

湿地填料的磷吸附特性及潜流人工湿地除磷效果研究

谭洪新^{1,2}, 周 琪¹

(1.同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2.上海水产大学设施渔业研究所, 上海 200090)

摘 要:采用现场采样及室内试验方法,研究了钢渣、页岩、砾石和棕色土壤等湿地填料对磷的等温吸附特性及由页岩和钢渣构建的潜流湿地对磷的去除效果。结果表明,用 Langmuir 方程能很好地描述钢渣、页岩、棕色土壤和砾石对磷的等温吸附过程。钢渣、页岩、棕色土壤和砾石的磷最大吸附量分别为 2 500.00、666.67、2.55 和 0.54 mg·kg⁻¹,按吸附量大小依次为钢渣>页岩>棕色土壤>砾石。钢渣在 0~20、0~50、0~100、0~150、0~300 mg·L⁻¹ 起始磷浓度系列内的吸附常数(*a*)和最大吸附量(*b*)差异较大,钢渣的最大磷吸附量提高了 6.5 倍(从 384.62 mg·kg⁻¹ 到 2 500 mg·kg⁻¹),同时吸附常数减小了 32.5 倍(从 2.6 到 0.08)。当潜流湿地水力停留时间(HRT)为 0.95 d 运行时,湿地平均进水总磷浓度为 2.774 mg·kg⁻¹,平均出水总磷浓度为 0.211 mg·kg⁻¹,平均磷去除率为 91.52%。

关键词:钢渣; 页岩; 湿地; 磷吸附

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2005)02-0353-04

Characterization of Adsorption on Phosphorus in Stuffings and Its Removal in Substratum in Wetland

TAN Hong-xin^{1,2}, ZHOU Qi¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Institute of Aquacultural Engineering, Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China)

Abstract: Steel slag, shale, brown soil and gravel were utilized to study adsorption of phosphorus in stuffing in a constructed wetland. The experiment results showed that: P adsorption in the wetland substratum with the materials mentioned above could be simulated well by Langmuir equation. The maximum P adsorption capacity for steel slag, shale, brown soil and gravel were found to be: 2 500.00 mg·kg⁻¹, 666.67 mg·kg⁻¹, 2.55 mg·kg⁻¹, 0.54 mg·kg⁻¹ respectively. According to the size of the maximum P adsorption capacity of these substratum, there was an order in rank: steel slag>shale> brown soil>gravel. Maximum adsorption amount *b* and adsorption constant *a* of P adsorption were determined at initial P concentrations with 0~20 mg·L⁻¹, 0~50 mg·L⁻¹, 0~100 mg·L⁻¹, 0~150 mg·L⁻¹, 0~300 mg·L⁻¹ and revealed that there was a large difference between them. Depending on the range of concentrations applied, the maximum P adsorption capacity of steel slag increased by 6.5 times, from 384.62 mg·kg⁻¹ to 2 500.00 mg·kg⁻¹, while the bonding capacity decreased by 32.5 times, from 2.6 to 0.08 mg·kg⁻¹ in magnitude, respectively. TP concentrations of both influent and effluent of the wetland were 2.774 mg·L⁻¹ and 0.211 mg·L⁻¹, respectively, at HRT=0.95 d, indicating that TP removal efficiency was 91.52%.

Keywords: steel slag; shale; wetland; phosphorus adsorption

人工湿地主要通过填料吸附、化学沉淀、细菌活动、植物和藻类吸收、与有机物结合等途径对磷进行截留^[1]。其中,填料在湿地除磷方面扮演重要角色。因

此,根据理化特性筛选那些具高磷吸附能力的填料用于潜流人工湿地的构建十分重要^[2]。在筛选除磷填料时,主要对含氢氧化(或氧化)铁或铝基团的天然矿物质,或能促成钙磷形成的含钙矿物质进行对比和筛选。含 Fe³⁺、Al³⁺、Ca²⁺矿物质的磷吸附效率受其 Eh、pH 和吸附表面积等因素影响。在实际工程应用中,选择填料应根据其磷吸附效率、水力传导性、材料易得性、

收稿日期:2005-01-05

基金项目:国家高技术研究发展计划项目(2002AA601023)

作者简介:谭洪新(1968—),男,副研究员,现为同济大学在职博士生。

主要从事设施渔业工程学和生态工程学方面的研究和教

学。E-mail:hxtan@shfu.edu.cn

价格等因素综合考虑。本试验选择钢渣、页岩、砾石、棕色土壤构建潜流人工湿地,用于城市污水 A/O 工艺生化反应器出水的除磷处理,并对填料的磷吸附特性及潜流湿地的运行效果进行了研究。

1 材料与方法

1.1 潜流人工湿地简介

运行 A/O 工艺处理城市污水的生化反应器出水通过配水管路进入潜流人工湿地,经处理后进入植物



图 1 处理生化反应器出水的潜流人工湿地流程图

Figure 1 Layout of the subsurface constructed wetland for treating effluent of bioreactor

选择的试验填料有钢渣(汉阳钢厂)、页岩(宜昌光大陶粒公司)、砾石(汉阳建筑材料公司)、棕色土壤(当地湖边坡地表层 0~20 cm 处)。

1.3 试验方法

1.3.1 等温吸附试验

称取 105℃下干燥 2 h 的供试填料 8 g 置于容积为 500 mL 的三角烧瓶中,分别准确加入含磷浓度为 1.0、2.5、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、150.0、300.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液 200 mL,使填料与溶液体积比为 1:25。各三角烧瓶中加入 3 滴甲苯防止微生物活动。然后在振荡机上连续振荡 24 h ($175 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)。振荡完毕,抽滤上清液用磷钼蓝比色法测定滤液中磷含量,溶液中磷含量之差即为填料吸附的磷量。以吸附平衡液磷浓度与单位填料磷吸附量作图,即得填料磷吸附曲线。该实验在 24℃下进行,重复 3 次。

1.3.2 湿地运行条件

潜流人工湿地按 $500 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 流量进水,水力负荷为 $0.32 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$,水力停留时间(HRT)为 0.95 d,平均水温为 26.3℃。

稳定塘,然后排湖,其流程图见图 1。其中,潜流人工湿地 ($14.5 \text{ m} \times 2.6 \text{ m} \times 1.0 \text{ m}$) 总有效面积为 37.7 m^2 ,前 7.25 m 填充页岩(直径 10~25 mm),后 7.25 m 填充钢渣(直径 10~20 mm),填料高度 0.7 m,填料平均孔积率为 0.432,有效容积为 11.42 m^3 。湿地中种植芦苇(*Phragmites australis*),行距及株距均为 30 cm。试验于 2004 年 8 月至 11 月在位于武汉汉阳经济技术开发区的中试基地进行。

1.2 供试填料

1.3.3 取样站位及分析方法

共设取样站位 5 个,分别位于湿地进水处、湿地内(间隔 4.8 m 设 1 个)、湿地出水处。水样 TP、 PO_4^{3-}P 分析采用 GB11893—89。水样 pH、溶解氧、水温用 WTW 公司的 pH 计及溶氧仪测定。

2 结果与分析

2.1 供试填料的磷吸附曲线以及与 Langmuir 方程的拟合情况

图 2 是供试填料对磷的等温吸附曲线,砾石在平衡浓度较低时即达到吸附平衡,钢渣则须在平衡浓度较高时接近平衡,页岩和棕色土壤介于两者之间。不同供试填料的等温吸附曲线大致可分为两种类型:一种是急剧上升型,如钢渣和页岩,这类填料对磷的吸附量较大;另一种是缓慢上升型,如棕色土壤和砾石。几种填料对磷的吸附量均随初始浓度的加大而增加,在浓度较低时,等温吸附线的斜率较大,即曲线较陡的部分,此时为填料对磷的快速吸附阶段,其原因可

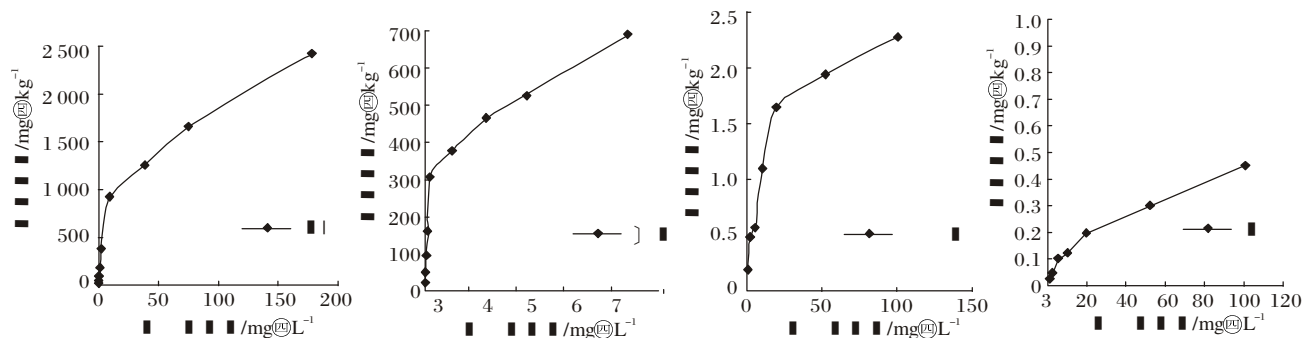


图 2 不同填料的磷吸附曲线

Figure 2 Phosphate adsorption isotherm curves on the different substratum in the constructed wetland

能在于填料中无定形铁、铝对磷的化学吸附;在浓度较高时曲线趋于平缓,吸附量增加较慢,逐渐达到平衡,这一阶段为填料的慢速吸附,可能由填料对磷的物理化学吸附和物理吸附所引起。

用 Langmuir 方程很好地拟合了供试填料的磷等温吸附曲线。Langmuir 方程表示为:

$$P_a=abC/(1+aC)$$

公式中, P_a 为填料单位质量吸附量, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; a 为吸附常数; b 为最大磷吸附量, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C 为吸附平衡后溶液中磷浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

从表 1 可见,钢渣、页岩、棕色土壤和砾石的磷最大吸附量分别为 2 500.00、666.67、2.55 和 0.54 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,按大小依次为钢渣>页岩>棕色土壤>砾石。不同填料的 b 值差异较大,钢渣是砾石的 4 630 倍。吸附常数在一定程度上反映了填料吸附磷的能级, a 为正值,说明反应在常温下能自发进行, a 值的大小反映该吸附反应的自发程度, a 越大,反应的自发程度越强,生成物愈稳定,对磷的吸附能力较强。供试填料的 a 值大小表现为钢渣>棕色土壤>砾石。

表 1 填料的 Langmuir 吸附方程及相关参数
Table 1 The Langmuir equation and the related parameters of the substratum

填料	Langmuir equation $C/P_a=1/(a\cdot b)+C/b$	相关系数 $r^2 (n=3)$	吸附常数 (a)	最大吸附量 (b) / mgkg^{-1}
钢渣	0.000 4 $C\pm$ 0.005	0.952 0	0.080 0	2 500.00
页岩	0.001 5 $C\pm$ 0.018 7	0.969 1	0.080 2	666.67
砾石	1.852 9 $C\pm$ 52.472	0.953 4	0.035 3	0.54
棕色土壤	0.391 8 $C\pm$ 5.319 8	0.994 0	0.073 7	2.55

分别计算了钢渣在 0~20、0~50、0~100、0~150 和 0~300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 起始磷浓度系列内的 a 和 b (图 3)。根据应用的磷浓度范围不同,钢渣的最大磷吸附量提高了 6.5 倍(从 384.62 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 到 2 500 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),同时吸附常数减小了 32.5 倍(从 2.6 到 0.08),见图 3。可见,若用静态吸附实验获得的 b 值来预测湿地填料的吸附寿命存在很大的可变性,需慎重。

2.2 潜流湿地的磷去除效率及沿程浓度变化

当潜流湿地的水力停留时间(HRT)为 0.95d 时,湿地进水平均总磷浓度为 2.774 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水平均总磷浓度为 0.211 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均磷去除率为 91.52%,见图 4。

分别在潜流湿地面积为 0.00、9.43、18.85、28.28、37.70 m^2 处设置取样点,其中前 18.85 m^2 中填充页岩,后 18.85 m^2 中填充钢渣。页岩与钢渣的磷吸附特

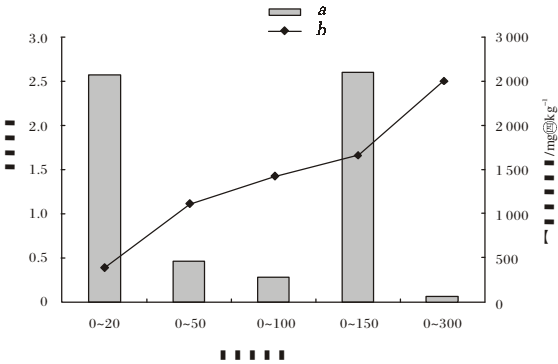


图 3 起始磷浓度范围对钢渣的最大磷吸附量(b)和吸附常数(a)的影响

Figure 3 Effects of the initially various P concentrations on maximum P adsorption capacity (b) and bonding capacity (a) of steel slag

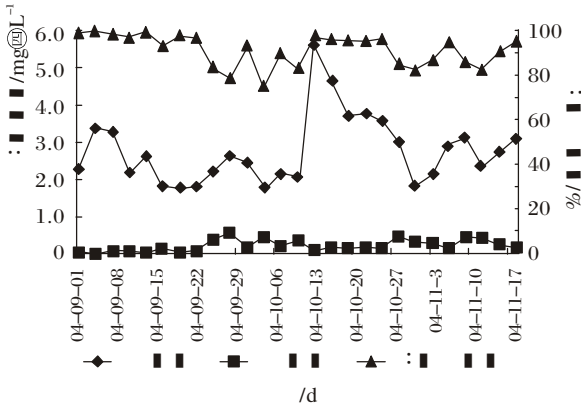


图 4 湿地进出水总磷浓度及去除率

Figure 4 TP concentration in influent and effluent of wetland and TP removal efficiency

性表明,钢渣磷吸附量明显高于页岩。TP 的沿程变化规律也与此结论相吻合,在页岩填充段,磷被部分吸附(占总去除率的 10%左右),潜流湿地的磷去除主要靠钢渣段完成(占总去除率的 90%左右),见图 5。

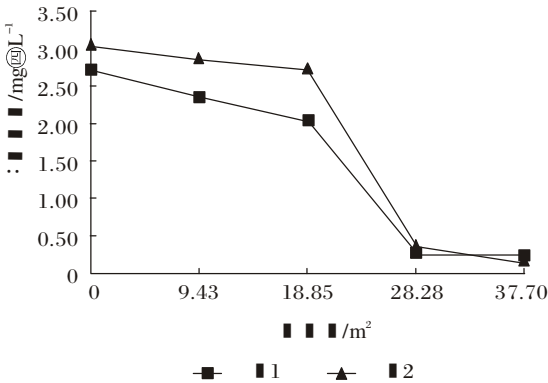


图 5 湿地不同取样站位的总磷浓度变化

Figure 5 The changes of TP concentration in different sampling site of wetland

3 讨论

在磷去除方面,湿地填料的吸附和沉淀作用属有限过程,当填料达到吸附饱和点后除磷作用明显降低,需更换填料或再生。通常采用磷静态吸附试验获得的理论最大吸附量参数来推测填料的吸附寿命。但实际工程应用中填料的使用寿命受填料的磷饱和点、给水策略、水力停留时间、进水磷浓度等因素的影响。要精确地比较湿地磷去除率与填料使用寿命之间的关系较困难,因为不同运行参数(如负荷率、系统运行时间、水力设计、填料的理化特性差异等)会严重影响填料的使用寿命。

Kadlec 和 Knight^[1]的研究表明,在美国,多数除磷填料湿地在运行初期磷去除率达 90%以上,但运行 4~5 a 后,由于磷在系统内的积累使磷去除率急剧下降。Drizo 等^[4,5]对铝矾土、页岩、烧结油性页岩、石灰石、沸石、轻质彭润土、炉灰等 7 种矿物质材料的 pH、阳离子交换能力、水力传导性、孔积率、表面积、粒径分布、磷吸附能力进行了比较研究,磷吸附量依次为:飞灰和页岩>铝矾土>石灰石>轻质彭润土。长期动态试验表明,页岩和铝矾土的最大磷吸附量分别为 730 和 355 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;钢渣静态吸附试验获得的最大吸附量为 3.93 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (初磷浓度 1~320 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),而 278 d 的动态试验测得磷吸附饱和点为 1.35 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,经过 4 周的水解饱和和再生处理后,钢渣的磷吸附能力可增加到 2.35 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。钢渣表面结合磷的形态中,松散结合磷占 13.6%,Fe-P 占 46.5%,Al-P 占 1.2%,Ca-P 占 12.1%,稳定性残留 Ca-P 占 26.5%。钢渣是湿地长效去磷填料。由静态吸附试验获得的参数可用于填料的比较研究,而长期动态吸附试验参数用于判断磷吸附饱和点更准确。

当填料上可用的磷吸附官能团减少时,需官能团再生,土壤研究表明,通过干/湿循环处理,土壤的磷

保持能力可改善^[3]。Drizo 等^[5]研究表明,通过 4 周的落干处理,可恢复 74%磷保持能力。关于磷再生机制目前还不十分清楚,但材料的落干处理可提高 pH,从而通过吸附/沉淀/结晶等过程实现铁、钙等离子达到超饱和状态。

湿地填料的使用寿命与处理废水的类型有关。Drizo 等^[5]根据每人每天产生 2.3 g 磷,服务湿地 5 m^2 (0.6 m 深)处理城市污水,用长期动态吸附试验数据推测页岩湿地预期填料寿命为 7~20 a(磷饱和点达到 0.73 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),钢渣为 13~37 a。钢渣主要通过磷吸附发生作用,当 pH 在 7~9 之间,非结晶质的钙磷(ACPs)可转化为更稳定的羟磷灰石(HAP)。pH>9.3,转化速度更快。

Drizo 等^[5]建议,工程中采用钢渣作湿地除磷填料时,多采用 3 个湿地单元串联。第 1 个单元填充稳定性好的填料(如砾石)便于植物生长和微生物附着,第 2 个单元填充钢渣以除磷,一般不种植植物,第 3 个植物床稳定出水(尤其是控制 pH)。运行管理上采用多组交替运行模式,实现落干再生,从而保证湿地除磷的高效性和稳定性。

参考文献:

- [1] Kadlec R H, Knight R L. Treatment Wetland[M]. Lewis Publishers, Chelsea, MI. 1996. 215~243.
- [2] Zhu T, Jenssen P D, Maehlum T, Krogstad T. Phosphorus and chemical characteristics of lightweight aggregates(LWA): potential filter media in treatment wetland[J]. *Water Sci. Technol.*, 1997, 35(5):103~108.
- [3] 李明锐, 沙丽清. 云南保山西庄河流域森林土壤磷吸附特性[J]. *山地学报*, 2002, 20(3):313~318.
- [4] Drizo A, Frost C A, Grace J, Smith K A. Physico-chemical screening of phosphate removing substrates for use in constructed wetland systems [J]. *Wat Res.*, 1999, 33(17):3595~3602.
- [5] Drizo A, Comeau Y, Forget C, Chapuis R P. Phosphorus saturation potential: A parameter for estimating the longevity of constructed wetland systems[J]. *Environ Sci Technol.*, 2002, 36(21):4642~4648.