

好氧MBBR处理含吲哚废水的工艺优化试验研究

王广智¹, 王敬元², 黄丽坤², 于洋洋¹, 王卓然¹, 赵庆良¹

(1.哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090;

2.哈尔滨商业大学生命科学与环境科学研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150076)

摘要: 为了处理制药企业废水中吲哚类有机污染物, 采用好氧MBBR(移动床生物膜反应器)工艺对含吲哚废水进行了试验研究, 通过考察HRT、曝气量、吲哚冲击负荷等工艺条件对吲哚、COD和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 等去除效果的影响, 确定了好氧MBBR反应器的最佳工艺条件。实验结果表明, 在HRT在6~18 h变化时, MBBR工艺对吲哚去除率在8 h以上时达到100%, COD去除率在8 h达到89.65%, 而 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率在12 h达到最高。在曝气量为0.1~0.12 mL/min时, MBBR工艺对COD和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率分别为88.88%~92.95%和65%~66.83%。进水吲哚浓度25~65 mg/L变化时, 好氧MBBR对吲哚去除率保持在100%, 而对COD和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率也保持在80%和40%以上, 表明好氧MBBR工艺在处理难降解有机污染物方面具有显著优势。

关键词: 制药废水; 好氧污泥; 吲哚

中图分类号: X703

文献标志码: A

DOI:10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2017.02.008

Experimental Study of the Process Optimization of Indole-contained Wastewater Treatment by Aerobic MBBR

Wang Guangzhi¹, Wang Jingyuan², Huang Likun², Yu Yangyang¹, Wang Zhuoran¹, Zhao Qingliang¹

(1.State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment, School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2.Research Center of Life Science and Environmental Science, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

Abstract: In this paper, aerobic MBBR(Moving Bed Biofilm Reactor) process was used for the experimental study of indole-contained wastewater treatment, aiming at treatment of indole organic pollutants in pharmaceutical wastewater. On the basis of investigation of the effects of such process conditions as HRT, aeration rate and indole shock load on the removal efficiency of indole, COD and $\text{NH}_4^+\text{-N}$, the optimum process conditions of aerobic MBBR were identified. The results showed that when HRT varied between 6h and 18h, the removal rate of indole reached to 100% after 8h and that of COD reached to 89.65% at 8h, but that of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ reached to the highest at 12h. When the aeration rate was 0.1 ~ 0.12 mL/min, the removal rate of COD and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ was 88.88~92.95% and 65~66.83% respectively. When the indole concentration of the influent varied from 25 to 65 mg/L, the removal rate of indole kept 100% and that of COD and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ also kept above 80% and 40%, indicating that the aerobic MBBR process had significant advantages for treatment of organic pollutants hard to be degraded.

Keywords: Pharmaceutical Wastewater; Aerobic Sludge; Indole

CLC number: X703

制药废水具有有机污染物含量高、毒性物质多、有机溶媒量大、难生物降解物质多、盐份高的特点^[1], 是一种危害很大的废水。相对于其他有机废水来说, 处理难度更大^[2-3]。所以需要研究

出一种经济且行之有效的方法来解决这个问题。移动床生物膜反应器(Moving Bed Biofilm Reactor, MBBR)作为一种新型生物膜反应器, 它解决了固定床反应器需定期反冲洗、流化床需

收稿日期: 2017-01-26

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2013ZX07201-007-001)基金资助

作者简介: 王广智(1979-), 男, 副教授。研究方向: 水与废水处理。

通信作者: 赵庆良(1962-), 男, 教授、博导。研究方向: 废水处理与资源化。E-mail: zhql1962@163.com

使载体流化、淹没式生物滤池需清洗填料和更换曝气头等问题^[4-5]。它是传统流化床和生物接触氧化法两者优点于一身的高效污水处理方法,其核心是直接投加比重接近水的悬浮填料到曝气池中作为微生物载体,在曝气池内依靠曝气和水流的提升作用处于流化状态,是微生物悬浮生长的活性污泥法和附着生长的生物膜法相结合的一种工艺。与以往的填料不同的是悬浮的填料能与污水频繁接触,因此被称为“移动的生物膜”^[6-10]。吡啶作为一种含氮杂环有机物,在某制药废水中的质量相对含量达8.79%,在水中使污水COD值大幅度增加,并且抑制原有二级生物处理工艺中微生物的活性,使出水难以达标。文章采用好氧

MBBR工艺对含吡啶废水进行了强化处理研究,通过考察了水力停留时间(Hydraulic retention time, HRT)、曝气量、吡啶冲击负荷等工艺条件对吡啶、COD和 NH_4^+-N 等去除效果的影响,确定了好氧MBBR反应器的最佳工艺条件,从而为MBBR工艺在工程中应用提供了技术支撑。

1 实验材料与方法

1.1 实验用水

实验期间,参考制药废水中的排放标准和吡啶浓度,利用生活污水中添加吡啶来模拟制药废水,用于MBBR反应器接种挂膜、水力停留时间和曝气量调节等实验研究,其水质特征见表1。

表1 试验污水水质特征

吡啶/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	SS/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	$T/^\circ\text{C}$
15~65	250~440	50~80	150~240	6~8	10~18

1.2 实验装置

MBBR是一种无需反冲洗、水头损失低、生物膜比表面积高并且可连续运行、不堵塞的生物膜反应器^[11]。试验工艺流程见图1,实验装置包括厌氧池、好氧池、沉淀池等单元,其中在好氧池内投加移动床生物膜填料,投配比为好氧池体积的20%。试验装置由有机玻璃制成,其中厌氧池规格为 $L \times B \times H = 100 \text{ mm} \times 65 \text{ mm} \times 130 \text{ mm}$,有效容积为0.85 L,好氧反应池规格为 $L \times B \times H = 200 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 130 \text{ mm}$,有效容积为2.6 L。

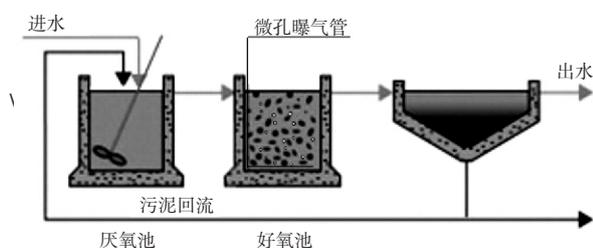


图1 实验装置

好氧MBBR反应器采用连续进水、连续出水的运行方式,进水和污泥回流均通过蠕动泵完成控制。填料直接投加到好氧反应池,材质为聚偏氟乙烯(PVDF)。在MBBR反应器的好氧池设置微孔曝气管,通过空气泵进行不间断曝气,用转子流量计调节曝气强度。

1.3 实验工艺条件

利用实验室前期驯化的活性污泥接种于反应器进行启动,待MBBR反应器内污泥浓度达到 3000 mg/L ,投加移动床生物膜填料,使接种污泥与填料充分接触。连续运行7 d后,通过显微镜观察到填料孔隙内附着生物膜,对COD去除率达到80%以上,表明反应器启动完成。

实验中通过调节水力停留时间(HRT)、曝气量及进水吡啶浓度,研究MBBR反应器的处理效果,主要工艺条件为:①水力停留时间取18、12、8、6 h,在进出水达标的情况下逐步减少HRT,共运行16 d,进水吡啶含量为 15 mg/L ;②曝气量取0.06、0.08、0.1、0.12、0.14 mL/L 5个范围进行研究,共运行15 d,进水吡啶含量为 15 mg/L ;③吡啶冲击负荷设计4种吡啶浓度进行冲击负荷实验,吡啶浓度分别为25、35、50、60 mg/L ,共运行16 d。

1.4 分析项目与方法

试验过程中的所有检测指标均采用国家标准方法进行检测,其中主要分析项目和检测方法为:吡啶浓度采用气相色谱法,安捷伦气相色谱仪型号为7890A GC System; COD采用重铬酸钾消解法; NH_4^+-N 采用纳氏试剂法。

2 结果与分析

2.1 HRT对MBBR的影响

2.1.1 对吡啶的去除效果影响 HRT对MBBR工艺吡啶去除的影响情况见表2。

表2 HRT对吡啶含量的影响

水力停留时间/h	进水浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	出水浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	去除率/%
18	16.3	0	100
	18.4	0	100
	15.0	0	100
12	18.3	0	100
	18.7	0	100
	18.2	0	100
8	13.9	0	100
	13.4	0	100
	15.8	0	100
6	16.3	1.3	92.10
	15.8	1.2	91.54
	15.4	1.1	93.07

由表2可知，在进水吡啶含量在15 mg/L左右时，HRT为18、12、8 h时，MBBR出水中吡啶含量均为0，去除率为100%，而在HRT为6 h时，出水中检测吡啶平均1.2 mg/L，平均去除率在92.23%。从此实验结果来看，在HRT达到6 h时，MBBR反应器便能够去除绝大部分的吡啶，且去除率达到90%以上；而随着时间的HRT的增加，在HRT达到8 h时，吡啶被完全降解。实验结构表明MBBR反应器内微生物生物降解能力较强，生物活性好，能在8 h以内全部降解污水中的吡啶。

2.1.2 对COD去除效果的影响 MBBR反应器对COD的去除效果受水力停留时间的影响见图2。在HRT为18、12、8、6 h时，平均进水COD浓度

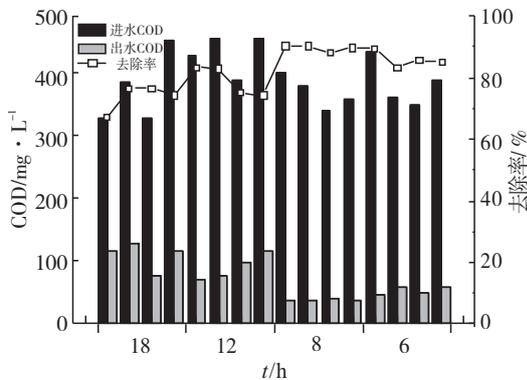


图2 HRT对COD去除效果影响

为389.9 mg/L，其中18~6 h分别为373.5、406.6、370.4、384.99 mg/L；平均出水COD浓度为73.1 mg/L，其中18~6 h分别为109.3、90.7、38.2、54.0 mg/L；平均COD去除率为81.3%，其中18~6 h分别为70.6%、78.9%、89.65%、85.8%。

由图2可见，随着HRT的缩短COD去除率呈逐渐升高的趋势，18和12 h时之后去除效果增高，在6和8 h时COD的去除效果明显。对比不同的HRT水平下，在HRT为8 h时，对COD的去除效果最佳，且在6和8 h的COD出水浓度均低于60 mg/L。好氧池中有着较大的微生物量而且微生物活性较高，代谢能力强，对去除水中的COD起到了主要作用。一般认为，HRT越长，微生物与污染物的接触时间越长，对COD的去除效果会越好^[12]。但试验研究发现，当有机浓度较低时，HRT并不与出水水质呈正相关，而是存在最佳HRT值。这主要是因为当水力负荷较低时，HRT的增加会导致水力负荷的降低，在较低的水力负荷下，有机负荷也较低，导致微生物的营养不足，从而影响了有机物的生物去除效果。

2.1.3 对NH₄⁺-N去除效果的影响 MBBR反应器对NH₄⁺-N的去除效果变化规律见图3。在HRT为18、12、8、6 h时，平均进水NH₄⁺-N浓度为74.59 mg/L，其中18~6 h分别为75.10、80.36、75.93、66.96 mg/L；平均出水NH₄⁺-N浓度为32.98 mg/L，其中18~6 h分别为30.67、29.38、33.78、38.12 mg/L；平均NH₄⁺-N去除率为55.31%，其中18~6 h分别为59.12%、63.43%、55.50%、43.19%。

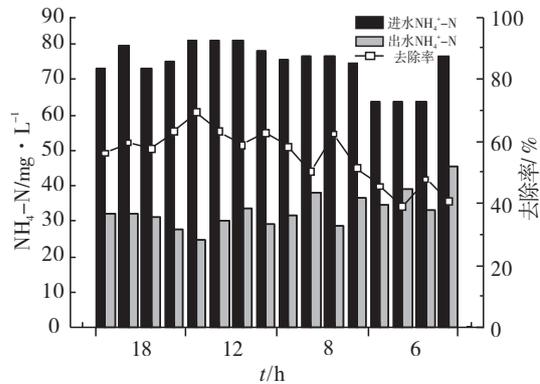


图3 HRT对NH₄⁺-N去除效果影响

由图3可见，MBBR系统对NH₄⁺-N的去除率随

HRT的缩短呈现出逐步降低的规律, HRT为12 h时达到最佳的69.23%的去除率。由于硝化作用是去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的主要途径, 较长的HRT会使硝化反应更加彻底, 所以较高的HRT有利于 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除。MBBR反应器出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在32.98 mg/L, 仍处于较高水平, 分析原因是因为进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度较高且冬季水温较低(10~18℃)。硝化细菌是中温生长菌, 其适宜温度范围为20~30℃。若温度高于35℃, 对硝化菌的酶系具有破坏作用; 若温度低于10℃, 硝化细菌的生长及硝化作用显著减慢。此外, 随着系统温度的降低, 细菌的相对亲和性下降, 环境中不可利用的基质比例增大, 加剧了低温低浓条件下微生物的饥饿趋势, 进而影响到硝化效果。温度对硝化过程的影响, 主要在于硝化细菌的生长速率及代谢能力受温度的影响较大。

综合来看, 在HRT为8 h时MBBR反应器能完全去除污水中的叫噪, 且对COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果显著, 因此确定HRT=8 h为最优条件。

2.2 曝气量对MBBR的影响

2.2.1 对COD去除效果的影响 微生物是在氧气的参与下完成有机物叫噪的降解过程, 因此曝气量的考察采用HRT=8 h进行试验。溶解氧(DO)的浓度高低直接影响曝气池内的活性污泥增长速率以及对有机物的降解效率。曝气量对MBBR反应器中COD去除效果的影响见图4。在曝气量为0.06、0.08、0.1、0.12 mL/min时, 平均进水COD浓度为298.50 mg/L其中0.06~0.14 mL/min分别为388.66、245.64、323.58、265.35、269.29 mg/L;

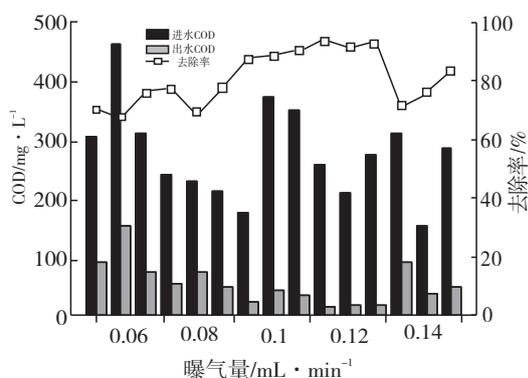


图4 曝气量对COD的影响

平均出水COD浓度为58.69 mg/L, 其中0.06~0.14 mL/min分别为113.85、63.05、35.10、18.39、63.05 mg/L; 平均COD去除率为80.85%, 其中0.06~0.14 mL/min分别为71.33%、74.37%、88.88%、92.95%、76.70%。

由图4可见, 当曝气量过低或过高都不利于MBBR系统对COD的降解, 主要因为曝气量的高低决定了反应器中溶解氧浓度, DO直接影响着微生物对污染物降解速率及其自身的生长增殖情况。DO浓度过低, 致使污泥中好氧微生物缺乏充足的DO进行有机物降解和生长代谢, 降低其生物活性, 污染物去除率下降; 过高的DO使微生物分解有机物速率过快, 而体系中可被微生物利用的有机物长期匮乏, 导致污泥结构松散, 容易老化解, 另外DO过高造成能耗高, 经济上不合理。试验中最佳的去除效果是曝气量在0.1~0.12 mL/min之间, 出水稳定在50 mg/L, 达到《镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准。

2.2.2 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果的影响 MBBR反应器对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果变化规律见图5。在曝气量为0.06、0.08、0.10、0.12 mL/min时, 平均进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为75.13 mg/L, 其中0.06~0.14 mL/min分别为69.24、73.29、74.16、80.09、78.88 mg/min; 平均出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为42.85 mg/L, 其中0.06~0.14 mL/min分别为41.26、34.46、24.61、28.01、42.96 mg/L; 平均 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率为54.17%, 其中0.06~0.14 mL/min分别为40.05%、53.14%、66.83%、65.00%、45.81%。

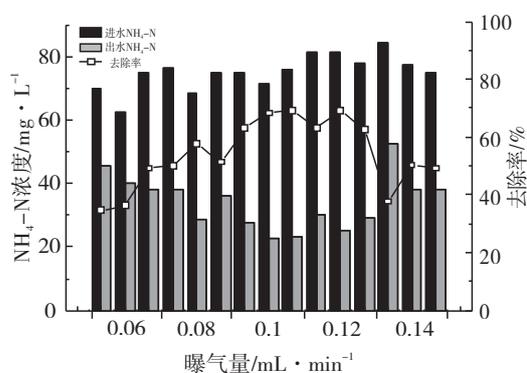


图5 曝气量对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的影响

由图5可见，曝气量在0.10~0.12 mL/min时，MBBR对 NH_4^+-N 去除达到最佳，去除率在65.00%~66.83%。而在曝气量为0.06、0.08和0.14 mL/min时对 NH_4^+-N 的去除效果较差，主要是由于在曝气量较低时，硝化细菌没有足够的氧气进行硝化反应，而在曝气量较高时，又对硝化细菌的硝化能力有抑制作用。同样符合曝气量对污泥性质的影响，硝化细菌受曝气量高低的影响较大，当曝气量为0.1~0.12 mL/min时硝化作用最好，对 NH_4^+-N 的去除率最好，且较为稳定。

在实验过程中，进水吡啶含量在15 mg/L左右，调整曝气量条件改变，MBBR出水中吡啶含量均为0，去除率为100%。因此可知曝气量的最佳工况为0.1~0.12 mL/min，可满足MBBR对供氧量的要求。

2.3 吡啶冲击负荷对MBBR的影响

实验过程中，在HRT为8 h，曝气量为0.1~0.12 mL/min条件下，当进水吡啶为25、35、50、65 mg/L时，MBBR出水中吡啶含量均为0，去除率为100%，见表3。因此，主要研究了吡啶冲击负荷对MBBR去除COD和 NH_4^+-N 的影响。

表3 冲击负荷对吡啶去除的影响

阶段	进水浓度 /mg · L ⁻¹	出水浓度 /mg · L ⁻¹	去除率 /%
一	25	0	100
二	35	0	100
三	50	0	100
四	65	0	100

2.3.1 对COD去除效果的影响 不同种类的微生物对吡啶的耐受性不同，受到的影响也不相同。在不同的吡啶冲击负荷下，MBBR反应器对COD的去除效果见图6。在吡啶冲击负荷为25、35、50、65 mg/L时，平均进水COD浓度为465.7 mg/L，其中25~65 mg/L分别为405.9、467.7、522.2、467.0 mg/L；平均出水COD浓度为42.8 mg/L，其中25~65 mg/L分别为43.3、60.0、23.6、44.33 mg/L；平均COD去除率为90.5%，其中25~65 mg/L分别为89.3%、87.2%、95.4%、90.5%。

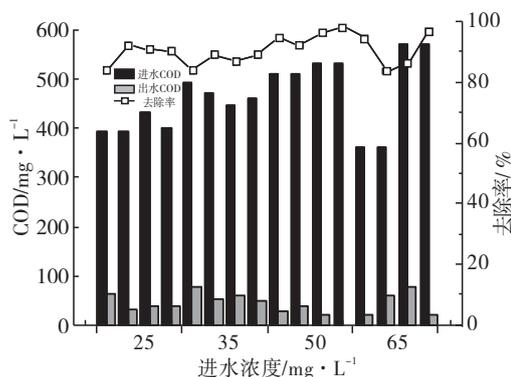


图6 冲击负荷对COD去除效果影响

由图6可见，随着第一阶段到第三阶段（吡啶质量浓度从25到50 mg/L），MBBR系统对COD的去除率差异不大，稳定在90%左右，平均出水COD浓度低于《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918—2002）一级A标准。在第四阶段高吡啶质量浓度（65 mg/L）时，COD去除率出现了一定的波动，但COD去除率依然保持在80%以上。说明微生物对不同质量浓度的吡啶都具有较好的抗冲击性，COD的去除率变化较小，出水效果好。

2.3.2 对 NH_4^+-N 去除效果的影响 在不同的吡啶浓度下，冲击负荷对MBBR反应器的 NH_4^+-N 去除效果见图7。在吡啶冲击负荷为25、35、50、65 mg/L时，平均进水 NH_4^+-N 浓度为78.4 mg/L，其中25~65 mg/L分别为83.9、70.0、77.8、81.8 mg/L；平均出水氨氮浓度为50.5 mg/L，其中25~65 mg/L分别为28.6、85.1、41.4、47.0 mg/L；平均 NH_4^+-N 去除率为49.5%，其中25~65 mg/L分别为66.0%、43.8%、41.4%、47.0%。

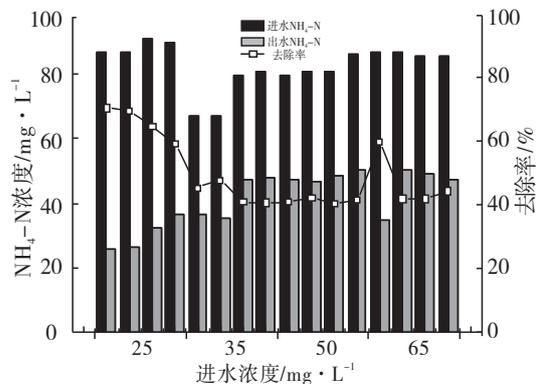


图7 冲击负荷对 NH_4^+-N 去除效果影响

由图7可见,在第一试验阶段(吡啶的质量浓度为25 mg/L), MBBR反应器对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率较高,主要是由于吡啶浓度较低,微生物可以迅速将其吸附,且低质量浓度吡啶对微生物影响较小。在第二阶段之后(吡啶质量浓度为35 mg/L之后), MBBR反应器对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率迅速下降,去除率在40%~50%之间。说明随着吡啶质量浓度的增加, MBBR反应器中的硝化细菌与吡啶接触时间越长,受抑制影响越大,在抗吡啶冲击能力方面较差。

3 结论

(1) HRT对MBBR去除效果影响较大,当HRT 8 h以上时, MBBR对吡啶去除率达到100%。随着HRT的缩短, MBBR对COD去除率呈逐渐升高的趋势,在HRT为8 h时,对COD的去除效果最佳,出水浓度低于60 mg/L。氨氮的去除率随着HRT的增加呈现出波动上升的规律,在12 h时达到最佳的去除率69.23%。在HRT为8h时 MBBR反应器能完全去除污水中的吡啶,且对COD、氨氮去除效果显著,确定HRT=8 h为最优条件。

(2) 曝气量高低对MBBR系统的COD和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率影响较大,曝气量在0.1~0.12 mL/min之间,出水COD稳定在50 mg/L以下,达到一级A标准。同时MBBR对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除也达到最佳,去除率在65.00%~66.83%,且较为稳定,确定曝气量的最佳工况为0.1~0.12 mL/min。

(3) 吡啶冲击负荷对MBBR系统对COD的去除率差异不大,稳定在90%左右,平均出水

COD浓度低于一级A标准。MBBR系统对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的平均去除率为49.5%,且随着吡啶浓度的增加, MBBR反应器中的硝化细菌与吡啶接触时间越长,受抑制影响越大,在抗吡啶冲击能力方面较差。

(4) 好氧MBBR工艺在处理吡啶类难降解有机方面具有显著优势,抗冲击负荷能力较强,且去除效果稳定,在制药废水处理工程中具有较好的应用前景。

参考文献

- [1]范举红,刘锐,余素林,等.分质预处理强化制药废水处理效果的研究[J].中国给水排水,2012,28(23):34-37.
- [2]李亚峰,高颖.制药废水处理技术研究进展[J].水处理技术,2014,(05):1-4+9.
- [3]Siciliano Alessio, De Rosa Salvatore. An experimental model of COD abatement in MBBR based on biofilm growth dynamic and on substrates' removal kinetics[J]. Environmental Technology, 2016, 37(16):2058-2071.
- [4]张国钟.应用MBBR和混凝氧化法处理制药废水的研究[D].天津:天津大学,2009.
- [5]黄伟.高浓度活性污泥法在处理生活污水工程中的应用研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
- [6]Revilla M, Galón B, Viguri J R. An integrated mathematical model for chemical oxygen demand (COD) removal in moving bed biofilm reactors (MBBR) including predation and hydrolysis[J]. Water Research, 2016, 98:84-97.
- [7]裴焯青,陈东辉,周恭明,等. MBBR工艺中不同曝气方式充氧效率的比较及工程应用[J].环境工程,2011,(01):5-9
- [8]胡友彪,张文涛,黄周满.温度对MBBR和A/O工艺中污染物去除效果比较[J].环境科学与技术,2012,(02):178-181.
- [9]Huang Chunkai, Shi Yijing, Xue Jinkai, et al. Comparison of biomass from integrated fixed-film activated sludge (IFAS), moving bed biofilm reactor (MBBR) and membrane bioreactor (MBR) treating recalcitrant organics: importance of attached biomass[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 326:120-129.
- [10]姜冰.厌氧与好氧生物反应器处理制药废水的研究[D].天津:天津大学,2008.
- [11]刘建广,黄传伟,谢勇军,等.两级MBBR深度处理高氨氮生活污水的研究[J].中国给水排水,2011,(03):90-93.
- [12]张雷,李伟光,张多英,等.污泥停留时间及水力停留时间对厌氧处理低温污水的影响(英文)[J].黑龙江大学自然科学学报,2012,(05):658-665.