

双氧水协同生化法强化处理印染废水

岳秀,唐嘉丽,于广平*,吉世明,刘竹寒

(广州中国科学院沈阳自动化研究所分所 广州 511458)

摘要: 传统生化法对印染废水的处理有一定的局限性. 本文研究了双氧水协同水解酸化-接触氧化系统,对印染废水进行强化处理. 采用污泥挂膜、生化系统启动、双氧水协同启动的方法,将双氧水投加到水解酸化时的条件严格控制为:投加 3 mL·L⁻¹、投加量 100.0 mL、流速 0.67 mL·min⁻¹、投加频率 1 次·d⁻¹,可使整个系统成功启动与稳定运行. 实验结果表明,双氧水协同水解酸化-接触氧化可对印染废水中的特征污染物进行有效强化处理. 其中,COD 平均去除率为 89.8%,氨氮平均去除率为 96.7%,PVA 平均去除率为 87.4%,废水平均脱色率为 92.1%. 采用 16S rDNA 宏基因组高通量测序技术,对比分析了接种污泥、水解酸化污泥和接触氧化污泥微生物的群落结构. 结果表明,经过驯化,水解酸化和接触氧化微生物群落均发现了显著变化. 其中,水解酸化污泥优势菌门主要为变形菌门 Proteobacteria、拟杆菌门 Bacteroidetes 和疣微菌门 Verrucomicrobia; 接触氧化污泥优势菌门主要为浮霉菌门 Planctomycetes、变形菌门 Proteobacteria 和酸杆菌门 Acidobacteria. 该实验从宏观和微观角度均证实双氧水协同生化法强化处理印染废水具有技术可行性.

关键词: 双氧水; 水解酸化; 接触氧化; 印染废水; 16S rDNA 宏基因组测序; 微生物群落结构

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)09-3769-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.201702046

Enhanced Treatment of Printing and Dyeing Wastewater Using H₂O₂-Biochemical Method

YUE Xiu, TANG Jia-li, YU Guang-ping*, JI Shi-ming, LIU Zhu-han

(Shenyang Institute of Automation in Guangzhou, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 511458, China)

Abstract: The traditional biochemical treatment of printing and dyeing wastewater has limited efficiency. This study investigated whether H₂O₂ could strengthen the biological ability of the hydrolytic acidification/biological contact oxidation process (A/O), which effectively treats the printing and dyeing wastewater. After biofilm formation and the biochemical system startup and operation by H₂O₂, the system was successfully started and steadily operated when H₂O₂ was added into reactor A with the H₂O₂ volume fraction of 3 mL·L⁻¹, doses of 100.0 mL, the flow velocity of 0.67 mL·min⁻¹, and dosing frequency of once a day. The experimental results showed that the average removal efficiencies of COD, ammonia nitrogen, PVA, and color of printing and dyeing wastewater were 89.8%, 96.7%, 87.4%, and 92.1%, respectively. The microorganism community structures of reactor A and reactor O in this system were analyzed by high-throughput sequencing of 16S rDNA amplicon. The results demonstrated that the three dominant microbial strains in reactor A were Proteobacteria, Bacteroidetes, and Verrucomicrobia, and in reactor O were Planctomycetes, Proteobacteria, and Acidobacteria.

Key words: H₂O₂; hydrolytic acidification; biological contact oxidation; printing and dyeing wastewater; 16S rDNA sequencing; microorganism community structure

纺织印染废水具有水量大^[1]、成分复杂多变、色度大、COD 高、毒性强^[2~4]等特点,属于难处理的工业废水之一. 如直接采用生化法如厌氧(水解酸化)、好氧等对其进行处理,时常会发生活性污泥受到抑制、生化系统瘫痪崩溃等不良情况^[5~7]. 因此,在实际运行工艺中,会先采用物化方法即投加铁盐、铝盐和 PAM 等混凝助凝剂^[8],通过吸附网捕等方式降低印染废水污染物浓度和毒性后,再进入生化系统进行处理. 但该方法存在生化处理能力有限、生化运行不稳定、化学污泥产量大^[9~11]等问题.

双氧水作为一种高级强氧化剂,通常情况下会对污泥活性造成抑制影响^[12~14],甚至导致生化系统的瘫痪和崩溃,因此在印染废水处理中,其常与铁形

成芬顿试剂^[15~17],用于深度处理环节中的染料脱色.

本实验尝试了不同于以往的生化研究方法,即采用双氧水协同水解酸化-接触氧化强化处理印染废水的方法. 通过接种城镇污水厂的常规活性污泥,在淹没式生物滤池反应器(submerged biological aerated filter, SBAF)内,经水解酸化-接触氧化生化系统启动并运行稳定后,在严格控制双氧水投加浓度、投加量、投加频率和投加方式的条件下,将其

收稿日期: 2017-02-13; 修订日期: 2017-04-01

基金项目: 广东省科技计划项目(2016B090918036)

作者简介: 岳秀(1982~),女,博士,主要研究方向为水治理技术. E-mail: yuexiu@gz.sia.cn

* 通信作者. E-mail: ygping@sia.cn

投加到水解酸化反应器内,可显著提高水解酸化和接触氧化的生化处理能力,并提升生化体系的稳定性. 本实验分别选取接种种泥、水解酸化污泥和接触氧化污泥,采用16S rDNA宏基因组高通量测序技术,分析对比了各反应器中污泥微生物的群落结构,明确了各反应器中的优势微生物. 该实验验证了双氧水协同水解酸化-接触氧化强化处理印染废水具有技术可行性,且对于未来提升生化系统处理能力和运行稳定性具有重要的指导意义.

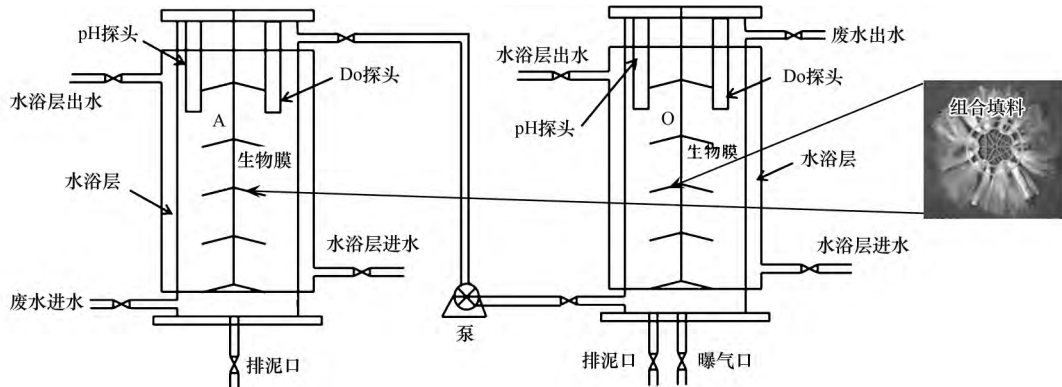


图1 本实验的反应装置示意

Fig. 1 Experimental setup

1.2 接种污泥

本实验接种污泥取自广州市某污水处理厂二沉池的普通活性污泥. 接种前,将污泥静置倒掉上清液后,空曝3 d消耗污泥中的有机物,之后将浓缩污泥浓度调节到 $10\ 246.3\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,备用.

1.3 实验用水

本实验用水采用人工模拟废水,其主要成分为(单位 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$):葡萄糖 80.0~150.0,可溶性淀粉 120.0~300.0,聚乙烯醇(PVA) 200.0~320.0,碳酸铵 3.0~61.0,磷酸二氢钾 25.0,硫酸镁 20.0,硫酸锰 10.0,硫酸铁 2.0,活性黑染料 5.0~30.0. 实验进水水质见表1.

表1 模拟印染废水成分

Table 1 Composition of simulated printing and dyeing wastewater

水质指标	数值
pH	6.9~9.0
COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	161.0~861.0
$\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.8~17.8
PVA/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	179.0~350.3
色度/倍	300.0~400.0

1.4 实验方法

本实验水解酸化污泥和接触氧化污泥培养与驯化,包括以下步骤.

1 材料与方 法

1.1 实验装置

实验装置如图1所示,两个圆柱形反应器主体采用有机玻璃制作,分别设为水解酸化A段和接触氧化O段,其内径均为11.0 cm,高度38.0 cm,总容积3.6 L,有效容积3.0 L. 反应器内部均悬挂组合填料供微生物附着生长,外部包裹2.5 cm厚的水浴夹层用于保温.

1.4.1 污泥挂膜阶段

(1) 水解酸化A段挂膜 取3.0 L接种污泥倒入反应器A内,打开搅拌装置运行5 d,此期间每天投加适量的葡萄糖,碳酸铵以及磷酸二氢钾作为营养原料,当肉眼可见填料上附着污泥呈黑色,且水洗不易脱落时,停止搅拌装置后,将悬浮污泥从反应器A中排出. 挂膜完成.

(2) 接触氧化O段挂膜 取3.0 L接种污泥倒入反应器O内,打开曝气装置运行5 d,此期间每天投加适量的葡萄糖,碳酸铵以及磷酸二氢钾作为营养原料,当肉眼可见填料上附着污泥呈黄褐色,且水洗不易脱落时,停止曝气装置,将悬浮污泥从反应器O中排出. 挂膜完成.

(3) 将水解酸化段A出水口与接触氧化段O进水口用泵连通,形成组合工艺.

1.4.2 生化系统启动阶段

(1) 第一阶段 配置模拟生化废水进水 COD浓度为 $450.0\sim 500.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟废水,其主要成分为可溶性淀粉,葡萄糖,碳酸铵,磷酸二氢钾,使得 $\text{BOD}_5:\text{N}:\text{P}$ 为100:5:1,开始连续进水,A段和O段的HRT均为12 h,O段DO为 $2.5\sim 3.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 20 d后,当O段出水COD稳定小于 $30.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

氨氮为 $0.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 第一阶段完成(该阶段仅为启动环节, 出水水质数据不作为本实验的分析内容)。

(2) 第二阶段 配置模拟印染废水进水 COD 浓度按梯度分别为 200.0、300.0、500.0 和 800.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的含 PVA 印染废水, 其主要成分为 PVA, 可溶性淀粉, 葡萄糖, 碳酸铵, 磷酸二氢钾, 染料活性黑 B150(主要成分 Black KN-B), B/C 比为 0.23, 其中 PVA 所贡献的 COD 占比为 60.0%, 色度 300.0 ~ 400.0 倍。系统连续进水, A 段和 O 段的水温均控制在 $30 \sim 32^\circ\text{C}$, HRT 均为 18 ~ 20 h, O 段 DO 为 $5.0 \sim 6.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。当 O 段出水 COD 基本稳定在 $400.0 \sim 450.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 第二阶段完成。该阶段出水水质进行各指标检测。

(3) 第三阶段 调整模拟含 PVA 印染废水中成分配比, 使 PVA 所贡献 COD 占比降低至 50.0%, 水质 B/C 比调整至 0.26, 水质总 COD 维持 $800.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 色度维持 300.0 ~ 400.0 倍。系统连续进水, A 段和 O 段的水温均控制在 $30 \sim 32^\circ\text{C}$, 水力停留时间均为 18 ~ 20 h, 待生化系统最终去除效果稳定时, 即 COD 去除率 70.0% ~ 74.0%, PVA 去除率 51.0% ~ 54.0%, 氨氮去除率 98.0% ~ 100.0%, 色度总去除率约 86.0% ~ 91.0% 时, 完成第三阶段。该阶段出水水质进行各指标检测。

1.4.3 双氧水投加依据

由于目前暂未找到双氧水协同水解酸化-接触氧化处理印染废水相关方面的文献, 因此本实验设计以前期探索工作为依据。

在水解酸化-接触氧化生化系统运行稳定后, 于当天下午 16:00 开始在水解酸化段投加了 20.0 mL 体积分数为 $15.0 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 的双氧水(15.0% 的双氧水), 流速为 $0.67 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 投加时间约 2.5 h。第二天早上 09:00 取样前, 发现水解酸化反应器存在严重污泥上浮现象, 且体系局部 DO 浓度高达 $30.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 当即采取了紧急措施, 关闭了所有进水阀, 将水解酸化体系的污水全部排出, 换成自来水, 之后按正常模拟废水进水, 该生化系统经过 7 d 后得到恢复(恢复依据为达到 1.4.2 节中生化系统启动阶段的第三阶段特征污染物去除情况)。

当生化系统恢复稳定后, 于当天下午 16:00 开始在水解酸化段投加 20.0 mL 体积分数为 $15.0 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 的双氧水(1.5% 的双氧水), 流量为 $0.67 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 投加时间约 2.5 h。第二天早上 09:00 取样前, 发现水解酸化反应器内存在少量污泥上浮现象, 且体系 DO

大于 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 随即停止投加双氧水, 关闭所有进水阀, 将水解酸化体系的污水全部排出, 换成自来水, 之后按正常模拟废水进水, 该生化系统经过 7 d 后得到恢复(恢复依据为达到 1.4.2 节中生化系统启动阶段的第三阶段特征污染物去除情况)。

当生化系统再次恢复稳定后, 于每天下午 16:00 开始在水解酸化段投加 100.0 mL 体积分数为 $3.0 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 双氧水(0.3% 的双氧水), 流量为 $0.67 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 投加时间约 2.5 h。第二天早上 09:00 取样前, 反应器内没有出现污泥上浮现象, DO 稳定在 $0.1 \sim 0.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 体系运行正常。

因此, 经过前期实验探索, 双氧水的投加条件最终选取为: 体积分数为 $3.0 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$, 投加量为 100.0 mL , 流速 $0.67 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 投加时间每天下午 16:00, 持续约为 2.5 h, 投加频率为 $1 \text{ 次}\cdot\text{d}^{-1}$ 。

1.4.4 双氧水协同生化系统启动及运行阶段

(1) 此阶段中, 体系模拟进水成分和浓度, 与 1.4.2 节中(3)一致, A 段和 O 段的 HRT 均维持在 18 ~ 20 h。

(2) 每个 HRT 阶段内, 用蠕动泵向 A 段注入双氧水溶液, 投加条件参见 1.4.3 节。于每天早上 09:00 取出水水样, 并对水质的各指标进行检测。

(3) 体系持续运行。系统运行稳定后, 分别在 A 段和 O 段的生物膜上各采集一个污泥样本, 送至检测机构(锐博生物科技有限公司, 广州) 进行 16S rDNA 宏基因组测序。

1.5 水质检测方法

本实验水质均采用国家标准方法^[18]。其中, COD 采用重铬酸钾法测定; NH_4^+-N 采用水杨酸法测定; 色度采用稀释法测定; PVA 采用分光光度法测定; pH 值和温度采用便携式 pH 计(PBJJ-260, 上海雷磁) 测定; DO 采用便携式溶解氧分析仪(JPB-607A, 上海雷磁) 测定。染料吸光度采用分光光度法测定。

1.6 基于 Illumina 平台的 16S rDNA 宏基因组测序

分别取反应器 A 和反应器 O 中的污泥, 经浓缩后, 冷冻干燥机冷冻干燥, 进行 16S rDNA 宏基因组测序^[19], 其流程如下。

1.6.1 样品抽提与质检

采用离心吸附柱法进行样品 DNA 抽提, 并用 Agarose Gel Electrophoresis 和 ND-1000 Nanodrop 进行样品质检。

1.6.2 文库构建与质检

通过质检的样品, 用 TruSeq® Custom Amplicon

Sample Prep Kit 进行文库构建,主要包括内侧特异性引物 PCR 扩增、外侧接头特异性引物 PCR 扩增及纯化,并用 Agilent2200TapeStation 和 Qubit2.0 进行文库质检。

1.6.3 样本制备

(1) 通过质检的文库,按照 pooling 比例进行混合, pooling 后的浓度为 $2.1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2) 将 pooling 样品与 $2.1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Phix Control 按照 19:1 比例进行混合。

(3) 将 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 稀释为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH。

(4) 将(2)和(3)处理结果按照 1:1 比例进行混合,室温孵育 5 min。

(5) 用 HT1 将(4)中混合物稀释 100 倍,取 420

μL 作为测序样本。

1.6.4 上机测序

使用 Pair End Flow Cell,进行 MiSeq 2500 上机操作,并运行 Pair End(2×100) 标准测序程序。

1.6.5 数据分析

测序程序运行完毕,对所得数据进行生物学分析。首先对原始数据进行过滤,去除低质量数据,得到干净数据(clean data)后进行后续分析;其次将 Paired-end reads 拼接为 Tags,并且去冗余,获取 Unique Tags;然后对 Unique Tags 进行聚类,生成 OTU(operational taxonomic units);最后利用生成的 OTU 进行物种注释、分类统计及 Alpha 多样性分析。

上述步骤中所使用的试剂、仪器及厂家信息见表 2。

表 2 主要使用的仪器及试剂

Table 2 Main experimental devices

类型	编号	名称	生产厂家
仪 器	1	Agilent 2200 TapeStation	美国 Agilent Technologies 公司
	2	ND-1000 Nanodrop	美国 Thermo Fisher 公司
	3	Qubit 2.0	美国 Life Technologies 公司
	4	MiSeq	美国 Illumina 公司
试 剂	1	D1K ScreenTape	美国 Agilent Technologies 公司
	2	D1K Reagent	美国 Agilent Technologies 公司
	3	Qubit® dsDNA HS Assay Kit	美国 Life Technologies 公司
	4	TruSeq® Custom Amplicon Sample Prep Kit	美国 Illumina 公司
	5	MiSeq Reagent Kit v3(600 Cycles PE)	美国 Illumina 公司

2 结果与讨论

2.1 反应体系中印染废水 pH 变化

pH 的变化在一定程度上可以反映水解酸化、接触氧化的生化运行情况^[20-21]。为了验证双氧水对水解酸化-接触氧化体系是否具有抑制或破坏作用,本实验对印染废水进水、水解酸化 A 段出水、接触氧化 O 段出水的 pH 进行检测分析,结果如图 2 所示。本实验过程经历了两个阶段:生化系统启动期(阶段 I:1~43 d)和双氧水协同生化系统运行期(阶段 II:44~176 d)。在阶段 I 中,由于实验采用 COD 阶梯式增长方式启动系统,在第 1 d~26 d 时,印染废水进水 pH 平均值为 7.6,水解酸化出水 pH 平均值 7.4,接触氧化出水 pH 平均值 7.4。这是由于水解酸化污泥和接触氧化污泥均处于驯化阶段,因此印染废水进水、水解酸化出水和接触氧化出水 pH 没有明显差别,且分别无显著变化规律。在第 27~43 d 时,当印染废水进水 pH 平均值提升至 7.9(由于 COD 增加而引起的),水解酸化出水 pH 平均值降为 7.2,接触氧化出水 pH 平均值降为 7.1。说

明水解酸化 A 段开始产生生化作用。在阶段 II 中,在印染废水水质不发生变化的条件下,双氧水投加至水解酸化 A 段中,该过程水解酸化 A 段内 DO 始终保持稳定在 $0.1 \sim 0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,且未出现污泥上浮(或死泥漂浮)的现象。此阶段印染废水进水 pH 平均值为 8.0,水解酸化出水 pH 平均值为 7.4,接触氧化出水 pH 平均值降为 7.3,即水解酸化出水 pH 平均值与接触氧化出水 pH 平均值接近,但低于印染废水进水 pH 平均值。说明双氧水对水解酸化-接触氧化生化体系未造成抑制或破坏影响。

2.2 反应体系中印染废水 COD 去除情况

从图 3 的结果可知,印染废水中 COD 的去除情况分为两个阶段:生化系统启动期(阶段 I:1~43 d)和双氧水协同生化系统运行期(阶段 II:44~176 d)。在阶段 I 内,生化系统进水 COD 以阶梯式增长方式启动系统,即第 1~13 d,进水 COD 为 $194.0 \sim 217.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;第 14~18 d,进水 COD 为 $284.0 \sim 300.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;第 19~26 d,进水 COD 为 $473.0 \sim 500.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;第 27~43 d,进水 COD 为 $753.0 \sim 823.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。采用这种启动方式的目的在于提高

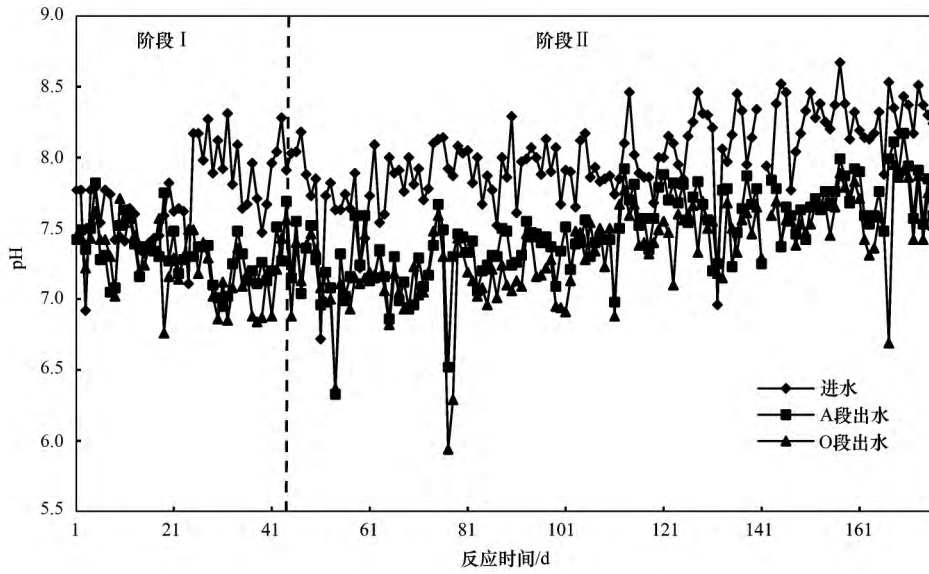


图2 反应体系 pH 变化情况

Fig. 2 The pH change in the system

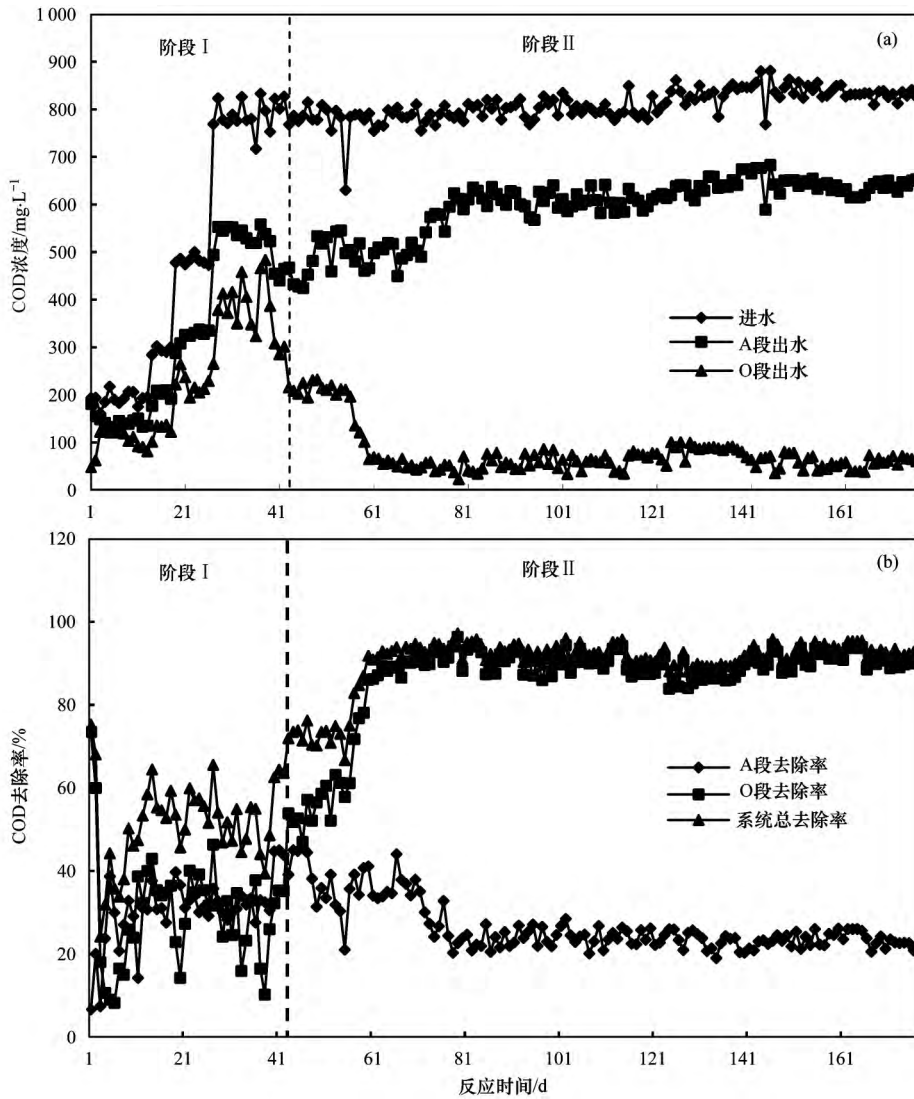


图3 反应体系 COD 去除情况

Fig. 3 Analysis of COD removal in the system

系统的抗冲击负荷能力,通过缓慢改变水质环境,使污泥循序渐进地得以驯化。此阶段系统 COD 总去除率最大可达到 71.9%。当该体系 COD 总去除率稳定维持在 62.5%~71.9% 时,将双氧水于第 43 d 开始定时定量地投加到水解酸化 A 段内。从图 3 中数据可知,第 43~77 d,水解酸化 A 段 COD 去除率从 44.5% 下降到 24.4%,接触氧化 A 段 COD 去除率从 57.1% 上升到 91.3%。其中,水解酸化 A 段重点在于污染物质化学结构和性质上的改变,而不在于其量的去除,当双氧水投加到水解酸化 A 段时,其产生的羟基自由基的强氧化性可协同水解酸化微生物将废水中部分大分子有机物分解为小分子有机

物(这可能是引起 COD 去除率出现下降的主要原因),其产物中的微量氧气可提高兼性水解酸化菌的生理代谢功能^[22,23]。这说明双氧水的投加使得 A 段的水解酸化能力得以加强,从而对提高接触氧化 O 段的生化处理能力起到了显著作用^[24~26];第 77~176 d,水解酸化 A 段 COD 去除率稳定维持在 20.6%~26.9%,接触氧化 A 段 COD 去除率稳定维持在 88.5%~94.6%。此阶段 II 该反应体系 COD 最大去除率为 95.8%,平均去除率为 89.8%。

这一实验结果表明,向水解酸化 A 段投加双氧水,严格控制其投加浓度、投加量、投加时间和投加方式,不仅不会出现抑制污泥活性、破坏生化系

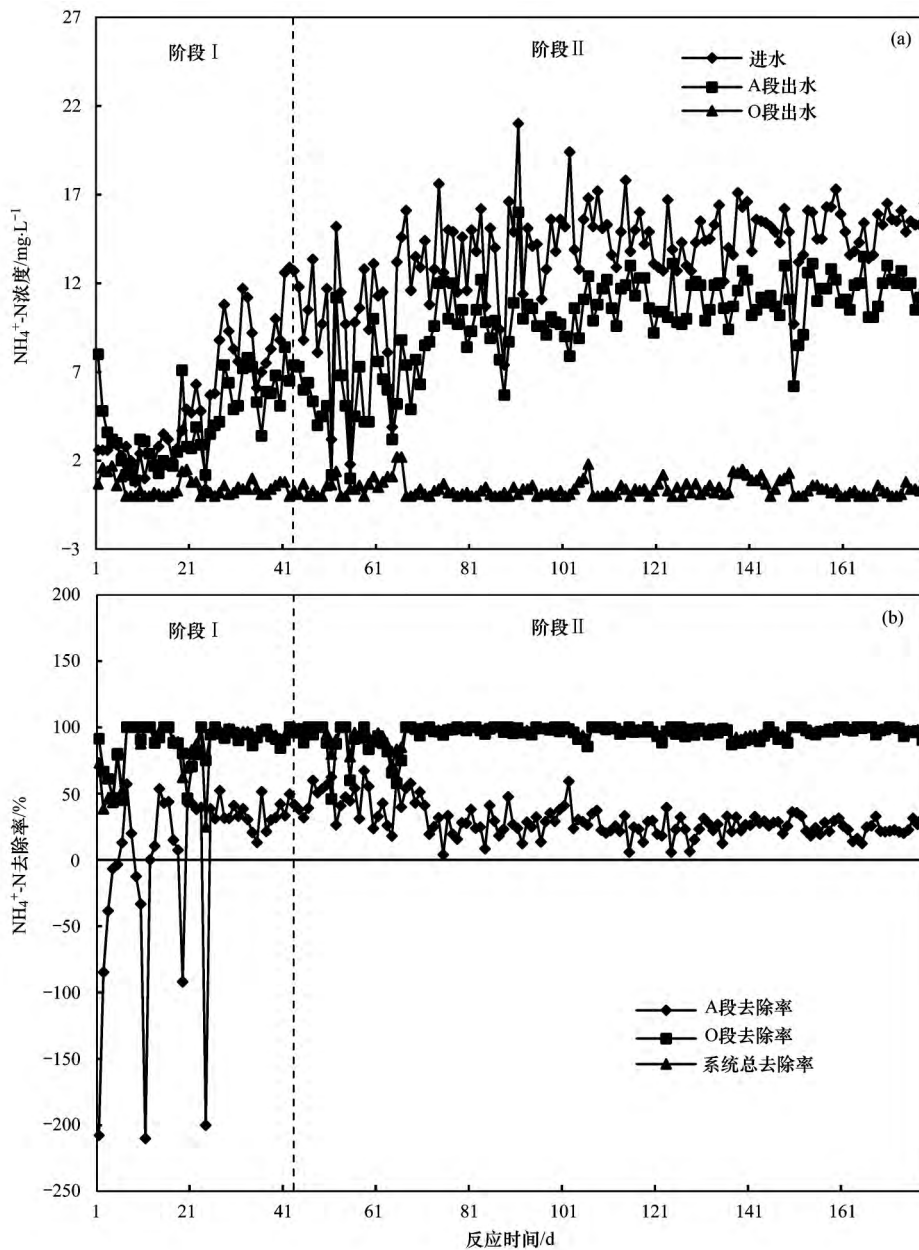


图 4 反应体系中氨氮的去除情况

Fig. 4 Analysis of NH_4^+-N removal in the system

统的情况,反而有利于提升水解酸化-接触氧化体系对废水中 COD 的生化去除能力.

2.3 反应体系中印染废水氨氮去除情况分析

从图 4 的结果可知,印染废水中氨氮的去除情况分为两个阶段:生化系统启动期(阶段 I: 1~43 d)和双氧水协同生化系统运行期(阶段 II: 44~176 d). 在阶段 I 内,生化系统进水氨氮以阶梯式增长方式启动系统. 采用这种启动方式主要是因为随着进水 COD 的不断提升,为保证微生物生长所需要的水质 C/N 比,而不断增加进水中的氨氮浓度. 此阶段 A 段出水氨氮浓度随着进水氨氮浓度的增大而持续增大,其出水氨氮浓度和氨氮去除率时有明显波动,其中氨氮去除率出现过多次负值,而接触氧化 O 段出水氨氮浓度和氨氮去除率在第 24 d 后开始逐渐稳定,其出水氨氮浓度均稳定较低水平. 这说明前期进水氨氮浓度的增加,会引起系统波动运行. 当第 43 d 开始向水解酸化 A 段投加双氧水后,系统进入阶段 II. 随着进水氨氮浓度的不断上升,水解

酸化 A 段出水氨氮浓度也呈正相关性增长,其氨氮去除率没有再出现过负值现象,接触氧化 O 段氨氮去除率一直保持低水平的平稳状态,此阶段氨氮最大去除率达到 100.0%,平均去除率达到 96.7%. 这说明双氧水的投加对生化体系稳定性是有利的. 有研究发现^[27-28] 双氧水的投加会增加废水中的氧含量,能显著提升氨氮的去除率,本实验得出的结论与之一致. 因此,双氧水的适量投加,不仅使得生化体系对印染废水中 COD 的去除能力提高,对氨氮的去除能力也同样增强.

2.4 反应体系中印染废水 PVA 去除情况分析

PVA 是印染废水中最典型的难降解大分子有机物^[29-31]. 为了更为直观地了解双氧水协同生化对印染废水的处理能力,本实验从第 43 d 开始(即投加双氧水开始),增加了 PVA 浓度检测. 通过对 PVA 的去除情况影响,可对双氧水协同生化工艺有进一步深入认识. 实验结果如图 5 所示.

从图 5 结果可知,在 43~53 d 期间,该反应

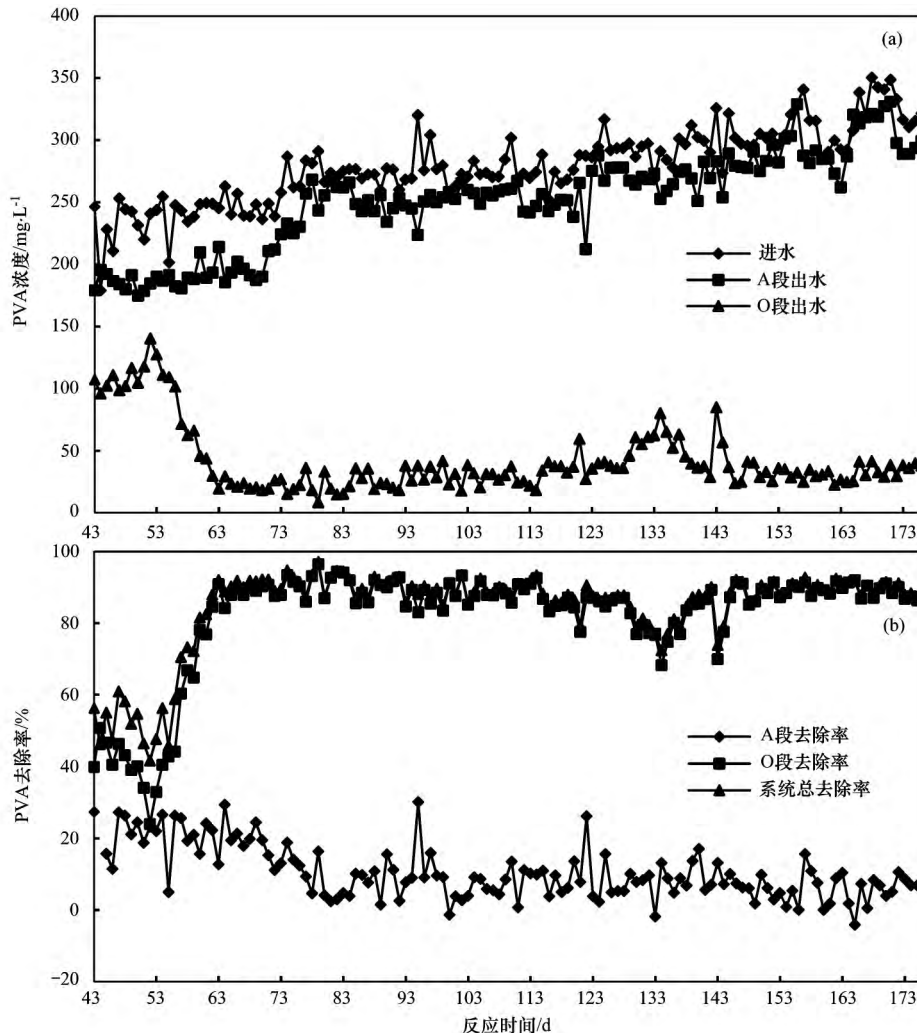


图 5 反应体系中 PVA 的去除情况

Fig. 5 Analysis of PVA removal in the system

体系经历了短期的适应阶段后,于第 54 d 开始,随着进水 PVA 浓度的增大,水解酸化 A 段对其去除能力呈缓慢下降趋势,而接触氧化 O 段对 PVA 的去除能力不断增强,到 63 d 时该段对 PVA 的去除率达到 90.8%。此后随着运行时间的增长,接触氧化 O 段对 PVA 依然保持良好的去除能力,即 PVA 最大去除率达到 94.4%,平均去除率为 87.4%。这一结果再次证明,双氧水对

水解酸化-接触氧化的生化处理能力的提升与强化作用。

2.5 反应体系中印染废水脱色情况分析

本实验配置的模拟印染废水进水色度在 300 ~ 400 倍之间。由于色度稀释法存在一定的误差性,因此本实验通过投加不同浓度的染料,采用波长 600 nm 处的吸光度测定变化,来间接反映该体系中的色度去除情况,其结果如图 6 所示。

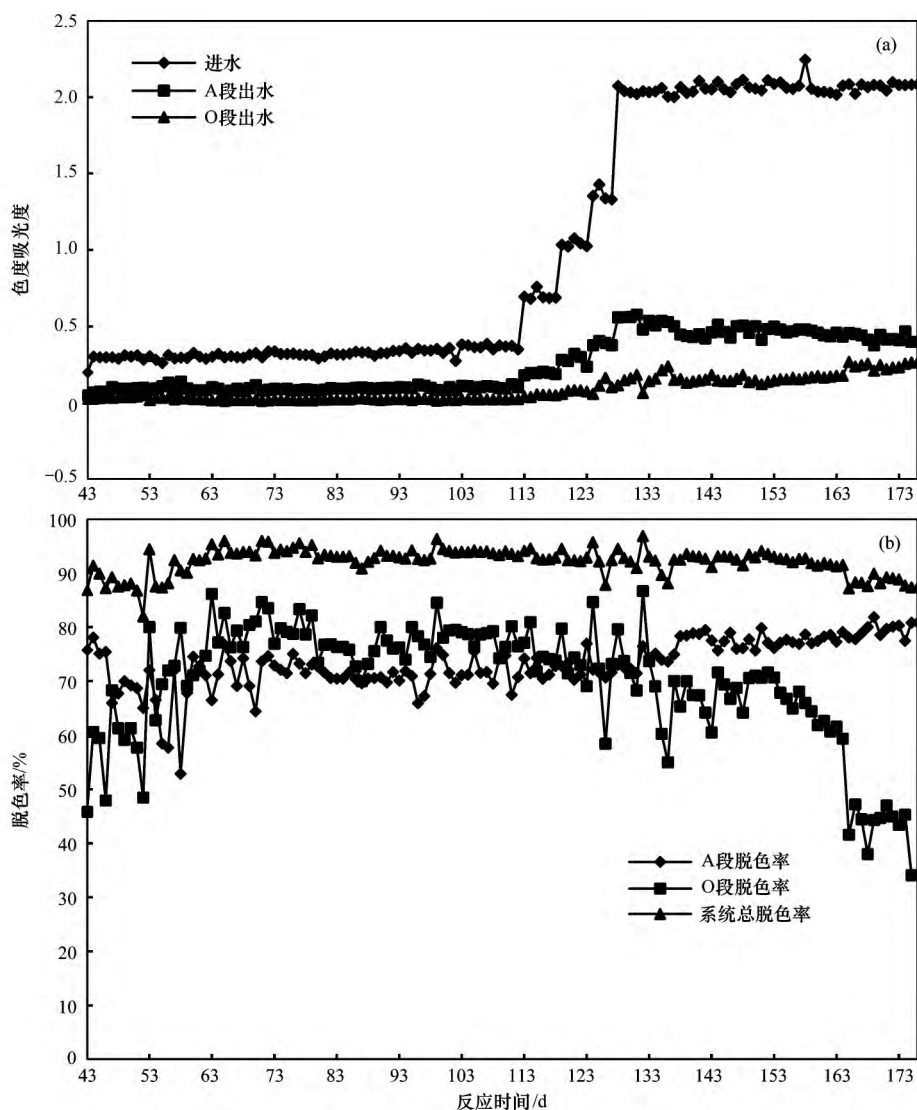


图 6 反应体系中色度的去除情况

Fig. 6 Analysis of color removal in the system

双氧水在水中会分解产生羟基自由基,可有效降解含共轭双键的发色基团及其他含有复杂芳香环的官能团^[32],因此当其与水解酸化、接触氧化共同作用时,会对印染废水有显著的脱色性能。从图 6 结果可知,在运行 43 ~ 113 d 期间,当废水进水染料浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其水质在波长 600 nm 处的吸光度为 0.26 ~ 0.38,经双氧水协同水解酸化 A 段和

接触氧化 O 段处理后, A 段的色度去除能力先处于波动状态,后稳定持续在 70.0% 左右,而 O 段的色度去除能力先持续增强,后稳定维持在 80.0% 左右小范围波动;从 114 ~ 176 d,随着染料投加从 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, A 段的色度去除能力呈缓慢增强趋势,体现出双氧水与水解酸化协同强化作用;而 O 段的色度去除能力呈显著下降趋势,

总体系的色度去除能力有略微下降趋势,但整体上呈现较为稳定的状态。在整个这一运行过程中,反应体系的最大脱色率为 96.3%,平均脱色率为 92.1%。这一结果体现出双氧水协同水解酸化-接触氧化方法对色度去除的技术优势。

2.6 反应体系内微生物菌群的宏基因组16S rDNA 测序分析

2.6.1 微生物聚类与 Alpha 多样性分析

微生物聚类分析: 利用 Qiime 挑选 OTUs,将所有相似性大于 97% 的序列归为一个 OUT,默认聚类方法为 uclust,即一个 OUT 表示一个物种,体系中 OUT 大于 4 000,微生物物种丰富。

微生物 α 多样性分析: α 多样性即样品内部的生物多样性,主要有 Chao1 指数、Shannon 指数、Simpson 指数,Chao1 指数等多种衡量样品物种丰度的指标。这些指数数值越大,表明物种丰度越大。其中,Shannon 和 Simpson 指数是综合了 OTU 丰度

和 OTU 均匀度两方面因素多样性指数,Shannon 值越大,Simpson 值越小,说明群落多样性越高。

样本覆盖度: 是指测序结果占整个基因组的比例。通常将该指标与聚类、 α 多样性指标的稀释曲线相结合,用于评价测序量是否覆盖所有类群,并间接反映样品中物种的丰富程度。当曲线趋于平缓或者达到平台期时则认为测序深度已基本覆盖样品中的所有物种。

为了研究本体系内微生物的种群结构特征,本实验选取 3 个污泥样品,分别为接种期种泥、运行期 A 段反应器污泥和 O 段反应器污泥,对这些微生物样品进行聚类与多样性分析,其 OTU 数目、有效序列条数统计及微生物 α 多样性相关的各项指标见表 3 和图 7 所示。根据指标结果,本研究中样品曲线基本趋于平缓,各测序结果占整个基因组的 97% 以上,覆盖度高,证明样品测序量能够准确反映出样品的物种丰度。

表 3 微生物样品的 α 多样性

Table 3 The α diversity of different microbial samples

样本	Chao1 指数	Shannon 指数	Simpson 指数	OUT 数目	Tags 数目	样本覆盖度/%
种泥	8878	10.26	0.99	7905	111931	0.979
A	3958	8.96	0.99	3785	141350	0.997
O	5089	8.20	0.98	4760	128546	0.995

2.6.2 反应体系内微生物菌群结构分析

本实验运行期的 A 段反应器污泥和 O 段反应器污泥,采用宏基因组 16S rDNA 宏基因测序分析技术,对反应体系内微生物的菌群结构特征进行研究,其结果如图 8 和表 4 所示。

从图 8 和表 4 可知,通过对比该反应体系在接种期和运行期时的微生物在门水平下的菌群结构和丰度变化,发现不同时期,不同生化段的微生物菌群结构有着显著差异。

反应体系在接种期间,除 5.1% 未检出或未识别的菌门,种泥微生物共包括 49 个菌门,其中 >1% 的共有 11 个菌门(如表 4)。其中变形菌门 Proteobacteria 和绿弯菌门 Chloroflexi 所占比例达到 51.0%,为种泥中的绝对优势菌门。其次,各菌门根据菌种丰度含量大小依次为: 变形菌门 Proteobacteria > 绿弯菌门 Chloroflexi > 硝化螺旋菌门 Nitrospirae > 浮霉菌门 Planctomycetes > 放线菌门 Actinobacteria > 酸杆菌门 Acidobacteria > 拟杆菌门 Bacteroidetes > 疣微菌门 Verrucomicrobia。

反应体系在运行期间,除 7.5% 未检出或未识别的菌门,水解酸化 A 段共包括 51 个菌门,比接种

表 4 反应体系内微生物的菌群特性(门水平)/%

Table 4 Characteristics of microorganisms in the system at the phylum level/%

菌门(>1%)	接种泥	A 段	O 段
Proteobacteria	40.0	27.0	18.9
Euryarchaeota	—	1.3	—
Chloroflexi	11.0	3.3	4.0
Nitrospirae	8.8	—	1.3
Planctomycetes	8.1	1.0	26.2
Actinobacteria	5.8	2.5	2.4
Acidobacteria	5.7	4.8	8.8
Bacteroidetes	4.3	14.5	—
Verrucomicrobia	2.3	9.8	4.3
OD1	1.8	3.7	—
TM7	1.2	—	—
WS3	1.0	—	—
Armatimonadetes	—	1.0	2.9
BRC1	—	1.3	1.7
Chlorobi	—	3.2	—
Gemmatimonadetes	—	7.0	3.4
Cyanobacteria	—	—	—
TM6	—	—	1.3
Firmicutes	—	7.3	—
Fusobacteria	—	4.5	—
Lentisphaerae	—	1.0	—
OP3	—	1.4	—
Unassigned; other	5.1	7.5	6.9

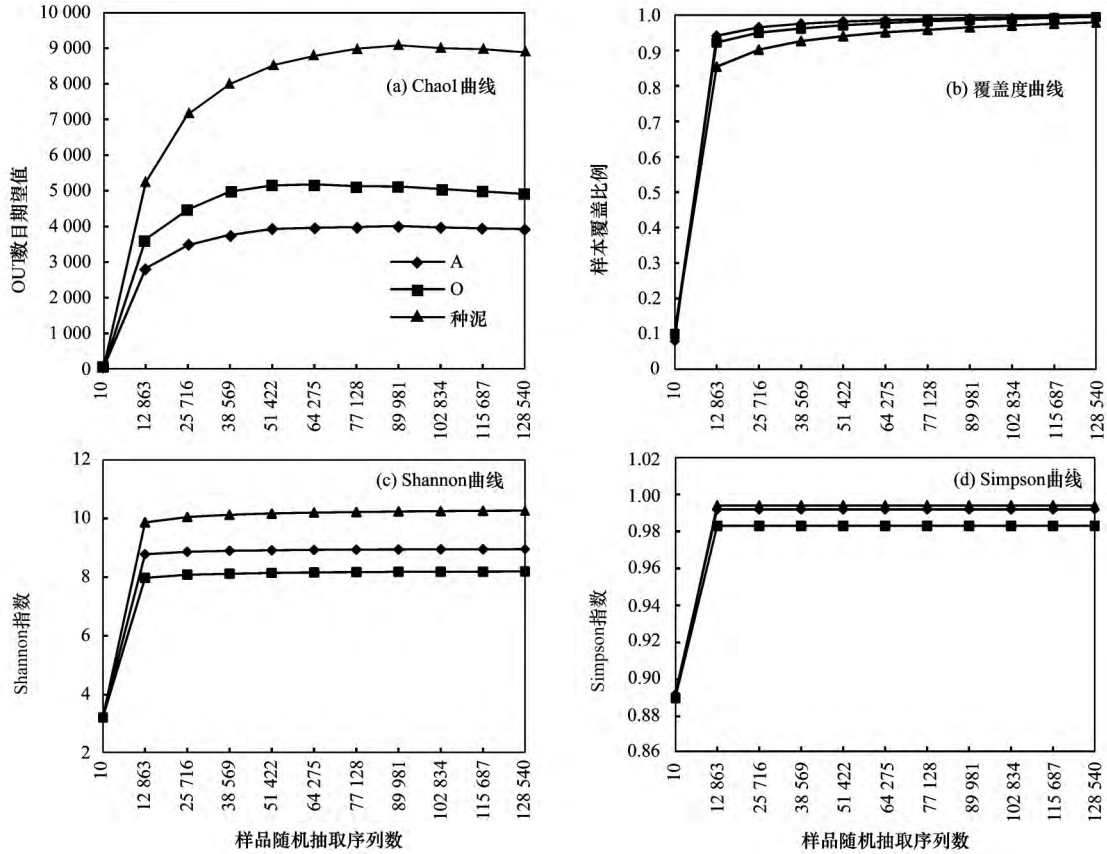


图7 α 多样性指标的稀释曲线

Fig. 7 Rarefaction curve of α diversity indexes

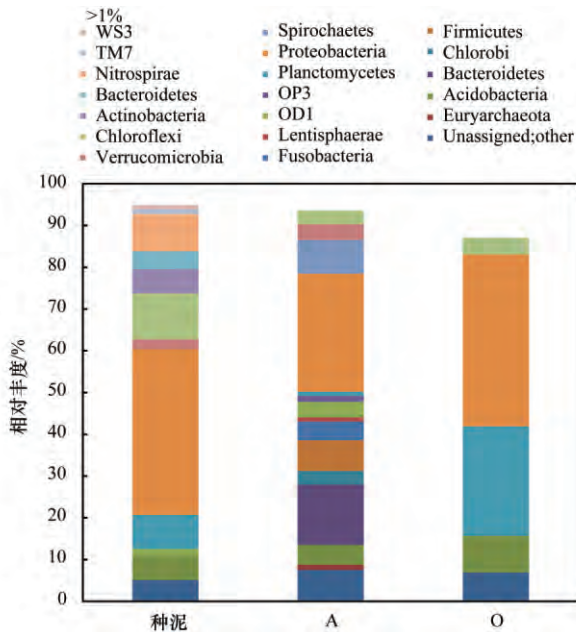


图8 反应体系内微生物的菌群组成(门水平)

Fig. 8 Taxonomic classification of the bacterial communities in the system at the phylum level

期种泥多了2个菌门,其中>1%的共有11个菌门.其中变形菌门 Proteobacteria 和拟杆菌门 Bacteroidetes 所占比例分别为 27.0%和 14.5%,成

为水解酸化 A 段的优势菌门.其次,各菌门丰度含量大小依次为:变形菌门 Proteobacteria > 拟杆菌门 Bacteroidetes > 疣微菌门 Verrucomicrobia > 厚壁菌门 Firmicutes > 芽单胞菌门 Gemmatimonadetes > 酸杆菌门 Acidobacteria > 梭杆菌门 Fusobacteria > OD1 > 绿弯菌门 Chloroflexi > 绿菌门 Chlorobi > 放线菌门 Actinobacteria > OP3 > 广古菌门 Euryarchaeota (= BRC1) > 黏胶球形菌门 Lentisphaerae (= 浮霉菌门 Planctomycetes = 装甲菌门 Armatimonadetes).有研究表明,拟杆菌门 Bacteroidetes 和厚壁菌门 Firmicutes 广泛存在于染料废水处理中的水解酸化段,这两个菌门主要用于染料色度的去除^[33-35].本研究结果与这些报道结果之间既存在共同点,也存在差异.

反应体系在运行期,除 6.9% 未检出或未识别的菌门,接触氧化 O 段共包括 30 菌门,比接种期种泥少了 19 个菌门,其中>1%的共有 11 个菌门.其中变形菌门 Proteobacteria 和浮霉菌门 Planctomycetes 所占比例分别为 18.9%和 26.2%,成为接触氧化 O 段的优势菌门.其次,各菌门丰度含量大小依次为:浮霉菌门 Planctomycetes > 变形菌

门 Proteobacteria > 酸杆菌门 Acidobacteria > 疣微菌门 Verrucomicrobia > 绿弯菌门 Chloroflexi > 芽单胞菌门 Gemmatimonadetes > 装甲菌门 Armatimonadetes > 放线菌门 Actinobacteria > BRC1 > 硝化螺旋菌门 Nitrospirae(= TM6) .

综上,水解酸化 A 段微生物从接种期到运行期,菌群结构发生了显著变化,其优势菌门主要为变形菌门 Proteobacteria、拟杆菌门 Bacteroidetes 和疣微菌门 Verrucomicrobia,这 3 个菌门所占比例达到 51.3%。接触氧化 O 段微生物从接种期到运行期,菌群结构同样发生了显著变化,其优势菌门主要为浮霉菌门 Planctomycetes、变形菌门 Proteobacteria 和酸杆菌门 Acidobacteria,这 3 个菌门所占比例达到 53.9%。

3 结论

(1) 将双氧水投加到水解酸化 A 段中,投加体积分数 $3 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 、投加量 100.0 mL 、流速 $0.67 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、投加频率 $1 \text{ 次}\cdot\text{d}^{-1}$,可显著强化水解酸化和接触氧化的生化处理能力。

(2) 双氧水协同水解酸化-接触氧化可对印染废水中的特征污染物进行有效处理。其中,COD 平均去除率为 89.8%; 氨氮平均去除率达到 96.7%; PVA 平均去除率为 87.4%; 染料平均脱色率为 92.1%。

(3) 水解酸化 A 段和接触氧化 O 段的微生物从接种期到运行期,菌群结构均发生了显著变化。其中,水解酸化 A 段优势菌门主要为变形菌门 Proteobacteria、拟杆菌门 Bacteroidetes 和疣微菌门 Verrucomicrobia; 接触氧化 O 段优势菌门主要为浮霉菌门 Planctomycetes、变形菌门 Proteobacteria 和酸杆菌门 Acidobacteria。

参考文献:

[1] 申洋洋,刘锐,徐灿灿,等. 印染及染料行业废水生物处理系统中的 AOX 污染研究[J]. 环境科学, 2015, 36(9): 3304-3310.
Shen Y Y, Liu R, Xu C C, et al. AOX Pollution in wastewater treatment process of dyeing and dyestuff chemical industries [J]. Environmental Science, 2015, 36(9): 3304-3310.

[2] 黄利,陈文艳,万玉山,等. 制革废水和印染废水的综合毒性评估及鉴别[J]. 环境科学, 2015, 36(7): 2604-2609.
Huang L, Chen W Y, Wan Y S, et al. Comprehensive toxicity evaluation and toxicity identification used in tannery and textile wastewaters [J]. Environmental Science, 2015, 36(7): 2604-2609.

[3] 唐子君,方平,岑超平,等. 印染污泥焚烧烟气污染控制案例分析[J]. 中国环境科学, 2013, 33(9): 1591-1595.

Tang Z J, Fang P, Cen C P, et al. Analysis of air pollutants emission control cases on textile dyeing sludge incineration [J]. China Environmental Science, 2013, 33(9): 1591-1595.

[4] 赵健忠,刘峰,王学华,等. 基于 UASB-缺氧好氧-混凝沉淀工艺处理印染废水的中试研究[J]. 环境工程学报, 2017, 11(3): 1515-1524.
Zhao J Z, Liu F, Wang X H, et al. Pilot-scale study on treatment of dyeing wastewater based on a process combining UASB, anoxic-aerobic and coagulation-sedimentation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(3): 1515-1524.

[5] Lin S H, Lo C C. Fenton process for treatment of desizing wastewater [J]. Water Research, 1997, 31(8): 2050-2056.

[6] 刘帅霞,何松. 水解酸化-生物接触氧化工艺处理印染废水[J]. 中国给水排水, 2002, 18(11): 75-76.
Liu S X, He S. Hydrolytic acidification-biological contact oxidation process for treatment of dyeing wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2002, 18(11): 75-76.

[7] 何才昌. 混凝 + A/O + 臭氧-曝气生物滤池深度处理印染废水工程[J]. 水处理技术, 2017, 43(3): 136-138.

[8] 何松,刘帅霞,付建新. 脱硫除尘协同水解酸化/接触氧化处理染整废水[J]. 中国给水排水, 2016, 32(14): 91-94.
He S, Liu S X, Fu J X. Treatment of dyeing and finishing wastewater by desulfurization and dusting collaborated with hydrolytic acidification/biological contact oxidation process [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(14): 91-94.

[9] Balapure K H, Jain K, Chattaraj S, et al. Co-metabolic degradation of diazo dye-reactive blue 160 by enriched mixed cultures BDN [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 279: 85-95.

[10] Al-Amrani W A, Lim P E, Seng C E, et al. Factors affecting bio-decolorization of azo dyes and COD removal in anoxic-aerobic REACT operated sequencing batch reactor [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(2): 609-616.

[11] Saratale R G, Saratale G D, Chang J S, et al. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011, 42(1): 138-157.

[12] 王家玲. 环境微生物学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2004.

[13] Drábková M, Matthijs H C P, Admiraal W, et al. Selective effects of H_2O_2 on cyanobacterial photosynthesis [J]. Photosynthetica, 2007, 45(3): 363-369.

[14] Drábková M, Admiraal W, Maršálek B. Combined exposure to hydrogen peroxide and light-selective effects on cyanobacteria, green algae, and diatoms [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(1): 309-314.

[15] Kitis M, Adams C D, Daigger G T. The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of non-ionic surfactants [J]. Water Research, 1999, 33(11): 2561-2568.

[16] Rafin C, Veignie E, Fayeulle A, et al. Benzo [a] pyrene degradation using simultaneously combined chemical oxidation, biotreatment with *Fusarium solani* and cyclodextrins [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(12): 3157-3160.

[17] Wu H F, Wang S H. Impacts of operating parameters on oxidation-reduction potential and pretreatment efficacy in the

- pretreatment of printing and dyeing wastewater by Fenton process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **243**: 86-94.
- [18] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [19] 刘竹寒, 岳秀, 于广平, 等. CANON 在 SBAF 中的快速启动及其微生物特征 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(1): 253-259.
Liu Z H, Yue X, Yu G P, *et al.* Fast start-up of SBAF system assisted CANON process and the microbial analysis [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(1): 253-259.
- [20] 刘娜, 谢学辉, 姜鸿, 等. 挥发性脂肪酸(VFAs)在水解酸化处理印染废水中的指示作用 [A]. 见: 中国环境科学学会 2014 年学术年会论文集(第五章) [C]. 成都: 中国环境科学学会, 2014.
- [21] 贾瑞来, 刘吉宝, 魏源送. 基于响应面分析法的微波-过氧化氢-碱预处理污泥水解酸化优化研究 [J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(3): 920-931.
Jia R L, Liu J B, Wei Y S. Response surface methodology for the optimization of hydrolysis and acidification of sludge pretreated by the microwave-H₂O₂-alkaline process [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(3): 920-931.
- [22] 王星, 初里冰, 丁鹏元, 等. 微氧水解酸化处理石化废水的生物降解特性 [J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(1): 161-167.
Wang X, Chu L B, Ding P Y, *et al.* Biodegradation characteristics of petrochemical wastewater by micro-aerobic hydrolysis acidification [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(1): 161-167.
- [23] 祁佩时, 丁雷, 刘云芝. 微氧水解酸化工艺处理高浓度抗生素废水 [J]. *环境科学*, 2005, **26**(3): 106-111.
Qi P S, Ding L, Liu Y Z. Treating high strength antibiotic wastewater by micro-aerobic hydrolysis and acidification process [J]. *Environmental Science*, 2005, **26**(3): 106-111.
- [24] 宋梦琪, 周春江, 马鲁铭. 水解酸化工艺处理印染废水的机理 [J]. *环境工程学报*, 2015, **9**(1): 102-106.
Song M Q, Zhou C J, Ma L M. Mechanism of printing and dyeing wastewater treatment by hydrolysis and acidification process [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, **9**(1): 102-106.
- [25] 钱殷, 全向春, 裴元生, 等. 2 种不同生物接触氧化工艺性能差异的微生物生态研究 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(3): 922-931.
Qian Y, Quan X C, Pei Y S, *et al.* Microbial ecology analysis of the biofilm from two biological contact oxidation processes with different performance [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(3): 922-931.
- [26] 朱晨, 吴昌永, 周岳溪, 等. 微好氧水解酸化在石化废水预处理中的应用研究 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(10): 3738-3742.
Zhu C, Wu C Y, Zhou Y X, *et al.* Application of micro-aerobic hydrolysis acidification in the pretreatment of petrochemical wastewater [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(10): 3738-3742.
- [27] Józwiakowski K, Marzec M, Fiedurek J, *et al.* Application of H₂O₂ to optimize ammonium removal from domestic wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, **173**: 357-363.
- [28] Tang G M, Jia Z H, Yu X M, *et al.* New advanced treatment of biologically treated effluents from traditional Chinese medicine wastewater using the coupling process of O₃/H₂O₂-BAF [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, **56**: 167-173.
- [29] Lin C C, Lee L T. Degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using UV/oxidant process [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, **21**: 569-574.
- [30] Bae W, Won H, Hwang B, *et al.* Characterization of refractory matters in dyeing wastewater during a full-scale Fenton process following pure-oxygen activated sludge treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **287**: 421-428.
- [31] Dai R B, Chen X G, Luo Y, *et al.* Inhibitory effect and mechanism of azo dyes on anaerobic methanogenic wastewater treatment: can redox mediator remediate the inhibition? [J]. *Water Research*, 2016, **104**: 408-417.
- [32] Holkar C R, Jadhav A J, Pinjari D V, *et al.* A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, **182**: 351-366.
- [33] 刘娜, 谢学辉, 杨波, 等. 生物强化水解酸化过程前后微生物群落结构变化 [J]. *环境工程学报*, 2016, **10**(6): 2769-2774.
Liu N, Xie X H, Yang B, *et al.* Changes of microbial community in hydrolysis acidification processes before and after bioaugmentation [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, **10**(6): 2769-2774.
- [34] Yang Q X, Wang J, Wang H T, *et al.* Evolution of the microbial community in a full-scale printing and dyeing wastewater treatment system [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **117**: 155-163.
- [35] Forss J, Pinhassi J, Lindh M, *et al.* Microbial diversity in a continuous system based on rice husks for biodegradation of the azo dyes Reactive Red 2 and Reactive Black 5 [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **130**: 681-688.