

高盐难降解有机废水人工湿地处理中填料筛选

袁悦, 王盼, 张莹, 金宁奔, 顾敏燕

[上海市市政工程设计研究总院(集团)有限公司, 上海市 200092]

摘要:选取炉渣、铁碳基、钙基膨润土、普通膨润土、生物陶粒、火山岩、沸石、砾石等8种填料,通过对高盐难降解有机废水中典型污染物的等温吸附试验,优选2种填料进行组合,进一步考察分析填料组合对污染物去除效果。结果表明,在高盐难降解有机废水初始TN浓度约为20 mg/L、总磷浓度约为5 mg/L的条件下,单一炉渣填料对TP和TN的去除率最大,分别达到29.7%和22.6%;炉渣+铁碳基组合填料对总磷、总氮的去除率分别达到31.8%和23.2%,出现“1+1>2”的效果;填料对氨氮的去除效果较差,后续搭建人工湿地系统进行动态试验时,需要培养驯化功能性微生物,通过生物作用实现氨氮的去除。

关键词:高盐;难降解;有机废水;人工湿地;填料

中图分类号: X52

文献标志码: B

文章编号: 1009-7716(2022)12-0199-04

0 引言

目前,高盐难降解有机废水深度处理主要采用化学法(如混凝、高级氧化法、电化学法等)^[1-2]、物理化学法(如膜分离技术、蒸发法、吸附法、离子交换法等)^[3-4]、生物法(如曝气生物滤池、生物活性炭法等)^[5]和生态处理法(即人工湿地处理技术)^[6]。人工湿地技术,作为一种生态处理技术,是通过人为设计构建由水-土壤-植物-微生物组成的生态系统,在物理、化学、生物的协同作用下实现污水净化的一种污水处理技术。相比于其他的废水深度处理方法,人工湿地具有建设投资省、低运行成本、低能耗、二次污染少、景观生态效益好的优点。

填料是人工湿地必不可少的组成部分。作为湿地系统的骨架,它不仅可以为植物根系和微生物提供附着表面,还在人工湿地净化功能中发挥着重要作用,如对污染物的物理过滤、吸附沉淀、离子交换和化学螯合反应等。研究报道污水中70%~87%的磷是通过填料的吸附、络合、累积作用,以及与 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和土壤颗粒生成沉淀而去除的^[7]。在碱性条件下,磷酸根易与 Ca^{2+} 发生反应,生成不溶性磷酸钙从废水中沉淀下来。在中性到酸性条件下,磷可与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 反应生成沉淀。含 Fe^{3+} 的废水流经湿地或

往水体中加入明矾 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ 会显著提高磷的去除率。填料去除污水中的氮主要通过吸附和离子交换作用来实现。冬季低温下,植物的衰败会导致氮的生物去除能力急剧下降,在构建人工湿地时,可以考虑使用氮吸附能力较强的填料来弥补。

用于人工湿地的填料种类较多,常见的有砾石、沸石、麦饭石、页岩、火山岩、铁矿石、陶粒、煤渣、矿渣、钢渣、海蛎壳、砖块等。Zhao等^[8]建立了地下垂直下流式和上流式人工湿地生态系统,研究矿渣和砾石作为填料对废水中的总磷去除效果。结果表明,当通入的C/N比例较高时(从2.5:1到5:1再到10:1),填料对总磷的平均去除效率随之提高(从75%提升至90%)。万正芬等^[9]研究比较了19种填料对磷的吸附性能。结果显示,不同填料对磷的饱和吸附量和解吸率均存在较大差异。其中,钢渣、高岭土、无烟煤和瓷砂陶粒对磷的吸附能力较强,且解吸率较低,适合作为人工湿地的填料。Feng等^[10]做了对照试验,研究以生物炭为填料对氨氮的去除率。结果表明,在非曝气条件下,未加入生物炭的垂直流人工湿地(CW-1)中对氨氮去除率仅为11.31%,但在添加了生物炭的垂直流人工湿地(CW-2)中却达到了17.25%。史鹏博等^[11]通过等温吸附实验考察了沸石、火山岩、空心砖、钢渣4种填料及其不同的组合方式对氮磷污染物的去除效果。结果表明,各填料对磷的饱和吸附量大小顺序依次为空心砖(3 051.57 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>钢渣(2 863.69 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>火山岩(1 102.78 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>沸石(717.15 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),对 NH_4^+-N 的饱和吸附量大小

收稿日期: 2022-03-14

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC0408202);上海市青年科技英才扬帆计划(20YF1445600);上海市“科技创新行动计划”社会发展科技攻关项目(20dz1207703)

作者简介: 袁悦(1988—),女,博士,高级工程师,从事水污染治理相关研究和咨询工作。

顺序依次为沸石 (2 388.92 mg.kg⁻¹) > 空心砖 (618.39 mg.kg⁻¹) > 火山岩 (310.84 mg.kg⁻¹)。在组合填料中,沸石含量高的组合对氨氮的去除效果高于其他填料组合,空心砖、钢渣含量高的填料组合对磷的去除效果高于其他填料的组合。除此之外,新型填料也越来越受到研究者的重视,如铁碳基等。

本研究基于“变废为宝”“资源化利用”“传统与新型相结合”的原则,选取炉渣、铁碳基、钙基膨润土、普通膨润土、生物陶粒、火山岩、沸石、砾石等 8 种填料,通过等温吸附试验首先考察单一填料对氮、磷等污染物的去除效果,然后根据单一填料试验结果选取去除效果较佳的两种填料进行组合,考察组合填料对氮、磷等污染物的去除效果,最终为利用人工湿地处理高盐难降解有机废水选择及优化填料提供科学依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

炉渣、铁碳基、钙基膨润土、普通膨润土、生物陶粒、火山岩、沸石、砾石等 8 种购于某网站。炉渣粒径 3~6 mm,铁碳基研磨过筛后粒径 2~5 mm,钙基膨润土 2~4 mm,生物陶粒粒径 3~5 mm,火山岩粒径 2~6 mm,沸石粒径 3~5 mm,砾石粒径 2~5 mm。各填料均用清水清洗,并烘干备用,如图 1 所示。

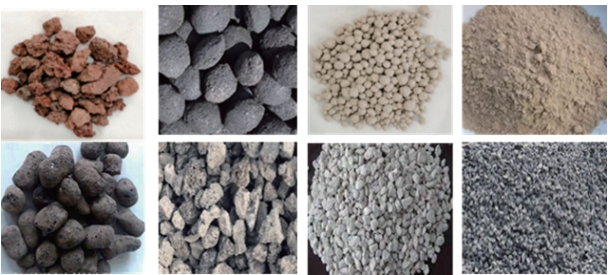


图 1 吸附填料(第一排从左至右:炉渣、铁碳基、钙基膨润土、普通膨润土;第二排从左至右:生物陶粒、火山岩、沸石、砾石)

表 1 高盐难降解有机废水主要理化参数

单位:mg/L

参数	COD	SS	TP	TN	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	NO ₂ ⁻ -N	Cl ⁻	pH
数值	122.1	10.1	0.1	6.4	0.34	4.7	0.01	17 187.2	7.8

18 h、24 h 时取上清液,经滤膜过滤后检测。

1.3 分析方法

COD 采用重铬酸钾法测定,SS 采用滤纸重量法,TP 的测定采用过硫酸钾消解分光光度法,TN 采用酚二磺酸分光光度法测定,NH₄⁺-N 采用纳氏试剂分光光度法测定,NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 采用分光光度法测定,氯化物采用硝酸银滴定法,pH 采用雷磁便携式 pH 计测定。

高盐难降解有机废水取自上海市某实际化工区污水处理厂出水,主要理化参数如表 1 所示。

1.2 试验方法

1.2.1 单一填料对氮、磷的吸附试验

准备 9 个 1 000 ml 烧杯,各加入 800 ml 高盐难降解有机废水,分别向 2~9 号烧杯中依次投加 40g 的炉渣、火山岩、沸石、砾石、生物陶粒、铁碳基、膨润土、钙基膨润土,使吸附剂浓度为 50g/L。1 号为空白对照组,仅加入高盐难降解有机废水。实验装置如图 2 所示。配制氨氮母液(50 mg/L)、正磷酸盐母液(20 mg/L),鉴于原水氮、磷浓度过低,无法获得差异性数据,添加 NH₄Cl 和 KH₂PO₄ 溶液模拟 NH₄⁺-N (10 mg/L)和 TP(5 mg/L)的浓度,分别进行实验。将烧杯置于磁力搅拌器上,在 110 r·min⁻¹、25℃条件下,搅拌 24 h,分别在 0 h、1 h、3 h、6 h、12 h、18 h、24 h 时取上清液,经滤膜过滤后检测。

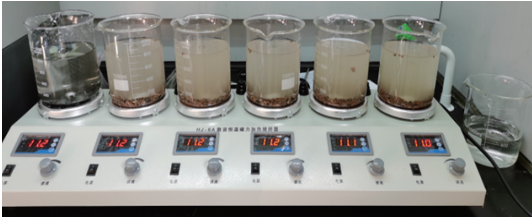


图 2 填料吸附试验装置

1.2.2 组合填料对氮、磷的吸附试验

准备 2 个 1 000 ml 烧杯,各加入 800 ml 高盐难降解有机废水。10 号为空白对照组,向 11 号烧杯中投加 40 g 的炉渣 + 铁碳基(质量比 1 : 1)。实验装置如图 2 所示。配制氨氮母液(50 mg/L)、正磷酸盐母液(20 mg/L),鉴于原水氮、磷浓度过低,无法获得差异性数据,添加 NH₄Cl 和 KH₂PO₄ 溶液模拟 NH₄⁺-N (10 mg/L 左右)和 TP(5 mg/L 左右)的浓度,分别进行实验。将烧杯置于磁力搅拌器上,在 110 r·min⁻¹、25℃条件下,搅拌 24 h,分别在 0 h、1 h、3 h、6 h、12 h、

2 结果与讨论

2.1 单一填料对总磷的去除效果

随着时间增加,填料的吸附量迅速增大,但 3 h 后,吸附作用逐渐减弱,并趋于平衡,如表 2 所示。图 3 为 3 h 时不同填料对 TP 的去除效果,表明填料的类型影响填料的吸附效果。从中可以看出,9 组实验组的出水 TP 浓度均分别低于进水 TP 浓度。其中,炉

渣组的 TP 去除率最高,达 29.7%;其次是膨润土对 TP 去除率(27.3%)和铁碳基对 TP 去除率(24.9%);火山岩组的 TP 去除率最低,仅有 9.9%。这可能是相对于其他填料而言,炉渣的比表面积较大,再加上富含钙、铁等物质,可以通过吸附、络合、累积等作用去除 TP,进而导致出水 TP 浓度较低。Xu 等^[11]研究了不同填料(炉渣、黄筋泥、膨润土、红砂土、粉煤灰和 4 种砂子)对污水中总磷的去除能力,同样发现炉渣对磷的去除能力最高。然而,与已有研究^[9,12]相比,本研究中同类填料对 TP 的去除率较低,可能与本研究水中 TP 初始浓度较低及高盐属性有关。

表 2 不同填料下 TP 浓度随时间的变化情况 单位:mg/L

时间	0 h	1 h	3 h	6 h	12 h	18 h	24 h
空白	4.01	4.03	3.98	3.97	3.99	3.98	3.98
炉渣	4.01	3.03	2.82	2.79	2.80	2.69	2.80
火山岩	4.01	3.86	3.61	3.59	3.60	3.61	3.59
沸石	3.87	3.16	2.99	2.98	2.97	2.98	2.97
砾石	3.87	3.46	2.93	2.94	2.93	2.93	2.92
生物陶粒	3.87	3.49	3.38	3.37	3.37	3.39	3.40
铁碳基	3.87	3.13	2.90	2.91	2.89	2.92	2.91
膨润土	3.87	3.02	2.81	2.81	2.84	2.79	2.80
钙基膨润土	3.87	3.42	2.88	2.90	2.87	2.88	2.89

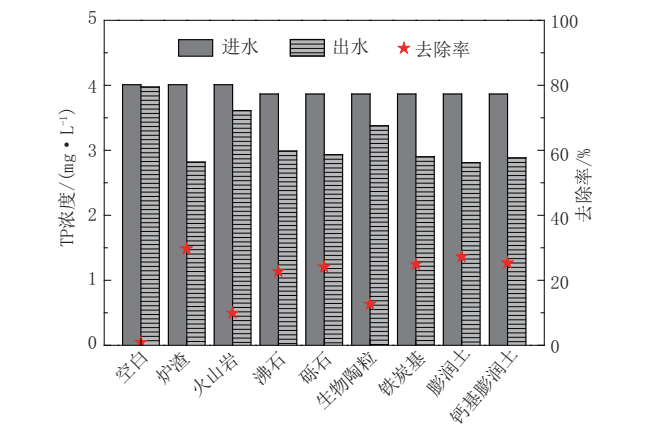


图 3 3 h 时不同填料对 TP 的去除效果

2.2 单一填料对总氮的去除效果

与单一填料对总磷的去除效果类似,随着时间增加,填料的吸附量迅速增大,但 3 h 后,吸附作用逐渐减弱,并趋于平衡,如表 3 所示。从图 4 可知,各填料对 TN 的去除率大小为炉渣(22.6%)>火山岩(19.5%)>膨润土(16.9%)>钙基膨润土(15.8%)>生物陶粒(14.6%)>铁碳基(11.1%)>沸石(9.9%)>砾石(9.3%)。同样,与已有研究^[9,12]相比,本研究中同类填料对 TN 的去除率较低,可能与本研究水中的总氮初始浓度较低有关。Reinhardt 等^[13]研究了氮在人工湿地系统的迁移转化过程,通过同位素示踪技术

发现低负荷下填料的吸附、蓄积贡献仅为 6%,绝大部分通过微生物的硝化反硝化作用得到去除。

表 3 不同填料下 TN 浓度随时间的变化情况 单位:mg/L

时间	0 h	1 h	3 h	6 h	12 h	18 h	24 h
空白	19.14	17.98	16.53	16.58	17.21	16.98	17.46
炉渣	19.14	16.28	14.81	14.93	14.76	14.65	14.77
火山岩	19.14	16.89	15.42	15.39	15.43	15.63	15.44
沸石	16.99	16.44	15.30	15.29	15.31	15.26	15.28
砾石	16.99	16.12	15.40	15.41	15.37	15.39	15.42
生物陶粒	16.99	15.46	14.51	14.49	14.51	14.52	14.47
铁碳基	16.99	15.96	15.10	15.09	15.12	15.13	15.09
膨润土	16.99	15.13	14.11	14.24	14.26	14.19	14.22
钙基膨润土	16.99	15.34	14.31	14.35	14.31	14.30	14.33

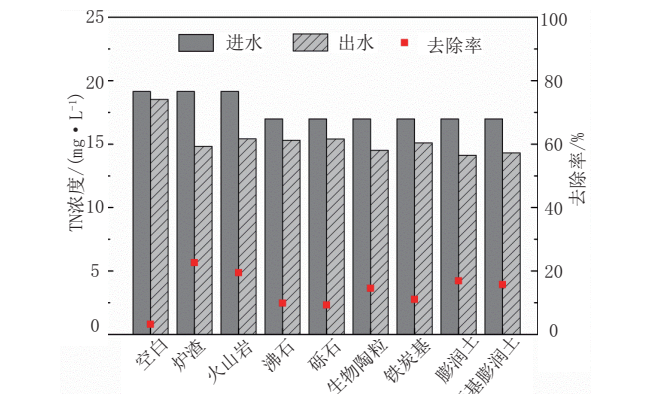


图 4 3 h 后不同填料对 TN 的去除效果

2.3 单一填料对氨氮的去除效果

与 TP 和 TN 不同,8 种填料对氨氮的去除效果并不明显,从氨氮去除绝对浓度来看,3 h 后仅膨润土对氨氮的去除量在 1 mg/L 以上,其他填料对氨氮的去除量均低于 1 mg/L,如图 5 所示。这可能与人工湿地中氨氮的去除机理有关,污水中氨氮一方面通过 NH₃ 形式向大气挥发,另一方面通过硝化反硝化还原成气态氮(N₂、N₂O)而进入大气^[14]。这也告诉我们,后续在采用人工湿地处理高盐难降解有机废水的装置搭建过程中,需要培养驯化功能性微生物,实现氨氮通过生物硝化作用转化成硝态氮,再经自养反硝化菌或者异养反硝化菌将硝态氮还原成氮气,进而去除氨氮。

2.4 组合填料对污染物的去除效果

基于氮磷去除率、实际应用性等因素,考察炉渣与铁碳基组合填料对污染物的去除效果。由图 6 可知,炉渣和铁碳基组合填料对废水中的 TP、TN、氨氮均具有一定的去除效果。其中,组合填料对废水 TP 的去除效果较好,去除率达 31.8%;组合填料对 TN 和氨氮的去除率分别为 23.2%和 10.5%。基于单一

表 4 不同填料下氨氮浓度随时间的变化情况 单位:mg/L

时间	0 h	1 h	3 h	6 h	12 h	18 h	24 h
空白	10.69	10.98	10.97	10.98	10.64	10.59	10.88
炉渣	10.69	10.68	10.51	10.52	10.46	10.65	10.55
火山岩	10.69	11.24	11.14	10.67	10.66	10.74	10.68
沸石	10.70	10.65	10.56	10.52	10.68	10.59	10.57
砾石	10.70	10.24	10.20	10.34	10.44	10.23	10.64
生物陶粒	10.70	10.24	10.06	10.54	10.42	10.35	10.51
铁碳基	10.70	10.48	10.06	10.22	10.44	10.21	10.35
膨润土	10.70	10.33	9.00	10.12	9.87	10.21	10.54
钙基膨润土	10.70	9.80	9.90	9.89	10.12	10.54	10.10

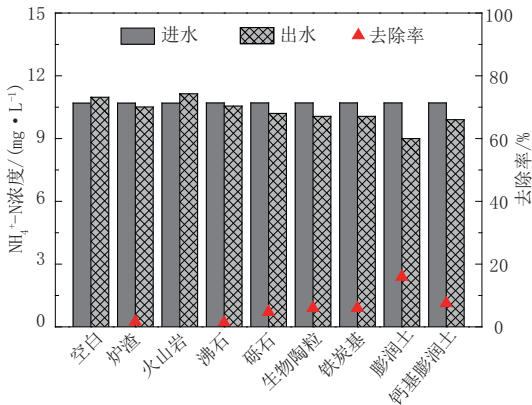


图 5 3 h 后不同填料对氨氮的去除效果

填料试验的结果与分析发现,组合填料对 TP 和 TN 的去除率均大于单一炉渣或铁碳基对 TP 和 TN 的去除率;组合填料对氨氮的去除效果相比单一炉渣或铁碳基有较为明显的提高。至于出现“1+1>2”的去除效果,可能是炉渣和铁碳基两种填料之间相互促进的结果,具体原因有待进一步详细研究。

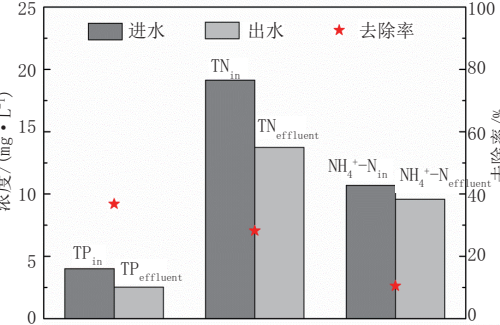


图 6 3 h 后组合填料对废水中污染物的去除效果

3 结 语

本研究选取炉渣、铁碳基、钙基膨润土、普通膨润土、生物陶粒、火山岩、沸石、砾石等 8 种填料,通过对高盐难降解有机废水中典型污染物的等温吸附试验,优选两种填料进行组合,考察分析了填料对污染物的去除效果,得出以下结论:

(1)单一填料在进水 TN 浓度约为 20 mg/L、总磷浓度约为 5 mg/L 的条件下,炉渣对高盐难降解有机废水中总磷和总氮的去除率相对较高,分别达到 29.7%和 22.6%。

(2)炉渣和铁碳基组合填料在进水 TN 浓度约为 20 mg/L、总磷浓度约为 5 mg/L 的条件下,对高盐难降解有机废水中总磷、总氮的去除率分别达到 31.8%和 23.2%,均高于单一炉渣和单一铁碳基的效果。那么后续搭建人工湿地系统进行动态试验时,可使用两者的组合填料。

(3)后续搭建人工湿地系统进行动态试验时,需要培养驯化功能性微生物,实现氨氮通过生物硝化作用转化成硝态氮,再经自养反硝化菌或者异养反硝化菌将硝态氮还原成氮气,进而去除氨氮。

参考文献:

[1] Ahmadi M, Ghanbari F. Degradation of organic pollutants by photo-electro-peroxone /ZVI process: Synergistic, kinetic and feasibility studies [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 228(DEC. 15):32-39.

[2] D Wu, Yang Z, Wang W, et al. Ozonation as an advanced oxidant in treatment of bamboo industry wastewater[J].Chemosphere,2012,88(9).

[3] A R B ó rquez. Review of the treatment of seafood processing wastewaters and recovery of proteins therein by membrane separation processes - prospects of the ultrafiltration of wastewaters from the fish meal industry[J]. Desalination, 2002, 142(1):29-45.

[4] Lefebvre O, Vasudevan N, Torrijos M, et al. Halophilic biological treatment of tannery soak liquor in a sequencing batch reactor[J]. Water Research, 2005, 39(8):1471-1480.

[5] 李凤娟,徐菲,李小龙,等.高盐度废水处理技术研究进展[J].环境科学与管理,2014,39(2):72-75.

[6] 苏渊益.人工湿地对高盐废水尾水的深度处理研究[J].广东化工, 2020,47(21):96-97.

[7] 秦娟娟.人工湿地填料对含盐污水中污染物吸附性能研究[D].青岛:中国海洋大学,2014.

[8] Zhao Y J, Hui Z, Chao X, et al. Efficiency of two-stage combinations of subsurface vertical down-flow and up-flow constructed wetland systems for treating variation in influent C/N ratios of domestic wastewater[J]. Ecological Engineering, 2011, 37(10):1546-1554.

[9] 万正芬,等.19 种人工湿地填料对磷吸附解吸效果研究[J].水处理技术, 2015,41(4):35-44.

[10] Feng L, Liu Y, Zhang J, et al. Dynamic variation in nitrogen removal of constructed wetlands modified by biochar for treating secondary livestock effluent under varying oxygen supplying conditions [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 260:110152.

[11] Xu D, Xu J, Wu J, et al. Studies on the phosphorus sorption capacity of substrates used in constructed wetland systems [J]. Chemosphere, 2006, 63(2):344-352.

[12] 史鹏博,朱洪涛,孙德智.人工湿地不同填料组合去除典型污染物

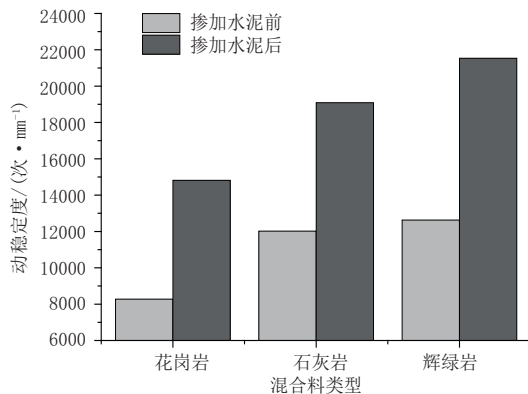


图9 掺加抗剥落材料前后的车辙试验结果

的变形;另一方面,水泥材料经过一定的养生后,裸露部分与空气中水蒸气接触发生硬化,一定程度也能提高沥青混合料的结构强度。

6 结 论

(1)在相同矿料级配设计下,不同机制砂混合料试件的毛体积密度与最大理论密度规律存在冲突,除了受到机制砂本身密度值影响,还与机制砂压碎值、耐磨耗、内摩阻特性有关。

(2)石灰岩机制砂混合料的稳定度与残留稳定度比皆略高于辉绿岩机制砂,远高于花岗岩机制砂,冻融劈裂试验也显示出一致的规律。

(3)相比花岗岩机制砂,辉绿岩机制砂混合料动稳定度提升52.6%,石灰岩机制砂混合料动稳定度提升45.2%,主要受机制砂跟沥青间黏附性、及机制砂的硬度影响。

(4)低温状态下,花岗岩机制砂混合料的破坏应变最低,抗裂性能较差;石灰岩机制砂和辉绿岩机制砂混合料的破坏应变试验结果较接近,具有较优的低温抗变形能力。

(5)使用水泥材料抗剥落改善措施,花岗岩机制砂与辉绿岩机制砂混合料水稳定性、高温性能皆产生明显改善,其中残留稳定度比提升5%以上,残留强度比提升16%以上,动稳定度提升50%以上。

参考文献:

- [1] Luo C X, He J, Li W X, et al. Study on water damage mechanism of asphalt pavement based on industrial CT technology[J]. Applied Mathematics and Nonlinear Sciences, 2021:102-108.
- [2] Zhang, Ming Z. Early Diseases of Asphalt Pavement Damage of Water Research and Countermeasures[J]. Applied Mechanics & Materials, 2014(707):532-535.
- [3] 朱洪洲, 谭祺琦, 范世平, 等. 基于图像技术的沥青混合料微观结构研究进展[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版), 2021, 40(10):97-110.
- [4] 王毅, 岳光华, 李维. 石灰岩矿物成分对其集料磨光值的灰色关联分析[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2015, 36(3):353-356, 372.
- [5] 杨三旗. 不同集料种类的橡胶沥青混合料水稳定性研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2015.
- [6] 国斌, 刘远东, 刘卫东. 花岗岩集料在沥青路面应用研究进展[J]. 路基工程, 2021(4):12-18.
- [7] 刘康康, 李大为, 曹捷. 超薄罩面在城市道路水泥路面白改黑中的应用实践[J]. 城市道桥与防洪, 2021(9):196-198.
- [8] 欧阳男. 采用辉绿岩骨料的高黏结沥青抗滑磨耗层性能研究[J]. 城市道桥与防洪, 2018(2):153-157.
- [9] 何子胤. 不同粒径细集料对沥青砂浆强度特性及蠕变特性影响研究[D]. 西安: 长安大学, 2018.
- [10] 孙星海, 刘泽, 王军伟, 等. 不同机制砂微观形貌和胶砂性能研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2021(1):85-89.
- [11] 古洋. 机制砂在沥青路面中的适用性研究[D]. 西安: 长安大学, 2018.
- [12] 马士宾, 袁文瑞, 王清洲, 等. 集料棱角对沥青混合料性能影响研究[J]. 中外公路, 2015, 35(2):207-212.
- [13] 姚形傲, 徐慧宁, 谭忆秋, 等. 细集料形貌的分维数评价及沥青混合料性能试验[J]. 公路交通科技, 2014, 31(10):7-12, 20.

(上接第202页)

- 的研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(3):704-711.
- [13] Reinhardt M, Müller B, Gächter R, et al. Nitrogen Removal in a Small Constructed Wetland: An Isotope Mass Balance Approach[J].

- Environmental Science & Technology, 2006, 40:3313-3319.
- [14] 吴海明. 人工湿地的碳氮磷循环过程及其环境效应[D]. 济南: 山东大学, 2014.