

邹俊良, 杨京平, 吕亚敏. 2013. 移动床生物膜反应器净化模拟水产养殖废水的研究[J]. 环境科学学报, 33(12): 3219-3226

Zou J L, Yang J P, Lü Y M. 2013. Aquaculture wastewater treatment using a moving bed biofilm reactor (MBBR) [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 33(12): 3219-3226

## 移动床生物膜反应器净化模拟水产养殖废水的研究

邹俊良, 杨京平\*, 吕亚敏

浙江大学环境与资源学院 环境保护研究所, 杭州 310058

收稿日期: 2013-03-19 修回日期: 2013-06-17 录用日期: 2013-06-22

**摘要:** 采用移动床生物膜反应器 (MBBR) 净化模拟水产养殖废水. 结果表明, MBBR 净化模拟水产养殖废水效果良好. 在水力停留时间 (HRT) 为 8 h, DO 为  $2.0 \sim 3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的条件下, 反应器启动迅速、运行稳定, 能使 COD 和氨氮去除率均达到 80% 以上, TP 去除率达到 50% 左右; 有机负荷为  $(0.76 \pm 0.03) \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  时, TN 及氨氮去除效果最好, 去除率分别达到 71.73% 及 98.42%. 为达到良好的 TN 去除效果, 有机负荷不宜低于  $0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ; DO 为  $(3.00 \pm 0.25) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, TN 去除效果最好, 最有利于同步硝化反硝化; 为保持较高的氨氮去除效率, 并减少亚硝态氮积累, DO 浓度不应低于  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; HRT 过短会使氨氮去除效率降低, 且可能出现亚硝态氮积累; 采用序批式进水运行方式, 对 TP 的去除效果优于连续进水方式, 但运行周期后半段会出现亚硝态氮积累, 对鱼类产生危害.

**关键词:** 移动床生物膜反应器; 水产养殖废水; 氨氮; 同步硝化反硝化

文章编号: 0253-2468(2013)12-3219-08 中图分类号: X703 文献标识码: A

## Aquaculture wastewater treatment using a moving bed biofilm reactor (MBBR)

ZOU Junliang, YANG Jingping\*, LÜ Yamin

Institute of Environmental Protection Science and Technology, College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058

Received 19 March 2013; received in revised form 17 June 2013; accepted 22 June 2013

**Abstract:** This paper used a moving bed biofilm reactor (MBBR) to test and analyze aquaculture wastewater treatment. Results indicated that reactor started-up quickly and operated stably in the process of simulated wastewater treatment using MBBR. The removal efficiency for both chemical oxygen demand (COD) and ammonia nitrogen was over 80%, and it reached 50% for total phosphorous (TP), when hydraulic retention time (HRT) was 8 h and DO remained  $2.0 \sim 3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Under the condition of organic loading at  $(0.76 \pm 0.03) \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ , the average removal efficiency of total nitrogen (TN) and ammonia was 71.73% and 98.42%, respectively, representing the best removal results among all operation periods. To achieve better TN removal rate, organic loading should keep no lower than  $0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ . TN removal efficiency reached the maximum when dissolved oxygen (DO) was at  $(3.00 \pm 0.25) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , which was the most suitable to both nitrification and denitrification reactions. To maintain the high removal efficiency of ammonia nitrogen and reduce the nitrite accumulation, DO should keep no less than  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  in the reactor. Shorter HRT decreased the ammonia removal efficiency and could cause nitrite accumulation. When MBBR was operated in sequencing mode, the removal efficiency of TP was better than that in continuous operation mode. However, nitrite content increased and accumulated at the end of the operation cycle and would be harmful to fish culture.

**Keywords:** moving bed biofilm reactor; aquaculture wastewater; ammonia nitrogen; nitrification and denitrification

### 1 引言 (Introduction)

生物过滤是规模化水产养殖废水常用的处理技术之一 (Guerdat *et al.*, 2010; Gutierrez-Wing *et al.*, 2006). 其中, 移动床生物膜反应器 (MBBR) 作为较新兴的废水处理技术, 既不需要流化沙床生物滤器那样的高动力消耗, 也不需要曝气生物滤池

那样的反冲洗, 操作简单, 应用灵活, 且具有活性污泥法和生物膜法的双重优点, 因而成为废水处理技术研究的热点. MBBR 不仅能高效地去除有机物, 还具有良好的脱氮除磷效果, 随着载体生物膜的生长和溶解氧的扩散, 生物膜由内到外形成厌氧-缺氧-好氧区, 这为实现反应器内废水同步硝化反硝化脱氮及除磷提供了良好的环境条件. 研究表明

**基金项目:** 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (No. 2008ZX07101-006-07)

**Supported by** the National Major Science and Technology Project for Water Pollution Control and Remediation of China (No. 2008ZX07101-006-07)

**作者简介:** 邹俊良 (1989—), 男, E-mail: jlzoe1991@hotmail.com; \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: jpyang@zju.edu.cn

**Biography:** ZOU Junliang (1989—), male, E-mail: jlzoe1991@hotmail.com; \* **Corresponding author**, E-mail: jpyang@zju.edu.cn

(Jaroszynski *et al.*, 2011; 沈雁群等, 2011; Dong *et al.*, 2011; 牛川等, 2011; 周艾文等, 2010), 载体性质、填充率、DO、C/N、水力停留时间(HRT)、温度、pH 等都能影响 MBBR 去除有机物及氮磷等物质的效果. MBBR 技术研究的主要内容是调整相关参数以实现废水的高效净化. 目前, MBBR 技术在处理我国畜禽废水(邱光磊等, 2009)、城市生活污水(张鹏等, 2009)、高氨氮生活污水(刘建广等, 2011)等方面有了较多的研究和应用, 但对于大水量、低有机负荷水产养殖废水处理的研究还鲜有报道. 因此, 研究 MBBR 处理水产养殖废水, 实现有机物及氮磷等物质的高效去除, 解决如何在高效脱氮的同时减少亚硝态氮的积累等问题具有重要意义. 基于此, 本文通过研究 MBBR 净化模拟水产养殖废水的效果, 以及有机负荷、DO、HRT、操作方式等因素的影响, 为 MBBR 有效应用于水产养殖废水的处理提供技术支持.

## 2 材料与方法 (Materials and methods)

### 2.1 实验装置

实验装置由养殖废水储水箱、蠕动泵、MBBR 反应器、气体流量计、时间控制器、曝气装置及出水收集容器组成, 如图 1 所示. MBBR 反应器采用有机玻璃制成, 高 50 cm, 内径 20 cm, 有效容积 10 L. 反应器进水孔和排泥口分别位于反应器底部相对的两侧; 底部一侧放置微孔曝气砂头, 通过时间控制器和气体流量器控制曝气时间和曝气量; 设两个出水

口, 分别位于反应器上端和反应器中部, 出水口加一机械滤网, 防止载体流失. 载体选用从大连宇都公司购买的改性生物悬浮填料 BioM™ WD-S20-4, 其尺寸为  $\varphi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ , 比表面积为  $510 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ , 载体比重接近于水, 挂膜前为  $0.96 \sim 0.98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 挂膜后约为  $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . 载体填充率为 50%, 经曝气后成流化状态.

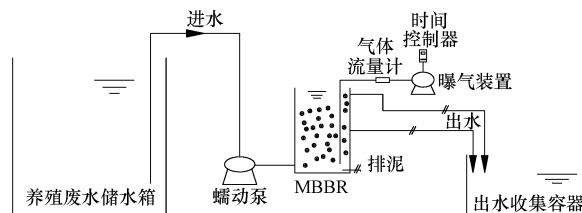


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Sketch of the experimental device

### 2.2 接种污泥和实验用水

接种污泥取自安吉金山污水处理厂二沉池回流污泥, 污泥浓度 (MLSS) 约为  $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 实验用水采用模拟德清吴越水产养殖公司黄颡鱼养殖塘出水, 以葡萄糖作为碳源,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_2$  作为氮源,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  作为磷源, 并添加  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、KI 等作为微生物生长所需的微量元素, 利用碳酸氢钠缓冲液调节废水 pH 值, 添加适量实验室黄颡鱼养殖池水以提高原水微生物含量. 模拟水产养殖废水水质见表 1.

表 1 模拟水产养殖废水水质

Table 1 Quality of simulated aquaculture wastewater

数据类型	COD/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	TN/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$ /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	TP/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	pH
变化范围	70 ~ 280	7 ~ 15	5.5 ~ 13.5	0.7 ~ 5.5	6 ~ 8
平均值	161	10.91	8.00	2.18	7.07

### 2.3 实验方案

分 3 个阶段运行 MBBR, 第一阶段为挂膜, 第二阶段为连续进水运行, 第三阶段为序批进水运行. 在连续进水运行阶段, 考察不同有机负荷 ( $L_v$ )、DO 及 HRT 条件下废水 COD、N、P 去除效果; 在序批式进水运行阶段, 考察废水 COD、N、P 去除效果及单个周期内各污染物浓度随时间的变化情况. 每天上午 9:00—10:00 取样, 测定反应器进、出水 COD、TN、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、TP 和 pH 值, 不定期测定 DO 等以便及时对曝气量进行调整, 序批式运行的单个运行周期内每小时取样一次, 测定反应器出

水 COD、TN、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、TP、pH 及 DO 值.

### 2.4 分析测定方法及数据处理

2.4.1 分析测定 温度及 DO 采用 HACH Sension6 便携式溶氧仪测定, pH 值用雷磁 pH 计测定, 氨氮采用纳氏试剂分光光度法 (HJ535—2009) 测定,  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  采用分光光度法 (GB 7493-87) 测定,  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  采用紫外分光光度法 (HJ/T346—2007) 测定, COD 采用哈希试剂反应器消解法测定, TP 采用钼酸铵分光光度法 (GB11893-89) 测定, TN 采用碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法 (GB11894-89) 测定.

污泥浓度 (MLSS) 测定: 取 100 mL 混合液用定量滤纸过滤, 待烘箱中温度上升到 103 ~ 105 °C 之间的设定值后, 将滤干后的滤纸放入烘箱烘 2 h, 取出后置于干燥器中放置 0.5 h, 称量后减去滤纸质量, 所得质量与混合液体积的比值即为 MLSS 值. 污泥体积指数 (SVI) 及污泥沉降比 (SV) 按其定义进行测定. 生物膜量测定: 将数个载体取出后置于装有 8.5 g · L<sup>-1</sup> NaCl 溶液的离心管中, 超声波清洗 10 min 使之变均匀, 清洗 3 次; 然后于 4 °C 离心 10 min, 待载体上生物膜全部脱落至离心管底部后, 取出载体即可, 生物膜全部收集于离心管中备用; 将离心管中收集到的生物膜及 NaCl 溶液的混合液用定量滤纸过滤, 待烘箱中温度上升到 103 ~ 105 °C 之间的设定值后, 将滤干后的滤纸放入烘箱烘 2 h, 取出置于干燥器中放置 0.5 h, 称量后减去滤纸质量, 所得质量记为  $m$ , 用于生物膜取样的载体的总体积记为  $V$ , 载体在反应器内的填充率记为  $f$ , 则生物膜量  $\rho = (m/V) \times f$ . 挥发性生物膜量测定: 生物膜量测定后将其置于 550 °C 马弗炉中灼烧, 冷却后称质量, 两者之差即为挥发性生物膜质量. 生物膜取样方法: 数个载体取出后置于装有浓度为 8.5 g · L<sup>-1</sup> 的 NaCl 溶液的离心管中, 超声波清洗 10 min 使之变均匀, 清洗 3 次, 然后于 4 °C 离心 10 min, 待载体上生物膜全部脱落至离心管底部后, 取出载体即可, 生物膜全部收集于离心管中备用.

2.4.2 数据处理 实验数据采用 Microsoft Excel 2007 进行处理, 利用 Origin 8.0 作图.

### 3 结果 (Results)

#### 3.1 MBBR 挂膜启动及驯化

将模拟废水和接种污泥注入反应器内, 按比例稀释接种污泥使其浓度约为 1000 mg · L<sup>-1</sup>, 调节曝气量至最大, 使接种污泥同载体充分接触, 闷曝 24 h 后排掉全部废水, 回流部分污泥, 再注入新鲜模拟废水重复此过程, 随后排掉全部泥水混合物, 开始连续进水, 水力停留时间为 8 h, 调节曝气量使反应器内废水 DO 保持在 2.0 ~ 3.0 mg · L<sup>-1</sup> 之间. 运行 5 d 后即可观察到填料内壁十字架表面有一层薄薄的生物膜出现, 9 d 后生物膜变厚, 约 0.5 mm, 略显黄色, 镜检发现有良好的菌胶团形成, 并有草履虫等原生动物出现, COD 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率分别达到了 72.37% 和 82.46%; 连续运行 1 个月后生物膜厚度达到了 1 ~ 2 mm, 肉眼清晰可见 (图 2), 挥发性生物

膜量达到了 1218 mg · L<sup>-1</sup>, COD 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率均稳定在 80% 以上, 至此认为载体挂膜完成, 反应器启动成功.



图 2 MBBR 载体及生物膜

Fig. 2 Photograph of carrier with biofilm taken from MBBR

#### 3.2 有机负荷对处理效果的影响

保持 HRT 为 8 h、DO 为 2.0 ~ 3.0 mg · L<sup>-1</sup> 等条件不变, 调节进水 COD, COD 分别为 240 ~ 280 mg · L<sup>-1</sup> (R1)、140 ~ 200 mg · L<sup>-1</sup> (R2) 及 80 ~ 110 mg · L<sup>-1</sup> (R3) 时, 各污染物去除效果如图 3 所示. 由图 3a 可知, R1、R2、R3 运行期间有机负荷依次降低, 分别为 (0.76 ± 0.03)、(0.52 ± 0.05) 和 (0.30 ± 0.03) kg · m<sup>-3</sup> · d<sup>-1</sup> (以 COD 计); 在 3 种不同的有机负荷下, COD 及 TN 去除率不同, 有机负荷降低会引起去除率下降, 以 TN 变化效果最显著, 平均去除率从 R1 的 71.73% 下降到 R3 的 31.81%, R2 条件下运行时平均去除率位于 R1 与 R3 之间, 为 53.43%; COD 去除率只在有机负荷最低时有所下降, 在 R1 及 R2 条件下运行时差异不大, 整个期间内, COD 去除率均能达到 80% 以上, 出水浓度仅为 20 mg · L<sup>-1</sup> 左右.

图 3b 显示了不同有机负荷下各形态氮化合物浓度的变化情况及 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的去除率. 从图 3b 可以看出, 有机负荷的降低会引起 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率的降低, 在有机负荷为 (0.76 ± 0.03) kg · m<sup>-3</sup> · d<sup>-1</sup> (以 COD 计) 时, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 平均去除率达到了 98.42%, 出水浓度仅为 (0.13 ± 0.07) mg · L<sup>-1</sup>; 当有机负荷下降到 (0.52 ± 0.05) kg · m<sup>-3</sup> · d<sup>-1</sup> (以 COD 计) 时, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 平均去除率降低到了 86.30%; 再下降时, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率变化不明显. 由图 3b 可知, 出水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度按 R1、R2、R3 的顺序逐渐升高, R3 运行条件下 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度达到了 (0.35 ± 0.04)

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , R2 和 R3 条件下  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  积累率分别为 9.26% 和 7.83%, 高于 R1 时的 1.97%, 表明有机负荷过低是引起  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  积累的原因之一。

图 3c 表明, MBBR 对 TP 具有良好的去除效果, 但波动较大, R2 运行条件下 TP 平均去除率最高, 达到了 70.90%, R1 及 R3 条件下 TP 去除率差异不大, 均为 50% 左右。

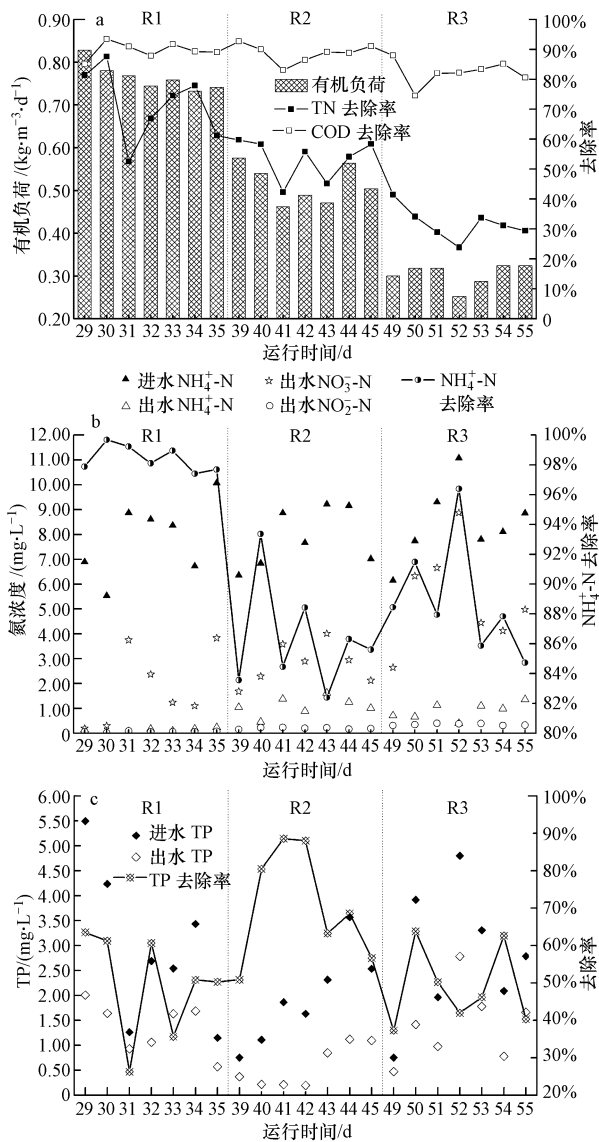


图 3 不同有机负荷下 COD 及氮磷去除变化

Fig.3 Variation of COD and nitrogen and phosphorus removal at different organic loadings

### 3.3 DO 对处理效果的影响

保持 HRT 为 8 h, COD 为  $140 \sim 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  等条件不变, 控制曝气量, R4、R5、R6、R7 条件下的 DO 值分别为  $(2.00 \pm 0.25)$ 、 $(3.00 \pm 0.25)$ 、 $(4.00 \pm 0.25)$ 、 $(5.00 \pm 0.25) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, MBBR 对模拟废水

各污染物去除效果如图 4 所示. 由图 4a 可知, DO 的升高会使 COD 去除率增加, MBBR 在 R4 条件下运行时, COD 平均去除率为 85.17%; R5 条件下运行时, 平均去除率则上升至 91.89%, DO 继续升高, 去除率略有增加, 但变化不大. TN 去除同 DO 关系密切, DO 为  $(3.00 \pm 0.25) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, TN 去除效果最好, 平均去除率达到了 61.86%, DO 升高或降低, 都会使 TN 去除率下降, DO 上升到  $(5.00 \pm 0.25) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, TN 平均去除率降至最低, 仅为 36.32%.

图 4b 显示了不同 DO 浓度下各形态氮化合物浓度的变化情况及  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的去除率. 从图 4b 可以看出, 随着 DO 的升高,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除率不断增加, R4

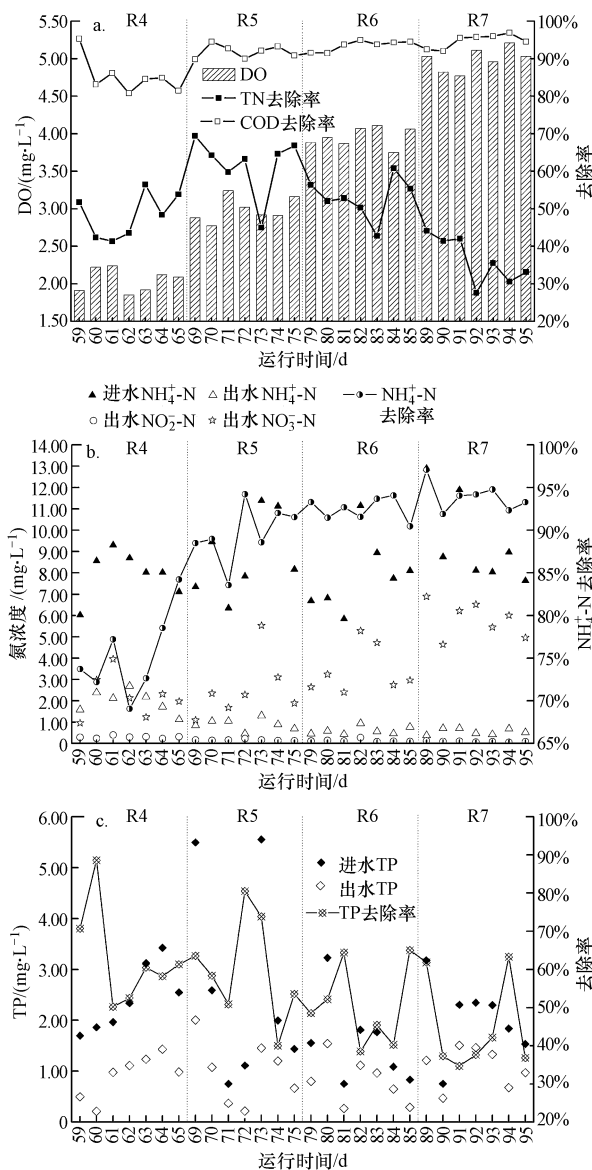


图 4 不同 DO 下 COD 及氮磷去除变化

Fig.4 Variation of COD and nitrogen and phosphorus removal at different DO concentrations

条件下运行时,平均去除率仅为 75.37%,R5 条件下运行时则达到了 89.62%,继续提高 DO 浓度, $\text{NH}_4^+$ -N 去除率增加不明显.由图 4b 可知,出水  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度随 DO 值的升高而升高,而  $\text{NO}_2^-$ -N 则表现出相反的趋势,DO 越低,出水  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度越高,DO 为  $(5.00 \pm 0.25) \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,其浓度仅为  $(0.08 \pm 0.02) \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,当 DO 降低到  $(2.00 \pm 0.25) \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,出水  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度达到了  $(0.30 \pm 0.06) \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , $\text{NO}_2^-$ -N 积累率也从 R7 时的 1.37% 升高到了 R4 时的 17.57%,表明 DO 浓度过低是造成  $\text{NO}_2^-$ -N 积累的原因之一.

图 4c 表明,TP 的去除效果随 DO 的升高而降低,其平均去除率依次为:R4 (63.14%) > R5 (60.07%) > R6 (50.61%) > R7 (44.81%).但不同 DO 条件下,MBBR 对 TP 的去除率不稳定,波动较大.

### 3.4 HRT 对处理效果的影响

在上述研究的基础上,保持 COD 为 140 ~ 200  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、DO 为  $(3.00 \pm 0.25) \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  等条件不变,改变反应器水力停留时间,在 HRT 为 8 h (R5)、10 h (R8)、6 h (R9) 时,各污染物去除效果如图 5 所示.由图 5a 可知,HRT 不同,COD 及 TN 去除率不同,当 HRT 为 10 h 时,平均去除率最低,分别为 82.97% 和 25.04%;HRT 为 8 h 时,处理效果最好,COD 和 TN 去除率分别达到了 91.89% 和 61.86%;当 HRT 为 6 h 时,COD 和 TN 仍有着较高的去除率,略低于 R5,可分别达到 87.86% 和 58.12%.

图 5b 显示了不同 HRT 条件下各形态氮化合物浓度的变化情况及  $\text{NH}_4^+$ -N 去除率.由图 5b 可知,HRT 越长, $\text{NH}_4^+$ -N 去除率越高,HRT 为 10 h 时,平均去除率达到了 91.34%,但由于 TN 去除率最低,故出水  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度最高.从图 5b 可以看出,随着 HRT 的延长,出水  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度不断降低,HRT 为 6 h 时,其浓度为  $(0.24 \pm 0.05) \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,积累率为 12.25%;延长至 8 h 时,浓度降低为  $(0.16 \pm 0.03) \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,积累率为 9.41%;再延长 HRT 至 10 h 时,出水  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度变化不明显,但积累率降至 1.76%.

图 5c 表明,TP 去除率随着 HRT 的延长而降低,HRT 为 6 h 时,平均去除率最高,达到了 67.55%,且各运行条件下,TP 的去除率变化较大,波动明显.

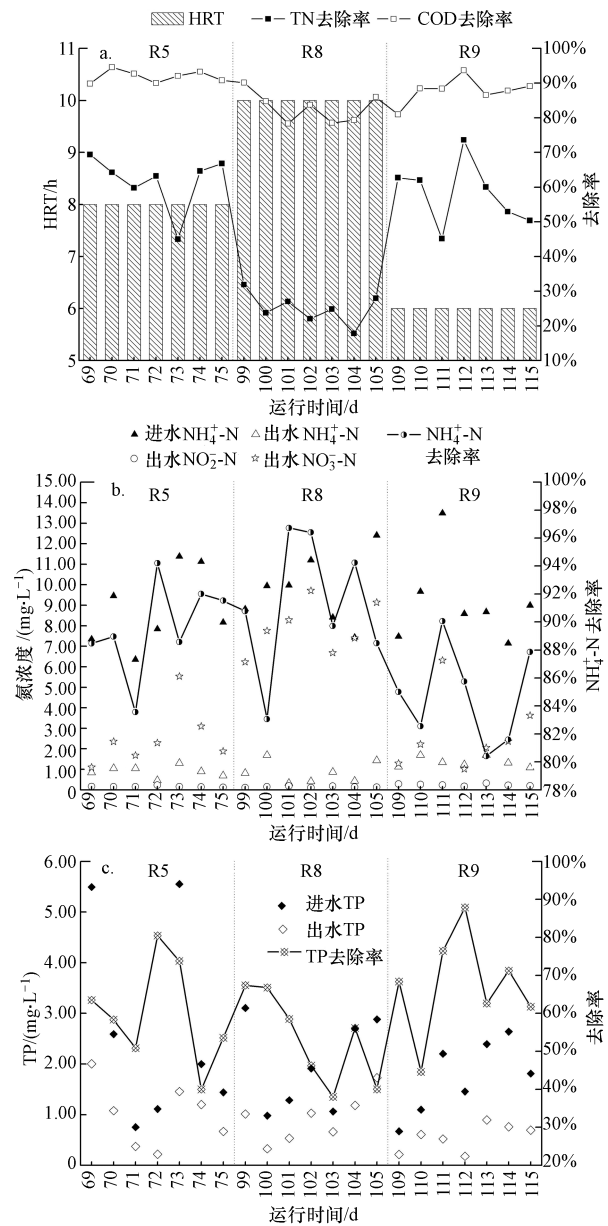


图 5 不同 HRT 下 COD 及氮磷去除变化

Fig. 5 Variation of COD and nitrogen and phosphorus removal with different HRT

### 3.5 序批式进水模式下反应器处理效果

将反应器进水方式改为序批式,以 8 h 为周期,调节曝气量为  $30 \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ ,按照以下方式运行:进水 5 min → 曝气 410 min → 静置 60 min → 排水 5 min,废水及泥水混合物排放 90%.待反应器运行 7 d (21 个周期)后,出水稳定,任取 5 个周期,测水质各指标后取平均值,结果如表 2 所示.由表 2 可知,采用序批式进水方式处理废水的效果良好,同连续进水方式 R5 相比,COD 和氮的去除能力相当,但对 TP 的去除效果要优于 R5.结合图 3 ~ 5 可以发现,序批式进

水方式对废水单一指标污染物的去除并不总优于连续进水方式。

表 2 序批式运行下反应器 COD 及氮磷去除效果

Table 2 COD, nitrogen and phosphorus removal efficiency under sequencing operation

指标	进水浓度 /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	出水浓度 /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	去除率
COD	$182.40 \pm 15.24$	$15.00 \pm 2.55$	$91.72\% \pm 1.56\%$
TN	$10.96 \pm 1.38$	$4.65 \pm 0.83$	$57.62\% \pm 4.86\%$
$\text{NH}_4^+-\text{N}$	$9.07 \pm 0.68$	$0.74 \pm 0.31$	$91.84\% \pm 3.35\%$
$\text{NO}_3^- -\text{N}$	$0.26 \pm 0.06$	$3.51 \pm 0.81$	-
$\text{NO}_2^- -\text{N}$	0	$0.17 \pm 0.03$	-
TP	$3.29 \pm 1.36$	$1.08 \pm 0.64$	$68.89\% \pm 11.70\%$

注:表中数据为 5 个运行周期平均值  $\pm$  标准差。

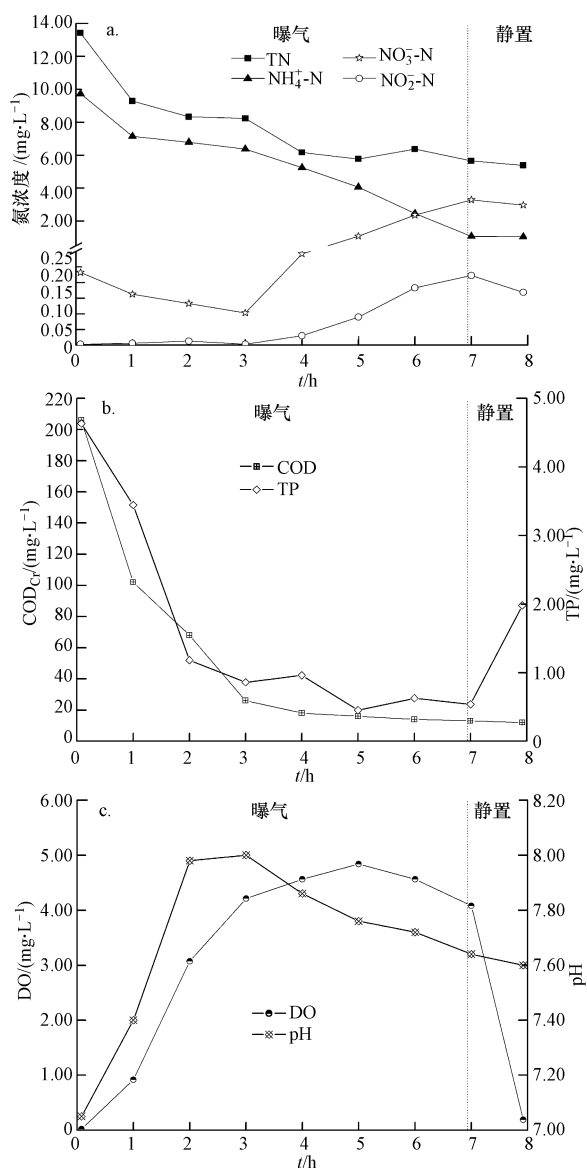


图 6 序批式进水模式下单个周期内废水各指标随时间的变化  
Fig. 6 Typical profile of parameters in a cycle of reactor under sequencing operation

反应器运行稳定后,任取 1 个周期,测得单个周期内各污染物浓度变化如图 6 所示.由图 6 可知,在运行的前 3 h 内,COD 及 TP 浓度迅速下降,pH 和 DO 值迅速上升,TN、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- -\text{N}$  浓度同时降低,表明在运行初期就发生了同步硝化反硝化. $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的去除主要发生在运行周期的 3 ~ 7 h,此时反应器中废水 COD 较低,DO 浓度较高,有利于好氧硝化反应的进行,从图 6a 中可以看出,此阶段内反应器中  $\text{NO}_3^- -\text{N}$  和  $\text{NO}_2^- -\text{N}$  开始出现积累,到曝气结束后的第 7 个小时, $\text{NO}_2^- -\text{N}$  浓度达到了  $0.22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,而 TN 的去除在 4 h 后变化不大.停止曝气后,DO 迅速下降至  $0.19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,TP 则突然上升至  $1.98 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,COD 和氮浓度变化不明显.

#### 4 讨论 (Discussion)

实验从 4 月中旬开始到 8 月底结束,整个实验期间温度适宜,MBBR 内水温始终维持在  $21.9 \sim 28.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ,参与废水处理的微生物有较高的代谢水平.废水 COD 主要通过异养微生物的代谢活动而去除,在低浓度条件下 MBBR 去除 COD 效果良好(贾磊等, 2007),进水 COD 过低或 HRT 过长都会使反应器有机负荷过低,当有机负荷过低时,异养菌生长所需的碳源缺乏,就会在同自养硝化细菌等微生物的竞争处于劣势,进而降低 COD 去除效率.

TN 的去除通过硝化反硝化作用及生物同化作用而实现,当进水  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度较低时,同化作用可能成为脱氮的主要途径(高廷耀等, 2007).硝化细菌一般为自养型好氧细菌,废水中的  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  通过亚硝化菌和硝化菌的作用转化为  $\text{NO}_2^- -\text{N}$  和  $\text{NO}_3^- -\text{N}$  而去除,有机负荷的增加会增强异养菌的竞争能力,使硝化作用减弱, $\text{NH}_4^+-\text{N}$  去除能力下降,但实验中 R1 去除  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  能力高于 R2.这可能是因为 R1 的条件下,异养菌数量更高,在生物膜上大量生长时对  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的同化量较大,也可能是异养硝化细菌的存在,实现了硝化反硝化作用的偶联(赵诣, 2010),具体还有待进一步研究.反硝化细菌大多是异养型兼性厌氧细菌,有机负荷的降低会使 TN 去除能力下降,这与反硝化时碳源不足有关(Munch *et al.*, 1996).DO 的增加能够提高 COD 和  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的去除效果,但不利于反硝化的进行,造成 TN 去除能力降低,适当的 DO 浓度有利于生物膜上形成氧梯度,其厌氧-缺氧-好氧区域能较好地实现 SND 脱氮,实验中以 R5 去除 TN 效果最好,这与沈雁群等

(2011)及蒋山泉等(2008)的研究结果一致. R5、R8及R9中,HRT越长, $\text{NH}_4^+$ -N去除率越高且 $\text{NO}_2^-$ -N积累越少,一方面是由于进水COD不变条件下,HRT的延长使有机负荷降低,硝化细菌在竞争中占据优势;另一方面是因为硝化作用增强,产生的酸度能降低废水因反硝化作用而升高的pH值,而pH偏高不利于硝酸菌的生长且会使亚硝酸盐氧化菌活性受到抑制(邓嫔,2007),容易造成 $\text{NO}_2^-$ -N的积累,该条件下HRT的延长正好解决了这一问题. COD或DO浓度过低也容易造成 $\text{NO}_2^-$ -N的积累,这是因为低的COD会使混合液中游离氨浓度相对较大,游离氨对硝酸菌具有较强的抑制作用;低的DO则会因为亚硝酸菌对溶解氧的竞争能力强于硝酸菌而使硝酸菌对 $\text{NO}_2^-$ -N的转化能力减弱(Bassin *et al.*, 2012; 孙萍等, 2008).

在本实验中,MBBR对TP也具有很好的去除效果. 张志超等(2008)研究表明,磷元素的去除包括了微生物生长过程中的同化作用,好氧聚磷菌在好氧区过量聚磷及反硝化聚磷菌在缺氧区过量聚磷等. 由于MBBR连续进水时不存在厌氧好氧交替运行的环境,且入水TP浓度较低,故TP主要是通过微生物同化和生物膜吸附作用而去除;另一方面,DO的升高及HRT的延长会使TP去除能力降低,这同反硝化过程相似,可能是由反硝化聚磷菌在MBBR生物膜内部缺氧区过量聚磷所引起,具体原因需要进一步研究.

采用序批式运行时,MBBR对废水COD、N、P具有良好的去除效果,能同时实现各污染物的高效去除,对TP的去除比连续进水时更具优越性. 在单个运行周期内,COD在前3h迅速下降,这主要是由生物膜的吸附作用所引起的(Hao *et al.*, 1997; 李军等, 2006),COD被吸附后可作为反硝化细菌进行反硝化的碳源,而pH值的升高也表明反应器中发生了反硝化过程. TP在曝气结束后由于DO降低,生物膜内部处于厌氧状态,被吸附的部分磷重新释放到水体中,造成TP浓度升高. 曝气时间的延长对COD、TN、TP的去除效率并没有明显增加,虽能使 $\text{NH}_4^+$ -N进一步去除,但会造成 $\text{NO}_2^-$ -N的积累,因此,运行周期不亦过长.

## 5 结论(Conclusions)

1)采用MBBR技术处理模拟德清吴越水产养殖废水,在HRT为8h,DO为2.0~3.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的

条件下,反应器启动快速,运行稳定,处理效果好,一个月后能使COD和 $\text{NH}_4^+$ -N去除率均达到80%以上,出水COD和 $\text{NH}_4^+$ -N浓度分别降至20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,符合地表水IV类水质标准(GB3838—2002),在处理效果优良时,能达到III类水水质.

2)有机负荷、DO、HRT、操作方式都能影响MBBR反应器处理模拟废水的效果,进水COD为240~280 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (有机负荷为 $(0.76\pm 0.03)\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ )时,COD去除率能达到89.66%,TN去除率能达到71.73%,有机负荷降低会使TN去除能力下降;在进水COD为140~200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,控制DO为 $(3.00\pm 0.25)\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,HRT为8h,废水去除TN效果最好,去除率能达到61.86%;DO越高,COD和 $\text{NH}_4^+$ -N去除效果越好,DO在 $(3.00\pm 0.25)\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上时,二者去除率均能达到90%以上,HRT越长, $\text{NH}_4^+$ -N去除效果越好;COD不足、DO过低、HRT过短都会引起废水处理过程中 $\text{NO}_2^-$ -N的积累,将对鱼类产生危害作用;连续进水时,MBBR去除TP主要是通过微生物的同化和生物膜的吸附作用进行的,去除效率能达到50%左右,升高DO或延长HRT都会使TP去除率降低;序批式进水能同时实现废水各污染物的高效去除,对TP的去除能达到68.89%,优于连续进水方式.

**责任作者简介:**杨京平(1963—),男,浙江大学环境与资源学院教授,研究生导师. 主要研究方向为农业面源污染控制及生态工程技术.

## 参考文献(References):

- Bassin J P, Kleerebezem R, Rosado A S, *et al.* 2012. Effect of different operational conditions on biofilm development, nitrification, and nitrifying microbial population in moving-bed biofilm reactors[J]. *Environmental Science & Technology*, 46(3): 1546-1555
- 邓嫔. 2007. 移动床生物膜反应器中完全亚硝化自养生物膜的研究[D]. 长沙: 湖南大学. 10
- Dong Z Y, Lu M, Huang W H, *et al.* 2011. Treatment of oilfield wastewater in moving bed biofilm reactors using a novel suspended ceramic biocarrier[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 196: 123-130
- 高廷耀,顾国维,周琪. 2007. 水污染控制工程(下册)[M]. 北京: 高等教育出版社. 86
- Guerdat T C, Losordo T M, Classen J J, *et al.* 2010. An evaluation of commercially available biological filters for recirculating aquaculture systems[J]. *Aquacultural Engineering*, 42(1): 38-49
- Gutierrez-Wing M T, Malone R F. 2006. Biological filters in

- aquaculture: trends and research directions for freshwater and marine applications[J]. *Aquacultural Engineering*, 34(3): 163-171
- Hao X D, Doddema H J, Vangroenestijn J W. 1997. Conditions and mechanisms affecting simultaneous nitrification and denitrification in a Pasveer oxidation ditch[J]. *Bioresource Technology*, 59(2/3): 207-215
- Jaroszynski L W, Cicek N, Sparling R, *et al.* 2011. Importance of the operating pH in maintaining the stability of anoxic ammonium oxidation (anammox) activity in moving bed biofilm reactors[J]. *Bioresource Technology*, 102(14): 7051-7056
- 贾磊,陈洪斌,王建翔,等. 2007. 低浓度污水条件下 MBBR 启动及处理效果的中试[J]. *水处理技术*, 33(7): 57-60
- 蒋山泉,翟俊,肖海文,等. 2008. 序批式生物膜(SBBR)工艺同步脱氮除磷研究[J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 40(1): 64-68
- 李军,彭永臻,顾国维,等. 2006. SBBR 同步硝化反硝化处理生活污水的影响因素[J]. *环境科学学报*, 26(5): 728-733
- 刘建广,黄传伟,谢勇军,等. 2011. 两级 MBBR 深度处理高氨氮生活污水的研究[J]. *中国给水排水*, 27(3): 90-93
- Munch E V, Lant P, Keller J. 1996. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors[J]. *Water Research*, 30(2): 277-284
- 牛川,任洪强,丁丽丽,等. 2011. 低温对 MBBR、SBR 深度处理废水出水水质的影响[J]. *化工环保*, 31(1): 18-21
- 邱光磊,宋永会,袁鹏,等. 2009. 新型移动床生物膜反应器深度处理模拟养猪废水试验研究[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 45(5): 631-635
- 沈雁群,胡安辉,杨岳平. 2011. MBBR 处理低 C/N 生活污水影响因素研究[J]. *浙江大学学报(理学版)*, 38(6): 671-676, 681
- 孙萍,张耀斌,全燮,等. 2008. 序批式移动床生物膜反应器内同步短程硝化反硝化的控制[J]. *环境科学学报*, 28(8): 1515-1518
- 张鹏,袁辉洲,柯水洲. 2009. MBBR 法处理城市污水去除污染物的特性研究[J]. *水处理技术*, 35(10): 91-96
- 张志超,黄霞,肖康,等. 2008. 脱氮除磷膜-生物反应器的除磷效果及特性[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 48(9): 1472-1474; 1478
- 赵诣. 2010. 三株异养硝化细菌的分离、特征及其对水产养殖废水脱氮作用研究[D]. 杭州: 浙江大学. 6-13
- 周艾文,金腊华,魏臻,等. 2010. 生物陶粒 MBBR 同步硝化反硝化脱氮试验研究[J]. *工业用水与废水*, 41(5): 30-34