



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201907051

中图分类号 X131.2

文献标识码 A

王若凡, 汪文飞, 王煜钧. 不同填料在折流湿地中脱氮除磷的动力学分析[J]. 环境工程学报, 2020, 14(5): 1154-1161.

WANG Ruofan, WANG Wenfei, WANG Yujun. Kinetic analysis of nitrogen and phosphorus removal by different fillers in a baffled wetland[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(5): 1154-1161.

不同填料在折流湿地中脱氮除磷的动力学分析

王若凡*, 汪文飞, 王煜钧

兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070

第一作者: 王若凡(1983—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 人工湿地污水处理。E-mail: wangruofan@mail.lzjtu.cn

*通信作者

摘要 为了解决我国西部农村分散式生活污水污染问题, 结合西北地区年平均气温条件特征, 基于潜流湿地原理对比研究了混凝土渣、砾石和生物炭脱氮除磷效应, 分析其对污染物的降解作用。结果表明: 随着水力停留时间(HRT)的延长, 污染物含量明显降低, 湿地最佳HRT均为2.5 d, 3种填料湿地对化学需氧量(COD)、氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)、磷酸盐($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)的去除效果差异性显著($P < 0.01$); 混凝土渣对污水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除最优, 去除率为97.11%; 生物炭综合处理能力较强, COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、悬浮物(SS)的去除率达到了90.51%、72.38%、94.57%; 生物炭作为优选湿地填料还具有较快的污染物降解速率特征, 且有机污染物和磷酸盐的生化降解过程符合一级反应动力学模型, R^2 在0.9以上。因此, 生物炭作为湿地填料具有良好的应用价值, 对解决西北地区农村水污染问题具有重要的意义。

关键词 折流湿地; 填料; 水力停留时间; 动力学模型

折流湿地是在传统的人工湿地基础上加入隔板, 以减缓水流速度, 增加污水的停留时间, 提高湿地的利用率, 其原理是通过植物、填料、土壤和微生物的协同作用来降低污水中的污染物浓度, 具有投资低、耗能低等特点^[1-2]。目前, 人工湿地污水中氨氮的去除主要靠填料的吸附、氨挥发和微生物的硝化等作用^[3-5]; 磷的去除主要是聚磷菌的同化和填料的吸附作用^[6-7], 因此, 人工湿地填料的选择是至关重要的。

在我国西北地区, 由于其低温期较长, 污水的降解主要靠填料吸附去除, 因此, 水力停留时间和填料吸附作用是决定湿地对污染物去除的关键因素^[8]。生物炭已经作为一种多功能的环保材料广泛地应用于污水处理系统中, 如SUN等^[9]将生物炭和污泥应用于间歇曝气地下水污染系统, 实现13.5%总氮去除效果的提升; 也有学者^[10-11]将生物炭应用于垂直人工湿地表面, 提高了系统的脱氮性能; 但是将生物炭直接应用于潜流人工湿地填料的研究较少。此外, 混凝土渣是建筑工地中常见的固体废物, 如何将其再利用成为研究的难点。

本研究结合西北地区温度特征, 就地取材, 以砾石、混凝土渣和生物炭为湿地填料, 分别构建了3组折流湿地, 对比了3种填料对各污染物的去除效果和微生物的降解过程, 并采用一级反

收稿日期: 2019-07-09; 录用日期: 2019-10-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51969011); 甘肃省自然科学基金资助项目(17JR5RA105); 兰州交通大学青年基金资助项目(2017008)

应动力学模型拟合了折流湿地对生活污水中各种污染物随时间变化的降解过程，筛选出较优的折流湿地填料，可为西北地区农村分散式生活污水处理和人工湿地的设计提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

混凝土渣和砾石采自本地区某建筑工地，生物炭取自本地区的活性炭厂，其物理性质^[12-15]如表1所示。

1.2 折流湿地的构建

折流湿地采用潮汐潜流人工湿地结构设计，利用上述3种填料构建3组折流湿地系统模型，共设5个隔室，每个隔室的长×宽×高=60 cm×20 cm×50 cm，有效容积为20 L；折流湿地系统底层铺设5 cm的卵石(粒径为15~25 mm)为下垫层，中层为30 cm的主填料层(其中，下层20 cm填料的粒径为6~10 mm，上层10 cm填料的粒径为3~5 mm)，上层为10 cm土壤层(过10目筛的均匀黄土)，湿地结构如图1所示。湿地进水来自居民区的生活污水，水中pH为7.2~7.8，溶解氧为3.4~3.8 mg·L⁻¹，COD值为220~380 mg·L⁻¹，PO₄³⁻-P浓度为3.8~5.9 mg·L⁻¹，NH₄⁺-N浓度为30.6~62.5 mg·L⁻¹，SS浓度为110~216 mg·L⁻¹，进水由湿地进水池均匀投配，经填料层到达湿地出水池的收集管排出。

1.3 实验方法及指标测定

以砾石、混凝土渣和生物炭为湿地填料，分别构建3组折流湿地，运行到进出水浓度稳定后，在水温为8~12 ℃的条件下，分别在0.25、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5、7 d追踪测定出水中耗氧有机污染物(以COD计)、NH₄⁺-N、PO₄³⁻-P、SS的含量，确定湿地的HRT。对比3种填料对污水的降解作用，筛选出最佳的折流湿地填料。

COD、NH₄⁺-N、PO₄³⁻-P、SS的测定分别采用重铬酸钾氧化法、纳氏试剂分光光度法、钼酸铵分光光度法、重量法，具体操作步骤参见文献中的方法^[16]。

1.4 数据分析及方法

人工湿地中污染物的降解过程主要考虑处理负荷与去除率之间的关系，一级反应动力学模型由于描述准确性成为最适合拟合潜流湿地污染物去除效果的数学模型^[17-19]，其直线方程式如式(1)和式(2)所示。

$$C_e = C_0 \exp(-k_v t) \quad (1)$$

$$k_v = -1/t \ln(C_e/C_0) \quad (2)$$

式中： k_v 为污染物体积去除速率常数，d⁻¹； C_0 为进水质量浓度，mg·L⁻¹； C_e 为出水质量浓度，mg·L⁻¹； t 为污水在模型中的停留时间，d。

研究结果均采用OriginPro8.0软件作图，SPSS软件进行数据显著性分析。

表1 填料的物理性质
Table 1 Physical properties of fillers

填料类型	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔隙率/%	渗透系数/(cm·s ⁻¹)
砾石	6.841 2	42.710 0	0.366 4
混凝土渣	7.122 1	45.700 0	0.213 8
生物炭	18.630 4	53.210 0	0.086 2

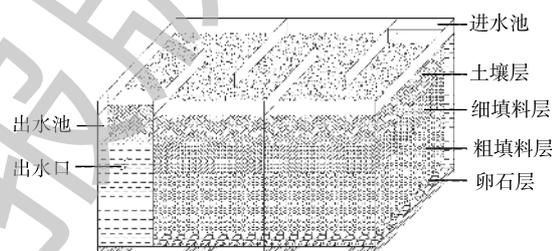


图1 折流湿地结构图

Fig. 1 Baffled wetland structure

2 结果与分析

2.1 折流湿地对污水的去除过程分析

在水温 8~12 °C 的条件下,折流湿地中 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、SS 随 HRT 的变化情况如图 2 所示。由图 2 可知,随着 HRT 的延长,污水中各污染物的含量明显降低,但降低幅度有所不同。当 $\text{HRT} \leq 0.5 \text{ d}$ 时,污染物的含量下降明显,这主要是填料本身对各污染物的吸附作用所致,与现有的研究中砾石、混凝土渣和生物炭对氮磷的理论吸附结果相似^[20-21]。当 $0.5 \text{ d} < \text{HRT} < 2.5 \text{ d}$ 时,污水中污染物的含量下降缓慢,这一方面是因为填料对污染物的吸附处于平衡状态,另一方面是因为填料作为微生物的固定化载体,有效屏蔽了外界不利因素对微生物活动的干扰,通过提高细胞生物物的稳定性提高了污水生物净化效果;当 $\text{HRT} \geq 2.5 \text{ d}$ 时,水中污染物的下降趋于平缓,这是因为水中的溶解氧主要源于进水,随着 HRT 的延长,溶解氧进一步消耗,抑制了硝化作用^[22],使得填料对污染物的吸附趋于平衡,COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除不明显,另外,湿地底泥中的污染物含量与水中含量达到动态平衡,这时底泥释放的污染物量会将微生物降解的污染物量抵消一部分。综合考虑 3 种填料去除效果、经济成本等因素,折流湿地的最佳 HRT 为 2.5 d。

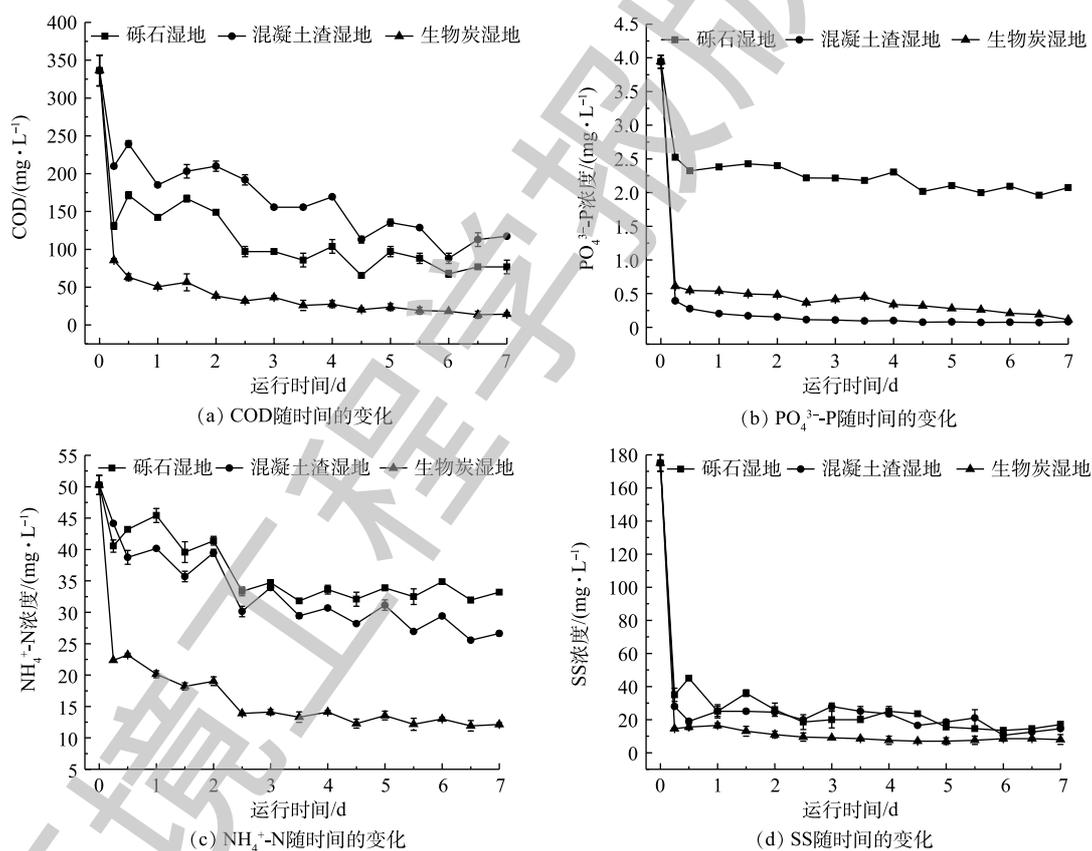


图 2 折流湿地中污染物浓度随时间的变化

Fig. 2 Changes of pollutants concentration in baffle wetlands with time

2.2 折流湿地对污染物的去除率

在水温为 8~12 °C, HRT 为 2.5 d 的条件下,经单因素方差分析,可以看出,3 种填料湿地对 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除差异性显著 ($P < 0.01$)。由图 3 可知,砾石湿地对 SS 去除率较好,达到了 89.43%,而对其余污染物去除率较低。混凝土渣湿地对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率为 97.11%,具有较强的去

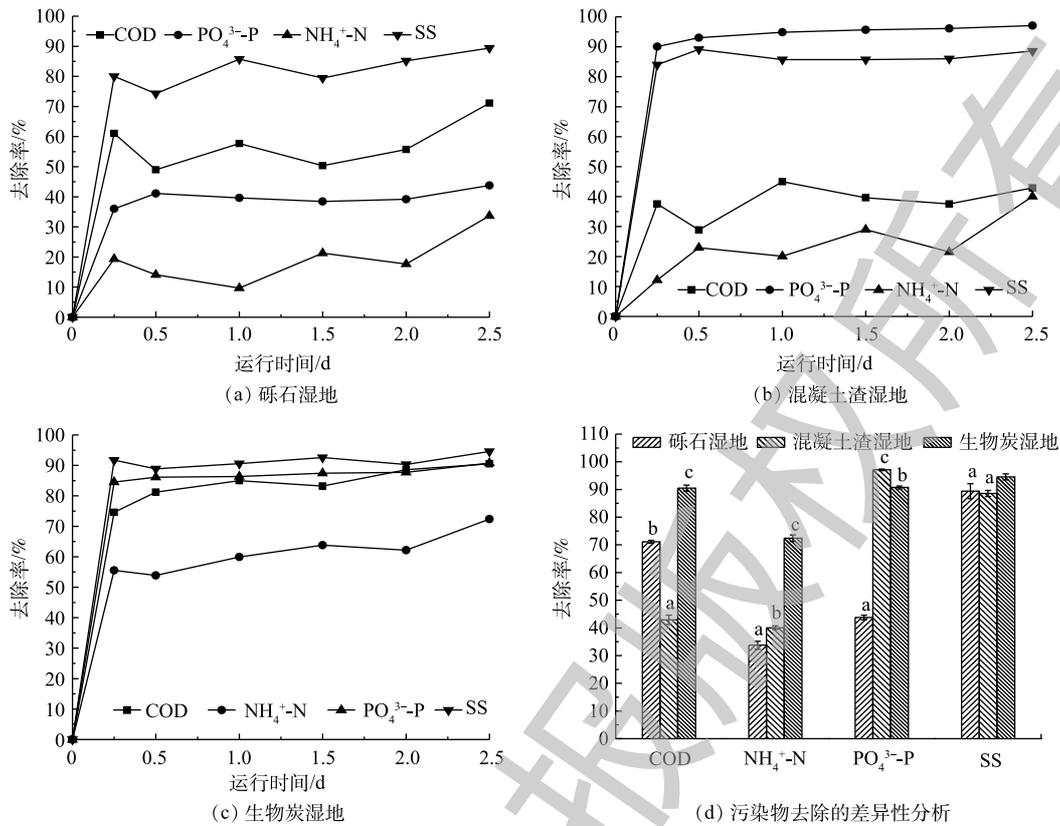


图 3 污染物随时间的变化及差异性分析

Fig. 3 Changes of pollutants with time and difference analysis

除率，但对NH₄⁺-N的去除率仅为40.06%。生物炭湿地对COD、PO₄³⁻-P、SS的去除率分别为90.51%、90.73%、94.57%，对NH₄⁺-N的去除率为72.38%。结果表明，生物炭湿地相较于混凝土渣和砾石湿地，其不仅可以缩短HRT，而且明显地提高了COD、NH₄⁺-N、SS的去除率，分别为混凝土渣和砾石湿地对COD、NH₄⁺-N、SS最大去除率的1.2721、1.8074、1.0572倍，且去除率波动较小。这一方面是因为混凝土渣中含有的大量的Fe³⁺、Al³⁺、Ca²⁺等与PO₄³⁻发生了化学反应，使得污水中磷含量降低^[23]；另一方面是因为生物炭比表面积及孔隙率大于砾石和混凝土渣，有效地提高了生物处理作用。此外，生物炭本身也具有良好的吸附特性，提高了折流湿地的处理效率^[24-25]。因此，生物炭作为折流湿地的填料能够更有效地去除生活污水中的污染物。

2.3 折流湿地去除污染物的一级反应动力学

在一级反应动力学拟合中，湿地系统中污染物浓度随着时间的延长呈下降趋势，其变化规律符合一级动力学模型。以ln(C_t/C₀)为纵坐标(C_t是随HRT变化的出水浓度)，以时间t为横坐标，绘制COD、NH₄⁺-N、PO₄³⁻-P、SS随时间的变化曲线，结果如图4所示。同时，将3种湿地的HRT在第2.5天时的COD、NH₄⁺-N、PO₄³⁻-P、SS测定结果代入式(2)，计算得出k_v值。

由表2可知，混凝土渣和生物炭湿地对COD、NH₄⁺-N、PO₄³⁻-P的去除效果较好(R²>0.8)，这与前文折流湿地对污水的去除过程所得结论一致。生物炭湿地中有机污染物、磷酸盐浓度随HRT变化对应的R²均大于混凝土渣和砾石湿地，R²可达0.9以上，说明一级动力学模型对生物炭湿地生化降解有机污染物和磷酸盐的过程拟合较好。这进一步说明生物炭由于其碳源充足、比表面积大、孔隙率大，更有利于微生物栖息和生长，渗透系数小可延长水力停留时间，从而极大地提高了生物炭折流湿地的污染物降解作用。

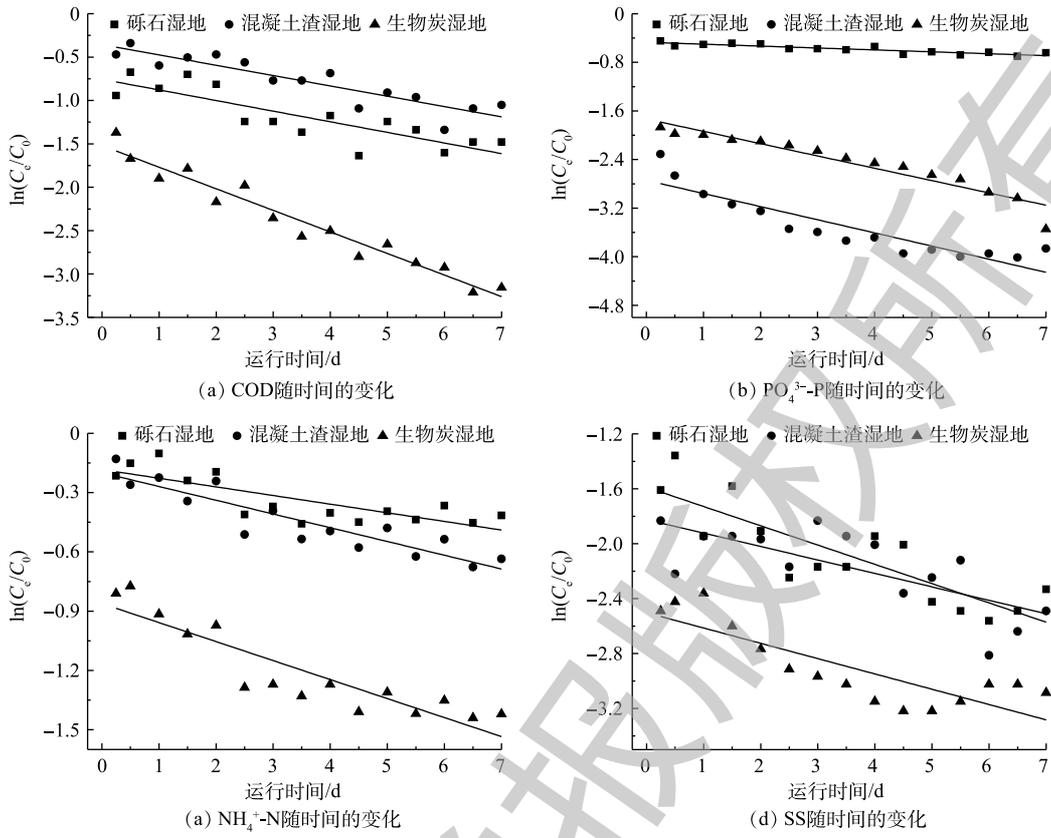


图4 折流湿地去除污染物的一级动力学

Fig. 4 First-order kinetics of pollutant removal in a baffle wetland

表2 折流湿地去除污染物的一级动力学方程

Table 2 First-order kinetic equation for pollutant removal from baffle wetlands

污染物	填料类型	方程式	R ²
COD	砾石湿地	y=-0.1224x-0.7560	0.7232
	混凝土渣湿地	y=-0.1190x-0.3560	0.8188
	生物炭湿地	y=-0.2486x-1.5210	0.9492
PO ₄ ³⁻ -P	砾石湿地	y=-0.0313x-0.4698	0.7887
	混凝土渣湿地	y=-0.2163x-2.7420	0.8215
	生物炭湿地	y=-0.2027x-1.7330	0.9172
NH ₄ ⁺ -N	砾石湿地	y=-0.0437x-0.1836	0.6326
	混凝土渣湿地	y=-0.0696x-0.1994	0.8358
	生物炭湿地	y=-0.0962x-0.8617	0.8218
SS	砾石湿地	y=-0.1404x-1.589	0.7250
	混凝土渣湿地	y=-0.0980x-1.825	0.5531
	生物炭湿地	y=-0.1115x-2.5030	0.7042

注: y表示ln(C_t/C₀), x表示污水在模型中停留的时间。

体积去除速率常数 k_v 的大小代表着污染物降解速率的大小^[26]，由表 3 可知，在 HRT 为 2.5 d 时，混凝土渣湿地中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的 k_v 明显大于砾石和生物炭湿地，表明混凝土渣对水中磷素具有较高的去除率，与实测结果吻合。生物炭湿地中 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、SS 的 k_v 大于砾石和混凝土渣湿地，表明生物炭作为湿地填料对污染物的降解速率较大。这是因为污水中不溶的污染物在生物炭湿地前段沉淀、过滤被截留所致。因此，选择生物炭作为湿地填料能够更好地降低污水中污染物的浓度，有效地净化生活污水。

3 结论

1) 当水温为 8~12 °C 时，随着 HRT 的延长，污水中污染物的含量明显降低，折流湿地最佳 HRT 为 2.5 d。

2) 当水温为 8~12 °C 时，在最佳 HRT 条件下，3 种填料湿地对 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除效果差异性显著 ($P < 0.01$)。其中，混凝土渣湿地对污水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 具有较强的去除效果，去除率为 97.11%；生物炭湿地对 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、SS 的去除率分别为 90.51%、72.38%、94.57%，分别是混凝土渣和砾石湿地最大去除率的 1.272 1、1.807 4、1.057 2 倍。

3) 一级反应动力学模型能够更好地拟合生物炭湿地对有机物污染物和磷酸盐的生化降解过程， $R^2 > 0.9$ ，说明生物炭作为填料对污染物的降解速率大于混凝土渣和砾石。

4) 考虑 3 种填料湿地对污水的去除率和生化降解过程的研究结果并结合西北地区温度特征分析后认为，在西北地区宜选取生物炭作为折流湿地填料，以达到有效处理西北地区农村分散式生活污水的目的。

参 考 文 献

- [1] LI H, CHI Z, YAN B, et al. Nitrogen removal in wood chip combined substrate baffled subsurface-flow constructed wetlands: Impact of matrix arrangement and intermittent aeration[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(5): 5032-5038.
- [2] LU S, GAO X, WU P, et al. Assessment of the treatment of domestic sewage by a vertical-flow artificial wetland at different operating water levels[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 208: 649-655.
- [3] LIU J, XIE X, ZHANG Y, et al. Experimental study on treatment of rural domestic sewage by four substrates anaerobic baffled reactor-vertical flow wetlands(ABR-VFW)[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(8): 1758-1766.
- [4] DING X, XUE Y, ZHAO Y, et al. Effects of different covering systems and carbon nitrogen ratios on nitrogen removal in surface flow constructed wetlands[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 172: 541-551.
- [5] HU Y, HE F, MA L, et al. Microbial nitrogen removal pathways in integrated vertical-flow constructed wetland systems[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 207: 339-345.
- [6] RUBIO I B, MOLLE P, LUIS E, et al. Basic oxygen furnace steel slag aggregates for phosphorus treatment. evaluation of its

表 3 生活污水中污染物的去除一级动力学速率常数 k_v
Table 3 First-order kinetic rate constant k_v for pollutant removal from domestic sewage d^{-1}

填料类型	COD	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	SS
砾石湿地	0.497 1	0.230 3	0.164 4	0.898 8
混凝土渣湿地	0.224 5	1.417 0	0.204 7	0.867 6
生物炭湿地	0.792 0	0.866 0	0.514 6	1.165 4

- potential use as a substrate in constructed wetlands[J]. *Water Research*, 2015, 89: 355-365.
- [7] TIAN J, YU C, LIU J, et al. Performance of an ultraviolet mutagenetic polyphosphate-accumulating bacterium PZ2 and its application for wastewater treatment in a newly designed constructed wetland[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2017, 181(2): 735-747.
- [8] YE C, LI L, ZHANG J, et al. Study on ABR stage-constructed wetland integrated system in treatment of rural sewage[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, 12: 687-692.
- [9] SUN Y F, QI S Y, ZHENG F P, et al. Organics removal nitrogen removal and N_2O emission in subsurface wastewater infiltration systems amended with/without biochar and sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 57-61.
- [10] ZHOU X, LIANG C L, JIA L X, et al. An innovative biochar amended substrate vertical flow constructed wetland for low C/N wastewater treatment: impact of influent strengths[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 844-850.
- [11] 袁敏, 刘晓冰, 唐美珍, 等. 生物炭固定菌强化人工湿地对低温污水中氮素去除的模拟研究[J]. *生态与农村环境学报*, 2018, 34(5): 463-468.
- [12] 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.
- [13] 方伟成, 王静, 周新萍. 3种填料吸附磷的特性及其影响因素[J]. *湿地科学*, 2018, 16(3): 341-356.
- [14] 王功, 魏东洋, 方晓航, 等. 3种湿地填料对水体中氮磷的吸附特性研究[J]. *环境污染与防治*, 2012, 34(11): 9-13.
- [15] 卢少勇, 万正芬, 李锋民, 等. 29种湿地填料对氨氮的吸附解吸性能比较[J]. *环境科学研究*, 2016, 29(8): 1187-1194.
- [16] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [17] SAEED T, SUN G. Kinetic modelling of nitrogen and organics removal in vertical and horizontal flow wetlands[J]. *Water Research*, 2011, 45(10): 3152.
- [18] ZHANG S, YANG X L, LI H, et al. Degradation of sulfamethoxazole in bioelectrochemical system with power supplied by constructed wetland-coupled microbial fuel cells[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244(1): 345-352.
- [19] 唐美珍, 汪文飞, 李如如, 等. 生物炭对 *Pseudomonas flava* WD-3 的固定化及其强化人工湿地污水处理研究[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(9): 3442-3448.
- [20] DING W, XIAN Y, TAO L, et al. A research on purification effect of the substrate of constructed wetlands with FS-G-CD-SS model on phosphorus pollution[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2011, 10: 2645-2653.
- [21] PARK J H, WANG J J, KIM S H, et al. Phosphate removal in constructed wetland with rapid cooled basic oxygen furnace slag[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 713-724.
- [22] LI J, HU Z, LI F, et al. Effect of oxygen supply strategy on nitrogen removal of biochar-based vertical subsurface flow constructed wetland: Intermittent aeration and tidal flow[J]. *Chemosphere*, 2019, 223: 366-374.
- [23] TANG J H, LUO W Z, YANG B, et al. Optimization of planting concrete materials with nitrogen and phosphorus removal

characteristic[J]. *Materials Science and Engineering*, 2018, 382: 022100.

[24] 王宁, 黄磊, 罗星, 等. 生物炭添加对曝气人工湿地脱氮及氧化亚氮释放的影响[J]. *环境科学*, 2018, 39(10): 115-121.

[25] MAO X, CAO Z, YIN Y, et al. Direct synthesis of nitrogen and phosphorus co-doped hierarchical porous carbon networks with biological materials as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(22): 10341-10350.

[26] TANG X Y, YANG Y, MURRAY B, et al. Removal of chlorpyrifos in recirculating vertical flow constructed wetlands with five wetland plant species[J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 195-202.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Kinetic analysis of nitrogen and phosphorus removal by different fillers in a baffled wetland

WANG Ruofan*, WANG Wenfei, WANG Yujun

School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China

*Corresponding author, E-mail: wangruofan@mail.lzjtu.cn

Abstract In order to solve the pollution problem of decentralized domestic sewage in the rural area of western China, in combination with the characteristics of annual mean temperature in Northwest China, this study compared the nitrogen and phosphorus removal effects of concrete slag, gravel and biochar based on the principle of subsurface flow wetland(SFW), and the pollutants degradation effect of SFW was also analyzed. The results showed that with the increase of hydraulic retention time (HRT), the pollutant concentration decreased significantly, and the optimum HRT of the wetland was 2.5 d. The differences in the removal of chemical oxygen demand (COD), ammonia nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), and phosphorus ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) among three kinds of fillers were very significant ($P<0.01$), of which the $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal from sewage by concrete slag was the highest with the removal rate of 97.11%. Biochar had the strongest comprehensive treatment ability, its removal rates for COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and suspended matter (SS) were 90.51%, 72.38% and 94.57%, respectively, as the optimal wetland filler, it also showed the fast degradation rate of pollutants, and the corresponding biochemical degradation process of organic contaminant and phosphate accorded with the first-order reaction kinetics model with R^2 above 0.9. Therefore, biochar has good application value when it is taken as the wetland filler, and is of great significance to solve rural water pollution questions in Northwest China.

Keywords baffled wetland; packing; hydraulic retention time; kinetic model