects on biodegradability under co-existing conditions [J]. Microbes and Environments, 2017, 32(3): 188-200.
- [13] 华涛, 李胜男, 邸志琿, 等. 微生物降解石油污染物机制研究进展[J]. 生物技术通报, 2018, 34(10): 26-34.
HUA Tao, LI Shengnan, DI Zhihuan, et al. Review on mechanism and application of microbe degrading petroleum pollutants [J]. Biotechnology Bulletin, 2018, 34(10): 26-34.
- [14] XIE Xiaoman, MÜLLER N. Enzymes involved in the anaerobic degradation of phenol by the sulfite-reducing bacterium *Desulfatiglans anilini*[J]. BMC Microbiology, 2018, 18(1): 93.
- [15] HÄGGBLÖM M M, RIVERA M D, BOSSERT I D, et al. Anaerobic biodegradation of Para-cresol under three reducing conditions[J]. Microbial Ecology, 1990, 20(1): 141-150.
- [16] BIEGERT T, FUCHS G, HEIDER J. Evidence that anaerobic oxidation of toluene in the denitrifying bacterium *Thauera aromatica* is initiated by formation of benzylsuccinate from toluene and fumarate [J]. European Journal of Biochemistry, 1996, 238(3): 661-668.

[作者简介] 杨岩(1997—), 硕士研究生. E-mail: yan60421@163.com。

通讯作者: 陈小光, 博士, 副教授. E-mail: cxg@dhu.edu.cn。

[收稿日期] 2022-07-16(修改稿)