

文章编号: 1674-7054(2017)01-0007-07

不同用量的呼吸环和陶瓷环处理 养殖废水中氨氮的效果

孟凡同, 郑兴, 崔云亮, 王爱民, 顾志峰

(热带生物资源教育部重点实验室/海南省热带水生生物技术重点实验室/海南大学 海洋学院, 海口 570228)

摘要: 采用挂膜法在曝气式生物滤池中比较分析不同用量的呼吸环和陶瓷环处理养殖废水时 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的质量浓度变化, 并构建浓度变化模型公式。结果表明, 不同生物滤料、不同用量的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度均随处理时间延长而逐渐下降, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度先上升至峰值然后下降。14% 红色呼吸环、10% 红色呼吸环 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 处理效果最优, 处理的第 21 ~ 23 天 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 达最低值 (0.056 ± 0.014) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率为 97.37%; 处理的第 10 天 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 达到峰值 (1.722 ± 0.014) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 第 24 ~ 26 天达最低值 (0.024 ± 0.009) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。不同比例不同生物滤料 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除效果满足模型公式 $y = a/(1 + be^{cx}) + d$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 去除效果满足模型公式 $y = x^a e^{(b/x + cx)} + d$ 。

关键词: 生物滤料; 比例; 曝气式生物滤池; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除; 拟合模型

中图分类号: S 955.7 **文献标志码:** A DOI: 10.15886/j.cnki.rdswwb.2017.01.002

在封闭式工厂化高密度循环水养殖过程中, 氨氮的有效去除是高效养殖成败的关键^[1]。目前工厂化循环水养殖中水处理的生物学方法主要是生物膜法, 即在滤池中填充生物滤料, 利用附着生长于生物滤料表面微生物的代谢活动实现污水处理^[2]。生物膜法处理养殖水体时有 1 个微生物在生物滤料上附着形成微生物薄层的挂膜过程, 在挂膜过程中和挂膜后生物滤料上的微生物均利用养殖水体中的有机物和无机物进行繁殖生长, 从而降低养殖水体中过剩的营养盐, 具有占地面积小、性能稳定、处理量大等优点^[3-4]。生物滤料的材质和结构直接影响微生物的附着与活性^[5], 因而生物膜法的水处理效果与生物滤料的选择关系密切。生物滤料根据来源可分为自然滤料和人工滤料, 前者为天然材料, 主要包括砂砾、珊瑚石、火山岩等; 后者则是采用表面积大、多孔、生物相容性好、惰性、耐酸耐碱、不易被微生物分解的材料加工而成的, 包括陶瓷、瓦片、PVC 和毛刷等^[6-7]。生物滤料的材料研究始于 20 世纪 30 年代, Bower 和 Turner 在用生物球及软性生物填料构建海水滤池的研究中发现其硝化功能的建立一般需要 40 ~ 80 d, 生物球的效果优于软性生物填料^[8]; Hirai 等对阶梯环和空心球的研究结果表明, 阶梯环的氨氮去除效果优于空心球^[9]; 何洁等对沙子、活性炭和沸石的研究发现, 沸石的氨氧化作用和硝化作用均最好^[10]; 吴凡等的研究则显示聚苯乙烯泡沫粒子新型悬浮滤料具有较高的氨氮去除率^[11]; 王际英等关于活化炉渣的研究结果表明, 活化炉渣比常规生物滤料的氨氮处理效果更好^[12]。硅土材质红色呼吸环与陶瓷材质白色陶瓷环 2 种生物滤料经过清洗可以重复利用, 是最常用的人工生物滤料, 但是目前的报道都没有涉及生物滤料红色呼吸环或白色陶瓷环的用量与水体处理效果的关系。因此, 笔者以养殖废水为处理对象在曝气过滤装置中比较分析了不同滤料用量的红色呼吸环和白色陶瓷环处理氨氮的效果, 以期循环水养殖提供水处理的可能途径。

收稿日期: 2015-06-12

修回日期: 2016-12-01

基金项目: 国际科技合作专项(2012DFG32200, 2013DFA31780); 863 计划(2012AA10A414)

作者简介: 孟凡同(1989-), 男, 海南大学海洋学院 2014 级硕士研究生, E-mail: 523211965@qq.com

通信作者: 顾志峰(1975-), 男, 海南大学海洋学院教授, 硕士生导师, 研究方向: 贝类养殖与海洋生态。

E-mail: hnugu@163.com

1 材料与方法

1.1 实验材料 红色呼吸环、白色陶瓷环均购自台湾 NO.1 滤料公司(图 1),其中红色呼吸环由硅土材料制成,比表面积为 $8.368\ 72\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;白色陶瓷环由陶瓷材料制成,比表面积为 $4.487\ 83\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。实验用的待处理海水是养殖三疣梭子蟹(*Portunus trituberculatus*) 2 个月以上的养殖废水,用固体 NH_4Cl 将养殖废水的氨氮初始浓度调至 $2\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.2 实验装置 实验装置为常见曝气生物滤筒,在其底部设有纳米曝气管以供曝气,生物滤料置于纳米曝气管上,并完全浸没于水体中。

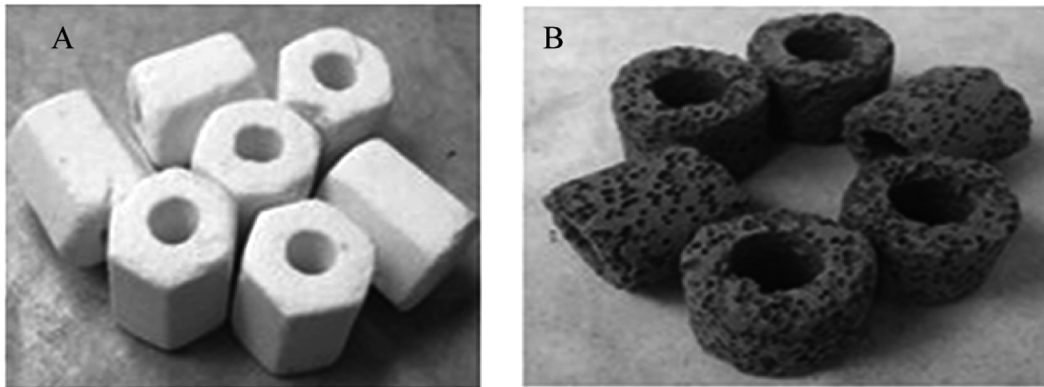


图 1 红色呼吸环和白色陶瓷环

A: 白色陶瓷环; B: 红色呼吸环

Fig. 1 Biofiltering materials

A: White ceramic ring; B: Red breathing silica loop

1.3 实验方案 根据以往生物滤料与水体质量比对水体净化效果的经验,以 10% 为中间点 2 种生物滤料按滤料与水体质量比各设置 2%、6%、10% 和 14% 的 4 个实验组,另外设置 1 个不填充生物滤料的对照组,每个实验组设置 3 个平行。每组实验的养殖废水为 30 L,室温 $25\ ^\circ\text{C}$,调节曝气装置使水体溶氧(DO)浓度保持在 $5.5 \sim 6.0\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;维持水体盐度为 29~31, pH 为 7.9~8.1。

1.4 养殖水体中 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 浓度检测 每个实验组每天 8:00 时取水样 150 mL,连续 42 d 检测水体中的 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 质量浓度。营养盐浓度依照《海洋监测规范》(GB 17378.4—2007)进行检测,其中 NH_4^+-N 采用次溴酸盐氧化法, NO_2^--N 采用重氮-偶氮比色法。

1.5 数据处理 测量的数据采用 DPS14.5 软件处理,分析 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 质量浓度变化,并建立相应的浓度变化预测模型方程(y 表示浓度, x 表示时间)。

2 结果与分析

2.1 NH_4^+-N 的质量浓度变化 实验数据显示,除空白组外,红色呼吸环与白色陶瓷环处理的各组 NH_4^+-N 浓度均有相似变化曲线,呈现缓慢下降、快速下降、缓慢下降至稳定低浓度值的变化趋势(图 2)。

NH_4^+-N 质量浓度变化数据使用 DPS14.5 软件处理, P 值均小于 0.05,差异显著。由图 2 可见,空白对照组 NH_4^+-N 浓度总体微下降,前 18 d 基本无变化,第 20 天开始缓慢下降,至第 32 天达平台期,第 42 天达最低浓度(1.454 ± 0.014) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。14% 红色呼吸环处理 NH_4^+-N 浓度第 2 d 迅速降低,第 20 天达最低值(0.054 ± 0.014) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率 97.49%;10% 红色呼吸环处理 NH_4^+-N 浓度第 2 天迅速降低,第 22 天达最低值(0.056 ± 0.016) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率 97.40%;6% 红色呼吸环处理 NH_4^+-N 浓度前 10 d 略下降,第 12 天迅速降低,第 24 天达最低值(0.058 ± 0.019) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率 97.33%;2% 红色呼吸环处理 NH_4^+-N 浓度前 12 天略下降,第 14 天迅速降低,第 28 天达最低值(0.061 ± 0.011) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率 96.05%。2% 白色陶

瓷环处理 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度前 2 d 略下降,第 4 天迅速下降,第 20 天达最低值(0.059 ± 0.014) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率 97.23%;6% 白色陶瓷环处理 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度前 6 d 略微下降,第 20 天达最低值(0.076 ± 0.014) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率 96.45%;10% 白色陶瓷环处理 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度前 8 d 略下降,第 20 天达最低值(0.085 ± 0.016) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率 96.02%;14% 白色陶瓷环 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度前 8 d 略下降,第 24 天达最低值(0.097 ± 0.019) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率 95.45%。

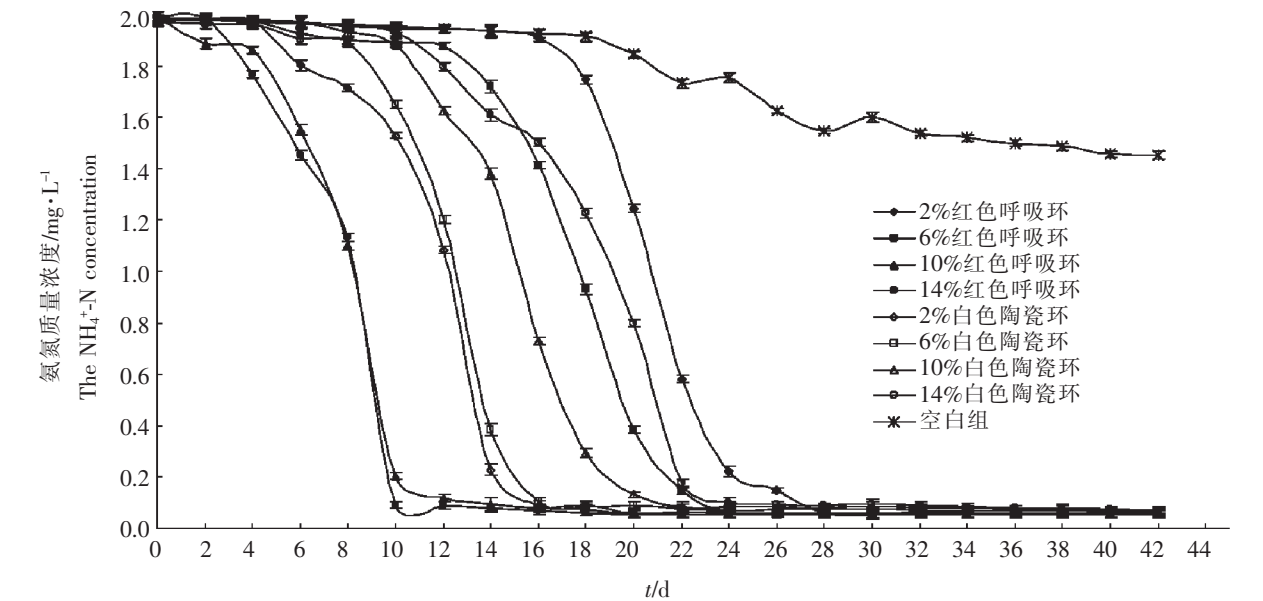


图 2 不同比例不同生物滤料处理养殖废水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度变化

Fig.2 The $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ concentration change of the waste water treated with bio-filting materials at different ratios

各处理组 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的浓度变化为:4% 红色呼吸环、10% 红色呼吸环处理分别在第 10,12 天下降至平台期;2% 白色陶瓷环及 6% 白色陶瓷环处理在第 16 天下降至平台期;6% 红色呼吸环、10% 白色陶瓷环及 14% 白色陶瓷环处理在第 24 天下降至平台期;2% 红色呼吸环处理在第 28 天下降至平台期。其中在第 16 天前,6% 红色呼吸环处理的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 降低速率较优于 14% 白色陶瓷环处理;第 16 天以后,则 14% 白色陶瓷环处理的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 降低速率较优于 6% 红色呼吸环处理。

表 1 不同比例滤料处理养殖废水时 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度预测模型方程参数值

Tab.1 Parameter values for $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ concentration estimation model for the waste water treated with bio-filting materials at different ratios

生物滤材类型和滤材水质比例		参数值				
Bio-filting materials and the ratio of filtering		Values				
material to waste water		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>R</i> ²
红色呼吸环 Red breathing silica loop	2%	5.733 1	0.000 1	0.380 6	-3.614 3	0.996 9
	6%	2.419 1	0.000 5	0.400 4	-0.285 6	0.997 9
	10%	1.986 8	0.000 7	0.839 7	0.053 2	0.988 1
	14%	1.981 8	0.000 8	0.824 4	0.034 4	0.985 1
白色陶瓷环 White ceramic ring	2%	1.992 5	0.000 3	0.646 5	0.015 7	0.986 1
	6%	2.020 3	0.000 1	0.725 4	0.047 4	0.995 7
	10%	2.132 0	0.000 4	0.493 5	-0.017 4	0.996 5
	14%	3.72 60	0.003 1	0.261 0	-1.568 9	0.994 6

2.2 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度变化拟合模型 不同滤料与水体质量比的红色呼吸环和白色陶瓷处理养殖废水时 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的质量浓度变化均符合方程 $y = a/(1 + be^{cx}) + d$ 拟合方程拟合度都很好 R^2 至少为 0.985 1。14% 和 10% 红色呼吸环 a 值分别为 1.981 9 和 1.986 8 2% 的白色陶瓷环 a 值为 1.992 5; 其余处理组的生物滤料 a 值皆大于 2.000 0(表 1)。

2.3 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的质量浓度变化 实验数据显示, 不同比例不同生物滤料 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度变化趋势均为先上升至峰值、然后下降(图 3)。 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度变化数据使用 DPS14.5 软件处理, P 值均小于 0.05, 差异显著。

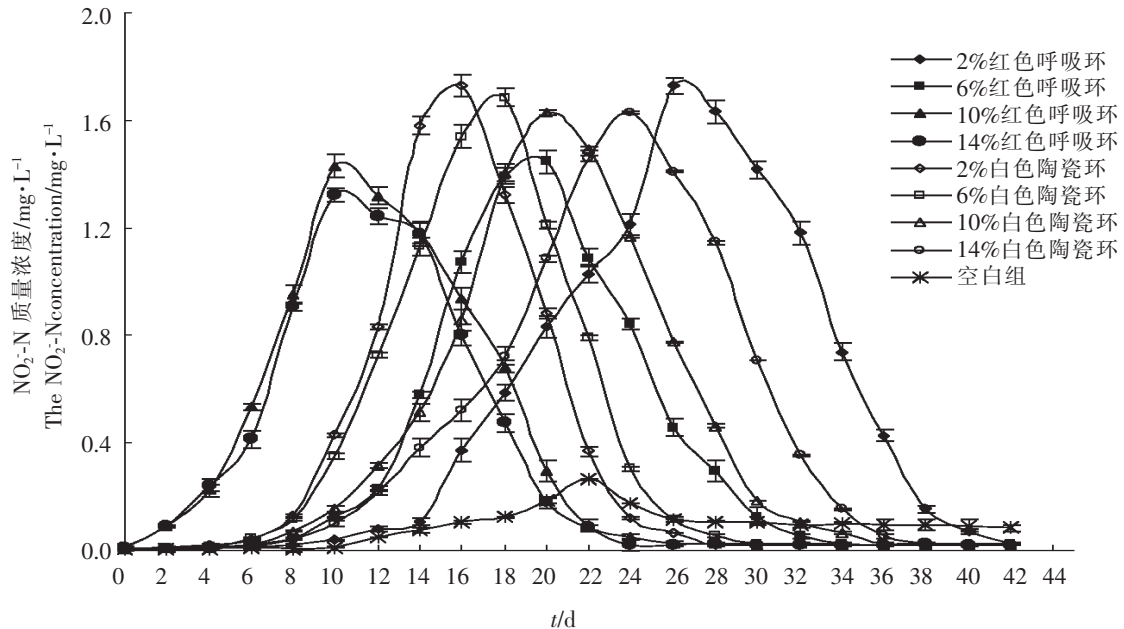


图 3 不同比例不同生物滤料 NO_2^- -质量浓度的变化

Fig.3 The NO_2^- -concentration change of the waste water treated with biofiltering materials at different ratios

由图 3 可见 空白对照组 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的质量浓度在前 10 d 基本无变化 在第 12 天开始上升 在第 22 天达峰值 $(0.264 \pm 0.002) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 随后缓慢降低 至第 26 天达最低值 $(0.117 \pm 0.010) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 随后基本无变化。14% 红色呼吸环处理前 2 d 略上升 第 4 天迅速上升 第 10 天达峰值 (1.722 ± 0.014) 后迅速下降 第 24 天达最低值 $(0.022 \pm 0.019) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 去除率 98.72%; 10% 红色呼吸环处理前 2 d 略上升 第 4 天迅速上升 第 10 天达峰值 $(1.631 \pm 0.014) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后迅速下降 第 26 天达最低值 $(0.024 \pm 0.009) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 去除率 98.52%; 6% 红色呼吸环处理前 6 d 略上升 第 8 天迅速上升 第 18 天达峰值 $(1.739 \pm 0.018) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后迅速下降 第 34 天达最低值 $(0.023 \pm 0.013) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 去除率 98.67%; 2% 红色呼吸环处理前 14 d 略上升 第 18 天稍快上升 第 26 天达峰值 $(1.729 \pm 0.009) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后迅速下降 第 42 天达最低值 $(0.026 \pm 0.014) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 去除率 98.49%。2% 白色陶瓷环处理前 6 d 略上升 第 10 天迅速上升 第 16 天达峰值 $(1.729 \pm 0.015) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后迅速下降 第 28 天达最低值 $(0.022 \pm 0.011) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 去除率 98.72%; 6% 白色陶瓷环前 8 d 略上升 第 10 天开始迅速上升 第 18 天达峰值 $(1.685 \pm 0.018) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后迅速下降 第 30 d 达最低值 $(0.025 \pm 0.021) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 去除率 98.51%; 10% 白色陶瓷环处理前 10 d 略上升 第 12 天迅速上升 第 20 天达峰值 $(1.628 \pm 0.014) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后迅速下降 第 36 天达最低值 $(0.024 \pm 0.012) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 去除率 98.52%; 14% 白色陶瓷环处理前 10 d 略上升 第 12 天稍快上升 第 24 天达峰值 $(1.628 \pm 0.019) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后迅速下降 第 38 天达最低值 $(0.026 \pm 0.014) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 去除率 98.40%。

各处理组 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度变化为: 14% 红色呼吸环及 10% 红色呼吸环处理在实验第 24 天达最低值平台期; 2% 白色陶瓷环处理在第 28 天达平台期; 6% 白色陶瓷环处理在第 30 天达平台期; 6% 红色呼吸环处理在第 34 天达平台期; 10% 白色陶瓷环处理在第 36 天达平台期; 14% 白色陶瓷环处理在第 38 天达

平台期; 2% 红色呼吸环处理在第 42 天达平台期。

2.4 NO₂⁻-N 质量浓度变化拟合模型 不同比例不同生物滤料处理养殖废水时 NO₂⁻-N 质量浓度的变化均符合方程 $y = x^a e^{(b/x+cx)} + d$ 。所有拟合方程拟合度良好 R^2 至少为 0.957 4。14% 红色呼吸环及 10% 红色呼吸环处理拟合方程的 4 个参数值都十分接近; 14% 红色呼吸环、10% 红色呼吸环及 2% 白色陶瓷环处理拟合方程的参数 d 数值十分相近, 分别为 0.047 2、0.041 7 和 0.042 6(表 2)。

表 2 不同比例不同滤料处理养殖废水时 NO₂⁻-N 浓度预测模型方程参数值
Tab.2 Parameter values of NO₂⁻-N concentration estimation model for the waste water treated with biofiltering materials at different ratios

生物滤材类型和滤材水质比例		参数值				
Types of bi-filtering materials and the proportion of		Values				
filtering material to water		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>R</i> ²
红色呼吸环 Red breathing silica loop	2%	4.641 6	-132.053 9	-0.382 7	0.015 4	0.996 8
	6%	10.456 7	-193.396 0	-1.064 3	0.058 1	0.969 9
	10%	5.011 3	-41.733 6	-0.715 6	0.041 7	0.975 1
	14%	4.992 0	-39.192 0	-0.730 3	0.047 2	0.957 4
白色陶瓷环 White ceramic ring	2%	8.854 2	-126.582 0	-1.007 8	0.042 6	0.991 0
	6%	6.616 0	-106.385 4	-0.709 5	0.043 5	0.986 5
	10%	7.873 1	-162.692 9	-0.754 1	0.057 4	0.984 3
	14%	-0.193 2	-31.208 6	0.101 7	0.004 1	0.998 5

3 讨 论

人工生物滤料一般采用表面积大、多孔、生物相容性好、惰性材料、耐酸耐碱和不易被微生物分解的材料进行加工^[7]。具有较大比表面积的生物滤料更有利于微生物附着及提高污水处理效果,因而,比表面积一般被用作评价生物滤料功能优越性的基本参数之一^[13]。Hirai 等关于阶梯环和空心球的研究发现阶梯环的氨氮去除效果优于空心球^[9]; Moore 对尺寸范围分别为 1.5~3.5 和 2.5~4.5 mm 的泡沫黏土滤料的处理效果进行了研究,发现粒径为 1.5~3.5 mm 的泡沫黏土滤料处理氨氮的效果较优^[14];赵倩发现珊瑚石及火山岩硝化速率大于生物滤球^[15],其可能是由不同生物滤料的比表面积差异造成的。笔者采用具有较大比表面积的红色呼吸环及白色陶瓷环作为研究材料,且红色呼吸环及白色陶瓷环洗净后均可重复利用,使用成本也低于同等质量的天然生物滤料。本研究结果表明,不同比例、不同生物滤料 NH₄⁺-N 质量浓度总体变化趋势一致,即随着时间的推移而逐渐降低,与宋协法等^[16]关于多种生物滤料的研究结果一致,符合生物滤料过滤水体时将 NH₄⁺-N 转化为 NO₂⁻-N 时微生物周期性生长的普遍特征^[17]。14% 红色呼吸环、10% 红色呼吸环及 2% 白色陶瓷环处理的 NH₄⁺-N 去除效果优于其他比例红色呼吸环或白色陶瓷环的处理,去除率分别为 97.49%、97.40% 和 97.23%,高于张涛研究中的 NH₄⁺-N 的最高去除率 96%^[6]。14% 红色呼吸环处理第 20 天降到最低值 0.054 mg·L⁻¹,10% 红色呼吸环处理第 22 天降到最低值 0.056 mg·L⁻¹,2% 白色陶瓷环处理虽然也是第 20 天降到最低值 0.059 mg·L⁻¹,但是其下降速度远低于 14% 和 10% 红色呼吸环的处理。这与吴凡等关于聚苯乙烯泡沫粒子新型悬浮滤料的研究中 NH₄⁺-N 最低质量浓度保持在 1 mg·L⁻¹ 以下的结果较为一致^[11],而与王威的 NH₄⁺-N 最低质量浓度在 0.30 mg·L⁻¹ 左右的结果有所差异^[18],其原因可能是较大比表面积的生物滤料有利于微生物附着和提高污水处理效果。

不同比例不同生物滤料试验期间 NO₂⁻-N 质量浓度变化均基本呈现出先上升至一定峰值后下降的趋势,该变化特点与山形阳一关于滤膜成熟的研究结果相符^[19]。14% 红色呼吸环、10% 红色呼吸环、2% 白色陶瓷环处理时 NO₂⁻-N 质量浓度从开始显著升高至积累最高浓度都只需 6 d。参照宋协法关于 NO₂⁻-N

积累时间的计算^[16]可知 10% 红色呼吸环及 2% 白色陶瓷环 NO_2^- -N 积累时间为 10 d, 而 14% 红色呼吸环积累时间为 8 d。该结果与宋协法得到的悬浮球形生物滤料 NO_2^- -N 积累时间 13 ~ 15 d 的结果有所不同^[16], 高 NH_4^+ -N 负荷促进 NO_2^- -N 积累是可能的原因之一^[20-22]。

在海水处理时当 NO_2^- -N 质量浓度快速下降时即可认为生物滤池启动成功^[23]。笔者以生物滤料将水体 NO_2^- -N 质量浓度降至 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右作为滤池启动成功的标准^[24], 14% 红色呼吸环处理第 24 天达最低值 $0.022 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 10% 红色呼吸环处理第 26 天达最低值 $0.024 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 2% 白色陶瓷环处理第 28 天达最低值 $0.022 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 即本实验各处理组的 NO_2^- -N 质量浓度达最低值所需时间皆快于宋协法的 33 d^[16]、赵倩的 32 d^[15] 和王威的 34 d^[18], 这种差异形成的原因可能是高 NH_4^+ -N 去除速率可提高 NO_2^- -N 去除率所致^[25]。

生物滤料在处理养殖废水时 NH_4^+ -N, NO_2^- -N 质量浓度变化分别符合 $y = a / (1 + be^{cx}) + d$ 和 $y = x^a e^{(b/x + cx)} + d$ 模型公式。不同生物滤料、不同用量的模型公式参数值不同, 可以通过参数值比较对污水处理效果进行间接比较。本实验中各处理组 NH_4^+ -N 变化的模型参数 a 值可表示其处理效果, 即由实验结果可知在实验过程中 NH_4^+ -N 处理效果越好的处理组模型方程参数 a 值约接近于 1.980 0; 各处理组 NO_2^- -N 变化过程中, 其模型的参数 d 值可表示其 NO_2^- -N 处理程度, 即由实验结果可知在实验过程中 NO_2^- -N 处理程度越好的处理组模型方程参数 d 值越接近于 0.050 0。故可以通过模型公式来推测在一定的处理时间范围内无机氮盐的浓度, 从而为循环水养殖生产提供一定的指导。

笔者以 2 种不同材质和形状的生物滤料为研究对象进行生物膜培养, 并研究了不同水体与滤料质量比例下 2 种滤料生物滤器的净水效果, 在此基础上优化了生物滤料的配比方法, 确定了生物净水系统运行的最佳参数, 得出的主要结论如下: (1) 不同生物滤料、不同用量的 NH_4^+ -N 质量浓度均随处理时间延长而逐渐下降, NO_2^- -N 质量浓度先上升至峰值然后下降。与宋协法^[16] 关于多种生物滤料的研究结果一致, 符合生物滤料过滤水体时将 NH_4^+ -N 转化为 NO_2^- -N 时微生物周期性生长的普遍特征^[17]。(2) 建立数学模型, 可以根据处理时间推测出该时间范围内的水中无机氮盐的浓度, NH_4^+ -N 质量浓度变化符合 $y = a / (1 + be^{cx}) + d$; NO_2^- -N 质量浓度变化符合 $y = x^a e^{(b/x + cx)} + d$ 模型公式。

参考文献:

- [1] 曲克明, 杜守恩. 海水工厂化高效养殖体系构建工程技术 [M]. 北京: 海洋出版社, 2010.
- [2] GL Moullac, P Haffner. Environmental factors affecting immune responses in Crustacea [J]. Aquaculture, 2000, 191(1): 121-131.
- [3] 王森. 滤料对曝气生物滤池处理海水养殖废水的影响研究 [D]. 青岛: 青岛理工大学, 2007.
- [4] 黄婧, 吴若菁, 贾晗, 等. 生物法处理养殖污水中氨氮的研究进展 [J]. 福建畜牧兽医, 2009, 31(02): 15-18.
- [5] 宋协法, 曹涵, 彭磊. 一种新型滤料在循环养殖水处理中的应用 [J]. 环境工程学报, 2007, 1(12): 27-31.
- [6] 张涛. 工厂化循环水养殖中生物滤料的选择和反硝化细菌的应用 [D]. 舟山: 浙江海洋学院, 2013.
- [7] 郑伟, 周林成, 徐艳艳, 等. 高性能载体材料的设计与制备及其固定化微生物处理污水研究进展 [C] // 第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集(第 5 分册). 功能材料(增刊) 2010.
- [8] Bower C E, Turner D T. Effects of seven chemotherapeutic agents on nitrification in closed seawater culture systems [J]. Aquaculture, 1982, 29(3/4): 331-345.
- [9] Hirai M, Kamamoto M, Yanii M. Comparison of the biological NH_3 removal characteristics among four inorganic packing materials [J]. J Biosci Bioeng, 2001, 91(4): 428-430.
- [10] 何洁, 刘长发, 张红霞. 3 种载体上生物膜的硝化性能 [J]. 中国水产科学, 2003(01): 65-68.
- [11] 吴凡, 鲍越鼎, 刘晃, 等. 一种新型悬浮滤料在循环水养殖系统中的生物过滤效果 [J]. 水产科技情报, 2008(6): 293-296.
- [12] 王际英, 乔洪金, 李宝山, 等. 活化炉渣作为生物滤料在循环式海水工厂化养殖中的应用 [J]. 渔业现代化, 2014(3): 1-4.
- [13] 宋奔奔, 刘鹰. 海水封闭循环水养殖系统中生物滤器填料的选择与应用 [J]. 农业技术与装备, 2008(12): 4-6.
- [14] Moore R, Quarmby J, Stephenson T. The effects of media size on the performance of biological aerated filters [J]. Water Re-

- search, 2001, 35(10): 2514–2522.
- [15] 赵倩, 曲克明, 崔正国, 等. 碳氮比对滤料除氨氮能力的影响试验研究[J]. 海洋环境科学, 2013(2): 243–248.
- [16] 宋协法, 柳瑶, 黄志涛. 不同滤料及挂膜方式对养殖污水处理效果的研究[J]. 环境工程学报, 2010(8): 1687–1691.
- [17] 刘雨. 生物膜法污水处理技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000.
- [18] 王威, 曲克明, 王海增, 等. 水力负荷对3种滤料生物挂膜和溶解无机氮去除效果的初步研究[J]. 安全与环境学报, 2012(1): 66–71.
- [19] 山形阳一, 梅志平. 循环过滤设备的维护和管理[J]. 水产科技情报, 1991, 18(2): 58–60.
- [20] 邱立平, 冯军, 张立昕. 水力停留时间对曝气生物滤池处理效能及运行特性的影响[J]. 环境污染与防治, 2004, 26(6): 433–436.
- [21] Mavinci DS. Maintaining nitrite buildup in a system acclimated to free ammonia[J]. Water Research. 1989, 23(11): 1383.
- [22] Abelin U, Seyfried C. Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater-nitrogen removal via nitrite[J]. Water Science & Technology, 1992, 26(5/6): 1007–1015.
- [23] 蔡云龙, 臧维玲, 姚庆祯, 等. 四种滤料去除氨氮的效果[J]. 上海水产大学学报, 2005, 14(02): 138–142.
- [24] Beamishf WH, Thomase. Effects of dietary protein and lipid on nitrogen losses in rainbow trout *Salmo gairdneri* [J]. Aquaculture, 1984, 41(4): 287–315.
- [25] 梅翔, 高廷耀. 水源水生物处理工艺中亚硝酸盐氮的去除[J]. 环境科学与技术, 2000, 8(03): 3–7.

Effect of Breathing Loops and Ceramic Rings at Different Ratios on the Removal of $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ in the Wastewater from the Aquaculture

MENG Fantong, ZHENG Xing, CUI Yunliang, WANG Aimin, GU Zhifeng

(Key Laboratory of Tropical Biological Resources of Ministry of Education, Key Laboratory of Tropical Hydrobiological Technology of Hainan Province/ the Ocean College, Hainan University, Haikou, Hainan 570228, China)

Abstract: Red breathing silica loops and white ceramic rings were placed in the aerated biofilter to observe their removal of $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ and $\text{NO}_2^- \text{-N}$ from the wastewater in the aquaculture of *Portunus trituberculatus* by using the biofilm formation method. Mathematical models were set up for the changes of $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ and $\text{NO}_2^- \text{-N}$ concentration in the wastewater. The results showed that the $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ concentration descended gradually with time in both the breathing silica loops and the white ceramic rings at different ratio while the $\text{NO}_2^- \text{-N}$ concentration rose to the peak and then decreased. The red breathing silica loops at the ratio 14% and 10% had the highest removal rate of $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ and $\text{NO}_2^- \text{-N}$. They reduced the $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ concentration of the wastewater to $0.056 \pm 0.014 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with a removal rate of 97.37% at days 21–23 after treatment; the $\text{NO}_2^- \text{-N}$ concentration rose to the peak ($1.722 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \pm 0.014 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) at day 10 after treatment and decreased to the lowest ($0.024 \pm 0.009 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) at days 24–26. The concentration of $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ (y) in the wastewater fits the model of $y = a/(1 + be^{cx}) + d$ and that of $\text{NO}_2^- \text{-N}$ (y) fits the model $y = x^a e^{(b/x + cx)} + d$ for the biofiltering materials at different ratios.

Keywords: bio-filtering materials; ratio; aerated biofilter; $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ removal; fit equation model