

DOI: 10.11766/trxb201811190558

黄雪娇, 李振轮, 冯密, 倪九派, 谢德体. 高效复合处理剂的微观结构及其去除景观水体氮磷的机制[J]. 土壤学报, 2020, 57(1): 100–107.
HUANG Xuejiao, LI Zhenlun, FENG Mi, NI Jiupai, XIE Deti. Microstructures of the High Efficiency Compounding Agent and Mechanism of Its Removing Nitrogen and Phosphorus from Landscape Water [J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57(1): 100–107.

高效复合处理剂的微观结构及其去除景观水体氮磷的机制*

黄雪娇, 李振轮, 冯 密, 倪九派, 谢德体[†]

(西南大学资源与环境学院, 土壤多尺度界面过程与调控重点实验室, 重庆 400715)

摘 要: 通过电镜扫描、能谱分析、红外光谱和 X-射线衍射研究了蓬莱镇组紫色母岩 (J_3p) 及聚合硫酸铁 (PFS) 复合处理剂 (J_3p+PFS) 的结构形态; 通过分析 J_3p 对总氮、总磷的等温吸附曲线以及系统 Zeta 电位、分形维数、叶绿素 a 的变化, 探索了复合处理剂去除总氮、总磷的机制。结果表明: 电镜扫描及能谱分析发现 J_3p 与 PFS 复合后具有更大的团粒结构, 表面更加蓬松, 且元素构造大致与 J_3p 一致, 但金属元素含量有所改变。红外光谱及 X-射线衍射结果显示, J_3p 与 PFS 复合后内部物质成分及功能基团均发生变化, 形成了新的以羟基桥联的铁的多聚物。 J_3p 对水体总氮的吸附作用是单层分子吸附以及表面吸附, 对总磷的吸附作用主要是单层分子吸附; PFS 对水体氮磷的絮凝机制是电性中和作用。通过综合分析, 发现 J_3p+PFS 结合了 PFS 的电性中和作用及 J_3p 的吸附作用优势, 可实现对景观水体总氮及总磷的快速、高效去除。处理 3h 后, J_3p+PFS 对总氮、总磷的去除率分别达到 53.53% 及 86.48%。

关键词: 复合处理剂; 晶体结构与形态; 氮磷; 去除机制; 景观水体

中图分类号: X52 文献标志码: A

Microstructures of the High Efficiency Compounding Agent and Mechanism of Its Removing Nitrogen and Phosphorus from Landscape Water

HUANG Xuejiao, LI Zhenlun, FENG Mi, NI Jiupai, XIE Deti[†]

(Key Laboratory of Soil Multiscale Interface Process and Control, College of Resources and Environment, Southwestern University, Chongqing 400715, China)

Abstract: [Objective] The primary cause of eutrophication of landscape water is too much N and P in the water body. It is, therefore, key to control of landscape water eutrophication to reduce N and P concentrations in the water body. Studies have shown that total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) in landscape water can be effectively removed with the complex of purple parent rock and polymeric ferric sulfate (PFS). However, it is still unclear how the complex looks like in micro-structure

* 国家重点基础研究发展计划项目(2017YFC0404705)、国家自然科学基金项目(41671291)和中央高校基本业务费专项(XDJK2018D030)共同资助 Supported by the National Key Research and Developmental Program of China (No. 2017YFC0404705), National Natural Science Fund (No. 41671291), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. XDJK2018D030)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: xdt@swu.edu.cn

作者简介: 黄雪娇 (1991—), 女, 广西贵港人, 博士研究生, 主要从事污染治理与环境修复方面研究。E-mail: 1548217611@qq.com

收稿日期: 2018-11-19; 收到修改稿日期: 2019-02-25; 优先数字出版日期 (www.cnki.net): 2019-03-11

and how it removes TN and TP from landscape water. 【Method】 Morphological structure of the complex of J_{3p} purple parent rock and ferric sulfate (J_{3p} +PFS) was explored with electron microscopic scanning, energy spectrum analysis, infrared spectrum analysis and X-ray diffraction, and mechanism its removing total nitrogen and total phosphorus through analysis of isothermal curves of the adsorption of total nitrogen and total phosphorus by J_{3p} , zeta potential of the system, fractal dimension, and changes in content of chlorophyll a. 【Result】 Electron microscopic scanning and energy spectrum analysis shows that once J_{3p} and PFS formed into complex, larger in agglomerate structure, more fluffy in surface and roughly the same as J_{3p} in elemental structure, but changed in content of metal elements. Infrared spectroscopy and X-ray diffraction shows that changes occurred in composition of its internal material and functional groups, thus turning the complex into new hydroxyl-bridged iron polymers. Isothermal adsorption experiments show that TN adsorbed on J_{3p} was in the form of a monolayer on the surface, while TP adsorbed mainly in the form of a monolayer, with maximum theoretical adsorption capacity being $0.259 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $0.619 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. Zeta potential of the system increased dramatically after it was treated with $J_{3p} + \text{PFS}$, but still below 0, which indicates that the use of $J_{3p} + \text{PFS}$ integrates the advantages of PFS neutralizing charges, and of J_{3p} adsorbing N and P. Once landscape water was treated with J_{3p} , PFS, or $J_{3p} + \text{PFS}$, TN, TP and chlorophyll-a concentrations in the water all reduced. However, $J_{3p} + \text{PFS}$ shows the highest capacity of removing TN, TP, and chlorophyll-a. Moreover, fractal dimension of the system was higher after treatment with $J_{3p} + \text{PFS}$ than after treatment of J_{3p} or PFS. All the findings demonstrate that $J_{3p} + \text{PFS}$ promotes aggregation of chlorophyll-a, which precipitates in tiny particles in the water, thus reducing the content of chlorophyll-a and hence the contents of TN and TP. 【Conclusion】 The complex of J_{3p} +PFS integrates the effect of PFS neutralizing charges and that of J_{3p} adsorbing N and P, so it can achieve rapid and efficient removal of total nitrogen and total phosphorus from landscape water. The complex can removal of TN and TP from landscape water by 53.53% and 86.48%, respectively, in 3 hours after the treatment.

Key words: Complex agent; Micro-structure and morphology; Total nitrogen and phosphorus; Removal mechanism; Landscape water

景观水体富营养化的根本原因是氮磷元素的超标^[1-2], 因此需要同时控制氮磷含量, 方可避免水体富营养化。目前, 景观水体治理常用的方法是吸附法和絮凝法^[3], 而吸附剂及絮凝剂的选择对去除效果具有重大影响。传统吸附剂钢渣、粉煤灰、沸石等具有来源广、价格低的优点, 但对景观水体的治理效果较差。通过改性的方法可有效提高吸附剂对景观水体的净化效果^[4-6], 但改性具有成本高, 易造成二次污染的缺点。因此, 研究高效、廉价、环境友好型吸附剂已成为景观水体处理的重要工作。

本课题组前期研究发现利用紫色母岩作为基质, 可有效去除富营养化景观水体中的总氮 (Total nitrogen, TN) 和总磷 (Total phosphorus, TP), 其中蓬莱镇组紫色母岩 (J_{3p}) 的去除效果最好, 且其在水中释放出的重金属元素含量很少, 不会对水体造成污染^[7]。进一步研究表明利用 J_{3p} 作为覆盖材料可通过其自身的吸附作用有效抑制底泥中氮、磷等营养物质的释放, 吸附效果显著高于石灰石和方解石^[8-9]。但无论将母岩作为基质或覆盖材料治理景观

水体, 其治理周期均较长, 无法快速去除景观水体中的氮磷。聚合硫酸铁 (PFS) 作为一种重要的无机高分子絮凝剂, 具有使用 pH 范围广、无毒、成本低、形成的絮体沉降速度快等优点^[10-12], 被广泛应用于工农业废水、生活污水的净化处理中, 可快速降低污水浊度, 去除污水化学需氧量 (Chemical oxygen demand, COD) 及总磷。因此, 课题组选择 J_{3p} 及 PFS 作为原材料, 经过复合可得到快速、高效去除景观水体总氮及总磷的复合处理剂 J_{3p} +PFS, 并研究处理前后水体微生物群落及絮体形态特征^[13], 但对复合处理剂的微观结构及其对水体总氮及总磷的去除机制尚不清楚。

为此, 本文通过电镜扫描、能谱分析、红外光谱和 X-射线衍射研究了复合处理剂 J_{3p} +PFS 的结构形态。分析了 J_{3p} 对总氮及总磷的等温吸附曲线以及 J_{3p} 、PFS 及 J_{3p} +PFS 处理后系统中 Zeta 电位、分形维数、叶绿素 a 及微生物群落变化, 深入探讨复合处理剂去除总氮、总磷的机制, 在一定程度上丰富了复合处理剂的应用基础理论。

1 材料与方 法

1.1 处理剂的制备及水样采集

处理剂包括聚合硫酸铁 (PFS) 和蓬莱镇组 (J_3p) 紫色母岩。PFS (淡黄色固体粉末) 购自河南巩义福泉水处理材料有限公司, 各项指标均满足《水处理剂聚合硫酸铁 (GB 14591-2006)》中 I 类饮用水标准, 其中总铁含量为 27.58%, 还原性物质为 0.04%, 三价铁含量为 27.25%, 盐基度为 9.02%。 J_3p 为采自重庆市巴南区的界石和长生之间的倒置低山区未经风化的泥岩。采集到的母岩置于阴凉通风处干燥后, 研磨, 过 60 目筛备用。供试母岩的基本性状如下: 全氮 $0.215 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 全磷 $0.572 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, pH 8。供试母岩的主要化学成分如下: SiO_2 65.36%, Al_2O_3 13.81%, Fe_2O_3 2.01%, CaO 2.73%, MgO 0.58%。供试水样采自西南大学崇德湖。原水的初始 pH、TN、TP、叶绿素 a 和 Zeta 电位分别为 7.8、 $17.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $8.76 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 -19.85 mV 。

1.2 扫描电子显微镜及能谱分析测定

取一定量 J_3p 及 PFS 复合 (简单混合, 混合比例为 200:1) 后的水溶液于超低温冷冻干燥器干燥并收集, 分别取一定量干燥复合剂、 J_3p 、PFS 研磨成固体粉末, 取一定量的粉末, 在其表面喷一薄层金膜, 抽真空后使用 S-4800 扫描电子显微镜及仪器自带的能谱分析仪观察其表面形态及化学元素含量^[14]。

1.3 红外光谱测定

取一定量 J_3p 及 PFS 复合后的水溶液于超低温冷冻干燥器干燥并收集, 分别取一定量干燥复合剂、 J_3p 、PFS 研磨过 400 目网筛, 取一定量的粉末用 KBr 压片, 在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内以 2 cm^{-1} 的分辨率分别进行红外光谱测量^[15]。

1.4 X-射线衍射测定

利用超低温冷冻干燥器收集 J_3p 及 PFS 的复合体, 分别取一定量干燥复合剂、 J_3p 、PFS 经过玛瑙研钵研磨过 0.05 mm 筛后, 均匀制片, 采用 X'Pert 3 Powder 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行晶形以及结构的分析。工作条件为: Cu 靶 (1.54056 \AA), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA; 2θ 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ ^[16]。

1.5 吸附-絮凝试验

取 1 L 水样置于 JJ-4A 六联数显同步电动搅拌

器 (常州国旺) 上混合搅拌。设置投加量为 J_3p $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, PFS $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH 为 9 (利用 NaOH 及 HCl 调节), 温度为 30°C , 分别研究 J_3p 、PFS、 J_3p +PFS 3 种不同处理方式水体 TN、TP 去除的影响^[13]。每个处理 3 次重复。搅拌参数: $380 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下搅拌 2 min; $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下搅拌 10 min; 静置时间 3h。测定上清液 TN、TP。同时测定原水及 3 种不同处理方式上清液的叶绿素 a、Zeta 电位、微生物群落结构及 3 种不同处理方式絮体的分形维数。

1.6 等温吸附实验

分别配制浓度梯度为 0、0.5、1、3、5、10、30、50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸二氢钾溶液及硝酸钾溶液。准确称取 J_3p 母岩材料 0.5 g 于 50 mL 离心管中, 加入 25 mL 不同浓度的磷酸二氢钾溶液、硝酸钾溶液, 恒温震荡 [$200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, (25 ± 1) $^\circ\text{C}$] 24 h 后, $4500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 8 min, 取一定上清液过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜, 测定滤液的 TN、TP 浓度。

J_3p 母岩对 TN、TP 的吸附量 (Q_e) 计算公式如下:

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times B}{D}$$

式中, Q 为 J_3p 母岩对 TN、TP 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 和 C_e 分别为处理前后上清液 TN、TP 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; B 为磷酸二氢钾溶液、硝酸钾溶液的使用量, $25/1000=0.025 \text{ L}$; D 为 J_3p 母岩材料的使用量, 0.5 g。

1.7 水质理化指标与絮体分形维数测定

水体 pH、TN、TP 按照国家标准进行测定^[17], Zeta 电位采用 Zeta 电位仪测定。叶绿素 a 采用 RBR 多参数水质监测仪测定。

水体 TN、TP 的去除率 (Q_e) 计算公式如下:

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{C_0}$$

式中, Q_e 为水体 TN、TP 的去除率, %; C_0 和 C_e 分别为原水及处理后上清液 TN、TP 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

吸取少量混凝实验所得絮体转移至显微镜的载玻片中, 用显微镜数码相机对拍摄区域的絮体进行连续拍照, 运用图像分析软件 Image J 分析拍摄的絮体图像, 计算得出絮体的面积 A 和边界周长 P , 带入分形维数的公式 $D = \ln A / \ln P$ ^[18]。

1.8 数据处理与分析

采用 Excel、SPSS Statistics 19.0 和 Origin 8.6 软件对实验结果进行统计分析并作图。

2 结 果

2.1 处理剂的电镜扫描及能谱特征

对 J_3p 、PFS 及 J_3p+PFS 进行电子显微镜扫描及

能谱分析, 结果分别如图 1 和表 1 所示。PFS 表面无定形化, 并呈层状叠加结构 (图 1a)^[19], J_3p 则呈较蓬松状结构, 但颗粒较小 (图 1b), 两者复合后得到的 J_3p+PFS 具有更大的团粒结构, 表面更蓬松, 孔隙变大 (图 1c)。PFS 表面主要由碳、氧、硫、铁这四种元素覆盖, 而 J_3p 表面主要由氧及硅两种元素覆盖, 同时其表面金属离子的含量与其主要化学成分中金属含量顺序一致 (表 1)。

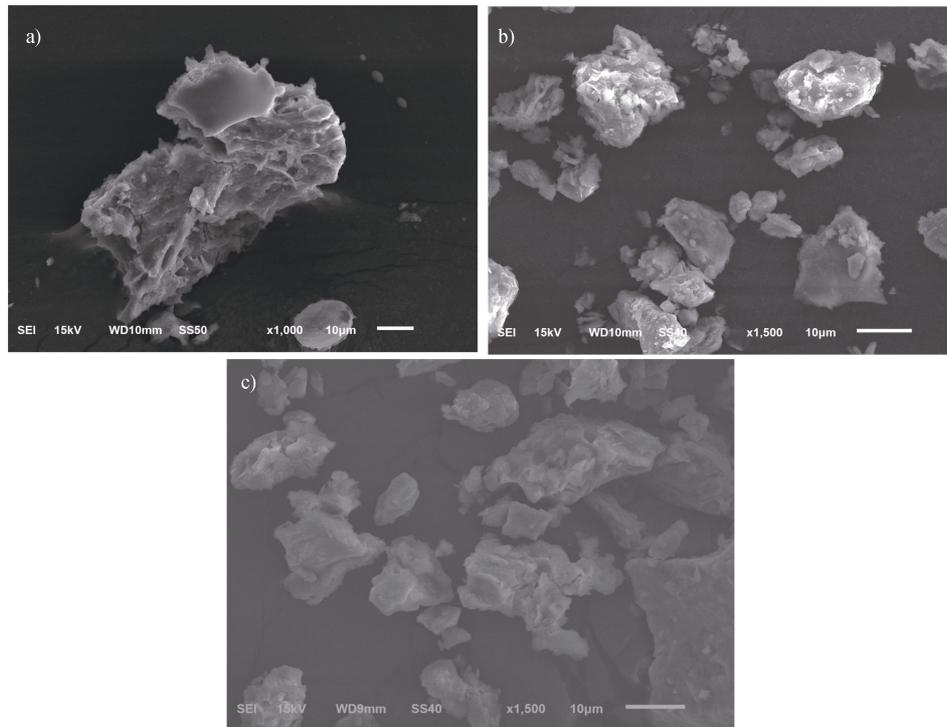


图 1 J_3p 、PFS 及 J_3p 与 PFS 复合后的电镜扫描图

Fig. 1 SEM micrographs of J_3p , PFS and J_3p+PFS

2.2 处理剂的红外光谱及 X 射线衍射特征

为进一步分析处理剂的结构, 通过红外光谱及 X 射线衍射分析了处理剂的内部构造。图 2 为 J_3p 、PFS 及 J_3p 与 PFS 复合后的红外光谱图。从图中可看出, J_3p 与 PFS 复合后结构发生了变化。PFS 在 $3\ 200\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 范围的吸收带变窄减弱, 在 $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰变宽增强, 在 $1\ 200\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰消失。 J_3p 在 $1\ 400\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰变窄减弱。复合后, 复合物的红外光谱图与 J_3p 的红外光谱图相似, 表明复合后复合物内部功能基团与 J_3p 基本一致。图 3 是 J_3p+PFS 及其制备原料 J_3p 和 PFS 的 X 射线衍射图谱。从中可以看出, PFS 的 XRD 谱图显示为无定形状态, 无特征峰; J_3p 的 XRD 谱

图呈现半无定形状态, 即部分晶体形态部分无定形状态; 而 J_3p+PFS 的 XRD 谱图与 J_3p 的 XRD 谱图类似, 但特征吸收峰增强, 表明复合后, 复合处理剂内部晶体形态与 J_3p 相似, 但晶体特性增强。

2.3 J_3p 对总氮、总磷的吸附特性

图 4 为 J_3p 母岩处理下水体 TN、TP 的吸附等温曲线图。由图可知, 在低浓度阶段 ($0\sim 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), J_3p 对 TN、TP 的吸附量均随溶液浓度的升高而迅速增大, 当浓度进一步增大时 ($20\sim 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), TN、TP 在 J_3p 上的吸附逐渐趋于平衡。采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对 J_3p 在 298 K 温度下反应平衡后的数据进行非线性拟

表 1 处理剂的能谱分析

Table 1 DEM micrographs of J_{3p}, PFS and J_{3p}+PFS/%

元素 Element	PFS	J _{3p}	J _{3p} +PFS
C	36.18	—	—
O	18.8	52.36	51.42
Na	0.11	0.12	6.8
Mg	0.01	1.61	—
Al	—	7.28	11.06
Si	0.06	27.61	28.11
P	—	—	—
S	15.29	—	0.07
K	0.58	2.14	0.68
Ca	0	5.14	1.25
Fe	28.97	3.74	0.6

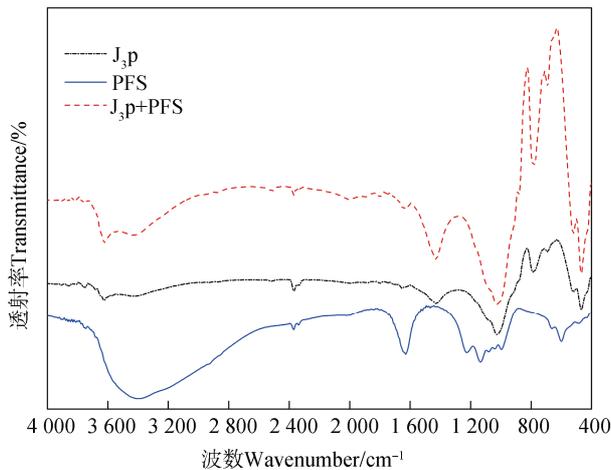


图 2 J_{3p}、PFS 及 J_{3p} 与 PFS 复合后的红外光谱图
Fig. 2 FTIR spectra of J_{3p}, PFS and J_{3p}+PFS

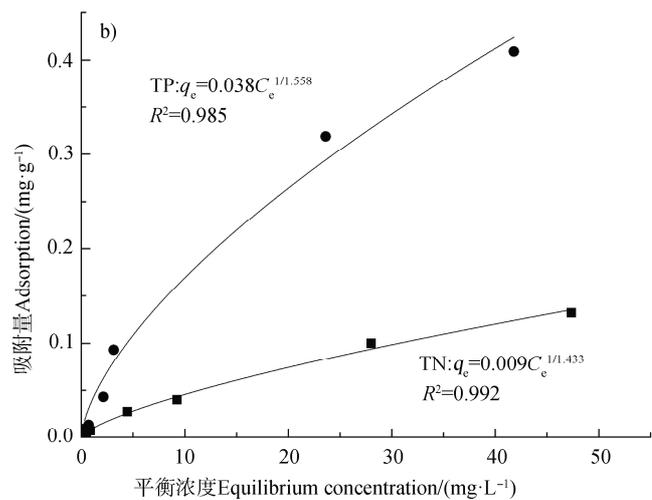
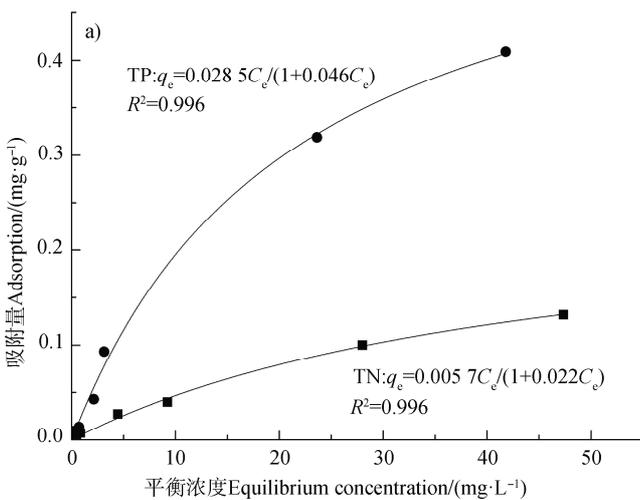


图 4 J_{3p} 母岩对总氮、总磷的吸附等温曲线 (a) Langmuir 吸附等温模型; b) Freundlich 吸附等温模型

Fig. 4 Adsorption isotherm of TN, TP onto J_{3p} rock (a) Langmuir adsorption isotherm model; b) Freundlich adsorption isotherm model

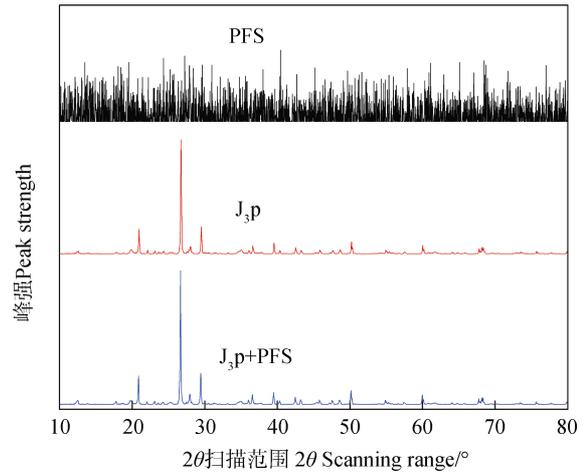


图 3 J_{3p}、PFS 及 J_{3p} 与 PFS 复合后的 X-射线衍射图
Fig. 3 X-ray diffraction spectrogram of J_{3p}, PFS and J_{3p}+PFS

合, 发现 J_{3p} 母岩对 TN 的吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型, 对 TP 的吸附较符合 Langmuir 吸附等温模型。

2.4 处理前后水质指标及絮体分形维数特征

3 种不同方式处理后水体 TN、TP 含量均有所降低 (表 2)。单独处理时, J_{3p} 对水体 TN 的去除效果最好 (去除率为 53.93%), PFS 对 TP 的去除效果最好 (去除率为 74.34%)。将 J_{3p} 与 PFS 复合后, 复合处理剂对水体 TN、TP 的去除能力增强, 去除率分别达到 53.53% 及 86.48%。进一步试验发现复合处理剂可重复两次处理污水氮磷, 且去除效果与第一次一致。J_{3p}+PFS 处理后絮体分形维数均大于 J_{3p} 或 PFS 处理后絮体分形维数。J_{3p} 或 PFS 单独或

复合处理后，水体 TN、TP 以及叶绿 a 的含量均呈显著负相关性。处理前，原水中的 Zeta 电位小于 0，处理后水体 Zeta 电位大大升高，但仍小于 0（表 2）。

表 2 不同处理组水体及絮体各项指标含量

Table 2 Various indices in water and floc relative to treatment

处理 Treatment	水体 TN TN in water / (mg·L ⁻¹)	水体 TP TP in water / (mg·L ⁻¹)	水体叶绿素 Chlorophylla in water / (μg·L ⁻¹)	水体 zeta 电位 Zeta potential of water /mV	絮体分形维数 Fractal dimension of flocs
原水 Raw water	17.15a	1.13a	8.76a	-19.85a	—
J _{3p}	7.90bc	0.77ab	5.73b	-15.72ab	1.52a
PFS	9.74b	0.29c	4.72bc	-12.58bc	1.55a
J _{3p} +PFS	7.87c	0.15d	3.75c	-12.19c	1.60ab

注：“—”表示检测不到；同行不同小写字母表示处理间差异显著（ $P < 0.05$ ）。Note：“—” represents not detected；Different lowercase letters in the same column represent significant differences between treatments（ $P < 0.05$ ）。

3 讨论

3.1 复合处理剂的微观结构

课题组采用 J_{3p} 及 PFS 作为原材料，经过简单复合得到复合处理剂 J_{3p}+PFS。通过电镜扫描及能谱分析发现复合后，复合剂具有更大的团粒结构，表面更蓬松，孔隙变大，其表面构造大致与 J_{3p} 一致，仍以氧和硅两种元素为主，但金属元素含量有所改变，这可能与复合后处理剂内部及表面金属元素相互转移有关（图 1）。红外光谱分析发现 PFS 在 3 200~3 500 cm⁻¹ 范围的吸收带变窄减弱，在 1 600 cm⁻¹ 左右的峰变宽增强，表明 PFS 中与 Fe³⁺ 相连的-OH 和样品中吸附水分子中的-OH 基团的伸缩振动减弱，而典型的-OH 及水分子中-OH 的弯曲振动增强^[20]。PFS 在 1 200 cm⁻¹ 左右的峰消失，表明 SO₄²⁻ 基团的伸缩振动减弱^[21]。J_{3p} 在 1 400 cm⁻¹ 左右的峰变窄减弱，表明芳香环-C=C 的伸缩振动减弱^[22]。同时，复合后复合物的红外光谱图与 J_{3p} 的红外光谱图相似，表明复合后复合物内部功能基团与 J_{3p} 基本一致（图 2）。J_{3p}+PFS 的 XRD 谱图与 J_{3p} 的 XRD 谱图类似，但特征吸收峰增强（图 3），表明复合后，复合处理剂内部晶体形态与 J_{3p} 相似，但晶体特性增强。综上，J_{3p}+PFS 可能是以羟基桥联的铁的复杂多聚物，且复合后结构确实发生了变化。

3.2 复合处理剂对景观水体氮磷的去除效果

J_{3p} 广泛分布于四川盆地，易开采^[8]；而 PFS 是处理污水常用的絮凝剂，具有成本低，效果高的优点^[10-12]。因此，两者组合形成的复合处理剂 J_{3p}+PFS 也具有成本低的优点。处理 3h 后，J_{3p}+PFS 对景观水体 TN、TP 的去除率分别达到 53.53%及 86.48%（表 2），显著高于 J_{3p} 或 PFS 对 TN、TP 的去除率，说明其可有效应用于景观水体氮、磷污染治理。J_{3p}+PFS 处理后絮体分形维数均大于 J_{3p} 或 PFS 处理后絮体分形维数（表 2）。已有研究表明絮体分形维数与絮体的密实程度有关，絮体结构越密实，分形维数值越高。且絮体分形维数影响其沉降速度，分形维数值越低，絮体越松散，密度越低，沉速越慢^[23]。说明将 J_{3p} 与 PFS 复合使用可加快絮凝速度，增强絮体紧实度，与收集到的絮体质量大小趋势一致。水体中叶绿素 a 含量与水环境质量密切相关，已有研究表明水体中叶绿素 a 与水体 TN、TP 呈显著相关性^[24-26]。本文研究发现 J_{3p} 或 PFS 单独或复合处理后，水体 TN、TP 以及叶绿 a 的含量均呈显著负相关性，与已有研究结果一致，说明处理过程处理剂均与水体中的细小颗粒发生共沉淀，使水体中的叶绿素 a 含量下降，从而减少 TN、TP 含量。其中，J_{3p} 与 PFS 复合使用对叶绿素 a 的去除效果最好，可能是由于复合后处理剂表面及内部的构造发生改变，从而促进其与水体细小颗粒的共沉淀。

3.3 复合处理剂去除景观水体氮磷机制

絮凝是污水处理工艺中应用最普遍的环节。

常用的絮凝剂包括聚合硫酸铁、硫酸铝、壳聚糖等^[27-28]。一般而言,絮凝剂处理水体过程中,水体 Zeta 电位大于 0 mV 时网捕卷扫起主导作用,小于 0 mV 时电性中和起主导作用,且随着 Zeta 电位的升高,电性中和作用发挥越充分^[28-29]。本研究发现,处理前原水中的 Zeta 电位小于 0,而处理后水体 Zeta 电位大大升高,且仍小于 0 (表 2),说明 J_{3p}+PFS 复合处理剂去除水体 TN、TP 时发挥了 PFS 的絮凝作用,絮凝机理主要是电性中和作用。研究还发现,单独处理时, J_{3p} 对 TN 的去除效果优于 PFS,而复合后 J_{3p}+PFS 对 TN 的去除效果均显著优于单独处理。因此,猜测复合使用时, J_{3p} 发挥了可高效去除 TN 的优点,这可能得益于 J_{3p} 自身的吸附性能。通过绘制 J_{3p} 对水体 TN、TP 的吸附等温曲线,并采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对其在 298 K 温度下反应平衡后的数据进行非线性拟合,发现 J_{3p} 母岩对 TN 的吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型,对 TP 的吸附较符合 Langmuir 吸附等温模型 (图 4),说明利用 J_{3p} 母岩吸附水体 TN 时同时存在单层分子吸附和表面吸附^[30],吸附水体 TP 时以单层分子吸附为主导,其解释了 J_{3p} 母岩对 TN 去除效果较好的结果。综上,将 J_{3p} 及 PFS 经过简单复合可得到一种以羟基桥联的铁的复杂多聚物 J_{3p}+PFS,该复合物发挥了 PFS 的电性中和作用以及 J_{3p} 母岩的吸附作用,可高效、快速去除景观水体 TN、TP,在景观水体污染治理方面具有广泛应用前景。

4 结 论

J_{3p} 与 PFS 复合后表面及内部构造均发生改变。复合物具有更大的团粒结构,表面更蓬松,元素构造大致与 J_{3p} 一致,但金属元素含量有所改变;内部物质成分及功能基团发生变化,形成新的羟基桥联的铁的多聚物。J_{3p}+PFS 结合了 PFS 的电性中和作用及 J_{3p} 的吸附作用优势,处理 3h 后,对总氮、总磷的去除率分别高达 53.53% 及 86.48%。说明 J_{3p}+PFS 可应用于景观水体氮磷污染治理,具有成本低,效率高的优点。

参考文献 (References)

- [1] Drewry J J, Newham L T H, Croke B F W. Suspended sediment, nitrogen and phosphorus concentrations and

exports during storm-events to the Tuross estuary, Australia. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90: 879—887.

- [2] Wang S R, Jin X C, Bu Q Y, et al. Effects of dissolved oxygen supply level on phosphorus release from lake sediments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 316 (1): 245—252.
- [3] Qu J H, Fan M H. The current state of water quality and technology development for water pollution control in China. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 40 (6): 519—560.
- [4] Li D M, Lin J M, Li Z Y, et al. Adsorption property of iron oxide coated sand combined with biological pretreatment to NH₃-N. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9 (12): 5683—5688. [李冬梅, 林洁漫, 李子亚, 等. 氧化铁改性砂联合生物预处理对氨氮的吸附特性. *环境工程学报*, 2015, 9 (12): 5683—5688.]
- [5] Xu K, Deng T, Liu J T, et al. Study on the phosphate removal from aqueous solution using modified fly ash. *Fuel*, 2010, 89 (12): 3668—3674.
- [6] Huo H X, Lin H, Dong Y B. Ammonia-nitrogen and phosphates sorption from simulated reclaimed waters by modified clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229/230: 292—297.
- [7] Huang X J, Liu X C, Li Z L, et al. Effect of different purple parent rock on removal rates of nitrogen, phosphorus and organics in landscape water. *Environmental Science*, 2015, 36 (5): 1639—1647. [黄雪娇, 刘晓晨, 李振轮, 等. 不同紫色母岩对景观水体氮磷及有机物去除的影响. *环境科学*, 2015, 36 (5): 1639—1647.]
- [8] Huang X J, Shi W H, Ni J P, et al. Efficiency and mechanism of capping with purple parent rocks to control phosphorus release from sediments. *Environmental Science*, 2016, 37 (10): 3835—3841. [黄雪娇, 石纹豪, 倪九派, 等. 紫色母岩覆盖层控制底泥磷释放的效果及机制. *环境科学*, 2016, 37 (10): 3835—3841.]
- [9] Huang X J, Shi W H, Ni J P, et al. Evaluation of laboratory-scale in situ capping sediments with purple parent rock to control the eutrophication. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24 (8): 7114—7123.
- [10] Zhu G C, Zheng H L, Chen W Y, et al. Preparation of a composite coagulant: Polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS) for wastewater treatment. *Desalination*, 2012, 285 (31): 315—323.
- [11] Hendrich S, Fan M H, Sung S W, et al. Toxicity evaluation of polymeric ferric sulphate. *International Journal of Environmental Technology and Management*, 2001, 1 (4): 464—471.
- [12] Zouboulis A I, Moussas P A. Polyferric silicate sulphate (PFSiS): Preparation, characterisation and coagulation

- behavior. *Desalination*, 2008, 224 (1/3): 307—316.
- [13] Huang X J, Feng M, Ni C S, et al. Enhancement of nitrogen and phosphorus removal in landscape water using polymeric ferric sulfate as well as the synergistic effect of four kinds of natural rocks as promoter. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25 (13): 12859—12867.
- [14] Lin S S, Lu G Z, Liu S S, et al. Nanoscale control of silks for nanofibrous scaffold formation with an improved porous structure. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2 (17): 2622—2633.
- [15] Wei Y X, Dong X Z, Ding A M, et al. Characterization and coagulation–flocculation behavior of an inorganic polymer coagulant–poly-ferric-zinc-sulfate. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 58: 351—356.
- [16] Zhu G C, Zheng H L, Zhang Z, et al. Characterization and coagulation–flocculation behavior of polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS). *Chemical Engineering Journal*, 2011, 178: 50—59.
- [17] State Environmental Protection Administration of China. *Monitoring and analysis methods of water and wastewater*. 4th ed. Beijing : China Environmental Science Press, 2002: 102—418. [国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 102—418.]
- [18] Zhou Y X. Study on the preparation of poly-silicic-aluminum-ferric coagulant from fly ash and the simulation of coagulation flocs. Shandong: Jinan University, 2014. [王玉兴. 粉煤灰制备聚硅酸铁铝混凝剂及其混凝絮体的仿真模拟研究. 山东: 济南大学, 2014.]
- [19] Xu H L, Wang Z Z, Zhang Y D. Preparation and characterization of magnetic flocculants and their flocculation properties. *Water Supply and Sewerage*, 2009, 45 (S2): 319—322. [徐灏龙, 王长智, 章一丹. 磁性絮凝剂的制备、表征及其絮凝性能研究. 给水排水, 2009, 45 (S2): 319—322.]
- [20] Zheng H L, Zhang H Q, Jiang S J, et al. Topography structure and flocculation mechanism of polymeric phosphate ferric sulfate (PPFs). *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31 (5): 1409—1413. [郑怀礼, 张会琴, 蒋绍阶, 等. 聚磷硫酸铁的形貌结构与絮凝机理. 光谱学与光谱分析, 2011, 31 (5): 1409—1413.]
- [21] Ren D, Liu H N, Guan X H, et al. Production of bio-polymeric ferric sulfate coagulant by sequencing batch reactor. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6 (7): 2328—2332. [任丹, 刘海宁, 关晓辉, 等. 序批式工艺制备生物聚合硫酸铁混凝剂. 环境工程学报, 2012, 6 (7): 2328—2332.]
- [22] Chen Z, Hay J N, Jenkins M J. FTIR spectroscopic analysis of poly (ethylene terephthalate) on crystallization. *European Polymer Journal*, 2012, 48 (9): 1586—1610.
- [23] Li D M, Shi Z, Mei S, et al. Effects of flocculation conditions on aggregates fractal structures. *Environmental Science*, 2006, 27 (3): 488—492. [李冬梅, 施周, 梅胜, 等. 絮凝条件对絮体分形结构的影响. 环境科学, 2006, 27 (3): 488—492.]
- [24] Chen M J, Li J, Dai X, et al. Effect of phosphorus and temperature on chlorophyll a contents and cell sizes of *scenedesmus obliquus* and *microcystis aeruginosa*. *Limnology*, 2011, 12 (2): 187—192.
- [25] Wang Z, Zhou H, Yang G J, et al. Spatial-temporal characteristics of chlorophyll-a and its relationship with environmental factors in Lake Taihu. *Journal of Lake Sciences*, 2014, 26 (4): 567—575. [王震, 邹华, 杨桂军, 等. 太湖叶绿素 a 的时空分布特征及其与环境因子的相关关系. 湖泊科学, 2014, 26(4): 567—575.]
- [26] O'Donnell D R, Wilburn P, Silow E A, et al. Nitrogen and phosphorus colimitation of phytoplankton in Lake Baikal: Insights from a spatial survey and nutrient enrichment experiments. *Limnol Oceanogr*, 2017, 62(4): 1383—1392.
- [27] Shi Z, Liu L S, Yang X Z, et al. Adsorption of Cu^{2+} using magnetic chitosan /bentonite composite. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(12): 5677—5682. [施周, 刘立山, 杨秀贞, 等. 磁性壳聚糖/膨润土复合吸附剂吸附 Cu^{2+} . 环境工程学报, 2015, 9 (12): 5677—5682.]
- [28] Wu Y, Yang Y L, Li X, et al. Study on flocs characteristics under three common dominant coagulation mechanisms. *China. Environmental Science*, 2014, 34 (1): 150—155. [邬艳, 杨艳玲, 李星, 等. 三种常见混凝机理为主导条件下絮体特性研究. 中国环境科学, 2014, 34 (1): 150—155.]
- [29] Yang X. Study on efficiency and mechanism of newly-formed ferric coagulant treating songhua river water. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011. [杨雪. 新生态三价铁混凝剂处理松花江水的效果与机理研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.]
- [30] Fu M L, Zheng J L, Xue L Z. Adsorption performance of chitosan and sodium alginate composite flocculant. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10 (11): 6486—6490. [傅明连, 郑君龙, 薛丽贞. 壳聚糖/海藻酸钠复合絮凝剂的吸附性能. 环境工程学报, 2016, 10 (11): 6486—6490.]

(责任编辑：檀满枝)