

人工湿地填料磷去除效果的影响因素分析

汤显强¹, 李金中², 刘学功², 黄岁樑¹

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071; 2. 天津市水利科学研究所, 天津 300061)

摘要: 为分析人工湿地填料磷去除效果的影响因素, 选取页岩、粗砾石、铁矿石、麦饭石等不同填料进行等温磷吸附实验和室内小试磷去除研究。结果表明, 填料类型和粒径影响填料磷吸附性能。上述填料磷吸附性能依次为页岩 > 铁矿石 > 麦饭石 > 粗砾石且页岩最大磷吸附量随粒径增加而减小。水力负荷 (HLA) 变化对不同填料磷去除效率影响效果不同, 当 HLA 从 $200 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$ 降至 $142.8 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$ 时, 粗砾石构建湿地总磷去除率增加大约 10%; 麦饭石因为吸附渐进饱和总磷去除率呈现出不断下降趋势; 铁矿石可能受微生物影响导致 Fe 等金属元素释放, 总磷去除率从大约 6% (HLA = $200 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$) 上升至 35% (HLA = $142.8 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$) 左右; 页岩受 HLA 变化影响较小, 总磷去除率基本稳定在 80% 以上。综合上述实验结果发现填料种类、粒径及水力负荷均影响湿地填料磷去除效果。

关键词: 湿地; 填料; 磷去除; 水力负荷

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)02-0748-05

Influencing Factors of Phosphorus Removal Performance of Constructed Wetlands Substrates

TANG Xian-qiang¹, LI Jin-zhong², LIU Xue-gong², HUANG Sui-liang¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. Tianjin Hydraulic Scientific Research Institute, Tianjin 300061, China)

Abstract: In order to analyze the factors that influenced phosphorus removal performance of constructed wetlands substrates, shale, coarse gravel, ironstone and hornblende were used to conduct the phosphorus isothermal adsorption experiment and indoor pilot-scale phosphorus removal research. Phosphorus isothermal adsorption experimental results indicated that substrate types and grain sizes could both influence phosphorus removal capacities. There was an order in rank for phosphorus adsorption capacities of the four substrates mentioned above: shale > ironstone > hornblende > coarse gravel and the maximum phosphorus adsorption capacity of shale increased as the grain size of the material decreased. TP removal efficiency of indoor-pilot scale constructed wetlands with different substrates varied with hydraulic loading rate (HLA). When HLA was declined from $200 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$ to $142.8 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$, TP removal rate of coarse gravel bed constructed wetland increased about 10%, while hornblende bed appeared depressive trend since the substrate achieved saturated adsorption gradually. Ironstone that was maybe affected by the action of microorganisms led to the increase of TP removal rates from about 6% (HLA = $200 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$) to approximately 35% ($142.8 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$), owing to the release of element Fe. Shale bed was hardly affected by the change of HLA, and the TP removal rate maintained above 80% during the experimental period. These results implied that substrate types, grain size and hydraulic loading rate were the factors that influenced phosphorus removal performance of constructed wetlands substrates.

Keywords: constructed wetland; substrate; phosphorus removal; hydraulic loading rate (HLA)

收稿日期: 2007-03-23

基金项目: 天津市科委重大基金项目“天津市外环河水质改善及水资源保护工程”; 国家自然科学基金 (50479034); 教育部留学归国服务人员启动基金; 南开大学“引进人才科研启动项目”; 现代水利科技创新项目 XDS2007-05

作者简介: 汤显强 (1981—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制。E-mail: ambition@mail.nankai.edu.cn

通讯联系人: 黄岁樑 E-mail: slhuang@nankai.edu.cn

近年来,人工湿地废水生态处理技术在国内外被广泛应用于处理城市生活污水^[1]、农业面源污染^[2]、富营养化水体^[3,4]等也具备较好的磷去除效果。关于人工湿地磷去除机理及其国内外应用现状的总结详见文献[5]。

人工湿地除磷主要靠湿地填料对磷的吸附沉降^[5-9]。分析人工湿地填料磷去除性能的影响因素对选择具有较高磷去除性能的填料和提高人工湿地除磷效率意义重大。人工湿地填料磷去除性能研究大多集中于除磷填料的选择,即通过等温磷吸附实验比较不同填料的兰格缪尔最大磷吸附量^[10-12]。此法选用填料的量较少且粒径与实际工程所用填料不尽相同,填料磷去除性能可能与实际处理工程不符。为科学合理选择人工湿地磷去除填料,本文通过填料等温磷吸附实验、室内小试填料磷去除实验综合比较不同湿地填料磷去除效果,开展湿地填料磷去除性能的影响因素分析。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料及填料部分物理性质的测定

考虑到填料来源及成本等因素,选用天津蓟县的页岩、粗砾石、铁矿石、麦饭石作为实验材料。测定填料干容重、孔隙率、水力渗透系数、颗粒粒径分布等部分物理性质见表 1。其中填料干容重和孔隙率采用标准土壤科学方法测定^[13],水力渗透系数依据达西渗透原理测定^[12],根据 0.25~20 mm 共 7 种孔径筛网的筛分结果确定填料的颗粒粒径分布。

1.2 等温吸附实验

准确称取 105 ℃ 下干燥 2 h 粒径为 0.5~1.0 mm 的页岩、粗砾石、铁矿石、麦饭石 1 g 于 100 mL 具塞离心管中,分别准确加入含磷浓度为 0.0、1.0、2.5、5.0、10.0、25.0、50.0、100.0、200.0 mg·L⁻¹ 的 KH₂PO₄ 溶液 20 mL。各离心管中加入 1 滴甲苯防止微生物活动。在水浴恒温振荡器上连续振荡 24 h (25 ℃, 175 r·min⁻¹),振荡完毕后在 5 000 r·min⁻¹ 下离心 15 min,取上清液用钼锑抗比色法测定磷含量,溶液中磷含量

减小量即填料的磷吸附量。以溶液平衡吸附浓度对填料平衡吸附量作图即填料等温磷吸附曲线。

为确定填料颗粒粒径对磷吸附效果的影响,选用粒径分别为 0.0~0.5 mm、0.5~1.0 mm、1.0~2.0 mm 的页岩测定不同粒径下页岩磷吸附量的变化,测定步骤同上。

1.3 小试实验装置简介及运行

1.3.1 小试实验装置简介

采用室内无植物复合垂直潜流填料柱测定比较填料磷去除效果,实验装置共 4 套,分别装填页岩、麦饭石、粗砾石和铁矿石。每套装置(图 1)由污水配给箱、下行柱和上行柱(按污水流向)等构成,下行柱和上行柱的内径、柱高相同,具体是 15 cm 和 120 cm,材质为有机玻璃。进水管位于下行柱 100 cm 处,出水管位于上行柱 90 cm 处,比进水管低 10 cm 以保证污水自重力流。下行柱与上行柱填料分别装填至与进水管口和出水管口等高的位置。

1.3.2 室内小试运行

系统自 2006 年 3 月中旬于室内正常运行,温度控制为 20~25 ℃。设计水力负荷(HLA)为 200 mm·d⁻¹

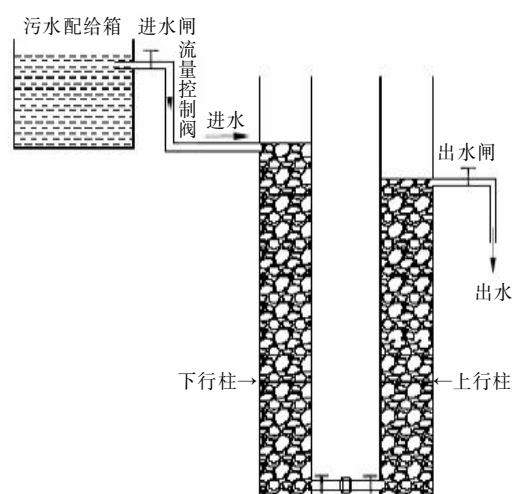


图 1 人工湿地小试实验装置简图

Figure 1 Schematic diagram of pilot-scale constructed wetland experimental apparatus

表 1 填料部分物理性质

Table 1 Some physical properties of the substrate in the constructed wetlands

填料	孔隙率/%	干容重/g·cm ⁻³	d ₁₀ /mm	d ₆₀ /mm	d ₆₀ /d ₁₀	K/cm·s ⁻¹
粗砾石	48.4	1.48	9.8	8.1	1.847	48
麦饭石	35.8	1.38	0.9	22	2.4	6
铁矿石	41	1.65	2.3	14.6	6.347	35
页岩	46	1.40	1.6	11.5	11.5	8

(各装置日进污水约 7 L), 为研究 HLA 变化对湿地填料除磷效率的影响, 一个月后, HLA 降至 $142.8 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$ (各装置日进污水约 5 L)。取卫津河水作为小试污水水源(贮于室内污水箱, 容积为 3 m^3), 主要水质参数 COD: $115 \sim 140 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TN: $7.8 \sim 9.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TP: $1.4 \sim 1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH: $8.32 \sim 8.64$ 。每隔 2 d 在进水管口, 出水口采集水样, 测定水样中磷浓度变化。

2 实验结果与讨论

2.1 湿地填料的物理性质

从表 1 看出, 页岩和粗砾石的孔隙率较高, 铁矿石与粗砾石的干容重较大。水力渗透系数 K 可用来比较不同填料对湿地水流的滞留能力, K 值越低, 填料与污水的接触效果越好^[12]。粗砾石的水力渗透系数 K 最大, 其次是铁矿石, 麦饭石与页岩较低, 分别为 6 和 $8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。 d_{60}/d_{10} 为填料颗粒的均匀性参数, 其值越低, 颗粒均匀度越高, 比表面积越大。粗砾石与麦饭石颗粒具有较高的均匀度, 铁矿石与页岩均匀性较差。

2.2 填料类型、粒径对磷吸附性能的影响

图 2 为页岩、粗砾石、铁矿石、麦饭石的等温磷吸附曲线。填料类型影响填料磷吸附效果, 不同填料磷吸附效果为页岩 > 铁矿石 > 麦饭石 > 粗砾石。图 3 表明填料粒径影响填料最大磷吸附量, 当页岩颗粒粒径从 $0.0 \sim 0.5 \text{ mm}$ 、 $0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$ 增加至 $1.0 \sim 2.0 \text{ mm}$ 时, 其

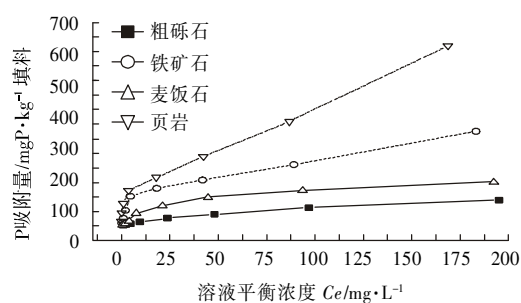


图 2 填料对磷的等温吸附曲线 ($0.5 \text{ mm} \leq d \leq 1 \text{ mm}$)

Figure 2 Curves of isotherm adsorption of phosphorus by the substrate ($0.5 \text{ mm} \leq d \leq 1 \text{ mm}$)

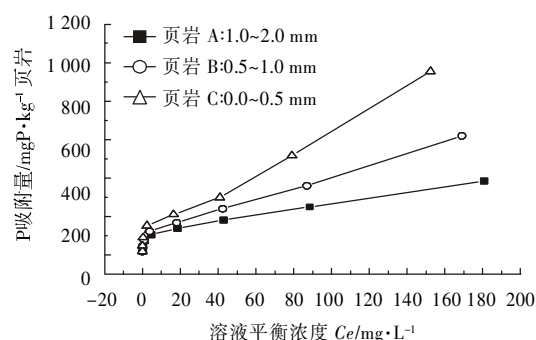


图 3 不同粒径页岩等温磷吸附曲线

Figure 3 Curves of isotherm adsorption of phosphorus by shale with different grain sizes

最大磷吸附量分别从 $953.8 \text{ mgP} \cdot \text{kg}^{-1}$ 页岩、 $619.7 \text{ mgP} \cdot \text{kg}^{-1}$ 页岩下降至 $383.8 \text{ mgP} \cdot \text{kg}^{-1}$ 页岩, 随着填料粒径的增大, 页岩最大磷吸附量逐渐变小。国外学者 Seo 等研究不同牡蛎壳填料的磷吸附性能时, 也发现填料粒径增加会导致填料最大磷吸附量减小^[14]。填料粒径增加使颗粒比表面积减小, 引起单位质量填料表面磷吸附点位减少可能是填料最大磷吸附量降低的重要原因^[13, 14]。

为分析填料类型对磷吸附性能的影响, 分别采用 Linear (线性)、Freundlich (弗兰德里希) 和 langmuir (兰格缪尔) 吸附模型模拟拟合图 2 4 种填料磷吸附过程。Linear, Freundlich, langmuir 方程如下:

$$N = pC + q, N = KC^n, N = \frac{bC}{k + C}$$

式中: N 为填料单位质量吸附量, $\text{mgP} \cdot \text{kg}^{-1}$ 填料; C 为溶液中磷平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; p, q 分别为 Linear 方程的斜率与截距, $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{mgP} \cdot \text{kg}^{-1}$; b 填料的饱和吸附量, $\text{mgP} \cdot \text{kg}^{-1}$ 填料; K, n, k 为常数。

从表 2 中拟合参数 R^2 看, Linear 拟合结果相对较差, 不适合模拟上述 4 种填料等温磷吸附曲线。页岩、铁矿石与麦饭石 3 种填料的 langmuir 拟合结果优于 Freundlich 拟合结果。国外的 Drizo, Sakadevan 等报道过类似现象, 与 Freundlich 拟合结果相比, 页岩、铁

表 2 填料等温吸附曲线拟合参数表

Table 2 The simulation parameters of isotherm adsorption curves by the substrates

填料名称	Linear			Freundlich			Langmuir		
	p	q	R^2	K	n	R^2	k	b	R^2
页岩	74.87	3.288	0.973 9	69.16	2.626	0.970 0	0.541	190.3	0.975 9
粗砾石	12.08	0.432 4	0.942 8	5.287	1.888	0.992 4	3.602	28.23	0.853 8
铁矿石	63.28	1.520	0.891 9	29.72	2.101	0.935 3	5.568	196.3	0.994 8
麦饭石	31.94	0.739 80	0.798 5	7.748	1.579	0.949 3	14.97	102.6	0.982 3

矿渣、角闪石的磷吸附过程更适合用 langmuir 吸附等温线描述^[8,11],其给出的解释是可能矿物材料(页岩、铁矿渣、角闪石)颗粒表面均匀度较高,比较符合 langmuir 单分子层吸附假设。4 种材料中粗砾石磷吸附过程最符合 Freundlich 吸附模型,拟合相关度达到 0.992 4,这说明粗砾石的磷吸附量随着吸附平衡浓度的增加呈指数下降趋势,磷吸附过程不适合 langmuir 吸附模型。

2.3 水力负荷变化对室内小试填料磷去除性能的影响

图 4 为水力负荷为(HLA)200 mm·d⁻¹ 和 142.8 mm·d⁻¹ 时页岩、粗砾石、麦饭石和铁矿石 TP 去除率变化曲线(竖线为 HLA 变化分界线)。

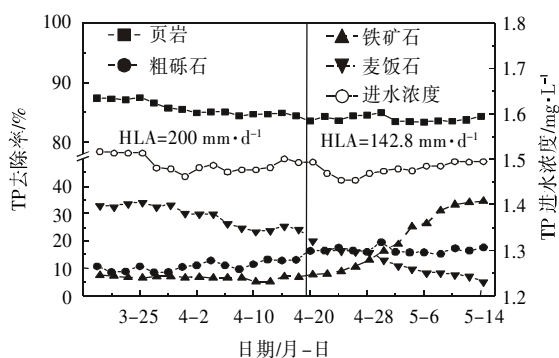


图 4 室内小试人工湿地填料 TP 去除率

Figure 4 TP removal rates of indoor pilot-scale constructed wetland

水力负荷(HLA)变化影响填料 TP 去除效率。当 HLA 从 200 mm·d⁻¹ 降至 142.8 mm·d⁻¹ 时,粗砾石、铁矿石 TP 去除率呈现上升趋势。水力负荷下降导致水力停留时间增加,污染物与填料接触时间延长,粗砾石、铁矿石 TP 去除率相应出现上升趋势,其中粗砾石 TP 去除率上升较稳定,增加大约 10%;铁矿石填料 TP 去除率上升较快,从大约 6%(HLA=200 mm·d⁻¹) 上升至 35%左右(HLA=142.8 mm·d⁻¹)。受水力负荷降低的影响, Fe 与磷的结合效果不断改善可能是铁矿石 TP 去除率大幅上升的另外一个可能原因。根据测定进出水 pH 值发现(图 5),铁矿石填料出水 pH 平均值从 8.26(HLA=200 mm·d⁻¹)降低至 8.02(HLA=142.8 mm·d⁻¹),说明随着 HLA 降低,填料与污水、微生物等接触时间增长,铁矿石可能受微生物及其他因素作用,其与磷的结合效果不断改善^[11], TP 去除性能不断提高。但碱性环境下,乙酸提取实验表明,与铁磷、铝磷相比,钙磷是磷的主要结合形态^[13],与铁相

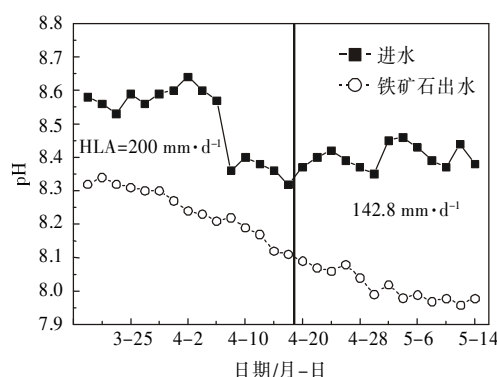


图 5 pH 随时间变化曲线(铁矿石)

Figure 5 Relationships between pH variation and time (ironstone used as substrate)

比,钙在铁矿石中的含量一般较低,因此铁矿石填料 TP 去除率不断上升是否还受其他因素影响尚需进一步研究。

水力负荷(HLA)从 200 mm·d⁻¹ 降至 142.8 mm·d⁻¹ 后,页岩 TP 去除率保持相对稳定,麦饭石不断下降。页岩填料磷吸附量较大(图 4),当进水磷浓度较低且稳定时,填料磷吸附稳定且不易饱和,因此页岩填料 TP 去除率保持相对较稳定,并处于 80%以上。麦饭石 TP 去除率随着 HLA 的降低而降低的原因可能是填料吸附已达到饱和。处理初期,麦饭石填料由于颗粒粒径较小且分布均匀($d_{10}, d_{60}/d_{10}$ 值较小),填料具有较好的表面磷吸附效果,磷去除性能较好。但根据表 2 麦饭石等温磷吸附曲线的拟合情况看,麦饭石最大磷吸附量较小且符合 Langmuir 吸附模式。Langmuir 吸附为表面单分子层吸附,具有饱和吸附量,因此当麦饭石填料吸附达到饱和后,表面不再提供新的磷吸附点位。此时降低水力负荷并不能提高填料的 TP 去除效率。

3 结论

本文选择页岩、粗砾石、麦饭石与铁矿石作为实验材料。通过填料等温磷吸附实验、室内小试填料磷去除实验分析人工湿地填料磷去除性能的影响因素。填料等温磷吸附实验结果表明湿地填料类型和填料粒径均影响填料磷去除效果。水力负荷是影响湿地填料磷去除效果的另一因素。当 HLA 从 200 mm·d⁻¹ 降至 142.8 mm·d⁻¹ 时,粗砾石、铁矿石构建湿地 TP 去除率呈现不同程度上升,页岩 TP 去除率保持相对稳定,麦饭石接近饱和和吸附后 TP 去除率随 HLA 减小不但没有增加,反而不断下降。

本文仅限于填料磷去除性能比较和影响因素分析,没有考虑微生物、湿地植物、污水类型等对湿地填料磷去除性能的影响,基于本文实验结果,将选择页岩为湿地磷去除填料进一步研究湿地植物、微生物等因素对人工湿地磷去除性能的影响。

参考文献:

- [1] Drizo A, Comeau Y, Forget C, et al. Phosphorus saturation potential: A parameter for estimating the longevity of constructed wetland systems[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 4642–4648.
- [2] Rivera R, Warren A, Curds C R, et al. The application of the root zone method for the treatment and reuse of high strength abattoir waste in Mexico[J]. *Wat Sic Tech*, 1997, 35: 271–278.
- [3] Worrall P, Peberdy K J, Millet M C. Constructed wetlands and nature conservation[J]. *Wat Sic Tech*, 1997, 35: 205–213.
- [4] 朱 彬.利用水生植物净化富营养化水体的研究进展[J]. *上海环境科学*, 2002, 21(9): 564–567.
- [5] 汤显强,黄岁樑.人工湿地去污机理及国内外应用现状[J]. *水处理技术*, 2007, 33(2): 9–13.
- [6] Greenway M, Woolley A. Constructed wetlands in Queensland: performance efficiency and nutrient bioaccumulation[J]. *Ecol Eng*, 1999, 12: 39–55.
- [7] Tanner C C, Sukias J P S, Upsdell M P. Relationships between loading rates and pollutant removal during maturation of gravel-bed constructed wetlands[J]. *Environ Qual*, 1998, 27: 448–458.
- [8] Diaz O A, Reddy K R, Moore P A. Solubility of inorganic P in stream water as influenced by pH and Ca concentration[J]. *Water Res*, 1994, 28: 1755–1763.
- [9] Pant H K, Reddy K R, Lemon E. Phosphorus retention capacity of root bed media of sub-surface flow constructed wetlands [J]. *Ecological Engineering*, 2001, 17: 345–355.
- [10] 谭洪新,周 琪.湿地填料的磷吸附特性及潜流人工湿地除磷效果研究[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(2): 353–356.
- [11] Sakadevan K, Bavor H J. Phosphate adsorption characteristics of soils, slag and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems [J]. *Water Res*, 1998, 32, 2: 393–399.
- [12] Drizo A, et al. Physical-chemical screening of phosphate removing substrates for using in constructed wetland systems [J]. *Water Res*, 1999, 33, 17: 3596–3602.
- [13] Prochaska C A, Zouboulis A I. Removal of phosphates by pilot vertical-flow constructed wetlands using a mixture of sand and dolomite as substrate [J]. *Ecological Engineering*, 2006, 26: 293–303.
- [14] Seo D C, Cho J S, Lee H J, et al. Phosphorus retention capacity of filter media for estimating the longevity of constructed wetland[J]. *Water Res*, 2005, 39: 2445–2457.