

文章编号: 1000-5013(2009)03-0302-03

A/O MBR 组合工艺处理酞菁染料 KN-G 废水

洪俊明

(华侨大学 化工学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 采用厌氧-好氧膜生物反应器组合(A/O MBR)工艺,处理含酞菁染料KN-G废水.研究A/O MBR对酞菁印染废水的降解能力,以及在添加微量元素Mn和不同的进水pH值条件下的降解特性.结果表明:A/O MBR工艺对酞菁染料KN-G印染废水的化学需氧量去除率可达到90%以上,脱色率为63%;添加微量元素Mn,A/O MBR系统对酞菁染料KN-G染料的脱色率下降.当进水pH值为3.0时,平均脱色效率最高达到80%,在酸性条件下酞菁染料的脱色率优于碱性条件.

关键词: 印染废水; 厌氧-好氧; 膜生物反应器; 活性酞菁染料; 脱色

中图分类号: X 788.031; TQ 028.8

文献标识码: A

印染废水具有成分复杂、难降解物质多、色度高、毒性大、水质变化大等特点,属于难降解废水,传统的处理方法效果不理想^[1].酞菁染料有色泽鲜艳、着色力强、性能稳定、耐光耐热、耐溶剂性好等特点,被广泛应用颜料生产.由于许多染料在好氧条件下属于难降解物质,如果只采用好氧膜生物反应器工艺.膜生物反应器作为一种新型的污水处理工艺,是传统活性污泥法和膜分离技术的有机结合,具有良好的化学需氧量(COD)去除率,但是对色度的去除率较差^[2].目前,国内对印染废水处理的研究主要集中在偶氮、蒽醌等染料上,对酞菁类染料的研究鲜有报道.本研究采用厌氧-好氧膜生物反应器组合(A/O MBR)工艺,研究其对酞菁染料活性翠蓝KN-G的降解特性.

1 材料和方法

1.1 装置与流程

图1为试验装置.印染废水从原水槽经泵提升后,从厌氧槽底部进水,再溢流到好氧槽,最后通过膜片过滤后,由蠕动泵抽吸出水.厌氧槽的有效容积为9 L,填有 $\phi 5$ cm的聚丙烯球形填料,厌氧槽为溢流出水,以减少微生物流失;好氧槽为一体式浸没膜生物反应器,所用膜片是采用日本KUBOTA公司提供的有机平板微滤膜,其尺寸为 $0.303\text{ m} \times 0.212\text{ m}$,有效膜面积为 0.1285 m^2 ,膜孔径 $0.1 \sim 0.4\text{ }\mu\text{m}$,采用错流微孔曝气,依靠蠕动泵抽吸控制出水.好氧槽与厌氧槽的水力停留时间均为24 h,混合污泥质量浓度(MLSS)为 $3.0 \sim 4.5\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,温度为 $20 \sim 32\text{ }^{\circ}\text{C}$.由时间继电器、电磁开关和液位控制器等元件构成自控系统,控制装置的连续、稳定运行,以及膜生物反应器的进水、出水、液位等状况.

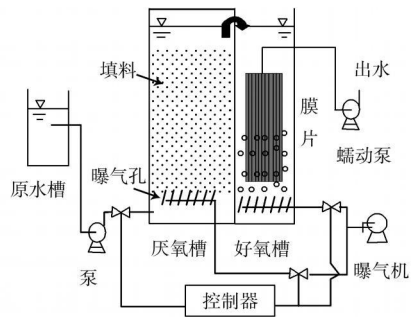


图1 试验装置

Fig. 1 Experimental system

由时间继电器、电磁开关和液位控制器等元件构成自控系统,控制装置的连续、稳定运行,以及膜生物反应器的进水、出水、液位等状况.

1.2 模拟废水

某棉纱染整厂的染料活性艳蓝KN-G(C. I. Reactive Blue 21)最大吸收波长为616 nm,带有乙烯砜基活性基团及酞菁发色基团.废水的生物利用基质($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$):400 葡萄糖,50 目标污染物染料;其他营养物和微量元素($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$):100 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,100 Na_2CO_3 ,25 CaCl_2 ,25 KCl ,25 CaHPO_4 ,25 MgSO_4 .

1.3 运行过程

未驯化的污泥取自某棉纱染整厂污水处理站的好氧接触池中.污泥经过筛后,装入A/O MBR,控

收稿日期: 2008-02-26

通信作者: 洪俊明(1974),男,高级工程师,博士,主要从事水污染控制的研究. E-mail: jmhong@hqu.edu.cn.

基金项目: 华侨大学高层次人才科研启动项目(08BS204)

制反应器中 MLSS 为 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. 加入模拟印染废水, 好氧槽开始曝气, 关闭厌氧池曝气管; 定期搅动厌氧段的活性污泥, 污泥驯化期为 3 周, 出水稳定后开始运行过程. 在运行过程中, 定期从组合工艺的进水口、出水口, 以及厌氧段的进水口、出水口取出 50 mL 的混合溶液, 分析其中的 COD_{Cr}、色度的质量浓度变化. 在连续通水条件下, 考察在不同的进水条件下, A/O MBR 对主要目标污染物的去除效果.

1.4 分析方法

COD_{Cr} 值的测定采用快速测定法, 参照《GB 11914- 1989 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》, pH 值测定采用 pH-B-1 型 0.01 级便携式酸度计测量; 溶解氧(DO)值用 Orion-model 810 型溶解氧仪测量; MLSS 值采用滤纸重量法测量; 脱色率(η)采用 HP8453-Vis 型分光光度计测定, 其计算参见文[3].

2 结果与讨论

2.1 A/O MBR 对染料的去 除效果

在染料质量浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 值为 6.5 时, A/O MBR 组合工艺中好氧段与厌氧段出水的 COD 和脱色率的变化情况, 如图 2 所示. 采用 A/O MBR 组合工艺对铜酞菁染料 KN-G 印染废水的脱色率为 63%, 其中厌氧段脱色率约为 24%; 对 COD 的去除率可稳定在 90%. 该处理效果高于 Kapdan 等^[4] 对酞菁染料的脱色效果. 这是由于膜片对活性污泥中的脱色菌的截留和富集作用, 以及较强的曝气方式, 使活性污泥的颗粒较小, 降低了碳源与酶的传输阻力, 从而得到较高的脱色率.

图 3 为原水、厌氧段出水与出水的紫外可见分光扫描(UV-Vis)谱图. 可以看出, 原水扫描谱图经过厌氧过程后在波长 270, 616 nm 处的特征吸收峰衰减, 波形没有明显的变化, 没有产生其他新的吸收峰和出现峰偏移现象. 这也可能是降解过程在厌氧降解, 即主要是通过 Heinfig-Weidtmann 等^[5] 提出的 LiP 降解对染料产生初步的降解, 直接破坏了酞菁染料的结构, 没有产生其他发色基团的中间体. 原水扫描谱图经过厌氧过程后, 在紫外区 200~ 250 nm 的吸收峰明显衰减, 但是经过好氧过程后, 这个吸收峰又重复出现. 说明好氧过程和厌氧过程对酞菁染料的降解过程不同, 好氧降解过程产生了新的吸收峰结构, 波长在 200~ 250 nm 的有机代谢产物.

2.2 微量元素对工艺脱色效果的影响

微生物对染料脱色的脱色作用主要是因为 3 种酶的存在, 即木质素过氧化氢酶(*Lignin peroxidase*), 锰过氧化氢酶(*Manganese peroxidase*) 和漆酶(*Laccase*). 添加微量元素 Mn^{2+} 可以提高锰过氧化氢酶(MnP) 的活性, 从而提高微生物的脱色率. 本研究以添加 MnSO_4 作为增加进水微量元素 Mn^{2+} 的手段. 添加 Mn^{2+} 对脱色效果的影响, 如图 4 所示. 在进水中添加 $7.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MnSO}_4$, A/O MBR 对酞菁染料的脱色率从 63% 下降到 50%; Mn^{2+} 质量浓度对厌氧段的影响较小, 而对好氧段的脱色率影响较大. 因此, 添加 Mn 元素并没有改善脱色菌的活性. 对酞菁染料在好氧段脱色主要是通过木质素过氧化氢酶或漆酶的作用来完成, 增加 Mn^{2+} 会抑制两种酶的活性, 导致好氧段脱色率的下降.

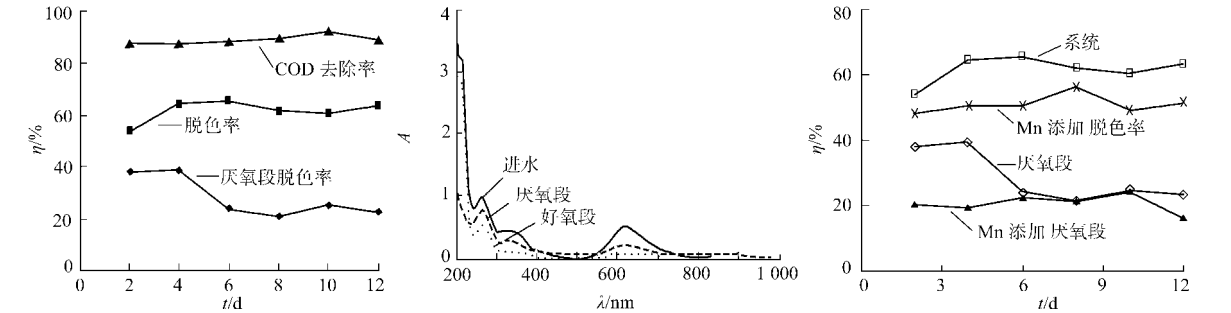


图 2 处理 KN-G 的降解效果

Fig. 2 Treatment efficiency of KN-G

图 3 降解 KN-G 的紫外可见分光扫描图

Fig. 3 The UV-Vis spectrum of degradation of KN-G

图 4 Mn^{2+} 对脱色效果的影响

Fig. 4 Effects of Mn^{2+} on decolorization

2.3 进水 pH 值的影响

对于印染企业, 棉纱染色是在碱性条件下进行的, 排放的染色废水呈碱性, 对于进水 pH 值的调节占某棉纱染整厂污水处理站运行成本的 20~ 30%. 考察不同进水 pH 值条件下, A/O MBR 对染色废水

的处理效果, 有助于提高出水水质和降低污水处理站处理的运行成本. A/O MBR 处理达到稳定时, 各进水 pH 值条件下所对应的系统脱色率和 COD 去除率的时间变化, 如图 5 所示. 从图 5 可知, 当进水 pH 值在 3.0~ 9.0 的范围内变化时, 系统的总脱色率(η) 与 COD 去除率($\eta(\text{COD})$) 分别在 50%~ 82% 和 88%~ 93% 范围内波动. 当进水 pH 值为 3.0 时, 平均脱色效率最高达到 80%. 酸性条件下, 酞菁染料废水的脱色率最高, 可能与酞菁结构在酸性条件下稳定性较差, 容易分解有关. 在中性和碱性的进水条件下, 平均脱色效率相对维持在较低水平 50%~ 60% 之间.

与此相对照, 系统的总 COD 去除率都维持在 90% 以上的较高水平, 不受进水 pH 值影响. 由此可见, 维持进水较低的进水 pH 值, 有利于提高系统的脱色率, 当进水 pH 值在 3.0~ 9.0 范围变化时, A/O MBR 系统对 COD 的降解处理具有去除率高、稳定好的特点.

3 结 束 语

A/O MBR 工艺对酞菁染料 KN-G 废水的 COD 去除率可达到 90% 以上, 脱色率为 63%. 进水中添加 Mn, A/O MBR 系统对酞菁染料 KN-G 染料的脱色率从 63% 下降到 50%, 主要影响好氧段的脱色率. 当进水 pH 值为 3.0 时, 平均脱色效率最高达到 80%, 在酸性条件下, 酞菁染料的脱色率最高.

参考文献:

[1] 文湘华, 王东海, 钱 易. 内循环 SBR 处理含染料废水的研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(S1): 54-57.
[2] 洪俊明, 洪华生, 熊小京, 等. A/O 膜生物反应器组合工艺处理活性染料废水的实验研究[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2005, 44(3): 441-444.
[3] TAN N C G, PRENAFETA-BOLDU F X, OPSTEEG J L, et al. Biodegradation of azo dyes in cocultures of anaerobic granular sludge with aerobic aromatic amine degrading enrichment cultures [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1999, 51: 865-871.
[4] KAPDAN I K, KARGI F. Biological decolorization of textile dyestuff containing wastewater by coriolus versicolor in a rotating biological contactor [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2002, 30: 195-199.
[5] HEIN-LINGWEIDTMANN A, REEMTSM A T, STORM T, et al. Sulfo-phthalimide as major metabolite formed from sulfonated phthalocyanine dyes by the white-rot fungus *Bjerkandera adusta*[J]. FEMS Microbiology Letters, 2001, 203: 179-183.

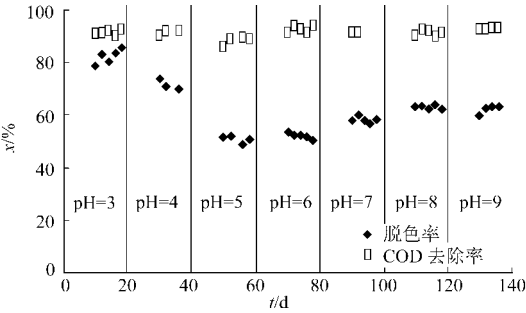


图 5 pH 条件下系统的脱色与降解特性
Fig.5 The transient behaviors of decolorization and removal efficiency with influent of different pH values

Experimental of Reactive Phthalocyanine Dye Wastewater Treatment by A/O MBR

HONG Jun-ming

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: In this paper, a combined anaerobic-aerobic membrane bioreactor (A/O MBR) process was employed and the treatment behaviors of reactive phthalocyanine dye wastewater were investigated under different conditions of influent. The results showed that the decolorization rate was 63% and the chemical oxygen demand degradation rates was over 90% by A/O MBR combined process. The presence of Mn²⁺ could decline the decolorization rate of A/O MBR. And an acid environment will improve the decolorization rate.

Keywords: dye wastewater; anaerobic-aerobic; membrane bioreactor; reactive phthalocyanine dye; decolor

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 陈国华)