

ALR-BAC 组合工艺处理溴氨酸废水研究

张伟, 王竞*, 吕红, 周集体, 金若菲

(大连理工大学环境与生命学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要:采用气升式环流反应器(airlift loop reactor, ALR)-生物活性炭(biological activated carbon, BAC)组合工艺处理溴氨酸(bromoamine acid, BAA)废水. 结果表明, 以 SBR 方式运行的 ALR, 在保持进水溴氨酸浓度 $650 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应器稳定运行 1 个月, 溴氨酸色度和 COD 去除率分别达到 90% 以上和 50% 左右, 悬浮态菌沉降性能好; 当进水溴氨酸浓度 $> 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其脱色产物继续曝气时极易发生自氧化而形成难以生物降解的黄色中间产物. 后续 BAC 处理体系可有效抑制溴氨酸脱色产物的自氧化, 并使其不断被生物降解; 当 BAC 体系中无外加硫酸盐时, Br^- 和 SO_4^{2-} 的浓度随着进水 COD 的降低而不同程度地增加, 最终 Br^- 和 SO_4^{2-} 的释放率分别达到 72.2% 和 66.9%, COD 去除率为 85.7%.

关键词: 溴氨酸; 气升式环流反应器; 生物活性炭; 自氧化; 生物降解

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2009)10-2930-06

Treatment of Bromoamine Acid Wastewater by Combined ALR-BAC Process

ZHANG Wei, WANG Jing, LÜ Hong, ZHOU Ji-ti, JIN Ruo-fei

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering Ministry of Education, School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Combined ALR-BAC was used to treat bromoamine acid wastewater. The results showed that the ALR system could run steadily for over 1 months at the BAA concentration $650 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ after one-month acclimation, the decoloration rate of BAA was reached to about 90% within 12 h, and the removal rate of COD was about 50%, the precipitation performance of the suspended microorganism was good. When the influent bromoamine acid concentration was above $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the decolorization products of BAA were easy to undergo auto-oxidation and the yellow intermediate products which were difficult to biodegrade were formed. The BAC process could inhibit the auto-oxidation of the decolorization products effectively, and the decolorization products could be biodegraded gradually. When there were no added sulphate, the concentrations of Br^- and SO_4^{2-} were increased as the COD concentration reduced. Ultimately, the release rates of Br^- and SO_4^{2-} were 72.2% and 66.9%, the COD removal efficiency was about 85.7%.

Key words: bromoamine acid(BAA); airlift loop reactor (ALR); biological activated carbon(BAC); auto-oxidation; biodegradation

蒽醌染料在染料工业中产量仅次于偶氮染料, 现国内年生产能力近万吨. 溴氨酸(1-氨基-4-溴蒽醌-2-磺酸)作为一种重要的蒽醌染料中间体, 广泛应用于化工产品的生产. 在生产和使用过程中, 由于其具有较高的水溶性, 极易进入水体, 导致该类废水的色度和 COD 较高, 对水体造成极大的污染, 严重危害人体健康^[1,2].

目前, 国内外处理溴氨酸废水的方法有物理化学方法和生物法. 物化法主要有树脂吸附法^[3]、溶剂萃取法^[4]、 TiO_2 光催化氧化法^[5]、铁炭还原法^[6]等, 这些方法均取得了一定的处理效果, 但存在能耗高、二次污染严重等问题. 生物法以其经济环保等优势备受关注, 目前的研究主要集中在以下 2 个方面: 溴氨酸高效降解菌株的筛选及降解特性^[7-9]和将其投加到反应器中进行生物强化处理^[10,11]. 生物法对溴氨酸的色度去除效果较好, 但脱色产物在连续曝气情况下极易发生自氧化现象, 形成难以生物降解的黄色中间产物, 因此生物法处理溴氨酸的 COD 去

率仅达到 50% 左右^[12-14]. 目前尚无其他有效处理方法的文献报道.

本研究针对上述溴氨酸废水生物处理中存在的问题, 选择气升式环流反应器对溴氨酸废水进行预脱色, 然后利用生物活性炭系统对溴氨酸脱色产物进行深度处理, 首次运用组合工艺实现了 COD 的高效去除, 以期在实际溴氨酸废水的处理提供了依据.

1 材料与方法

1.1 溴氨酸废水

人工模拟溴氨酸废水: 含有溴氨酸、 NH_4Cl 、 Na_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、(COD:N:P = 100:5:1), 并添加微量 CaCl_2 、 MgSO_4 、 FeCl_3 . 其中, 溴氨酸购于浙江东港工贸集团公司, 分子量为 382.19, 其可见特征吸收波

收稿日期: 2008-11-19; 修订日期: 2009-01-04

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金项目

作者简介: 张伟(1983~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: zzw83@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wangjing1967@sohu.com

长为 485 nm, 结构式如图 1 所示.

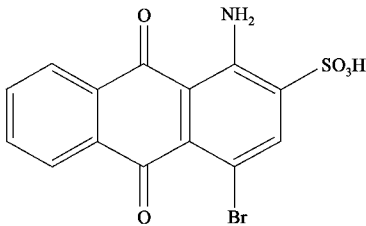


图 1 溴氨酸结构式
Fig.1 Chemical structure of bromoamine acid

1.2 菌株与污泥

菌株 *Sphingomonas xenophaga* QYY, 由本实验室分离并鉴定, 16S rDNA 全序列登录 GenBank (AY611716).

活性污泥取自大连春柳污水处理厂污泥回流车间.

1.3 颗粒活性炭 (granular activated carbon, GAC)

本研究采用的活性炭为商用椰壳颗粒活性炭, 型号为 HN-Y16, 主要参数为: 碘吸附值 >1 000 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 湿度 $\leq 10\%$, 强度 $\geq 96\%$, 填充密度 $0.46 \sim 0.54 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 粒径 $0.9 \sim 1.6 \text{ mm}$, pH $6.5 \sim 8.5$. 使用前先进行活性炭的预处理, 即将原炭用煮沸的去离子水洗至上清液澄清, 溶液 pH 值保持不变, 在

105°C 恒温干燥箱中烘干 24 h.

1.4 实验装置

溴氨酸脱色实验采用的气升式内环流反应器如图 2 所示. 反应器材质为有机玻璃, 有效容积 5 L, 外径 8 cm, 高度 88 cm. 反应器内沿轴向装有 1 个导流筒, 内径 4 cm, 高 69.5 cm, 塔底装有 1 个曝气管. BAC 实验采用 HYA 型恒温振荡培养箱.

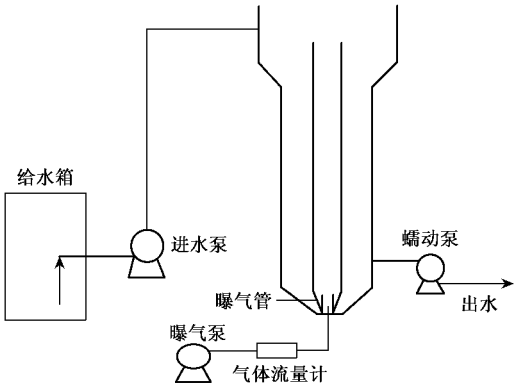


图 2 气升式内环流反应器示意
Fig.2 Schematic diagram of the ALR

1.5 ALR 脱色溴氨酸废水

向 ALR 中同时投加颗粒活性炭和脱色菌株 QYY, 以 SBR 方式运行, 运行参数如表 1 所示.

表 1 ALR 运行参数

Table 1 ALR operation parameters

阶段	进水时间 /min	曝气反应时间 /h	沉降时间 /min	出水时间 /min	GAC 投配率 (体积分数)/%	曝气量 / $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	温度 / $^{\circ}\text{C}$
启动期	2	3 ~ 15	2	2	5	0.72	25 ~ 30
稳定期	2	12	2	2	5	0.72	25 ~ 30

1.6 BAC 系统处理 ALR 出水

BAC 采用序批式膜生物反应器 (SMBR) 方式运行, 以离心代替膜分离, 进水 15 min, 降解 30 h, 出水 15 min. 活性炭投配率 10% (体积分数), 污泥浓度 MLSS 为 $4\,430 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 摇瓶置于温度 30°C 、转速 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡培养箱中培养, 分别以只加活性炭和只加好氧污泥作为对照. 考察生物活性炭系统运行期间的处理效果.

活性炭的吸附性能考察是将 COD 为 $340 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溴氨酸脱色产物加入 250 mL 锥形瓶中, 然后再投加 10% 的颗粒活性炭, 放入恒温培养箱振荡, 定时取样测定溶液的 COD 值, 即平衡吸附 COD (c_e).

1.7 分析方法

溴氨酸浓度通过 UV-VIS 分光光度计 (Jasco

UV560, Japan) 测定; COD 采用微波消解法测定; 生物膜形态采用扫描电镜 (JEM-1200EX, Japan) 观察.

Br^{-} 浓度和 SO_4^{2-} 浓度采用离子色谱 (岛津 SHIMADZA SCL-10A_{sp}) 测定, 其工作条件为: 检测器 CCD-10A_{vp}, 阴离子柱 Shim-pack IC-A3, 保护柱 Shim-pack IC-GA3, 流动相 8.0 mmol/L 对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid), 3.2 mmol/L 双氨基甲烷 (Bis-Tris), 50 mmol/L 硼酸 (boric acid), 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度 40°C , 进样量 $50 \mu\text{L}$.

$$\text{离子释放率} = \frac{\text{液相中离子浓度}(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})}{\text{理论浓度}(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})} \times 100\%$$

2 结果与分析

2.1 ALR 对溴氨酸的脱色

ALR 对溴氨酸废水色度和 COD 的去除效果如

图 3 所示,启动期逐渐增加进水溴氨酸浓度至 $650\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水溴氨酸浓度较低,色度去除率始终在 90% 以上;稳定期时进水溴氨酸浓度保持在 $650\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,出水溴氨酸浓度低于 $70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,未出现去除率下降的现象.稳定期出水 COD 保持在 $200\sim 300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均 COD 去除率在 50% 左右(图 4).由此可说明 ALR 可处理较高浓度的溴氨酸废水,运行稳定且处理效果较好.

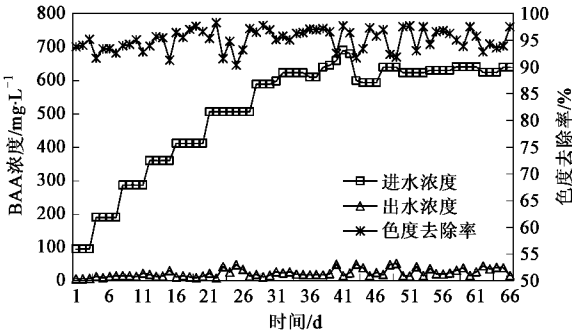


图 3 ALR 运行期间溴氨酸的脱色

Fig.3 BAA decolorization during the ALR running period

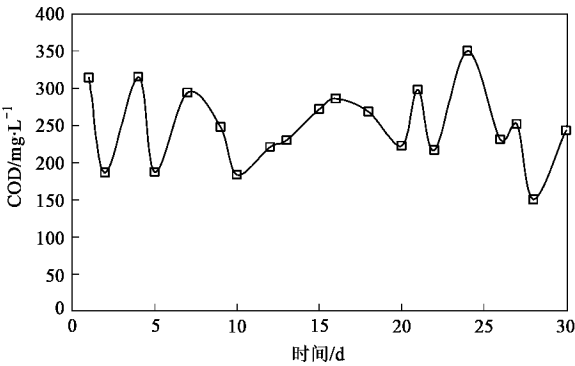


图 4 ALR 稳定期出水 COD 的变化

Fig.4 Changes of COD during the ALR steady phase

当溴氨酸浓度为 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其脱色产物的紫外-可见吸收光谱如图 5 所示,其中 485 nm 的特征吸收峰消失, 310 nm 出现产物的吸收峰.当进水溴氨酸浓度 $> 200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,出水产物自氧化现象明

显.图 6 为进水溴氨酸浓度为 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 情况下,取出 ALR 中的脱色液继续曝气 10 h 后的紫外可见吸收光谱图.图 6 可见,2 种情况下均出现 310 nm 处的脱色产物吸收峰;当进水浓度较高时, 447 nm 处生成新的吸收峰,可能是产物自氧化形成新的物质.

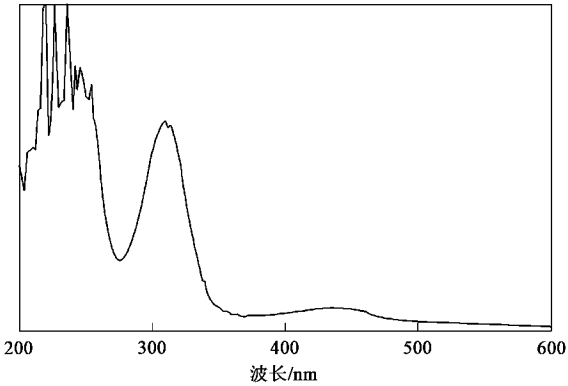


图 5 ALR 中 BAA 浓度为 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时产物的紫外-可见波谱

Fig.5 UV-VIS spectrum of ALR products with BAA influent concentration $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

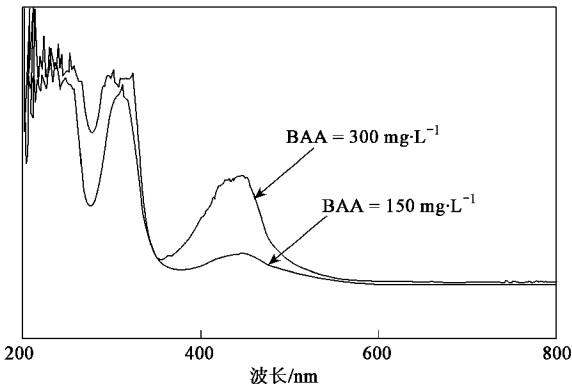


图 6 ALR 中 BAA 进水不同浓度时产物的紫外-可见波谱

Fig.6 UV-VIS spectrum of ALR products with different BAA influent concentration

通过电子扫描电镜观察(图 7),颗粒活性炭表面已形成复合菌体系,有杆菌和球菌;悬浮态菌被大

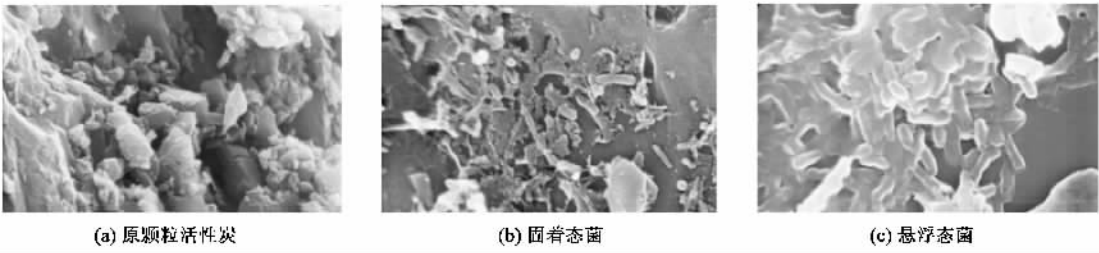


图 7 原颗粒活性炭、固着态菌、悬浮态菌的扫描电镜照片

Fig.7 Scan electron micrograph of GAC, immobilization microorganisms and suspended free microorganisms

量胞外聚合物包裹, 沉降性好.

2.2 BAC 对溴氨酸脱色产物的处理

实验比较了 BAC、只加颗粒活性炭和只加好氧污泥 3 个系统对 ALR 出水运行 2 个多月的 COD 去除能力(见图 8). BAC 和 GAC 系统运行的初期(0 ~ 10 d), COD 的去除率可达 80% 以上, 这是因为投加的新炭对有机物有较强的吸附能力; 只加好氧污泥的系统 COD 去除率仅为 9% 左右. 在随后的 11 ~ 31 d 中, GAC 系统活性炭吸附能力趋于饱和, BAC 系统出水 COD 较 GAC 系统相比明显降低. 在 32 ~ 74 d, 虽进水 COD 增加, BAC 系统的处理效果仍较好, 可见 BAC 系统处理溴氨酸脱色产物的优越性. 从图 9 (a)可以看出, 暴露于外界环境中的活性炭表面自然生长极少量微生物; 图 9(b)是普通好氧污泥体系的电子扫描电镜图片, 活性污泥生物量少, 杂质较多;

BAC 系统中活性炭表面的微生物量少, 其液相中的污泥微生物量多, 可以看到菌胶团及污泥絮体[图 9 (c)和 9(d)].

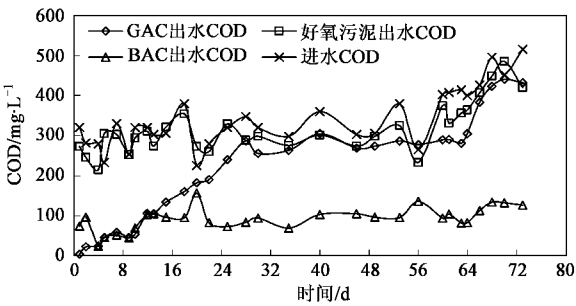


图 8 3 个系统对溴氨酸脱色产物降解的比较
Fig.8 Comparison of three systems on degradation of biochemical effluent of BAA

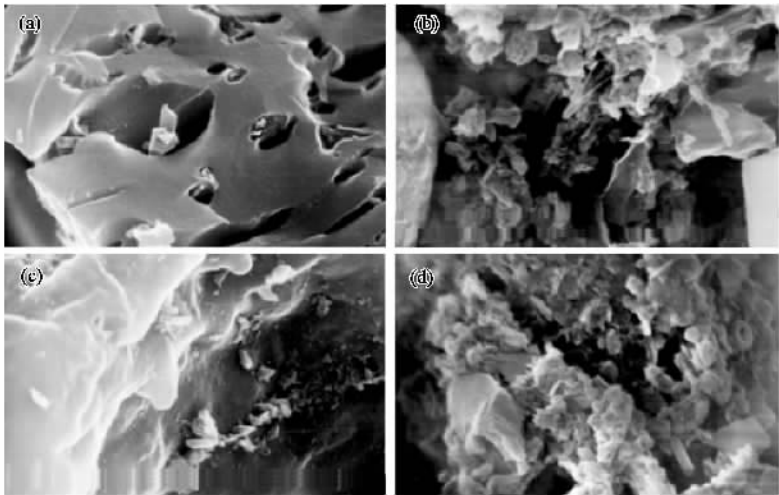


图 9 3 个系统的 SEM 对照
Fig.9 Comparison of scan electron micrograph of the three systems

实验考察了活性炭对溴氨酸脱色产物的吸附特性, 结果如图 10 所示, 颗粒活性炭对溴氨酸脱色产物吸附速度较快, 吸附 1 h 后废水 COD 就降低了 53.8%; 活性炭吸附时间达到 7 h 后, 吸附基本达到平衡, 此时废水的 COD 为 41.7 mg·L⁻¹ 左右, 自氧化速度较慢.

2.3 BAC 降解溴氨酸脱色产物过程中离子的释放

在无外加硫酸盐的条件下, 考察溶液中 Br⁻ 和 SO₄²⁻ 浓度的变化, 有助于解释 BAC 系统对溴氨酸脱色产物的处理效果及机制. 从图 11 可见, 随着降解过程中 COD 的逐渐降低, 溶液中 Br⁻ 和 SO₄²⁻ 的浓度增大, 当 HRT = 30 h, COD 降至 75.5 mg·L⁻¹ 时, Br⁻ 和 SO₄²⁻ 的浓度达到了最大值, 分别为 0.88

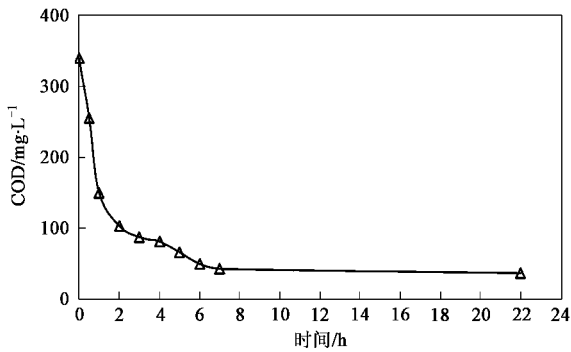


图 10 活性炭吸附特性
Fig.10 Adsorption properties of GAC

mmol·L⁻¹ 和 0.82 mmol·L⁻¹. ALR 处理时, 脱色菌降解溴氨酸过程中会释放一定量的 Br⁻ 和 SO₄²⁻[15];

BAC 阶段 COD 去除率为总 COD 的 38.2%, Br⁻ 的释放率为 49.2%, SO₄²⁻ 的释放率为 28.3%, 可能是硫在生物降解过程中被微生物所利用因而 SO₄²⁻ 的释放率较低; 经 ALR-BAC 处理, 最终 COD 去除率达到 85.7%, Br⁻ 的释放率达到 72.2%, 而 SO₄²⁻ 的释放率为 66.9% (表 2). 活性炭吸附的 Br⁻ 和 SO₄²⁻ 的浓度仅占液相中的 4.4% 和 5.3%, 因此完全可以忽略 (未显示数据). 由 COD 去除率结合 Br⁻ 和 SO₄²⁻ 的释放率可判断大部分底物已被降解.

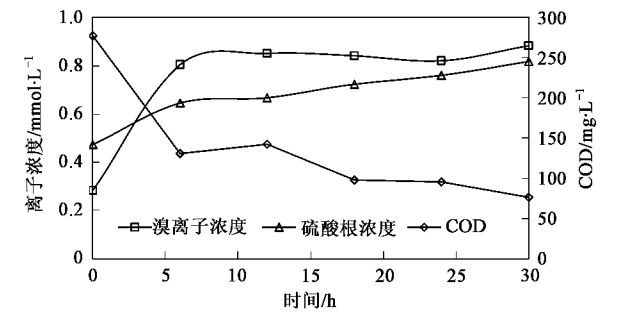


图 11 BAC 处理过程中 Br⁻ 和 SO₄²⁻ 的释放

Fig. 11 Time curve of Br⁻ and SO₄²⁻ release during BAC treatment

表 2 ALR-BAC 处理过程中 Br⁻、SO₄²⁻、COD 的变化
Table 2 Changes of Br⁻, SO₄²⁻ and COD during the ALR-BAC treatments

项目	Br ⁻ /mmol·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ /mmol·L ⁻¹	COD/mg·L ⁻¹
理论值(原水) ¹⁾	1.222	1.222	528.1
ALR 出水	0.280 9	0.471 5	277.3
BAC 出水	0.882 6	0.817 3	75.5

1) 原水溴氨酸浓度为 467 mg·L⁻¹

3 讨论

当进水溴氨酸浓度保持 650 mg·L⁻¹ 时, ALR 可稳定运行 1 个多月, 色度去除率在 90% 以上, COD 去除率在 50% 左右. ALR 中悬浮态菌被大量胞外聚合物 (EPS) 包裹, 沉降性能好^[16]. Fan 等^[15] 研究发现, 使用 *Sphingomonas herbicidovorans* FL 降解溴氨酸过程中 TOC 去除率为 52% 左右, 反应的终产物为 2-氨基-3-羟基-5-溴苯磺酸和 2-氨基-4-羟基-5-溴苯磺酸, 这与曲媛媛、Lu 等^[17,18] 的研究结果一致, 且 Stolz^[19] 报道, 邻氨基羟基取代的苯环类物质好氧条件下不稳定, 极易发生自氧化而难以生物降解. 实验中也发现当进水溴氨酸浓度高于 200 mg·L⁻¹ 时, 其脱色产物继续曝气 10 h 后的紫外可见光谱在 447 nm 处出现新的吸收峰, 可能是由于溴氨酸脱色产物好氧条件下发生自氧化形成新的产物, 该生成物色度大且很难被微生物所降解. 对比了 BAC 系统和好

氧活性污泥系统对溴氨酸脱色产物的处理效果发现, 好氧活性污泥系统的出水色度和 COD 均较高, 可能的原因是溴氨酸脱色产物自氧化速度较快, 大于好氧污泥的生物降解速度, 且自氧化产物极难降解; BAC 处理系统中, 可能是由于活性炭的吸附作用使液相中溴氨酸脱色产物浓度降低, 自氧化速度减缓, 微生物降解速度大于自氧化速度, 因而处理效果较好. 由于大多数含卤素的芳香化合物在开环降解时均先脱卤^[20~22], 考察溶液中 Br⁻ 和 SO₄²⁻ 浓度的变化有助于解释 BAC 系统对溴氨酸脱色产物的处理效果及机制, 本实验除分析溴氨酸脱色产物的 COD 变化, 还测试了溶液中溴离子和硫酸根离子的浓度, 结果表明, BAC 处理方法对于溴氨酸脱色产物的生物降解是有效的.

4 结论

- (1) ALR 连续稳定运行 1 个月, 进水溴氨酸浓度为 650 mg·L⁻¹, 色度去除率为 90% 以上, COD 去除率达到 50% 左右, 悬浮态菌沉降性好.
- (2) BAC 处理体系可有效抑制溴氨酸脱色产物的自氧化, 并使其不断被生物降解.
- (3) BAC 系统降解过程中, 无外加硫酸盐时, Br⁻ 和 SO₄²⁻ 的浓度随着污染物 COD 的减少而不同程度地增加, 最终 Br⁻ 的释放率达到 72.8%, SO₄²⁻ 的释放率到达 66.9%, 结合 COD 的去除率达到 85.7%.

参考文献:

[1] Juliana A R, Chris G. Decoloration of a carpet dye effluent using *Trametes versicolor* [J]. *Biotechnol Lett*, 2004, **26**: 197-201.

[2] Rott U, Minke R. Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry [J]. *Wat Sci Tech*, 1999, **40**: 137-144.

[3] 李爱民, 陆朝阳, 刘伟, 等. 溴氨酸类活性染料生产废水的治理与资源回收方法 [P]. 中国专利: CN200410014646.1, 2004.

[4] Fan L, Ni J R, Wu Y J, *et al.* Treatment of bromoamine acid wastewater using combined process of micro-electrolysis and biological aerobic filter [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **162**(2-3): 1204-1208.

[5] 胡军, 周集体, 孙丽颖. TiO₂/UV 与 O₃ 联用工艺对溴胺酸废水的预处理 [J]. *工业水处理*, 2004, **24**(12): 34-36.

[6] 王开春. 溴氨酸的零价铁法降解实验研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2004.

[7] 黄丽萍, 周集体, 杨凤林, 等. 菌株 HP3 降解溴胺酸特性研究 [J]. *大连理工大学学报*, 2000, **40**(5): 557-561.

[8] 辛宝平, 庄源益, 邹其猛, 等. 黄杆菌 (*Flavobacterium* sp.) 对溴氨酸脱色的研究 [J]. *中国环境科学*, 2000, **20**(4): 332-336.

- [9] Qu Y Y, Zhou J T, Wang J, *et al.* Microbial community dynamics in bioaugmented sequencing batch reactors for bromoamine acid removal [J]. FEMS Microbiol Lett, 2005, **246**(1): 143-149.
- [10] 邢林林, 王竞, 曲媛媛, 等. 生物强化对 MBR 系统生物特性及群落结构的影响 [J]. 环境工程学报, 2007, **1**(4): 70-73.
- [11] 宋国军, 王竞, 周集体, 等. 生物强化序批式膜生物反应器处理溴氨酸废水 [J]. 中国环境科学, 2008, **28**(3): 229-232.
- [12] Qu Y Y, Zhou J T, Wang J, *et al.* Bioaugmentation of bromoamine acid degradation with *Sphingomonas xenophaga* QYY and DNA fingerprint analysis of augmented systems [J]. Biodegradation, 2006, **17**(1): 83-91.
- [13] 曲媛媛, 周集体, 王竞, 等. 溴氨酸降解菌株的分离鉴定及特性研究 [J]. 环境科学学报, 2005, **25**(6): 785-790.
- [14] 邢林林. 生物强化膜生物反应器处理溴氨酸废水的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2006.
- [15] Fan Li, Zhu S N, Liu D Q, *et al.* Decolorization mechanism of 1-amino-4-bromoanthraquinone-2-sulfonic acid using *Sphingomonas herbicidovorans* FL [J]. Dyes Pigments, 2008, **78**: 34-38.
- [16] Qu Y Y, Wang J, Zhou J T, *et al.* Decolorization of bromoamine acid by a newly isolated strain of *Sphingomonas xenophaga* QYY and its resting cells [J]. Biochem Eng J, 2005, **27**: 104-109.
- [17] 曲媛媛. 鞘氨醇单胞菌降解溴氨酸及强化体系 DNA 指纹解析 [D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- [18] Lu H, Zhou J T, Wang J, *et al.* Decolorization of 1-aminoanthraquinone-2-sulfonic acid by *Sphingomonas xenophaga* [J]. World J Microbiol Biotechnol, 2008, **24**: 1147-1152.
- [19] Stolz A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2001, **56**: 69-80.
- [20] Zhang X, Wiegel J. Sequential anaerobic degradation of 2, 4-Dichlorophenol in freshwater sediments [J]. Appl Environ Microbiol, 1990, **56**: 1119-1127.
- [21] Shelton D R, Tiedje J M. Isolation and partial characterization of bacteria in an anaerobic consortium that mineralizes 3-chlorobenzoic acid [J]. Appl Environ Microbiol, 1984, **48**: 840-848.
- [22] Adrian L, Szewzyk U, Gorisch H, *et al.* Bacterial dehalorespiration with chlorinated benzenes [J]. Nature, 2000, **408**: 580-583.