

## 一种新型生物质炭填料的脱氮除磷性能

石文智, 江昊飞, 李慷, 车轩, 刘兴国, 刘利平

## Study on the capability of the new biochar substrate for nitrogen and phosphorus removal

SHI Wenzhi, JIANG Haofei, LI Kang, CHE Xuan, LIU Xingguo, LIU Liping

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12024/jsou.20200503060>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 混养池塘生物膜微生物群落功能多样性特征分析

Microbial metabolic characteristics of biofilm communities in polyculture pond

上海海洋大学学报. 2017, 26(6): 862 <https://doi.org/10.12024/jsou.20170302001>

#### 东海原甲藻和中肋骨条藻适宜生长条件及叶绿素荧光特性的对比

Comparision on the suitable growth conditions and chlorophyll fluorescence characteristics of *Prorocentrum donghaiense* and *Skeletonema costatum*

上海海洋大学学报. 2021, 30(6): 1034 <https://doi.org/10.12024/jsou.20200603071>

#### 凹凸棒土固定化微生物颗粒性能及处理效果影响因素分析

Analysis on characteristics of attapulgite immobilized microorganisms and influencing factors of treatment effect

上海海洋大学学报. 2022, 31(5): 1136 <https://doi.org/10.12024/jsou.20220403833>

#### 人工湿地中植物对低盐度养殖废水处理效果

Study on the treatment effect of plants in constructed wetland on low salinity culture wastewater

上海海洋大学学报. 2021, 30(6): 1024 <https://doi.org/10.12024/jsou.20200503044>

#### 运用响应面法优化芦苇基生物炭活化工艺

Optimization of reed-based biochar activation process by response surface methodology

上海海洋大学学报. 2019, 28(6): 911 <https://doi.org/10.12024/jsou.20190302559>

文章编号: 1674-5566(2023)02-0429-12

DOI:10.12024/jsou.20200503060

## 一种新型生物质炭填料的脱氮除磷性能

石文智<sup>1,2</sup>, 江昊飞<sup>1,2</sup>, 李 慷<sup>1,2</sup>, 车 轩<sup>3</sup>, 刘兴国<sup>3</sup>, 刘利平<sup>1,2</sup>

(1. 上海海洋大学 上海水产养殖工程技术研究中心, 上海 201306; 2. 上海海洋大学 农业农村部鱼类营养与环境生态研究中心, 上海 201306; 3. 中国水产科学研究院渔业机械仪器研究所, 上海 200092)

**摘要:** 生物质炭填料是一种新型填料, 明确该填料的物理属性, 通过与砾石石英砂填料实验组进行比较, 对比吸附生物膜处理人工污水和池塘污水的效果, 研究物化性质以及作为基质附着生物膜净水的能力。结果表明: (1) 生物质炭填料的主要成分是 SiO<sub>2</sub> 和 CaCO<sub>3</sub>, 无毒无害, 比表面积大(8.92 m<sup>2</sup>/g)。(2) 当水温在 21 ℃ 左右时, 仅靠自身理化性质, 填料添加量越多降氮磷效果越显著。当添加量为 45 g/L 时, 159 h 的氨氮去除率为 91.58%; 当添加量为 20 g/L 时, 120 h 的正磷酸盐去除率为 94.12%。(3) 15 ℃ 左右水温条件下, 当两组填料的添加量均为 20 g/L 时, 生物质炭填料组的降氨氮效果优于砾石石英砂组, 但砾石石英砂组降低池塘污水化学需氧量的效果稍好。综上, 生物质炭填料除自身能降氮磷外, 附着生物膜的能力更强, 有更好的净水能力, 具有良好的应用潜力。

**关键词:** 生物质炭填料; 生物膜; 基质; 人工湿地填料

**中图分类号:** X 703 **文献标志码:** A

人工湿地(Constructed wetland, CW)属于一种水处理技术<sup>[1]</sup>, 通常由填料、微生物和植物等 3 个部分组成。填料是承载着人工湿地植物和微生物生长的基质, 它将湿地各部串联成一个整体, 起着关键性作用, 直接关系着人工湿地的净化效果<sup>[2]</sup>。现阶段人工湿地填料主要分为 3 类: 天然矿物(砾石、石英砂等)、工业副产物(炉渣等)和人造产物(活性炭等)<sup>[3]</sup>。其中人造产品有较高的吸附和去污能力, 而且可根据需要定制, 但成本高<sup>[4]</sup>。黄焱涸等<sup>[5]</sup>在表面流湿地中引入聚丙烯球, 使氨氮和总氮的去除率均显著提高; 张瑞斌等<sup>[6]</sup>用 A/O<sup>+</sup> 铝污泥填料作为填料的人工湿地处理农村生活污水的效果比传统湿地显著更好。

生物质炭是生物质在无氧或缺氧条件下通过热解产生的一种富含碳素的多孔颗粒, 它的孔隙丰富、比表面积大, 是一种多功能材料<sup>[7]</sup>。而生物质是指通过光合作用形成的有机体, 植物、

动物和微生物都属于生物质<sup>[8]</sup>。生物质炭填料(The biochar substrate)是由生物质炭、木屑、秸秆和水泥等原料按配方混合制成的人造产品, 符合人工湿地填料孔隙多、比表面积大等特点, 原料易获取、成本低。因现阶段尚未形成规模化生产, 售价较高, 若后期实现工厂化生产, 有望达到市场要求。笔者研究了生物质炭填料的物化性质以及附着生物膜净水的能力, 为其实际应用提供一定的参考依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 实验材料

本实验所用生物质炭填料由中国水产科学研究院渔业机械仪器研究所设计、苏州智泉水处理技术有限公司生产, 填料由生物质炭、木屑、秸秆和水泥等按比例混合制成, 其中生物质炭来源于生物质发电厂。实验所使用的循环式水箱系统(图 1)分上下两层, 上下层箱体尺寸分别为 40

收稿日期: 2020-05-25 修回日期: 2022-06-18

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFD0900303); 上海市科技兴农重点攻关项目(沪农科创字[2018]第 2-12 号); 科技部中国-东盟海上合作基金项目(DF)

作者简介: 石文智(1995—), 男, 硕士研究生, 研究方向为鱼类生态养殖。E-mail: 1029738499@qq.com

通信作者: 刘利平, E-mail: lp-liu@shou.edu.cn

版权所有 ©《上海海洋大学学报》编辑部(CC BY-NC-ND 4.0)

Copyright © Editorial Office of Journal of Shanghai Ocean University (CC BY-NC-ND 4.0)

<http://www.shhydx.com>

cm × 30 cm × 16 cm (长 × 宽 × 高) 和 60 cm × 40 cm × 33 cm; 箱体为聚乙烯塑料, 使用水泵驱动水流保持循环。

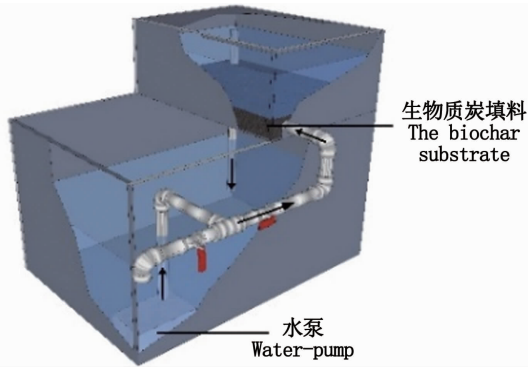


图 1 循环式水箱示意图

Fig. 1 Schematic of the circulating water tank

## 1.2 生物质炭填物理化性质的测定

生物质炭填料经粉碎, 随机取直径约 3 cm 规格的碎块, 充分研磨成粉末, 过 200 目筛; 随机取粗砂和直径约 3 cm 的砾石, 上述实验材料均烘干至恒重, 保存备用。按规范制备样品, 使用 X 射

线粉末衍射仪和 X 射线荧光光谱仪进行主要化学成分分析<sup>[9]</sup>; 使用校准后的密度天平测试生物质炭填料密度; 使用全自动比表面积及微孔分析仪分析生物质炭填料粉末的比表面积及微孔。

## 1.3 生物质炭填料净水能力的研究

为探究生物质炭填料的净水能力, 设计了如下 4 个实验。实验 1 为生物质炭填料降氮、除磷实验: 将 12 个 500 mL 烧杯分为 A、B、C、D 4 组, 每组设 3 个平行, 向每个烧杯中添加 300 mL 人工污水 (纯水添加适量氯化铵使氨氮质量浓度为 4 mg/L; 适量磷酸二氢钠使正磷酸盐质量浓度为 0.4 mg/L) 置于摇床 (25 °C, 60 r/min) 中振荡。A 组为对照组, 生物质炭填料添加参考邓雁希炉渣降磷实验<sup>[10]</sup>, 实验组具体添加量见表 2。按照水质指标测定方法<sup>[11]</sup> 连续监测水体的温度 (Temperature, T)、pH、电导率 (Conductivity,  $\sigma$ )、氨氮 (Total ammonia nitrogen, TAN)、总氮 (Total nitrogen, TN)、溶解性正磷酸盐 (Orthophosphate,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) 和总磷 (Total phosphorus, TP), 具体方法见表 1。

表 1 水质指标测定方法<sup>[11]</sup>

Tab. 1 Determination method of water quality index

水质指标 Water quality index	测定方法 Determination method
T, pH, $\sigma$	用水质测定仪 YSI 直接测定钼锑抗分光光度法
$\text{PO}_4^{3-}$	钼锑抗分光光度法
TP	紫外分光光度法
$\text{NO}_3^-$ -N	萘乙二胺分光光度法
$\text{NO}_2^-$ -N	萘乙二胺分光光度法
TN	过硫酸钾氧化-紫外分光光度法
TAN	纳氏试剂光度法
ALK	酸碱滴定指示法
COD	高锰酸钾法

实验 2 为生物质炭填料生物膜降氨氮最优添加量实验: 将 12 个循环水箱分为 A、B、C、D 4 组, 每组设 3 个平行。A 组为对照组, 根据预实验结果和成本综合考虑设最高添加量为 20 g/L, 各组添加量见表 2。每个水箱加 30 L 自来水, 生物膜启动阶段 (共 58 d) 按时添加氯化铵使氨氮浓度保持 10 mg/L、添加小苏打使碱度保持 150 mg/L。当水体亚硝态氮含量均由高浓度降至极低水平并处于稳定状态时, 说明生物膜成熟。水体温度 15 °C 左右, 按照水质指标测定方法<sup>[11]</sup> 进行初始质量浓度为 4 mg/L 的氨氮去除连续监测, 检

测水体的硝态氮 (Nitrate nitrogen,  $\text{NO}_3^-$ -N)、亚硝态氮 (Nitrite nitrogen,  $\text{NO}_2^-$ -N)、氨氮和总氮变化。

实验 3 为不同填料净化人工污水效果实验: 设定填料添加量为 20 g/L, 将 9 个水箱分为 A、B、C 3 组, 每组设 3 个平行。A 组为对照组, 各组添加填料情况见表 3。砾石石英砂组采取砾石在下石英砂在上的铺设方式。生物膜培养方法同上, 生物膜成熟后进行相同的氨氮去除连续监测, 按照水质指标测定方法<sup>[11]</sup> 监测三态氮和总氮。

表 2 生物质炭填料实验具体设置  
Tab.2 Specific settings for the biochar substrate experiments

实验名称 Experiment name	装置 Device	实验水体 Experimental water	生物质炭填料添加量 Addition of substrate/(g/L)			
			A 组 Group A	B 组 Group B	C 组 Group C	D 组 Group D
生物质炭填料降氮实验 Nitrogen reduction experiment of the biochar substrate	500 mL 烧杯	4 mg/L 含氮人工污水 <sup>1</sup>	0	5	15	45
生物质炭填料除磷实验 Phosphorus removal experiment of the biochar substrate	500 mL 烧杯	0.4 mg/L 含磷人工污水 <sup>2</sup>	0	10	15	20
生物质炭填料生物膜降氮氨最优添加量实验 Experiment on optimum addition of Ammonia nitrogen in biofilm on the biochar substrate	循环水箱	4 mg/L 含氮人工污水 <sup>3</sup> , 碱度 150 mg/L	0	5	10	20

注:1. 纯水中添加适量氯化铵试剂使水体氨氮质量浓度为 4 mg/L, 制得含氮人工污水; 2. 纯水中添加适量磷酸二氢钠试剂使水体正磷酸盐质量浓度为 0.4 mg/L, 制得含磷人工污水; 3. 自来水中添加适量氯化铵试剂使水体氨氮质量浓度为 4 mg/L、适量小苏打使水体碱度为 150 mg/L, 制得含氮人工污水。

Notes: 1. Add appropriate amount of ammonium chloride reagent in pure water to make the water ammonia concentration at 4 mg/L to prepare nitrogen-containing artificial sewage; 2. Add appropriate amount of sodium dihydrogen phosphate reagent to pure water to make the water orthophosphate concentration be 0.4 mg/L, to prepare phosphorus-containing artificial sewage; 3. Add ammonium chloride reagent to the tap water to make the ammonia concentration of the water body at 4 mg/L, and the sodium bicarbonate to make the water alkalinity at 150 mg/L, to prepare nitrogen artificial sewage.

表 3 填料对比实验具体设置  
Tab.3 Specific settings for filler comparison experiments

实验名称 Experiment name	装置 Device	实验水体 Experimental water	20 g/L 填料添加种类 Types of 20 g/L filler added		
			A 组 Group A	B 组 Group B	C 组 Group C
不同填料净化人工污水效果实验 Experiment on the effect of different fillers in purifying artificial sewage	循环水箱	4 mg/L 含氮人工污水 <sup>1</sup> , 碱度 150 mg/L	无	生物质炭填料	砾石、石英砂各半
不同填料净化养殖污水效果实验 Experiment on the effect of different fillers in purifying pond wastewater	循环水箱	池塘养殖污水	无	生物质炭填料	砾石、石英砂各半

注:1. 自来水中添加适量氯化铵试剂使水体氨氮质量浓度为 4 mg/L, 适量小苏打使水体碱度为 150 mg/L, 制得含氮人工污水。

Notes: 1. Add appropriate amount of ammonium chloride reagent to the tap water to make the ammonia concentration of the water body 4 mg/L, and the appropriate amount of baking soda to make the water alkalinity 150 mg/L, to prepare nitrogen artificial sewage.

实验 4 为不同填料净化养殖污水效果实验: 实验 3 结束后清理水箱, 更换实验水体, 取养殖池塘水(氨氮 1.47 mg/L、亚硝氮 0.14 mg/L、硝氮 0.14 mg/L、总氮 2.07 mg/L、化学需氧量 22.09 mg/L), 重复上述连续监测, 加测化学需氧量 (Chemical oxygen demand, COD)。

降氨氮速率计算公式:

$$V_{\text{TAN}} = (C_0 - C_t) / t \quad (1)$$

式中:  $V_{\text{TAN}}$  为降氨氮速率, mg/(L·h);  $C_t$  为第  $t$  小时的氨氮质量浓度;  $C_0$  为初始氨氮质量浓度;  $t$  为所用时间。

#### 1.4 数据分析

实验数据采用 Excel 进行统计, 实验数值用

平均值 ± 标准差 (Mean ± SD) 形式表示, 由 Origin 2017 进行点线图绘制, 用 IBM SPSS Statistics 26 进行 ANOVA 单因素方差分析,  $P < 0.05$  为差异性显著。

## 2 结果和分析

### 2.1 生物质炭填料的理化性质

根据 X 射线物相分析结果结合 X 射线荧光光谱分析结果, 确定生物质炭填料主要含 39.3% 的二氧化硅和 31.1% 的碳酸钙 (表 4), 还含有少量碳酸盐和氧化物。

表 4 主要化学成分及占比  
Tab.4 Main chemical composition and proportion

成分 Composition	SiO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	(Na <sub>0.85</sub> K <sub>0.14</sub> )(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	SiO <sub>2</sub>	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaFeO <sub>3</sub>	Sr <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6.58</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
占比 Proportion	39.3%	31.1%	13.8%	4.7%	4.0%	2.8%	2.3%	2.0%

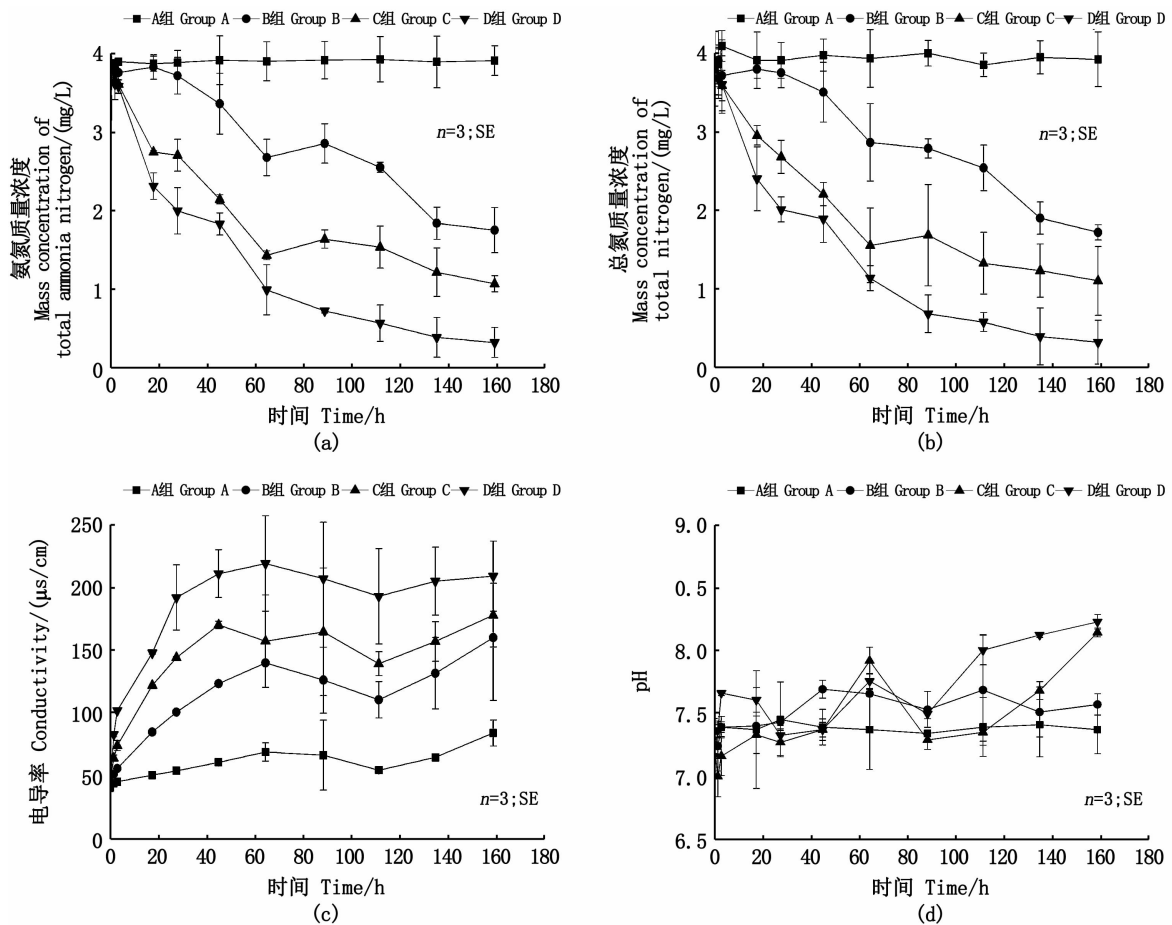
生物质炭填料粉末的 BET 表面积为  $8.92 \text{ m}^2/\text{g}$ , 相对压强为 0.995 时孔径在  $412.649 \text{ nm}$  下的微孔的单点吸附总体积为  $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ , BET 吸附平均孔径 (4V/A by BET) 为  $14.25 \text{ nm}$ 。密度为  $1.91 \text{ g}/\text{cm}^3$ , 孔隙率约为  $6.07\%$ 。

## 2.2 不同添加量的生物质炭填料净水能力的研究

### 2.2.1 生物质炭填料自身的氮、磷去除能力

实验各组的电导率、氨氮、总氮均差异显著 ( $P < 0.05$ )。其中, 氨氮和总氮质量浓度随生物质炭填料质量的增加显著降低 ( $P < 0.05$ ), 电导

率与之正相反 ( $P < 0.05$ )。如图 2(a) 和 2(b), 实验组的氨氮和总氮质量浓度均显著低于对照组 ( $P < 0.05$ ), 且生物质炭填料添加越多质量浓度下降越快。在第 159 h 时, B、C、D 组氨氮去除率分别为  $54.07\%$ 、 $71.54\%$ 、 $91.58\%$ 。总氮质量浓度变化趋势与氨氮质量浓度变化基本保持一致。电导率的变化趋势与氨氮和总氮质量浓度变化趋势正相反 [图 2(c)]。各组之间水温稳定在  $20.02 \sim 22.23 \text{ }^\circ\text{C}$ 。与对照组相比, 实验组的 pH 均有所上升, 但不显著 ( $P > 0.05$ ), 见图 2(d)。



A 组. 不加生物质炭填料的对照组; B 组. 生物质炭填料添加量为  $5 \text{ g}/\text{L}$ ; C 组. 生物质炭填料添加量为  $15 \text{ g}/\text{L}$ ; D 组. 生物质炭填料添加量为  $45 \text{ g}/\text{L}$ 。

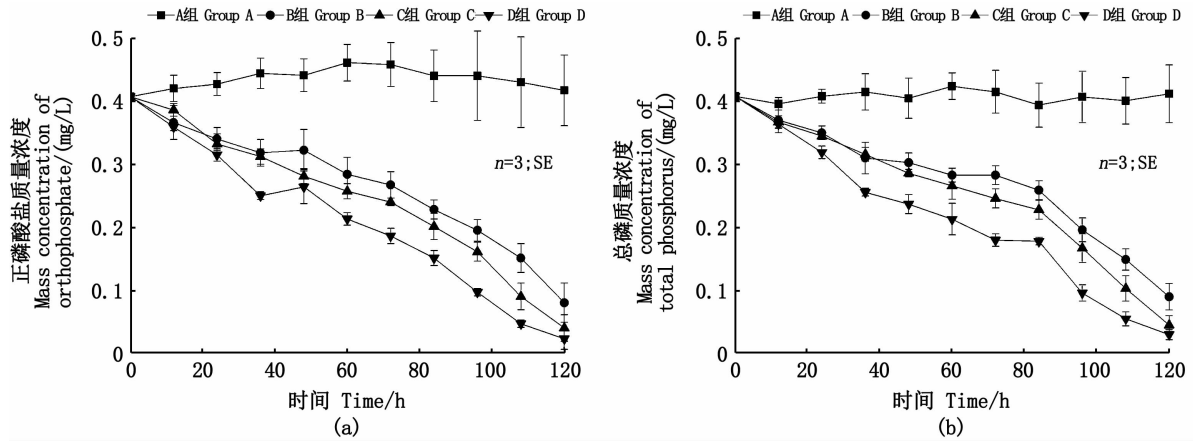
Group A. Control group; Group B. Group with  $5 \text{ g}/\text{L}$  substrates; Group C. Group with  $15 \text{ g}/\text{L}$  substrates; Group D. Group with  $45 \text{ g}/\text{L}$  substrates.

图 2 生物质炭填料降氨氮实验中氨氮 (a)、总氮 (b)、电导率 (c) 和 pH (d) 的动态变化

Fig. 2 Dynamic changes of ammonia nitrogen (a), total nitrogen (b), electrical conductivity (c) and pH (d) in the ammonia nitrogen reduction experiment of the biochar substrate

水体正磷酸盐和总磷质量浓度随时间变化情况如图 3 所示,实验组(B、C、D 组)的正磷酸盐和总磷质量浓度均显著低于对照组(A 组),且  $D < C < B (P < 0.05)$ ,生物质炭填料添加越多下降速率越快。在第 120 h 时,B、C、D 组正磷酸盐

去除率分别为 80.15 %、89.95 %、94.12 %。总磷质量浓度变化趋势与正磷酸盐质量浓度变化基本一致。实验期间水温保持稳定在 21.22 ~ 22.89 °C。



A 组. 不加生物质炭填料的对照组; B 组. 生物质炭填料添加量为 10 g/L; C 组. 生物质炭填料添加量为 15 g/L; D 组. 生物质炭填料添加量为 20 g/L。

Group A. Control group; Group B. Group with 10 g/L substrates; Group C. Group with 15 g/L substrates; Group D. Group with 20 g/L substrates.

图 3 生物质炭填料除磷实验中正磷酸盐 (a) 和总磷 (b) 的动态变化

Fig.3 Dynamic changes of orthophosphate (a) and total phosphorus (b) in phosphorus removal experiment of the biochar substrate

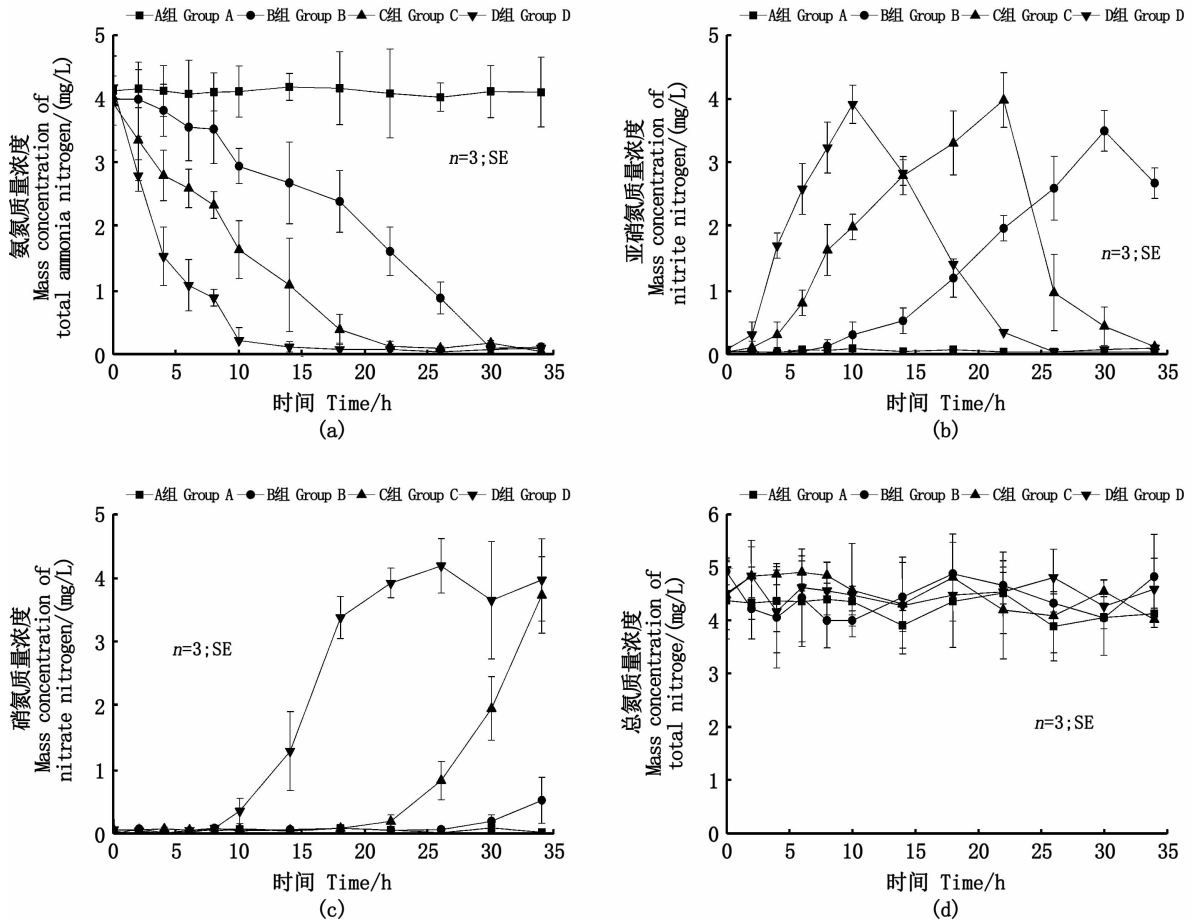
### 2.2.2 生物质炭填料生物膜的降氨氮能力

连续监测过程中,实验各组之间降氨氮效率差异显著( $P < 0.05$ ),对照组氨氮质量浓度并无明显下降,而实验组降氨氮速率随生物质炭填料添加量的增加显著提高( $P < 0.05$ ),在浓度降至极低水平后都保持稳定[图 4(a)].在第 14 小时,D 组氨氮去除率达到 97.37%,降氨氮速率约为 0.29 mg/(L·h)。第 22 小时,C 组去除率达到 96.95%,速率约为 0.17 mg/(L·h)。第 30 小时,B 组去除率达到 97.75%,速率约为 0.13 mg/(L·h)。

从图 4(b)可以看出,对照组亚硝氮质量浓度无明显变化,随着实验组氨氮质量浓度的降低,

对应的亚硝氮质量浓度均先升高到峰值再降低,各组之间差异显著( $P < 0.05$ )。先是 D 组亚硝氮质量浓度在第 10 小时升至峰值(3.92 ± 0.30) mg/L,然后迅速下降,在第 26 小时降至极低水平后保持稳定。接着 C、B 组分别第 22、30 小时升至峰值后开始下降。硝氮质量浓度的变化如图 4(c)所示,对照组保持稳定,实验组大幅上升,D 组在到达峰值后保持稳定。各组总氮质量浓度则稳定在 3.89 ~ 4.92 mg/L,无显著差异( $P > 0.05$ ),图 4(d)。

综上,生物质炭填料添加量为 20 g/L 时生物膜降氨氮效果最好,为本实验范围内的最优添加量,所以后两个实验填料的添加量均为 20 g/L。



A 组. 不加生物质炭填料的对照组; B 组. 生物质炭填料添加量为 5 g/L; C 组. 生物质炭填料添加量为 10 g/L; D 组. 生物质炭填料添加量为 20 g/L。

Group A. Control group; Group B. Group with 5 g/L substrates; Group C. Group with 10 g/L substrates; Group D. Group with 20 g/L substrates.

图 4 生物质炭填料生物膜降氨氮最优添加量实验中氨氮 (a)、亚硝氮 (b)、硝氮 (c) 和总氮 (d) 的动态变化

Fig.4 Dynamics of total ammonia nitrogen (a), nitrite nitrogen (b), nitrate nitrogen (c) and total nitrogen (d) in the experiment on optimum addition of ammonia nitrogen in biofilm on the biochar substrate

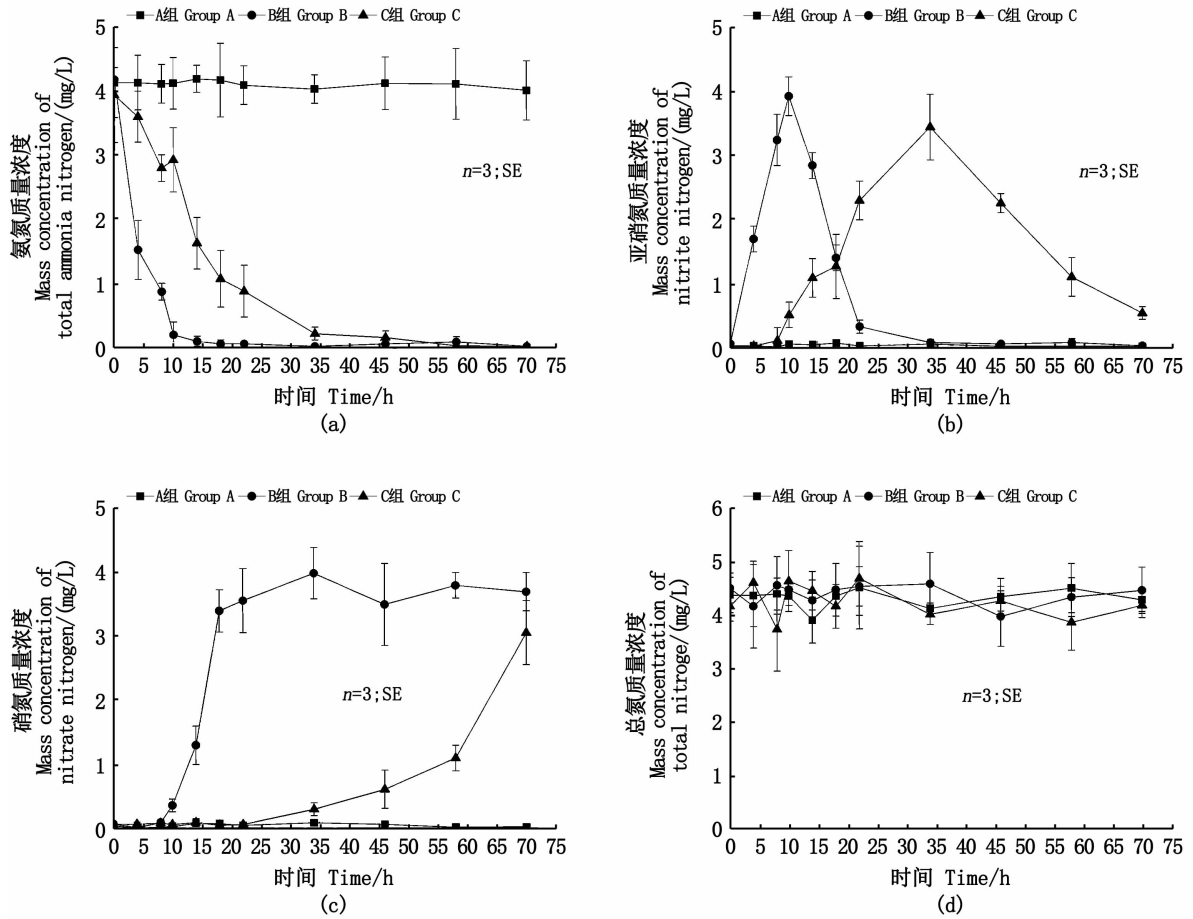
## 2.3 不同填料净水能力的研究

### 2.3.1 人工污水净化效果的比较

如图 5(a) 所示, 生物质炭填料组显著优于砾石英砂组且均显著优于对照组 ( $P < 0.05$ ), 实验组氨氮质量浓度均在降至极低水平后保持稳定。第 14 小时, B 组的氨氮去除率达到 97.37%, 降氨氮速率约为  $0.29 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ ; 第 46 小时, C 组去除率达到 95.69%, 速率约为  $0.08 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 。

实验组亚硝氮质量浓度的变化趋势均为先

升高到峰值再降低, 各组之间差异显著 ( $P < 0.05$ ), 图 5(b)。先是 B 组的亚硝氮质量浓度在第 10 小时升至峰值, 然后迅速下降, 在第 34 小时降至极低水平后保持稳定。接着 C 组在第 34 小时升至峰值后下降。实验组硝氮质量浓度相较于对照组显著上升 ( $P < 0.05$ ), B 组在到达峰值后保持稳定, 图 5(c)。各组总氮质量浓度稳定在  $3.74 \sim 4.69 \text{ mg}/\text{L}$ , 无显著差异 ( $P > 0.05$ ), 图 5(d)。



A 组. 不加填料的对照组; B 组. 添加生物质炭填料; C 组. 添加砾石、石英砂。

Group A. Control group; Group B. Experimental group with added biomass carbon membrane rack; Group C. Experimental group with added gravel and quartz sand.

图 5 不同填料对人工污水净水效果的研究中氨氮 (a), 亚硝氮 (b)、硝氮 (c) 和总氮 (d) 的动态变化

Fig. 5 Dynamics of total ammonia nitrogen (a), nitrite nitrogen (b), nitrate nitrogen (c) and total nitrogen (d) in the study on the effect of different fillers on the purification of artificial sewage

### 2.3.2 池塘污水净化效果的比较

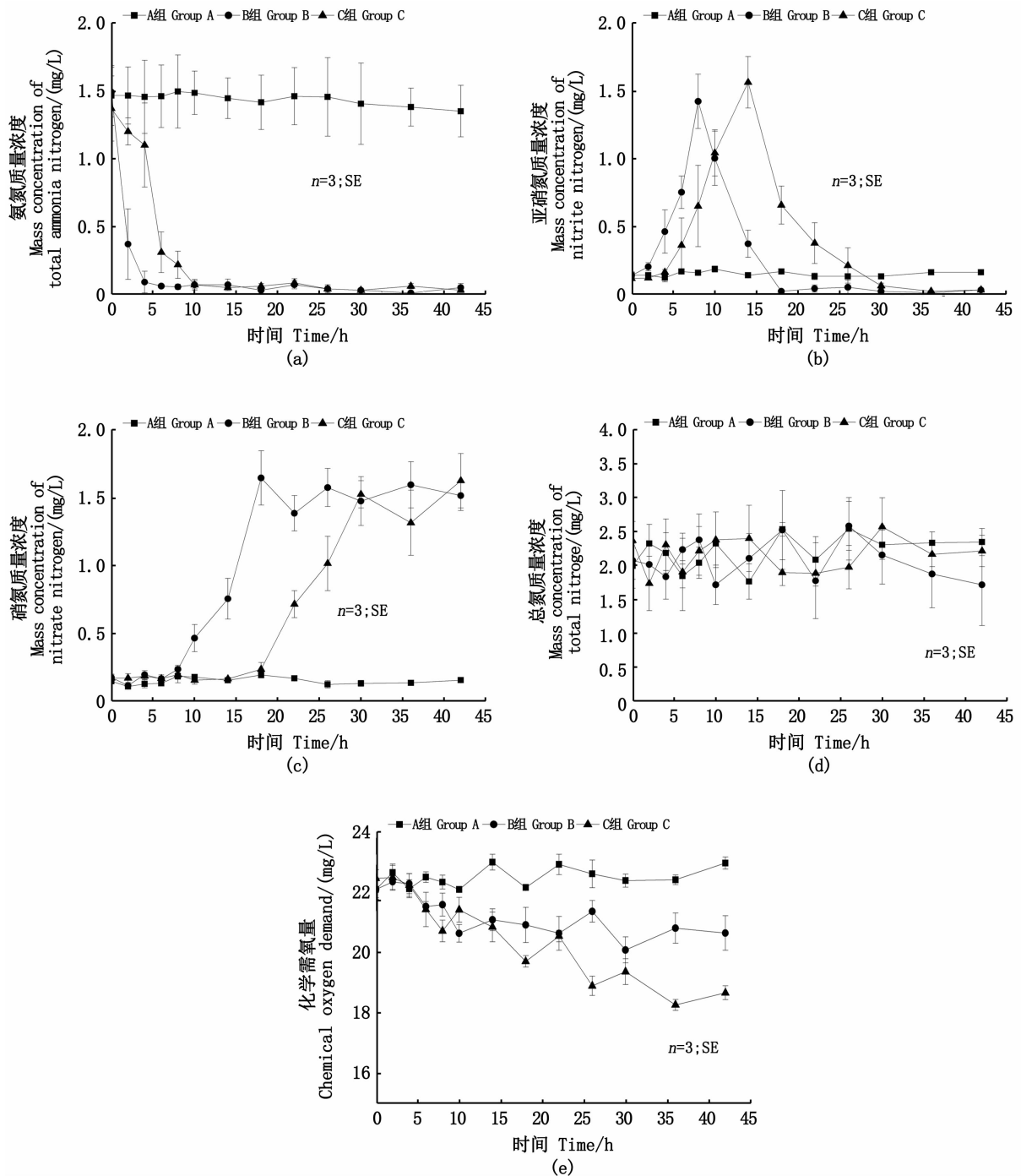
对照组的氨氮质量浓度略微下降基本保持稳定, 生物质炭填料组和砾石石英砂组的降氨氮效果差异显著 ( $P < 0.05$ ), 降氨氮速率为  $B > C > A$ , 且两组氨氮降至极低后保持稳定, 图 6 (a)。B、C 两组氨氮质量浓度降至相似水平的低浓度所需时间分别为 4 h 和 10 h, 降氨氮速率分别为  $0.35 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 、 $0.13 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ , 生物质炭填料组显著更快。

对照组无明显变化, 实验组亚硝氮质量浓度均先升高到达峰值再降低最后保持稳定, 各组之间差异显著 ( $P < 0.05$ ), 图 6 (b)。B、C 组的亚硝氮质量浓度分别在第 8 小时、14 小时升至峰值,

然后迅速下降, 在第 18 小时、30 小时降至极低水平并保持稳定。实验组硝氮质量浓度均大幅上升然后保持稳定, 组间差异性显著 ( $P < 0.05$ ), 图 6 (c)。各组总氮质量浓度稳定在  $1.71 \sim 2.58 \text{ mg/L}$ , 无显著差异 ( $P > 0.05$ ), 图 6 (d)。

从图 6 (e) 可以看出, 实验各组的化学需氧量差异性显著 ( $P < 0.05$ )。对照组稳定在  $(22.47 \pm 0.33) \text{ mg/L}$ 。到第 42 小时时, B 组从初始的  $(22.09 \pm 0.28) \text{ mg/L}$  降为  $(20.64 \pm 0.57) \text{ mg/L}$ ; C 组从初始的  $(22.46 \pm 0.28) \text{ mg/L}$  降为  $(18.66 \pm 0.23) \text{ mg/L}$ 。C 组的降幅大于 B 组的降幅。





A 组. 不加填料的对照组; B 组. 添加生物质炭填料; C 组. 添加砾石、石英砂。

Group A. Control group; Group B. Experimental group with added biomass carbon membrane rack; Group C. Experimental group with added gravel and quartz sand.

图 6 不同填料对养殖污水净水效果的研究中氨氮(a)、亚硝氮(b)、硝氮(c)、总氮(d)和化学需氧量(e)的动态变化

Fig. 6 Dynamics of total ammonia nitrogen (a), nitrite nitrogen (b), nitrate nitrogen (c), total nitrogen (d) and chemical oxygen demand (e) in the study on the effect of different fillers on water purification of breeding wastewater

### 3 讨论

#### 3.1 生物质炭填料的理化性质与脱氮除磷的关系

生物质炭填料与砾石、煤渣等基质相比,孔隙更多且具有更大的比表面积( $8.92 \text{ m}^2/\text{g}$ ),能为生物膜提供较大的生长场所,也能发挥较强的吸附作用,净化水质的效果更好。生物质炭填料的主要化学成分是二氧化硅( $39.3\%$ )和碳酸钙( $31.1\%$ ),无毒无害,综合来说是性能更优秀的人工湿地填料。马洪超等<sup>[12]</sup>的研究发现,砾石的粒径越大比表面积越小,比表面积范围为 $1.86 \sim 17.58 \text{ m}^2/\text{kg}$ 。张天永等<sup>[13]</sup>发现,煤渣的比表面积相对较大( $0.20 \sim 0.35 \text{ m}^2/\text{g}$ )。杨晓庆等<sup>[14]</sup>的研究发现,粉煤灰粒径小(约为 $40 \mu\text{m}$ ),孔隙结构类似煤渣,比表面积更大( $0.25 \sim 0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ ),被广泛应用于水处理领域。与它们相比,生物质炭填料的比表面积大很多,但与纯生物质炭还有较大差距,这与生物质炭填料中生物质炭的占比和制作工艺有关,还与使用的生物质炭的制备原料和条件(热解温度、时间和氧气含量)有关。俞花美等<sup>[15]</sup>研究表明,以甘蔗渣采用持续升温限氧法在 $350$ 、 $450$ 和 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下制备的生物质炭,比表面积分别能达到 $110.52$ 、 $160.36$ 和 $298.40 \text{ m}^2/\text{g}$ 。袁金华等<sup>[16]</sup>发现,超过 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 热解产生的生物质炭比表面积一般可以超过 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 。因此,生物质炭填料的配方和制作工艺还可以进一步优化。

生物质炭填料会使水体的 pH 稍微升高,这应该是生物质炭填料的  $\text{CaCO}_3$  等溶解导致的,这与王怀臣<sup>[17]</sup>等的研究结果相一致,生物质炭一般呈碱性,制备的热解温度越高 pH 越高。YUAN 和 FUERTES 等<sup>[18-19]</sup>也发现,生物质炭中的碱性物质主要是碳酸盐。

实验过程中水体氨氮和总氮质量浓度、正磷酸盐和总磷质量浓度均同步下降,说明氨氮和正磷酸盐没有被转化为其他溶解性氮磷,这表明生物质炭填料自身有不错的降氮、磷能力,并且生物质炭填料添加越多相同时间的氨氮和正磷酸盐去除率越高,推测原因可能是水中的氮、磷被生物质炭填料巨大的表面积吸附固定,也可能是氨氮和生物质炭填料中溶解的  $\text{CaCO}_3$  发生反应转化为氨气溢出。武玉等<sup>[20]</sup>和杨放等<sup>[21]</sup>认为,生物质炭巨大的比表面积和表面所带的电荷对

氮磷有较强的吸附作用。孔丝纺等<sup>[7]</sup>也认为,生物质炭对污染物强烈的吸附作用来源于它巨大的比表面积、高孔隙率和表面富含的活性基团。YAMADA 等<sup>[22]</sup>的研究结果表明,炉渣中的钙能吸附可溶性无机磷酸盐,铝、铁、镁和锰等成分也与磷的吸附有关,说明生物质炭填料中的钙、铝、镁、铁等对磷的吸附也起到了作用。

在实际应用中,新加入的生物质炭填料可能会因为物化因素短期内使水体氮、磷质量浓度降低,但不可重复,长期应用过程中,则是生物膜中硝化细菌起主要净水作用。

#### 3.2 生物质炭填料附着生物膜的脱氮效果

当生物质炭填料的添加量为  $20 \text{ g/L}$  时,硝化速率显著快于其他组,说明生物膜成熟后,短期内这组降氨氮效果最好, $20 \text{ g/L}$  为本实验范围内的最优添加量。吴伟等<sup>[23]</sup>利用人工基质原位修复池塘水的实验结果表明,基质的分布面积越大水质修复效果越好,与本实验结果类似。LAIRD 等<sup>[24]</sup>的研究结果也表明,生物炭越多,施过粪肥的土壤浸出液中氮磷等含量越低。

当生物质炭填料和砾石石英砂两组填料添加量相同时,对人工污水和池塘污水的处理结果显示, $15 \text{ }^\circ\text{C}$  左右水温条件下生物质炭填料组硝化速度更快、降氨氮效果更好。这与生物质炭填料巨大的比表面积能为生物膜提供更大的附着面积以及本身含碳量高能提高微生物活性有很大关系。对于氨氮和亚硝氮的转化,亚硝化和硝化越快,越能减少氨氮和亚硝氮高质量浓度的持续时间,越有利于水质和养殖对象的健康。人工基质表面的生物膜可以有效去除富营养水体中的氮磷<sup>[25-27]</sup>。并且与砾石、石英砂和炉渣<sup>[10]</sup>等填料的主成分相比生物质炭填料的含碳量更高,碳酸钙占比达到了  $31.1\%$ ,一段时间内能提高生物质炭填料表面生长的生物膜活性,更好地净化水质,与 SHACKLE 等<sup>[28]</sup>发现吻合,含碳量高的人工湿地填料能提高微生物的活性,从而提升污染物的去除效果。更长期的污水处理可能会因为不溶性有机物和生物膜的“新陈代谢”堵塞填料孔隙影响净水效果,届时可通过加强污水预处理、引入蚯蚓、安装清淤或反冲洗装置和选种分泌难降解物质较少的植物<sup>[29]</sup>等方案进一步探究堵塞问题的解决方案。

实验先是参考冉帆等<sup>[9]</sup>和邓雁希等<sup>[10]</sup>研究

使用人工污水主要探究生物质炭填料对氮的去除效果,其后使用池塘污水模拟真实环境,发现两种填料组处理池塘污水时的降氨氮速率均比处理人工污水时更快,这可能是由于池塘污水的生化成分更复杂、铵盐种类更多,比人工污水中单一的氮源更易被生物膜吸收转化;也可能如张皓<sup>[30]</sup>的实验结果,池塘污水中本身含有的硝化细菌共同发挥作用,促使氨氮的转化更加迅速。

但相同时间(42 h)内,砾石石英砂组降低化学需氧量约 3.80 mg/L,比生物质炭填料组(1.45 mg/L)更快。这可能是由于生物膜培养过程中没有添加有机物,使生物膜对于有机污染物的吸收能力锻炼不充分,所以池塘污水中的不溶性有机污染物主要依靠过滤和沉淀作用去除<sup>[31]</sup>,而致密堆积的石英砂在这方面明显更占优势。

综上,生物质炭填料的降氨氮效果总体比砾石石英砂更好,填料的原料便宜,但因为现在属于实验验证探索阶段,生产规模小、生产效率低、人工费用高,所以售价较高(约 3 000 元/m<sup>2</sup>),但后期进行工厂化生产将有效提高生产效率、降低生产成本(预计约 1 000 元/m<sup>2</sup>),能较大提高生物质炭填料的性价比。

#### 4 结论

生物质炭填料的组成成分无毒无害,比表面积比砾石、煤渣、粉煤灰更大,吸附力更强,本实验条件下自身能通过化学反应和吸附作用降氮除磷,效果显著。并且作为基质,比表面积较大,孔隙丰富,生物膜能更好地附着。在 15 ℃ 左右水温条件下,与砾石、石英砂这类常用人工湿地填料相比,附着生物膜成熟后一段时间内的硝化更快更充分,净水效果更好,更有利于水质和养殖对象的健康。因此,经过初步研究认为,生物质炭填料净水效果较好。但今后还需进行填料生物膜成熟后更长期的净水效果研究,填料孔隙如果发生堵塞影响净水效果如何解决,还需要将生物质炭填料实际应用于人工湿地,系统化研究它在养殖污水净化过程中的实际作用。

#### 参考文献:

[1] FETTER C W, SLOEY W E, SPANGLER F L. Potential replacement of septic tank drain fields by artificial marsh wastewater treatment systems[J]. *Ground Water*, 1976, 14(6): 396-402.

[2] 冀泽华,冯冲凌,吴晓芙,等.人工湿地污水处理系统填料及其净化机理研究进展[J].*生态学杂志*, 2016, 35(8): 2234-2243.  
JI Z H, FENG C L, WU X F, et al. Research progress on filler application and purification mechanisms in constructed wetland wastewater treatment system[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2016, 35(8): 2234-2243.

[3] BARCA C, TROESCH S, MEYER D, et al. Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in constructed wetlands: two years of field experiments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(1): 549-556.

[4] LI L, GAO M, LIU J X, et al. Removal of airborne microorganisms emitted from a wastewater treatment oxidation ditch by adsorption on activated carbon[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(5): 711-717.

[5] 黄垚涵,石雷.聚丙烯球强化表面流人工湿地处理模拟湖泊水脱氮作用[J].*暨南大学学报(自然科学与医学版)*, 2018, 39(1): 47-54.  
HUANG Y Y, SHI L. Enhancement of nitrogen removal in pilot-scale free water surface constructed wetlands using polypropylene pellets to purify simulated lake water[J]. *Journal of Jinan University (Natural Science & Medicine Edition)*, 2018, 39(1): 47-54.

[6] 张瑞斌,奚道国,王乐阳,等. A/O<sup>+</sup> 铝污泥填料人工湿地组合工艺处理农村生活污水的效果[J].*环境工程技术学报*, 2019, 9(2): 145-150.  
ZHANG R B, XI D G, WANG L Y, et al. Effect of A/O<sup>+</sup> aluminum sludge filled constructed wetland combined process on rural domestic sewage[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2019, 9(2): 145-150.

[7] 孔丝纺,姚兴成,张江勇,等.生物质炭的特性及其应用的研究进展[J].*生态环境学报*, 2015, 24(4): 716-723.  
KONG S F, YAO X C, ZHANG J Y, et al. Review of characteristics of biochar and research progress of its applications[J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2015, 24(4): 716-723.

[8] 王久臣,戴林,田宜水,等.中国生物质能产业发展现状及趋势分析[J].*农业工程学报*, 2007, 23(9): 276-282.  
WANG J C, DAI L, TIAN Y S, et al. Analysis of the development status and trends of biomass energy industry in China[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2007, 23(9): 276-282.

[9] 冉帆,吴丽萍,李庆波,等.两种焚烧炉渣的主要成分分析[J].*实验室研究与探索*, 2014, 33(2): 18-21.  
RAN F, WU L P, LI Q B, et al. Principal component analysis of the two incineration slag[J]. *Research and Exploration in Laboratory*, 2014, 33(2): 18-21.

[10] 邓雁希,许虹,黄玲,等.炉渣处理含磷废水的实验研究[J].*岩石矿物学杂志*, 2003, 22(3): 290-292.  
DENG Y X, XU H, HUANG L, et al. The removal of phosphorus from wastewater with the help of slag[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2003, 22(3): 290-292.

- [11] 国家环境保护总局,《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社,2002:1-784.  
Editorial Committee of "Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods" of the State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring and analysis methods[M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Press, 2002: 1-784.
- [12] 马洪超,吴媛媛,谢永生. 基于砾石比表面积的土石混合堆积体可蚀性因子研究[J]. 西部大开发,2017,2(7):64-70.  
MA H C, WU Y Y, XIE Y S. Study of engineering deposit erodibility factor based on rock specific surface area [J]. West China Development, 2017, 2(7): 64-70.
- [13] 张天永,王智超,姜爽,等. 煤渣在水处理方面的应用研究进展[J]. 现代化工,2018,38(3):32-36.  
ZHANG T Y, WANG Z C, JIANG S, et al. Research progress on applications of coal cinder in water treatment[J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(3): 32-36.
- [14] 杨晓庆. 粉煤灰对水溶性染料脱色处理的研究[D]. 南京:南京理工大学,2006.  
YANG X Q. Study on decolorization of water soluble dyes with fly ash[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006.
- [15] 俞花美,陈森,邓惠,等. 蔗渣基生物质炭的制备、表征及吸附性能[J]. 热带作物学报,2014,35(3):595-602.  
YU H M, CHEN M, DENG H, et al. Preparation, characterization and adsorption performance of bagasses-based biochar[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2014, 35(3): 595-602.
- [16] 袁金华,徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. 生态环境学报,2011,20(4):779-785.  
YUAN J H, XU R K. Progress of the research on the properties of biochars and their influence on soil environmental functions [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2011, 20(4): 779-785.
- [17] 王怀臣,冯雷雨,陈银广. 废物资源化制备生物质炭及其应用的研究进展[J]. 化工进展,2012,31(4):907-914.  
WANG H C, FENG L Y, CHEN Y G. Advances in biochar production from wastes and its applications [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(4): 907-914.
- [18] YUAN J H, XU R K, ZHANG H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 3488-3497.
- [19] FUERTES A B, ARBESTAIN M C, SEVILLA M, et al. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover[J]. Australian Journal of Soil Research, 2010, 48(7): 618-626.
- [20] 武玉,徐刚,吕迎春,等. 生物炭对土壤理化性质影响的研究进展[J]. 地球科学进展,2014,29(1):68-79.  
WU Y, XU G, LYU Y C, et al. Effects of biochar amendment on soil physical and chemical properties: current status and knowledge gaps[J]. Advances in Earth Science, 2014, 29(1): 68-79.
- [21] 杨放,李心清,王兵,等. 生物炭在农业增产和污染治理中的应用[J]. 地球与环境,2012,40(1):100-107.  
YANG F, LI X Q, WANG B, et al. The application of biochar to improving agricultural production and pollution abatement[J]. Earth and Environment, 2012, 40(1): 100-107.
- [22] YAMADA H, KAYAMA M, SAITO K, et al. A fundamental research on phosphate removal by using slag [J]. Water Research, 1986, 20(5): 547-557.
- [23] 吴伟,陈家长,胡庚东,等. 利用人工基质构建固定化微生物膜对池塘养殖水体的原位修复[J]. 农业环境科学学报,2008,27(4):1501-1507.  
WU W, CHEN J Z, HU G D, et al. Research on the immobilized biofilm structure of the artificial substrates and in-site bioremediation of the pond aquaculture water [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(4): 1501-1507.
- [24] LAIRD D, FLEMING P, WANG B Q, et al. Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil[J]. Geoderma, 2010, 158(3/4): 436-442.
- [25] JOBGEN A, PALM A, MELKONIAN M. Phosphorus removal from eutrophic lakes using periphyton on submerged artificial substrata[J]. Hydrobiologia, 2004, 528(1/3): 123-142.
- [26] 纪荣平,李先宁,吕锡武,等. 人工介质富集微生物对藻类和藻毒素降解试验研究[J]. 东南大学学报(自然科学版),2005,35(3):442-445.  
JI R P, LI X N, LYU X W, et al. Study on biological degradation of algae and microcystins by means of enrichment microbes on artificial medium [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2005, 35(3): 442-445.
- [27] 纪荣平,吕锡武,李先宁,等. 人工介质对水源水中藻类去除特性研究[J]. 环境科学,2007,28(1):75-79.  
JI R P, LYU X W, LI X N, et al. Performance of artificial medium for removal algae in source water[J]. Environmental Science, 2007, 28(1): 75-79.
- [28] SHACKLE V J, FREEMAN C, REYNOLDS B. Carbon supply and the regulation of enzyme activity in constructed wetlands [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2000, 32(13): 1935-1940.
- [29] WINTER K J, GOETZ D. The impact of sewage composition on the soil clogging phenomena of vertical flow constructed wetlands[J]. Water Science and Technology, 2003, 48(5): 9-14.
- [30] 张皓. 养殖环境微生物群落的动态变化及与水环境的互动[D]. 苏州:苏州大学,2015.  
ZHANG H. The dynamic changes of microbial communities in aquaculture environment and interactions with water

environment[D]. Suzhou: Suzhou University, 2015.

[31] 于水利, 修春海, 杨月杰. 人工湿地基质对微污染原水中有机物的去除效果[J]. 中国给水排水, 2011, 27(3): 56-58.

YU S L, XIU C H, YANG Y J. Study on removal effect of organic matters in micro-polluted raw water by substrate in constructed wetland[J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(3): 56-58.

## Study on the capability of the new biochar substrate for nitrogen and phosphorus removal

SHI Wenzhi<sup>1,2</sup>, JIANG Haofei<sup>1,2</sup>, LI Kang<sup>1,2</sup>, CHE Xuan<sup>3</sup>, LIU Xingguo<sup>3</sup>, LIU Liping<sup>1,2</sup>

(1. Shanghai Engineering Research Center of Aquaculture, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Centre for Research on Environmental Ecology and Fish Nutrition of the Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 3. Fishery Machinery and Instrument Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The biochar substrate is a new type of filler. In this study, we detected the physical properties of biochar substrate, and investigated the effect of adsorption biofilm in treating artificial wastewater and pond effluent compared to gravel quartz sand group. The results showed that: (1) the main components are  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  and other carbonates and oxides, which are non-toxic and harmless, and the specific surface area of the biochar substrate is large ( $8.92 \text{ m}^2/\text{g}$ ). (2) when the water temperature is around  $21 \text{ }^\circ\text{C}$ , the more substrates added, the more significant the effect of reducing nitrogen and phosphorus. When the added amount was  $45 \text{ g/L}$ , the removal rate of ammonia nitrogen at 159 h was 91.58%; when the added amount was  $20 \text{ g/L}$ , the removal rate of orthophosphate at 120 h was 94.12%. (3) at water temperature around  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ , when the addition amount is  $20 \text{ g/L}$ , the ammonia nitrogen reduction effect of the group of biochar substrate is better than that of gravel and quartz sand, but the effect of gravel and quartz sand in reducing chemical oxygen demand from pond sewage is better. In summary, in addition to its own ability to reduce nitrogen and phosphorus, the biochar substrate has a stronger ability to attach biofilms, has better water purification capabilities, and has a good potential application.

**Key words:** biochar substrate; biofilm; substrate; constructed wetland filler