

脉冲水解酸化-A/O 生物反应器处理石化废水的中试研究及微生物群落结构解析

施云芬¹, 郑蕾¹, 马慧², 丁鹏元³, 初里冰³

1. 东北电力大学化工学院, 吉林 132012
2. 北京市规划委员会通州分局, 北京 101101
3. 清华大学核能与新能源技术研究院先进核能技术创新中心, 北京 100084

摘要 采用自行设计的脉冲布水器, 建造脉冲水解酸化-A/O(厌氧好氧工艺法)中试装置处理实际石化废水。水解酸化池和A/O的容积分别2.6 m³和3.9 m³;脉冲布水器的频次为10次/h;A/O池污泥龄25 d,污泥回流比100%,温度15~32℃。反应器稳定运行近7个月的结果表明:尽管进水化学需氧量(COD)和氨氮波动较大,但出水COD和氨氮的去除率保持稳定。在进水COD质量浓度为(458±107) mg·L⁻¹,系统COD去除率为80%,其中脉冲水解酸化池(PHA)的COD去除率为29%。进水氨氮质量浓度为(35.9±11.3) mg·L⁻¹,系统氨氮的去除率为86%。UV₂₅₄和TN的平均去除率约为58%,TP去除率可达86%。PHA泥水混合良好,出水挥发性脂肪酸(VFA)浓度比进水提高近1倍,BOD₅(5天生化需氧量)/COD值比进水提高35%,显示其良好的水解酸化效果,并可提高进水的可生化性。Illumina Miseq测序结果表明:变形菌门(*Proteobacteria*)和拟杆菌门(*Bacteroidetes*)是主要的优势菌群,所占的比例在50%以上。在属的水平上,*Anaerolineaceae*和*Clostridiales*在水解酸化池中丰度较高;A/O池中丰度较高的菌属为*Flexibacter*, *Thiobacillu*, *Nitrosomonadaceae*和*Nitrospira*。通过反应器各段不同微生物种群的共同作用,石化废水中复杂的有机污染物得以有效降解。结果表明,脉冲布水水解酸化-A/O工艺是一种很有前途的石化废水处理技术,并可应用于其他工业废水的处理。

关键词 脉冲布水器;水解酸化;Illumina Miseq测序;工业废水;污水处理

石化废水主要是指石油化学工业在生产汽油、柴油、煤油、润滑油等各种石油产品、以及乙烯、甲苯、纤维、塑料等有机化工材料过程中产生的废水。通常含有石油类、有机酸、醇、胺、酚、醚、酮、醛、烃等多种有机污染物。具有废水量大、水质复杂、有毒有害物质浓度高、处理难度大等特点^[1]。目前,石化废水的处理通常采用预处理与生物处理结合的二级处理工艺。采用隔油/气浮,混凝沉淀,Fenton和臭氧氧化等物理化学法以及水解酸化等工艺进行预处理^[2-3],提高其可生化性,然后进行二级生物处理。常采用的生物处理工艺有活性污泥法^[4]、A/O工艺(厌氧好氧工艺法)^[5]、接触氧化法^[6]、膜生物反应器^[7]。其中,A/O工艺不仅能够高效的同时去除污水中的有机物和氮磷,而且运行成本低,操作简单,已经替代活性污泥法广泛应用于石化废水的处理。

水解酸化是将厌氧生物反应控制在水解和酸化阶段,利用厌氧菌和兼性菌的作用,将污水中悬浮性固体和难生物降解的大分子有机物,转变为溶解性和易生物降解的小分子物质,并进一步在酸化菌作用下转化成挥发性脂肪酸。水解酸化可将芳香烃、杂环类等复杂难降解的大分子有机物,转化为有机酸、醇等易降解的小分子物质。水解酸化工艺在印染废水^[8]、皮革废水^[9]、焦化废水^[10]、制药废水^[11]、石化废水^[12]等多种难降解有机废水处理中得到广泛应用。目前石化废水大多采用水解酸化工艺对石化废水进行预处理,减轻后续生物处理工艺的负担。即可有效降低成本,又能提高出水水质。

水解酸化池的进水方式一般分为连续进水和脉冲进水。传统的连续均匀布水式水解酸化池存在污泥淤积严重、泥水混合效果差以及水下设备腐蚀严重等问题,导致水解酸

收稿日期:2017-05-16;修回日期:2017-08-04

基金项目:国家水体污染控制与治理重大专项(2012ZX07201-005-06-01)

作者简介:施云芬,教授,研究方向为污水处理,电子信箱:shiyunfen0220@163.com;初里冰(通信作者),副研究员,研究方向为水污染控制,电子信箱:chulibing@mail.tsinghua.edu.cn

引用格式:施云芬,郑蕾,马慧,等.脉冲水解酸化-A/O生物反应器处理石化废水的中试研究及微生物群落结构解析[J].科技导报,2017,35(23):39-45;
doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2017.23.006

化效率降低,影响水解酸化池的处理效果。脉冲式布水器利用虹吸原理,周期性地大量的水在短时间内迅速注入反应器内,使池内的底层污泥交替进行收缩和膨胀。可实现泥水充分混合,提高水解效率;同时节省水下搅拌等设备费用^[13]。脉冲水解酸化是一种有前途的工业废水预处理技术。徐灏龙等^[14]采用脉冲布水复合水解酸化反应器处理印染废水的研究表明,反应器内的污泥层处于有规律的膨胀-收缩-膨胀的循环状态,强化了废水与污泥的接触,SS的去除率在80%以上,化学需氧量(COD)的去除率为50%。贾明昊^[15]研究采用脉冲布水厌氧流化床工艺处理草浆废水。厌氧池的COD去除率在10%~40%波动,有效降低了后续好氧工艺的处理负荷。郭迎庆^[16]报道了采用脉冲布水式水解酸化池处理江苏某印染厂废水的工程案例。结果表明,经过脉冲水解酸化处理后,废水的BOD₅/COD由0.27提高到0.35,COD去除率大于50%,色度去除率超过40%。

本研究采用自行设计的钟罩式脉冲布水器,建造脉冲水解酸化-A/O中试反应装置,研究该装置对中国北方某大型石化企业综合废水的有机物和氮磷的去除效果;考察脉冲前后水解酸化反应器内污泥浓度的分布状况;并对PHA、A池和O池内微生物的种群结构进行分析。

1 材料和方法

1.1 试验装置

整套系统主要由储水池、初沉池、PHA、A/O池和二沉池组成。各个单元依次串联以保持组合工艺连续出水。图1~2为装置示意图和现场设备的照片。PHA由脉冲布水器和升流式水解酸化反应器构成,脉冲布水器安装在水解酸化池上部1米处。脉冲布水器为圆柱体,直径0.35 m,高0.5 m,容积0.048 m³,材质为不锈钢。脉冲布水器的频次为10次/h。水解酸化池为圆柱体,容积为2.6 m³,底部直径为0.75 m,高4.5 m。A/O反应器由1个A段和4个O段串联组成,总体积为3.9 m³。O1-O4段底部设有曝气盘,为了更好的泥水混合效果,每段还设有搅拌器。其他储水池、初沉池和二沉池的体积分别为3.38、0.13、0.51 m³。

石化废水经潜水泵从储水池进入初沉池,沉淀后溢流进入中间水箱,然后由提升泵送至脉冲布水器内。在脉冲布水器的作用下,每隔一段时间,将连续进入脉冲布水器的废水在30~40 s内送入水解酸化池底部。水解酸化池出水溢流至A/O池的缺氧段,经A/O生物处理后,进入二沉池。泥水分离后,出水通过二沉池顶部的溢流堰排出,底部污泥通过回流泵回流至A段,剩余污泥通过二沉池底部的阀门定期排出。储水池和初沉池内的底层淤泥定期通过底部阀门排出。

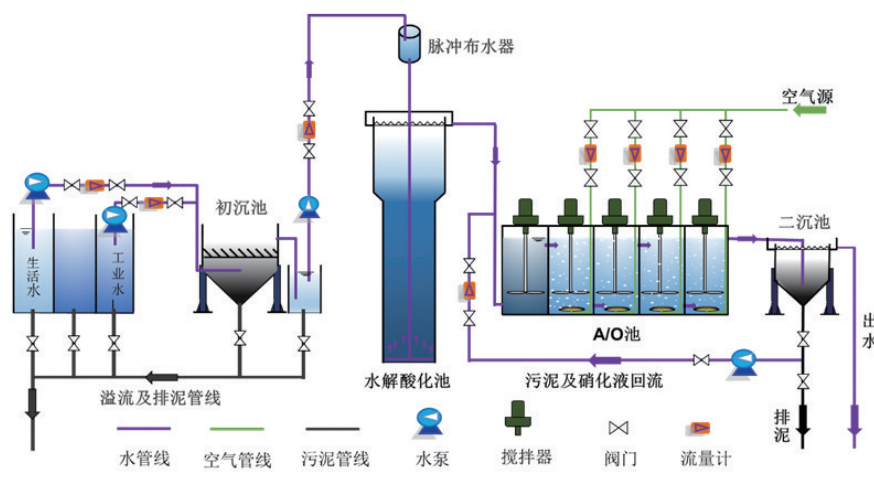


图1 PHA-A/O反应装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the PHA-A/O set-up



(a) 进水配水管线-初沉池

(b) 脉冲布水器-水解酸化池

(c) A/O池-二沉池

图2 现场装置照片

Fig. 2 Pictures of the equipment

1.2 实验用水

实验装置建在中国东北某化工园区石化综合污水处理厂内。反应器的进水与污水处理厂的进水相同,经管道引入中试车间。该污水厂接纳园区内大宗化学品、合成纤维、合

成橡胶、精细化工和农药厂等60余套化工装置排放的废水。实验期间其主要水质指标如表1所示。可以看出,实际废水的COD和氨氮等指标含量波动较大,硫酸根的含量较高。

表1 实验用水的水质指标

Table 1 Characteristics of the influent

COD/(mg·L ⁻¹)	氨氮质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	硝态氮质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	总磷质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	硫酸根质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	紫外吸光度 (UV ₂₅₄)/(cm ⁻¹)	pH值
261~985	15~53	0.4~12.1	0.9~6.5	372~1179	0.41~3.00	6.2~9.8

1.3 反应器的启动和运行

PHA和A/O池的接种污泥取自污水处理厂的厌氧水解酸化池和好氧池。接种污泥浓度分别10和5 g·L⁻¹。内循环48 h后开始连续进水,逐渐提高有机负荷,经过1个月驯化。水解酸化池和二沉池出水COD保持稳定,反应器启动成功。

反应器运行近7个月,日处理量约为4.2 m³,水解酸化池和A/O池的水力停留时间(HRT)分别为15 h和22 h。反应器的温度随环境温度变化,为15~32℃。A/O池内O段的溶解氧(DO)质量浓度控制在2~6 mg·L⁻¹,污泥回流比为100%。通过定期排泥,A/O池的污泥龄(SRT)控制在25 d左右。

定期取样监测反应器进水、水解酸化池和二沉池出水的COD,氨氮,BOD₅和UV₂₅₄等指标;检测脉冲水解酸化反应器进出水的挥发性脂肪酸(VFA),SO₄²⁻和S²⁻浓度。所有水样先采用0.45 μm滤膜过滤,然后再进行分析。反应器运行稳定半年左右,取水解酸化池、A段和O段的污泥样品进行微生物种群结构解析。UV₂₅₄可反映水中芳香和具有共轭双键的化合物浓度,是衡量废水中有机污染物指标的一项重要控制参数。VFA作为水解酸化的重要指标,可以用来评价水解酸化反应的效果。

1.4 分析方法

COD、氨氮、总磷、BOD₅、SO₄²⁻和S²⁻浓度均按照标准方法测定^[17]。VFA采用联合滴定法测定^[18]。污泥浓度采用重量法测定。DO和温度采用便携式溶解氧测定仪(YSI-550A)。氧化还原电位(ORP)和pH值采用便携式多参数水质分析仪测定(WTW 3420)。总氮使用总有机碳分析仪(TOC-VC/PH/CPN,岛津)测定。

微生物种群结构分析采用454高通量测序方法,具体方法为:1)基因组DNA抽提。使用DNA提取试剂盒(OMEGA公司)提取DNA,然后利用1%琼脂糖凝胶电泳检测。2)PCR扩增。按指定测序区域,合成带有barcode的特异引物。使用AxyPrepDNA凝胶回收试剂盒(AXYGEN公司)切胶回收PCR产物,Tris_HCl洗脱;2%琼脂糖电泳检测。3)荧光定量。参照电泳初步定量结果,将PCR产物用QuantiFluor™-ST蓝色荧光定量系统(Promega公司)进行检测定量,之后按照每个样本的测序量要求,进行相应比例的混合。4)Illumina Miseq测序。使用Illumina Miseq PE250系统进行测序(上海美吉生物医药科技有限公司)。5)对所得结果进行优化处理,得到

优质序列,并统计该样本所含有效测序序列和优质序列数目,对97%相似性水平下的样品的运算分类单位(operational taxonomic units, OTU)进行生物信息统计分布,进行OTU聚类分析和物种分类学分析。

基于OTU聚类分析结果,可以计算得到丰富度指数Ace和Chao1,以及多样性指数Shannon和Simpson。Ace和Chao1是用来估计群落中含有OUT数目的指数,生态学中常用来估计物种总数;Shannon和Simpson是用来估计群落中OUT多样性高低的群落多样性指数。基于分类学信息,可以进行门、纲、目、科、属、种水平上群落结构的统计分析。

2 结果与讨论

2.1 脉冲水解酸化-A/O中试反应器的运行表现

图3和图4分别为反应器进水、PHA出水、A段和二沉池出水的COD和氨氮浓度随运行时间的变化。可以看出,进水COD受不同工厂来水COD波动的影响,浓度变化很大。反应器运行平稳后,出水COD保持稳定。反应器各段对COD的去除均有贡献,在进水COD浓度为(458±107) mg·L⁻¹,PHA出水COD为(324±66) mg·L⁻¹,A段和二沉池出水COD为(160±45) mg·L⁻¹和(92±23) mg·L⁻¹。PHA和整个系统的COD平均去除率分别为29%和80%。COD的降解主要发生在A/O池。水解酸化池对COD的去除也有一定程度的贡献。反应器最终出水COD满足原石化废水《GB8978—1996污水综合排放标准》的一级标准。

由图4可见,进水的氨氮质量浓度波动很大,为(35.9±11.3) mg·L⁻¹。进水有机氮厌氧转化为氨氮,使PHA出水的氨氮质量浓度升高到(46.8±11.2) mg·L⁻¹。A段和二沉池出水氨氮质量浓度为(10.1±8.8)和(5.1±5.6) mg·L⁻¹。系统氨氮的平均去除率较高,为86%,表明好氧池硝化菌的活性较高。

反应器各段其他水质指标的变化列在表2。脉冲水解酸化-A/O中试反应器对进水UV₂₅₄的去除率为58%,表明废水中芳香化合物和双键结构化合物的含量显著降低。TN和TP的平均去除率分别为58%和86%。反应器最终出水的BOD₅/COD值较低,表明进水中可生物降解有机物已基本全部被降解。出水的TN、氨氮以及TP浓度均满足《GB 31571—2015石油化学工业污染物排放标准》。

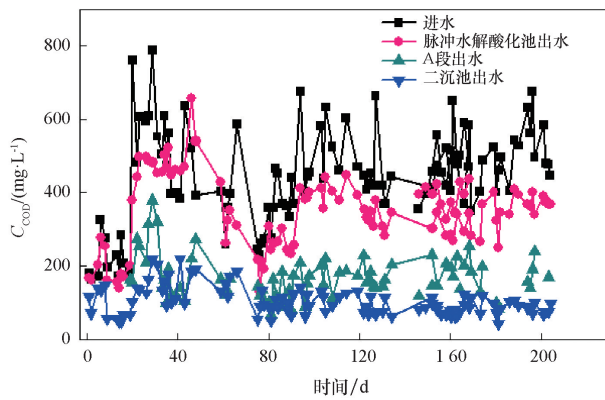


图3 反应器进水和各段出水COD质量浓度随运行时间的变化

Fig. 3 Time course of COD concentration in the influent and effluent and COD removal efficiency

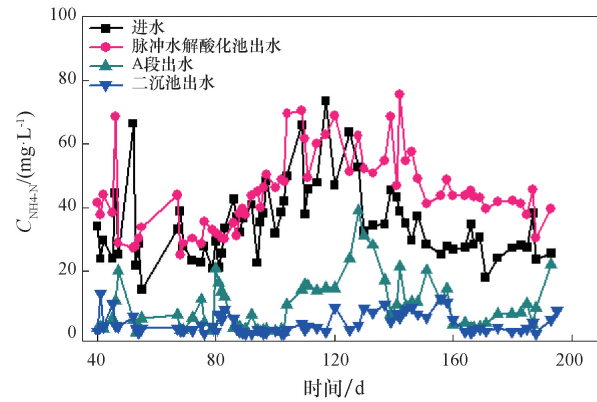


图4 反应器进水和各段出水氨氮浓度随运行时间的变化

Fig. 4 Variation of ammonium concentration in the influent and effluent and ammonium removal efficiency

表2 PHA-A/O反应器进出水水质指标

Table 2 The characteristics of influent and effluent of PHA-A/O system

	紫外吸光度 (UV ₂₅₄)/(cm ⁻¹)	BOD ₅ /COD	总氮质量浓度 (TN)/(mg·L ⁻¹)	硝态氮质量 浓度/ (mg·L ⁻¹)	总磷质量浓度 (TP)/ (mg·L ⁻¹)	VFA浓度/ (mmol·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	S ²⁻ 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)
进水	2.08±0.73	0.28±0.09	50.1±11.0	3.8±2.2	3.5±1.9	2.41±0.96	761±164	0.07±0.05
水解池出水	1.76±0.65	0.38±0.06	—	—	—	4.22±1.02	525±159	0.75±0.66
二沉池出水	0.88±0.29	0.10±0.10	21.3±2.3	16.4±11.8	0.5±0.5	—	—	—

PHA的ORP为-320~-390 mV,保持在厌氧状态。由表2可见,PHA出水VFA浓度有显著提高,表明其水解酸化效果较好。出水的BOD₅/COD值比进水高35%,说明脉冲水解酸化反应器可提高进水的可生化性。硫酸根在厌氧硫酸盐还原菌的作用下被还原,使出水硫酸根浓度降低,硫离子浓度增加。

反应器运行90 d,脉冲前后污泥浓度沿反应器高度的分布如图5所示。在脉冲发生前,PHA内的污泥主要集中在底部的0~1.5 m处,污泥浓度非常高,将近50 g/L。在1.5~3.0 m的区域,污泥浓度保持在2~4 g/L。在超过3.5 m的区域,为清水层。脉冲发生后,大量的水下流搅动池底的污泥,使底部的污泥层膨胀,1.0 m区域内的污泥浓度明显增加。表明脉冲作用能够有效强化泥水混合,其主要影响区域为0~1.5 m。同时,超过3.5 m区域的污泥浓度没有明显增加,避免污泥流失,有效保证了PHA内的污泥总量。

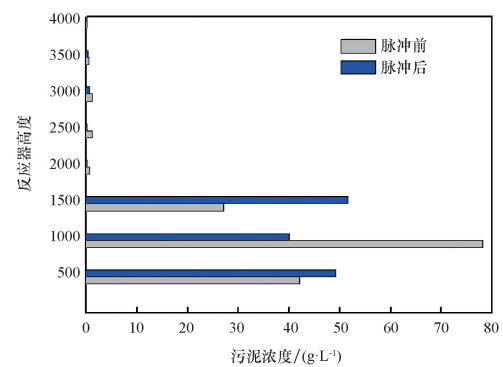


图5 脉冲前后污泥浓度沿反应器高度分布

Fig. 5 Distribution of sludge concentration along the height of HA reactor before and after pulse

2.2 反应器各段微生物种群结构解析

表3为水解酸化池、A段和O段污泥样品的454测序结

表3 细菌种群多样性指数特征(97% OTUs相似水平)

Table 3 Characteristics of community diversity based on diversity indices (OTUs were defined at a 97% similarity level)

Tank	Reads	OTU	Ace	Chao	Coverage	Shannon	Simpson
PHA	22610	821	933	960	0.9931	5.23	0.0176
A	26717	854	982	999	0.9934	4.87	0.0245
O	31116	829	957	976	0.9925	4.73	0.0304

果。测序深度指数 Coverage 表征样品文库的覆盖率。3个污泥样品的 Coverage 指数均较高,表明本次测序结果可以代表样本中微生物的真实情况。反应器各段菌群丰度指数差别不大,PHA 污泥的群落多样性较高,其次是 A 段污泥,最后是 O 段。

在门的水平上,反应器各段细菌种群分布情况如图 6 所示。变形菌门(*Proteobacteria*)和拟杆菌门(*Bacteroidetes*)是主要的优势菌群,所占的比例在 50% 以上。这与本实验室以前分别采用厌氧水解酸化和 A/O 反应器处理该化工园区废水的小试研究结果基本一致^[12,19]。其他含量丰富的菌群有:PHA 为厚壁菌门(*Firmicutes*)、芽单胞菌门(*Gemmatimonadetes*)、绿弯菌门(*Chloroflexi*)和酸杆菌门(*Acidobacteria*);A 池为绿弯菌门、芽单胞菌门和浮霉菌门(*Planctomycetes*);O 池为芽单胞菌门和浮霉菌门。变形菌门是细菌中最大的一门,包括很多厌氧、好氧和兼性细菌,具有多种代谢种类,即能降解有机物,又可完成脱氮除磷功能^[20]。拟杆菌门细菌生物功能以水解发酵为主,可降解碳水化合物、蛋白质和脂类物质^[21]。

图 7 为在属的水平上,脉冲水解池、A 池和 O 池污泥菌群分布热图。反应器各段细菌菌群分布与其发挥的功能一致。*Anaerolineaceae* 属细菌是半互养厌氧菌,能够与氢自养产甲烷菌协同降解碳水化合物^[22],在水解酸化池和 A 段比例较高。水解酸化池中含量丰富的 *Clostridiales* 属细菌属于产酸菌,能够利用碳水化合物作为碳源和能源产生 H₂ 和乙酸、

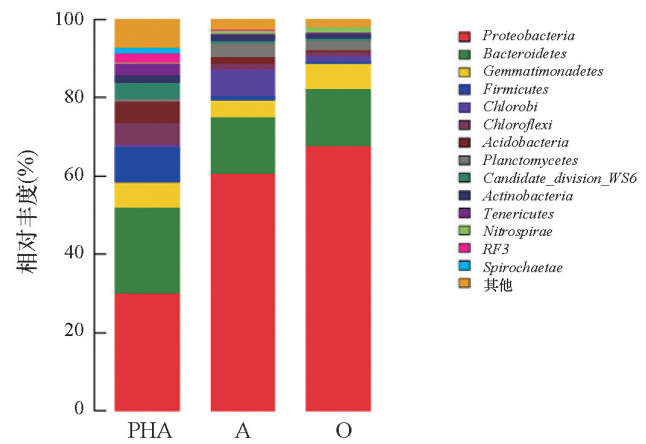


图 6 在门的水平上菌群的相对丰度(丰度>2%)
Fig. 6 Relative abundance of bacterial community at phylum levels (Only higher than 2% were shown)

丁酸等挥发性脂肪酸^[23]。厌氧硫酸盐还原菌 *Desulfobacter* 和 *Desulfomicrobium* 仅在水解酸化池中被检出。反硝化菌 *Flexibacter* 和 *Thiobacillus* 以及硝化细菌 *Nitrosomonadaceae* 和 *Nitrospira* 在 A/O 池中丰度较高。其他检测出的 *Ottowia* 属细菌可以降解苯酚和间甲酚^[24]。通过反应器各段不同微生物种群的共同作用,石化废水中复杂的有机污染物得以有效降解。

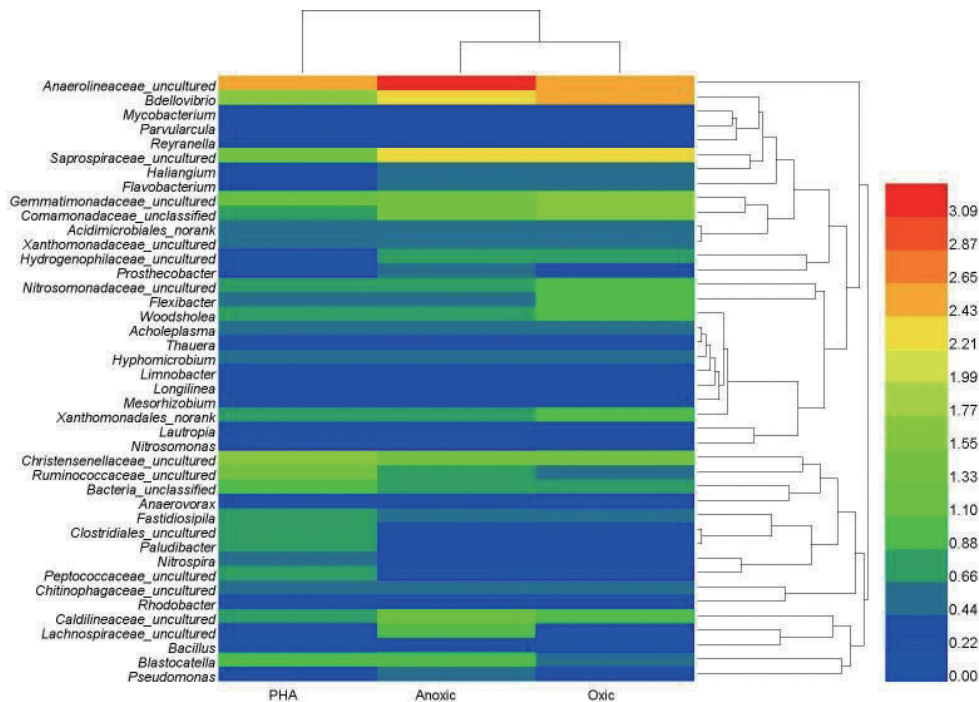


图 7 脉冲水解酸化、A/O 反应池污泥优势菌属的热图
Fig. 7 Heat map of the dominant genera in three sludge samples

3 结论

建造了脉冲水解酸化-A/O中试装置处理实际石化废水,反应器运行近7个月的结果表明:

1) 尽管进水COD浓度波动较大,出水COD基本保持稳定,COD平均去除率为80%,其中脉冲水解酸化反应器的COD去除率为29%。出水氨氮质量浓度保持在 $(5.1 \pm 5.6) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均去除率为86%。

2) PHA的ORP保持 $-320 \sim -390 \text{ mV}$,为厌氧状态。出水VFA浓度有显著提高,表明其水解酸化效果较好。出水的 BOD_5/COD 值比进水升高35%,说明脉冲水解酸化反应器可提高进水的可生化性。脉冲发生后底部的污泥层膨胀,有利于泥水混合,提高反应器的处理效率。

3) 反应器的优势菌群为变形菌门和拟杆菌门,所占的比例在50%以上。反应器各段细菌菌群分布与其发挥的功能相一致。*Anaerolineaceae*属和*Clostridiales*属细菌在水解酸化池中丰度较高;A/O池中含量丰富的菌属为*Flexibacter*,*Thiobacillus*,*Nitrosomonadaceae*和*Nitrospira*。通过反应器各段不同微生物种群的共同作用,石化废水中复杂的有机污染物得以有效降解。

参考文献(References)

- [1] Liu S, Ma Q S, Wang B Z, et al. Advanced treatment of refractory organic pollutants in petrochemical industrial wastewater by bioactive enhanced ponds and wetland system[J]. *Ecotoxicology*, 2014, 23(4): 689-698.
- [2] Hami M L, Al-Hashimi M A, Al-Doorri M M. Effect of activated carbon on BOD and COD removal in a dissolved air flotation unit treating refinery wastewater[J]. *Desalination*, 2007, 216(1-3): 116-122.
- [3] 胡艳东. 气浮-水解酸化-反应沉淀-接触氧化处理石化废水[J]. *环境工程*, 2012, 30(S2): 127-129.
Hu Yandong. Treatment of petrochemical wastewater by flotation-hydrolysis acidification-coagulant sedimentation-aerobic oxidation processes [J]. *Environmental Engineering*, 2012, 30(S2): 127-129.
- [4] Shokrollahzadeh S, Azizmohseni F, Golmohammad F, F et al. Biodegradation potential and bacterial diversity of a petrochemical wastewater treatment plant in Iran[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(14): 6127-6133.
- [5] Guo J, Ma F, Chang C, et al. Start-up of a two-stage bioaugmented anoxic-oxic (A/O) biofilm process treating petrochemical wastewater under different DO concentrations[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(14): 3483-3488.
- [6] Ma F, Guo J, Zhao L, et al. Application of bioaugmentation to improve the activated sludge system into the contact oxidation system treating petrochemical wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(2): 597-602.
- [7] Qin J, Oo M H, Tao G, et al. Feasibility study on petrochemical wastewater treatment and reuse using submerged MBR[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 293(1): 161-166.
- [8] 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 Mengqi, Zhou Chunjiang, Ma Luming. Mechanism of printing and dyeing wastewater treatment by hydrolysis and acidification process[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(1): 102-106.
- [9] Wang K, Li W, Gong X, et al. Biological pretreatment of tannery wastewater using a full-scale hydrolysis acidification system[J]. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2014, 95: 41-45.
- [10] 沈连峰, 申艳萍, 刘文霞, 等. 物化-水解酸化-A/O组合法处理焦化废水[J]. *水处理技术*, 2007, 33(9): 90-93.
Shen Lianfeng, Shen Yanxia, Liu Wenxia, et al. Treatment of coking wastewater by physicochemical hydrolysis-acidification-A/O combined process[J]. *Technology of Water Treatment*, 2007, 33(9): 90-93.
- [11] Lei G, Ren H, Ding L, et al. A full-scale biological treatment system application in the treated wastewater of pharmaceutical industrial park [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(15): 5852-5861.
- [12] 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 Xing, Chu Libing, Ding Pengyuan, et al. Biodegradation characteristics of petrochemical wastewater by micro-aerobic hydrolysis acidification[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(1): 161-167.
- [13] Bai J, Xu H, Zhang Y, et al. Combined industrial and domestic wastewater treatment by periodic allocating water hybrid hydrolysis acidification reactor followed by SBR[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2013, 70: 115-119.
- [14] 徐灏龙, 白俊跃, 王付超, 等. 升流式复合水解酸化工艺处理印染废水[J]. *环境工程*, 2009, 27(S1): 617-619.
Xu Jinglong, Bai Junyue, Wang Fuchao, et al. Treatment of printing and dyeing wastewater by upflow anaerobic hybrid reactor[J]. *Environmental Engineering*, 2009, 27(S1): 617-619.
- [15] 贾明昊. 脉冲布水厌氧流化床处理麦草制浆中段废水技术研究[D]. 山东大学, 2010.
Jia Minghao. Study on straw pulp waste water treatment by anaerobic fluidized bed with pulse water distribution[D]. Shandong University, 2010.
- [16] 郭迎庆. 水解酸化-生物接触氧化-混凝气浮工艺处理印染废水[J]. *环境工程*, 2005, 23(6): 30-32.
Guo Yingqing. Treatment of printing and dyeing wastewater by hydrolytic acidification contact oxidation-air flotation process[J]. 4 ed. *Environmental Engineering*, 2005, 23(6): 30-32.
- [17] 国家环境保护总局. 水和废水检测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Water and wastewater monitoring methods[M]. Beijing: Chinese Environmental Science Publishing House, 2002.
- [18] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
He Yanling. Anaerobic biological treatment of wastewater[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2002.
- [19] 丁鹏元, 初里冰, 张楠, 等. O池溶解氧水平对石化废水A/O工艺污染物去除效果和污泥微生物群落的影响[J]. *环境科学*, 2015, 36(2): 604-611.
Ding Pengyuan, Chu Libing, Zhang Nan, et al. Effects of dissolved oxygen in the oxic parts of A/O reactor on degradation of organic pollutants and analysis of microbial community for treating petrochemical wastewater[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(2): 604-611.
- [20] Snaird J, Amann R, Huber I, et al. Phylogenetic analysis and in situ identification of bacteria in activated sludge[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1997, 63(7): 2884-2896.

- [21] Nakansak K, Idemoto Y, Abe M, et al. Comparison of organic matter degradation and microbial community during thermophilic composting of two different types of anaerobic sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(2): 676–682
- [22] Narihiro T, Terda T, Ohashi A, et al. Quantitative detection of previously characterized syntrophic bacteria in anaerobic wastewater treatment systems by sequence-specific rRNA cleavage method[J]. *Water Research*, 2012, 46(7): 2167–2175.
- [23] Chu C, Ebie Y, Xu K, et al. Characterization of microbial community in the two-stage process for hydrogen and methane production from food waste[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(15): 8253–8261
- [24] Cao J, Lai Q, Liu Y, et al. *Ottowia beijingensis* sp. nov., isolated from coking wastewater activated sludge, and emended description of the genus *Ottowia*[J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2014, 64(3): 963–967

Pilot-scale study on treatment of petrochemical wastewater by hydrolysis–acidification with pulse water allocation and anoxic/oxic processes and analysis of microbial community

SHI Yunfen¹, ZHENG Lei¹, MA Hui², DING Pengyuan³, CHU Libing³

1. School of Chemical Engineering, Northeast Dianli University, Jilin 132012, China
2. Beijing Municipal Commission of Urban Planning Tongzhou District Branch, Beijing 101101, China
3. Collaborative Innovation Center for Advanced Nuclear Energy Technology, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract In the present study, a pilot-scale process of anaerobic hydrolysis–acidification with pulse water allocation (PHA) and anoxic/oxic (A/O) reactors was developed to treat actual petrochemical wastewater. The effective volume of PHA and A/O reactor was 2.6 m³ and 3.9 m³, respectively. The impulse frequency of the pulse tank was 10 times per hour. The sludge retention time of A/O reactor maintained at 25 d. The sludge from the settling tank was recycled into the anoxic tank with a recirculation ratio of 100 %. The temperatures of the system ranged 15~32°C. The results during nearly 7-months operation showed that the removal efficiency of COD and ammonium remained stable although the influent COD and ammonium fluctuated. At the influent COD concentration of (458 ± 107) mg·L⁻¹, the COD removal efficiency reached 80% on average, in which the PHA reactor contributed around 29% COD removal. The average ammonium removal was 86% at the influent ammonium concentration of (35.9 ± 11.3) mg·L⁻¹. The removal efficiency of UV₂₅₄ and TN was around 58%. The TP removal could reach 86%. The PHA reactor exhibited good mixing of wastewater and sludge and a higher efficiency of acidogenic fermentation. The VFA levels in the PHA effluent were higher nearly twice than that in the influent. The ratio of BOD₅/COD of PHA effluent increased by 35% compared to that in influent, indicating that the biodegradability of the petrochemical wastewater was improved by PHA treatment. Results of Illumina Miseq pyrosequencing demonstrated that Proteobacteria and Bacteroidetes were highly enriched in the system with abundance of more than 50% at the phylum levels. The predominant genera in PHA and A/O tanks were Anaerolineaceae and Clostridiales, Flexibacter, Thiobacillus, Nitrosomonadaceae and Nitrospira, respectively. The complex petrochemical wastewater was degraded efficiently owing to combined contribution of different bacteria in each tank. The above results demonstrate that the PHA–A/O process is a promising technique to treat petrochemical wastewater and could be applied in the treatment of other industrial wastewater.

Keywords pulse water allocation; hydrolysis acidification; Illumina Miseq sequencing; industrial wastewater; wastewater treatment

(责任编辑 祝叶华)