

· 环境综合整治 ·

抚顺西露天矿绿色泥岩改良生态沟渠基质降碳除磷研究

翟旭, 李亮, 姜彬慧

(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110189)

摘要: 为了改进生态沟渠处理污水的除磷效果, 文章以不同含量抚顺西露天矿绿色泥岩为生态沟渠土壤改良基质, 搭建反应器。模拟农村面源污水周期性进水, 以 COD、TP 和 TN 等为检测指标, 考察改良与未改良反应器对污水的处理效果。利用扫描电镜 (SEM)、X 射线荧光光谱分析 (XRF) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 等方法对绿色泥岩进行表征。结果表明: 当绿色泥岩添加量为 9% 时, 改良后的反应器对 COD、TP 和 TN 的平均去除率分别为 70%, 83% 和 88%, 比未改良的对照组分别提高了 27%、21% 和 5%。表明以绿色泥岩为改良土壤基质显著提升了生态沟渠对 TP 和 COD 的去除效果。

关键词: 绿色泥岩; 生态沟渠; 降碳除磷; 农村面源污水

中图分类号: X703

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2020.06.011

Study on Carbon and Phosphorus Removal of Ecological Ditch Matrix Improved by Green Mudstone in West Open Pit Mine of Fushun

ZHAI Xu, LI Liang, JIANG Binhui

(School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110189, China)

Abstract: In order to improve the phosphorus removal efficiency by ecological ditches, the green mudstone with different contents were selected as the soil improvement matrix of the ecological ditches in this paper, and a reactor was also set up. The comparative experiment was carried out between the improved reactor and the origin one. The wastewater treatment differences between them were investigated by simulating the periodic inflow of the rural non-point source sewage. COD, TP and TN were selected as the evaluation indicators. The green mudstone was characterized by SEM, XRF and XRD. The results showed that the average removal rates of COD, TP and TN in the improved reactor were 70%, 83% and 88% respectively with the green mudstone content of 9%. The removal rates increased by 27%, 21% and 5% than that in the unimproved group. The results indicated that the removal effect of TP and COD in ecological ditch was effectively improved by using the green mudstone as the soil matrix.

Keywords: Green Mudstone; Ecological Ditches; Carbon and Phosphorus Removal; Rural Non-Point Source Sewage

CLC number: X703

生态沟渠 (Ecological Ditches, ED) 是一种农田沟渠湿地生态系统, 由流经沟渠的水、土壤和微生物组成。与普通沟渠相比, 生态沟渠既兼具排水沟的功能, 又能过滤和阻隔污染物, 其中的水生植物还可以为动物提供栖息地和避难所^[1], 已逐步成为人们处理农村面源污水的常用方法之一。基质作为生态沟渠重要的组成部分, 很大程度上影响着对污染物的拦截作用, 同时也会对底泥和微生物产生影响, 它们主要是通过物理截留、化学沉淀、吸附、

氧化还原、络合及离子交换等作用起到净化水体的目的。因此, 基质的组成与配比决定了生态沟渠对污水的去除效果。王孜颜等^[2]采用内置复合填料基质的生态沟渠对轻度污染的长广溪河流进行治理。填料主要由质量比为 10:1:0.5 的铁屑、铜屑和木屑组成。由于基质填料与河水发生微电解反应, 使 TP、DTP、TN 和 DTN 的最高去除率分别可达 68.61%、76.45%、46.26% 和 50.59%。台喜荣等^[3]利用缓释氧材料掺杂其他功能材料制备了新型生

收稿日期: 2020-02-22

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFC1503105)

作者简介: 翟旭 (1996-), 男, 硕士研究生。研究方向: 污水处理。E-mail: 2900873989@qq.com

通信作者: 李亮 (1980-), 男, 博士、副教授。研究方向: 矿山生态修复及污水处理。E-mail: lilian@mail.neu.edu.cn

引用格式: 翟旭, 李亮, 姜彬慧. 抚顺西露天矿绿色泥岩改良生态沟渠基质降碳除磷研究[J]. 环境保护科学, 2020, 46(6): 64-68.

态沟渠基质。研究表明,当按 45%CaO₂、10%活性炭、5%沸石、15%石英砂、5%凹凸棒土、15%普通硅酸盐水泥和 5%蒙脱石制得的改良基质释氧能力最强、表面积和孔隙率最大,对 N、P 的去除效果良好。

绿色泥岩(Green Mudstone, GM)通常为多种矿石的围岩(或称为伴生矿石),富含蒙脱石、方解石、钾长石、绿泥石和铁白云石等多种矿物^[4]。这类粘土矿物的单元晶层由 2 片硅氧四面体片中间夹一片铝(镁)氧(氢氧)八面体组合而成,存在同晶置换,一般带有永久负电荷,阳离子交换容量较高。黄俊文等^[5]以绿色泥岩为研究对象,采用静态探究方法,探究了吸附时间、U(VI)初始浓度、固液比和 pH,离子类型等对 U(VI)吸附效果的影响。并讨论了 U(VI)在绿色泥岩上的吸附动力学。结果显示吸附符合准二级动力学模型,当 pH 为 7,吸附固液附比为 1:150,吸附时间 20 h 时吸附效果最好。说明 GM 对阳离子具有良好的吸附性能。

本研究所用 GM 来自抚顺西露天煤矿绿色泥岩层。在煤矿开采过程中,与煤矸石一样属于矿业废渣。鉴于 GM 的成分组成与结构特点,本文将其作为生态沟渠的土壤改良基质,考察了不同投加量的 GM 提高生态沟渠脱氮除磷的效果,并探究其降碳除磷机理。为矿业废渣的综合利用,减少矿区土地污染提供技术依据。

1 实验部分

1.1 样品来源

绿色泥岩(GM):样品于 2019 年 6 月采自抚顺西露天矿东帮端 GM 临时排土场(经度介于 123.9134~123.9081,纬度介于 41.8439~41.8485),该区域主要堆积物为 GM 及其风化物。在该堆积区内设置 2 个采样区,每个采样区选取 3 个采样点,采集样品混合后用装于聚乙烯袋中带回实验室备用。

生态沟渠土壤:取自铁岭市亮子河支流沟渠土壤, pH=7.28,其烘干后的土壤粒径介于 0.42~0.425 mm,含沙量较少,颗粒较为细腻;含水率为 80% 以上,保水性能良好但通气性能差,属于粘质土。所用植株为网购美人蕉(*Canna indica* L.)幼苗,经过缓苗期驯化后使用。

1.2 实验方法

实验于 2019 年 8~9 月在东北大学资源与土

木实验中心完成。在温度为 23~28℃ 条件下进行。反应器为有机玻璃材质,外直径 145 mm,内直径 85 mm,高 355 mm,有效容积为 2 L。反应器在距离顶部和底部 50 mm 处设有出水口。采用重力出水方式,处理后水由底部出水口排出。

在 5 个生态沟渠反应器底部铺 5 cm 高,直径 3~4 cm 的砾石做支撑,将 GM 样品砸碎过 840 μm 筛,然后加入总质量相同,GM 占比 0%、3%、5%、7% 和 9% 的土壤。将对应的反应器标记为 0%、3%、5%、7% 和 9%。在反应器顶部栽种大小相同的美人蕉幼苗。参考课题组对辽河流域亮子河支流水质的监测结果,选择污染物浓度配制模拟污水,其中 CH₃COONa 130 mg/L、(NH₄)₂SO₄ 90 mg/L、KH₂PO₄ 20 mg/L、CaCl₂ 4 mg/L、MgSO₄ 40 mg/L,1 L 蒸馏水。污染物的浓度分别为 TP 4~5 mg/L、TN 19~22 mg/L、COD 100~105 mg/L。实验分为 4 个周期,每个周期 7 d,周期开始前一天每个反应器进水 500 mL,自上而下倒入并在反应器顶部留 5 cm 水层,各反应器各周期每天由底部阀门接水 20 mL 用于检测出水指标。每个周期结束打开阀门将水放净并涝干一天,下个周期开始前一天重新进水。

绿色泥岩(GM)对 TP 和 TN 吸附的方法:称取两份质量为 4.0 g GM,分别置于体积为 250 mL 具塞锥形瓶中,一份加入 100 mL 浓度为 5 mg/L 的 KH₂PO₄(以 P 计)溶液,另一份加入 100 mL 浓度为 20 mg/L 的 (NH₄)₂SO₄(以 N 计)溶液,控制两份溶液 pH=7,在温度 25℃、150 r/min 的条件下于恒温振荡箱内振荡。对 TP 在 10、20、30、40、60、240、480 和 720 min 取样,对 TN 在 10、20、30、40 和 60 min 取样,分别检测其含量。

COD、TP 和 TN 含量均采用国标方法检测(GB11914—89、GB/T11893—1989 和 GB/T7479—1987)。采用场发射扫描电子显微镜(Sigma300, Carl Zeiss, 德国)表征 GM 结构与形态、XRF(ZSX primus, Rigaku, Japan)检测 GM 元素含量、XRD(PANalytical X'Pert PRO, 荷兰 PANalytical 公司)检测 GM 物相组成。

2 结果与讨论

2.1 GM 的理化特性及对 TP 和 TN 的吸附

GM 的含水率为 [(7.4±1.1)~(8.7±1.1)]%, pH 值为 8.8±0.5~9.7±0.4,为碱性土。电导率介于

$[(30.6 \pm 11.1) \sim (46.8 \pm 23.1)]$ mS/cm 之间, 含有较多的阳离子。绿色泥岩的 SEM 见图 1。

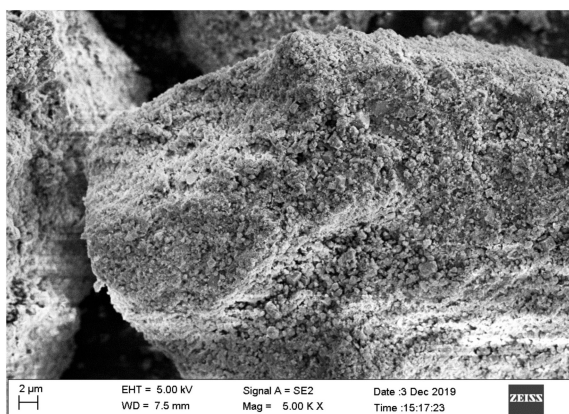


图 1 绿色泥岩的 SEM 照片

图 1 可见, GM 表面粗糙、片层条纹清晰, 含有许多致密的多孔颗粒状结构, 便于吸附及负载微生物。

经 XRF 分析可知, GM 主要成分为 SiO_2 42.94%、 Al_2O_3 15.52%、 TFeO (总的铁氧化物) 12.86%、 CaO 12.53%、 K_2O 4.80%、 Na_2O 4.42%、 MgO 3.96% 和 TiO_2 1.28%。其中以 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 为主, 占比 71.32%。由 XRD 检测结果可知, GM 的主要组成白云母 ($\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{OH}$) 44%、方沸石 ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 19.6%、钾长石 ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) 19.6%、蒙脱石 ($\text{Ca}_2 \cdot \text{Al}_{0.93}\text{Fe}_{0.05} \cdot \text{Al} \cdot \text{Al}_{0.24}\text{Fe}_{0.76} \cdot \text{Si}_3\text{O}_{13}\text{H}$) 11.9% 和钙钛矿 ($\text{Fe} \cdot \text{SiO}_3$) 4.9%。

GM 对 20 mg/L TN、5 mg/L TP 的吸附-时间曲线, 见图 2 和图 3。

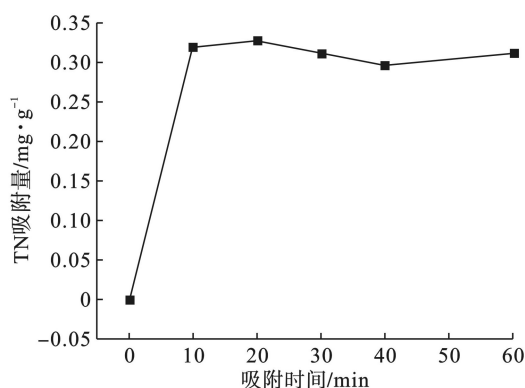


图 2 TN 的吸附-时间曲线

图 2、图 3 可见, GM 对 TN 的饱和吸附量在 20 min 为 0.33 mg/g, 对 TP 的饱和吸附量在 720 min 时为 0.102 mg/g。

研究表明^[5-7], 方沸石、蒙脱石、钾长石常被用做吸附有机物、重金属离子、磷酸根离子的吸附剂。曲玉萍等^[8]实验研究了蒙脱石、人造沸石和水

滑石等几种粘土矿物不同温度条件下对 Cl⁻ 的吸附过程。结果表明蒙脱石对阳离子液体有良好的去除效果。白云母可以做纳米复合材料提高催化效率。

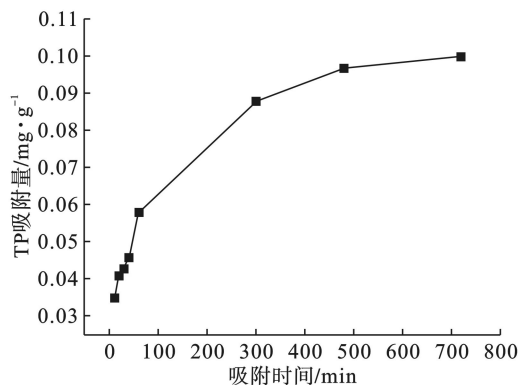


图 3 TP 的吸附-时间曲线

2.2 混合土壤的理化指标

混合土壤的含水率 $[(80.4 \pm 1.1) \sim (81.7 \pm 1.1)]\%$, pH 值为 $7.08 \pm 0.4 \sim 7.73 \pm 0.4$, 为中性土。土壤粒径在 0.42 ~ 0.85 mm 左右, 阳离子含量多。不同 GM 添加比例的混合土壤出水的渗出速率不同, GM 含量高的混合土壤出水的渗出速率更快。RAKSHSH et al^[9] 研究表明, 添加矿物材料, 可以增加混合土壤的孔隙率, 提高土壤渗透系数, 提高对污染物的去除作用。

2.3 GM 改良基质提高生态沟渠去除污染物的作用机制

2.3.1 添加 GM 对反应器出水 ORP 的影响 氧化还原电位 (ORP) 是判断液相体系氧化还原能力的综合参数, 反映了液相体系的氧化还原倾向^[10]。当 ORP 为正值时, 表明水样呈氧化性; ORP 为负值时, 表明水样呈还原性。ORP 数值越小表示还原性越强。不同添加比例绿色泥岩在不同阶段 ORP (氧化还原电位) 的变化, 见图 4。

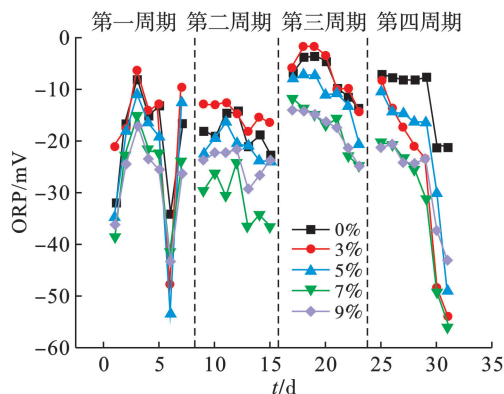


图 4 不同比例 GM 出水 ORP 的变化

图 4 可见, 在各个阶段添加了绿色泥岩反应器

的 ORP 值基本均小于空白样,且随着添加比例的增高而下降。这是由于绿色泥岩中 Fe^{2+} 析出,而 Fe^{2+} 具有还原性,且随着添加比例的增高, Fe^{2+} 含量增加,还原性加强,所以 ORP 值降低。

2.3.2 改良基质提高生态沟渠去除 COD 的作用机理 与未添加 GM 的对照组相比,各反应器对 COD 的去除率产生了较大差异,见图 5。

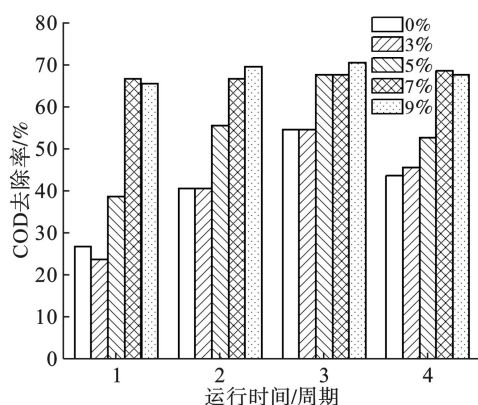


图5 不同比例 GM 对 COD 的影响

图5可见,系统刚启动的第1周期,添加3% GM 反应器与对照组的平均去除率几乎相同,均为25%左右;当添加比例为7%和9%时,有机物去除效果显著增加,COD 平均去除率分别为67%和66%。这是由于当绿色泥岩基质占比达到一定程度时,加大了土壤空隙率,有利于依赖氧气和通过对有机物的降解进行生长的有氧细菌的繁殖。在第1、第3周期,随着系统的稳定运行,低于5%投加量的各反应器去除效果都有很大提高,而7%和9%的反应器平均去除率只有小幅增加。到第4周期,对照组、3%和5%反应器去除率呈现下降的趋势,而7%、9%反应器稳定在70%左右。造成这种现象的原因是绿色泥岩基质占比高的反应器为微生物提供了适宜的生长环境,进而形成了稳定的微生物群落。提高了生态沟渠对有机物的降解,并可以持续保持较高的降碳效率。由于 GM 的多孔颗粒状结构,可以为微生物提供大量固着空间,促进微生物生长。由于 GM 的 pH 值为 $8.8 \pm 0.5 \sim 9.7 \pm 0.4$,基质中会有 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 等离子子的存在, Fe^{2+} 可以经氧化后变成 Fe^{3+} 。这些离子均可以通过增加微生物的酶活性、促进微生物对含碳物质的摄取与利用,提高微生物对有机物的降解,最终对 COD 的去除起到强化作用。

2.3.3 改良基质提高生态沟渠去除 TP 的作用机理

土壤中不同添加比例的绿色泥岩对总磷各个周期去除率的平均值,见图6。

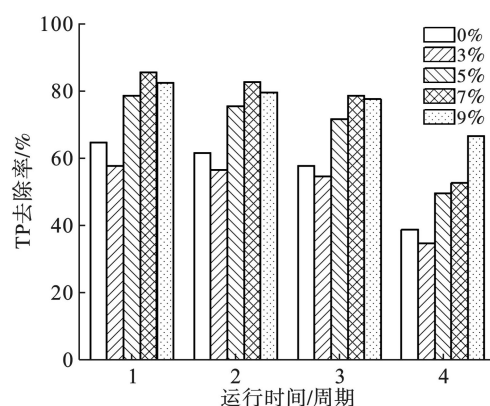
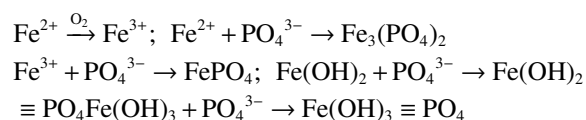


图6 不同比例 GM 对 TP 的影响

图6可见,在第1周期,对照组和3%的反应器去除率均在65%以下,添加量到达5%之后,除磷效果有明显提升。5%、7%和9%3个反应器的去除率依次为76%、86%和83%。第2、3周期时,各反应器去除率略有下降,9%反应器运行保持稳定。第4周期,各个反应器出去率均有下降,且与未添加 GM 的对照组相比,各反应的去除率产生了较大差异。对照组与3%反应器的去除率在40%左右;5%、7%2个反应器去除率达到60%;9%反应器去除效果最好,去除率接近70%。说明添加 GM 的改良基质可以提高生态沟渠对 TP 的去除效果。在每个周期前4d时,空白样与添加绿色泥岩样对磷的去除率达到95%以上,但后3d去除率明显下降,且绿色泥岩占比越高,去除率下降越少。原因是反应器顶部留有水层,使生态沟渠系统除磷一直持续运行状态,在第4d后逐渐达到饱和。

从绿色泥岩的 XRF 分析可以得知绿色泥岩中富含 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。李杰等^[11]对通过实验验证了海绵铁和微生物之间对磷的去除起到协同的作用。铁细菌则作为铁氧化的驱动力,强化 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的化学氧化过程, Fe^{3+} 的化学沉淀是除磷的主要形式,反应方程如下。绿色泥岩中的 Fe_2O_3 可以直接和磷酸盐结合形成 $[\text{OH}-\text{Fe}-\text{PO}_3]^{3-}$,同样也可达到强化除磷的作用^[12]。



此外,绿色泥岩提供的铁氧化物会和土壤中的有机酸和磷形成络合物,增加磷的沉积。王慧^[13]研究证明土壤中的胡敏酸会通过化学作用吸附在铁氧化物表面,形成胡敏酸-包被铁氧化物复合体(HA-Fe),并且不同 pH 条件下影响磷在铁氧化物表面

形成的络合物形式。当环境为酸性时,胡敏酸会促使磷在铁氧化物的表面形成的双齿络合物向单齿络合物转化,可能通过氢键影响 Fe-P 络合物的质子化状态。在铁氧化物-吸附态胡敏酸复合体中,胡敏酸的存在不改变磷在水铁矿复合体表面的存在形态,但在酸性条件阻碍磷的非质子化双齿络合物形成。胡敏酸分子可能通过氢键与非质子化的络合物结合成,影响质子化络合的分子结构,推测磷-胡敏酸-铁氧化物三相体系存在的可能性。

2.3.4 改良基质提高生态沟渠去除 TN 的作用机理

土壤中不同添加比例的绿色泥岩对总氮各个周期去除率的平均值,见图 7。

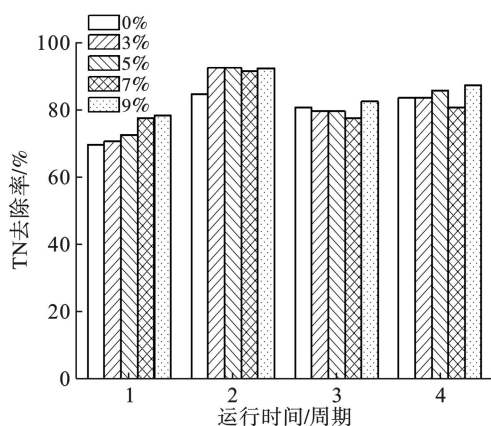


图 7 不同比例 GM 对 TN 的影响

图 7 可见,第 1 周期时,随着绿色泥岩添加量的提高,去除率逐渐增加,但不显著,各反应器去除率均在 70%~80% 区间。第 2 周期时,各反应器去除率均显著提升,添加了绿色泥岩的反应器去除率都在 90% 作用,对照组去除率则是 85%。在 3、4 周期阶段,各反应器去除率达到稳定,且差别不大,都在 80%~85% 区间。生态沟渠对氮的去除主要依靠土壤的吸附沉积作用、微生物脱氮作用和植物吸收等。细菌的硝化和反硝化占据主导地位。周期开始时,通过土壤拦截以及绿色泥岩表面吸附作用除氮,随着反应的进行,在微生物的作用下,氨氮氧化成硝态氮或亚硝态氮,再将硝态氮或亚硝态氮还原成氮气并释放到空气中。添加绿色泥岩对细菌的硝化和反硝化作用影响不大,故未表现出明显的提高脱氮作用。

3 结论

对比研究了空白样,添加绿色泥岩以及不同添加比例这 3 种条件下对 TP、TN、COD 去除效果的影响。

1) 添加一定比例绿色泥岩做生态沟渠基质可以明显提高对 TP、COD 的去除效率。去除效率随添加比例增大而上升。当添加比例达到 9% 时,对 TP、COD 比空白样提高 20% 以上,对 TN 去除率提高 5%。

2) GM 改良基质通过增加土壤中铁离子浓度进而促进微生物作用去除 COD。

3) 通过自身铁氧化物与土壤中腐殖酸,磷酸根形成络合物、协同微生物、 Fe^{3+} 的化学沉淀等方式去除废水中的 TP。

综上,绿色泥岩是良好的土壤改良基质,对比其他改良基质优势在于经济节约、去除效率良好、不会造成二次污染。同时综合利用矿物废料,减少了矿区土地污染。

参考文献

- [1] 陶玲,李谷,李晓莉,等.基于固着藻类反应器的生态沟渠构建[J].农业工程学报,2011,27(1):2632-2637.
- [2] 王孜颜,罗梅,陈国梁,等.长广溪清水廊道新型生态沟渠技术中试试验研究[J].环境科学与技术,2017,40(3):91-95.
- [3] 台喜荣,商卫纯,陈昌仁,等.生态沟渠人工强化净化基质材料在面源污染控制中的应用[J].环境科技,2018,31(2):12-16.
- [4] 湛文武,林高潮,刘伟,等.全风化灰绿色及红色泥岩物理力学性质对比研究[J].岩石力学与工程学报,2016,35(12):2572-2582.
- [5] 黄俊文,冷阳春,宋怡婷,等.绿泥石对 U(VI) 的吸附特征研究[J].四川大学学报(自然科学版),2019,56(2):313-317.
- [6] 宋红波,杨柳燕,肖琳.固定化改性蒙脱土对苯酚吸附性能的研究[J].环境污染治理技术与设备,2005(4):11-13.
- [7] 仇爽,彭锦玉,王全勇,等.改性蒙脱石对正态磷酸盐和非正态磷酸盐混合体系的吸附特性[J].环境工程学报,2020,14(6):1437-1444.
- [8] 曲玉萍,陆颖舟,李春喜.5 种吸附剂对水中离子液体的吸附性能[J].环境工程学报,2012,6(9):2969-2973.
- [9] RAKHSH F, GOLCHIN A. Carbohydrate concentrations and enzyme activities as influenced by exchangeable cations, mineralogy and clay content[J]. Applied Clay Science, 2018, 163: 214-226.
- [10] 马双忱,于燕飞,徐涛,等. ORP 在水环境污染防控方面的应用[J].工业水处理,2020,40(2):14-18.
- [11] 李杰,李文,魏志勇,等.海绵铁/微生物协同互促除磷研究[J].中国给水排水,2013,29(23):124-127.
- [12] HUTCHISON K J, HESTERBERG D. Dissolution of phosphate in a phosphorus-enriched ultisol as affected by microbial reduction[J]. Journal of Environmental Quality, 2004, 33(5): 1793-1802.
- [13] 王慧.铁氧化物及其胡敏酸复合体对磷酸盐的吸附研究[D].武汉:华中农业大学,2015.