

文章编号:2095-6134(2021)04-0478-08

用于人工湿地的基质净水除磷静态实验与 渗流模拟综合研究^{*}

王迪,王明玉[†]

(中国科学院大学资源与环境学院,北京 100049)
(2019 年 4 月 4 日收稿;2019 年 7 月 15 日收修改稿)

Wang D, Wang M Y. Substrate phosphorus removal for contaminated water treatment in constructed wetlands by integrating static adsorption experiments with seepage sand tank tests[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2021,38(4):478-485.

摘 要 为有效解决人工湿地基质除磷普遍存在的去除率不断下降问题和基质结构优化设计与维护问题,需针对不同介质掌握其对具体含磷污水的吸附特性及实际去磷效果的演变趋势与规律。选取人工湿地可选用的除磷性能较好的沸石、麦饭石和磁铁矿 3 种基质,首先通过静态实验研究它们对磷的吸附动力学过程和等温吸附特征,并考察不同基质和粒径对磷吸附的影响。进而选取其中磷吸附性能最好的沸石进行去除磷的砂箱渗流模拟试验,获取潜流湿地的基质除磷净化效果。通过磷吸附静态实验和磷去除砂箱渗流模拟试验综合研究,查明不同粒径的沸石基质实际去磷效果的主要机制与演变趋势和规律。研究结果表明:3 种基质对磷的吸附过程都包括快速吸附、缓慢吸附和逐渐平衡 3 个过程,Langmuir 方程准确地描述基质吸附磷的等温吸附过程。当含磷水在砂箱基质中呈渗流状态时,不同粒径的沸石吸附除磷及总体除磷效率呈现较大差异,各粒径沸石基质的除磷效率具有波动现象,且总体呈先上升再明显下降趋势。分析表明,除明显的吸附除磷机制,微生物除磷作用也产生相当的去磷效果。

关键词 基质;磷;吸附;物理模型模拟;除磷效率

中图分类号:X703 文献标志码:A doi:10.7523/j.issn.2095-6134.2021.04.006

Substrate phosphorus removal for contaminated water treatment in constructed wetlands by integrating static adsorption experiments with seepage sand tank tests

WANG Di, WANG Mingyu

(College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract In order to solve the problem of decreasing for the removal rate of phosphorus and consider the optimal design and maintenance of the substrate structure in constructed wetlands, it is necessary to understand the phosphorus adsorption characteristics for different substrates and obtain the evolution trend and law regarding the actual dephosphorization effect for specific phosphorus-

^{*} 国家自然科学基金(41572240)资助
[†] 通信作者,E-mail:mwang@ucas.ac.cn

containing wastewater. In this study, three substrates including zeolite, medical stone, and magnetite, were selected, which are commonly used in constructed wetlands with good phosphorus removal performance, to study their adsorption kinetics and isothermal adsorption characteristics of phosphorus and to investigate the effects of different substrates and particle sizes on phosphorus adsorption. Further, zeolite with the best phosphorus adsorption performance among the three substrates was selected to carry out the seepage sand tank test for phosphorus removal, so as to simulate and obtain the phosphorus removal and purification effects of the subsurface flow wetland. By integrating the static experiment with seepage sand tank test for the phosphorus removal, the mechanisms of dephosphorization and the evolution trend and law of actual dephosphorization effects of the zeolite substrates with different particle sizes were identified. The results show that the adsorption process of phosphorus on the three substrates consists of the fast adsorption, slow adsorption, and gradual equilibrium. Furthermore, the Langmuir equation can accurately describes the isothermal process of phosphorus adsorption on the substrates. The adsorption phosphorus removal efficiency and the overall phosphorus removal efficiency of the zeolite substrate with different particle sizes are significantly different. Additionally, the phosphorus removal efficiency of the zeolite substrates fluctuates with the particle size, and the overall phosphorus removal efficiency initially increases and then decreases considerably. The analysis of the achieved data sets indicates that, in addition to the significant mechanism of phosphorus adsorption removal, the microbial effect is also considerable on the phosphorus removal. Based on this type of integrated investigations, the phosphorus removal mechanisms with their relative importance and the overall phosphorus removal efficiency can be identified.

Keywords substrate; phosphorus; adsorption; physical model simulation; phosphorus removal efficiency

随着经济社会的发展,部分水体富营养化情况严重,导致其不再适合饮用或水产养殖。据Liebig最小定律,磷常被视为水体富营养化与藻类爆发的主要诱导因素之一^[1-2]。在水体的生态修复中,作为一种有效替代传统水处理的方法,人工湿地系统由于其出水水质好、建设成本低、能耗低、易于操作及维护简单等优点在国内外得到广泛应用。人工湿地是主要利用基质、植物、微生物三重协同作用有效降低水体磷污染负荷^[3-4]的人工建造并控制运行的系统,其中,基质的吸附作用被认为是除磷的主要机制^[5]。同时,相关研究与工程实践发现,人工湿地基质除磷普遍存在去除效率不断下降的问题。不同基质吸附能力不同,有效运行时间不同,加之微生物作用对不同污染特征的水体除磷能力也各异,因此不同基质不同水质的基质除磷效率很难仅根据理论研究成果直接设计人工湿地基质结构,给基质结构优化设计与人工湿地维护带来不确定性。迄今为止,对人工湿地基质的吸附除磷过程与除磷效率问题,基质

的静态吸附实验有大量研究报道^[6-7],在实验室砂箱或野外实际工程尺度也有不少研究与报道^[8],但将二者紧密结合,明确人工湿地不同构建基质的吸附除磷机制与主次及整体除磷效率,实现工程设计优化,达到更长期有效运行,这方面的研究却少有报道,尤其是针对缺少碳源的微污染含磷水体的净水除磷则更有必要深入研究。

为有效解决人工湿地基质除磷普遍存在的去除率不断下降问题及基质结构的优化设计与维护问题,需针对不同介质掌握其对具体含磷污水的吸附特性及实际去磷效果的演变趋势与规律。基于适用性、经济性、易得性原则,本文选取人工湿地可选用的除磷性能较好的1~2、2~4、4~8 mm这3种粒径的沸石、麦饭石、磁铁矿基质,首先通过静态实验研究其对磷的吸附动力学过程和等温吸附特征,并考察不同基质和粒径对吸附磷的影响。进而选取三者中磷吸附性能最好的沸石进行去磷的砂箱渗流模拟试验,以模拟获取潜流湿地的基质除磷净化效果。

1 材料与方法

1.1 实验基质

实验所用沸石、麦饭石和磁铁矿均来源于河南省巩义市,粒径分为 1~2、2~4 和 4~8 mm 共 3 种。3 种基质组成成分如下:沸石(MgO 1.4%、Fe₂O₃ 1.8%、Al₂O₃ 14%);麦饭石(MgO 0.65%、Fe₂O₃ 1.6%、Al₂O₃ 17.74%);磁铁矿(Fe₂O₃ 4.5%、Al₂O₃ 0.32%)。

1.2 实验方法

1.2.1 基质对磷的吸附动力学静态实验

分别称取 2~4 mm 沸石、麦饭石和磁铁矿各 1 g 于 50 mL 离心管中,加入 40 mL 质量浓度为 50 mg/L 的 KH₂PO₄ 溶液。分别在每个离心管中加入 3 滴氯仿防止微生物活动,然后置于温度为 25 ℃、转速为 175 r/min 的恒温振荡器中连续震荡。时隔 0.5、1、1.5、2、4、6、8、10、12、14、16、18、20、22、24 h 后在 5 000 r/min 转速下离心 5 min,采用钼酸铵分光光度法测定上清液中磷的浓度,所有实验都同时进行 2 个平行实验,以减少偶然误差。吸附量的计算如下(下同):

$$Q = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V, \quad (1)$$

其中: C_0 为初始磷质量浓度(mg/L); C_e 为上清液中磷质量浓度(mg/L); m 为基质投加量(kg); V 为水样体积(L)。

1.2.2 基质对磷的等温吸附静态实验

分别称取 3 种粒径的 3 种基质(共 9 种样品)各 1 g 于 50 mL 离心管中,在每种样品中分别加入质量浓度梯度为 1、5、10、20、40、100、150、200、250、300、350 和 400 mg/L(以 P 计,下同)的 KH₂PO₄ 溶液 40 mL。分别在每个离心管中加入 3 滴氯仿防止微生物活动,然后置于恒温摇床中以 175 r/min、温度 25 ℃震荡 24 h。最后在 5 000 r/min 转速下离心,采用钼酸铵分光光度法测定上清液中磷的浓度,用式(1)计算吸附量。

1.2.3 粒径对基质吸附量影响的静态实验

分别称取 3 种粒径的 3 种基质(共 9 种样品)各 1 g 于 50 mL 离心管中,在每种样品中分别加入质量浓度为 3 mg/L(以 P 计,下同)的 KH₂PO₄ 溶液 40 mL。分别在每个离心管中加入 3 滴氯仿防止微生物活动,然后置于温度为 25 ℃、转速为 175 r/min 的恒温振荡器中连续震荡 24 h。最后在 5 000 r/min 转速下离心,采用钼酸铵分光光度

法测定上清液中磷的浓度,用式(1)计算吸附量。

1.2.4 基质除磷效果的砂箱物理模型渗流模拟试验

1) 渗流模拟试验概况

利用砂箱物理模型对基质除磷进行小试模拟试验研究,砂箱采用有机玻璃制成,长、宽、高分别为 96、56、40 cm,其中,两边各有宽为 8 cm 的窄型水槽,高度分别为 67、57 cm,见图 1。水槽隔板上均匀分布着直径为 0.5 cm 的布水孔,并固定 2 层 30 目的滤网,阻止中间部分的基质进入水槽。含水层中水流流速通过调整两端水槽水位差来实现,并在砂箱一侧设有 16 个取样口。在砂箱中自下而上依次填充 10 cm 厚的粒径为 4~8、2~4、1~2、0.5~1 mm 的天然沸石。

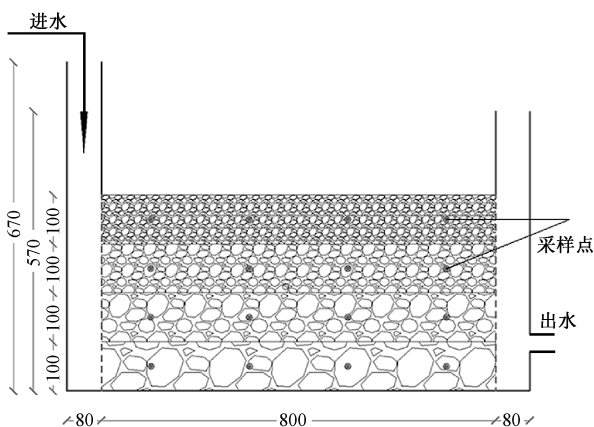


图 1 试验用砂箱示意图

Fig. 1 Schematic of the experimental sand box

2) 试验步骤

注入自来水(不含磷),待形成稳定的饱和带后,用蠕动泵以 0.06 m³/d 速率向左侧布水区连续输入 3 mg/L 的含磷溶液(实际人工湿地系统进水磷质量浓度一般在 1~6 mg/L,该浓度有一定代表性),砂箱水力梯度保持 0.001 9,为稳定渗流场,保持水力停留时间(HRT)4 层平均值为 24 h,总磷表面负荷为 0.4 g/(m²·d)(一般实际人工湿地设计负荷为 0.3~0.5 g/(m²·d))。运行后前半个月每 3 d 取样一次,之后一个半月每周取样一次。

1.3 吸附除磷模型的初选

为了解基质对磷的吸附过程,本研究采用一级动力学方程、双常数方程和 Elovich 方程 3 种常用的吸附动力学模型对磷的吸附动力学进行拟合。

一级动力学方程可以描述溶液浓度与吸附时间之间的关系,简单表示为

$$\ln C_t = a - kt, \quad (2)$$
适用于由扩散步骤控制的动力学过程。

双常数方程可以描述吸附量与吸附时间之间的关系,简单表示为

$$\ln Q = a + k \ln t, \quad (3)$$
适用于非均相复杂反应的动力学过程。

Elovich 方程可以描述吸附量与吸附时间之间的关系,简单表示为

$$Q = a + k \ln t, \quad (4)$$
适用于反应过程中活化能变化较大和一些多界面的动力学过程。

以上各式中: C_t 为 t 时刻溶液的浓度 (mg/L), t 为反应时间 (h), Q 为吸附量 (mg/kg), a 和 k 为动力学常数。

在固定的温度条件下,一定时间后,水中颗粒物对溶质的吸附达到平衡。本文采用 Henry 方程、Freundlich 方程和 Langmuir 方程表征颗粒物表面的吸附量与溶液中溶质平衡浓度之间的关系。

Henry 方程表达式为

$$Q = kc, \quad (5)$$

Freundlich 方程表达式为

$$Q = kc^{1/n}, \quad (6)$$

Langmuir 方程表达式为

$$Q = Q^0 c / (A + c), \quad (7)$$

其中: Q 为颗粒物表面的吸附量 (mg/kg); c 为溶液中溶质的平衡浓度 (mg/L); Q^0 为单位表面上达到饱和时间的最大吸附量 (mg/kg); k 、 n 、 A 为常数。

1.4 分析方法

吸附动力学过程与粒径对吸附量的影响采用 Origin 8.0 进行分析,渗流模拟试验中磷平均浓度的沿程变化采用 ArcGIS 10.1 中的 kriging 插值方法获得。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学模型分析

2.1.1 吸附动力学过程描述

根据各基质对磷的动态吸附实验结果绘制 3 种基质的吸附动力学曲线,见图 2。由图 2 可以看出,各基质对磷的吸附均包括快速吸附、缓慢吸附和逐渐平衡 3 个过程。磁铁矿、麦饭石、沸石依次在 10、12、16 h 时达到平衡,之后随时间的吸附量波动较小,并且最大吸附量越大所需的饱和时

间越长。在达到吸附饱和的时间内,前半段属于快速吸附阶段,后半段属于缓慢吸附阶段,这表明基质的表面都存在高中低能量的吸附位点^[9]。并且在相同时间内,3 种基质的吸附量从大到小均表现出:沸石、麦饭石、磁铁矿。这表明,吸附量越大的基质与溶质的传质力越强。

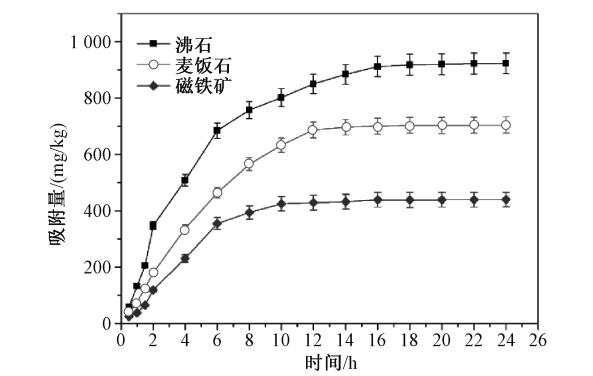


图 2 不同基质的吸附动力学特征
Fig. 2 Adsorption kinetics of different substrates

2.1.2 基质吸附磷的动力学模型拟合情况

吸附动力学模型能够在一定程度上反映基质的吸附除磷机理,为研究吸附过程和分析吸附原理提供依据。吸附质在吸附剂多孔表面被吸附的过程分为 4 步:1) 污染物从主体溶液扩散到由于水化作用在吸附剂表面形成的水膜表面;2) 污染物克服液膜阻力并穿过液膜到达吸附剂表面;3) 污染物从颗粒外表面扩散到颗粒内表面吸附位;4) 污染物在活性位上发生吸附反应。

应用 3 种吸附动力学模型,对 3 种基质吸附除磷动力学过程进行分析,结果如表 1 所示。从相关系数来看,双常数方程、Elovich 方程均能较好地描述基质吸附磷的动力学过程,相关系数均达 0.85 以上;一级动力学方程拟合效果较差。这表明,基质对磷的吸附动力学并不是一个简单的一级反应,而是由反应速率和扩散因子综合控制的过程^[10]。比较而言,Elovich 方程模型对 3 种基质吸附动力学过程的描述最为准确。在 Elovich 方程中, a 表示初始吸附速率常数, k 是与吸附剂表面覆盖程度及化学吸附活化能有关的参数,结合图 1 来看,饱和吸附量越大,其初始吸附速率越大,基质表面影响化学吸附的活化能越大。

2.2 基质磷素吸附等温线拟合情况

吸附等温线在一定程度上反映吸附剂与吸附

表 1 吸附过程的动力学模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of the kinetic models for adsorption process

基质	一级动力学			双常数方程			Elovich 方程		
	$\ln C_t = a - kt$			$\ln Q = a + k \ln t$			$Q = a + k \ln t$		
	a	k	R^2	a	k	R^2	a	k	R^2
沸石	3.80	0.03	0.825 6	5.57	0.43	0.913 4	178.80	255.13	0.978 8
麦饭石	3.84	0.02	0.822 0	5.16	0.49	0.904 8	98.52	208.56	0.961 7
磁铁矿	3.85	0.01	0.722 0	4.79	0.46	0.854 4	68.11	131.69	0.939 4

物的特性。从表 2 可以看出,Langmuir 方程能够更好地描述人工湿地基质对磷的吸附过程,拟合系数均达 0.99 以上。这也说明,基质吸附磷的过程更符合单分子层吸附理论,且颗粒表面较为均匀,即表面上各个晶格位置的吸附能力

相同,这与相关的研究^[11]结论相一致。Freundlich 方程能够较好地描述此吸附过程,拟合系数均达 0.95 以上。Henry 方程对此吸附过程的刻画拟合相对较差,拟合系数相对于前者来看相对较低。

表 2 吸附过程的等温吸附模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of the isothermal adsorption models for the phosphorus adsorption process

基质	粒径/ mm	Henry 方程		Freundlich 方程			Langmuir 方程		
		$Q = kc$		$Q = kc^{1/n}$			$Q = Q^0 c / (A + c)$		
		k	R^2	k	n	R^2	Q^0	A	R^2
沸石	1~2	17.37	0.887 3	126.36	1.58	0.974 6	5 122.0	518.13	0.998 4
	2~4	15.48	0.900 1	101.63	1.53	0.973 9	4 846.8	649.35	0.994 4
	4~8	12.49	0.938 5	61.07	1.41	0.976 9	4 566.2	1 017.05	0.992 8
麦饭石	1~2	13.15	0.888 6	105.99	1.62	0.972 7	4 169.1	529.10	0.998 3
	2~4	11.22	0.904 5	78.77	1.55	0.971 1	3 805.6	806.45	0.992 9
	4~8	10.12	0.903 0	74.00	1.57	0.973 6	3 420.5	757.58	0.998 1
磁铁矿	1~2	9.03	0.908 9	61.54	1.53	0.971 6	3 126.3	961.54	0.995 6
	2~4	6.97	0.867 1	62.78	1.65	0.958 7	2 256.6	1 187.41	0.996 8
	4~8	4.90	0.875 5	45.25	1.66	0.964 7	1 667.9	763.36	0.996 6

Langmuir 方程中, A 为吸附量达到 $Q^0/2$ 时溶液的平衡溶度。并且可知,3 种基质磷素理论饱和吸附量大小顺序依次为沸石(5 122.0 mg/kg)、麦饭石(4 169.1 mg/kg)、磁铁矿(3 126.3 mg/kg)。

在 Henry 型等温式中, k 表示分配系数,即假定溶质在吸附剂与溶液之间按固定比值进行吸附。由此可知,同种粒径的情况下,沸石对磷的吸附比例最大,麦饭石次之,磁铁矿最小。

在 Freundlich 型等温式中, k 值大致表示吸附能力的强弱, k 值越大,对磷的吸附能力就越强^[12]。相同粒径时,3 种基质 k 值大小依次为沸石、麦饭石、磁铁矿,这与吸附等温模型的结论一致。

2.3 基质粒径及基质成分组成对除磷效果的影响

3 种不同粒径的沸石、麦饭石和磁铁矿对磷的吸附效果如图 3 所示。3 种基质均表现出,粒径为 1~2 mm 的基质对磷的吸附量最高,2~4 mm 的次之,4~8 mm 的最低,即随着基质粒径的减

小,对磷的吸附量逐渐增大。基质粒径越小,其比表面积越大,与溶液中磷接触的机会越多^[13],吸附质的传质速率越大^[14],更有利于基质与磷发生吸附作用。相关研究也表明,基质的粒径与吸附量呈明显的负相关关系^[2, 15-17]。

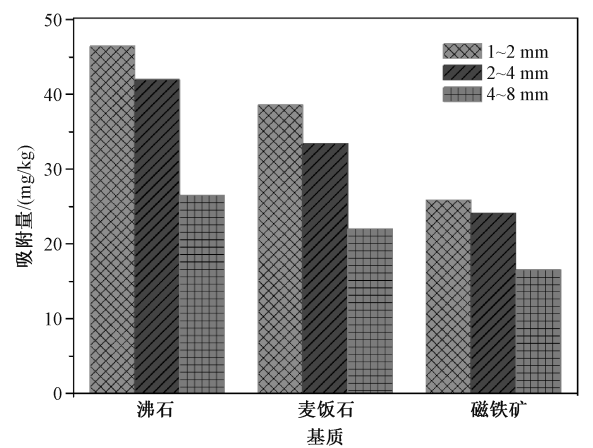


图 3 不同粒径基质除磷吸附量比较

Fig. 3 Comparison of adsorption capability for phosphorus among the various substrates with different particle sizes

特别需要指出的是,粒径对沸石除磷吸附量的影响较大,随着粒径从 4~8 mm 降低到 1~2 mm,除磷吸附量从 26.47 mg/kg 提升到 46.46 mg/kg;但值得注意的是,不同基质其影响有一定差异,相对而言,粒径的减小对麦饭石和磁铁矿的除磷吸附量提升较小,仅使其除磷吸附量分别提高 16.57 和 9.32 mg/kg。此外,在相同粒径的情况下,3 种基质对磷的吸附量大小表现一致,从大到小均为沸石、麦饭石、磁铁矿。这与基质理化性质相关,Mg、Fe 和 Al 等元素是促进磷吸收的重要指标^[18],通过形成 Mg-P、Fe-P 和 Al-P 体系降低磷的有效性^[19]。由 3 种基质中 Mg、Fe 和 Al 的含量可知,沸石中 MgO 的含量为 1.4%,远远高于另外两种基质,沸石和麦饭石中 Al₂O₃ 含量比磁铁矿中高出 40 多倍,依次为 14% 和 17.74%。比较而言,Mg 和 Al 所形成的结合体系对磷有效性的降低更为显著,Mg 和 Al 含量的增加明显地提升了磷的去除效率。在相关的基质吸附磷的性能研究中^[20],与本实验的同种基质吸附性能差别较大,但并未给出相关成分具体含量,因此,在选用基质时,对不同基质进行理化参数检测显得至关重要。

2.4 基质除磷砂箱物理模型渗流模拟试验结果分析与讨论

将实验第一个月所测得的每个取样点的磷质量浓度取平均值,并利用 ArcGIS 所做的砂箱磷平均浓度沿程变化如图 4 所示。由图 4 可知,在垂向上自下而上随着基质粒径的减小,磷浓度逐渐降低,即更多的磷素被从水中去除,且浓度分布呈较明显的层状分布,这与砂箱层状铺设的方式表现出较大的相关性,也再次证明基质的粒径与吸附量呈明显的负相关关系。水平方向上,磷浓度基本呈现推流式递减。

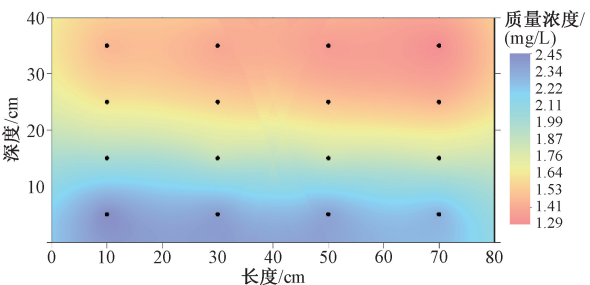


图 4 磷平均质量浓度沿程变化图

Fig. 4 Change in the phosphorus mean concentrations along the flow path

砂箱中各层(自上而下依次为第 1 到第 4 层)实际去除率如图 5 所示。根据基质吸附静态实验结果,依据基质 Langmuir 吸附理论,计算对应进水磷质量浓度为 3 mg/L 的基质最大理论吸附量,根据各层水流通量及磷监测浓度,可获得各层已有最大吸附量,据此估算针对进水磷质量浓度保持为 3 mg/L 时底部 3 层不同粒度基质吸附除磷理论去除率(图中虚线)。从图 5 可以看出,不同粒径的沸石基质吸附除磷及总体除磷效率呈现较大差异,但各粒径沸石基质的总体除磷效率具有波动现象,总体呈先上升再明显下降趋势。由于在无植物种植的人工湿地系统中磷的去除只来自于基质吸附与微生物或微生物膜除磷,并且静态实验中所体现的吸附效果为去除微生物干扰的基质本身的除磷特性,总体除磷效率明显高出理论吸附去除效率,以及初期的磷去除率升高及波状变化特征等,这些都表明,在无外加碳源的微污染含磷水体除磷净化中,除明显的吸附除磷机制,微生物或微生物膜除磷作用也可产生相当的去磷效果。即砂箱每层总去除率与基质吸附去除率差值代表微生物膜对去除率的贡献估值。由图 5 可知,砂箱中磷的实际去除率总体上自第 4 层到第 1 层随着基质粒径的减小而逐渐增大, Freundlich 方程中的 k 值代表对磷吸附能力的强弱,而从前面等温吸附实验结果看,4~8、2~4 和 1~2 mm 沸石的 k 值依次为 61.07、101.63 和 126.36,小粒径所引起的更强吸附性能在该渗流实验中也得到了较好印证。另外,各层基质在砂箱运行一段时间后,各层去除率均出现明显下降趋势,这一方面由于沸石对磷的吸附过程更倾向于单分子层吸附,废水中的磷不断地占据基质表面的吸附位点,使得可吸附磷的位置减少。

根据前期静态吸附实验结果,可以看出,在各层中随着时间的延长,微生物的作用均经历初期不断增加且不断波动现象,但 3 层中变化幅度不尽相同。小粒径层微生物作用相对贡献较大,最大颗粒的底层微生物作用很小,3 个粒度基质层微生物机制磷去除率大致为 5%~20%。这是由于粒径的增大使得微生物可附着的比表面更少,并且砂箱中渗透系数自顶层 73 m/d 增加至底层的 222 m/d,下层流速明显快于上层,底层水力停留时间较短,微生物去除时间也不充分。因此,在人工湿地系统工程设计中最佳磷处理效果应更好发挥较小颗粒的高吸附性能及明显的微生物去除

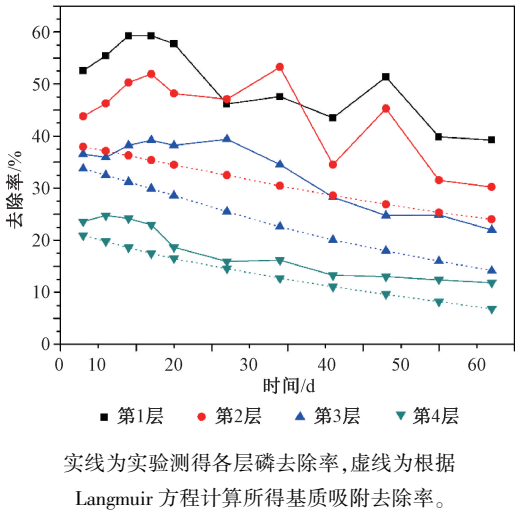


图 5 砂箱各层磷的去除率

Fig. 5 Removal rates of phosphorus at different layers of the sand box

作用,同时也应注意到其渗透速度低带来的污水净化处理量小的不足,以及如何最大可能降低湿地系统易堵塞的风险。在一些实际人工湿地系统中,磷的去除效率大致为 22%~67%^[21-24],这为本研究提供了一定的参考依据。

3 结论

本研究通过静态实验与砂箱渗流模拟试验相结合,揭示不同类型及不同成分组成基质的除磷动力学过程和吸附机理,查明不同粒径的沸石基质渗流状态下实际去磷效果的演变趋势与规律。具体研究成果总结如下:

1)沸石、麦饭石、磁铁矿等 3 种基质对磷的吸附包括快速吸附、缓慢吸附和逐渐平衡 3 个过程。磁铁矿、麦饭石、沸石依次在 10、12 和 16 h 时达到吸附平衡,并且最大吸附量越大所需的饱和时间越长。Elovich 方程能够更为准确地描述基质吸附磷的动力学过程,3 种基质的拟合系数均达到 0.93 以上。这表明,基质对磷的吸附动力学并不是一个简单的一级反应,而是由反应速率和扩散因子综合控制的过程。

2)Langmuir 方程和 Freundlich 方程均能较好地描述人工湿地基质对磷的吸附过程,拟合系数均达到 0.95 以上。从 Langmuir 方程可知,3 种基质磷素理论饱和吸附量大小顺序依次为沸石 (5 122.0 mg/kg)、麦饭石 (4 169.1 mg/kg)、磁铁矿 (3 126.3 mg/kg)。

3)基质粒径与除磷吸附量呈明显的负相关

关系,粒径对沸石除磷吸附的影响较大,随着粒径从 4~8 mm 降低到 1~2 mm,除磷吸附量提高约 20 mg/kg,麦饭石和磁铁矿仅分别提高 16.57 和 9.32 mg/kg。

4)比拟潜流人工湿地系统基质部分,利用含磷低碳源微污染进水的沸石砂箱渗流模拟系统,模拟除磷过程变化规律与趋势。可以得到,不同粒径的沸石基质吸附除磷及总体除磷效率呈现较大差异,在一定粒度范围内,粒径小者除磷效率较大;各粒径沸石基质的总体除磷效率具有波动现象,且总体呈先上升再明显下降趋势。总体除磷效率明显高出理论吸附去除效率,同时考虑到模拟初期的磷去除率逐渐升高及波状变化特征等,这些都表明,在无外加碳源的微污染含磷水体除磷净化中,除明显的吸附除磷机制,微生物或微生物膜除磷作用也可产生相当的去磷效果。通过此种综合研究,可有效确定人工湿地基质除磷机制及其主次关系与基质整体除磷效率,有望为实际潜流人工湿地基质选取与结构优化设计及后期基质及时维护提供理论依据与工作方法借鉴。

参考文献

[1] 王荣,贺锋,徐栋,等. 人工湿地基质除磷机理及影响因素研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(S1):12-18.

[2] Cui L H, Zhu X Z, Ma M, et al. Phosphorus sorption capacities and physicochemical properties of nine substrate materials for constructed wetland [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, 55(2): 210-217.

[3] Tsihrintzis V A. The use of vertical flow constructed wetlands in wastewater treatment[J]. Water Resources Management, 2017, 31 (10):3245-3270.

[4] 马琳,贺锋. 我国农村生活污水组合处理技术研究进展[J]. 水处理技术, 2014, 40 (10):1-5.

[5] Dai H L, Hu F P. Phosphorus adsorption capacity evaluation for the substrates used in constructed wetland systems: a comparative study [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2017, 26 (3):1003-1010.

[6] Bubba M D, Arias C A, Brix H. Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm [J]. Water Research, 2003, 37 (14): 3390-3400.

[7] 袁东海,景丽洁,张孟群,等. 几种人工湿地基质净化磷素的机理[J]. 中国环境科学, 2004, 24(5):614-617.

[8] Mann R A, Bavor H J. Phosphorus removal in constructed wetlands using gravel and industrial waste substrata [J]. Water Science and Technology, 1993, 27 (1): 107-113.

[9] 王振华,朱波,何敏,等. 紫色土泥沙沉积物对磷的吸

附-解吸动力学特征[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30 (1): 154-160.

[10] 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 (6):84-85,120.

[11] Li Y C, Yang J, Zhou X R, et al. Elimination of phosphorous from phosphorus-rich farmyard wastewater using reeds bed system containing steel furnace slag[J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 52 (46):6648-6654.

[12] 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, 20(4): 60-63,72.

[13] Barca C, Meyer D, Liira M, et al. Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in small wastewater treatment plants: removal mechanisms and performance[J]. Ecological Engineering, 2014, 68:214-222.

[14] 路沙沙, 麻凤海, 刘书贤. 天然沸石特性对含磷废水净化效果的影响[J]. 环境工程学报, 2015, 9 (6): 2711-2716.

[15] Cui L J, Li W, Zhou J, et al. Influence of substrate depth and particle size on phosphorus removal in a surface flow constructed wetland [J]. Water Science and Technology, 2017, 75 (10):2291-2298.

[16] Li L Y, Zhang H, Wang D Q. Influencing factors of limestone sorption and its usage in advanced wastewater treatment for phosphorus removal [J]. International Journal of Nanoscience, 2012, 11(6):316-321.

[17] 赵林丽, 邵学新, 吴明, 等. 人工湿地不同基质和粒径对污水净化效果的比较[J]. 环境科学, 2018, 39 (9): 4236-4241.

[18] Jiang C, Jia L Y, He Y L, et al. Adsorptive removal of phosphorus from aqueous solution using sponge iron and zeolite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 402:246-252.

[19] Njau K N, Minja R J A, Katima J H Y. Pumice soil: a potential wetland substrate for treatment of domestic wastewater[J]. Water Science and Technology, 2003, 48 (5):85-92.

[20] 张修稳, 李锋民, 卢伦, 等. 10 种人工湿地填料对磷的吸附特性比较[J]. 水处理技术, 2014, 40 (3):49-52,56.

[21] 蒋卫刚. 人工湿地技术在景观水处理中的应用案例研究[J]. 环境污染与防治, 2011, 33 (7): 87-89,93.

[22] 朱加宾, 李冰, 侯诒然, 等. 人工湿地不同植物根系及基质重金属富集特征及其与环境因子相关性[J]. 上海海洋大学学报, 2018, 27 (4): 531-542.

[23] 王生福, 李伟斯, 苏庆梅. 基于实地调查研究的湿地水质提升与功能恢复对策探讨:以临沂市罗庄区武河湿地为例[J]. 环境与可持续发展, 2018, 43 (5):112-115.

[24] 贺婷婷. 石子河人工湿地水质净化工程设计[J]. 中国给水排水, 2018, 34 (14):50-53.