

生物法处理印染废水研究进展

洪俊明^{1,2}, 洪华生¹, 熊小京¹

(1. 厦门大学环境科学研究中心, 福建 厦门 361005; 2. 厦门市环境保护研究所, 福建 厦门 361006)

摘要: 印染废水的处理方法主要有物理化学法、化学法以及生物处理法, 目前国内外仍以生物处理法为主。主要介绍了生物处理法如传统生物处理技术、微生物强化处理技术、固定化微生物技术及膜生物反应器处理技术近年来在处理印染废水方面的研究成果。

关键词: 印染废水; 生物法; 处理

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)S1-0098-03

Progress in studies on treatment of dyeing waste water by biological technology

HONG Jun-ming^{1,2}, HONG Hua-sheng¹, XIONG Xiao-jing¹

(1. Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Xiamen Environmental Protection Research Institute, Xiamen 361006, China)

Abstract: Dyeing wastewater treatment processes mainly contain the physico-chemical, the chemical and the biological techniques. Biological method has been received as a most effective method to remove pollutants from dyeing wastewater. In this paper, the current advances in biological technologies for dyeing wastewater treatment, such as the traditional biological techniques, enhancements of biological treatment, immobilized microorganism and membrane bioreactor, are reviewed.

Key words: dyeing wastewater; biological technique; treatment

印染行业是工业废水排放大户, 据不完全统计, 全国印染废水每天排放量为 $3 \times 10^6 \sim 4 \times 10^6 \text{ m}^3$, 全国印染厂每年排放废水约 6.5 亿 t 左右, 占整个纺织工业废水排放量的 80%。印染废水具有水量大、有机污染物含量高、色度深、碱性大、水质变化大等特点, 属难处理的工业废水。据估计全世界纺织用染料年产量为 40 多万 t^[1], 印染加工过程中有 10%~20% 染料作为废水排出, 其残存的染料组分即使浓度很低, 也能吸收光线, 降低水体透明度, 不利于水生植物的光合作用, 会减少水生动物的食饵, 印染废水在降解过程中消耗水中的溶解氧, 对水生动物的生长不利^[2]。

目前国际上印染废水的处理方法主要有物理化学法、化学法以及生物处理法三大类。物理化学方法比较有效, 但存在处理费用高、产生大量难处理的污泥等问题。印染废水处理中, 目前国内外仍以生物法为主。由于微生物繁殖速率快, 适应性强, 成本低廉, 因此, 许多学者致力于分离选育对染料有较高降解活性的菌株。目前已证实多种偶氮、三芳基甲烷、蒽醌等结构类型的染料均可被微生物降解。笔者主要介绍近年来采用生物法处理印染废水方面

的研究成果。

1 传统生物处理技术

生物法处理印染废水中, 以活性污泥法最为普遍, 这是因为活性污泥法具有可分解大量有机物、能去除部分色素、可调节 pH 值、运转效率高且费用低等优点, 但对色度的去除往往不够理想, 因此组合式生物处理技术是目前印染废水的常用方法。

Kapdan 等^[3]在活性污泥单元对模拟的 Blue G 活性印染废水进行研究, 结果表明在添加白腐真菌的活性污泥法中, 添加木灰作为吸附剂, 在染料质量浓度为 200 mg/L、吸附剂质量浓度为 150 mg/L、活性污泥龄为 20 天的条件下, 最大脱色率为 82%。

厌氧法能够把难降解的大分子有机物分解成小分子有机物, 现在采用不同措施改善此工艺, 取得了一定成果。李亚新等^[4]设计的厌氧生物滤池试验取得了较好效果, 可使化学需氧量 (COD) 去除率为 70.0%~86.6%, 色度去除率为 60%~84%, 且出水水质稳定。刘建荣等^[5]在厌氧流化床中投加高效脱色菌, 采用聚集-交联固定法把高效脱色菌固定于活性污泥上, 并在反应器中添加磁粉, 使之产生稳恒

收稿日期: 2005-04-05; 修回日期: 2005-06-20

作者简介: 洪俊明(1974-), 男, 博士生; 洪华生(1944-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事海洋生物地球化学和污染物治理及资源化技术的研究, xnjmhong@yahoo.com.cn.

弱磁场,从而对微生物产生正磁效应,用以处理模拟印染废水。在水力停留时间(HRT)仅为3 h的情况下,可使COD去除率达44%~49%,色度去除率在90%以上。厌氧-好氧工艺系统中的厌氧反应器的HRT仅为4~12 h,只发生水解酸化作用。难降解染料分子及其助剂在厌氧菌的作用下水解、酸化而分解成小分子有机物,然后被好氧微生物分解成无机小分子物质。

在印染废水处理中,厌氧-好氧工艺具有的这种独特降解机理引起国内的广泛关注,并得到了深入的研究和应用,取得了明显的效果。杨虹等^[6]比较了厌氧预处理-好氧联用工艺和单独好氧工艺在处理印染废水的特点,发现染料脱色主要发生在厌氧阶段,而且生化需氧量(BOD)与COD之比从0.15提高到0.37,色度处理结果表明,厌氧预处理增加了好氧阶段的可生化降解性。Tan等^[7]在实验室中对4-苯基偶氮苯酚(4-PAP)和媒染黄10(MY10)2种偶氮染料的模拟废水处理进行了研究,结果表明在厌氧-好氧状态下,厌氧颗粒污泥分解的芳香胺化合物和好氧污泥可完全降解偶氮染料。戚新^[8]根据高浓度印染废水水质特点,开发了气浮-厌氧-好氧处理工艺,并应用于规模为500 m³/d的印染废水处理工程中,厌氧HRT为20 h,兼氧好氧HRT为14 h,COD进水质量浓度为2 883 mg/L,COD总去除率为92.2%。娄金生等^[9]在印染废水的处理过程中采用了厌氧-好氧工艺,取得了良好效果,COD总去除率大于90%,脱色率大于95%。

2 微生物强化处理技术

应用白腐真菌对印染废水脱色的研究报道很多^[10],已知的真菌脱色作用主要是由于3种酶的存在:木质素过氧化氢酶(Lignin Peroxidase)、锰过氧化氢酶(Manganese Peroxidase)以及漆酶(Laccase)。在其降解染料中研究最多的是 *Phanerochaete Chrysosporium*,该菌的降解作用主要是依靠一些由细胞分泌排入水体的含亚铁血红素的过氧化酶——木质素过氧化酶(LiP)和锰过氧化酶(MnP),以及一个能将水中的O₂转化为H₂O₂的酶系统^[11],其中LiP只有在含有较少氮源的环境中才会起作用。研究还发现,该酶对偶氮染料、三芳基甲烷染料、杂环染料和络合染料都有很好的降解效果(降解率在88%以上)。Itoh等^[12]发现,在pH值为7.0、温度为24℃、摇床转速为120 r/min、振荡培养14 d的条件下,真菌 *Coriolus versicolor* 可完全降解1,4-二羟基蒽醌(PV12,浓

度为100 μmol/L)。

目前,研究最多的白腐菌有黄孢原毛平革菌(*Phanerochaete Chrysosporium*)、彩绒革盖菌(*Coriolus hisutus*)、变色栓菌(*Trametes versicolor*)、射脉菌(*Phlebia radiata*)、凤尾菇(*Pleurotus pulmonanus*)、朱红密孔菌(*Pycnoporus cinnabarinus*)和 *Rhizotonia pratensis* 等。这些菌大多属于担子菌亚门(*Basidiomycotina*)无隔担子菌亚纲(*Holobasidiomycetidae*)、无褶菌目(*Aphyclophorales*)多孔菌科(*Polyporaceae*)。我国对白腐菌的研究起步较晚,而且大多只是在对菌种的品系筛选、培养条件等方面的研究。

对于细菌脱色,Itoh等^[13]筛选出的菌株枯草杆菌(*Bacillus subtilis*)可以以5.0 × 10⁻⁵ mol/L的染料为惟一碳源生长。在温度为37℃、pH值为7.0、摇床培养时,几乎能使1,4-二羟基蒽醌、1-氨基-4-羟基蒽醌(DR15)、1-氨基-4-甲基蒽醌(DO11)3种染料完全脱色。Walker等^[14]研究了3株不同细菌(*Bacillus gordonae*、*Bacillus benzeovorans*和 *Pseudomonas putida*)对酸性蒽醌染料TB4R的生物降解和生物吸附作用,发现细菌对染料降解作用占主要地位,而19%的染料脱色是TB4R在微生物上的生物吸附作用。

3 固定化微生物技术

固定化微生物技术是将微生物通过一定的技术手段(如利用载体材料、包埋物质或合理控制水力条件等)使微生物固着生长,有利于提高生物反应器内微生物的数量,利于反应后的固、液分离及高浓度有机物或难以生物降解物质的去除,提高系统的处理能力和适应性。固定化微生物技术能够使对应于污水成分(难分解物质、富营养化物质等)的特定微生物在反应器内保持高浓度,从而在对难分解物质进行处理时,可以节约场地,使设施小型化。

李浩然等^[15]采用深海锰结核作生物固定化载体处理印染废水,当HRT为100 h时,脱色率达到90%,COD去除率为80%。吴国庆等^[16]采用吸附法及聚集-交联固定化紫色非硫光合细菌混合菌株(PSB)处理印染废水及含酚废水,在光照厌氧条件下,聚集-交联PSB固定化细胞经解毒活化后,酶活性增高,脱氢醇活力比自然细胞高1.0~1.5倍,脱色速度提高30%。黄惠莉等^[17]研究以活性炭、纤维挂条为固定载体的脱色菌处理废水的工艺条件表明,活性炭为固定载体脱色菌的脱色率可达85%。此方法比无菌体等量活性炭处理废水的有效寿命

长,以纤维挂条为载体固定脱色菌与以相同接种量无载体的游离菌液处理废水作对比,经一定时间培养,处理相同体积的废水时,可达到同样排放标准,但该法的处理时间少于游离菌液的处理时间。赵大传等^[18]采用一个串联柱状反应器装置,用核桃壳颗粒作载体,进行了固定化优势菌处理模拟印染废水的运行研究,并对实际水样进行了测试,结果表明,出水 COD 质量浓度 < 160 mg/L,去除率为 94.5%,色度 < 5 倍,脱色率为 99.2%。以聚乙烯醇固定混合脱色菌,也取得了较好的脱色效果。

4 膜生物反应器处理技术

膜生物反应器处理技术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,可通过膜片提高某些专性菌的浓度和活性,还可以截留许多分解速度较慢的大分子难降解物质,通过延长其停留时间而提高对它的降解效率。

Lopez 等^[19]认为,将含酶的膜生物反应器应用于印染废水的脱色是一个发展方向,并采用白腐真菌的酶膜生物反应器对连续流动的活性橙 II 进行处理,在 MnP 的酶活力为 150 ~ 200U/L 时,脱色率可达 95%。Kim T. H. 等^[20]采用白腐真菌膜生物反应器处理活性黑 5、活性蓝 19 及活性蓝 49,使用纳滤(NF)膜生物反应器的脱色率可分别达到 98.8%、76.2%及 96.8%,使用反渗透(RO)膜生物反应器的脱色率可分别达到 99.1%、76.9%及 100%。

陈梅雪等^[21]采用接触氧化法-膜生物反应器(MBR)组合工艺处理北京金羊毛纺厂排放的废水,在 HRT 为 1.6 ~ 2.8 h、溶解氧质量浓度为 2.3 ~ 7.6 mg/L 条件下,COD 去除率和脱色率分别为 35%和 20%。蔡惠如等^[22]采用膜生物反应器与传统的序批式活性污泥(SBR)法处理活性黑和活性黄废水,与 SBR 法相比,MBR 法对印染废水的 COD 脱除效率更高,降解速度更快。郑祥等^[23]采用中试规模(10 m³/d)的穿流式厌氧-好氧膜生物反应器(A/O MBR)处理毛纺印染废水。当 HRT 为 7 h,进水 COD、BOD 质量浓度分别为 179 ~ 358 mg/L 和 44.8 ~ 206.0 mg/L 时,试验系统对 COD、BOD、色度、浊度的平均去除率分别为 92.1%、98.4%、60.7%和 98.9%,并发现 MBR 循环液中的溶解氧浓度比普通曝气池中的高 3 ~ 8 倍。刘超翔^[24]采用规模为 10 m³/d 左右的一体式膜生物反应器对某毛纺厂毛染废水进行了中试研究,整个系统在现场实际条件下连续运行 160 d。结果表明,用此装置处理毛染废

水,出水水质稳定良好,与厌氧酸化预处理联合使用可以进一步提高 COD 和色度的去除效果。出水 COD 质量浓度 < 20 mg/L,无固体悬浮物,色度 < 4 倍。

张永宝等^[25]向浸没式膜生物反应器中投加氧化铁絮体,经过驯化和培养,形成生物铁污泥,以提高膜生物反应器的处理效果,减缓膜污染。从对模拟印染废水的处理效果来看,生物铁污泥 MBR 和普通污泥 MBR 对 COD 的去除率分别为 93%和 91%,对染料去除率分别为 92%和 85%,同时生物铁污泥对于防治膜污染起到了一定作用。陈英文等^[26]利用自制的高效廉价混凝剂,结合仿生膜生物反应器技术对印染废水处理进行了研究。结果表明,混凝后 COD 平均去除率为 75.1%,色度分别从 1 250 倍和 390 倍降为 30 倍和 12 倍,透过率达到 84.6%和 86.2%,浊度在 10NTU 以下。出水再经仿生膜生物反应器处理,出水 COD 质量浓度低于 50 mg/L,COD 去除率为 96.2%,部分指标达到回用水标准。洪俊明等^[27]采用 A/O MBR 组合工艺处理含活性染料的废水,研究 A/O MBR 对 3 种活性染料模拟废水的降解特性。结果表明,组合工艺对不同结构活性染料色度的去除效率从大到小为:偶氮类 > 酞普类 > 葱醒类;该组合工艺对不同染料的 COD 去除率影响不大;偶氮类染料主要在厌氧条件下脱色,铜酞菁类染料的降解过程主要发生在好氧过程。

总的说来,目前国内外对 MBR 处理印染废水的报道较少,对印染废水处理的部分指标能达到回用水标准。由于膜易堵塞且制造费用较高,使得这种技术尚未在水处理领域全面推广。不过,随着材料科学的发展、膜制造技术的进步、膜质量的提高、膜制造成本的降低以及工艺的改进,膜生物反应器的应用范围将越来越广。

参考文献

- [1] 徐文东,文湘华. [J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(2): 9-16.
- [2] Yu J, Wang X, Yue P L. [J]. Water Research, 2001, 35(15): 3579-3586.
- [3] Kapdan I K, Kargi F. [J]. Biochemistry, 2002, 37(2): 973-981.
- [4] 李亚新, 李莉, 马志敏, 等. [J]. 中国给水排水, 1995, 11(5): 16-19.
- [5] 刘建荣, 吴国庆, 牛志卿. [J]. 中国环境科学, 1996, 12(1): 64-67.
- [6] 杨虹, 李道棠, 朱章玉. [J]. 上海环境科学, 1998, 17(12): 31-32.
- [7] Tan N C G, Prenafeta-Boldu F X, Opsteeg J L, et al. [J]. Apply Microbial Biotechnology, 1999, 51(1): 865-871.

(下转第 105 页)

参考文献

- [1] 周立祥,胡霭堂,戈乃玢,等. [J]. 生态学报,1999,19(2):188 - 193.
- [2] 乔显亮,骆永明. [J]. 土壤,2001,4:218 - 221.
- [3] 文一波. 城市垃圾堆肥化技术与城市垃圾产业[A]. 21世纪中国城市垃圾问题对策研讨会论文集[C]. 北京:国家建设部,国家环境保护总局,2000.
- [4] Ggiotti G, Businelli D, Gusquiani P L. [J]. Agri Ecosyst Environ 1996,58:199 - 206.
- [5] 李国学,张福锁. 固体废物堆肥化与有机无机复混肥生产[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [6] 郭郦兰,米尔芳,田若涛,等. [J]. 农业环境保护 1994,13(5):204 - 209.
- [7] 方亭,张延毅,金涛. [J]. 中国油料作物学报,1999,21(4):45 - 47.
- [8] 唐永良,高坤林,徐俊祥,等. [J]. 应用与环境生物学报,1995,1(4):364 - 370.
- [9] Vincent T. [J]. Water, Air and Soil Pollution,1999,109:163 - 178.
- [10] Jerzy Ciba, Teofil Korolewicz, Marian Turek. [J]. Water, Air and Soil Pollution,1999,111:159 - 170.
- [11] 张清敏. [J]. 农业环境保护,2000,19(1):58 - 61.
- [12] 郑建敏. [J]. 安徽农业科学,2004,32(2):334.
- [13] Gerke H H, Arning M. [J]. Plant and Soil,1999,213:75 - 92.
- [14] Ou éraogo E, Mandob A, Zombr é N P. [J]. Agriculture, Ecosystems and Environment,2001,84:259 - 266.
- [15] Aggelides S M, Londra P A. [J]. Bioresource Technology,2000,71:253 - 259.
- [16] Garc ía G J C, Plaza C, Soler-Rovira P. [J]. Soil Biology & Biochemistry,2000,32:1907 - 1913.
- [17] Hseu Z Y. [J]. Bioresource Technology,2004,95:53 - 59.
- [18] Zheljzkov V D, Warman P R. [J]. Environmental Pollution,2004,131:187 - 195.
- [19] Boland N S, Adriano D C, Duraisamy P, et al. [J]. Plant and Soil,2003,256:231 - 241.
- [20] Abdel-Sabour M F, Abo El-Seoud M A. [J]. Agriculture, Ecosystems and Environment,1996,60:157 - 164.
- [21] Marttinen S K, Hänninen K, Rintala J A. [J]. Chemosphere,2004,54:265 - 272.
- [22] Ten Kh, Kirienko O A, Imranova E L. [J]. Applied Biochemistry and Microbiology,2004,40(2):181 - 185.
- [23] Aldaher R, Alawadhi N, Einawawy A. [J]. Environment,1998,24(12):175 - 180.
- [24] Grossi G, Lichtig J, Kraub P. [J]. Chemosphere,1998,37(9-12):2153 - 2160.
- [25] 莫测辉,蔡全英,吴启堂,等. [J]. 环境科学,2002,23(5):52 - 56.
- [26] 王岩,山本克己. [J]. 土壤通报,2003,34(6):521 - 524.
- [27] 田宁宁,王凯军,柯建明. [J]. 城市环境与城市生态,2001,14(1):9 - 11.
- [28] 张夫道. [J]. 土壤肥料,1984,(1):16 - 19.
- [29] Lentz Samuel Friedrich. Method of application of organic fertilizer[P]. US 6325837,2001 - 12 - 04.
- [30] 蔡全英,莫测辉,吴启堂. [J]. 农业环境科学学报,2003,22(1):52 - 55.
- [31] 杨毓峰,薛橙泽,袁红旭,等. [J]. 农业环境与发展,2000,17(1):6 - 8.
- [32] 尹守东,王凤友,李玉文. [J]. 东北林业大学学报,2004,32(5):58 - 60.
- [33] 秦嘉海,金自学,吕彪,等. [J]. 草业科学,2004,21(10):33 - 36.

(上接第100页)

- [8] 戚新. [J]. 环境污染与防治,1997,19(1):16 - 19.
- [9] 娄金生,姜广信,于连清,等. [J]. 给水排水,1997,23(2):28 - 31.
- [10] Fu Y, Viraraghavan T. [J]. Bioresource Technology,2001,79(1):251 - 262.
- [11] 管筱武,张甲耀,罗宇煊. [J]. 上海环境科学,1998,17(11):46 - 49.
- [12] Itoh K, Kitade Y, Yatome C. [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,1996,56(1):413 - 418.
- [13] Itoh K, Yatome C, Ogawa T. [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,1993,50(1):522 - 527.
- [14] Walker G M, Weatherley L R. [J]. Environmental Pollution,2000,108(6):219 - 223.
- [15] 李浩然,冯雅丽,欧阳藩,等. [J]. 北京科技大学学报,2002,14(1):45 - 48.
- [16] 吴国庆,张琳,牛志卿. [J]. 环境科学研究,1994,11(6):51 - 55.
- [17] 黄惠莉,林文奎,陈少欣. [J]. 华侨大学学报(自然科学版),2000,21(2):190 - 194.
- [18] 赵大传,张洪荣,贾洪斌. [J]. 工业水处理,2004,24(4):17 - 19.
- [19] Lopez C, Mielgo I, Mbreira M T, et al. [J]. Journal of Biotechnology,2002,99(1):249 - 257.
- [20] Kim T H, Lee Y, Yang J, et al. [J]. Desalination,2004,168(4):287 - 293.
- [21] 陈梅雪,王菊思,樊耀波,等. [J]. 中国给水排水,2002,18(7):42 - 44.
- [22] 蔡惠如,高从谐. [J]. 水处理技术,2002,18(6):347 - 349.
- [23] 郑祥,朱小龙,樊耀波. [J]. 环境科学,2001,22(4):91 - 94.
- [24] 刘超翔,黄霞,文湘华,等. [J]. 给水排水,2002,28(2):56 - 60.
- [25] 张永宝,姜佩华,冀世锋,等. [J]. 给水排水,2004,30(7):46 - 49.
- [26] 陈英文,张利民,夏明芳,等. [J]. 环境污染与防治,2004,26(4):293 - 297.
- [27] 洪俊明,洪华生,熊小京,等. [J]. 印染,2004,20(10):8 - 10.