

# 利用可生物降解聚合物为碳源和生物膜载体脱氮及其动力学特性研究

赖才胜, 谭洪新\*, 罗国芝, 阮贇杰, 周炜, 孙大川

(上海海洋大学水产与生命学院, 上海 201306)

**摘要:**以闭合循环养殖系统去除硝酸盐为目的,研究了以一种非水溶性可生物降解多聚物材料(BDPs)PBS颗粒作为反硝化碳源和生物膜载体的填料床反应器对于废水中硝酸盐的去除效果及动力学特征.结果表明,在温度为 $(29 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,进水 $\text{NO}_3^-$ -N浓度为 $25 \sim 334 \text{ mg/L}$ 的条件下,进水 $\text{NO}_3^-$ -N负荷 $0.107 \sim 1.098 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 为最适进水负荷.当进水负荷为 $1.098 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,可达到最大 $\text{NO}_3^-$ -N体积去除负荷 $0.577 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ .进一步增加进水 $\text{NO}_3^-$ -N负荷则 $\text{NO}_3^-$ -N体积去除负荷开始下降.动力学研究表明,以PBS作为碳源和生物膜载体的反硝化速率遵循一级反应动力学.用Eckenfelder模型拟合,并求出常数 $n$ 值和 $K$ 值,建立的动力学模型采用该参数可以预测出水 $\text{NO}_3^-$ -N浓度.对模型的预测值与实际值采用统计软件SPSS16.0做方差分析表明, $p > 0.05$ ,分别为 $p = 0.553 > 0.05$ 和 $p = 0.632 > 0.05$ ,模型预测值与实际值无显著性差异.

**关键词:**硝酸盐;碳源;反硝化;可生物降解聚合物;动力学模型

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)08-1839-07

## Denitrification and Kinetic Characteristics Using Biodegradable Polymers as Carbon Source and Biofilm Carrier

LAI Cai-sheng, TAN Hong-xin, LUO Guo-zhi, RUAN Yun-jie, ZHOU Wei, SUN Da-chuan

(College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** The PBS material that in the form of insoluble biodegradable polymers pellets was investigated as the solid carbon source and the biofilm carrier for nitrate removal from wastewater. The denitrification of nitrate removal and kinetic process were carried out in a packed-bed reactor in order to remove nitrate in recirculation aquaculture system. The experimental results indicated that the optimal influent loading rate was in the range of  $0.107 \sim 1.098 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , when the water temperature was  $(29 \pm 1)^\circ\text{C}$  and the influent nitrate concentration was in the range of  $25 \sim 334 \text{ mg/L}$ . The maximum nitrate volumetric removal rate of  $0.577 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  was achieved at the influent loading rate of  $1.098 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ . When the influent loading rate exceeded  $1.098 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , the nitrate volumetric removal rate was declined. The kinetic experimental results show that the denitrification rate of PBS as the solid carbon source and the biofilm carrier corresponds to first-order kinetics. Based on the kinetics characteristics, constants  $n$  and  $K$  used in Eckenfelder model were deduced, which can be successfully applied for the prediction of effluent nitrate concentration. The two groups' predictive values and actual values were analyzed by using SPSS 16.0 software for Paired-Samples  $t$  test analysis. The Paired-Samples  $t$  test analysis indicates that the corresponding  $p > 0.05$  values are 0.553 and 0.632, which proved that no significant differences exist between the predictive values and actual values of the model.

**Key words:** nitrate; carbon source; denitrification; biodegradable polymers; kinetics model

在循环水养殖系统(recirculation aquaculture system, RAS)的水环境控制中,常采用生物硝化作用来处理水体的氮态污染物,其最终产物硝酸盐氮在水体中通常积累至很高浓度.据报道最大的 $\text{NO}_3^-$ -N浓度可高达 $400 \sim 500 \text{ mg/L}$ <sup>[1,2]</sup>.相对于氨氮和亚硝酸盐氮而言, $\text{NO}_3^-$ -N的毒性相对较弱,但在高浓度条件下,其对养殖对象的影响仍然显著<sup>[3~5]</sup>.同时,高浓度硝酸盐含量的养殖水体与环境受纳水体进行交换,也是引起水体富营养化和地下水硝酸盐含量超标的因素之一<sup>[6,7]</sup>.因此,研究者认为应将循环水养殖系统中的硝酸盐氮浓度控制在 $50 \text{ mg/L}$ 以下<sup>[8]</sup>.

循环水养殖系统的脱氮大多采用异养反硝化<sup>[9]</sup>,在去除水体 $\text{NO}_3^-$ -N的同时产生碱度,从而弥补系统中因硝化作用而引起的pH下降.鉴于循环养殖系统水体中有机碳源含量少,若采用异养反硝化工艺则通常需要投加碳源<sup>[10~13]</sup>.但是,外加液体碳源存在过量的风险,也对系统的稳定运行和维护提出较高要求,尤其在循环水养殖系统 $\text{NO}_3^-$ -N存在

收稿日期:2009-10-24;修订日期:2009-12-25

基金项目:国家科技支撑计划项目(2006BAD03B06);上海市重点学科建设项目(S30701)

作者简介:赖才胜(1984~),男,硕士研究生,主要研究方向为养殖水污染控制,E-mail:cslai310@yahoo.com.cn

\* 通讯联系人,E-mail:hxtan@shou.edu.cn

波动的情况下,碳源投加量的调控则更加困难;棉花、麦秆等固体碳源也因为存在碳源释放效率低并且成分复杂,在去除水体中 $\text{NO}_3^-$ -N的同时易污染出水水质<sup>[14]</sup>. 利用可生物降解材料(biodegradable polymers, BDPs)可作为固体碳源和生物膜载体用于水体的异养反硝化<sup>[15-17]</sup>,其优势在于BDPs为非水溶性物质,只能在微生物体内酶的作用下进行生物降解为反硝化菌提供碳源. BDPs不会向水中浸出有害物质,对出水水质的影响小,对pH和DO冲击负荷的适应能力强,并且有较高的反硝化效率<sup>[18]</sup>. 因此,BDPs工艺运用于养殖水体进行脱氮逐渐获得研究者的关注<sup>[17,19,20]</sup>.

试验采用一种商用的BDPs材料PBS作为反应器的填料,研究了以PBS作为碳源和生物膜载体的填料床反应器的反硝化状况,同时对其动力学特性进行了推导并建立了相关动力学模型,以期为该工艺在闭合循环养殖系统的反硝化功能单元设计和操作运行提供数据参数.

表1 试验用PBS材料的主要特征

Table 1 Characters of PBS for experiment

| 相对密度 | 热变形温度/℃ | 断裂强度/MPa | 断裂伸长率/% | 干燥失重/% | 淀粉含量/% |
|------|---------|----------|---------|--------|--------|
| 1.15 | 89      | 28       | 300     | 0.1    | 40     |

## 1.2 试验装置

试验反应器装置如图1所示. 反应器材料采用褐色不透明PVC工程塑料,以消除光合细菌的影响. 反应器体高60 cm,内径10 cm,里面装填PBS颗粒,反应器填充体积为2.747 L,填充高度为35 cm. 填充柱两端放置固定网,防止PBS颗粒流出. 进水由配水池经蠕动泵打入反应器,水流方式采用上流方式,便于反应产生的气体溢出,并且易于制造厌氧环境. 试验进水由陈化自来水配置而成,进水温度为 $(29 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,pH值为 $7.35 \pm 0.2$ ,成分为: $\text{NO}_3^-$ -N(以 $\text{KNO}_3$ 配)25~334 mg/L, $\text{K}_2\text{HPO}_4$  10 mg/L, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  200 mg/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  10 mg/L, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  10 mg/L,往进水中充氮气以控制溶解氧.

## 1.3 反应器的接种与挂膜

把培养的接种物填料按总体积10%的量移入反应器,即完成接种. 反应器驯化阶段,进水 $\text{NO}_3^-$ -N浓度为150 mg/L,控制HRT为6 h,对反应器里的细菌进行培养和驯化. 每天检测反应器出水的 $\text{NO}_3^-$ -N和 $\text{NO}_2^-$ -N浓度,连续运行1个多月后,若测定的连续3次出水 $\text{NO}_3^-$ -N浓度平均值差异在5%之内,表明反应器处于运行稳态,可进行后续试验.

## 1 材料与方法

### 1.1 PBS颗粒与接种物的培养

商用PBS产品为淀粉与聚烯烃材料相溶后形成的共聚物,其中的淀粉与聚烯烃材料不是简单的共混,而是经过处理反应后的最终相溶,产品长时间浸泡在水中,不会失去强度, PBS颗粒为长方体( $2\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ ),颜色为淡黄色. 购于武汉科恩克科技有限公司,其特性见表1. 活性污泥取自上海市东区污水处理厂二沉池. 在500 mL的平底烧瓶中加入一定量的PBS颗粒和陈化自来水配水(加入硝酸钾和磷酸二氢钾,使硝酸盐氮与磷的浓度分别为150 mg/L与10 mg/L),然后接种活性污泥,污泥浓度控制在1 500 mg/L左右. 将平底烧瓶放入恒温振荡器上进行厌氧培养,恒温振荡器速度转速控制在70 r/min,温度控制在 $(29 \pm 1)^\circ\text{C}$ . 每天换水,监测平底烧瓶中硝酸盐氮的浓度,培养2周左右. 然后选用此PBS颗粒作为反应器的接种物.

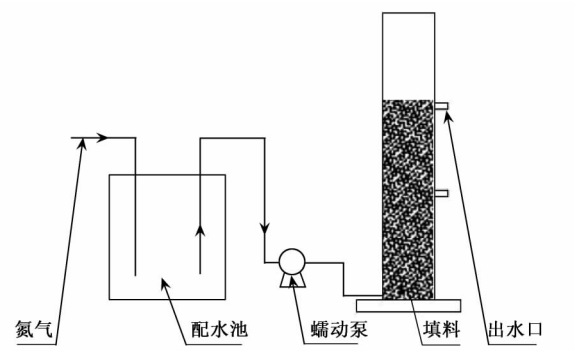


图1 试验装置流程示意

Fig. 1 Flow diagram of the experiment

### 1.4 反硝化性能的研究

水力停留时间对反硝化的影响: 设定进水 $\text{NO}_3^-$ -N的浓度分别为50、150、300 mg/L,将进水的HRT不断减小,测定不同HRT条件下 $\text{NO}_3^-$ -N去除率、出水 $\text{NO}_2^-$ -N浓度.

进水污染物负荷对反硝化的影响: 进水 $\text{NO}_3^-$ -N浓度为25~334 mg/L,HRT分别为5 h和2 h,测定不同进水 $\text{NO}_3^-$ -N负荷条件下 $\text{NO}_3^-$ -N去除率、 $\text{NO}_3^-$ -N体积去除负荷和出水 $\text{NO}_2^-$ -N浓度.

### 1.5 反硝化动力学特性的研究

通过理论分析推导出相关的动力学模型,通过试验验证模型并求解其参数,进一步采用实际养殖废水为处理对象,考察模型对出水 $\text{NO}_3^-$ -N浓度预测值与实测值之间的差异,采用 SPSS16.0 统计软件对模型的预测值与实测值进行统计分析。

### 1.6 测定方法

水样首先经  $0.45\ \mu\text{m}$  滤膜过滤。硝酸盐氮和亚硝酸盐氮分别采用紫外分光光度法和盐酸萘乙二胺比色法测定<sup>[21]</sup>。监测 pH、DO 和温度 (YSI556MPS 多参数水质测量仪)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水力停留时间对反硝化的影响

试验采用 3 种进水 $\text{NO}_3^-$ -N 浓度 50、150、300 mg/L,在 HRT 为 0.2 ~ 9.1 h 的变化范围内,考察反应器的反硝化情况。HRT 对硝酸盐去除效果的影响如图 2 所示,可以看出,HRT 对反硝化起着非常重要的作用,硝酸盐去除率随着 HRT 的延长而提高。当 HRT 为 0.8 h 时,3 组硝酸盐的去除率分别只有 60.1%、25.0% 和 15.3%,表明较低的 HRT 对 3 组进水的硝酸盐去除率均有影响。随着 HRT 的增大,生物膜与进水接触时间延长和溶出的碳源增多,硝酸盐去除率逐渐升高,并分别在 HRT 为 2.5、4.6 和 6.1 h 之后开始 >90%。进一步增加 HRT,虽可使处理结果更为稳定,但随之带来实际处理量的下降。Volokita 等<sup>[10]</sup>研究以棉花作为碳源去除地下水硝酸盐得出在 0.5 ~ 1.5 m/d 的流速范围内,流速为 0.5 m/d 时的硝氮去除率是流速为 1.5 m/d 时的 3 倍。金赞芳等<sup>[22]</sup>以纸为碳源去除地下水硝酸盐同样获得硝氮去除率随 HRT 的延长而提高的结果。

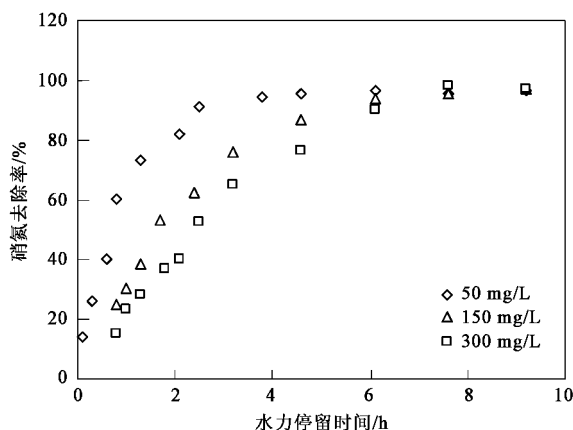


图 2 水力停留时间对反硝化的影响

Fig. 2 Effects of HRT on denitrification performance

### 2.2 进水污染物负荷对反硝化的影响

图 3(a) 为进水 $\text{NO}_3^-$ -N 浓度 25 ~ 334 mg/L, HRT 为 5 h, 不同进水硝酸盐负荷条件下,以 PBS 作为反硝化碳源和生物膜载体的反硝化菌对 $\text{NO}_3^-$ -N 降解的变化规律。在上述进水 $\text{NO}_3^-$ -N 负荷范围内,反应器表现出良好的反硝化性能,对硝酸盐去除率均大于 80%。硝酸盐体积去除负荷随着进水负荷的增加而上升,并且两者之间呈明显的线性关系。图 3(b) 是 HRT 为 2 h, 不同进水 $\text{NO}_3^-$ -N 负荷条件下,进水 $\text{NO}_3^-$ -N 负荷与 $\text{NO}_3^-$ -N 去除率及体积去除负荷的关系。在上述进水 $\text{NO}_3^-$ -N 负荷范围内, $\text{NO}_3^-$ -N 去除率随进水 $\text{NO}_3^-$ -N 负荷的增加而下降。体积去除负荷则是随着进水负荷的增加先上升后下降,进水 $\text{NO}_3^-$ -N 负荷小于  $1.098\ \text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  时, $\text{NO}_3^-$ -N 体积去除负荷

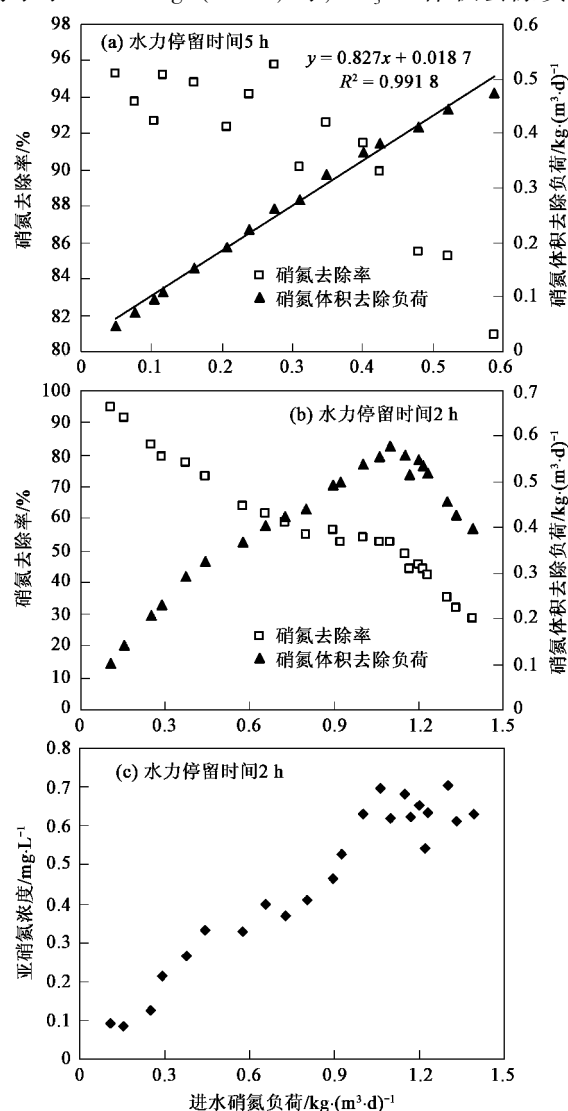


图 3 进水负荷对反硝化及出水亚硝氮的影响

Fig. 3 Effects of influent loading rates on denitrification performance and effluent  $\text{NO}_2^-$ -N concentration

与进水 $\text{NO}_3^-$ -N负荷之间呈线性上升;进水 $\text{NO}_3^-$ -N负荷为 $1.098 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时达到最大的 $\text{NO}_3^-$ -N体积去除负荷 $[0.577 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$ ;进一步增加进水 $\text{NO}_3^-$ -N负荷,体积去除负荷则开始下降.因为异养反硝化反应是受碳源浓度限制的,PBS的降解及其产物的扩散是制约脱氮效率的关键.随着进水负荷的增加,虽然有更多可利用的氮源,但在水力停留时间不变的情况下,溶出的可利用的碳源也不变,当降解菌降解的碳源与进水的氮源比值过低时,碳源不足就成为了反应的限制因素, $\text{NO}_3^-$ -N体积去除负荷也就开始逐渐下降.图3(c)为进水负荷低于 $1.394 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,出水亚硝酸盐氮浓度始终小于 $1 \text{ mg/L}$ ,这表明以PBS为碳源和生物膜载体的反硝化反应在上述进水 $\text{NO}_3^-$ -N负荷范围内没有出现亚硝酸盐氮的积累.本试验的最大 $\text{NO}_3^-$ -N体积去除负荷为 $0.577 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 与周海红等<sup>[18,23]</sup>以PBS为碳源去除饮用水源水中硝酸盐的最大反硝化速率 $0.700 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{d})$ [相当于PBS填充率为0.7时的 $\text{NO}_3^-$ -N体积去除负荷为 $0.550 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ]基本相同,与以PHB、PCL、Bionolle为碳源的体积去除负荷相当,远高于以原棉、麦秆、稻壳为碳源的体积去除负荷<sup>[24]</sup>.因此,随着BDPs材料生产成本的逐步下降,BDPs在循环水养殖系统、饮用水等水体的脱氮中必将会得到越来越多的关注.

### 3 动力学研究

#### 3.1 理论分析与推导

以PBS为碳源和生物膜载体的生物反硝化动力学,是由生物膜内及生物膜表面的反硝化生物反应动力学和反应物及产物向生物膜表面及生物膜内部的传质动力学两者综合作用的结果.异养反硝化反应受到双底物浓度的影响,硝酸盐氮浓度和碳源浓度都可能成为微生物增殖率限制的因素,都会响应反硝化反应的速度<sup>[25]</sup>.以PBS为碳源和生物膜载体的生物反硝化过程中,填料床反应器大部分区域内的硝酸盐氮浓度都比硝酸盐氮饱和系数大得多,碳源浓度与碳源饱和系数的相对大小关系则是取决于碳源的溶出速率.如果碳源浓度小于碳源饱和系数,则反应动力学表现为一级反应;如果碳源浓度大于碳源饱和系数,则反应动力学可能表现为零级反应,也可能表现为 $1/2$ 级反应,这取决于扩散系数与反应速率常数的相对大小.若扩散系数足够大,即反应物能够进入到整个生物膜内,生物膜内的各点同时发生生物反硝化反应,就表现为零级反应;而扩散

系数与反应速率常数大小相当,则对整个反应而言,其动力学级数相当于 $1/2$ 级.

假设以PBS为碳源和生物膜载体的填料床反应器水体以薄层的形式流过填料层,并假设在流动过程中不会产生扰流,没有反混作用,即认为流动过程类似于推流式;且只考虑生物反硝化作用,并认为反应速度恒定;整个系统处于稳定状态.取反应器中任意一薄层,对其进行物料衡算,有:

$$V \cdot c_Z + (A \cdot \Delta Z) \cdot r = V \cdot c_{Z+\Delta Z} + (A \cdot \Delta Z) \cdot \frac{\partial c_Z}{\partial t} \quad (1)$$

式中, $V$ 为体积流量, $\text{m}^3/\text{h}$ ;  $c_Z$ 为 $Z$ 断面处的 $\text{NO}_3^-$ -N浓度, $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $A$ 为反应器横截面面积, $\text{m}^2$ ;  $\Delta Z$ 为薄层厚度, $\text{m}$ ;  $r$ 为生物硝化反应速度, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ .

$$\text{令 } \Delta c = c_{Z+\Delta Z} - c_Z,$$

$$\frac{V \cdot c_Z - V \cdot c_{Z+\Delta Z}}{A \cdot \Delta Z} = - \frac{V \cdot \Delta c}{A \cdot \Delta Z} = \frac{\partial c}{\partial \theta}$$

上式变为:

$$- \frac{\partial c}{\partial \theta} + r = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (2)$$

若生物膜内不产生 $\text{NO}_3^-$ -N浓度积累,则 $\partial c / \partial t = 0$ ,有:

$$\frac{dc}{d\theta} = r \quad (3)$$

(1)若生物反硝化反应为零级反应,即 $r = -k$ ,得:

$$c = -k \cdot \theta + c_{in} \quad (4)$$

有:

$$c_{out} = -k \cdot \text{HRT} + c_{in} \quad (4)$$

(2)若生物反硝化反应为一级反应,即 $r = kc$ ,得:

$$c = c_{in} \cdot \exp(-k \cdot \theta) \quad (5)$$

有:

$$c_{out} = c_{in} \cdot \exp(-k \cdot \text{HRT}) \quad (5)$$

(3)若生物反硝化反应为 $1/2$ 级反应,即 $r = k_{1/2} \cdot c^{1/2}$ ,得:

$$c^{1/2} = \frac{1}{2} k_{1/2} \cdot \theta + c_{in}^{1/2} \quad (6)$$

有:

$$c_{out}^{1/2} = -\frac{1}{2} k_{1/2} \cdot \text{HRT} + c_{in}^{1/2} \quad (6)$$

式中, $c_{in}$ 为进入反应器时的 $\text{NO}_3^-$ -N浓度, $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $k$ 为反硝化反应速度常数; $c$ 为对应 $\theta$ 时刻的 $\text{NO}_3^-$ -N浓度, $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $c_{out}$ 为出反应器时的 $\text{NO}_3^-$ -N浓度, $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $\theta$ 、HRT为反硝化时的水力停留时间,h.

如图4所示,进水 $\text{NO}_3^-$ -N浓度分别为50、150、300  $\text{mg/L}$ 的硝酸盐条件下,出水 $\text{NO}_3^-$ -N浓度与水力

停留时间呈指数衰减,即:

$$c = c_{in} \cdot \exp(-k \cdot \theta)$$

或

$$c = c_{in} \cdot \exp(-k \cdot \theta) + K$$

对照动力学模型认为,在上述条件下以 PBS 为碳源和生物膜载体的异养反硝化反应,其反应动力学级数为一级。

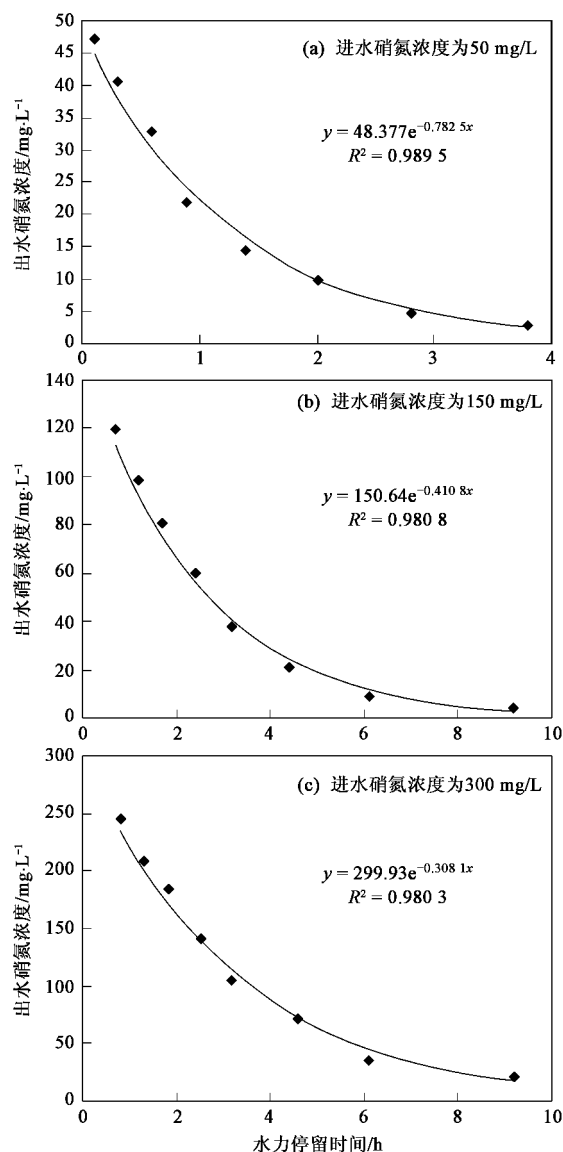


图4 不同进水硝氮浓度条件下出水硝氮浓度与水力停留时间的关系

Fig.4 Corresponding relationship between the effluent  $\text{NO}_3^-$ -N concentration and HRT for different influent  $\text{NO}_3^-$ -N concentrations

### 3.2 推流反应器模型参数的确定

以 PBS 作为碳源和生物膜载体的填充床反应器可视为推流式生物滤池的一种. Eckenfelder 从基质降解的一级反应动力学推导得到的生物滤池数学模式如式(7)<sup>[25,26]</sup>. 此模型的目的在于取得基质去

除率,滤池深度与水力负荷之间的关系. Eckenfelder 的模型基于下列假设:①生物滤池作为推流式反应器处理;②基质降解遵循一级反应动力学。

$$\frac{S_e}{S_0} = e^{-KD/L^n} \quad (7)$$

式中,  $S_0$  为进水基质浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $S_e$  为出水基质浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $D$  为滤池深度,  $\text{m}$ ;  $L$  为水力负荷,  $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ ;  $K$  为反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $n$  为常数。

式(7)直接用于无回流的生物滤池,可以变形为:

$$\ln \frac{S_e}{S_0} = -\frac{KD}{L^n} \quad (8)$$

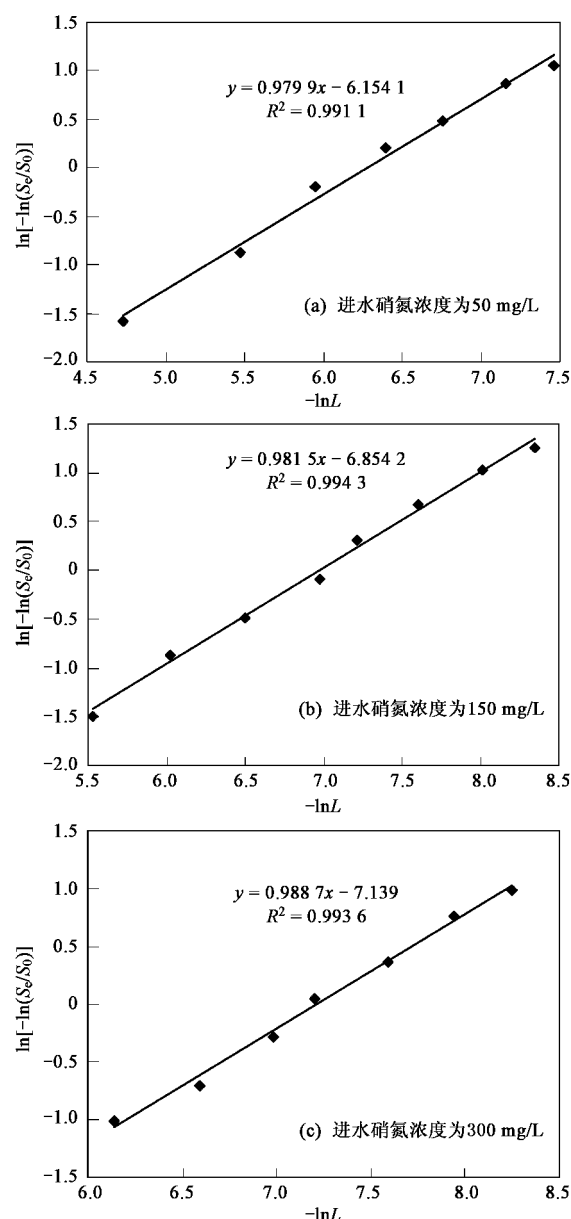


图5 不同进水硝氮浓度条件下推流反应器动力学曲线

Fig.5 Curve of kinetic of plug flow reactor for different influent  $\text{NO}_3^-$ -N concentrations

$$L = \left[ -\frac{KD}{\ln \frac{S_e}{S_0}} \right] \quad (9)$$

将式(7)进行变形可以得到式(10):

$$\ln \left[ -\ln \left( \frac{S_e}{S_0} \right) \right] = -n \ln L + \ln(KD) \quad (10)$$

由式(10)可知,如果已知  $S_e$ 、 $S_0$ 、 $D$  和  $L$ ,作  $\ln[-\ln(S_e/S_0)]$  和  $-\ln L$  的线性关系曲线,由直线的斜率和截距即可以求得方程的  $n$  值和  $K$  值。

对 50、150、300 mg/L 共 3 组进水  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度,根据其进出水  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度和水力负荷情况,应用 Eckenfelder 模型进行拟合.图 5 所示为以  $-\ln L$  为横坐标,以  $\ln[-\ln(S_e/S_0)]$  为纵坐标,作线性回归得出常数  $n$  值为 0.979 9 ~ 0.988 7.

令  $\ln[-\ln(S_e/S_0)] = 0$ ,可得到:

$$\ln(KD) = n \ln L \quad (11)$$

$$K = \frac{e^{n \ln L}}{D} \quad (12)$$

如表 2 所示,根据直线的截距和式(12),则可以由求得的常数  $n$  值得出相应的  $K$  值为 0.002 2 ~ 0.006 0  $\text{min}^{-1}$ .

表 2 推流反应器 Eckenfelder 模型常数  $n$  值与常数  $K$  值

Table 2 Constants  $n$  and  $K$  of Eckenfelder model for plug flow reactor

| 进水 $\text{NO}_3^-$ -N<br>浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $n$ 值   | $x$ 轴截距 | $n \ln L$ | $e^{n \ln L}$ | $K$ 值   |
|--------------------------------------------------------------|---------|---------|-----------|---------------|---------|
| 50                                                           | 0.979 9 | 6.154 1 | -6.154 1  | 0.002 12      | 0.006 0 |
| 150                                                          | 0.981 5 | 6.854 2 | -6.854 2  | 0.001 05      | 0.003 0 |
| 300                                                          | 0.988 7 | 7.139 0 | -7.139 0  | 0.000 79      | 0.002 2 |

#### 4 模型的验证与应用

图 6 所示为反应器实测出水值与模型预测值之间的关系.进水采用上海海洋大学设施渔业实验室闭合循环水养殖系统 2 种不同  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度的实际养殖废水(2 种实际养殖废水的温度为  $29^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ , pH 为 7.41 ~ 7.69, DO 为 2.8 ~ 4.2  $\text{mg/L}$ ,  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度分别为 86  $\text{mg/L}$  和 145  $\text{mg/L}$ ).采用 SAS16.0 统计软件的 Paired-Samples  $t$  Test 过程对该模型预测值和实测值进行方差分析,结果表明 2 组的双尾显著性概率  $p$  值分别为 0.553 和 0.632,都大于 0.05,故 2 组的预测值与实际值之间都无显著性差异,证明该模型具有较高的准确性.应用所获得的推流式动力学模型,可对反应器的稳态运行状况进行

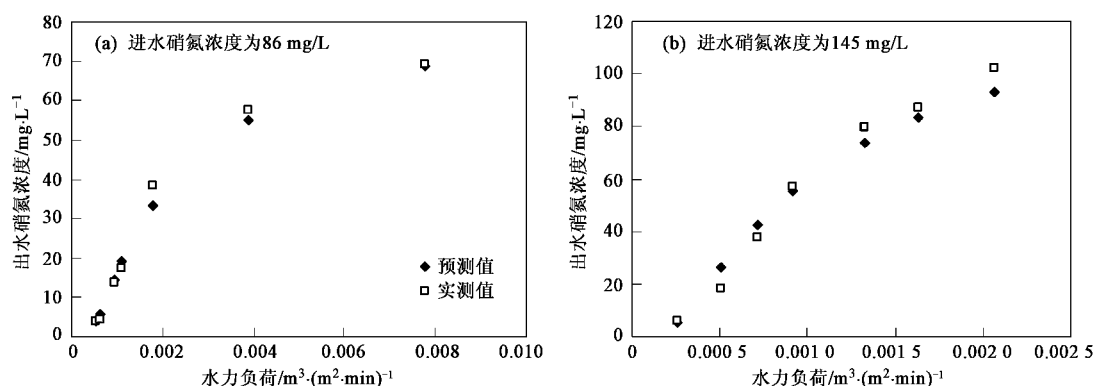


图 6 实测与预测出水硝氮浓度的关系

Fig. 6 Relationship between actual and calculated effluent  $\text{NO}_3^-$ -N concentrations

预测,指导反应器的操作和调控,对工况优化和实际应用具有重要意义。

#### 5 结论

(1) 以 PBS 为碳源和生物膜载体的填料床反应器对水体中的  $\text{NO}_3^-$ -N 具有良好的去除效果, HRT 是控制  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率的主要因素,  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率随 HRT 的增加而上升。

(2) 在  $(29 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度为 25 ~ 334  $\text{mg/L}$  的条件下,反应器具有良好的反硝化性能. 进水

$\text{NO}_3^-$ -N 负荷为 1.098  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  时达到最大  $\text{NO}_3^-$ -N 体积去除负荷为 0.557  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,在上述进水负荷范围内,没有出现亚硝酸盐氮的积累。

(3) 以 PBS 为碳源和生物膜载体的填料床反应器在进水  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度为 50 ~ 300  $\text{mg/L}$  范围内反硝化速率遵循一级反应速率关系. 用推流式反应器 Eckenfelder 模型模拟,得出常数  $n$  值为 0.979 9 ~ 0.988 7,常数  $K$  值为 0.002 2 ~ 0.006 0  $\text{min}^{-1}$ 。

(4) 对于实际养殖废水,模型的预测值与实测值之间无显著性差异. 因此可以用于预测反应器出

水硝酸盐氮浓度,为实际闭合循环水养殖系统的运行提供指导。

#### 参考文献:

- [1] Otte G, Rosenthal H. Management of closed brackish-water system for high density fish culture by biological and chemical water treatment[J]. *Aquaculture*, 1979, **18**, 169-181.
- [2] Honda H, Watanaba Y, Kikuchi K, *et al.* High density rearing of Japanese Flounder, *Paralichthys olivaceus* with a closed seawater recirculation system equipped with a denitrification unit [J]. *Suisanzoshoku*, 1993, **41**: 19-26.
- [3] Muir P R, Sutton D C, Owens L. Nitrate toxicity to *Penaeus monodon* protozoa[J]. *Mar Biol*, 1991, **108**: 67-71.
- [4] Camargo J A, Alonso A. Nitrate toxicity to aquatic animals: a review with new data for freshwater invertebrates [J]. *Chemosphere*, 2005, **58**(9): 1255-1267.
- [5] Bower C E, Holm-Hansen T. A simplified hydrazine-reduction method for determining high concentrations of nitrate in recirculated seawater[J]. *Aquaculture*, 1980, **21**(3): 281-286.
- [6] 薛飞,周维仁,徐小明,等. 养殖水体富营养化的成因与※[J]. *江苏农业科学*, 2005, **6**: 121-124.
- [7] 陈建耀,王亚,张洪波,等. 地下水硝酸盐污染研究综述[J]. *地理科学进展*, 2006, **25**(1): 34-41.
- [8] Maria T G W, Ronald F M. Biological filters in aquaculture: trends and research directions for freshwater and marine applications[J]. *Aquacul Eng*, 2006, **34**(3): 163-171.
- [9] Van Rijn J, Tal Y, Schreier H J. Denitrification in recirculating systems: theory and applications [J]. *Aquacul Eng*, 2006, **34**(3): 364-376.
- [10] Volokita M, Abeliovich A, Soares M I M. Denitrification of ground water using cotton as energy source [J]. *Water Sci Technol*, 1996, **34**(1): 379-385.
- [11] Mohseni-Bandpi A, Elliott D J, Momeny-Mazdeh A. Denitrification of groundwater using acetic acid as a carbon source [J]. *Water Sci Technol*, 1999, **40**(2): 53-59.
- [12] Soares M I M, Abeliovich A. Wheat straw as substrate for water denitrification[J]. *Water Res*, 1998, **32**(12): 3790-3794.
- [13] 邵留,徐祖信,金伟,等. 以稻草为碳源和生物膜载体去除水中的硝酸盐[J]. *环境科学*, 2009, **30**(5): 1414-1419.
- [14] Salilin W J, Westerman P W, Losordo T M. Wood chips and wheat straw as alternative biofilter media for denitrification reactors treating aquaculture and other wastewaters with high nitrate concentrations[J]. *Aquacul Eng*, 2007, **37**: 222-233.
- [15] Muller W R, Heinemann A, Schafer C. Aspects of PHA (poly- $\epsilon$ -hydroxy-butyric-acid) as an H-donor for denitrification in water treatment processes[J]. *Water Supply*, 1992, **10**: 79-90.
- [16] Hiraishi A, Khan S T. Application of polyhydroxyalkanoates for denitrification in water and wastewater treatment [J]. *Appl Microbiol Biotech*, 2003, **6**: 103-109.
- [17] Boley A, Muller W R, Haider G. Biodegradable polymers as solid substrate and biofilm carrier for denitrification in recirculated aquaculture systems[J]. *Aquacul Eng*, 2000, **22**(1-2): 75-85.
- [18] 周海红,王建龙,赵璇. pH 对以 PBS 为反硝化碳源和生物膜载体去除饮用水源水中硝酸盐的影响[J]. *环境科学*, 2006, **27**(2): 290-293.
- [19] Hamlin H J, Michaels J T, Beaulaton C M. Comparing denitrification rates and carbon sources in commercial scale upflow denitrification biological filters in aquaculture [J]. *Aquacul Eng*, 2008, **38**(2): 79-92.
- [20] Boley A, Muller W R. Denitrification with polycaprolactone as solid substrate in a laboratory-scale recirculated aquaculture system[J]. *Water Sci Technol*, 2005, **52**(10-11): 495-502.
- [21] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- [22] 金赞芳,陈英旭,小仓纪雄,等. 以纸为碳源去除地下水硝酸盐的研究[J]. *应用生态学报*, 2004, **15**(12): 2359-2363.
- [23] 周海红,王建龙. 利用可生物降解聚合物去除饮用水源水中硝酸盐[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2006, **46**(3): 434-436.
- [24] 周海红,王建龙. 利用可生物降解聚合物同时作为反硝化微生物的碳源和附着载体研究[J]. *中国生物工程杂志*, 2006, **26**(2): 95-98.
- [25] 章非绢. 生物脱氮技术[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1992.
- [26] Gromiec M J, Roman M. Application of correlation-regression method for determination of coefficients for the eckenfelder trickling filter models[J]. *Water Res*, 1979, **13**(11): 1105-1110.
- [27] 顾夏声. 废水生物处理数学模型[M]. 北京:清华大学出版社, 1992.