

侯亮,陈瑞亚,陈婧怡,等.硫-铁矿石为基质的反应器同步去除池塘养殖尾水 NO_3^- -N和 PO_4^{3-} -P工艺研究[J].华中农业大学学报,2025,44(5):299-307.DOI:10.13300/j.cnki.hnlkxb.2025.05.030

硫-铁矿石为基质的反应器同步去除池塘养殖尾水 NO_3^- -N和 PO_4^{3-} -P工艺研究

侯亮¹,陈瑞亚¹,陈婧怡¹,马帅兵¹,徐聚臣¹,郑悦颖¹,侯杰^{1,2},何绪刚^{1,2}

1.华中农业大学水产学院,武汉430070; 2.长江经济带大宗水生生物产业绿色发展教育部工程研究中心,武汉430070

摘要 为提升和优化池塘养殖尾水处理技术与工艺,构建以磁黄铁矿(B1组)、磁黄铁矿+硫磺(B2组)、菱铁矿+硫磺(B3组)、磁黄铁矿+硫磺+石灰石(B4组)为基质的4种反应器,并对池塘养殖尾水 NO_3^- -N和 PO_4^{3-} -P的去除效果及反应器安全性进行对比。结果显示:(1)水力停留时间分别为24、12和6 h条件下,B3组的 NO_3^- -N去除效果最佳,其出水 NO_3^- -N平均质量浓度最低为0.17 mg/L,最高为0.61 mg/L,去除率均高于80%。B1组和B3组对 PO_4^{3-} -P的去除效果最好,其出水 PO_4^{3-} -P平均质量浓度最低为0.08 mg/L,最高为0.42 mg/L,去除率均高于70%。(2)B1组和B3组出水硫酸盐和总铁质量浓度更低,安全性更高;2组的硫酸盐平均质量浓度范围分别为98.67~245.45、133.33~294.71 mg/L,总铁平均质量浓度范围分别为0.044~3.07、1.32~7.90 mg/L。从出水 NO_2^- -N质量浓度看,4组反应器的安全性从高到低为B4>B2=B3>B1;从出水 NH_4^+ -N质量浓度看,4组反应器的安全性从高到低为B1>B2=B3>B4。以上研究结果表明,B3组同时具备高效的 NO_3^- -N和 PO_4^{3-} -P去除能力和较高的安全性,可应用于实际养殖尾水处理。

关键词 池塘养殖尾水; 硫-铁矿石; 硝态氮; 正磷酸盐; 脱氮除磷

中图分类号 X714 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2025)05-0299-09

为解决传统池塘养殖生产效率不高的问题,池塘圈养、“跑道”式养殖等新型池塘设施化养殖模式逐渐兴起^[1]。目前,池塘设施化养殖多采用硝化-反硝化-硝化工艺处理养殖尾水,其TN、TP去除率均为50%左右,其中 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N的去除率较高(分别达到87.91%、92.57%),但 NO_3^- -N和 PO_4^{3-} -P的去除率不佳(均不足50%)^[2]。因此,为了使养殖尾水达标排放,需加强对 NO_3^- -N和 PO_4^{3-} -P的去除力度。

近年来,生活污水 NO_3^- -N、 PO_4^{3-} -P去除技术不断涌现^[3-5],如,去除 NO_3^- -N常用异养反硝化(需要消耗大量外部有机碳源^[6-7])和硫自养反硝化(不依赖外部碳源供给、污泥产量低和反硝化效率高^[8-10])等工艺,但无法同步去除 PO_4^{3-} -P;天然磁黄铁矿(主要成分 Fe_{1-x}S)和菱铁矿(主要成分 FeCO_3)均易获取,是良好的磷吸附材料(其浸出的 Fe^{2+} 可与 PO_4^{3-} -P生成沉淀达到除磷目的)。磁黄铁矿和硫磺

均可提供电子,参与反硝化过程。若将硫磺与磁黄铁矿或菱铁矿混合,可同步实现脱氮除磷。研究表明,对于高浓度 NO_3^- -N、 PO_4^{3-} -P的生活污水,天然磁黄铁矿^[4]或按一定比例混合的菱铁矿(FeCO_3) + 硫^[11]、磁黄铁矿 + 硫^[12]、磁黄铁矿 + 硫 + 石灰石^[12]等基质均可实现高效率同步去除 NO_3^- -N和 PO_4^{3-} -P,但池塘养殖尾水 NO_3^- -N、 PO_4^{3-} -P浓度通常大幅低于生活污水^[2,13-14],能否以硫-铁矿石为基质实现高效同步脱氮除磷值得深入研究。本研究分别构建以磁黄铁矿、磁黄铁矿+硫磺、菱铁矿+硫磺、磁黄铁矿+硫磺+石灰石等为基质的4种反应器,比较4种反应器对养殖尾水氮磷去除效果、反应器安全性等,以为优化池塘养殖尾水处理工艺提供参考。

1 材料与方法

1.1 反应器

反应器如图1所示。反应器由上端开口,下端密

收稿日期:2024-06-04

基金项目:国家重点研发计划项目(2023YFD2400504);中央高校基本科研业务费专项(2662023SCPY004)

侯亮,E-mail:1951939292@qq.com

通信作者:何绪刚,E-mail:xgh@mail.hzau.edu.cn

封的PVC管构成,内径110 mm,厚2.2 mm,高650 mm,填充高度600 mm。反应器上端进水,下端出水,出水口距离底部高度为50 mm。

经过前期的预试验,我们发现脱氮除磷效果较好的4组反应器分别为磁黄铁矿(B1)、磁黄铁矿+硫磺(体积比2:1,B2)、菱铁矿+硫磺(体积比3:1,B3)、磁黄铁矿+硫磺+石灰石(体积比6:3:1,B4),磁黄铁矿、菱铁矿和石灰石的粒径均为3~6 mm,硫磺的粒径为2~4 mm。

1.2 反应器的运行

反应器运行前,先以人工配水的方式进行驯化^[4],接种的污泥取自实验室(华中农业大学淡水水产健康养殖湖北省协同创新中心)已培养200 d以上的污泥系统。待4组反应器均具有稳定脱氮效果后改用养殖尾水开展试验。试验分为3个阶段,水力停留时间(hydraulic retention time,HRT)分别为24、12

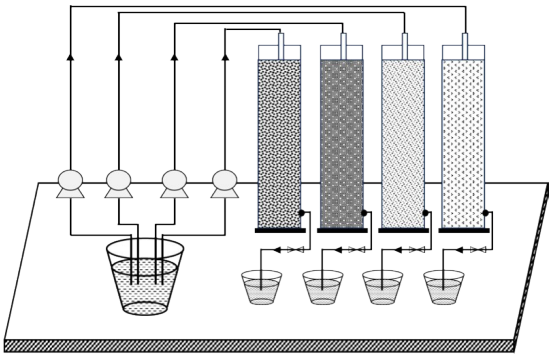


图 1 硫-铁矿石反应器示意

Fig.1 Schematic of the sulfur-ironstone reactor unit

和6 h。每阶段各运行35 d,共计运行105 d(运行过程中各反应器内均无需补充填料),运行期间进水均为池塘养殖尾水,且反应器温度为(24±2)℃。各阶段进水氮磷指标如表1所示。每个阶段定期采集10次水样,水样采集频率为每周2次。

表 1 反应器各个阶段的进水水化指标(平均值±标准差)

Table 1 The indexes of hydration of feed water at various stages of the reactor (mean±SD)

阶段 Phase	水力停留 时间/h HRT	时间/d Time	硝态氮/(mg/L) NO ₃ ⁻ -N	亚硝态氮/ (mg/L) NO ₂ ⁻ -N	氨氮/ (mg/L) NH ₄ ⁺ -N	正磷酸盐/ (mg/L) PO ₄ ³⁻ -P
1	24	0~35	6.59±0.57	0.73±0.29	0.59±0.16	0.75±0.073
2	12	36~70	6.34±1.20	0.96±0.60	0.73±0.29	0.96±0.26
3	6	71~105	3.34±0.99	0.68±0.34	4.26±1.20	1.50±0.32

1.3 理化指标测定

分别使用溶氧仪(YSI,Pro Professional Plus,U.S.A)和哈纳 HI8424 酸度计测定反应器内的溶氧(dissolved oxygen,DO)和pH值。采集水样后迅速采用直径为0.45 μm的滤膜过滤,并测定NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、NH₄⁺-N、PO₄³⁻-P、SO₄²⁻-、总铁(total fer-rum,TFe)、Fe²⁺等7项理化指标。测定方法分别为紫外分光光度法(HJ/T 346—2007)、盐酸萘乙二胺分光光度法(GB 7493—1987)、纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009)、钼酸铵分光光度法(GBT 6913—2023)、铬酸钼分光光度法(HJ/T 342—2007)、邻菲罗啉分光光度法(HJT 345—2007)。

1.4 数据分析

使用Microsoft Excel LTSC 专业增强版2021 进行数据处理,使用Origin 2022对数据进行绘图分析。

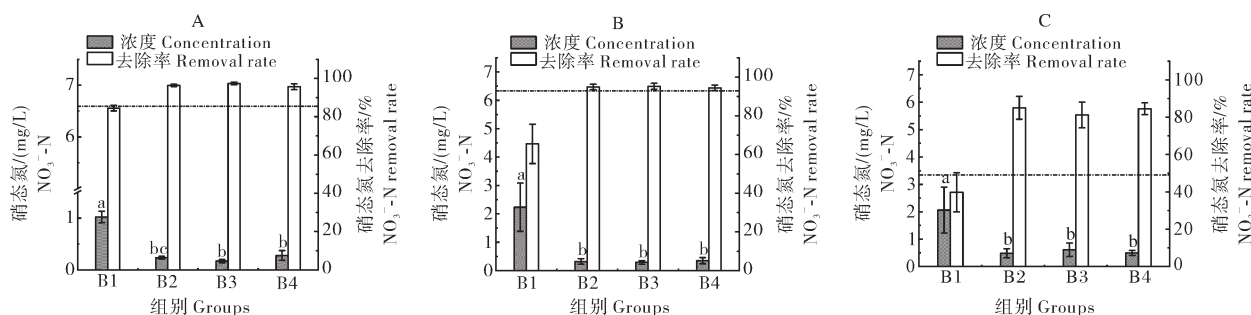
2 结果与分析

2.1 NO₃⁻-N和PO₄³⁻-P去除效果

1) NO₃⁻-N去除效果。3个阶段下,反应器B1去除率均显著低于其他3组反应器(P<0.05);B2、

B3、B4组去除率相当(P>0.05)(图2)。B1组平均去除率在HRT=24 h时为84.48%(图2A),在HRT为12 h和6 h阶段均低于80%(图2B、2C)。B2组在3个阶段下的出水NO₃⁻-N质量浓度与B3和B4组均无显著性差异,其平均去除率分别为96.41%、94.94%和85.00%。B3组在HRT=24 h时,其出水NO₃⁻-N质量浓度(0.17 mg/L)显著低于B4组(图2A),同时也低于B2组,但差异不显著,在HRT为12 h、6 h时和B4组无显著差异。结果表明,B3组去除效果最佳,其出水NO₃⁻-N的最低平均质量浓度为0.17 mg/L,最高为0.61 mg/L,其NO₃⁻-N去除率在3个阶段下均高于80%。

2) PO₄³⁻-P去除效果。反应器B1在3个阶段的出水PO₄³⁻-P质量浓度与B3组均无显著差异,在前2个阶段显著低于B2组(P<0.05)(图3A、B),在后2个阶段显著低于B4组(P<0.05)。而B2组的出水PO₄³⁻-P质量浓度仅在第3阶段显著低于另外3组(P<0.05)(图3C),B4组仅在第1阶段显著低于B2组(P<0.05)。表明B1、B3组具有良好的PO₄³⁻-P去除效果,其出水PO₄³⁻-P的最低平均质量浓度为



虚线表示每个阶段相应水质指标的进水平均质量浓度。柱上不同字母表示不同反应器之间差异显著 ($P < 0.05$)。下同。The dotted lines indicate the average influent concentrations of the corresponding water quality parameters for each stage. Different letters showed significant differences between different reactors ($P < 0.05$). The same as below.

图2 HRT分别为24 h(A)、12 h(B)和6 h(C)时不同基质组合的反应器对 NO_3^- -N 的去除效果

Fig.2 Removal of NO_3^- -N by reactors with different substrate combinations when HRT was 24 h (A), 12 h (B) and 6 h (C), respectively

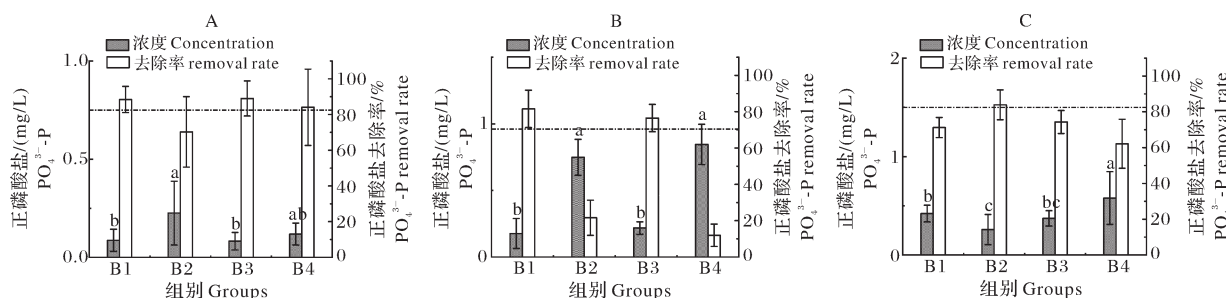


图3 HRT分别为24 h(A)、12 h(B)和6 h(C)时不同基质组合的反应器对 PO_4^{3-} -P 的去除效果

Fig.3 Removal of PO_4^{3-} -P by reactors with different substrate combinations when HRT was 24 h (A), 12 h (B) and 6 h (C), respectively

0.08 mg/L, 最高为0.42 mg/L, 其 PO_4^{3-} -P 去除率在3个HRT下均高于70%。

2.2 反应器的安全性

1) 硫酸盐和铁的产量。3个阶段下, 4组反应器出水的 SO_4^{2-} 质量浓度均为 $\text{B1} < \text{B3} < \text{B2} < \text{B4}$ (图4A、4B、4C), 且均随HRT的缩短而降低: 反应器B1的平均 SO_4^{2-} 质量浓度从245.45 mg/L降至98.67 mg/L, B3组从294.71 mg/L降至133.33 mg/L, B2组从334.42 mg/L降至151.00 mg/L, B4组从407.34 mg/L降至183.33 mg/L。越低的 SO_4^{2-} 质量浓度意味着越高的安全性, 因此, 在产生 SO_4^{2-} 方面, 4组反应器的安全性从高到低为 $\text{B1} > \text{B3} > \text{B2} > \text{B4}$ 。

同一反应器内的TFe和 Fe^{2+} 质量浓度几乎相同 (图4D、4E、4F)。3个阶段下, 4组反应器出水的TFe和 Fe^{2+} 质量浓度均为 $\text{B1} < \text{B3} < \text{B4} < \text{B2}$, 且均随HRT的缩短而降低: 反应器B1的平均TFe质量浓度从3.07 mg/L降至0.044 mg/L, B3组从7.90 mg/L降至1.32 mg/L, B4组从21.66 mg/L降至3.95 mg/L, B2组从35.78 mg/L降至8.55 mg/L。越低的TFe或 Fe^{2+} 质量浓度也意味着越高的安全性, 因此, 在产生

TFe和 Fe^{2+} 方面, 4组反应器的安全性从高到低为 $\text{B1} > \text{B3} > \text{B4} > \text{B2}$ 。

2) NO_2^- -N和 NH_4^+ -N的出水质量浓度。反应器B1出水的 NO_2^- -N质量浓度在第1、2阶段均显著高于另外3组 ($P < 0.05$) (图5A、5B), 在第3阶段与另外3组无显著差异 (图5C)。B2和B3组在3个阶段下均无显著差异。B4组在前2个阶段与B2、B3组无显著差异, 在第3阶段 (出水的 NO_2^- -N质量浓度平均为0.019 mg/L) 显著低于它们。越低的 NO_2^- -N出水质量浓度表明反应器安全性越高, 因此, 从出水 NO_2^- -N质量浓度来看, 4组反应器的安全性从高到低为 $\text{B4} > \text{B2} = \text{B3} > \text{B1}$ 。

在第1阶段 (图5D), B1组出水的 NH_4^+ -N质量浓度 (0.1 mg/L) 显著低于另外3组, B4组显著高于另外3组, B2和B3组无显著差异。4组反应器出水的 NH_4^+ -N质量浓度在第2、3阶段均无显著差异 (图5E、5F)。越低的 NH_4^+ -N出水质量浓度也表明反应器安全性越高, 因此, 从出水 NH_4^+ -N质量浓度来看, 4组反应器的安全性从高到低为 $\text{B1} > \text{B2} = \text{B3} > \text{B4}$ 。

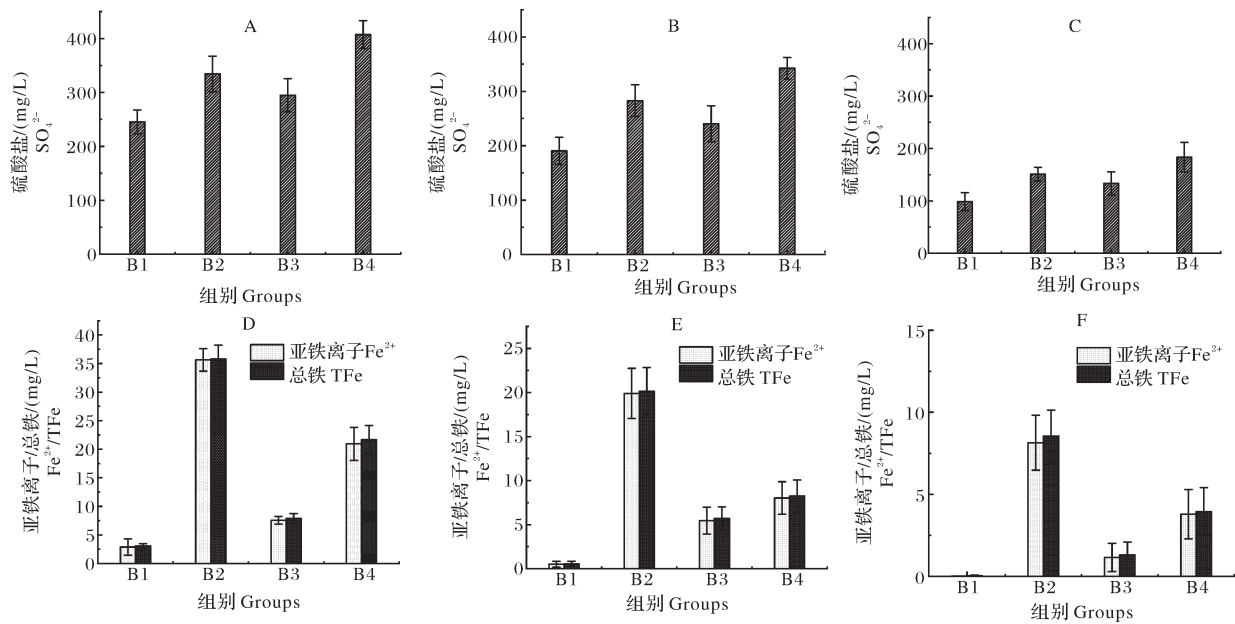


图4 HRT分别为24 h(A、D)、12 h(B、E)和6 h(C、F)时不同基质组合反应器中硫酸盐和铁(亚铁离子和总铁)的产量
Fig.4 The output of Sulfate and iron (Fe^{2+} and TFe) in reactors with different substrate combinations when HRT was 24 h (A, D), 12 h (B, E) and 6 h (C, F), respectively

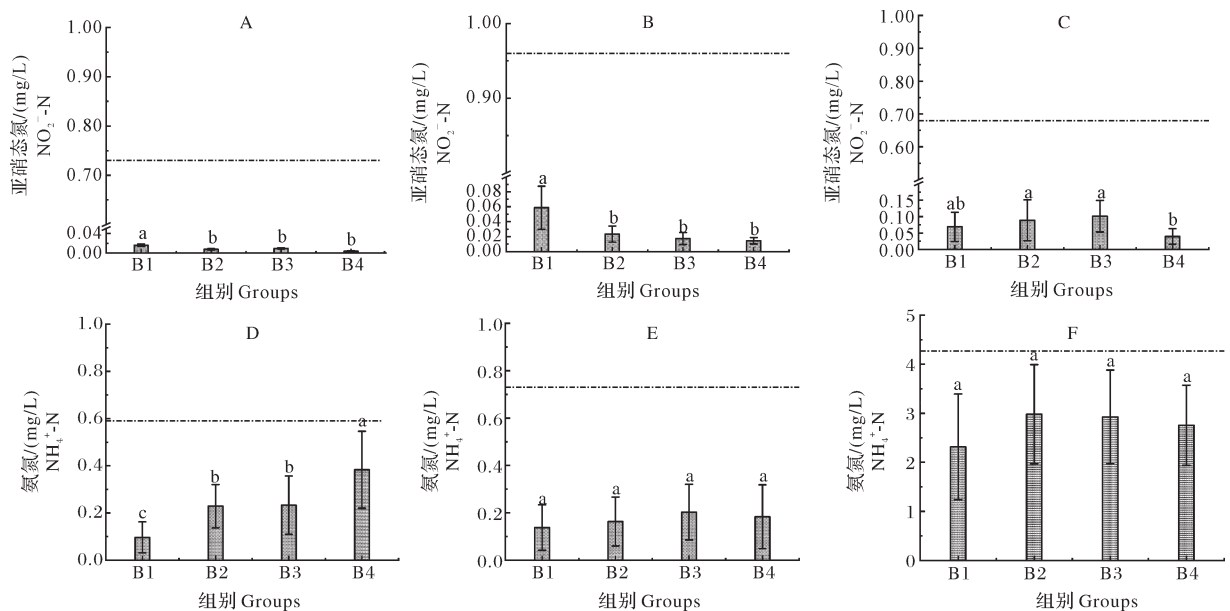


图5 HRT分别为24 h(A、D)、12 h(B、E)和6 h(C、F)时不同基质组合的反应器出水的 NO_2^- -N和 NH_4^+ -N质量浓度
Fig. 5 NO_2^- -N and NH_4^+ -N concentrations in the reactors effluent for different substrate mass combinations when HRT was 24 h (A, D), 12 h (B, E) and 6 h (C, F), respectively

2.3 反应器内各指标的变化特征

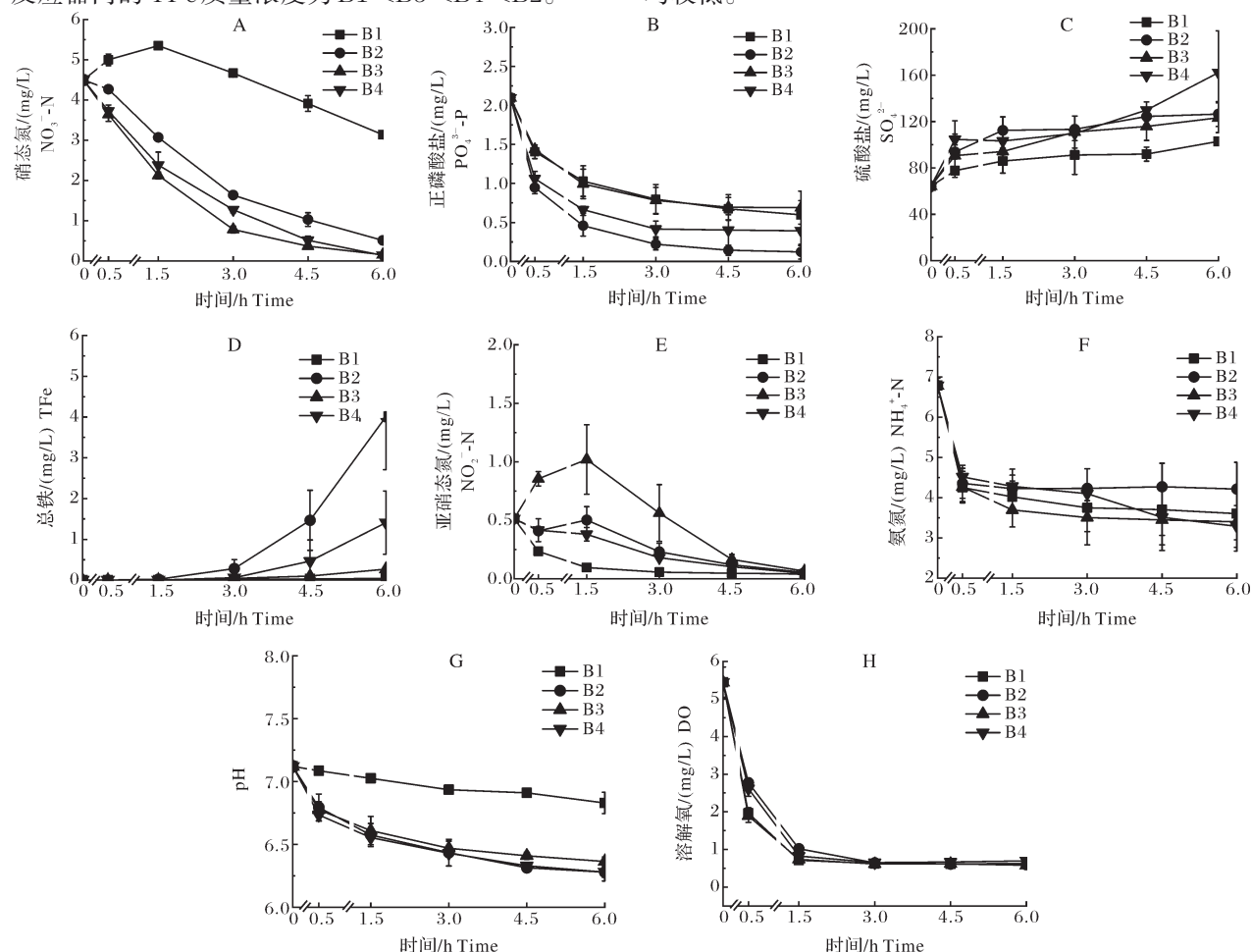
本文“2.2”结果表明,相较于24 h和12 h,6 h的水力停留时间下各组反应器的安全性最高(尤其是硫酸盐和铁产量更低),且6 h的水力停留时间下各组每天(24 h)能处理的养殖尾水量最多,具有较高参考价值,因此,我们考察了HRT=6 h这一最短的周期中反应器内各指标的变化特征。

在6 h内,反应器B3中的 NO_3^- -N和DO质量浓度下降最快(分别从4.50 mg/L降到0.15 mg/L,从5.45 mg/L降到0.58 mg/L)(图6A、6H)。B1组的 NO_3^- -N质量浓度下降最慢,且在前1.5 h内出现了升高的现象。而B2和B4组 NO_3^- -N质量浓度的下降速度介于它们之间。在0~6 h内,4组反应器中的 PO_4^{3-} -P质量浓度均大幅度降低(图6B),B2组降低

最快,其次为B4组。B1和B3组的 PO_4^{3-} -P质量浓度降低最慢。同时,B2、B4组的pH值也快速降低(图6G),而B1组降低最慢。

4组反应器中的 SO_4^{2-} 质量浓度均在前0.5 h内快速升高(图6C),随后变缓,6 h末,4组反应器内的 SO_4^{2-} 质量浓度为 $\text{B1}<\text{B3}<\text{B2}<\text{B4}$ 。反应器B2、B4和B3分别于第1.5 h、第3 h和第4.5 h时明显产生TFE(图6D),而B1组几乎不产生TFE。6 h末,4组反应器内的TFE质量浓度为 $\text{B1}<\text{B3}<\text{B4}<\text{B2}$ 。

反应器B1中的 NO_2^- -N质量浓度在6 h内持续降低(图6E),而另外3组虽然最终的 NO_2^- -N质量浓度都很低(约0.05 mg/L),但是均出现了 NO_2^- -N积累现象。其中,B3组最严重,其 NO_2^- -N质量浓度在0.5 h时约为1 mg/L。4组反应器内 NH_4^+ -N质量浓度均在前0.5 h内迅速降低(图6F),在此后的5.5 h内降低极为缓慢。6 h末,B2组的 NH_4^+ -N质量浓度(4.21 mg/L)最高,另外3组质量浓度(约3.5 mg/L)均较低。



A: 硝态氮 NO_3^- -N; B: 正磷酸盐 PO_4^{3-} -P; C: 硫酸盐 SO_4^{2-} ; D: 总铁 TFE; E: 亚硝态氮 NO_2^- -N; F: 氨氮 NH_4^+ -N; G: pH; H: 溶解氧 DO.

图6 4组反应器在1个周期(HRT=6 h)内各水质参数的变化特征

Fig.6 Characterization of the variation of each water quality parameter over a cycle (HRT=6 h) in four groups of reactors

3 讨论

3.1 NO_3^- -N 和 PO_4^{3-} -P 去除效果

不同硫-铁矿石反应器对 NO_3^- -N 和 PO_4^{3-} -P 的去除效果均有一定差异。本研究结果表明, NO_3^- -N 去除效果最好的反应器为 B3 (菱铁矿: 硫磺=3:1)。此前, Li 等^[12]的研究表明, 菱铁矿和硫组合对 NO_3^- -

N 的去除率可达 99.82% (HRT=12 h, 进水 NO_3^- -N 质量浓度为 28 mg/L), 相同 HRT 下, 高于本研究中 95.29% 的去除率; 以磁黄铁矿+硫磺+石灰石为基质的反应器可去除 98.44% 的 NO_3^- -N (进水 NO_3^- -N 质量浓度为 18 mg/L)^[12], 仍高于本研究 B4 组 94.46% 的去除率; 以天然磁黄铁矿为基质的反应器

对 NO_3^- -N的去除率可达95.97%(进水 NO_3^- -N质量浓度为31 mg/L)^[15],也高于本研究B1组65.48%的去除率。本研究中 NO_3^- -N去除率均低于之前的研究结果,可能主要是由于本研究中进水 NO_3^- -N质量浓度(6.34 mg/L)较低,反硝化菌群丰度较低所致。同理,在HRT为24 h和6 h阶段也是如此。在此情况下,B3组的去除率仍高于另外3组,表明B3组在处理高质量浓度 NO_3^- -N的污水^[10]和低质量浓度 NO_3^- -N的养殖尾水时均具有很高的去除率。其主要原因有:(1)菱铁矿具有良好的pH缓冲能力。研究表明,pH值是影响微生物活性的一个重要参数,反硝化细菌在接近中性(6.8~7.5)的窄pH范围内表现出最佳活性^[3],B3组是除B1组外最接近这一pH范围的反应器。(2)菱铁矿可为反硝化系统提供无机碳源^[11]。(3)反应器B3内可以快速达到低氧状态。因此,B3组反硝化性能优于以单一的磁黄铁矿为基质的B1组、缺乏pH缓冲物质的B2组和缓冲性能较差的B4组。

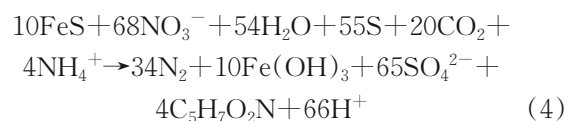
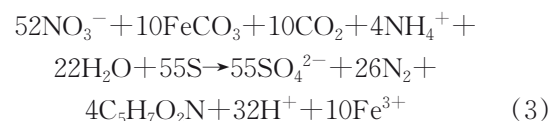
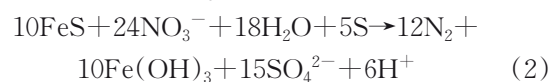
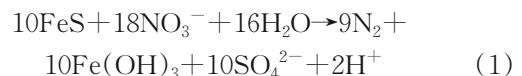
根据已有研究^[16],本研究中 PO_4^{3-} -P在一个周期中的浓度变化情况符合吸附动力学,表明4组反应器均通过化学吸附去除 PO_4^{3-} -P。其主要过程:硫自养反硝化过程不断生成的 H^+ 可将固态铁矿石中的铁硫化物溶解出来,铁硫化物参与反硝化过程,然后释放出 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} , Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 与 PO_4^{3-} -P形成沉淀进而去除水中的 PO_4^{3-} -P。B2、B4组的pH值下降最快,表明B2、B4组产生的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 更多,因此B2组的 PO_4^{3-} -P质量浓度下降最快,而B4组可能存在部分 PO_4^{3-} -P解析吸附的情况,所以下降速度较慢。反应器B3兼具稳定和高效的特点。研究表明,在进水 PO_4^{3-} -P质量浓度为3.1 mg/L的情况下,菱铁矿:硫=3:1的反应器的去除率可达67.10%^[11],低于B3组76.47%的去除率,说明菱铁矿在处理高质量浓度 PO_4^{3-} -P的污水时效果较差,可能跟菱铁矿的铁含量较低(约28%)^[17]有关。以磁黄铁矿为基质的反应器在进水 PO_4^{3-} -P质量浓度为6.1 mg/L的情况下去除率可达94.75%^[4],高于B1组81.55%的去除率,说明磁黄铁矿在处理高质量浓度 PO_4^{3-} -P的污水时效果很好,可能是因为磁黄铁矿的铁含量较高(约60%)^[18]。磁黄铁矿:硫:石灰石=6:3:1的反应器在进水 PO_4^{3-} -P质量浓度为0.5 mg/L的情况下具有约74%的去除率^[12],远高于B4组12.01%的去除率,这是因为B4组发生了 PO_4^{3-} -P的解吸附:当HRT缩短为12 h时,反应器在24 h内的冲刷次数增加,导致前

一阶段吸附的 PO_4^{3-} -P解析了出来^[11]。由于HRT=12 h阶段解吸附的 PO_4^{3-} -P较多,所以当HRT缩短为6 h时,其除磷效果又得以恢复。B2中的情况也与此相同。在实际应用中应避免突然大幅缩短HRT,以免过多 PO_4^{3-} -P的解吸附。总体来说,B3组虽有稳定高效的去除率,但更适合处理低质量浓度 PO_4^{3-} -P的污水(如养殖尾水),而磁黄铁矿则相反。

有研究^[12](运行396 d)表明,在反应器(磁黄铁矿+石灰石+硫)中,含磷的次生矿物首先附着在底部的磁黄铁矿和硫上。而硫自养反硝化产生的 H^+ 仍可将铁矿石表面溶解,不断暴露出更多可利用的铁硫化物,从而维持脱氮除磷稳定发生。还有研究^[11]表明,在401 d的整个运行过程中,反应器没有发生堵塞, NO_3^- -N的去除率甚至有所提高, PO_4^{3-} -P的去除率有所下降,但出水 PO_4^{3-} -P稳定地保持在0.3 mg/L以下。在本试验中(运行时间为105 d),也未发现 PO_4^{3-} -P的沉积对硫自养反硝化效果有影响。因此, PO_4^{3-} -P的沉积短期内对硫自养反硝化几乎没有影响。

3.2 反应器的安全性

本研究结果表明,B1组具有最低的硫酸盐产量,B3组次之,B4组最高。根据已有研究^[4,11-12],反应器B1~B4内 NO_3^- -N的去除原理可用方程式(1)~(4)来表达:



由此计算出每消耗1 mol NO_3^- ,4组反应器内分别产生0.56、0.63、1.06、0.96 mol SO_4^{2-} 。因此,假设4组反应器去除同样多的 NO_3^- -N,理论上产生 SO_4^{2-} 的量为 $\text{B1} < \text{B2} < \text{B4} < \text{B3}$ 。然而,实际上是 $\text{B1} < \text{B3} < \text{B2} < \text{B4}$ 。原因是B2和B4组反应器中发生了铁硫化物的氧化反应导致出水中 SO_4^{2-} 质量浓度升高^[4]。参考《生活饮用水卫生标准》的规定,将250 mg/L作为出水 SO_4^{2-} 的安全质量浓度。则B1安全

性最高(其 SO_4^{2-} 质量浓度在每个阶段均低于 250 mg/L);而 B3 组的出水 SO_4^{2-} 质量浓度仅在第 2、3 阶段低于 250 mg/L,如果控制 HRT 在 12 h 内,则是安全的。B2 和 B4 组的出水 SO_4^{2-} 质量浓度仅在第 3 阶段低于 250 mg/L,需控制 HRT 在 6 h 内才是安全的。总的来说,B1、B3 安全性更高,B2、B4 安全性更低。

4 组反应器内铁的浸出量为 $\text{B1} < \text{B3} < \text{B4} < \text{B2}$ 。如前所述,B2、B4 组产生的 H^+ 多,则浸出的 Fe^{2+} 多。而 B4 组中的石灰石可中和部分 H^+ ,且其硫磺和磁黄铁矿的量比 B2 组少,所以铁的浸出量比 B2 少。B1 组中 pH 值最高,铁的浸出量最低。反应式(3)表明,B3 组也产生了大量 H^+ ,但由于菱铁矿(FeCO_3)具有 pH 缓冲特性,所以 pH 值低于 B1 组而高于 B2、B4 组,铁的浸出量也如此。有研究表明,在磁黄铁矿的生物氧化中, Fe^{2+} 在 50 h 以后才会更多地转化为 Fe^{3+} [18],因此反应器内 Fe^{2+} 和 TFe 质量浓度几乎相同。虽然水产养殖尾水排放标准中未规定 TFe 的排放标准,但是参考《铁矿采选工业污染物排放标准》,TFe 的排放限值为 5 mg/L。前述结果表明,B1 中的 TFe 质量浓度在 3 个阶段中均低于 5 mg/L,因而 B1 组安全性最高,而 B3 和 B4 组中的 TFe 质量浓度仅在第 3 阶段低于 5 mg/L,所以在 HRT=6 h 情况下,其 TFe 质量浓度在安全范围内,B2 组的 TFe 质量浓度在每个阶段均高于 5 mg/L,安全性最低。

大量研究表明, NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 对水产养殖动物和水环境有毒有害[19-22],因此,把 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 的出水浓度归为反应器的安全性。由于越短的水力停留时间导致越多的 NO_2^- -N 的积累[5],所以当 HRT 从 24 h 缩短为 6 h 的过程中,4 组反应器内 NO_2^- -N 的质量浓度均逐渐升高。B3 组在前 1.5 h 内出现了大量 NO_2^- -N 积累的现象,这是因为 S^0 对 NO_3^- -N 的亲合力高于 NO_2^- -N[23],导致 NO_3^- -N 还原率远高于 NO_2^- -N。推测 B3 中大量电子供体给予了 NO_3^- -N,而菱铁矿给出的电子非常少,因此,反硝化速率最快,但也导致短期内 NO_2^- -N 因电子供体不足而大量积累。而 B1 组电子供体(Fe_{1-x}S)没有优先分给 NO_3^- -N,所以不产生 NO_2^- -N 积累。B2 和 B4 组磁黄铁矿也可以给出电子,所以其 NO_2^- -N 积累比 B3 少。总之,反应器 B1 由于反硝化效果较差,所以 NO_2^- -N 出水质量浓度较高,也不产生 NO_2^- -N 积累,而另外 3 组反硝化效果较好,但是会产生 NO_2^- -

N 积累。在保证稍长 HRT 的情况下,出水 NO_2^- -N 的质量浓度可以保持在很低的水平。

研究表明,反应器中的 NH_4^+ -N 可通过填料的吸附、厌氧细菌的同化作用和硝化反应去除[24]。本研究结果显示,4 组反应器内的 NH_4^+ -N 主要靠硝化反应去除。B1 中 NO_3^- -N 质量浓度在前 1.5 h 内升高可能是硝化反应较快而反硝化速率较慢所致。此外,反应器内的耗氧过程主要为硫化物的氧化和硝化反应,B1 组硫化物氧化耗氧最少,所以前 0.5 h 内 SO_4^{2-} 质量浓度升高最慢,用于硝化反应的溶氧最多,据此推测这是 B1 组 3 个阶段下 NH_4^+ -N 出水质量浓度均较低的原因。B4 中硫化物氧化耗氧最多,所以 SO_4^{2-} 质量浓度升高也最快, NH_4^+ -N 出水质量浓度较高。总体上 B1 组 NH_4^+ -N 安全性较高,而另外 3 组反应器的 NH_4^+ -N 安全性较低。研究表明,通过间歇曝气[25]可将 3.91~5.03 mg/L 的 NH_4^+ -N 降至 0.45 mg/L 左右,若在这之后再利用硫-铁矿石反应器去除 NH_4^+ -N,则出水的 NH_4^+ -N 质量浓度更低,安全性更高。

综上所述,反应器 B3 由于同时具有最高的 NO_3^- -N 去除率、稳定高效的 PO_4^{3-} -P 去除率以及较低的硫酸盐和铁产量而具有巨大的应用潜力。而 B2、B4 组由于出水中含有更高浓度的 SO_4^{2-} 和 TFe,且除磷性能不够稳定,不是最佳选择,B1 组反硝化性能最差,也不是最佳选择。

参考文献 References

- [1] 何绪刚,侯杰,池塘圈养模式研究进展[J].华中农业大学学报,2021,40(3): 21-29. HE X G, HOU J. Progress of pond Juanyang model[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2021, 40(3): 21-29 (in Chinese with English abstract).
- [2] 李金能. 固液分离塔-垂直潜流人工湿地用于池塘圈养尾水处理的研究与实践[D]. 武汉: 华中农业大学, 2022. LI J N. Study on process optimization and practice application of solid-liquid separation tower coupled vertical subsurface flow constructed wetland in treating tailwater of pond Juanyang system [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2022 (in Chinese with English abstract).
- [3] HU Y S, WU G X, LI R H, et al. Iron sulphides mediated autotrophic denitrification: an emerging bioprocess for nitrate pollution mitigation and sustainable wastewater treatment[J/OL]. Water research, 2020, 179: 115914 [2024-06-04]. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115914>.
- [4] LI R H, MORRISON L, COLLINS G, et al. Simultaneous nitrate and phosphate removal from wastewater lacking organic matter through microbial oxidation of pyrrhotite coupled to ni-

- trate reduction[J]. Water research, 2016, 96: 32-41.
- [5] LIU X Z, ZHAO C S, XU T T, et al. Pyrite and sulfur-coupled autotrophic denitrification system for efficient nitrate and phosphate removal [J/OL]. Bioresource technology, 2023, 384: 129363 [2024-06-04]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129363>.
- [6] FU X R, HOU R R, YANG P, et al. Application of external carbon source in heterotrophic denitrification of domestic sewage: a review [J/OL]. Science of the total environment, 2022, 817: 153061 [2024-06-04]. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153061>.
- [7] WANG H, CHEN N, FENG C, et al. Insights into heterotrophic denitrification diversity in wastewater treatment systems: progress and future prospects based on different carbon sources [J/OL]. Science of the total environment, 2021, 780: 146521 [2024-06-04]. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146521>.
- [8] GUO G, LI Z, CHEN L, et al. Advances in elemental sulfur-driven bioprocesses for wastewater treatment: from metabolic study to application [J/OL]. Water research, 2022, 213: 118143 [2024-06-04]. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118143>.
- [9] WANG T, LI X, WANG H, et al. Sulfur autotrophic denitrification as an efficient nitrogen removals method for wastewater treatment towards lower organic requirement: a review [J/OL]. Water research, 2023, 120569 [2024-06-04]. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120569>.
- [10] WANG H, LIU Y, YANG Y, et al. Element sulfur-based autotrophic denitrification constructed wetland as an efficient approach for nitrogen removal from low C/N wastewater [J/OL]. Water research, 2022, 226: 119258 [2024-06-04]. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119258>.
- [11] WANG W, WEI D, LI F, et al. Sulfur-siderite autotrophic denitrification system for simultaneous nitrate and phosphate removal: from feasibility to pilot experiments [J]. Water research, 2019, 160: 52-59.
- [12] LI R H, WEI D, WANG W, et al. Pyrrhotite-sulfur autotrophic denitrification for deep and efficient nitrate and phosphate removal: synergistic effects, secondary minerals and microbial community shifts [J/OL]. Bioresource technology, 2020, 308: 123302 [2024-06-04]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123302>.
- [13] 陈思媛, 陶玲, 彭亮, 等. 稻田-沟渠协同净化池塘养殖尾水效果 [J]. 淡水渔业, 2024, 54(3): 85-96. CHEN S Y, TAO L, PENG L, et al. Effectiveness of paddy-furrow synergistic purification of pond culture tailwater [J]. Freshwater fisheries, 2024, 54(3): 85-96 (in Chinese with English abstract).
- [14] 王琪, 徐光志, 孙刚, 等. 湖北省水产养殖水质现状及尾水排放管控标准研究 [J]. 环境科技, 2023, 36(5): 46-51. WANG Q, XU G Z, SUN G, et al. Study on the status quo of aquaculture water quality and the control standard of tail water discharge in Hubei Province [J]. Environmental science and technology, 2023, 36(5): 46-51 (in Chinese with English abstract).
- [15] ZHANG Y, WEI D, MORRISON L, et al. Nutrient removal through pyrrhotite autotrophic denitrification: implications for eutrophication control [J]. Science of the total environment, 2019, 662: 287-296.
- [16] LI R H, KELLY C, KEEGAN R, et al. Phosphorus removal from wastewater using natural pyrrhotite [J]. Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 2013, 427: 13-18.
- [17] 张小梅, 李睿华, 刘卓, 等. 天然菱铁矿去除水中磷的性能研究 [J]. 环境科学学报, 2017, 37(1): 219-226. ZHANG X M, LI R H, LIU Z, et al. Study on the performance of natural rhodochrosite in removing phosphorus from water [J]. Journal of environmental science, 2017, 37(1): 219-226 (in Chinese with English abstract).
- [18] 李杰, 朱琳, 李睿华. 生物氧化磁黄铁矿产生铁离子 [J]. 生物工程学报, 2013, 7(7): 2424-2428. LI J, ZHU L, LI R H. Biological oxidation of pyrrhotite to produce iron ions [J]. Journal of environmental engineering, 2013, 7(7): 2424-2428 (in Chinese with English abstract).
- [19] LI H, CUI Z, CUI H, et al. Hazardous substances and their removal in recirculating aquaculture systems: a review [J/OL]. Aquaculture, 2023, 569: 739399 [2024-06-04]. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2023.739399>.
- [20] VALENCIA-CASTAÑEDA G, FRÍAS-ESPERICUETA M G, VANEGAS-PÉREZ R C, et al. Toxicity of ammonia, nitrite and nitrate to *Litopenaeus vannamei* juveniles in low-salinity water in single and ternary exposure experiments and their environmental implications [J/OL]. Environmental toxicology and pharmacology, 2019, 70: 103193 [2024-06-04]. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2019.05.002>.
- [21] DUTRA F M, FREIRE C A, VAZ DOS SANTOS A M, et al. Acute toxicity of nitrite to various life stages of the Amazon River prawn, *Macrobrachium amazonicum*, Heller, 1862 [J]. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 2016, 97(5): 619-625.
- [22] CHIESA L, ARIOLI F, PAVLOVIC R, et al. Detection of nitrate and nitrite in different seafood [J]. Food chemistry, 2019, 288: 361-367.
- [23] BAO H, LI Z, SONG Z, et al. Mitigating nitrite accumulation during S₀-based autotrophic denitrification: balancing nitrate-nitrite reduction rate with thiosulfate as external electron donor [J/OL]. Environmental research, 2022, 204: 112016 [2024-06-04]. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112016>.
- [24] KONG Z, LI L, FENG C, et al. Soil infiltration bioreactor incorporated with pyrite-based (mixotrophic) denitrification for domestic wastewater treatment [J]. Bioresource technology, 2015, 187: 14-22.
- [25] 周小荻, 李金能, 王洁, 等. 固液分离塔-垂直流人工湿地技术处理池塘圈养尾水的应用研究 [J]. 水生生物学报, 2023, 47(11): 1798-1806. ZHOU X D, LI J N, WANG J, et al. Application

tion of solid-liquid separation tower-vertical flow artificial wet-land technology to treat tailwater of pond Juanyang system[J].

Journal of aquatic biology, 2023, 47(11): 1798-1806 (in Chinese with English abstract).

Process of synchronized removal of NO_3^- -N and PO_4^{3-} -P from pond aquaculture tailwater by sulfur-iron based reactors

HOU Liang¹, CHEN Ruiya¹, CHEN Jingyi¹, MA Shuaibing¹,
XU Juchen¹, ZHENG Yueying¹, HOU Jie^{1,2}, HE Xugang^{1,2}

1.College of Fisheries, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2.Engineering Research Center of Green Development for Conventional Aquatic Biological Industry in the Yangtze River Economic Belt, Ministry of Education, Wuhan 430070, China

Abstract In order to enhance and optimize the technology and processes involved in tailwater treatment for pond aquaculture, the removal effects of four types of reactors with pyrrhotite (Group B1), pyrrhotite+sulfur (Group B2), siderite+sulfur (Group B3), and pyrrhotite+sulfur+limestone (Group B4) as the substrates were constructed, and the removal efficiencies of NO_3^- -N and PO_4^{3-} -P in the tailwater from pond aquaculture as well as the safety of the reactors were compared. The results were as follows: (1) Under the conditions of hydraulic retention times of 24 h, 12 h and 6 h, Group B3 exhibited the most effective removal of NO_3^- -N, with an average mass concentration of NO_3^- -N in its effluent ranging from a minimum of 0.17 mg/L to a maximum of 0.61 mg/L, achieving a removal rate exceeding 80%. Both Groups B1 and B3 had the most effective removal of PO_4^{3-} -P, with an average mass concentration of PO_4^{3-} -P in their effluent measuring as low as 0.08 mg/L and as high as 0.42 mg/L, and the removal rate exceeded 70%. (2) The effluent sulfate and TFe concentrations in Groups B1 and B3 were lower and safer. Their average sulfate mass concentrations at three hydraulic retention times ranged from 98.67 mg/L to 245.45 mg/L and from 133.33 mg/L to 294.71 mg/L, respectively. The average TFe mass concentrations varied from 0.044 mg/L to 3.07 mg/L and from 1.32 mg/L to 7.90 mg/L, respectively. In terms of effluent NO_2^- -N concentration, the safety ranking of the four groups of reactors, from highest to lowest, was $\text{B4} > \text{B2} = \text{B3} > \text{B1}$. Conversely, regarding effluent NH_4^+ -N concentration, the safety ranking from highest to lowest was $\text{B1} > \text{B2} = \text{B3} > \text{B4}$. The above results indicate that Group B3 demonstrates both high efficiency and high safety in the removal of NO_3^- -N and PO_4^{3-} -P, and it can be applied to actual aquaculture tailwater treatment.

Keywords pond aquaculture tailwater; sulfur-iron; nitrate; phosphate; nitrogen and phosphorus removal

(责任编辑:边书京)