

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

引用本文:

王钰钦, 郑尧, 钱信宇, 等. 初沉单元中净化材料的筛选及运行参数研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(11): 2621–2630.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0272>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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>

不同处理梯度污水对细菌群落和酶活性的影响

吴晓斐, 何源, 黄治平, 张丹丹, 郑宏艳, 丁健

农业环境科学学报. 2020, 39(9): 2026–2035 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0155>

同步硝化反硝化菌(*Alcaligenes faecalis* WT14)养殖污水脱氮效果研究

陈均利, 张树楠, 戴桂金, 张苗苗, 吴金水, 刘锋

农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1811–1817 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0325>

狗牙根与多花黑麦草轮作对富营养水体的净化能力研究

徐芳, 宗俊勤, 牛佳伟, 陈静波, 李丹丹, 李兰兰, 刘建秀

农业环境科学学报. 2015(7): 1341–1348 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.07.016>

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. 初沉单元中净化材料的筛选及运行参数研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(11): 2621–2630.

WANG Yu-qin, ZHENG Yao, QIAN Xin-yu, et al. Selection of the purification material and its operating parameters for primary precipitation units[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(11): 2621–2630.



开放科学 OSID

初沉单元中净化材料的筛选及运行参数研究

王钰钦¹, 郑尧^{1,2*}, 钱信宇¹, 杨晓曦¹, 陈家长^{1,2}, 吴伟^{1,2*}

(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, 以净化前后养殖尾水总氮(TN)、总磷(TP)和高锰酸钾指数(COD_{Mn})为检测指标, 对除磷型改性凹凸棒土(Al@TCAP-P)、除氮型改性凹凸棒土(Al@TCAP-N)、陶粒砂、细菌屋、火山石、吸氨石和活性炭等7种净化材料进行筛选, 以研究其最佳添加量和最佳分布方式。结果表明: 从整体上看, Al@TCAP-N对TN去除, 火山石对TP、COD_{Mn}去除效果较好。Al@TCAP-N可在正常沉淀基础上提升36%TN去除率, 平铺时去除效果最佳; 火山石可提升34%的TP去除率和15%的COD_{Mn}去除率, 堆积时净化效果最佳。Al@TCAP-N和火山石有利于提升沉淀单元净化效能, 最佳添加量分别为5.24 g·L⁻¹和5.02 g·L⁻¹。

关键词: 养殖尾水; 初级沉淀单元; 水质净化材料; 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)11-2621-10 doi:10.11654/jaes.2020-0272

Selection of the purification material and its operating parameters for primary precipitation units

WANG Yu-qin¹, ZHENG Yao^{1,2*}, QIAN Xin-yu¹, YANG Xiao-xi¹, CHEN Jia-zhang^{1,2}, WU Wei^{1,2*}

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

Abstract: In order to optimize the purification capacity of the primary precipitation unit of aquaculture wastewater treatment systems, the efficiency of seven purification materials based on three water quality indices, their optimal values, and their distribution was assessed. The three water quality indices included total nitrogen(TN), total phosphorus(TP), and the permanganate index(COD_{Mn}). The seven purification materials included phosphorus and nitrogen removal-type Al-impregnated thermally treated calcium-rich attapulgites (Al@TCAP-P and Al@TCAP-N, respectively), ceramsite sand, bacterial house, volcanic stone, ammonia absorption stone, and activated carbon. The results showed that Al@TCAP-N and volcanic stone exhibited overall suitable removal rates TN, TP, and COD_{Mn}. Under normal precipitation, the efficiency of Al@TCAP-N to remove TN was 36%, with tiling as the best treatment type. The efficiencies of volcanic stone to remove TP and reduce COD_{Mn} were 34% and 15%, respectively, with accumulation as the best treatment type. The additive amounts of Al@TCAP-N and volcanic stone were 5.24 g·L⁻¹ and 5.02 g·L⁻¹, respectively, when they were used in the primary precipitation unit to improve purification efficiency.

Keywords: aquaculture wastewater; primary precipitation unit; water purification materials; volcanic stone; modified attapulgite

收稿日期: 2020-03-13 录用日期: 2020-06-17

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, Freshwater Fisheries Research Center, CAFS (2019JBFZ06); China Agriculture Research System(CARS-46)

改革开放以来,我国的水产养殖业发展迅猛。2018年全国水产养殖产量4 991.06万t^[1],占世界水产养殖产量的60%以上^[2]。水产养殖业的大体量带来了大量的废水或尾水,同时也造成了污染。我国水产养殖大多采用高密度养殖,通常伴随过量的施肥投饵,因此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(COD_{Mn})的升高^[3-5]。目前,我国重要渔业水域普遍存在TN、TP和COD_{Mn}超标的情况^[6]。TN、TP超标造成水体富营养化,而COD_{Mn}超标会导致水体溶氧降低,从而破坏生态平衡^[5]。

养殖尾水的处理和净化方法可分为原位净化和异位净化。异位净化因净化效果更好而受到广泛重视^[5]。在异位生态处理系统中,一般以沉淀单元作为净水处理的初级单元,其能够降低水中的悬浮物浓度和后续污水处理单元的压力,减少堵塞发生,且具有一定的水质净化效果。有研究表明,沉淀池能使对虾养殖废水中的悬浮物在2 h左右下降39%~46%^[7]。刘旭加等^[8]构建了流程为鱼池→沉淀池→蛋白质分离器→生物滤池→海马齿浮床→紫外杀菌的养殖尾水处理系统,其中沉淀池COD、NH₄-N等水质指标均显著低于养殖池,但各处理池间均无显著差异,说明在其试验中,沉淀池具有强大的水质净化能力。

目前,关于沉淀单元净化材料的研究主要集中在沉积物去除方面,但从最佳添加量和分布方式角度对其净水能力强化的研究较少。本文通过模拟初级沉淀单元,研究不同净化材料对沉淀单元净化效果的强化作用,从中筛选出1~2种净化效果较好的材料。并对筛选出的净化材料添加量进行研究。期望通过对沉淀单元净化效果的强化,为养殖尾水处理系统提升净化效果、增加净化效率做出一定的贡献。

1 材料与方法

1.1 试验材料

净化材料选取除磷型改性凹凸棒土(The phosphorus removal type Al-impregnated thermally-treated calcium-rich attapulgite, Al@TCAP-P)、除氮型改性凹凸棒土(The nitrogen removal type, Al@TCAP-N)、陶粒砂、细菌屋、火山石、吸氨石和活性炭等7种。Al@TCAP-P和Al@TCAP-N由中国科学院南京地理与湖泊研究所尹洪斌研究员提供,为粒径2 mm的颗粒状固体;陶粒砂、细菌屋、火山石、吸氨石由广州花地水族用品有限公司提供,陶粒砂为粒径2 mm的球

状固体,火山石、吸氨石为粒径4 mm的不规则固体,细菌屋为规格3 cm×3 cm×15 cm的长方体;活性炭由国药集团上海化学试剂公司提供,为直径0.3 cm、高1.5 cm的圆柱体。试验用养殖尾水选取罗非鱼养殖尾水,取自中国水产科学研究院淡水渔业研究中心养殖池塘,其中TN、TP、COD_{Mn}初始浓度范围分别为(14±2)、(3±1)、(19±6)mg·L⁻¹。参照第二次全国面源污染普查数据,该尾水的污染负荷在所有养殖尾水中位居中上水平,具有一定的代表性,且未见以上材料在此污染负荷条件下初沉单元中的应用效果研究。

1.2 试验方法

水质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_{Mn}采用酸性高锰酸钾法测定,具体参照中华人民共和国国家标准GB 11894—1989、GB 11893—1989和GB 11892—1989。

1.2.1 净化材料筛选

试验在淡水渔业研究中心的养殖尾水沉淀单元模拟系统中进行,该系统为长方形,有机玻璃材质,规格为70 cm×70 cm×50 cm,有效体积为250 L。将罗非鱼养殖尾水导入沉淀模拟系统,并在其中添加净化材料。试验设7个处理组,分别添加Al@TCAP-P(A)、Al@TCAP-N(B)、陶粒砂(C)、细菌屋(D)、火山石(E)、吸氨石(F)、活性炭(G组)等净化材料,同时设置不添加净化材料的空白对照组(CK)。本试验采用的净化材料的粒径、比表面积、孔隙率等参数虽对净化效果有一定影响,但均需进行加工,为节约实际使用时的工序,本试验直接使用购置后的材料进行试验。净化材料的添加量通常根据污水中污染物浓度决定^[9],为了控制变量,本试验将材料添加量统一设置为4 g·L⁻¹,净化材料堆积于系统的底部,共设3组平行。于试验开始后第7、14、21、28 d采集水面下0.15 m处的水样,分析测定水质的TN、TP和COD_{Mn}浓度,比较各种材料对TN、TP和COD_{Mn}的处理效果,并从中筛选出1~2种适宜的可提高初沉池初级净化效果的净化材料。

1.2.2 净化材料最适添加量

采用1.2.1中所筛选出的净化材料(Al@TCAP-N与火山石)在沉淀单元模拟系统中单独进行适宜添加量的试验。将罗非鱼养殖尾水导入沉淀单元模拟系统,在其中添加不同质量的净化材料,以获得适宜的添加量。试验设4个处理组,分别添加质量浓度为1、3、6、10 g·L⁻¹的净化材料,并增设不添加净化材料的空白对照组。净化材料堆积在底层,每个处理设3组

平行。在试验开始后的0、24、48、72 h和96 h采集水面下0.15 m处的水样,分析测定水质中TN、TP和COD_{Mn}浓度,并计算处理前后TN、TP和COD_{Mn}的去除率,以添加量为横坐标,去除率为纵坐标,制作拟合曲线,获得曲线公式,根据曲线公式计算极大值点,极大值点的均值即为最适添加量。

1.2.3 净化材料最佳分布方式

采用Al@TCAP-N与火山石在沉淀单元模拟系统中进行分布方式的试验,净化材料的添加量为6 g·L⁻¹。将罗非鱼养殖尾水导入沉淀单元模拟系统,并将净化材料按不同的分布方式置于系统中。试验设3个处理组,分别以堆积、平铺和悬挂3种方式放置于模拟系统中,同时设置不添加净化材料的空白对照组。其中堆积组为净化材料占据模拟系统底部平面中心并由底向上叠加,形成直径约15 cm的圆锥形堆积体;平铺组为净化材料铺设在模拟系统底部,净化材料为单层平铺,尽量减少材料颗粒间的接触,尽可能多地占据底部平面;悬挂组为净化材料用网袋悬挂于模拟系统中,形成直径约10 cm的球体,悬挂于水面下5 cm处,使净化材料接触到上层水体。分别在试验开始后的0、24、48、72 h和96 h采集水面下0.15 m处的水样,分析测定水质中TN、TP和COD_{Mn}浓度,并计算处理前后TN、TP和COD_{Mn}的去除率,与同一时间空白对照组的浓度、去除率相比,获得最佳的净化材料分布方式。

1.3 数据统计

在Excel 2019软件中完成数据处理、拟合曲线、计算拟合度参数 R^2 和极大值点,各拟合曲线公式如下:二次拟合曲线计算公式 $y=ax^2+bx+c$;三次拟合曲线计算公式 $y=ax^3+bx^2+cx+d$ 。根据 R^2 选择拟合曲线。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、均值LSD多重比较及多项式对比。数据结果以平均值±标准差表示, $P<0.05$ 表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 净化材料的筛选

图1为各处理组在试验28 d内TN、TP和COD_{Mn}的变化情况。

对于TN而言,与CK组相比,A组、B组和F组的下降幅度显著($P<0.05$);D组和E组有一定的下降,但不显著;C组和G组无明显变化;上述变化在试验的前14 d相对更明显。

对于TP而言,与CK组相比,B组、C组和E组有一定的下降,D组、F组和G组在部分时间点有所上升,且这种变化在前7 d和后21 d有所不同;而A组在整个试验期间一直上升,且上升幅度显著($P<0.05$);E组在14 d有显著($P<0.05$)下降,且在其他时间点的平均值有所下降。

对于COD_{Mn}而言,与CK组相比,E组在21~28 d显著($P<0.05$)下降;B组、C组和G组总体上在前21 d有一定的降低,但下降幅度较小;A组在整个试验期间一直上升,且上升幅度显著($P<0.05$)。

总体来看,与0 d相比较,净化材料对3项水质指标的作用主要体现在前7 d,净化效果在7 d时最佳,而在7~28 d内各指标基本呈上升趋势(图1)。为更直观地通过分析净化效率来筛选净化材料,将同一处理组在4个不同时间点的水质指标浓度求平均值以分析其平均处理效率(表1)。

从表1可见,对于TN而言,相比CK组,A组、B组和F组TN下降显著,分别达37%、36%和33%,但3者之间差异不显著($P>0.05$);C组、D组和E组的下降幅度较低,仅为1%、5%和4%;G组不降反升,升高约2%。

对于TP而言,相较于CK组,E组下降幅度较大,为34%;B组、C组、D组和G组下降幅度较低,分别为15%、8%、13%和16%;A组显著上升($P<0.01$)。

对于COD_{Mn}而言,与CK组相比,E组下降幅度最大,为15%;B组、D组和G组下降幅度较小,为2%、5%和7%;C组、F组有所上升;A组显著性上升($P<0.01$)。

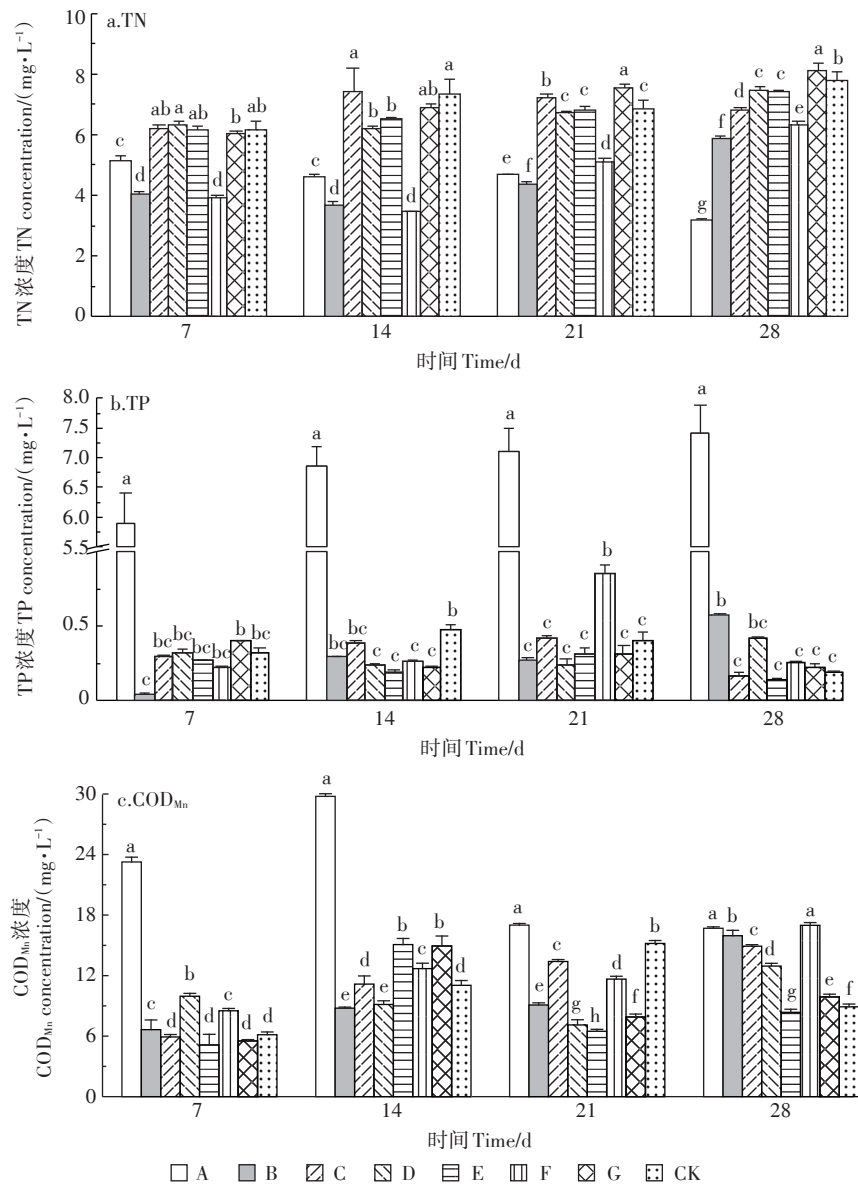
表1 不同净化材料处理条件下水质指标
4个时间点的均值(mg·L⁻¹)

Table 1 Means at four time points of water quality index of under different purification materials treatment conditions(mg·L⁻¹)

试验分组 Test groups	TN	TP	COD _{Mn}
A	4.41±0.78b	6.81±0.70a	21.68±5.60a
B	4.49±0.88b	0.30±0.20b	10.11±3.69b
C	6.92±0.60a	0.32±0.10b	11.35±3.58b
D	6.69±0.53a	0.30±0.08b	9.79±2.22b
E	6.74±0.48a	0.23±0.07b	8.76±4.03b
F	4.69±1.17b	0.40±0.28b	12.46±3.18b
G	7.15±0.81a	0.29±0.08b	9.56±3.65b
CK	7.04±0.70a	0.35±0.12b	10.32±3.46b

注:不同小写字母表示不同净化材料处理条件下水质指标的差异显著($P<0.05$)。

Note: Different lowercase letters indicate significant differences in water quality indicators under different purification materials treatment conditions($P<0.05$).



不同小写字母表示不同处理条件下水质指标的差异显著($P<0.05$)。下同

Different lowercase letters indicate significant differences in water quality indicators under different treatments ($P<0.05$). The same below

图1 不同净化材料处理条件下的水质指标变化

Figure 1 Variation of water quality index of under different purification materials treatment conditions

综合上述结果,考虑到TN的净化效果,A组、B组和F组较适宜,C组、D组和E组无负效应;对于TP的净化,E组较适宜,B组、C组、D组和G组无负效应;而对于COD_{Mn},E组较适宜,B组、D组和G组无负效应。兼顾3个水质指标,选择B组和E组较合理,即Al@TCAP-N和火山石这2种净化材料,前者除氮为主,后者除磷和COD_{Mn}。如果这2组结合,则兼具3项水质指标的净化功能。

2.2 净化材料的最适添加量

沉淀单元模拟系统中各处理组的水质指标在7 d后基本呈上升趋势(图1),且在实际的处理过程中尾

水在初级沉淀部分的停留时间一般不会超过3~4 d,故将试验时间调整为4 d。为明确处理的合理水力停留时间,取样时间间隔设置为24 h,分别对Al@TCAP-N和火山石(表2)在沉淀单元中的适宜添加量进行了分析测定。

以添加量(1、3、6、10 g·L⁻¹)为横坐标,去除率为纵坐标制作拟合曲线,并计算曲线公式。然后进行相关性检验和拟合度参数计算,在一元二次方程和一元三次方程中选择更适合的方程。通过表2的各水质指标拟合相关分析结果可以看出,除个别时间点的指标外,拟合曲线模型的模拟值与实测值之间显著相关

表2 水质指标的拟合曲线的公式、相关性分析和极大值点
Table 2 Formula, correlation analysis and maximum point of the fitting curve of water quality index

时间 Time/h	水质指标 Water quality index	材料 Material	拟合曲线公式 Formula for fitting curve	拟合度 参数 R^2	显著性 Significance	区间内极大值点 Maximum point in the interval
24	TN	Al@TCAP-N	$y=-0.003\ 9x^2+0.049\ 9x+0.010\ 3$	0.874 9	$P<0.05$	6.40
48	TN	Al@TCAP-N	$y=-0.000\ 3x^3-0.000\ 9x^2+0.038\ 1x+0.098$	0.612 0	$P<0.05$	5.58
72	TN	Al@TCAP-N	$y=0.000\ 2x^3-0.007\ 2x^2+0.065\ 7x+0.105\ 5$	0.462 8	$P<0.05$	6.13
96	TN	Al@TCAP-N	$y=-0.004\ 5x^2+0.052\ 9x+0.141\ 3$	0.516 7	$P<0.05$	5.88
24	TP	Al@TCAP-N	$y=0.000\ 4x^3-0.012\ 8x^2+0.079\ 2x+0.064\ 8$	0.747 5	$P<0.05$	3.75
48	TP	Al@TCAP-N	$y=-0.000\ 8x^3+0.000\ 2x^2+0.083\ 1x-0.001\ 6$	0.918 0	$P<0.05$	5.97
72	TP	Al@TCAP-N	$y=0.000\ 2x^3-0.009\ 2x^2+0.070\ 2x+0.004\ 1$	0.697 5	$P<0.05$	4.47
96	TP	Al@TCAP-N	$y=0.001\ 4x^3-0.027\ 7x^2+0.136\ 9x-0.009$	0.803 6	$P<0.05$	3.29
24	COD _{Mn}	Al@TCAP-N	$y=-0.000\ 3x^3-0.003\ 2x^2+0.072\ 7x+0.131\ 2$	0.437 3	0.076	6.11
48	COD _{Mn}	Al@TCAP-N	$y=-0.001\ 4x^3+0.012\ 7x^2+0.022\ 9x+0.167$	0.543 4	0.022	6.84
72	COD _{Mn}	Al@TCAP-N	$y=0.001\ 9x^3-0.026x^2+0.089\ 2x+0.162\ 8$	0.366 8	0.447	2.29
96	COD _{Mn}	Al@TCAP-N	$y=0.001\ 8x^3-0.036\ 9x^2+0.210\ 6x+0.044\ 6$	0.541 6	0.018	4.06
24	TN	火山石	$y=-0.007\ 1x^2+0.079x+0.008\ 7$	0.851 7	$P<0.05$	5.56
48	TN	火山石	$y=-0.006\ 6x^2+0.074\ 7x+0.060\ 1$	0.931 7	$P<0.05$	5.66
72	TN	火山石	$y=-0.007\ 1x^2+0.082\ 1x+0.059\ 8$	0.930 3	$P<0.05$	5.78
96	TN	火山石	$y=-0.007\ 5x^2+0.087x+0.088$	0.948 9	$P<0.05$	5.80
24	TP	火山石	$y=-0.012\ 2x^2+0.136\ 5x+0.014\ 9$	0.964 1	$P<0.05$	5.59
48	TP	火山石	$y=-0.011\ 7x^2+0.130\ 2x-0.005\ 8$	0.966 2	$P<0.05$	5.56
72	TP	火山石	$y=-0.009\ 3x^2+0.100\ 6x+0.064$	0.671 1	$P<0.05$	5.41
96	TP	火山石	$y=-0.011\ 5x^2+0.125\ 3x+0.035\ 4$	0.903 5	$P<0.05$	5.45
24	COD _{Mn}	火山石	$y=-0.019\ 9x^2+0.178\ 7x+0.18$	0.843 4	$P<0.05$	4.49
48	COD _{Mn}	火山石	$y=0.002\ 6x^3-0.052\ 4x^2+0.289\ 4x+0.109\ 9$	0.847 4	$P<0.05$	3.88
72	COD _{Mn}	火山石	$y=0.003x^3-0.057\ 1x^2+0.294\ 7x+0.182$	0.699 3	$P<0.05$	3.60
96	COD _{Mn}	火山石	$y=0.004\ 4x^3-0.081\ 7x^2+0.409x+0.040\ 1$	0.765 2	$P<0.05$	3.48

性水平为 $P<0.05$,表明拟合曲线的模拟效果较好,能为最适添加量的预测提供可靠支撑。通过计算得到各拟合曲线在区间内($1\sim10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)的极大值点,其中,Al@TCAP-N去除不显著的分组后,极大值点的均值为5.24,火山石没有不显著的分组,极大值点均值为5.02。

2.3 净化材料的最佳分布方式

净化材料的不同分布方式会改变其与水体的接触面积和吸附微生物的结构,进而改变水质净化效果。图2为Al@TCAP-N在不同分布方式下对养殖尾水污染物的去除效果。对于TN而言,与CK相比,各处理组在24 h后水质浓度均显著下降($P<0.05$),其中平铺处理组的下降幅度最高($P<0.05$);各处理组的去除率均有所提高($P<0.05$),其中平铺处理组的去除率提升幅度最高($P<0.05$)。对于TP而言,与CK相比,除堆积处理组外,平铺和悬挂处理组的去除率都具有显著提高($P<0.05$),其中平铺处理组的去除率提

高最大($P<0.05$)。对于COD_{Mn}而言,与CK相比,平铺和悬挂处理组的浓度均有所下降,3种分布方式的去除率均有显著提高($P<0.05$),其中平铺处理组的提高最大($P<0.05$)。对照各个时间点的水质指标浓度发现,除TN外,其他水质指标浓度最低点基本在24 h。对于Al@TCAP-N而言,其对水质的处理效果为平铺方式>悬挂方式>堆积方式。

图3显示了火山石在不同分布方式下对养殖尾水污染物的去除效果。对于TN而言,与CK相比,各处理组的TN浓度在24 h后均有下降,其中堆积组的下降显著($P<0.05$);各处理组的去除率均有所提升,其中堆积组去除率的提高幅度最大($P<0.05$)。对于TP而言,与CK相比,仅有堆积处理组的去除率在48 h之后有所提升。对于COD_{Mn}而言,与CK相比,除平铺处理组外,堆积组和悬挂组的去除率在48 h后均显著提升($P<0.05$)。对于火山石而言,其对水质的处理效果为堆积方式>悬挂方式>平铺方式。

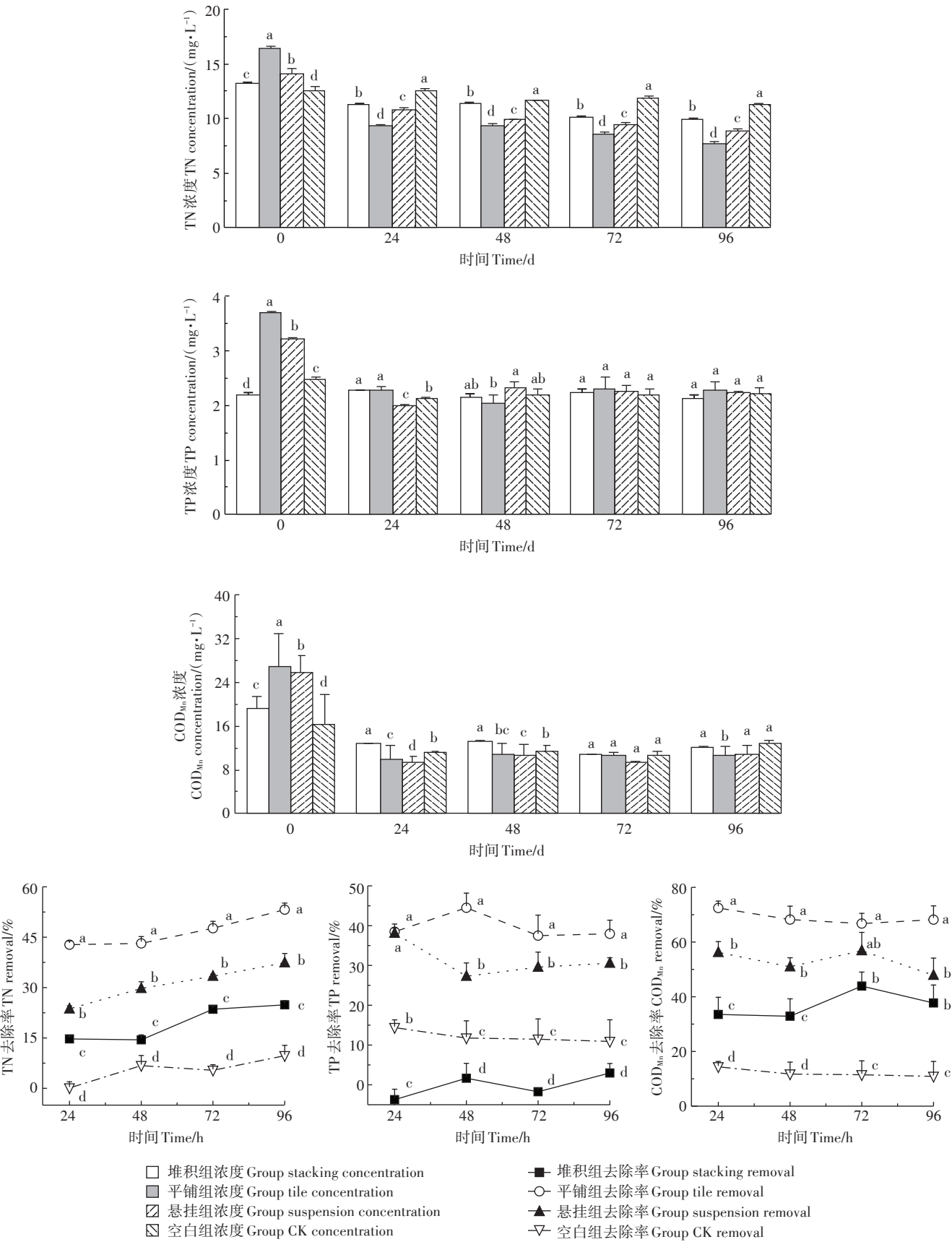


图2 不同Al@TCAP-N分布方式处理条件下的水质指标变化

Figure 2 Variation of water quality index of under different Al@TCAP-N distribution mode treatment conditions

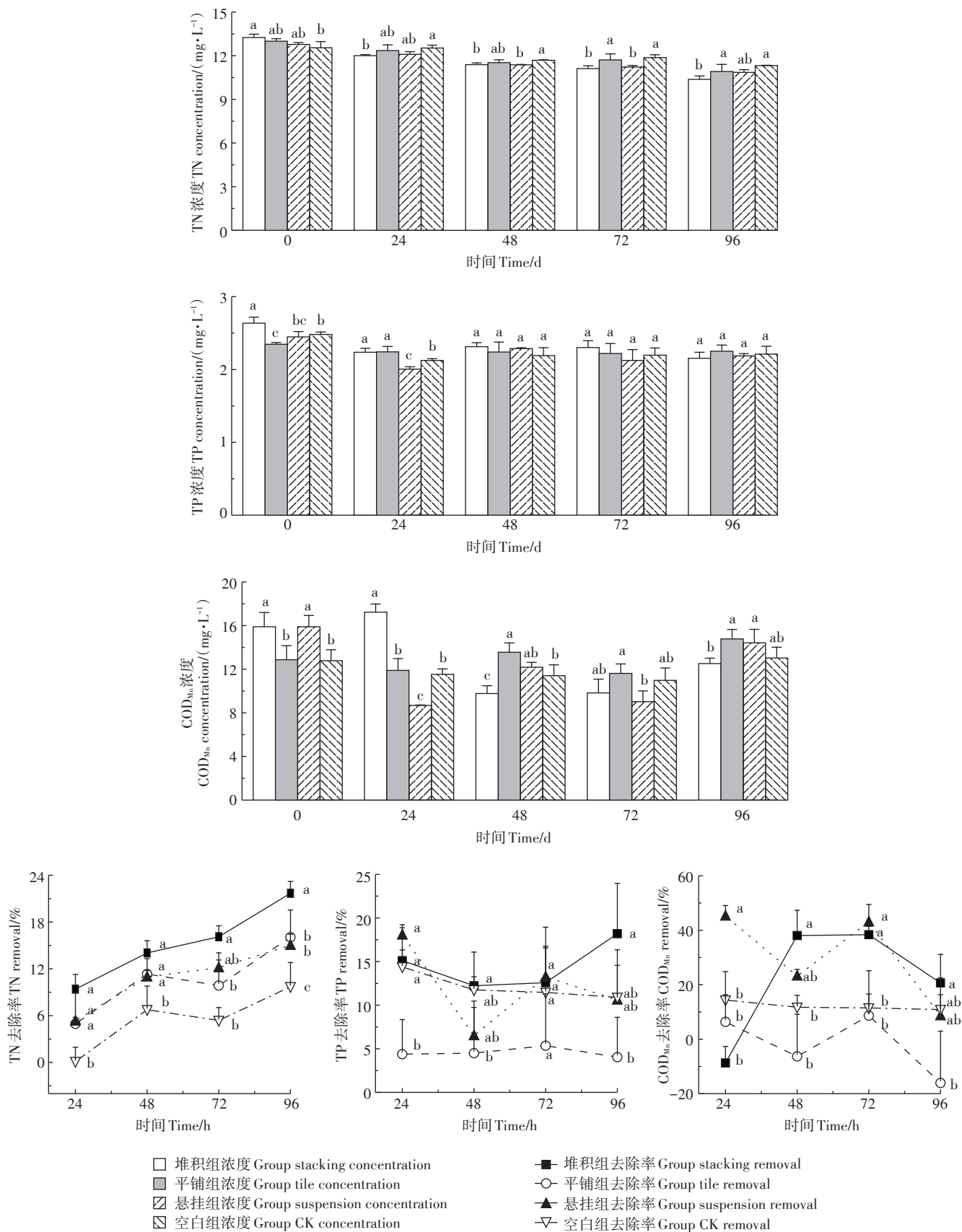


图3 不同火山石分布方式处理条件下的水质指标变化

Figure 3 Variation of water quality index of under different volcanic rock distribution mode treatment conditions

3 讨论

对于水产养殖尾水, TN 主要通过材料吸附和微生物的硝化、反硝化作用离开水体, TP 主要通过微生物的分解、富集和材料吸附离开水体, COD_{Mn} 主要通过氧化作用和微生物的作用而降低^[10]。本试验选取的净化材料虽都曾作为人工湿地填料、过滤系统滤料用于污水处理领域, 但从尾水处理系统初沉单元中最佳添加量和分布方式角度, 未见相关研究报道。在所有 7 种净化材料中, Al@TCAP-P 对 TN 的去除效果最佳, 能在正常沉淀(空白对照)的基础上增加 37% 的 TN 去除率, 但同时会增加水体中 TP 和 COD_{Mn} 浓度。Al@TCAP-N 在正常沉淀的基础上增加了 36% 的 TN 去除率, 与 Al@TCAP-P 差异不显著($P>0.05$), 能同时增加 15% 的 TP 去除率和 2% 的 COD_{Mn} 去除率。本研究中所用的改性凹凸棒土曾用于黑臭水体的底泥修复, 其能有效降低底泥中 TN 和 TP 的浓度, 并降低水体中 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ 的浓度^[9]。但本研究中 2 种改性凹凸棒土对 TP、 COD_{Mn} 的去除效果比较低, 尤其是除磷型的材料, 这一方面可能与底泥和水体环境差异有关, 另一方面可能与材料对磷吸附的形态有关。除磷型材料对 PO_4^{3-} 的净化能力较强, 对结合态磷的去除效果稍弱。Al@TCAP-N 与 Al@TCAP-P 皆为改性凹凸棒土, 其具备比表面积大 ($54.02 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、孔隙率高 (59.62%) 等优点, 常用于各种废水净化^[11]。在本研究中, 火山石能在正常沉淀的基础上增加 4% 的 TN 去除率、34% 的 TP 去除率和 15% 的 COD_{Mn} 去除率, 对 TP 和 COD_{Mn} 的去除较理想。火山石是一种多孔环性净化材料, 比表面积大 ($14.67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[12]、孔隙率高 (57%)^[13]、吸附性能高、硬度大、惰性高, 具有较好的 TN、TP 和 COD_{Mn} 去除效果^[14]。

在其余 5 种材料中, 陶粒砂常被用于水族过滤设施和人工湿地系统中, 可通过吸附作用降低水体中的磷, 但陶粒砂的组成成分和制备工艺不同, 净水效果也有所差异^[15]。本研究选用的陶粒砂在强化沉淀单元模拟系统的水质净化时效果并不显著。细菌屋是一种新型净化材料, 主要通过为水体中的微生物提供附着环境、通过微生物代谢来有效地去除水体中的 NH_4^+-N ^[16]。在本研究中, 细菌屋能在正常沉淀的基础上增加 5% 的 TN 去除率、16% 的 TP 去除率和 2% 的 COD_{Mn} 去除率, 这种效果与微生物的种类、数量和生长代谢密切相关。吸氨石是一种乳白色的不规则天然材料, 因对 NH_4^+-N 有较强的吸附能力而得名, 其对

高浓度有机废水具有较强的净化能力^[17]。本研究中吸氨石能增加 33% 的 TN 去除率, 主要贡献也在于对 NH_4^+-N 的吸附, 但其会增加水体中 TP 和 COD_{Mn} 的浓度。活性炭是一种孔隙率高、比表面积大的净化材料, 具备较强的吸附能力, 并能改善水体中的 C/N, 促进微生物生长, 有效降低水体中的 COD 和悬浮污染物^[18]。本研究中活性炭能增加 16% 的 TP 去除率和 7% 的 COD_{Mn} 去除率, 但对 TN 的净化无明显强化。

上述 7 种材料中尚无一种对 3 种水质指标均有良好的去除效果, 只能选择对 1~2 项指标有较强净化效果而对其他指标无明显反作用的净化材料。如 28 d 净化结束时 TN 去除效果最好的净化材料为 Al@TCAP-P 而不是 Al@TCAP-N, 但此时 Al@TCAP-P 会大量增加水体中 TP 和 COD_{Mn} 的浓度, 故综合考虑仍选择 Al@TCAP-N 强化去除氮。此外, 火山石虽然对 TN 的去除率不高, 但对 TP 和 COD_{Mn} 的去除效果最佳, 故火山石也是符合条件的净化材料。本试验中, Al@TCAP-N 具备很强的 TN 去除能力, 可能与其较大的比表面积有关; 但由于经过铝盐改性, 负载微生物能力可能受到影响, 对结合态磷的分解和有机物的氧化强化效果不佳, 导致 TP、 COD_{Mn} 的去除率较低^[19-20]。鲍祥等^[19]使用盐酸对凹凸棒土进行改性, 并负载铝盐, 发现其对 TP 的去除率能高达 96%, 而本试验中的 Al@TCAP-N 对 TP 净化效果较差, 原因可能为: (1) 热改性和酸改性的凹凸棒土结构不同, 对氮磷的吸附能力有所差异; (2) 鲍祥等的试验使用磷酸二氢钾配制的磷溶液, 本试验使用罗非鱼养殖废水, 养殖废水中的磷多以结合态呈现, 不易被直接吸附。火山石 TN 净化效果较差, 可能与其较小的比表面积有关, 由于火山石是天然材料, 且具备惰性, 不易对附着的微生物产生影响, 故相较于 Al@TCAP-N 更适宜微生物附着, 从而能加强结合态磷的分解和有机物的氧化, 促进 TP、 COD_{Mn} 的去除。李琼辉等^[21]对以火山石为基质的人工湿地进行了研究, 发现火山石具备很强的 TP 吸附能力, 仅次于活性炭。火山石具有强的 TP 吸附能力, 这与本试验结果相符, 但在本试验中活性炭的除磷能力低于火山石, 造成这种差异的原因可能是由试验用水的差异导致的。本试验选用罗非鱼养殖废水, 其中磷常以结合态存在, 李琼辉等使用配制的磷溶液进行试验, 磷溶液中磷以溶解态存在, 活性炭对溶解性磷吸附效果高于火山石, 但可能无法有效吸附结合态磷, 从而导致本试验中活性炭除磷效果较低。Al@TCAP-N 为经铝盐浸泡和高温改性后的凹凸棒

土,其制备步骤简单。凹凸棒土在江苏南京和淮安等地多有分布;火山石分布广泛,且具备较强的惰性和强度,能够通过冲洗等方法重复利用^[22-23];二者价格低廉,使用成本低,且对沉淀单元的强化效果较佳,具有一定的实用性。本试验没有对材料的释出问题进行深入研究,但根据相关文献发现,Al@TCAP-N在制备的最后利用纯水进行了洗涤,释出物质含量较低^[9],但在实际使用中应进一步研究;火山石本身为自然物质,在高温下形成,与玻璃具有相似的性质,不易向水体中释放物质^[23]。通过研究和比对,选取火山石和Al@TCAP-N作为净化材料进行更加深入的试验研究。在初沉单元使用净化材料过程中仍可能造成营养盐浓度的升高,对材料使用后的水质跟踪监测显得很有必要。

在材料筛选的试验中发现,试验期间主要水质指标在试验7 d后均呈上升趋势,说明净化主要发生在7 d之内。同时考虑到实际水处理中初级沉淀的水力停留时间一般不会超过4 d,故后续试验的时间调整为4 d(即96 h)。在对最适添加量进行测定的试验中,以添加量为横坐标,去除率为纵坐标制作了拟合曲线,并计算出了极大值点,极大值点的数值即为拟合曲线中去除率最高时的材料添加量。综合不同时间、不同水质指标的拟合曲线,Al@TCAP-N的最适添加量为 $5.24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,火山石的最适添加量为 $5.02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

初级沉淀单元中净化材料引入后的处理效果,一方面与净化材料的种类、添加量有关,同时与材料的分布方式密不可分。材料的不同分布方式会影响其与水体的接触面积、影响净化材料中微生物的群落结构,从而影响处理效能。借鉴目前水处理中材料的主要分布方式,本试验设置了堆积、平铺和悬挂3种不同的分布方式。堆积能使水体材料的外部形成好氧环境而内部生成厌氧环境,促进水体AO(Anoxic Oxic,好氧厌氧处理)净化;平铺能够增加水体与净化材料的接触面积,加强吸附效果;悬挂能够增加净化材料和不同深度水体表面的接触,特别是水体上层受外界干扰较大,容易产生波动,能增加污水与净化材料的接触,从而促进净化材料生成好氧微生物菌落,但悬挂需增加网袋等物料,增加运行成本。因Al@TCAP-N是一种高效的吸附材料,平铺和悬挂都能增加其与水体的接触面积,但平铺的Al@TCAP-N对TN、TP和 COD_{Mn} 去除效果优于悬挂,故Al@TCAP-N的最佳分布方式为平铺。而火山石开孔率高,内部有多孔隙结构,堆积后与污水有较大的接触面

积^[14,24],且有助于生成厌氧微生物菌落,故堆积分布的火山石在TN的去除上优于平铺和悬挂,在48~96 h间TP的去除率也高于平铺和悬挂,在24 h和96 h的 COD_{Mn} 去除率也高于平铺和悬挂,由此得出火山石的最佳分布方式为堆积。

本试验中,初始时间(0 h)各组水质指标略有不同,可能是由导入尾水时池塘深度变化所导致的,为减少对试验结果的影响,本试验选择去除率作为主要标准。其他时间点水质指标基本呈下降趋势(相较于0 h),较为符合沉淀单元的净化特点。因时间和条件有限,对沉淀单元强化还有较多方面有待研究:(1)Al@TCAP-N的TN去除能力较强,火山石的TP、 COD_{Mn} 去除能力较强,能否将二者复合使用;(2)添加净化材料后对沉淀单元的基本功能是否存在负面影响;(3)净化材料净化能力上限在哪?(4)净化材料使用后净化效果强化可持续多长时间?(5)Al@TCAP-N是否具备重复利用能力?

4 结论

(1)为强化初沉单元的水质净化能力,将7种净化材料添加至初沉单元,从中筛选出能够强化TN、TP和 COD_{Mn} 净化效果的Al@TCAP-N和火山石。其中,Al@TCAP-N对TN的去除效果最佳,去除率能在正常沉淀的基础上增加36%,且能提高TP 15%、 COD_{Mn} 2%的去除率;火山石对TP和 COD_{Mn} 的去除效果最佳,TP和 COD_{Mn} 去除率分别提高34%和15%,且能提高TN 4%的去除率。

(2)在养殖尾水处理初级沉淀单元中,筛选出的净化材料Al@TCAP-N和火山石的最适添加量分别为 $5.24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5.02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,最佳分布方式分别为平铺与堆积。火山石和Al@TCAP-N价格低廉,可通过科学合理的添加,强化具备初沉单元的尾水处理系统,具有一定的实用性。

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 Yearbook[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 Ya-tong, 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 [R]. 2018:4-61.
Ministry of Ecology and Environment of China. 2018 China Eco-Environmental Status Bulletin [R]. 2018:4-61.
- [7] 罗国芝, 陈晓庆, 谭洪新. 养殖用水重复利用过程中悬浮固体的性质及控制 [J]. 渔业现代化, 2017, 44(3):15-24.
LUO Guo-zhi, CHEN Xiao-qing, TAN Hong-xin. Properties and control of suspended solids during reuse of aquaculture water [J]. *Fishery Modernization*, 2017, 44(3):15-24.
- [8] 刘旭佳, 王志成, 熊向英, 等. 广西工厂化循环水养殖石斑鱼水质处理效果 [J]. 渔业现代化, 2019, 46(2):22-27.
LIU Xu-jia, WANG Zhi-cheng, XIONG Xiang-ying, et al. Effect of water treatment for *Epinephelus* of industrial recirculating aquaculture in Guangxi [J]. *Fishery Modernization*, 2019, 46(2):22-27.
- [9] Yin H B, Wang J F, Tang 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]. *Science of the Total Environment*, 2019, 663:68-77.
- [10] 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, 2016:28-56.
SONG Ying. An investigation on the water pollution from aquaculture and wastewater treatment mechanism of multi-soil-layer (MSL) system [D]. Changsha: Zhejiang University, 2016:28-56.
- [11] 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, 2019:24-52.
ZHANG Shuai. Adsorption of heavy metals in electroplating wastewater by modified natural mineral attapulgite [D]. Qingdao: Qingdao University, 2019:24-52.
- [12] 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, 2019:3-29.
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, 2019:3-29.
- [13] 刘锐. 表面流人工湿地和强化生态塘组合工艺净化市区河水研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2012:12-51.
LIU Rui. Experimental study of surface constructed flow wetland and enhanced ecological pond for urban river treatment [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012:12-51.
- [14] 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.
- [15] 王建富. 陶粒负载铁锰复合氧化物强化人工湿地处理径流雨水中的磷的研究 [D]. 北京:北京建筑大学, 2015:21-38.
WANG Jian-fu. Research about strengthening the constructed wetlands to treat phosphorus by the volcanic ceramic load ferruginous manganese composite oxides [D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2015:21-38.
- [16] 王威, 王玮, 齐继光, 等. 3 种滤料的生物挂膜及硝化反硝化性能 [J]. 应用与环境生物学报, 2017, 23(2):301-305.
WANG Wei, WANG Wei, QI Ji-guang, et al. Bio-film cultivation and nitrification-denitrification performance of three kinds of fillings [J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2017, 23(2):301-305.
- [17] 于松翠. 枯草芽孢杆菌的固定化及处理模拟高浓度有机污水 [D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学, 2013:24-37.
YU Song-cui. Immobilization of *Bacillus subtilis* and the treatment of high concentration synthetic organic sewage [D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2013:24-37.
- [18] Shukla S K, Mushaiqri N R S A, Subhi H M A, et al. Low-cost activated carbon production from organic waste and its utilization for wastewater treatment [J]. *Applied Water Science*, 2020, 10(16):47-50.
- [19] 鲍祥, 张艳, 贺学周, 等. 改性凹凸棒土负载铝盐吸附剂去除水中总磷研究 [J]. 安徽农学通报, 2016, 22(19):28-31.
BAO Xiang, ZHANG Yan, HE Xue-zhou, et al. Removal of total phosphorus from water by aluminum salt adsorbent modified by modified concave and convex rods [J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2016, 22(19):28-31.
- [20] 马玉恒, 方卫民, 马小杰. 凹凸棒土研究与应用进展 [J]. 材料导报, 2006, 20(9):43-46.
MA Yu-heng, FANG Wei-min, MA Xiao-jie. Advances in attapulgite research and application [J]. *Materials Review*, 2006, 20(9):43-46.
- [21] 李琼辉, 于伟鹏, 李小荣, 等. 6 种人工湿地填料对氮、磷的吸附效果研究 [J]. 安徽农业科学, 2016, 44(4):83-86.
LI Qiong-hui, YU Wei-peng, LI Xiao-rong, et al. Study on the adsorption effect of six artificial wetland substrates on nitrogen and phosphorus [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2016, 44(4):83-86.
- [22] 金秋, 陈昊, 崔敏华, 等. 反硝化生物滤池反冲洗周期优化及水力特性 [J]. 环境工程学报, 2019, 13(6):1425-1434.
JIN Qiu, CHEN Hao, CHUI Min-hua, et al. Optimization of backwashing cycle and hydraulic characteristics of denitrifying biofilter [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(6):1425-1434.
- [23] 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 pellicle-immobilized microbe in treatment of flowing water in urban rivers [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2017, 44(13):214-215.
- [24] 王丽丽, 杨倩莹, 翁时岛, 等. 功能化火山石对重金属废水中 Cu^{2+} 吸附性能研究 [J]. 广州化工, 2019, 47(7):77-80, 95.
WANG Li-li, YANG Qian-ying, WENG Shi-dao, et al. Study on adsorption of Cu^{2+} ion from heavy metals wastewater by functionalized volcanic rocks [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2019, 47(7):77-80, 95.