

述评与讨论

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2024. 24. 001

## 零价铁强化人工湿地脱氮除磷的研究进展

梁津铭<sup>1</sup>, 李杰<sup>1,2</sup>, 王亚娥<sup>1</sup>, 张莉红<sup>1,2</sup>, 嵇斌<sup>3</sup>

(1. 兰州交通大学 环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 甘肃省非常规水资源化利用技术重点实验室, 甘肃 兰州 730020; 3. 西安理工大学 西北旱区生态水利工程国家重点实验室, 陕西 西安 710048)

**摘要:** 人工湿地作为一种生态友好且低成本的水处理技术已被广泛用于各种类型的污水处理,但是传统的人工湿地处理废水时会受到碳源、湿地结构等因素的影响,导致脱氮除磷效率受限。零价铁作为一种廉价易得的铁基材料已被证明在水处理中可以有效提高硝酸盐的去除效率,并具有强化除磷的能力。介绍了零价铁强化作用下人工湿地中伴随铁氧化还原的脱氮除磷过程相关研究进展,综述了零价铁强化作用下人工湿地中存在的脱氮除磷路径,分析了不同因素对人工湿地脱氮除磷效果的影响,以及零价铁的投加对湿地生态系统和温室气体释放的影响,旨在全面理解零价铁对人工湿地的强化作用与内在机制,为零价铁强化人工湿地脱氮除磷效果、减少温室气体排放提供参考。

**关键词:** 人工湿地; 零价铁; 脱氮除磷; 温室气体

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)24-0001-10

## Research Progress of Zero-valent Iron Enhanced Constructed Wetlands for Nitrogen and Phosphorus Removal

LIANG Jin-ming<sup>1</sup>, LI Jie<sup>1,2</sup>, WANG Ya-e<sup>1</sup>, ZHANG Li-hong<sup>1,2</sup>, JI Bin<sup>3</sup>

(1. School of Environment and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Key Laboratory for Resources Utilization Technology of Unconventional Water of Gansu Province, Lanzhou 730020, China; 3. State Key Laboratory of Eco-Hydraulics in Northwest Arid Region of China, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** As a popular eco-friendly and low-cost water treatment technology, the constructed wetland has been widely used in various types of wastewater treatment. However, the efficiency of nitrogen and phosphorus removal can be limited by factors such as carbon sources and wetland structure. To enhance their performance, zero-valent iron (ZVI) has emerged as a promising solution, which is inexpensive and readily available. ZVI has shown high improvement in nitrate removal efficiency during water treatment and has the ability to enhance phosphorus removal. This review comprehensively explores the progress of research on nitrogen and phosphorus removal processes facilitated by iron redox in constructed wetlands enhanced with ZVI. The pathways of nitrogen and phosphorus removal was investigated, and the effects of different influencing factors on the effectiveness of nitrogen and

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51768032)

通信作者: 李杰 E-mail: 936271028@qq.com

phosphorus removal as well as the effects of ZVI dosing on wetland ecosystems and greenhouse gas release were analyzed. The goal is to comprehensively understand the enhancement effect of ZVI on constructed wetlands, and to provide a reference for the enhancement of nitrogen and phosphorus removal in constructed wetlands and the reduction of greenhouse gas emissions.

**Key words:** constructed wetlands; zero-valent iron; nitrogen and phosphorus removal; greenhouse gases

人工湿地凭借其低成本高出产和环境友好的优点已被证明可对多种污染物进行有效的去除,现已广泛用于农业面源污染、工业废水、生活污水、污水处理厂尾水和微污染水等各类水污染的处理。然而,从脱氮效果来看,传统人工湿地脱氮效率难以令人满意,总脱氮效率波动较大,脱氮过程的受限又会加剧 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4$ 等温室气体的排放,进一步削弱了人工湿地的生态价值。同时,人工湿地除磷效果也会随着基质吸附容量的饱和而出现除磷效率降低甚至解吸的问题。迄今为止,为了提高人工湿地的脱氮除磷效果,已经通过多种手段对传统人工湿地进行了强化,包括开发曝气人工湿地、潮汐流人工湿地、微生物燃料电池人工湿地、生物炭强化人工湿地、自养反硝化耦合人工湿地以及厌氧氨氧化耦合人工湿地等。然而,上述手段存在建设成本高、运行维护过程复杂、出水可能造成二次污染等问题,如何实现人工湿地高效脱氮除磷仍是一个挑战。

零价铁(ZVI)作为一种廉价易得、环境友好、资源丰富的金属材料,因其强大的还原性能和易于操作的特点被用于还原水体中的硝酸盐。近几年,有学者将ZVI作为基质以强化人工湿地脱氮除磷效果,在湿地内部成功富集了与铁有关的硝酸盐还原菌以及自养反硝化细菌,强化了人工湿地的脱氮过程;同时, $\text{FeOOH}$ 等铁氧化物的形成也有效提高了湿地基质对磷的吸附能力。但是人工湿地内部环境较为复杂,温度、pH、溶解氧等条件都会影响ZVI在湿地内部的转化过程和生成铁氧化物的种类,进而影响湿地的脱氮除磷效果。到目前为止,有关ZVI强化人工湿地脱氮除磷效果的研究多集中于对实验现象的描述,这些实验研究均基于不同的实验条件和参数,得到的并非基本且普适的结论。因此,全面理解ZVI在人工湿地中的作用机理、强化效果以及影响具有重要的意义。为此,综述了ZVI在

人工湿地中的应用现状、ZVI在人工湿地中进行脱氮除磷的生物与化学途径、零价铁对人工湿地生态系统和温室气体排放的影响以及ZVI强化人工湿地脱氮除磷的影响因素,以期强化人工湿地脱氮除磷效果提供新思路。

## 1 零价铁在人工湿地中的应用现状

ZVI是具有标准氧化还原电势 $E_0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$ 的活性金属,已被广泛用于还原硝酸盐<sup>[1]</sup>。ZVI在湿地中不仅可以提供电子供体改善湿地反硝化效果,其自身的氧化还原过程还可与湿地内部厌氧-好氧交替环境耦合促进对氮素的转化。在近几年的研究中,已有学者将ZVI与人工湿地相结合,以探索ZVI对人工湿地的强化效果。Zhao等<sup>[2]</sup>将固体碳源和纳米零价铁(nZVI)结合,在人工湿地内富集了自养反硝化细菌*Thermomonas*和 $\text{Fe(II)}$ 型反硝化细菌*Azospira*,通过强化湿地内自养反硝化和异养反硝化性能,湿地脱氮率高达91.1%;Ma等<sup>[3]</sup>将ZVI(铁屑)加入水平潜流人工湿地后,微生物与铁-氮间的氧化还原过程相耦合,通过厌氧氨氧化和自养反硝化过程,TN平均去除率提高到71.46%;Zhao等<sup>[4]</sup>使用蒙脱土负载的海藻酸钠固定纳米零价铁(SA/Mt-NZVI)解决了垂直潜流人工湿地电子供体不足的问题,与对照组相比,SA/Mt-NZVI脱氮率提高了32.5%;Cui等<sup>[5]</sup>在表面流人工湿地中投加ZVI(铁屑),通过铁碳微电解过程促进了铁利用过程中的电子转移,在湿地内部富集了自养反硝化细菌,将TN去除率提高了31.61%。

到目前为止,ZVI已经在不同类型的人工湿地基质中进行了应用,已被验证在人工湿地内部可以通过自养反硝化、厌氧氨氧化、铁碳微电解、铁型反硝化等过程强化湿地脱氮效果。

ZVI作为人工湿地基质使用时,除了可以提高湿地脱氮效率外,对磷也有较好的吸附效果。Jiang等<sup>[6]</sup>对比了海绵铁(以ZVI为主要成分)和沸石对磷

的吸附效果,证明ZVI氧化产生的 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 对磷有较好的吸附效果,并且解吸速率较低,与沸石相比,ZVI具有更高的饱和吸附浓度。王文乐等<sup>[7]</sup>将小龙虾壳生物炭与ZVI混合后作为垂直流人工湿地的基质,在ZVI氧化促进反硝化过程的同时消耗了 $\text{H}^+$ ,增加了体系的碱度,进而形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与污水中的磷酸根发生共沉淀,对TP的去除率为49.71%。Ma等<sup>[8]</sup>将ZVI加入水平潜流人工湿地中,ZVI在腐蚀过程中产生的 $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 反应后生成了比表面积较大的 $\text{FeOOH}$ ,并通过 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{FePO}_4$ 沉淀作用实现了93.54%的TP去除率。

现有的研究已证明,ZVI在人工湿地内可以通过多种生物、化学途径对脱氮除磷效果进行强化,在人工湿地领域具有广阔的应用前景,但是ZVI在人工湿地内的作用机理、强化效果及其影响因素还有待进一步的深入研究。

## 2 零价铁在人工湿地中的脱氮除磷研究

ZVI在人工湿地中通过生物和化学作用进行脱氮,其中,在反硝化过程中ZVI去除硝酸盐的作用可分为非生物还原阶段和生物反硝化阶段。在ZVI强化作用下,人工湿地对磷的去除则主要通过吸附和沉淀作用。

### 2.1 零价铁强化人工湿地脱氮机理

ZVI强化人工湿地脱氮机理如图1所示。

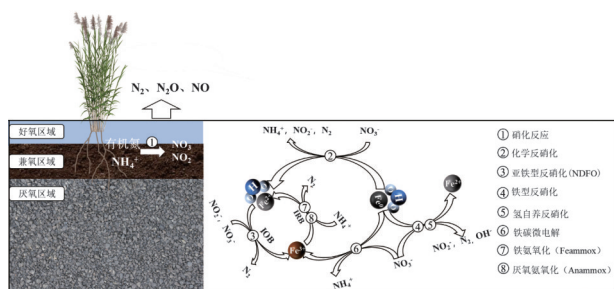
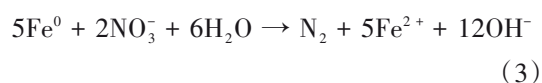
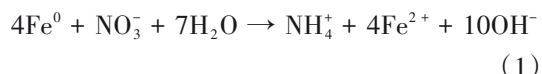


图1 ZVI强化人工湿地脱氮机理

Fig.1 Mechanism of ZVI-enhanced nitrogen removal in constructed wetlands

#### 2.1.1 化学反硝化

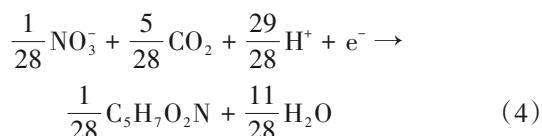
ZVI通过化学反硝化作用去除硝酸盐的方法因具有简单有效且成本低廉的优点受到了大量关注,反应式如下:



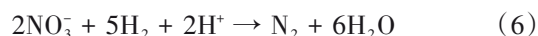
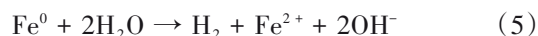
人工湿地中厌氧-好氧交替环境的存在使得ZVI表面活性难以在湿地中长期保持,ZVI表面容易形成氧化膜进而影响反应的活性。同时,化学反硝化过程还会产生大量的 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ ,这些副产物可能会对环境造成二次污染,因此,ZVI的化学反硝化并非人工湿地中理想的脱氮途径。

#### 2.1.2 铁驱动的氢自养反硝化

氢作为电子供体的自养反硝化在去除硝酸盐时产物简单且环保,造成的堵塞效应较小,在提高脱氮效果的同时不产生二次污染,反应过程如下:



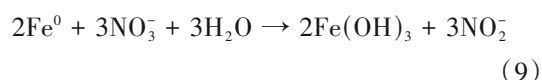
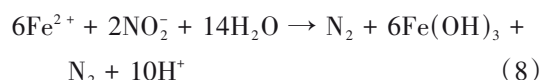
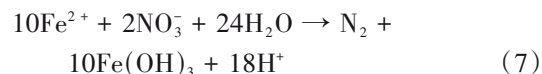
$\text{H}_2$ 在运输和生产过程中存在的风险和较高的成本限制了氢自养反硝化在人工湿地中的应用,而ZVI的腐蚀析氢可以驱动自养反硝化作用,当ZVI作为湿地基质使用时,可能会发生如下反应:



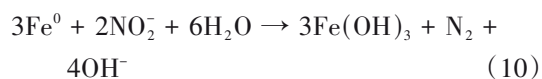
然而,ZVI与氢自养反硝化菌的复合体系去除硝酸盐的过程可能会由于材料本身的板结、钝化等造成 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 以及 $\text{NO}_2^--\text{N}$ 等二次污染。此外,由于 $\text{H}_2$ 水溶性较差并且 $\text{H}^+/\text{H}_2$ 的氧化还原电势(0 V)远低于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化还原电势(0.771 V),因此,在铁存在的情况下, $\text{H}_2$ 很难作为电子供体被微生物利用,在零价铁作为基质的人工湿地中,氢自养反硝化起到的脱氮效果十分有限。

#### 2.1.3 铁型反硝化

反硝化细菌以 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 等为碳源,将 $\text{Fe}(\text{II})$ 或 $\text{Fe}^0$ 作为电子供体、 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 或 $\text{NO}_2^--\text{N}$ 作为电子受体进行的脱氮过程被称为铁型反硝化过程,化学反应方程式如下:



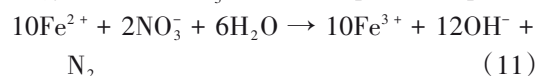




在零价铁自养反硝化中,当电子受体为 $\text{NO}_2^-$ -N时,所需Fe/N(物质的量之比)为1:1,若电子受体为 $\text{NO}_3^-$ -N,所需Fe/N(物质的量之比)为2:3,零价铁自养反硝化反应即式(9)与式(10)的吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\theta$ 分别为-3 569.66和-871.58 kJ/mol,远低于式(7)和式(8)的-472.72和-441.55 kJ/mol。同时,Liu等<sup>[9]</sup>研究认为,以 $\text{Fe}^0$ 作为电子供体的反硝化过程其电极电势均高于氢气型反硝化、硫化物型反硝化和乙酸型反硝化,因此,从吉布斯自由能和电极电势两方面分析,以 $\text{Fe}^0$ 为电子供体的反硝化过程更易发生且 $\text{Fe}^0$ 比 $\text{Fe}(\text{II})$ 反硝化更具供电子潜能。Zhao等<sup>[2]</sup>采用改性后的固体碳源和nZVI组合对人工湿地的反硝化作用进行强化,在添加nZVI的湿地中观察到了*Azospira*细菌的存在,这种细菌可以将 $\text{Fe}(\text{II})$ 作为电子供体进行硝酸盐的还原,进一步验证了人工湿地中亚铁型自养反硝化过程的存在。

#### 2.1.4 铁碳微电解

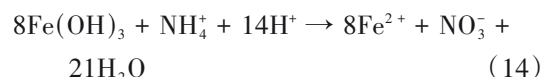
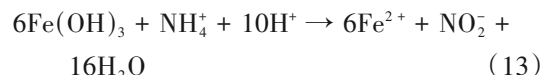
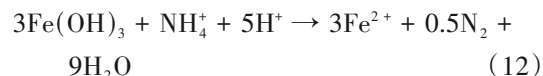
铁碳微电解是利用金属腐蚀电化学机理,通过微电池效应处置废水的工艺,具有工艺简易、成本低、除污率高的优势,已被用于工业废水和生活污水的处理。铁碳微电解过程的阳极铁产生的 $[\text{H}]$ 以及ZVI氧化生成的 $\text{Fe}^{2+}$ 作为系统中主要的电子供体与 $\text{NO}_3^-$ -N发生还原反应[见式(11)]。此外,该系统中还同时存在ZVI与 $\text{NO}_3^-$ -N的反应[见式(1)]。



尚亚丹等<sup>[10]</sup>研究了间歇曝气时人工湿地联合铁碳微电解对生活污水的处理效果,结果证明,微电解可为脱氮提供电子,COD、 $\text{NH}_4^+$ -N、TN、TP的去除率分别达到98.58%、99.70%、78.49%、90.30%。Shen等<sup>[11]</sup>使用微电解强化潜流人工湿地系统研究了氮磷的去除效果,当水力停留时间(HRT)为3 d时,该系统对 $\text{NO}_3^-$ -N的去除率可达到99.54%。铁碳微电解耦合人工湿地在应用时由于ZVI及其氧化产物 $\text{Fe}^{2+}$ 会消耗水体中的溶解氧,限制了硝化反应的速率,同时,在含铁系统中, $\text{NO}_3^-$ -N会被还原成 $\text{NH}_4^+$ -N,在铁碳微电解人工湿地中发生式(1)的反应会进一步导致 $\text{NH}_4^+$ -N的积累,在湿地进水前配合预处理工艺或通过曝气手段提高DO含量而提升硝化反应速率可以减少 $\text{NH}_4^+$ -N积累带来的影响。

#### 2.1.5 铁氨氧化(Feammox)

铁氨氧化是微生物利用 $\text{Fe}^{3+}$ 将 $\text{NH}_4^+$ -N氧化为 $\text{NO}_2^-$ -N、 $\text{NO}_3^-$ -N或 $\text{N}_2$ ,同时 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ 的过程,反应式如下:



Shuai等<sup>[12]</sup>使用*Acidimicrobiaceae* sp. A6对潜流人工湿地进行强化后,在 $\text{Fe}^{3+}$ 含量较高的湿地中观察到了比对照组更高的 $\text{NH}_4^+$ -N去除率、更丰富的*Acidimicrobiaceae* sp. A6生物量以及更高的pH,并将其归因为湿地中发生了Feammox过程。Ding等<sup>[13]</sup>的研究也证明Feammox反应的速率与 $\text{Fe}^{3+}$ 含量显著相关,在 $\text{Fe}^{3+}$ 含量较高的土壤中获得了更高的铁氨氧化速率。ZVI在人工湿地中通过氧化或解离过程产生 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 的同时,与 $\text{Fe}^{2+}$ 消耗湿地基质内的溶解氧,为厌氧氨氧化(Anammox)发生提供适合的环境,进一步提高脱氮率,该反应生成的 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{NO}_3^-$ -N可以进一步发生式(8)和(9)的反应,实现硝酸盐依赖型二价铁氧化[Nitrate-Dependent  $\text{Fe}(\text{II})$  Oxidizing, NDFO]和Feammox或Anammox过程的耦合(见图2)。

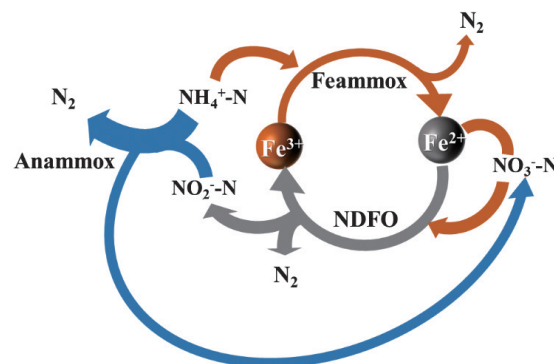


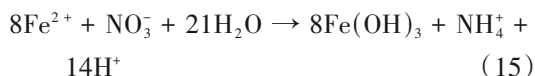
图2 Feammox与NDFO、Anammox过程耦合示意

Fig.2 Schematic diagram of Feammox coupled to NDFO and Anammox processes

#### 2.1.6 硝酸盐异化还原成铵(DNRA)

人工湿地中的硝酸盐异化还原成铵过程是 $\text{NO}_3^-$ -N和 $\text{NO}_2^-$ -N直接还原为 $\text{NH}_4^+$ 的酶促氧化还原反应,与反硝化过程不同,DNRA将湿地中的氮素以 $\text{NH}_4^+$ 的形式保存,直到被微生物/植物吸收或氧化为

$\text{NO}_3^-$ -N。Negi 等<sup>[14]</sup>的研究认为在高 C/N 的条件下, DNRA 是人工湿地中主要的脱氮途径,脱氮贡献率高于反硝化过程,相关研究已经证明  $\text{Fe}^{2+}$  可以驱动 DNRA 过程<sup>[15]</sup>,其反应过程式如下:



高浓度的  $\text{Fe}^{2+}$  会破坏细胞内的电子传输作用,

进而抑制反硝化过程。Robertson 等<sup>[16]</sup>研究发现在有氧条件下,  $\text{Fe}^{2+}$  含量的增加会促进 DNRA 过程的进行,当  $\text{Fe}^{2+} > 400 \mu\text{mol/L}$  时,硝酸盐还原会从反硝化过程向 DNRA 过程转变。

当 ZVI 作为基质时,人工湿地内的脱氮途径较多,脱氮效率显著提高。表 1 汇总了部分使用 ZVI 作为基质的人工湿地的脱氮效率<sup>[2-4,17-19]</sup>。

表 1 ZVI 基质人工湿地的脱氮效果

Tab.1 Nitrogen removal effect in constructed wetlands with ZVI substrates

湿地类型	零价铁投加量	硝态氮去除率/%	氨氮去除率/%	总氮去除率/%	HRT/d	备注
垂直流	质量比 1:4	91.1		67.5	1	改性农业废弃物作为固体碳源
水平潜流			70.44	71.46	1.5	微曝气
复合流	质量比 1:1		88.4±1.5	88.3±0.7	1.5	生物炭与零价铁质量比为 1:1
垂直潜流	质量比 1:3		97	86.33±0.22	3	铁碳微电解强化
垂直潜流	1.5 g/L	75.81±1.6			1	海藻酸钠固定蒙脱土负载零价铁
生态浮床	6 g/L	68.80		65.60		

由于人工湿地内存在好氧-厌氧的交替环境,脱氮过程较为复杂,常被认为是一个“黑箱模型”,而 ZVI 的加入进一步增加了湿地内的脱氮途径,如何通过现有的研究方法和表征手段来剖析 ZVI 强化下的人工湿地脱氮途径是未来需要解决的问题。

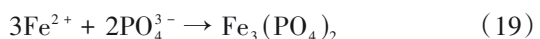
## 2.2 零价铁在人工湿地中的除磷机理

尽管人工湿地植物根系吸收和微生物同化降解可以去除一部分的磷,但大部分的磷主要通过基质吸附、沉淀作用进行去除。在传统基质的人工湿地中,聚磷菌和异养反硝化微生物因争夺碳源而导致磷和硝酸盐的积累,可能造成水体富营养化,长期运行时还存在除磷效率低以及解吸释磷的问题。

ZVI 在人工湿地中会被氧化为  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ , 当 pH 为中性或碱性时,会生成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 反应方程式<sup>[20]</sup>如下:

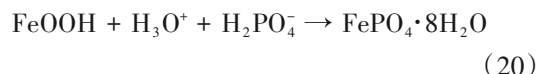


随着反应的进行,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  单核络合物逐渐形成多核大聚络合沉淀  $\text{Fe}_2[\text{OH}]_2^{4+}$ 、 $\text{Fe}_3[\text{OH}]_4^{5+}$ 、 $\text{Fe}_7[\text{OH}]_{11}^{10+}$ 、 $\text{Fe}_5[\text{OH}]_8^{7+}$ , 这些沉淀物可以通过吸附凝聚作用进一步吸附水体中的磷<sup>[21]</sup>,  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{PO}_4^{3-}$  反应可以生成  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{FePO}_4$ , 具体反应式如下:



Ma 等<sup>[3]</sup>构建了铁屑(主要成分为 ZVI)基质的潜

流人工湿地,以强化对农村生活污水的处理效果,在基质表面检测到了表征  $\text{FeOOH}$  结晶矿物的 XRD 峰,在 ZVI 作为基质的人工湿地中,氧化产生的  $\text{Fe}^{3+}$  与水形成的  $\text{FeOOH}$  具有较大的表面积,可以进一步促进磷的吸附,反应方程式如下:



ZVI 强化人工湿地除磷有生物除磷和非生物除磷两种路径,机理如图 3 所示。

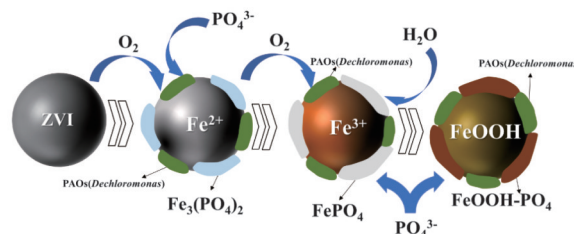


图 3 ZVI 强化人工湿地除磷机理

Fig.3 Mechanism of phosphorus removal in ZVI-enhanced constructed wetlands

Ma 等<sup>[3]</sup>的研究也认为 ZVI 除了吸附沉淀作用除磷外,还可以通过生物作用强化人工湿地的除磷效果,在零价铁存在的人工湿地中,脱氯单胞菌(*Dechloromonas*)是主要的聚磷菌(PAOs)。表 2 总结了部分研究中 ZVI 对人工湿地除磷效果的强化作用<sup>[8,17,21-24]</sup>。

在 ZVI 强化人工湿地除磷效果的应用过程中发现,随着运行时间的延长,铁的钝化以及基质对磷

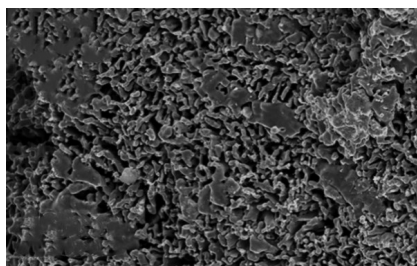
吸附作用的饱和会降低除磷效果,  $\text{FeOOH}$  和水体中的  $\text{Fe}^{2+}$  会逐渐转化为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 较厚的钝化层会削弱对磷的吸附效果。

表2 ZVI强化人工湿地除磷效果

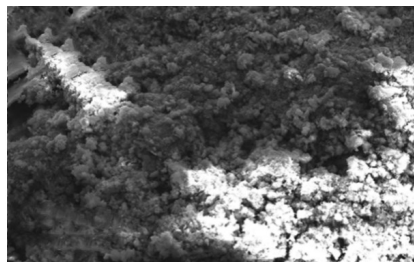
Tab.2 Phosphorus removal of ZVI-enhanced constructed wetlands

湿地类型	ZVI投加量	出水pH	磷去除率/吸附量	HRT/d	备注
垂直流	质量比 1:2	7.5	80%		零价铁与生物炭混合, Fe/C 为 30% 时效果最佳, 水力负荷为 $0.7 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$
垂直流	体积比 2:3	$8.85 \pm 0.12$	$(9.34 \pm 0.14) \text{ gP/kg}$		零价铁与活性炭混合
复合流	质量比 1:1	-	$(91.6 \pm 3.8)\%$	1.5	生物炭与零价铁混合
垂直潜流	体积比 5%	7.3	$85\% \sim 88\%$	0.5	铁屑与活性炭混合
水平潜流			$(93.54 \pm 6.64)\%$	3	微曝气强化

使用ZVI前后的SEM图片<sup>[25]</sup>如图4所示。从图4可以看出,使用前的ZVI表面结构清晰,具有微米级的孔和缝隙,而实验后的ZVI颗粒其表面覆盖有结晶沉淀,并且还有较多不规则的小孔<sup>[25]</sup>。



a. 使用前



b. 使用后

图4 ZVI使用前后的SEM对比

Fig.4 Comparison of SEM of ZVI before and after use

因此,如何实现长期运行后含ZVI填料人工湿地的原位钝化修复是未来研究的重点。张美玲<sup>[23]</sup>使用葡萄糖溶液厌氧再生处理运行150 d的富铁基质人工湿地,ZVI孔隙率上升了2%,基质表面附着

物脱落,有效实现了填料的原位再生。通过厌氧再生利用基质内的微生物进行有机物厌氧反应,使附着物脱落,孔隙率升高,为人工湿地基质填料的原位再生提供了新的思路。

### 3 零价铁强化人工湿地脱氮除磷的影响因素

零价铁的理化性质、投加量、氧化还原电位(ORP)、溶解氧、pH都会影响人工湿地的污染物去除效果。

按照尺寸大小,可以将ZVI分为微米零价铁(mZVI)和纳米零价铁(nZVI),但在人工湿地中用到的ZVI为了防止湿地基质堵塞,尺寸一般都大于1 mm,零价铁颗粒的尺寸越小,有效表面积越大,还原效率越高<sup>[1]</sup>,在避免湿地堵塞的前提下,可以选择比表面积大的ZVI颗粒作为湿地基质使用。ZVI的制备方法会影响其成分组成,电弧还原法制备的nZVI颗粒为纯ZVI,而 $\text{NaBH}_4$ 还原 $\text{FeSO}_4$ 法制备的nZVI颗粒中含有 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 杂质,电化学和超声波相结合制备的nZVI颗粒含有 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 杂质。与水热针铁矿氢还原法制备的nZVI颗粒相比,天然针铁矿氢还原法制备的nZVI颗粒含有一定的Al替代物<sup>[26]</sup>。

pH也会影响以ZVI作为基质的人工湿地脱氮效率,一是因为硝酸盐还原需要质子的参与,二是因为pH还会影响ZVI的腐蚀速率以及腐蚀产物。Liu等<sup>[1]</sup>认为在较低的pH和ORP条件下腐蚀产物为 $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 出现在较高的pH和ORP条件下,而 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 出现在高pH和低ORP条件下。若在没有pH控制或缓冲溶液的情况下进行硝酸盐还原,当pH升至中性或碱性时,ZVI会形成 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,这会抑制ZVI向硝酸盐的电子转移,进而降低脱氮效率。将ZVI作为人工湿地基质使用时应尽量将进水pH控制在中性范围内,pH过高会导致ZVI钝化,降低脱氮效率,而pH过低可能会对湿地生态系统内的微生物及植物造成胁迫作用。

温度对硝酸盐的还原也有显著影响,ZVI对硝酸盐的去除率随着反应温度的升高而提高,温度的升高加速了硝酸盐在ZVI粒子表面的迁移速率,促进硝酸盐在铁表面的扩散和吸附过程,提高了反应速率。

溶解氧对零价铁反应速率的影响目前尚未有定论,一般认为,当溶解氧 $<5 \text{ mg/L}$ 时,零价铁的还原反应活性通常较高,有利于亚硝酸根和硝酸根的还



原,能够提高硝酸盐的去除率。当溶解氧 $\geq 5$  mg/L时,零价铁被氧化导致失去部分还原能力,从而使硝酸盐的去除效率降低,抑制硝酸盐的去除效果。通常较高的溶解氧浓度会降低硝酸盐的去除率。但当溶解氧存在时铁的腐蚀增加又会产生更多的 $\text{Fe}^{2+}$ ,促进硝酸盐还原,在初始pH为2.0时,有溶解氧时硝酸盐去除率为49.7%,无溶解氧时仅为12.1%<sup>[27]</sup>。在人工湿地系统内,由于存在好氧-厌氧交替的环境,溶解氧对ZVI还原硝酸盐的影响尚未得到一般性结论。在具有氧化条件的垂直流人工湿地中,磷可以与无定形铁氧化物结合而滞留在湿地基质中保持相对稳定的状态。然而,在严重堵塞或者缺氧条件下的水平潜流人工湿地中,由于铁会被生物还原为亚铁,与氧化还原过程敏感的铁化合物所结合的磷可能会解吸进而回到水体中<sup>[28]</sup>。

在一定范围内,硝酸盐去除率会随着ZVI投加量的增加而增大,但ZVI投加量过高会因其板结而造成湿地基质的堵塞,同时过多的ZVI会对微生物以及湿地植物产生抑制作用,进而降低湿地的脱氮效率。

#### 4 零价铁对人工湿地生态系统的影响

铁作为一种微生物生长所需的必要营养元素,常用于辅助蛋白质起到氧化还原、催化和调节的作用,适量的铁可以促进湿地中的脱氮过程。Zhang等<sup>[29]</sup>比较了不同投加量的ZVI对脱氮过程的影响,研究结果显示,当ZVI投加量为0.2 g/L时脱氮效率最佳,同时副产物最少,当ZVI投加量超过0.2 g/L时, $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^--\text{N}$ 的产量会增加。Si等<sup>[30]</sup>在投加海绵铁(以ZVI为主要成分)的人工湿地中也观察到了类似的现象, $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 是主要的还原产物,同时,投加海绵铁的人工湿地脱氮效率均高于普通砾石作为基质的人工湿地,当海绵铁与砾石的质量比为1:5时,总无机氮的去除率最高,在海绵体更高的投加量下氮去除率出现了下降,可能是由于海绵铁造成的非生物胁迫抑制了异养反硝化菌的活性,进而导致 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 的积累增加。ZVI作为湿地基质时还可以促进某些细菌的富集,增强废水中氮和难降解有机物的去除,ZVI促进了鞘氨醇单胞菌科(*Sphingomonadaceae*)的生长,改善了分解有机复合物的效果<sup>[31]</sup>。此外,ZVI的投加也显著提升了根瘤菌(*Rhizobium*)、不动杆菌(*Acinetobacter*)及*Dechloromonas*、

*Thauera*和*Saccharimonadales*等反硝化菌属的相对丰度,进而提高了脱氮效果<sup>[32]</sup>。但是,ZVI在促进细菌生长方面具有选择性,投加ZVI的湿地系统中具有聚磷酸盐作用的*Rhodocyclaceae*和*Geobacter*丰度都显著低于对照组<sup>[33]</sup>,可能是由于铁碳微电解过程中阳极的反应导致自由基的过度产生进而阻碍了厌氧聚磷菌的代谢,致使投加ZVI的湿地除磷效果变差<sup>[18]</sup>。

除了影响湿地系统的微生物群落结构外,ZVI还会对湿地植物造成影响。研究者将拟南芥暴露于nZVI中,ZVI可以通过产生活性氧(ROS)使细胞壁松动,通过激活质膜 $\text{H}^+-\text{ATPase}$ 增强气孔开放,促进了幼苗生长<sup>[34]</sup>。当ZVI的浓度过高时,ZVI会对植物产生毒性,其毒性不仅取决于ZVI的性质和浓度,植物种类、微生物元素循环等环境条件也会影响ZVI的毒性,不同的植物对ZVI的耐受程度也不同。ZVI对植物的毒性机制一方面是ZVI可以黏附在根表面,阻断根的膜孔并抑制植物对水和养分的吸收,影响种子萌发和幼苗生长,ZVI氧化生成的 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 也会在植物根系形成不溶性磷酸盐和氢氧化物的覆盖层并影响植物正常生长;另一方面,ZVI可能会通过吸收作用进入细胞,过量的ZVI可能触发细胞内ROS的生成,从而抑制光合作用,破坏细胞结构、影响细胞器的功能,最终导致细胞死亡。Si等<sup>[30]</sup>在种植美人蕉的人工湿地中探究了ZVI对植物的胁迫作用,结果显示ZVI的增加显著提高了美人蕉叶片细胞中丙二醛(MDA)的含量,随着ZVI投加量的增加,MDA和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度升高,植物叶绿素a含量出现了急剧下降,净光合速率显著降低,植株生物量的增加受到抑制。因此,湿地基质中ZVI的长期存在会导致美人蕉出现明显的氧化应激,进而减缓美人蕉的生长。Wu等<sup>[35]</sup>在富铁基质的水平潜流湿地处理富硫酸盐氯代烃污染地下水的长期研究中发现,在湿地运行初期,孔隙水中累积的 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度高达35 mg/L,但经过6年的运行,由于基质中的铁耗尽,孔隙水中的 $\text{Fe}^{2+}$ 下降到0.3 mg/L,整个过程中铁对植物并未表现出负面影响。

在一定的ZVI投加量范围内,以ZVI作为基质的人工湿地脱氮除磷效果以及植物生长并不会受到显著抑制,但考虑到人工湿地生态系统长期可持续发展,未来的研究应集中于筛选ZVI耐受性较高的湿地植物,并通过ZVI改性、优化ZVI投量等手段

降低ZVI对湿地的负面影响。

随着碳中和与碳达峰目标的提出,人工湿地在大规模应用时必须考虑温室气体的影响,ZVI作为湿地基质不仅可以提高污染物的去除效率,还可以减少温室气体的排放。ZVI在湿地中产生的铁氧化物不仅可以通过与产甲烷菌竞争产甲烷底物,还可以直接提供电子受体以降低 $\text{CH}_4$ 的排放量; $\text{Fe}^{2+}$ 的氧化与反硝化作用会通过电子转移影响 $\text{N}_2\text{O}$ 的排放,铁碳微电解中大分子有机物可被转化成小分子有机物,为微生物的异养反硝化提供碳源,促进反硝化过程完全进行,ZVI介导的自养反硝化过程也有利于减少 $\text{N}_2\text{O}$ 的产生<sup>[36]</sup>。赵仲婧等<sup>[36]</sup>通过构建铁碳微电解填料和以沸石为基质的曝气人工湿地系统,实现了人工湿地温室气体的减排,铁碳微电解基质的人工湿地减少了30.29%~73.87%的 $\text{N}_2\text{O}$ 排放。 $\text{CH}_4$ 产量随着ZVI投加浓度的增加而降低,这可能是由于ZVI可以使铁离子浓度升高并降低细胞膜的流动性,致使细胞活性和产甲烷关键辅酶活性变差,从而对产甲烷过程造成抑制,降低甲烷产量。Antwi等<sup>[37]</sup>的研究认为,当ZVI的浓度为20 g/L时 $\text{CH}_4$ 产量会受到抑制。

## 5 挑战与展望

人工湿地作为低能耗的生态友好型污水处理技术已被广泛用于各类污水处理,ZVI作为基质在人工湿地中的使用通过将铁的氧化还原过程与氮素的硝化反硝化过程以及磷的吸附降解过程相耦合,为提高人工湿地的脱氮效率提供了新的思路,也有效降低了人工湿地的温室气体排放量。国内外相关学者已经对ZVI强化人工湿地的脱氮除磷效果进行了相关研究,但对ZVI强化下人工湿地内的脱氮路径还需要进一步研究讨论。

① 优化ZVI的投加量以及投加方式,在提高脱氮效率的情况下避免对湿地生态系统造成胁迫作用。

② ZVI的板结是影响其大规模应用的重要原因,如何通过包埋、固定化以及改性等方式解决ZVI在湿地中长期使用存在的板结问题可能是未来的研究方向。

③ ZVI作为基质在除磷过程中形成的沉淀物可能会造成湿地堵塞,进而降低湿地的除磷效果,如何通过原位再生的手段恢复湿地的除磷效果需

深入探讨。

④ ZVI在人工湿地中的应用目前仍停留在实验室阶段,由于铁投加量较少且实验条件理想,但该技术应用于实际工程时,ZVI的投加是否会造成出水中的铁含量超标进而造成环境二次污染还需进一步的探究。

⑤ 除了对常规污染物进行去除外,还需探究ZVI强化下的人工湿地是否具有对抗生素、内分泌干扰物(EDCs)以及持久性有机污染物(POPs)等新污染物进行有效去除的潜力。

## 参考文献:

- [1] LIU Y, WANG J L. Reduction of nitrate by zero valent iron (ZVI)-based materials: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 671: 388-403.
- [2] ZHAO Y F, SANG X S, CAO X, *et al.* Modified solid carbon sources with nitrate adsorption capability combined with nZVI improve the denitrification performance of constructed wetlands [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 294: 122189.
- [3] MA Y H, ZHENG X Y, HE S B, *et al.* Nitrification, denitrification and anammox process coupled to iron redox in wetlands for domestic wastewater treatment [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 300: 126953.
- [4] ZHAO Y F, CAO X, SONG X S, *et al.* Montmorillonite supported nanoscale zero-valent iron immobilized in sodium alginate (SA/Mt-NZVI) enhanced the nitrogen removal in vertical flow constructed wetlands (VFCWs) [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 267: 608-617.
- [5] CUI X F, ZHANG M P, DING Y J, *et al.* Enhanced nitrogen removal via iron-carbon micro-electrolysis in surface flow constructed wetlands: selecting activated carbon or biochar? [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 815: 152800.
- [6] JIANG C, JIA L Y, HE Y L, *et al.* Adsorptive removal of phosphorus from aqueous solution using sponge iron and zeolite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 402: 246-252.
- [7] 王文乐,蔡一啸,苏可欣,等. 添加小龙虾壳生物炭和海绵零价铁的模拟垂直流人工湿地脱氮和除磷效果研究[J]. *湿地科学*, 2021, 19(6): 743-752.  
WANG Wenle, CAI Yixiao, SU Kexin, *et al.* Effect of nitrogen and phosphorus removal by simulated vertical flow constructed wetland with biochar of *Procambarus clarkii* shell and sponge zero-valent iron [J]. *Wetland*



- Science, 2021, 19 (6): 743–752 (in Chinese).
- [ 8 ] MA Y H, DAI W Q, ZHENG P R, *et al.* Iron scraps enhance simultaneous nitrogen and phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 395: 122612.
- [ 9 ] LIU H B, CHEN Z H, GUAN Y N, *et al.* Role and application of iron in water treatment for nitrogen removal: a review [J]. *Chemosphere*, 2018, 204: 51–62.
- [10] 尚亚丹,李政伟,海热提,等. 间歇曝气铁碳微电解耦合人工湿地脱氮除磷研究[J]. *水处理技术*, 2018, 44 (10): 99–102, 109.
- SHANG Yadan, LI Zhengwei, HAI Reti, *et al.* Study on intermittent aeration of iron carbon micro-electrolysis coupling with constructed wetland for nitrogen and phosphorus remove [J]. *Technology of Water Treatment*, 2018, 44 (10): 99–102, 109 (in Chinese).
- [11] SHEN Y H, ZHUANG L L, ZHANG J, *et al.* A study of ferric-carbon micro-electrolysis process to enhance nitrogen and phosphorus removal efficiency in subsurface flow constructed wetlands [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 706–712.
- [12] SHUAI W T, JAFFÉ P R. Anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction in constructed wetland mesocosms [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 984–992.
- [13] DING B J, CHEN Z H, LI Z K, *et al.* Nitrogen loss through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction from ecosystem habitats in the Taihu estuary region [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 662: 600–606.
- [14] NEGI D, VERMA S, SINGH S, *et al.* Nitrogen removal via anammox process in constructed wetland—a comprehensive review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135434.
- [15] COJEAN A N Y, LEHMANN M F, ROBERTSON E K, *et al.* Controls of  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , and  $\text{Mn}^{2+}$  on microbial  $\text{NO}_3^-$ -reducing processes in sediments of an eutrophic lake [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2020, 11: 1158.
- [16] ROBERTSON E K, THAMDRUP B. The fate of nitrogen is linked to iron (II) availability in a freshwater lake sediment [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 205: 84–89.
- [17] 马柯. 基于生物炭/零价铁强化的复合流人工湿地性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- MA Ke. Research on the Performance of Hybrid Constructed Wetlands Enhanced with Biochar-ZVI [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019 (in Chinese).
- [18] DAI M X, LI Y X, LI P F, *et al.* Constructed wetland-microbial fuel cells enhanced with zero-valent iron for wastewater treatment and power generation [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2020, 153: 105048.
- [19] PENG Y Y, HE S B, GU X S, *et al.* Zero-valent iron coupled plant biomass for enhancing the denitrification performance of ecological floating bed [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 341: 125820.
- [20] SU C, LIN L Y, ZHANG M L, *et al.* The production of ferrous ions driven by anaerobic degradation of plant biomass and improved phosphorus removal in constructed wetlands [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 293: 126151.
- [21] 张嘉志. 铁碳人工湿地处理农村生活污水尾水的脱氮除磷效果研究[D]. 广州: 广州大学, 2020.
- ZHANG Jiazhi. A Study on the Effect of Nitrogen and Phosphorus Removal by Iron-Carbon Constructed Wetland Treating Rural Domestic Tail Wastewater [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2020 (in Chinese).
- [22] WANG Y M, LIN Z Y, WANG Y, *et al.* Sulfur and iron cycles promoted nitrogen and phosphorus removal in electrochemically assisted vertical flow constructed wetland treating wastewater treatment plant effluent with high S/N ratio [J]. *Water Research*, 2019, 151: 20–30.
- [23] 张美玲. 基于铁迁移转化过程的尾水深度脱氮除磷人工湿地技术[D]. 广州: 华南农业大学, 2018.
- ZHANG Meiling. Application of Constructed Wetland in Deep Removal of Nitrogen and Phosphorus from Tail Water, Based on the Process of Iron Migration and Transformation [D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2018 (in Chinese).
- [24] DENG S, LI D, YANG X, *et al.* Iron [Fe(0)]-rich substrate based on iron-carbon micro-electrolysis for phosphorus adsorption in aqueous solutions [J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 1486–1493.
- [25] 冯牧雨. 城市污水处理厂尾水的人工湿地处理技术研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2021.
- FENG Muyu. Use of the Constructed Wetland for Urban Wastewater Treatment Plant Effluent Treatment [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2021 (in Chinese).
- [26] KASSAEI M Z, MOTAMEDI E, MIKHAK A, *et al.*

- Nitrate removal from water using iron nanoparticles produced by arc discharge vs. reduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(2): 490–495.
- [27] GUO X J, YANG Z, LIU H, *et al.* Common oxidants activate the reactivity of zero-valent iron (ZVI) and hence remarkably enhance nitrate reduction from water [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 146: 227–234.
- [28] WU S B, VYMAZAL J, BRIX H. Critical review: biogeochemical networking of iron in constructed wetlands for wastewater treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(14): 7930–7944.
- [29] ZHANG Y, DOUGLAS G B, KAKSONEN A H, *et al.* Microbial reduction of nitrate in the presence of zero-valent iron [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646: 1195–1203.
- [30] SI Z H, SONG X S, WANG Y H, *et al.* Untangling the nitrate removal pathways for a constructed wetland-sponge iron coupled system and the impacts of sponge iron on a wetland ecosystem [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122407.
- [31] OH S, CHOI D. Microbial community enhances biodegradation of bisphenol A through selection of *Sphingomonadaceae* [J]. *Microbial Ecology*, 2019, 77(3): 631–639.
- [32] 陈鑫童, 郝庆菊, 熊艳芳, 等. 铁矿石和生物炭添加对潜流人工湿地污水处理效果和温室气体排放及微生物群落的影响 [J]. *环境科学*, 2022, 43(3): 1492–1499.
- CEHN Xintong, HAO Qingju, XIONG Yanfang, *et al.* Effects of hematite and biochar addition on wastewater treatment efficiency, greenhouse gas emission, and microbial community in subsurface flow constructed wetland [J]. *Environmental Science*, 2022, 43(3): 1492–1499 (in Chinese).
- [33] AZAM H M, FINNERAN K T. Fe(III) reduction-mediated phosphate removal as vivianite ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) in septic system wastewater [J]. *Chemosphere*, 2014, 97(1): 1–9.
- [34] LUCENA J J, HERNANDEZ-APAOLAZA L. Iron nutrition in plants: an overview [J]. *Plant and Soil*, 2017, 418: 1–4.
- [35] WU S B, CHEN Z B, BRAECKEVELT M, *et al.* Dynamics of Fe(II), sulphur and phosphate in pilot-scale constructed wetlands treating a sulphate-rich chlorinated hydrocarbon contaminated groundwater [J]. *Water Research*, 2012, 46(6): 1923–1932.
- [36] 赵仲婧, 郝庆菊, 涂婷婷, 等. 铁碳微电解填料对人工湿地温室气体排放的影响 [J]. *环境科学*, 2021, 42(7): 3482–3493.
- ZHAO Zhongjing, HAO Qingju, TU Tingting, *et al.* Effect of ferric-carbon micro-electrolysis on greenhouse gas emissions from constructed wetlands [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(7): 3482–3493 (in Chinese).
- [37] ANTWI P, LI J, BOADI P O, *et al.* Dosing effect of zero valent iron (ZVI) on biomethanation and microbial community distribution as revealed by 16S rRNA high-throughput sequencing [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 123: 191–199.

作者简介: 梁津铭(1998–), 男, 甘肃武威人, 硕士研究生, 主要研究方向为人工湿地处理污水。

E-mail: 240597250@qq.com

收稿日期: 2022-03-03

修回日期: 2022-03-26

(编辑: 丁彩娟)