

DOI: 10.13475/j.fzxb.20170802405

偶氮染料废水厌氧生物脱色强化

魏亮^{1,2}, 陈小光^{1,2,3}, 黄波³, 唐丽娟^{1,2}, 王玉^{1,2}

(1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620; 2. 东华大学国家环境保护纺织工业污染防治工程技术中心, 上海 201620; 3. 四川理工学院过程装备与控制工程四川省高校重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要 针对偶氮染料废水的生物降解难题, 通过对比投加不同浓度的电子供体(葡萄糖)和氧化还原介体(RM)蒽醌-2,6-二磺酸钠盐和活性炭对偶氮染料的厌氧生物脱色果的影响, 探究增强偶氮染料厌氧生物脱色的条件。结果表明: 投加电子供体或RM均可有效强化偶氮染料废水厌氧生物脱色; 投加300 mg/L葡萄糖时脱色率可高达53.35%。投加200 mmol/L蒽醌-2,6-二磺酸钠盐时脱色率为34.59%, 与投加0.6 g/L活性炭的脱色率(35.26%)相当; 投加葡萄糖0~24 h的脱色速率最快为1.47%/h, 36 h脱色率接近最大值为46.49%; 投加蒽醌-2,6-二磺酸钠盐时0~12 h的脱色速率最快为1.03%/h, 60 h脱色率接近最大值为33.30%; 投加活性炭时0~30 h的脱色速率最快为0.79%/h, 60 h脱色率接近最大值为33.65%。

关键词 偶氮染料; 厌氧脱色; 氧化还原介体; 活性炭; 蒽醌

中图分类号: X 703 文献标志码: A

Enhancement on anaerobic biological decoloration of azo dyes wastewater

WEI Liang^{1,2}, CHEN Xiaoguang^{1,2,3}, HUANG Bo³, TANG Lijuan^{1,2}, WANG Yu^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. State Environmental Protection Engineering Center for Pollution Treatment and Control in Textile Industry, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. Sichuan Provincial Key Laboratory of Process Equipment and Control, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong, Sichuan 643000, China)

Abstract Aiming at the difficult biodegradation of azo dyes wastewater, comparative experimental study on anaerobic biological decoloration of azo dyes was carried out by comparing the influences of adding different concentrations of electron donors (glucose) and redox mediators (RM) anthraquinone-2,6-disulphonic acid disodium salt and activated carbon on the anaerobic biological decoloration of azo dyes so as to explore conditions enhancing the anaerobic decoloration of azo dyes. The results indicate that increasing concentrations of the electron donor or the RM can effectively enhance the anaerobic decoloration of azo dyes wastewater. The decoloration rates up to 53.35%, 34.59% and 35.26% can be achieved with dosage of glucose, anthraquinone-2,6-disulphonic acid disodium salt and activated carbon for 300 mg/L, 200 mmol/L and 0.6 g/L, respectively. When the glucose is added, the decoloration rate is 1.47%/h at 0-24 h, and the decoloration efficiency at 36 h is 46.49%. When the anthraquinone-2,6-disulphonic acid disodium salt is added, the decoloration rate is 1.03%/h at 0-12 h, and the decoloration efficiency at 60 h is 33.30%. When the activated carbon is added, the decoloration rate is 0.79%/h at 0-30 h, and the decoloration efficiency at 60 h is 33.65%.

Keywords azo dye; anaerobic decoloration; redox mediator; activated carbon; anthraquinone

印染废水是指纤维织物在预处理、染色、印花和整理4段工序中产生的废水^[1]。我国印染废水的主

要来源是染色废水(占80%),其成分复杂,主要污染物为染料、难降解有机物及有毒物质等^[2-4]。偶

收稿日期: 2017-08-10 修回日期: 2018-02-12

基金项目: 上海市自然科学基金项目(17ZR1400300); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2232017A3-10); 四川省高校重点实验室开放基金项目(GK201712)

第一作者简介: 魏亮(1992—),男,硕士生。主要研究方向为染料废水脱色。

通信作者: 陈小光, E-mail: cxg@dhu.edu.cn。

氮染料(AZO)是印染行业目前广泛使用的一类染料,是含有1个或以上偶氮键($R_1-N=N-R_2$)、两端连接芳香环的有机化合物,若直接排放至水中,不仅会降低水的透明度,阻碍植物光合作用,引起水体溶解氧浓度下降,而且还会分解产生多种具有毒性和致癌性的产物,直接危害动植物和人类的健康,对全球的生态环境造成影响^[5-6]。偶氮染料脱色方法较多,生物法是最为经济有效的手段,其中厌氧-好氧处理法应用较广,效果最好^[7-8]。研究表明厌氧阶段的反应速率缓慢,是偶氮染料微生物降解的瓶颈^[9]。

根据偶氮染料的厌氧微生物降解机制,在厌氧条件下,电子供体可被醌还原菌和产甲烷菌等微生物氧化,产生大量电子,分别供偶氮染料以及 HCO_3^- 等还原^[10];所以偶氮染料废水的厌氧生物脱色,首先需要醌还原菌与产甲烷菌竞争电子供体,为偶氮染料的还原提供充足的电子。然而,电子传递至偶氮染料的速率极其缓慢,往往需要氧化还原介体(RM)来加速电子传递^[11]。厌氧微生物自身携带的RM量较少,转运电子能力有限,导致偶氮染料生物还原速率低,因此需要额外添加RM来提升电子转运速率,从而加速偶氮染料的厌氧还原,增强脱色效果。实际工程中,投加溶解态的RM存在随出水流失,进而导致二次污染等弊端^[12],而投加固定态的RM可显著降低投加成本,减少二次污染等。为此,本文从提高电子供体浓度分别投加溶解态RM和固定态RM等方面对偶氮染料废水的厌氧生物脱色强化进行研究。

1 实验部分

1.1 实验材料

材料:偶氮染料废水,取自江苏某毛巾印染厂。废水内含有多种染料,以活性艳红M-3BE和活性黑KN-B为主,呈深蓝色,色度较高;颗粒污泥:取自某工程现场IC反应器;萘醌-2,6-二磺酸钠盐(AQDS)、活性炭、葡萄糖,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。所用溶液均由去离子水配制而成。

RM的选用:溶解态RM采用AQDS,固定态RM采用活性炭。活性炭粒径为0.5~0.7mm,用蒸馏水清洗3次,去除其中的水溶性物质和挥发性物质,然后加热煮沸30min,冷却后换水,重复以上操作3次,烘干备用。

1.2 实验方法

1.2.1 偶氮染料废水厌氧生物脱色

实验前将污泥预接种24h,消耗其所含碳源排

除干扰。然后将废水pH值调至8.0左右,取50mL处理后的废水加入至含有预接种污泥的100mL血清瓶中,再分别加入一定量的葡萄糖、AQDS、活性炭,曝氮气10min,立即拧紧瓶口密封,将血清瓶至于恒温摇床中。每隔一段时间,分别取适量样品离心(8000r/min,10min)后,取上清液测定其脱色率等参数变化。

1.2.2 废水脱色率的测定

采用TU-4810型紫外-可见分光光度计对废水进行扫描,扫描范围为200~900nm,确定废水在可见光区的最大吸收波长为590nm。将样品的上清液以去离子水为参比,利用紫外-可见分光光度计,在废水的最大吸收波长处测量其吸光度(以此表示色度),脱色率计算公式为

$$E = \frac{A_1 - A_i}{A_1} \times 100\%$$

式中: E 为脱色率,%; A_1 为初始吸光度; A_i 为厌氧处理过程中各时段(i)的吸光度。

1.2.3 苯胺的测定

采用N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法测定苯胺浓度^[13]。

2 结果与讨论

2.1 未经强化的AZO废水厌氧生物脱色

为比较偶氮染料的厌氧生物脱色强化效果,本文首先对未加任何电子供体和RM偶氮染料废水进行厌氧生物脱色研究,结果见图1。可知,该废水在0~24h时的脱色速率较快(脱色率达5.22%),此后脱色速率逐渐减缓,在24h后基本趋于稳定。经72h厌氧生物脱色的脱色率仅为5.59%,脱色效果较差。

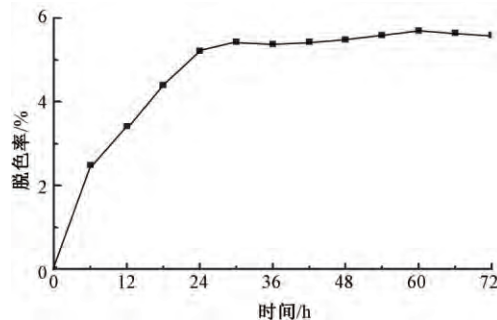


图1 脱色率随时间变化曲线

Fig. 1 Decolorization rate changes with time curve

结合偶氮染料厌氧微生物降解机制,推测其脱色效果差的原因可能是:1)体系中电子供体不足,无法为偶氮染料的还原提供足够电子;2)体系中

RM 含量较少, 转运电子能力有限, 无法将电子供体提供的电子有效地传递给偶氮染料。为验证该推测, 分别加入额外的电子供体和 RM 开展进一步实验。

2.2 单一电子供体对 AZO 厌氧脱色的影响

向体系中投加不同质量浓度的葡萄糖(电子供体), 以供废水中偶氮染料的厌氧微生物还原脱色。图 2 示出不同质量浓度葡萄糖的脱色率与时间变化曲线。可见, 葡萄糖质量浓度在 0 ~ 900 mg/L 时, 24 h 内脱色速率较大, 且葡萄糖质量浓度范围为 300 ~ 600 mg/L 的脱色速率均明显大于范围为 0 ~ 300 mg/L 和 600 ~ 900 mg/L 的相应值, 达 1.37% /h(平均值), 至 24 h 前者脱色率可达 32.77%(平均值), 是后者的 5 倍左右; 进一步延长脱色时间至 36 h, 前者脱色速率有所减缓, 为 0.92% /h(平均值), 此时脱色率达 43.76%(平均值), 36 h 后脱色率趋于平缓。可见: 24 h 是最佳脱色速率的水力停留时间, 最大脱色速率可达 1.47% /h(投加 300 mg/L 葡萄糖); 而 36 h 是其最佳脱色效率的水力停留时间, 最大脱色率为 46.49%(投加 300 mg/L 葡萄糖)。

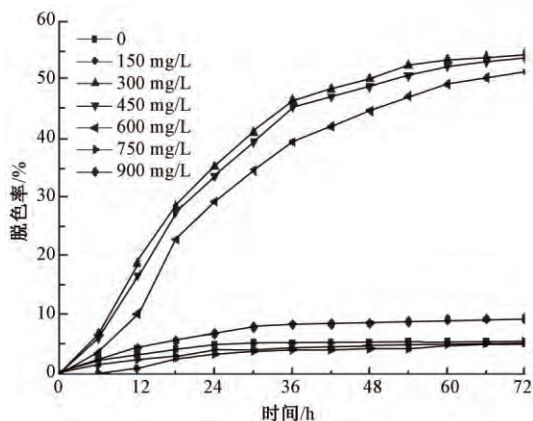


图 2 不同质量浓度葡萄糖的脱色率随时间变化曲线

Fig. 2 Decolorization rate and time curve of glucose at different concentrations

由以上分析可知, 葡萄糖质量浓度范围为 300 ~ 600 mg/L 的脱色速率和脱色效率均明显大于范围为 0 ~ 300 mg/L 和 600 ~ 900 mg/L 的相应值。

图 3 示出经过 72 h 脱色后体系的苯胺类物质质量浓度变化情况: 在 300 ~ 600 mg/L 葡萄糖浓度范围内, 苯胺类物质质量浓度最高, 其平均值为 35.34 mg/L(均高于 0 ~ 300 mg/L 的 11.05 mg/L, 600 ~ 900 mg/L 的 13.66 mg/L)。原因可能是, 外加葡萄糖为偶氮染料的还原提供了电子供体, 可强化偶氮染料废水的厌氧生物脱色, 但随着葡萄糖的不

断增多, 降低了醌还原菌所消耗的碳源在废水中的比例, 使醌还原菌在与产甲烷菌的竞争中失去了优势地位, 反而削弱了脱色效果^[14], 因此, 葡萄糖作为电子供体并非越多越好, 该体系中葡萄糖最佳投加量为 300 ~ 600 mg/L。

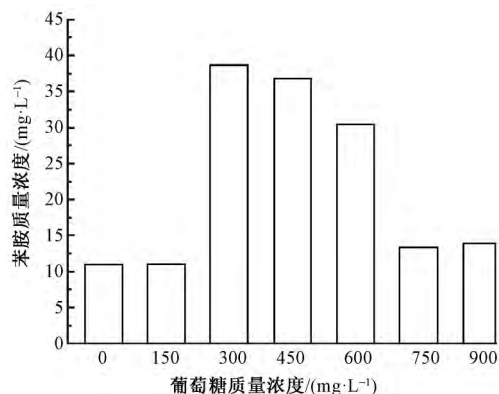


图 3 偶氮染料脱色产生的苯胺质量浓度与葡萄糖质量浓度的关系

Fig. 3 Relationship between concentration of aniline produced by decolorization of azo dyes and concentration of glucose

2.3 单一溶解性 RM 对 AZO 厌氧脱色影响

向体系中投加不同浓度的 AQDS 作为溶解性 RM, 以加速偶氮染料的厌氧微生物还原脱色, 结果如图 4 所示。可见: AQDS 浓度在 0 ~ 300 mmol/L 时, 12 h 内的脱色速率较大, 且 AQDS 浓度为 200 mmol/L 的脱色速率明显大于其他投加浓度, 达 1.03% /h, 至 12 h 前脱色率可达 12.42%; 进一步延长脱色时间, 脱色速率有所减缓, 12 ~ 60 h 范围内的脱色速率为 0.44% /h, 此时脱色率达 33.33%, 60 h 后, 脱色率趋于平缓。可见, 12 h 是其最佳脱色速率的水力停留时间, 最大脱色速率可达 1.03% /h; 而 60 h 是其最佳脱色效率的水力停留时间, 最大脱色率为 33.30%。

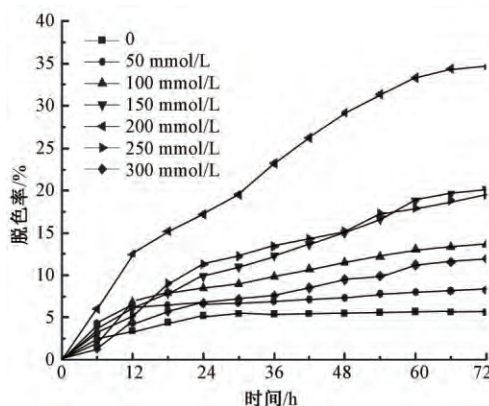


图 4 不同浓度 AQDS 的脱色率随时间变化曲线

Fig. 4 Decolorization rate and time curve of AQDS at different concentrations

由图 4 还可见,添加 0 ~ 200 mmol/L 的 AQDS 后,体系的脱色效率均有提高。AQDS 浓度为 200 mmol/L 时,废水在 24 h 的脱色率为 17.21% 相较未添加 RM 时提高了 2.3 倍;至 72 h 时,脱色率为 34.59% 相较未投加 AQDS 时提高了 5.2 倍。进一步添加 200 ~ 300 mmol/L 的 AQDS,脱色率则不升反降,300 mmol/L 的 72 h 脱色率降至 11.93%,这可能是由于较高浓度的 RM 对微生物的抑制作用导致^[15-16]的,因此 AQDS 浓度并非越多越好,该体系中 AQDS 的最佳投加量为 200 mmol/L。

2.4 单一固态 RM 对 AZO 厌氧脱色的影响

由于溶解态的 RM 在实际工程运用中会随着出水而流出,需持续投加来维持其浓度,增加了运行成本,因此,许多研究者通过将 RM 固定在反应器中^[17],避免 RM 的流失以减少运行费用。活性炭表面含有大量醌基,可起到与 AQDS 相同的作用,因此,向体系中投加不同浓度的活性炭作为固态 RM,以加速偶氮染料的厌氧微生物还原脱色,结果如图 5 所示。

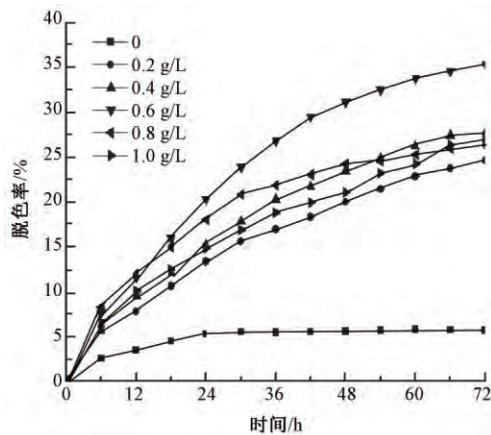


图 5 不同质量浓度活性炭的脱色率随时间变化曲线

Fig. 5 Decolorization rate change with time curve of activated carbon at different concentrations

为排除活性炭的吸附效果,实验设置了不加厌氧颗粒污泥的对照组,以去除活性炭的吸附量。由图 5 可知:活性炭质量浓度在 0 ~ 1.0 g/L 时,30 h 内脱色速率较大,且活性炭质量浓度为 0.6 g/L 时的脱色速率明显大于其他质量浓度,达 0.79% /h;至 30 h 前脱色率可达 23.76%;进一步延长脱色时间,其脱色速率有所减缓,30 ~ 60 h 之间的脱色速率为 0.33% /h,此时脱色率达 33.65%,60 h 后,脱色率趋于平缓。可见 30 h 是其最佳脱色速率的水力停留时间,最大脱色速率可达 0.79% /h;而 60 h 是其最佳脱色效率的水力停留时间,最大脱色率为 33.65%。

由图 5 还可见,添加 0 ~ 0.6 g/L 的活性炭后,体系的脱色效率均有所提高。当活性炭质量浓度为 0.6 g/L 时,废水在 24 h 的脱色率为 20.17%,相较未添加活性炭时提高了 2.87 倍,在 72 h 实验结束后脱色率为 35.26% 相较未添加活性炭时提高了 5.3 倍。然而,与葡萄糖和 AQDS 对体系的厌氧还原脱色类似,进一步增加活性炭量,废水的脱色效果反而变差,1.0 g/L 活性炭 72 h 脱色率降至 26.85%,这可能是因为活性炭过多,大量吸附废水中的易降解有机物,导致电子供体的量减少,造成脱色效果变差,因此,活性炭作为 RM 亦并非越多越好,该体系中活性炭的最佳投加量为 0.6 g/L。

进一步对比了废水及废水在最佳 AQDS 投加量(200 mmol/L)、最佳活性炭投加量(0.6 g/L)及未经强化时体系,经厌氧生物还原脱色 72 h 后的紫外-可见吸收光谱图,如图 6 所示。可见 AQDS 及活性炭的投加均可强化偶氮染料废水的厌氧生物脱色,且二者效果接近。根据脱色率计算公式可得出相应值分别为 34.59% 和 35.26%,十分接近,这为以活性炭为代表的固态 RM 取代溶解态 RM 强化偶氮染料废水的厌氧生物脱色提供了思路。

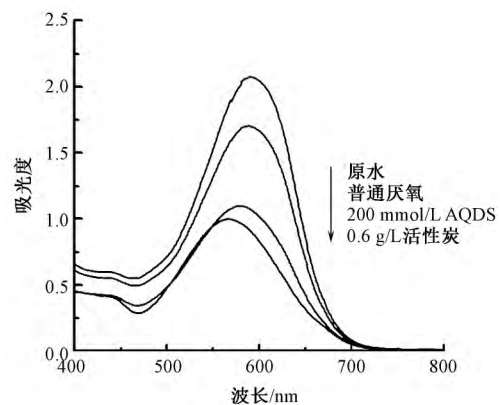


图 6 不同强化条件紫外-可见吸收光谱变化曲线

Fig. 6 UV-Vis spectra of different reinforcement conditions

3 结 论

1) 增加电子供体或 RM 浓度均可有效强化偶氮染料废水厌氧生物脱色。经投加 300 mg/L 葡萄糖、200 mmol/L AQDS 和 0.6 g/L 活性炭后,可将偶氮染料脱色率分别由 5.59% 提升至 53.35%、34.59% 和 35.26%。

2) 在偶氮染料废水的厌氧生物脱色过程中投加葡萄糖、AQDS 和活性炭时,最快脱色速率分别为 1.47% /h (0 ~ 24 h)、1.03% /h (0 ~ 12 h)

和0.79%/h(0~30h),最大脱色率分别为46.49%(36h)、33.30%(60h)和33.65%(60h)。

3)投加0.6g/L的活性炭与投加200mmol/L的AQDS对偶氮染料废水的厌氧生物脱色强化效果相近。

FZXB

参考文献:

- [1] 刘梅红. 印染废水处理技术研究进展[J]. 纺织学报, 2007, 28(1): 116-119.
LIU Meihong. Advances in dyeing and printing wastewater treatment technologies [J]. Journal of Textile Research, 2007, 28(1): 116-119.
- [2] 余燚, 郑平, 金仁村, 等. 印染废水生物处理技术进展[J]. 化工进展, 2008, 27(11): 1724-1727.
YU Yi, ZHENG Ping, JIN Rencun, et al. Biotechnology for dyeing and printing wastewater treatment [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27(11): 1724-1727.
- [3] 谢学辉, 朱玲玉, 刘娜, 等. 印染废水处理功能菌研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(2): 554-560.
XIE Xuehui, ZHU Lingyu, LIU Na, et al. Progress of functional bacteria in printing and dyeing wastewater: biological treatment [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(2): 554-560.
- [4] 贾艳萍, 姜成, 郭泽辉, 等. 印染废水深度处理及回用研究进展[J]. 纺织学报, 2017, 38(8): 172-180.
JIA Yanping, JIANG Cheng, GUO Zehui, et al. Research progress on deep treatment and recycling of dye wastewater [J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(8): 172-180.
- [5] MARTINS L R, BAETA B E L, GURGEL L V A, et al. Application of cellulose-immobilized riboflavin as a redox mediator for anaerobic degradation of a model azo dye Remazol Golden Yellow RNL [J]. Industrial Crops and Products, 2015, 65: 454-462.
- [6] 刘桂萍, 王鲁萍, 王瑾, 等. 开放体系下霉菌7对偶氮染料的吸附降解[J]. 纺织学报, 2012, 33(3): 67-73.
LIU Guiping, WANG Luping, WANG Jin, et al. Absorption and degradation of azo-dye by Mold 7 under open system [J]. Journal of Textile Research, 2012, 33(3): 67-73.
- [7] VAN D Z F P, VILLAVERDE S. Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes: a short review of bioreactor studies [J]. Water Research, 2005, 39(8): 1425-1440.
- [8] ROTT U, MINKE R. Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry [J]. Water Science and Technology, 1999, 40(1): 137-144.
- [9] 张隆, 王竞, 周集体, 等. 酸性偶氮染料还原产物强化偶氮染料生物脱色[J]. 中国环境科学, 2008, 28(3): 237-241.
ZHANG Long, WANG Jing, ZHOU Jiti, et al. Enhanced biological decolorization of azo dyes by the catalysis of reduced acid azo dyes [J]. China Environmental Science, 2008, 28(3): 237-241.
- [10] DAI R, CHEN X, LUO Y, et al. Inhibitory effect and mechanism of azo dyes on anaerobic methanogenic wastewater treatment: can redox mediator remediate the inhibition? [J]. Water Research, 2016, 104: 408-417.
- [11] DAI R, CHEN X, MA C, et al. Insoluble/immobilized redox mediators for catalyzing anaerobic bio-reduction of contaminants [J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2016, 15(3): 379-409.
- [12] CERVANTES F J, GARCIA-ESPINOSA A, MORENO-REYNOSA M A, et al. Immobilized redox mediators on anion exchange resins and their role on the reductive decolorization of azo dyes [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(5): 1747-1753.
- [13] 李志刚. 偶氮染料降解氧化产物苯胺的液相色谱/质谱联用法测定[J]. 纺织学报, 2015, 36(5): 69-73.
LI Zhigang. Determination of oxidative product aniline in degradation azo dye by liquid-phase chromatography coupled with mass spectrometry [J]. Journal of Textile Research, 2015, 36(5): 69-73.
- [14] CERVANTES F J, SIJRK V D V, LETTINGA G, et al. Competition between methanogenesis and quinone respiration for ecologically important substrates in anaerobic consortia [J]. FEMS Microbiology Ecology, 2000, 34(2): 161-171.
- [15] HONG Y G, GUO J, XU Z C, et al. Humic substances act as electron acceptor and redox mediator for microbial dissimilatory azoreduction by *Shewanella decolorationis* S12 [J]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2007, 17(3): 428-437.
- [16] GARCIA O, CAMARERO S, COLOM J F, et al. Optimization of a laccase-mediator stage for TCF bleaching of flax pulp [J]. Holzforschung, 2003, 57(5): 513-519.
- [17] VAN D Z F P, BISSCHOPS I A E, LETTINGA G, et al. Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(2): 402-408.