DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2017070406

易齐涛,余艳霞,李慧,等.粉煤灰渗滤系统处理城市非点源污染物效果评估[J].环境化学,2018,37(3):559-568. YI Qitao, YU Yanxia, LI Hui, et al. Removal of urban nonpoint source pollutants by the infiltration system packed with fly ash[J].Environmental Chemistry,2018,37(3):559-568.

粉煤灰渗滤系统处理城市非点源污染物效果评估*

易齐涛1** 余艳霞1 李 慧1 牛司平2

(1.安徽理工大学,地球与环境学院,淮南,232001; 2.安徽工业大学能源与环境学院,马鞍山,243002)

摘 要 对粉煤灰介质渗滤系统处理城市非点源污染物的效果进行了研究.吸附实验表明粉煤灰对氨氮和磷酸盐具有良好的吸附能力.渗滤系统对雨水径流污染处理采用室内小试的方式进行,在 70 d内共模拟 33 次雨水负荷,期间渗滤装置对溶解有机碳(DOC)的平均去除率为 88.1%,总氮(TN)的平均去除率为 41.0%,氨氮(NH₀-N)平均去除率为 95.5%,总磷(TP)去除率为 81.0%,符合城市非点源污染控制的实践要求.污染物去除主要以吸附过程为主,有机物、氨氮、磷的去除主要发生在渗滤柱表层的 0—10 cm,硝化-反硝化主要发生在 0— 40 cm 之间.滤层高度可以从 130 cm 适当减小为 100 cm.吸附动力学表明粉煤灰对氨氮的吸附在 3 h 达到平衡,对磷酸盐的吸附平衡时间为 6 h.微生物对渗滤系统的影响需要进一步研究,随着运行时间的延长,微生物效应将得以体现,污染物的去除效果可能会进一步提高.

关键词 城市非点源污染, 渗滤系统, 粉煤灰.

Removal of urban nonpoint source pollutants by the infiltration system packed with fly ash

YI Qitao^{1**} YU Yanxia¹ LI Hui¹ NIU Siping²
(1. School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan, 232001, China;
2. School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma'anshan, 243002, China)

Abstract: Removal effect of urban nonpoint source pollutants by the infiltration system packed with fly ash was evaluated. The adsorption experiment showed that fly ash worked well in adsorbing ammonium and phosphorus. The infiltration system was operated by loading simulated rainfall runoff in lab – scale with 33 rainfall events in 70 days. It presented removal efficiencies of 88.1% for dissolved total carbon, 41.0% for total nitrogen, 95.5% for ammonium, and 81.0% for phosphorus during pollutants loading with 33 rainfall runoff events. The results indicated that the infiltration system packed with fly ash could be used for urban nonpoint source pollutants control. The removal of organic matters, ammonium and phosphorus mainly occurred in 0—10 cm of infiltration layer while nitrogen removal occurred in 0—40 cm layer. Therefore, the layer depth could be changed from 130 cm to 100 cm. Adsorption kinetics indicated that the equilibrium for ammonium and phosphorus sorption reached in 3 h and 6 h, respectively. However, the role of microorganisms should be further identified in the future study with optimized operational conditions.

* * 通讯联系人,Tel:15215546045, E-mail:yiqitao@ 163.com

Corresponding author, Tel:15215546045, E-mail:yiqitao@163.com

²⁰¹⁷年7月4日收稿(Received: July 4, 2017).

^{*}安徽理工大学拔尖人才项目(第三届)和安徽省优秀青年人才基金(gxyqZD2016077)资助.

Supported by the Foundation for the Outstanding Talents of AUST (the Third Batch) and Foundation for the Excellent Young Professionals in Anhui Province (gxyqZD2016077).

Keywords: nonpoint source pollution, infiltration, fly ash.

城市非点源污染是仅次于农业非点源的第二大非点源污染源[1-2],城市非点源污染控制已经成为生 态城市建设的重要内容.在最佳管理实践中,许多类型的工程措施应用于城市非点源污染的控制[34],如 屋面绿化、植被措施(植草沟及植物过滤带)、渗透系统、人工湿地、土地处理系统等.其中渗滤系统是由 土地处理系统改进后的一种污水处理系统,它通过渗滤介质中的生物作用,以及渗滤介质的吸附、固定、 离子交换等理化作用达到净化污染物的效果.由于土壤处理系统在实际应用中会存在水力负荷低、占地 面积大、易堵塞等问题,一般利用人工填料代替土壤,增加水力负荷,增加渗滤系统的渗透与净化效能, 并采用于湿交替的工作方式防止由于有机物和悬浮物沉积所造成的孔隙堵塞问题[5].人工土渗滤系统 具有设计简便、占地面积小、不受场地限制等优点,在城市非点源处理中应用十分广泛.

渗滤填料是渗滤装置的核心部分,通常选取介质主要考虑以下几个因素^[6]:(1)填料具有良好的渗 透性能,以提高水力负荷和减少占地面积;(2)填料有较强的化学稳定性,颗粒大小适中且具有较大的 比表面积,可以生长的微生物;(3)填料价格便宜易得,减少成本.根据以上因素常用的渗滤装置填料有 天然砂、人工砂、炉渣和粉煤灰等[78].粉煤灰是燃煤电厂、冶炼等行业中高温燃煤后形成的产物,也是我 国排放量最大的固体废弃物之一.粉煤灰为多孔结构,具有较大比表面积,在废水处理中有不少相关的 应用研究[9-10],但在城市非点源污染控制方面的研究相对较少,本研究旨在对粉煤灰介质渗滤系统处理 城市非点源污染物的可行性及效果进行评估,为其相关资源化利用提供一定的理论依据和实践参考.

材料与方法(Materials and methods) 1

粉煤灰性质的表征 1.1

研究所用粉煤灰取自安徽省淮南市上窑粉煤灰场,在灰场选取5个采样点,每个采样点采集表层 20 cm 样品混合带回,将样品自然风干、剔除杂物、过100 目筛后保存在自封袋中备用.粉煤灰 pH 值用玻 璃电极法进行分析,矿物成分用 X 射线衍射分析.进一步参照土壤/沉积物分析方法,对粉煤灰中磷的赋 存形态进行分级提取分析^[11],对粉煤灰样品依次以 1.0 mol·L⁻¹ NH₄Cl、0.11 mol·L⁻¹ NaHCO₃-Na₂S₂O₄ (BD 试剂)、1.0 mol·L⁻¹ NaOH、0.5 mol·L⁻¹ HCl 和 1 mol·L⁻¹ NaOH 提取.相对应的磷赋存形态依次为:弱 结合态磷(NH₄Cl-P)、氧化还原敏感态磷(BD-P)、金属(水合)氧化物结合态磷(NaOH₂₅-P)、钙结合态 磷(HCl-P)和残渣态磷(NaOH₆₅-P).

1.2 粉煤灰吸附性能研究

粉煤灰对磷、氨氮的吸附过程的实质是磷酸根、铵根离子固液转移的过程.常用来描述这一过程的 等温吸附方程有 Linear、Freundlich 和 Langmuir 等^[12], 而吸附动力学过程常采用准一级、准二级吸附速 率方程来描述[13](表1).

	Table 1 Equations for a	adsorption isotherm and kinetics			
等温吸附方程 Isothermal adsorption equation	Linear	Freundlich	Langmuir		
	$Q_{\rm e} = KC_{\rm e} + b$	$\log Q_{\rm e} = \log K_{\rm f} + 1/n \lg C_{\rm e}$	$C_{\rm e}/Q_{\rm e}$ = 1/ $Q_{\rm m} K_{\rm b}$ + $C_{\rm e}/Q_{\rm m}$		
	准一级吸附速	率方程	准二级吸附速率方程		
吸附动力方程	Pseudo-first order adso	rption equation Pseudo-	Pseudo-secondary order adsorption equation		
Adsorption kinetics equation	$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e$	$k_1 - k_1 t/2.303$ t/	$Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e$		

表 1	吸附等温方程和吸附动力学方程
-----	----------------

 Q_e ,平衡吸附量(mg·g⁻¹或 µg·g⁻¹); C_e ,平衡浓度(mg·L⁻¹);K,吸附系数;b,Y 轴截距; K_f ,Freundlich 吸附系数(L·mg⁻¹或 L·µg⁻¹); 1/n,经验常数; Q_m ,单分子层饱和吸附量(mg·g⁻¹或 µg·g⁻¹), K_b ,Langmuir 吸附常数.

1.2.1 吸附等温实验

(1) 对氨氮的等温吸附实验

称取粉煤灰样品 1.00g 若干份, 置于 50mL 聚乙烯离心管中, 分别加入不同浓度的 NH₄Cl 溶液 25 mL,浓度梯度(以N计)设置为:0.0、0.2、0.4、0.8、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0、20.0、40.0、60.0、80.0、 100.0 mg·L⁻¹.在 25 ℃、200 r·min⁻¹转速下振荡 4 h 后,取出离心管在 5000 r·min⁻¹条件下离心 5 min,取 上清液过0.45 μm滤膜抽滤.采用水杨酸分光光度法测定提取液中氨氮的含量,初始氨氮减去平衡溶液 氨氮量即为粉煤灰吸附的氨氮量.以上实验在相同条件下做 3 个平行.

(2) 对磷的等温吸附实验

称取粉煤灰样品 1.00 g 若干份, 置于 50 mL 聚乙烯离心管中, 分别加入不同浓度的 KH₂PO₄溶液 25 mL,浓度梯度(以 P 计)设置为:0.0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.2、1.6、2.4、3.2、4.0、8.0、16.0 mg·L⁻¹, 在 25 ℃ 下振荡(200 r·min⁻¹) 4 h 后,取出离心管在 5000 r·min⁻¹条件下离心 10 min,取上清液过 0.45 μm 滤膜 抽滤.采用用钼蓝比色法测其中可溶性正磷酸盐浓度, 由初始浓度和平衡浓度之差计算磷吸附量.以上 实验在相同条件下做两个平行.

1.2.2 吸附动力学实验

(1) 氨氮的吸附动力学实验

称取粉煤灰样品 1.00 g 若干份,置于 50 mL 聚乙烯离心管中,加入 3.0 mg·L⁻¹ NH₄Cl 溶液 25 mL,在 25 ℃下振荡,每隔一定时间间隔(5、10、20、40、60、90、120、180、240 min),取出离心管在 5000 r·min⁻¹条 件下离心 10 min,上清液用 0.45 μm 滤膜抽滤,每个时间间隔设置 3 个平行.氨氮浓度及吸附量分析计算 同等温吸附实验.

(2)磷的吸附动力学实验

称取粉煤灰样品 1.00 g 若干份,置于 50 ml 聚乙烯离心管中,加入 1.0 mg·L⁻¹磷酸盐溶液 25.0 mL,在 25 ℃下振荡,每隔一定时间间隔(1、2、4、6、8、12、16、24 h),取出离心管在 5000 r·min⁻¹条件下离心 10 min, 上清液用 0.45 μm 滤膜抽滤,每个时间间隔设置 3 个平行.磷浓度及吸附量分析计算同等温吸附实验.

1.3 粉煤灰渗滤系统室内模拟实验

主要的渗滤装置采用透明有机玻璃制作而成,模拟柱的直径为30 cm,高度为150 cm.在装置底层铺 设5 cm 厚的石英砂,作为承托层,支撑上部的渗滤介质,同时便于排水(图1),承托层上面为130 cm 厚 的粉煤灰,最上层再铺设少量石英砂(防止进水时表层粉煤灰被冲刷),在柱子上部留20 cm 空间作为覆 水厚度.沿渗滤柱高在装置内部每隔30 cm 设置一个直径1 cm 的穿孔管,用于水样采集和水压测定.从 顶部滤料开始,取样深度依次设置为10、40、70、100、130 cm(出水口).





Fig.1 Lab-scale infiltration system for operational experiments

水力负荷和水力负荷周期是影响渗滤系统性能的重要参数,根据相关文献设计水力负荷和水力负荷周期分别设置为0.2 m·d⁻¹和2 d^[14-17].渗滤装置一般为为非点源污染处理的后处理装置,由于降雨具

有瞬时性、不可预见性等特点,且污染物浓度差异较大,为了准确评估装置的性能,研究使用人工配水模 拟径流污染负荷,污染物浓度根据国内外典型下垫面污染负荷特征并参照相关文献设置(表 2).

试剂 Reagent	分子式 Formula	浓度 Concentration∕ (mg·L ⁻¹)	试剂 Reagent	分子式 Formula	浓度 Concentration/ (mg·L ⁻¹)
葡萄糖 Glucose	$\mathrm{C_6H_{12}O_6}$	46.9	硫酸镁 Magnesium sulfate	$MgSO_4$	10.0
硫酸铵 Ammonium sulfate	$(\mathrm{NH}_4)_2\mathrm{SO}_4$	14.1	硫酸亚铁 Ferrous sulfate	FeSO_4	10.0
磷酸二氢钾 Mono potassium phosphate	$\mathrm{KH}_2\mathrm{PO}_4$	4.4	硝酸钠 Sodium nitrate	NaNO ₃	12.1
氯化钙 Calcium chloride	$CaCl_2$	10.0			

	表 2	人工模扎	以非点源污	染物浓度	配制方法	Ę	
Table 2	Pollutants of	consistent o	of artificial	rainwater	runoff for	• nonpoint	sources

采用人工方式布水,进水前将所有采样口关闭,每次模拟雨水径流负荷时间约为2h,进水量为20L,停留时间为2d,排水前进行样品的采集,渗滤装置以进水-停留-排水为一个周期,排空水后立即进入下一周期的雨水径流负荷,并以此循环.在装置正式运行前,首先对滤料用超纯水进行5个循环周期的运行和清洗(10d),共运行了33个雨水负荷周期(约70d).

每个雨水负荷周期内排水时,从装置上部往下依次取样,取样时将毕托管断开,将各取样深度连接导管插入接水容器底部防止空气混渗,取样后立即进行 pH、DO、水温的测量,然后用 0.45 µm 滤膜过滤水样进行水质分析,分析指标包括硝酸盐氮、硝酸盐氮、氨氮、正磷酸盐、总氮、总磷、溶解有机碳(DOC).分析方法参照相关标准进行,其中 TN 用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定,TP 用钼酸铵分光光度法测定,NO₃-N 用紫外分光光度法测定,NH₄-N 用水杨酸-次氯酸盐光度法(A)测定,NO₂-N 用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法(A)测定,DOC 用 TOC 分析仪(日本岛津公司,TOC-V_{CPN})进行测定,测定前先进行酸化-氮气吹脱前处理以去除其中的 DIC 成分,此后用 680 ℃高温燃烧催化氧化-非分散红外吸收(NDIR) 法检测.粉煤灰对氨氮、磷等温吸附和吸附动力学实验数据用 Origin8.5 进行分析.

2 结果与讨论(Results and Discussion)

2.1 粉煤灰的理化性质

粉煤灰是煤燃烧后,从烟道中收捕下来的细灰,是燃煤电厂排放的主要固体废弃物,主要由不规则的玻璃体、未燃烧尽的碳粒及一些矿物碎屑组成.粉煤灰的主要氧化物组成有:SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、FeO、CaO、TiO₂等.其表面有大量空隙,比表面积大,一般约为1600—3500 cm²·g^{-1[18]}.粉煤灰产生前被高温燃烧,表面功能团得到活化,因此有较强的吸附性^[19].本实验采用所采用的粉煤灰玻璃态SiO₂占主体,还有一些晶体物质(例如莫来石(Al₆Si₂O₁₃))(图 2).经测定,实验用粉煤灰呈碱性(pH 值在 8.10 左右)、颗粒密度在 1.7—2.2 g·cm⁻³之间波动、粒径在 0.01—0.1 mm 之间,比表面积范围为 0.3—0.6 m²·g⁻¹.研究 所采用 Psenner 法提取的磷赋存形态如表 3 所示,其中可提取总磷(Ext-TP)浓度均值为 232.4 mg·kg⁻¹, NH₄Cl-P 是占总磷的比例为 7.5%, BD-P 含量占总磷的 4.8%, NaOH₂₅-P 占总磷的比例为 5.5%, HCl-P 占 总磷比例较大,为 39.6%, 残渣态磷(NaOH₈₅-P)占总磷比例最大,为 42.7%.

2.2 粉煤灰对氨氮和磷的吸附性能研究

(1)粉煤灰对氨氮的吸附性能

粉煤灰对氨氮的吸附量随氨氮平衡浓度的增加而增加(图 3a),但在低浓度区粉煤灰对氨氮吸附量 较小.当氨氮浓度为 40—70 mg·L⁻¹时,氨氮吸附量和平衡浓度基本上呈线性关系.用 3 种等温吸附方程 对等温吸附结果无法拟合或拟合效果不显著.国内外城市初期雨水径流中氨氮浓度一般要大于 2.0 mg·L^{-1[20]},从等温吸附数据看出粉煤灰具有较大的氨氮吸附潜能.在前 40 min 内,粉煤灰对氨氮的 吸附速率最快,吸附量由 1.0 μg·g⁻¹增加到 5.0 μg·g⁻¹左右(图 3c),而在 40 min 后吸附速率变慢.准一级 吸附动力学方程拟合系数在 0.90—0.98,最大吸附量均值为 7.7 μg·g⁻¹,而准二级吸附动力学方程拟合 系数均在 0.99 以上,最大吸附量均值为 9.0 μg·g⁻¹(表 4).



图 2 粉煤灰 XRD 图谱 Fig.2 XRD spectra of fly ash



Table 3	Concentration	s of different fract	ions of phosphorus i	n fly ash using	the Psenner method	l
样品 Sample	$\rm NH_4 Cl-P$	BD-P	NaOH ₂₅ -P	HCI-P	NaOH ₈₅ -P	Ext-TP
S1	16.8	12.0	12.0	90.9	102.9	234.6
S2	18.8	10.6	13.5	95.7	93.3	231.8
S3	16.8	10.6	12.5	89.4	101.5	230.8

12.7

92.0

99.2

232.4

注:Ext-TP,可提取总磷,为各赋存形态磷之和.Note: Ext-TP extractable total phosphorus by adding all fractions of phosphorus.

11.1



(a and b indicates adsorption isotherms for ammonium and phosphorus, respectively;

c and d indicates adsorption kinetics for ammonium and phosphorus, respectively.)

均值 Average

17.5

Tab	Table 4 Fiseudo-first-order kinetics and pseudo-secondary-order kinetics equation and correlation coefficient								
		for amn	onium and pł	nosphorus a	dsorption,	respectively			
			准一级	吸附动力学之	方程	准二级吸附动力学方程			
		初始浓度	Pseudo-first order adsorption		Pseudo-secondary order ad sorption				
		Initial concentration/	kinetics equation			kinetics equation			
		$(mg \cdot L^{-1})$	$Q_{\rm e}$ /	k_1	D ²	$Q_{\rm e}$ /	$k_2/$	R^2	
			$(\mu g \cdot g^{-1})$	\min^{-1}	ĸ	$(\mu g \cdot g^{-1})$	$(\mathbf{g} \cdot \mathbf{mg}^{-1} \cdot \mathbf{min}^{-1})$		
氨氮 NH ₄ -N	S1	3.0	7.2	0.044	0.9022	8.9	4.39	0.9923	
	S2	3.0	7.3	0.044	0.9846	8.3	6.35	0.9986	
	S3	3.0	7.7	0.043	0.9472	9.0	5.21	0.9987	
磷酸盐 PO ₄ -P	S1	1.0	4.3	0.0058	0.8865	4.7	1.85	0.9921	
	S2	1.0	4.3	0.0072	0.9676	4.9	1.79	0.9977	
	S3	1.0	4.2	0.0065	0.9369	4.5	2.52	0.9945	

表4 粉煤灰吸附氨氮、磷酸盐准一级、准二级动力学方程及相关系数

(2)粉煤灰对磷的吸附性能

磷吸附试验设计为较低的初始磷酸盐浓度,以和雨水中磷的浓度范围相符.磷吸附量与其平衡浓度 基本呈线性关系.用3种等温吸附方程对等温吸附结果进行拟合,发现在低浓度条件下,Freundlich和 Langmuir 等温方程对数据无法拟合, Linear 等温方程的拟合结果都达到了显著水平(P<0.005). 当面源 负荷中磷浓度较低时,粉煤灰对磷的处理效果可能下降,初期雨水中 PO₄-P浓度通常大于 0.3 mg·L^{-1[21]},当 PO₄-P 浓度低于 0.2 mg·L⁻¹时会发生解吸,粉煤灰对磷具有一定的吸附效果.吸附动 力学表明(图 3d)表明在磷吸附 6 h 内达到吸附平衡,最大吸附量为 4.2 μg·g⁻¹.

2.3 渗滤装置处理效率

(1)有机物的去除效果

在运行初期的 70 d 内,进水 DOC 浓度在 18-32 mg·L⁻¹之间,出水 DOC 则维持在 2.0-10.0 mg·L⁻¹ 的范围, DOC 去除效率在 65.0%—98.0% 之间, 平均去除率 88.1%, 去除主要集中在 0—10 cm 表层 (图 4a).人工雨水径流在经过 10 cm 表层渗滤层后 DOC 得到了较大程度的去除(图 5a),40-130 cm 之 间出水 DOC 浓度变化不大.

渗滤系统中有机污染物的去除作用主要包括渗滤介质吸附、过滤截留和生物降解,具体过程取决于 有机物的存在状态.当有机物以颗粒态存在时,过滤截留占主导,反之,溶解态有机物的去除过程主要为 介质吸附和生物降解^[22].在渗滤系统的实际运行中,雨水径流一般先要经过沉淀处理,然后进入渗滤系 统进行进一步处理,所以进水中溶解态污染物占主导,通常处在底部的水中的污染物的浓度会更低,因 为在雨水自上而下流经滤床过程中,其可以和更多的填料接触,从而导致更多的污染物去除.由于模拟 径流有机物采用的是易降解的葡萄糖所配制,大部分有机物在10 cm 以内得以吸附和分解(图4a).

(2)氮的处理效果

粉煤灰渗滤系统对氨氮具有较强的吸附去除能力,平均去除效率维持在 95.5%,且出水浓度较为稳 定(图 4b).雨水在经过 0-10 cm 表层渗滤层后绝大部分氨氮得以去除.在整个实验过程中,进水平均 NN₄-N 浓度为 0.64 mg·L⁻¹, 10 cm 处样品 NN₄-N 平均浓度为 0.03 mg·L⁻¹, 10 cm 以下其浓度有所回升, 可能是由于在淋溶的过程中有所解吸所造成(图 5b).装置运行初期对硝酸盐氮去除较高,可能由于初 期粉煤灰矿物成分对硝酸盐氮具有较高的吸附性能,但随着运行时间延长,NO₃-N出水浓度较进水不 但没有减少反而有所增加,可能是由于硝化作用所致,而装置运行后期装置对硝酸盐氮去除有了一定效 果,体现了反硝化的作用,平均去除效率约为10%(图5d).10 cm 处样品浓度大于进水浓度,经过10 cm 渗滤层处理后由于硝化作用 NO3-N 浓度增加至 7.5 mg·L⁻¹,40 cm 处可能由于反硝化作用其浓度下降 至 4.0 mg·L⁻¹左右,此后中下层出水浓度维持在较为稳定的范围(图 5d).可见反硝化作用主要集中于 10-40 cm 的空间范围.

◦ 流出液 Outflow 流入液 Inflow 去除率 Removal efficiency (b) 35 100 3.5 100 NH4-N concentration/(mg·L⁻¹) 30 DOC concentration/(mg·L⁻¹) 3.0 80 80 Removal efficiency/% 25 Removal efficiency/ 2.: 60 60 20 2.0 15 1.5 40 40 10 1.0 20 20 0.5 0.0 0°0 0 0 0 10 40 70 20 30 50 60 20 50 0 10 30 40 60 70 t/d t/d 1.2 r 6 (ď 100 100 (c) NO₃-N concentration/(mg·L⁻¹) PO₄-P concentration/(mg·L⁻¹) 80 1.0 80 Removal efficiency/% Removal efficiency/% 60 0.8 4 40 60 20 0.6 3 40 0 2 0.4 -20 20 0.2 1 40 0.00 0 ^ 0 60 0 0 0 10 20 30 40 50 60 70 0 10 20 30 40 50 60 70 t/d t/d 粉煤灰渗滤系统主要污染物处理效果 图 4

(a,b,c,d 分别代表 DOC、氨氮、磷、硝酸盐的变化)

Fig.4 Changes of inflow and outflow concentration, and removal efficiency for dissolved total organic carbon (DOC) (a), ammonium (b), phosphorus (c) and nitrate (d) during the operational period in the infiltration column

整个运行期间,进水溶解氧浓度较高(7.3—9.0 mg·L⁻¹),装置上部好氧状态,而在径流污染负荷后, 溶解氧从上层到下层逐渐消耗而降低,后期装置运行稳定后,出水浓度范围为1.4—3.3 mg·L⁻¹具有发生 硝化-反硝化的潜能,布水期间吸附在上层渗滤介质上的吸附态氨氮,易于下发生硝化反应.由于实验进 水中没有亚硝酸盐氮,而实验进行 2 周后 NO₂-N 浓度经过 10 cm 渗滤层后浓度有显著增加,范围为 0.2—0.8 mg·L⁻¹,此外,NO₂-N 浓度经过 10 cm 渗滤层后增加,暗示硝化反应主要在上部发生,而运行中 后期,可能由于脱氮过程趋于稳定,亚硝氮被完全转化为硝氮,故运行中后期 10 cm 处取样口 NO₂-N 浓 度极低.此外,NO₃-N 浓度随填料深度先上升后下降后趋于稳定,可能在更深层次上由于碳源不足等因 素导致反硝化潜力降低^[22].总体上渗滤系统中氮的去除取决于粉煤灰对氨氮的吸附及硝化作用,而反 硝化作用弱而导致总氮去除率较低,总体上 TN 的平均去除效率为 41.0%,主要发生在 0—40 cm 的范 围内.

(3)磷的处理效果

在运行的初期,虽然进水中不含磷,由于粉煤灰中的弱吸附态磷逐渐析出,PO₄-P浓度范围为0.1—0.2 mg·L⁻¹.在此后人工模拟径流负荷期内,PO₄-P浓度分别为0.1 mg·L⁻¹,平均去除率为81.0%(图4c). 从渗滤柱沿程分布可以看出,去除也主要集中在0—10 cm 表层,10 cm 处采样口测得的 PO₄-P浓度最低,在40—130 cm 内浓度有所回升,可能主要也是由于部分解吸附所造成.

对于渗滤系统溶解态磷,其去除机制主要有植物吸收、渗滤介质的吸附、化学沉淀、微生物利用等, 其中渗滤介质对磷的吸附是最有效的机制^[23].本实验中渗滤介质为粉煤灰,由于其具有很强的吸附性 能,所以对磷的去除效果较好,同时且粉煤灰中含有的铁、铝和钙等矿物与吸附磷反应生成沉淀,将水中 磷去除.此外,有关研究表明粉煤灰可吸附磷并转化为难溶性钙结合态形式存在,转化比例可达 80%以 上^[24].但由于粉煤灰矿物具有一定的本底吸附量,平衡浓度维持在 0.1—0.2 mg·L⁻¹之间.



 (a,b,c,d分别代表 DOC、氨氮、磷、硝酸盐的变化)

 Fig.5 Concentration changes of dissolved total organic carbon (DOC) (a), ammonium (b), phosphorus (c) and nitrate (d) along vertical depth of the infiltration column

2.4 对粉煤灰渗滤系统的设计优化

现有城市面源污染的一些控制设计标准或指南中要求城市面源污染的控制设施的 TN 和 TP 的去 除效率要分别达到 30.0%—45.0%和 40.0%—55.0%^[25],本研究中 TN 和 TP 的平均去除率为 41.0%和 81.0%,同时 DOC 和 NH₄-N 和的平均去除效率为分别为 88.1%和 95.5%,可见粉煤灰为主要填料的渗滤系统满足城市面源污染控制的基本要求.

出于节约成本以及污染物去除效率考虑,滤床的高度一般控制在 0.8—1.5 m 的范围.研究结果表明,有机物、氨氮和磷的去除主要发生在表层(0—10 cm 粉煤灰层),而对总氮的去除则发生在深度为 10—40 cm 的粉煤灰层.过高的粉煤灰层对污染物的去除帮助不大,只会增加建设和运行的成本,因此,可适当减少粉煤灰层的高度.但考虑到在适宜条件下装置内部会有反硝化反应的发生,主要发生在滤床 中下部,渗滤装置亦不能过短,否则无法为硝化和反硝化提供足够的停留时间,综合考虑渗滤装置滤床 高度减少为 1 m.

根据吸附动力学实验的结果,粉煤灰对氨氮的吸附在3h内基本达到平衡,而对磷的吸附也可在6h内趋于平衡,所以停留时间2d对氮、磷的去除是足够的.此外,装置采用充水-排水交替的运行方式,排水过程中可增加装置的复氧率,加强好氧菌对雨水中有机物的去除率,防止装置堵塞的同时增加硝化效率,而充水后,溶解氧自上而下逐渐消耗,则有利于反硝化过程的进行,一般设计中要求雨水径流污染的停留至少为1d^[4],但考虑到提高脱氮效率,建议仍然将停留时间设置为2d,同时在较高的暴雨径流水力负荷,水力停留时间缩短的情况下也能够完成对氨氮和磷的快速吸附.

为保证渗滤装置对雨水径流中污染物的去除率,还需要考虑填料吸附饱和问题.渗滤系统中氨氮的 去除在布水期依靠吸附作用和排水期的硝化反应去除,同时在装置的中下部存在一定的反硝化,所以基 质对氮的吸附不会达到饱和.粉煤灰渗滤系统主要面临基质对磷吸附饱和问题,虽然粉煤灰本底吸附有 一定的磷,但粉煤灰呈碱性,吸附磷容易和含钙化合物作用得以固定,这样可以延长达到吸附饱和的时 间,同时随着运行时间的延长,微生物参与磷固定的作用也可能得以增强,非点源负荷条件下对磷的固 定机制及滤料的饱和时间需要进一步加以深入研究.

3 结论(Conclusion)

(1)粉煤灰对氨氮、磷酸盐都有较大的吸附量,且粉煤灰对氮磷的吸附速率较快,对氨氮的吸附3h 基本达到平衡,对磷酸盐的吸附时间需要6h,因此粉煤灰能够保证在较短的时间内完成对氨氮和磷的 去除.

(2) 渗滤系统对雨水径流污染物有较好的去除效果,符合城市面源污染控制的实践要求.由于系统运行时间相对较短,在此期间微生物的作用效应没有得以充分体现,随着运行时间的延长,污染物的去除效率将能够进一步得以提高.

(3)在渗滤系统中,有机物、氨氮、磷的去除主要发生在渗滤表层 0—10 cm, TN 的去除主要在 0—40 cm之间.因此结合国内外的研究结果,可将滤层高度适当减小,可降低工程造价.和非点源污染负荷的随机性相适应,渗滤系统宜采用充水-排空的间歇性运行模式.

参考文献(References)

- [1] 敬丹丹.人工湿地净化城镇降雨径流面源污染的特征及微生物多样性研究[D].广州:华南理工大学, 2014.
 JING D D. Research on purification characteristic and diversity of microbes in a constructed wetland treating towns rainfall runoff[D].
 Guangzhou: South China University of Technology, 2014 (in Chinese).
- [2] 何丽君,马邕文,万金泉,等. 新型人工湿地对工业区降雨径流的净化研究[J].环境科学, 2012, 33(3):817-824.
 HE L J, MA B W, WAN J Q, et al. Treatment studies of industrial rainoff with a new type of constructed wetland[J]. Environmental Science, 2012, 33(3): 817-824(in Chinese).
- [3] 伍发元. 我国城市面源污染多层控制模式研究[D].武汉:武汉大学, 2004.
 WU F Y. Research on multilayer control model of urban non-point source pollution[D]. Wuhan: Wuhan University, 2004(in Chinese).
- US Environmental Protection Agency (USEPA). Stormwater best management practice design guide: Volume 1, General Considerations
 [M]. Washington DC: US Environmental Protection AgencyUSA. 2004.
- [5] 石云,刘春平,甘磊,等. 氧化还原环境对污水土地处理系统的影响[J].山西农业科学, 2008, 36(3):61-65.
 SHI Y, LIU C P, GAN L, et al. Effects of oxidation-deoxidation environment to wastewater land treatment systems[J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences, 2008, 36(3): 61-65(in Chinese).
- [6] 吴蓓.人工土快速渗滤系统削减城市初雨径流污染应用性研究[D].南京:河海大学,2007.
 WU B. Applied study of urban initial rainfall runoff pollution reduction by constructed rapid infiltration system[D]. Nanjing: Hohai University, 2007(in Chinese).
- [7] 袁东海,景丽洁,高士祥,等. 几种人工湿地基质净化磷素污染性能的分析[J].环境科学, 2005, 26(1):51-55. YUAN D H, JING L J, GAO S X, et al. Analysis on the removal efficiency of phosphorus in some substrates used in constructed wetland system[J]. Environmental Science, 2005, 26(1): 51-55(in Chinese).
- [8] 崔理华,朱夕珍,骆世明. 污水渗滤湿地处理系统技术的研究进展[J].应用生态学报, 2003, 14(4):623-626.
 CUILH, ZHUXZ, LUOSM. Advances in the research of infiltration wetland wastewater treatment systems [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2003, 14(4): 623-626(in Chinese).
- [9] 舒颖,吴彩斌,胡雪峰,等. 粉煤灰活性炭处理含铜废水的性能[J].环境化学, 2013,32(5): 819-826.
 SHU Y, WU C B, HU X F, et al. Treatment Cu-containing wastewater by using activated carbon made from coal ash[J]. Environmental Chemistry, 2013,32(5): 819-826 (in Chinese).
- [10] 陈灿,谢伟强,李小明,等.水泥、粉煤灰及生石灰固化/稳定处理铅锌废渣[J].环境化学,2015,34(8):1553-1560.
 CHEN C, XIE W Q, LI X M. Solidification/stabilization treatment of Pb and Zn in tailing waste using cement, fly ash and quick lime[J].
 Environmental Chemistry, 2015, 34(8): 1553-1560(in Chinese).
- [11] 孙鹏飞. 淮北南湖沉积物中磷迁移转化的过程研究[D].淮南:安徽理工大学, 2014. SUN P F. The processes of phosphorus transform and transport the sediments of Huaibei Nanhu Wetland Park [D]. Huainan: Anhui University of Science & Technology, 2014(in Chinese).
- [12] 王峰.四种矿物材料改性除磷的研究[D].南京:南京大学, 2011.
 WANG F. Study on phosphorus removal by four mineral material which were modified [D]. Nanjing: Nanjing University, 2011 (in Chinese).
- [13] 彭喜花,马喜君,刘雪梅,等.改性粉煤灰处理低浓度含磷废水的研究[J].环境污染与防治,2012,34(1):52-55.
 PENG X. H, MA X J, LIU X M, et al. Study on treatment of low concentrated phosphorus containing wastewater by modified fly ash[J].

Environmental Pollution & Control, 2012, 34(1):52-55(in Chinese).

- [14] 李正昱,何腾兵,杨小毛.人工快速渗滤系统的研究与应用[J].中国给水排水,2004,20(10):30-32.
 LI Z Y, HE T B, YANG X M. Development of constructed rapid infiltration system and its application. [J]. China Water & Wastewater, 2004, 20(10): 30-32(in Chinese).
- [15] 徐丽花,周琪. 暴雨径流人工湿地处理系统设计的几个问题[J].给水排水, 2001, 27(8): 32-34.
 XU L H, ZHOU Q. On design of artificial wetland system for storm water disposal[J]. Water & Wastewater Engineering, 2001, 27(8): 32-34(in Chinese).
- [16] 邵坚,孙恳,杨小毛,等. 运行方式对人工快渗系统水质净化效果的影响[J].环境监测管理与技术, 2006, 18(5): 31-34.
 SHAO J, SUN K, YANG X M, et al. The influence of operation pattern on the removal effect of constructed rapid infiltrations system[J].
 The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2006, 18(5): 31-34(in Chinese).
- [17] 刘佳. 城市雨水径流生态土地处理系统的实验研究[D].北京:清华大学, 2008.
 LIU J. Research on ecological land system to treat urban rainwater runoff[D]. Beijing: Tsinghua University, 2008(in Chinese).
- [18] 王红. 粉煤灰基质对草坪草生长及南明河污染水体的净化效果[D].贵州:贵州大学, 2006.
 WANG H. Effect on fly ash on the grow of lawn grass and pyrification of Nanming River[D]. Guizhou: Guizhou University, 2006(in Chinese).
- [19] 张慰. 粉煤灰在水处理中的应用试验研究[D].淮南:安徽理工大学, 2006.
 ZHANG W. The experiment research of fly ash application on treating wastewater [D]. Huainan: Anhui University of Science & Technology, 2006(in Chinese).
- [20] TAYLOR G D, GEOFF T D, WONG T H, et al. Nitrogen composition in urban runoff—implications for stormwater management[J]. Water Research, 2005, 39(10): 1982-1989.
- [21] 任玉芬,王效科,韩冰,等. 城市不同下垫面的降雨径流污染[J].生态学报, 2005, 25(12):3226-3230.
 REN Y F, WANG X K, HAN B, et al. Chemical analysis on stormwater-runoff pollution of different underlying urban surfaces[J]. Acta Ecologica Sinica, 2005, 25(12): 3226-3230(in Chinese).
- [22] YI Q T, KIM Y, TATEDA M. Evaluation of nitrogen reduction in water hyacinth ponds integrated with waste stabilization ponds [J]. Desalination, 2009, 249(2): 528-534.
- [23] ZHEN W, JIAN D, LIN L, et al. Screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetlands treating swine wastewater[J]. Ecological Engineering, 2013, 54: 57-65.
- [24] 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.
 YUAN D H, JING L J, ZHANG M Q, et al. Mechanism of phosphorus purification in some kinds of substrates constructed wetland systems
 [J]. China Environmental Science, 2004, 24(5): 614-617(in Chinese).
- [25] NIU S P, PARK K S, CHENG J, et al. An investigation into the relationship between water quality volume (design storage volume) and stormwater wetland performance[J]. Water Science and Technology, 2016, 73(6): 1483-1491.