

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0881

苑泉, 王海燕, 刘凯, 等. 2015. 污水厂尾水 MBBR 反硝化深度脱氮填料比较 [J]. 环境科学学报, 35(3): 713-721

Yuan Q, Wang H Y, Liu K, et al. 2015. Comparison of the MBBR denitrification carriers for advanced nitrogen removal of wastewater treatment plant effluent [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(3): 713-721

污水厂尾水 MBBR 反硝化深度脱氮填料比较

苑泉^{1,2}, 王海燕^{1,2,*}, 刘凯^{1,2,3}, 温展^{1,4}, 杭前宇^{1,2}, 赵萌^{1,2}

1. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012

2. 中国环境科学研究院水污染控制技术研究中心, 北京 100012

3. 河南理工大学, 焦作 454150

4. 河南省禹州市第三高级中学, 禹州 461670

收稿日期: 2014-06-09

修回日期: 2014-08-22

录用日期: 2014-08-23

摘要: 针对污水处理厂尾水中 NO_3^- -N 含量高的特点, 采用移动床生物膜反应器 (MBBR) 对其进行反硝化深度脱氮, 并对填料效能进行比较. 结果表明: 在 pH 值为 7.2~8.0、温度为 24~26 °C、HRT 为 12 h、甲醇投加量为 $25.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、填料填充率为 30%、进水 TN 浓度为 $7.5 \sim 13.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 NO_3^- -N 浓度为 $2.2 \sim 12.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, MBBR 采用聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯泡沫体和陶粒 4 种填料, 均有较好的脱氮效能, 其中, 聚丙烯填料 MBBR 的脱氮效能最优, 其 TN、 NO_3^- -N 平均去除率分别达 45.3% 和 76.3%, 出水 TN、 NO_3^- -N 最低为 $2.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 最大反硝化速率可达 $10.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (以 NO_3^- -N 计). 三维荧光光谱分析表明, 各填料 MBBR 进水和出水中均含有 SMP 和 BOD_5 , 陶粒和聚丙烯填料 MBBR 对其去除效能较优.

关键词: 污水厂尾水; MBBR; 反硝化; 填料

文章编号: 0253-2468(2015)03-713-08

中图分类号: X703

文献标识码: A

Comparison of the MBBR denitrification carriers for advanced nitrogen removal of wastewater treatment plant effluent

YUAN Quan^{1,2}, WANG Haiyan^{1,2,*}, LIU Kai^{1,2,3}, WEN Zhan^{1,4}, HANG Qianyu^{1,2}, ZHAO Meng^{1,2}

1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012

2. Research Center for Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012

3. Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454150

4. Yuzhou Third Senior High School of Henan Province, Yuzhou 461670

Received 9 June 2014;

received in revised form 23 August 2014;

accepted 23 August 2014

Abstract: The moving bed biofilm reactors (MBBRs) were used to remove the high concentration NO_3^- -N of wastewater treatment plant (WWTP) effluent, and the MBBRs carriers were compared for denitrification. The results showed that good denitrification efficiency can be achieved with polyethylene, polypropylene, polyurethane foams and haydite carriers under the following conditions: 7.2 to 8.0 pH, 24 °C to 26 °C temperature, 12 h HRT, $25.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ external methanol, WWTP effluent TN between $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $13.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and NO_3^- -N between $2.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $12.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The MBBR filled with polypropylene carriers had higher TN and NO_3^- -N removal rate (45.3% and 76.3%, respectively) than those with other kinds of carriers. The minimum effluent TN and NO_3^- -N of MBBR were $2.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the maximum denitrification rate reached $10.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. The three-dimensional excitation-emission matrix analysis showed that the influent and effluent of MBBRs mainly contained SMP and BOD_5 , which can be removed better by MBBRs with haydite and polypropylene carriers.

Keywords: wastewater treatment plant effluent; MBBR; denitrification; carriers

1 引言 (Introduction)

国内外在解决城市缺水问题时, 会将污水厂尾

水作为二次水源回用于城市内河和作为地下水源的补充水 (Asano, 2002; Bixio *et al.*, 2006; 杨沙沙, 2012). 城市内河多为城市的纳污河, 多数执行《地表

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (No.2014ZX07216-001)

Supported by the National Major Science and Technology Program for Water Pollution Control and Treatment (No.2014ZX07216-001)

作者简介: 苑泉 (1990—), 女, E-mail: yuanquan1990@hotmail.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: wanghy@cares.org.cn

Biography: YUAN Quan (1990—), female, E-mail: yuanquan1990@hotmail.com; * Corresponding author, E-mail: wanghy@cares.org.cn

水环境质量标准》(GB3838—2002) IV类(TN $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和V类(TN $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)标准.但污水厂排水执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918—2002)一级A标准,TN排放限值为 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,远远不能满足城市内河IV类和V类标准及地下水源补充水的要求.因此,当污水厂尾水作为城市内河和地下水源补充水时,亟需对其TN进行深度处理以提供高再生水品质.GB18918—2002中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和TN的一级A标准排放限值分别为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,二者相差 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,表明硝态氮是污水厂尾水中氮的主要形态(刘成等,2011;刘秀红等,2013),成为TN深度处理的重点.

近年来,污水厂尾水深度处理工艺发展迅速,主要有曝气生物滤池(肖云,2012)、超滤及其组合工艺(薛博,2013)、接触过滤/磁性树脂工艺(刘成等,2011)、MBBR(Moving Bed Biofilm Reactor)工艺(Labelle *et al.*, 2005; Odegaard, 2006)等,其中,MBBR工艺因具有脱氮性能高、抗冲击负荷强、运行简单、管理方便等优势逐渐成为脱氮工艺研究的热点(余建恒等,2009),并广泛应用于生活污水脱氮(Adabju,2013).挪威3个MBBR污水厂的运行数据显示,11℃时硝化速率高达 $1.2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ (以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 计),反硝化速率达 $3.5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ (以 $\text{NO}_3^-\text{-N}_{\text{equiv}}$ 计)(Odegaard, 2006).Labelle等(2005)以聚乙烯为填料,利用反硝化MBBR处理海水中的硝氮,反硝化速率达 $(17.7\pm 1.4) \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ (以N计).Rusten等(1995)对比研究了MBBR前置和后置的反硝化效果,发现后置反硝化对COD和TN的去除效果更好,去除率分别达到80%和90%.王庆等(2012)采用厌氧MBBR-好氧MBR工艺处理高氨氮PU合成革废水,在进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度小于 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和TN浓度为 $150\sim 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下,出水浓度分别低于 $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

在MBBR应用中,填料的选择尤为重要,要求填料具有机械强度高、耐磨耐腐蚀、密度稍小于水,当挂上生物膜后密度与水相当,可以悬浮于水中,以及比表面积大、表面粗糙、利于微生物附着等特点.国内外研究者多采用聚乙烯(Labelle *et al.*, 2005; Stinson *et al.*, 2009; 丁晶静,2012)、聚丙烯(Dupla *et al.*, 2006; 张忠华等,2012)、聚氨酯泡沫体(郭静波等,2008; Chu *et al.*, 2011)和陶粒(魏臻等,2011)等作为MBBR填料处理工业废水、生活污水和海水等,并实现了工程化应用.

国内外各研究和工程应用中,MBBR多用于处理高浓度废水(王庆等,2012; Odegaard, 2006),应用于污水深度处理的研究较少,并且低负荷下,填料的选择也会影响生物膜的活性,何种填料适合污水厂尾水的脱氮也是亟需解决的问题.因此,为解决污水厂一级A尾水作为缺水城市内河补充水和地下水源补充水TN难于达标的问题,针对城市污水厂一级A排水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量高(约60%)的特点.本研究拟采用MBBR对污水厂一级A排水中的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 进行深度处理,并对MBBR填料种类进行比较研究,达到高效去除 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、提高TN去除率的目的,为污水厂尾水回用于城市内河和作为地下水源补充水提供理论依据.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 试验装置

MBBR反硝化反应器为有机玻璃制成的圆柱体,内径120 mm,高500 mm,反应器底部为锥形(0.38 L),反应器总体积6.03 L,有效体积5.65 L,工艺流程如图1所示,4套工艺装置同时运行.采用聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯泡沫和陶粒4种填料进行MBBR脱氮对比试验,填料的参数如表1所示.

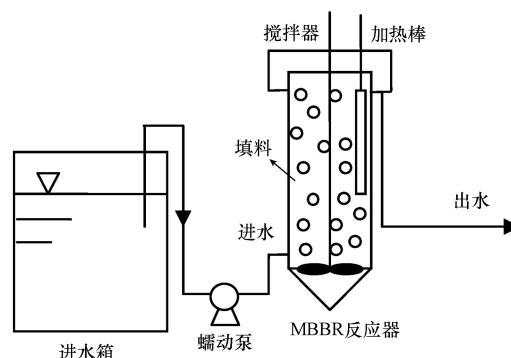


图1 MBBR反硝化装置图

Fig.1 MBBR experimental set-up for denitrification

表1 填料参数

Table 1 Parameters of the carriers				
填料	规格/mm	密度/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	孔隙率	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$)
聚乙烯	$\phi 25\times 10$	0.96~0.98	—	620
聚丙烯	$\phi 25$	0.95~0.98	—	460
聚氨酯泡沫体	$10\times 10\times 15$	0.20~0.95	90%~98%	2000
陶粒	$\phi 5\times 10$	0.60~0.70	40%~44%	3.5~4.0

注: ϕ 表示直径,聚丙烯材料为球形,聚氨酯泡沫体尺寸为长 \times 宽 \times 高,陶粒比表面积单位为 $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

2.2 试验设计和运行条件

试验分为两个阶段,反应器启动驯化阶段(1~33 d)和稳定运行阶段(34~52 d).稳定运行阶段对比4种填料下 MBBR 对 NO_3^- -N、TN 和有机污染物的去除效能,筛选出最优填料.

运行条件:反应器温度用加热棒控制为 24~26 °C;4个 MBBR 反应器采用蠕动泵(BT100-1L)连续进排水方式运行,HRT 为 12 h,填料填充率为 30%,搅拌速率控制在 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$;以甲醇作为补充

碳源,投加量为 $25.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,COD/N 比为 3~6.

2.3 污泥接种和进水水质

反应器接种污泥取自北京市某水厂卡鲁塞尔 3000 氧化沟的缺氧段,接种污泥 MLSS 为 $7000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,MLVSS 为 $3549 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,MLVSS/MLSS 为 0.507,SV 为 66%,SVI 为 $94 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$.接种污泥投加量为 2 L,并加入 4 L 污水.试验进水为某水厂二沉池出水,其水质如表 2 所示.

表 2 进水水质
Table 2 Influent quality

运行时间/d	pH	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TN/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	NH_4^+ -N/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	NO_2^- -N/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	NO_3^- -N/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TP/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
1~33	7.2~7.8 (7.4)	38.8~52.0 (48.4)	9.0~15.2 (13.0)	0.6~2.6 (1.4)	0.4~2.2 (0.8)	6.2~12.4 (10.7)	0.06~0.12 (0.09)
34~52	7.1~7.9 (7.6)	25.6~69.5 (48.2)	7.5~13.3 (9.7)	0.5~2.1 (1.1)	0.5~1.9 (0.9)	2.2~12.4 (5.9)	0.05~0.11 (0.08)

注:括号中数据为平均值.

2.4 主要仪器与分析方法

试验中测定的水质指标、所用仪器和分析方法如表 3 所示.水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,测定 TN、 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 和三维荧光.试验中,每 2 d 取样 1 次

并测定,测定指标为进出水的 pH、温度、COD、 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 和 TN 浓度.分析测试所用药剂均为化学分析纯试剂.

表 3 分析方法和主要仪器
Table 3 Analytical instruments and methods

分析项目	分析方法	仪器
NH_4^+ -N	纳氏试剂分光光度法	UV-2100 紫外可见分光光度计
TN	过硫酸钾氧化-紫外分光光度法/TOC-V _{C_{PH}} 型 TOC 测定仪 TN 测定单元	岛津 TOC-V _{C_{PH}} 型 TOC 测定仪
TP	过硫酸钾氧化-钼酸盐分光光度法	UV-2100 紫外可见分光光度计
COD	重铬酸钾法	CTL-12 型化学需氧量速测仪
NO_2^- -N	离子色谱法	DIONEX ICS-1000 离子色谱仪
NO_3^- -N	离子色谱法	DIONEX ICS-1000 离子色谱仪
pH	玻璃电极法	FE20 酸度计
三维荧光	荧光光度计	日立 F-7000 荧光光度计

注:分析方法参考《水与废水监测分析方法》.

2.5 填料生物量测定和 SEM 观察

生物量测定:稳定运行阶段,取一定量的生物填料浸没于 $20 \text{ mL } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中,80 °C 水浴 30 min,100 W 超声 1 min,涡旋振荡 30 s,测定溶液中 SS (Liu,1997).

SEM 观察:稳定阶段取适量挂膜填料,从填料上剪下约 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的带有生物膜的小块,经过戊二醛固定、磷酸缓冲液清洗、乙醇梯度脱水等预处理后进行临界点干燥和离子溅射金(谢家仪等,2005),最后进行扫描电镜观察.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 不同填料下 MBBR 中 NO_3^- -N 去除效能比较

城市污水厂尾水中 NO_3^- -N 去除情况是考察不同填料 MBBR 运行效果的重要指标,不同填料下 MBBR 的 NO_3^- -N 去除效能如图 2 所示.由图 2 可知,在启动阶段,各 MBBR 反应器的 NO_3^- -N 去除率随进水 NO_3^- -N 浓度的变化而变化,尚不稳定,进水 NO_3^- -N 浓度为 $6.2 \sim 12.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,聚乙烯、聚丙烯和陶粒填料 MBBR 的 NO_3^- -N 平均去除率均较低,在

30%~40%之间;而聚氨酯泡沫体填料的 NO_3^- -N 去除率较高,为 29.3%~76.9%,平均为 54.4%。这可能是因为聚氨酯泡沫体比表面积较大($2000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$),内部网络结构有利于微生物的附着(郭静波等,2008),生物量高于其他填料,因此,在启动阶段表现出较好的 NO_3^- -N 去除能力。

在稳定运行阶段,各 MBBR 反应器 NO_3^- -N 去除率相对较为稳定。进水 NO_3^- -N 浓度为 $2.2 \sim 12.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 2),聚乙烯 MBBR 出水 NO_3^- -N 浓度为 $0.2 \sim 2.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均浓度为 $1.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NO_3^- -N 去

除率为 52.4%~95.1%,平均去除率为 74.7%;聚丙烯 MBBR 出水 NO_3^- -N 浓度为 $0.2 \sim 2.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均浓度为 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NO_3^- -N 去除率为 56.3%~97.0%,平均去除率为 76.3%;聚氨酯泡沫体 MBBR 出水 NO_3^- -N 浓度为 $0.1 \sim 3.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均浓度为 $1.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NO_3^- -N 去除率为 31.7%~96.7%,平均去除率为 68.2%;陶料 MBBR 出水 NO_3^- -N 浓度为 $0.2 \sim 4.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均浓度为 $4.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NO_3^- -N 去除率为 11.4%~96.2%,平均去除率为 57.5%。

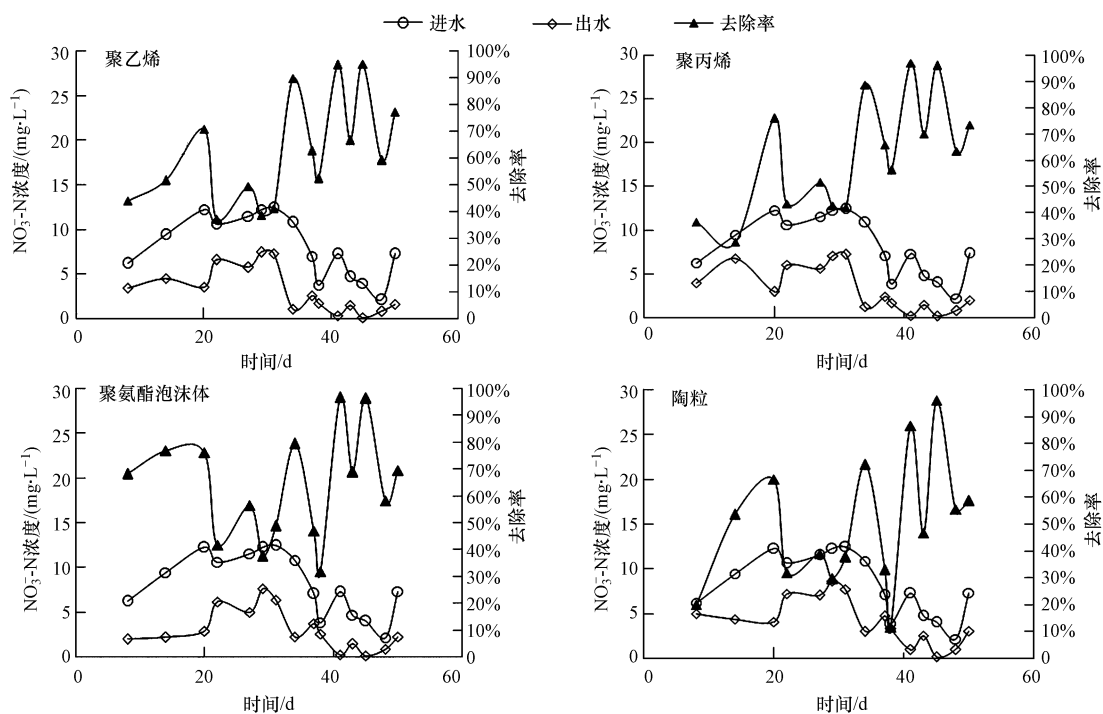


图 2 聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯泡沫体和陶粒 MBBR 对 NO_3^- -N 的去除效果

Fig.2 NO_3^- -N removal efficiency of the MBBRs with polyethylene, polypropylene, polyurethane foams and haydite carriers

Stinson 等(2009)采用 MBBR 进行反硝化处理,当模拟进水 NO_3^- -N 浓度为 $5.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,出水 NO_3^- -N 浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,这与本研究各填料 MBBR 的 NO_3^- -N 去除效果一致。

对稳定运行阶段各填料 MBBR 进出水 NO_3^- -N 平均浓度和 NO_3^- -N 平均去除率进行比较(图 3)。在进水 NO_3^- -N 平均浓度为 $5.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下,聚丙烯填料 MBBR 出水 NO_3^- -N 平均浓度($1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)最低,去除率(76.3%)最高,其次是聚乙烯 MBBR (74.7%)和聚氨酯泡沫体 MBBR (68.2%),陶粒 MBBR 的去除率最低(57.5%)。表明在反应器稳定运行阶段,聚丙烯和聚乙烯填料 MBBR 的运行效果

优于其他两种填料,聚丙烯和聚乙烯处理效果接近。

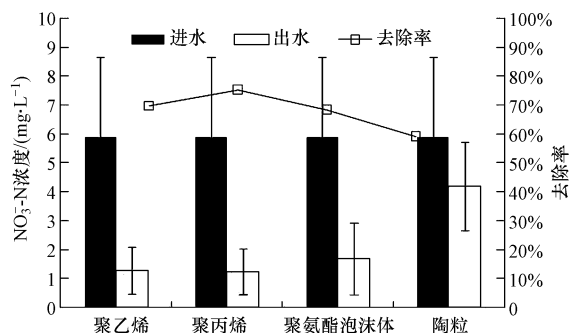


图 3 各填料 MBBR 进出水 NO_3^- -N 平均浓度和 NO_3^- -N 平均去除率

Fig.3 Average NO_3^- -N concentration of influent and effluent and removal rate of the MBBRs with the different carriers

Stinson 等(2009)利用聚乙烯填料 MBBR 处理模拟生活污水,当填充率为 30%、温度为 20~24 °C、进水 NO_3^- -N 浓度为 $5.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,出水 NO_3^- -N 浓度为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_x -N (NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 之和) 负荷为 $1.3\sim 1.6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, NO_x -N 去除率为 90%。本研究进水为实际污水厂尾水,进水水质波动性较大,且水质较模拟水更为复杂, NO_3^- -N 平均负荷为 $24.6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,也远远高于上述文献中的负荷,因此,本研究中 NO_3^- -N 平均去除率相对较低。

Welander 等(1998)以聚丙烯 PP Natrix 6/6 为 MBBR 填料处理垃圾渗滤液,最大反硝化速率达 $15.7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, Marianne 等(2006)利用聚丙烯填料

处理封闭海水,最大反硝化速率为 $27 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 。本文中聚丙烯填料 MBBR 的最大反硝化速率 $23.0 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,与上述文献数值接近。

3.2 不同填料下 MBBR 中 TN 去除效能比较

各填料 MBBR 的 TN 去除效能如图 4 所示。启动阶段,进水 TN 浓度为 $9.0\sim 15.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,聚乙烯、聚丙烯和陶粒填料 MBBR 的 TN 去除率均较低,在 35%~40% 之间;聚氨酯泡沫体填料的 TN 平均去除率较高,为 23.3%~79.0%,平均为 47.0%。这与 NO_3^- -N 的去除规律相似,亦得益于聚氨酯泡沫体内丰富的微生物。

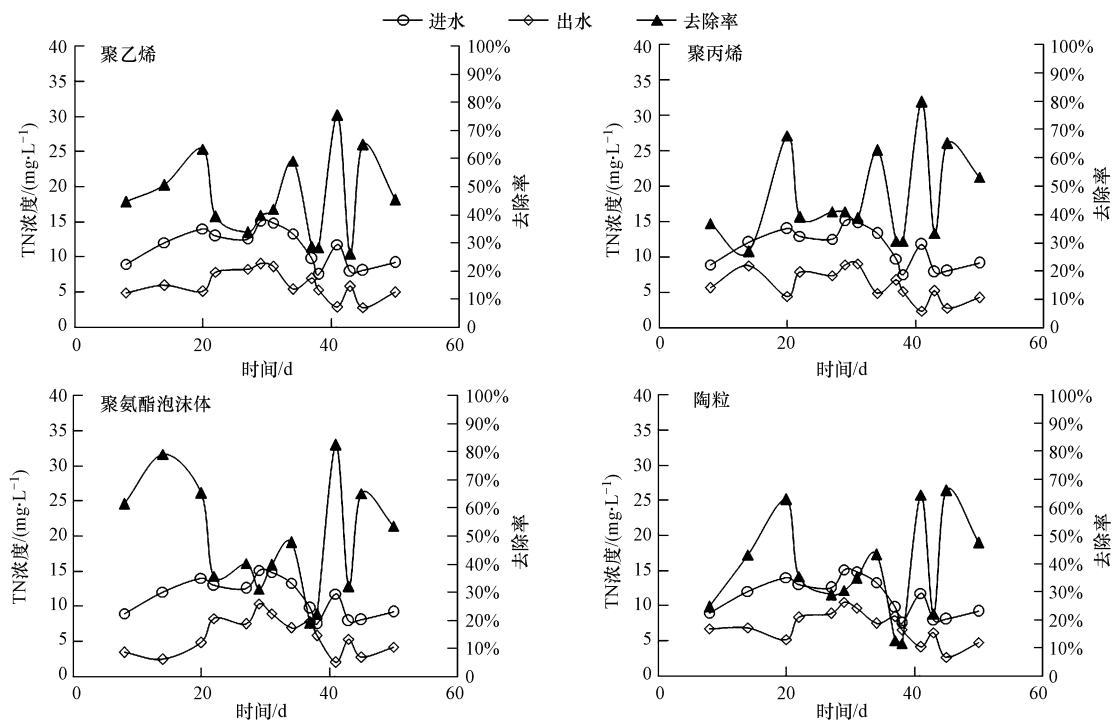


图 4 聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯泡沫体和陶粒下 MBBR 的 TN 去除效果

Fig.4 TN removal efficiency of MBBR with polyethylene, polypropylene, polyurethane foams and haydite carriers

稳定阶段, MBBR 进水 TN 浓度为 $7.5\sim 13.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 聚乙烯填料 MBBR 出水 TN 浓度为 $2.8\sim 7.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度为 $4.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TN 去除率为 26.2%~75.4%, 平均去除率为 46.9%; 聚丙烯填料出水 TN 浓度为 $2.4\sim 6.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度为 $4.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TN 去除率为 30.7%~79.8%, 平均去除率为 50.8%; 聚氨酯泡沫体填料出水 TN 浓度为 $2.1\sim 7.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度为 $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TN 去除率为 19.2%~82.4%, 平均去除率为 46.1%; 陶粒填料出水 TN 浓度为 $2.7\sim 8.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度为 $5.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TN 去除率为 11.8%~66.0%, 平均去除率

为 38.2%。各填料 MBBR 的 TN 去除率从大到小依次为聚丙烯 (50.8%)、聚乙烯 (46.9%)、聚氨酯泡沫体 (46.1%) 和陶粒 (38.2%)。

对稳定运行阶段各填料 MBBR 进出水 TN 平均浓度和 TN 平均去除率进行比较(图 5)。在进水 TN 平均浓度为 $9.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 聚丙烯填料 MBBR 出水 TN 平均浓度最低 ($4.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 去除率最高 (50.8%), 其次是聚乙烯 MBBR (46.9%) 和聚氨酯泡沫体 MBBR (46.1%), 陶粒 MBBR 的 TN 去除率最低 (38.2%)。表明在反应器稳定运行阶段, 聚丙烯填料 MBBR 的运行效果较优。

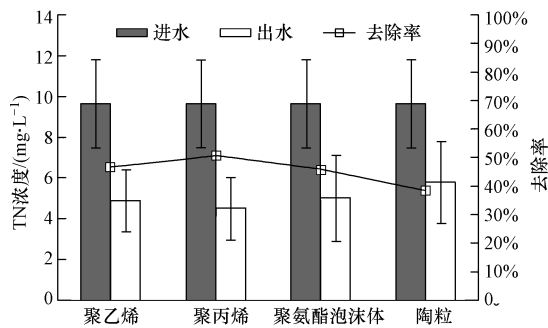


图5 各填料 MBBR 进出水 TN 平均浓度和 TN 平均去除率

Fig.5 Average TN concentration of influent and effluent and removal rate of the MBBRs with the different carriers

3.3 不同填料下 MBBR 中有机污染物去除效能比较

本试验根据多段活性污泥法甲醇投加量计算

公式(张中和,2004),结合进水 NO_3^- -N 浓度(平均浓度为 $8.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)计算出甲醇投加量为 $25.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 稳定运行阶段各填料 MBBR 进水 COD 平均值为 $48.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水 COD 平均值均小于 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (分别为 28.1 、 25.6 、 29.4 和 $26.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),满足 GB3838-2002 地表水 IV 类标准限值($30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

利用三维荧光研究不同填料下 MBBR 对有机物的去除效能,结果如图 6 所示.各 MBBR 进出水主要有两个荧光区,分别代表类溶解性微生物代谢产物(SMP)和易生物降解有机物 BOD_5 ,其荧光中心强度分别为 $I_{280/350}$ 和 $I_{230/345}$ (Chen *et al.*, 2003),属于典型城市污水中的荧光类物质,可能来源于蛋白质类物质(陈茂福等,2008).

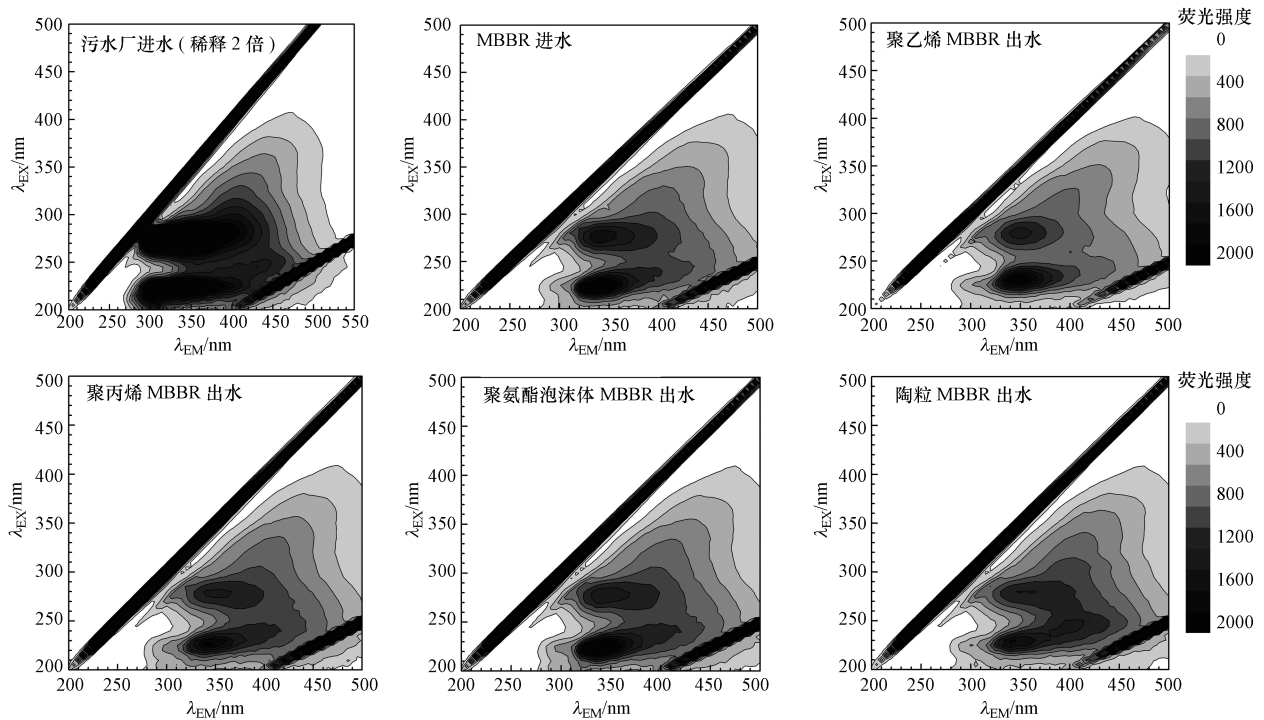


图6 不同填料 MBBR 进出水三维荧光图谱

Fig.6 Three-dimensional fluorescence spectra for the influent and effluents of the MBBRs with the different carriers

MBBR 进水和不同填料下 MBBR 出水中均含有 SMP,但各填料 MBBR 出水中的 $I_{280/350}$ 值均小于进水,排序为: MBBR 进水 (1764) > 聚氨酯泡沫体 MBBR 出水 (1560) > 聚乙烯 MBBR 出水 (1498) > 聚丙烯 MBBR 出水 (1460) > 陶粒 MBBR 出水 (1414),表明部分 SMP 可以被 MBBR 内微生物降解利用(Barker *et al.*, 1999),MBBR 反硝化脱氮时对尾水中的 SMP 也能进一步去除,且陶粒和聚丙烯 MBBR

的去除效能更好.

水中另一类物质是 BOD_5 ,各填料下 MBBR 出水的 $I_{230/345}$ 均小于进水,排序为: MBBR 进水 (2808) > 聚氨酯泡沫体 MBBR (2664) > 聚乙烯 MBBR (2280) > 聚丙烯 MBBR (2046) > 陶粒 MBBR (1819),但差别不大,陶粒和聚丙烯 MBBR 的 BOD_5 去除效能更好.

3.4 不同填料下 MBBR 的生物量及微生物特性

在稳定运行阶段的第 48 d, 采集 4 个反应器的填料进行生物量测定和 SEM 观察. 聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯泡沫体和陶粒 4 种填料下 MBBR 的生物量分别为 3.29、4.81、89.41 和 14.40 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 4). 已有研究表明, 10 mm×10 mm×10 mm 聚氨酯泡沫体的生物量为 67 mg (Chu *et al.*, 2011), 聚乙烯填料生物量为 0.95~5.00 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Adabju, 2013), 陶粒填料生物量为 30 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (周艾文, 2010). 本研究 MBBR 中聚乙烯和陶粒填料生物量分别为 3.29 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 14.40 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 与上述研究结果接近.

表 4 各填料下 MBBR 生物量

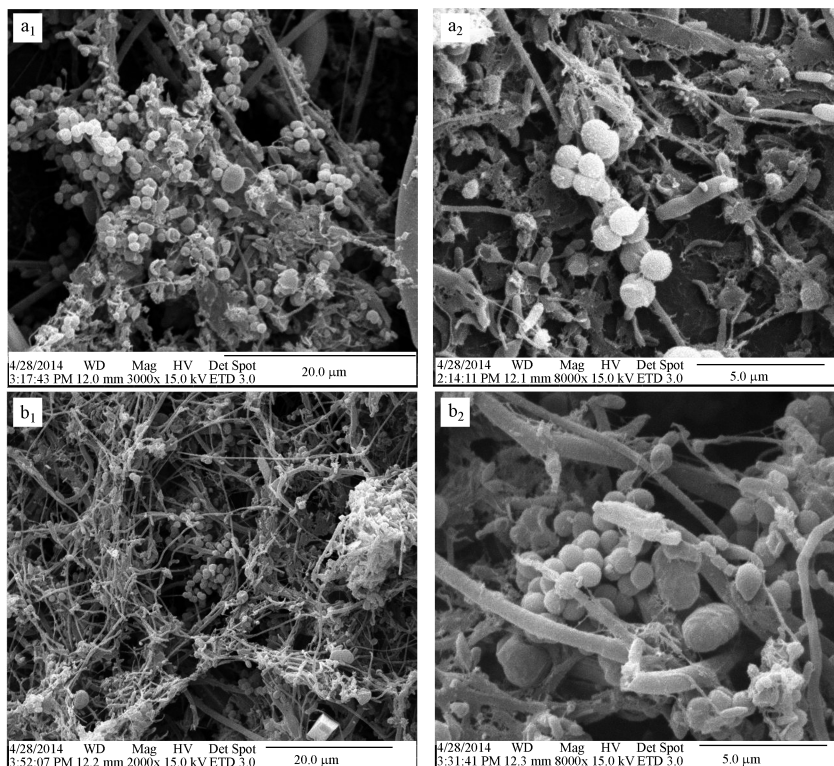
Table 4 Biofilm mass of MBBRs with the different carriers

填料	生物量/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
聚乙烯	3.29
聚丙烯	4.81
聚氨酯泡沫体	89.41
陶粒	14.40

对比 4 种填料下 MBBR 的生物量 (表 4), 聚氨酯泡沫体的生物量最高 (89.41 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 这是因为聚氨酯泡沫体比表面积为 2000 $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ (表 1), 远远高于聚乙烯 (620 $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$)、聚丙烯 (460 $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$) 和陶粒 (3.5~4.0 $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$). 聚氨酯泡沫体内部存在大

量的微孔通道, 微生物不仅可以在填料表面生长, 还可以在填料内部繁殖, 相对于只能在表面附着的聚乙烯和聚丙烯, 生物量大大增加 (Moe *et al.*, 2000; Chae *et al.*, 2008; 徐文娟等, 2013), 这也是启动期聚氨酯泡沫体 MBBR 对 NO_3^- -N、COD 和 TN 去除率明显高于其他填料 MBBR 的原因. 但在稳定期聚氨酯泡沫体填料 MBBR 反硝化效能 (NO_3^- -N 去除率 68.2%) 低于聚丙烯填料 MBBR (NO_3^- -N 去除率 76.3%), 可能是因为聚氨酯泡沫体填料内部无机灰分的积累, 不利于传质, 从而使生物活性降低. 郭静波等 (2008) 发现聚氨酯泡沫填料表面灰分占 40.4%, 填料内部灰分占 70% 以上, 严重阻碍了填料的传质效果, 影响了生物膜活性.

由图 7 可知, 4 种填料附着的微生物均以球菌、杆菌和丝状菌为主, 聚乙烯填料上的球菌最多; 聚丙烯填料上球菌、杆菌和丝状菌共生在一起, 丝状菌发达, 使生物膜更加密实; 聚氨酯泡沫体填料上生物膜相对稀疏, 不如聚丙烯填料上的生物膜致密; 陶粒填料上微生物较为分散, 并且粘性物质较多. 4 种填料的微生物种类丰富, 系统稳定, 且反硝化菌多为球菌与杆菌, 与已有研究相一致 (周春生等, 1992; 刘秀红等, 2013), 其中以聚丙烯填料上的微生物最为丰富和致密.



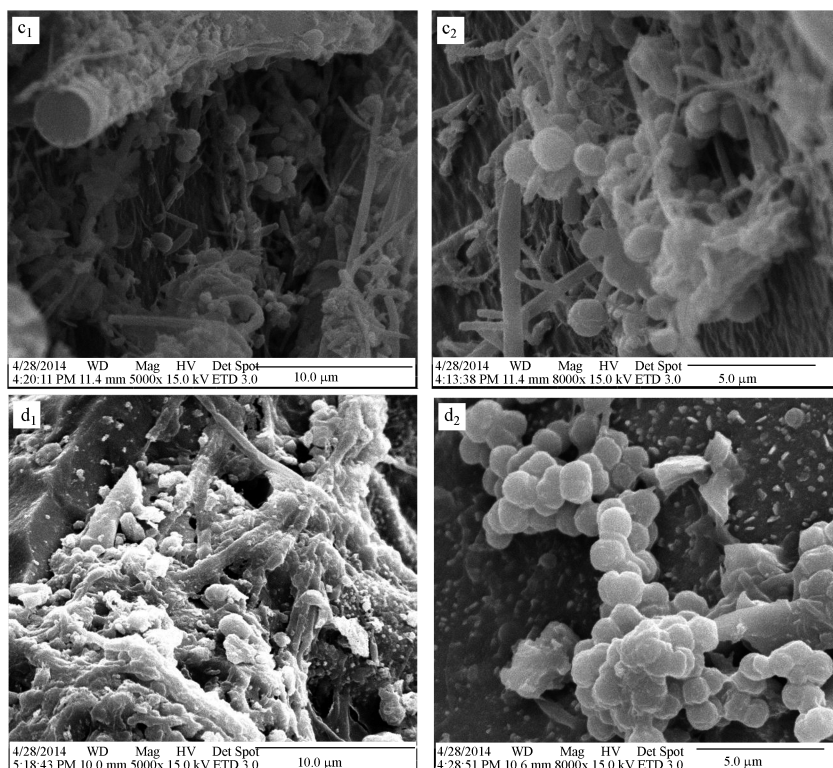


图7 聚乙烯(a1.×3000,a2.×8000)、聚丙烯(b1.×2000,b2.×8000)、聚氨酯泡沫体(c1.×5000,c2.×8000)和陶粒(d1.×5000,d2.×8000)填料SEM图

Fig.7 SEM photos for polyethylene (a1.×3000,a2.×8000), polypropylene (b1.×2000,b2.×8000), polyurethane foams (c1.×5000,c2.×8000) and haydite (d1.×5000,d2.×8000)

3.5 MBBR 填料筛选

由 3.1 及 3.2 节可知,聚丙烯和聚乙烯 MBBR 的脱氮效能较好(其 NO_3^- -N 和 TN 的去除率分别为 76.3%和 50.8%、74.7%和 46.9%),高于聚氨酯泡沫体和陶粒(其 NO_3^- -N 和 TN 的去除率分别为 68.2%和 46.1%、57.5%和 38.2%);而 COD 和三维荧光图谱表明,聚丙烯和陶粒对有机污染物的去除效果最优,电镜观察聚丙烯填料上微生物最为丰富和致密.综上,最终筛选出聚丙烯为 MBBR 反硝化脱氮的最优填料,可以作为后续 MBBR 填料填充率优化试验的对象.聚丙烯填料为多面空心球,内有 24 片球瓣翼片,该结构有利于微生物的附着生长,孔隙率也较大,密度略小于水,挂膜后悬浮在水中,当反应器曝气或搅拌时,填料在水中呈流化状态,具有良好的过水、通气性能,不易发生堵塞,动力消耗低(胡龙兴等,2005;张忠华等,2012).利用聚丙烯作为好氧 MBBR 填料,反应器即使在高有机负荷和高氨氮负荷条件下依然表现出较强的脱氮能力,附着在载体上的生物相较丰富,可以观察到较多的丝状菌,大量的钟虫、纤毛虫等原生动物,以及少量的轮虫、

线虫等微型后生动物(张鹏等,2009).

4 结论(Conclusions)

采用反硝化 MBBR 反应器处理实际污水厂一级 A 尾水,在 pH 值为 7.1~7.9、温度为 24~26 °C、HRT 为 12 h、甲醇投加量为 25.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、填料填充率为 30%、进水 TN 浓度为 7.5~13.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 NO_3^- -N 浓度为 2.2~12.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,对聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯泡沫体和陶粒 4 种填料下 MBBR 的脱氮效能进行比较,稳定运行阶段结果表明:

1) 聚丙烯填料 MBBR 的 NO_3^- -N 和 TN 去除率最高(分别为 76.3%和 50.8%),其次是聚乙烯 MBBR(74.7%和 46.9%)和聚氨酯泡沫体 MBBR(68.2%和 46.1%),陶粒的去除率最低 MBBR(57.5%和 38.2%).表明聚丙烯填料 MBBR 的运行效能优于其它 3 种填料 MBBR,最大反硝化速率可达 10.6 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ (以 NO_3^- -N 计).

2) 各填料下 MBBR 出水 COD 平均值满足 GB3838—2002 地表水 IV 类标准限值(30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).三维荧光图谱显示,MBBR 进水和各填料 MBBR 出

水中均含有溶解性微生物产物 MBBR 和 BOD_5 , MBBR 对上述物质均能部分去除,其中,陶粒和聚丙烯 MBBR 对其去除效能较好。

3) 聚氨酯泡沫体、聚乙烯、聚丙烯和陶粒 MBBR 的生物量分别为 89.41 、 3.29 、 4.81 和 $14.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,但聚氨酯泡沫体内部结构易造成灰分积累,影响传质效率。扫描电镜显示,4 种填料上均有大量的反硝化球菌、杆菌和丝状菌,其中,聚丙烯填料的微生物相最为丰富和密实。

4) 综合比较 4 种填料 MBBR 的脱氮效能、有机物去除效能、生物量及微生物特性等,选择聚丙烯作为 MBBR 的优选填料。

责任作者简介:王海燕(1976—),女,研究员,博士,主要从事水污染控制原理与技术研究。E-mail:wanghy@craes.org.cn。

参考文献 (References):

- Adabju S. 2013. Specific moving bed biofilm reactor for organic removal from synthetic municipal wastewater [D]. Sydney: University of Technology
- Asano T. 2002. Water from (waste) water- the dependable water resource [J]. *Water Science & Technology*, 45(8): 24-33
- Barker D J, Mannucchi G A, Salvi S M L, et al. 1999. Characterisation of soluble residual chemical oxygen demand (COD) in anaerobic wastewater treatment effluents [J]. *Water Research*, 33(11): 2499-2510
- Bixio D, Thoeve C, De Koning J, et al. 2006. Wastewater reuse in Europe [J]. *Desalination*, 187(1/3): 89-101
- Chae K J, Kim S M, Park H D, et al. 2008. Development of pseudo-amphoteric sponge media using polyalkylene oxide-modified polydimethylsiloxane (PDMS) for rapid start-up of wastewater treatment plant [J]. *Chemosphere*, 71(5): 961-968
- 陈茂福,吴静,律严励,等. 2008. 城市污水的三维荧光指纹特征 [J]. *光学学报*, 28(3): 578-582
- Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. 2003. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 37(24): 5701-5710
- Chu L B, Wang J L. 2011. Comparison of polyurethane foam and biodegradable polymer as carriers in moving bed biofilm reactor for treating wastewater with a low C/N ratio [J]. *Chemosphere*, 83(1): 63-68
- 丁晶静. 2012. 移动床生物膜反应器填料的选择及其处理低浓度废水特性的研究 [D]. 南京: 南京理工大学
- Dupla M, Comeau Y, Parent S, et al. 2006. Design optimization of a self-cleaning moving-bed bioreactor for seawater denitrification [J]. *Water Research*, 40(2): 249-258
- 郭静波,马放,蒋侃,等. 2008. 用于石化废水处理的聚氨酯泡沫球形载体的挂膜方法 [J]. *环境工程学报*, 2(10): 1322-1326
- 胡龙兴,赵江冰, Baudu M. 2005. MBBR 处理模拟城市污水的工艺条件 [J]. *上海大学学报 (自然科学版)*, 11(2): 201-205; 211
- 蒋以元,唐运海,廖日红,等. 2008. 城市第二水源再生利用技术进展 [J]. *工业水处理*, 28(2): 5-8
- Labelle M A, Juteau P, Jolicoeur M, et al. 2005. Seawater denitrification in a closed mesocosm by a submerged moving bed biofilm reactor [J]. *Water Research*, 39(14): 3409-3417
- 刘成,李俊林,陈卫,等. 2011. 接触过滤/磁性树脂工艺对二沉池出水的处理效能 [J]. *中国给水排水*, 27(9): 13-15
- 刘秀红,甘一萍,杨庆,等. 2013. 碳源对反硝化生物滤池系统运行及微生物种群影响 [J]. *水处理技术*, 39(11): 36-40
- Liu Y. 1997. Estimating minimum fixed biomass concentration and active thickness of nitrifying biofilm [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 123(2): 198-202
- Moe W M, Irvine R L. 2000. Polyurethane foam medium for biofiltration. I: Characterization [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 126(9): 815-825
- Odegaard H. 2006. Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process [J]. *Water Science & Technology*, 53(9): 17-33
- Rusten B, Hem L J, Odegaard H, et al. 1995. Nitrogen removal from dilute wastewater in cold climate using moving-bed biofilm reactors [J]. *Water Environment Research*, 67(1): 65-74
- Stinson B, Peric M, Neupane D, et al. 2009. Design and operating considerations for a post denitrification MBBR to achieve limit of technology effluent $NO_x < 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and effluent $TP < 0.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [J]. *Nutrient Removal*, 30: 1225-1254
- 王庆,丁原红,任洪强,等. 2012. 厌氧 MBBR-好氧 MBR 组合工艺对 PU 合成革废水的除氮试验研究 [J]. *工业水处理*, 32(10): 61-64
- 魏臻,胡勇有,方平. 2011. 陶粒移动床处理低浓度生活污水的性能 [J]. *环境科学学报*, 31(1): 46-53
- Welander U, Henrysson T, Welander T. 1998. Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate in a pilot scale suspended carrier biofilm process [J]. *Water Research*, 32(5): 1564-1570
- 肖云. 2012. 曝气生物滤池深度处理二沉池出水的试验研究 [D]. 武汉: 武汉科技大学
- 谢家仪,董光军,刘振英. 2005. 扫描电镜的微生物样品制备方法 [J]. *电子显微学报*, 24(4): 440
- 徐文娟,江霜英. 2013. 方形与球形聚氨酯填料用于 MBBR 处理混合污水的研究 [J]. *水处理技术*, 39(9): 61-64
- 薛博. 2013. A/O 两段式 BAF 与超滤组合工艺深度处理城市污水的试验研究 [D]. 兰州: 兰州交通大学
- 杨沙沙. 2012. 城市污水处理厂污水深度处理工艺研究 [D]. 济南: 山东大学
- 余建恒,周少奇,曾武,等. 2009. A/A/MBBR 工艺处理混合污水的脱氮除磷中试研究 [J]. *中国给水排水*, 25(21): 26-28
- 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
- 张中和. 2004. 给水排水设计手册 (第 5 册 城镇排水) [M]. 北京: 中国建筑工业出版社
- 张忠华,汤兵,赵一宁,等. 2012. 移动床生物膜反应器的启动及影响因素的研究 [J]. *水处理技术*, 38(11): 84-89
- 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
- 周春生,刘长松. 1992. 生产性四级转盘生物膜活性的测定与分析 [J]. *环境科学*, 13(1): 28-32