

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.17.014

微生物电解组合工艺降解酸性红 73 废水研究

孙宇明, 胡金玲, 姜雪松, 马文静, 宋昭仪
(中化环境科技工程有限公司, 辽宁 沈阳 110013)

摘 要: 利用微生物电解(MEC)组合工艺处理酸性红 73(AR73)废水,该组合工艺包括微生物电解、好氧生化、Fenton 氧化,分析各工艺单元对 AR73、COD、色度的去除效果及脱氮效能,并将 MEC/O 与传统 A/O 进行对比,重点考察好氧段 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的变化及对苯胺的去除效果。结果表明,组合工艺对 AR73、COD、苯胺、色度的去除率分别为 98.97%、86.5%、99%、90%。当进水 AR73 浓度低时,MEC/O 的 AR73 生成率为进水 AR73 浓度的 3%~5%,表现出更低的再偶合性。A/O 中 $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 值为 151.1%~380.97%,MEC/O 中 $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 值为 0~84.24%。与 A/O 对比,MEC/O 对硝化菌的抑制作用更小。当苯胺超过 24 mg/L 时,氨氮的氧化率最低。引入 Fenton 氧化法后,在去除微量苯胺的同时,色度大幅降低,可减少后续活性炭投量。

关键词: 微生物电解; 好氧生化; Fenton 氧化; 酸性红 73; 苯胺

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)17-0086-08

Degradation of Acid Red 73 Wastewater by Microbial Electrolysis Combined Process

SUN Yu-ming, HU Jin-ling, JIANG Xue-song, MA Wen-jing, SONG Zhao-yi
(Sinochem Environment Science and Technology Engineering Co. Ltd., Shenyang 110013, China)

Abstract: The microbial electrolysis combined process composed of microbial electrolysis, aerobic biochemical treatment and Fenton oxidation, was employed to treat the acid red 73 (AR73) wastewater. The removal efficiencies of AR73, COD and chromaticity and denitrification performance in each treatment unit were investigated. The performance of the MEC/O process was compared with that of the traditional A/O process, and the variations in concentrations of $\text{NO}_2^- - \text{N}$ and $\text{NO}_3^- - \text{N}$ and the removal efficiency of aniline in the aerobic stage were mainly investigated. The results showed that the removal efficiencies of AR73, COD, aniline and chromaticity were 98.97%, 86.5%, 99% and 90%, respectively. When the concentration of AR73 in the influent was low, the generation rate of AR73 in the MEC/O process was between 3% and 5% of AR73 concentration of influent, indicating that it had a lower recoupling. The ratio of $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ was between 151.1% and 380.97% in the A/O process, and that was between 0 and 84.24% in the MEC/O process. Compared with A/O process, MEC/O process had a smaller inhibitory effect on nitrifying bacteria. When the concentration of aniline was greater than 24 mg/L, the ammonia nitrogen oxidation rate was the lowest. After the introduction of Fenton oxidation process, the chromaticity was greatly reduced while the trace aniline was removed, and the dosage of the activated carbon was reduced in the subsequent process.

Key words: microbial electrolysis; aerobic biochemical treatment; Fenton oxidation; acid red 73; aniline

目前,我国废水排放标准日益严格,针对纺织印染行业废水治理的监管更是关注的重点。《纺织染整工业水污染排放标准》(GB 4287—2012)对氨氮、总氮、苯胺等制定了更加严格的排放限值。企业废水总排放口直排限值规定,氨氮为 12 mg/L、总氮为 20 mg/L、苯胺为 1 mg/L、COD 为 100 mg/L、色度为 70 倍。单独生物工艺处理 50 mg/L 的刚果红废水, COD 和氨氮去除率仅能达到 70% 和 75%,出水氮浓度仍超标。可见,对印染废水的工艺进行优化迫在眉睫。

由于常规的好氧活性污泥法、生物膜法等对色度的去除率不理想,并且处理成本高、能耗高,污泥产量也较大,这给后续处理带来困难^[1]。厌氧微生物法能耗低、污泥生成量小,但是厌氧法代谢速度慢、停留时间长、容器体积大^[1]。

随着生物电化学系统(BESs)的发展,越来越多的研究表明其对印染废水,特别是偶氮染料的降解有巨大的潜力和应用前景。彭晶等^[2]采用升流式微生物催化电解反应器(UBER)强化水中茜素黄 R (AYR)还原脱色,在进水浓度为 100 mg/L、水力停留时间为 4 h 条件下,脱色率可达 82.1%,出水色度为 80 倍,反应过程中无硝基中间产物的积累。虽然针对 BESs 处理印染废水的研究很多,但绝大部分研究集中在降解偶氮染料的同时回收能源,而以废水为研究对象进行全流程分析尚不多见。

因此,笔者将微生物电解(MEC)模块嵌入水解酸化系统中,形成微生物电解—好氧生化—Fenton 氧化组合工艺,以确保印染废水经处理后达标排放。试验以双偶氮染料酸性红 73 (AR73)为研究对象,探讨 AR73 降解过程中的关键影响因素。构建以碳纤维刷为阴极和阳极的单室圆筒状无膜 MEC 作为水解酸化的强化手段,出水进入好氧生化段,最后采用 Fenton 进行深度处理。重点考察了组合工艺好氧过程中影响色度去除效果的关键因素,以及硝化过程中 AR73 代谢产物的影响。

1 材料与方法

1.1 反应装置的构建与运行

微生物电解池为单室结构,有效容积为 600 mL,以碳纤维刷(直径为 7.0 cm、长为 7.0 cm)为阴

极和阳极,刷柄为钛丝;两极之间经直流电源为其提供外加电压,用电线连接并串联一个 10 Ω 电阻。采用饱和甘汞电极作为参比电极,通过数据采集器每隔 10 min 采集 1 次电压数据,反应装置见图 1。反应装置采用间歇方式运行,外加电压为 0.5 V,运行温度为 20 $^{\circ}\text{C}$,挥发性悬浮固体(VSS)浓度为 5 g/L,水力停留时间为 24 h,其出水作为好氧生化的进水。

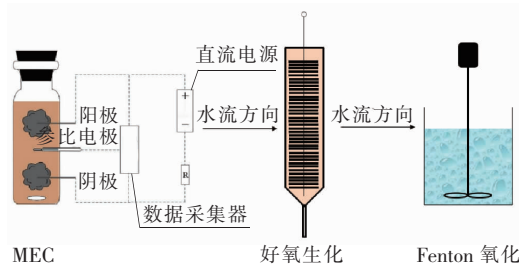


图 1 反应器装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of reactor

好氧生化:好氧生化管为圆柱形结构,内置毛刷型填料,长为 30 cm,有效容积为 500 mL。采用间歇方式运行,运行温度为 20 $^{\circ}\text{C}$,VSS 为 3 g/L,水力停留时间为 24 h,出水进行 Fenton 氧化。

反应器运行稳定后,测定出水中 AR73 降解、再生成以及氮浓度的变化情况。分别从 MEC、A 反应器中取水样测定 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、色度、AR73、苯胺的浓度,从好氧生化单元取水样测定 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、色度、AR73、苯胺、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、总氮的浓度。

AR73 废水的组分包括 50 ~ 300 mg/L 的 AR73、2.77 g/L 的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、11.55 g/L 的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、0.13 g/L 的 KCl、0.31 g/L 的 NH_4Cl 、1 g/L 的 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、1 mL/L 的维生素液(维生素 H 为 2.0 mg/L、维生素 B 为 2.0 mg/L、盐酸吡哆醇为 10.0 mg/L、维生素 B1 为 5.0 mg/L、维生素 B2 为 5.0 mg/L、烟酸为 5.0 mg/L、D-泛酸钙为 5.0 mg/L、维生素 B12 为 0.1 mg/L、对氨基苯甲酸为 5.0 mg/L、硫辛酸为 5.0 mg/L)和矿质元素液(氮三乙酸为 1.5 g/L、七水硫酸镁为 3.0 g/L、一水硫酸锰为 0.5 g/L、氯化钠为 1.0 g/L、七水硫酸亚铁为 100 mg/L、氯化亚钴为 100 mg/L、氯化钙为 100 mg/L、七水硫酸锌为 100 mg/L、五水硫酸铜为 10 mg/L、钾铝矾为 10 mg/L、 H_3BO_3 为 10 mg/L、钼

酸钠为 10 mg/L)。

Fenton 氧化: 试验使用 150 mL 的烧杯, 反应体积为 100 mL, 取好氧生化管的出水, 调节 pH 值至 5.0, 先投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 混合均匀后再投加 H_2O_2 , 反应时间为 1 h, 用 30% 的 NaOH 调节 pH 值至 7.0, 加少许 0.1% 的聚丙烯酰胺 (PAM), 搅拌 10 min, 静置沉淀, 过滤, 取水样测定 COD、苯胺、色度的变化。

1.2 分析项目及方法

COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、悬浮固体 (SS) 浓度和 VSS 根据《水和废水监测分析方法》(第 4 版) 进行测定。通过全波长扫描确定 AR73 在 510 nm 处吸光度最高, 在该波长下配制 0 ~ 50 mg/L 的 AR73, 并绘制标准曲线, 以计算 AR73 的去除率。苯胺采用 N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法测定; 总氮采用 HACH 总氮试剂套装 2672145-CN 分光光度法测定; 色度采用 BSD-50 色度仪测定。

选用 CHI1000C 电化学工作站进行循环伏安 (CV) 测试。CV 曲线的测定采用三电极体系, 阴极作为工作电极, 阳极作为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 以 20 mV/s 的速度从 -1.2 V 扫描到 0.8 V, 待测液经过 20 min 通氮气除氧后再进行 CV 测试。

此外, 采用 UV 波长扫描和 CV 曲线扫描检测各工艺单元的出水, 并对中间产物进行推断。

2 结果与讨论

2.1 AR73 降解过程分析

2.1.1 AR73 的循环伏安曲线

浓度均为 50 mg/L 的 AR73 和对苯二胺在玻碳电极上的循环伏安曲线如图 2 所示。由图 2(a) 可知, 在第一圈电位负向扫描中, AR73 在 -0.814 和 -1.03 V 处有两个不可逆的还原峰。正向扫描时, 在电位为 0.12 V 处出现了一个氧化峰, 与第二圈负向扫描时在 0.095 6 V 处出现还原峰互为可逆关系; 由于 0.095 6 V 处的还原峰并不出现在第一圈的负向扫描中, 推测此峰是 AR73 的还原产物发生电化学还原反应的响应峰。通过与对苯二胺在玻碳电极上的循环伏安曲线相比较, 可知此峰非常接近于对苯二胺的氧化还原峰 (峰电位为 0.096 V), 由此推断可能是苯基羟胺还原为对苯二胺的响应峰。此外, AR73 循环伏安曲线中的氧化峰 (峰电位为 0.12 V) 与对苯二胺循环伏安曲线中的氧化峰 (峰电位为 0.158 V) 电位相近, 这可能是对苯二胺氧化

为苯基羟胺的响应峰, 也可能是 AR73 的还原产物邻萘氨酚与邻萘氨醌互相转化的可逆反应, 如图 2(b) 所示。

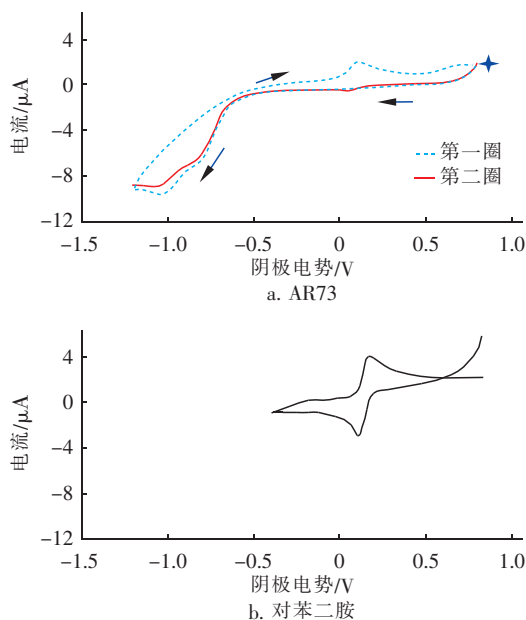


图 2 AR73 和对苯二胺的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammogram curve of AR73 and *p*-phenylenediamine

2.1.2 微生物电解过程

MEC 出水、好氧生化出水、Fenton 氧化出水的紫外波长扫描结果如图 3 所示。

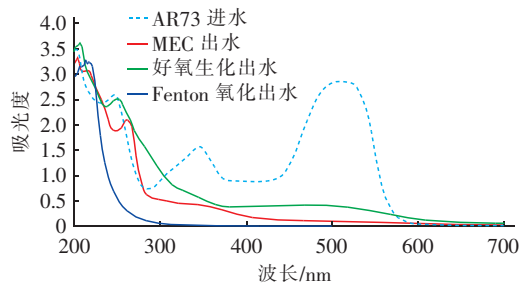


图 3 进出水紫外波长扫描结果

Fig. 3 Ultraviolet wavelength scanning of influent and effluent

由图 3 可知, AR73 结构中的 -N=N- 为不饱和键基团, 能对波长为 505 nm 的光辐射产生强吸收, 且吸收系数较大, 具有波长选择性, 从而使 AR73 显红色^[3]。 -N=N- 可在微生物电解池的阴极上发生还原反应、断键、发色基团被破坏, 废水因此脱色。MEC 出水在波长 505 nm 处的 -N=N- 吸收峰消失, 并在波长 270 nm 左右产生一个吸收峰, 可能为对苯二胺、苯胺等还原产物的吸收峰; 波长 250

nm 与 340 nm 处的萘环吸收峰明显减弱,说明还原产物 2-羟基-6,8-二磺酸基-1-萘胺的羟基与氨基的共轭可能引起分子结构不稳定生成中间产物醌,促使萘环开环降解生成苯基丁烯二酸。田玫等^[4]研究发现,对氨基苯酚在电解条件下被氧化生成苯醌,苯醌继续降解时,中间产物为丁烯二酸和草酸,最终分解为 CO₂ 和水。

2.1.3 好氧生化过程

图4为MEC出水、好氧生化出水、Fenton氧化出水的循环伏安曲线。可以看出,MEC出水在0.096 2和0.158 V处出现的两个峰与对苯二胺在0.096和0.158 V处出现的两个峰电位相对应,由此推断在电位为0.158 V时对苯二胺被氧化生成苯基羟胺,0.096 2 V时苯基羟胺被还原重新生成对苯二胺。这也可以解释在电位变化不大时,MEC出水接触空气后颜色会很快变深,而隔绝空气后颜色又很快变浅的现象。张禄艳等^[5]研究发现,偶氮化合物的一N=N—断裂后生成毒性更强的芳香胺,在厌氧条件下难以继续降解,若采用常规好氧法处理,会生成更难降解的芳香胺二聚体等自氧化产物,出水颜色加深,抑制生物活性。一般来说,只有芳香族异氰酸酯能自聚形成二聚体,这是因为芳香族异氰酸酯的异氰酸酯基(NCO)反应活性高。MEC出水进入好氧生化系统后,由于曝气作用,废水很快变为深红色^[5],即使增加停留时间,废水还是不能褪色;好氧出水的可见光区有较弱的偶氮键吸收峰,可以认为在好氧阶段,苯胺类化合物可以重新再偶合生成偶氮类化合物,在-0.82 V处出现一个还原峰,说明部分还原产物苯胺、苯二胺等很可能相互偶合生成相应的偶氮化合物,一N=N—无法通过好氧生化完全去除,这与废水变为深红色而不褪色的现象是一致的。

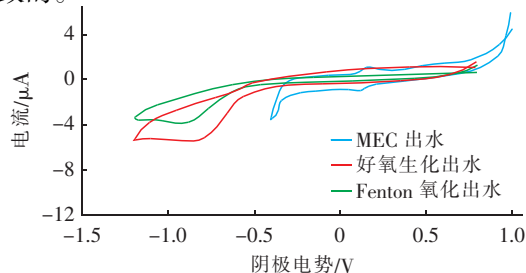


图4 不同工艺单元出水的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammogram curve of effluent from different process unit

2.1.4 Fenton 氧化过程

低浓度好氧出水可以通过活性炭吸附使苯胺和色度达标,随着好氧进水浓度的增加,活性炭的投加量越来越高,基于经济性考虑,有必要对好氧出水进行Fenton氧化的深度处理,强化去除好氧过程中未能降解的苯胺和色度。从Fenton氧化出水的循环伏安曲线可以看出,在-0.82 V处出现一个较弱的还原峰,说明偶氮化合物没能被完全降解,但是可以大幅降低后续活性炭的投加量。

通过对AR73降解过程的分析,采用微生物电解—好氧生化—Fenton氧化的组合工艺是合理的,由此展开对AR73废水处理效果的研究。

2.2 反应装置稳定运行后对污染物的去除效果

2.2.1 对AR73的去除效果

微生物电解装置运行期间AR73的降解情况如图5所示。

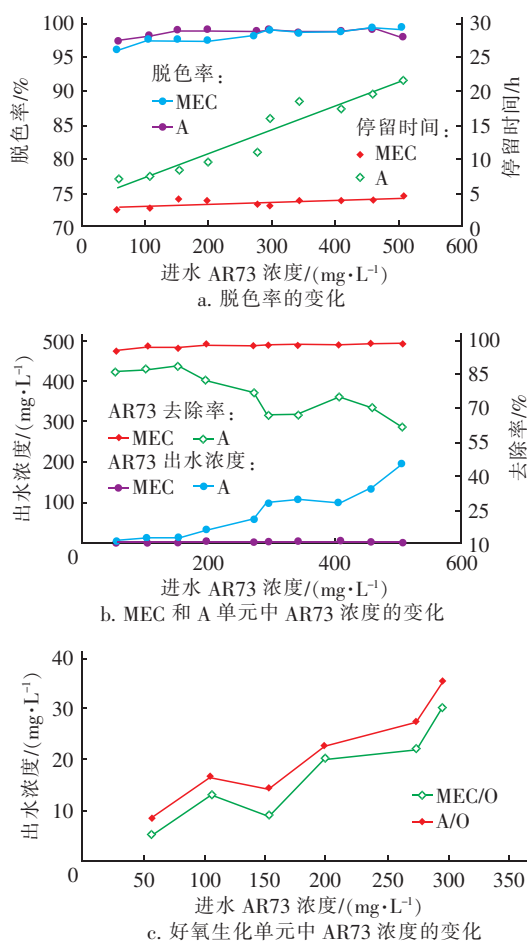


图5 AR73的降解效果

Fig.5 Degradation effects of AR73

从图5(a)可以看出,在进水AR73浓度为50 ~

500 mg/L、停留时间为5 h条件下,经过 MEC 处理,脱色率均可达到95%以上,说明电化学活性微生物对 AR73 有极好的耐受性与降解性;经过 A 处理,停留时间为5 h 的 AR73 去除率为60%~86%,见图5(b),若达到95%以上的去除率则需要更长的停留时间。此外,当停留时间为5 h 时,随着进水 AR73 浓度的升高,A 出水的 AR73 浓度也升高,去除率有所下降,而 MEC 出水 AR73 浓度基本保持在5 mg/L 左右;当进水 AR73 浓度提高至500 mg/L 时,A 出水中 AR73 浓度上升至197 mg/L。与 A 相比,MEC 更具优势。MEC 与 A 出水分别进入好氧生化系统,停留时间为24 h,对比出水中 AR73 浓度的变化,A 要高于 MEC,见图5(c),且出水颜色更深,通过检测发现出水中含有一N=N—,说明偶氮染料的代谢产物芳香胺(以苯胺计)在好氧过程中发生一定程度的偶合反应,再次形成—N=N—,这里统一以 AR73 浓度来计。A/O 与 MEC/O 出水的循环伏安曲线中,在-0.899 和-0.87 V 处出现还原峰,验证了一N=N—的存在,如图6所示。通过对 AR73 不同进水浓度的好氧生化过程的研究发现,MEC/O 与 A/O 生成—N=N—的趋势相近,但是 MEC/O 的一N=N—生成率更低一些。在进水 AR73 浓度为50~300 mg/L 的条件下,MEC/O 工艺的一N=N—生成率为3%~10%,A/O 工艺的一N=N—生成率为8%~13%,出水—N=N—浓度约为 AR73 进水浓度的10%。

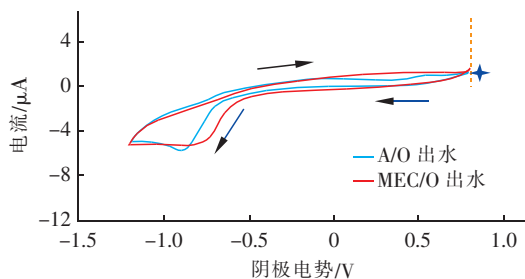


图6 A/O 与 MEC/O 出水的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammogram curve of effluent of A/O and MEC/O

2.2.2 对苯胺的去除效果

试验过程中的微生物电解装置为单室反应器,AR73 在阴极被还原生成芳香胺类化合物,随后还原产物芳香胺可在阳极发生氧化反应。当进水 AR73 浓度<200 mg/L 时,随着进水 AR73 浓度的提高,MEC 中苯胺生成浓度升高,但都低于20 mg/L

见图7(a);当进水 AR73 浓度>200 mg/L 时,苯胺生成浓度>20 mg/L,并在电极上不断累积,可能会对微生物产生影响。因此,需考察反应过程中微生物消耗氨氮的情况,MEC 中氨氮的变化见图7(b)。当进水 AR73 浓度为50~274 mg/L 时,MEC 的氨氮消耗量约10 mg/L;当进水 AR73 浓度提升至300 mg/L 时,氨氮仅消耗1.6 mg/L,说明此时电活性微生物利用氨氮进行自身代谢合成的能力大大降低,甚至可能影响后续好氧微生物氧化苯胺的能力,导致去除率下降。与 A 相比,即使 MEC 的阳极会降解部分苯胺,但是苯胺浓度仍高于 A,如图7(c)所示。

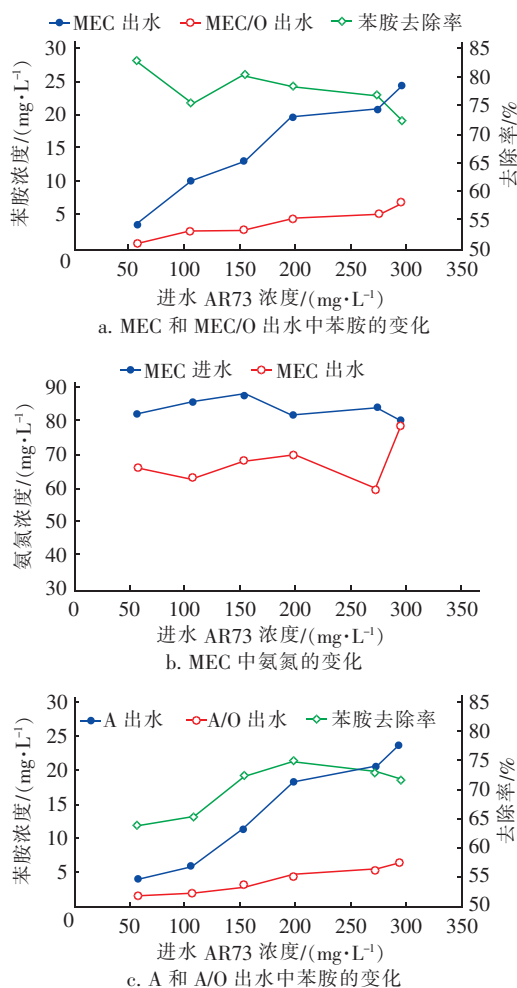


图7 不同工艺单元中苯胺浓度的变化及 MEC 中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度的变化

Fig. 7 Change of aniline concentration of effluent from different process unit and $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration of effluent from MEC

在水解酸化过程中,AR73 经历了其他形式的降解反应进行脱色,且没有生成相应量的苯胺。通

过比较可以看出,MEC的降解产物对好氧微生物的毒性更低,使好氧微生物降解苯胺的效率更高,去除率达到72%以上;即便AR73提升至300 mg/L,在好氧微生物受到抑制的情况下,仍达到了与A/O一样的降解效果,A/O中苯胺去除率则低于74%。

MEC、A出水进入好氧生化系统中进行好氧生化降解,停留24 h后,分析苯胺的转化情况。结果表明,当MEC进水AR73浓度为56.8 mg/L时,MEC出水苯胺浓度为3.52 mg/L,MEC/O出水苯胺为0.61 mg/L,不存在 NO_2^- -N,已全部转化为 NO_3^- -N;当A进水AR73浓度提升至295.5 mg/L时,A出水中苯胺为23.67 mg/L,A/O出水中苯胺为6.64 mg/L,不存在 NO_2^- -N与 NO_3^- -N。Khin等^[6]发现,当苯胺浓度在3~250 mg/L之间时,硝化会受到不同程度的抑制,仅当苯胺浓度低于0.5 mg/L时,才会发生完全硝化。Thanh^[7]发现,当苯胺浓度超过20 mg/L时,硝化反应完全受到抑制,且苯胺抑制亚硝酸盐氮的氧化作用强于对 NH_3 -N的氧化作用。说明MEC/O进水中苯胺达到3 mg/L时,硝化抑制作用较小,且出水苯胺接近0.5 mg/L,对好氧微生物的毒性较低;当进水AR73浓度提升至295.5 mg/L时,A出水中苯胺浓度大于20 mg/L, NH_3 -N浓度几乎没有下降,不存在 NO_2^- -N与 NO_3^- -N,此时亚硝化反应与硝化反应完全受到抑制。晋玉亮等^[8]研究发现,当进水苯胺浓度超过3 mg/L时,活性污泥的硝化能力丧失,且苯胺对硝化过程的抑制是可恢复的;当苯胺浓度低于0.5 mg/L时, NH_3 -N去除率可以恢复至正常水平;当苯胺为3 mg/L时,对MEC/O的硝化作用抑制很小,体现了MEC/O活性微生物对苯胺毒性的耐受性。Gheewala等^[9]的研究表明,当初始苯胺浓度为100 mg/L时,硝化菌活性会被抑制,但将苯胺浓度降至4 mg/L以下时,硝化菌活性可以恢复。当进水AR73浓度为56.8~295.5 mg/L时,MEC/O与A/O出水的 NO_2^- -N/ NO_3^- -N值呈现截然相反的变化趋势。在MEC/O系统中,出水中 NO_2^- -N浓度< NO_3^- -N浓度,说明大部分 NO_2^- -N转化为 NO_3^- -N,好氧生化过程中硝化菌没有被抑制;而在A/O系统中,出水 NO_3^- -N浓度< NO_2^- -N浓度,说明 NO_2^- -N不断累积,硝化菌被抑制,不能将 NO_2^- -N转化为 NO_3^- -N。顾梦琪等^[10]发现,在A/O硝化过程中 NO_3^- -N浓度较低,出现明显的 NO_2^- -N积累。试验发现,A/O

系统5 h的硝化率为5.88%,而MEC/O系统5 h的硝化率可达69.96%;当MEC的进水AR73浓度提升至295.5 mg/L时,MEC/O中出水 NO_2^- -N浓度略低于 NO_3^- -N浓度,所占比例相当,表现为硝化菌在高浓度苯胺条件下仍能进行硝化反应。

由于MEC/O与A/O的出水 NO_2^- -N/ NO_3^- -N值呈现了截然不同的变化趋势,在停留5 h时取样测定 NO_2^- -N浓度和 NO_3^- -N浓度,与停留24 h的 NO_2^- -N、 NO_3^- -N浓度进行对比。结果表明,停留5 h时,A/O的 NO_2^- -N转化为 NO_3^- -N的速率最高达到0.08 g NO_3^- -N/(g NO_2^- -N·h),最大转化率为39.8%;MEC/O的转化速率最高达到0.2 g NO_3^- -N/(g NO_2^- -N·h),约为A/O的2.5倍,最大转化率为100%;停留24 h时,MEC/O中出水 NO_3^- -N甚至比A/O出水的 NO_2^- -N要高一些。说明与A相比,MEC中产生的中间产物对好氧微生物的毒性要低一些,抑制作用较小。

此外,还对MEC/O、A/O中出水氮元素进行分析,考察苯胺及其中间产物的降解情况,结果如图8所示。

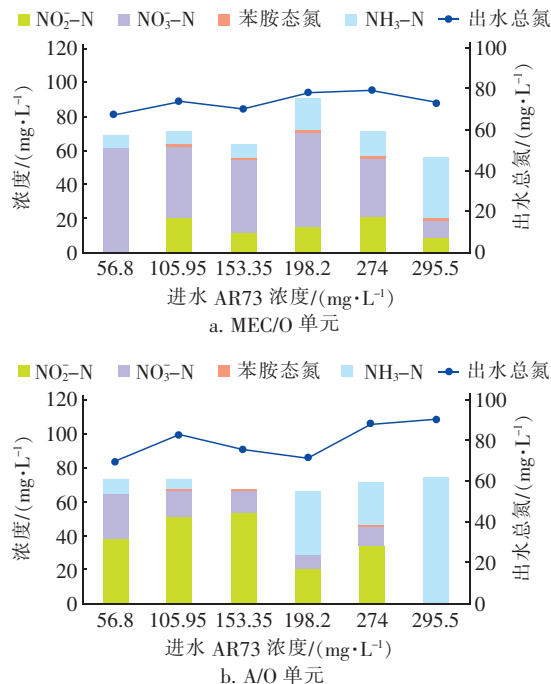


图8 MEC/O和A/O出水中氮浓度的变化

Fig. 8 Change of N concentrations in effluent of MEC/O and A/O

由图8可知,随着MEC和A进水AR73浓度的升高,MEC/O出水总氮浓度比A/O低,且A/O出

水的总氮浓度有上升趋势。当进水 AR73 浓度达到 295.5 mg/L 时, A/O 出水几乎均为氨氮, 硝化反应基本没有发生, 可推断 A 出水的产物累积浓度过高, 抑制硝化菌的代谢活动, 说明 O 氧化水解酸化过程的产物(苯胺及其中间产物)和氨氮仍是比较困难的。MEC/O 出水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 占主要部分, 苯胺态氮浓度相较于 A/O 出水很低, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度随着进水 AR73 浓度的升高而有所上升; A/O 出水中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 占主要部分, 随着进水 AR73 浓度的升高, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度上升幅度较大, 不利于反硝化脱氮。由此可知, MEC 强化水解酸化过程中 AR73 定向还原为苯胺的同时, 对后续好氧生化处理也具有一定的促进作用。

当进水 AR73 浓度 > 60 mg/L 时, 好氧出水中苯胺浓度 > 1 mg/L, 不满足《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012) 中新建企业苯胺零排放的要求, 需进行深度处理。本试验采用 Fenton 氧化去除苯胺, 兼顾去除色度。结果表明, 当进水 AR73 浓度为 56.8 mg/L 时, 好氧出水苯胺浓度为 0.61 mg/L, 投加微量活性炭吸附后即可达到苯胺未检出的效果; 当进水 AR73 浓度 > 100 mg/L 时, 好氧出水中苯胺浓度 > 2.5 mg/L, 随着进水 AR73 浓度的不断升高, 好氧出水中苯胺浓度上升很快, 当进水 AR73 浓度升高至 295.5 mg/L 时, 好氧出水中苯胺浓度达到 6.7 mg/L, 并且出水色度很高。好氧出水经 Fenton 氧化后, 苯胺基本未检出, 即使含有微量苯胺也可通过活性炭去除。因此, Fenton 氧化去除苯胺的同时, 能够去除色度, 可大量减少后续活性炭的投加。

2.2.3 对 COD 的去除效果

MEC 对 COD 的去除率最高为 63.7%, 高于常规 A 的去除率(32%), MEC/O 与 A/O 系统对 COD 的去除率相当, 差别不大。MEC/O 出水 COD 浓度为 80 ~ 150 mg/L, 满足《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012) 间接排放标准。当进水 AR73 浓度 < 200 mg/L 时, 好氧出水再经过 Fenton 氧化/活性炭吸附后满足直排标准。

2.2.4 对色度的去除效果

AR73 经 MEC 降解后, 出水色度约为 1 000 倍(见图 9), 对色度的去除效果显著, 再经好氧生化处理后色度明显上升。这是由于 AR73 的代谢产物芳香胺类化合物在好氧过程中发生一定程度的再偶合

反应, 再次形成含 $-\text{N}=\text{N}-$ 的化合物, 使色度增加; 随着进水 AR73 浓度的增加, 好氧出水色度迅速升高, 当进水 AR73 浓度为 295.5 mg/L 时, 好氧出水色度高达 6 000 倍, 出水色度严重超标。为了有效去除色度, 采用 Fenton 氧化法作进一步的处理。试验设置 $\text{Fe} : \text{H}_2\text{O}_2$ 值(物质的量之比)分别为 0.5 : 1、1 : 1、1.5 : 1, 考察对色度的去除效果。结果表明, 经过 Fenton 氧化后, 色度可以从 3 800 倍降至 400 倍, 去除率高达 89.47%, 后续投加微量活性炭可以将色度降至 50 倍左右, 满足《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012) 的直接排放要求(70 倍)。

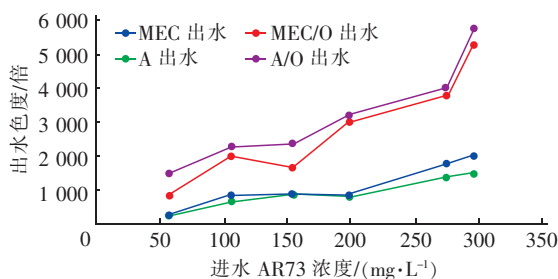


图9 生化处理段色度的变化

Fig. 9 Change of chromaticity in biochemical treatment

3 结论

① 采用 UV 和 CV 扫描对 AR73 转化过程进行跟踪分析, 确定了 MEC—好氧生化—Fenton 氧化组合工艺的可行性, 并通过试验进行了验证。

② 在 MEC 进水 AR73 浓度为 50 ~ 500 mg/L 条件下, 停留 5 h 后对 AR73 的去除率可达 95% 以上; 当进水 AR73 浓度为 50 ~ 300 mg/L 之间时, 虽然 MEC/O 出水颜色加深, 但是比 A/O 出水颜色要浅, $-\text{N}=\text{N}-$ (以 AR73 计) 的生成率更低; 当进水 AR73 浓度低时, MEC/O 的 $-\text{N}=\text{N}-$ 生成率为进水 AR73 浓度的 3% ~ 5%, A/O 的 $-\text{N}=\text{N}-$ 生成率为进水 AR73 浓度的 8% ~ 13%, MEC/O 表现出更低的再偶合性。

③ 好氧生化段停留时间为 24 h 时, 对比 A/O 出水, MEC/O 中的 $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 值呈现截然相反的变化趋势, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 要高于 $\text{NO}_2^- - \text{N}$, 说明 MEC 的降解产物对硝化菌的毒性影响更小, 能促进 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 向 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化。

④ Fenton 氧化不仅能去除微量苯胺, 使之满足排放要求, 还解决了好氧生化出水色度高的难题, 可大幅减少后续活性炭的投加量。

参考文献:

- [1] 黄玉. 偶氮染料废水的处理方法及研究进展[J]. 宜宾学院学报, 2007, 7(6): 54-57.
HUANG Yu. Methods and development of azo dye wastewater treatment [J]. Journal of Yibin University, 2007, 7(6): 54-57 (in Chinese).
- [2] 彭晶, 郭宇琦, 崔丹, 等. 升流微生物催化电解反应器强化偶氮染料脱色[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2013, 45(4): 53-57.
PENG Jing, GUO Yuqi, CUI Dan, *et al.* Azo dye decolorization in an up-flow biocatalyzed electrolysis reactor [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2013, 45(4): 53-57 (in Chinese).
- [3] 张文龙, 赵洪, 王暄, 等. 聚乙烯吡唑侧基含有偶氮发色基团的制备研究[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(6): 657-660.
ZHANG Wenlong, ZHAO Hong, WANG Xuan, *et al.* Study on synthesis of poly(N-vinyl carbazole) with azo chromophore side groups [J]. Materials Science & Technology, 2006, 14(6): 657-660 (in Chinese).
- [4] 田玫, 杨丽娟, 崔瑞海, 等. 对氨基苯酚的电化学降解[J]. 功能材料, 2007, 38(S1): 3330-3332.
TIAN Mei, YANG Lijuan, CUI Ruihai, *et al.* Study on electrochemical degradation of *p*-amino phenol [J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(S1): 3330-3332 (in Chinese).
- [5] 张禄艳, 王竞, 吕红, 等. 高盐条件下染料酸性橙 7 的生物降解特性[J]. 中国环境科学, 2009, 29(6): 640-645.
ZHANG Luyan, WANG Jing, LÜ Hong, *et al.* Biodegradation characteristics of acid orange 7 under hypersaline conditions [J]. China Environmental Science, 2009, 29(6): 640-645 (in Chinese).
- [6] KHIN T, GHEEWALA S H, ANNACHHATRE A P. Modeling of nitrification inhibition with aniline in suspended-growth processes [J]. Water Environment Research, 2002, 74(6): 531-540.
- [7] THANH N P. An assessment of effect of inhibitor aniline on the biological nitrification process [J]. Asian Journal of Experimental Biological Sciences, 2010, 1(3): 503-512.
- [8] 晋玉亮, 王旭, 杨冲, 等. 苯胺对氨氮硝化反应抑制作用的实证研究[J]. 中国给水排水, 2016, 32(23): 85-87.
JIN Yuliang, WANG Xu, YANG Chong, *et al.* Empirical study on aniline inhibition on nitrification of ammonia nitrogen [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(23): 85-87 (in Chinese).
- [9] GHEEWALA S H, ANNACHHATRE A P. Biodegradation of aniline [J]. Water Science and Technology, 1997, 36(10): 53-63.
- [10] 顾梦琪, 尹启东, 刘爱科, 等. 水解酸化/AO 组合工艺处理印染废水色度去除与脱氮性能[J]. 环境科学, 2018, 39(12): 5550-5557.
GU Mengqi, YIN Qidong, LIU Aike, *et al.* Color and nitrogen removal from synthetic dye wastewater in an integrated hydrolysis/acidification and anoxic/aerobic process [J]. Environmental Science, 2018, 39(12): 5550-5557 (in Chinese).

作者简介: 孙宇明 (1981-), 女, 辽宁沈阳人, 硕士, 高级工程师, 研究方向为工业水处理技术。

E-mail: sunyuming@sinochem.com

收稿日期: 2020-05-25

修回日期: 2020-07-06

(编辑: 任莹莹)

开展河湖“清四乱”, 打好河湖管理攻坚战