

文章编号 : 1004 - 7271(2006)03 - 0359 - 06

· 研究简报 ·

罗氏沼虾育苗废水处理方法与工艺

马海娟¹, 臧维玲², 李光明¹

(1. 上海同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092 ;

2. 上海水产大学生命科学与技术学院, 上海 200090)

摘 要 运用物理、化学及生物法对罗氏沼虾育苗废水进行处理。结果表明 : 育苗废水经物理法(沉淀、过滤) 处理后, 水质状况得到改善。浑浊度平均下降 68.1% , NH₃-N、CODMn 平均下降 24.2% 与 14.4% ; 细菌总数、弧菌数下降 68.6% 和 75.4%。24 h 后二氧化氯 3.0 mg/L 为最佳消毒浓度, 24 h 后溴氯海因 3.0 mg/L 为最佳消毒浓度, 48 h 后百杀迪 1.5 mg/L 为最佳消毒浓度。废水经臭氧消毒 14h 后对细菌的杀灭率达到 92.7% , 对弧菌的杀灭率在 5 h 的时候便达到了 100% , 氧化还原电位提高了约 18.6%。消毒剂净化废水的能力依次为臭氧 > 百杀迪 > 溴氯海因 > 二氧化氯。到一定时间当生物膜成熟后, 生物过滤器对水质净化有良好的效果, 系统可较好保持 NH₃-N 低值, 而保持 NO₂⁻-N 低值不易。

关键词 : 育苗废水 ; 处理 ; 消毒剂 ; 臭氧

中图分类号 S 912 文献标识码 : A

Treatment of wastewater in breeding larva pond at estuary area

MA Hai-juan¹, ZANG Wei-ling², LI Guang-ming¹

(1. College of Environment Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China ;

2. College of Aqua-life Science & Technology, Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China)

Abstract Physical, chemical and biological methods were used to treat the breeding (*Macrobrachium rosenbergii*) wastewater. The result showed : NTU average decreased 68.1% ; NH₃-N, CODMn reduced 24.2% and 14.4% averagely. Total number of bacteria and vibrio decreased 68.6% and 75.4%. ClO₂ with 3.0 mg/L, C₅H₆BrClN₂O₂ with 3.0 mg/L was the best germicidal concentrations after 24 h and Bacid with 1.5 mg/L was the best after 48 h. After working 14 h, the quality of wastewater treated by ozone got the best effect. The germicidal rate of bacteria reached 92.7% and of vibrio 100% after 5 h. The level of ability of different disinfectants purifying wastewater was ozone > Bacid > C₅H₆BrClN₂O₂ > ClO₂. When the biological membrane matured, the biological filter had a good effect on treating wastewater. The system could keep NH₃-N low but it was not easy to keep NO₂⁻-N low.

Key words : breeding wastewater ; treatment ; disinfectant ; ozone

水产养殖有关废水处理技术已有许多研究^[1, 2], 主要采用物理法(沉淀、过滤、泡沫分离、吸附等)、化学法(臭氧、紫外线、氧化剂、离子交换等)、生物法(生物膜法等) 以及生态法和微生物制剂法等。育苗生产为水产业的重要环节, 用水量、水质要求高, 如何处理育苗废水以便再利用是当务之急。本试验

收稿日期 : 2005-09-30

基金项目 : 上海市科技兴农重点攻关项目(农科攻字 2001 第 5 - 5 号)

作者简介 : 马海娟 (1980 -), 女, 安徽安庆人, 博士研究生, 专业方向为环境化学与化工, E-mail : hjma8093@126.com

探讨了物理法、化学法及生物膜法对育苗废水的净化作用,探讨了新型消毒剂及其合适使用浓度、时间,据试验结果提出罗氏沼虾育苗废水的处理技术及工艺,为养殖废水的处理提供新的思路和方法。

1 材料与方法

1.1 试验用废水

采用河口水(S=15.1)培育罗氏沼虾(*Macrobrachium rosenbergii*)苗种,将罗氏沼虾育苗使用7~9d的排放废水作为试验用水。

1.2 试验容器

本试验用锥形瓶(250 mL、5 000 mL)、烧杯(1 000 mL)、塑料桶、玻璃缸作为试验容器,玻璃缸规格为0.48 m×0.29 m×0.60 m,卤虫孵化池上部为1.5 m×1.5 m×1.1 m的长方体,下部为0.4 m高的圆锥体。

1.3 废水处理方法与技术

1.3.1 暗沉淀效果测定

试验用塑料桶做盛水容器(20 L),分为两组,一组河口水,一组育苗废水,各组有一桶用黑色薄膜遮盖,沉淀48 h。试验设有平行组(下同)。

1.3.2 过滤效果测定

将育苗废水通过3层300目筛绢网过滤进入遮盖有黑色薄膜的卤虫孵化池,继之经48 h自由沉淀作用和颗粒絮凝沉淀作用。再经过滤装置,过滤装置为自制简易型(20 kg沸石)^[3],由潜水泵将废水从池中以1.08 t/h流量导入过滤装置,再由滤器底流回池中。此过程为初处理,以下各种处理均在此步处理基础上进行。

1.3.3 消毒剂处理废水效果测定

试验对各种消毒剂(二氧化氯、溴氯海因、百杀迪)处理废水的效果进行测定。部分消毒剂处理废水效果参照王永涛^[1]等的试验结果,以期筛选出处理废水的最佳消毒剂和最佳浓度。据其使用说明书及相关报道^[4,5],每个消毒剂均设3种浓度组(0.3 mg/L、1.5 mg/L、3.0 mg/L)进行消毒效果试验。对照组为初处理废水。

1.3.4 臭氧处理废水效果测定

试验所用臭氧仪(北京富水科技开发公司产品),产臭氧量为5~7 g/h,流量为2.2 t/h。处理废水贮于卤虫池,水量约2 t。将臭氧仪与池水组成循环系统,循环处理初处理废水约15次。

1.3.5 生物滤器处理废水效果测定

试验所用生物滤器为自制简易浸没式生物滤器(见图1)。经3层滤床过滤后,由底部箱底流回池中形成过滤水循环,试验池水约需31.1 h~35.6 h可过滤一遍,即每日池水循环量约达68%~77%,滤器生物膜经预培养熟化。

1.4 水化学指标和微生物指标测定方法

水化学指标测定^[6,7]方法:pH值为pHB-4型酸度计;浑浊度(NTU):SZD-1型散光浊度仪;氧化还原电位(ORP):PHS-3C型精密pH计;总氨氮(NH₃-N):萘氏比色法;亚硝基氮(NO₂⁻-N):重氮-

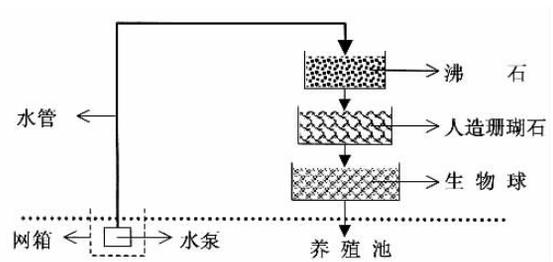


图1 生物滤器循环装置简图

Fig.1 Circulation system of biological filter

(1)王永涛,何伟,梅肖乐,等.虾类育苗废水处理再利用.2002.

偶氮比色法,化学需氧量(COD_{Mn})、碱性高锰酸钾法、分子氨-氮(NH₃-N_m)含量由总氨氮(NH₃-N_t)含量通过下式计算而得:

$$C_{\text{NH}_3-\text{N}_m} = C_{\text{NH}_3} - N_1 \times f_{\text{NH}_3-\text{N}_m}$$

$$f_{\text{NH}_3-\text{N}_m} = 1 / [1 + 10^{(\text{pK}_a - \text{pH} + \text{pYH}^+)}]$$

细菌和弧菌数均采用平板计数法测定,培养基分别为营养琼脂培养基和 TCBS 琼脂培养基^[8]。

2 结果与讨论

2.1 物理法处理育苗废水效果

2.1.1 暗沉淀与非暗沉淀效果的比较

河口水、罗氏沼虾育苗废水沉淀效果列于表 1。从表 1 中可以看出,两者经暗沉淀和非暗沉淀的不同方式处理后,水化学指标发生不同的变化。其中在暗沉淀的情况下,河口水浑浊度从 31.2NTU 下降到 8.4NTU,育苗废水浑浊度从 1.8NTU 下降到 0.7NTU。这是因为河口水含有大量泥沙,自由沉降占首要地位,沉降速度较快,48h 去除率达到 73.1%。育苗废水含有大量甲壳、粪便、残饵、细菌、弧菌及原生动物等,有机物含量高,絮凝沉降作用为主,沉降速度较慢,48h 去除率达 61.1%。沉淀时水中所含有机质亦随之沉降,吸附作用使 NH₃-N_t 也有所降低。但 36h 后,因大量悬浮物絮凝下沉,藻类生长受到抑制并下沉,细菌对残留有机质的分解导致 NH₃-N_t 略有升高。经 48 h,河口水 COD_{Mn} 下降 0.9%,育苗废水 COD_{Mn} 下降 6.1%。在非暗沉淀情况下,由于单细胞藻类的活动,影响沉淀效果。因此,若处理废水用于规模化生产,可将废水进行 36~48 h 的暗沉淀较为有利。

表 1 河口水、育苗废水暗沉淀和非暗沉淀效果

Tab.1 The effect of exposed and unexposed sediment on waste water from cultural pond and origin estuary

水样沉淀条件	处理时间(h)	pH	浑浊度(NTU)	NH ₃ -N _t (mg/L)	NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	COD _{Mn} (mg/L)
河口水	0	8.43	31.2	0.47	0.03	8.77
河口水暗沉淀	6	8.30	15.7	0.34	0.04	9.27
	24	8.29	12.1	0.32	0.04	8.87
	36	8.29	8.9	0.17	0.03	8.77
	48	8.27	8.4	0.25	0.03	8.69
	6	8.31	20.1	0.21	0.03	9.47
河口水非暗沉淀	24	8.31	14.1	0.25	0.03	9.16
	36	8.30	9.2	0.15	0.03	9.03
	48	8.29	8.6	0.23	0.04	8.97
	0	7.78	1.8	1.29	0.84	10.26
废水暗沉淀	6	7.77	1.1	1.33	0.84	11.36
	24	7.67	0.3	0.92	0.88	11.16
	36	7.74	0.3	0.93	0.81	10.13
	48	7.69	0.7	0.99	0.91	9.63
	6	7.82	1.2	0.83	0.81	10.77
废水非暗沉淀	24	7.79	0.6	0.74	0.86	10.96
	36	7.8	0.4	0.94	0.92	10.14
	48	7.76	0.8	0.95	0.93	9.72

2.1.2 过滤与暗沉淀处理育苗废水效果

由于本实验所用育苗废水是多批次的,选取其中两个批次废水处理后的水化学指标和微生物指标测定结果作为代表列于表 2。

表2 暗沉淀、过滤处理育苗废水的效果

Tab.2 The effect of the unexposed sediment and filtration for purifying the waste water

批次	工序	pH	浊度 (NTU)	氧化还原 电位(mv)	NH ₃ -Nt (mg/L)	NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	COD _{Mn} (mg/L)	细菌 (cfu/mL)	弧菌 (cfu/mL)
1	网袋滤前	7.96	1.8	379	1.03	0.43	9.60	170 000	67
	网袋滤后	7.93	1.4	378	0.91	0.43	8.58	93 000	3
	沉淀 24h	7.76	1.3	404	0.85	0.49	8.04	22 400	71
	沉淀 48h	7.70	1.2	398	0.95	0.57	7.86	14 000	30
	过滤 24h	8.19	0.7	389	0.76	0.59	8.70	19 600	29
2	网袋滤前	7.85	2.4	381	0.63	0.69	8.77	33 000	470
	网袋滤后	7.84	2.2	385	0.54	0.68	8.40	45 000	292
	沉淀 24h	7.77	1.4	397	0.53	0.80	8.71	31 500	122
	沉淀 48h	7.70	0.8	373	0.60	0.91	8.59	15 400	30
	过滤 24h	7.95	0.6	358	0.49	0.96	8.93	10 800	63

从表2中可以看出,废水经过3层300目网袋的初过滤、暗沉淀48h后浊度下降率达33.3%和66.7%。显然因水中胶粒等经过滤与对悬浮物的吸附、沉降作用所致,吸附作用同时也导致细菌和弧菌吸附下沉,故不仅水中COD_{Mn}分别下降了10.6%与18.1%,细菌数下降了45.3%、91.8%,弧菌数下降了95.5%、55.2%。可见,初过滤与暗沉淀处理废水简便有效。当再经过24h简易循环过滤装置后,NH₃-Nt则有明显的降低,两个批次平均降低24.2%。这是由于沸石有吸附、离子交换等特性,其对NH₄⁺的吸附能力达1.60 mmol/g^[9]。

2.2 消毒剂处理育苗废水效果

2.2.1 二氧化氯、百杀迪、溴氯海因处理育苗废水效果

表3为初处理育苗废水经百杀迪处理后的水化和微生物指标。表3表明该消毒剂对育苗废水中细菌和弧菌有明显杀灭效果,杀菌能力随浓度增加而增强,如3.0 mg/L对细菌的最佳杀菌率为0.3 mg/L的1.7倍。三种浓度(0.3 mg/L、1.5 mg/L、3.0 mg/L)对细菌的最高杀菌率分别为57.54%、96.31%、96.34%,对弧菌的最高杀灭率为89.47%、100%、100%,除0.3 mg/L最佳杀菌时间为48h,其余两种浓度的最佳杀菌时间为6h,可见当浓度较低时需延长杀菌时间,方能取得较好的杀菌效果。因此在生产中如时间紧迫,可采用较高浓度以缩短消毒时间。若时间较充裕,则可采用较低浓度,有利降低成本。百杀迪经72 h处理废水后COD_{Mn}下降率分别为13%、11%、9%,NH₃-Nt下降率分别为71.8%、69.2%、61.5%。王永涛等^[1]在与本试验相同条件下,发现溴氯海因与二氧化氯对细菌和弧菌均有一定杀菌能力,对COD_{Mn}与NH₃-Nt也均有一定去除能力,其试验结果与本试验相似,特别是对细菌和弧菌的杀灭能力基本相近。但水化指标下降幅度要小于百杀迪的处理效果。如王永涛在其试验中得到的溴氯海因三种浓度试液中,COD_{Mn}下降率分别为20.4%、25.9%、28.9%,NH₃-N下降率分别为19.4%、24.3%、28.2%。将三种消毒剂对于细菌的最高杀灭率作一比较见图2,而三种消毒剂对氨氮的去除率见于图3。从图中可以看出,就细菌杀灭率而言,在低浓度时,溴氯海因的效果是优于百杀迪,而百杀迪又优于二氧化氯的,但在高浓度时百杀迪的效果是优于溴氯海因又优于二氧化氯的。而且在三种不同浓度下,三种消毒剂对于氨氮的去除能力也有较大差异。其中百杀迪的去氨效果明显要优于其它两种消毒剂。这可能是因百杀迪的主要成分除了含高效消毒成分二溴海因之外,尚添加了增效剂使得其在水中溶解度增大,因而有效利用率增高所致,而溴氯海因或二氧化氯由于为固体消毒剂,在水中溶解度有限,故相对利用率也较低,以致影响杀菌去氨效果。刑华^[3]等也认为二溴海因配方中的辅料有明显的促溶及增效作用。

表 3 百杀迪对育苗废水的净化效果

Tab.3 The effect of Bacid purifying waste water

浓度 mg/L	时间 (h)	pH	NH ₃ -Nt (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	COD _{Mn} (mg/L)	细菌		弧菌	
						cfu/mL	杀菌率/%	cfu/mL	杀菌率/%
0.0	0	7.97	0.39	1.16	8.94	28 850		38	
	6	7.95	0.34	1.21	8.32	16 050		26	
	24	7.83	0.31	1.20	8.57	32 500		20	
	48	7.81	0.26	1.18	8.14	37 500		0	
	72	7.82	0.24	1.17	8.23	34 000		98	
0.3	6	7.97	0.18	1.21	8.20	17 350	39.9	4	89.5
	24	7.86	0.21	1.12	8.02	21 700	24.8	58	40.8
	48	7.84	0.14	1.22	7.92	12 250	57.5	70	18.4
	72	7.87	0.11	1.27	7.74	29 000		111	
1.5	6	7.98	0.20	1.16	7.83	1 065	96.3	3	92.1
	24	7.79	0.23	1.12	8.29	6 500	77.5	12	68.4
	48	7.76	0.16	1.12	8.17	8 600	70.2	0	100.0
	72	7.74	0.12	1.16	7.95	16 500		76	
3.0	6	7.98	0.34	1.20	7.80	1 055	96.3	2	94.7
	24	7.76	0.32	1.15	8.48	1 490	94.8	4	89.5
	48	7.78	0.23	1.14	8.26	9 100	68.5	0	100.0
	72	7.75	0.15	1.14	8.14	11 200		131	

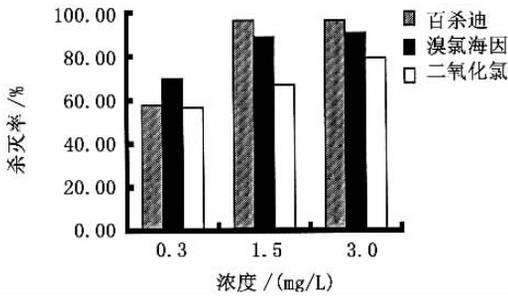


图 2 不同浓度三种消毒剂对细菌杀灭率
Fig.2 The germicidal rate of three kinds of disinfectants with different concentrations

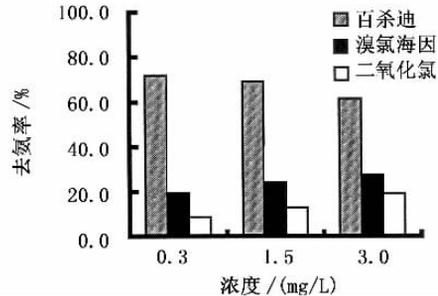


图 3 不同浓度消毒剂对氨氮去除率比较
Fig.3 The removal rate of bacteria after treatment by disinfectant for waste water

2.2.2 臭氧处理育苗废水效果

表 4 为初处理育苗废水再经臭氧按不同时间段处理后水化学指标和微生物指标测定结果。弧菌杀灭率在 5 h 达 100%。臭氧被人们视作最强的杀菌消毒剂之一^[10-12],杀菌能力较其余消毒剂更强、更快。同时利用其氧化能力,使有机物降解,有毒物质分解,微生物得到控制。试验结果充分显示臭氧这一特点。如 14 h 后,使育苗废水 NH₃-Nt 从 0.75 mg/L 降到 0.60 mg/L,去除率为 20.0%;COD_{Mn}从 10.28 mg/L 降到 8.47 mg/L,其去除率为 17.6%。谭洪新等^[10]认为臭氧能够改善水质,对预防水生动物疾病有较好的效果。在闭路循环的养殖水体中,运行中的主要问题是有毒废物积累,特别是氨和亚硝酸盐。而臭氧能有明显降低效果。表 4 表明,臭氧还能提高水的氧化还原电位,至 14 h 时提高了约 18.6%。可见,在本试验条件下,臭氧机运转 14h 为合适的消毒时间。但臭氧不稳定,在水中的分解速度很快,因此其药效相对不持久^[13],经 14 h 消毒的水再曝气 2 h,已检测不出残余臭氧,即可用于试验。

表4 臭氧对育苗废水的净化效果

Tab.4 The effect of ozone purifying waste water

时间/h	pH	氧化还原 电位(mv)	NH ₃ -N mg/L	NO ₂ ⁻ -N mg/L	COD _{Mn} mg/L	细菌		弧菌	
						cfu/mL	杀菌率/%	cfu/mL	杀菌率/%
0	7.72	350	0.75	1.09	10.28	115 000		336	
1	7.74	356	0.70	1.12	9.72	105 000	8.7	264	21.4
2	7.75	370	0.76	1.02	9.36	67 000	41.7	113	66.4
3	7.77	384	0.79	1.13	9.06	54 000	53.0	54	83.9
5	7.77	392	0.68	1.19	9.13	30 400	73.6	0	100
10	7.81	404	0.63	1.22	8.89	14 300	87.6	0	100
14	7.83	415	0.60	1.20	8.47	6 400	94.3	0	100

2.3 生物法(生物滤器)处理育苗废水的效果

将生物滤器对育苗废水净化效果的水化学指标列为表5。由表5知,当滤膜成熟后,对NH₃-N具良好的转化作用,与作者此前试验结果相类似^[14],这是由于此时亚硝化细菌已经培养成熟,可以将氨或铵盐转化为亚硝酸盐,废水生物处理除氨氮是一种经济、有效的方法^[15],其中发生的是硝化-反硝化过程。由于废水本身所含的有机物有可能被利用作为反硝化过程的碳源,可以减少或不用外加碳源,除碳和除氨同时进行,废水得到净化,并节省了处理费用,可谓一举两得。在发生硝化与反硝化作用的同时,系统可较好保持NH₃-N低值,而保持NO₂⁻-N低值不易,本试验结果反应了这一点,NH₃-N值由2.26 mg/L降到0.41 mg/L,该结论也与孙国铭^[16]等所作的报道相一致。但固着生物膜的滤料在生物膜形成之前主要起物理过滤作用,随着生物膜的生长逐步转为生物过滤作用,并且过滤的有机颗粒粒径越来越小,由此造成的阻塞也是相当严重的^[2],因此要及时清洗生物滤器。

表5 生物滤器对育苗废水的净化效果

Tab.5 The effect of biological filter purifying waste water

日期(月.日)	温度(t °C)	pH	NH ₃ -N(mg/L)	NO ₂ ⁻ -N(mg/L)
5.6	25.0	8.17	2.26	0.98
5.7	26.4	7.96	1.10	0.87
5.8	25.6	7.87	1.04	0.99
5.9	26.0	7.93	0.74	1.16
5.10	26.0	7.76	0.41	1.37

参考文献:

- [1] 战秀文,隋吉学.2001年中国海洋环境质量状况[J].海洋环境科学,2002,21(2):47-49.
- [2] 刘利平,王武.水产养殖中水处理技术的现状与展望[J].水产科学,2002,21(3):35-37.
- [3] 蔡云龙,臧维玲,姚庆桢.四种滤料去除氨氮的效果[J].上海水产大学学报,2005,14(2):138-142.
- [4] 邢华.二溴海因,溴氯海因在水产病害防治上的应用试验[J].中国水产,2000(11):82-83.
- [5] 邢华.溴氯海因,二溴海因对嗜水气单胞菌、柱状曲棒杆菌抑菌试验[J].中国水产,2001(8):81.
- [6] 臧维玲.养鱼水质分析[M].北京:中国农业出版社,1991:36-44,51-85.
- [7] 国家质量技术监督局.海洋检测规范-海水分析[M].北京:中国农业出版社,1998:142-143,150-162.
- [8] 史加祿,徐亚同,张圣章.环境微生物[M].上海:华东师范大学出版社,1993:95.
- [9] 李健,刘萍.沸石在水产中的应用概况[J].海洋科学,1996(4):39-40.
- [10] 谭洪新,罗国芝,朱学宝,等.臭氧在水族馆水处理中的应用[J].水产科技情报,2000,27(1):3-7.
- [11] 孙晓红,韩华.臭氧处理海珍品育苗用水效果的初步研究[J].大连水产学院学报,1997,12(2):73-77.
- [12] Honn K V, Chavin W. Utility of ozone treatment in the maintenance of water quality in a closed marine system[J]. Mar Biol, 1976, 34: 201-209.
- [13] 于兰桂,王丙玲,孙培光,等.臭氧化消毒技术在海水消毒中的应用[J].黄渤海海洋,1995,13(3):47-53.
- [14] 马海娟,臧维玲,蔡云龙.河口区南美白对虾育苗池和育苗池水化学状况[J].上海水产大学学报,2003,12(2):123-129.
- [15] 宋协法,宋伟华,田树川,等.集约化养殖水处理系统研究[J].浙江海洋学院学报,2003,22(1):35-39.
- [16] 孙国铭,万夕和,许璞,等.海水循环式养殖系统NH₃-N、NO₂⁻-N转化及其水质管理[J].水产养殖,1999(1):12-14.