

石灰石砂砾负载铁膜及其强化除磷效果

施佳诚, 陈灿明, 高婷, 卫泽斌, 吴启堂

引用本文:

施佳诚, 陈灿明, 高婷, 等. 石灰石砂砾负载铁膜及其强化除磷效果[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(9): 1993–2000.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0284>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

DFeRB和SRB对冰封期铁与硫还原的影响研究

宋文杰, 石文静, 吕项蒙, 吕思杰, 吕昌伟, 何江

农业环境科学学报. 2020, 39(9): 2015–2025 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0091>

混合改良剂钝化修复酸性多金属污染土壤的效应——基于重金属形态和植物有效性的评价

邹富桢, 龙新究, 余光伟, 黄莉敏, 赵仁欣

农业环境科学学报. 2017, 36(9): 1787–1795 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1660>

生物炭施用对棕壤重金属镉赋存形态及油菜吸收镉的影响

王风, 王梦露, 许堃, 董旭, 虞娜, 张玉龙, 党秀丽

农业环境科学学报. 2017, 36(5): 907–914 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1599>

生物炭和猪粪肥对铜污染土壤中菘菜生长及铜形态的影响

陈璇, 郭雄飞, 陈桂葵, 黎华寿, 贺鸿志

农业环境科学学报. 2016, 35(5): 913–918 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.05.014>

续断菊与蚕豆间作下土壤部分化学特征与Cd形态分布状况研究

谭建波, 湛方栋, 刘宁宁, 李元, 祖艳群

农业环境科学学报. 2016, 35(1): 53–60 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.01.007>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

施佳诚, 陈灿明, 高婷, 等. 石灰石砂砾负载铁膜及其强化除磷效果[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(9): 1993–2000.

SHI Jia-cheng, CHEN Can-ming, GAO Ting, et al. Limestone iron coating and its phosphorus removal improvement[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(9): 1993–2000.



开放科学 OSID

石灰石砂砾负载铁膜及其强化除磷效果

施佳诚, 陈灿明, 高婷, 卫泽斌, 吴启堂*

(华南农业大学资源环境学院, 广州 510642)

摘要:为研究探讨出一种成本低、适用于农村生活污水处理的人工湿地填料负载铁膜方法,通过室内小试比较了石灰石砂砾、普通河沙砂砾2种材料,以及 FeCl_3 溶液、 FeSO_4 溶液、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体溶液3种含铁溶液,并比较了不同的工艺条件,包括4种加液方式:载体浸泡在溶液中不捞出、浸泡2 h后捞出、浸泡1 min后立即捞出和喷淋,3种干燥方式:105 °C烘干、太阳晒干和室内自然晾干;同时构建了铁膜石灰石砂砾小型人工湿地,考察了其实际运行效果。试验优选出的负载铁膜方法为:石灰石砂砾浸泡在浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 溶液中,使石灰石砂砾与溶液充分接触1 min后捞出,再将捞出后的石灰石砂砾室内通风自然晾干。铁膜石灰石砂砾对生活污水总磷的静态吸附去除率比普通石灰石砂砾的22.7%提高到80.6%;将其应用于小型人工湿地,总磷去除率比普通石灰石砂砾湿地提高了10%~15%。

关键词:人工湿地;总磷;石灰石;负载铁膜

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)09-1993-08 doi:10.11654/jaes.2020-0284

Limestone iron coating and its phosphorus removal improvement

SHI Jia-cheng, CHEN Can-ming, GAO Ting, WEI Ze-bin, WU Qi-tang*

(College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: In order to obtain a low-cost iron coating method suitable to constructed wetland substrate for rural domestic sewage treatment, this study compared limestone and river sand as substrates for Fe-coating in laboratory experiments, using three types of Fe-containing solutions: FeCl_3 , FeSO_4 and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ colloids. Four methods were employed for the addition of these Fe solutions: soaking the substrate in the solution without re-collecting, re-collecting after soaking for 2 h, re-collecting immediately after soaking for 1 min, and spraying Fe solutions onto the substrate. Three drying methods, drying at 105 °C, drying under sun-right, and natural drying under roof, were compared. A small constructed wetland filled with Fe-coated limestone was set-up and operated to verify its effectiveness. The method of Fe coating as per the laboratory experiments is as follows: The limestone is immersed in a $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeSO_4 solution, re-collect the limestone after the full contact with the FeSO_4 solution for 1 min, and the Fe-containing liquid film on the limestone dried naturally under roof. The batch adsorption test showed that the removal rate of total P from domestic sewage by limestones was improved from 22.7% to 80.6% for the Fe-loaded limestone. The removal rate of total P by constructed wetland with Fe-coated limestone was increased by 10% to 15% compared with the ordinary limestone wetland.

Keywords: constructed wetland; total P; limestone; iron coating

收稿日期:2020-03-15 录用日期:2020-05-28

作者简介:施佳诚(1994—),男,江苏张家港人,硕士研究生,从事人工湿地脱氮除磷研究。E-mail:shijczjg@126.com

*通信作者:吴启堂 E-mail:wuqitang@scau.edu.cn

基金项目:广东省水利科技创新项目(2017-29)

Project supported: Water Resources Innovation Project of Guangdong Province, China(2017-29)

水体富营养化一直是一个较为严重的环境问题,据统计全球70%的天然湖泊处于富营养化状态^[1]。富营养化的形成主要是由于大量营养物质进入水体后,藻类、浮游生物等的过量繁殖,破坏了水体环境。水体一旦形成富营养化,其治理成本将非常高^[2],因此控制外源营养物质的输入十分重要^[3]。磷常被视为水体富营养化的主要限制因素^[4]。而在自然水体的磷污染来源中,生活污水点源是主要来源之一^[2],因此对生产生活污水强化除磷对于水体富营养化的防治有着重要意义。

人工湿地处理技术是一种污水生态处理技术,其对氮磷有一定的去除能力,同时也具有建造及运转费用低、维护简单的特点,常被应用于我国农村生活污水的分散处理,以及城镇污水、工业废水的深度处理^[5]。在人工湿地中,填料在污水的磷去除中起主要作用^[6],因此对填料进行优化以提高除磷能力有着重要意义。

目前,已有较多关于人工湿地填料的研究。如河沙、石灰石、碎石等天然的传统填料,由于其价格低廉、易获得等优点而经常作为填料被应用于人工湿地,但是此类传统填料也存在去污能力较低的缺点^[7],因此对传统填料的低成本优化具有一定的意义。刘波等^[8]研究了河沙、页岩、石灰岩等传统填料对磷的吸附特性,结果表明河沙与石灰岩对磷的吸附量较大。据此,本文选择河沙砂砾、石灰石砂砾这类多用于人工湿地除磷、对磷吸附量较大的传统填料,对其进行优化处理研究。

Arias等^[9]研究表明,填料所含的金属(铁、钙、铝)越多,对磷的去除效果就越好,金属离子、金属氧化物和氢氧化物易与可溶性磷酸盐通过配位体交换作用

发生吸附和沉淀反应,生成难溶性磷酸盐沉淀固定下来。因此可以通过对传统填料表面包覆铁膜来增大填料的铁含量,从而提高其除磷能力。国外的研究者就铁覆膜河沙进行了较多研究^[10-12],他们利用氯化铁、硝酸铁等含铁溶液在河沙表面进行铁膜负载,并研究了其对重金属的吸附性能。Swarna^[13]利用含铁溶液在石灰石表面进行负载,并研究其对砷的吸附能力。然而这些研究对铁膜填料应用于人工湿地除磷仍存在问题:(1)负载过程较为复杂,需要较高温度,耗能较高;(2)对铁膜填料吸附磷的研究较少;(3)缺少利用铁膜填料构建人工湿地的实例。因此,本文旨在探讨较为简便、适合大批量制备的铁膜填料制备方法,并考察该种填料应用于人工湿地的污染物去除能力。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用的主要材料有:石灰石砂砾,购自广东清远佛冈一建筑材料公司,粒径为5~10 mm,其主要成分见表1;河沙砂砾,购自广东广州一建筑材料公司,粒径为0.15~3.00 mm;硫酸亚铁、氯化铁,为分析纯试剂;氢氧化铁胶体溶液,由 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液自行制备^[14];美人蕉种苗,取自华南农业大学生态农场;模拟生活污水,采用分析纯葡萄糖、磷酸二氢钾、氯化铵和去离子水配制;市政生活污水,抽取自华南农业大学生态农场旁边的市政污水井。试验所用各类污水的水质指标列于表2。

1.2 试验方法

1.2.1 材料组合筛选试验

本试验旨在筛选出负载铁膜所用的较为合适的

表1 石灰石砂砾的化学分析结果

Table 1 Chemical analysis of the tested limestone

| pH | Ca/(g·kg ⁻¹) | Mg/(g·kg ⁻¹) | Fe/(g·kg ⁻¹) | Zn/(mg·kg ⁻¹) | Pb/(mg·kg ⁻¹) | Cd/(μg·kg ⁻¹) | Cu/(mg·kg ⁻¹) |
|-----|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 8.7 | 851 | 2.66 | 0.83 | ND | 2.11 | ND | ND |

注:ND为未检出。

Note:ND is no detectable.

表2 试验用水水质

Table 2 The quality index of the tested wastewaters

| 试验用水 Tested wastewaters | pH | COD/(mg·L ⁻¹) | TP/(mg·L ⁻¹) | TN/(mg·L ⁻¹) | NH ₄ ⁺ -N/(mg·L ⁻¹) |
|----------------------------------|-----------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|---|
| 模拟生活污水 Simulated domestic sewage | 7.27±0.06 | 209.53±5.38 | 1.93±0.02 | — | 37.21±0.59 |
| 市政生活污水1 Municipal sewage 1 | 7.30±0.02 | 56.19±25.64 | 1.08±0.03 | — | 10.92±0.64 |
| 市政生活污水2 Municipal sewage 2 | 6.99~7.51 | 33.70~90.86 | 0.48~2.57 | 9.70~27.82 | 6.64~27.45 |

注:模拟生活污水与室内吸附试验的市政生活污水1的数据为平均值±标准差。

Note:Data of the simulated domestic sewage and the municipal sewage 1 for the batch adsorption experiment are means±S.D..

含铁溶液与不同砂砾载体的组合。备选的含铁溶液有 FeCl_3 溶液、 FeSO_4 溶液、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体溶液,载体有石灰石砂砾与普通河沙砂砾。试验前通过预试验确定含铁溶液的较适宜浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,试验的铁盐为 FeCl_3 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体。具体试验设置见表3。按照表3分别将含铁溶液与被覆膜载体以5 mL:1 g的配比混合置于锥形瓶中,即称取20 g载体,加入100 mL溶液于150 mL锥形瓶中,振荡24 h,转速 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,振荡结束后于烘箱中 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干24 h,烘干后使用蒸馏水清洗至水清澈,再烘干备用。试验筛选的依据为各个组合在模拟吸附时对污染物的去除率以及材料表面的铁负载量。

表3 材料组合筛选试验设置

Table 3 Setting of screening tests for Fe-coating material combinations

| 处理 Treatments | 含铁溶液 Fe-containing solutions | 被覆膜载体 Coated carriers |
|---------------------|---------------------------------|--------------------------|
| Fe^{3+} -L | FeCl_3 | 石灰石砂砾 |
| Fe^{2+} -L | FeSO_4 | 石灰石砂砾 |
| Fe-L | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体 | 石灰石砂砾 |
| Fe^{3+} -S | FeCl_3 | 普通河沙砂砾 |
| Fe^{2+} -S | FeSO_4 | 普通河沙砂砾 |
| Fe-S | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体 | 普通河沙砂砾 |
| L | — | 石灰石砂砾 |
| S | — | 普通河沙砂砾 |

模拟污水吸附试验:称取所制得的不同材料5 g于100 mL锥形瓶中,加入20 mL模拟生活污水,以 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡2 h后,测定水样pH、氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)和总磷(TP)。每个处理设3组重复,并做空白对照CK。试验结果由污染物的去除率表示,见公式(1)。

污染物去除率=(吸附前水中污染物浓度-吸附后水中污染物浓度)/吸附前水中污染物浓度 $\times 100\%$ (1)

材料表面铁负载量测定:分别取2.5 g不同材料加入50 mL的1:1 HNO_3 溶液,振荡提取2 h后,取样测定并计算提取液中的铁含量,即材料的总铁含量,设3组平行。每次振荡提取后,若仍旧有铁红,则继续加酸振荡提取,最后将结果相加。不同材料组合的总铁负载量通过负载后的材料总铁含量减去负载前材料的总铁含量得到,即 Fe^{3+} -L、 Fe^{2+} -L、Fe-L的总铁含量分别减去L的总铁含量,同理可得 Fe^{3+} -S、 Fe^{2+} -S、Fe-S总铁负载量。覆铁量计算公式见公式(2)。

铁负载量($\text{mg Fe}\cdot\text{g}^{-1}$)=材料总铁负载量(mg)/材料取样质量(g) (2)

1.2.2 工艺组合筛选试验

本试验旨在筛选出较为合适的石灰石+ FeSO_4 的工艺条件组合。试验将负载铁膜工艺分为两大步骤:一是含铁溶液与载体相结合的加液方式,包括载体浸泡在溶液中不捞出、浸泡2 h后捞出、浸泡1 min后立即捞出和喷淋4种;二是将与含铁溶液结合后载体的干燥方式,包括 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干、太阳晒干和室内通风自然晾干3种。具体试验设置如表4。由于采用了浸泡1 min后立即捞出和喷淋这两种接触时间短的处理,所以试验提高 FeSO_4 浓度为 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。按照表4的工艺组合进行铁膜负载后,将所得材料使用蒸馏水清洗至水清澈后,晾干备用。模拟吸附试验使用污水为市政生活污水1,污染物去除率和材料表面铁负载量测定和计算方法同1.2.1。

表4 工艺组合筛选试验设置

Table 4 Setting of screening tests for Fe-coating process combination

| 处理 Treatments | 加液方式 Adding liquid methods | 干燥方式 Drying methods |
|------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| T1 | 浸泡后不捞出 | $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 |
| T2 | 浸泡2 h后捞出 | $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 |
| T3 | 浸泡1 min后捞出 | $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 |
| T4 | 喷淋 | $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 |
| T5 | 浸泡1 min后捞出 | 太阳晒干 |
| T6 | 浸泡1 min后捞出 | 自然晾干 |
| CK | 无加液 | 已烘干 |

1.2.3 人工湿地试验

1.2.3.1 人工湿地的构建

使用筛选出的较好的材料组合与工艺组合进行砂砾铁膜负载后,以该铁膜砂砾为填料构建小型人工湿地。试验于2019年8月初开始构建人工湿地,人工湿地由两个尺寸相同的水泥池(长1 m、宽1 m、高1 m)构建而成。人工湿地所用填料分别为负载铁膜的石灰石砂砾和未负载铁膜的石灰石砂砾,总高度为0.8 m。湿地种植美人蕉,种植密度为 $6 \text{ 株}\cdot\text{m}^{-2}$ 。人工湿地的进水为市政生活污水2,通过布水管均匀地自上而下进入湿地填料层,再通过集水管排出。布水管与集水管相互垂直,尽可能避免短流情况出现,布水管与集水管的长和宽均为0.8 m。人工湿地布水集水方式如图1。

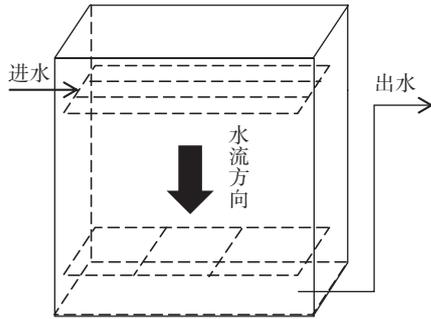


图1 人工湿地布水、集水方式

Figure 1 Water distribution and collection in constructed wetland

1.2.3.2 运行参数与取样监测

湿地系统的进水方式为每日8:30—9:00和20:30—21:00进水,以模拟生活污水,每日总进水量为 0.5 m^3 ,人工湿地的水力负荷为 $0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

人工湿地于2019年8月11日开始运行,经过一个月的植物生长以及菌落培养后,每隔3 d取进、出水样进行水质指标测定。测定指标包括pH、化学需氧量(COD)、TP、总氮(TN)与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 。人工湿地污染物去除率计算公式见公式(3)。

污染物去除率=(进水污染物浓度-出水污染物浓度)/进水污染物浓度 $\times 100\%$ (3)

1.2.4 铁膜石灰石砂砾人工湿地填料原位铁再负载试验

当填料对磷的吸附趋向饱和时,可通过原位填料铁再负载来对填料进行再生,方法为:停止湿地进水并将水排干后,在人工湿地表面(距离植物基部10~15 cm处)均匀投放500 g硫酸亚铁,用约1 L自来水冲淋硫酸亚铁,而后在2 d内再分3次冲淋硫酸亚铁,使其全部溶解并逐步进入人工湿地,之后再自然干燥1 d,重新投入试验。

1.3 测定与分析方法

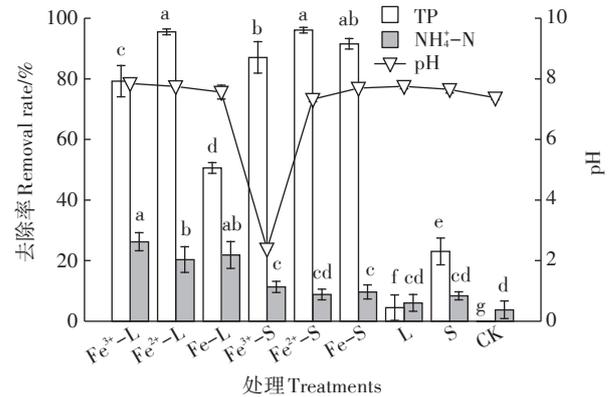
水样的pH采用电极法测定;COD采用重铬酸钾快速密闭消解法测定;TP采用钼锑抗分光光度法测定;TN采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定; $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 采用纳式试剂分光光度法测定;提取液中的铁含量采用邻菲罗啉分光光度法测定。

普通数据处理采用Excel 2010,作图采用Origin-Pro 2017。统计分析采用SPSS 20,室内试验多个处理多次重复的数据采用单因素方差分析和Duncan多重比较。人工湿地两个处理不同时间多次采样的数据采用配对 t 检验,差异显著性水平在图中用 P 值表示。

2 结果与讨论

2.1 负载铁膜材料组合的筛选

模拟污水吸附的配制污水水质情况以及吸附后去除率结果分别如表2和图2。



不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同
Different lowercase letters indicate significant differences among different treatments($P<0.05$). The same below

图2 不同材料组合的TP、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率及处理后污水pHFigure 2 TP, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal rate of different material combinations and pH of sewage after adsorption

由图2可知,砂砾经过铁膜负载后,对污水中磷的去除能力均有提升,其中 $\text{Fe}^{2+}\text{-L}$ 与 $\text{Fe}^{2+}\text{-S}$ 对TP的去除率大于95%,且与其他组相比差异显著($P<0.05$),与L、S相比,这两种组合对TP的去除率分别提高了90%和75%。因此,使用硫酸亚铁溶液进行铁膜负载更有利于污水中TP的吸附去除。 $\text{Fe}^{3+}\text{-L}$ 、 $\text{Fe}^{2+}\text{-L}$ 、 $\text{Fe}^{2+}\text{-S}$ 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率均比其他组高,因此由模拟污水吸附试验的结果来看,选择 $\text{Fe}^{2+}\text{-L}$ 的组合更符合实际需求。另外,由吸附后污水pH的结果可以看出,除了 $\text{Fe}^{3+}\text{-S}$ 以外的其他组的pH均在7~8之间,而 $\text{Fe}^{3+}\text{-S}$ 的吸附后污水pH为2.39,其应用于人工湿地不利于微生物、植物的生长,因此 $\text{Fe}^{3+}\text{-S}$ 的组合不符合实际需求。

铁负载量测定试验的结果如图3所示。由图可知,相较于其他组合, $\text{Fe}^{3+}\text{-S}$ 的铁负载量最高,但是由污水吸附试验结果可知,该组合并不适用于人工湿地。其他组合尽管差异不明显,但 $\text{Fe}^{2+}\text{-L}$ 的铁负载量略高于其他组,因此选择 $\text{Fe}^{2+}\text{-L}$ 的组合较好。

综合考虑铁负载量测定试验与污水吸附试验的结果,选择 $\text{Fe}^{2+}\text{-L}$ 的组合,即含铁溶液为 FeSO_4 溶液、被覆膜载体为石灰石砂砾,较为符合实际情况,应用

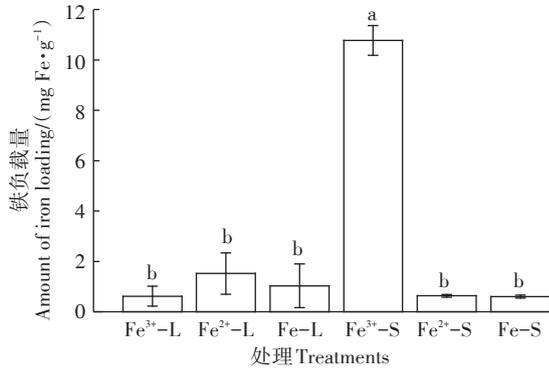


图3 不同材料组合的铁负载量

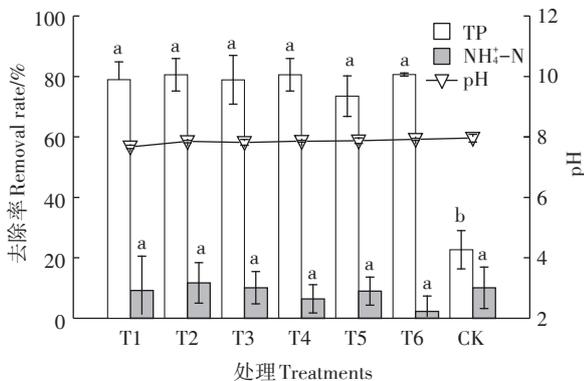
Figure 3 The amount of iron coating by different material combinations

于人工湿地能够取得较好的效果。

2.2 负载铁膜工艺组合的筛选

该试验生活污水水质情况以及吸附后去除率结果分别如表2和图4所示。

由图4可知,T1~T6组对废水TP的去除能力无显著差异,去除率在75%~80%,但显著高于无铁膜的CK,后者的去除率为22.7%。对NH₄⁺-N的去除率,T1~T6以及CK之间无显著差异,表明石灰石砂砾经过铁膜负载后没有提高对实际生活污水中NH₄⁺-N的吸附去除能力,这也与2.1中所得结果相矛盾,可能的原因有两点:(1)该次吸附试验使用的实际生活污水,NH₄⁺-N的存在形式比配制的废水复杂;(2)该次吸附试验污水的NH₄⁺-N浓度为(10.92±0.64)mg·L⁻¹,比2.1中的配制废水NH₄⁺-N浓度(37.21±0.59)mg·L⁻¹要低得多。由于各组处理对TP和NH₄⁺-N的去除率均无显著差异,因此优先选择实际操作中最节约成本和时间并容易操作的工艺组合,即浸泡1 min后捞出或喷淋的加液方式与太阳晒干或自然晾干的干燥方式。

图4 不同工艺组合的TP、NH₄⁺-N去除率和处理后pHFigure 4 TP, NH₄⁺-N removal rate of different coating processes and pH of sewage after adsorption

铁负载量测定试验的结果见图5。通过T1、T2、T3与T4组之间的对比可得,喷淋的加液方式(T4)负载后得到的材料铁负载量较低,虽然浸泡后不捞出的加液方式(T1)铁负载量最高,但是此种加液方式会导致后续干燥的耗能、耗时增加,所以这两种方式都不适用。而T2与T3组的结果无显著差异,所以选择浸泡1 min后捞出的加液方式更加省时。通过T3、T5与T6之间的对比可得,自然晾干的干燥方式所得的铁负载量较高,因此选择这种方法较好且操作简单、成本低。

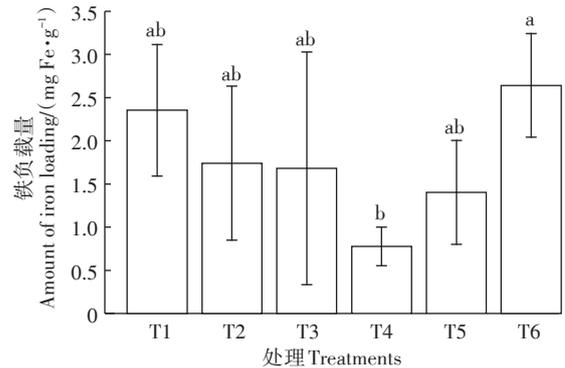


图5 不同工艺组合的铁负载量

Figure 5 The amount of iron coating by different processes combinations

综合2.1与2.2的结果可得石灰石砂砾负载铁膜的方法为:将待负载铁膜的石灰石砂砾浸泡在浓度为1.5 mol·L⁻¹的FeSO₄溶液中,使石灰石砂砾表面与溶液充分接触1 min后捞出,再将捞出后的石灰石砂砾自然晾干。该工艺对TP的吸附能力相比于未覆膜提升了60%左右。

2.3 人工湿地对磷及其他指标的去磷效果

两组人工湿地对TP的去除率如图6所示。使用配对样本t检验对其进行显著性差异分析表明,两组不同人工湿地的TP去除率差异显著(P<0.001),因此可以认为铁膜石灰石砂砾湿地比普通石灰石砂砾湿地对TP的去除效率更高。而由图6可知,在使用铁膜负载后的石灰石砂砾作填料时,TP的去除率与未进行铁膜负载的石灰石砂砾相比,提升了10%~15%。因此本试验的石灰石砂砾负载铁膜的方法,应用于人工湿地具有较好效果。

两组人工湿地其余指标的平均去除率如图7所示。配对样本t检验结果表明,两组人工湿地的去除率不存在差异。此结果说明,本试验负载铁膜方法制

得的铁膜石灰石砂砾作为填料应用于人工湿地,对于湿地去除COD、TN、NH₄⁺-N的能力没有造成明显的影响。

综上,铁膜石灰石砂砾作为填料应用在人工湿地中,可以有效提高人工湿地的除磷能力,且对去除其他污染物的能力无负面影响。

2.4 铁膜石灰石砂砾人工湿地填料原位铁再负载

铁再负载后的铁膜石灰石砂砾人工湿地与普通石灰石砂砾人工湿地的TP去除率如图8所示。由于两组人工湿地出水的TP去除率数据不符合正态分布(利用SPSS进行了Kolmogorov-Smirnov正态性检验),因此采用Wilcoxon符号秩检验,结果表明两组湿地TP的去除率存在显著差异。由图可得,进行原位铁

再负载后的铁膜石灰石砂砾人工湿地对TP的去除率提升了5%~10%。两组人工湿地其余指标的平均去除率如图9所示,对TN、COD去除率进行Wilcoxon符号秩检验(数据不符合正态分布),对NH₄⁺-N去除率进行配对样本t检验,其结果表明两组人工湿地对COD、TN和NH₄⁺-N的去除率均无显著差异,因此对填料进行原位铁再负载对其余指标的去除率没有造成影响。

综合TP和其他指标的去除率考虑,本研究使用的填料原位铁再生方法可以在铁膜石灰石砂砾人工湿地填料除磷能力下降时,延续其除磷能力。

2.5 石灰石砂砾铁覆膜及除磷机理探讨

石灰石砂砾铁膜负载的实质是将高浓度的硫酸

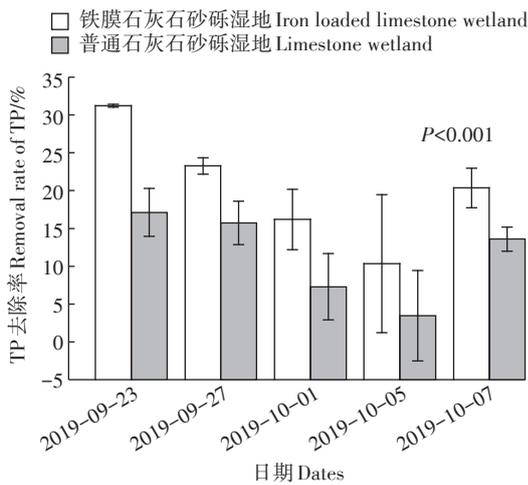


图6 两组人工湿地的TP去除率

Figure 6 Removal rate of TP in two constructed wetlands

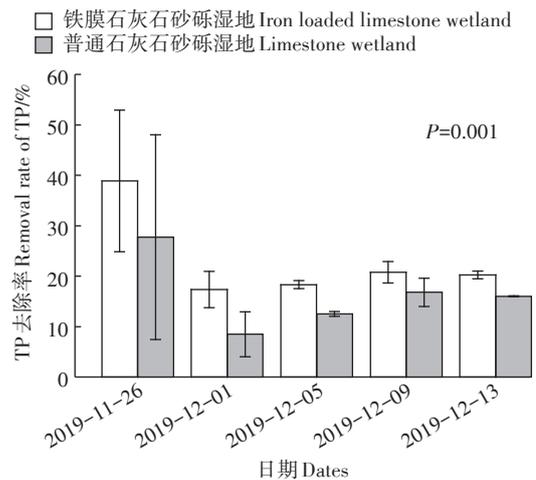


图8 铁再负载后人工湿地的TP去除率

Figure 8 Removal rate of TP in two constructed wetlands after film re-coating

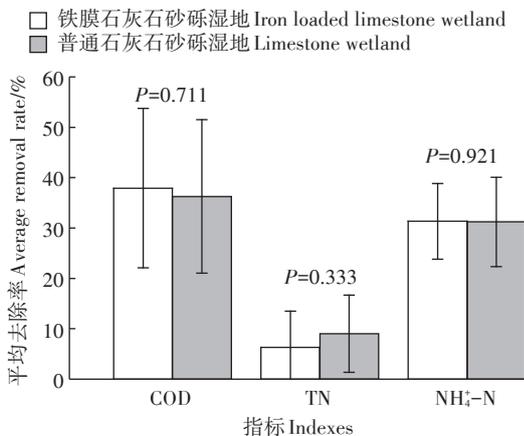


图7 两组人工湿地其他污染物的平均去除率

Figure 7 Average removal rate of other pollutants in two constructed wetlands

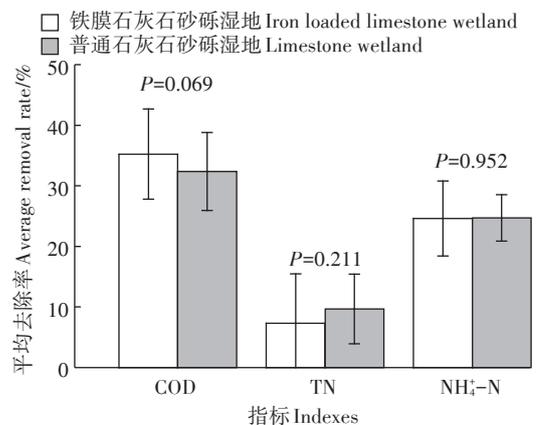


图9 铁再负载后人工湿地其余污染物的平均去除率

Figure 9 Average removal rate of other pollutants in two constructed wetlands after film re-coating

亚铁液膜停留在石灰石砂砾表面,利用自然干燥时,液膜与石灰石砂砾表面的各种化学反应进行负载。石灰石砂砾与 FeSO_4 的作用包括表面沉淀、水解、氧化等反应,这一负载方法会在石灰石砂砾表面形成一层橘红色的铁膜,其主要成分应为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。铁氢氧化物、氧化物能够有效地吸附磷酸盐离子^[15],在吸附过程中,磷酸根离子可取代其表面的活性羟基或形成配合物,从而达到吸附去除效果^[16]。而在污水还原作用下形成的亚铁离子,也可与磷酸盐形成磷酸亚铁沉淀^[17-18]。铁膜石灰石砂砾即是通过铁氢氧化物、氧化物、亚铁离子的综合作用使填料的除磷能力得到强化。

原位铁再负载的反应过程也类似,主要区别可能在于,由于存在植物以及微生物的生命活动,原位铁再负载的机理可能更为复杂。有研究表明^[19],亚铁离子本身容易被氧化,因此会与硝化作用、有机物氧化争夺溶解氧,这就限制了有机物与 NH_4^+-N 的去除。也有研究表明^[20-21],亚铁离子可参与反硝化过程,提高湿地硝态氮的去除能力,但是在本试验中未表现出来。此外,湿地亚铁含量的过量增加亦有可能影响植物的生长,虽然在本试验条件下未显现出来。因此,考虑到填料本身表面的铁负载极限,过量的硫酸亚铁对植物、微生物生长的影响,长期利用这种方法是否可行,或者应用于其他类型填料的人工湿地来提高除磷效率,还需作进一步研究。

3 结论

(1)较佳的石灰石砂砾负载铁膜方法为:将石灰石砂砾浸泡在浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 溶液中,使石灰石砂砾与溶液充分接触1 min后捞出,再将捞出后的石灰石砂砾室内自然晾干。

(2)铁膜石灰石砂砾静态吸附对模拟生活污水的TP去除率为80.6%,比普通石灰石砂砾提升约60%。

(3)铁膜石灰石砂砾人工湿地除磷能力比普通石灰石砂砾湿地提升了10%~15%,且COD、TN和 NH_4^+-N 的去除能力不受影响。

(4)采用原位方式再负载铁膜,可延续铁膜石灰石砂砾人工湿地的除磷能力。该方法是否可以长期使用,值得更长时间的深入研究。

参考文献:

[1] 陈昭明, 王伟, 赵迎, 等. 三峡水库支流水体富营养化现状及防治策略[J]. 环境工程, 2019, 37(4):32-37.

CHEN Zhao-ming, WANG Wei, ZHAO Ying, et al. Water eutrophication status and control strategy of tributaries in the Three Gorges Reservoir region[J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(4):32-37.

[2] 姜建华. 水生植物用于水体富营养化防治的技术分析[J]. 绿色科技, 2019(4):96-98.

JIANG Jian-hua. Technical analysis of aquatic plants used for water eutrophication[J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2019(4):96-98.

[3] 陈水勇, 吴振明, 俞伟波, 等. 水体富营养化的形成、危害和防治[J]. 环境科学与技术, 1999(2):12-16.

CHEN Shui-yong, WU Zhen-ming, YU Wei-bo, et al. Formation, harmfulness, prevention, control and treatment of waters eutrophication [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999(2):12-16.

[4] 毕学军, 赵桂芹, 毕海峰. 污水生物除磷原理及其生化反应机制研究进展[J]. 青岛理工大学学报, 2006, 27(2):9-13.

BI Xue-jun, ZHAO Gui-qin, BI Hai-feng. Principle and progress of bio-chemical mechanism for biological removal of phosphorus from wastewater[J]. *Journal of Qingdao Technological University*, 2006, 27(2):9-13.

[5] 白晓慧, 王宝贞, 余敏, 等. 人工湿地污水处理技术及其发展应用[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1999, 32(6):88-92.

BAI Xiao-hui, WANG Bao-zhen, YU Min, et al. Development of constructed wetland wastewater treatment technology and its application in China[J]. *Journal of Harbin University of C. E. & Architecture*, 1999, 32(6):88-92.

[6] 刘波, 陈玉成, 王莉玮. 人工湿地基质除磷研究进展[J]. 四川环境, 2008, 27(6):41-45.

LIU Bo, CHEN Yu-cheng, WANG Li-wei. Research advances in phosphorus removal by substrates of construct wetland system[J]. *Sichuan Environment*, 2008, 27(6):41-45.

[7] 籍国东, 孙铁珩, 李顺. 人工湿地及其在工业废水处理中的应用[J]. 应用生态学报, 2002, 13(2):224-228.

JI Guo-dong, SUN Tie-heng, LI Shun. Constructed wetland and its application for industrial treatment[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, 13(2):224-228.

[8] 刘波, 陈玉成, 王莉玮, 等. 4种人工湿地填料对磷的吸附特性分析[J]. 环境工程学报, 2010, 4(1):44-48.

LIU Bo, CHEN Yu-cheng, WANG Li-wei, et al. Phosphorus adsorption characteristics of four substrates in constructed wetland[J]. *Chinese Journal of Environment Engineering*, 2010, 4(1):44-48.

[9] Arias C A, Del Bubba M, Brix H. Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds[J]. *Water Research*, 2001, 35(5):1159-1168.

[10] Gupta V K, Saini V K, Jain N. Adsorption of As(III) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 288(1):55-60.

[11] Thirunavukkarasu O S, Viraraghavan T, Subramanian K S. Arsenic removal from drinking water using iron oxide-coated sand[J]. *Water, air and soil pollution*, 2003, 142(1/2/3/4):95-111.

[12] Benjamin M M, Sletten R S, Bailey R P, et al. Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand[J]. *Water Research*, 1996, 30

- (11):2609-2620.
- [13] Swarna A. Removal of arsenic using iron coated limestone[D]. Kentucky:Western Kentucky University, 2014:13-20.
- [14] Lo W, Nelson Y M, Lion L W, et al. Determination of iron colloid size distribution in the presence of suspended cells: Application to iron deposition onto a biofilm surface[J]. *Water Research*, 1996, 30(10): 2413-2423.
- [15] Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, et al. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite[J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2006, 298(2):602-608.
- [16] 刘凡, 贺纪正, 李学垣, 等. 磷溶液浓度与针铁矿表面吸附磷的化学状态[J]. 科学通报, 1994, 39(21):1996-1999.
- LIU Fan, HE Ji-zheng, LI Xue-yuan, et al. Phosphorus solution concentration and chemical state of phosphorus adsorbed on goethite surface[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1994, 39(21):1996-1999.
- [17] 邢伟, 黄文敏, 李敦海, 等. 铁盐除磷技术机理及铁盐混凝剂的研究进展[J]. 给水排水, 2006, 32(2):88-91.
- XING Wei, HUANG Wen-min, LI Dun-hai, et al. Iron salt phosphorus removal technology mechanism and research progress of iron salt coagulant[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2006, 32(2):88-91.
- [18] 林进南. 利用硫酸亚铁去除污水中的磷酸盐[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2013:7-8.
- LIN Jin-nan. Phosphate removal by ferrous sulfate from wastewater [D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2013:7-8.
- [19] 孙晓军, 张燕, 刘雪兰, 等. 亚铁作用下湿地基质对水中氮素和COD去除效应研究[J]. 山东农业科学, 2019, 51(10):78-85.
- SUN Xiao-jun, ZHANG Yan, LIU Xue-lan, et al. Nitrogen and COD removal from water with wetland substrate under ferrous iron[J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2019, 51(10):78-85.
- [20] 王苏艳, 宋新山, 赵志淼, 等. 亚铁对水平潜流人工湿地反硝化作用的影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(2):557-563.
- WANG Su-yan, SONG Xin-shan, ZHAO Zhi-miao, et al. The influence of Fe^{2+} on denitrification in horizontal subsurface flow constructed wetland[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(2):557-563.
- [21] Song X, Wang S, Wang Y, et al. Addition of Fe^{2+} increase nitrate removal in vertical subsurface flow constructed wetlands[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 91:487-494.