

染料废水生物法处理技术的研究进展

王 慧^{1, 2}, 周月霞¹, 柏仕杰¹, 郑天凌^{1, 2*}

(1 厦门大学生命科学学院, 2 近海海洋环境科学国家重点实验室(厦门大学), 福建 厦门 361005)

摘要: 染料废水的污染问题已日趋严重, 生物法处理染料废水也越来越受到人们的关注. 本文分析了国内外染料废水污染的现状, 概括介绍了物理、化学和生物法处理染料废水的优缺点, 并从基础理论研究和下游技术研究 2 个角度总结了国内外对染料废水生物法处理技术的研究进展.

关键词: 染料废水; 生物法; 基础理论; 下游技术; 生物降解

中图分类号: X 172

文献标识码: A

文章编号: 043820479(2008)S20286205

随着纺织工业的迅速发展, 印染行业已经成为我国自然水体最大的水资源消耗者和污染源之一. 染料废水的不断排放, 进入环境的染料及其它污染成分的数量和种类不断增加, 造成的环境污染日趋严重. 全国染料废水每天排放量为 $3 \times 10^6 \sim 4 \times 10^6 \text{ m}^3$, 每年排放 $6.5 \times 10^8 \text{ t}$ 左右, 大量废水的排放又造成其他自然水体、土地的污染. 数据显示, 每排放 1 t 染料废水, 就会造成 20 t 自然水体的污染^[1]. 2000 年, 我国被联合国列为世界上 13 个贫水国之一^[2], 染料废水的任意排放使我国的水资源形势更加严峻.

染料废水具有水量大、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. 其成分包括各种纤维材料、浆料、染料、化学助剂、表面活性剂和各种整理剂等. 而染料作为其中最主要的污染物种类繁多(见表 1), 危害严重. 其中, 偶氮染料是印染行业中使用最多的种类之一, 我国染料年产量达 $1.5 \times 10^5 \text{ t}$, 其中 50% 以上是偶氮染料, 而偶氮染料能使生物致畸、致癌、致突变等, 其初步降解后的产物多为联苯胺等. 一些致癌的芳香类化合物, 毒性都较大, 如酚类能影响水中各种生物的生长和繁殖, 苯对人的神经和血管系统有明显的毒害作用.

未经处理的染料排放入自然水体后, 一方面由于染料影响光的透射, 从而影响水生植物的光合作用, 使水生植物死亡, 进而造成水体中食物链的中断以及水体缺氧, 使整个水体生态系统崩溃; 另一方面染料尤其

是偶氮类染料属于三致(致癌、致畸、致突变)物质, 对水体中的动物有直接杀伤作用, 经过食物链富集进入人体后可引发人类恶性肿瘤物质, 导致膀胱癌、输尿管癌、肾盂癌等恶性疾病.

表 1 印染行业染料的分类

Tab 1 Dyes used in textile industry

分类方式	种类
按化学结构分类	偶氮染料、硝基和亚硝基染料、蒽醌染料、酞菁染料、靛系染料、芳香烃染料等
按应用分类	酸性染料、直接染料、碱性染料、活性染料、分散染料等

但是, 随着经济的增长以及人们对物质文化追求的日益增加, 纺织产业、染整行业的规模不断的扩大, 染料废水污染日趋加剧. 染料废水污染治理的工作十分严峻. 如何提高染料废水的处理效果实现达标排放已经成为科研工作者研究的重点和保持经济健康可持续发展中的当务之急.

1 染料废水治理的国内外研究现状

目前, 国内外染料废水的处理方法主要有物理法、化学法和生物法等(其工艺特征如表 2 所示^[3]). 臭氧氧化法、光合氧化法、电凝法、吸附法、活性污泥法、泡沫浮选法、反渗透法、离子交换法、膜过滤法以及絮凝法等理化方法都被应用于纺织业废水的染料去除. 这些化学的或化学与物理连用的方法效率低、成本高、应用有限, 并且会产生难降解的污染物. 作为一种可行的替代方法, 生物方法由于其低成本、高效率、产生较少污泥、环保等方面的优点以及具有转变或者降解污染

收稿日期: 2008207225

基金项目: 国家基础科学人才培养基金项目 (J0630640), 福建省自然科学基金项目 (2005YZ1023), 厦门市科技计划项目 (3502Z20073009) 资助

* 通讯作者: microzh@xmu.edu.cn

表 2 染料废水处理工艺的特征及其分类

Tab 2 Dyeing wastewater treatment technology and its classification

处理方法	主要技术	技术优点	技术缺点
化学方法	混凝法; 化学氧化法; 电解法	对 COD 的去除效果好; 对疏水性染料的脱色率高	对亲水性染料的脱色效果差; 处理成本高; 泥渣难处理
物理方法	吸附脱色; 混凝沉淀; 臭氧、氯漂白等化学氧化法; 离子交换; 超滤膜脱色光催化; 高压脉冲电解	处理效果显著	处理费用高; 适用范围窄; 易产生大量难处理污泥, 导致二次污染
生物处理技术	厌氧法; 好氧法; 好氧 - 厌氧法; 膜生物反应法	处理费用低; 二次性污染物排放少; 工艺稳定; 对有机物的去除效率高	菌体不稳定

物成为水、CO₂ 和各种无机盐类的能力, 已经成为当代处理染料废水的一种可行的途径. 以下将从基础理论研究和下游技术研究两个方面简要介绍生物法处理染料废水的研究进展.

2 基础理论研究进展

如前文所述, 染料是染料废水中最主要的污染物, 国内外对染料废水处理的基础理论研究也以染料降解为主要指标. 染料降解过程中微生物的作用方式包括: 生物吸附 (染料分子吸附在微生物细胞的表面); 生物转化 (染料分子扩散至微生物细胞体内进而得到转化); 生物絮凝以及生物降解. 本文主要从目前国内外应用最广的几种染料的生物处理的角度分析染料废水基础理论研究进展.

2.1 对含偶氮染料为主染料废水的降解

偶氮染料是一种分子结构中含有偶氮基 (N=N) 的染料 (如图 1 所示, 为偶氮染料活性黑的化学结构图), 根据偶氮基数目的多少可分为单偶氮染料、双偶氮染料和多偶氮染料. 目前市场上 70% 左右的合成染料是以偶氮结构为基础的, 广泛应用的直接染料、酸性染料、活性染料、金属络合染料、分散染料、阳离子染

料及缩聚染料等, 都含有偶氮结构. 一般情况下, 偶氮结构本身不会对人体产生有害影响, 但含有致癌性的芳胺类中间体合成的偶氮染料, 当其与人体皮肤长期接触之后, 会与人体正常新陈代谢过程中释放的物质结合, 并发生还原反应使偶氮基断裂, 重新生成致癌性的芳胺类化合物, 这些化合物被人体再次吸收, 经过活化作用, 使人体细胞发生结构与功能的改变, 从而转变成人体病变诱发因素, 而增加了致癌的可能性. 2002 年, 欧盟通过 5 关于限制使用部分偶氮类染料指令 6 的草案文件, 5 指令 6 中限用偶氮类染料约占全部偶氮染料的 10% ~ 20%.

偶氮染料的生物降解机理一般认为是: 在厌氧条件下染料分子的发光基团被打开, 偶氮染料分子被分解为芳香胺类化合物 (无色), 从而实现染料的脱色. 在好氧条件下, 中间产物 (芳香胺类化合物) 脱胺生成酚类化合物, 酚类化合物再被分解为脂肪烃和脂肪酸类化合物, 最后被降解为 CO₂、H₂O 和其他小分子的无机物, 从而实现染料的彻底降解^[4].

瑞士的 Kulla 等人从含有磺酸基和羧基的偶氮染料) 橙黄 N 和橙黄 O 的环境中经过长期富集培养分离, 得到 2 株假单胞菌 K22 和 K46 同时进一步研究了

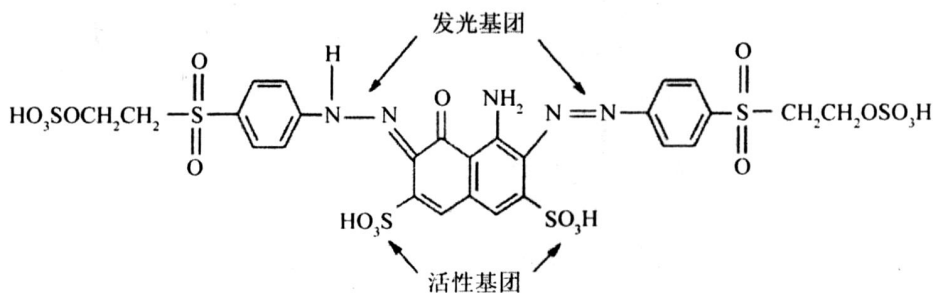


图 1 偶氮染料活性黑结构

Fig 1 The structure of reactive dye Reactive Black

两菌株对染料的代谢途径^[5]. Suzuki等从土壤沉积物中分离到3株具有偶氮染料还原能力的好氧性芽孢杆菌(*Bacillus* sp 122), 黄单胞菌(*Xanthomonas* sp 2522)和假单胞菌(*Pseudomonas* sp 4121), 它们都能够催化甲基红的还原^[6]. 许玫英等对9株染料脱色菌的脱色特性及其质粒的携带情况进行了初步研究, 测定和比较了这9株细菌的16S rDNA序列, 并对其进行了分子鉴定和分类, 经检测的9株细菌均属于肠杆菌科, 其中脱色能力较广谱的5株细菌均未检测到质粒的存在, 它们在系统分类地位上基本上聚为一类, 与埃希氏菌属的大肠埃希氏菌具有较高的同源性^[7].

2.2 对含蒽醌染料为主染料废水的降解

蒽醌染料是一类分子中具有蒽醌结构的染料的总称, 是蒽醌的衍生物. 蒽醌染料是除了偶氮染料以外使用量最大的一种染料, 在红、紫、蓝、绿的深色染料中, 蒽醌染料占有无可取代的重要地位; 同时随着环保要求日益提升, 偶氮染料禁用范围扩大, 也使得蒽醌染料的重要性更为突出. 蒽醌染料脱色的机理一般认为是: 通过菌体的吸附作用以及菌体释放的胞外酶以及胞内酶共同作用, 其中吸附作用以及胞内酶的作用更为显著^[8].

董新姣等从染料厂的污泥中筛选分离到一株染料脱色优势酵母菌 T22, 经初步鉴定为红酵母属(*Rhodotorula Harrison* sp), 并研究了该菌在不同温度、pH、培养时间、染料浓度、接种量等条件下对染料脱色的情况. 同时, 还研究了不同碳源、氮源等营养条件下对活性艳蓝 KN2R 脱色的情况^[9]. 辛宝平等研究发现青霉菌 GX2 生长菌体对4种蒽醌染料表现出优良的吸附性能, 即使在很高的染料浓度下, GX2 生长菌体仍表现出很强的吸附性能^[10].

2.3 对含酞菁染料为主染料废水的降解

酞菁染料是指一类具有酞菁结构的染料. 一般是含有铜或铬、锌、镍、锰等金属原子的有机络合物, 但也有不含金属原子的. 多数酞菁染料是由颜料酞菁进一步加工而成. 酞菁染料具有鲜艳的色光和较好的色牢度, 主要用于棉、麻、粘胶及蚕丝等织物的染色和印花.

董新姣等通过驯化富集培养, 从废水污泥中分离到一株染料脱色真菌, 经鉴定命名为黄曲霉(*Aspergillus flavus*), 并探讨了黄曲霉对直接耐晒翠蓝 GL 的脱色条件^[11].

除上述几种染料外, 纺织工业中用到的染料还包括靛系染料、硫化染料、多甲川染料、芳甲烷染料、硝基和亚硝基染料、杂环染料等, 但目前关于这几种染料的生物降解还未见报道, 国内外多利用物理化学方法对

这几种染料进行降解.

3 下游技术的研究进展

3.1 传统生物处理技术

染料废水的传统生物处理技术主要包括好氧法和厌氧法, 其中好氧法中最常用的是活性污泥法. 随着技术的不断进步, 活性污泥法也发展出了一些改良的方法, 例如氧化沟处理技术、OCO法与BIOLAK法、深井曝气法、序批式活性污泥法(Sequencing Batch Reactor Activated Sludge Process, 简称SBR)、投料活性污泥法、A-B活性污泥法等.

Kapdan等在活性污泥单元对模拟的Blue G活性染料废水进行研究, 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、活性污泥泥龄为20 d的条件下, 最大脱色率为82%^[12]. 张亚雷等自主开发了AmOn一体化反应器, 该反应器将传统生物处理工艺的反应、沉淀和污泥回流集中于一个反应器中完成, 并以自主开发的新型射流扩散式曝气代替了传统的鼓风曝气、表面曝气等形式, 反应器的容积负荷大, 水力停留时间短, 节省了基建投资与运行费用, 降低了操作管理强度, 增加了系统运行的可靠性, 通过自控系统的调节, 可根据不同进水水质和出水要求, 沿反应进程自动调节曝气量和搅拌程度^[13].

近年来, 污水厌氧处理工艺发展十分迅速, 各种新工艺、新方法不断出现, 包括厌氧接触法、升流式厌氧污泥床、挡板式厌氧法、厌氧生物池、厌氧膨胀床和流化床、厌氧生物转盘等. 李亚新等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%~86%, 色度去除率为60%~84%, 且出水水质稳定^[14]. 彭继伟等采用改良的水解酸化-生物接触氧化工艺处理纺织印染废水, 采取了预曝气、污泥回流和分级沉淀等措施, COD_{Cr}去除率约为95%, 脱色效果可达到97%, 最终出水水质达到广州市污水一级排放标准的要求. 运行结果表明: 该工艺具有剩余污泥少, 耐冲击负荷能力强, 难降解有机物去除效率高等优点, 在印染废水处理中具有实用性^[15].

3.2 固定化生物技术

固定化生物技术是从上世纪60年代开始迅速发展的一项技术, 它是通过采用化学或物理的手段将游离细胞或酶定位于限定的空间区域内, 使其保持活性并可反复利用. 由于固定化微生物细胞或酶的密度高, 反应迅速, 微生物细胞和酶的流失少, 产物分离容易, 反应过程控制较容易, 在实际应用中效果显著, 已

被广泛用于发酵生产、化学分析、能源开发中。70年代后期,随着环境污染的日益严重,研究高效生物处理污染系统的要求日益迫切,国内外开始应用固定化细胞技术处理工业废水。据研究报道,采用固定化细胞技术处理工业废水有利于提高生物反应器内的微生物细胞浓度和纯度,并保持高效菌种,其污泥产量少,利于反应器的固液分离,也有利于除氮和除去高浓度有机物或某些难降解有机物。

黄惠莉等研究了以活性炭、纤维挂条为载体的固定脱色菌处理废水的工艺条件。结果表明,两者处理效果较好。活性炭为固定载体的适宜流量小于 6.7 mL/min 处理 38 h后,只需对载体上的脱色菌采用循环新鲜营养液,使其繁殖再生。又可继续处理废水约 104 h,脱色率可达 89%。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,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,处理相同体积废水,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,并可反复使用^[16]。

3.3 联合处理技术

目前,最主要的联合处理技术就是厌氧法与好氧法相结合,即将厌氧与好氧工艺串联起来,协同处理染料废水。其中厌氧处理主要是使染料废水中可生化性较差的一些高分子物质发生水解、酸化,变成较小的分子,或者改变难降解有机物的分子结构,从而改善废水的可生化性,为好氧处理创造条件。同时,好氧阶段产生的剩余污泥也可全部回流到厌氧池,由于厌氧阶段有足够长的固体停留时间(SRT),污泥可以得到彻底的厌氧消化,从而使整个系统基本上没有剩余污泥排放^[1]。杨虹等比较了厌氧预处理-好氧联用工艺和单独好氧工艺在处理染料废水的特点,发现染料脱色主要发生在厌氧阶段,而且生化需氧量(BOD)与化学需氧量(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^[17]。

除厌氧-好氧联合处理技术外,新近兴起的还有生物-化学、生物-物理联合处理技术。朱靖等采用/A/O生化-混凝沉淀O工艺处理染料废水,当进水 COD_{cr} [600 g/L],色度 [550 倍] 时,出水可达到国家 5 纺织染整工业水污染物排放标准 6 (GB4287-1992) 一级排放标准^[18]。

刘建荣等在厌氧流化床中投加高效脱色菌种,采用聚集-交联固定法,将脱色菌固定于活性污泥上,在反应器内投加磁粉形成恒弱磁场,对微生物产生正的磁生物效应来提高生化反应速率,处理人工模拟染料

废水^[19]。曾国驱等采用实验室规模的厌氧折流板反应器(ABR)与序批式活性污泥曝气反应器(SBR)结合工艺处理印染废水。通过对 ABR-SBR 处理系统工艺条件的试验,处理后的印染废水水质达到了国家一级排放标准^[20]。

3.4 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。现在发展起来的生物膜技术主要包括生物滤池技术、生物转盘技术、生物流化床技术、生物接触氧化技术等。

陈梅雪等采用接触氧化法-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 116~218 h,溶解氧质量浓度为 213~716 mg/L 条件下,COD 去除率和脱色率分别为 39% 和 20%^[21]。洪俊明等采用厌氧-好氧膜生物反应器组合工艺(A/O-MBR)处理含活性染料的模拟废水。研究表明:对活性染料的脱色主要由厌氧槽的水解酸化来完成,而好氧槽主要起去除的作用;增加进水葡萄糖以及氨氮浓度对染料的脱色率基本没有影响^[22]。

4 展 望

随着可持续发展战略的提出以及我国水资源状况的日益严峻,保护现有水资源、污染水资源的净化以及循环利用已经提上议事日程。人类对水污染的认识已经从漠视阶段、重视阶段、认真治理阶段,进入到一个全新的阶段))) 清洁生产、资源循环阶段^[23]。人们已经从可持续发展的需求出发,以循环经济理念创新思维,寻求水污染防治的对策和措施,以水资源的可持续利用保障经济社会的可持续发展。基础理论研究和下游技术研究两方面的齐头并进也为解决水资源问题的短缺问题提出了现实的解决方法。钟伟尧采用(生物膜法))) 混凝法))) 过滤O工艺对宁波申洲针织有限公司京前处理已达到一级排放标准的印染废水进行深度处理,处理出水能达到染整工艺用水标准,并回用到生产车间,且投资成本较低,运行费用低于 1 元/m^3 水,操作运行管理方便,具有较大的经济效益与环境效益^[24]。随着各种染料生物降解机理的发现、各种高效降解微生物的筛选以及新技术的应用,染料废水实现循环利用指日可待。

参考文献:

[1] 冯栩, 廖银章, 李绪, 等. 印染废水生物处理技术的进展 [J]. 印染, 2006, 05(11): 48- 51.

[2] 于洋, 周金娣, 王显军, 等. 污水处理与水资源利用 [J]. 辽宁工程技术大学学报, 2002, 21(3): 388- 391.

[3] 李雅捷, 王平. 生物技术在印染废水处理工艺中的应用 [J]. 工业水处理, 2006, 26(5): 14- 17.

[4] 郝鲁江, 许平. 微生物在染料脱色中的应用及其机理 [J]. 山东轻工业学院学报, 2001, 15(2): 51- 56.

[5] Kula H G, Klausener F, Meyyer U, et al Interferences of aromatic sulfo groups in the microbial degradation of the azo dyes Orange^{NR} and Orange^O [J]. Arch Microbiol 1983, 135: 1- 7.

[6] Suzuki Y, Yoda T, Ruhul A, et al Molecular cloning and characterization of the gene coding for azo reductase from *Ba2 cillus* sp. OY1- 2 isolated from soil [J], Biol Chem 2001, 276: 9059- 9065

[7] 许玫英, 郭俊, 孙国萍, 等. 九株染料脱色菌的脱色特性及其质粒与基因分析 [J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16(4): 71- 73.

[8] 王晓春, 赵国梁, 陈英, 等. 四只蒽醌结构酸性染料的细菌脱色性能初探 [J]. 染料与染色, 2005, 42(3): 60- 62.

[9] 董新姣, 林晓华, 李晓云, 等. 酵母菌 T- 2对蒽醌染料的脱色研究 [J]. 环境科学与技术, 2003, 26(5): 30- 33.

[10] 辛宝平, 庄源益, 邹其猛, 等. 青霉菌 GX2对蒽醌染料的吸附作用 [J]. 环境科学, 2002, 22(1): 14- 18.

[11] 董新姣, 陈艳乐. 黄曲霉对酞菁染料脱色研究 [J]. 浙江师大学报, 2002, 23(1): 60- 63.

[12] Kapdan IK, Kargi F. Simultaneous biodegradation and adsorption of textile dyestuff in an activated sludge unit [J]. Biochemistry 2002, 37(2): 973- 981

[13] 张亚雷, 赵建夫, 吴勇, 等. AmOn一体化污水生物处理装置的开发 [J]. 中国给水排水, 2005, 21(1): 72- 79

[14] 李亚新, 李莉, 马志敏, 等. 塑料孔板波纹填料厌氧生物滤池处理印染废水试验研究 [J]. 中国给水排水, 1995, 11(5): 16- 19.

[15] 彭继伟, 邵云海, 王军波, 等. 改良厌氧- 生物接触氧化处理纺织印染废水 [J]. 工业水处理, 2002, 22(7): 46- 49.

[16] 黄惠莉, 林文奎, 陈少欣. 固定化混合脱色菌处理印染废水 [J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2000, 21(2): 190- 194

[17] 杨虹, 李道棠, 朱章玉, 等. 不完全厌氧) 好氧同反应器处理印染废水的研究 [J]. 上海环境科学, 1998, 17(12): 31- 32

[18] 朱靖, 徐栋梁, 王家荣, 等. A/O生化- 混凝沉淀工艺处理印染废水 [J]. 宁波工程学院学报, 2006, 18(2): 38- 40

[19] 刘建荣, 吴国庆, 牛志卿, 等. 磁态厌氧流化床处理印染废水 [J]. 中国环境科学, 1996, 16(1): 64- 67.

[20] 曾国驱, 任随周, 许玫英, 等. ABR结合 SBR法处理印染废水的研究 [J]. 微生物学通报, 2005, 32(6): 68- 74

[21] 陈梅雪, 王菊思, 樊耀波, 等. 两种膜生物反应器处理印染废水的比较 [J]. 中国给水排水, 2002, 18(7): 42- 44

[22] 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

[23] 吴季松. 用循环经济理念创新水污染防治对策 [J]. 中国水利, 2003, 5(A): 14- 16

[24] 钟伟尧. 印染废水深度处理回用技术应用一例 [C] /第九次全国环境微生物学术研讨会论文摘要集. 杭州, 2006: 182

Recent Advance in Biological Treatment of Dyeing Wastewater

WANG Hui^{1, 2}, ZHOU Yuexia¹, BAI Shujie¹, ZHENG Tianling^{1, 2*}

(1. School of Life Sciences, Xiamen University

2. State Key Laboratory of Marine Environmental Science(Xiamen University), Xiamen 361005, China)

Abstract The problems of dyeing wastewater are more and more serious in recent years which attract much more attention to the treatment of it. In this paper, we summarized the current situation of dyeing wastewater pollution and compared the advantages and disadvantages of physical methods, chemical methods and biological methods practicing in this field. The biological treatment techniques used in home and abroad were introduced and recommended theoretically and technologically in this paper.

Key words dyeing wastewater, biological technique, theoretics, technology, biodegradation