

# Performance of Different Constructed Wetland Substrates on Nitrogen and Phosphorous Adsorption

Xuwen HE, Hao WANG, Hui LIN, Zhen CHAI, Yue ZHANG, Liyuan LIU, Jianli JIA, Jianbing WANG

School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing, 100083, P.R. China

Email: hexuwen@sina.com.cn

**Abstract:** Substrate is an important component of constructed wetlands, playing an significant role in the purification of nitrogen and phosphorous. The nitrogen and phosphorus adsorption properties of four substrates, including lytag, gravel, clinoptilolite and carpolite, were studied through the basic experiments. Freundlich model and Langmuir model were used to fit adsorption isotherm equation experimental results, revealing that in terms of  $G_0$  with ammonia nitrogen adsorption, clinoptilolite > lytag > gravel > carpolite; and in terms of  $G_0$  with phosphorus adsorption, lytag > carpolite > clinoptilolite > gravel. The precipitation experiments carried out after substrate adsorption saturation revealed that the ammonia nitrogen adsorbance of clinoptilolite was large, its adsorption efficiency was high and the precipitation quantity after saturation was low; while the phosphorus adsorbance of lytag was large and the percentum of precipitation was low. The results revealed that the precipitation of nitrogen and phosphorus occurred in the four substrates, which may lead to the secondary pollution of water bodies.

**Keywords:** constructed wetland; substrate; nitrogen and phosphorous; adsorption

## 不同人工湿地基质对氮磷吸附性能研究

何绪文, 王昊, 林辉, 柴祯, 张岳, 刘俐媛, 贾建丽, 王建兵

中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京, 中国, 100083

Email: hexuwen@sina.com.cn

**摘要:** 基质作为人工湿地的重要组成部分, 对氮磷的净化起着重要作用。通过对粉煤灰陶粒、砾石、沸石、石灰石四种基质对氮磷吸附性能基础实验研究, 运用 Freundlich 和 Langmuir 两种模型方程对等温吸附实验结果进行拟合, 基质对氨氮吸附的  $G_0$  依次为: 沸石>粉煤灰陶粒>砾石>石灰石, 对磷素吸附的  $G_0$  依次为: 粉煤灰陶粒>石灰石>沸石>砾石。基质吸附饱和后解析实验表明: 沸石对氨氮吸附容量很大, 其易吸附性能好, 且饱和后解析量很小; 而粉煤灰陶粒对磷吸附量相对较大, 解析百分比低。通过实验表明: 四种基质都存在氮磷解析的现象, 致使水体有二次污染风险。

**关键词:** 人工湿地; 基质; 氮磷; 吸附

### 1 引言

人工湿地作为一种生态处理技术, 自上个世纪五六十年代<sup>[1]</sup>生态学家发现其具有净化水质功能, 1972年 Kickuth 提出根区法(Root Zone Method)后得到迅速发展, 到八十年代已经成为一种污水处理的新技术。目前许多国家用人工湿地处理各类污水, 包括城市生活污水、尾矿排出液、暴雨径流、工业污水、农业面

源污染污水、垃圾渗滤液、受污染河流湖泊等地表水、养殖污水、污泥脱水水、富营养化水体等<sup>[2-5]</sup>。

人工湿地是一个由动植物、微生物、基质等构成的水生生态系统, 通过各组成部分间相互协同作用, 使湿地系统平衡运转, 并达到较优的净化能力。基质作为人工湿地系统的一个关键组成部分, 其作用至少有: 作为植物的生长载体; 为微生物提供大量的生长空间; 直接通过物理化学作用净化水体; 并保定具有一定的空气扩散能力和水力传导性能。目前大多数学者认为人工湿地系统对于氨氮去除主要依靠微生物硝

基金项目: 中央高校基本科研业务费资助(2009QH12); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07209-003-07)

化反硝化, 但不否定植物和某些基质存在较大贡献; 而对于磷的去除, 由于微生物作用不大, 植物吸收能力有限, 一般认为, 人工湿地基质吸附磷是湿地除磷的主要机理, 基质是进入湿地磷的最终归宿<sup>[6-9]</sup>。因此选择合适的基质将有利于提高人工湿地对氮磷的去除。在此, 笔者进行了砾石、沸石(以绿十字沸石为主)、石灰石、工业副产物粉煤灰陶粒四种基质的对比研究, 在实验室条件下, 排除其它外界不可控环境因素干扰, 单纯考查不同基质在静态条件下对氮磷素吸附性质的差异, 从而为选择合适人工湿地基质提供理论依据。

## 2 材料与方法

### 2.1 实验材料

本文选取粉煤灰陶粒、砾石、沸石(以绿十字沸石为主)、石灰石四种基质对氮磷吸附性能进行对比研究, 实验材料来自河南水质净化滤料厂。基质部分化学组成如表 1。

Table1. Some chemical components of different substrates

表 1. 不同基质部分化学成分

含量	粉煤灰陶粒	砾石	沸石	石灰石
全量 Al (mg/g)	133.4	68.3	82.3	30.6
全量 Fe (mg/g)	57.1	44.4	10.1	8.6
全量 Ca (mg/g)	68.5	0.0	28.3	320.6
全量 Mg (mg/g)	12.7	5.1	4.0	20.9
全量 Mn (mg/g)	0.0	0.0	0.0	0.0

### 2.2 测试方法

氨氮: 纳氏试剂比色法 (GB7479-87); 磷: 磷钼抗分光光度法 (GB11893-89)。

### 2.3 实验条件与方法

#### 2.3.1 序批吸附等温实验

称取上述四种基质 20g 于 250ml 碘量瓶中, 加入由  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  配制的不同浓度氨磷溶液 200ml, 并置于恒温空气振荡器中, 于  $25\pm 1^\circ\text{C}$ 、 $125\pm 5\text{r}/\text{min}$  条件下振荡 48h 后进行取样经  $0.45\mu\text{m}$  滤膜过滤后分析氮磷浓度, 并绘制吸附等温曲线。

#### 2.3.2 饱和基质解析实验

称取吸附饱和和基质 10g 于 250ml 碘量瓶中, 加入

去离子水 200ml, 在恒温空气振荡器中于  $25\pm 1^\circ\text{C}$ 、 $125\pm 5\text{r}/\text{min}$  条件下振荡 24h 后进行取样经  $0.45\mu\text{m}$  滤膜过滤后分析氮磷浓度, 并计算解析比。

## 3 结果与分析

### 3.1 基质对氮磷等温吸附分析

对于恒温条件下固-液发生的吸附现象, 常用 Freundlich 吸附方程来表示固体表面吸附量和液体中吸附质平衡浓度之间的关系, 而 Langmuir 吸附方程可以确定固体介质理论最大吸附容量和吸附强度<sup>[2]</sup>。

$$\text{ Freundlich 吸附方程: } \lg G = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$$

式中:  $G$  表示吸附平衡单位质量吸附剂吸附量,  $C$  为吸附平衡时吸附质浓度,  $K$ 、 $n$  为常数

$$\text{ Langmuir 吸附方程: } \frac{1}{G} = \frac{1}{G_0} + \frac{A}{G_0} \frac{1}{C}$$

式中:  $G_0$  表示吸附剂最大理论吸附量,  $C$  为吸附平衡时吸附质浓度,  $G$  表示吸附平衡时单位质量吸附剂吸附量,  $A$  为常数。

在 Freundlich 方程中,  $K$  值直接反应吸附量大小,  $K$  值越大, 表明吸附能力越强;  $1/n$  可粗略地反应基质对氮磷的吸附强度, 一般认为,  $1/n < 0.5$  表明吸附质极易被吸附,  $1/n > 2$  表明吸附质难于被吸附。在 Langmuir 吸附方程中,  $G_0$  表征吸附量大小,  $G_0$  越大则表明吸附量越大,  $1/A$  表征基质对氮磷的络合能, 最大缓冲量 ( $\text{MBC} = G_0/A$ ) 能综合反应基质吸收氮磷强度和容量。根据所得实验结果, 分别用 Freundlich 吸附方程和 Langmuir 吸附方程进行拟合。基质对氨氮等温吸附线相关参数见表 2; 基质对磷素等温吸附线相关参数见表 3。

Freundlich 模型和 Langmuir 模型对四种基质对氨氮吸附拟合均表现出较好的相关性。四种基质  $K$  值大小为: 沸石 > 粉煤灰陶粒 > 石子 > 砾石,  $1/n$  均小于 2, 表明对氨氮均有一定的吸附量, 而沸石和石灰石  $1/n < 0.5$ , 表明这沸石和石灰石易吸附氨氮。四种基质的  $G_0$  依次为: 沸石 > 粉煤灰陶粒 > 砾石 > 石灰石,  $\text{MBC}$  值为: 沸石 > 粉煤灰陶粒 > 石灰石 > 砾石。四种基质中斜发沸石  $K$ 、 $G_0$ 、 $\text{MBC}$  最大, 尤其是  $G_0$ 、 $\text{MBC}$  远大于其它三种基质, 表明斜发沸石具有较大的吸附能力和缓冲能力, 而砾石和石灰石的吸附量和缓冲量最小, 粉煤灰陶粒居中, 因此在构建氨氮负荷较高的人工湿地时最好不要以砾石和石灰石这类基质作为

**Table 2. Related parameters of ammonia nitrogen adsorption isotherm equation about the substrate (25°C)**

**表 2. 各种基质氨氮吸附等温拟合方程及相关参数 (25°C)**

基质名称	Freundlich 吸附方程			Freundlich 吸附方程			
	<i>K</i>	1/ <i>n</i>	R(n=7)	<i>G</i> <sub>0</sub> (mg/g)	<i>A</i>	R(n=7)	MBC(mg/g)
粉煤灰陶粒	0.0344	0.5588	0.9573	0.1633	4.7133	0.9325	0.0347
砾石	0.0051	0.5008	0.9905	0.0257	5.5952	0.9452	0.0046
沸石	0.7818	0.4069	0.9725	2.2267	2.1320	0.9500	1.0444
石灰石	0.0089	0.2757	0.9726	0.0219	2.5699	0.9586	0.0085

**Table 3. Related parameters of phosphorous adsorption isotherm equation about the substrates (25°C)**

**表 3. 各种基质磷素吸附等温拟合方程及相关参数 (25°C)**

基质名称	Freundlich 吸附方程			Langmuir 吸附方程			
	<i>K</i>	1/ <i>n</i>	R(n=7)	<i>G</i> <sub>0</sub> (mg/g)	<i>A</i>	R (n=7)	MBC(mg/g)
粉煤灰陶粒	0.0538	0.5856	0.9087	0.3725	6.7237	0.9296	0.0554
砾石	0.0002	1.0728	0.9600	0.0175	64.8406	0.9811	0.0003
沸石	0.0083	0.4305	0.9583	0.0473	10.2852	0.9908	0.0046
石灰石	0.0004	1.1236	0.9960	0.1305	250.4534	0.9983	0.0005

单一填料，而可以考虑以沸石这类基质或掺杂这类基质，以求得对氨氮好的去除效果。

Freundlich 模型和 Langmuir 模型对四种基质对磷吸附拟合均表现出较好的相关性。四种基质 *K* 值大小为粉煤灰陶粒>沸石>石灰石>砾石，1/*n* 均小于 2，表明对磷素均有一定的吸附量。四种基质的 *G*<sub>0</sub> 依次为：粉煤灰陶粒>石灰石>沸石>砾石，MBC 值为：粉煤灰陶粒>沸石>石灰石>砾石。粉煤灰陶粒 *K*、*G*<sub>0</sub>、MBC 最大，尤其是 *G*<sub>0</sub>、MBC 比其它三种基质大很多，表明粉煤灰陶粒相对其它三种基质来说具有较大的吸附能力和缓冲能力，但其 *G*<sub>0</sub>、MBC 仍然不大，而一般认为，人工湿地基质吸附磷是湿地除磷的主要机理，基质是进入湿地磷的最终归宿，故应选择对磷吸附量大基质作为填质，以上四种基质均不可在对除磷要求较高的湿地中作为单一填料使用，而应该掺杂其它高吸磷基质。

### 3.2 实验基质饱和后解析特性及二次污染风险评估

和基质解析实验结果见表 4，结论与相关文献<sup>[1,9-12]</sup>类似。

从表 4 可以看出，对于氨氮，解析量以粉煤灰陶粒最大，其次为砾石和沸石，石灰石最小；从解析百分比看，砾石最大，其次为粉煤灰陶粒和石灰石，沸石最小。沸石对于氨氮的解析量和解析百分比都较小，

仅 0.24% 的解析量，且吸附容量大，说明沸石是人工湿地除氨氮的良好基质。而对于磷素，解析量以粉煤灰陶粒最大，其次为砾石和沸石，石灰石最小；从解析百分比看，砾石最大，其次为沸石，粉煤灰陶粒和石灰石最小。四种基质中粉煤灰陶粒于磷素吸附容量最大，石灰石次之，且解析百分比都低，解析后溶液磷素浓度亦较低。在实际运行的处理生活污水的间歇潜流人工湿地中，每次的水力停留时间往往较长，一般长于饱和基质达到解析平衡所需时间，若以解析量除以每次处理体积，则可得到以清洁水流入已吸附饱和的人工湿地时的出水氨磷浓度，由表 4 可知，对于氨氮以粉煤灰陶粒作为填料将超出国家生活污水排放二级标准，其它三种填料氨氮出水都在二级标准以内；对于磷出水浓度，四种基质无一达标，且都远远超出国家相关标准，存在二次污染风险，故在选择填料时应谨慎考虑。

### 4 结论

- ①对四种基质进行等温吸附模型拟合，表明沸石对氨氮有较大的吸附容量，其它三种基质对氨氮吸附容量较小；对于磷吸附容量，粉煤灰陶粒虽相对其它三种基质有较大吸附容量，但亦较小。
- ②通过对四种基质解析实得出沸石对氨氮吸附容量很大，易吸附性能好，且饱和后解析量很小；而粉煤灰陶粒对磷吸附量相对较大，解析百分比低。

Table 4. Ratio of desorption and adsorption of ammonia and phosphorus in substrates saturated with ammonia and phosphorus

表 4. 氨磷饱和和基质氮磷的最大解析量与解析比

基质名称	粉煤灰陶粒	砾石	沸石	石灰石
氨氮理论最大吸附量(mg/g)	0.1633	0.0257	2.2267	0.0219
氨氮最大解析量 (mg/g)	0.0289	0.0071	0.0062	0.0035
氨氮解析百分比 (%)	17.6975	27.6265	0.2784	15.9817
解析后氨氮浓度 (mg/L)	35.2439	13.8536	15.7605	9.7674
磷理论最大吸附量(mg/g)	0.3725	0.0175	0.0473	0.1305
磷最大解析量 (mg/g)	0.0146	0.0073	0.0069	0.0030
磷解析百分比 (%)	3.9195	41.7143	14.5877	2.2989
解析后磷浓度 (mg/L)	17.8049	14.2439	17.5399	8.3721

③对实际运行用于处理生活污水的间歇潜流人工湿地进行饱和解析计算,得出四种基质用于磷素吸附,出水存在二次污染风险,而粉煤灰陶粒还存大氨氮出水超标风险。

致 谢

感谢中央高校基本科研业务费资助项目(2009QH12)及国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07209-003-07)的资助。

References (参考文献)

[1] House C H. Constructed wetlands and aquatic and soil filter for reclamation and reuse of water[J].Ecological Engineering. 1999, 12:27-38

[2] YE Jian-feng. Research on Removal Mechanism for Pollutant in Vertical-Flow Constructed Wetland[D].Tongji University, 2007

[3] DENG Shi-huan, XIAO De-lin et al. Effects of Livestock Wastewater on the Physiological Characteristics of Phragmites australis[J].Journal of Agro-Environment Science, 2007,26(4):1370-1374

[4] Mays P.A, and Edwards G.S. Comparison of heavy metal accu-

mulation in a natural wetland and constructed wetlands receiving acid mine drainage. Ecological Engineering, 2001,16: 487-500

[5] Rivera R, et al. The application of the root Zone method for the treatment and reuse of high-strength abattoir waste in Mexico , Water Science and Technology, 1997,35(5),271-278

[6] Fisher M.M., Reddy K.R. Phosphorus flux from wetland soils affected by long-term nutrient loading [J]. Environmental Quality, 2001, 30(1):261-271

[7] Richardson C.J. Long-term phosphorus assimilative capacity in freshwater wetlands: A new paradigm for sustaining ecosystem structure and function. Environmental Science & technology, 1999, 33(10):1545-1551

[8] Reddy K.R., P.M.. Phosphorus Sorption Capacities of Wetland Soils and Stream Sediments Impacted by Dairy Effluent [J].Journal of Environmental Quality, 1998, 27: 438-447

[9] YUAN Dong-hai,et al. Mechanism of phosphorus purification in some kinds of substrates constructed systems[J].China Environmental Science, 2004,25(5):614-617

[10] ZHAO Gui-yu. Screening and Adsorption Mechanisms on Substrates for Phosphorus Removal in Constructed Wetlands[D].Tongji University,2007

[11] Drizo A., Frost C.A., Grace J., Physic-Chemical Screening of Phosphate—removing Substrates for Use in Constructed Wetland Systems[J].Water Research.,1999,33(17):3595-3602

[12] YAN Yi. Study on Performance of Constructed Wetland for Rural Sewage Treatment in Arid[D].Beijing University of Chemical Technology, 2008