

林凡达, 宋新山, 赵志森, 等. 负载型纳米零价铁(nZVI)强化垂直流人工湿地反硝化作用研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(11): 2307–2313.

LIN Fan-da, SONG Xin-shan, ZHAO Zhi-miao, et al. Analysis of the enhancement of denitrification efficiency in vertical flow constructed wetlands by supported nanoscale zero valent iron(nZVI)[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(11): 2307–2313.

负载型纳米零价铁(nZVI)强化垂直流人工湿地反硝化作用研究

林凡达, 宋新山*, 赵志森, 赵雨枫, 王宇晖, 董国强, 王勃迪

(东华大学环境科学与工程学院, 国家环境保护纺织污染防治工程技术中心, 上海 201620)

摘要:通过在垂直流人工湿地缺氧反硝化区添加负载型纳米零价铁(nZVI), 分析不同负载型 nZVI 投加量对反硝化的影响, 研究不同进水 C/N 条件下负载型 nZVI 参与反硝化的效果。结果表明:投加负载型 nZVI 4 g 的人工湿地装置对硝氮去除效果最佳, 当 C/N 为 6、HRT=1 d、进水 NO_3^- -N 为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其 NO_3^- -N 去除率比未添加负载型 nZVI 的人工湿地装置提高 15%; 随负载型 nZVI 投加量的增加, 人工湿地装置出水 pH 值和 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 的浓度增加; 在进水 C/N 为 0、2、4、6 的人工湿地装置中, 其对 NO_3^- -N 的去除率随 C/N 升高而升高; 统计分析表明, 进水 C/N 与负载型 nZVI 投加量对人工湿地反硝化都具有显著影响, 且两者具有协同作用, 碳源的存在可以促进负载型 nZVI 参与人工湿地反硝化。

关键词:负载型纳米零价铁; 反硝化; 碳氮比; 垂直流人工湿地

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2017)11-2307-07 doi:10.11654/jaes.2017-0546

Analysis of the enhancement of denitrification efficiency in vertical flow constructed wetlands by supported nanoscale zero valent iron(nZVI)

LIN Fan-da, SONG Xin-shan*, ZHAO Zhi-miao, ZHAO Yu-feng, WANG Yu-hui, DONG Guo-qiang, WANG Bo-di

(College of Environmental Science and Engineering, State Environmental Protection Engineering Center for Pollution Treatment and Control in Textile Industry, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: In the treatment of low C/N sewage, the shortage of electron donors is a major factor inhibiting denitrification efficiency. Through the addition of supported nanoscale zero valent iron (nZVI) to the anoxic denitrification zone in vertical flow constructed wetlands (CWs), we examined the influence of the dosage of supported nZVI on the denitrification efficiency for different C/N ratios in the influent. The results showed that the addition of 4 g supported nZVI into CW experimental equipment was optimal; when the C/N of the influent was 6, the hydraulic retention time was 1 day, and the NO_3^- -N concentration of the influent was $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Additionally, the removal rate of NO_3^- -N was 15% high when adding 4 g supported nZVI to the CW experimental equipment than that in a CW reactor without the addition of supported nZVI. The pH and concentrations of NH_4^+ -N and NO_2^- -N in the effluent of CWs showed an increasing trend following the addition of supported nZVI. The removal efficiency of NO_3^- -N increased as the C/N ratio increased from 0 to 6. There was a synergistic effect between C/N and the dosage of supported nZVI; thus, the presence of carbon sources could promote the involvement of supported nZVI in denitrification in CWs.

Keywords: supported nanoscale zero-valent iron; denitrification; C/N ratio; vertical flow constructed wetlands

收稿日期: 2017-04-12 录用日期: 2017-06-21

作者简介: 林凡达(1991—), 男, 河南濮阳人, 硕士研究生, 主要从事人工湿地研究工作。E-mail: 879900790@qq.com

*通信作者: 宋新山 E-mail: newmountain@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(51679041); 中央高校基本科研业务费专项资金(CUSF-DH-D-2017092, CUSF-DH-D-2017101)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(51679041); The Fundamental Research Funds for the Central Universities(CUSF-DH-D-2017092, CUSF-DH-D-2017101)

南方地区低 C/N 生活污水排放比较普遍、传统污水处理厂脱氮效率不足以及农业耕作中大量氮肥的无效利用导致目前水环境“三氮”污染形势严峻^[1]。人工湿地作为一种生态化、低成本水处理技术,目前在国内外已广泛用于污水的脱氮处理^[2]。人工湿地氮的传统去除机制包括植物吸收、氨氮挥发、基质吸附和生物硝化-反硝化等^[3],其中生物硝化-反硝化是人工湿地脱氮的主要途径^[3]。生物反硝化过程微生物需要有机碳源作为电子供体,将 NO_3^- 和 NO_2^- 还原为 N_2 。因此,是否存在足够的电子供体,影响着生物反硝化过程能否顺利完成。

外加碳源成为提高人工湿地反硝化效率的常见手段。在现有的研究中,用于人工湿地的碳源主要包括 COD 或 BOD 高的污水^[4]、低分子碳水化合物^[5]、植物生物质^[6]等。但传统外加碳源存在投加量难控制、可能造成二次污染^[7]、需要设置额外的投加装置^[8]等,增加了投资和运行费用。

纳米零价铁(nZVI)比普通零价铁具有更大的比表面积、更高的反应活性,广泛应用于环境污染的修复^[9-11]。nZVI 在厌氧腐蚀过程中产生的 H_2 可供反硝化细菌进行生物反硝化,一定程度弥补了生物反硝化过程中电子供体的缺失。同时 nZVI 氧化可提供电子供体参与化学反硝化,一定程度上可减少碳源的需求,对于低碳氮比废水中硝酸盐氮的去除具有一定的积极意义。亦有研究表明^[12],nZVI 与微生物的耦合体系可在 3 d 内将硝酸盐氮完全降解。硝酸根离子在 nZVI 的作用下发生化学反硝化,在无 pH 值控制的厌氧环境中,nZVI 还原硝酸盐的最终产物几乎全部为 N_2 ^[13]。nZVI 与硝酸盐氮反应产生的 Fe^{2+} ,可进一步氧化提供电子供体参与化学反硝化^[14]。nZVI 在地下水硝酸盐污染修复中研究广泛^[15],然而在人工湿地系统中的应用鲜有报道。因此研究人工湿地中 nZVI-氮过程对提高其脱氮效率具有积极意义。

本研究的主要目的:考察负载型 nZVI 投加对人工湿地硝态氮去除效果的影响;探讨负载型 nZVI 的生物反硝化与化学反硝化机制以及 nZVI 与有机碳源的协同脱氮机制;为 nZVI 强化脱氮的人工湿地设计和运行提供支撑。

1 材料与方法

1.1 实验装置

本实验采用垂直流小试人工湿地(图 1)。装置为 7 个高 50 cm、直径 25 cm 的 PVC 材质实验柱,底部 5

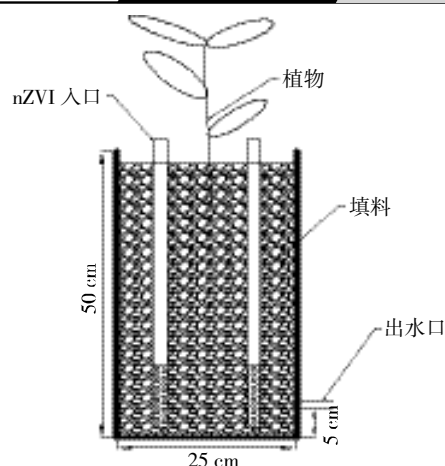


图 1 试验装置示意图

Figure 1 Experimental set-up

cm 处设置出水口,以粒径 2~3 mm 的石英砂作为填充介质。插入直径为 2 cm、底部多孔的 PVC 管,管底部中加负载型 nZVI(先置于网袋中,再投加到 PVC 管中)。

1.2 负载型 nZVI 的制备

nZVI 在空气中稳定性差,易被氧化,在水中易团聚。同时 nZVI 在使用过程中还存在难以从水中分离、材料的重复利用效率低的问题。因此,本文使用蒙脱石(Mt)改性 nZVI(Mt-nZVI),提高其稳定性和耐氧化性,同时使用可生物降解的海藻酸钠(SA)包埋 Mt-nZVI 以降低分离操作难度,提高出水水质和重复利用率。

本实验采用液相还原法^[16]制备蒙脱石负载纳米零价铁(Mt-nZVI),蒙脱石与 Fe^{2+} 的质量比为 4:1。选取一定浓度的海藻酸钠 SA 溶液,并加入一定量的 Mt-nZVI,将上述混合液逐滴滴入 5% CaCl_2 溶液中,交联成球。SA 与 Mt-nZVI 的质量比为 1:3,1 g 的 SA 包埋 Mt-nZVI 小球(负载型 nZVI)的含铁量约为 0.187 5 g。

1.3 湿地进水

用葡萄糖、硝酸钠、磷酸二氢钾、氯化钙、氯化钾、碳酸氢钠以及微量元素等配制模拟污水。C/N 以 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NaNO_3 调节,以 NaHCO_3 调节进水 pH。进水水质: $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 45~55 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,COD 0~350 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,pH 6.8~7.3,DO 9.8~11.1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.4 运行条件

2016 年 8 月底实验装置构建完成,10 月初湿地中加入一定量的活性污泥进行驯化。驯化期进水水质为 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 40~50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,COD 80~100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,并加入

一定量的微量元素,每 1 d 换一次水。20 d 后,在 2~7 号湿地中加入一定量的负载型 nZVI,1 号湿地作为对照,每 1 d 换水一次,测定出水,20 d 后出水水质稳定,11 月底进入测试期。

整个实验为:设置 4 组 C/N,分别为 0、2、4 和 6,每组进行 4 个周期;1~7 号湿地中分别加入 0、0.5、1、1.5、2、3、4 g 负载型 nZVI;水力停留时间(HRT)为 1 d,每天取样测定,连续测试 3 d;负载型 nZVI 每 3 d 更换一次,其使用时间为 1、2、3 d;一个周期结束后湿地休憩(3~5 d),待湿地稳定后,进入下一个周期;整个实验运行的温度为 7~15 ℃。

1.5 测试方法与数据分析

主要测试指标及方法:DO 和 pH 值采用 Hach HQ40d 测定, NO_3^- -N 采用紫外分光光度法、TN 采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度计法、 NO_2^- -N 采用 GMA3202 气相分子吸收光谱仪、 NH_4^+ -N 采用纳氏试剂分光光度法、COD 采用重铬酸钾分光光度法、 Fe^{2+} 和总铁采用邻菲罗啉分光光度法。

数据分析及绘图工具:采用 Microsoft Excel 2013 对数据进行初步处理和绘图,采用 SPSS 22 进行数据的统计分析,主要分析数据的标准误差以及组间差异性。

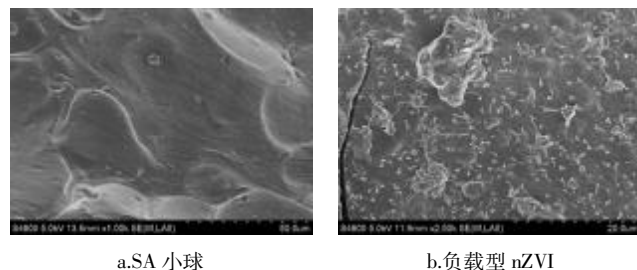
2 结果与分析

2.1 材料的表征

2.1.1 扫描电镜分析(SEM)和比表面积(BET)

图 2 为 SA 小球和负载型 nZVI 的扫描电镜。可见,SA 小球表面均匀规整,在包埋 Mt-nZVI 后小球表面凹凸不平,且可清楚看到 Mt-nZVI 颗粒均匀分布在小球表面。说明通过把 Mt-nZVI 与 SA 联合做成小球,较好地解决了 Mt-nZVI 易团聚的问题。

对 SA 小球和负载型 nZVI 的比表面积测定分析(表 1)表明,负载型 nZVI 比 SA 小球的比表面积略小,但孔容和孔径都比 SA 小球大。这表明 Mt-nZVI



a.SA 小球

b.负载型 nZVI

图 2 SA 小球和负载型 nZVI 的 SEM 图

Figure 2 The SEM images for SA beads and supported nZVI bead

表 1 SA 小球和负载型 nZVI 的比表面积

Table 1 The surface area of SA beads and supported nZVI beads

材料	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	孔径/nm
SA 小球	12.197	0.008	1.9
负载型 nZVI	11.783	0.053	4.2

的加入可以增大 SA 小球的孔径,更加有利于 NO_3^- -N 进入小球内部与零价铁发生化学反硝化反应。

2.1.2 X 射线衍射分析(XRD)

图 3 为负载型 nZVI 的 XRD 谱图。可见,负载型 nZVI 小球在 $2\theta=44.70^\circ$ 处有一衍射峰,对照零价铁的标准 PDF 卡片发现,其刚好对应体心立方结构 $\alpha\text{-Fe}$ (100)晶面衍射(44.673°),表明负载型 nZVI 中含有零价铁。

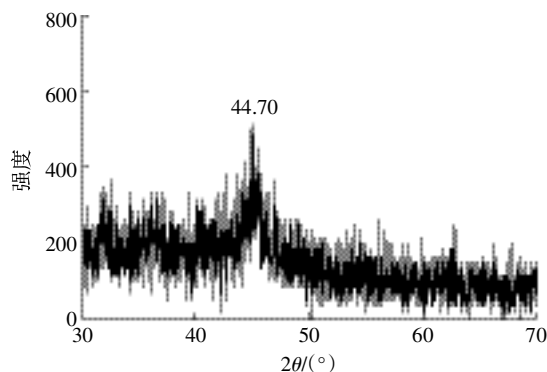


图 3 负载型 nZVI 的 XRD 谱图

Figure 3 XPS pattern of supported nZVI beads

2.2 负载型 nZVI 投加量对强化人工湿地反硝化的影响

2.2.1 负载型 nZVI 投加量对 pH 值的影响

图 4 为不同负载型 nZVI 投加量的出水 pH 值。从整体上看,随负载型 nZVI 投加量增加,出水 pH 值增加。一方面,是因为 nZVI 与 H_2O 反应产生 OH^- ;另一方面,是因为 nZVI 与 NO_3^- -N 反应消耗 H^+ ;同时随着改性 nZVI 使用时间的增加,nZVI 活性降低,对出水 pH 值影响减小。未投加负载型 nZVI 时,出水 pH 值在 6.3 左右,当投加 0.5 g 的负载型 nZVI,且使用时间为 1、2、3 d 时,所对应的 pH 值分别提高到 7.4、7.0、6.9 左右。随使用时间的增加,投加量对出水 pH 值的影响减小。pH 值是影响人工湿地反硝化效果的主要因素,反硝化作用的最佳 pH 值为 7~8^[7]。由上述结果可见,nZVI 在水中发生氧化还原反应会使溶液的 pH 值升高,这与文献[18]的研究结果一致。可见在使用 nZVI 提高反硝化效果时,需要注意其投加量和使用时间,确保其对 pH 值的改变不会导致生物反硝化的

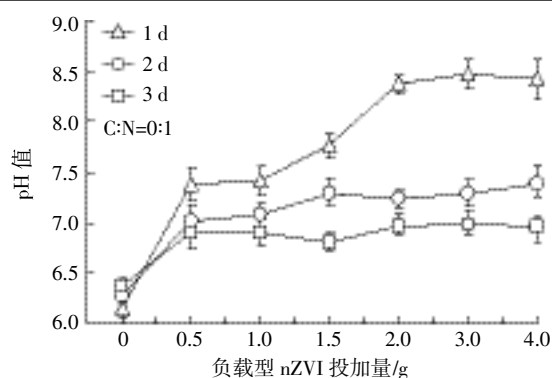


图4 负载型 nZVI 不同投加量的出水 pH 值

Figure 4 The out-put pH in different dosage of supported nZVI

抑制。

2.2.2 负载型 nZVI 投加量对出水 NH_4^+-N 的影响

图5为不同使用时间下,负载型 nZVI 投加量对人工湿地出水 NH_4^+-N 浓度的影响。可见,随负载型 nZVI 投加量的增加,出水 NH_4^+-N 浓度增加。未投加负载型 nZVI 时,人工湿地 NH_4^+-N 的出水浓度在 $0.28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右;在负载型 nZVI 不同使用时间下,投加量达到 1.5 g 后, NH_4^+-N 的出水浓度变化随投加量变化不明显,分别达到 0.80 、 0.65 、 $0.50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。在相同的负载型 nZVI 投加量下, NH_4^+-N 的出水浓度随使用时间的增加而降低。

2.2.3 负载型 nZVI 投加量对出水 NO_2^--N 的影响

由图6可见,随负载型 nZVI 投加量的增加,人工湿地出水 NO_2^--N 浓度显著增加 ($P<0.05$)。一方面,可能是因为负载型 nZVI 在还原 NO_3^--N 的过程中产生 NO_2^--N ;另一方面,可能是因为生物反硝化过程中缺少碳源作为电子供体,造成 NO_2^--N 积累。未投加负载型 nZVI 时,人工湿地 NO_2^--N 的出水浓度在 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

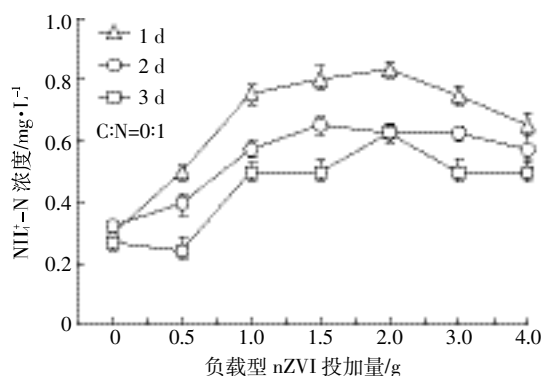
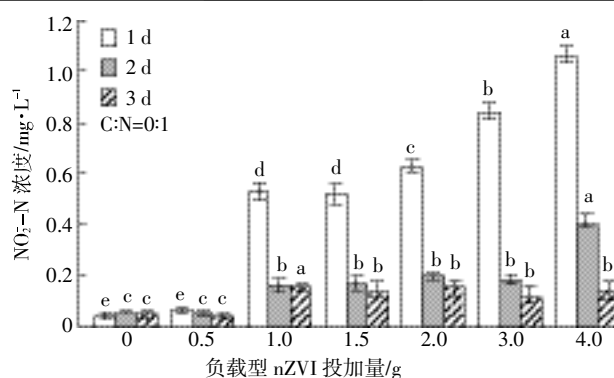
图5 负载型 nZVI 不同投加量的出水 NH_4^+-N 浓度

Figure 5 The out-put concentration of ammonia nitrogen in different dosage of supported nZVI



数据为平均值±标准差 ($n=3$), 其中同系列柱形图上具有不同字母的表示差异显著 ($P<0.05$)

图6 负载型 nZVI 不同投加量的出水 NO_2^--N 浓度

Figure 6 The out-put concentration of nitrite in different dosage of supported nZVI

左右;投加 4 g 的负载型 nZVI 时,不同使用时间下, NO_2^--N 的出水浓度分别约为 1.06 、 0.40 、 $0.14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在不同的负载型 nZVI 使用时间下, NO_2^--N 出水浓度与投加量的关系呈现一致性, NO_2^--N 出水浓度与负载型 nZVI 加入量正相关,其中在使用时间为 1 d 时,投加量对 NO_2^--N 出水浓度的影响最显著 ($P<0.05$)。

2.2.4 负载型 nZVI 投加量对 NO_3^--N 去除的影响

由图7可见, C/N 为 0:1、使用时间为 1 d、不投加负载型 nZVI 时, NO_3^--N 去除率仅为 8.81% 左右, NO_3^--N 去除量为 $4.39 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。投加负载型 nZVI 时湿地 NO_3^--N 去除率和去除量显著增加,且随负载型 nZVI 投加量的增大而逐渐增大。这表明投加负载型 nZVI 可促进人工湿地反硝化,原因可能是负载型 nZVI 参与了人工湿地反硝化过程,与 NO_3^--N 发生反应从而将其去除。当投加量为 1 g 时, NO_3^--N 去除率提高到 18.14% 左右,去除量达到 $9.06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,但当投

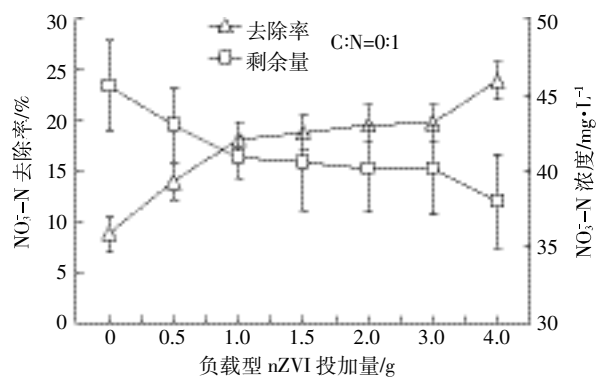
图7 负载型 nZVI 不同投加量的 NO_3^--N 去除率和剩余量

Figure 7 Surplus and the removal rate of nitrate in different dosage of supported nZVI

加量继续增大时,NO₃-N 去除率和去除量增加不再明显。

2.3 C/N 对 NO₃-N 去除的影响

如图 8 所示,投加量为 1 g、不加碳源时,在不同负载型 nZVI 使用时间下 NO₃-N 去除率较低,依次为 18.14%、16.24%、11.03%。当 C/N 为 6 时,在不同负载型 nZVI 使用时间下 NO₃-N 去除率显著提高到 48.42%、37.80%、37.41%。在不同的负载型 nZVI 使用时间下,NO₃-N 去除率与 C/N 间的关系呈现一致性,NO₃-N 的去除率随 C/N 的增大显著增大($P<0.05$)。一方面,因为 C/N 的提高有利于促进人工湿地生物反硝化;另一方面,碳源的存在可能会促进 nZVI 参与化学反硝化。

表 2 为负载型 nZVI 投加量和 C/N 两因素方差分析。由表可知,负载型 nZVI 投加量、C/N 和两者协同作用都对 NO₃-N 去除率有显著影响($P<0.05$)。三者对 NO₃-N 的去除率贡献大小为 C/N>负载型 nZVI 投加量>负载型 nZVI 投加量×C/N。

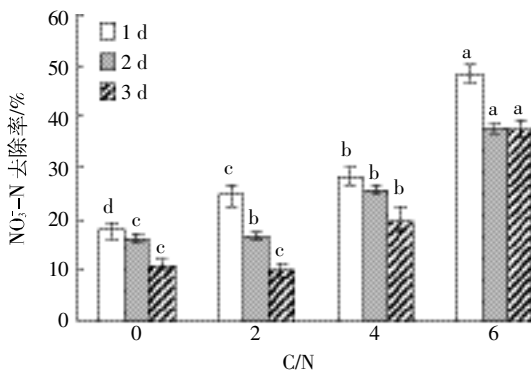


图 8 不同 C/N 下的 NO₃-N 去除率

Figure 8 The removal rate of nitrate in different level of C/N ratio

2.4 负载型 nZVI 的重复使用和出水 Fe²⁺、总铁情况

相比直接投加 nZVI,使用负载型 nZVI 的优点在于易于分离,且出水水质澄清,不会存在 nZVI 颗粒的残留。负载型 nZVI 抗氧化性强、使用时间长,且分离后的 nZVI 可通过还原再生循环利用。

图 9 为不同负载型 nZVI 使用时间下 NO₃-N 去除率变化情况,对于 NO₃-N 去除率,使用时间 1 d>2 d>3 d。以投加量 1 g 为例,负载型 nZVI 对 NO₃-N 去除率从 1 d 的 24.27%下降到 2 d 的 16.57%、3 d 的 10.30%。从图中可看出,负载型 nZVI 虽然随使用时间的增加,对 NO₃-N 去除率降低,但与空白湿地对比去除率仍有所上升。

在投加不同质量的负载型 nZVI 时,湿地出水均未检出 Fe²⁺、总铁(最低检出限为 0.03 mg·L⁻¹)。出现这种情况的原因可能为:由图 4 所示,负载型 nZVI 投加到湿地后,提高了湿地的 pH 值,湿地环境变为弱碱性,而 Fe²⁺、Fe³⁺在中性或弱碱性环境以氢氧化物存

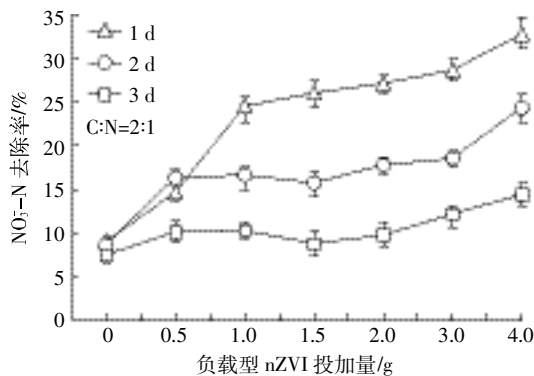


图 9 负载型 nZVI 不同使用时间下 NO₃-N 去除率

Figure 9 The removal rate of nitrate in different adding retention time

表 2 负载型 nZVI 投加量与 C/N 的主体间效应的检验

Table 2 The test of main-body effects between supported nZVI and C/N ratio

因变量:硝氮去除率					
源	Ⅲ类平方和	df	均方	F	Sig
校正模型	13 240.0 ^a	27	490.369	170.57	<0.001
截距	65 919.39	1	65 919.38	22 929.47	<0.001
改性 nZVI 投加量	3 857.003	6	642.834	223.604	<0.001
C/N	8 958.299	3	2 986.1	1 038.688	<0.001
改性 nZVI 投加量×C/N	424.651	18	23.592	8.206	<0.001
误差	160.993	56	2.875		
总计	79 320.33	84			
校正总计	13 400.95	83			

注:R²=0.988(调整后的 R²=0.982);用 α=0.05 进行计算。

在,从而被吸附到湿地填料或负载型 nZVI 表面。

3 讨论

3.1 nZVI 参与人工湿地反硝化作用

投加负载型 nZVI 后可显著提高人工湿地 NO_3^- -N 去除率 ($P < 0.05$), 且去除率随初始负载型 nZVI 投加量增加而逐渐增加。表明负载型 nZVI 可促进反硝化过程的进行, 负载型 nZVI 可能参与反硝化作用从而去除 NO_3^- -N。陈西亮等^[19]研究 nZVI 炭微电解体系去除水中硝酸盐, 结果发现添加 nZVI 后 NO_3^- -N 去除率显著提高, 与本研究结论一致。nZVI 参与人工湿地反硝化作用的机制主要有以下几种:

(1) nZVI 与 NO_3^- -N 发生化学反硝化反应^[20]。



从式①和②可看出, nZVI 与 NO_3^- -N 反应产物主要为 NO_2^- 和 NH_4^+ , 这就导致出水 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 浓度随 nZVI 添加量增加而升高。同时随着改性 nZVI 使用时间的增加, 其被氧化为 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} , 使 NO_3^- -N 去除率和去除量、 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 出水浓度也相应减小, 这与本研究图 4、图 5 和图 9 所示结果相一致。从式③可以看出, Fe^{2+} 与硝酸盐也可发生化学反应, 但一般液相条件下, 该反应不容易发生或反应很缓慢^[21]。

(2) nZVI 参与人工湿地反硝化生物反硝化。



其产物 Fe^{2+} 与 NO_3^- -N 发生生物反硝化, Weber 等^[22]研究表明, 铁存在下 NO_3^- -N 依赖某些微生物进行还原代谢, 这种微生物可以在氧化 Fe^{2+} 的同时还原 NO_3^- -N, 产物 H_2 , 被认为是反硝化细菌的理想电子供体。

(3) nZVI 调节人工湿地的酸碱度和溶解氧。生物反硝化的最佳 pH 值是 7~8, 而投加适宜的负载型 nZVI 可以调节水溶液 pH 值, 为反硝化细菌创造适宜的酸碱环境。nZVI 通过与水中 O_2 发生反应, 去除水中 O_2 , 为厌氧反硝化细菌创造缺氧环境, 促进生物反硝化。

(4) 吸附作用。负载型 nZVI 具有较大的比表面积, 可将一部分 NO_3^- -N 吸附到表面; 同时 nZVI 反应产物 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 都是很好的吸附剂。

使用 SA 包埋 Mt 改性 nZVI 得到的负载型 nZVI, 更换方便, 解决了 nZVI 团聚的问题, 且重复使用 3 d

后对人工湿地内硝氮去除仍有促进作用。湿地出水的 Fe^{2+} 、总铁测试结果表明使用负载型 nZVI 解决了 nZVI 易流失、出水铁浓度超标的问题。

3.2 有机物与零价铁反硝化的相互影响作用

本研究显示, 有机物的存在对负载型 nZVI 参与反硝化具有较大的影响, 通过对负载型 nZVI 投加量与 C/N 的两因素方差分析, 发现有机物与负载型 nZVI 对人工湿地的反硝化具有协同作用。可能的原因是: 首先, 有机物可以促进铁的循环^[23], 从而促进反硝化的进行。其次, 有机碳源的投加促进了异养/自养微生物的繁殖, 生物量的增加有利于加快生物反硝化。Brian 等^[24]研究表明, nZVI 与水反应产生的 H_2 可以为自氧反硝化细菌提供能量, 所需的无机碳源则可由异养反硝化细菌分解有机物提供。

这种 nZVI 与有机物的协同作用, 对于人工湿地反硝化具有重要意义。对于人工湿地处理有机物含量较少的污水, 可以通过投加 nZVI, 缓解由于电子供体不足而导致 NO_3^- -N 去除率较低的问题。

4 结论

(1) 人工湿地进水中投加负载型 nZVI 可以显著提高 NO_3^- -N 的去除率, NO_3^- -N 的去除率随负载型 nZVI 投加量增加而增加, 但 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N 浓度、pH 值同时也随着投加量增加而增加。表明 nZVI 可以作为人工湿地反硝化的电子供体参与反硝化反应。

(2) C/N 与负载型 nZVI 投加量对人工湿地反硝化作用都具有显著影响, 且两者具有协同作用, 有机碳源的存在可以促进负载型 nZVI 参与反硝化。

(3) 负载型 nZVI 重复使用结果表明, C/N 为 2:1、负载型 nZVI 投加量为 4 g 时, 经过 3 d 重复使用后对 NO_3^- -N 去除率仍能提高 7.23%。

参考文献:

- [1] 王允妹, 陈明. SBR 法处理低 C/N 污水的工程应用—以某基地污水处理站改造工程为例[J]. 环境保护与循环经济, 2014, 34(3): 47-49.
WANG Yun-mei, CHEN Ming. SBR Engineering application of low C/N wastewater treatment: Example of certain base sewage treatment plant renovation project[J]. *Environmental Protection and Circular Economy*, 2014, 34(3): 47-49.
- [2] Zhang S, Liu F, Xiao R. Nitrogen removal in *Myriophyllum aquaticum* wetland microcosms for swine wastewater treatment: ^{15}N -labelled nitrogen mass balance analysis[J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 2017, 97(2): 505-511.
- [3] Wang J F, Song X S, Wang Y H, et al. Nitrate removal and bioenergy

- production in constructed wetland coupled with microbial fuel cell: Establishment of electrochemically active bacteria community on anode[J]. *Bioresour Technol*, 2016, 221:358–365.
- [4] 谭洪新, 刘艳红, 周琪, 等. 添加碳源对潜流+表面流组合湿地脱氮除磷的影响[J]. *环境科学*, 2007, 28(6):1209–1215.
- TAN Hong-xin, LIU Yan-hong, ZHOU Qi, et al. Effects of external carbon source on nitrogen and phosphorus removal in subsurface flow and free water surface integrated constructed wetland[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(6):1209–1215.
- [5] Wu H, Fan J, Zhang J. Strategies and techniques to enhance constructed wetland performance for sustainable wastewater treatment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(19):14637–50.
- [6] Zhang M L, Zhao L F, Mei C H, et al. Effects of plant material as carbon sources on TN removal efficiency and N_2O flux in vertical-flow constructed wetlands[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2014, 225(11):2181.
- [7] Nguyen L M. Organic matter composition, microbial biomass and microbial activity in gravel-bed constructed wetlands treating farm dairy wastewaters[J]. *Ecological Engineering*, 2000, 16(2):199–221.
- [8] 王旭明, 从二丁, 罗文龙, 等. 固体碳源用于异养反硝化去除地下水中的硝酸盐[J]. *中国科学*, 2008(9):824–828.
- WANG Xu-ming, CONG Er-ding, LOU Wen-long, et al. Removal of nitrate from groundwater by solid carbon source for heterotrophic denitrification[J]. *Science China*, 2008(9):824–828.
- [9] Danish M, Gu X G, Lu S G. Degradation of chlorinated organic solvents in aqueous percarbonate system using zeolite supported nano zero valent iron(Z-nZVI) composite[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(13):13298–13307.
- [10] Reardon E J, Fagan R, Vogan J L. Anaerobic corrosion reaction kinetics of nanosized iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 42(7):2420–2425.
- [11] Lowry G V, Johnson K M. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(19):5208–5216.
- [12] An Y, Li T, Jin Z. Decreasing ammonium generation using hydrogenotrophic bacteria in the process of nitrate reduction by nanoscale zero-valent iron[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(21):5465–5470.
- [13] Chew C F, Zhang T C. In-situ remediation of nitrate-contaminated ground water by electrokinetics/iron wall processes[J]. *Water Science & Technology*, 1998, 38(38):135–142.
- [14] 王苏艳, 宋新山, 赵志森, 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 wetlands[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(2):557–563.
- [15] 安毅, 李铁龙, 金朝晖. 零价铁-反硝化菌在地下水硝酸盐污染修复中的应用[J]. *安全与环境学报*, 2009, 9(6):40–43.
- AN Yi, LI Tie-long, JIN Zhao-hui. Application of zero valent iron and denitrifying bacteria in remediation of nitrate pollution in groundwater[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2009, 9(6):40–43.
- [16] Huang L H, Zhou S J, Jin F, et al. Characterization and mechanism analysis of activated carbon fiber felt-stabilized nanoscale zero-valent iron for the removal of $Cr(VI)$ from aqueous solution[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2014, 244(5):59–66.
- [17] Al-Omari A, Fayyad M. Treatment of domestic wastewater by subsurface flow constructed wetlands in Jordan[J]. *Desalination*, 2003, 155(1):27–39.
- [18] Wang W, Jin Z H, Li T L, et al. Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol-water solution for nitrate removal[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(8):1396–1404.
- [19] 陈西亮, 刘国, 高阳阳, 等. 零价纳米铁炭微电解体系去除水中硝酸盐[J]. *环境化学*, 2016, 35(8):1670–1675.
- CHEN Xi-liang, LIU Guo, GAO Yang-yang, et al. removal of nitrate from water by nano-zero-valent iron-carbon microelectrolysis system[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(8):1670–1675.
- [20] Ryu A, Jeong S W, Jang A, et al. Reduction of highly concentrated nitrate using nanoscale zero-valent iron; Effects of aggregation and catalyst on reactivity[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2011, 105(1/2):128–135.
- [21] Picardal F. Abiotic and Microbial Interactions during Anaerobic Transformations of $Fe(II)$ and [Formula; see text][J]. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3(3):112. doi:10.3389/fmicb.2012.00112
- [22] Weber K A, Urrutia M M, Churchill P F. Anaerobic redox cycling of iron by freshwater sediment microorganisms[J]. *Environmental Microbiology*, 2006, 8(1):100–113.
- [23] 冯欢, 梁禹翔, 杜耀, 等. 填埋场中铁的生物化学循环对反硝化的影响[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(2):409–416.
- FENG Huan, LIANG Yu-xiang, DU Yao, et al. Effect of microbial redox cycling of iron on denitrification in landfill[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(2):409–416.
- [24] Till B A, Weathers L J, Alvarez P J J. $Fe(0)$ -Supported Autotrophic Denitrification[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(5):634–639.