

## 3种载体生物滤器对养殖废水处理效果

何洁, 刘长发, 王海, 赵冰海

(大连水产学院 养殖系, 农业部海洋水产增养殖学与生物技术重点开放实验室, 辽宁 大连 116023)

**摘要:**采用沙子、活性炭与沸石作为生物滤器载体对牙鲆养殖废水进行处理。牙鲆体长10~15 cm, 在盐度30, pH 8.0~8.1, 水温(20±1)℃时的产氨速率为0.248 g/(kg·d), 产磷速率为0.537 g/(kg·d), 溶解有机物积累速率为1.406 g/(kg·d)。以沙子、活性炭及沸石为载体的生物滤器对其废水处理的平均氨去除率分别为34.79 g/(m<sup>3</sup>·d)、35.60 g/(m<sup>3</sup>·d)和36.17 g/(m<sup>3</sup>·d), 有机物平均降解速率为1.760 g/(m<sup>3</sup>·d)、2.134 g/(m<sup>3</sup>·d)和2.420 g/(m<sup>3</sup>·d)。3种生物滤器对养殖废水都有明显的处理效果, 其中沸石效果最好。

**关键词:**生物滤器; 沙子; 活性炭; 沸石; 养殖废水处理

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1005-8737-(2003)03-0242-04

集约化养殖中养殖生物产生的代谢产物、残饵及残骸是水质的主要污染源。未经处理的养殖废水排放造成的环境污染问题已见报道<sup>[1~2]</sup>。所以养殖废水的净化处理研究迫在眉睫并受到广泛关注<sup>[3~4]</sup>。生物膜法因具有产生污泥少、运行管理方便、动力消耗少等特点, 在水产养殖处理废水方面得到广泛应用<sup>[5~7]</sup>。但是, 供生物膜附着的载体不同, 附着的微生物的生物量对养殖废水的处理效果势必不同。何洁等<sup>[8]</sup>在前期研究表明, 附着于载体沸石上生物膜的氨化作用和亚硝化作用性能好于活性炭和沙子。本研究采用淹没式生物膜滤器探讨了相同条件下3种材质载体上生物膜对有机物的降解作用, 及其对牙鲆养殖废水的处理效果, 以探讨沙子、活性炭和沸石3种载体在养殖水质净化应用中的前景。

### 1 材料和方法

#### 1.1 实验装置

选取12个规格为60 cm×24 cm×40 cm的水族箱盛水40 L。内装淹没式生物滤器<sup>[8]</sup>。

收稿日期: 2002-08-09; 修订日期: 2002-12-15。

基金项目: 辽宁教育厅高校科研项目(20102135)。

作者简介: 何洁(1966-), 女, 讲师, 硕士, 从事渔业水质调控研究。

通讯作用: 刘长发, E-mail: liuch@dlfu.edu.cn

#### 1.2 实验材料

实验所用菌种取自辽河三角洲河蟹苗池底泥中富集培养的氨化、亚硝化、硝化菌群。

实验载体及其处理见文献[8]。

实验用水为取自大连市黑石礁海滨并经沙滤海水, 盐度30, pH 8.0~8.1, 水温(20±1)℃。

实验用鱼为大连海珍品养殖场养殖牙鲆, 体长10~15 cm, 体重10~20 g。饵料为山东牲畜鱼用饲料有限公司产配合饵料。

#### 1.3 实验方法

1.3.1 水质测定 参见文献[8]。

1.3.2 生物膜的培养熟化 每种载体所制滤水装置数为4个。12个循环滤水装置放入同一个水族箱中, 接种500 mL含异氧细菌和硝化细菌的菌种液, 加入蛋白胨至36 mg/L, 以促进生物膜熟化。温度为(19±1)℃, 培养时间为3个月。

1.3.3 生物膜功能测定 生物膜熟化后, 12个循环滤水装置分置12个水族箱, 加入溶有蛋白胨(36 mg/L)的水, 每个水族箱加40 L, 在循环充气的条件下, 每隔6 h采水样测定NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N的浓度及COD值。

1.3.4 牙鲆鱼代谢产物积累 牙鲆准确称重后, 放入水容量为1 000 L的水槽中, 水温19.2℃, 每日定时投喂1次, 每次10~20 g, 逐粒投喂, 直到牙鲆不再抢食。残饵用虹吸法吸出, 并加入相同量的海水。

每日测定水中  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$  和  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  的浓度及 COD 值。当水中氨氮质量浓度超过 3 mg/L 时, 清池, 换水, 养殖周期为 10 d 左右。分别以  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$  和  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度之和、活性磷浓度及 COD 值随时间的平均变化率来计算出牙鲆的产氨速率、产磷速率和溶解有机物(以 COD 值表示)积累速率。

牙鲆产氨速率、活性磷积累速率及溶解有机物积累速率: $P[\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})] = v \cdot V/G$ , 式中: $v$  为三氮之和、活性磷及 COD 值随时间的平均变化率( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ); $V$  为水槽中水体体积(L); $G$  为水槽中鱼的重量(kg)。

**1.3.5 养殖废水的净化处理** 将牙鲆养殖废水加到 12 个内装淹没式生物滤器的水族箱中, 每箱加水 40 L, 在循环充气的条件下, 每日测定水族箱中  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$  和  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  的浓度及 COD 值。分别以  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  及 COD 值随时间的变化率来表示生物滤器的硝化作用速率和溶解有机质降解速率常数, 并可由此计算生物滤器对养殖废水的氨去除速率和溶解有机质降解速率(以 COD 计)。

生物滤器的氨氮去除率、溶解有机质降解速率[以 COD 计,  $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ]: $Q = u \cdot V_1/V_2$

式中: $u$ —生物膜的平均硝化速率、溶解有机质降解速率常数,  $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ;

$V_1$ —净化槽中水体体积, L;

$V_2$ —生物滤器中载体的体积, L;

## 2 结果与分析

### 2.1 生物膜的有机物降解

由图 1~3 可知, 在实验过程中, 有 3 种载体生物滤器的水族箱中的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  含量都呈下降趋势,  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度开始上升而后下降,  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  含量一直升高, 表明生物膜经 3 个月的培养、熟化, 对  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$  具有一定的降解去除作用, 有关附着于该 3 种载体上生物膜的硝化性能已有研究<sup>[9]</sup>。

由图 4 可知, 水族箱中的 COD 浓度一直呈下降趋势, 表明附着于 3 种载体上生物膜对有机物有降解作用。开始时降解速度较快, 随着时间的延长逐渐趋于平缓, 生物膜对有机物降解过程可用一级动力学方程描述:

$$\text{沙子 } \rho(\text{COD}) = 39.347e^{-0.0552t} \\ R^2 = 0.8771, n = 7$$

$$\text{活性炭 } \rho(\text{COD}) = 38.734e^{-0.0525t}$$

$$R^2 = 0.8818, n = 7$$

$$\text{沸石 } \rho(\text{COD}) = 43.14e^{-0.0699t}$$

$$R^2 = 0.9508, n = 7$$

经计算, 沙子为载体的生物膜对有机物(以 COD 计)的平均降解速率常数为 0.2208/d; 载体活性炭上生物膜的平均降解速率常数 0.2100/d; 载体沸石上生物膜的有机物平均降解速率常数为 0.2796/d。3 种载体对有机物的降解能力相差无几。

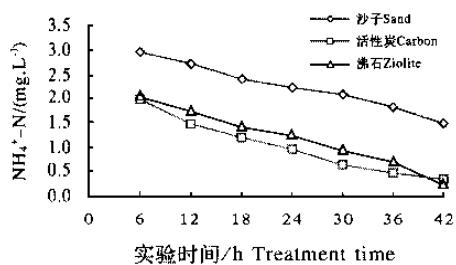


图 1 生物膜氨氮降解曲线

Fig. 1 Curves of  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  concentration vs treatment time

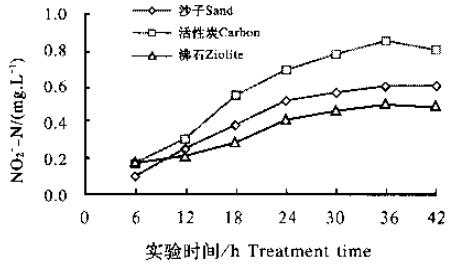


图 2 生物膜亚硝化作用曲线

Fig. 2 Curves of  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  concentration vs treatment time

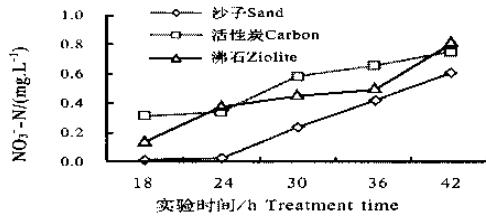


图 3 生物膜硝化作用曲线

Fig. 3 Curves of  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  concentration vs treatment time

### 2.2 牙鲆养殖水质变化

由图 5 可知, 养殖水槽中  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  浓度、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  浓度及 COD 值在 7 d 中逐渐积累升高,

$\text{NO}_2^- - \text{N}$  和  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度则一直保持在低值, 说明体系中亚硝化作用和硝化作用不明显。忽略微生物吸收利用的氮、磷, 分别用体系中三氮质量浓度之和、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  的质量浓度及 COD 值代表牙鲆代谢产物的积累, 得:

$$\rho(3\text{N}) = 0.336 + 0.383t, R^2 = 0.983, n = 7$$

$$\rho(\text{PO}_4^{3-} - \text{P}) = 2.984 + 0.830t, R^2 = 0.968, n = 7$$

$$\rho(\text{COD}) = 31.759 + 2.172t, R^2 = 0.997, n = 7$$

式中,  $\rho$  的单位为 mg/L;  $t$  单位为 d。三氮之和平均增加速率为  $0.383 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$ , 活性磷积累速率为  $0.830 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$ , COD 增长速率为  $2.172 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 。体系中的平均鱼体重为  $1.545 \text{ kg}$ , 则该实验条件下的表观产氨速率为  $0.248 \text{ g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ , 产磷速率为  $0.537 \text{ g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ , 溶解有机物积累速率为  $1.406 \text{ g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 。

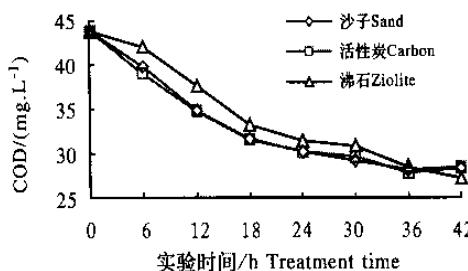


图 4 溶解有机物降解曲线

Fig. 4 Curves of resolvable organism degraded with treatment time

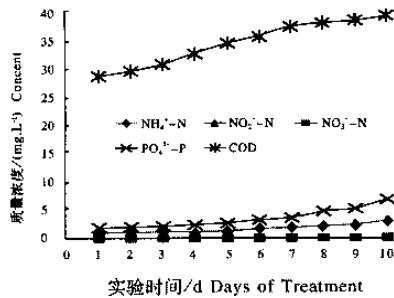


图 5 牙鲆鱼养殖水质变化

Fig. 5 Changes of water quality in Japanese flounder culture pond

### 2.3 3 种载体的生物滤器的水处理效果

图 6~9 分别表示采用 3 种载体的生物膜滤器处理牙鲆鱼养殖废水过程中的三氮及磷酸盐含量变

化。由图 6~9 可看出, 氨氮浓度持续下降, 比较 3 种载体, 以沸石为载体的生物膜处理效果最好, 2 d 后氨氮基本被转化完全。载体活性炭亦好于沙子, 但 3 d 后氨氮都已处于低浓度。亚硝酸态氮开始时略有升高, 而后迅速下降, 保持低值。硝酸态氮持续增长, 3 d 后增长速率下降, 硝酸态氮浓度基本保持定值。从图 8 可知, 3 种载体的硝化作用对时间回归, 在前 3 d 均有较好的线性关系, 其回归方程为:

$$\text{沙子 } \rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 0.427t + 0.012,$$

$$R^2 = 0.981, n = 3$$

$$\text{活性炭 } \rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 0.437t + 0.049,$$

$$R^2 = 0.994, n = 3$$

$$\text{沸石 } \rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 0.444t + 0.055,$$

$$R^2 = 0.970, n = 3$$

式中,  $\rho$  的单位为 mg/L;  $t$  单位为 d。沙子、活性炭及沸石的平均硝化速率为  $0.427 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 、 $0.437 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$  和  $0.444 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 。因为在本实验条件下, 氨氮最终转化为硝酸态氮, 可以根据硝酸态氮的增长速率反映氨氮的去除率。经计算, 3 种载体对养殖废水的氨去除率分别为  $34.79 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、 $35.60 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  和  $36.17 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

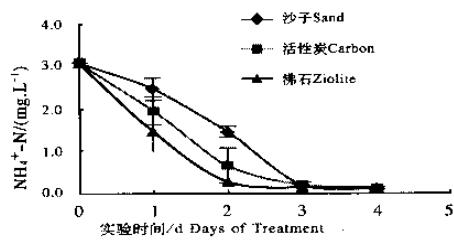


图 6 废水处理中氨氮含量的变化

Fig. 6 Variation of  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  concentration in wastewater during the treatment

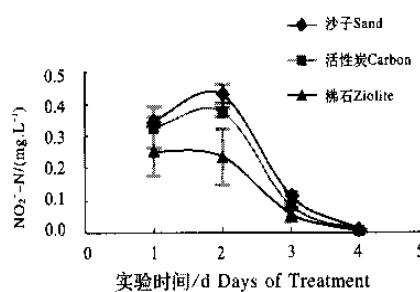


图 7 废水处理中亚硝酸盐氮变化曲线

Fig. 7 Variation of  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  concentration in wastewater during the treatment

从图9可以看出,磷酸盐的浓度是逐渐上升的。许多研究证明<sup>[9]</sup>,固定填料和悬浮填料的连续流淹没式生物膜法工艺都具有较高的有机物去除率和脱氮率,而除磷率却很低,因为除磷菌不是优势菌属,难以在生物膜中生长。而以生物膜处理养殖废水时,随着有机物分解,一方面水体的pH会降低,使磷的溶解度增大,水中磷的浓度会有升高,另一方面可能有一些活性磷分解出来,增加了磷的浓度。

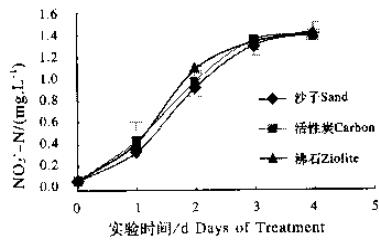


图8 废水处理中硝酸盐氮变化曲线

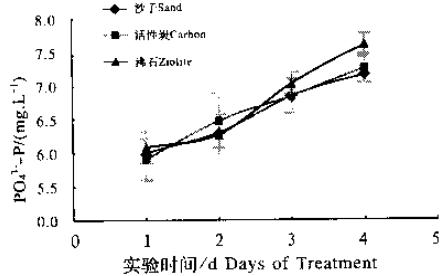
Fig.8 Variation of  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  concentration in wastewater during the treatment

图9 废水处理中磷酸盐变化曲线

Fig.9 Variation of  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  concentration variety in wastewater during the treatment

从图10可看出,3种载体对养殖废水中的有机物都有降解作用,以COD值对时间做指数回归,得回归方程为:

$$\text{沙子 } \rho(\text{COD}) = 41.356 e^{-0.0216t},$$

$$R^2 = 0.994, n = 6$$

$$\text{活性炭 } \rho(\text{COD}) = 40.713 e^{-0.0262t},$$

$$R^2 = 0.981, n = 6$$

$$\text{沸石 } \rho(\text{COD}) = 41.319 e^{-0.0297t},$$

$$R^2 = 0.934, n = 6$$

沙子、活性炭和沸石的降解速率常数分别为 $-0.0216/\text{d}$ 、 $-0.0262/\text{d}$ 及 $-0.0297/\text{d}$ ,经计算,3种载体的有机物降解速率分别为 $1.760 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、 $2.134 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 和 $2.420 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

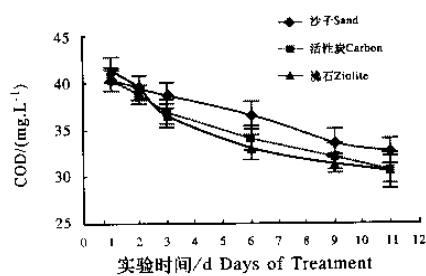


图10 废水处理中 COD 值变化曲线

Fig.10 COD variation in wastewater during the treatment

### 3 讨论

Lekang 等<sup>[4]</sup>曾报道一种轻质粘土复合球(LWA)(商品名 Leca)上附着的生物膜,其硝化作用速率为 $50 \sim 100 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,比沙子、活性炭和沸石的硝化作用速率 $35 \sim 38 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 要高,这主要因为LWA 经过机械加工,其比表面积大,附着的生物膜多,但其成本昂贵,显然不适宜我国众多的大水面集约化养殖生产。而沙子、活性炭和沸石的经济成本比LWA 低得多,并且3 种载体对养殖废水都有足够的处理能力(以沸石效果最好,活性炭好于沙子),所以这3 种载体生物滤器在养殖废水处理有着广泛的应用前景。

### 参考文献:

- 王安利. 对虾养殖的陆源污染与赤潮灾害[J]. 海洋与海岸带开发, 1991, (2): 43~44.
  - Shpigel M A, Neori, Popper D M, et al. A proposed model for "environmentally clean" land-based culture of fish, bivalves and seaweeds [J]. Aqu, 1993, 117: 115~128.
  - 王磊, 兰淑澄. 固定化硝化菌去除氨氮的研究[J]. 环境科学, 1997, 18(2): 18~20.
  - Lekang O-I, Kleppe H. Efficiency of nitrification in trickling filters using different filter media[J]. Aqu Engin, 2000, 21: 181~199.
  - 张文重. 密闭循环水式珍珠鲍鱼养殖新技术[J]. 养鱼世界(台), 1997, 9: 21~24.
  - 隋国斌, 蒋静, 方兴, 等. 自净式工厂化养鳖的初步研究[J]. 大连水产学院学报, 2001, 16(3): 194~199.
  - 战培荣, 刘伟, 卢玲, 等. 净化育苗循环水生物流化床特性研究[J]. 水产学报, 1998, 2(4): 328~333.
  - 何洁, 刘长发, 张红霞. 3 种载体上生物膜硝化作用性能的初步研究[J]. 中国水产科学, 2003, 10(1): 66~69.
  - 李军, 王宝贵, 聂梅生. 序批式生物膜除磷机理研究[J]. 中国给水排水, 2002, 1(18): 1~4.
- (下转 p241      Continued p241)