

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2022.065



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



好氧颗粒污泥处理纺织印染废水研究进展

翟俊^{1,2}, 陈茸茸¹, 金静¹, 刘文博², 段科萍³

(1. 重庆大学环境与生态学院, 重庆 400045; 2. 重庆大学溧阳智慧城市研究院, 江苏 溧阳 213300;
3. 溧阳市水利局, 江苏 溧阳 213300)

摘要: 纺织印染废水成分复杂, 含有大量染料、重金属等有毒难降解污染物, 是最难处理的工业废水之一。传统的生物处理法因耐毒性差、处理负荷低、受外部环境的影响等存在一定的局限性, 难以高效处理该类废水。好氧颗粒污泥胞外聚合物含量高, 且含有大量氨基、羧基等官能团, 此外, 其具有不同的氧化还原微环境, 能够有效吸附、降解污染物。但好氧颗粒污泥对印染废水中重金属的去除仍存在局限性, 对染料的脱色和矿化效率仍有较大提升空间。针对纺织印染废水的污染物特性, 总结并论述好氧颗粒污泥技术的优点及其对废水中重金属、偶氮染料去除机理; 综述好氧颗粒污泥处理模拟与实际纺织印染废水的研究进展, 并对其运行方式进行总结分析。基于重金属离子去除存在局限性、染料降解不够彻底、实际废水具有复杂性等各种问题, 展望其发展方向, 以期今后好氧颗粒污泥高效处理纺织印染废水的研究提供参考。

关键词: 好氧颗粒污泥; 纺织印染废水; 重金属污染; 偶氮染料

中图分类号: X703.1; X791 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2023)04-0182-10

Research progress of aerobic granular sludge treatment of textile dyeing wastewater

ZHAI Jun^{1,2}, CHEN Rongrong¹, JIN Jing¹, LIU Wenbo², DUAN Keping³

(1. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China;
2. Institute for Smart City of Chongqing University in Liyang, Liyang 213300, Jiangsu, P. R. China;
3. Liyang Water Conservancy Bureau, Liyang 213300, Jiangsu, P. R. China)

Abstract: Textile dyeing wastewater is one of the most difficult industrial wastewaters to treat because it contains a large amount of toxic and refractory pollutants such as dyes, heavy metals. The traditional biological treatment process has certain limitations, such as poor toxicity resistance, low treatment load, and being affected by the external environment, making it difficult to efficiently treat this type of wastewater. Aerobic granular sludge (AGS) has a high content of extracellular polymeric substances and contains a large number of functional groups such as amino groups and carboxyl groups. In addition, it has different redox microenvironments, which can effectively adsorb and degrade pollutants. However, there are still limitations in

收稿日期: 2022-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(51878093, 52000015)

作者简介: 翟俊(1977-), 男, 教授, 主要从事废水处理理论与技术研究, E-mail: zhaijun@cqu.edu.cn。

Received: 2022-03-15

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 51878093, 52000015)

Author brief: ZHAI Jun (1977-), professor, main research interests: theory and technology of wastewater treatment, E-mail: zhaijun@cqu.edu.cn.

the removal of heavy metals from printing and dyeing wastewater by AGS, and there is still much room for improvement in the decolorization and mineralization efficiency of dyes. According to the pollutant characteristics of textile dyeing wastewater, the advantages of AGS technology and the removal mechanism of heavy metals and azo dyes in wastewater are summarized and discussed. The research progress of AGS treatment simulated and actual textile dyeing wastewater is reviewed, and the operation mode is summarized and analyzed. Based on the limitations of heavy metal ion removal, insufficient dye degradation, and the complexity of actual wastewater, the development direction is prospected, in order to provide a reference for the future research on the efficient treatment of textile dyeing wastewater by AGS.

Keywords: aerobic granular sludge (AGS); textile dyeing wastewater; heavy metals pollution; azo dyes

纺织印染行业对经济发展至关重要,但其产生的废水却是最难处理的工业废水之一^[1]。纺织印染废水中包含重金属、染料(如偶氮染料、蒽醌染料、酞菁染料)等多种污染物^[2],造成纺织印染废水具有色度高、毒性大、难生物降解、处理难度大等特点^[3]。传统的处理工艺分为物理吸附、化学^[4]、生物处理法^[2],前两种工艺成本高,不利于广泛应用,而传统的生物处理法处理效果不佳^[5]、占地面积大、易受外部环境的影响。

重金属与偶氮染料作为典型难降解污染物,研究者们对其进行了大量研究。重金属通常以阴离子或阳离子形式存在于废水中,传统的化学、物理去除方法成本高,不利于推广,所以较多采用生物吸附法。好氧颗粒污泥(AGS)生物量和胞外聚合物(EPS)含量高,一定程度上能够抵抗毒性^[6];另外,胞外聚合物中蛋白、多糖成分高,含大量氨基、羧基等官能团,为重金属离子的去除提供了大量的吸附位点。偶氮染料含有氮氮双键,从而具有吸电子特性^[7],通常需要厌氧断键以实现脱色,并进一步好氧矿化。而好氧颗粒污泥的颗粒结构使得其同时存在好氧、缺氧、厌氧的微生物环境^[8],偶氮染料可以通过孔隙进入颗粒核心,发生厌氧反应,实现偶氮键断裂,生成的中间产物再迁移至好氧层进一步矿化,不像传统活性污泥法需要建造两个反应单元来实现偶氮染料的去除。以上研究表明,与传统处理方法相比,好氧颗粒污泥对重金属、偶氮染料的去除成本低、占地小、更高效。

近年来,研究者在实验室和实际应用规模上开展了对好氧颗粒污泥处理纺织印染废水的研究^[9-11]。笔者总结好氧颗粒污泥处理纺织印染废水的研究现状,论述废水中重金属与偶氮染料的去除过程,并综述好氧颗粒污泥处理模拟与实际纺织印染废水的研究进展,基于现有技术的局限性对未来进行展望,以期为好氧颗粒污泥高效处理纺织印染废水的研究提供参考。

1 传统纺织印染废水处理

1.1 纺织印染废水特性

据统计,纺织印染废水在2015年已成为中国第3大工业废水^[12],含有大量的难降解污染物及有毒物质,包括各类染料、重金属、表面活性剂及漂白剂等^[1,13-14]。纺织印染废水中常见的污染物见表1。

表1 纺织印染废水中常见污染物

Table 1 Common pollutants in textile dyeing wastewater

污染物	浓度	参考文献
COD	800~1 500 mg/L	[16]
TKN	14~70 mg/L	[17-18]
BOD ₅	250~600 mg/L	[16]
悬浮物	200~500 mg/L	[16]
色度	200~600倍	[16,19]
油脂	<20 mg/L	[20]
表面活性剂	6.7~21 mg/L	[17]
锌	0.12~6 mg/L	[21-22]
锰	<10 mg/L	[21]
铜	0.08~7.78 mg/L	[21,23]
镍	450~700 mg/L	[24]
铬	1.05~1.86 mg/L	[25]
铈	412 mg/L	[26]
染料	70 mg/L	[27]

注:COD为化学需氧量;TKN为总凯氏氮;BOD₅为5日生化需氧量。

在纺织印染废水中,重点关注的有毒污染物是染料类和重金属类。染料类主要是偶氮、蒽醌及酞菁类染料;大量研究表明,纺织印染废水中铜、锌、镍、镉、铬、铅等离子含量较大,这些重金属同样也具有较高的毒性^[15]。以上有毒污染物使纺织印染废水成为一种难处理的工业废水,为生物处理方式带来一定难度。

处理纺织印染废水的方法主要有物理吸附、化

学絮凝、化学氧化及生物降解等。物理吸附法采用的吸附剂有碳质吸附剂、无机或有机吸附剂、复合吸附剂,吸附剂成本较高且存在再生困难等问题,所以通常用于深度处理中^[15,28-29]。化学絮凝法常用的絮凝剂有金属盐、有机高分子及生物大分子等,但处理效果受药剂投加量和 pH 值等因素影响。化学氧化法包括臭氧氧化、芬顿氧化、光催化氧化等^[30],这些方法虽然处理效果好,但发生器成本高、实际应用中不稳定,同样也适用于深度处理。相比于生物处理法,单纯的物化方法成本高,且易受投加量、pH 值等外界环境影响,不稳定,导致其难以在工程上大规模应用,通常用于深度处理中。

由表 1 可知,纺织印染废水水质变化大、成分复杂,若采用物化法,药剂投加量、处理效果等均不能得到稳定保障,且成本高。而生物处理法具有成本低、对环境二次污染小、设备简单等优点,成为常用的废水处理方法。

1.2 传统纺织印染废水生物处理工艺

一般生物处理法可以分为 3 种,即好氧活性污泥/生物膜法、厌氧-好氧生物法、人工湿地法^[1]。

由于纺织印染废水 BOD/COD 通常小于 0.3^[1],可生化性差,单纯的好氧生物处理^[31]对 COD 的去除效果不佳。尽管厌氧-好氧生物法^[32]能够提高印染废水的可生化性,进而在一定程度上强化 COD 的总体去除效果,但厌氧和好氧的两种不同微生物环境需要建造两个反应器来满足,不能节省占地面积。人工湿地法^[33]可以利用植物与微生物对纺织印染废水产生一定的净化作用,但净化过程缓慢,且易受外部环境的影响。

废水排放标准日益严格,且传统纺织印染废水生物处理工艺具有耐毒性差、处理负荷低、易受外部环境的影响等问题。因此,亟需更高效的生物处理法来处理纺织印染废水。

2 好氧颗粒污泥处理纺织印染废水

2.1 好氧颗粒污泥的特性

好氧颗粒污泥(AGS)是一种在高水力剪切条件下自动凝结的微生物团聚体,20 世纪 90 年代末由 Morgenroth 等^[34]在序批式反应器(SBR)中首次观察到。其形状呈球形或椭圆形,直径 2 mm 左右,与传统活性污泥法(CAS)相比,具有结构紧实、沉降速度快、生物量高等优点^[35]。此外,在好氧颗粒污泥内部存在氧浓度梯度的变化,使得其中存在不同的氧化还原微环境,能够同时完成有机物降解、硝化反

硝化、生物除磷等生物过程,提升了污染物处理效率^[6];在实际应用中,还可以使新建污水处理厂所需用地减少近 75%,并使运行成本降低近 25%,污泥产量和能源消耗共减少约 30%^[36],是一种理想的污水处理生物技术。

好氧颗粒污泥内部的分层结构^[8](图 1)使有毒物质的浓度沿颗粒径向呈梯度下降,使得污泥颗粒中的微生物受有毒物质毒性的影响小。此外,好氧颗粒污泥胞外聚合物含量高,胞外聚合物中的多糖和蛋白上的羧基、羟基、氨基等官能团可以为重金属提供吸附位点;且分层结构为染料发生厌氧、好氧反应提供了氧化还原环境。大量研究表明,好氧颗粒污泥对重金属、染料等有毒、难降解污染物具有良好的处理能力^[9,37-38]。

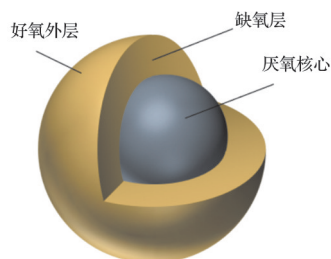


图 1 好氧颗粒污泥的结构

Fig. 1 Structure of aerobic granular sludge

2.2 好氧颗粒污泥对纺织印染废水中重金属和染料的去除

纺织印染废水中存在大量重金属、染料等难降解有毒污染物,对传统活性污泥法而言,这些有毒污染物一定程度上抑制了微生物的活性。由于生物量高且存在分层结构,好氧颗粒污泥在一定程度上能够抵抗毒性。此外,好氧颗粒污泥胞外聚合物含量高,能够对部分重金属和染料产生吸附作用,再依靠内部不同的氧化还原环境进一步降解有机污染物。

2.2.1 好氧颗粒污泥对重金属的去除 一般来说,重金属可分为两类^[39],即阳离子重金属,如镉、铅、镍、铜和锌等,以及含氧酸根阴离子重金属,包括铋(V)和铬(VI)等,通常以阴离子的形式出现在水溶液中^[40]。

好氧颗粒污泥对这两类重金属离子的去除方式有所不同^[40]。对阳离子重金属而言,一般条件下,好氧颗粒污泥表面带负电荷,与阳离子重金属之间形成静电引力,此外,胞外聚合物中多糖与蛋白上的羧基、羟基等官能团耗能,作为吸附位点吸附

离子重金属,形成络合物,以实现阳离子重金属的去除^[41]。吸附过程受pH值的影响^[42]:在酸性条件下,AGS表面的结合位点被 H_3O^+ 占据,导致其与金属阳离子之间存在静电斥力,从而影响吸附效果。反之,在碱性条件下,AGS表面Zeta电位为负,静电引力能够促进金属阳离子的吸附去除。

对含氧酸根阴离子而言,由于其本身带负电荷,与同样带负电荷的好氧颗粒污泥之间形成静电斥力,所以,在正常情况下,好氧颗粒污泥对含氧酸根阴离子重金属没有直接吸附能力^[43],需要对好氧颗粒污泥的表面进行改性来提高去除效果,改性剂可分为无机与有机改性剂。

Fe(III)是常用的无机改性剂。经Fe(III)改性后,在低pH值条件下,AGS的颗粒表面被质子化,形成 $\equiv\text{Fe}-\text{OH}_2^+$,对含氧酸根阴离子金属有较好的吸附效果。研究表明,两种不同的AGS(致密型和蓬松型)在300 min内对20 mg/L的Sb(V)($\text{Sb}(\text{OH})_6^-$)基本没有去除效果^[43]。但经Fe(III)改性后, $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 可以与 $\equiv\text{Fe}-\text{OH}_2^+$ 形成络合物,且在300 min内去除效果可达99%。

有机改性剂可将长链接枝在AGS表面,为氧酸根阴离子金属吸附提供更多位点。例如,聚乙烯亚胺(PEI)可与AGS表面EPS中的N—H基团及—OH形成酰胺基团^[44],即形成配位连接结构,同时PEI长链上的一 NH_2 提供吸附位点(图2)。AGS和PEI上的一 NH_2 官能团还可以在酸性条件下(pH值 <2)质子化形成 NH_3^+ ,减少AGS与含氧酸根之间的静电斥力。研究表明,经PEI改性后的AGS对Cr(VI)(HCrO_4^-)的去除率比原始AGS提高了274%^[44]。

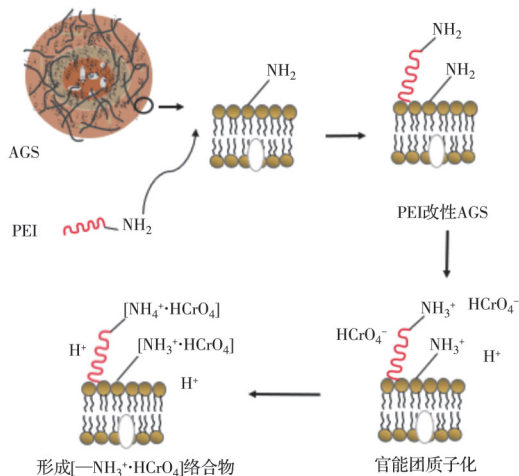


图2 低pH值下PEI改性后的AGS去除Cr(VI)过程
Fig. 2 Removal process of Cr(VI) by AGS after PEI modification at low pH value

虽然好氧颗粒污泥对阳离子、含氧酸根阴离子均有较好的吸附效果,但这两个吸附过程对pH值的要求截然不同,造成好氧颗粒污泥难以同步去除阴、阳离子重金属。

2.2.2 好氧颗粒污泥对染料去除 染料是纺织印染废水中常见的有机污染物,目前研究较多的是偶氮染料的去除。偶氮染料是纺织废水中最常见的合成着色剂,是由一个或多个偶氮官能团和一个芳基和/或烷基组成的合成分子,一般分为酸性、活性、分散染料等^[6, 45-46]。

偶氮染料中的偶氮键具有吸电子特性,使其易发生还原反应,在厌氧条件下能够被厌氧菌还原断裂生成芳香胺,如4-氨基萘-1-磺酸(4A1NS)和1-萘酚-2-氨基-4-磺酸(1N2A4S),实现染料的脱色^[7, 47]。但所形成的芳香胺仍具有一定毒性,造成生物体基因突变或致癌^[48],且不能在厌氧条件下进一步被降解去除,在好氧条件下方可实现进一步矿化^[49]。在好氧菌的作用下,芳香胺首先脱除其他芳环取代基,再发生氧化脱氨基反应,然后双羟基发生邻位裂解生成二元酸,最终经三羧酸循环矿化生成 CO_2 和 H_2O ^[50]。所以,降解偶氮染料的限制因素在于能否在厌氧条件下将偶氮染料彻底还原为中间产物,以进一步在好氧条件下将中间产物矿化。

由于具有独特的结构,好氧颗粒污泥内部存在不同的氧化还原环境,能够同时满足厌氧、好氧条件,大大节省运行时的占地面积,且由于生物量大、胞外聚合物含量高,能够抵抗染料所带来的毒性。好氧颗粒污泥存在孔隙通道,染料与有机底物通过通道进入颗粒核心,厌氧菌对偶氮染料进行还原生成芳香胺,生成的芳香胺再从颗粒核心迁移至好氧外层,在好氧条件下进一步降解矿化^[51-52]。以酸性红14(AR14)为例,其偶氮键首先在好氧颗粒污泥核心进行厌氧还原断裂并生成4-氨基萘-1-磺酸(4A1NS)和1-萘酚-2-氨基-4-磺酸(1N2A4S),随后4A1NS在好氧条件下进行脱氨、芳环羟基化,再进一步氧化生成脂肪族羧酸,从而最终矿化,而由于氨基的邻位存在羟基,造成1N2A4S结构不稳定,发生自氧化生成其他稳定产物^[10]。具体降解过程见图3。

一般来说,芳香胺易发生好氧降解,但磺化的芳香胺(存在磺酸基)较难好氧生物降解,这是因为磺酸基使得该类芳香胺抵抗生物降解作用。通常采用高级氧化、培养特定菌株等方式使得中间产物完全矿化,其中高级氧化方法成本较高,而培养降

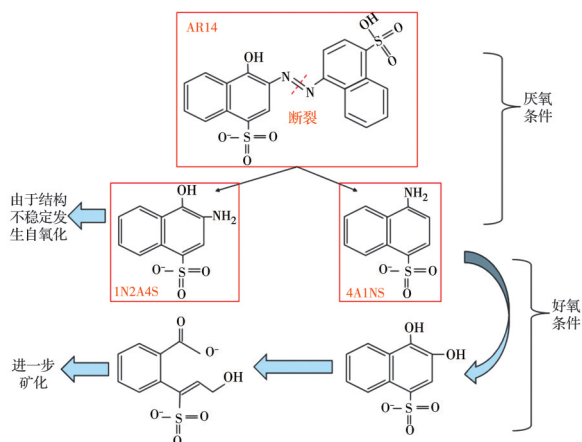


图3 好氧颗粒污泥去除 AR14 过程

Fig. 3 Removal progress of AR14 by aerobic granular sludge

解菌株的方式更经济。表 2 列出了参与矿化的磺化芳香胺的相关功能菌株。

表 2 矿化磺化芳香胺的相关菌株

Table 2 Related strains of mineralized sulfonated aromatic amines

芳香胺	降解菌株	参考文献
2-氨基苯磺酸 (2-ABS)	奇异变形杆菌(<i>Proteus mirabilis</i>)、炭疽杆菌(<i>Bacillus anthracis</i>)、荷马氏肠杆菌(<i>Enterobacter hormaechei</i>)、铜绿假单胞菌(<i>Pseudomonas aeruginosa</i>)、红沙雷氏菌(<i>Serratia rubidaea</i>)	[53]
8-苯胺基-1-萘磺酸 (ANSA)	铜绿假单胞菌(<i>Pseudomonas aeruginosa</i>)	[54]
4-氨基苯磺酸 (4-ABS)	菌株: <i>Shinella yambaruensis</i> SA1	[55]

3 好氧颗粒污泥处理纺织印染废水的效果

为了验证好氧颗粒污泥技术对印染废水的实际处理效率并探究反应器运行工况,相关的中试和生产性试验研究也已经陆续开展。

3.1 好氧颗粒污泥处理模拟纺织印染废水

Lourenço 等^[47]通过在 SBR 反应器中设置厌氧-好氧的反应阶段进行了好氧颗粒污泥对模拟染料废水的处理效果研究,与传统活性污泥相比,好氧颗粒污泥对模拟纺织废水的 COD 去除率更高,并

可以降低废水中的毒性。为进一步提高好氧颗粒污泥对纺织印染废水的处理能力,研究者们进行了各种改进,见表 3。

由表 3 可见,研究者们通过改变进料方式、改变水力停留时间(HRT)、控制污泥停留时间(SRT)或采用间歇曝气等运行方式,以期改进对纺织印染废水的处理效果,尤其是对偶氮染料的去除。虽然好氧颗粒污泥理论上能够满足去除偶氮染料所需的厌氧、好氧条件,但颗粒大小一定程度上也影响了颗粒内部厌氧区的范围,使得染料还原不彻底,限制了好氧区内进一步生物降解中间产物的过程。众多研究发现,好氧颗粒污泥能够将偶氮染料部分还原为中间产物,但对中间产物进一步好氧降解的作用却微乎其微,这可能是由于生成的中间产物均是磺化的芳香胺,不易被好氧降解,难以完全矿化^[56],也可能是因为磺酸基的存在会使这类芳香胺较难生物降解,还可能是因为厌氧还原过程不彻底,难以进一步好氧降解。所以,研究者们通常将厌氧反应阶段设置得较长,确保染料物质能够彻底转化为中间产物。

通过对表 3 中各种运行方式的对比分析可知:厌氧/好氧反应模式较多,且厌氧时间延长会增强脱色效果,但对 COD 的去除几乎无影响;厌氧塞流进料或间歇曝气可提高 COD 的去除率但对染料脱色无促进作用;增加反应器 HRT 不仅能提高 COD 的去除率,还能促进染料的脱色;提高反应器的 SRT 能够明显提高中间产物芳香胺的降解效果,这可能是由于提高 SRT 会提高污泥中的微生物种类与含量,使微生物具有更多相关的降解菌,从而提高了降解效果。

好氧颗粒污泥处理模拟纺织印染废水的研究还处于探索阶段,目前研究者们主要是针对各种染料的去除情况进行研究,尚未考虑到废水中的重金属等其他典型污染物的去除。

3.2 好氧颗粒污泥处理实际纺织印染废水

研究者们对好氧颗粒污泥处理纺织印染废水的研究不止合成废水,也包括实际纺织印染废水。实际废水的成分更为复杂,不仅含有各种染料,还存在重金属、表面活性剂等其他难降解有毒物质。

通常在早期合成废水中驯化培养好氧颗粒污泥,随后再用于处理实际废水。Manavi 等^[51]采用这种方式来处理实际纺织印染废水,处理的实际印染废水中不仅含有各种染料,还存在 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属离子, SBR 反应器($H/D=17$)以厌

表3 好氧颗粒污泥处理模拟纺织印染废水的改进方法

Table 3 Improved methods for the treatment of simulated textile dyeing wastewater with aerobic granular sludge

污水水质	反应器类型	措施	处理性能(去除率)	备注	参考文献
COD:1 000 mg/L C:N:P=100:3.7:37 酸性红 14(AR14):40 mg/L	SBR	厌氧静态进料+厌氧-好氧反应阶段(90 min厌氧/210 min好氧)+SRT为3~15 d+H/D=2.5+HRT=12 h+OLR=2.0	COD:70% 脱色率:约80%	两种方法对中间产物(4A1NS)降解率较低	[57]
		厌氧塞流进料+厌氧-好氧反应阶段(90 min厌氧/210 min好氧)+SRT为2~10 d+H/D=2.5+HRT=12 h+OLR=2.0	COD:80% 脱色率:约80%		
COD:1 000 mg/L C:N:P=100:3.7:30 酸性红 14(AR14):20 mg/L	SBR	采用厌氧-好氧反应阶段(180 min厌氧/120 min好氧)+SRT为12 d+厌氧静态进料+H/D=2.5+HRT=12 h+OLR=2.0	COD:70% 脱色率:99%	两种方法对中间产物(4A1NS)降解率较低	[58]
		采用间歇曝气(30 min不曝气/20 min曝气)+SRT为15 d+厌氧静态进料+H/D=2.5+HRT=12 h+OLR=2.0	COD:80% 脱色率:99%		
COD:1 704~2 310 mg/L C:N:P=100:5:1 活性黑 KN-B:20 mg/L	SBR	SRT不控制+厌氧静态进料+连续曝气(450 min曝气)+H/D=3.9+HRT=16 h+OLR=0.43~0.58	COD:92.59% 脱色率:74.49%	只介绍了染料的脱色效果,未介绍中间产物的降解情况	[59]
COD:400~800 mg/L C:N:P=120:20:3 活性艳红 X-3B:50 mg/L	SBR	SRT不控制+厌氧静态进料+连续曝气(440~467 min曝气)+H/D=20+HRT=8 h+OLR未知	COD:97.1% 脱色率:65%	只介绍了染料的脱色效果,未介绍中间产物的降解情况	[60]
COD:700 mg/L C:N:P=100:10:1 酸性红 18(AR18):50 mg/L	SBR	厌氧塞流进料+厌氧/好氧反应阶段(80 min厌氧/260 min好氧)+H/D=3.6+HRT=9 h+OLR=2.8	COD>85% 脱色率:53%~55%	对中间产物几乎没有降解作用	[61]
COD:1 000 mg/L C:N:P=100:3.7:37 酸性红 14(AR14):20 mg/L	SBR	SRT为15 d+厌氧-好氧反应阶段(90 min厌氧/210 min好氧)+厌氧静态进料+H/D=2.5+HRT=12 h+OLR=2.0	COD>80% 脱色率:65%	SRT大于25 d时,对偶氮染料还原产生的中间产物(4A1NS)可以实现完全转化	[62]
		SRT不控制(>25 d)+厌氧-好氧反应阶段(90 min厌氧/210 min好氧)+厌氧静态进料+H/D=2.5+HRT=12 h+OLR=2.0	COD>80% 脱色率:92%		

注:HRT为水力停留时间;H/D为高径比;SRT为污泥停留时间;OLR为有机负荷率(以COD计),单位 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

氧/好氧交替(18 h厌氧/6 h好氧)的方式运行,92 d后对COD和色度的去除率分别达68%、73%。但该研究没有对生成的中间产物进行测定,不能判断染料的实际去除效果,也未对废水中重金属的去除情况做出说明。李黔花^[63]也是先驯化好氧颗粒污泥,再处理实际印染废水,但仅介绍了实际废水中污染物碳、氮、磷及色度的去除情况,未对重金属或表面活性剂的含量和去除情况进行介绍,SBR反应器(H/D=3.9,HRT=16 h)连续曝气450 min,55 d后COD去除率和脱色率分别为70.96%、60%~70%。此外,还有研究采用序批式生物滤池颗粒反

应器(SBBGR)探究处理实际纺织印染废水的去除特性,该反应器兼具生物膜技术与SBR反应器的优点,大大提高了生物量,耐负荷能力高。该研究不仅探究了染料的去除情况,还探究了表面活性剂的去除效果,SBBGR(H/D=5.3)采用连续曝气的方式运行,研究发现,COD的平均去除率达到50%,最高能达到80%,脱色率最高达到60%,表面活性剂去除率最高达到70%以上^[17]。可见,好氧颗粒污泥处理纺织印染废水具有可行性,与赵哲^[64]采用的传统生物工艺(厌氧+A/O组合工艺)相比,处理效果相当,且仅需一个SBR反应器即可,大大节省了

建设费用。但目前研究仍处于起步阶段,还需进一步在实际工程中应用。

最近有一项实际案例^[20]:利用好氧颗粒污泥在连续流污水处理厂中处理实际纺织印染废水,每天处理 1 200~2 400 m³ (COD₅ 为 1 000~1 900 mg/L,色度<1 500 Pt-Co),COD 去除效果较好,去除率达到 90% 以上,但没有对脱色率进行说明。此外,该污水处理厂只运行了 90 d,颗粒的稳定性有待进一步探究。

4 结论与展望

以纺织印染废水中的重金属与偶氮染料为切入点,对好氧颗粒污泥去除重金属、偶氮染料的过程和机理进行了系统总结。好氧颗粒污泥对重金属的去除以生物吸附实现,通过表面改性可以增强其对含氧酸根阴离子重金属的吸附能力。好氧颗粒污泥对偶氮染料的去除分为两个过程:厌氧还原脱色与好氧矿化。现有研究表明,好氧颗粒污泥厌氧脱色效果较好,但芳香胺的进一步好氧矿化效果有待提升。通过改变进料方式、采用间歇曝气或增加 SRT 可在一定程度上提高芳香胺的去除效果。目前关于好氧颗粒污泥处理实际废水的研究仍十分有限,基于以上总结,未来好氧颗粒污泥处理实际纺织印染废水的研究可以考虑以下几点:

1)好氧颗粒污泥虽然可以高效吸附重金属离子,但阳离子与含氧酸根阴离子的吸附过程所需条件相悖,意味着二者难以同步去除,因此,需要进一步探究同步去除阴、阳离子重金属的可行方法。

2)芳香胺的好氧降解过程决定了好氧颗粒污泥对偶氮染料的去除效果,而磺化芳香胺增加了降解难度。有研究发现,部分菌株可以实现对磺化芳香胺完全矿化。因此,可以筛选芳香胺降解菌株来培养好氧颗粒污泥,以提高其对偶氮染料的去除效果。

3)SBR 反应器中厌氧时间的长短、进料与曝气方式会影响好氧颗粒污泥染料脱色和 COD 去除效果,但这些因素的组合影响尚不清楚。因此,需要进一步在纺织印染废水中量化与评估这些影响因素,进行试验参数的优化。

4)由于实际废水具有复杂性,在好氧颗粒污泥处理模拟纺织废水的过程中应充分考虑重金属等其他特征污染物的去除情况,还应该充分考虑颗粒污泥的稳定性问题。

参考文献

- [1] 姜金宏,何席伟,熊晓敏,等. 纺织印染废水毒性特征与控制技术研究进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(6): 77-87.
JIANG J H, HE X W, XIONG X M, et al. Research progress on toxicity characteristics and control technologies of textile dyeing wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(6): 77-87. (in Chinese)
- [2] YASEEN D A, SCHOLZ M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: A critical review [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2019, 16(2): 1193-1226.
- [3] DENG D Y, LAMSSALI M, ARYAL N, et al. Textiles wastewater treatment technology: A review [J]. Water Environment Research, 2020, 92(10): 1805-1810.
- [4] 翟俊,柳沛松,赵聚姣. 过一硫酸盐碱催化处理染料废水[J]. 中国环境科学, 2020, 40(2): 647-652.
ZHAI J, LIU P S, ZHAO J J. Treatment of dye wastewater by base catalysis of peroxymonosulfate (PMS) [J]. China Environmental Science, 2020, 40(2): 647-652. (in Chinese)
- [5] 翟俊,徐长健,张子璇,等. 含 Cu²⁺工业废水对Orbal氧化沟的冲击及调控[J]. 中国给水排水, 2016, 32(15): 37-41.
ZHAI J, XU C J, ZHANG Z X, et al. Impact of industrial wastewater containing Cu²⁺ on orbal oxidation ditch and its solutions [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(15): 37-41. (in Chinese)
- [6] NANCHARAI AH Y V, KIRAN KUMAR REDDY G. Aerobic granular sludge technology: Mechanisms of granulation and biotechnological applications [J]. Bioresource Technology, 2018, 247: 1128-1143.
- [7] YEMASHOVA N, KALYUZHNYI S. Microbial conversion of selected azo dyes and their breakdown products [J]. Water Science and Technology, 2006, 53(11): 163-171.
- [8] TAY J H, IVANOV V, PAN S, et al. Specific layers in aerobically grown microbial granules [J]. Letters in Applied Microbiology, 2002, 34(4): 254-257.
- [9] FRANCA R D G, PINHEIRO H M, LOURENÇO N D. Recent developments in textile wastewater biotreatment: Dye metabolite fate, aerobic granular sludge systems and engineered nanoparticles [J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2020, 19(1): 149-190.
- [10] FRANCA R D G, OLIVEIRA M C, PINHEIRO H M, et al. Biodegradation products of a sulfonated azo dye in aerobic granular sludge sequencing batch reactors

- treating simulated textile wastewater [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(17): 14697-14706.
- [11] LIU Y R, LI K, XU W Y, et al. GO/PEDOT: NaPSS modified cathode as heterogeneous electro-Fenton pretreatment and subsequently aerobic granular sludge biological degradation for dye wastewater treatment [J]. Science of the Total Environment, 2020, 700: 134536.
- [12] LIANG J Y, NING X N, SUN J, et al. Toxicity evaluation of textile dyeing effluent and its possible relationship with chemical oxygen demand [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 166: 56-62.
- [13] METHNENI N, MORALES-GONZÁLEZ J A, JAZIRI A, et al. Persistent organic and inorganic pollutants in the effluents from the textile dyeing industries: Ecotoxicology appraisal via a battery of biotests [J]. Environmental Research, 2021, 196: 110956.
- [14] GITA S, SHUKLA S P, DESHMUKHE G, et al. Toxicity evaluation of six textile dyes on growth, metabolism and elemental composition (C, H, N, S) of microalgae spirulina platensis: The environmental consequences [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2021, 106(2): 302-309.
- [15] VELUSAMY S, ROY A, SUNDARAM S, et al. A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based adsorption strategies for textile wastewater treatment [J]. Chemical Record, 2021, 21(7): 1570-1610.
- [16] 吴晓, 崔建平. UASB+生物接触氧化组合工艺处理纺织印染废水工程实例[J]. 江西化工, 2019(4): 135-137.
- WU X, CUI J P. UASB + biological contact oxidation combined process to treat textile printing and dyeing wastewater engineering example [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2019(4): 135-137. (in Chinese)
- [17] LOTITO A M, FRATINO U, MANCINI A, et al. Effective aerobic granular sludge treatment of a real dyeing textile wastewater [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2012, 69: 62-68.
- [18] YURTSEVER A, SAHINKAYA E, ÇINAR Ö. Performance and foulant characteristics of an anaerobic membrane bioreactor treating real textile wastewater [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 33: 101088.
- [19] 苏辉, 胡永贵, 白茹, 等. 辫带式生物填料在纺织印染废水处理中的应用[J]. 中国环保产业, 2021(3): 51-53.
- SU H, HU Y G, BAI R, et al. Application of braided biological fillers in textile printing and dyeing wastewater treatment [J]. China Environmental Protection Industry, 2021(3): 51-53. (in Chinese)
- [20] MALIK A, HUSSAIN M, UDDIN F, et al. Investigation of textile dyeing effluent using activated sludge system to assess the removal efficiency [J]. Water Environment Research, 2021, 93(12): 2931-2940.
- [21] BEZERRA DE ARAUJO C M, FILIPE OLIVEIRA DO NASCIMENTO G, RODRIGUES BEZERRA DA COSTA G, et al. Adsorptive removal of dye from real textile wastewater using graphene oxide produced via modifications of hummers method [J]. Chemical Engineering Communications, 2019, 206(11): 1375-1387.
- [22] PRIYA E S, SELVAN P S. Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) - An efficient and economic adsorbent for textile effluent treatment - A review [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2017, 10: S3548-S3558.
- [23] KIANI R, MIRZAEI F, GHANBARI F, et al. Real textile wastewater treatment by a sulfate radicals-Advanced Oxidation Process: Peroxydisulfate decomposition using copper oxide (CuO) supported onto activated carbon [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 38: 101623.
- [24] SHOUKAT R, KHAN S J, JAMAL Y. Hybrid anaerobic-aerobic biological treatment for real textile wastewater [J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 29: 100804.
- [25] IMTIAZUDDIN S M, MUMTAZ M, MALLICK K A. Pollutants of wastewater characteristics in textile industries [J]. Journal of Basic & Applied Sciences, 2012, 8(2): 554-556.
- [26] GURSOY-HAKSEVENLER B H, ATASOY-AYTIS E, DILAVER M, et al. Treatability of hazardous substances in industrial wastewater: Case studies for textile manufacturing and leather production sectors [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2022, 194(5): 1-19.
- [27] AVLONITIS S A, POULIOS I, SOTIRIOU D, et al. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration [J]. Desalination, 2008, 221(1/2/3): 259-267.
- [28] MAHMOUD D K, SALLEH M A M, KARIM W A, et al. Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 181/182: 449-457.
- [29] HASSAN M M, CARR C M. Biomass-derived porous carbonaceous materials and their composites as adsorbents for cationic and anionic dyes: A review [J].

- Chemosphere, 2021, 265: 129087.
- [30] ARSLAN I, BALCIOGLU I A. Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O_3 , H_2O_2 /UV-C and their sequential application [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2001, 76(1): 53-60.
- [31] PAŹDZIOR K, WRĘBIAK J, LEDAKOWICZ S. Treatment of industrial textile wastewater in biological aerated filters-microbial diversity analysis [J]. Fibres and Textiles in Eastern Europe, 2020, 28(1): 106-114.
- [32] DHAOUFI Z, TOLEDO-CERVANTES A, GHEDIRA K, et al. Decolorization and phytotoxicity reduction in an innovative anaerobic/aerobic photobioreactor treating textile wastewater [J]. Chemosphere, 2019, 234: 356-364.
- [33] KHANDARE R V, GOVINDWAR S P. Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects [J]. Biotechnology Advances, 2015, 33(8): 1697-1714.
- [34] MORGENROTH E, SHERDEN T, VAN LOOSDRECHT M C M, et al. Aerobic granular sludge in a sequencing batch reactor [J]. Water Research, 1997, 31(12): 3191-3194.
- [35] 陈颖, 陈焱, 李聪, 等. 好氧颗粒污泥结构特点及稳定性研究进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(10): 28-35.
- CHEN Y, CHEN Y, LI C, et al. Research progress on the structural characteristics and stability of aerobic granular sludge [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(10): 28-35. (in Chinese)
- [36] SARMA S, TAY J. Aerobic granulation for future wastewater treatment technology: Challenges ahead [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2018, 4(1): 9-15.
- [37] MASZENAN A M, LIU Y, NG W J. Bioremediation of wastewaters with recalcitrant organic compounds and metals by aerobic granules [J]. Biotechnology Advances, 2011, 29(1): 111-123.
- [38] CAI F R, LEI L R, LI Y M, et al. A review of aerobic granular sludge (AGS) treating recalcitrant wastewater: Refractory organics removal mechanism, application and prospect [J]. Science of the Total Environment, 2021, 782: 146852.
- [39] 王磊, 汪文东, 刘懂, 等. 象山港流域入湾河流水体中重金属风险评价及其来源解析 [J]. 环境科学, 2020, 41(7): 3194-3203.
- WANG L, WANG W D, LIU D, et al. Risk assessment and source analysis of heavy metals in the river of a typical bay watershed [J]. Environmental Science, 2020, 41(7): 3194-3203. (in Chinese)
- [40] WANG L, LIU X, LEE D J, et al. Recent advances on biosorption by aerobic granular sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 357: 253-270.
- [41] SAJJAD M, AZIZ A, KIM K S. Biosorption and binding mechanisms of Ni^{2+} and Cd^{2+} with aerobic granules cultivated in different synthetic media [J]. Chemical Engineering & Technology, 2017, 40(12): 2179-2187.
- [42] GAI L H, WANG S G, GONG W X, et al. Influence of pH and ionic strength on $Cu(II)$ biosorption by aerobic granular sludge and biosorption mechanism [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2008, 83(6): 806-813.
- [43] WANG L, WANG Y Y, LIU X, et al. A comprehensive comparison of bacterial and fungal aerobic granules: Formation, properties, surface modification, and biosorption of metals [J]. RSC Advances, 2015, 5(126): 104062-104070.
- [44] SUN X F, MA Y, LIU X W, et al. Sorption and detoxification of chromium (VI) by aerobic granules functionalized with polyethylenimine [J]. Water Research, 2010, 44(8): 2517-2524.
- [45] 马岩. 高浓度偶氮染料废水处理技术的研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.
- MA Y. Study on high concentration azo dye waste water treatment technology [D]. Tianjin: Tianjin University, 2008. (in Chinese)
- [46] 顾平, 刘奎, 杨造燕. Fenton 试剂处理活性黑 KBR 染料废水研究[J]. 中国给水排水, 1997, 13(6): 16-18.
- GU P, LIU K, YANG Z Y. A study on treatment of active black KBR dyestuff wastewater by Fenton reagent [J]. China Water & Wastewater, 1997, 13(6): 16-18. (in Chinese)
- [47] LOURENÇO N D, FRANCA R D G, MOREIRA M A, et al. Comparing aerobic granular sludge and flocculent sequencing batch reactor technologies for textile wastewater treatment [J]. Biochemical Engineering Journal, 2015, 104: 57-63.
- [48] HISAINDEE S, MEETANI M A, RAUF M A. Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2013, 49: 31-44.
- [49] SHAH M. Effect of anaerobic granular sludge in degradation of two azo dyes [J]. International Journal of Environmental Research, 2015, 9: 1351-1356.
- [50] 郭亚平, 方继前, 谢练武, 等. 污泥细菌偶氮呼吸机制与偶氮染料降解矿化机理[J]. 环境工程, 2012, 30(Sup 2): 32-35.

- GUO Y P, FANG J Q, XIE L W, et al. Review on azorespiration, biodegradation and mineralization mechanisms of azo dyes related to sludge bacteria [J]. *Environmental Engineering*, 2012, 30(Sup2): 32-35. (in Chinese)
- [51] MANAVI N, KAZEMI A S, BONAKDARPOUR B. The development of aerobic granules from conventional activated sludge under anaerobic-aerobic cycles and their adaptation for treatment of dyeing wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 312: 375-384.
- [52] YAN L K Q, FUNG K Y, NG K M. Aerobic sludge granulation for simultaneous anaerobic decolorization and aerobic aromatic amines mineralization for azo dye wastewater treatment [J]. *Environmental Technology*, 2018, 39(11): 1368-1375.
- [53] FATIMA M, SAEED M, ASLAM M, et al. Application of novel bacterial consortium for biodegradation of aromatic amine 2-ABS using response surface methodology [J]. *Journal of Microbiological Methods*, 2020, 174: 105941.
- [54] VALLI NACHİYAR C, SUSEELA RAJAKUMAR G. Biodegradation of 8-anilino-1-naphthalenesulfonic acid by *Pseudomonas aeruginosa* [J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2006, 33(10): 845-849.
- [55] BIALA S, CHADHA P, SAINI H S. Biodegradation of 4-aminobenzenesulfonate by indigenous isolate *Shinella yambaruensis* SA1 and its validation by genotoxic analysis [J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2014, 19(6): 1034-1041.
- [56] JONSTRUP M, KUMAR N, MURTO M, et al. Sequential anaerobic-aerobic treatment of azo dyes: Decolourisation and amine degradability [J]. *Desalination*, 2011, 280(1/2/3): 339-346.
- [57] FRANCA R D G, ORTIGUEIRA J, PINHEIRO H M, et al. Effect of SBR feeding strategy and feed composition on the stability of aerobic granular sludge in the treatment of a simulated textile wastewater [J]. *Water Science and Technology*, 2017, 76(5/6): 1188-1195.
- [58] MATA A M T, PINHEIRO H M, LOURENÇO N D. Effect of sequencing batch cycle strategy on the treatment of a simulated textile wastewater with aerobic granular sludge [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2015, 104: 106-114.
- [59] 李黔花, 李志华, 岳秀, 等. 好氧颗粒污泥处理印染废水的效能及其微生物特征[J]. *工业水处理*, 2020, 40(3): 43-48.
- LI Q H, LI Z H, YUE X, et al. Efficiency and microbial characteristics of aerobic granular sludge for textile dyeing wastewater treatment [J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(3): 43-48. (in Chinese)
- [60] 田沙沙. Fenton-好氧颗粒污泥处理模拟染料废水研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- TIAN S S. Treatment of simulated dye wastewater by Fenton-aerobic granular sludge process [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2011. (in Chinese)
- [61] MOGHADDAM S S, MOGHADDAM M R A. Aerobic granular sludge for dye biodegradation in a sequencing batch reactor with anaerobic/aerobic cycles [J]. *Clean - Soil, Air, Water*, 2016, 44(4): 438-443.
- [62] FRANCA R D G, VIEIRA A, MATA A M T, et al. Effect of an azo dye on the performance of an aerobic granular sludge sequencing batch reactor treating a simulated textile wastewater [J]. *Water Research*, 2015, 85: 327-336.
- [63] 李黔花. 好氧颗粒污泥处理印染废水的实验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2019.
- LI Q H. Experimental study on treatment of textile dyeing wastewater by aerobic granular sludge [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2019. (in Chinese)
- [64] 赵哲. 厌氧-A/O工艺处理印染废水参数研究及工程设计[D]. 北京: 北京林业大学, 2020.
- ZHAO Z. Study on parameters and engineering design of printing and dyeing wastewater treatment by anaerobic-A/O process [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2020. (in Chinese)

(编辑 黄廷)