

文章编号:1671-6833(2011)01-0075-04

## 高盐条件下偶氮染料兼氧生物降解性能研究

仝攀瑞<sup>1</sup>, 雷 弢<sup>1</sup>, 陈方方<sup>1</sup>, 王晓艳<sup>1</sup>, 常向东<sup>2</sup>

(1. 西安工程大学 环化学院, 陕西 西安 710048; 2. 陕西省咸阳市华润印染有限责任公司, 陕西 咸阳 712000)

**摘要:** 研究活性染料与不同浓度葡萄糖在共基质条件下的兼氧生物降解性能, 在此基础上, 研究 K-2BP 在不同盐浓度条件下的兼氧生物降解性能. 选择 K-2BP 作为目标污染物进行静态反应器生物降解试验, 结果表明: 兼氧微生物在只有 K-2BP 作为基质时对染料的降解率较低; 葡萄糖存在时, 能提高兼氧生物对染料的降解能力, 葡萄糖为 800 mg/L 时, 6 h 染料降解率为 64.1%, 而葡萄糖浓度为 1 000 mg/L 时, 不利于染料降解, 6 h 染料降解率为 46%, 与不投加葡萄糖情况的降解率接近. 葡萄糖浓度为 800 mg/L, 盐浓度分别为 2, 5, 10 和 20 g/L, 其一级降解动力常数分别为 0.105 78, 0.049 47, 0.028 69, 0.022 75 mg/L · h; 半衰期分别为 6.99, 14.15, 22.55, 30.21 h. 随盐浓度梯度升高, 染料的兼氧降解动力学常数逐渐降低, 当盐浓度超过 2 g/L 时, 会抑制兼氧微生物对染料的降解.

**关键词:** 高盐条件; 偶氮染料; 兼性厌氧; 生物降解

**中图分类号:** X791

**文献标志码:** A

**doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2012.01.019

### 0 引言

印染废水生物脱色是目前国内外研究的热点. 兼氧生物处理过程能有效破坏染料分子中的共轭结构和发色基团, 使原染料分子分解成为小分子有机物, 而这些小分子有机物质更易被微生物利用, 从而达到降解脱色的效果<sup>[1]</sup>. 在印染工艺过程中, 常以大量的 NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 等无机盐作为固色剂<sup>[2]</sup>, 导致印染废水中含盐浓度较高. 有研究表明<sup>[3]</sup>, 当含盐浓度超过 3% 时, 将抑制微生物的正常代谢, 使微生物失去其降解能力. 已有学者对耐盐菌在高盐浓度下的厌氧脱色性能进行研究<sup>[4]</sup>, 为高盐浓度条件下染料生物脱色提供一定理论数据, 但只局限于经过耐盐驯化的单一纯种菌群生物降解脱色. 显然, 在实际印染废水处理中接种单一纯种菌群是不可行的. 兼氧技术较严格厌氧技术具有工艺条件要求不严格、耗能低等特点, 越来越广泛地应用于印染废水处理<sup>[5]</sup>. 兼氧条件下含盐印染废水生物降解性能的研究尚未见报道<sup>[6-8]</sup>, 限制了兼氧生物技术应用与印染废水处理过程的优化设计. 咸阳华润印染厂以加工纯棉和涤棉织物为主, 年生产能力 3.6 × 10<sup>7</sup> m, 使用染料主要为活性染料和还原染料,

以印染深色布料为主, 活性艳红 K-2BP 是使用最多的活性染料之一, 因此, 本研究针对该厂使用的染料情况, 选取具有代表性的活性染料 K-BP 作为目标污染物, 进行含盐条件下兼氧生物降解脱色性能研究.

### 1 实验材料与方法

#### 1.1 仪器与材料

**实验装置:** 250 mL 锥形瓶. 为保证反应器内 DO 值低于 0.2 mg/L, 使用磁力搅拌器在常温下进行慢速搅拌, 转速为 20 r/min.

**紫外可见分光光度计:** 日本岛津 UV-2450, 用于全波扫描确定染料最大吸收波长; UV-9100, 用于实验过程中吸光度测定.

**接种污泥:** 取自咸阳某印染厂污水处理站回流污泥, MLSS 为 6.01 g/L.

**染料组成:** 活性艳红 K-2BP (Reactive brilliant red K-2BP, 最大吸收波长为 436 nm) 结构如图 1 所示, 来自咸阳某印染厂.

**配水组成:** 葡萄糖, 0 ~ 1 000 mg/L; NH<sub>4</sub>Cl, 50 mg/L; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 10 mg/L; CaCl<sub>2</sub>, 5 mg/L; MgSO<sub>4</sub>, 10 mg/L; FeSO<sub>4</sub>, 1.3 mg/L; MnSO<sub>4</sub>, 5 mg/L; NaCl, 0, 2, 5, 10, 20 g/L; 染料, 5 ~ 80 mg/L.

收稿日期: 2011-09-04; 修订日期: 2011-10-20

作者简介: 仝攀瑞 (1960-), 男, 陕西户县人, 西安工程大学教授, 主要从事废水生物处理方面的研究. E-mail: tongpanrui@yahoo.com.cn.

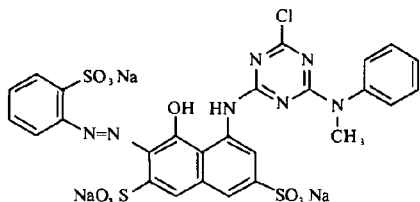


图1 活性艳红 K-2BP 化学结构

Fig.1 Chemical structure of reactive brilliant red K-2BP

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 测试项目与方法

用紫外—可见分光光度计(UV-2450)全波扫描确定染料的最大吸收波长;用UV-9100测定水样的吸光度。配制K-2BP浓度为20,40,60,80和100 mg/L的一系列标准溶液,在436 nm处测定吸光度,得到标准曲线。测定水样吸光度值,先由标准曲线转换为活性艳红K-2BP浓度,然后计算活性艳红K-2BP的去除率。

**污泥接种和兼氧驯化:**将二沉池回流污泥静置1 d,弃去上清液,然后隔绝空气静置3 d。取600 mL污泥放入1 L烧杯中,倒入400 mL新鲜配水,并放在磁力搅拌器上常温慢速搅拌进行污泥驯化。驯化过程中染料浓度从5 mg/L逐渐增加至80 mg/L。每天抽去上清液,并加入等量新鲜配水。将上清液在12 000 r/min条件下离心10 min后,在436 nm处测定其吸光度。染料去除率达到70%认为驯化完成,驯化历时1个月。

### 1.2.2 K-2BP与葡萄糖共基质兼氧生物降解试验

分别向5个250 mL锥形瓶中加入100 mL已驯化成熟的污泥。染料进水浓度固定为80 mg/L,配制含葡萄糖浓度为0,50,200,400,600,800,1 000 mg/L的7种不同配水,各取100 mL分别加入不同锥形瓶中,在磁力搅拌器上以同样速度常温慢速搅拌。

反应周期为24 h:瞬时进水100 mL→反应12 h→静置2 h→抽去上清液→无基质条件下静置10 h。反应过程中定时取样,离心后测定水样吸光度值。

### 1.2.3 高盐条件下染料兼氧生物降解动力学试验

根据1.2.2节试验结果,选取对K-2BP降解最有利的葡萄糖投加浓度和染料投加浓度为80 mg/L作为本试验的固定因素,选取2,5,10和20 g/L 4个水平的NaCl投加浓度进行试验。反应周期与取样方法同1.2.2节。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 K-2BP与葡萄糖共基质兼氧生物降解试验

试验结果如图2所示。图2中,反应15 min左右,染料浓度骤然下降,而在1 h左右的时候染料浓度出现回升现象,这是因为微生物吸附、解吸的作用。染料与葡萄糖共基质时,由于葡萄糖是易降解基质,能提高兼氧生物的活性,从而促进微生物对染料等难降解有机物的降解作用<sup>[9-10]</sup>。在兼氧条件下,当染料浓度固定为80 mg/L时,葡萄糖浓度升高有利于提高K-2BP的兼氧生物降解率,这说明当K-2BP与葡萄糖共存时,兼氧微生物能够对葡萄糖与K-2BP产生共代谢作用,而且葡萄糖浓度的增高有利于共代谢的进行。随着葡萄糖投加浓度增加,K-2BP去除率随之增加,葡萄糖浓度从0 mg/L提升至800 mg/L,其对应的染料降解率从40%提升为64.1%。当葡萄糖浓度为800 mg/L时,染料去除效果最好,6 h时的降解率为64.1%。葡萄糖投加浓度上升为1 000 mg/L的时候,染料去除较差,降解率仅为40%左右,介于不投加葡萄糖和葡萄糖浓度为50 mg/L之间。葡萄糖浓度过高,反而抑制染料的降解。这是因为葡萄糖为易降解基质,当葡萄糖浓度较高,已经能满足兼氧微生物正常代谢情况下,微生物很少利用染料这样的难降解基质作为碳源。

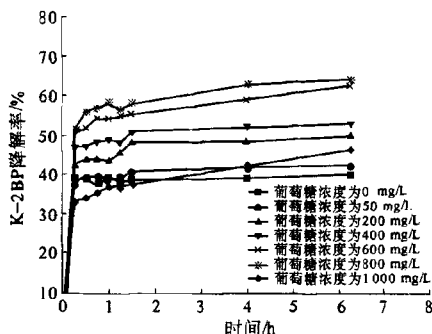


图2 兼氧条件下葡萄糖浓度对K-2BP降解率的影响

Fig.2 Effect of glucose concentration on K-2BP biodegradation efficiency at facultative anaerobic condition

### 2.2 高盐条件下K-2BP兼氧生物降解动力学

根据2.1节实验数据,葡萄糖投加800 mg/L时,兼氧微生物对K-2BP去除效果最好。所以选取葡萄糖浓度为800 mg/L作为固定参数。在K-2BP浓度为80 mg/L条件下,含盐浓度分别为2,5,10,20 g/L,降解历程如图3所示。

染料厌氧降解近似符合一级动力学方程<sup>[11]</sup>,亦有学者认为,偶氮染料的生物降解脱色遵循零级反应动力学模型<sup>[12-13]</sup>.从图 3 可以看出,投加新鲜废水后 15 min 内,反应体系中染料残余浓度急剧下降,在含盐浓度条件下,兼氧生物对基质仍具有吸附作用,随着盐浓度升高,兼氧生物对染料的吸附能力逐渐降低.但在反应 15 min 后,K-2BP 的降解随时间变化近似成线性关系,这说明染料兼氧生物降解过程分为两个阶段:第一个阶段为生物表面吸附阶段,使染料浓度迅速下降;第二阶段为微生物利用吸附在生物表面的染料基质进行降解.这与 Lourenco Nidia D 研究结果相符合<sup>[14]</sup>.本试验选取反应 15 min 后的试验数据进行 K-2BP 降解动力学研究,为考察染料生物降解动力学特性,将降解实验数据进行 0 级、1 级和 2 级动力学模拟,所得数据列入表 1 中.

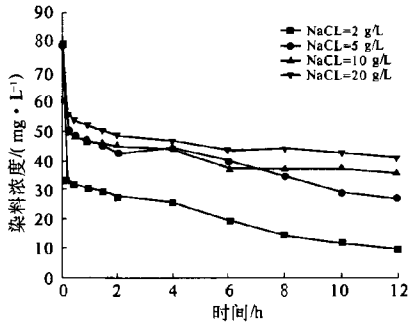


图 3 不同盐浓度条件下 K-2BP 降解历程

Fig.3 The biodegradation process of K-2BP under different salt-containing condition

表 1 不同盐浓度条件下 K-2BP 降解动力学数据

Tab.1 Rate constants from degradation kinetic experiments under different salt-containing condition

盐浓度 /(g · L <sup>-1</sup> )	$k_0$ / (g · (mg L <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> ))	$R^2$	$k_1$ / (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_2$ / (L · mg <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> )	$R^2$
2	2.072 7	0.985 3	0.105 78	0.994 46	0.005 9	0.957 7
5	1.862 1	0.968 5	0.049 47	0.980 33	0.001 3	0.943 5
10	1.204 5	0.887 8	0.028 69	0.949 24	0.000 7	0.911 1
20	1.081 1	0.851 9	0.022 86	0.957 52	0.000 5	0.891 6

注: $k^0$ ,  $k^1$ ,  $k^2$  分别表示对实验数据进行 0 级、1 级和 2 级动力学模拟后的降解速率常数; $R^2$  为相关系数.

由表 1 中可以看出,含盐条件下 K-2BP 的兼氧降解动力学近似遵循 1 级反应动力学,反应速率常数随着含盐浓度升高而降低,反应速率常数从 0.108 5 mg/(h · L) 下降为 0.022 8 mg/(h · L),说明盐对兼氧环境中染料的降解有一定抑制作用.在活性艳红 K-2BP 的降解过程中,根据所测

得染料残余浓度做  $\ln(c/c_0) - t$  图(图 4).

当盐浓度从 2 g/L 上升为 5 g/L 时,一级降解速率常数下降约为 2 g/L 时的 1/2,盐浓度提升为 10 g/L 时,一级降解速率常数较 5 g/L 时下降幅度同样接近 1/2.结合图 3 可以看出,盐浓度为 20 g/L 的时候,K-2BP 降解趋势与 10 g/L 和基本相同,反应时间为 12 h 时,降解率为 50% 左右,其一级降解速率常数  $K$  相差不大,分别为 0.028 7 mg/(h · L) 和 0.022 8 mg/(h · L).盐浓度为 2, 5, 10 和 20 g/L 4 个不同条件下,其兼氧降解动力学方程见图 4 中;其半衰期分别为  $t_{2g/L} = 6.99$  h、 $t_{5g/L} = 14.15$  h、 $t_{10g/L} = 22.55$  h 和  $t_{20g/L} = 30.21$  h.

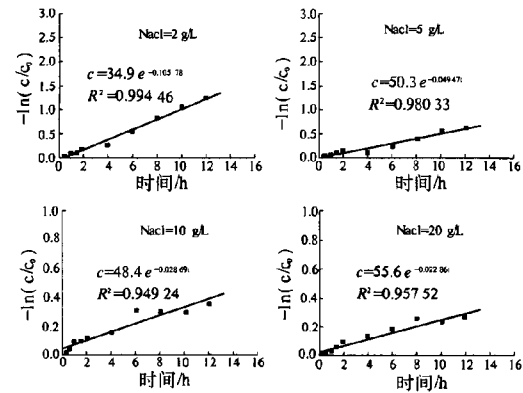


图 4  $-\ln(c/c_0)$  与  $t$  的回归结果

Fig.4 Regression curve of  $-\ln(c/c_0)$  and  $t$  on reactive brilliant red K-2BP

3 结论

(1) 根据兼氧污泥驯化可知,由于污泥本身取自印染废水处理站的回流污泥,所以驯化过程中污泥能够较快适应高浓度染料,并有效降解活性艳红 K-2BP.

(2) K-2BP 在无葡萄糖共基质条件下降解比较缓慢,投加葡萄糖与之共基质,能提高染料降解效率,随着葡萄糖浓度增加,染料的去除率也随之增加,在葡萄糖浓度为 800 mg/L 时,染料去除率达到最大,而当葡萄糖浓度为 1 000 mg/L 时,反而不利于染料的降解.

(3) 含盐条件下,在反应 15 min 后,K-2BP 兼氧生物降解动力学方程符合一级反应动力学方程:含盐浓度分别为 2, 5, 10, 20 g/L 时,其一级降解速率分别为  $K_{2g/L} = 0.105 78$  mg/(L · h)、 $K_{5g/L} = 0.049 47$  mg/(L · h)、 $K_{10g/L} = 0.028 69$  mg/(L · h)、 $K_{20g/L} = 0.022 75$  mg/(L · h);半衰期分别为  $t_{2g/L} = 6.99$  h、 $t_{5g/L} = 14.15$  h、 $t_{10g/L} =$

22.55 h,  $t_{20\text{ g/L}} = 30.21\text{ h}$ .

### 参考文献:

- [1] 李家珍. 染料、染色工业废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 18-22.
- [2] 染料应用手册(合订本)下[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1989: 182-185.
- [3] PEYTON B M, WILSON T, YONGE D R. Kinetics of phenol biodegradation in high salt solutions [J]. Water Res. 2002, 36 (19): 4811-4820.
- [4] 郭建博, 周集体, 王栋, 等. 高盐条件下活性艳红 K-2BP 的生物脱色动力学模型研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(12): 86-88, 107.
- [5] LI Yin, XI Dan-li. Decolorization and biodegradation of dye wastewaters by a facultative-aerobic process [J]. Environ Sci Pollut Res Int. 2004, 11(6): 372-377.
- [6] 孙根行, 黄建成. 一级强化混凝+缺氧水解酸化+生物膜活性污泥共生系统处理印染废水[J]. 水处理技术. 2009, 35(2): 65-67, 71.
- [7] 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): 68-73.
- [8] 金一中, 魏岩岩, 陈小平. 水解酸化-SBR 工艺处理印染废水的研究[J]. 中国环境科学. 2004, 24(4): 489-491.
- [9] 付莉燕, 文湘华, 徐丽婕, 等. 活性翠蓝生物降解性能的试验研究[J]. 环境科学, 2001, 22(4): 100-103.
- [10] 何争光, 温晓灿. 葡萄糖为碳源时生物除磷系统的影响因素研究[J]. 郑州大学学报: 工学版, 2008, 29(2): 103-106.
- [11] ZEE F V D, ETTINGA G L, FIELD J. Azo dye decolorization by anaerobic granular sludge [J]. Chemosphere. 2001, 44 (8): 1169-1176.
- [12] WATABE T, POAWA N, KOBAYASHI F, et al. Reduction of sulphonated water-soluble azo dyes by micro-organisms from human faeces [J]. Food Cosmet Toxicol, 1980, 4(18): 349-352.
- [13] HARMER C, BISHOP P. Transformation of azo dye AO-7 by wastewater biofilms [J]. Wat. Sci. Technol. 1992, 26(3-4): 627-636.
- [14] LOURENCO N, NOVAIS J, PINH. Kinetic studies of reactive azo dye decolorization in anaerobic/aerobic sequencing batch reactors [J]. Biotechnol Lett., 2006, 28(10): 733-739.

## Study on Facultative Anaerobic Biodegradation Performance of Azo Dyestuff under High Salt-containing Condition

TONG Pan-rui<sup>1</sup>, LEI Tao<sup>1</sup>, CHEN Fang-fang<sup>1</sup>, WANG Xiao-yan<sup>1</sup>, CHANG Xiang-dong<sup>2</sup>

(1. College of Environment and Chemistry Engineering; Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China; 2. Shaanxi China Resources Printing & Dyeing Co. Ltd., Xianyang 712000, China)

**Abstract:** The facultative biodegradation performance of reactive dyestuffs is studied by using different concentrations glucose as co-substrate. Based on this, the facultative biodegradation performance of K-2BP under different salt-containing condition was investigated by static test reactor. The results indicated that facultative microorganisms had lower degradation rate when only K-2BP was used as the substrate, and the degradation rate would be increased under the existence of the glucose. The glucose concentration is 800 mg/L, while the degradation rate of K-2BP is 64.1% at 6h. However, it is detrimental to dye's biodegradation when the glucose concentration is up to 1000 mg/L, the degradation rate is only about 46%, that is similar to the condition without glucose. On the premise of glucose concentration 800 mg/L, when the salt concentrations are 2 g/L, 5 g/L, 10 g/L and 20 g/L respectively, the first-order kinetics constants are 0.10578 mg/L · h, 0.04947 mg/L · h, 0.02869 mg/L · h and 0.022 75 mg/L · h respectively. And the half-lives were 6.99 h, 14.15 h, 22.55 h and 30.21h respectively. The reaction rate constants decrease gradually with the increase of the salt concentrations, and when the salt concentration is more than 2g/L, it can restrain the facultative microorganisms' degradation of K-2BP will be restrained.

**Key words:** salt-containing condition; azo dyestuff; facultative anaerobic; biodegradation