

DOI: 10.19663/j.issn2095-9869.20180427002

http://www.yykxjz.cn/

王震林, 朱建新, 曲克明, 陈世波. 水力停留时间对厌氧反应器脱氮效果的影响. 渔业科学进展, 2019, 40(3): 42-49
Wang ZL, Zhu JX, Qu KM, Chen SB. The impact of hydraulic retention time on an anaerobic reactor's nitrogen removal effect. Progress in Fishery Sciences, 2019, 40(3): 42-49

水力停留时间对厌氧反应器脱氮效果的影响*

王震林^{1,2} 朱建新^{2①} 曲克明² 陈世波³

(1. 上海海洋大学水产与生命学院 上海 201306; 2. 农业农村部海洋渔业可持续发展重点实验室
中国水产科学研究院黄海水产研究所 青岛 266071; 3. 青岛卓越海洋集团 青岛 266408)

摘要 本研究使用自主设计的厌氧反硝化器,以斜发沸石为填料,自然挂膜,与循环水养殖系统一级生物滤池串接,探索不同水力停留时间(HRT)下反应器的脱氮效果。结果显示,在实验过程中,反应器对无机氮(IN)、总氮(TN)均有较好的去除效果。在低水力停留时间(HRT<7.43 h)下,反应器主要去除的是氨氮(NH₄⁺-N);高水力停留时间下(HRT≥7.43 h),反应器主要去除的是硝酸盐氮(NO₃⁻-N)。当HRT为17.52 h时,反应器的脱氮效果最好,NO₃⁻-N去除率为77.48%。此后,HRT延长,脱氮效果下降。脱氮效果越好,亚硝酸盐氮(NO₂⁻-N)、NH₄⁺-N积累越严重,NO₂⁻-N最先开始积累。本研究可为厌氧反硝化装备的开发提供参考。

关键词 厌氧反应器;脱氮效果;流速;水力停留时间;自然挂膜

中图分类号 S969.38; X703.3 **文献标识码** A **文章编号** 2095-9869(2019)03-0042-08

工厂化循环水养殖模式因具有养殖环境可控、节水节地、单位水体产量高、养殖操作简便、对环境污染小等诸多优点,受到广泛认可,最近十几年在中国各地得到了迅速发展及普及。由于现行的水处理系统缺乏专门的反硝化设备,存在硝酸盐氮(NO₃⁻-N)积累的问题。为了降低NO₃⁻-N含量,在养殖生产中需要大量换入新水,导致水体利用率降低。采用微生物降解、转化水体中的氮素被认为是可行的。厌氧反硝化在诸多生物脱氮模式中,因脱氮效率高、反应条件控制和反应机理研究都比较成熟,日益受到重视。目前,国内多使用实验室人工配置的模拟养殖废水进行厌氧反硝化研究(赖才胜等,2010;谭洪新等,2010;唐成婷等,2014;董明来等,2011;罗国芝等,2013),水产养殖生产上应用反硝化脱氮的报道较少。国外对其研究已进入中试阶段(Lepine *et al.*, 2016)。应用厌氧反硝化

脱氮的难点首先是养殖废水的溶解氧(DO)通常在5.0 mg/L左右,而反硝化要求DO<0.5 mg/L(辛明秀等,2007),可使用氮气曝气或适当延长水力停留时间(HRT)来解决(李秀辰等,2006);其次是养殖废水的碳氮比(C/N)较低,而反硝化要求C/N达到3~6,甚至更高,且比值越高(3<C/N<30)反硝化效果越明显(卢文显等,2015)。因此,需要选择一种合适的碳源,既稳定、高效释碳、提高C/N,又不对养殖动物产生毒害作用。可采用的方式是使用可生物降解聚合物(BDPs)(周子明等,2015;罗国芝等,2011)或农产品废弃物等(李华等,2016)作为碳源和生物膜载体;将硝化与反硝化串接,以养殖废水中的有机物作为碳源(Boley *et al.*, 2000);采用养殖固体废弃物或其水解产物作为碳源(李秀辰等,2010;成小婷等,2016;Philips *et al.*, 1998)等。

* 国家重点研发计划设施水产养殖智能化精细生产管理技术装备研发项目(2017YFD0701700)资助[This work was supported by the National Key Research and Development Program Facility Aquaculture Intelligent and Fine Production Management Technological Equipment Development (2017YFD0701700)]. 王震林, E-mail: 864806597@qq.com

① 通讯作者: 朱建新, 研究员, E-mail: zhujx@ysfri.ac.cn

收稿日期: 2018-04-27, 收修改稿日期: 2018-05-14

本研究将厌氧反应器(以下简称反应器)与一级生物滤池相接,以养殖废水中的有机物作为碳源,通过调节反应器出水流量,延长 HRT,降低 DO,研究各因素与反硝化效果的关系,为后续厌氧反硝化设备的研发提供参考。

1 材料与方法

1.1 外挂式厌氧反应器的结构特点

实验地点位于山东青岛黄岛区琅琊镇卓越海洋集团的圆斑星鲽(*Verasper variegates*)养殖车间。反应器的外形尺寸见图1。采用亚克力材料,外涂水产用油漆,避免光照影响反硝化效果。反应器内径为50 cm,底座到上法兰盘上表面高为180 cm,每隔40 cm设1个取样口(取样口1、取样口2、出水口),反应器从底部侧面进水,最底部设1个排污阀;取、出水口外径为2.0 cm,进水口、气体逸出管、底排污管外径为3.3 cm。在反应器上部背光处留1个20 cm竖条状水位观察带,用于观察反应器内工作情况、测量不同运行条件下的水位,未用时,用遮光带封好。填料全部采用斜发沸石颗粒,平均粒径约为8 mm×6 mm×5 mm,装填总高度为117 cm,总重量为251.32 kg。

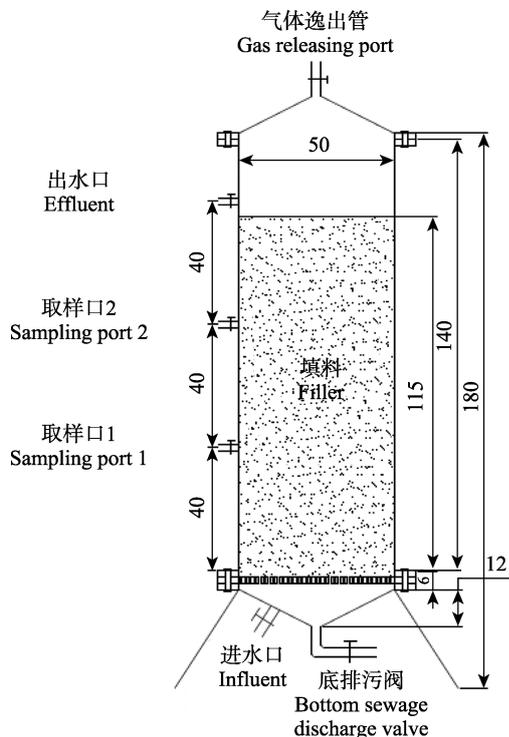


图1 反应器的结构

Fig.1 The structure diagram of the reactor (cm)

1.2 实验方法

1.2.1 厌氧反应器挂膜与实验时间 王威等(2013)

研究表明,反硝化反应器挂膜时间最长需要40 d,也有研究认为,在海水养殖系统中,直接挂膜建立硝化系统分别需要40~80 d(罗国芝等,2005)和73 d(梁洋洋等,2012),所以,将反应器的挂膜时间暂定为70 d左右。从2017年4月21日开始挂膜,于6月29日取反应器进、出水口水样进行测定。结果显示,氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)、亚硝酸盐氮($\text{NO}_2^-\text{-N}$)、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除率分别为63.11%、85.71%、-21.82%(积累),此时,认为反应器发生了硝化作用,结束挂膜,可以开始实验。

挂膜期间,测定反应器的实际外形尺寸,填料容重(单位体积填料重量,以 g/cm^3 计),测量反应器自填料层顶端以下的海水体积,为后续根据水位计算反应器内的海水体积及根据流量计算HRT做准备。正式挂膜前,排空反应器内空气,关闭底排污阀、取样口1和取样口2,调节好出水流量,将出水口所接水管和气体逸出管浸没于水中,以隔绝空气的进入。实验时间为2017年6月29日~8月29日,实验期间,检测了6组不同流量(642.11、612.46、342.12、24.71、10.48和5.40 L/h,对应的HRT分别为0.21、0.25、0.54、7.43、17.52和34.04 h)下各取样口(进水口、出水口、取样口1和取样口2)、出水口及进水口的相关水质参数。每隔10 d取样1次,取样后关闭取样口1和取样口2,调节反应器出水阀门,改变出水流量,现场测定水位、流量、温度、盐度、pH和DO,所有样品带回实验室检测。

1.2.2 水质指标分析方法 测定的主要水质指标:水位、流量、温度、盐度、pH、DO、COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、总氮(TN)、总有机碳(Total organic carbon, TOC)、TOC/TN。其中, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 每次测2组平行样品并取平均值,其他指标每次只测1组。温度、盐度、pH、DO使用多参数水质测定仪(556MPS YSI,美国)测定;COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的测定参照海洋监测规范第4部分:海水分析(GB/T12763.4-2007),分别采用碱性高锰酸钾法、次溴酸钠氧化法、重氮-偶氮法和锌镉还原法。TOC、TN使用总有机碳分析仪(岛津公司TNM-1,日本)。

1.2.3 数据处理

DO平均值公式:

$$D_{\text{avg}} = (D_{\text{in}} + D_{\text{s1}} + D_{\text{s2}} + D_{\text{ef}}) / 4 \quad (1)$$

IN值公式:

$$V_{\text{IN}} = V_{\text{Am}} + V_{\text{Ni}} + V_{\text{Na}} \quad (2)$$

去除率公式:

$$R_r = 100\% \times (V_i - V_o) / V_i \quad (3)$$

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除值公式:

$$V_{\text{am}} = V_{\text{ai}} - V_{\text{ao}} \quad (4)$$

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除值在 IN 去除值中占比公式:

$$R_{\text{am}} = 100\% \times V_{\text{am}} / (V_{\text{am}} + V_{\text{ni}} + V_{\text{na}}) \quad (5)$$

式中, D_{avg} 、 D_{in} 、 D_{s1} 、 D_{s2} 、 D_{ef} 分别为 DO 平均值(mg/L)、进水口 DO (mg/L)、取样口 1 中 DO (mg/L)、取样口 2 中 DO (mg/L)、出水口 DO (mg/L); V_{IN} 、 V_{Am} 、 V_{Ni} 、 V_{Na} 分别为无机氮(IN)值、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 值、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 值、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 值; R_r 、 V_i 、 V_o 分别为去除率(%)、进水值(mg/L)、出水值(mg/L)。 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、IN、TN 去除率计算以相应值代入即可; V_{am} 、 V_{ai} 、 V_{ao} 分别为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除值、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进水值、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水值, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除值按公式 4 类推; R_{am} 、 V_{am} 、 V_{ni} 、 V_{na} 分别为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 在 IN 去除值中占比(%), $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除值、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 去除值、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除值(mg/L), $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除值在 IN 去除值中占比按公式 5 类推。

2 结果

2.1 pH、温度、盐度变化

从图 2a 中可以看出, 在同一 HRT 下, 反应器不同取样口的 pH 有较小幅度的波动, 总体变化不大, 整个实验阶段的 pH 大体相当, 处于 6.8~7.4 之间。从图 2b 中可以看出, 实验期间的温度、盐度(20.80~22.54°C、30.48~31.21)都有较小范围的波动。

2.2 不同水力停留时间的溶解氧变化

从图 3a 可以看出, 反应器各取样口按进水口到出水口的顺序排列, 随着 HRT 的增加, DO 的走势变陡, 与进水口 DO 的波动无关; 当 $\text{HRT} \geq 0.54$ h 时, 出水口 DO 均降到 0.5 mg/L 左右或以下(分别为 0.51、0.28、

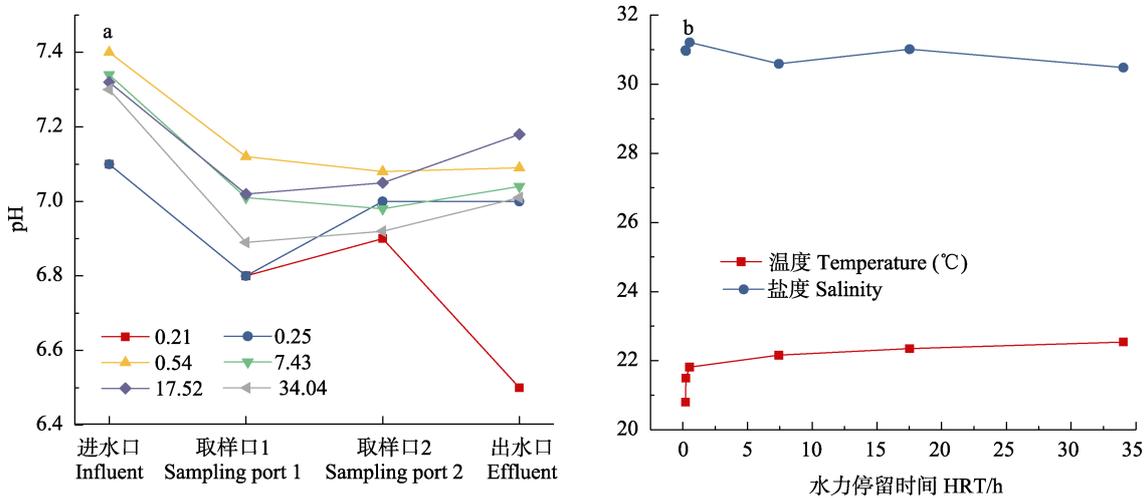


图 2 不同 HRT 下的 pH、温度、盐度变化(h)

Fig.2 Changes of pH, temperature and salinity under different hydraulic retention times (h)

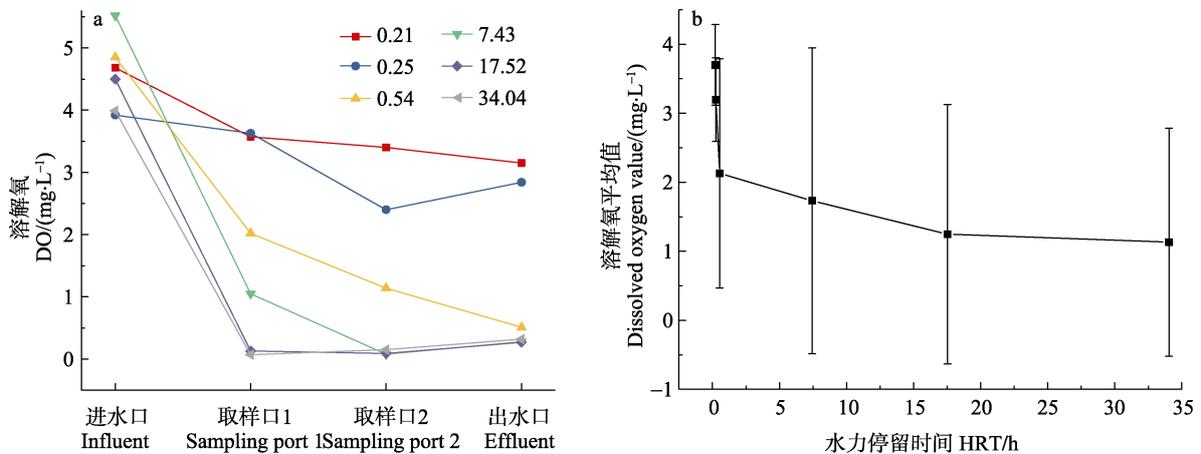


图 3 不同 HRT 下反应器各取样口的 DO 以及 HRT 和 DO 平均值的变化(h)

Fig.3 The dissolved oxygen value of each sampling port of the reactor under different hydraulic retention time and the changes of mean dissolved oxygen value versus hydraulic retention times (h)

0.27、0.32 mg/L); 从图 3b 可以看出, 随着 HRT 的增加, 反应器的平均 DO 也急剧下降。结合图 3a 可以看出, 由于反应器的 DO 走势随着 HRT 的增加而变陡, 导致在相应的 HRT 下, DO 的平均值也迅速下降。

2.3 不同水力停留时间下无机氮、总氮、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的去除效果

从图 4 可以看出, 整个实验期间, 反应器对 IN、TN 均表现有效的正去除; 随着 HRT 的增加, $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 去除率呈先小幅上升再大幅下降趋势, 然后, 再缓慢上升, 呈反 ‘S’ 型变化。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除率呈先增大后再减小趋势; 从负去除(积累)到正去除, 在 HRT 为 17.52 h 时达到最大(77.48%), 到 34.04 h 反而减小。结合 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的去除情况可以看出, 当以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除率从小到大排序, 去除率达到一定值后, $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 开始出现积累(当 HRT=17.52 h, 二者都出现积累; 当 HRT=34.04 h, 后者积累, 前者正去除), 并且 $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除率越高, 积累越严重; 在积累顺序上表现为先 $\text{NO}_2\text{-N}$ 后 $\text{NH}_4\text{-N}$ 。

2.4 不同水力停留时间下反应器各取样口相关水质指标的变化

从图 5 可以看出, DO、COD、TN、TOC/TN

的变化与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的变化无明显相关性。整个实验期间, TOC/TN 的变化范围为 0.61~2.48, 绝大多数在 1.0~1.5 之间。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 在各取样口变化曲线与 TOC 变化曲线的关系非常密切, 其规律为 TOC 增高或下降, $\text{NO}_3\text{-N}$ 下降或上升。其中, 当 HRT 为 0.25、0.54、

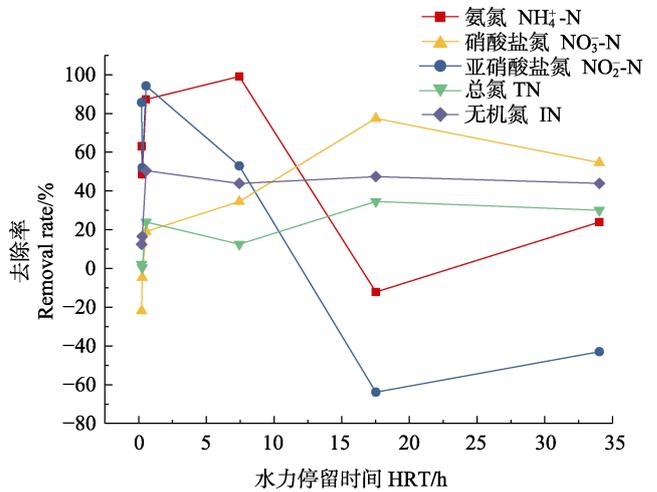


图 4 不同 HRT 下无机氮、总氮、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的去除率

Fig.4 The removal rate of inorganic nitrogen, total nitrogen, ammonium, nitrite and nitrate under different hydraulic retention times

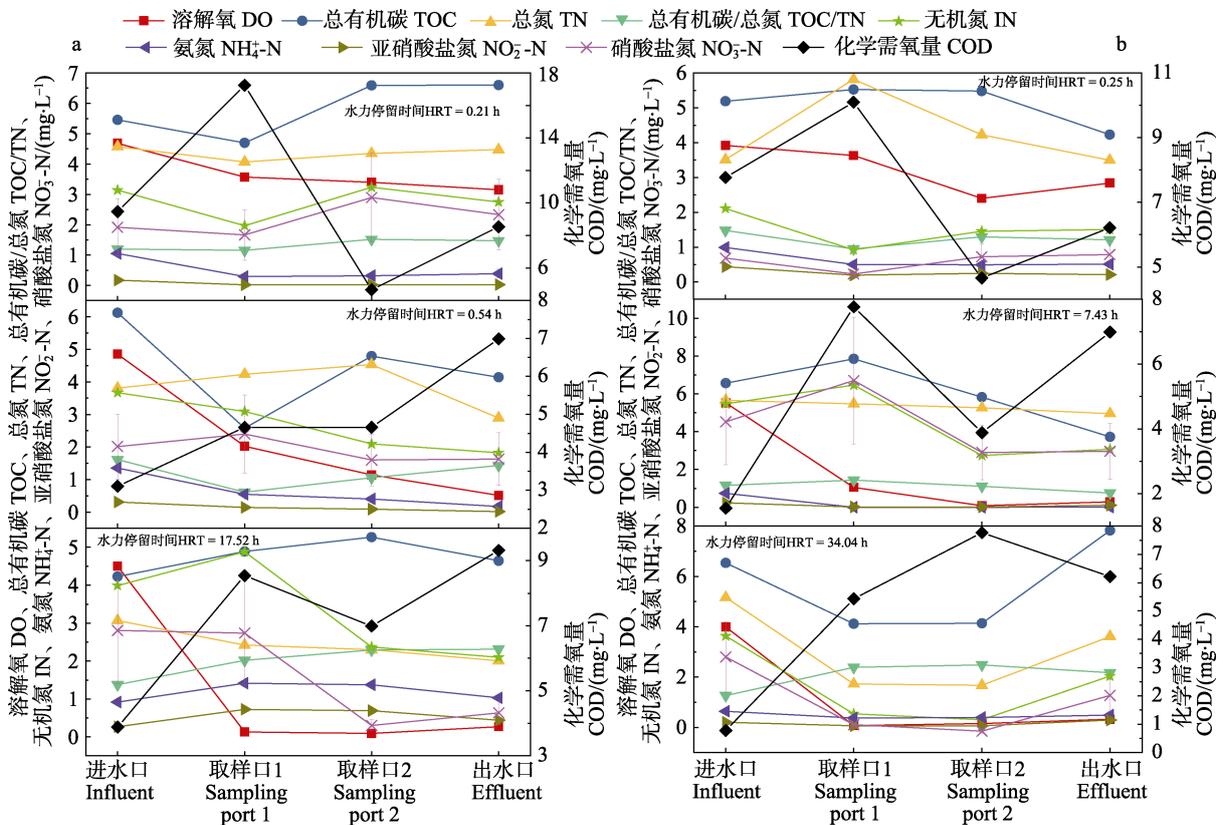


图 5 不同 HRT 下反应器各取样口相关水质指标的变化

Fig.5 Changes of water quality indexes of each sampling port of the reactor under different hydraulic retention times

17.52 h 时,二者关系体现得最为明显。

2.5 不同水力停留时间下氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮去除值在无机氮去除值中占比

从图 6 可以看出,已知反应器在整个实验过程中,对 IN 均表现为正去除,对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 表现为先积累后去除。当 HRT 为 0.21、0.25 h 时, $\text{NO}_2\text{-N}$ 去除值在 IN 去除值中占比为 37.48% 和 37.67%,在图 6 中出现重叠。从图 6 可以看出,反应器在低 HRT (<7.43 h) 下,脱去的氮素主要是 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$,在高 HRT (≥ 7.43 h) 下,脱去的氮素主要是 $\text{NO}_3\text{-N}$ 。随着 HRT 的增大,该效果呈先增大后减小趋势。

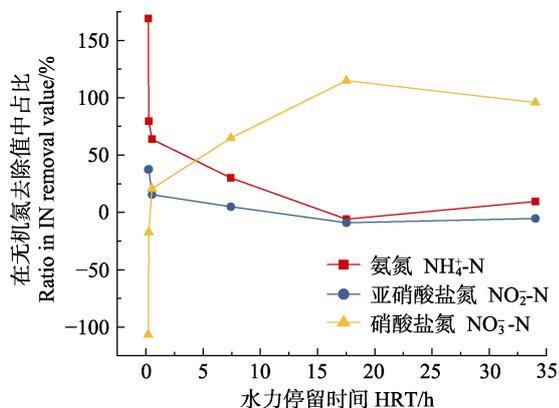


图 6 不同 HRT 下氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮去除值在无机氮去除值中占比

Fig.6 The ratio of ammonium, nitrite and nitrate removal value in inorganic nitrogen removal value at different hydraulic retention times

3 讨论

3.1 氨氮、亚硝酸盐氮出现积累的原因分析

3.1.1 依据填料上附着有机物差异的分析 从图 3a 和图 4 可以看出,当 $\text{HRT} \geq 0.54$ h 时,出水口 DO 均降到 0.5 mg/L 或以下,反应器开始有厌氧反硝化效果,这与辛明秀等(2007)、李秀辰等(2006)的研究结果相一致。从图 5 可以看出,随着 HRT 的增大($\text{HRT} \geq 0.54$ h),反应器出现一定的反硝化效果,但主要反硝化层集中于反应器的某一段填料层中,而其上的填料层反硝化效果明显降低,甚至出现 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度的反增。当 HRT 为 17.52、34.04 h 时,表现非常明显。当 HRT 为 17.52 h 时,反应器取样口 1、取样口 2 和出水口的 DO 分别为 0.13、0.09 和 0.27 mg/L,都符合反硝化厌氧条件。3 个取水口在 pH、温度、COD、TOC/TN、DO 等各项指标均无显著差异,但 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的去除却主要集中于取样口 1 至取样口 2 的填料间,在这段填料中, $\text{NO}_2\text{-N}$ (0.73→0.69 mg/L)、

$\text{NH}_4\text{-N}$ (1.42→1.38 mg/L)只是小幅降低,且浓度并不高,此后,从取样口 2 到出水口, $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 降低的幅度都不大,但 $\text{NO}_3\text{-N}$ 反而增高。可见,在同一 HRT 下,尽管 DO、C/N 等反硝化的关键指标都大致相同,但不同填料层反硝化效果差异明显,这从所测数据上无法直接找出原因。

实验结束,在拆除反应器取出其中填料的过程中发现,在反应器中,以取样口 1、取样口 2 的中间位置为分层面,其上的填料仍然与填料刚装填时被反复水洗后的颜色一致;其下的填料,越向下颜色越深,最后呈深棕褐色,与生物滤池底的污泥颜色一致,但该污泥已被除去臭味。这些沉积在填料上深褐色泥样均匀分布的物质,是进水中碎化、溶解的残饵和粪便等有机物逐渐积累造成的,它不但可为反应器内各种耗氧、反硝化的微生物提供溶解或微颗粒状有机物,并可以极大地增加微生物的丰度和消耗水中的溶氧。在实验室检测 TOC 和 TN 时,由于仪器检测的需要,在水样加装前都必须经过过滤处理,因此,不同填料层有机物量的差异在检测结果上无法真实地被表达出来。HRT 为 17.52 h 时,取样口 1、取样口 2 和出水口在其他指标上均相近,但不同填料层上有机物附着量的差异,可能是导致同一 HRT 下反应器内不同填料层反硝化能力差异的根本原因。另外,随着 HRT 的增大,流量减小,下层填料与养殖废水中有机物的接触时间增加,有机物沉积和被吸附的量也增加,反应器内主要反硝化层下移;上层填料因有机物的“储备”量太少,微生物丰度不够,流经该层的养殖废水中有机物也不足,导致 $\text{NO}_3\text{-N}$ 在该层无法有效地去除,出现积累,从而整个反应器反硝化效果下降。

3.1.2 依据各取样口水质指标的分析 有机物和有机物形态的 N 在反应器内都要经过被消耗的过程。其中,有机物形态的 N 要经过先氨化变成 $\text{NH}_4\text{-N}$,再经硝化从 $\text{NH}_4\text{-N}$ 或 $\text{NO}_2\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的过程,最后,经过反硝化从 $\text{NO}_3\text{-N}$ 逐步转化为以 N_2 ($\text{NO}_3\text{-N} \rightarrow \text{NO}_2\text{-N} \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$) 为主的气体逸出。这些过程在反应器内都存在,在不同填料层中随着 HRT、DO、有机物含量而变化。

当 HRT 为 17.52 h 时,从进水口到取样口 1, DO (4.50→0.13 mg/L)大幅下降, $\text{NH}_4\text{-N}$ (0.92→1.42 mg/L)、 $\text{NO}_2\text{-N}$ (0.27→0.73 mg/L)出现积累, $\text{NO}_3\text{-N}$ (2.81→2.74 mg/L)小幅下降,TOC (4.23→4.89 mg/L)上升,TN (3.07→2.42 mg/L)下降。填料上和流经填料的有机物从下到上递减,测总氮时,水样事先过滤,因此,所测值为溶解态无机氮和极少量有机氮,以上数据显示,在这段填料中,反硝化作用大于氨化作用,导致

IN 下降。硝化作用强烈, $\text{NO}_3\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_2\text{-N}$ 大于 $\text{NO}_2\text{-N}$ 向 $\text{NO}_3\text{-N}$ 转化, 使 $\text{NO}_3\text{-N}$ 小幅下降; 有机物向 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化大于 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 向 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的转化, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 向 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的转化大于 $\text{NO}_2\text{-N}$ 向 NO 、 N_2O 、 N_2 与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的转化, 造成 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 较大幅度的积累。从取样口 1 到取样口 2, DO (0.13→0.09 mg/L)、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (1.42→1.38 mg/L)、 $\text{NO}_2\text{-N}$ (0.73→0.69 mg/L) 小幅下降, $\text{NO}_3\text{-N}$ (2.74→0.30 mg/L) 大幅下降, TOC (4.89→5.27 mg/L) 继续上升, TN (2.42→2.30 mg/L) 下降。在这段填料中, 反硝化、氨化效果都很强烈, 反硝化效果略大, IN 小幅下降。较多的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 被转化为 $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 向 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 向 NO 、 N_2O 、 N_2 与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 转化的程度大于有机氮向 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 向 $\text{NO}_2\text{-N}$ 转化的程度, 因此, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 有较小幅度下降。从取样口 2 到出水口, DO (0.09→0.27 mg/L) 反增, 但仍处于反硝化要求以下, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (1.38→1.03 mg/L)、 $\text{NO}_2\text{-N}$ (0.69→0.44 mg/L) 继续下降, $\text{NO}_3\text{-N}$ (0.30→0.63 mg/L) 上升, TOC (5.27→4.64 mg/L) 下降, TN (2.30→2.01 mg/L) 继续下降。在这段填料中, 附着的有机物和流经该层填料的有机物都极少, 氨化作用极弱, DO 的反增和 TOC 的减少, 虽抑制了反硝化的强度, 但仍进行着, 导致 TN 减少。 $\text{NO}_2\text{-N}$ 向 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 向 $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 向 NO 、 N_2O 、 N_2 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 转化的程度分别大于 $\text{NO}_3\text{-N}$ 向 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、有机氮向 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 向 $\text{NO}_2\text{-N}$ 转化的程度, 从而导致 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的积累, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的下降。综上所述, 从图 5 可以看出, $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的积累主要发生在从进水口到取样口 1 之间的填料层, 在这段填料中, 既发生有机氮向 IN 的转化, 消耗有机物和 DO, 还发生反硝化, TN 下降值最大, 脱氮效果最好, 但还可继续提升。在整个实验中, 养殖废水中的 C/N、TOC 浓度都不高, 如果在进水口到取样口 1 的变化过程中, 增加碳源供给量, 或在从取样口 1 到出水口的过程中, 附着的有机物和流经的有机物都减少, 脱氮效率下降。此时, 增加碳源的供给, 可进一步增大反硝化效果, 消除 $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的积累。

分析在其他 HRT 下反应器内相关水质指标的变化, 也可得出上述结论。反应器内不同填料层有机物附着量的差异和养殖废水在不同填料层有机物供应上的差异, 导致在同一 HRT 下反应器内不同填料层反硝化脱氮效果的差异。HRT 继续增大, 反应器内主要反硝化脱氮层继续下移, 上层填料有机物缺乏的现象更加突出, 反应器总体脱氮效果下降。

3.2 提高反应器脱氮效果的措施

3.2.1 改进反应器外部和内部的设计

在进水口中, 可以根据内部有机物的需要而改变进水管位置, 在运行过程中, 也可以根据需要对不同层的填料进行有机物的“强化”; 在出水口中, 可以根据不同层的出水指标而选择出水口的位置; 在本反应器中, 水流从底部侧面进入, 出水口与各取样口开口都在同一侧, 导致填料中水流路径简捷化、附着的有机物不均匀、填料无法充分利用, 因而降低了脱氮效果。因此, 可在反应器内中间位置设计一块隔板, 使水流在反应器内的流出途径呈“U”型, 从而提高填料的使用效果; 在填料装填前, 可将填料与从生物滤池底收集的或微滤机滤下的污泥预混合, 再进行装填, 使各层填料上的有机物量充足, 从而提高反应器的脱氮效果。

3.2.2 填料的优选或改进

鉴于 BDPs 填料在含盐水体中具有不向水体释放额外的氮、较高的可生物降解性、稳定的释碳性能和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除能力(Xu *et al.*, 2018a, b; Costa *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2011), 在生产成本可承受的情况下, 部分或全部采用 BDPs 材料作为反硝化的碳源和生物膜载体, 并改进反应器的外形设计, 以方便后续 BDPs 填料的添加, 也是一种可行的解决方案。

4 结论

反应器在整个实验阶段对 IN、TN 表现正去除, 说明采用本研究的反硝化模式进行养殖废水脱氮是可行的。随着 HRT 的增大, 反应器内各层的 DO 迅速下降, 当出水口 DO 降到 0.5 mg/L 或以下时, 反应器开始出现反硝化效果。反硝化效果随 HRT 的增大而增大, 当 HRT 为 17.52 h 时, 脱氮效果最好, $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除率达到 77.48%; 继续增大 HRT, 反应器上部的填料层因为有机物附着量少, 流经该层的养殖废水有机物供应量也少, 从而导致反硝化总体效果降低。反应器不同填料层上附着的有机物量存在差异, 需要在外部和内部设计上进行改进, 同时, 也需要在填料装填前进行预处理, 以提高反硝化效果。

参 考 文 献

- Boley A, Muller WR, Haider G. Biodegradable polymers as solid substrate and biofilm carrier for denitrification in recirculated aquaculture systems. *Aquacultural Engineering*, 2000, 22(1-2): 75-85
- Cheng XT, Luo GZ, Li L, *et al.* Nitrogen and phosphorus removal by simultaneous nitrification and denitrification

- using fermented aquaculture solid waste products as carbon source. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(1): 163–168 [成小婷, 罗国芝, 李丽, 等. 以养殖固体废弃物发酵产物为碳源的 SND 系统的脱氮除磷效果. *环境工程学报*, 2016, 10(1): 163–168]
- Costa DD, Gomes AA, Fernandes M, *et al.* Using natural biomass microorganisms for drinking water denitrification. *Journal of Environmental Management*, 2018, 217: 520–530
- Dong ML, Luo GZ, Liu Q, *et al.* Study on the denitrogenate effect and microbial community dynamic change of PBS-filled denitrification reactor. *Environmental Pollution and Control*, 2011, 33(10): 48–54 [董明来, 罗国芝, 刘倩, 等. 聚丁二酸丁二醇酯反硝化反应器的脱氮效果及微生物群落变化研究. *环境污染与防治*, 2011, 33(10): 48–54]
- Lai CS, Tan HX, Luo GZ, *et al.* Denitrification and kinetic characteristics using biodegradable polymers as carbon source and biofilm carrier. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2010, 31(8): 1839–1845 [赖才胜, 谭洪新, 罗国芝, 等. 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. *环境科学*, 2010, 31(8): 1839–1845]
- Lepine C, Christianson L, Sharrer, *et al.* Optimizing hydraulic retention times in denitrifying woodchip bioreactors treating recirculating aquaculture system wastewater. *Journal of Environmental Quality*, 2016, 45(3): 813–821
- Li H, Zhou ZM, Liu QS, *et al.* Research on the denitrification capacity of rice husk as denitrification carbon source in seawater. *Industrial Water Treatment*, 2016, 36(3): 58–61 [李华, 周子明, 刘青松, 等. 稻壳作为反硝化碳源在海水中的脱氮性能研究. *工业水处理*, 2016, 36(3): 58–61]
- Li XC, Li LL, Zhang GC, *et al.* Denitrification of wastewater with external carbon source of solid wastes in recirculating marine culture system. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2010, 26(4): 275–279 [李秀辰, 李俐俐, 张国琛, 等. 养殖固体废弃物做碳源的海水养殖废水反硝化净化效果. *农业工程学报*, 2010, 26(4): 275–279]
- Li XC, Lü SZ, Meng F. Development and application of denitrification in aquaculture system: A review. *Journal of Dalian Fisheries University*, 2006, 21(4): 366–370 [李秀辰, 吕善志, 孟飞. 利用反硝化技术净化养殖水体的研究进展. *大连水产学院学报*, 2006, 21(4): 366–370]
- Liang YY, Luo GZ, Tan HX, *et al.* Nitrification performance of biological activated carbon packed-bed reactor for treating saline water. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(5): 1536–1542 [梁洋洋, 罗国芝, 谭洪新, 等. 生物活性炭填料反应器处理含盐水体的硝化性能. *环境工程学报*, 2012, 6(5): 1536–1542]
- Lu WX, Li M. The potential application of denitrifying bacteria in the treatment of wastewater: Theory and advances. *Journal of Fujian Normal University (Natural Science)*, 2015, 31(3): 111–117 [卢文显, 李敏. 反硝化细菌在废水治理中的应用: 原理与现状. *福建师范大学学报(自然科学版)*, 2015, 31(3): 111–117]
- Luo GZ, Dong ML, Liu Q, *et al.* Denitrification of saline water with poly butylene succinate as carbon source and biofilm carriers. *Environmental Pollution and Control*, 2013, 35(3): 20–25 [罗国芝, 董明来, 刘倩, 等. 以聚丁二酸丁二醇酯为碳源去除含盐水体硝酸盐的研究. *环境污染与防治*, 2013, 35(3): 20–25]
- Luo GZ, Lu L, Du J, *et al.* Current status of the research about the carbon source of the heterotrophic denitrification of recirculating aquaculture system. *Fishery Modernization*, 2011, 38(3): 11–17 [罗国芝, 鲁璐, 杜军, 等. 循环水养殖用水中反硝化碳源研究现状. *渔业现代化*, 2011, 38(3): 11–17]
- Luo GZ, Sun DC, Feng SL, *et al.* The function establishment of biofilter in recirculating commercial fish culture system. *Journal of Fisheries of China*, 2005, 29(4): 574–577 [罗国芝, 孙大川, 冯是良, 等. 闭合循环水产养殖系统生产过程中生物过滤器功能的形成. *水产学报*, 2005, 29(4): 574–577]
- Philips JB, Loven G. Biological denitrification using up flow biofiltration in recirculating aquaculture systems: pilot scale experience and implications for full-scale. *Aquacultural Engineering*, 1998(22): 171–178
- Tan HX, Lai CS, Luo GZ, *et al.* Using biodegradable polymers as carbon source for nitrate removal in marine re-circulated aquaculture systems. *Marine Sciences*, 2010, 34(6): 22–27 [谭洪新, 赖才胜, 罗国芝, 等. 以可生物降解聚合物为碳源去除海水闭合循环养殖系统中的硝酸盐. *海洋科学*, 2010, 34(6): 22–27]
- Tang CT, Luo GZ, Tan HX, *et al.* Effectiveness of nitrogen removal by simultaneous nitrification and denitrification reactor packed with poly (Butylene succinate) media. *Journal of Safety and Environment*, 2014, 14(5): 151–155 [唐成婷, 罗国芝, 谭洪新, 等. 以 PBS 为载体和碳源的 SND 系统的脱氮效果研究. *安全与环境学报*, 2014, 14(5): 151–155]
- Wang JL, Chu LB. Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process. *Biotechnology Advances*, 2016, 34(6): 1103–1112
- Wang W, Qu KM, Zhu JX, *et al.* Effect of carbon sources on bio-film cultivation and its nitrification-denitrification performance. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2013, 19(3): 495–500 [王威, 曲克明, 朱建新, 等. 不同碳源对陶环滤料生物挂膜及同步硝化反硝化效果的影响. *应用与环境生物学报*, 2013, 19(3): 495–500]
- Xin MX, Zhao Y, Zhou J, *et al.* The application of denitrifying bacteria in denitrification of wastewater. *Microbiology*, 2007, 34(4): 773–776 [辛明秀, 赵颖, 周军, 等. 反硝化细菌在污水脱氮中的作用. *微生物学通报*, 2007, 34(4): 773–776]
- Xu Y, Qiu TL, Han ML, *et al.* Heterotrophic denitrification of nitrate-contaminated water using different solid carbon sources. *Procedia Environmental Sciences*, 2011, 10: 72–77
- Xu ZS, Song LY, Dai XH, *et al.* PHBV polymer supported denitrification system efficiently treated high nitrate concentration

- wastewater: Denitrification performance, microbial community structure evolution and key denitrifying bacteria. *Chemosphere*, 2018a, 197: 96–104
- Xu ZS, Dai XH, Chai XL. Effect of different carbon sources on denitrification performance, microbial community structure and denitrification genes. *Science of the Total Environment*, 2018b, 634: 195–204
- Zhou ZM, Li H, Liu QS, *et al.* Current situation of the research on biological media in recirculating aquaculture system. *Technology of Water Treatment*, 2015, 41(12): 33–37 [周子明, 李华, 刘青松, 等. 工厂化循环水养殖系统中生物填料的研究现状. *水处理技术*, 2015, 41(12): 33–37]

(编辑 陈严)

The Impact of Hydraulic Retention Time on an Anaerobic Reactor's Nitrogen Removal Effect

WANG Zhenlin^{1,2}, ZHU Jianxin^{2①}, QU Keming², CHEN Shibo³

(1. College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306; 2. Key Laboratory of Sustainable Development of Marine Fisheries, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071; 3. Qingdao Excellence Ocean Group Co., Ltd., Qingdao 266408)

Abstract At present, domestic research on anaerobic denitrification is mostly at the laboratory stage. In order to develop highly efficient and suitable denitrification equipment for production, this study uses a self-designed anaerobic reactor with clinoptilolite as the filler, and naturally cultivated biofilm. By connecting the reactor to the primary biofilter of RAS, we aim to preliminarily investigate the reactor's nitrogen removal effect under different hydraulic retention times (HRT), with a view to direct subsequent research. The results show that during the experiment, the reactor has a good removal effect on inorganic nitrogen (IN) and total nitrogen (TN). When the HRT is short ($HRT < 7.43$ h), ammonium (NH_4^+-N) is the main form of nitrogen removed from the reactor, whereas with longer HRT ($HRT \geq 7.43$ h), nitrogen is removed as nitrate ($NO_3^- - N$). When the HRT is 17.52 h, the reactor's nitrogen removal efficiency is the best, and the removal rate of $NO_3^- - N$ reaches 77.48%. As HRT continues to extend, the nitrogen removal efficiency decreases. The better the nitrogen removal effect, the greater the accumulation of nitrite (NO_2^-) and ammonium, with the former accumulating first. Thus, this study can provide reference for the development of anaerobic denitrification equipment.

Key words Anaerobic reactor; Nitrogen removal effect; Flow rate; Hydraulic retention time; Naturally cultivating biofilm

① Corresponding author: ZHU Jianxin, E-mail: zhujx@ysfri.ac.cn