

Characterization of Dissolved Organic Matter in the Effluent of Electroplating Wastewater Treatment by MBR

Fanqi Qu, Likun Huang, Naiyuan Zhang, Jiaming Fan, Shujie Guo

Harbin University of Commerce, Harbin Heilongjiang
Email: 1596244549@qq.com

Received: Apr. 14th, 2016; accepted: Apr. 28th, 2016; published: May 3rd, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Using XAD-8/XAD-4 resins, dissolved organic matter (DOM) in the effluent of membrane bioreactor (MBR) used for electroplating wastewater treatment was fractionated into five fractions: transphilic acid (TPI-A), transphilic neutral (TPI-N), hydrophobic acid (HPO-A), hydrophobic neutral (HPO-N), and hydrophilic fraction (HPI). Thereafter, the changes of dissolved organic carbon (DOC), ultraviolet visible spectroscopy and polysaccharide of each fraction before and after metal impact were analyzed. HPI, HPO-A and HPO-N are the major organic constituents in electroplating wastewater, accounted for 87.5% of total DOC, biodegradation of MBR is more suitable for the removal of organic wastewater with high content of hydrophobic substances. Aromatic compounds in electroplating wastewater mainly from HPO-N, polysaccharide mainly distributed in HPO-A, HPO-N and TPI-N, TPI-N and HPO-N. The effect of MBR on the removal of neutral compounds is better. Before the impact of heavy metals, the removal rates of TPI-N and HPO-N were 73.3% and 99.1%, respectively.

Keywords

Electroplating Wastewater, Membrane Bioreactor (MBR), Dissolved Organic Matter (DOM), Ultraviolet-Visible Spectroscopy Analysis, Heavy Metal Shock

MBR处理电镀废水出水中DOM的特征分析

屈凡琦, 黄丽坤, 张乃元, 范佳明, 郭淑杰

哈尔滨商业大学, 黑龙江 哈尔滨
Email: 1596244549@qq.com

收稿日期: 2016年4月14日; 录用日期: 2016年4月28日; 发布日期: 2016年5月3日

摘要

利用XAD-8/XAD-4树脂对膜生物反应器(MBR)处理电镀废水出水中的溶解性有机物(DOM)进行了组分分离, 将DOM分为过渡亲水性有机酸(TPI-A)、过渡亲水性中性有机物(TPI-N)、疏水性有机酸(HPO-A)、疏水性中性有机物(HPO-N)和亲水性有机物(HPI)五个组分, 并对重金属冲击前后各组分的溶解性有机碳(DOC)、紫外-可见光谱和多糖的变化情况进行对比分析. 结果表明, HPI、HPO-A和HPO-N是电镀废水中主要的有机成分, 共占总DOC的87.5%, MBR的生物降解作用更适合去除疏水性物质含量较高的有机废水. 电镀废水中的芳香性有机物主要来自HPO-N, 多糖主要分布在HPO-A、HPO-N和TPI-N中. MBR对中性有机物的去除效果较好, 重金属冲击前TPI-N和HPO-N中多糖的去除率分别达到73.3%和99.1%。

关键词

电镀废水, 膜生物反应器(MBR), 溶解性有机物, 紫外-可见光谱分析, 重金属冲击

1. 引言

电镀是利用电解原理在某些金属表面上镀上一薄层其它金属或合金的过程, 利用电解作用使金属或其它材料制件的表面附着一层金属膜从而起到防止金属氧化(如锈蚀), 提高耐磨性、导电性、反光性、抗腐蚀性及增进美观等作用。在镀件的镀前处理、镀层漂洗以及镀层后处理均需多次清洗镀件, 不同阶段产生的电镀废水成分复杂, 有毒有害物质多, 污染物浓度高, 可生化性差, 一般物理化学方法处理出水难以达标, 其主要污染物为重金属(Cu、Ni、Cr、Zn 和 Cd)、酸、碱、氰化物、大分子有机物等[1]。

膜生物反应器(MBR)是将膜分离技术与活性污泥法相结合的污水处理工艺, MBR 技术因出水水质好、结构紧凑、产泥率低、占地小、容积负荷高、污泥产量少等特点被广泛应用到污水处理中, 以满足更高的排放要求[2]-[5]。MBR 应用于电镀废水方面的处理已开展了研究, 贾绍春[6]利用 MBR 工艺处理电镀前处理废水, 出水 COD_{Cr} 的去除率可达到 90%。周建强[7]等利用化学处理结合 A^2/O -MBR 的工艺对电镀废水进行处理, 出水水质良好且稳定。但膜污染问题一直限制 MBR 的广泛应用[8], 废水中含有的大量溶解性有机物对膜污染贡献很大[9]-[11], 该有机物是反硝化的重要碳源, 其变化特性对工艺的稳定性起着重要作用, 但有关有机物特性变化方面主要采用理化参数 COD 、 BOD_5 等的变化来表征, 其组分的变化研究方面鲜有报道[12]; 同时, 电镀废水中的重金属离子对好氧生物单元造成较大冲击, 降低了微生物活性, 使污染物的去除率下降, 很多学者认为溶解性有机物(DOM)可以吸收光、结合电子、吸附重金属、絮凝、光化学反应的催化剂等[13], 在自然界中扮演了重要的角色。因此, 研究 MBR 处理电镀废水出水中 DOM 的变化有重要的现实意义。

树脂吸附分级法[14]是 20 世纪 70 年代出现的研究溶解性有机物化学特性的方法, 其利用不同化学性质的有机物和树脂的特异性吸附实现有机物的分离, 将构成复杂的水分分离为若干构成较为简单的部分[15]。该方法已经成功应用于污水中溶解性有机物的富集和分离[16], 其在工业废水方面具有较大的应用前景。本研究采用 XAD-8/XAD-4 树脂吸附分离技术, 以 MBR 处理电镀废水出水中的溶解性有机物为对象, 对其进行分级分离, 运用紫外-可见光谱分析解析了 DOM 各有机组分的组成分布及迁移转化规律,

为深入了解电镀废水有机组成及有机物特性的快速表征奠定基础。

2. 材料和方法

2.1. 实验装置及运行参数

实验所用 MBR 装置工艺流程如图 1 所示。MBR 总有效容积为 20 L,改进后增设缺氧区,容积为 4 L。MBR 采用连续进水,不间断曝气,硝化液回流和间歇出水的运行方式。污水储存在进水水箱 1 中,经进水管由进水泵 2 抽吸至膜生物反应器内,而后经过中空纤维膜组件抽出。在好氧区设置微孔曝气管,采用曝气泵进行不间断曝气,由转子流量计控制曝气量。通过蠕动泵完成硝化液的回流。出水通过三针式液位计进行控制,保证进水流速小于出水速度。

运行过程中膜通量为 $13 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,由膜组件与出水泵之间的压力传感器 8 监测跨膜压差(TMP)。当压力 0.2 MPA 时将膜组件取出清洗。MBR 的水力停留时间(HRT)为 9 h,回流比为 150%,曝气量为 $14 \text{ L}/\text{min}$,污泥浓度(MLSS)为 $4500 \text{ mg}/\text{L}$ 。

2.2. 水样的采集及水质指标的测定

水样取自 MBR 工艺处理电镀废水的出水,连续取水 12 天,取样后经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤并与 24 h 内测定水质指标,经测定 COD 为 $27\sim 43 \text{ mg}/\text{L}$, NH_4^+-N 为 $6\sim 7 \text{ mg}/\text{L}$, TN 为 $14\sim 15 \text{ mg}/\text{L}$, pH 为 $6.9\sim 7.2$ 。水样调节 pH 至 2 储存于 4°C 下保存。

COD、TN、 NH_4^+-N 和 MLSS 的测定方法采用《水和废水监测分析》标准方法[17],pH 采用 PHS-3CT 型 pH 计,DOC 采用 TOC-5000A 型总有机碳分析仪,254 nm 处紫外吸收值的测定采用 UV-2401 型紫外-可见分光光度计,多糖的测定采用硫酸-蒽酮法[18]。

2.3. 组分分离

根据 DOM 在 XAD-8 和 XAD-4 树脂上不同的吸附特性,可将 DOM 分成:过渡亲水性中性有机物(TPI-N)、疏水性有机酸(HPO-A)、疏水性中性有机物(HPO-N)、亲水性有机物(HPI)和过渡亲水性有机酸(TPI-A)五个组分,分级完成后将所有样品置于 4°C 下保存,具体分级步骤见 Aiken 等人的论述[19]。

3. 结果与讨论

3.1. 污水及各组分 DOC 的变化

DOC 被广泛用于表征污水中的有机物总量,重金属冲击前后,污水与 MBR 出水中 DOM 各组分 DOC 分布情况如图 2 所示。污水中 DOC 含量为 $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其主要组分为 HPI、HPO-A 和 HPO-N,共占总 DOC 的 87.5%。经过 MBR 处理后出水 DOC 为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,反应器对污水中 DOC 的去除率达到 83.3%,出

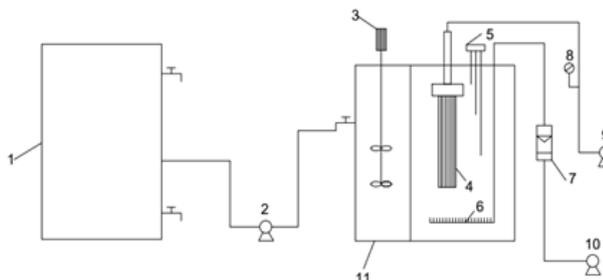


Figure 1. Schematic diagram of the lab-scale MBR

图 1. MBR 装置示意图

水中 HPI, HPO-A 和 TPI-A 含量最高, 分别占总 DOC 的 32.5%、30.0% 和 23.5%, 而 HPO-N 和 TPI-N 含量较少, 两者之和不足 15%, 故 HPI, HPO-A 和 TPI-A 是 MBR 出水中的主要有机组分。可见 MBR 的生物降解作用能够有效去除 HPO-N 和 TPI-N [20], 其去除率分别为 94.6% 和 85.7%。重金属冲击后 DOC 总含量增加, HPI 为出水的主要组分, 占总 DOC 的 33.3%, 较冲击前有所增加, TPI-A 和 TPI-N 也呈现增加的趋势, 可见重金属冲击对亲水性物质的去除影响较为明显。同时 HPO-N 比例基本不变, 而 HPO-A 进一步减少, 表明 MBR 更适合于处理含疏水性物质较多的有机废水。

3.2. 污水及各组分 UV₂₅₄ 的变化

通过分析 UV₂₅₄ 可以了解各样品出水中芳香族化合物的含量分布, 重金属冲击前后污水与 MBR 出水中 DOM 各组分 UV₂₅₄ 的浓度变化情况如图 3 所示。污水中 HPO-N 占 UV₂₅₄ 总浓度的 54%, 说明 HPO-N 是其主要成分, 污水中的芳香性有机物主要来自 HPO-N。冲击前, MBR 出水中 UV₂₅₄ 的主要成分是 HPO-N 和 TPI-N, 其中 MBR 对 HPO-N 的去除率为 57.4%, HPO-A 的去除率达到 68.8%。而 HPI、TPI-N 和 TPI-A 的含量较进水而言有所增加, 这说明其可生化降解能力差, 易在生物处理单元内累积。DOM 的总去除率为 25%, 说明好氧生物反应器难以将芳香族化合物的苯环断链, 导致去除率较低。重金属冲击后, DOM 含量较进水有所增加, 重金属冲击对好氧处理单元的影响较为明显, HPO-N 含量显著降低, 可能是由于重金属的刺激作用使微生物的活性增加, 因此芳香族化合物的去除率升高。

3.3. 污水及各组分多糖的变化

污泥 EPS 是影响膜污染问题的关键因素, 而多糖是 EPS 的重要组成成分, 对膜污染速率的贡献较大, 重金属冲击前后 MBR 出水中多糖的变化如图 4 所示, 多糖在污水中主要分布在 HPO-A、HPO-N 和 TPI-N

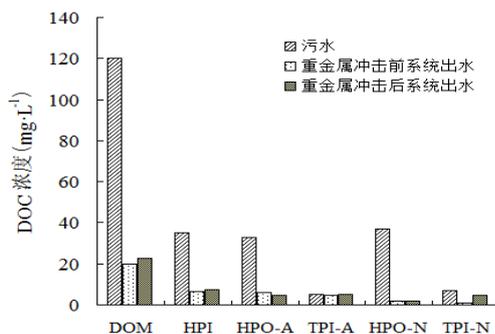


Figure 2. DOC of the five fractions of DOM in wastewater sample

图 2. 污水及各组分 DOC 的变化

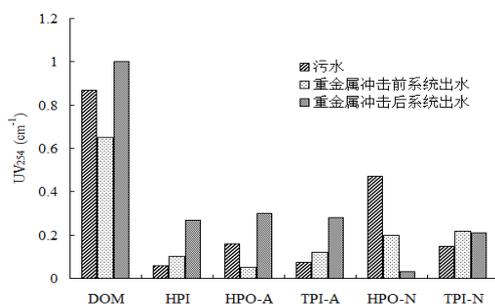


Figure 3. UV₂₅₄ of the five fractions of DOM in wastewater sample

图 3. 污水及各组分 UV₂₅₄ 的变化

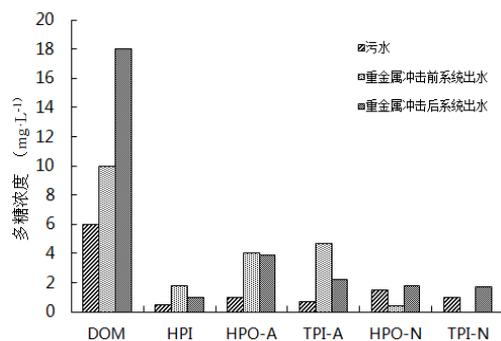


Figure 4. Polysaccharide of the five fractions of DOM in wastewater sample

图 4. 污水及各组分多糖的变化

中。重金属冲击前，出水中多糖浓度较进水有所升高，这可能是由于好氧生物反应器将悬浮的颗粒物降解产生大量的多糖，进而使出水中多糖的浓度升高。出水中 HPO-A 和 TPI-A 的含量较高，分别占总浓度的 40% 和 47%，TPI-N 和 HPO-N 的含量较少，去除率分别为 73.3% 和 99.1%，说明 MBR 对中性有机物的去除效果较好。冲击后出水中多糖浓度显著增加，重金属对 MBR 的直接冲击使微生物的活性收到抑制，EPS 的分泌物增加。

4. 结论

(1) HPI、HPO-A 和 TPI-A 是电镀废水中的主要有机组分，三者对电镀废水中有机物总量的贡献超过 87.5%。

(2) 重金属冲击后 DOC 总含量增加，HPI、TPI-A 和 TPI-N 均呈现增加的趋势，重金属冲击对亲水性物质的去除影响较为明显。同时，HPO-N 比例基本不变，HPO-A 进一步减少，MBR 的生物降解作用更适用于处理含疏水性物质较多的有机废水。

(3) UV₂₅₄ 值表明电镀废水中的芳香性有机物主要来自 HPO-N，冲击前 MBR 对 DOM 的总去除率仅为 25%，说明好氧生物反应器难以将芳香族有机物苯环断链。重金属冲击后 DOM 增加，好氧处理单元对芳香烃化合物的降解性能显著降低。

(4) 多糖在电镀废水中主要分布在 HPO-A、HPO-N 和 TPI-N 中，重金属冲击前 TPI-N 和 HPO-N 的去除率分别为 73.3% 和 99.1%，说明 MBR 对中性有机物的去除效果较好。

基金项目

哈尔滨商业大学大学生创新创业训练计划校级项目(201510240080)。

参考文献 (References)

- [1] 王文星. 电镀废水处理技术研究现状及趋势[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(5): 42-46.
- [2] 顾国维, 何以亮. 膜生物反应器在污水处理中的研究和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] 祝超伟, 毛金炼, 何磊, 等. A/O-MBR 处理餐饮废水过程中 DOM 特性解析[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(12): 224-229.
- [4] 许海亮, 吴玉华, 雷登科, 等. MBR 工艺处理工业园区电镀废水的中试应用研究[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(8): 46-49.
- [5] Liu, R., Huang, X., Chen, L.J., Wen, X.H. and Qian, Y. (2005) Operational Performance of a Submerged Membrane Bioreactor for Reclamation of Bath Wastewater. *Process Biochemistry*, **40**, 125-130. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2003.11.038>

- [6] 贾绍春. MBR 工艺处理电镀前废水的应用研究[J]. 广东化工, 2013, 40(11): 135-136.
- [7] 周强健, 孙宝盛, 杜江, 等. A2/O-MBR 在电镀废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2013, 33(2): 76-79.
- [8] Wang, Z.W., Wu, Z.C. and Tang, S.J. (2009) Characterization of Dissolved Organic Matter in a Submerge Membrane Bioreactor by Using Three-Dimensional Excitation and Emission Matrix Fluorescence Spectroscopy. *Water Research*, **43**, 1533-1540. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.033>
- [9] Liang, S. and Song, L. (2007) Characteristics and Fouling Behaviors of Dissolved Organic Matter in Submerge Membrane Bioreactor Systems. *Environment Engineering Science*, **24**, 652-662. <http://dx.doi.org/10.1089/ees.2006.0147>
- [10] Peiris, R.H., Budman, H., Moresoil, C. and Legge, R.L. (2011) Development of a Species Specific Fouling Index Using Principal Component Analysis of Fluorescence Excitation-Emission Matrices for the Ultrafiltration of Natural Water and Drinking Water Production. *Journal of Membrane Science*, **378**, 257-264. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.013>
- [11] 钟卉元, 赵庆良. 二级出水中溶解性有机物对超滤膜污染的影响[J]. 给水排水, 2012, 38(11): 145-149.
- [12] 曾凤, 霍守亮, 席北斗, 等. 猪场废水厌氧消化液后处理过程中 DOM 变化特征[J]. 环境科学, 2011, 32(6): 1687-1695.
- [13] Thacker, S.A., Tipping, E., Baker, A. and Gondar, D. (2005) Development and Application of Functional Assays for Freshwater Dissolved Organic Matter. *Water Research*, **39**, 4559-4573. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2005.08.020>
- [14] Kitis, M., Karanfil, T., Wigton, A. and Kilduff, J.E. (2002) Probing Reactivity of Dissolved Organic Matter for Disinfection By-Product Formation Using XAD-8 Resin Adsorption and Ultrafiltration Fraction. *Water Research*, **36**, 3834-3848. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00094-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00094-5)
- [15] 张万辉, 韦朝海, 晏波, 等. 焦化废水中溶解性有机物组分的特征分析[J]. 环境化学, 2012, 31(5): 702-707.
- [16] 赵风云, 孙根, 吴乾元, 等. 厌氧 - 缺氧 - 好氧处理水中溶解性有机物组分的特征分析[J]. 环境科学学报, 2010, 30(6): 1144-1148.
- [17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [18] 宋紫玉, 徐绯. 硫酸 - 蒽酮法测定 EPO 原液中中性糖含量[J]. 黑龙江科技信息, 2013(21): 32.
- [19] Fox, P., Aboshanp, W. and Alsamadi, B. (2005) Analysis of Soils to Demonstrate Sustained Organic Carbon Removal during Soil Aquifer Treatment. *Journal of Environmental Quality*, **34**, 156-163.
- [20] 杨广伟. 微生物燃料电池——人工湿地系统处理污水效果及产电性能[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.