其他水系统研究与应用

崔晓宇, 张朋飞, 彭文启, 等. 铁碳微电解材料微污染水体净化试验研究[J]. 净水技术, 2023, 42(1):128-137.
CUI X Y, ZHANG P F, PENG W Q, et al. Experimental study on purification of micro-polluted water by iron-carbon microelectrolysis materials[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(1): 128-137.

铁碳微电解材料微污染水体净化试验研究

崔晓宇[1,*],张朋飞[2],彭文启[1],骆辉煌[1],赵进勇[1]
(1. 中国水利水电科学研究院,水生态环境研究所,北京 100038; 2. 河北建筑工程学院市政与环境工程系,河北张家口 075000)

摘 要 我国部分城市中小河湖由于流量小、补水少等原因,形成了微污染水体,此类水体自净能力弱,易发生富营养化和黑臭等现象,从而影响城市水体的水生态环境功能和景观使用功能。文中使用自制铁碳微电解材料开展微污染水体修复试验研究。首先通过小试试验筛选最佳工艺条件,即材料投加比为 10∶100(材料体积∶水体积)、反应初始 pH 值为 7.0 和反应时间为 8.0 h,此条件下 NO_3^--N、TN、TP 及叶绿素 a 的去除率分别达到 97.2%、86.3%、99.1%和 68.8%。随后利用该微电解材料开展实际自然景观微污染水体原位修复试验,通过铁碳微电解材料的投加,水体中的氮、磷含量大幅度减少,并可原位持续修复 70 d 以上,水体中氨氮、TN 和 TP 去除率分别达到 94.9%、81.4%和高于 91.0%。与此同时,微电解的电化学特性对藻类细胞表现出良好的抑制作用,叶绿素 a 质量浓度由初始的 288.64 μg/L 降至 59.60 μg/L,去除率达到 79.0%以上,并随着修复时间的延长含量持续降低。该研究扩大了铁碳微电解技术的应用范围,为微污染水体净化领域提供新的技术方法。

关键词 铁碳微电解 微污染水体 原位净化 富营养化控制 氮磷去除 协同作用
中图分类号: X52 **文献标识码**: A **文章编号**: 1009-0177(2023)01-0128-10
DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.01.017

Experimental Study on Purification of Micro-Polluted Water by Iron-Carbon Microelectrolysis Materials

CUI Xiaoyu[1,*], ZHANG Pengfei[2], PENG Wenqi[1], LUO Huihuang[1], ZHAO Jinyong[1]
(*1. Department of Water Ecology and Environment, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China;*
2. Department of Municipal and Environmental Engineering, Hebei University of Architecture, Zhangjiakou 075000, China)

Abstract In some cities of China, because of the slow flow and low water supply, small rivers and lakes have low self-purification capacity and are easy to get eutrophic, black and stinky, which have negative impacts on the water ecological environment function and landscape function of urban water body. Self-made iron-carbon microelectrolysis materials was used to repair the retarded water body in this paper. First, small test experiment was carried to screen out the best technological condition. The material ratio was 10∶100 (material volume∶water volume), the initial reaction pH value was 7.0 and the reaction time was 8.0 h. Under these conditions, the removal rates of NO_3^--N, TN, TP and chlorophyll a reached 97.2%, 86.3%, 99.1% and 68.8%, respectively. Then, the repair test was carried out on natural retarded water body by using the self-made iron-carbon microelectrolysis materials. With the increase of the iron-carbon microelectrolysis materials dosage in the water, the contents of nitrogen and phosphorus decrease dramatically, and the sustained remediation was more than 70 d. The removal rates of ammonia nitrogen, TN and TP in the water body was 94.9%, 81.4% and more than 91.0%. At the same time, the electrochemistry characteristic of microelectrolysis had good inhibition on algae. The

[收稿日期] 2021-04-22
[基金项目] 国家“十三五”水专项:永定河(北京段)河流廊道生态修复技术与示范课题(2018ZX07101005);国家“十三五”水专项:永定河生态廊道构建与水质水量联合调度研究与示范课题(2018ZX07105-002)
[通信作者] 崔晓宇(1984—),男,研究方向为水污染控制与治理技术,E-mail:1135651915@qq.com。

mass concentration of chlorophyll a decreased from 288.64 μg/L to 59.60 μg/L. The removal rate was more than 79.0%, and content decreased with the extension of remediation time. The research expanded the application of iron-carbon microelectrolysis materials and provided new technical methods for the micro-polluted water purification.

Keywords iron-carbon microelectrolysis micro-polluted water in-situ remediation eutrophication control nitrogen and phosphorus removal synergistic effect

近年来,随着我国经济水平的快速发展和城市化进程的加快,城市中小河湖的污染程度不断加剧,加之其流量小、出现水体滞流,形成微污染水体。此类水体自净能力弱,多处于厌氧状态,并且复氧能力差、淤积严重、透明度低,甚至发生富营养化和黑臭等现象[1-3]。由于受纳水体的环境容量和自净能力有限,已严重影响城市水体的水生态环境功能和景观使用功能[4]。目前常用的河道水处理方法包括物理法(补水稀释[5-6]、机械清藻[7-8]、底泥疏浚[9-10])、化学法(化学除藻[11]、絮凝沉淀、臭氧氧化)和生物法(微生物强化法[12]、水生植物修复[13])。针对水量小、流速慢且生态系统遭到破坏的城市河道水体处理,铁碳微电解工艺因具有处理效果好、适用范围广、原料成本低、运行维护方便、反应产物对环境二次污染小等特点,并且铁碳微电解装置易于实现材料设备成品化。试验考察了铁碳微电解工艺对城市微污染水体中污染物的去除效果及影响因素。同时,尝试该工艺的实际工程应用。目前,铁碳微电解工艺多用于制药废水、印染废水、石化废水等工业废水和垃圾渗滤液[14-25]等高浓度难降解废水的处理,取得了不错的效果。目前,关于铁碳微电解工艺用于河流湖泊水体治理的研究尚不多见。为此,本研究通过对铁碳微电解填料原料比例的改进,自制了铁碳微电解材料。在实验室条件下开展微污染水体净化效果的试验研究,确定最佳工艺条件。随后在实际微污染水体进行原位修复试验,为探究铁碳微电解材料对河流湖泊水体中污染物去除能力提供理论和实际应用参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料与装置

1.1.1 试验水样

微污染水体是指受排入水体的生活污水和工业废水影响,其氨氮、总磷(TP)、色度、有机物等指标超出《生活饮用水卫生标准》的水体,在湖泊水库等流动性较差的水体上,表现为一定时期内藻类滋生,造成水质恶化、水体的富营养化等现象。本试验先以模拟湖水作为研究对象,用于确定最佳的试验条件,随后以实际湖水开展试验,判断选定的条件下制得的铁碳微电解材料是否对实际水体的处理达到预期效果。模拟水以实际湖水水体为基础(水质总体为劣Ⅴ类水),添加自行培养的杂藻,增加一定硝酸盐氮(NO_3^--N)和 TP 浓度配制而成。并控制 TP、总氮(TN)、叶绿素 a 和化学需氧量(COD_{Cr})浓度在一定范围内,主要水质指标如表 1 所示。

表 1 模拟湖水水质

Tab. 1 Quality of Test Water

水质指标	数值	Ⅴ类水指标
NO_3^--N/(mg·L^{-1})	19.4±2.4	-
TN/(mg·L^{-1})	21.8±2.5	2.0
TP/(mg·L^{-1})	1.1±0.2	0.4
COD_{Cr}/(mg·L^{-1})	11.6±3.3	40.0
pH 值	7.4±0.3	6~9
叶绿素 a/(μg·L^{-1})	122.0±0.3	-

1.1.2 试验用水试剂

试验所用材料及试剂包括自制铁碳微电解材料、盐酸、氢氧化钠、氯化铵、碳酸钠、硝酸钠、磷酸二氢钾等,以上化学药剂均为分析纯。

1.1.3 试验装置

铁碳微电解材料试验装置由电动搅拌器(江苏金坛荣华仪器有限公司 CJJ-1 型电动搅拌器)和反应器主体组成,反应器的容积为 1 000 mL,如图 1 所示。

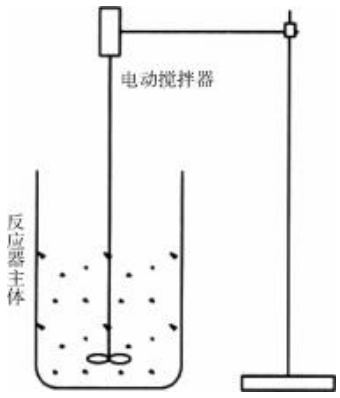

图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic Diagram of Test Device

1.2 试验方法

本试验流程如下,向反应器中添加 1 000 mL 模拟湖水并调节初始 pH,随后称取一定质量的铁碳微电解填料置于反应器中,在电动搅拌器的搅拌(60 r/min)下,定时反应后取出静置,过滤上清液并测定水中 TP、TN、COD_{Cr} 和叶绿素 a 等指标。

水质指标采用国家标准分析法测定[26],具体如表 2 所示。试验中对每一指标平行检测 3 次,然后求得平均值,用于作图及讨论。

表 2 检测指标和方法

Tab. 2 Indices and Methods

指标	单位	检测方法	仪器型号
pH 值	/	玻璃电极法	梅特勒台式 S220 pH 计
COD_{Cr}	mg/L	重铬酸钾氧化滴定法	上海尤尼柯 UV-2102C 型紫外分光光度计
TN	mg/L	碱性过硫酸钾消解分光光度法	
NO_3^--N	mg/L	酚二磺酸分光光度法	
氨氮	mg/L	纳氏试剂分光光度法	
TP	mg/L	钼锑抗分光光度	
叶绿素 a	μg/L	丙酮提取分光光度法	

1.3 铁碳微电解材料制备

铁碳微电解材料一般由铁屑和颗粒构成,其作用原理主要可归纳为以下几方面:(1)氧化还原作用[27];(2)混凝沉淀作用[28];(3)吸附作用[29];(4)电化学捕集作用[30]。

铁碳微电解工艺通常需要在 pH 值为 2~6 的酸性条件下运行[31],也有研究[32]表明,在水体中含有一定溶解氧以及 Cl^-、SO_4^{2-} 等阴离子的条件下,铁碳微电解工艺在中性水体中依然能够促进 Fe^{2+} 溶出。与此同时,铁碳微电解的反应速率因中性条件还有所减慢,更适用于微污染水体的净化过程。此外,城市污染水体中的碳氮比普遍较低,受限于碳源的不足,水中脱氮反硝化过程较难实现[33-34]。而铁碳微电解材料中的碳材料一定程度可以促进微生物自养反硝化过程,从而去除水中的 NO_3^--N,相比于投加甲醇、甲酸等碳源[35],铁碳微电解材料可以较好地控制成本并减少水体中残余有机物的浓度。

铁碳微电解材料其原料组成包括:高纯铁粉、活性炭粉、黏合剂、金属催化剂等。铁碳微电解材料试验室制作方法包括以下步骤:

(1)将高纯铁粉、活性炭粉、发泡剂、黏合剂及金属催化剂按一定比例混合均匀;

(2)将混合均匀的原料投入造粒机中加纯水制成 10~20 mm 的颗粒;

(3)将制成的颗粒自然晾干后放入恒温干燥箱内 100~105 ℃下干燥 1~2 h;

(4)将干燥后的颗粒放入马弗炉中高温烧制 2~3 h,烧制的温度不超过 1 300 ℃;

(5)将高温烧结之后的颗粒取出冷却至室温。

2 小试试验结果与分析

2.1 铁碳质量比对污染物去除的影响

铁碳质量比是铁碳微电解过程中的重要参数,是影响铁离子溶出速率和微电解原电池数量的重要因素之一[36]。铁含量较低时,体系主要为吸附反应,随着铁含量的增加,体系中原电池个数增多,促进微电解反应的进行,但过量的铁也会与水中的 H^+ 发生置换反应,造成水体铁离子浓度升高[37]。试验分别设置了铁碳质量比为 1∶3、1∶2、1∶1、2∶1的 4 组,活性炭用量固定为 10 g/L,初始 pH 值为 7.0±0.1,反应时间为 6 h。由图 2 可知,铁屑的投加量对水中 NO_3^--N、TN 和 TP 的去除率具有更大的影响。当铁屑的量较少时,铁-碳微电解作用不显著,并且污染物的去除效率低。随着铁屑投加量的增加,水中 NO_3^--N、TN 和 TP 的去除效率逐渐提高。但是由于铁屑的过量投加,废水和沉淀残留物中也会残存大量铁离子。在提高去除效率的同时,考虑尽量减少水中铁元素含量增加,因此,试验确定铁碳质量比为 1∶2。在此基础上,采用试验室生产的自制铁碳微电解材料(图 3)进行后续试验。

自制铁碳微电解材料各原料配比如下:雾化铁粉、活性炭粉、发泡剂、黏合剂、金属催化剂(Pt、Pd)体积分数分别为 35%、65%、2.5%、2.5%、5.0%。所

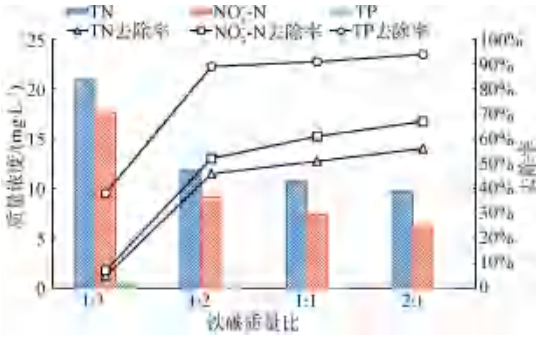

图 2 铁碳比对污染物去除的影响

Fig. 2 Effect of Iron-Carbon Ratio on Pollutant Removal

图 3 实验室自制的铁碳填料

Fig. 3 Iron-Carbon Microelectrolysis Materials Produced in Laboratory

制得的铁碳微电解材料其比表面积≥50 m^2/g、孔隙率≥60%、堆积密度≥1 100 g/m^3、比重≤2.0 g/cm^3、抗压强度≥2.1 MPa。

2.2 铁碳微电解单因素试验

结合试验室条件及水质特点，选定铁碳微电解试验的主要因素包括材料投加量(体积分数)、初始pH、反应时间。通过小试试验研究，分析各因素在铁碳微电解修复水体中对修复效果的影响，并根据试验结果确定各因素的最佳试验条件。小试试验主要考察不同因素条件下，铁碳微电解工艺对水中NO_3^--N、TN、TP及叶绿素a的去除效果。

2.2.1 材料投加量对污染物去除率的影响

试验控制反应时间为6.0 h，调节原水初始pH值为7.0±0.1，采用称重法考察了材料投加比为5∶100、10∶100和15∶100(体积材料∶体积水)时铁碳微电解对各污染物的去除效能，如图4所示。由图4可知，材料投加量的持续增加使各污染物的去除率均不断增加。材料投加比由5∶100增至10∶100时，NO_3^--N、TN及叶绿素a的去除率的提高均较为明显，分别由85.1%、54.8%和45.8%增至

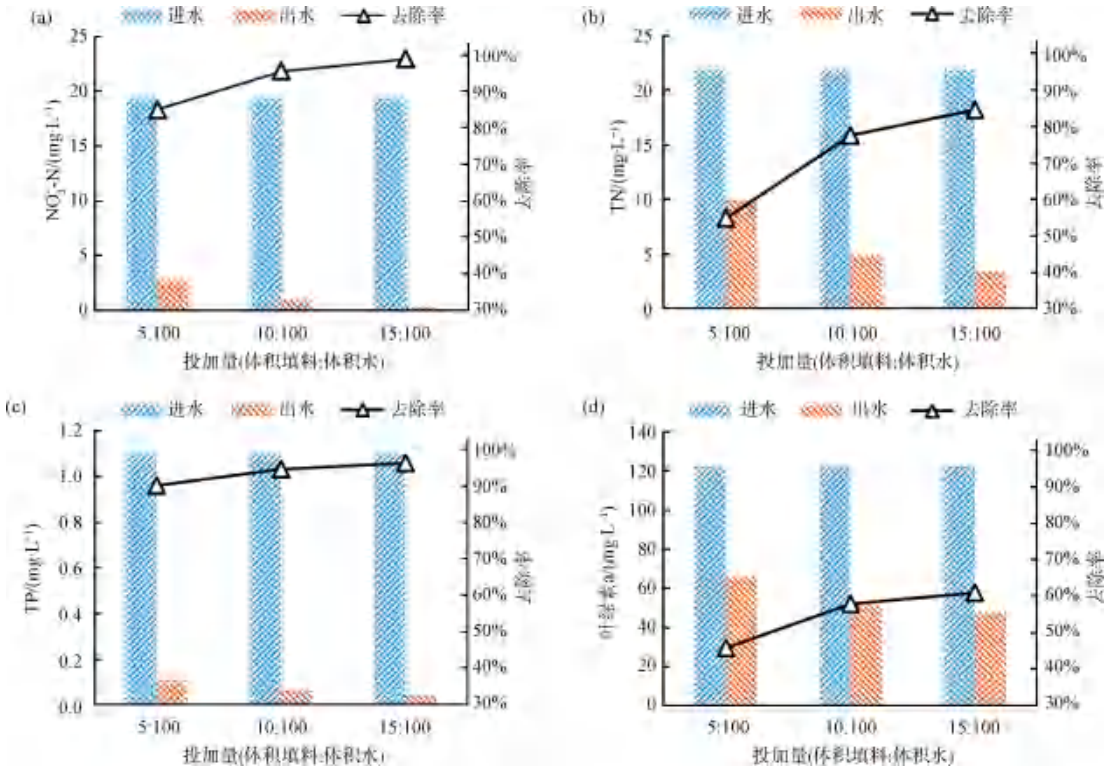

图 4 微电解材料投加量对污染物去除效能的影响

Fig. 4 Effect of Microelectrolysis Material Dosage on Pollutant Removal

95.5%、77.6% 和 57.9%。当投加比继续增至 15∶100 时,污染物去除率增幅降低,此时 NO_3^--N、TN 及叶绿素 a 的去除率分别为 98.9%、84.5% 和 60.9%。而微电解材料对 TP 的去除在投加比为 5∶100 时就已达到 92.7%,出水 TP 质量浓度低至 0.11 mg/L。当投加比增至 10∶100 和 15∶100 时,去除率分别升高至 94.5% 和 96.4%,出水 TP 质量浓度降至 0.06 mg/L 和 0.04 mg/L。因此,综合考虑处理效能和投资成本,当接触时间为 6 h 时,微电解材料的最佳投加比为 10∶100(体积材料∶体积水)。

2.2.2 pH 对污染物去除率的影响

试验控制反应时间为 6.0 h,微电解材料投加比为 10∶100(体积材料∶体积水),考察了原水 pH 值为 6.0、7.0、8.0 和 9.0 时,铁碳微电解对各污染物的去除效率,如图 5 所示。NO_3^--N 去除率随着 pH 的升高持续降低,表明在较低 pH 条件下微电解具有更高的反应活性。但当原水 pH 值为 9.0 时,NO_3^--N 去除率仍达到 90.7%,表明本试验催化剂选择合理,保证了在高 pH 条件下材料的微电解反应活性。与 NO_3^--N 相反,TP 的去除率随着 pH 的升高而提高,表明在保证微电解反应原位产生 Fe^{3+} 的条件下,pH 的升高强化了 $FePO_4 \cdot H_2O$ 沉淀的生成,从而提高了 TP 的去除率。对于 TN 和叶绿素 a 的去除,由图 5 可知,其最佳 pH 值分别为 7.0~8.0 和 7.0~9.0。综合考虑各污染物在不同 pH 下的去除效果,本研究选取 7.0 为最佳反应 pH 值。

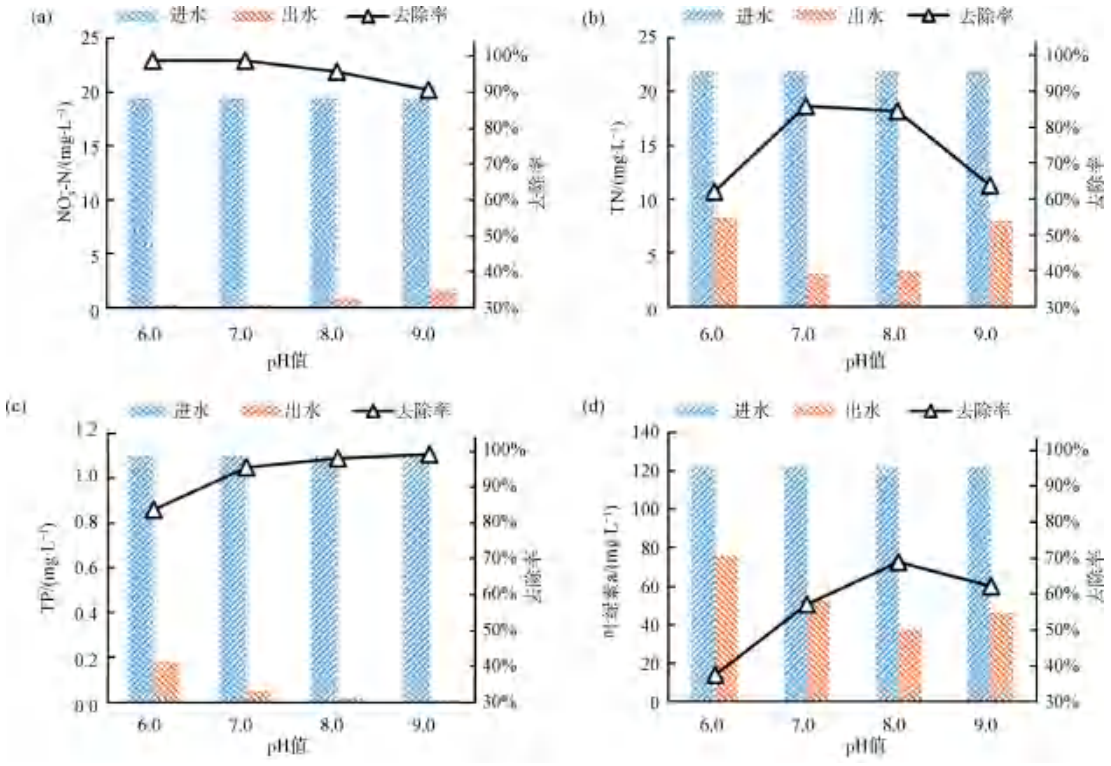

图 5 原水初始 pH 值对污染物去除效能的影响

Fig. 5 Effect of Initial pH Value on Pollutant Removal

2.2.3 反应时间对污染物去除率的影响

调节原水 pH 值为 7.0±0.1,控制微电解材料投加比为 10∶100(体积材料∶体积水),考察了反应时间为 4.0、6.0、8.0、12.0 h 时,铁碳微电解对各污染物的去除效率,如图 6 所示。随着反应时间的推进,各种污染物的去除效率均逐渐升高。当反应时间从 4.0 h 升高至 6.0 h 时,NO_3^--N 和 TN 的去除率提高明显,分别由 73.2% 和 62.6% 升高至 95.5% 和 77.6%,出水质量浓度分别由 5.2 mg/L 和 8.2 mg/L 降至 0.87 mg/L 和 4.9 mg/L。由于极低的底物浓度,当反应时间继续从 6.0 h 升高到 12.0 h 时,NO_3^--N 和 TN 的去除率变化趋于平缓。从 TP 和叶绿素 a 的变化趋势看,随着反应时间的延长,其去除率持续升高,因此,在实际水体修复过程中,可通过控制修复时间达到去除效率上不同的需求。而对于本次试验,综合考虑

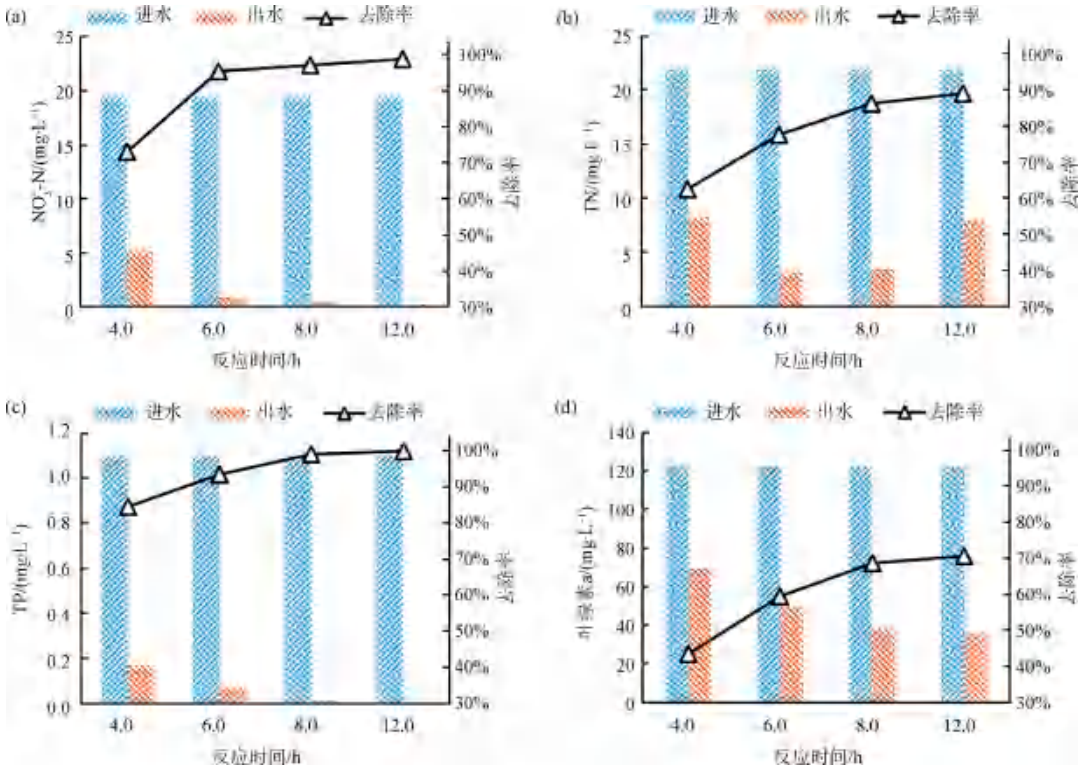

图 6 反应时间对污染物去除效能的影响

Fig. 6 Effect of Reaction Time on Pollutant Removal

NO_3^--N、TN、TP 及叶绿素 a 的去除率和材料的反应效能，可得最佳停留时间为 8.0 h。

综上，试验得出微电解反应最佳条件为：材料投加比为 10∶100（材料体积∶水体积），初始 pH 值为 7.0，反应时间为 8.0 h。此时，此时 NO_3^--N、TN、TP 及叶绿素 a 的去除率分别可达 97.2%、86.3%、99.1%和 68.8%。论文开发的铁碳微电解材料在中性和偏碱性条件下均具有较高的电化学氧化还原活性，表现出良好的污染物去除效果。

3 现场试验结果与分析

3.1 试验场地情况及试验方案

在北京市某景区一小型湖区开展了现场试验，以验证所制得的铁碳材料处理实际水体的效果。该湖区水面面积约为 900 m^2，水深为 1.0～1.5 m，除天然降水外，平均 2 个月补水一次，属于封闭水体。试验过程中除降雨可能带来部分面源污染外，几乎无其他外源污染物进入水体，是较为理想的试验场地。试验时间为 2019 年 5 月 22 日—10 月 15 日，连续运行 146 d，期间定期采样。将铁碳材料置于直径为 10 cm 的塑料球中，每个球中放置约 200 g 铁碳材料，将 10 个塑料球为一组进行串联，该种方法在防止材料流失的同时，也便于材料的回收。将 20 串串联好的净水球悬挂在特定容器中为一个试验组，在湖区布设 15 组，每一组所含材料体积为 1 m^3，实际湖水水质指标要远低于实验室模拟水（COD_{Cr}、叶绿素 a 除外），在实际水体修复中控制材料投加量与水体体积比为 1∶80～1∶100。湖水水质指标如表 3 所示，各组材料的布设位置如图 7 所示。

表 3 湖水水质指标

Tab. 3 Quality of Lake Water

水质指标	数值	V 类水指标
NO_3^--N/(mg·L^{-1})	2.75	-
TN/(mg·L^{-1})	3.01	2.0
TP/(mg·L^{-1})	0.11	0.4
COD_{Cr}/(mg·L^{-1})	17.1	40.0
pH 值	8.67	6～9
叶绿素 a/(μg·L^{-1})	288.64	-

3.2 试验结果分析

图 8 为 146 d 试验周期内上覆水氨氮、TP、TN 和叶绿素 a 随时间的变化。由图 8(a)可知，上覆水氨氮在前 30 d 迅速下降，湖水上覆水氨氮质量浓度

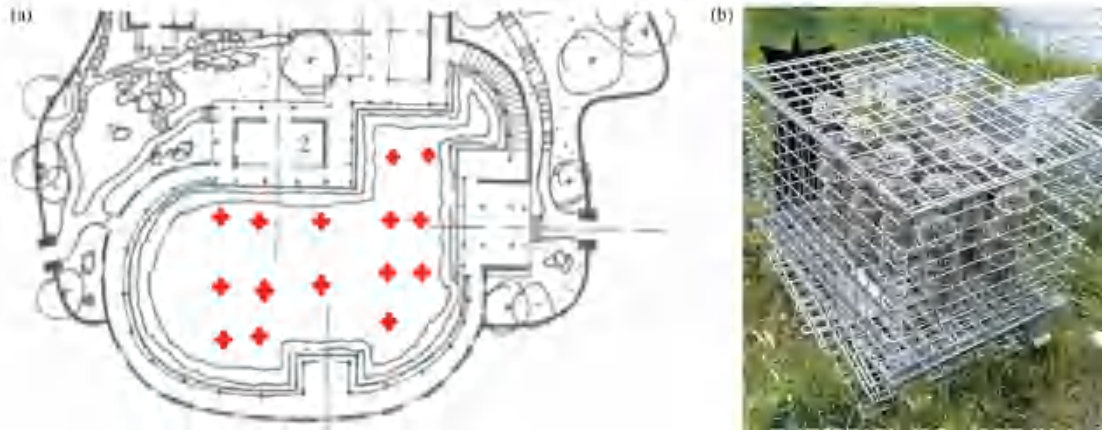

图 7 (a)现场试验景观湖体铁碳材料布设图和(b)填料布设形式

Fig. 7 (a) Layout of Iron-Carbon Microelectrolysis Materials in the Field Test and (b) Layout of the Filler

即由初始时的 2.75 mg/L 下降至 1.05 mg/L。此后氨氮浓度一直呈现下降趋势,在 7 月下旬和 9 月下旬氨氮有所升高,这两次采样前经历了较强降雨,因此,有新的氨氮输入,但经历两次较强降雨后,湖水中的氨氮依然呈现下降趋势,直至试验结束,湖水氨氮质量浓度为 0.14 mg/L,去除率达到了 94.9%。

由图 8(b)可知,湖水中 TN 在前 30 d 有一定的去除,去除率约为 40.0%,随后去除效果下降。图 9 为湖水中 NO_3^--N 的浓度变化,结合 TN 的去除效果和 NO_3^--N 的上升,说明湖水中的部分氨氮转化为 NO_3^--N。随着时间的推移,从 7 月下旬开始,NO_3^--N 的浓度开始减少,说明湖水中放置材料的附近形成了反硝化菌,而铁碳材料作为碳源的补充,在湖底材料附近形成了缺氧条件,促进了反硝化过程的进行。因此,铁碳材料的投加在明显加快了水中氨氮去除速率的同时,也提高了水中 TN 的去除效率。在试验结束时,TN 质量浓度为 0.56 mg/L,去除率为 81.4%。

由图 8(c)可知,TP 与氨氮的情况类似,并且湖水中 TP 的初始质量浓度较低,约为 0.11 mg/L,所

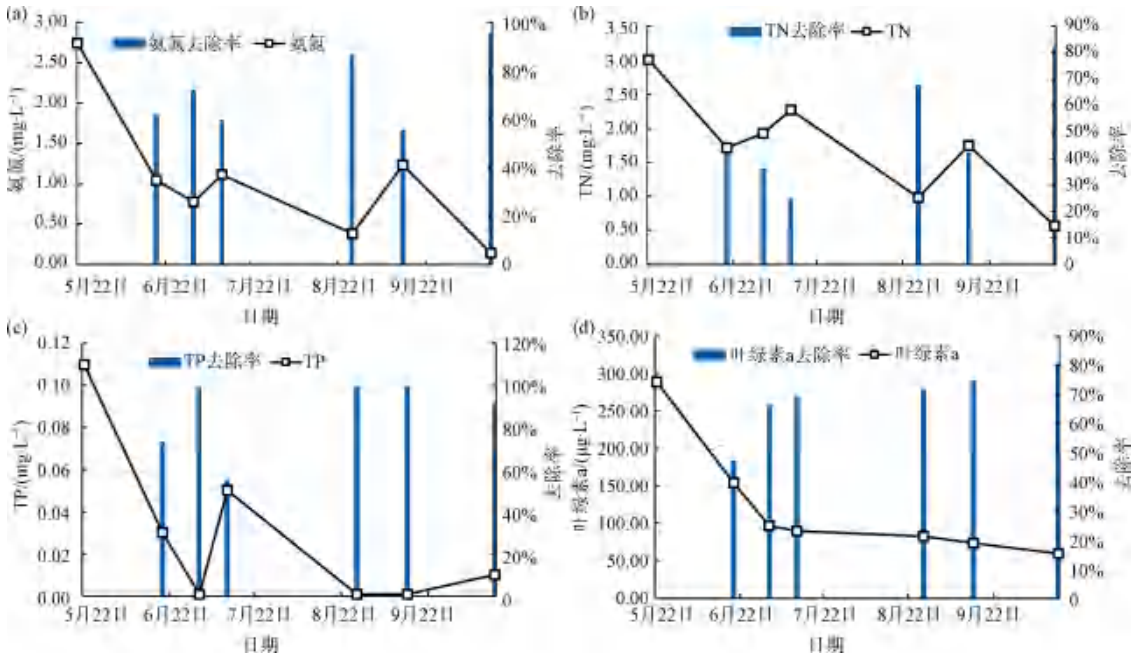

图 8 氨氮、TN、TP、叶绿素 a 的浓度及其去除率变化

Fig. 8 Changes of Concentration and Removal Rate of Ammonia Nitrogen, TN, TP, Chlorophyll a

以湖水中 TP 的去除效果较好，试验 30 d 后，TP 的去除率即可达到 90.0%以上。7 月 22 日由于补水的原因，TP 有所升高，补水结束后，湖水中 TP 质量浓度由 0.05 mg/L 继续降低，后续近 70 d 的试验里，稳定在 0.01 mg/L 以下，去除率在 91.0%以上。此时，水体氮、磷指标由达到并优于我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中的Ⅲ类水体标准(修复前劣于 V 类标准)。

由图 8(d)可知，湖水中叶绿素 a 去除效果显著，相比于其他水质指标，叶绿素 a 的初始浓度较高，已呈现轻度富营养化态势，试验开展前湖水颜色为翠绿色，并且透明度较低(约 60 cm)。投加铁碳材料 40 d 后，叶绿素 a 质量浓度由 288.64 μg/L 降至 97.00 μg/L，随后叶绿素 a 的降低趋势有所减缓。在修复 70 d 后，湖水中叶绿素 a 质量浓度为 59.60 μg/L，去除率达到 79.0%以上，并随着修复时间的延长浓度持续降低。其原因是随着水体中氮、磷元素的持续去除，导致藻类生长所必须的生长元素无法持续增殖。同时，铁碳材料在微电解过程中不断地释放电荷进入水体中，其氧化还原特性对藻类细胞表现出良好的抑制作用，导致藻类大量死亡，与水中的泥沙在铁碳微电解产生的 Fe^{3+} 胶体颗粒的絮凝作用下结合沉降至水底，由于水中的悬浮颗粒与单细胞藻类的减少，光线可以更好地穿透水体，水体的透明度大幅增加，此时湖水颜色变清，透明度约为 90 cm，湖水的水质感官状况有了明显改善(图 10)。

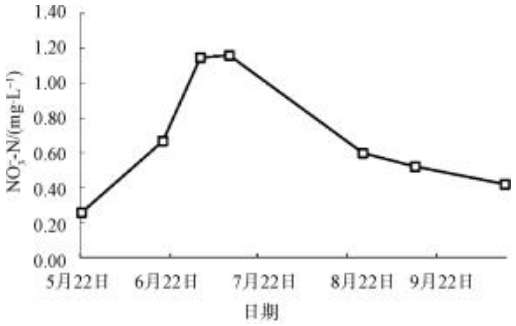

图 9 NO_3^--N 的浓度变化

Fig. 9 Changes of NO_3^--N Concentration

4 结论

(1)论文自主研制铁碳微电解材料并应用于富营养化水体修复。烧杯试验得出微电解反应最佳条件为：材料投加比 10∶100(材料体积∶水体积)，初始

(a) 5月22日（试验开始） (b) 10月15日（试验结束）

图 10 试验前后湖水透明度变化

Fig. 10 Changes of Lake Water Transparency before and after the Experiment

pH 值为 7.0～8.0，反应时间为 8.0 h。此时，NO_3^--N、TN、TP 及叶绿素 a 的去除率分别可达 97.2%、86.3%、99.1%和 68.8%。

(2)试验表明，本铁碳材料对水酸碱度要求降低，论文所开发的铁碳微电解材料在中性和偏碱性条件下均具有较高的电化学氧化还原活性，表现出良好的污染物去除效果。

(3)利用该微电解材料开展实际自然景观水体原位修复试验，经过铁碳微电解材料处理过后，微污染水体的富营养化的各项标志性指标有了明显的下降。由此可见，加入铁碳材料后，水体中的各种氧化还原反应强度与反应速度大幅度增加，加速了氮、磷等元素的转化过程。由于水体中含有氮、磷元素大幅度减少，原位持续修复 70 d，水体中氨氮、TN 和 TP 分别比修复前降低至 94.9%、81.4%和高于 91.0%，质量浓度降至 0.14、0.56 mg/L 和低于 0.01 mg/L，达到并优于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中的Ⅲ类水体标准。

(4)随着氮、磷的去除，藻类的生长得明显控制，同时微电解的电化学特性对藻类细胞表现出良好的杀灭作用，进而通过铁碳微电解产生的 Fe^{3+} 胶体颗粒的絮凝作用沉降至水底。经过 70 d 的修复，叶绿素 a 质量浓度由 288.64 μg/L 降至 59.60 μg/L，去除率达到 79.0%以上，并随着修复时间的延长浓度持续降低。

(5)铁碳微电解技术是快速低成本的水处理工艺，可利用回收铁屑等材料处理废水，实现以废治废的目的。随着该技术研究的深入，其不仅可用于城

市生活污水和工业废水的处理,对于城市微污染河湖水也具有较好的治理效果,通过进一步优化工艺参数和布设形式,使其在不同的环境条件下,对微污染水体达到更好的净化效果,扩大铁碳微电解技术的应用范围,为微污染水体净化领域提供新的技术方法。

(6)微电解材料对自然景观水体的水质净化效果较好,结合实际水体的情况,建议下一步开展微电解材料对水生生态系统影响和底泥污染物去除方面的研究。

参考文献

[1] 廖伟伶, 黄健盛, 丁健刚, 等. 我国黑臭水体污染与修复技术研究现状[J]. 长江科学院院报, 2017, 34(11): 153-158.
LIAO W L, HUANG J S, DING J G, et al. Pollution status and remediation technologies of malodorous black water body in China [J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2017, 34(11): 153-158.

[2] 宋庆辉, 杨志峰. 对我国城市河流综合管理的思考[J]. 水科学进展, 2002(3): 377-382.
SONG Q H, YANG Z F. Thinking of integrated management of urban rivers in China[J]. Advances in Water Science, 2002 (3): 377-382.

[3] 田伟君. 河流微污染水体的直接生物强化净化机理与试验研究[D]. 南京: 河海大学, 2005.
TIAN W J. Study on the mechanism and test of biological hardening purification directly for polluted streams[D]. Nanjing: Hohai University, 2005.

[4] 宋钊. 城市河流水污染治理及修复技术[J]. 工业用水与废水, 2013, 44(4): 6-8.
SONG Z. Treatment and remediation technologies for polluted urban river[J]. Industrial Water & Wastewater, 2013, 44(4): 6-8.

[5] 李珍明, 蒋国强. 上海市苏州河水系调水研究[J]. 中国水利, 2009(11): 36-38.
LI Z M, JIANG G Q. Study on water transportation of Suzhou river system in Shanghai[J]. China Water Resources, 2009 (11): 36-38.

[6] 杜晓舜, 陈长太, 何斌, 等. 上海市引清调水工作的优化与完善[J]. 水资源保护, 2010, 26(5): 57-61.
DU X S, CHEN C T, HE B, et al. Analysis of optimization and improvements of clean water diversion projects in Shanghai City [J]. Water Resources Protection, 2010, 26(5): 57-61.

[7] 沈银武, 刘永定, 吴国樵, 等. 富营养湖泊滇池水华蓝藻的机械清除[J]. 水生生物学报, 2004, 28(2): 131-136.
SHEN Y W, LIU Y D, WU G Q, et al. Mechanical removal of heavy cyanobacterial bloom in the hyper-eutrophic lake Dianchi [J]. Acta Hydrobiologica Sinica, 2004, 28(2): 131-136.

[8] 董军, 施永生. 除藻技术的现状分析及瞻望[J]. 水科学与工程技术, 2007(4): 34-36.
DONG J, SHI Y S. Prospects and analysis for present situation of removal algae[J]. Water Sciences and Engineering Technology, 2007(4): 34-36.

[9] 邢雅囡, 阮晓红, 赵振华. 城市河道底泥疏浚深度对氮磷释放的影响[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2006, 34(4): 378-382.
XING Y N, RUAN X H, ZHAO Z H. Effects of depth of sediment dredging in urban rivers on release of nitrogen and phosphorus[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2006, 34(4): 378-382.

[10] 陶君. 河道疏浚底泥处理与资源利用方案研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2010.
TAO J. Study on sediment dredging disposing and resource utilizing solution[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2010.

[11] 焦卫东, 刘瑜, 陈强, 等. 城市景观水体混凝除藻过程对氮元素协同去除特性初探[J]. 环境科学研究, 2012, 25(8): 897-903.
JIAO W D, LIU Y, CHEN Q, et al. Removal of algae and nitrogen from urban landscape waters by coagulation process[J]. Research of Environmental Sciences, 2012, 25(8): 897-903.

[12] 李弦, 林逢凯, 胥铮. 复合酶生物促进剂在污染河道修复中的应用研究[J]. 净水技术, 2009, 28(4): 38-41.
LI X, LIN F K, XU Z. Application of multiple enzymes bio-stimulant in rehabilitation of polluted rivers [J]. Water Purification Technology, 2009, 28(4): 38-41.

[13] 包先明, 陈开宁, 范成新, 等. 种植沉水植物和疏浚底泥对氮磷营养水平的影响[J]. 土壤通报, 2006(5): 932-935.
BAO X M, CHEN K N, FAN C X, et al. Effects of growth of submerged macrophytes on nutrient level of dredged sediments of a eutrophic lake[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2006(5): 932-935.

[14] BUCKLE R, ROY S. The recovery of copper and tin from waste in stripping solution: Part I. Thermodynamic analysis [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 62(1): 86-96.

[15] 罗晓, 张凤琴, 王婷. 微电解法预处理制药废水的研究进展[J]. 河北工业科技, 2008, 25(5): 326-330.
LUO X, ZHANG F Q, WANG T. Current situation and prospect of pre-treating pharmaceutics waste water with micro-electrolysis [J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2008, 25(5): 326-330.

[16] SHI Y, LIU H, ZHOU X, et al. Mechanism on impact of internal electrolys is pretreatment on biodegradability of yeast wastewater[J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(12): 2124-2130.

[17] 汤贵兰, 蓝伟光, 张烨, 等. 焦炭和废铁屑微电解预处理垃圾渗滤液的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006(11): 121-123.

TANG G L, LAN W G, ZHANG Y, et al. The research of micro-electrolysis process composed of discarded iron slag and coke pretreating landfill leachate [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2006(11): 121-123.

[18] 鲍立新, 李建政, 刘莹, 等. 铁碳内电解法预处理安普霉素生产废水[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007(6): 883-886.
BAO L X, LIN J Z, LIU Y, et al. Pretreatment and toxicity reduction of apramycin wastewater by iron internal electrolysis process[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2007(6): 883-886.

[19] CHENG H F, XU W P, LIU J L, et al. Pretreatment of wastewater from triazine manufacturing by coagulation electrolysis and internal micro-electrolysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1/2): 385-392. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.12.038.

[20] 辛秉清, 任洪强, 丁丽丽, 等. 铜氨制药废水除铜脱氨预处理[J]. 南京大学学报(自然科学版), 2007, 43(4): 397-403.
XIN B Q, REN H Q, DING L L, et al. Copper and ammonia-nitrogen removal of pharmaceutical copper ammonia wastewater by pretreatment [J]. Journal of Nanjing University (Natural Science), 2007, 43(4): 397-403.

[21] ZDILLA M J, VERMA A K, LEE S C. Reactivity of a sterically hindered Fe(Ⅱ) thiolate dimer with amines and hydrazines[J]. Inorganic Chemistry, 2008, 47(23): 11382-11390.

[22] ZHANG W, CHEN L, CHEN H, et al. The effect of Fe^0/Fe^{2+}/Fe^{3+} on nitrobenzene degradation in the anaerobic sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1/2): 57-64. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.08.061.

[23] YANG X Y. Interior microelectrolysis oxidation of polyester wastewater and its treatment technology[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1/2/3): 480-485. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.123.

[24] VIKESLAND P J, VALENTINE R L. Reaction pathways involved in the reduction of monochloramine by ferrous iron[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(1): 83-90.

[25] 吴锦利. 铁炭微电解预处理聚酯树脂废水的试验研究[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(1): 75-78, 99.
WU J L. Experiment research on pretreating the polyester resin wastewater by Fe-C micro-electrolysis [J]. Environmental Science and Management, 2011, 36(1): 75-78, 99.

[26] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
Environmental Protection Administration Editorial Board of *Monitoring and Analysis Methods for Water and Wastewater*. Monitoring and analysis method of water and wastewater[M]. 4th edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.

[27] 祁梦兰, 张晶, 刘华成. 铁屑电化学反应-絮凝沉淀-砂滤组合工艺处理经编染色废水[J]. 化工环保, 1994, 14(1): 20-23, 51.
QI M L, ZHANG J, LIU H C. Treatment of warp knitting dyeing wastewater by iron filings electrochemical reaction flocculation sedimentation sand filtration combined process [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 1994, 14(1): 20-23, 51.

[28] 肖羽堂, 王继徽. 二硝基氯苯废水预处理技术研究[J]. 化工环保, 1997, 17(5): 8-11, 30.
XIAO Y T, WANG J H. Study on a pretreatment process for dinitrodchlorobenzene wastewater[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 1997, 17(5): 8-11, 30.

[29] 韩洪军, 刘彦忠, 杜冰. 铁屑—炭粒法处理纺织印染废水[J]. 工业水处理, 1997(6): 17-19,44-45.
HAN H J, LIU Y Z, DU B. Researches on the dyeing wastewater treatment with iron chips and carbon particles[J]. Industrial Water Treatment, 1997(6): 17-19, 44-45.

[30] 汤心虎, 甘复兴, 乔淑玉. 铁屑腐蚀电池在工业废水治理中的应用[J]. 工业水处理, 1998, 18(6): 6-8, 47.
TANG X H, GAN F X, QIAO S Y. The application of iron chips corrosive-cell to the treatment of industrial wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 1998, 18(6): 6-8, 47.

[31] 王子, 马鲁铭. 催化铁还原技术在工业废水处理中的应用进展[J]. 中国给水排水, 2009, 25(6): 9-13, 18.
WANG Z, MA L M. Application of catalyzed lron reduction technology in industrial wastewater treatment[J]. China Water & Wastewater, 2009, 25(6): 9-13, 18.

[32] TYE J W, LEE J, WANG H W, et al. Dual electron uptake by simultaneous iron and ligand reduction in an N-heterocyclic carbene substituted [Fe] hydrogenase model compound [J]. Inorganic Chemistry, 2005, 44(16): 5550-5552.

[33] ZHU I, GETTING T. A review of nitrate reduction using inorganic materials [J]. Environmental Technology Reviews, 2012, 1(1): 46-58.

[34] SHIN K H, CHA D K. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron[J]. Chemosphere, 2008, 72(2): 257-262.

[35] ZHANG Z J. Sewerage engineering[M]. 4th edition. Beijing: China Architecture & Building Press, 2011: 276-281.

[36] 陈敏, 程刚, 李艳, 等. 微电解法处理磷化废水的试验研究[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(6): 100-102.
CHEN M, CHENG G, LI Y, et al. Study of micro-electrolysis process for the treatment of phosphoric wastewater [J]. Environmental Science and Management, 2006, 31(6): 100-102.

[37] 黄金, 刘广民. 铁碳芬顿-混凝沉淀法处理焦化废水试验研究[J]. 给水排水, 2011, 47(s1): 294-298.
HUANG J, LIU G M. Experimental study on treatment of coking wastewater by iron carbon Fenton coagulation sedimentation process[J]. Water & Wastewater Engineering, 2011, 47(s1): 294-298.