



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201912118

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

周圆, 李怀波, 郑凯凯, 等. 新型组合工艺处理印染废水中试效能及微生物菌群分析[J]. 环境工程学报, 2020, 14(11): 3030-3041.

ZHOU Yuan, LI Huaibo, ZHENG Kaikai, et al. Pilot test performance and microflora analysis of a new combined process treating printing and dyeing wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(11): 3030-3041.

## 新型组合工艺处理印染废水中试效能及微生物菌群分析

周圆<sup>1</sup>, 李怀波<sup>1</sup>, 郑凯凯<sup>1</sup>, 吕金泽<sup>1,2,3</sup>, 李激<sup>1,2,3,\*</sup>

1. 江南大学环境与土木工程学院, 无锡 214122

2. 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 无锡 214122

3. 江苏省高校水处理技术与材料协同创新中心, 苏州 215009

第一作者: 周圆(1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制与资源化。E-mail: [zhouyuan8995@126.com](mailto:zhouyuan8995@126.com)

\*通信作者: 李激(1970—), 女, 博士, 教授。研究方向: 水污染控制与资源化。E-mail: [lijie@jiangnan.edu.cn](mailto:lijie@jiangnan.edu.cn)

**摘要** 以江苏省印染行业废水处理厂提标为基础, 构建了生物吸附-MBBR-硫自养反硝化-活性焦滤池为主体工艺的印染废水处理中试系统, 优化系统运行参数, 考察该系统对污染物去除效果及微生物菌群特征, 并核算其运行成本。中试运行结果表明, 在生物吸附池(HRT为1.2 h, DO为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )和MBBR池(HRT为12 h, DO为 $7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )的条件下, 系统达到最优处理效能, 出水COD、TN、TP和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 分别稳定低于30、5、0.3和 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 使用3D-EEM、FT-IR和GC-MS等方法, 分析了该印染废水在处理过程中污染物的去除及迁移转化规律。可以看出, 出水中主要存在酪氨酸/色氨酸类物质, 大部分蛋白质与腐殖酸类物质被去除; 各单元出水中存在不饱和双键类和芳香类化合物, 典型官能团以C—OH、C=O和C—O—C为主; 出水中主要成分为2,4-二叔丁基酚和N-甲基三氟乙酰胺。同时对中试系统各生物单元进行微生物菌群结构分析, 发现生物吸附段微生物种类较为丰富, MBBR生物膜中*Nitrospira*菌属的相对丰度上升明显, 硫自养池中*Proteobacteria*菌门为绝对优势菌门。经核算, 中试系统的处理成本约为 $1.83\text{ 元}\cdot\text{m}^{-3}$ , 显著低于实际污水处理厂的运行成本( $2.50\text{ 元}\cdot\text{m}^{-3}$ )。该方法可为印染废水处理效能与菌群多样性关系的研究及其工程化应用提供参考。

**关键词** 印染废水; 中试; MBBR; 微生物菌群

随着染料工业的快速发展和新型助剂的不断使用, 导致印染废水变得越来越难处理<sup>[1]</sup>。2018年, 江苏省颁布《太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要污染物排放限制》(DB 32/3218-2018), 新标准对染整行业废水提出了更加严格的排放要求。新标准明确规定了太湖流域的一、二级保护区内印染废水处理厂出水COD、TN、TP和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度应分别低于40、10、0.3和 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 并将在2021年1月起实施。

有研究<sup>[2]</sup>表明, AB法的A段可以通过微生物的快速吸附作用来实现对印染废水中颗粒态有机

收稿日期: 2019-12-19; 录用日期: 2020-03-01

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07202001-004)

物的高效去除，其具有较强的抗冲击负荷能力。好氧 MBBR 系统的生物膜载体使其具有高生物量和丰富的生物种类，可提高活性污泥法对污染物的降解能力，特别在降解某些难降解污染物(如双氯芬酸)方面比活性污泥能力更强<sup>[3]</sup>。混凝沉淀池可通过投加混凝剂和絮凝剂来实现强化去除 TP 和 COD 的目的。硫自养脱氮滤池可利用脱氮硫杆菌将硝酸盐氮还原为氮气<sup>[4]</sup>。活性焦滤池作为深度处理工艺可以有效地吸附大多数高分子有机物，进一步去除印染废水的色度和气味，以保证符合更高标准的排放要求<sup>[5]</sup>。

本研究针对印染废水进水 COD 高、难生物降解、色度高、有机组分复杂等特点，结合企业提标改造的实际需求，在前期小试实验结果的基础上，搭建了以生物吸附-MBBR-硫自养反硝化-活性焦滤池为主体工艺的印染废水处理中试系统，启动并优化了中试运行的参数，以达到较好的污染物去除效果；考察了各工艺单元对污染物的去除效果及对有机物的去除特性，并通过分析不同运行参数下微生物菌群结构，利用高通量测序技术对接种污泥、生物吸附段和 MBBR 生物膜中的微生物群落进行了解析，探究了印染废水处理效能与菌群结构的关系，分析了该工艺的经济可行性，为其工程化应用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验用水

实验中使用的印染废水来自某印染园区污水处理厂初沉池出水，该厂废水处理量为  $6 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ ，进水水质指标如表 1 所示。

表 1 进水主要水质指标的检测结果  
Table 1 Test results of main water quality indicators  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

实测数值与均值	COD	TN	TP	$\text{NH}_3\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	SS
实测数值	482~902	20.5~30.8	2.3~4.2	11.9~20.6	6.8~11.3	263~815
均值	653	23.9	3.3	15.4	8.6	403

### 1.2 中试装置

实验装置工艺流程及中试装置见图 1 和图 2。中试反应器的材质为碳钢，设计参数见表 2。生物吸附池设计参数：HRT 为 1 h、SRT 为 2 d、DO 为  $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、MLSS 控制在  $7\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。MBBR 池设计参数：SRT 为 20 d、DO 为  $7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、MLSS 维持在  $5\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。硫自养脱氮滤池 HRT 为 0.5 h，片状硫磺填料购自于郑州凯盈化工有限公司。活性焦柱的 HRT 为 0.5 h，各单元进水方式均为下进上出。

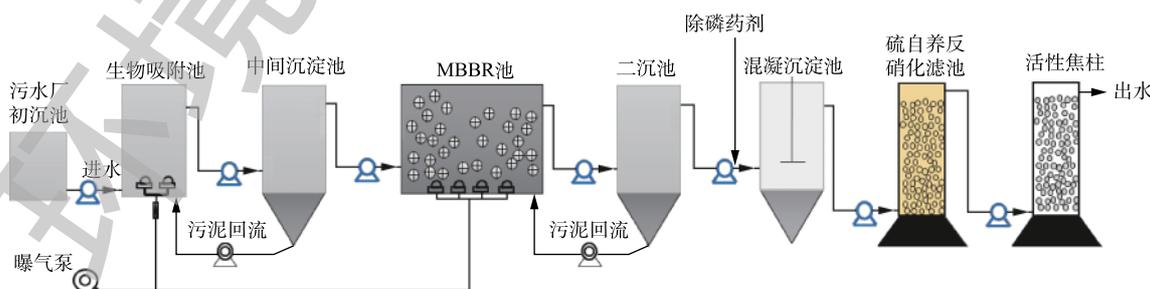


图 1 组合工艺流程图

Fig. 1 Flow diagram of combined processes

### 1.3 实验运行阶段

实验运行主要分为3个阶段：第1阶段(1~20 d)为启动阶段；第2阶段(20~80 d)为参数优化阶段，通过优化HRT、DO及加药条件，得到组合工艺的最佳污染物性能；第3阶段(80~100 d)为稳定阶段，在最优参数下运行中试系统，验证系统处理效果的稳定性。同时为研究该高效低耗组合工艺的微生物菌群特



图2 中试装置图

Fig. 2 Diagram of pilot test device

表2 中试装置设计参数

Table 2 Design parameters of pilot test device

功能单元	设计停留时间/h	实际池容/m <sup>3</sup>	长(或直径)/m	宽/m	高/m	池形
生物吸附池	1	9.8	1.5	1.5	4.35	矩形
中间沉淀池	1.5	10.5	2.8	—	4.35	圆柱形
MBBR池	10	70	2.3	2.3	4.35	矩形
二沉池	2.5	17.5	3.2	—	4.35	圆柱形
混凝沉淀池	0.8	5.6	2.3	1.8	4.35	矩形
硫自养反硝化滤池	0.5	0.6	3.2	—	2	圆柱形
活性焦吸附池	0.5	0.6	3.2	—	2	圆柱形

征，每天监测进出水常规污染物指标，周期性采集各生物池污泥样本，进行污泥菌群结构测试。中试系统各阶段运行参数见表3。

表3 中试系统各阶段运行参数

Table 3 Operational conditions of combined process

运行阶段	运行时间/d	生物吸附池		MBBR池		硫自养反硝化滤池HRT/h	活性焦柱HRT/h
		DO/(mg·L <sup>-1</sup> )	HRT/h	DO/(mg·L <sup>-1</sup> )	HRT/h		
启动阶段	0~6	0.3	1	5	10	—	—
	7~17	0.3	1	5	10	2	2
	18~20	0.3	1	5	10	0.5	0.5
参数优化阶段	21~27	0.3	1	5	10	0.5	0.5
	28~35	0.3	1.2	5	12	0.5	0.5
	36~47	0.3	1.5	5	15	0.5	0.5
	48~51	0.3	1.2	5	12	0.5	0.5
	51~56	0.6	1.2	5	12	1	1
	57~60	1	1.2	5	12	2	2
	60~67	1	1.2	3	10	4	2
	67~73	1	1.2	5	10	4	2
73~79	1	1.2	7	10	4	2	
稳定阶段	80~100	1	1.2	7	12	1	1

### 1.4 常规指标检测方法

COD、NH<sub>3</sub>-N、TN、TP等指标采用文献中的方法<sup>[6]</sup>测定。

### 1.5 三维荧光分析

将待测样品置于岛津总有机碳分析仪上, 检测总有机碳含量, 用去离子水稀释, 直到总有机碳浓度低于  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 采用日立 F7000 荧光分光光度计进行三维荧光 (excitation emission matrix spectra, 3D-EEM) 测试。本实验以  $10 \text{ nm}$  为增量, 激发波长为  $200\sim 400 \text{ nm}$ , 发射波长为  $280\sim 500 \text{ nm}$ , 扫描速度为  $12\ 000 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。最后使用 Origin 软件对三维荧光光谱数据进行处理<sup>[7]</sup>。

### 1.6 傅里叶红外光谱分析

采用傅里叶红外光谱 (fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) 对化合物进行定性分析, 分析光谱图中的出峰位置以判断样品中可能含有的官能团结构<sup>[8]</sup>。实验采用红外光谱仪 (VERTEX 70 型, 德国)<sup>[9]</sup>, 波数为  $4\ 000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ , 实验前将水样在干燥机中进行风干, 然后将风干后的样品磨成粉末, 最后利用红外光谱仪进行扫描。

### 1.7 GC-MS 分析

样品预处理采用固相萃取方式, 首先依次用  $5 \text{ mL}$  二氯甲烷和  $10 \text{ mL}$  甲醇清洗和活化固相萃取柱, 进样后依次用  $4 \text{ mL}$  甲醇/乙酸乙酯 (体积比为  $50:50$ ) 和  $2 \text{ mL}$  含  $1.7\%$  甲酸的甲醇/乙酸乙酯 (体积比为  $50:50$ ) 洗脱, 最后采用氮气进行吹脱, 定容样品至  $1 \text{ mL}$ <sup>[10]</sup>。

采用美国赛默飞世尔科技有限公司的气相色谱-质谱联用仪 (gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS) 进行实验, 仪器型号为 TSQ8000, 色谱柱为 DB-35 毛细管色谱柱<sup>[11]</sup>。

### 1.8 微生物菌群多样性分析

采用 OMEGA E.Z.N.A. Soil DNA Kit (美国 Omega Bio-tek 公司) DNA 抽提试剂盒对污泥样品种的 DNA 进行提取, 将 DNA 产物作为模板, 采用细菌 16S rDNA 扩增的通用引物 341F ( $5'\text{-CCTACGGG NGGCWGCAG-3}'$ ) 和 785R ( $5'\text{-GACTACHVGGGTATC TAATCC-3}'$ ) 进行 2 轮扩增及 PCR 产物纯化, PCR 的反应扩增体系为  $25 \mu\text{L}$ , 成分为  $2.5 \mu\text{L}$  的 Taq Buffer ( $10\times\text{Ex}$ ) 缓冲液、 $1 \mu\text{L}$  的 dNTP、 $0.5 \mu\text{L}$  的正反向引物、 $0.1 \mu\text{L}$  的 Takara Ex Taq 聚合酶和  $10 \text{ ng}$  的 DNA, 加超纯水至  $25 \mu\text{L}$ , 混匀、离心。第 1 轮 PCR 反应条件为:  $94 \text{ }^\circ\text{C}$  变性  $3 \text{ min}$ ,  $94 \text{ }^\circ\text{C}$  变性  $10 \text{ s}$ ,  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  退火  $15 \text{ s}$ , 在  $72 \text{ }^\circ\text{C}$  延伸  $30 \text{ s}$ , 共循环  $20$  次, 最后于  $72 \text{ }^\circ\text{C}$  保持  $7 \text{ min}$ 。PCR 反应的第 1 轮产物纯化后直接进行第 2 轮扩增纯化, 其反应条件为:  $94 \text{ }^\circ\text{C}$  变性  $3 \text{ min}$ ,  $94 \text{ }^\circ\text{C}$  变性  $10 \text{ s}$ , 然后  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  退火  $15 \text{ s}$ , 在  $72 \text{ }^\circ\text{C}$  延伸  $30 \text{ s}$ , 总共循环  $5$  次, 最后于  $72 \text{ }^\circ\text{C}$  保持  $7 \text{ min}$ 。第 2 轮实验结束后, 将样品置于  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下保存<sup>[12]</sup>, 后续进行 Illumina Miseq 测序, 本实验中数据库的建立是在上海晶能生物有限公司完成的。

## 2 结果与讨论

### 2.1 污染物去除效果

组合工艺对 COD 的去除效果如图 3 所示。可以看出, 进水 COD 为  $490\sim 1\ 900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 进水波动较大, 在启动阶段, 出水 COD 为  $90\sim 160 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 去除率为  $70\%$  左右。生物吸附池可去除 COD 约  $100\sim 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 经过 MBBR 池处理后, COD 进一步下降, MBBR 池出水 COD 约为  $180\sim 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在后续进行混凝沉淀处理时, 可进一步去除颗粒态 COD, 混凝沉淀池出水 COD 约为  $100\sim 140 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由于硫自养反硝化反应属于自养反应, 不利用外源碳源, 因此, 后续硫自养反硝化池整体对 COD 基本没有去除效果。成功启动中试后, 调整各个单元的 DO 和 HRT, 确定整套中试装置的最佳运行条件。经调试后, 确认最佳运行参数, 并以最优参数稳定运行  $20 \text{ d}$ , 在该阶段内本套工艺对 COD 的去除效率达到  $88\%$  左右, 出水 COD 约为  $15\sim 28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 稳定达到 DB 32-2018 新标准中 COD 的排放限值 ( $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

生物吸附-MBBR-硫自养反硝化-活性焦滤池工艺是通过 MBBR 池在好氧条件下可将进水中的氧化转化为硝态氮, 再由硫自养反硝化滤池进行反硝化, 进一步去除硝态氮, 从而达到较好的脱氮效果。图 4 为组合工艺对氮的去除效果。可以看出, 进水 TN 浓度为  $13.08\sim 30.59 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均值

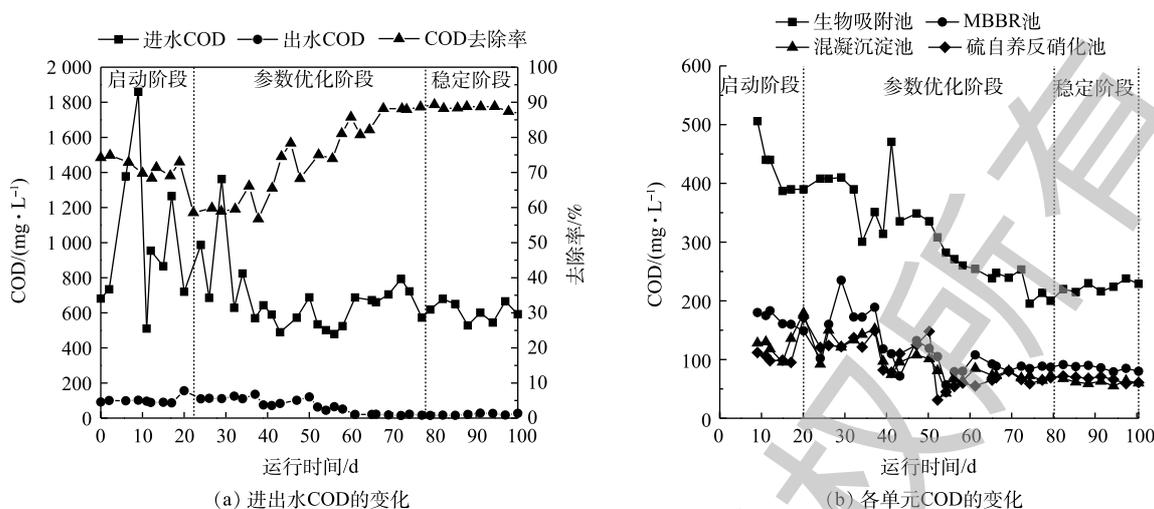


图3 中试系统对COD的去除效果

Fig. 3 COD removal by the pilot test system

约为  $21.94 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 启动阶段 MBBR 池中填料并未完全挂膜成功, 且硫自养反硝化菌驯化效果较差, 出水 TN 浓度约为  $4.58\sim 11.37 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。经过后续运行参数调整后, 在生物吸附池的 DO 和 HRT 分别为  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $1.2 \text{ h}$ , MBBR 池的 DO 和 HRT 分别为  $7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $12 \text{ h}$ , 硫自养反硝化滤池和活性焦滤池的 HRT 分别  $1 \text{ h}$  的条件下, 系统脱氮效果达到最佳。二沉池出水  $\text{NH}_3\text{-N}$  浓度低至  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 最终出水 TN 浓度稳定维持在  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以下, 稳定达到 DB 32-2018 新标准中 TN 的排放限值 ( $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

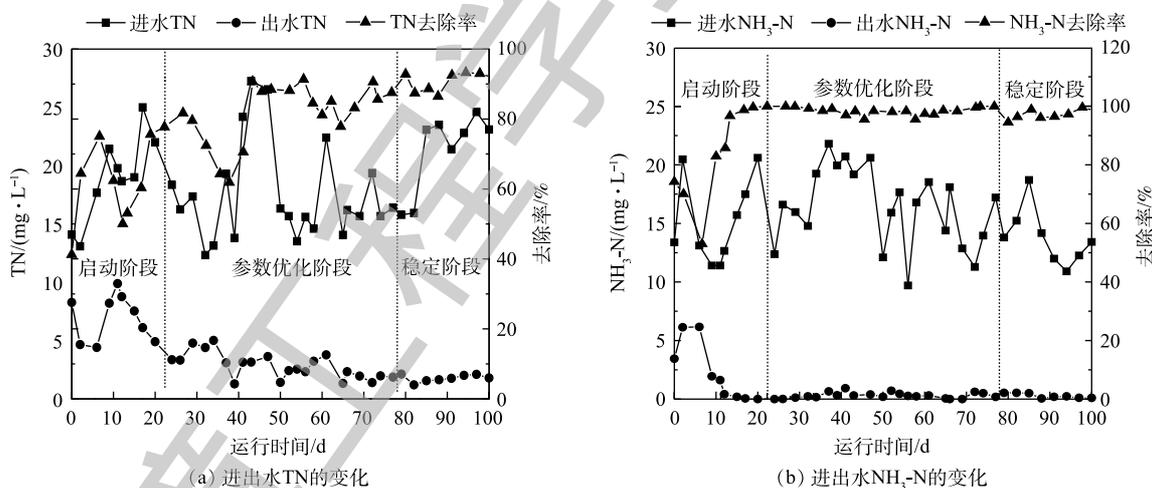


图4 中试系统对氮的去除效果

Fig. 4 Nitrogen removal by the pilot test system

图5为组合工艺对磷的去除效果。可以看出, 进水中 TP 浓度为  $2.12\sim 4.98 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 由于印染废水中磷含量较市政污水中处于较低水平, 因此, 本工艺中采用完全化学除磷的方式进行除磷, 本实验选取 PAC 作为除磷药剂。在启动和参数优化阶段, 出水 TP 浓度为  $0.08\sim 1.53 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 通过对运行参数的优化, 确定最佳除磷药剂投加量为  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 且在稳定运行阶段出水 TP 浓度下降明显, 出水 TP 约为  $0.03\sim 0.29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 出水稳定达到 DB 32-2018 新标准中 TP 的排放限值 ( $0.30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

## 2.2 三维荧光结果分析

三维荧光光谱可以通过其荧光强度的变化来体现相对物质的变化规律<sup>[13]</sup>, 实验结果如图6所

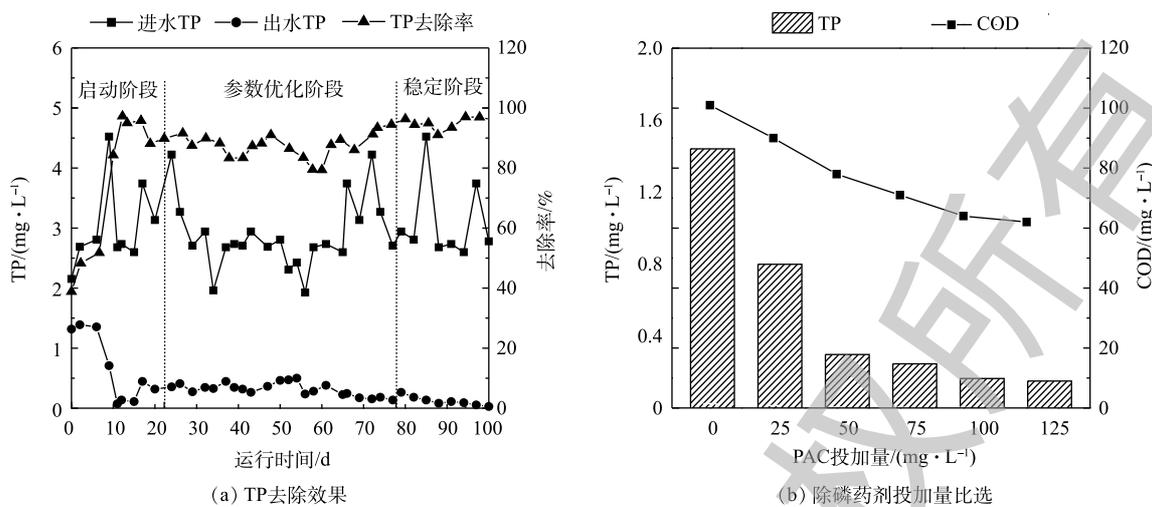


图 5 中试系统对 TP 的去除效果  
Fig. 5 TP removal by the pilot test system

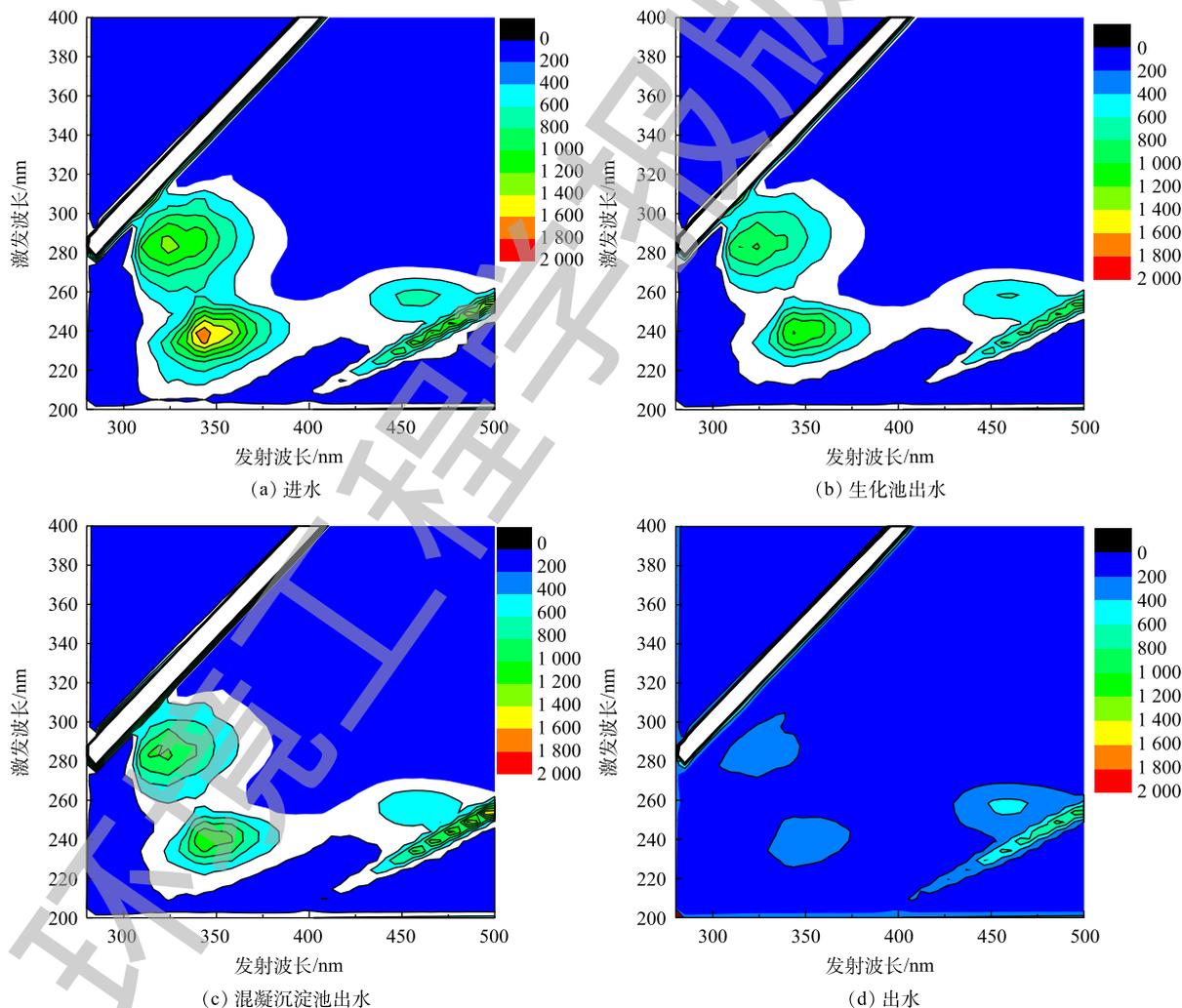


图 6 各工艺段出水的三维荧光特征

Fig. 6 Three-dimensional fluorescence characteristics of the effluent from each process section

示。进水、生化池出水和混凝沉淀池出水中均出现2类明显的荧光峰,分别为类蛋白荧光峰、类富里酸荧光峰。类蛋白荧光峰位于  $Ex/Em=(265\sim 295)\text{ nm}/(310\sim 345)\text{ nm}$ , 其中又包含2种荧光峰,分别为类色氨酸荧光峰和类酪氨酸荧光峰。类色氨酸荧光峰位于  $Ex/Em=(265\sim 285)\text{ nm}/(310\sim 330)\text{ nm}$ , 类酪氨酸荧光峰位于  $Ex/Em=(275\sim 295)\text{ nm}/(325\sim 345)\text{ nm}$ ; 类富里酸荧光峰位于  $Ex/Em=(240\sim 270)\text{ nm}/(370\sim 440)\text{ nm}$ , 其中也包含2类荧光峰,分别为紫外类富里酸荧光峰和可见类富里酸荧光峰。紫外类富里酸荧光峰位于  $Ex/Em=(235\sim 245)\text{ nm}/(330\sim 370)\text{ nm}$ , 可见类富里酸荧光峰位于  $Ex/Em=(250\sim 255)\text{ nm}/(445\sim 465)\text{ nm}$ , 未检测出类腐殖酸荧光峰。由此可知, 印染废水中以类富里酸和类蛋白质物质为主。类蛋白和类富里酸类物质的荧光峰强度从进水至出水呈现明显降低趋势, 说明经过生化处理及混凝沉淀工艺能有效去除该类有机物。出水中酪氨酸/色氨酸类物质仍然部分残留, 这说明该类物质为惰性物质, 较难被生物降解或吸附降解<sup>[14]</sup>, 因此, 在出水中仍保留一定的荧光强度。

### 2.3 FT-IR 结果分析

傅里叶红外光谱分析 (FT-IR) 可通过分析有机化合物的分子结构, 从而揭示有机污染物的去除特性<sup>[15]</sup>。如图7所示, 印染废水经由二级处理和深度处理后, 各样品的特征吸收峰出峰位置基本没有发生变动, 其中代表性官能团主要分为以下几类, 在  $3\ 500\sim 3\ 350\text{ cm}^{-1}$  处有较明显的 C—OH 的对称伸缩振动谱带, 这说明水样中糖类有机物质较多, 且该类物质较易被降解去除<sup>[16]</sup>; 在  $1\ 500\sim 1\ 750\text{ cm}^{-1}$  处发现有较弱的饱和 C=O 双键的伸缩振动吸收峰, 在环境演变过程中, 这些 C=O 不饱和键会逐渐转化为醛、酮、羧酸、酯类等物质, 这说明可能存在含有氨基基团的酯类长链有机物质或酰胺类化合物, 其可能为某类微生物代谢产物, 这与表4

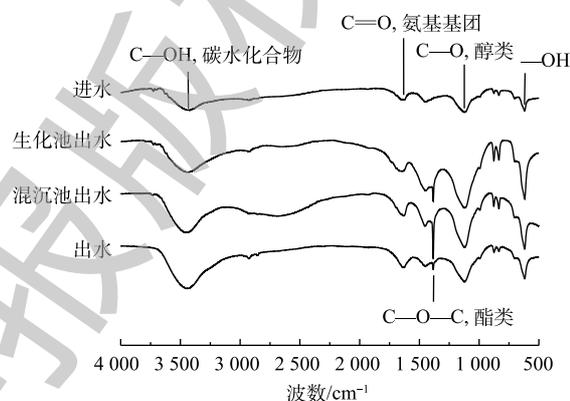


图7 各工艺段出水的 FT-IR 图谱

Fig. 7 FT-IR spectra of each process section

表4 印染废水及各处理工段废水中的有机物

Table 4 Organic compounds in raw wastewater and effluent from each treatment section

进水	生物处理出水	混凝沉淀池出水	活性焦出水
邻苯二甲酸二丁酯	N-甲基三氟乙酰胺	N-甲基三氟乙酰胺	N-甲基三氟乙酰胺
2-乙基己醇	2,4-二叔丁基酚	2,4-二叔丁基酚	2,4-二叔丁基酚
异喹啉	邻苯二甲酸二丁酯	油酸酰胺	2-苯基-2-丙醇
N-甲基苯胺	2-苯基-2-丙醇	2-苯基-2-丙醇	邻苯二甲酸正丁异辛酯
2,4'-二氟二苯甲酮	油酸酰胺	邻苯二甲酸丁基酯	
2,6-二氯-1,4-苯二胺	4-巯基-1-丁磺酸		
苯醚	2,2-二甲氧基丁烷		
2-[(2-乙己基)氧]-乙醇	丙二醇甲醚醋酸酯		
油酸酰胺	棕榈酸		
2,4-二叔丁基苯酚			
3-甲氧基-3-甲基丁醇			
异喹啉			
反-2-甲基环己醇			
4-甲磺酰基苯胺			

中分析检测出的有机物成分一致；在  $1400\text{ cm}^{-1}$  处存在明显的 C—O—C 的伸缩振动峰，这说明可能存在某类染料中间体(酯类物质)<sup>[17]</sup>，由于炭基吸附剂对该类疏水性酯类物质有较好的吸附效果，因此，经过活性焦吸附池后该类峰强度明显减弱；在  $1175\text{ cm}^{-1}$  处发现 C—O 的伸缩振动峰，该类峰强度并未发生显著变化，这说明存在某类醇类物质，其难以被中试系统降解。

#### 2.4 GC-MS 分析

为验证和确定印染废水中主要难降解有机物的成分，利用 GC-MS 检测分析了组合工艺各单元出水中所含的有机污染物。中试各工艺单元的有机物分析结果见表 4。进水中主要含有 14 种物质，包括醇、酮、胺和苯类衍生物等。经二级处理后，废水中有机物种类减少 5 种，主要存在 9 种有机物质，其中，醇类物质、酮类物质及多种苯胺类和喹啉类物质得到降解。经过混凝沉淀处理后，有机污染物种类数量得到较大去除，其中酸类物质均被去除，表明该类物质虽较难被生物降解，但可通过投加药剂去除。在经过活性焦滤池深度处理后，出水中有机物成分无显著减少，说明活性焦滤池之前的处理系统对有机物已达到了较好的去除效果。此外，发现出水中存在 2,4-二叔丁基酚和 N-甲基三氟乙酰胺成分，这 2 类物质广泛存在于各工艺单元，难以被系统去除，为该印染废水中的难降解特征有机污染物。

#### 2.5 微生物菌群分析

为探究中试系统各单元微生物菌群结构与有机物的去除和脱氮除磷的内在关系，通过高通量测序技术对生物单元内微生物的群落结构进行解析。

Alpha 多样性分析用来研究细菌群落的丰富度和多样性<sup>[18]</sup>，包括 Shannon、Chao、Ace、Simpson、覆盖率等统计学分析指数。接种污泥、生物吸附池、MBBR 池和硫自养反硝化段微生物多样性指数分析如表 5 所示。在不同反应器中的样品覆盖率均达到 99% 以上，表明本次测序结果真实地反映样品中微生物群落结构组成特征<sup>[19]</sup>。根据 Chao、Ace 指数结果可知，生物吸附池微生物丰富度最高，这可能与印染废水中污染物数量，以及微生物的增殖、适应和选择等生物学过程有关<sup>[20]</sup>，在生物吸附池的富集下，出现能适应其环境的微生物群落，使生物吸附池菌群丰富度最高。相比生物吸附池，MBBR 池的微生物丰富度略微下降，这可能是因为吸附池内微生物菌群无法进入 MBBR 池，而且 MBBR 池的有机负荷率较低。与生物吸附池和 MBBR 池相比，硫自养反硝化滤池的微生物丰富度指数 Chao 和 Ace，以及多样性指数 Shannon 和 Simpson 明显有所下降，这表明硫自养反硝化滤池内微生物种群种类和结构相对单一<sup>[21]</sup>。

表 5 样品 Alpha 多样性指数  
Table 5 Alpha-diversity of the samples

样品	OUT/个	Chao	ACE	Shannon	Simpson	覆盖率/%
接种污泥	948	1 050.815	1 069.869	4.479 85	0.955 91	99.686
生物吸附池	1 085	1 206.195	1 193.61	5.026 56	0.974 01	99.682
MBBR-1	1 026	1 144.684	1 143.143	4.931 73	0.969 81	99.684
MBBR-2	1 020	1 194.25	1 183.882	4.627 1	0.951 37	99.608
硫自养池	854	1 095.248	1 079.218	3.373 99	0.822 48	99.552

在进行系统微生物群落组成分析时，为了探究在组合工艺中微生物群落组成与污染物去除的内在关系，进一步解析反应器内微生物的群落结构组成<sup>[22]</sup>。如图 8 所示，各个单元中污泥所含的微生物分属 35 个门，主要包括 *Proteobacteria*(变形杆菌门)、*Planctomycetes*(链霉菌门)、*Firmicutes*(厚壁菌门)、*Chloroflexi*(绿弯菌门)、*Bacteroidetes*(拟杆菌门)和 *Actinobacteria*(放线菌门)。其中

*Proteobacteria* 和 *Firmicutes* 是污水处理厂活性污泥系统和废水生物处理中的主要菌门, 具有可降解有机物及脱氮除磷的功能, 因此, 整套工艺具有较好去除 COD 及脱氮除磷的功能<sup>[23]</sup>。由于接种污泥取自某印染废水处理厂好氧池, 且生物吸附池和 MBBR 池均为好氧环境, 因此, 三者优势菌门较为相似。由于进水中碳源含量较低且  $\text{NO}_3\text{-N}$  浓度高及缺氧生存环境使纯硫自养反硝化滤池内微生物多样性降低, 种群种类和结构相对单一, *Proteobacteria* 菌门所占比例高达 60% 左右, 是所有菌门中的绝对优势菌门, 该菌门在可能在废水污染物的去除过程中发挥重要作用。

实验进一步对样品中微生物群落组成的属水平进行分析, 结果见图 9。生物吸附池中 *Alkalibacter* 和 *Arcobacter* 菌属的相对丰度较高, 其中 *Arcobacter* 菌属为一种较常见的致病菌属<sup>[24]</sup>, 可能由于印染废水中成分较为复杂, 生物吸附池直接与印染废水来水进行反应, 受冲击可能性较大, 但同时生物吸附池内微生物种类较为丰富, 可在较短时间内进行吸附作用, 降解印染废水中较易被去除的污染物。由于 MBBR 中填料的投加以及较好的曝气条件, *Nitrospira* 菌属的相对丰度明显上升, 赋予 MBBR 池较好的硝化能力, 且悬浮填料可为微生物提供一个较好的黏附骨架, 微生物可在填料上较好地挂膜生长, 随着时间的累积, 可形成较厚的生物膜, 生物膜内部氧传质效果较差<sup>[25]</sup>, 因此, 在内部形成厌氧及缺氧区域, 悬浮填料上存在 *Armatimonadetes\_gp5* 等厌氧菌, 其中部分菌属可进行反硝化反应。硫自养反硝化滤池中优势菌属是 *Georgfuchsia* 菌属和 *Ignavibacterium* 菌属, *Georgfuchsia* 菌属具有降解多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs) 功能, 这可能由于进水中仍含有大量芳香类难降解有机物, 因此, 该类菌属可在硫自养池中得到富集。 *Ignavibacterium* 菌属为常见的脱氮还原菌属<sup>[26]</sup>, 可将  $\text{NO}_3\text{-N}$  还原生成  $\text{N}_2$ , 因此, 硫自养池具有较好的脱氮功能。

## 2.6 经济性分析

中试装置运行成本主要包含除磷药剂、填料费用及设备运行电耗 3 部分。如表 6 和表 7 所示, 反应器在 100 d 的运行期间内, 处理总污水量约为  $12\ 500\ \text{m}^3$ , 除磷药剂使用量约为 2 500 kg, 硫磺填料约为 400 kg, 活性焦填料约为 300 kg。所选用的工业级硫磺市场价格为  $1\ 900\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$ , 活性焦市场价格为  $7\ 600\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$ , 除磷药剂采用的聚合氯化铝市场价格为  $1\ 500\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$ 。因此, 填料部分费用约为 3 040 元, 药剂消耗费用为 3 750 元。主要的耗电设备为进水泵、鼓风机、回流泵和搅拌器, 反冲泵电耗费用可忽略不计。进水泵功率为 0.75 kW, 搅拌器功率为 1.5 kW, 鼓风机功率为 4 kW, 回流泵功率为 0.37 kW; 综上所述, 中试系统设备运行电耗成本费用合计  $1.287\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$ , 设备运行药耗费用合计  $0.542\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$ , 电价按照所在地工业用电价格 ( $0.62\ \text{元}\cdot(\text{kWh})^{-1}$ ) 计, 总电耗费用为 16 125 元。

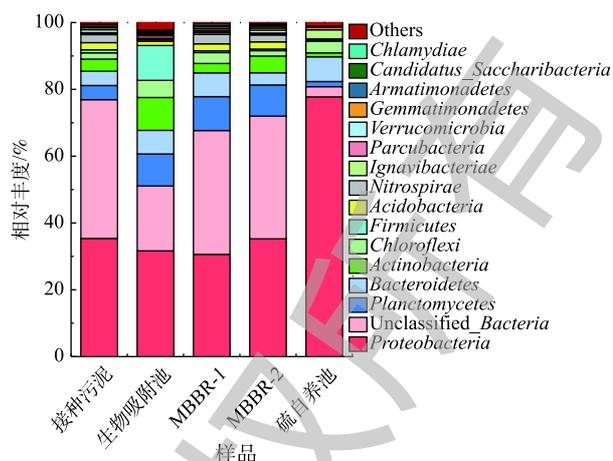


图 8 门水平的菌群组成

Fig. 8 Microbial community composition at phylum level

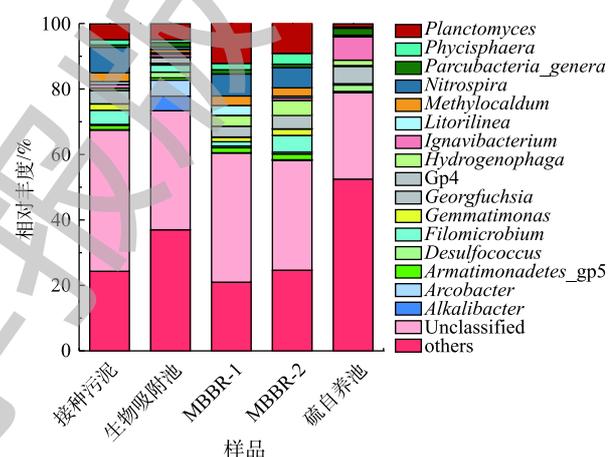


图 9 属水平的菌群组成

Fig. 9 Microbial community composition at genus level

因此, 在内部形成厌氧及缺氧区域, 悬浮填料上存在 *Armatimonadetes\_gp5* 等厌氧菌, 其中部分菌属可进行反硝化反应。硫自养反硝化滤池中优势菌属是 *Georgfuchsia* 菌属和 *Ignavibacterium* 菌属, *Georgfuchsia* 菌属具有降解多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs) 功能, 这可能由于进水中仍含有大量芳香类难降解有机物, 因此, 该类菌属可在硫自养池中得到富集。 *Ignavibacterium* 菌属为常见的脱氮还原菌属<sup>[26]</sup>, 可将  $\text{NO}_3\text{-N}$  还原生成  $\text{N}_2$ , 因此, 硫自养池具有较好的脱氮功能。

表 6 设备运行电耗费用

Table 6 Power consumption cost of equipment operation

项目	额定功率/kW	数量/个	运行成本/(元·t <sup>-1</sup> )
进水泵	0.75	1	0.089
鼓风机	4	1	0.768
搅拌器	1.5	1	0.288
回流泵	0.37	2	0.142

表 7 设备运行药耗费用表

Table 7 Reagent cost of equipment operation

项目	使用量/kg	单价/(元·t <sup>-1</sup> )	运行成本/(元·t <sup>-1</sup> )
除磷药剂	2 500	1 500	0.300
硫磺	400	1 900	0.060
活性焦	300	7 600	0.182

相比而言, 中试系统的处理成本约为 1.83 元·m<sup>-3</sup>, 显著低于实际污水处理厂 (2.50 元·m<sup>-3</sup>)。由于该实验所选用泵的功率偏大, 一定程度上增加了处理费用, 优化后的水处理费用要低于该值, 若该组合工艺被推广应用进而形成规模效应, 可显著降低印染废水处理成本, 节约社会资源。

### 3 结论

1) 中试运行结果表明, 在生物吸附池 (HRT 为 1.2 h, DO 为 1 mg·L<sup>-1</sup>)、MBBR 池 (HRT 为 12 h, DO 为 7 mg·L<sup>-1</sup>)、硫自养反硝化滤池 (HRT 为 1 h) 和活性焦滤池 (HRT 为 1 h) 的条件下, 系统达到最优处理效能, 出水 COD、NH<sub>3</sub>-N、TP 和 TN 浓度均可稳定达到 DB 32-2018 新标准中的污染物排放限值。

2) 由 3D-EEM、FT-IR 和 GC-MS 的分析结果可知, 印染废水中以类富里酸和类蛋白质物质为主, 系统出水中酪氨酸/色氨酸类物质仍然部分残留, 这说明该类物质为惰性物质, 较难被生物降解或吸附降解, 典型官能团包括 C—OH、C—O 和 C—O—C 等, 进水中主要含有 14 种物质, 包括醇、酮、胺和苯类衍生物等, 其中 2,4-二叔丁基酚和 N-甲基三氟乙酰胺成分为系统主要难降解有机物。

3) 通过 16S rDNA 基因序列分析发现, 生物吸附池微生物丰富度最高, 各工艺段中群落组成的菌门种类几乎相同, *Proteobacteria* 和 *Bacteroidetes* 菌门是各工艺段的优势菌门, 微生物群落结构门水平的分析表明了不同的反应器形成了不同的主导微生物, 启动和优化过程中, 微生物菌群结构发生着改变, 整套工艺提供了较好的脱氮优势菌属。

4) 经核算, 生物吸附-MBBR-混凝沉淀-硫自养-活性焦中试系统的处理成本约为 1.83 元·t<sup>-1</sup>, 低于实际污水处理厂 (2.50 元·t<sup>-1</sup>), 若该组合工艺被推广应用进而形成规模效应, 可显著降低废水处理成本, 从而达到实现节能降耗的目的。

### 参 考 文 献

- [1] 孙卫红, 张利民, 冯彬. 印染废水治理技术研究及展望[J]. 污染防治技术, 2004, 1(4): 15-18.
- [2] 高晓花. 吸附-生物接触氧化工艺处理含硫废水的实验研究[D]. 西安: 长安大学, 2011.
- [3] 詹志薇. 移动床生物膜反应器污水处理技术简介[J]. 广东化工, 2011, 38(10): 239-240.
- [4] 张晨晓, 郭延凯, 杜海峰, 等. 硫自养反硝化反应器脱氮特性研究[J]. 河北科技大学学报, 2016, 37(1): 96-101.
- [5] 李欣珏. 活性炭吸附对印染废水生化出水中各类有机物去除特性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [6] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [7] 陈诗雨, 李燕, 李爱民. 溶解性有机物研究中三维荧光光谱分析的应用[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(5): 64-68.
- [8] 刘司琪, 王锡昌, 王传现, 等. 基于红外光谱的葡萄酒关键质量属性快速分析评价研究进展[J]. 食品科学, 2017, 38(19):

268-277.

- [9] LIU Y, LIU Z, ZHANG A, et al. The role of EPS concentration on membrane fouling control: Comparison analysis of hybrid membrane bioreactor and conventional membrane bioreactor[J]. *Desalination*, 2012, 305(5): 38-43.
- [10] 李文锦. 石化废水中特征污染物的固相萃取-GC/MS法测定研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2013.
- [11] ILLIBERI A, KUDLACEK P. Effect of ion bombardment on the a-Si: H based surface passivation of C-Si surfaces[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(24): 242111-242115.
- [12] LYU Y, WAN C. Microbial communities of aerobic granules: Granulation mechanisms[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 169(2): 344-351.
- [13] 袁园. 环境因子对腐殖酸荧光性能影响的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.
- [14] 乔爱萍. 表面活性剂存在下农田土壤多环芳烃的水迁移及其影响因素探讨[D]. 南京: 南京农业大学, 2007.
- [15] 李苗. 高级氧化技术对三种典型染料降解过程研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2018.
- [16] SARAVANAN R R, SESHADRI S, GUNASEKARAN S, et al. Conformational analysis, X-ray crystallographic, FT-IR, FT-Raman, DFT, MEP and molecular docking studies on 1-(1-(3-methoxyphenyl) ethylidene) thiosemicarbazide[J]. *Spectrochimica ACTA Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 139(1): 321-328.
- [17] 方雪. 负载型铁酸锰的制备及其对活性艳红的微波催化降解研究[D]. 南京: 南京大学, 2015.
- [18] 王琳, 李璐璐, 刘瑞瑞, 等. 基于高通量测序的大豆根际土壤细菌群落的研究[J]. *微生物前沿*, 2019, 8(2): 80-88.
- [19] KOJIMA H, FUKUI M. *Sulfuricella denitrificans* gen. nov., sp. nov., a sulfur-oxidizing autotroph isolated from a freshwater lake[J]. *International Journal of Systematic & Evolutionary Microbiology*, 2010, 60(12): 2862-2866.
- [20] SONG Z Y, ZHOU J T, WANG J, et al. Decolorization of azo dyes by *Rhodobacter sphaeroides*[J]. *Biotechnology Letters*, 2003, 25(21): 1815-1818.
- [21] GINIGE M P, HUGENHOLTZ P, DAIMS H, et al. Use of stable-isotope probing, full-cycle rRNA analysis, and fluorescence in situ hybridization-microautoradiography to study a methanol-fed denitrifying microbial community[J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2004, 70(1): 588-596.
- [22] 朱宏源. 多级A/O生物膜工艺处理低COD生活污水的脱氮效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [23] 支尧, 张光生, 郑凯凯, 等. 生物吸附/A2O组合工艺处理城市污水效能及其微生物群落结构[J]. *应用与环境生物学报*, 2017, 24(5): 892-899.
- [24] 徐爱玲, 牛成洁, 宋志文, 等. 城市尾水排海过程中微生物及主要致病菌扩散规律[J]. *环境科学*, 2018, 39(3): 1365-1378.
- [25] 李倩. 改性聚乙烯悬浮载体挂膜及其脱氮性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [26] 王超. SNAD-IFAS工艺中微生物群落相互作用机制与调控研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- (本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

## Pilot test performance and microflora analysis of a new combined process treating printing and dyeing wastewater

ZHOU Yuan<sup>1</sup>, LI Huaibo<sup>1</sup>, ZHENG Kaikai<sup>1</sup>, LYU Jinze<sup>1,2,3</sup>, LI Ji<sup>1,2,3,\*</sup>

1. School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

2. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 214122, China

3. Jiangsu University Water Treatment Technology and Materials Collaborative Innovation Center, Suzhou 215009, China

\*Corresponding author, E-mail: lijij@jiangnan.edu.cn

**Abstract** Based on the standard upgrading of Jiangsu printing and dyeing industry wastewater treatment plant, a pilot test system for printing and dyeing wastewater treatment with the main process of biosorption-MBBR-sulfur autotrophic denitrification activated coke filter was constructed. Its operation parameters were optimized, its removal effect of pollutants and the characteristics of microflora were investigated, and its operation cost was calculated. The results of pilot test showed that under the conditions for biosorption tank: HRT of 1.2 h, DO of  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  and for MBBR tank: HRT of 12 h, DO of  $7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , the system achieves the best performance, and the effluent COD, TN, TP and  $\text{NH}_3\text{-N}$  were stabilized below 30, 5, 0.3 and  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectively. By means of 3D-EEM, FT-IR and GC-MS, the removal, migration and transformation of pollutants during the printing and dyeing wastewater treatment were analyzed. It was found that tyrosine/tryptophan existed in the effluent, most of the protein and humic acid-like substance were removed; in the effluent of each unit, there were unsaturated double bond and aromatic compounds with the typical functional groups of C—OH, C=O and C—O—C. The main components in the effluent were 2,4-di-tert-butylphenol and N-methyl-trifluoroacetamide. At the same time, the microbial community structure of each biological unit in the pilot system was analyzed. It was found that the microbial species in the biosorption section were relatively rich, the relative abundance of *Nitrospira* in MBBR biofilm increased significantly, and *Proteobacteria* in sulfur autotrophic pool was the absolute dominant phylum. After calculation, the treatment cost of the pilot system was about  $1.83 \text{ yuan}\cdot\text{m}^{-3}$ , which was significantly lower than  $2.50 \text{ yuan}\cdot\text{m}^{-3}$  for the actual sewage treatment plant. This method provides theoretical guidance for the relationship between the treatment efficiency of printing and dyeing wastewater and the diversity of microflora, and provides reference for its engineering application.

**Keywords** printing and dyeing wastewater; pilot test; MBBR; microflora