

## 火山石和改性凹凸棒土对初沉单元净化效果的影响

王钰钦, 郑尧, 钱信宇, 杨晓曦, 陈家长, 吴伟

### 引用本文:

王钰钦, 郑尧, 钱信宇, 等. 火山石和改性凹凸棒土对初沉单元净化效果的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(12): 2868-2877.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0372>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 初沉单元中净化材料的筛选及运行参数研究

王钰钦, 郑尧, 钱信宇, 杨晓曦, 陈家长, 吴伟

农业环境科学学报. 2020, 39(11): 2621-2630 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0272>

#### 水产养殖尾水初沉区中净化材料的应用对微生物酶活性的影响

杨晓曦, 吴伟, 施羽露, 王钰钦, 钱信宇, 郑尧, 陈家长

农业环境科学学报. 2020, 39(12): 2878-2886 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0515>

#### 水生植物对不同氮磷水平养殖尾水的综合净化能力比较

冯优, 陈庆锋, 李金业, 郭贝贝, 刘婷, 李磊

农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2397-2408 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0816>

#### 果壳种类对生物膜特性及废水处理效果的影响

胡小兵, 汪坤, 沈翼军, 张琳, 姚友长, 林睿, 顾娴静

农业环境科学学报. 2020, 39(12): 2887-2894 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0601>

#### 农田汇水河道水生植物原位净化工程处理效果分析

张迎颖, 闻学政, 姚一丹, 杨非, 王岩, 刘海琴, 张志勇

农业环境科学学报. 2019, 38(7): 1607-1615 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1429>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

王钰钦, 郑尧, 钱信宇, 等. 火山石和改性凹凸棒土对初沉单元净化效果的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(12): 2868–2877.  
WANG Yu-qin, ZHENG Yao, QIAN Xin-yu, et al. Influence of volcanic stone and Al@TCAP-N on the purification effect of primary precipitation units[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(12): 2868–2877.



开放科学 OSID

# 火山石和改性凹凸棒土对初沉单元净化效果的影响

王钰钦<sup>1</sup>, 郑尧<sup>1,2\*</sup>, 钱信宇<sup>1</sup>, 杨晓曦<sup>1</sup>, 陈家长<sup>1,2</sup>, 吴伟<sup>1,2\*</sup>

(1. 南京农业大学无锡渔业学院, 江苏 无锡 214081; 2. 中国水产科学研究院淡水渔业研究中心, 江苏 无锡 214081)

**摘要:** 为了对养殖尾水处理系统中沉淀单元净化能力进行优化, 以改性凹凸棒土(Al@TCAP-N)和火山石作为研究材料, 利用显微镜和比表面积测定研究其净化机理, 以TN、TP、COD<sub>Mn</sub>的浓度和去除率为检测指标, 研究初沉单元中两材料的净化模式、运行参数和回收利用能力。结果显示, Al@TCAP-N具备较大比表面积(28.58 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), 微生物难以附着; 火山石比表面积较小(10.9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), 适宜微生物附着。将两者复合使用并添加外源微生物, 0~48 h水质净化效果最佳, 此模式对TN、TP和COD<sub>Mn</sub>的去除率分别可达41.25%、45.31%和54.97%。深入研究该模式的运行参数, 结果显示两种材料最适合的复配质量比为1:1, 复配时最适添加量为1 g·L<sup>-1</sup>, 且微生物直接投加于水体中的净化效果好于固载于材料上。对使用后的净化材料进行研究, 发现净化材料能够通过简单的冲洗、烘干重复利用, 并且每克材料最多可富集201.73 μg氮和34.98 μg磷, 具有潜在的资源化利用价值。研究表明, 将净化材料与外源微生物联用, 能够有效、实用地增强养殖尾水沉淀单元水质净化效果。

**关键词:** 养殖尾水处理; 初沉单元; 火山石; 改性凹凸棒土

中图分类号: X714 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2020)12-2868-10 doi:10.11654/jaes.2020-0372

## Influence of volcanic stone and Al@TCAP-N on the purification effect of primary precipitation units

WANG Yu-qin<sup>1</sup>, ZHENG Yao<sup>1,2\*</sup>, QIAN Xin-yu<sup>1</sup>, YANG Xiao-xi<sup>1</sup>, CHEN Jia-zhang<sup>1,2</sup>, WU Wei<sup>1,2\*</sup>

(1. Wuxi Fishery College, Nanjing Agricultural University, Wuxi 214081, China; 2. Freshwater Fisheries Research Center, Chinese Academy of Fishery Sciences, Wuxi 214081, China)

**Abstract:** To optimize the purification capacity in the primary precipitation unit of an aquaculture wastewater treatment system, nitrogen removal type Al-impregnated thermally-treated calcium-rich attapulgite (Al@TCAP-N) and volcanic stone were used in this study. Moreover, a microscope was used to study the purification mechanism and measure the specific surface area. The concentration and removal rates of TN, TP, and COD<sub>Mn</sub> were regarded as detection indicators. A method of using two purification materials to enhance water purification in the primary precipitation unit was discovered, and the corresponding operating parameters and the ability to reuse were obtained. Results showed that the specific surface area of Al@TCAP-N was large (28.58 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), rendering the attachment of microorganisms difficult. The specific surface area of volcanic stone was small (10.9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) but suitable for microorganism attachment. The treatment effect of the primary precipitation unit on cultured wastewater was significantly improved and its removal rates of TN, TP, and COD<sub>Mn</sub> were 41.25%, 45.31%, and 54.97%, respectively, possibly due to the combined effect of composite purification materials and exogenous microorganisms. The results of the in-depth study on operating parameters of the model showed that the most suitable compounding mass ratio for the two materials was 1:1 and the most suitable addition amount when compounding was 1 g·L<sup>-1</sup>. Moreover, the

收稿日期: 2020-04-01 录用日期: 2020-06-05

作者简介: 王钰钦(1995—), 男, 福建泉州人, 硕士研究生, 从事渔业环境监测与保护研究。E-mail: 94455877@qq.com

\*通信作者: 吴伟 E-mail: wuw@ffrc.cn; 郑尧 E-mail: zhengy@ffrc.cn

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目“典型养殖池塘尾水集中处理关键技术及要素优化研究2019JBFZ06”; 现代农业产业技术体系专项(CARS-46)

Project supported: The Central Public-Interest Scientific Institution Basal Research Fund, China (2019JBFZ06); China Agriculture Research System (CARS-46)

purification effect of the microorganisms that are directly added to the water body is higher than that of the solid support. Investigation of used purification materials indicated that they can be reused by simply washing and drying. The used purification materials can potentially be re-utilized because they contain 201.73  $\mu\text{g}$  nitrogen and 34.98  $\mu\text{g}$  phosphorus per gram. The combination of purification materials and exogenous microorganisms can effectively increase the water purification effect of the primary precipitation unit.

**Keywords:** aquaculture wastewater treatment; primary precipitation units; volcanic stone; Al-impregnated thermally treated calcium-rich attapulgite

改革开放以来,我国的水产养殖产量已连续30年位列世界第一,2018年水产养殖产量为4 991.06万 $\text{t}^{[1]}$ ,占世界水产养殖产量的60%以上 $^{[2]}$ 。我国的水产养殖多数采用高密度养殖模式,易造成养殖水体及周边自然水生态环境中总氮(TN)、总磷(TP)和高锰酸盐指数( $\text{COD}_{\text{Mn}}$ )的升高 $^{[3-5]}$ 。养殖产量日益增大造成的污染物也呈上升趋势。截至目前,我国重要渔业水域普遍出现TN、TP和 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 超标的情况。据中华人民共和国生态环境部《2018生态环境状况公报》所示,TN已成为我国江河重要渔业水域主要的超标指标,TN、TP和 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 已成为我国湖泊(水库)重要渔业水域的主要超标指标 $^{[6]}$ 。有研究显示,在江苏省农村污染中,水产养殖业产生的TN污染占总污染的11.57%,而TP更是高达51.12% $^{[7]}$ 。水产养殖已成为不可忽视的污染来源之一。

当前,水产养殖尾水处理主要采用稳定塘净化系统、人工湿地系统、多介质土壤层系统、多级生态渠系统等 $^{[8-13]}$ ,且净化方式不同,净化效果也有所差异。单就去除率而言,稳定塘系统的化学需氧量(COD)去除率最高,可达93% $^{[13]}$ ,而多级生态渠系统的TN、TP去除率最高,可达87.38%、99.30% $^{[10]}$ 。在尾水净化系统中,通常以沉淀单元作为系统的前置单元,能够降低后续单元的除污负荷,但目前的研究主要集中在后续单元,在前置初沉单元污染物强化方面的研究很少。且初沉单元主要通过自然沉降净化污水,效率低下,仍有较大的提升空间。有研究表明,在污染水体中添加净化材料,一方面可以吸附水体中的污染物,另一方面可以提供微生物的附着环境,强化水质净化效果 $^{[14]}$ 。氮型改性凹凸棒土(Al@TCAP-N)可用于黑臭水体的底泥修复,能有效降低底泥中TN和TP的浓度 $^{[15]}$ ;火山石对污染水体具有较好的TN、TP和 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 去除效果 $^{[16]}$ 。本研究拟对Al@TCAP-N和火山石的净化机理进行研究,并将两种材料与外源微生物联用净化水质,研究其净化效果、运行参数和回收利用能力,以期得到一种有效、实用的沉淀单元净化模式,强化污染物去除效果。

## 1 材料与方法

试验用吉富罗非鱼(GIFT *Oreochromis niloticus*)养殖尾水取自中国水产科学研究院淡水渔业研究中心养殖池塘。本试验于2019年9—10月在中国水产科学研究院淡水渔业研究中心(31°30'N, 120°14'E)开展。Al@TCAP-N由中国科学院南京地理与湖泊研究所提供;火山石购自广州花地水族用品有限公司;地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*)菌粉、复合芽孢杆菌菌粉来自本实验室,通过LB培养基扩增;活性污泥由海力士半导体(无锡)有限公司提供,通过好氧反硝化活性污泥培养基 $^{[17]}$ 扩增。菌液合格标准为 $\geq 10^9$   $\text{CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,扩增后的合格菌液于4℃冰箱保存备用。

### 1.1 净化材料表征参数

将净化材料投放于罗非鱼养殖尾水中14 d,得到使用后的火山石和Al@TCAP-N。采集4组净化材料:未使用(A组)和使用后的Al@TCAP-N(B组);未使用(C组)和使用后的火山石(D组)。将上述待测样品用2.5%的戊二醛固定液固定,委托南京建成生物科技公司进行扫描电镜观察。将待测样品于105℃烘干6 h后寄送福州大学测试中心通过全孔吸脱附试验比表面积测定。

### 1.2 初沉单元净化模式

将吉富罗非鱼养殖尾水导入本单位沉淀模拟系统(长方形有机玻璃材质,有效体积为250 L),并在其中按一定量添加不同净化材料固定化的外源复合微生物。试验共8组:空白对照组(CK),不加净化材料和外源性微生物;复合净化材料固定化外源微生物处理组(A);复合净化材料处理组(B);火山石固定外源微生物处理组(C);火山石处理组(D);Al@TCAP-N固定外源微生物处理组(E);Al@TCAP-N处理组(F);外源微生物处理组(G)。复合净化材料比例为1:1,每个处理组的净化材料添加量均为 $6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,每个处理设3组平行。试验共进行264 h,试验开始后每24 h采集沉淀单元水面下0.15 m处的水样,比较各处理组对TN、TP和 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 的处理效果。TN采用过硫酸

钾氧化-紫外分光光度法测定,TP采用钼酸铵分光光度法测定,COD<sub>Mn</sub>采用酸性高锰酸钾法测定,分别参照中华人民共和国国家标准 GB 11894—1989、GB 11893—1989 和 GB 11892—1989。为确定外源微生物的用量,在 2 000 mL 三角瓶中(按养殖尾水 200 L 计算)按 2 mL·m<sup>-3</sup> 添加浓度为 1×10<sup>9</sup> CFU·mL<sup>-1</sup> 的菌液,加养殖尾水稀释到 800 mL,再加入试验所需的净化材料 600 g,在振荡培养器中 30 ℃、150 r·min<sup>-1</sup> 培养 24 h 后取出净化材料待用。为保证微生物的丰富度,复合菌液采用 3 种扩增菌液按等比例混合。

### 1.3 净化模式参数优化

通过 1.2 试验结果发现,将复合净化材料和外源微生物复配使用的水质净化效果较好,故对复合净化材料的复配比例、外源微生物的添加方式、复合净化材料的添加量进行研究。

对复合材料的复配比例进行研究,试验设 3 个处理组,将火山石和 Al@TCAP-N 分别以 1:2、2:1 和 1:1 3 种质量比例放置于模拟系统中,添加总量为 6 g·L<sup>-1</sup>。同时设置无净化材料的空白对照组,试验共设 3 组平行。

对外源微生物的最适添加方式进行探究,试验分 3 组:复合净化材料固定化外源复合微生物组(A);直接在水中分别投放外源复合微生物和复合净化材料组(B);将外源复合微生物固定在火山石上,再与 Al@TCAP-N 一起投入水体组(C)。试验共设 3 组平行。

对外源微生物强化下的复合净化材料最适添加量进行探究,复合净化材料的添加量分别为 1、3、6 g·L<sup>-1</sup>,同时添加外源复合微生物,试验共设 3 组平行。

### 1.4 净化材料再利用的可行性研究

将沉淀单元模拟系统中处理养殖污水后的净化材料取出,经自来水冲洗,再于 105 ℃ 烘干 3 h 后备用。分为未使用过和回收处理过的复合净化材料组(每组 3 个平行),测定 TN、TP、COD<sub>Mn</sub> 浓度。将处理后的净化材料取出,研磨后加入超纯水(净化材料与超纯水质量比为 1:10),摇晃均匀,测定溶液中的 TN、TP 浓度,评估净化材料对植物性营养元素的负载力。

### 1.5 数据统计

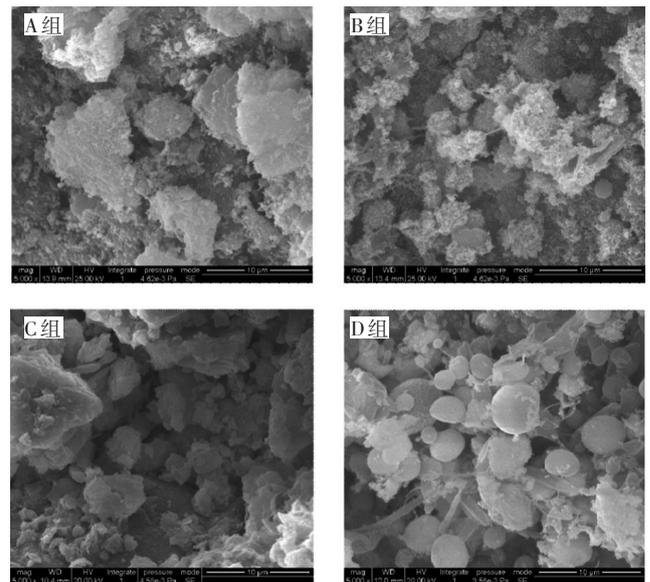
在 Excel 2019 软件中完成数据处理,在 Origin 94 中进行相关图形的绘制,在 IBM SPSS Statistics 19 中完成方差分析及均值 LSD 多重比较。数据结果以平均值±标准差表示, $P<0.05$  表示处理间差异显著。

## 2 结果与分析

### 2.1 净化材料的表征

净化处理污水前后 Al@TCAP-N 和火山石表面结构的扫描电镜图见图 1。对比 A、C 组,发现 A、C 组均有孔隙,但 A 组表面更加粗糙。对比 C 组和 D 组,可发现 C 组表面无明显微生物存在,而 D 组表面有大量微生物附着,且有菌膜生成。

通过全孔吸脱附试验,对 2 种材料的比表面积等参数进行定量分析,具体见表 1。2 种净化材料每克材料的比表面积均在 9 m<sup>2</sup> 以上。Al@TCAP-N 与火山石相比,表面积更大,具体体现在单点表面积、BET 表



A 组为未使用的 Al@TCAP-N, B 组为使用后的 Al@TCAP-N, C 组为未使用的火山石, D 组为使用后的火山石  
Group A of Al@TCAP-N before, Group B of Al@TCAP-N after, Group C of volcanic stone before, Group D of volcanic stone after

图 1 使用前后 Al@TCAP-N、火山石的表面电镜扫描(5 000×)  
Figure 1 Scanning on the surface of Al@TCAP-N and volcanic stone before and after use(5 000×)

表 1 净化材料的全孔吸脱附试验结果(m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)

Table 1 The results of full pore adsorption and desorption of purified materials(m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)

指标 Indexes	改性凹凸棒土 Al@TCAP-N/	火山石 Volcanic stone/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
单点表面积	28.379 3	10.821 0
BET 比表面积	28.584 7	10.901 8
朗缪尔 Langmuir 表面积	123.735 5	36.079 4
微孔面积	4.739 6	1.814 0
外表面积	23.845 1	9.087 8

面积、朗缪尔表面积、微孔面积和外表面积5项指标上,其数值分别是火山石的2.63、2.62、3.43、2.61倍2.62倍,据此计算得出Al@TCAP-N的比表面积约为火山石的2.6倍。

## 2.2 初沉单元净化模式

初沉单元8种净化模式的净化效果见图2和图3。为增加图片的可视性,将间隔时间更改为48 h,保留水质变化更加剧烈的24 h数据。在上述试验中,两种净化材料性质不同,Al@TCAP-N主要依靠吸附净化水质,而火山石依靠负载微生物净化水质,故将两者复合使用,测定该复合材料的净化效果。由图2a可见,对于TN而言,与CK相比,A组的净化去除率在试验的24 h显著高于其他处理组( $P<0.05$ ),而在试验的96 h时F组的净化去除率显著高于其他处理组( $P<0.05$ )。总体上A组和F组在96~144 h时间段外均保持相对高的处理效率,而其他各处理组在192 h后的处理效率才较CK有所提升。

由图2b可见,对于TP而言,与CK相比,A组、B组和F组在试验期间的净化去除率处于一个较高的水平,其中A组的TP去除率在48 h后显著高于其他处理组( $P<0.05$ ),F组在48 h后去除效果有所提升。总体上,各处理组在试验前96 h的去除效果较好。

由图2c可见,对于 $COD_{Mn}$ 而言,与CK相比,各处理组对 $COD_{Mn}$ 均有一定的去除率,其中A组的净化去除率在前48 h显著高于其他组( $P<0.05$ ),F组和G组在144 h后的去除率高于其他处理组。

综上所述,F组在处理后期(>192 h)对TN和 $COD_{Mn}$ 的去除率相对较高;G组在处理后期(>192 h)对 $COD_{Mn}$ 的去除率相对较高;A组在处理前期(0~48 h)对TN和 $COD_{Mn}$ 的去除率要好于其他处理组,且TP去除效果全程高于其他组。

## 2.3 净化模式参数优化

从上述结果可知,复合净化材料固定外源微生物模式为最佳模式,故对其运行参数进行深入研究。当这两种净化材料复合使用时,必须选择适宜且经济有效的配合比例。根据前面的研究,该方式在72 h前具有最佳净化效果,故将复配试验的时间调整为48 h。由图4可知,1:1处理组在48 h时TN去除率显著高于其他组,在48 h时TP去除率显著高于2:1处理组和CK组,在24 h时 $COD_{Mn}$ 去除率显著高于其他组。火山石:Al@TCAP-N添加质量比为1:1时净化效果最佳,其处理效果比1:2和2:1处理组约高5%~9%。

外源复合微生物以不同的方式添加对净化材料

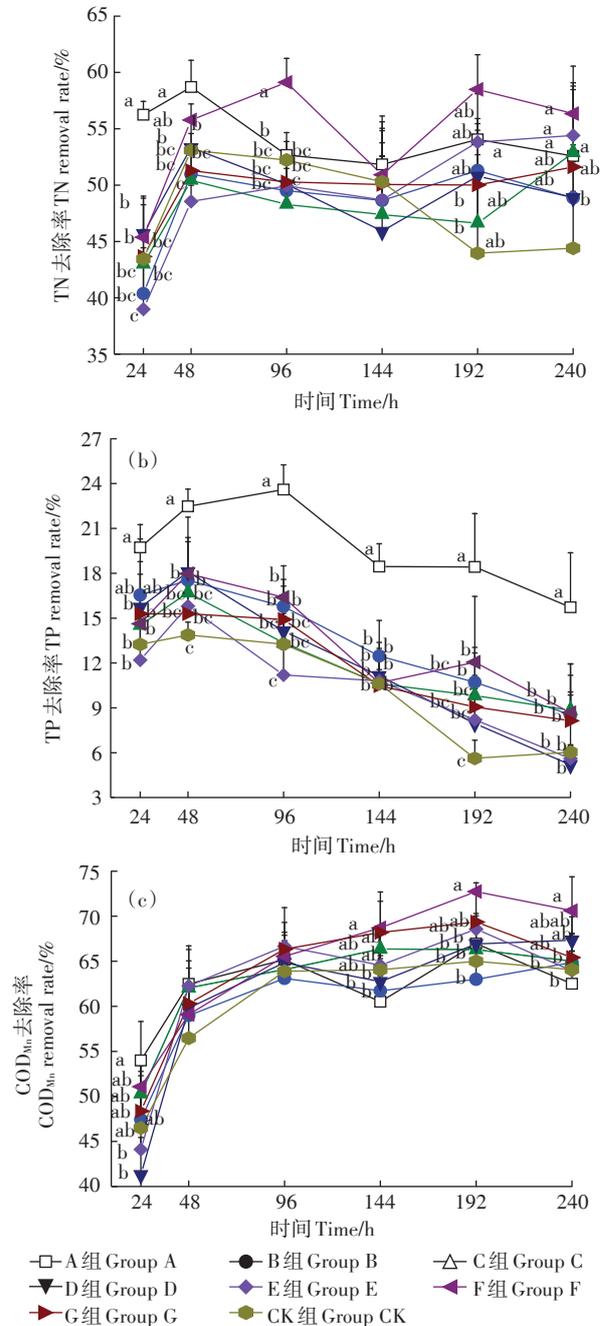


图2 净化材料固定化外源微生物对养殖尾水中TN、TP、 $COD_{Mn}$ 的去除率

Figure 2 TN, TP and  $COD_{Mn}$  removal rate of purified materials with immobilized exogenous microorganisms on the wastewater

净水效果的影响见图5。图5显示,除了48 h时的 $COD_{Mn}$ 去除率外,直接在沉淀单元中添加外源复合微生物处理组(B组)的3项水质指标(TN、TP、 $COD_{Mn}$ )的去除率均高于其他两种添加方式。其中,B组TN去除率在24 h显著高于A组( $P<0.05$ );TP去除率在48 h显著高于其他组( $P<0.05$ ); $COD_{Mn}$ 去除率在48 h高于

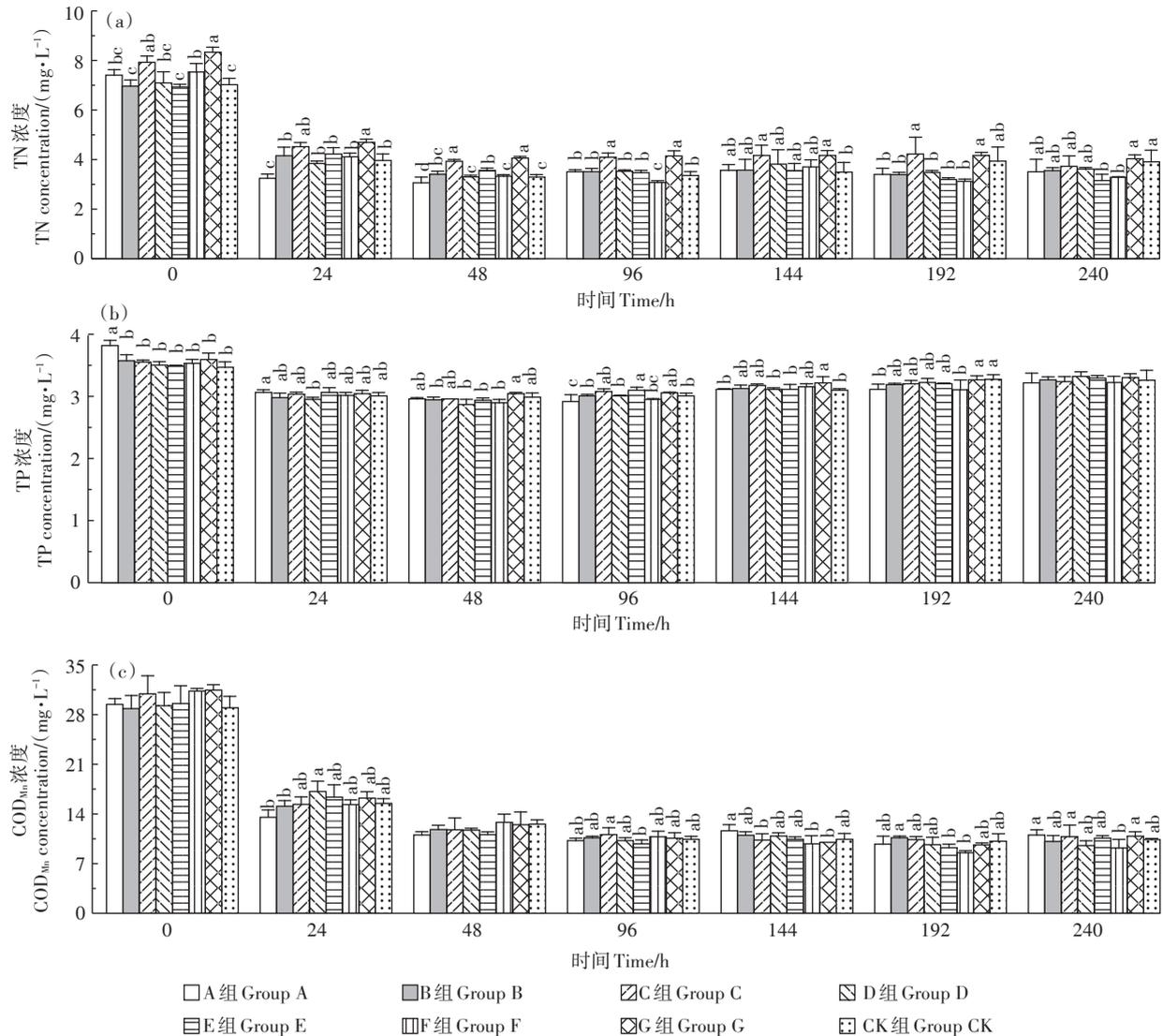


图3 净化材料固定化外源微生物对养殖尾水的净化效果

Figure 3 Purification effect of purified materials with immobilized exogenous microorganisms on the wastewater

A组。对比A组和B组,24 h时B组TN、TP和COD<sub>Mn</sub>去除率达35.23%、15.53%和36.00%,较A组高出12.29%、6.03%和4.09%;48 h时B组TN、TP和COD<sub>Mn</sub>去除率较A组高出10.69%、5.69%和2.54%。而先将外源复合微生物固定在火山石上,再与Al@TCAP-N一起投放水体的处理组(C组)介于上述两者之间,但48 h时对COD<sub>Mn</sub>的去除率最高。

采用上述试验结果中效果最佳的配比和添加方式,研究了外源微生物强化下复合净化材料在初沉单元中净化养殖尾水的适宜用量,结果见图6。从图6a可见,对于TN而言,处理24 h时3 g·L<sup>-1</sup>处理组的净化去除率最高,但随后其去除效率迅速降低,48 h时又显著低于其他处理组( $P<0.05$ );48 h时1 g·L<sup>-1</sup>处理组

的去除率最高,与3 g·L<sup>-1</sup>处理组有显著差异( $P<0.05$ ),但与6 g·L<sup>-1</sup>组差异不显著( $P>0.05$ )。从图6b可见,对于TP而言,1 g·L<sup>-1</sup>处理组的净化去除率最高,48 h时显著高于其他处理组( $P<0.05$ )。从图6c可见,对于COD<sub>Mn</sub>而言,3个处理组的变化情况同TN,即24 h时3 g·L<sup>-1</sup>处理组的净化去除率最高,随后呈下降趋势,48 h显著低于其他处理组( $P<0.05$ );48 h时1 g·L<sup>-1</sup>处理组的去除率高于其他组,但与6 g·L<sup>-1</sup>组差异不显著( $P>0.05$ )。

#### 2.4 净化材料再利用的可行性研究

复合净化材料经使用回收处理后再次投入养殖尾水中,并与未使用过的复合材料的处理结果进行对比(图7)。从图7a可见,对于TN而言,与未使用过的

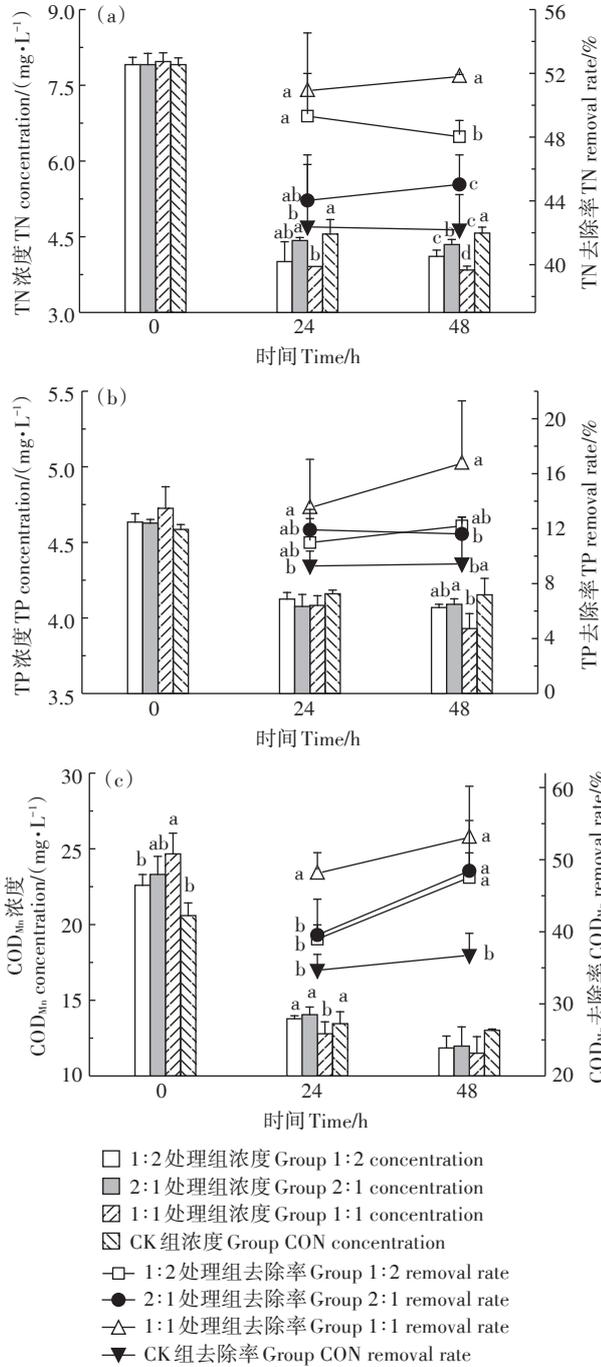


图4 不同配比的复合净化材料净水效果

Figure 4 Water purification effect of composite purification material with different proportions

复合净化材料组相比,回收处理后再使用的去除率有显著提高( $P<0.05$ );从图7b可见,对于TP而言,与未使用过的复合净化材料组相比,回收处理后再使用的去除率有所提高,但无显著差异;从图7c可见,对于COD<sub>Mn</sub>而言,与未使用的复合净化材料处理组相比,回收处理后再使用的去除率在24 h有显著性提高( $P<0.05$ ),但48 h时已无显著差异。

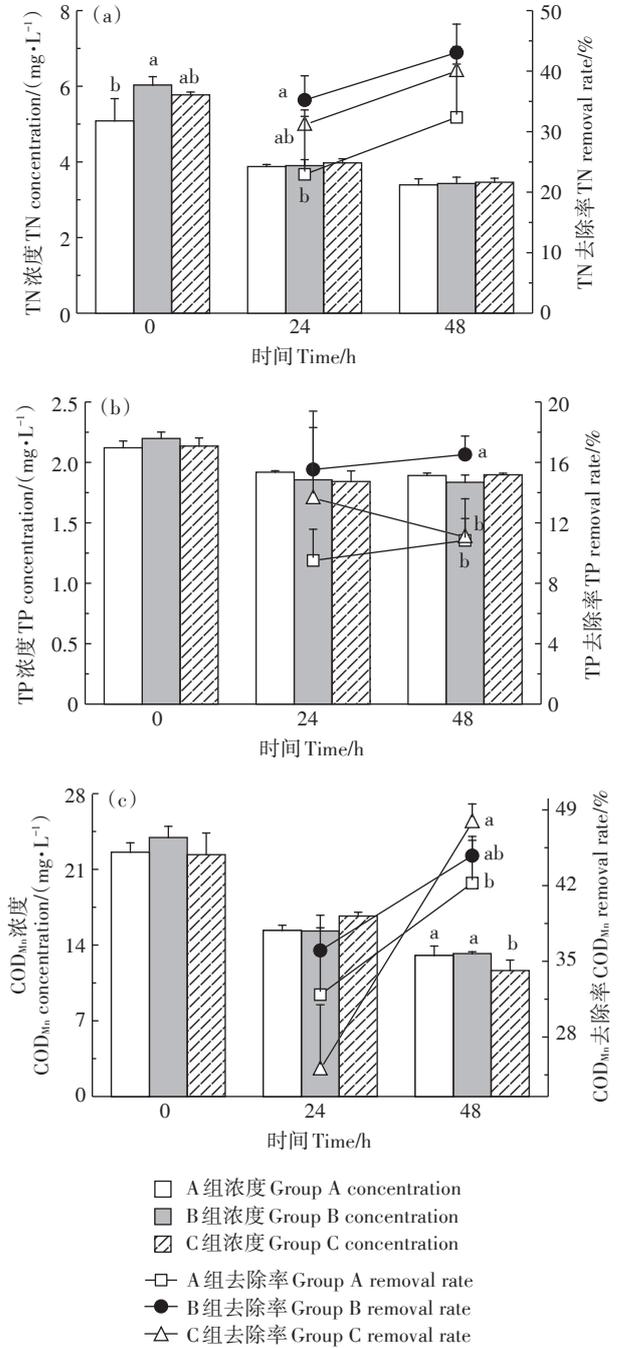


图5 不同外源微生物添加方式对净水效果的影响

Figure 5 Effects on wastewater purification by exogenous microorganisms in different adding ways

为给已完成生命周期并废弃的净化材料寻求出路,实现废弃物的资源化利用,对两种净化材料使用前氮磷含量进行比较分析(表2)。两种净化材料的TN、TP含量在使用后均有显著提高。Al@TCAP-N使用后TN含量为使用前的20倍,TP含量为使用前的1.7倍。每克Al@TCAP-N约吸附201.73 μg氮和18.22 μg磷。火山石使用后TN含量为使用前的3.3

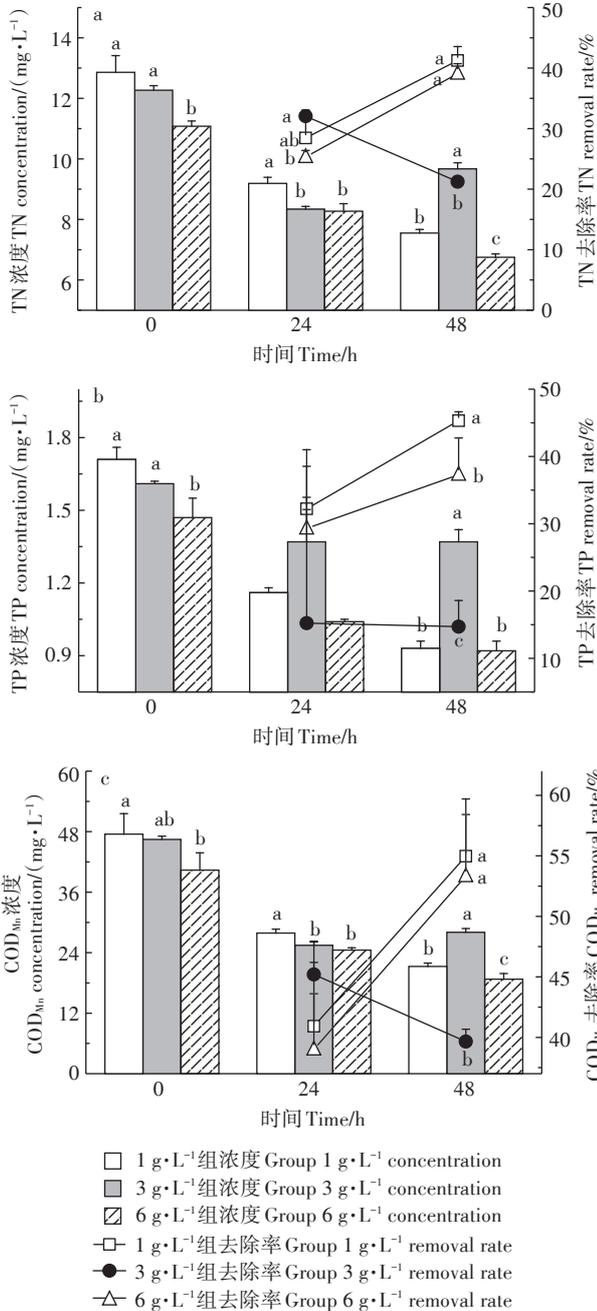


图6 微生物强化下不同添加量的复合净化材料的净水效果  
Figure 6 Water purification effect of composite purification material with different dosage under microbial strengthening

倍,TP含量为使用前的2.1倍。每克火山石约吸附59.54 μg氮和34.98 μg磷。

### 3 讨论

#### 3.1 使用后净化材料的表征

对净化材料的表面结构进行分析研究显示,Al@TCAP-N和火山石的BET比表面积分别为28.58 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>和10.90 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。有研究表明,材料比表面积的

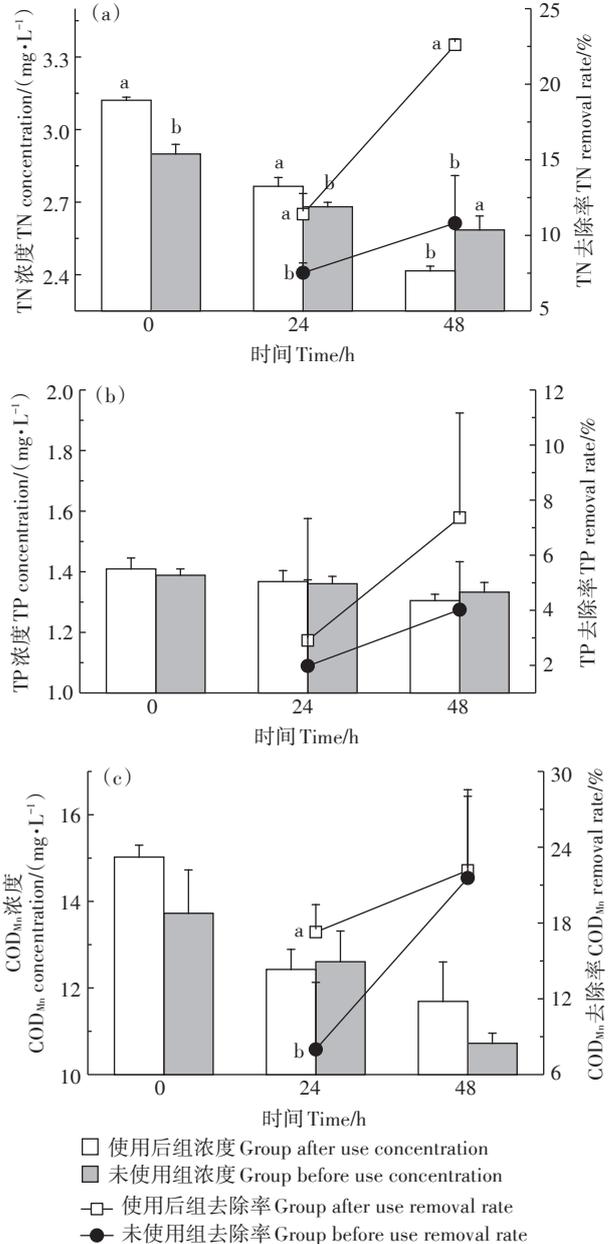


图7 回收处理的与未使用过的复合净化材料的净水效果比较  
Figure 7 Comparison of water purification effect between recycled and unused composite purification material

表2 净化材料使用前后的氮磷含量(μg·g<sup>-1</sup>)  
Table 2 Nitrogen and phosphorus content of purified materials before and after use(μg·g<sup>-1</sup>)

试验分组 Groups	总氮 TN	总磷 TP
未使用的 Al@TCAP-N	10.79±2.56b	25.75±4.34b
使用后的 Al@TCAP-N	212.52±22.57a	43.97±6.17a
未使用的火山石	25.89±0.3b	33.15±3.22b
使用后的火山石	85.43±1.2a	68.13±9.96a

大小通常与吸附能力呈正相关<sup>[18]</sup>。由此可见两种材料都具有较强的吸附能力,且Al@TCAP-N的吸附能力

强于火山石。也有研究表明,未改性的凹凸棒土的比表面积为 $54.02 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[19]</sup>,火山石比表面积为 $14.67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[20]</sup>,均高于本次试验的测定值,火山石比表面积差异可能是产地不同导致的,而凹凸棒土比表面积的差异可能是改性导致的,改性虽然降低了凹凸棒土的比表面积,但净水效果更强<sup>[15]</sup>。通过电镜扫描可见Al@TCAP-N在初级沉淀系统中使用后表面鲜有微生物附着,说明Al@TCAP-N负载微生物的能力较弱;火山石在使用后表面有微生物菌膜形成,微生物附着能力更强。

### 3.2 外源性微生物强化净化材料的水处理效果与机理

因研究时间的限制,本论文没有定向筛选专门化的微生物菌种,而是利用已有的微生物资源并将其整合成复合微生物,将地衣芽孢杆菌、复合芽孢杆菌(以枯草芽孢杆菌为主)和好氧活性污泥通过单一培养后混合成具多样性的外源微生物菌源,这样可保证每批次所加菌种的比例和活菌数的稳定。而其中具体是何种微生物在净化过程中起作用还有待今后进一步的研究。

有研究发现,微生物在废水处理和污水净化中具有强大的功效<sup>[21-23]</sup>,其中芽孢杆菌属具有降解有机质、同化氮磷、净化水质的作用<sup>[21,24-25]</sup>,而活性污泥因能够强化污染水体的脱氮能力更是常被用于水污染处理中<sup>[26]</sup>。这和本次试验结果基本相符,在本次试验中,外源微生物处理组的TN、TP和 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 净化效果在192 h后相对于CK都有一定程度的增强,说明外源微生物能够强化水质净化效果。有研究发现,微生物与火山石配合使用,能强化净水效果<sup>[14,27]</sup>,这和本次试验结果基本相符,本次试验中,火山石和复合净化材料(Al@TCAP-N+火山石)在固定外源微生物后,净化效果都具有一定程度的提升。Al@TCAP-N曾用于黑臭水体的底泥修复,其能有效地降低底泥中TN和TP的浓度<sup>[15]</sup>,在本试验中,Al@TCAP-N同样具有水质修复效果,能有效降低了水体中的TN、TP和 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 。但Al@TCAP-N并不适合固定外源微生物,因为固定外源微生物会造成其水质净化效果下降,这是由Al@TCAP-N的净水机理决定的,Al@TCAP-N作为吸附剂,如果先将微生物固定于净化材料表面,势必占据吸附位点,影响净化能力。

外源微生物处理组、火山石固定外源微生物处理组和Al@TCAP-N处理组都具有较好的水质净化效果,但需要较长水力停留时间(>72 h),而复合净化材料固定化外源微生物处理组在早期(0~48 h)具备最

强的水质净化能力,更加符合沉淀单元水力停留时间短的特点。有研究发现,将不同净化材料复合使用,能增加净化效果<sup>[28]</sup>,这与本次试验的结果基本相符,本次试验中,复合净化材料固定外源微生物处理组的净化效果在0~48 h高于单独添加火山石或Al@TCAP-N,但在试验后期,Al@TCAP-N处理组的TN、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 净化能力更强。复合材料联合微生物之所以效果好,是因为两种材料本身性质不同,Al@TCAP-N固定微生物的能力较弱,火山石却比较容易负载微生物<sup>[29-31]</sup>,故其进入水体后可通过前一种材料的吸附和后一种材料负载微生物的双重作用降低水中有害物质的含量,但随着时间的推移,更多微生物充填于材料四周,使其吸附功能下降,净化能力也随之下降<sup>[32]</sup>,导致后期水质净化效果反而不如仅添加Al@TCAP-N处理。

上述研究发现,复合净化材料固定外源微生物水质净化效果好、水力停留时间短<sup>[33]</sup>,故对其运行参数进行深入研究。对复合净化材料进行研究时,不同材料的质量比是重要参数。根据对不同质量比的研究发现,火山石和Al@TCAP-N的最佳复合配比为1:1。

虽然固定化微生物是一种能有效强化水质净化效果的技术,但其对固定化材料是有要求的。本研究筛选出的两种净化材料都具有吸附能力,并不适合作为固定化材料。为此本研究对外源微生物投加方式进行了修正,将外源微生物和净化材料分别直接投放于初沉单元,发现该法相比于固定化方式可提高TN、TP和 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 去除率12.29%、6.03%和4.09%。显然直接投入外源微生物是一种更合理的方式。直接投放后,外源微生物游离在水体中,在水体中吸收氮磷等进行增殖,从而降低水体中氮磷等含量。复合净化材料充分利用其吸附功能吸附水体中的污染物。随后微生物在火山石上形成菌膜<sup>[30]</sup>,增加微生物处理水质的能力,而Al@TCAP-N继续发挥其吸附的功效<sup>[33]</sup>,这样极大提高了水质处理能力。这种情况下复合净化材料的用量也可以降低,根据初步试验(数据未显示)发现,单独使用Al@TCAP-N或火山石时,最适添加量为 $5\sim 6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,而将两种材料复合使用并添加微生物的情况下, $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 是复合净化材料最适宜的用量。

### 3.3 需加强净化材料资源化利用的后续研究

复合净化材料联合外源性微生物对初级沉淀系统中水质的净化效果具有显著的提升作用,但净化材

料的使用具有一定的生命周期<sup>[34]</sup>,这些材料能否回收处理后再利用对于水质处理成本影响甚大。本研究采用清水清洗和烘干的方法处理回收净化材料,发现其仍具有使用价值,甚至净化效果更优。有研究显示,高温能够活化材料,增加材料的比表面积和吸附能力<sup>[30]</sup>。这与本试验中出现的情况基本相符,可能高温活化增加了材料的净化效果。实际运用过程中,反冲初沉单元中的材料或将净化材料取出,使用清水清洗都会将材料中已吸附的污染物重新转移到水中,造成二次污染。一方面可将冲洗后的污水再次通过养殖尾水处理系统进行净化,另一方面用于循环利用的池塘用水需要藻类的存在,可将反冲过后的水用于培育循环用水中藻类的培养。因时间和条件所限,未对回收处理方式开展更加深入的研究,如材料使用多少次后回收适宜?是否需要高温活化?处理后的材料重复使用的次数?等,这些有待后续的深入研究。而一旦材料达到使用寿命,如何处置也是一个值得思考的问题。这些材料经磨碎后具有一定的增加肥力和疏松土壤的功效,但这仅是初步探讨,能否作为营养土<sup>[35]</sup>使用还有待进一步研究。

#### 4 结论

(1) Al@TCAP-N 和火山石两种净化材料均具有巨大的比表面积和与之对应的特殊表面结构。Al@TCAP-N 的 BET 比表面积虽高达  $28.58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,但难以附着微生物,而火山石的 BET 比表面积虽仅为  $10.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,却较适宜微生物菌膜的附着。

(2) 复合净化材料配合外源微生物使用可增加水体中 TN、TP 和  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的去除率,该模式可减少养殖尾水在系统单元中的水力停留时间。该模式下复合净化材料最适配比为 1:1,最适添加量为  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,外源微生物直接投放在水体中好于固定在净化材料上。

(3) 使用过的复合净化材料能够通过简单的清洗、烘干重复利用,并能吸附一定数量的氮磷物质。每克 Al@TCAP-N 约吸附  $201.73 \mu\text{g}$  氮和  $18.22 \mu\text{g}$  磷,每克火山石约吸附  $59.54 \mu\text{g}$  氮和  $34.98 \mu\text{g}$  磷。

使用火山石、Al@TCAP-N 和外源微生物强化初沉单元的净化效果,是一种有效、实用的措施。

#### 参考文献:

[1] 农业农村部渔业渔政管理局. 2019 中国渔业统计年鉴[M]. 北京:中国农业出版社, 2019.  
Fisheries and Fisheries Administration of the Ministry of Agriculture

and Rural Affairs. 2019 China fishery statistics annual report[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2019.

[2] 韩刚, 许玉艳, 刘琪, 等. 科学制定水产养殖业绿色发展标准的思考与建议[J]. 中国渔业质量与标准, 2019, 9(5): 55-60.  
HAN Gang, XU Yu-yan, LIU Qi, et al. Thoughts and suggestions on the scientific establishment for the green development of aquaculture [J]. *Chinese Fishery Quality and Standards*, 2019, 9(5): 55-60.

[3] Zhang Q Z, Achal V, Xu Y T, et al. Aquaculture wastewater quality improvement by water spinach (*Ipomoea aquatica Forsskal*) floating bed and ecological benefit assessment in ecological agriculture district [J]. *Aquacultural Engineering*, 2014, 60: 48-55.

[4] Mook W T, Chakrabarti M H, Aroua M K, et al. Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review[J]. *Desalination*, 2011, 285: 1-13.

[5] 吴伟, 范立民. 水产养殖环境的污染及其控制对策[J]. 中国农业科技导报, 2014, 16(2): 26-34.  
WU Wei, FAN Li-min. Pollution and control measures of aquaculture environment[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2014, 16(2): 26-34.

[6] 中华人民共和国生态环境部. 2018 中国生态环境状况公报[Z]. 2018: 4-61.  
Ministry of Ecology and Environment of China. 2018 China Eco-Environmental Status Bulletin[Z]. 2018: 4-61.

[7] 焦隼. 江苏省农村主要污染源氮磷污染负荷区域评价及控制对策[D]. 南京: 南京农业大学, 2008.  
JIAO Juan. Eares evaluation and countermeasures control of nitrogen and phosphorus burthen by primary pollution fountainhead in Jiangsu province[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2008.

[8] 曹世玮, 荆肇乾, 王祝来, 等. 以粉煤灰陶粒为基质的人工湿地中植物的生长特性与去污机制研究[J]. 应用化工, 2019, 48(8): 1800-1804.  
CAO Shi-wei, JING Zhao-qian, WANG Zhu-lai, et al. The growth characteristics and decontamination mechanism of macrophyte in constructed wetland with high calcium content fly ash ceramics as substrate[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(8): 1800-1804.

[9] 葛川. 水产养殖业养殖污水治理工程设计及效果研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2013.  
GE Chuan. Design and research on a pilot treatment system of wastewater from aquaculture industry[D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2013.

[10] 胡庚东, 宋超, 陈家长, 等. 池塘循环水养殖模式的构建及其对氮磷的去除效果[J]. 生态与农村环境学报, 2011, 27(3): 82-86.  
HU Geng-dong, SONG Chao, CHEN Jia-zhang, et al. Modeling of water circulating pond aquaculture system and its N&P removal effect [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2011, 27(3): 82-86.

[11] 宋颖. 水产养殖污染源强及多介质土壤层技术废水处理效果与机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.  
SONG Ying. An investigation on the water pollution from aquaculture and wastewater treatment mechanism of multi-soil-layer (MSL) system[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.

[12] 黄亮, 唐涛, 黎道丰, 等. 旁路生物稳定塘系统净化滇池入湖河道污水[J]. 中国给水排水, 2008, 24(19): 13-15.  
HUANG Liang, TANG Tao, LI Dao-feng, et al. Research on purification of polluted inflow rivers into Dianchi Lake by bypass biological

- stabilization pond system[J]. *China Water & Wastewater*, 2008, 24(19):13-15.
- [13] Kumar R, Goyal D. Waste water treatment and metal ( $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) removal by microalgal based stabilization pond system[J]. *Indian Journal of Microbiology*, 2010, 50(1):34-40.
- [14] Wu Z, An Y, Wang Z, et al. Study on zeolite enhanced contact-adsorption regeneration-stabilization process for nitrogen removal[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 156(1/2/3):317-326.
- [15] Yin H B, Wang J F, Zhang R Y, et al. Performance of physical and chemical methods in the co-reduction of internal phosphorus and nitrogen loading from the sediment of a black odorous river[J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 663:68-77.
- [16] 聂凤,熊正为,黄建洪,等.改性火山石-PAC复合絮凝剂处理城镇生活污水试验研究[J].*水处理技术*,2012,38(4):87-90.  
NIE Feng, XIONG Zheng-wei, HUANG Jian-hong, et al. Treatment of municipal domestic sewage by compound flocculent of modified vesuvianite-PAC[J]. *Technology of Water Treatment*, 2012, 38(4):87-90.
- [17] 孙莹.以廉价农业废弃物为缓释碳源的反硝化滤池深度脱氮研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.  
SUN Ying. Advanced nitrogen removal of denitrification filter with agricultural residue as sustained-release carbon[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [18] 张婷,刘桂华,陈斌斌,等.高比表面积氧化铝微粉从碱性废水中除氟[J].*材料导报*,2020,34(4):4020-4024.  
ZHANG Ting, LIU Gui-hua, CHEN Bin-bin, et al. Removal of fluoride in alkaline solution using fine alumina with high specific surface area[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(4):4020-4024.
- [19] 张帅.改性天然矿物材料凹凸棒土对电镀废水重金属的吸附[D].青岛:青岛大学,2019.  
ZHANG Shuai. Adsorption of heavy metals in electroplating wastewater by modified natural mineral attapulgite[D]. Qingdao: Qingdao University, 2019.
- [20] 武雪梅.天然矿物类吸附剂的复合改性及脱氮除磷性能研究[D].武汉:华中科技大学,2019.  
WU Xue-mei. Study on the compound modification of natural mineral adsorbents to remove nitrogen and phosphorus[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.
- [21] 张翠绵,贾楠,胡栋,等.淡水养殖底泥净化复合芽孢杆菌的筛选与应用[J].*环境工程学报*,2017,11(2):1281-1286.  
ZHANG Cui-jin, JIA Nan, HU Dong, et al. Screening and application of compound bacillus for purifying freshwater aquaculture sediment [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(2):1281-1286.
- [22] Yuthapong S, Sunipa C, Sompong O. Indigenous *Halomonas* spp., the potential nitrifying bacteria for saline ammonium waste water treatment[J]. *Pakistan Journal of Biological Science*, 2017, 20(1):52-58.
- [23] 杨静丹,祝铭韩,刘琳,等.异养硝化-好氧反硝化菌HY3-2的分离及脱氮特性[J].*中国环境科学*,2020,40(1):294-304.  
YANG Jing-dan, ZHU Ming-han, LIU Lin, et al. Isolation and denitrification characteristics of heterotrophic nitrification-aerobic denitrification bacterium HY3-2[J]. *China Environment Science*, 2020, 40(1):294-304.
- [24] 樊婷婷,时雨,王大春,等.复合菌剂生物处理生态型污水的实验研究[J].*水处理技术*,2016,42(8):32-35.  
FAN Ting-ting, SHI Yu, WANG Da-chun, et al. Research on ecological wastewater treatment with compound microorganisms[J]. *Technology of Water Treatment*, 2016, 42(8):32-35.
- [25] 李茜.固定化微生物对水产养殖水体脱氮的研究[D].银川:宁夏大学,2019.  
LI Han. Study on nitrogen removal from aquaculture water by immobilized microorganisms[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2019.
- [26] Gani K, Nazir F, Kumari S, et al. Role of treatment configuration in simultaneous removal of priority phthalic acid esters and nitrogen in a post anoxic integrated biofilm activated sludge system[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 702:134733.
- [27] 张华俊,王妙,石敏球,等.火山石固载微生物对河涌流动水体营养盐去除效果研究[J].*广东化工*,2017,44(13):214-215.  
ZHANG Hua-jun, WANG Miao, SHI Min-qiu, et al. the nutrients removal efficiency by pebble-immobilized microbe in treatment of flowing water in urban rivers[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2017, 44(13):214-215.
- [28] 奚道国,张瑞斌,周乃,等.铝污泥复合填料特性及在人工湿地中的应用[J].*环境工程技术学报*,2019,9(5):552-558.  
XI Dao-guo, ZHANG Rui-bin, ZHOU Nai, et al. Characteristics of aluminum sludge composite filler and its application in constructed wetlands[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2019, 9(5):552-558.
- [29] Cheng H, Lin H, Huo H X, et al. Continuous removal of ore floatation reagents by an anaerobic-aerobic biological filter[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114:255-61.
- [30] Zhang B, Yue F, Guo Y, et al. Effects of bioporous carriers on the performance and microbial community structure in side-stream anaerobic membrane bioreactors[J]. *Canadian Journal of Microbiology*, 2020, 66(8):1-15.
- [31] German B, Maria M, Leonardo J. Pharmaceutical wastewater treatment using an anaerobic/aerobic sequencing batch biofilter[J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2003, 38(10):2077-2088.
- [32] Liu T, Jia G Y, Xu J W, et al. Simultaneous nitrification and denitrification in continuous flow MBBR with novel surface-modified carriers [J]. *Environmental Technology*, 2020. doi:10.1080/09593330.2020.1735526
- [33] Yin H B, Yang C H, Jia Y X, et al. Dual removal of phosphate and ammonium from high concentrations of aquaculture wastewaters using an efficient two-stage infiltration system[J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 635:936-946.
- [34] 朱文婷.低污染水生态净化技术方案研究与效果评估[D].南京:南京大学,2016.  
ZHU Wen-ting. Research on ecological purification scheme and effect evaluation for low polluted water[D]. Nanjing: Nanjing University, 2016.
- [35] 王伟,杭小帅,张毅敏,等.非金属矿物材料处理含磷废水的研究现状[J].*安徽农业科学*,2011,39(4):2202-2205.  
WANG Wei, HANG Xiao-shuai, ZHANG Yi-min, et al. Non-metallic minerals research status of removal phosphorus from wastewater[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2011, 39(4):2202-2205.