

膜生物反应器法处理模拟印染废水

Treatment of Simulated Printing and Dyeing Wastewater with Membrane Bioreactor

丁 岚^{1,2}, 谢元华³, 钟圣俊², 朱 彤³

(1. 鞍山市环境监测中心站, 辽宁 鞍山 114004; 2. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004; 3. 东北大学机械工程与自动化学院, 辽宁 沈阳 110004;)

摘 要: 针对人工模拟的印染废水, 设计了缺氧/好氧膜生物反应器相结合的处理装置。系统经过 165 d 的运行, 结果表明: 系统对 COD 和氨氮一直有很好的去除效果, 稳定期 COD 的去除率可以达到 95.0%, NH_4^+-N 平均去除率为 96.5%, TP 的平均去除率低于 50%, TN 的去除率处在 60%~80% 之间, 活性艳红染料 X-3B 的去除率在 60%~73% 之间, 出水含有少量色度。水样中长链的壬基酚聚氧乙烯醚 NP_{10}EO 的去除率可以达到 99%, 出水仅含有少量的 NP_1EO , NP_2EO 和 NP。

关键词: 印染废水; 缺氧/好氧; 膜生物反应器; 活性艳红; 壬基酚

中图分类号: X522

文献标识码: A

Abstract: Focusing on the simulated printing and dyeing wastewater, in this experiment, a wastewater treatment system was designed combined Anoxic/Aerobic process of membrane bioreactor. After running for 165 days, the results showed that: the removal efficiency of COD and NH_4^+-N by this system was very outstanding. And in the stable period, the removal efficiency of COD could reach 95.0%, the average removal efficiency of NH_4^+-N was 96.5%. And the average removal efficiency of TP was below 50%. Moreover, the removal efficiency of TN was varied from 60.0% to 80.0%. The removal efficiency of reactive brilliant red X-3B was between 60% to 73%, the effluent contained a few chrominance. The final removal efficiency of NP_{10}EO could reach 99% and the effluent only contained with low concentrations of NP_1EO , NP_2EO and NP.

Key words: Printing and Dyeing Wastewater; Anoxic/Aerobic; Membrane Bioreactor; Reactive Brilliant Red; Nonylphenol;

CLC number: X522

印染纺织工业每年产生大量废水, 印染废水已成为我国主要的水体污染之一。据相关资料统计, 中国污水排放量非常大, 每年都高达 400 亿 t, 其中工业废水占主要部分, 并曾逐年增长趋势, 而印染纺织工业废水的排放量占总体工业废水的三分之一^[1]。

印染工业排放的废水通常具有排放量大、水质组成成分复杂、可生化性低等特点, 并且化学需氧量大、水质情况波动大、色度高, 处理难度

较高^[2-6]。在印染工艺过程中, 尤其是染色和印花的过程中, 由于使用了大量表面活性剂, 其主要成分是壬基酚聚氧乙烯醚 (Nonylphenol Ethoxylates, NPnEO), 及其副产物。壬基酚聚氧乙烯醚 NPnEO 在污水处理过程中逐渐被微生物分解为小分子组分, 如 NP_1EO 、 NP_2EO 以及壬基酚等, 其具有明显的生物毒性和环境内分泌干扰性^[7]。

本研究以印染废水的缺氧/好氧及膜生物反应器相结合方法处理, 通过对污水处理前后水质

收稿日期: 2012-06-26

作者简介: 丁 岚 (1984-), 女, 硕士研究生、助理工程师。研究方向: 环境监测。

常规参数COD, TP, TN, $\text{NH}_4\text{-N}$, 染料活性艳红X-3B和表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚去除情况的考察, 来分析研究印染废水的处理工艺, 希望对印染废水的日后处理起到一定的指导作用。

1 材料与方法

1.1 试验系统

系统整体结构示意图见图1。

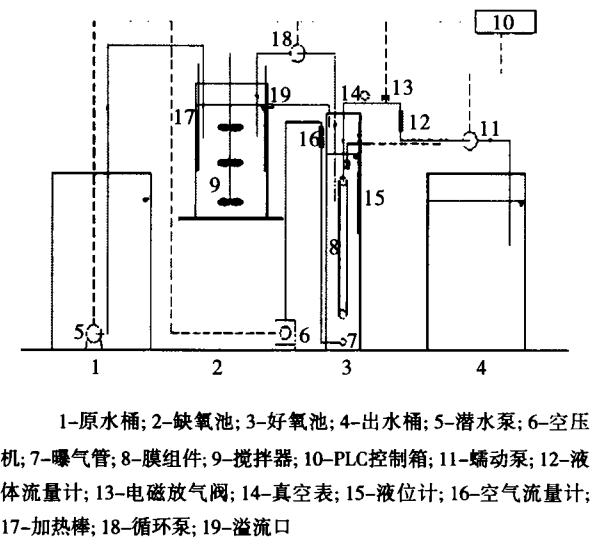


图1可知, 本实验反应器由4个主要部分构成, 原水桶1, 缺氧池2, 好氧池3以及出水桶4。材质为壁厚10 mm有机玻璃, 其中起主要作用的是缺氧池和好氧池, 有效容积均为35 L。实验过程为潜水泵5将原水抽入缺氧池中, 缺氧池中液体由溢流口19流入好氧池, 好氧池中有膜组件8, 并且好氧池中有液位计15控制反应器的水位, 好氧池底部有一根曝气管7, 通过接通空压机6为好氧池中微生物提供氧气。空气流量计16控制调节好氧池的曝气量。为了减小膜内的负压, 使膜组件8与大气导通, 由电磁放气阀13控制蠕动泵11的停抽打开。整个实验的电力系统由PLC控制器10控制。

1.2 试验方法

反应系统原水桶的水采用人工配制的印染废水, 具体成分配比见表1。

表1 模拟印染废水组分		mg · L ⁻¹
类别	名称	浓度
C源	葡萄糖	600
	活性艳红X-3B	0~30
	NP ₁₀ EO	0~200
N源	(NH ₄) ₂ SO ₄	140
P源	KH ₂ PO ₄	26
缓冲液	NaHCO ₃	120
其他	Na ₂ SO ₄	70

试验分析用水: 进水取自模拟的印染废水, 出水为MBR膜组件的膜出水。缺氧池及好氧池取混合污泥离心的上层澄清液。

本系统共运行165 d, 分为污泥培养 (0~45 d), 污泥驯化 (45~95 d), 正式运行 (96~130 d), 投加NP₁₀EO (131~165 d) 4个阶段。

污泥培养阶段, 反应器进水量100 L/d。先用表1中的仅含有葡萄糖的碳源, 以及其他营养成分对污泥进行培养, 此阶段COD为600 mg/L。

污泥驯化阶段, 反应器进水量100 L/d。此阶段逐步以6 mg/L (46~60 d), 15 mg/L (61~72 d), 24 mg/L (73~87 d), 30 mg/L (88~95 d) 加入活性艳红X-3B染料。

正式运行阶段, 出水流量分别调节进水量100 L/d (95~99 d), 75 L/d (100~108 d), 50 L/d (109~118 d), 25 L/d (119~130 d), 对应HRT为8.4 h, 11.2 h, 16.8 h, 33.6 h, 考察各水质指标不同的HRT的变化情况。

投加NP₁₀EO阶段, 逐步以40 mg/L (131~138 d), 100 mg/L (139~147 d), 160 mg/L (148~155 d), 200 mg/L (156~165 d) 的浓度投加NP₁₀EO, 反应器进水量100 L/d。此阶段的主要考察加入NP₁₀EO后水质指标的变化情况以及染料去除情况。

1.3 分析项目及计算方法

COD采用重铬酸钾法 (光度法)、TN采用紫外分光法、TP采用钼酸铵分光法^[8]。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 采用纳氏试剂光度法^[9]。pH使用320pH型酸度计测量, 膜操作压力 (TMP) 通过数显压力计定时读取。

活性艳红染料X-3B浓度的测量也采用分光

光度法, 通过进行300~800 nm范围内的波长扫描, 在538 nm处X-3B染料响应很好, 不同浓度线性相关也很好。

利用正相高效液相色谱法对壬基酚聚氧乙烯醚及其生物降解产物的含量分离检测^[10]。

2 结果与分析

2.1 COD的去除

反应器运行期间COD及其去除率的变化趋势, 见图2。

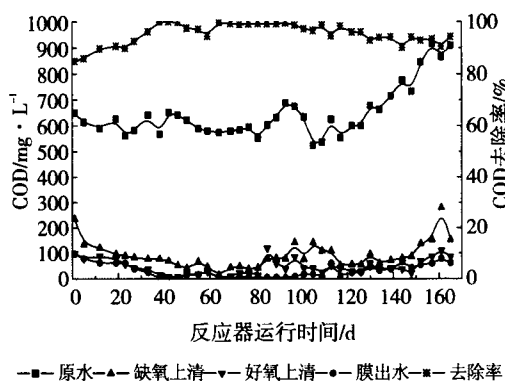


图2 COD浓度及其去除率

图2看出, 污泥培养阶段, COD进水浓度为600 mg/L。缺氧池在80~150 mg/L之间, 好氧池和膜出水均在30~90 mg/L。此期间的COD去除率由82%升高到96%, 培养阶段的水很适合微生物生存, 其逐渐适应初期配置的污水。

污泥驯化阶段, 逐步加入活性艳红X-3B, COD的去除率一直保持平稳, 处理效率最高时能达到98%。

正式运行阶段, 通过调节水力停留时间, 缺氧池, 好氧池和出水COD值都比较稳定, COD的去除率一直保持在95%~98%之间。

投加 NP_{10}EO 阶段, 逐步向水中投加 NP_{10}EO , 原水COD逐渐升到900 mg/L左右。因为 NP_{10}EO 的COD值很高, 又富含生物毒性, 使得反应器对COD的去除率降低, 但仍可以维持在90%左右。

2.2 NH_4^+-N 的去除

反应器运行期间 NH_4^+-N 及其去除率变化趋

势, 见图3。

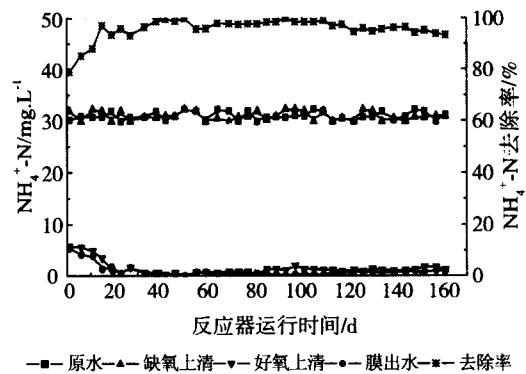


图3 NH_4^+-N 浓度及其去除率

图3看出, NH_4^+-N 进水浓度为30.0 mg/L, 缺氧池上清液的 NH_4^+-N 值与进水相当, 基本无差别, 好氧池 NH_4^+-N 值和膜出水的 NH_4^+-N 则也相当。出水 NH_4^+-N 在活性污泥的培养初期稍高, 之后阶段都基本在0.50 mg/L以下, 此现象表明在整个系统中, NH_4^+-N 的去除主要在好氧池进行, 经过较长的时间积累, 硝化细菌在好氧池内不断生长繁殖达到很高的数量, 对 NH_4^+-N 去除效率逐渐提高。

系统对 NH_4^+-N 的去除率比较稳定, 去除率在85.0%以上, 后3个阶段的基本都在98.0%左右。此结果表明系统硝化能力很强, 因为膜的孔径只有0.45 μm , 活性污泥粒度比较大, 因而被截留在好氧池中, 系统的生物硝化能力因硝化细菌的积累而增强。膜组件对氨氮分子截留作用基本为零, 以至于膜出水 NH_4^+-N 值和好氧池上清液接近, NH_4^+-N 分子的大小是可以透过膜组件的。

2.3 TN的去除

生物过程对N的去除主要分为两种, 一种是通过微生物细胞合成转化为自身的组成部分; 第二种是通过先经过硝化作用将其转化为 $-\text{N}$ 和 NO_3^--N , 后经过反硝化作用将其转化为氮气。

反应器运行期间TN及其去除率的变化趋势, 见图4。

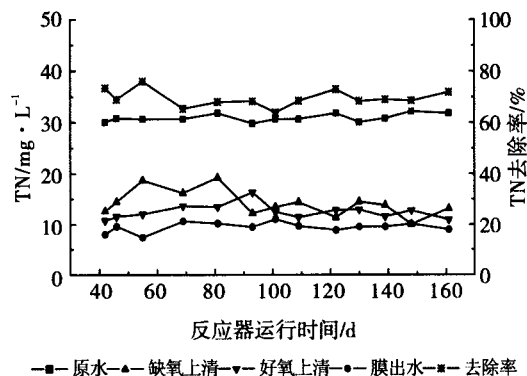


图4 TN浓度及其去除率

由图4可知, 反应器进水TN配制值为30 mg/L, 缺氧池的值在12~20 mg/L之间, 好氧池的TN值在10~15 mg/L之间, 出水TN平均值为8 mg/L左右, 系统对TN的去除率不理想, 去除率达不到80%; 系统对TN的去除主要在缺氧池中进行, 其去除率占到TN总去除率一半以上。

2.4 TP的去除

反应器运行期间TN及其去除率的变化趋势, 见图5。

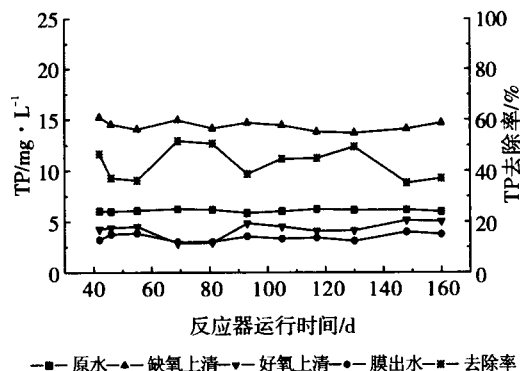


图5 TP浓度及其去除率

图5看出, 进水TP含量为6 mg/L, 由于聚磷菌具有厌氧释磷好氧吸磷的作用, 所以水中的磷在聚磷菌厌氧释磷的作用下, 缺氧池的TP含量上升, 达到了13~16 mg/L, 好氧池中由于氧含量升高, 聚磷菌进入对数生长期, 细胞从水中大量摄取溶解态的正磷酸盐, 在细胞内合成多聚磷酸盐, 好氧池TP含量有所降低并且和出水接近, 系统对TP去除率仅为50%左右。

2.5 染料去除

反应器运行期间活性艳红染料及其去除率的变化趋势, 见图6。

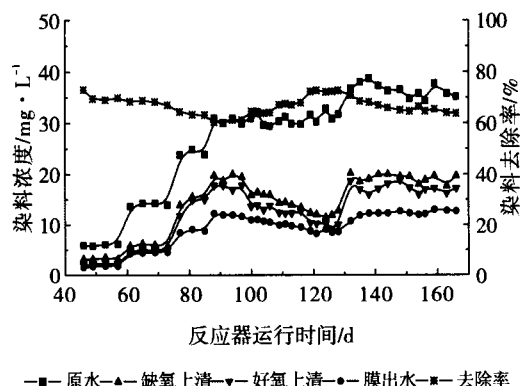


图6 连续实验中染料浓度及其去除率

由图6可知, 污泥驯化阶段, 不断增加染料投加浓度, 因为经过试验分析染料本身的COD值并不高, 但却因为其具有一定的生物毒性, 使得反应器对其去除率有所降低。每改变浓度梯度, 去除率重新达到平衡的时间约为8 d, 平均去除率在60%~75%之间。

正式运行阶段, 每改变一个水力停留时间, 染料去除率达到平衡约为7~8 d, 且随着水力停留时间的加长, 去除率缓慢上升, 最终可以达到72%。

投加NP₁₀EO阶段, 由于投加NP₁₀EO, COD升高到900 mg/L。投加NP₁₀EO后, 色度增大。因为NP₁₀EO有较高生物毒性, 且其降解产物对微生物也具有毒性, 并且毒性大小与n的数目曾反相关, 原水中NP₁₀EO加入后, 微生物将其降解后转化为短链的壬基酚NP, 还包含有NP₁EO和NP₂EO。其降解产物毒性更强, 更加难降解, 并且被吸附, 导致微生物活性下降, 处理效率降低, 影响了出水的水质, 色度升高。

2.6 NP₁₀EO去除效果

水样中NP₁₀EO及其分解后的断链化合物经过高效液相色谱仪HPLC的分析, 结果见图7, 8。

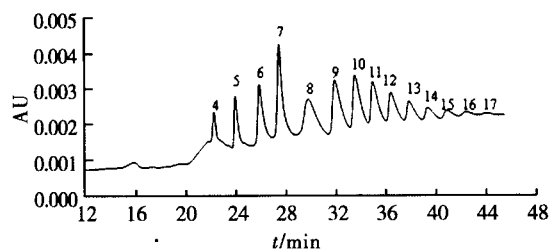


图7 原水液相色谱图

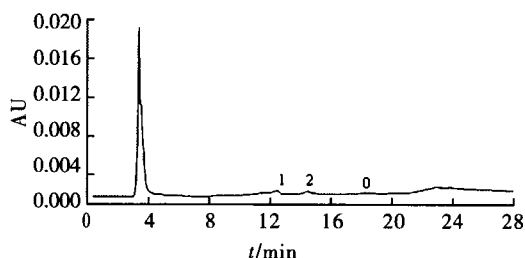


图8 出水色谱图

由图7、8可知,原水中本身不含有NP₁EO、NP₂EO、NP和NP₃EO这些短链的NPnEO,而是含有NP₄EO~NP₁₇EO这些长链的NPnEO(平均为NP₁₀EO)。经过缺氧及好氧的生物过程,长链的NPnEO渐渐被微生物分解和吸附,降解产物仅含有NP₁EO、NP₂EO和NP,长链的NPnEO降解基本完全,去除率高达99%,NP₁EO、NP₂EO和NP没有进一步降解,但其含量也很低,大部分被污泥吸附到体内富集。

3 结论

(1) 系统对COD的去除率基本在85%以上;对NH₄⁺-N平均去除率为96.0%;对TN的去除率在60%~80%之间;对TP的去除率低于50%。

(2) 活性艳红不易被生物降解,所以系统

(上接第5页)

(近40%)和铁锰氧化物结合态(近25%)形式存在;Zn主要以铁锰氧化物结合态(近35%)和有机结合态(近25%)形式存在;Pb主要以有机结合态(近30%)和铁锰氧化物结合态(近50%)形式存在;Cd主要以有机结合态(近35%)和残渣态(近40%)形式存在;Cr主要以碳酸盐结合态(近25%)和残渣态(近50%)形式存在。

评价结果表明安河流域河道内地表水、沉积物重金属污染严重,应当引起有关部门的重视。

参考文献

- [1]赵志强,孙燕,牛刚等.金属矿山开发中重金属污染评价与防治[J].矿业安全与环保,2010(1):142-146.
- [2]陕西省减灾协会.秦巴山区山地自然灾害[M].西安:世界图书出版社,1999.
- [3]丁振华.贵州万山汞矿区Hg的环境污染及对生态系统的影响[J].环境科学,2004,25(2):111-114.

对其去除率为60%~75%;通过调节系统的HRT,去除率变化也不是很明显,因此应对染料进行后续处理。

(3) NP₁₀EO的去除效果很理想, NP₁₀EO最终会发生生物降解和吸附,其降解产物为NP, NP₁EO, NP₂EO, NP₁₀EO去除率为99%。

(4) 随着染料和NP₁₀EO的加入,对各污染物的去除率均有所影响,但总体保持稳定,系统具有一定的耐冲击性。

参考文献

- [1]黄川,刘元元.印染工业废水处理的现状[J].重庆大学学报,2001,11(6):139-142.
- [2]倪世清.印染废水处理的实验研究[D].保定:河北大学,2005.
- [3]王拥军.棉织物染整废水处理回用技术研究[D].南京:南京农业大学,2006.
- [4]张寿金,黄巍.中国水资源的可持续利用研究[J].中国人口资源与环境,1999,9(2):21-25.
- [5]王先甲,胡振鹏.水资源持续利用的支持条件与法则[J].自然资源学报,2001,16(1):9-12.
- [6]Croce V, Patrolecco L, Polesello S, et al. Extraction of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates from river sediments: comparison of different extraction techniques[J]. Chromatographia, 2003, 58(3): 145-149.
- [7]Naylor C.G, Mieure J.P., Morici, et al. Alkylphenol ethoxylates in the environment[A]. Proceedings of the 3rd CESIO International Surfactants Congress, Section E, F and LCA Seminar[C]. London, 111-124.
- [8]APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed. [S]. Wash DC: APHA, 1995.
- [9]国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,2002:279-281.
- [10]王乔.微生物降解水样中壬基酚及聚氧乙烯醚的分析方法研究[D].沈阳:东北大学,2008.

- [4]付善明,周永章,高全州,等.金属硫化物矿山环境地球化学研究述评[J].地球与环境,2006,34(3):23-29.
- [5]王陆军,朱恩平.秦岭铅锌矿冶炼厂周边土壤重金属分布特征研究[J].宝鸡文理学院学报:自然科学版,2008,28(6):150-152.
- [6]廖国礼,吴超,谢正文.铅锌矿山环境土壤重金属污染评价研究[J].湖南科技大学学报:自然科学版,2004,19(4):78-82.
- [7]丁桑岚.环境评价概论[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [8]徐争启,倪师军,张成江,等.应用污染负荷指数法评价攀枝花地区金沙江水系沉积物中的重金属[J].四川环境,2004,23(3):64-67.
- [9]Bintal Amin & Ahmad Ismail & Aziz Arshad, et al. Anthropogenic impacts on heavy metal concentration.
- [10]杨磊磊,卢文喜.改进内梅罗污染指数法和模糊综合法在水质评价中的应用[J].水电能源科学,2012,06(6):41-44.
- [11]李小龙,汤中立,初凤友.大型金属矿山不同环境介质中重金属元素化学形态分布特征[J].地质科技情报,2008,27(4):95-100.
- [12]王利军,卢新卫.宝鸡常青镇铅锌冶炼厂周边土壤重金属污染研究[J].农业环境科学学报,2012,31(2):325-330.
- [13]党志,刘从强,尚爱安.矿区土壤重金属活动性评估方法的研究进展[J].地球科学进展,2001,16(1):86-89.
- [14]Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51:844-851.
- [15]Adamo P, Denaix I, Temibile F, et al. Characterization of Heavy Metals in Contaminated Volcanic Soils of the Solofrana River Valley (southern Italy) [J]. Geoderma, 2003, 117:347-366.