

文章编号:1674-991X(2012)01-0013-05

铁炭微电解处理丙烯腈模拟废水

庞翠翠¹, 赖波^{2,3}, 张胜¹, 周岳溪^{3*}, 王志刚⁴, 廉雨¹

1. 河北工程大学城市建设学院, 河北 邯郸 056038

2. 四川大学建筑与环境学院, 四川 成都 610065

3. 中国环境科学研究院水污染控制技术研究中心, 北京 100012

4. 中石油吉林石化分公司合成树脂厂, 吉林 吉林 132021

摘要:为了破坏丙烯腈的氰基键(C≡N),降低丙烯腈废水的毒性,采用铁炭微电解系统处理浓度为100.0 mg/L的丙烯腈模拟废水。为了避免活性炭吸附的影响,建立铁炭微电解和活性炭对照试验两套系统。结果表明,铁炭微电解系统能够有效地分解转化丙烯腈,破坏丙烯腈分子结构中的氰基键(C≡N),降低其毒性。铁炭微电解处理丙烯腈废水时,主要依赖铁炭之间形成的自由氢基[H]和新生成的Fe²⁺的化学氧化还原作用分解转化丙烯腈,而活性炭仅具有一定的吸附能力。铁炭微电解系统能够使丙烯腈废水中氮的形式发生转变,而不具备脱氮能力。

关键词:铁炭微电解;丙烯腈;活性炭吸附;氰基键

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-991X.2012.01.003

Treatment of Acrylonitrile Simulation Wastewater with Iron-carbon Micro-electrolysis

PANG Cui-cui¹, LAI Bo^{2,3}, ZHANG Sheng¹, ZHOU Yue-xi³, WANG Zhi-gang⁴, LIAN Yu¹

1. Institute of Urban Construction, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China

2. School of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China

3. Research Center of Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

4. Synthetic Resin Plant, PetroChina Jilin Petrochemical Company, Jilin 132021, China

Abstract: In order to damage the molecular structure of C≡N and reduce the toxicity of acrylonitrile wastewater, iron-carbon micro-electrolysis was used to treat the simulation wastewater with the concentration of 100 mg/L. Iron-carbon micro-electrolysis system and activated carbon control experiment were established to avoid the effect of activated carbon adsorption. The results showed that iron-carbon micro-electrolysis system could effectively decompose acrylonitrile, damage the molecular structure of C≡N and decrease toxicity. When acrylonitrile wastewater was treated by micro-electrolysis, it mainly depended on chemical oxidation reduction effect of the free base [H] and Fe²⁺ that formed between iron and carbon, while the activated carbon only had a certain adsorption capacity. The iron-carbon micro-electrolysis system could change nitrogen form in acrylonitrile wastewater, rather than have the denitrification capacity.

Key words: micro-electrolysis; acrylonitrile; activated carbon adsorption; cyan group

丙烯腈是工业中常见的,无色,具有苦杏仁味的高毒性有机腈类化合物^[1-7]。其作为一种重要的化

收稿日期:2011-09-20

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:庞翠翠(1982—),女,硕士, pangcuicui@163.com

*责任作者:周岳溪(1963—),男,首席研究员,博士,主要从事水污染控制技术研究, zhouyuexi@263.net

工原料,广泛应用于合成纤维、合成橡胶、合成塑料和合成树脂等工业领域。同时丙烯腈的聚合物及衍生物在建材及人们的日用品中也具有广泛的用途^[8-13]。丙烯腈及其产品在给人们的日常生活提供极大便利的同时,它带来的污染也是不容忽视的。丙烯腈具有高毒性和潜在的遗传毒性,被列为优先控制的污染物之一,破坏水体生态系统,严重危害人类的健康^[14-19]。无论是直接吸入还是经过皮肤吸入,都会产生毒害作用,甚至中毒致死^[20-24]。经过驯化后的微生物能够分解丙烯腈,但是丙烯腈具有高毒性,能够抑制微生物的活性,并且生物处理系统对丙烯腈废水的抗冲击性差^[25-30]。因此,需要对丙烯腈废水进行预处理,破坏丙烯腈的氰基键($C \equiv N$),降低毒性,提高可生化性。笔者以丙烯腈模拟废水为研究对象,用铁炭微电解法处理丙烯腈废水,考察铁炭微电解系统对丙烯腈的分解转化过程。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

COD_{Cr} 采用 CTL-12 型化学需氧量速测仪(承

德市华通环保有限公司)测定; TOC 和 TN 浓度采用 $TOC-V_{CPI}$ 型总有机碳测定仪(日本岛津)测定;丙烯腈浓度采用 1200 系列高效液相色谱仪(安捷伦,美国)测定;采用 UV-1700 紫外可见光谱仪(日本岛津)测定废水的紫外可见吸收光谱。

材料及试剂:粒径为 5~8 mm 的铁屑(北京巩义明建科技有限公司);粒径为 3~5 mm 的煤质颗粒状活性炭(北京巩义明建科技有限公司);丙烯腈(分析纯,上海光复试剂加工厂);试验所用其他药剂均为分析纯试剂。

1.2 模拟废水

实验室配置浓度为 100.0 mg/L 的丙烯腈模拟废水,模拟废水中添加 50.0 mg/L 无水 Na_2SO_4 作为电解质,其常规水质特征如表 1 所示。

1.3 试验装置

图 1 为铁炭微电解反应器示意图。反应器由有机玻璃制成,内径 50 mm,高 500 mm,底部距承托层高度为 60 mm,出水管距反应器顶部 50 mm,填料上部保护高度为 10 mm。

表 1 丙烯腈模拟废水的水质特征

Table 1 Characteristic of acrylonitrile simulation wastewater

| $COD_{Cr}/(mg/L)$ | TOC 浓度/ (mg/L) | TN 浓度/ (mg/L) | NH_3-N 浓度/ (mg/L) | pH | Na_2SO_4 浓度/ (mg/L) | 丙烯腈浓度/ (mg/L) |
|-------------------|--------------------|-------------------|-----------------------|-----|-------------------------|-----------------|
| 117.8 | 43.6 | 26.9 | 0 | 4.0 | 50.0 | 100.0 |

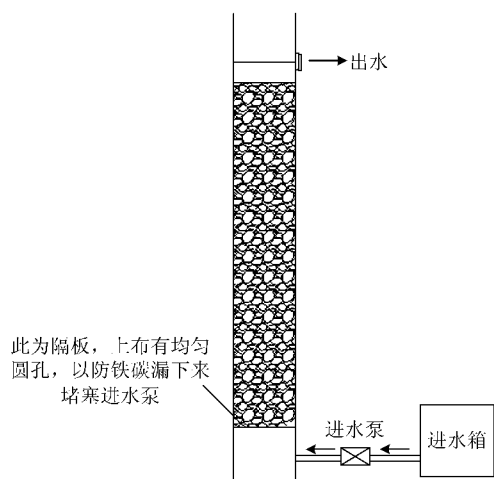


图 1 铁炭微电解反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the micro-electrolysis reactor

1.4 试验方法

为了考察活性炭物理吸附作用对丙烯腈去除的

影响,采用两个反应器同时进行:1)填充体积比为 1:1 铁炭填料的铁炭微电解反应器;2)填充与微电解反应器等量的活性炭填料(不添加铁填料)作为活性炭对照试验装置。反应器连续运行,水力停留时间为 4 h,进水 pH 为 4.0,每两天取样一次,样品中加碱沉淀去除 Fe^{2+}/Fe^{3+} ,静置后取其上清液调节 pH 至中性条件,进行 COD_{Cr} , TOC , TN , NH_4^+-N 及丙烯腈浓度的测定。铁炭微电解系统稳定运行时,采用紫外可见光谱仪检测反应器处理出水的紫外吸收光谱的变化。

1.5 分析测试方法

采用液相色谱仪定量分析废水中丙烯腈浓度,选用 Ecilipsex DB-CN 型色谱柱($5 \mu m, 4.6 mm \times 150 mm$)。流动相配比:水相与甲醇相的体积比为 70:30,流动相流速为 0.8 mL/min;柱温为 25 °C;采用 MWD 型紫外检测器;检测波长采用 205 nm。

UV-1700 型紫外可见光谱仪,波长扫描范围

为 190 ~ 350 nm;扫描速度为中速;精度为 0.5 s。

2 结果与讨论

2.1 铁炭微电解系统对废水 COD_{Cr} 的去除

图 2 为连续运行的 30 d 内,铁炭微电解系统和活性炭对照试验处理出水及进水 COD_{Cr} 的变化。由图 2 可见,在整个运行过程中活性炭对照试验出水 COD_{Cr} 呈逐渐增加趋势,且在连续运行 30 d 后,其出水 COD_{Cr} 已经基本达到进水的水平。表明活性炭对丙烯腈废水仅具有吸附作用,且连续运行 30 d 后活性炭吸附逐渐饱和,从而失去对丙烯腈的去除能力。

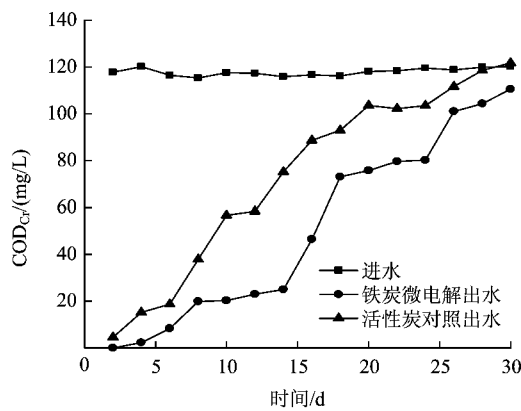


图 2 铁炭微电解和活性炭对照试验对废水 COD_{Cr} 的去除

Fig. 2 COD_{Cr} removal of micro-electrolysis and activated carbon control experiment

铁炭微电解系统处理出水的 COD_{Cr} 在整个过程中同样呈增加趋势,但是其出水 COD_{Cr} 始终低于活性炭对照试验,表明铁炭微电解系统能够分解丙烯腈。铁炭微电解系统处理出水 COD_{Cr} 的逐渐升高,可能是因为铁炭微电解系统中形成的自由氢基 $[\text{H}]$ 和新生成的 Fe^{2+} 仅能够破坏丙烯腈分子结构中氰基键 ($\text{C} \equiv \text{N}$), 并分解转化生成酰胺类和有机酸类更小分子的化合物,而不能彻底矿化丙烯腈。

2.2 TN 的去除效果

图 3 为连续运行的 30 d 内,铁炭微电解系统和活性炭对照试验处理出水及进水 TN 浓度的变化。如图 3 所示,在整个运行过程中活性炭对照试验出水 TN 浓度呈逐渐增加趋势,且在连续运行 30 d 后,其出水 TN 浓度已经基本达到进水的水平。活性炭对照试验出水 TN 浓度的变化规律和 COD_{Cr} 基本一致,进一步验证了活性炭对丙烯腈废水仅具有吸附作用。

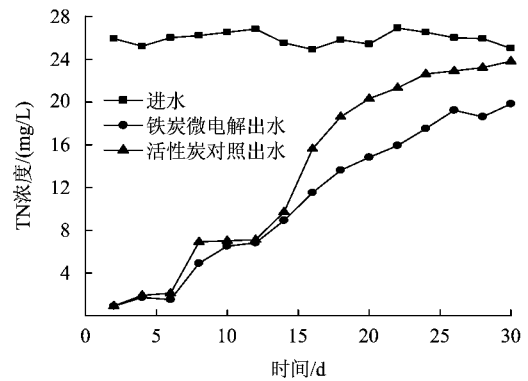


图 3 铁炭微电解和活性炭对照试验对废水 TN 的去除

Fig. 3 TN removal of micro-electrolysis and activated carbon control experiment

在整个过程中铁炭微电解系统处理出水 TN 浓度同样呈增加趋势,但始终低于活性炭对照试验,其变化规律与 COD_{Cr} 基本一致,进一步验证了铁炭微电解系统能够分解丙烯腈,但是不具备脱氮能力。在 30 d 的连续运行过程中,铁炭微电解系统处理出水 TN 浓度低于活性炭对照试水,可能是因为丙烯腈被铁炭微电解系统分解转化生成酰胺类小分子的化合物更容易被活性炭吸附,从而延长了铁炭微电解系统中活性炭吸附饱和的时间。铁炭微电解系统仅能够使丙烯腈废水中氮的形式发生转变,而不具备脱氮能力。

2.3 丙烯腈去除的变化

图 4 为连续运行的 30 d 内,铁炭微电解系统和活性炭对照试验处理出水及进水的丙烯腈浓度变化。

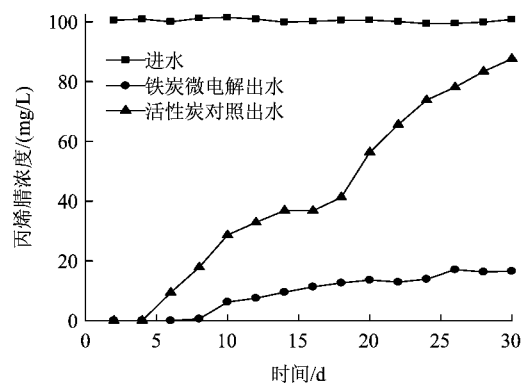


图 4 铁炭微电解和活性炭对照试验对丙烯腈的去除

Fig. 4 Acrylonitrile removal of micro-electrolysis and activated carbon control experiment

如图 4 所示,活性炭对照试验出水的丙烯腈浓度呈逐渐增加趋势,且在连续运行 30 d 后,其出水丙烯腈浓度接近进水,表明活性炭在 30 d 的运行过程中对丙烯腈吸附逐渐饱和。

在整个过程中铁炭微电解系统处理出水的丙烯腈浓度仅有较小的增加(30 d 后,出水丙烯腈浓度增加到约 10 mg/L,丙烯腈去除率仍然高达 90%),但远低于活性炭对照试验,表明铁炭微电解系统能够分解丙烯腈。

2.4 处理出水的紫外可见光谱分析

图 5 为铁炭微电解和活性炭对照试验在连续运行 30 d 后,其处理出水及进水在波长为 190 ~ 350 nm 的紫外扫描光谱。由图 5 可见,丙烯腈模拟废水在波长为 190 ~ 220 nm 有一个特征吸收峰,该特征峰主要是由于丙烯腈结构中氰基键($C \equiv N$)受到碳碳双键($C=C$)的吸电子作用,使氰基键($C \equiv N$)的特征吸收峰发生红移形成的。

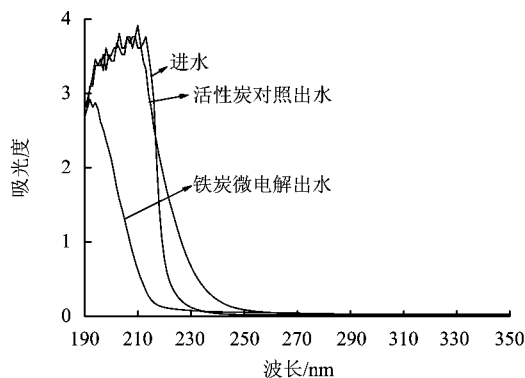


图 5 反应器进水及出水的紫外吸收光谱

Fig. 5 UV absorption spectra of the influent and effluent

由图 5 可见,活性炭对照试验处理出水与进水的紫外吸收光谱的特征吸收峰基本重合,表明活性炭不能够分解去除丙烯腈。而铁炭微电解系统处理出水的紫外特征吸收峰的强度明显低于进水,并且发生了显著的蓝移现象。该现象主要是由铁炭微电解系统分解破坏了丙烯腈分子结构中氰基键($C \equiv N$)引起的,表明铁炭微电解系统能够有效地分解转化丙烯腈。

3 结论

(1) 铁炭微电解系统能够有效地分解转化丙烯腈,破坏丙烯腈分子结构中的氰基键($C \equiv N$),降低丙烯腈模拟废水的毒性。

(2) 铁炭微电解处理丙烯腈废水时,主要依赖铁炭之间形成的自由氢基[H]和新生成的 Fe^{2+} 的化学氧化还原作用分解转化丙烯腈,而活性炭仅具有一定的吸附能力。

(3) 铁炭微电解系统仅能够使丙烯腈废水中氮的形式发生转变,而不具备脱氮能力。

参考文献

- [1] 仲崇波,王成功,陈炳辰. 氰化物的危害及其处理方法综述[J]. 金属矿山,2001(5):44-47.
- [2] 褚兆晶,徐婷,郭景,等. 电化学氧化处理丙烯腈废水及对可生化性的提高[J]. 生态环境学报,2010,19(8):1956-1959.
- [3] 李锋,吴红军,陈颖,等. Fenton 氧化法深度处理丙烯腈废水的研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2004,5(12):87-89.
- [4] 杨浩,张新胜,王伟,等. 电渗析法处理丙烯腈废水的研究[J]. 工业水处理,2008(12):49-53.
- [5] SAKURAI H. Carcinogenicity and other health effects of acrylonitrile with reference to occupational exposure limit[J]. Industrial Health,2000,38(2):165-180.
- [6] KUMAR A, PRASAD B, MISHAR I M. Adsorptive removal of acrylonitrile by commercial grade activated carbon: kinetics, equilibrium and thermodynamics[J]. J Hazard Mater, 2008, 152:589-600.
- [7] KUMAR A, PRASAD B, MISHRA I M. Adsorptive removal of acrylonitrile using powder activated carbon[J]. National Institute of Technology,2008(2):54-62.
- [8] 沈志松,钱国芬,迟玉霞,等. 减压膜蒸馏技术处理丙烯腈废水研究[J]. 膜科学与技术,2000,20(2):55-61.
- [9] 吴粮华. 丙烯腈生产技术进展[J]. 化工进展,2007,26(10):1369-1410.
- [10] 刘志富,纪立春. 丙烯腈技术进展和发展前景[J]. 精细化工原料及中间体,2006(2):17-19.
- [11] 杨琦,文湘华,孟耀斌,等. 膜生物反应器处理丙烯腈废水试验[J]. 环境科学,2000,21(2):85-87.
- [12] CHANG C N, LIN J G, CHAO A C, et al. The pretreatment of acrylonitrile and styrene with the ozonation process[J]. Water Sci Technol,1997,36(2/3):263-270.
- [13] BATTISTEL E, BEMARDI A, MAESTRI P. Enzymatic decontamination of aqueous polymer emulsions containing acrylonitrile[J]. Biotechnology Letters,1997,19(2):131-134.
- [14] 王光. 含腈污水处理[J]. 石油化工环境保护,1997(1):17-19.
- [15] 韩方岸,胡云,姜方平. 低浓度丙烯腈对职业工人健康影响的研究[J]. 疾病控制杂志,2007,11(3):259-262.
- [16] 王连生. 环境健康化学[M]. 北京:科学出版社,1994:85-113.
- [17] 钱易. 水体颗粒污染物和难降解有机物的特征与控制技术原理[M]. 北京:中国环境科学出版社,2000:3-7.
- [18] 王建龙. 生物固定化技术与水污染控制[M]. 北京:科学出版

- 社,2002.
- [19] QUAST J F. Two-year toxicity and oncogenicity study with acrylonitrile incorporated in the drinking water of rats [J]. *Toxicology Letters*, 2002, 132:153-196.
- [20] MOHAMADINA A M, EL-DEMERDASHB E, EL-BESHBISHY H A, et al. Acrylonitrile-induced toxicity and oxidative stress in isolated rat colonocytes [J]. *Environ Toxicology and Pharmacology*, 2005, 19(2):371-377.
- [21] HABER L T, PATTERSON J. Report of an independent peer review of an acrylonitrile risk assessment [J]. *Human & Experimental Toxicology*, 2005, 24(10):487-527.
- [22] JACOB S, AHMED A E. Effect of route of administration on the disposition of acrylonitrile: quantitative whole-body autoradiographic study in rats[J]. *Pharmacological Res*, 2003, 48(5):479-488.
- [23] FELTER S P, DOLLARHIDE J S. Acrylonitrile: a reevaluation of the database to support an inhalation cancer risk assessment[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1997, 26(3):281-287.
- [24] ZHANG J, PIERCE G E. Laboratory-scale biofiltration of acrylonitrile by rhodochrous DAP 96622 in a trickling bed bioreactor[J]. *J Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2009, 36(7):971-979.
- [25] 王贵彬. 丙烯腈生产废水生物处理工艺研究[J]. *环境工程*, 2008, 20(3):20-22.
- [26] SHIN Y H, LEE H, LEE Y, et al. Synergetic effect of copper-plating wastewater as a catalyst for the destruction of acrylonitrile wastewater in supercritical water oxidation [J]. *J Hazard Materi*, 2009, 167(1/2/3):824-829.
- [27] WYATT J M, KNOWLES C J. Microbial degradation of acrylonitrile waste effluents: the degradation of effluents and condensates from the manufacture of acrylonitrile [J]. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 1995, 35(1/2/3):227-248.
- [28] WYATT J M, KOWLES C J. The development of a novel strategy for the microbial treatment of acrylonitrile effluents [J]. *Biodegradation*, 1995, 6(2):93-107.
- [29] SHIN Y H, SHIN N C, VERIANSYAH B, et al. Supercritical water oxidation of wastewater from acrylonitrile manufacturing plant[J]. *J Hazard Materi*, 2009, 163(2/3):1142-1147.
- [30] SHAKERKHATIBI M, GANJIDOUST H, AYATI B, et al. Isolation and identification of an acrylonitrile-degrading bacterial strain from a petrochemical wastewater treatment system activated sludge and its efficiency in acrylonitrile removal[J]. *J School of Public Health and Institute of Public Health Research*, 2008, 6(3/4):119-128. ▷