



移动扫码阅读

张海耿, 王芳颖, 曹鑫圆, 等. PHBV/火山岩/黄铁矿协同强化处理养殖尾水效果分析[J]. 能源环境保护, 2024, 38(1): 151–158.

ZHANG Haigeng, WANG Fangying, CAO Xinyuan, et al. Performance of treating aquaculture effluent using PHBV/volcanic rock/pyrite synergistic[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(1): 151–158.

# PHBV/火山岩/黄铁矿协同强化处理养殖尾水效果分析

张海耿<sup>1</sup>, 王芳颖<sup>2</sup>, 曹鑫圆<sup>3</sup>, 孙雅婷<sup>3</sup>, 许中硕<sup>4</sup>, 张宇雷<sup>1,\*</sup>

(1. 中国水产科学研究院渔业机械仪器研究所, 上海 200092; 2. 大连海洋大学 航海与船舶工程学院, 辽宁 大连 116000; 3. 盐城工学院 海洋与生物工程学院, 江苏 盐城 224000; 4. 东华大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

**摘要:** 针对水产养殖尾水低碳氮比导致脱氮除磷效率不高的问题, 研制了基于 3-羟基丁酸酯和 3-羟基戊酸酯共聚物(PHBV)/火山岩/黄铁矿协同耦合的生物过滤装置, 并对其处理养殖尾水的效果进行了分析。设计了 2 组不同滤料填充量的过滤装置, 柱 1 装置从上至下依次填充黄铁矿 15 cm、混合滤料 15 cm 和火山岩 5 cm, 柱 2 装置填充黄铁矿 10 cm、混合滤料 15 cm 和火山岩 10 cm, 分析了不同填料质量比对脱氮除磷效率的影响。结果表明, 柱 2 装置对硝酸盐氮的平均去除率达到了 97.8%, 显著高于柱 1 装置( $p < 0.05$ ), 而柱 2 对磷酸盐的平均去除率低于柱 1, 平均去除率仅为 35.0%。增加火山岩质量比有助于提升装置对硝酸盐的去除效率, 而增加黄铁矿质量比有助于提高装置对磷酸盐的去除效率。当溶解氧浓度在 1.2~1.5 mg/L 之间时, 装置可以同时进行脱氮除磷。综上所述, 采用 PHBV/火山岩/黄铁矿协同强化处理工艺可以实现养殖尾水中氮磷等营养盐的同步去除, 为解决养殖尾水深度净化问题提供了新方法。

**关键词:** PHBV; 火山岩; 黄铁矿; 硝酸盐氮; 磷酸盐; 去除效率

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2024)01-0151-08

## Performance of treating aquaculture effluent using PHBV/volcanic rock/pyrite synergistic

ZHANG Haigeng<sup>1</sup>, WANG Fangying<sup>2</sup>, CAO Xinyuan<sup>3</sup>, SUN Yating<sup>3</sup>, XU Zhongshuo<sup>4</sup>, ZHANG Yulei<sup>1,\*</sup>

(1. Fishery Machinery and Instrument Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200092, China; 2. School of Navigation and Marine Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116000, China; 3. College of Marine and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224000, China; 4. School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** In order to address the low nitrogen and phosphorus removal efficiencies caused by a low carbon-to-nitrogen ratio in aquaculture effluents, a biofiltration device based on the synergistic coupling of 3-hydroxybutyrate and 3-hydroxyvalerate copolymers (PHBV) with volcanic rock and pyrite was developed and evaluated for its efficacy in treating aquaculture effluents. Two groups of filter devices with different filler contents were designed. In column 1, the device was filled with 15 cm of pyrite, 15 cm of mixed filter media, and 5 cm of volcanic rock from top to bottom. In column 2, the device was filled with 10 cm of pyrite, 15 cm of mixed filter media, and 10 cm of volcanic rock. The effects of different filler mass ratios on the efficiencies of denitrification and phosphorus removal were analyzed. The results showed that the average removal rate of nitrate nitrogen reached 97.8% in column

收稿日期: 2023-12-27

DOI: 10.20078/j.eep.20240122

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2023YFD2400402); 中国水产科学研究院中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助项目(2023YJ01)

作者简介: 张海耿(1986—), 男, 浙江嘉兴人, 副研究员, 主要研究方向为水产养殖尾水资源化利用技术。E-mail: zhanghaigeng@fmiri.ac.cn

通讯作者: 张宇雷(1980—), 男, 浙江绍兴人, 研究员, 主要研究方向为渔业装备与工程技术。E-mail: zhangyulei@fmiri.ac.cn

2, significantly higher than that in column 1 ( $p < 0.05$ ). However, the average removal rate of phosphate was lower than that in column 2, with an average removal rate of only 35.0%. Increasing the mass ratio of volcanic rock improved the removal of nitrate, while increasing the mass ratio of pyrite improved the removal of phosphate. Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus was achieved when the dissolved oxygen concentration ranged from 1.2 to 1.5 mg/L. In conclusion, the process of synergistic enhancement of PHBV with volcanic rock and pyrite can achieve the simultaneous removal of nitrogen, phosphorus and other nutrients in aquaculture effluent, providing a new idea and a new method for solving the problem of deep purification of aquaculture effluent.

**Keywords:** PHBV; Volcanic rock; Pyrite; Nitrate; Phosphate; Removal efficient

## 0 引言

我国是水产养殖大国,2022年全国水产养殖产量达到了5 565万t,比2021年增长了3.71%。随着水产养殖产业的逐渐扩大,在收获巨量优质蛋白质的同时,也面临着因养殖尾水无序排放带来的环境污染问题<sup>[1]</sup>。根据第二次全国污染源普查公报,淡水池塘养殖的年总悬浮物(TSS)、化学需氧量指数(COD)、总氮(TN)、总磷(TP)直接排放量分别约为2 280、200、100和5.0 kg/hm<sup>[2]</sup>。水产养殖尾水中的有机废物和氮磷物质导致水体富营养化<sup>[3]</sup>,不仅影响水生生物生存,也会对人类健康造成潜在的威胁<sup>[4]</sup>。为推进池塘养殖尾水达标排放或循环利用,强化渔业水域生态环境保护,江苏等省份出台了《池塘尾水排放标准》<sup>[5]</sup>等系列地方标准。

水产养殖尾水中的氮磷等污染物可通过物理或生物的手段进行处理。物理方法一般采用沉淀、机械过滤和泡沫分离等方法达到去除悬浮固体颗粒物的目的。生物修复主要通过功能性细菌分解和转化养殖水体中的营养物质,然而,由于养殖尾水中的氮碳比偏低,需额外添加碳源以实现同步硝化反硝化<sup>[6]</sup>。聚己内酯(Polycaprolactone, PCL)、聚丁二酸丁二醇酯(Polybutylene succinate, PBS)<sup>[7]</sup>和PHBV等可被生物降解的高分子有机聚合物因其具有缓慢释放碳源的特性,常被用作碳源添加物。杨惠兰等<sup>[8]</sup>研究发现PCL/玉米淀粉能够实现生活污水长效稳定深度脱氮。对比PCL和PBS 2种材料的反硝化效果,发现PBS具有更高的脱氮效率<sup>[9]</sup>。杨帆等<sup>[10]</sup>采用双螺杆挤出机制备了5种缓释碳源复合材料,通过实验发现HBE的反硝化效果最佳,对硝酸盐氮去除率达到96%以上。PHBV<sup>[11]</sup>作为一种新型复合材料,其组成的脱氮系统具有更丰富的生物多样性,有

利于硝化反硝化反应进行<sup>[12]</sup>,在脱氮领域已被研究并广泛运用<sup>[13]</sup>。反硝化除磷(Denitrifying Phosphorus Removal, DPR)作为近年来热门的水处理工艺,该工艺是反硝化菌在厌氧/缺氧交替的环境中通过一系列反应完成除磷的过程<sup>[14]</sup>。与传统的除磷工艺相比,具有低曝气能耗、高效率利用碳源的优势,现阶段被广泛研究<sup>[15]</sup>。

现有的水产养殖尾水处理设施普遍存在处理效率低、占地面积大等问题,亟待研发高效合理的新型养殖尾水处理技术。作者团队前期研究发现PHBV具有较好的脱氮效果,火山岩和黄铁矿除了拥有一定的脱氮效果,还具有除磷的作用。然而,将PHBV、火山岩和黄铁矿耦合于一体开展脱氮除磷的试验鲜有开展。本试验创新构建了以PHBV、火山岩和黄铁矿为填料的生物过滤装置,探讨了不同填料质量比下装置处理养殖尾水效果的差异,旨在摸清装置运行时的最佳工艺参数,以期为解决养殖尾水高效脱氮除磷问题提供新思路和新方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

本试验选用PHBV颗粒(3-羟基丁酸酯和3-羟基戊酸酯共聚物, Poly 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate),火山岩和黄铁矿为填料(图1),各填料的理化性质如下:PHBV颗粒(P(HB-co-HV), 1% Hydroxyvalerate content)购买于宁波天安生物科技有限公司,该颗粒呈圆柱形,直径约8 mm,高度约2 cm,干重约0.92 g/粒,表面积约16.4 cm<sup>2</sup>/g。火山岩是良好的生物膜载体,具有耐腐蚀,不参与生物膜反应,对微生物无毒无害、无抑制作用,并且亲水性强等特点。孔隙率能达到80%左右,含铁、硅、铝等元素,平均规格1~3 cm。黄铁矿为铁的二硫化物,含较多二氧化硅,呈浅黄铜

色,硬度大,性脆,受敲打时易破碎,破碎面参差不齐。



图1 填料实物图

Fig. 1 Physical drawing of packing material

## 1.2 试验设计

试验设计了2组不同填料填充量的生物过滤装置(图2),一组生物过滤装置从上至下基质填充量依次为:黄铁矿填充高度15 cm,火山岩和500 g PHBV混合填充高度15 cm,火山岩高填充度5 cm,装置直径10 cm,总高40 cm,记为柱1;一组生物过滤装置从上至下基质填充量依次为:黄铁矿填充高度10 cm,火山岩和500 g PHBV混合填充高度15 cm,火山岩填充高度10 cm,装置直径10 cm,总高40 cm,记为柱2。



图2 生物过滤装置

Fig. 2 Biological filtration device

试验以模拟养殖废水为处理对象,通过在水体中添加硝酸钠和磷酸二氢钾调控废水中 $\text{NO}_3^-$ -N浓度和 $\text{PO}_4^{3-}$ -P浓度。试验分2个阶段,第一阶段将废水中的 $\text{NO}_3^-$ -N浓度和 $\text{PO}_4^{3-}$ -P浓度分别调至30、1 mg/L,第二阶段将废水中的 $\text{NO}_3^-$ -N浓度和 $\text{PO}_4^{3-}$ -P浓度分别调至50、1 mg/L。试验系统由生物过滤装置、蠕动泵、气盘、软管、增氧泵和调节池组成,调节池体积60 L。软管放于调节池中,调节池中配好的废水通过蠕动泵泵入生物过滤装置的底部,而后废水从生物过滤装置的顶部流出。试验装置启动前,一次性接种活性污泥,初始接种污泥浓度为3 500 mg/L(取自上海松江污水处理厂中的二沉池),内循环3 d。模拟养殖废水在生物过滤装置中的水体停留时间设计为8 h。

试验过程中每天取生物滤池的进水和出水水

样,水样首先通过0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤,然后测定水体中的 $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NO}_2^-$ -N、DO、 $\text{PO}_4^{3-}$ -P、pH、ORP以及TOC浓度。

## 1.3 水质测定方法与数据处理

采用美国YSI多参数水质分析仪(哈希,美国)测定温度、pH、ORP和DO,采用哈希试剂盒测定 $\text{NO}_2^-$ -N和 $\text{NO}_3^-$ -N,测试方法按照哈希公司说明书进行测定,在DR 2800分光光度计(哈希,美国)上进行分析。TOC采用燃烧氧化-非色散红外吸收法,在总有机碳分析仪上测定。

$\text{NO}_3^-$ -N去除率和 $\text{PO}_4^{3-}$ -P去除率的定义如下:

$$\eta_{\text{nr}} = \frac{C_{\text{in-NO}_3^-} - C_{\text{ef-NO}_3^-}}{C_{\text{in-NO}_3^-}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_{\text{ph}} = \frac{C_{\text{in-PO}_4^{3-}} - C_{\text{ef-PO}_4^{3-}}}{C_{\text{in-PO}_4^{3-}}} \times 100\% \quad (2)$$

其中, $\eta_{\text{nr}}(\%)$ 和 $\eta_{\text{ph}}(\%)$ 分别为 $\text{NO}_3^-$ -N去除率和 $\text{PO}_4^{3-}$ -P去除率。 $C_{\text{in-NO}_3^-}$ 为进水 $\text{NO}_3^-$ -N浓度,mg/L; $C_{\text{ef-NO}_3^-}$ 为出水 $\text{NO}_3^-$ -N浓度,mg/L; $C_{\text{in-PO}_4^{3-}}$ 为进水 $\text{PO}_4^{3-}$ -P浓度,mg/L; $C_{\text{ef-PO}_4^{3-}}$ 为出水 $\text{PO}_4^{3-}$ -P浓度,mg/L。

采用SPSS 20.0数据分析软件对试验进出水水质指标数据进行方差分析。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 实验结果

#### 2.1.1 生物过滤装置进出水物理指标变化

图3显示了PHBV/火山岩/黄铁矿生物过滤装置进出水pH、DO、温度和ORP变化情况。由图3(a)可知,装置运行第一阶段,进水平均pH为7.66,出水pH低于进水,柱1和柱2的出水pH分别为7.37和7.16,第二阶段显示出相同的规律,但进出水差异值没有第一阶段大。

由图3(b)可知,进水DO浓度为9.00~11.00 mg/L,而出水DO浓度显著低于进水,在装置运行第一阶段,柱1和柱2的平均出水DO浓度分别仅为2.19、1.07 mg/L,且柱2出水平均DO浓度显著低于柱1,而第二阶段柱1和柱2的DO浓度差异不显著( $p>0.05$ )。

由于本试验在冬天开展,气温较低,试验运行过程中,仅对空气进行了升温,未对模拟养殖废水进行控温,故进水水温显著低于出水(图3(c))。在装置运行第一阶段,出水水温维持在20~24℃之间,在第二阶段,出水最低水温下降至16℃。

由图3(d)可知,装置运行期间,进水平均ORP值为136~155 mV,装置运行前10 d,进出水ORP差异不大,而后出水平均ORP值显著低于进水。在第一阶段,柱1出水平均ORP值从221 mV下降至-121 mV,柱2出水平均ORP值从188 mV下降至-208 mV。第二阶段,柱1和柱2出水

ORP值呈现相似的规律。

由图3(e)可知,柱1在第一阶段和第一阶段出水TOC变化不大,在6.00~13.00 mg/L之间,而柱2在第一阶段出水TOC呈现显著升高的趋势,最近升至58.65 mg/L,在第二阶段出水TOC呈现显著下降的趋势,最后数值与柱1浓度接近。

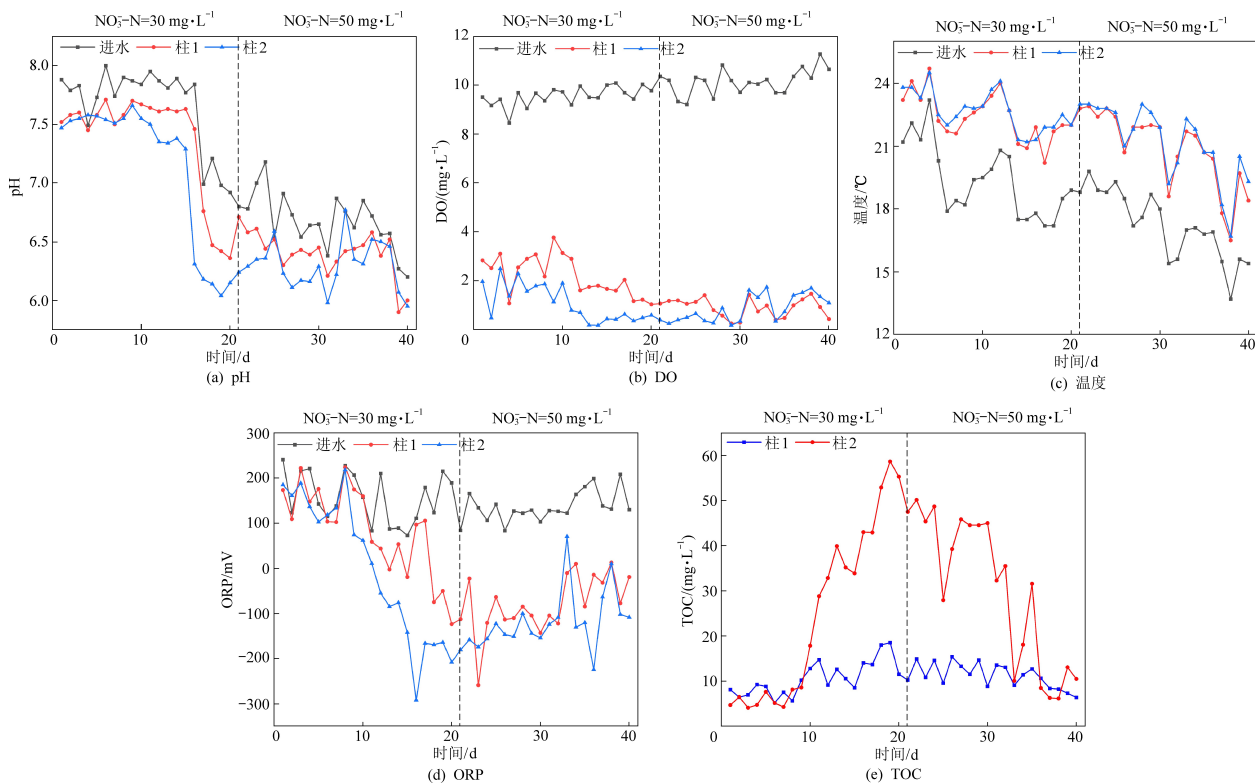


图3 进出水物理水质指标变化情况

Fig. 3 Changes in physical water quality indicators for influent and effluent water

### 2.1.2 生物过滤装置进出水 $\text{NO}_3^-$ -N 和 $\text{NO}_2^-$ -N 差异

图4显示了生物过滤装置进出水  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度变化情况。在装置运行第一阶段,设计进水

$\text{NO}_3^-$ -N 浓度为 30.00 mg/L,前8 d,柱1和柱2出水平均  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度分别为 22.48、21.48 mg/L,平均去除率仅为 28.0%和 31.9%。随着生物过滤装置

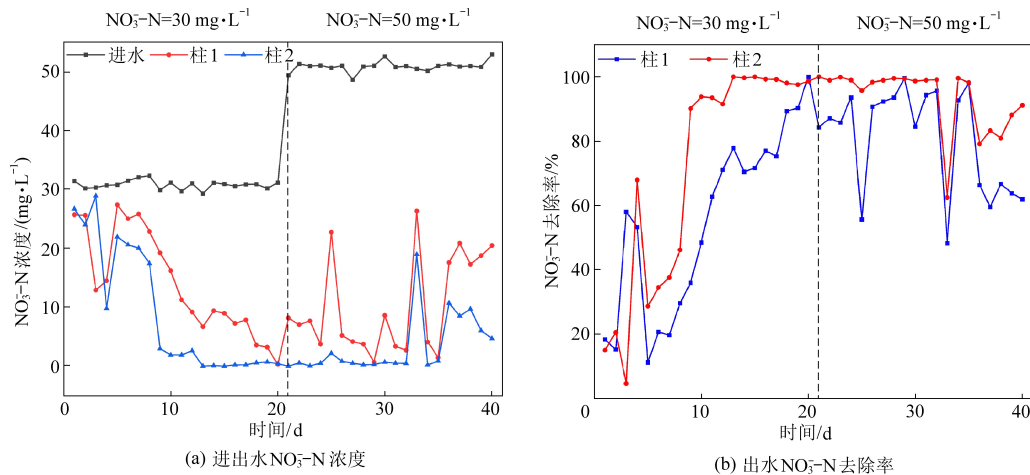


图4 进出水  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度变化情况

Fig. 4 Changes in  $\text{NO}_3^-$ -N concentrations in influent and effluent water

运行天数的增加,对  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除率也逐渐增加,运行 10 d 以后,柱 1 和柱 2 的出水平均  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度分别为 6.77、0.68 mg/L,对  $\text{NO}_3^-$ -N 的平均去除率分别达到了 77.8%和 97.8%。第二阶段,设计进水  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度为 50.00 mg/L,运行前 10 d,柱 2 出水  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度比较稳定,而柱 1 出水  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度有所波动,柱 1 和柱 2 对  $\text{NO}_3^-$ -N 的平均去除率分别达到了 85.9%和 98.2%。运行后 10 d,柱 1 和柱 2 出水  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度都有所波动, $\text{NO}_3^-$ -N 去除率有所下降。整体而言,柱 2 对  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除率显著高于柱 1 ( $p < 0.05$ )。

图 5 显示了生物过滤装置进出水  $\text{NO}_2^-$ -N 变化情况,进水  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度为 0 mg/L,第一阶段,柱 1 运行前 5 d 后水体中的  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度从 2.75 mg/L 变成 0.25 mg/L,柱 2 的出水  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度在 0.20~0.51 mg/L 波动。之后,柱 1 和柱 2 的出水  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度逐渐降至 0 mg/L。第二阶段,柱 1 的出水  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度从 0.25 mg/L 逐渐增加至 1.00 mg/L,柱 2 的出水  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度前期一直接近 0 mg/L,运行至 33 d 时,出水  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度从 0.75 mg/L 突升到 2.00 mg/L。

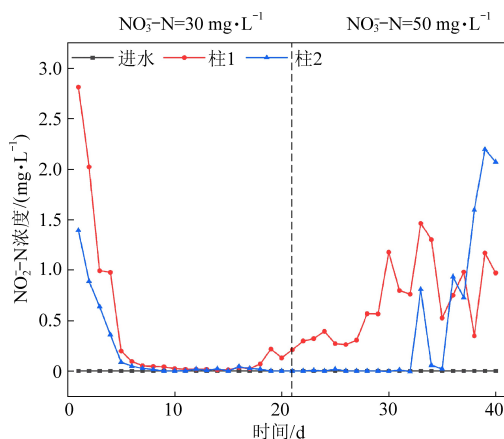
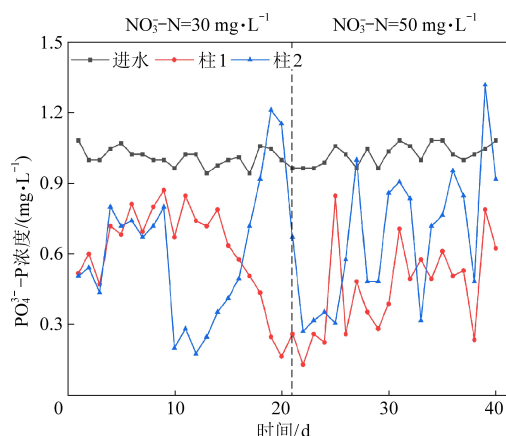


图 5 进出水  $\text{NO}_2^-$ -N 变化情况

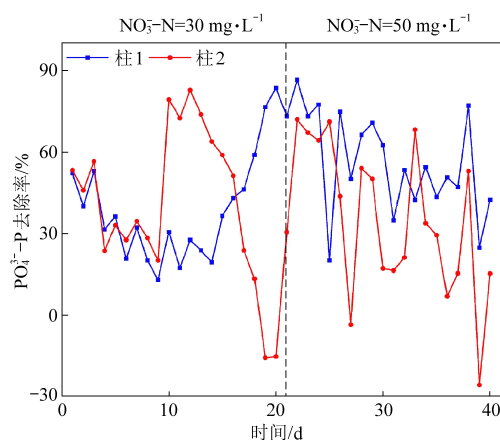
Fig. 5 Changes in  $\text{NO}_2^-$ -N concentrations in influent and effluent water

### 2.1.3 生物过滤装置进出水 $\text{PO}_4^{3-}$ -P 变化

图 6 为生物过滤装置运行期间,对  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 的去除率变化。在第一阶段,柱 1 的出水  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 浓度呈现先升高而后快速下降的趋势,平均去除率从 30.0% 升至 80.0%。柱 2 的出水  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 浓度呈现先升高后快速降低,而后又逐渐升高的趋势,平均去除率从 30.0% 升至 80.0% 又快速降至 -20.0%。在第二阶段,柱 1 和柱 2 对  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 的平均去除率分别为  $56.2\% \pm 18.6\%$  和  $35.0\% \pm 27.5\%$ 。



(a) 进出水  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 浓度



(b) 出水  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 去除率

图 6 进出水磷酸盐浓度变化情况

Fig. 6 Changes in phosphate concentration in influent and effluent water

## 2.2 讨 论

### 2.2.1 PHBV/火山岩/黄铁矿生物过滤装置脱氮性能分析

本试验通过接种活性污泥,成功启动了以 PHBV/火山岩/黄铁矿为填料的生物过滤装置,并实现了对养殖尾水中  $\text{NO}_3^-$ -N 的高效去除。可生物降解的聚合物,如聚羟基烷酸酯 (PHAs)<sup>[16]</sup>、淀粉/PCL<sup>[17]</sup> 和 PHBV<sup>[18]</sup> 等物质可作为固相反硝化系统中生物膜形成的碳源和物理支撑<sup>[19]</sup>,黄铁矿的添加能够进一步控制反硝化系统中溶解有机碳 (Dissolved Organic Carbon, DOC) 的释放,协同 PHBV/火山岩<sup>[20]</sup> 提高系统脱氮的效率<sup>[21]</sup>。生物过滤器的硝化功能是硝化细菌共同发挥作用的结果<sup>[22]</sup>,受环境因素影响较大,因此温度、DO 和 pH 是影响脱氮效果的主要因素。一般来说,温度、DO、pH 等水质指标和生物滤器脱氮效率呈正相关<sup>[23]</sup>。本试验进行到后期时,2 套装置对  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除率出现一定程度的下降,可能与温度变化

有关。反硝化细菌大多为厌氧菌,故反硝化过程主要是在低 DO 环境下进行,因为 DO 的存在会抑制反硝化过程所需的酶系统。另外,高浓度 DO 使黄铁矿更容易被氧化,使得氧气可能与反硝化过程中的  $\text{NO}_3^-$ -N 等物质存在电子供体竞争关系,如果氧气与  $\text{NO}_2^-$ -N 同时存在于水中,氧气会成为首选的电子受体<sup>[24]</sup>。本试验结果柱 2 的出水口 DO 低于柱 1,解释了柱 2 的反硝化效率显著高于柱 1 的原因。水的 pH 影响生物滤器中微生物的新陈代谢及活性<sup>[25]</sup>,在养殖过程中控制 pH 保持在稳定的状态,能够提高生物过滤器的水处理能力,从而为生物提供良好的生存环境<sup>[26]</sup>。经实验证明,pH 在 7.5 左右时可以达到良好的脱氮效果<sup>[27]</sup>,本实验开始时 pH 为 7.66 与该研究一致。而本试验柱 1、柱 2 的出水 pH 均低于进水,是因为 pH 主要由系统中反硝化产碱和碳源代谢中间产物产酸共同决定<sup>[28]</sup>,随着实验的进行,不断产生的酸性产物和  $\text{CO}_2$  导致出水 pH 降低。

### 2.2.2 PHBV/火山岩/黄铁矿生物过滤装置除磷性能分析

$\text{PO}_4^{3-}$ -P 的去除主要是依靠沉淀和吸附。相关研究表明, $\text{PO}_4^{3-}$ -P 去除主要依靠黄铁矿厌氧氧化和好氧化 2 个途径产生的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀的吸附作用去除<sup>[29-31]</sup>。DO 含量对该过程影响较大,DO 浓度为 2.0~2.5 mg/L 时易生成更多 FeO,进而覆盖黄铁矿影响微生物获取电子供体;当 DO 为 1.2~1.5 mg/L,可保证脱氮除磷同时进行。李亚楠<sup>[32]</sup>构建了黄铁矿生物滤池,处理城镇污水时发现黄铁矿系统对  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 的去除效果显著高于火山岩系统,黄铁矿通过“非生物化学氧化-生物驱动反硝化”双重途径生成含铁产物,从而实现  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 的去除。袁玉玲<sup>[33]</sup>在火山岩/PHBV、黄铁矿/PHBV 生物滤池的脱氮除磷效果差异研究中指出,进水  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 浓度高于 4.96 mg/L 有利于除氮,但  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 浓度过高反而影响  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 自身的去除率,使去除率降低。本试验通过 PHBV/火山岩/黄铁矿联合作用,实现了养殖水体中  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 的去除,猜测主要是黄铁矿起了重要作用。整体而言,柱 1 的去除效果稍好于柱 2,原因可能是柱 2 放置的黄铁矿量少于柱 1。另外,本试验选用的黄铁矿粒度较大,并且实验产生的  $\text{SO}_4^{2-}$  对黄铁矿除磷有较强抑制作用,故装置对  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 的去除效率有所波动。

## 3 结 论

(1) 本试验构建了 PHBV/火山岩/黄铁矿耦合的高效生物过滤装置,通过接种活性污泥,成功实现了养殖尾水的同步脱氮除磷,为处理水产养殖尾水提供了新的思路和方法。

(2) 火山岩和黄铁矿的填充质量比影响装置的脱氮除磷效率,PHBV/火山岩/黄铁矿耦合工艺中增加火山岩含量有助于提升装置对  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除效率,且当随着养殖尾水中  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度的增加,装置对  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除率也对应增加。当养殖尾水中  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度分别为 30.00 和 50.00 mg/L 时,柱 2 装置对  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除率分别达到 97.8% 和 98.2%,而柱 1 装置对  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除率分别仅为 77.8% 和 85.9%。

(3) 装置对  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 的去除主要依靠填料的吸附和沉降。黄铁矿含量的增加有助于提升装置对  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 的去除效率,当进水  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 浓度为 1 mg/L 时,黄铁矿质量比高的装置(柱 1)对  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 的去除率达到  $56.2\% \pm 18.6\%$ ,高于柱 2 装置。

(4) PHBV/火山岩/黄铁矿耦合工艺中当 DO 浓度为 1.2~1.5 mg/L 时,可保证脱氮除磷的同时进行。未来拟采用高通量测序等方法分析该生物过滤装置的细菌群落结构,以期阐明该工艺脱氮除磷的微生物学机制。

### 参考文献 (References):

- [1] 张文博,马旭洲. 2000 年来中国水产养殖发展趋势和方向[J]. 上海海洋大学学报, 2020, 29(5): 661-674.  
ZHANG Wenbo, MA Xuzhou. China's aquaculture development trends since 2000 and future directions[J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2020, 29(5): 661-674.
- [2] 刘兴国. 池塘养殖污染与生态工程化调控技术研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2011: 1.  
LIU Xingguo. Study on the pond pollution and ecological engineering regulation techniques[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2011: 1.
- [3] LUNAU M, VOSS M, ERICKSON M, et al. Excess nitrate loads to coastal waters reduces nitrate removal efficiency: Mechanism and implications for coastal eutrophication[J]. Special Issue: Marine Microbial Ecophysiology and Metagenomics, 2013, 15(5): 1492-1504.
- [4] 盛文雨,纪炜炜,阮雯,等. 水产养殖废水处理技术及展望[J]. 渔业信息与战略, 2022, 37(1): 47-53.  
SHENG Wenyu, JI Weiwei, RUAN Wen, et al. Review on treatment technology of aquaculture wastewater and its prospect[J]. Fishery Information & Strategy, 2022, 37(1): 47-53.

- [5] SC/T 9101-2007, 淡水池塘养殖水排放要求[S].
- [6] BHATTACHARYA R, MAZUMDER D J B, ENGINEERING B. Simultaneous nitrification and denitrification in moving bed bioreactor and other biological systems[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2021, 44(4): 635-652.
- [7] 唐成婷, 罗国芝, 谭洪新, 等. 以 PBS 为载体和碳源的 SND 系统的脱氮效果研究[J]. *安全与环境学报*, 2014, 14(5): 151-155.  
TANG Chengting, LUO Guozhi, TAN Hongxin, et al. Effectiveness of nitrogen removal by simultaneous nitrification and denitrification reactor packed with poly(butylene succinate) media[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2014, 14(5): 151-155.
- [8] 杨惠兰, 张丹, 兰书焕, 等. 聚己内酯复合固体碳源的制备及其深度脱氮性能研究[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(5): 263-273.  
YANG Huilan, ZHANG Dan, LAN Shuhuan, et al. Preparation of polycaprolactone composite solid carbon source and its tertiary nitrogen removal[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42(5): 263-273.
- [9] 封羽涛, 吴为中. 可降解聚合物 PCL/PBS 在低有机污染水中固相反硝化脱氮效果比较[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(6): 1127-1132.  
FENG Yutao, WU Weizhong. The comparison of nitrogen removal effect between biodegradable polymers of PCL and PBS in the low organic pollution water [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(6): 1127-1132.
- [10] 杨帆, 王鹤立. 缓释碳源复合材料的制备及其用于地下水硝酸盐污染修复的研究[J]. *水处理技术*, 2013, 39(4): 75-83.  
YANG Fan, WANG Heli. Preparation of slow-release carbon source composite materials and their use for groundwater nitrate pollution restoration [J]. *Technology of Water Treatment*, 2013, 39(4): 75-83.
- [11] IBRAHIM M I, ALSAFADI D, ALAMRY K A, et al. Properties and applications of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biocomposites[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, 29(4): 1010-1030.
- [12] 李昂. 基于 PHBV 反硝化深度脱氮处理研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2021: 38-43.  
LI Ang. Research on deep denitrification treatment based on PHBV[D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2021: 38-43.
- [13] 张怡芳. 固液体碳源对反硝化生物滤池的影响及微生物特性[D]. 重庆: 重庆大学, 2019: 6-7.  
ZHANG Yifang. The denitrification influence and microbial characteristics of solid/liquid carbon source in denitrification biofilter[D]. Chongqing: Chongqing University, 2019: 6-7.
- [14] 黄健平, 闫阁, 卞晓峥, 等. 反硝化除磷污水处理工艺影响因素分析[J]. *华北水利水电大学学报(自然科学版)*, 2021, 42(6): 100-106.  
HUANG Jianping, YAN Ge, BIAN Xiaozheng, et al. Analysis on the influencing factors of denitrification and phosphorus removal in wastewater treatment process[J]. *Journal of North China University of Water Resources and Electric Power (Natural Science Edition)*, 2021, 42(6): 100-106.
- [15] 韦佳敏, 刘文如, 程洁红, 等. 反硝化除磷的影响因素及聚磷菌与聚糖菌耦合新工艺的研究进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(11): 4608-4618.  
WEI Jiamin, LIU Wenru, CHENG Jiehong, et al. Influencing factors of denitrifying phosphorus removal and advance research on novel process of coupling PAOs and GAOs[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(11): 4608-4618.
- [16] MARIA Teresa Gutierrez Wing, RONALD F Malone, KELLY A Rusch. Evaluation of polyhydroxybutyrate as a carbon source for recirculating aquaculture water denitrification[J]. *Aquacultural Engineering*, 2012, 51: 36-43.
- [17] SHEN Z, ZHOU Y, LIU J, et al. Enhanced removal of nitrate using starch/PCL blends as solid carbon source in a constructed wetland[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 239-244.
- [18] XU Z, DAI X, CHAI X L. Effect of different carbon sources on denitrification performance, microbial community structure and denitrification genes [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 634: 195-204.
- [19] CHU L, WANG J L. Denitrification of groundwater using PHBV blends in packed bed reactors and the microbial diversity[J]. *Chemosphere*, 2016, 155: 463-470.
- [20] 匡颖, 董启荣, 王鹤立. 海绵铁与火山岩填料 A/O 生物滴滤池脱氮除磷的中试研究[J]. *水处理技术*, 2012, 38(9): 50-53.  
KUANG Ying, DONG Qirong, WANG Heli. Pilot scale experiment on denitrification and phosphorus removal in A/O trickling filter with volcanic fillings[J]. *Technology of Water Treatment*, 2012, 38(9): 50-53.
- [21] 吴为中, 赵柳, 周琦, 等. 基于黄铁矿与 PHBV 协同自养-异养反硝化试验研究[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2022, 30(2): 282-294.  
WU Weizhong, ZHAO Liu, ZHOU Qi, et al. Laboratory-scale study on combined autotrophic-heterotrophic denitrification based on pyrite and PHBV[J]. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2022, 30(2): 282-294.
- [22] 鲍鹰, 相建海. 温度、盐度和 pH 对生物过滤器去除氨氮效率的影响[J]. *海洋科学*, 2001, 25(6): 42-43.  
BAO Ying, XIANG Jianhai. Effect of temperature, salinity and pH on ammonia oxidation in nitrosomonas[J]. *Marine Sciences*, 2001, 25(6): 42-43.
- [23] LEE CG, FLETCHER T D, SUN G Z. Nitrogen removal in constructed wetland systems[J]. *Engineering in Life Sciences Homepage*, 2009, 9(1): 11-22.
- [24] MA Y, ZHENG X, FANG Y, et al. Autotrophic denitrification in constructed wetlands: Achievements and challenges [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 318: 123778-123790.
- [25] CHEN S L, LING J, BLANCHETON J P. Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors[J]. *Aquacultural*

- Engineering, 2006, 34(3): 179-197.
- [26] 徐建平, 赵越, 李贤, 等. 温度和 pH 对海水曝气生物滤器硝化性能的影响[J]. 大连海洋大学学报, 2019, 34(4): 558-565.
- XU Jianping, ZHAO Yue, LI Xian, et al. Effects of temperature and pH on nitrification in a seawater biological aerated filter[J]. Journal of Dalian Ocean University, 2019, 34(4): 558-565.
- [27] 吕永涛, 曾玉莲, 闫建平, 等. pH 对厌氧-限氧 SBR 同步脱氮除磷效果及  $N_2O$  释放的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2018, 50(2): 54-58.
- LYU Yongtao, ZENG Yulian, YAN Jianping, et al. Effect of pH on nutrients removal and nitrous oxide emissions from an anaerobic/oxygen-limited SBR performing simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2018, 50(2): 54-58.
- [28] 王孝维, 薛晖军, 岳秀萍. 焦化废水反硝化脱氮过程 pH 和 ORP 变化规律[J]. 太原理工大学学报, 2017, 48(5): 741-746.
- WANG Xiaowei, XUE Huijun, YUE Xiuping. Variation of pH and ORP during denitrification of coking wastewater [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2017, 48(5): 741-746.
- [29] DAUDA A B, AJADI A, TOLA FABUNMI A S, et al. Waste production in aquaculture: Sources, components and managements in different culture systems[J]. Aquaculture and Fisheries, 2019, 4(3): 81-88.
- [30] 李瑶峰. 硫自养结合 BAF 系统同时硝化反硝化和除磷性能及机理研究[D]. 天津: 天津城建大学, 2020: 19-20.
- LI Yaofeng. Study on properties and mechanism of simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal via sulfur-autotrophic denitrification combine with BAF system[D]. Tianjin: Tianjin Chenjian University, 2020: 19-20.
- [31] LI Y, GUO J, LI H, et al. Effect of dissolved oxygen on simultaneous removal of ammonia, nitrate and phosphorus via biological aerated filter with sulfur and pyrite as composite fillers [J]. Bioresource Technology, 2020, 296: 122340-122351.
- [32] 李亚楠. 黄铁矿生物滤池对污水厂尾水深度处理的效果和机制研究[D]. 上海: 东华大学, 2022: 25-28.
- LI Yanan. Study on the performance and mechanism of advanced treatment for municipal tailwater in pyrite supported biofilter[D]. Shanghai: Donghua University, 2022: 25-28.
- [33] 袁玉玲. 以天然黄铁矿和硫磺为硫源的自养反硝化特性研究[D]. 南京: 南京大学, 2011: 60-61.
- YUAN Yuling. Performance of autotrophic denitrification using natural pyrite and sulfur as sulfur source [D]. Nanjing: Nanjing University, 2011: 60-61.