

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.07.012

过氧化钙和海绵铁悬挂对景观水的净化效果

朱政^{1,2}, 王怡¹, 王文怀^{1,2}, 韩雪宜^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学
西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安 710055)

摘要: 针对传统生态浮床净化景观水时氮、磷营养盐及藻类和难降解有机物去除效果差的问题,通过模拟试验,探究了不同质量比的过氧化钙(CP)和海绵铁(SI)悬挂对景观水的净化效果及机理。结果表明,CP和SI组合填料对水中氮、磷营养盐有较好的去除效果,且当CP和SI的质量比为1:8时处理效果最佳,对水中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N和 PO_4^{3-} -P的去除率分别可达到98.56%、100%和85.91%。同时,CP和SI溶解产生的 H_2O_2 及 $\text{Fe}(\text{II})$ 通过类Fenton反应产生强氧化性的 $\cdot\text{OH}$,可有效降低水中的藻密度并转化有机物,藻密度去除率可达到83.75%,同时富里酸浓度明显降低。此外,CP和SI可强化沉淀和吸附作用对水中磷的去除,并将易释放磷转变为稳定存在的钙磷(Ca-P),减少沉积磷的再释放风险。

关键词: 景观水; 过氧化钙; 海绵铁; 填料配比; 类芬顿反应; 生态浮床

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)07-0079-06

Performance of Calcium Peroxide and Sponge Iron Suspension for Purifying Landscape Water

ZHU Zheng^{1,2}, WANG Yi¹, WANG Wen-huai^{1,2}, HAN Xue-yi^{1,2}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Northwest China Key Laboratory of Water Resource and Environment Ecology, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: This paper investigated the performance and mechanism of calcium peroxide (CP) and sponge iron (SI) with different mass ratios for purifying landscape water through simulation tests, so as to solve the problem of poor performance of traditional ecological floating bed for removing nitrogen, phosphorus, algae and refractory organic matters from landscape water. The combination of CP and SI achieved good removal performance of nitrogen and phosphorus in water, the optimal treatment performance was obtained when the mass ratio of CP and SI was 1:8, and the removal rates of NO_3^- -N, NO_2^- -N and PO_4^{3-} -P reached 98.56%, 100% and 85.91%, respectively. Meanwhile, $\cdot\text{OH}$ with strong oxidizing ability generated in the Fenton-like reaction between H_2O_2 and $\text{Fe}(\text{II})$ produced by dissolution of CP and SI effectively reduced the density of algae in water and disintegrated the organic matters. The removal rate of algae density reached 83.75%, and the concentration of fulvic acid was significantly

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(52170172); 陕西省重点产业创新链(群)项目(2021ZDLSF05-04); 西安市科技局社会发展科技创新示范项目(20SFSF0011)

通信作者: 王怡 E-mail: wangyi1003@sina.com

reduced. In addition, CP and SI enhanced the removal of phosphorus from water by precipitation and adsorption, and transformed easily released phosphorus into stable Ca-P, which reduced the risk of re-release of deposited phosphorus.

Key words: landscape water; calcium peroxide; sponge iron; mixture ratio of filler; Fenton-like reaction; ecological floating bed

生态浮床因其适用性强、绿色经济、维护简单、观赏价值高等优势,在富营养化景观水体修复中得到了大规模推广和应用^[1]。然而,传统浮床对水体中营养盐和藻类的去除有限,且植物组织分解引起水体中有机物浓度升高也常常导致景观水体的观赏效应下降,因此,如何强化传统浮床对水体中营养盐、藻类和有机物的高效稳定去除,成为目前浮床技术净化景观水体时亟待解决的难题。为此,大量研究在传统浮床基础上引入沸石、生物炭、火山岩、陶粒等填料构建组合浮床^[2],通过物理吸附作用强化浮床的净化效率。然而,这些填料对有机物和藻类的去除效果较弱,且吸附饱和后对氮、磷的净化效率也会降低,使其工程应用价值受限,因而寻求新型的生态浮床填料非常必要。

过氧化钙(CP)是一种氧缓释剂,可在水中缓慢溶解释放 Ca^{2+} 、 H_2O_2 和 O_2 ,理论上可实现水体供氧及对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除^[3];海绵铁(SI)不仅对水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 具有一定的吸附性能,且其缓慢溶出的 $\text{Fe}(\text{II})$ 可催化 H_2O_2 发生类芬顿反应以产生 $\cdot\text{OH}$,理论上可降解有机物并灭藻。鉴于此,笔者通过模拟试验探究了CP和SI组合对氮磷营养盐、有机物和藻类的去除效果,以及CP和SI的最佳配比和相应作用机制,以期为强化生态浮床引入填料净化景观水体提供新的思路和参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用水取自西安市护城河南门段,该河段采用再生水和地表水混合补给,其 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度分别为4.36、0.26、0.12和0.20 mg/L,藻密度为 2.70×10^5 个/mL。试验用SI(纯度为90%,粒径为1~3 mm)购自河南某公司,用去离子水清洗干净烘干后使用;CP购自河南某公司,其纯度为72%。

1.2 试验设计

试验在6个1.5 L的锥形瓶中进行,向各锥形瓶

中均加入1 L护城河上覆水,其中不投加填料组作为空白,其余处理组分别投加总质量为1.35 g且CP和SI的质量比为1:4、1:6、1:8、1:10和1:12的填料。填料用200目尼龙网包裹,悬挂至锥形瓶内水面下10 cm处。试验在光暗比为1:1、光照度为2 000 lx、温度为25 °C的恒温光照培养箱中进行。每种处理均设3组重复,取其均值作为试验结果。

1.3 样品采集与分析

试验历时22 d,分别在第2、4、6、10、14、18和22天于各组水面下5 cm处采集水样5 mL,用于测定藻密度、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 H_2O_2 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度;在试验开始和结束时各组分别取5 mL水样,测定 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度以及藻类分布和溶解性有机物(DOM)组成。同时,分别在第6、14和22天的各反应瓶中采集2 mL水样测定 $\cdot\text{OH}$,并在试验开始和结束时测定各组水中的TP浓度。此外,试验结束时收集空白组和最佳质量比处理组的沉积物用于磷形态分析,同时使用2 mmol/L柠檬酸对最佳质量比组中SI吸附的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 进行解吸以核算水中磷的转化。

水样中的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度采用全波长酶标仪测定; H_2O_2 浓度采用紫外可见分光光度计测定;藻密度及分布采用显微计数法测定;DOM组成采用荧光分光光度计分析;沉积物中的磷形态包括弱吸附态磷($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)、铁磷(Fe-P)、铝磷(Al-P)、有机磷(OP)、钙磷(Ca-P)、残渣磷(Res-P),采用SMT连续提取法分析^[4]; $\cdot\text{OH}$ 采用电子顺磁共振波谱仪检测。

2 结果与讨论

2.1 不同配比填料对水中主要污染物的影响

2.1.1 对水中氮、磷浓度的影响

不同配比填料对水中氮浓度的影响如图1所示。可以看出,与初始浓度相比,试验结束时各组水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度均大幅下降:空白组由初始的4.36 mg/L降至3.01 mg/L;处理组 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度均低于0.20 mg/L,尤其是当CP和SI质量比为1:8时

NO_3^- -N 浓度仅为 0.05 mg/L。处理组 NO_3^- -N 浓度大幅下降,可能是因为 SI 诱导 NO_3^- -N 发生了异化还原^[5]。同时,与初始浓度相比,试验结束时空白组的 NH_4^+ -N 浓度相对稳定,而处理组的 NH_4^+ -N 浓度均有下降,且 CP 占比较大的处理组(1:4、1:6 和 1:8)中 NH_4^+ -N 浓度下降更明显,这主要是因为 CP 溶解产生的 O_2 促进了硝化菌对水体中 NH_4^+ -N 的转化^[6],而 SI 占比较大的处理组(1:10 和 1:12)中由于发生了 NO_3^- -N 异化还原使得 NH_4^+ -N 浓度降低较少。此外,各处理组均未出现 NO_2^- -N 积累,表明硝化作用较强。与初始浓度相比,试验结束时 CP 和 SI 质量比为 1:8 处理组中 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 浓度分别下降了 98.56%、50.00% 和 100%。

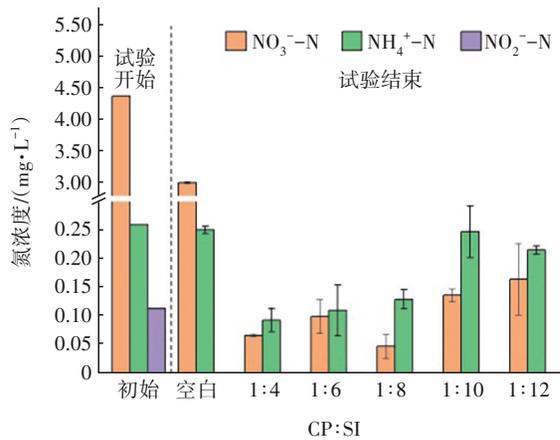


图1 不同配比填料对氮浓度的影响

Fig.1 Effect of fillers with different proportions on N concentration

图2为试验过程中各组的 PO_4^{3-} -P 浓度历时变化情况。

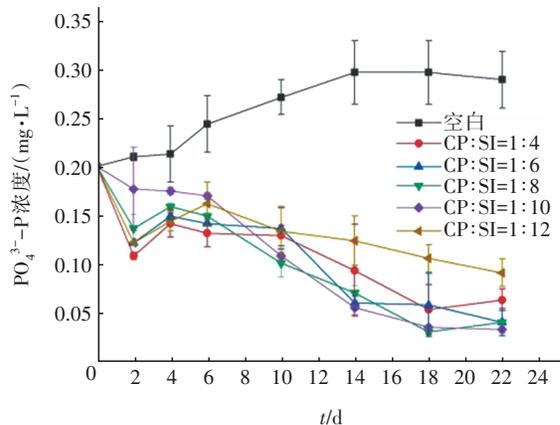


图2 不同组 PO_4^{3-} -P 浓度的历时变化

Fig.2 Time course of PO_4^{3-} -P in different groups

与初始浓度相比,空白组的 PO_4^{3-} -P 浓度呈稳定

上升趋势,这可能是因为藻类和有机物分解释放出了 PO_4^{3-} -P;处理组中的 PO_4^{3-} -P 浓度均呈下降趋势,且 CP 占比较大的处理组对磷的去除效果较为显著,而 CP 和 SI 质量比为 1:12 的处理组的除磷效果相对较差,表明 CP 的沉淀作用对磷的去除效果比 SI 的吸附作用更好。与空白组相比,试验结束时 CP 和 SI 质量比为 1:4、1:6、1:8、1:10 和 1:12 的处理组对 PO_4^{3-} -P 的去除率分别为 78.02%、85.91%、85.91%、88.53% 和 68.39%。

综上可知,CP 和 SI 组合悬挂于景观水中可实现氮、磷的有效去除,且当两者质量比为 1:8 时整体处理效果最好。

2.1.2 对水中藻类分布和藻密度的影响

不同配比填料对藻类分布和藻密度的影响分别如图3和图4所示。

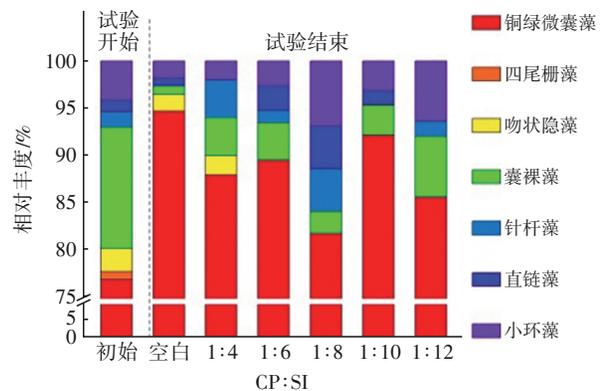


图3 试验开始和结束时各组的藻类分布

Fig.3 Distribution of algae in each group at the beginning and end of the test

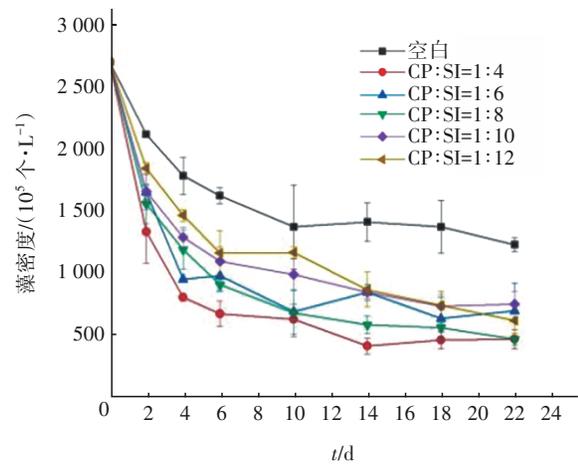


图4 不同组中藻密度的历时变化

Fig.4 Time course of algae density in different groups

由图3可知,初始水样中铜绿微囊藻占比最大

(相对丰度为77%),其次为囊裸藻、小环藻、吻状隐藻等;试验结束时,各组中铜绿微囊藻的相对丰度均呈上升趋势,尤其是空白组,铜绿微囊藻的相对丰度上升至95%。由图4可知,与空白组相比,处理组的藻密度随时间均呈下降趋势,且CP占比较大的处理组的藻密度下降更为明显,这可能与水中氮、磷浓度下降以及CP溶解产物的强氧化性有关,但后者对藻密度下降的贡献更大。与初始值相比,试验结束时CP和SI质量比为1:4、1:6、1:8、1:10和1:12的处理组中藻密度去除率分别为82.72%、74.30%、83.75%、72.22%和77.16%。因此,当CP和SI质量

比为1:8时更有利于藻的去除。

2.1.3 对水中DOM的影响

试验结束时不同组中DOM的荧光光谱如图5所示。可知,空白组和处理组中DOM的主要成分为富里酸,其对应的激发波长(λ_{Ex})和发射波长(λ_{Em})分别为235~255 nm和405~430 nm^[7]。试验结束时,空白组以及CP和SI质量比为1:4、1:6、1:8、1:10、1:12的处理组中富里酸的荧光强度分别为161.7、123.8、132.3、122.9、146.3和143.4。因此,CP和SI组合悬挂可明显降低水中富里酸浓度,且当两者质量比为1:8时富里酸浓度下降最为显著。

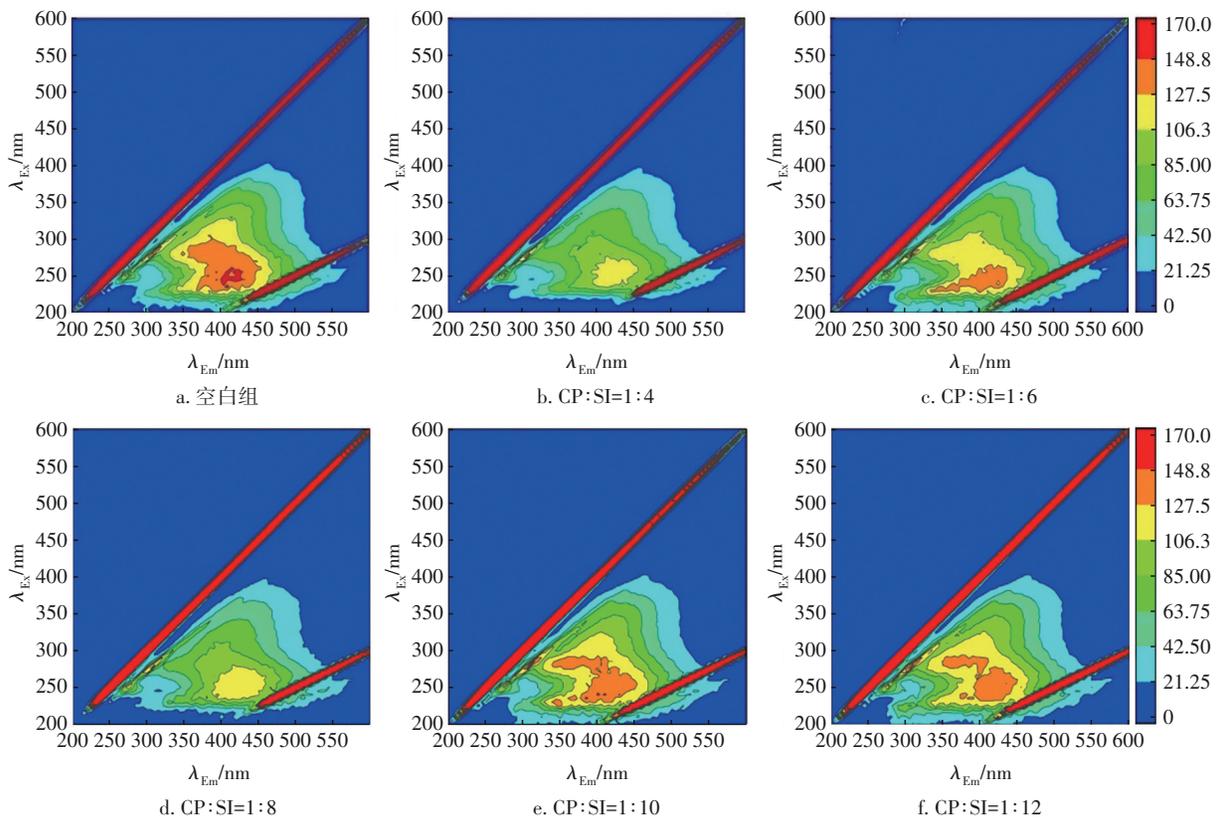


图5 试验结束时各组水中DOM的荧光光谱

Fig.5 Fluorescence spectra of DOM in water of each group at the end of the test

综合考虑组合填料对水体中氮、磷、藻密度和DOM的影响,同时兼顾经济成本,本研究确定CP与SI的最佳质量比为1:8。

2.2 沉积物中磷的形态及水中磷的归趋差异

2.2.1 沉积物中磷的形态

采用SMT法对空白组和填料最佳配比组沉积物中不同形态的磷进行提取,空白组中 NH_4Cl-P 、 $Fe-P$ 、 $Al-P$ 、 OP 、 $Ca-P$ 和 $Res-P$ 的占比分别为13.11%、11.42%、23.78%、11.05%、21.16%和

19.48%,而在填料最佳配比组中的占比分别为8.65%、11.97%、15.30%、4.88%、39.02%和20.18%。由此可知,空白组沉积物中易释放态磷(NH_4Cl-P 、 $Fe-P$ 、 $Al-P$ 和 OP)和稳定态磷($Ca-P$ 和 $Res-P$)的占比分别为59.36%和40.64%,而在填料最佳配比组沉积物中的占比分别为40.80%和59.20%。因此,填料最佳配比组沉积物中易释放态磷的占比显著下降,其中 NH_4Cl-P 、 $Al-P$ 和 OP 的占比分别下降了4.46%、8.48%和6.17%,但 $Fe-P$ 的

占比相对稳定。另一方面,稳定态磷中Ca-P的占比大幅增加,由空白组的21.16%升至39.02%,但Res-P的占比无显著变化。这是因为CP氧化水中的OP进一步形成 PO_4^{3-} ,导致沉降的OP减少,从而引起沉积物中OP占比下降;而CP溶解释放的 Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 的结合能力强于 Fe^{3+} 和 Al^{3+} , Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 的结合物最终沉降至沉积物中,使得处理组沉积物中Ca-P的占比增加。总之,CP和SI组合悬挂能使沉积物中的磷以更稳定的Ca-P形态存在,可避免沉积物中磷的再释放。

2.2.2 水中磷的归趋差异

试验结束时,对体系内磷的归趋进行了衡算,得出空白组中残留和沉淀的磷分别为76.36%和23.64%,而填料最佳配比组中残留、沉淀和被SI吸附的磷分别为14.13%、48.34%和37.53%。因此,空白组水中的磷除有23.64%转变为沉积物外,仍有76.36%残留在水中,使得水中 PO_4^{3-} -P浓度较高;而填料最佳配比组的磷主要以沉积物和SI吸附态磷形式存在,仅有14.13%的磷残留在水中,使得水中 PO_4^{3-} -P浓度较低。总之,在CP与SI最佳配比条件下, Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 的沉淀以及SI对 PO_4^{3-} 的吸附均可大幅降低水中 PO_4^{3-} -P的浓度,这与Cho等人^[8]和Wang等人^[9]的研究结果一致。

2.3 组合填料抑藻和降解DOM机理探究

填料最佳配比组水中 H_2O_2 和 $Fe(II)$ 浓度的历时变化如图6所示。可以看出,由CP溶解产生的 H_2O_2 浓度随时间呈先增加后下降的趋势,在试验运行至第6天时达到最大值即2.17 mg/L,随后由于水中还原性物质的消耗而持续下降,但在试验结束时仍可检出;而SI溶出的 $Fe(II)$ 浓度随时间持续增加,试验结束时达到最大值即0.53 mg/L。因此,水中 H_2O_2 和 $Fe(II)$ 的同时存在,为类Fenton反应的发生提供了可能。

如图7所示,电子顺磁共振波谱仪检测出填料最佳配比组水中的微波信号存在强度比为1:2:2:1的4个 $\cdot OH$ 特征峰,其在试验运行至第14天时仍有较高强度。因此,作为CP/SI体系中的主要活性物质, $\cdot OH$ 能将藻细胞迅速氧化,削弱铜绿微囊藻的光合作用活性,导致藻细胞迅速死亡,这与Chang等人^[10]的研究结果一致;此外, $\cdot OH$ (ORP=2.80 V)作为一种强氧化性物质,比臭氧(ORP=2.07 V)、高锰

酸盐(ORP=1.68 V)和过硫酸盐(ORP=2.01 V)的氧化性更强,可以非选择性地氧化包括富里酸在内的大多数难降解有机物^[11],这也是前述富里酸浓度降低的主要原因。

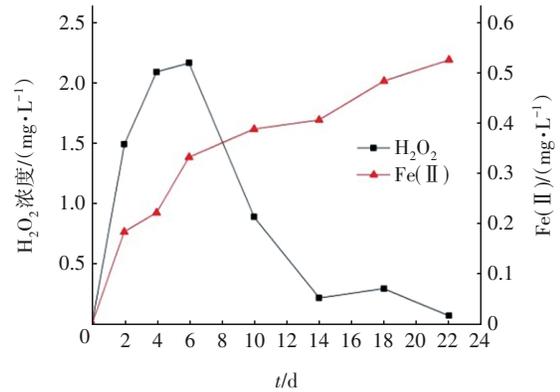


图6 填料最佳配比下水中 H_2O_2 和 $Fe(II)$ 浓度的历时变化
Fig.6 Time course of H_2O_2 and $Fe(II)$ concentrations under the optimal proportion of fillers

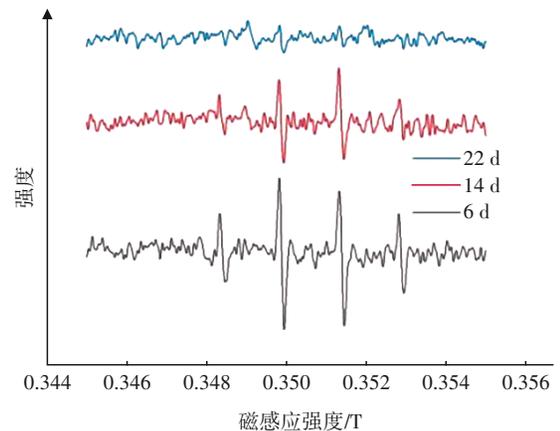


图7 填料最佳配比下水中 $\cdot OH$ 的历时强度
Fig.7 Time course of $\cdot OH$ intensity in the water under the optimal proportion of fillers

因此,在传统浮床中悬挂CP和SI填料,理论上可诱导类Fenton反应,从而有可能实现对水中藻类的高效去除和对富里酸等有色DOM的降解。

3 结论

① 过氧化钙和海绵铁组合能强化水中氮、磷、营养盐的高效去除,在过氧化钙和海绵铁质量比为1:8的最佳配比条件下,对水中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N和 PO_4^{3-} -P的去除率分别为98.56%、100%和85.91%。

② 过氧化钙对 PO_4^{3-} 的沉淀和海绵铁对 PO_4^{3-} 的吸附使得水中残留磷占比从空白组的76.36%降至填料最佳配比组的14.13%,且沉积物中易释放态磷被削减31.27%,从而可实现水中磷的去除和

沉积物中磷的固定。

③ 过氧化钙溶解产生的 H_2O_2 在海绵铁溶出的 $Fe(II)$ 催化下产生强氧化性的 $\cdot OH$, 不仅可使水中藻密度下降 83.75%, 而且可有效降低水中的富里酸浓度。

参考文献:

- [1] 胥丁文, 陈玲娜, 马前. 生态浮床技术的应用及研究新进展[J]. 中国给水排水, 2010, 26(14): 11-15.
XU Dingwen, CHEN Lingna, MA Qian. Application and new research process of ecological floating bed technology [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(14): 11-15 (in Chinese).
- [2] WANG W H, WANG Y, SUN L Q, *et al.* Research and application status of ecological floating bed in eutrophic landscape water restoration [J]. Science of the Total Environment, 2020, 704: 135434.
- [3] HU Y, SHEN L, REN X, *et al.* Properties of CaO_2 for H_2O_2 release and phosphate removal and its feasibility in controlling *Microcystis* blooms [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(28): 35239-35248.
- [4] RUBAN V, LÓPEZ-SÁNCHEZ J, PARDO P, *et al.* Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments—a synthesis of recent works [J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2001, 370(2/3): 224-228.
- [5] CHEN H, ZHAO X, CHENG Y, *et al.* Iron robustly stimulates simultaneous nitrification and denitrification under aerobic conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(3): 1404-1412.
- [6] WANG Y, WANG W H, YAN F L, *et al.* Effects and mechanisms of calcium peroxide on purification of severely eutrophic water [J]. Science of the Total Environment, 2019, 650: 2796-2806.
- [7] FREEDMAN D E, RILEY S M, JONES Z L, *et al.* Biologically active filtration for fracturing flowback and produced water treatment [J]. Journal of Water Process Engineering, 2017, 18: 29-40.
- [8] CHO I, LEE K. Effect of calcium peroxide on the growth and proliferation of *Microcystis aeruginosa*, a water-blooming cyanobacterium [J]. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2002, 7(4): 231-233.
- [9] WANG W H, WANG Y, LI Z, *et al.* Effect of a strengthened ecological floating bed on the purification of urban landscape water supplied with reclaimed water [J]. Science of the Total Environment, 2018, 622/623: 1630-1639.
- [10] CHANG C W, HUO X, LIN T F. Exposure of *Microcystis aeruginosa* to hydrogen peroxide and titanium dioxide under visible light conditions: modeling the impact of hydrogen peroxide and hydroxyl radical on cell rupture and microcystin degradation [J]. Water Research, 2018, 141: 217-226.
- [11] BIELSKI B H J, CABELLI D E, ARUDI R L, *et al.* Reactivity of HO_2/O_2^- radicals in aqueous solution [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1985, 14(4): 1041-1100.

作者简介: 朱政(1997-), 男, 湖南郴州人, 硕士研究生, 主要研究方向为景观水体修复技术。

E-mail: 253918990@qq.com

收稿日期: 2021-08-05

修回日期: 2021-11-05

(编辑: 刘贵春)

全面推行河长湖长制, 维护河湖健康生命