

镁橄榄石与钢渣除磷特性的比较研究

管策^{1,2}, 王亚伟¹, 魏源送^{1*}, 郑祥^{2*}, 刘吉宝¹

(1.中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2.中国人民大学环境学院, 北京 100872)

摘要: 基质是影响人工湿地水质净化效果的关键因素之一, 选取镁橄榄石和钢渣作为研究对象, 考察和比较它们的磷吸附特性。静态吸附试验结果表明, Langmuir 吸附等温方程能够很好地描述镁橄榄石和钢渣对磷酸盐的吸附过程, 其磷素理论饱和吸附量分别为 $161.29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $666.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。镁橄榄石和钢渣的吸附动力学均符合准二级吸附模型 (R^2 分别为 0.982 1 和 0.983 4), 且磷解吸程度小。动态吸附试验结果表明, 当柱高为 600 mm, 水力负荷为 $0.8 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 时, 镁橄榄石吸附柱和钢渣吸附柱对磷酸盐均有较好的去除效果, 平均去除率分别为 77.4% 和 87.8%, 适合作为人工湿地除磷基质推广使用。

关键词: 镁橄榄石; 人工湿地; 基质; 除磷

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2013)07-1437-08 doi:10.11654/jaes.2013.07.022

Comparison of Phosphorous Adsorption by Forsterite and Furnace Slag

GUAN Ce^{1,2}, WANG Ya-wei¹, WEI Yuan-song^{1*}, ZHENG Xiang^{2*}, LIU Ji-bao¹

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. China School of Environment and Natural Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

Abstract: Media is one of the key factors for treatment performance of the constructed wetland. Forsterite and furnace slag were used to compare the characteristics of phosphorous adsorption. Results of batch test showed that the phosphorus adsorption process of both forsterite and furnace slag fitted with the Langmuir isothermal adsorption equation very well, and their saturation adsorption capacities were $161.29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $666.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. The pseudo second-order rate equation could fit the experimental data of forsterite and furnace slag well (R^2 were 0.982 1 and 0.983 4, respectively), and the phosphorus desorption from both forsterite and furnace slag was low. At the column height of 600 mm and hydraulic loading rate (HLR) of $0.8 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, results of dynamic adsorption test showed that both the forsterite packed column and furnace slag packed column had significant performance of phosphorous removal, i.e., 77.4% and 87.8% of the average removal rates, respectively. All these results clearly showed that both forsterite and furnace slag were suitable as media of the constructed wetland for phosphorous removal.

Keywords: forsterite; constructed wetland; media; phosphorous removal

人工湿地对磷的去除主要依靠基质的物理化学作用、植物的吸收作用和微生物正常的同化及聚磷菌的过量摄磷作用这三方面作用来完成。其中, 基质的沉淀和吸附作用是去除磷素最主要的途径, 贡献率高达 70%~87%^[1-6]。

湿地基质一直被公认为是进入湿地系统的磷的

最终归宿^[7], 除磷效果与基质类型密切相关。富含 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 的基质可通过吸附和沉淀反应达到较好的除磷效果^[8], 镁系吸附剂对水中的磷酸盐也有较好的去除能力^[9-10]。因此, 选择合适的人工湿地基质是提高人工湿地水质净化能力的关键举措之一。大量研究表明, 钢渣能够高效去除污水中的磷酸盐, 已在人工湿地得到了一定应用。但钢渣种类较多、成分不一, 且性质较不稳定, 湿地出水 pH 值较高, 在实际应用中存在一定问题。因此, 开发利用新型高效除磷基质并进一步研究其净化潜能已成为基质除磷的一个重要研究方向。镁橄榄石作为高效耐火材料, 成本低廉、性质稳定, 作为富镁材料具有良好的除磷潜力。

收稿日期: 2012-12-30

基金项目: 国家科技重大专项“水体污染控制与治理”(2009ZX07209-005)

作者简介: 管策 (1987—), 女, 陕西宝鸡人, 硕士研究生, 主要从事人工湿地水质净化的研究。E-mail: gcsese@yahoo.cn

* 通信作者: 魏源送 E-mail: yswei@rcees.ac.cn
郑祥 E-mail: zhengxiang7825@163.com

本研究针对人工湿地除磷的需求,选取镁橄榄石为研究对象,并与钢渣进行对比,通过静态和动态吸附试验,考察镁橄榄石和钢渣对磷素的吸附处理效果,以期为选择合适的人工湿地基质提供依据。

1 材料和方法

1.1 试验材料

镁橄榄石取自湖北宜昌石金科技发展有限公司,是橄榄石族矿物中的一种,斜方晶系,属正硅酸盐 Mg_2SiO_4 分子结构材料,富含 MgO ,并经 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧而成。钢渣取自河北唐山钢铁公司炼钢厂高炉转炉出渣,属高炉尾渣,矿物组成主要为硅酸三钙、硅酸二钙、铁酸二钙等,主要化学成分有 CaO 、 SiO_2 、 FeO 、 Al_2O_3 等^[1]。基质粒径均为 $2\sim 3\text{ mm}$,基质的主要元素含量见表 1。上述材料使用前均用去离子水清洗并浸泡 12 h ,然后在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 24 h 后备用。

1.2 试验方法

1.2.1 静态吸附试验

等温吸附试验:分别称取供试基质 10.0 g (设置 2 个平行),置于容积 250 mL 的锥形瓶中,按照基质与溶液固液比 $1:20$ 分别加入由 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液配制的不同磷浓度(以 P 计,下同)的 KH_2PO_4 标准溶液 200 mL ,含磷浓度分别为 1.0 、 2.0 、 5.0 、 10 、 20 、 50 、 100 、 200 、 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将锥形瓶置于恒温摇床,在 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $(25\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 条件下连续振荡 24 h ,水样过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜后测定磷浓度,并根据磷浓度的变化,计算基质的磷吸附量,绘制磷吸附等温线。

吸附动力学试验:分别称取 5 g 供试基质(设 2 个平行),置于容积 250 mL 的锥形瓶中,加入由 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液配制的 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 标准溶液 200 mL 。将锥形瓶置于恒温摇床,在 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $(25\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 条件下连续振荡 30 min 和 1.0 、 2.0 、 4.0 、 6.0 、 8.0 、 10.0 、 12.0 、 24.0 、 36.0 、 48.0 h ,吸附后的水样用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后进行分析。

饱和基质解吸释磷试验:分别称取上述试验中饱和和吸附磷的基质 1 g (设置 2 个平行),置于容积为 250 mL 的锥形瓶中,加入 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液 50 mL ,置

于恒温摇床,在 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $(25\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 条件下连续振荡,在 30 min 和 1.0 、 2.0 、 4.0 、 6.0 、 8.0 、 10.0 、 12.0 h 时分别取适量上清液,用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后进行分析。

1.2.2 动态吸附试验

采用 2 个平行的有机玻璃柱作为吸附柱(直径 75 mm 、高 600 mm ,分别填充镁橄榄石和钢渣,高径比为 $8:1$)。试验用水(主要水质参数见表 2)按照中国科学院生态环境研究中心污水处理站出水进行配制,采用下向流方式进水,调节出水管高度保证基质层全部充满水。通过调节蠕动泵($BT100-1J$,保定兰格恒流泵有限公司)的转速控制进水流量。

表 2 试验用水主要水质参数

Table 2 The major water quality parameters for water used in the experiment

参数	pH	$T/^{\circ}\text{C}$	$EC/(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	$PO_4^{3-}\text{-P}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
范围	7.09~8.49	23.5~28.5	579.7~1127	0.57~2.1
均值 $\pm$ 标准偏差	7.35 $\pm$ 0.25	25.4 $\pm$ 2.52	709.4 $\pm$ 139.4	1.51 $\pm$ 0.72

试验过程中称取干燥恒重的镁橄榄石和钢渣装入吸附柱,水力负荷(Hydraulic loading, HL)设计为 $0.8\text{ m}^3\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$,启动蠕动泵后开始计时,一定时间后开始取样分析。各吸附柱的基质孔隙率和水力停留时间如表 3 所示。

表 3 动态试验运行参数

Table 3 The operating parameters of the dynamic test

基质	孔隙率/%	空床接触时间/h	空床体积/ L	水力负荷/ $\text{m}^3\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$	进水量/ $\text{L}\cdot\text{d}^{-1}$
钢渣	44	18	2.65	0.8	3.53
镁橄榄石	52	18	2.65	0.8	3.53

1.2.3 分析指标测定

pH 和温度测定采用 pH 计($FE20$,梅特勒-托利多公司,美国); EC 测定采用($HI4321$,哈纳沃德仪器有限公司,意大利); $PO_4^{3-}\text{-P}$ 测定采用全自动化学分析仪($Smartchem200$,Alliance 公司,法国);采用扫描电镜-X 射线能谱分析仪($Feiquanta 200$,Hitachi,日本)对基质表面微观结构和成分进行分析;采用 BET 吸附

表 1 供试基质的主要元素含量(WT%)

Table1 The chemical compositions of substrates used in experiment(WT%)

材料名称	C	O	Mg	Ca	Fe	Si	K	P	S	Al
钢渣	16.49	34.23	0.81	4.43	5.17	23.19	1.84	0.21	—	13.38
镁橄榄石	7.93	36.73	26.02	1.73	5.44	18.68	0.3	0.12	1.76	1.18

法(ASAP 2000V 3.01A, Micromeritics, Norcross, 美国)测定钢渣和镁橄榄石的比表面积、孔容和孔径。

1.2.4 吸附方程

Langmuir 和 Freundlich 是最常用的描述吸附平衡的两个方程。

$$\text{Langmuir 方程: } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (1)$$

式中: C_e 为平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; b 为 Langmuir 常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; q_m 为吸附剂的饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Langmuir 吸附等温方程假设吸附发生在吸附剂表面特定的均一性点位上, 主要用于描述单分子层吸附^[12]。

$$\text{Freundlich 方程: } q_e = KC_e^{1/n} \quad (2)$$

式中: C_e 为平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; n 为浓度指数; K 为 Freundlich 常数。Freundlich 吸附等温方程是一个经验公式, $1/n$ 越小, 吸附性能越好。一般认为 $1/n=0.1\sim0.5$ 时, 容易吸附; $1/n>2$ 时, 则难以吸附^[13]。

吸附动力学主要用来描述吸附剂吸附溶质的速率快慢, 通过动力学模型对数据进行拟合, 可对吸附机理进行探讨。常用的吸附动力学模型包括准一级吸附模型、准二级吸附模型、颗粒内扩散模型和 Elovich 动力学模型。

准一级吸附模型。采用 Lagergren 方程计算吸附速率:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

式中: q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡态时刻的吸附量, $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; k_1 为准一级吸附速率常数, h^{-1} 。

准二级吸附模型。该模型基于吸附速率受化学吸附控制的假设, 这种化学吸附涉及到吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移, 其表达式为:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

对上式从 $t=0$ 到 $t>0$ ($q=0$ 到 $q>0$) 进行积分, 写成直线形式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

令 $h=k_2 q_e^2$, h 为初始吸附速率常数, $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{h})^{-1}$ 。

颗粒内扩散模型。常用来分析反应中的控制步骤, 求出吸附剂的颗粒内扩散速率常数, 其表达式为:

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (6)$$

式中: k_p 为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{h}^{1/2})^{-1}$; C 是

涉及到厚度、边界层的常数。

Elovich 动力学模型。由 Elovich 在 20 世纪 30 年代提出, 认为吸附速率随吸附剂表面吸附量的增加而呈指数下降, 其简化的数学表达式为:

$$q_t = \frac{1}{\beta_E} \ln(\alpha_E \beta_E) + \frac{1}{\beta_E} \ln(t) \quad (7)$$

式中: α_E 为初始吸附速率常数, $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{h})^{-1}$; β_E 为脱附速率常数, $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2 结果和讨论

2.1 静态吸附试验结果

2.1.1 等温吸附

25℃下镁橄榄石和钢渣对磷酸盐的吸附等温线方程如图 1 和表 4 所示, 结合数据分析可知, 两种基质对磷的吸附量在总体上均表现出随着溶液中磷浓度的增加而增加的规律, 且相同浓度处理的两种不同基质对磷吸附量的差异均达到显著水平 ($P \leq 0.05$)。Langmuir 吸附等温方程较为符合镁橄榄石和钢渣对水中磷酸盐的吸附 (R^2 分别为 0.971 6、0.996 9)。理论饱和吸附量可以初步反映基质对磷素的净化能力, 是选择人工湿地基质的重要参数。根据 Langmuir 方程

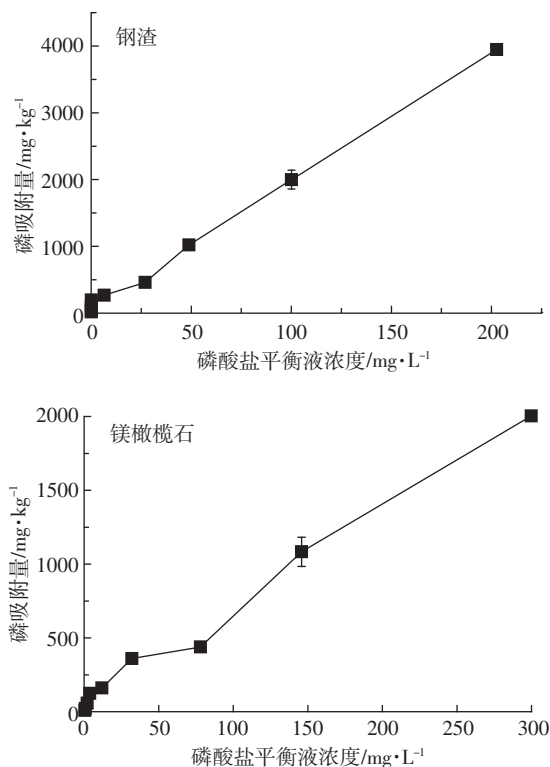


图 1 镁橄榄石和钢渣对水溶液中磷的吸附等温线

Figure 1 The adsorption isotherm of phosphorus in solution by forsterite and furnace slag

表 4 镁橄榄石和钢渣对磷的吸附等温方程及其相关参数

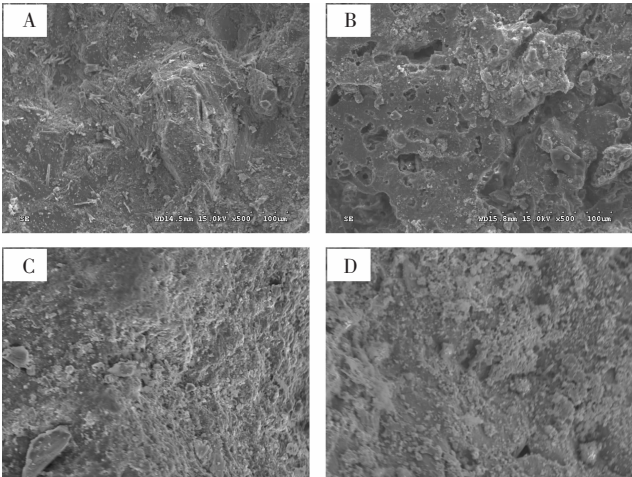
Table 4 The Freundlich and Langmuir isotherms for phosphorous on substrates

材料	Freundlich			Langmuir		
	1/n	K	R ²	q _m /mg·kg ⁻¹	b/L·mg ⁻¹	R ²
镁橄榄石	0.758 5	24.759	0.962 1	169.49	1.875	0.971 6
钢渣	0.486 5	171.16	0.843 3	666.67	11.834	0.996 8

式可知,二者磷酸盐理论饱和吸附量分别为 169.49 mg·kg⁻¹ 和 666.67 mg·kg⁻¹。同时,由 Freundlich 吸附等温方程可知,钢渣的 Freundlich 常数 1/n<0.5,表明水中磷酸盐极易被钢渣吸附;镁橄榄石的 Freundlich 常数 0.5<1/n<1,表明镁橄榄石也易于吸附水中磷酸盐,但次于钢渣。

钢渣和镁橄榄石的吸附能力与其表面结构、元素含量等密切相关,为进一步探讨二者对磷素吸附去除效果的影响,分别对二者的比表面积、孔容、孔径、元素含量等理化性质和吸附前后的表面微观结构进行了观测(表 5、图 2 和图 3)。结合表 5 和图 3 可知,吸附前镁橄榄石以 O、Mg、Si 等元素为主,吸附后以 O、Si 元素为主,Mg 元素含量大幅下降,P 元素含量小幅增加,Mg 元素的大幅下降则在一定程度上说明其作为除磷的主要元素而存在;钢渣富含 Fe、Al 和 Si 等元素,对比钢渣吸附前后的元素变化,Si、Al 元素所占百分比显著降低,Ca、Fe 元素百分比含量显著升高,同时 P 元素含量大幅增加,可知钢渣表面形成了由

Ca 等形成的氢氧化物和 Fe-磷酸盐沉淀物,进一步证实磷被吸附在钢渣表面的多孔基体上。同时,分析基质的中孔孔容变化发现镁橄榄石的中孔孔容变化较为显著,可知其吸附除磷主要发生在中孔;而钢渣基质的微孔孔容变化较为显著,可知吸附除磷主要发生在微孔。结合图 2 可知,吸附前镁橄榄石表面呈晶状



(A) 镁橄榄石-吸附前 (B) 钢渣-吸附前
(C) 镁橄榄石-吸附后 (D) 钢渣-吸附后
(A) Forsterite-before (B) Furnace slag-before
(C) Forsterite-after (D) Furnace slag-afer

图 2 镁橄榄石和钢渣吸附前后的 SEM 照片

Figure 2 The SEM photograph of forsterite and furnace slag before and after adsorption

表 5 镁橄榄石和钢渣(吸附前、后)的理化性质

Table 5 The physical and chemical properties of forsterite and furnace slag(before and after adsorption)

性质参数	镁橄榄石(吸附前)	镁橄榄石(吸附后)	变化/%	钢渣(吸附前)	钢渣(吸附后)	变化/%
BET 比表面积/m ² ·g ⁻¹	32.90	4.13	87.45	105.64	58.87	44.27
微孔比表面积/m ² ·g ⁻¹	11.95	3.76	68.54	30.76	33.45	-8.75
中孔比表面积/m ² ·g ⁻¹	20.95	0.37	98.23	74.88	25.42	66.05
总孔容/cm ³ ·g ⁻¹	0.070	0.004 7	93.29	0.73	0.58	20.55
微孔孔容/cm ³ ·g ⁻¹	0.014	0.001 5	89.29	0.34	0.25	26.47
中孔孔容/cm ³ ·g ⁻¹	0.056	0.003 2	94.29	0.39	0.33	15.38
平均孔径/nm	8.72	4.56	47.71	246.79	202.09	18.11
元素分析						
C/%	7.93	6.93	12.61	16.49	9.11	44.75
O/%	36.73	38.03	-3.54	34.23	30.49	10.93
Ca/%	1.73	2.32	-34.10	4.43	34.82	-686.01
Mg/%	26.02	6.58	74.71	0.81	2.11	-160.49
Si/%	18.68	34.55	-84.96	23.19	4.29	81.50
Fe/%	5.44	9.03	-65.99	5.17	9.74	-88.39
Al/%	1.18	—	—	13.38	1.24	90.73
P/%	0.12	1.99	-1 558.33	0.21	7.51	-3 476.19

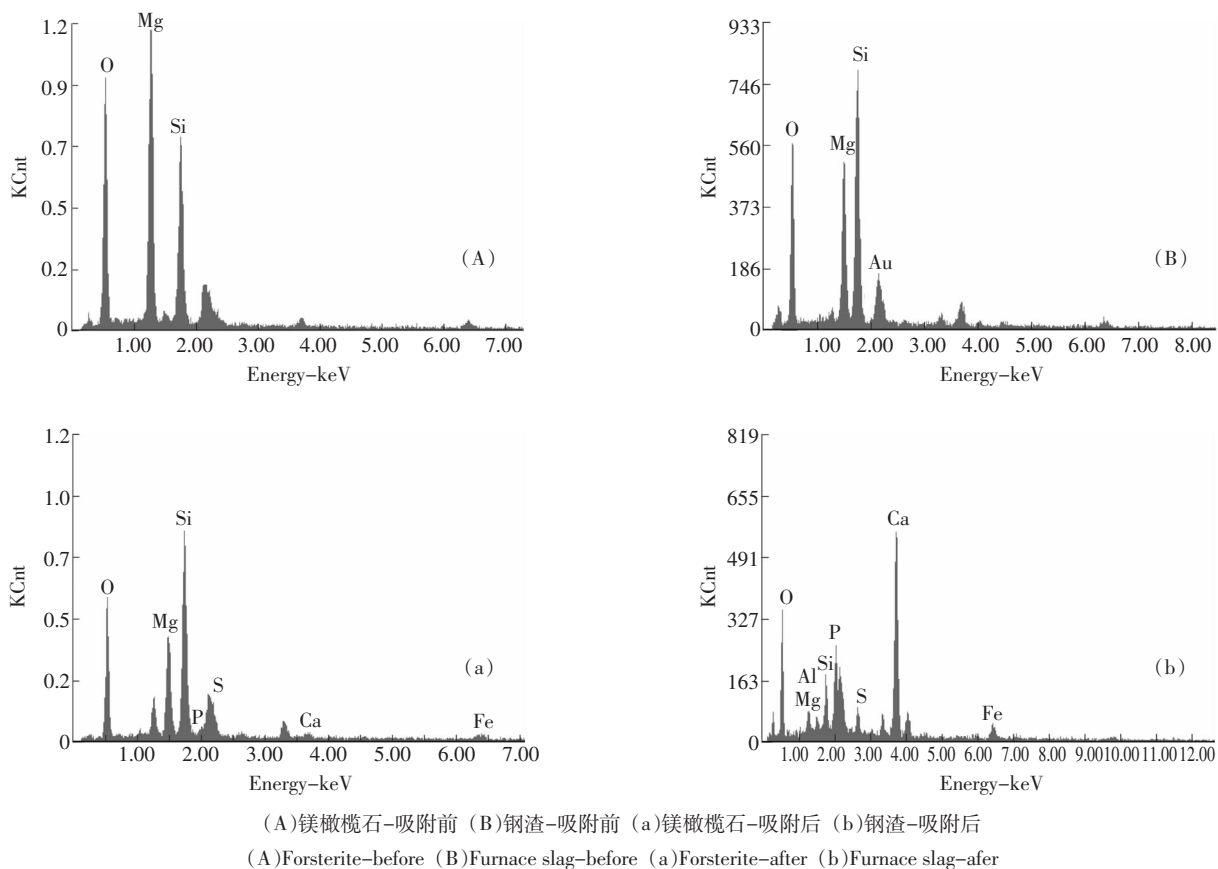


图 3 镁橄榄石和钢渣吸附前后的能谱分析图

Figure 3 The EDX photograph of forsterite and furnace slag before and after adsorption

体结构,较为平整,吸附后其表面生成颗粒状结构,形成了磷晶体;吸附前钢渣表面孔状结构明显,且呈现出晶状体结构,吸附后表面生成大量颗粒状结构,形成磷晶体。镁橄榄石和钢渣吸附前后比表面积都有大幅度降低,这从另一方面也充分说明了磷酸盐吸附现象的发生。

2.1.2 吸附动力学

采用方程式(3)、(5)、(6)、(7)这 4 种动力学模型对镁橄榄石和钢渣的磷酸盐吸附动力学过程进行拟合(图 4),并计算了它们的动力学参数(表 6)。从图 4 可知,镁橄榄石和钢渣对磷的吸附动力学过程可分为快、中、慢 3 个阶段,说明基质表面均存在高、中、低能量的吸附位点。从整个吸附过程来看,钢渣对磷的

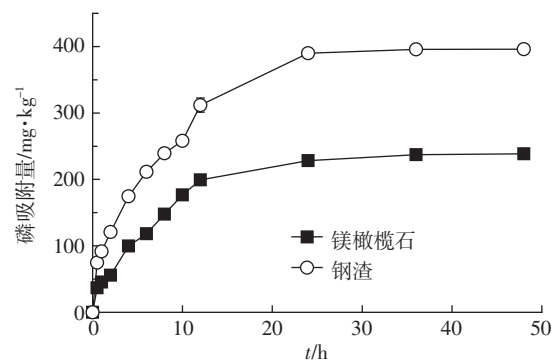


图 4 镁橄榄石和钢渣对水溶液中磷的吸附动力学曲线

Figure 4 The adsorption kinetics of phosphorus in solution by forsterite and furnace slag

表 6 镁橄榄石和钢渣的磷酸盐吸附动力学参数

Table 6 Kinetic parameters of phosphorus adsorption on forsterite and furnace slag

基质	准一级吸附模型			准二级吸附模型			Elovich 模型			颗粒内扩散模型	
	$q_s/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	k_1/h^{-1}	R^2	$q_s/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$h/\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h})^{-1}$	R^2	$\alpha/\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h})^{-1}$	$\beta/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	R^2	$k_p/\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h}^{1/2})^{-1}$	R^2
镁橄榄石	212.36	0.122 9	0.981 9	208.33	54.95	0.982 1	125.64	0.019	0.945 2	37.812	0.904 7
钢渣	392.05	0.149 8	0.928 1	434.78	100	0.983 4	244.54	0.012	0.952 5	60.694	0.928 0

吸附速率较镁橄榄石大。

准二级吸附模型包含了吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等。由表6可知,准二级吸附模型可更好地拟合镁橄榄石和钢渣的吸附动力学曲线(R^2 分别为0.9821和0.9834),说明这两种基质对磷酸盐的吸附几乎经历了吸附过程的所有阶段。

准一级吸附模型也能较好地拟合镁橄榄石动力学吸附曲线($R^2=0.9819$),说明它的磷吸附过程扩散控制要稍强于化学吸附控制。而准一级吸附模型并不能很好地拟合钢渣吸附动力学曲线, q_e 与试验数据相差较大。这是因为准一级吸附模型作图前需要知道 q_e 值,但在实际吸附过程中真正达到平衡需要很长时间,不可能准确测得其平衡吸附量,所以该模型一般只适合吸附初始阶段的动力学描述^[14]。Nassar^[15]认为,当颗粒内扩散模型的 q_t 和 $t^{1/2}$ 呈良好线性关系且通过原点时,颗粒内扩散过程为吸附速率的唯一控制步骤。由表6可知,该曲线的线性相关性较其他3种模型差(镁橄榄石和钢渣的 R^2 分别为0.9047和0.9280),说明颗粒内部扩散过程不是镁橄榄石和钢渣磷吸附速率的主要控制步骤。

2.1.3 基质解吸释磷

如图5所示,在相同的解吸液中,12 h后镁橄榄石和钢渣的磷解吸量较小,磷解吸百分比分别为11.19%和6.69%,可知镁橄榄石和钢渣用作人工湿地基质材料时,对水体二次污染的风险较小。但二者解吸特征有所差异,镁橄榄石对磷的解吸量随解吸时间的增加逐渐升高,1 h内快速释磷4.91%,而后缓慢增加至12 h处达到平衡。钢渣对磷的解吸过程则分为快速释磷和再吸附两个阶段,第一阶段(0~2 h),在0.5 h时快速释磷,解吸百分比达到16.68%。而后继

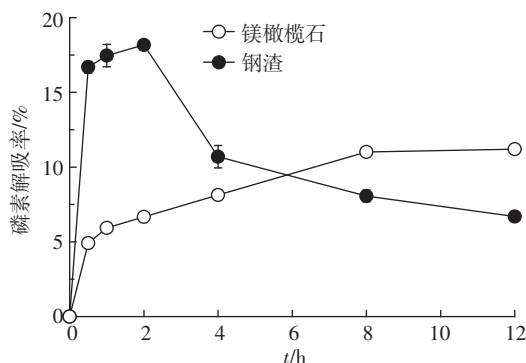


图5 饱和镁橄榄石和钢渣对磷的解吸曲线

Figure 5 The desorption curve of forsterite and furnace slag saturated with phosphorus

续释磷至2 h,此时解吸百分比达到18.17%;第二阶段(2~12 h),从第2 h开始又出现对磷酸盐的再吸附过程,至12 h解吸平衡。对于两种饱和基质,在解吸最开始的阶段速率均较快,这是因为基质表面的能量分布是不均匀的,在能量较低的吸附位上,基质与磷的结合力较弱,解吸作用首先发生,并且速度较快,当低能吸附位解吸完成后,开始在能量较高的吸附位进行解吸,由于在高效吸附位上,基质与磷之间结合力较强,解吸速率逐渐减弱,最终达到解吸平衡。钢渣之所以出现再吸附磷酸盐的过程,是因为第一阶段的快速解吸过程中,解吸出较多的吸附位,之后又发生了吸附过程。

2.2 动态吸附试验结果

静态吸附试验在一定程度上能够反映不同基质的吸附除磷能力,但一般只能提供初步的可行性参考和探讨基质的磷酸盐吸附机理,并不能模拟人工湿地的实际运行效果。为了更好地筛选人工湿地基质,还需在静态吸附试验研究结果的基础上通过吸附柱动态试验考察基质的动态吸附除磷效果^[16-17]。

2.2.1 吸附除磷效果

如图6所示,5个月的动态试验运行结果表明,镁橄榄石和钢渣均表现出了较好的除磷效果,且钢

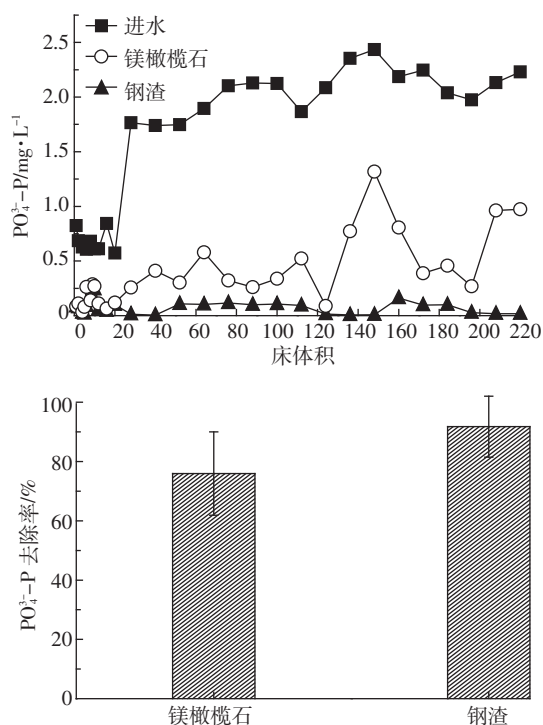


图6 镁橄榄石和钢渣吸附柱的除磷效果比较

Figure 6 Comparison of phosphorus removal efficiency for the columns

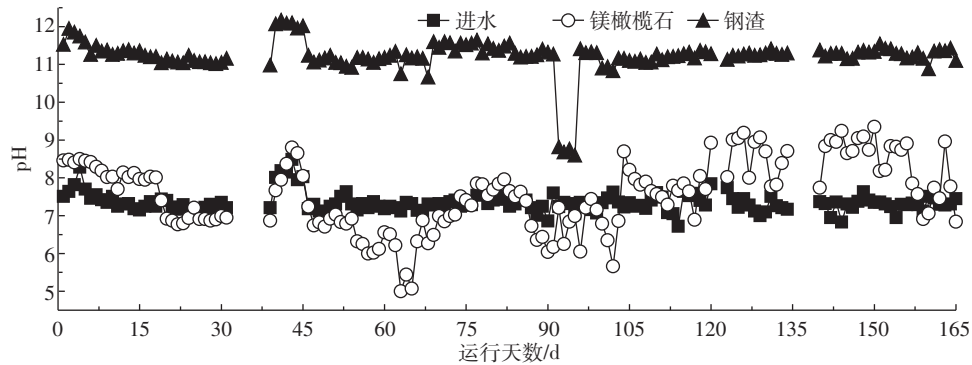


图7 镁橄榄石和钢渣吸附柱的进出水 pH 值

Figure 7 Comparison of pH of the influent and effluents from the columns

渣吸附柱的除磷效果优于镁橄榄石吸附柱,同静态吸附试验结果保持一致。钢渣富含 Fe、Al 和 Si 等元素,且表面孔状结构明显,对磷元素的吸附效果显著,整个运行过程中,钢渣吸附柱的磷酸盐平均去除率为 91.78%,且大部分时间都超过 90%,出水磷酸盐平均浓度 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,这与 Kim、赵桂瑜等的研究结果一致^[18-19]。镁橄榄石因富含镁元素,也表现出良好的除磷效果,吸附柱的磷酸盐平均去除率为 75.95%,平均出水浓度 $0.38 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此,从吸附除磷效果来看,钢渣和镁橄榄石均适宜用作除磷人工基质。

2.2.2 出水 pH 值

人工湿地是由基质、植物和微生物三者共同构成的复合生态系统,其 pH 值对植物生长和微生物新陈代谢具有很大影响。污水进入人工湿地系统后,受基质理化性质的影响,水的 pH 值会发生一定变化。因此,需要考察人工湿地中水体 pH 值的条件,以创造适合湿地植物和微生物生长的环境。

如图 7 所示,在吸附柱动态运行期间,钢渣吸附柱的出水 pH 值在 8.57~12.14 之间(大部分时间 > 11),与进水相比显著升高。分析其原因,钢渣中钙元素含量较高,在吸附除磷过程中,存在 Ca^{2+} 与 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 之间的化学反应^[20]。镁橄榄石吸附柱的出水 pH 值出现一定变化,不同时期呈现不同酸碱性,运行期间 pH 值在 5.0~9.35 之间变化,但多数时间均处于酸性至中性的水平,有利于维持系统的稳定性。

如单独使用镁橄榄石或钢渣作为人工湿地基质,前者会引起水体 pH 值出现一定的波动,对人工湿地的稳定性影响不大;而后者碱性较大,能够明显提高人工湿地系统的 pH 值,如直接使用会影响大多数植物的生长和微生物的生命活动。同时,有研究表明^[21],

在一定温度的条件下,水中的氨氮毒性受到 pH 值的显著影响,从而对水生生物造成危害。例如,在水温 20°C 的情况下, $\text{pH}=9.0$ 时的氨氮慢性毒性阈值 ($4.15 \text{ mg N} \cdot \text{L}^{-1}$) 是 $\text{pH}=7.0$ 时的 ($0.342 \text{ mg N} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 10 倍以上^[23]。因此,在保证除磷效果的前提下,应选择多种基质来调节水的 pH 值并保证其稳定,或者选择较为适宜的湿地植物进行种植。综合考虑除磷效果和出水 pH 值,钢渣和镁橄榄石可与其他基质组合使用。

3 结论

(1) Langmuir 吸附等温方程能够很好地描述镁橄榄石和钢渣的磷酸盐吸附过程,其磷素理论饱和吸附量大小依次为钢渣 > 镁橄榄石,分别为 $666.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $161.29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(2) 准二级吸附模型可更好地拟合镁橄榄石和钢渣的吸附动力学曲线, R^2 分别为 0.982 1 和 0.983 4。

(3) 磷吸附饱和的镁橄榄石和钢渣对磷酸盐的解吸程度均较小,二次污染风险小。

(4) 综合静态和动态试验结果,镁橄榄石和钢渣均适宜用作人工湿地除磷基质,但应注意其出水 pH 值对水生生物造成的不利影响,可考虑选择多种基质组合使用或者栽种耐碱性湿地植物。

参考文献:

- [1] Nairn R W, Mitsch W J. Phosphorus removal in created wetland ponds receiving river overflow[J]. *Ecological Engineering*, 1999, 14(1-2): 107-126.
- [2] 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(4): 345-355.
- [3] 赵桂瑜, 秦 琴, 周 琪. 几种人工湿地基质对磷素的吸附作用研究[J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(6): 84-85.

- ZHAO Gui-yu, QIN Qin, ZHOU Qi. Phosphorus adsorption by some substrates in constructed wetland system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 29(6):84-85.
- [4] 袁东海, 高士祥, 景丽洁, 等. 几种粘土矿物和粘土对溶液中磷的吸附效果[J]. *农村生态环境*, 2004(4):60-63.
- YUAN Dong-hai, GAO Shi-xiang, JING Li-jie, et al. Phosphorus adsorption of some clay minerals and soils[J]. *Rural Eco-Environment*, 2004, 20(4):60-63, 72.
- [5] 汤显强, 李金中, 刘学功, 等. 人工湿地填料磷去除效果的影响因素分析[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(2):748-752.
- TANG Xian-qiang, LI Jin-zhong, LIU Xue-gong, et al. Influencing factors of phosphorus removal performance of constructed wetlands substrates[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2):748-752.
- [6] 王媛媛, 张衍林. 人工湿地的基质及其深度对生活污水中氮磷去除效果的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(3):581-586.
- WANG Yuan-yuan, ZHANG Yan-lin. Effects of the depth and variety of substrates used in constructed wetlands on nitrogen and phosphorus removal[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(3):581-586.
- [7] Richardson C J. Mechanisms controlling phosphorus retention capacity in fresh-water wetlands[J]. *Science*, 1985, 228(4706):1424-1427.
- [8] Akrotos C S, Tsihrintzis V A. Effect of temperature, HRT, vegetation and porous media on removal efficiency of pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands[J]. *Ecological Engineering*, 2007, 29(2):173-191.
- [9] Quintana M, Colmenarejo M F, Barrera J, et al. Removal of phosphorus through struvite precipitation using a by-product of magnesium oxide production (BMP): Effect of the mode of BMP preparation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 136(2-3):204-209.
- [10] 张旭华, 刘勇, 秦建明, 等. 氧化镁去除污水中磷元素的研究[J]. *河南科学*, 1998, 16(3):53-56.
- ZHANG Xu-hua, LIU Yong, QIN Jian-ming, et al. Magnesium oxide removal of phosphorus in sewage[J]. *Henan Science*, 1998, 16(3):53-56.
- [11] 王帅, 谢丽, 盛杰, 等. 钢渣在环境治理中的应用及其研究进展[J]. *工业水处理*, 2008, 28(12):14-17.
- WANG Shuai, XIE Li, SHENG Jie, et al. Application of steel slag to the environmental pollution treatment and its research progress[J]. *Industrial water treatment*, 2008, 28(12):14-17.
- [12] Chang M Y, Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 278(1):18-25.
- [13] 张自杰. 排水工程:下册[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2000:637.
- ZHANG Zi-jie. Drainage works: Rudin[M]. Beijing: China Building Industry Press, 2000:637.
- [14] 李颖, 岳钦艳, 高宝玉, 等. 活性炭纤维对活性染料的吸附动力学研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(11):2637-2641.
- LI Ying, YUE Qin-yan, GAO Bao-yu, et al. Adsorption kinetics of reactive dyes on activated carbon fiber[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(11):2637-2641.
- [15] Nassar M M. Intraparticle diffusion of basic red and basic yellow dyes on palm fruit bunch[J]. *Water Science and Technology*, 1999, 40(7):133-139.
- [16] Brooks A S, Rozenwald M N, Geohring L D, et al. Phosphorus removal by wollastonite: A constructed wetland substrate[J]. *Ecological Engineering*, 2000, 15(1-2):121-132.
- [17] Dunne E J, Culleton N, O'Donovan G, et al. Phosphorus retention and sorption by constructed wetland soils in Southeast Ireland[J]. *Water Research*, 2005, 39(18):4355-4362.
- [18] Kim E H, Lee D W, Hwang H K, et al. Recovery of phosphates from wastewater using converter slag: Kinetics analysis of a completely mixed phosphorus crystallization process[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(2):192-201.
- [19] 赵桂瑜. 人工湿地除磷基质筛选及其吸附机理研究[D]. 上海:同济大学, 2007.
- ZHAO Gui-yu. Screening and adsorption mechanisms on substrates for phosphorus removal in constructed wetlands[D]. Shanghai: Tongji University, 2007.
- [20] Johansson L, Gustafsson J P. Phosphate removal using blast furnace slags and opoka-mechanisms[J]. *Water Research*, 2000, 34(1):259-265.
- [22] Effler S W, Brooks C M, Auer MT, et al. Free ammonia and toxicity criteria in a polluted urban lake[J]. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*, 1990, 62(6):771-779.
- [23] US EPA, Pueblo of Acoma Water Quality Standards. November 1998 (Rev. December 2005).