

水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201712056 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

唐嘉丽, 岳秀, 于广平, 等. 双氧水协同生化法处理实际印染废水 [J]. 环境工程学报, 2018, 12(7): 1942-1950.

TANG Jiali, YUE Xiu, YU Guangping, et al. Treatment of real printing and dyeing wastewater by a H₂O₂-assisted biochemical method [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(7): 1942-1950.

双氧水协同生化法处理实际印染废水

唐嘉丽, 岳秀*, 于广平, 刘坚

广州中国科学院沈阳自动化研究所分所, 广州 511458

第一作者: 唐嘉丽 (1984—), 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 污水处理技术。E-mail: tangjiali@gz.sia.cn

* 通信作者, E-mail: yuexiu_1982@163.com

摘要 研究了双氧水协同水解酸化-接触氧化系统对实际印染废水的处理效果, 并与完全生化处理系统进行对比。将 100.0 mL 经稀释的浓度为 3 mL·L⁻¹ 的双氧水溶液, 用蠕动泵以 1.67 mL·min⁻¹ 的速度投加至正常运行的水解酸化体系底部, 投加频率 1 次·d⁻¹。结果表明, 水解酸化体系对 COD 的去除率为 23%~46%, 氨氮去除率在 -93%~+8.5% 之间波动, 出水色度为 125~150 倍; 而接触氧化体系 COD 去除率提高至 39%~59%, 氨氮去除率接近 100%, 出水色度为 100~125 倍。采用 16S rDNA 宏基因组高通量测序技术, 对比分析了双氧水协同生化处理系统和完全生化处理系统内的微生物菌群结构差异, 发现双氧水可洗脱水解酸化污泥中的部分厌氧菌, 促进优势菌门 *Proteobacteria* (变形菌) 和 *Bacteroidetes* (拟杆菌) 的富集, 有助于脱色, 并有助于洗脱接触氧化体系中的部分非优势菌, 刺激 *Nitrospirae* (硝化螺旋菌) 的生长, 促进脱氮作用。

关键词 双氧水; 水解酸化; 接触氧化; 实际印染废水; 微生物菌群结构

纺织印染行业是重要的民生产业, 但同时又是典型的重污染行业, 其主要污染物为印染废水, 其中包含大量难降解的有机物、染料、助剂、表面活性剂、碱、有机卤化物 (AOX) 等, 可生化性差^[1-2], 并且近年来随着纺织印染行业的技术创新, 新型合成染料和助剂被大量应用, 从而使得印染废水水质更加复杂, 处理难度也进一步加大, 传统单一的生化法很难适应当前需要^[3-4]。物化法可以快速高效降解多种生化法难以降解的污染物, 但其相对高昂的处理成本降低了其单独应用的可行性, 而将物化法与生化法进行恰当的工艺组合是目前印染废水处理技术研究和应用的热点之一^[5-8]。

双氧水是一种常用的高级氧化剂, 一般情况下对微生物活性有破坏作用^[9], 通常是将其与铁盐等催化剂组合, 作为单独的物化处理单元, 被广泛应用于包括芬顿、光助芬顿、电芬顿以及 UV/H₂O₂ 等工艺在内的高级氧化法处理印染废水的研究中, 均取得了良好的效果^[10-13]。

本实验采用了不同于以往的尝试, 研究双氧水协同生化法的工艺对印染废水的处理效果, 前期工作已证明在严格控制双氧水投加浓度和投加速度等参数的条件下, 该工艺可以有效强化模拟印染废水中主要污染物 (COD, 氨氮, 色度) 的处理效果^[14], 且从微观层面研究了协同体系的微生物群落结构特征。微生物是生化反应的主体, 其中的优势菌群在生化系统运行的不同阶段均起到重要的作用, 因此对生化系统中微生物菌群特征的评估也显得尤为必要^[15-16]。此前研究^[17-18]表明, 微生物菌群结构和多样性取决于生化处理系统中多种因素的驱动作用, 相应地, 微生物群落结构和多样性的变化也会影响生化反应器的性能, 但目前针对物化法和生化法组合工艺的研究中, 深入分析物化药剂的投加对于微生物菌群结构直接影响的报道还较少。

收稿日期: 2017-12-11; 录用日期: 2018-04-04

基金项目: 广东省科技计划项目 (2016B090918036); 广州市科技计划项目 (201707010428)

本实验在前期工作的基础上, 考察双氧水协同生化法对实际印染废水的处理效果, 并比较了双氧水协同生化处理体系与完全生化处理体系的微生物菌群结构差异, 以为双氧水协同生化法的实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验废水水质及接种污泥

本实验前期污泥培养及驯化所用的废水有2种, 培养初期先采用模拟印染废水, 之后再逐步替换成实际废水。其中模拟废水主要成分为聚乙烯醇、葡萄糖、淀粉、碳酸铵、磷酸二氢钾、染料活性黑5, 主要水质参数为: COD $800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氨氮 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 色度约400倍, pH 8.5。

所用的实际印染废水取自广州市某针织印染企业调节池。该废水成分复杂, 其中含有多种纤维杂质、碱、染料及助剂等, 综合水质如下: COD $400\sim 700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氨氮 $5\sim 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 色度300倍左右, pH 8.0~9.0, 水温约 45°C , 本实验进水前先冷却至常温。

所用双氧水为市售质量浓度为30%的双氧水溶液, 使用前先稀释至合适浓度。本实验室中投加的双氧水浓度参考前期研究工作^[14]确定为 $3 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

接种污泥取自广州市某市政污水处理厂二沉池剩余污泥, 先静置2h浓缩, 取下层浓缩污泥空曝3d, 消耗掉污泥中残余有机物, 之后将污泥浓度调节至约 $10\,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 备用。

1.2 实验装置

本研究在2套结构相同的装置(分别命名为2#系统和3#系统)中对照完成, 单套系统的结构如图1所示。主体包括蓄水槽、水解酸化反应器(A段)、接触氧化反应器(O段)、曝气系统、进出水蠕动泵。其中2个圆柱形反应器为有机玻璃材质, 内径均为10cm, 高度380cm, 有效容积为3L, 外层包裹2.5cm厚水浴保温层, 每个反应器中均悬挂相同数量的组合填料作为污泥载体。

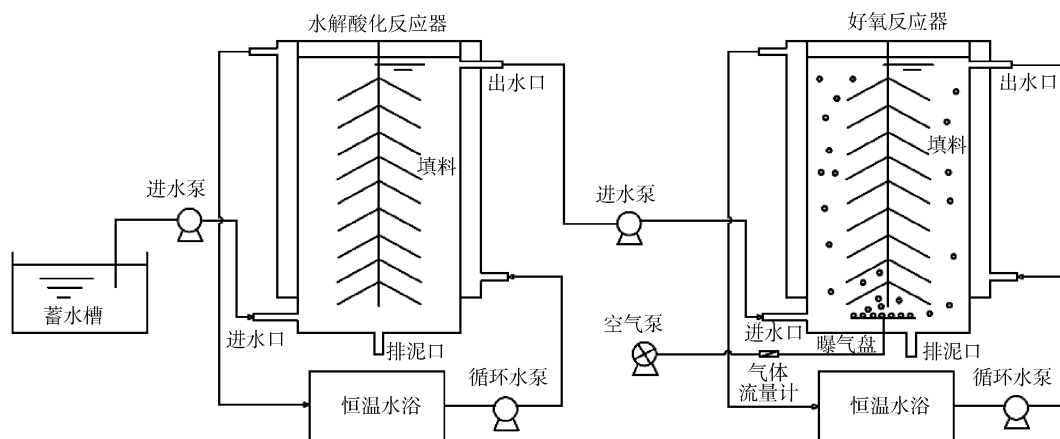


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

1.3 实验方法与流程

1.3.1 污泥培养与驯化步骤

1) 制备4串相同的组合填料, 分别固定在2#系统的水解酸化反应器(2-A体系), 2#系统的接触氧化反应器(2-O体系)以及3#系统的水解酸化反应器(3-A体系)和3#系统的接触氧化反应器(3-O体系)中, 然后将1.1中准备好的浓缩污泥搅拌均匀, 依次倒入4个反应器中, 每个反应器内初始污泥量均为3L。

2) 同步启动2#系统和3#系统, 连续进入模拟印染废水, 每个反应器的停留时间均设定为12h,

体系温度均控制在 30 °C, 处理量均为 6 L·d⁻¹, 2-O 和 3-O 体系的 DO 均控制在 5.5~6.0 mg·L⁻¹ 之间。经为期 4 个月运行后, 2 套系统出水都达到基本稳定的状态。

3) 保证进水流量不变, 采用阶梯式增加实际废水体积并减少模拟废水体积的方式, 在 3 个月内将 2 套系统的进水由 100% 模拟废水逐步调整为 100% 实际废水, 中间调整期具体水质比例变化如下: 10% 实际废水与 90% 模拟废水混合 → 30% 实际废水与 70% 模拟废水混合 → 50% 实际废水与 50% 模拟废水混合 → 80% 实际废水与 20% 模拟废水混合。每种水质条件运行时间为 15 d 左右, 以上所有调整在 2 套系统中始终保持同步进行。

以上步骤仅为污泥培养与驯化环节, 水质数据不作为本实验分析内容。

1.3.2 双氧水协同生化处理实际印染废水的实验研究

阶段 I (第 1~50 天): 将 2 套系统进水调整为 100% 实际印染废水后, 为稳定进水条件, 第 11 天开始用浓硫酸将 2 套系统进水 pH 均调节至 6.0~6.5 之间, 运行 50 d 之后 2 套系统出水水质基本稳定。

阶段 II (第 51~84 天): 从第 51 天开始进行双氧水协同生化处理实际印染废水的实验。为更直观地比较双氧水协同的效果, 将 2[#] 系统定为空白对照组 (即不加双氧水, 维持阶段 I 的各项运行条件不变), 仅向 3-A 体系定时定量投加双氧水。

本实验中的双氧水投加量和投加频率确定如下: 浓度为 3 mL·L⁻¹ 的双氧水溶液 100.0 mL, 投加速度为 1.67 mL·min⁻¹, 投加频率 1 次·d⁻¹。投加过程中连续监测 3-A 的溶解氧 (DO) 浓度, 另外每天取样检测 2 套系统各工艺段进出水水质^[14]。

以上运行过程中 2 套系统的进水水质均完全相同。

1.4 取样及分析方法

每天取 2 套系统中各体系的进出水分析 (因 2 套系统进水水质完全相同, 所以进水只取一个样品), 具体水质指标和分析方法如表 1 所示。

1.5 基于 Illumina 平台的 16S rDNA 宏基因组测序

阶段 II 运行的过程中 (第 70 天), 在体系 2-A、2-O、3-A、3-O 内填料上各取 1 个污泥样品, 经浓缩和前处理后, 采用 16S rDNA 高通量测序法^[14], 分析各污泥样品中微生物菌群的种类分布情况。

2 结果与讨论

2.1 反应体系 pH 变化情况分析

pH 是废水生化处理的重要工艺参数, 常规水解酸化工艺适合的 pH 范围较宽, 一般在 6.5~7.5 之间^[19]。而对于印染废水生化处理体系, 当 pH 高于微生物等电点时, 碱性染料会对微生物的活性造成较强抑制^[20]。综合考虑以上影响, 并且为了稳定进水水质, 本实验经过探索实验后, 从第 11 天开始将进水 pH 调节为 6.0~6.5 之间, 各体系运行过程中进出水 pH 变化如图 2 所示, 在阶段 I 和阶段 II 运行期间, 2-A 体系和 3-A 体系出水 pH 均分布在 7.5~8.6 之间, 体系内部呈中性偏弱碱性环境, 2-O 和 3-O 体系出水相比水解酸化体系均略有升高, 为 7.6~8.7 之间。

表 1 水质指标及分析方法

Table 1 Water quality and analysis methods

水质指标	分析方法	仪器
COD	分光光度法	DR5 000 (HACH)
氨氮	分光光度法	DR5 000 (HACH)
pH	探头法	便携式 pH 计
色度	稀释倍数法	比色管

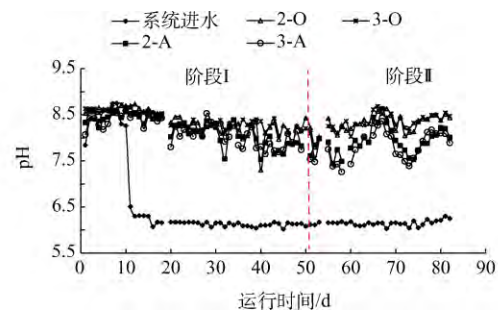


图 2 各反应体系 pH 变化

Fig. 2 pH change in each reaction system

2.2 反应体系中 COD 去除情况对比分析

如图 3 (a) 所示, 阶段 I 内 2 套系统出水 COD 变化趋势基本相同, 当阶段 II 开始 (第 51 天) 向 3-A 体系定时投加双氧水后, 3-A 体系出水 COD 从阶段 I 期间略低于 2-A 体系的状态转变为高于后者, 且高出幅度在 10~40 mg·L⁻¹ 之间, 而 3-O 体系出水 COD 和 2-O 体系出水 COD 仍然基本相同; 与之对应的图 3 (b) 中, 阶段 II 开始后 3-A 体系的 COD 去除率从阶段 I 期间略高于 2-A 体系的趋势转变为低于后者, 而 3-O 体系 COD 去除率则 >2-O 体系 COD 去除率。以上变化是由于 3-A 体系 pH 呈弱碱性, 而双氧水在碱性环境中不太稳定^[10,21], 会发生分解反应, 分解产物包括羟基自由基、过氧羟基自由基 (HO₂·)、氧气和水^[22]。其中羟基自由基可以非选择性地与废水中的大多数有机化合物通过氢键取代和碳碳单键的加成迅速发生反应^[23], 破坏其分子结构, 而产生的微量氧气则有助于水解酸化体系中兼性菌的繁殖和代谢, 促进水解过程^[24-25], 进一步提高废水的可生化性, 从而有利于后续好氧生化处理, 所以阶段 II 内 3-O 体系的 COD 去除率 >2-O 体系的 COD 去除率; 另外上述水解作用主要体现在促进污染物的形态转化, 而不是完全去除, 这可能是阶段 II 投加双氧水后 3-A 体系的 COD 去除率低于 2-A 体系的 COD 去除率的原因。此外, 对比阶段 II 2 套系统的最终 COD 总体去除率基本持平, 均在 60%~70% 之间波动, 因此, 后续还需要对体系 pH 及双氧水投加量等工艺参数进行优化, 进一步强化双氧水协同生化处理系统整体对 COD 的去除效果。

2.3 反应体系中氨氮去除情况对比分析

从图 4 (a) 可以看出, 在整个实验进行过程中, 实际印染废水进水氨氮浓度波动较大, 范围在 3.7~18.6 mg·L⁻¹ 之间, 图 4 (b) 中 2 套系统的水解酸化 (A) 体系出水氨氮浓度和去除率也一直随进水波动, 并且 2-A 体系与 3-A 体系氨氮去除率大部分情况下为负值。其中阶段 I 内, 2-A 体系出水氨氮去除率在 -60%~+36% 之间, 平均为 -11.3%, 3-A 体系氨氮去除率在 -35%~+38% 之间, 平均为 -5.8%; 主要是因为本实验所用的实际印染进水中含有大量有机氮 (比如偶氮染料, 含氮有机助剂尿素等), 这些有机氮需要先通过氨化

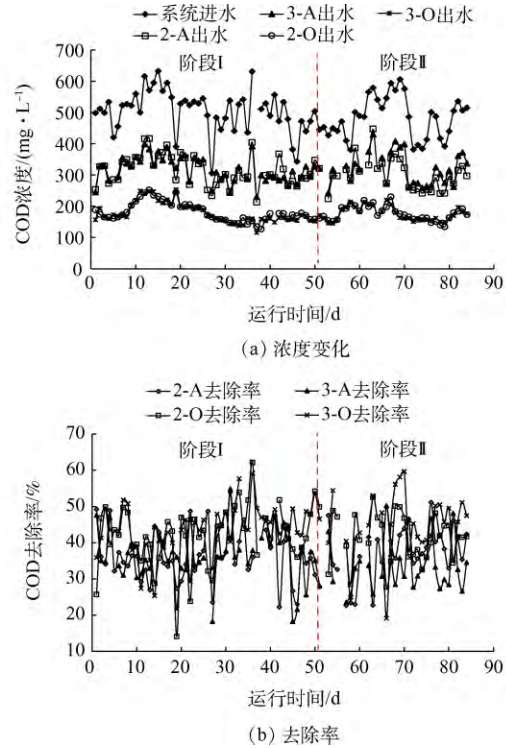


图 3 各反应体系中 COD 去除情况对比

Fig. 3 Comparison of COD removal in each reaction system

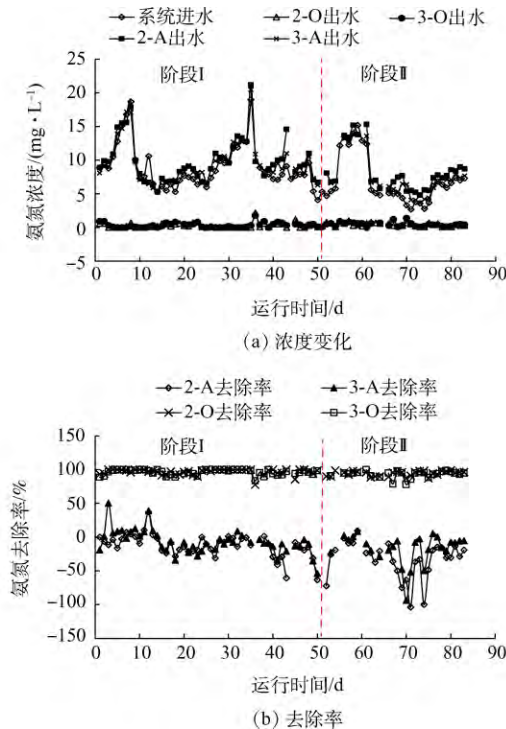


图 4 各反应体系氨氮去除情况

Fig. 4 Comparison of NH₄⁺-N removal in each reaction system

作用转化为自养微生物可以利用的氨氮^[26],从而使得水解酸化段出水中氨氮浓度升高,去除率为负值,良好的氨化反应是后续脱氮过程的前提和保证^[27];阶段 II 向 3-A 体系投加双氧水后,其氨氮去除率高于对照组 2-A 体系,其中前者在-93%~+8.5% 之间,平均为-18.4%,后者在-103%~+9.2% 之间,平均为-34%,减轻了后续接触氧化段的氨氮处理压力,这也印证了此前研究人员^[28]关于适量的双氧水可以增加污水中含氧量,从而提高氨氮去除效果的研究结论。另外 2 套系统的 2-O 和 3-O 体系在 2 个阶段内去除效果均较为稳定,且去除率都接近 100%,说明本实验组合工艺具有良好的抗氨氮冲击能力。

2.4 反应体系中色度去除情况对比分析

从阶段 I 第 11 天开始,用稀释倍数法定期测定(平均间隔 2 d 测定 1 次)各体系进出水色度,结果如图 5 所示。阶段 II 向 3-A 投加双氧水之后,3-A 体系出水色度相比 2-A 体系波动较大,基本在 125~150 倍之间,既有高出 2-A 色度的情况,也有低于 2-A 色度的情形,但 3-O 和 2-O 体系出水色度仍然保持基本相同,在 100~125 倍之间。

本实验中实际印染废水的色度由多种染料混合产生,且染料种类随生产工艺不同随时变化,主要为偶氮类染料,均属于芳香族化合物。

在生化处理体系中,芳香族化合物在厌氧和有氧的条件下都可以被生物降解脱色,其中偶氮染料的生物脱色主要在厌氧条件下进行,其分解需要 2 步^[29]:第 1 步是在厌氧条件下发色基团偶氮键获得电子,被裂解成无色的中间代谢产物(如苯胺等),第 2 步是在有氧条件下中间代谢产物被进一步降解;因此,当进水中偶氮染料占比较大时,将双氧水加入水解酸化体系后,其分解产物之一——羟基自由基的强氧化作用可以促进偶氮染料的化学降解,但另一产物——氧气也可能和发色基团争夺电子,从而阻碍微生物对偶氮键的裂解过程^[29-30]。所以后续还需要对体系的 pH 以及双氧水的投加量等参数进行进一步的优化,以期将双氧水分解的各种产物控制在合适的范围,进一步提高协同体系对色度的去除效果。

2.5 反应体系内微生物菌群的宏基因组 16S rDNA 测序对比分析

为了更深入地分析双氧水投加对完全生化处理系统的影响,本实验在阶段 II 运行期间(第 70 天),分别取双氧水协同生化体系(3-A, 3-O)以及完全生化处理对照体系(2-A, 2-O)的污泥样品,采用宏基因组 16S rDNA 测序法,对这些样品进行微生物聚类与多样性分析,并对各样品中的微生物具体种类进行了鉴定和解析。

2.5.1 各体系内微生物聚类与 Alpha 多样性对比分析

稀释曲线通常与覆盖度指数结合使用来评价测序量是否足以覆盖所有类群,其中稀释曲线还可以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就可以认为测序深度已经基本覆盖到样品中所有的物种。而覆盖度指数的数值越大,则表明样本中序列没有被测出的概率越低,本次测序代表样本真实性的程度越高。结合图 6 中的稀释曲线和表 2 中的各样品覆盖

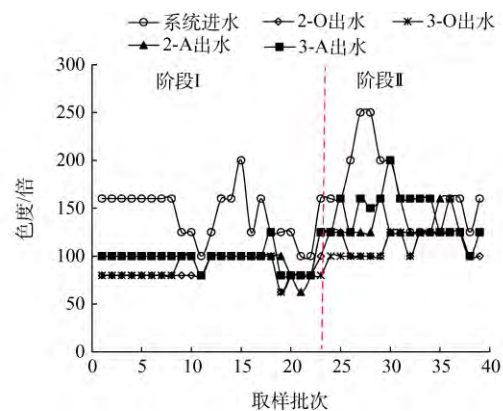


图 5 各反应体系色度去除情况对比

Fig. 5 Comparison of color removal in each reaction system

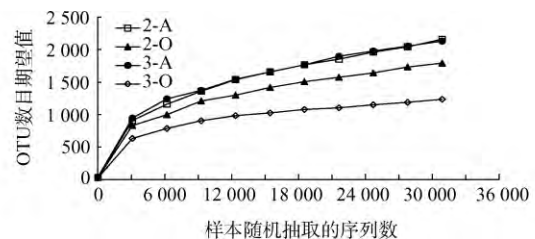


图 6 各污泥样本测序稀释曲线

Fig. 6 Rarefaction curves of sludge samples sequencing

度指数可知, 本次测序对本实验各污泥样品中微生物种类的覆盖度均较高, 可以反映各样品中物种分布的真实情况。

表2 各反应体系中微生物种群多样性指数

Table 2 Diversity index of bacterial communities in each reaction system

反应体系	可操作分类单元总数/个	Chao1 指数	Shannon 指数	Simpson 指数	总条带数	覆盖度指数
2-A	1 565	2 160.56	7.71	0.985	43 302	0.984
2-O	1 579	1 791.42	7.24	0.982	65 672	0.986
3-A	1 683	2 129.43	7.79	0.986	52 056	0.983
3-O	963	1 234.8	6.71	0.974	36 146	0.991

而表2中的可操作分类单元数目(OTU)为微生物聚类分析指标, 每一个OTU通常被视为一个微生物物种, 体系中OTU数值越大, 表明微生物物种越丰富; 而Chao1指数、Shannon指数和Simpson指数均为微生物 α 多样性的常用度量指标, Chao1值越大, 代表样品中物种总数越多; Shannon值和Simpson值越大, 表明样品的物种多样性越高。比较本实验中各样品的OTU数目及 α 多样性指数, 可以看出投加双氧水的3-A体系和未投加双氧水的2-A体系中微生物的物种总数基本相同, 但后续2套接触氧化体系中微生物种类多样性差异显著, 其中3-O体系物种多样性远小于2-O体系, 说明3-O体系内的微生物种类趋于集中。

2.5.2 反应体系内微生物菌群结构对比分析

本实验中所有污泥样品的微生物在门水平(丰度>1%)的种类分布情况如图7所示。对比可以发现, 双氧水的投加对于生化处理体系的微生物种群类型和丰度都有显著影响。其中投加双氧水的3-A体系污泥样品共检出46个菌门, 其中的绝对优势菌门为*Proteobacteria*(变形菌)和*Bacteroidetes*(拟杆菌), 这也与LI等^[31]之前对印染废水处理体系中微生物优势菌群的分析结果类似。并且3-A体系中2个优势菌门的丰度分别为36%和18.6%, 均高于对照组未投加双氧水的2-A体系中相同优势菌门的丰度值。而3-O体系污泥样品则共检出33个菌门, 相比3-A体系菌群类别大幅减少, 其中丰度大于1%的菌门所占比例高达94.8%。从具体种类来看, 数量最多的依然是*Proteobacteria*(变形菌), 但其丰度相比对照组2-O体系中*Proteobacteria*的丰度低近10%; 此外3-O体系中位居第2的则是比例高达15%的*Nitrospirae*(硝化螺旋菌), 其相对丰度是对照组2-O体系中*Nitrospirae*丰度的3倍。

以上结果表明, 双氧水的投加可以直接影响水解酸化体系中微生物的菌群数量, 洗脱部分厌氧菌, 促进优势菌门*Proteobacteria*(变形菌)和*Bacteroidetes*(拟杆菌)的富集, 有研究^[32]报道拟杆菌和厚壁菌广泛存在于染料废水的处理体系中, 对于染料脱色有一定强化作用。此外双氧水加入对后续的接触氧化体系中微生物菌群种类和数量均有影响, 不仅有助于洗脱接触氧化体系中的部分非优势菌, 且可以刺激*Nitrospirae*(硝化螺旋菌)的生长, *Nitrospirae*是一类革兰氏阴性细菌, 为重要的亚硝酸盐氧化菌, 其中的*Nitrospira*(硝化螺旋菌属)为硝化细菌, 可将亚硝酸盐氧化成硝酸盐^[33], 从而促进脱氮。

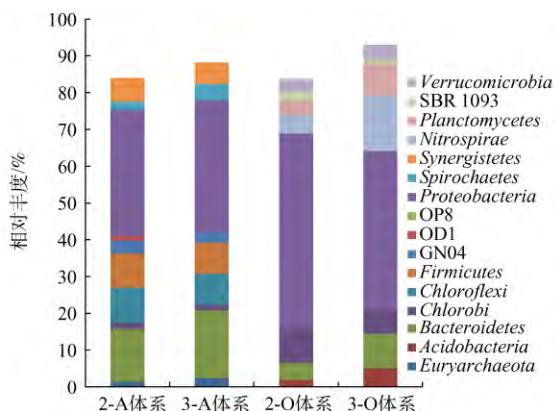


图7 反应体系内微生物菌群组成对比(门水平)

Fig. 7 Classification of microbial communities in each system (at a phylum level)

3 结论

1) 将适量双氧水定期投加至水解酸化体系中, 可直接影响水解酸化-接触氧化处理中各体系对实际印染废水的处理效果, 但主要污染物 (COD、氨氮、色度) 的总体去除率与完全生化系统基本持平。

2) 投加双氧水后, 水解酸化体系对 COD 的去除率为 23%~46%, 氨氮去除率在-93%~+8.5% 之间波动, 出水色度为 125~150 倍; 而接触氧化体系 COD 去除率提高至 39%~59% 之间, 氨氮去除率接近 100%, 出水色度为 100~125 倍。

3) 双氧水的投加可以直接影响水解酸化体系中微生物的菌群数量, 洗脱部分厌氧菌, 促进优势菌门 *Proteobacteria* (变形菌) 和 *Bacteroidetes* (拟杆菌) 的富集, 并对后续的接触氧化体系中微生物菌群种类和数量均有显著影响, 不仅有助于洗脱接触氧化体系中的部分非优势菌, 且可以刺激 *Nitrospirae* (硝化螺旋菌) 的生长, 促进脱氮。

4) 后续还需要对体系 pH 以及双氧水投加量等工艺参数进行进一步优化, 以期将双氧水的各项分解产物控制在合适的范围, 提高协同体系对污染物的去除效果。

参 考 文 献

- [1] SEN S, DEMIRER G N. Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor[J]. Water Research, 2003,37:1868-1878. DOI:10.1016/S0043-1354(02)00577-8.
- [2] 李超, 尹儿琴, 唐思远, 等. UASB-A/O 耦合工艺处理高含氮印染废水中试 [J]. 环境科学研究, 2014, 27(7): 734-741.
- [3] 陈红, 李响, 薛罡, 等. 当前印染废水治理中的关键问题 [J]. 工业水处理, 2015, 35(10): 16-19.
- [4] 梁波, 徐金球, 关杰, 等. 生物法处理印染废水的研究进展 [J]. 化工环保, 2015, 35(3): 259-266.
- [5] HE Y Z, WANG X J, XU J L, et al. Application of integrated ozone biological aerated filters and membrane filtration in water reuse of textile effluents[J]. Bioresource Technology, 2013, 133: 150-157. DOI:10.1016/j.biortech.2013.01.074.
- [6] GANZENKO O, HUGUENOT D, VAN HULLEBUSCH E D. Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: A review of the combined approaches[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(14): 8493-8524. DOI:10.1007/s11356-014-2770-6.
- [7] OLLER I, MALATO S, SÁNCHEZ-PÉREZ J A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination: A review[J]. Science of the Total Environment, 2011, 409: 4141-4166. DOI:10.1016/j.scitotenv.2010.08.061.
- [8] XIAO X F, SUN Y J, SUN W Q. Advanced treatment of actual textile dye wastewater by Fenton-flocculation process[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2017, 95(7): 1245-1252. DOI:10.1002/cjce.22752.
- [9] 贾瑞来, 刘吉宝, 魏源送, 等. 残留过氧化氢对微波-过氧化氢-碱预处理后污泥水解酸化的影响 [J]. 环境科学, 2015, 36(10): 3801-3808.
- [10] SHARMA S, KAPOOR S, CHRISTIAN R A. Effect of Fenton process on treatment of simulated textile wastewater: Optimization using response surface methodology[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2017, 14: 1665-1678. DOI:10.1007/s13762-017-1253-y.
- [11] ZHANG Y, RONG W, FU Y B, et al. Photocatalytic degradation of poly (vinyl alcohol) on Pt /TiO₂ with Fenton reagent[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2011, 19(4): 966-970. DOI:10.1007/s10924-011-0350-0.
- [12] CHOU W L, CHEN L S, WANG C T. Electro-Fenton removal of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using an activated carbon fiber cathode[J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2012, 21(12): 3735-3742.

- [13] HAMAD D, DHIB R, MEHRVAR M. Photochemical degradation of aqueous polyvinyl alcohol in a continuous UV/H₂O₂ process: Experimental and statistical analysis[J]. *Journal of Polymers and the Environment*,2016,24:72-83. DOI:10.1007/s10924-016-0750-2.
- [14] 岳秀, 唐嘉丽, 于广平, 等. 双氧水协同生化法强化处理印染废水 [J]. *环境科学*,2017,38(9):3769-3780. DOI:10.13227/j.hjkk.201702046.
- [15] XIE X H, LIU N, YANG B, et al. Comparison of microbial community in hydrolysis acidification reactor depending on different structure dyes by Illumina MiSeq sequencing[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*,2016,111:14-21. DOI:10.1016/j.ibiod.2016.04.004.
- [16] 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. DOI:10.1016/j.biortech.2012.04.059.
- [17] ZHANG Y, WANG X, HU M, et al. Effect of hydraulic retention time (HRT) on the biodegradation of trichloroethylene wastewater and anaerobic bacterial community in the UASB reactor[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*,2015,99:1977-1987. DOI:10.1007/s00253-014-6096-6.
- [18] WANG Y, ZHU K, ZHENG Y, et al. The effect of recycling flux on the performance and microbial community composition of a biofilm hydrolytic-aerobic recycling process treating anthraquinone reactive dyes[J]. *Molecules*,2011,16:9838-9849. DOI:10.3390/molecules16129838.
- [19] 王凯军, 贾立敏. 城市污水生物处理新技术开发与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社,2001:69-70.
- [20] 范荣亮, 谢悦波, 宗绪成, 等. 印染废水生物处理工艺的影响因子探讨 [J]. *工业水处理*,2010,30(9):39-42.
- [21] BAHMANIP, MALEKI A, GHARAMANI E. Decolorization of the dye reactive black 5 using Fenton oxidation[J]. *African Journal of Biotechnology*,2013,12(26):4115-4122. DOI:10.5897/AJB12.1226.
- [22] 许志忠, 李晓春. 过氧化氢分解影响因素分析 [J]. *染整技术*,2006,28(1):33-38.
- [23] PLGNATELLO J J. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide[J]. *Environmental Science & Technology*,1992,26:944-951. DOI:10.1021/es00029a012.
- [24] ZHU M, LV F, HAO L P, et al. Regulating the hydrolysis of organic wastes by micro aeration and effluent recirculation[J]. *Waste Management*,2009,29(7):2042-2050. DOI:10.1016/j.wasman.2008.12.023.
- [25] 张原洁, 苏本生, 徐红岩, 等. 微氧技术在废水生物处理中的应用研究进展 [J]. *工业水处理*,2017,37(3):15-20.
- [26] KATIPOGLU-YAZAN T, COKGOR E U, INSEL G, et al. Is ammonification the rate limiting step for nitrification kinetics?[J]. *Bioresource Technology*,2012,114:117-125. DOI:10.1016/j.biortech.2012.03.017.
- [27] SUHRA K I, PEDERSEN P B, ARVINB E. End-of-pipe denitrification using RAS effluent waste streams: Effect of C/N-ratio and hydraulic retention time[J]. *Aquacultural Engineering*,2013,53:57-64. DOI:10.1016/j.aquaeng.2012.11.005.
- [28] JÓŹWIAKOWSKI K, MARZEC M, FIEDUREK J. Application of H₂O₂ to optimize ammonium removal from domestic wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*,2017,173:357-363. DOI:10.1016/j.seppur.2016.08.047.
- [29] DOS-SANTOS A B, CERVANTES F J, VAN LIER J B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology[J]. *Bioresource Technology*,2007,98:2369-2385. DOI:10.1016/j.biortech.2006.11.013.
- [30] IMRAN M, CROWLEY D E, KHALID A, et al. Microbial biotechnology for decolorization of textile wastewaters[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*,2015,14:73-92. DOI:10.1007/s11157-014-9344-4.
- [31] LI C, REN H, YIN E, et al. Pilot-scale study on nitrogen and aromatic compounds removal in printing and dyeing wastewater by reinforced hydrolysis-denitrification coupling process and its microbial community analysis[J]. *Environmental Science and Pollution Research*,2015,22(12):9483-9493. DOI:10.1007/s11356-015-4124-4.
- [32] 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. DOI:10.12030/j.cjee.201509257.

[33] 邢金良, 张岩, 陈昌明, 等. CEM-UF 组合膜-硝化/反硝化系统处理低 C/N 废水及种群结构分析 [EB/OL]. [2017-12-01]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1895.X.20170927.1726.043.html>.

(本文责任编辑: 郑晓梅)

Treatment of real printing and dyeing wastewater by a H₂O₂-assisted biochemical method

TANG Jiali, YUE Xiu *, YU Guangping, LIU Jian

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

Abstract In this experiment, the H₂O₂-assisted biochemical (hydrolytic acidification/ biological contact oxidation, A/O) treatment on real printing and dyeing wastewater was investigated, compared with a single biochemical treatment system (A/O). The H₂O₂ solution (3 mL·L⁻¹) of 100.0 mL was added into the bottom of the reactor A by a peristaltic pump with a flow velocity of 1.67 mL·min⁻¹ once per day. The results showed that the removal efficiencies of COD, NH₄⁺-N after reactor A were varied from 23% to 46%, and -93% to +8.5%, respectively, and the effluent color after reactor A removal was increased by 125 to 150 times. The COD, NH₄⁺-N removal efficiencies after reactor O were improved up to around 39%~59%, 100%, respectively, and the effluent color removal after reactor O was increased by 100 to 125 times. In addition, the microbial communities of reactors A and O were analyzed by a 16S rDNA metagenomic high-throughput sequencing technique, respectively. The results showed that the H₂O₂ not only improved the phyla *Proteobacteria* and *Bacteroidetes* enrichments, which increased the color removal efficiency, but also stimulate the phylum *Nitrospirae*, which contributed to the nitrogen removal efficiency.

Key words H₂O₂; hydrolytic acidification; biological contact oxidation; real printing and dyeing wastewater; microbial community structure