

赤泥强化型河岸带模拟系统对再生水中磷去除效果的研究

刘平, 秦晶, 王超

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 为了探讨不同比例赤泥施入量对再生水磷去除效果的影响以及植物在再生水净化过程的作用, 利用赤泥中富含钙、铁、铝等金属氧化物对磷具有较强吸附性能的特点, 构建了室内赤泥强化型河岸带模拟系统. 结果表明, 赤泥最适施入质量分数为 2.5% ~ 5.0%, 此时 TP 去除率为 82% ~ 76%, 出水磷浓度约为 0.22 ~ 0.29 mg/L, SRP/TP 比值为 74% ~ 75%. 当赤泥施入量为 2.5% 时, 相比无植物系统, 有植物系统的磷净化效率提高了 4%, 约为 86%, 出水磷浓度为 0.17 mg/L. 这些结果表明赤泥可以适当比例直接掺混于河岸带的土壤中, 这为其提高对再生水中磷的去除能力提供了一种新途径.

关键词: 赤泥; 河岸带; 磷去除; 再生水; 植物

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)04-1015-05

Performance of Phosphorus Removal by Simulated Riparian Zone Enhanced with Red Mud Treating Reclaimed Water

LIU Ping, QIN Jing, WANG Chao

(Research Centre of Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The effect of red mud and the role of plants on the phosphorus removal of the reclaimed water were studied by lab-scale simulated riparian zone, which made well use of sintered red mud with well adsorption capacity for phosphorous due to its high contents of Ca, Al and Fe oxides. The results show that the suitable ratio range of adding red mud is 2.5% - 5.0%, and correspondingly, the removal of phosphorus is as high as 82% - 76%, resulting in 0.22 - 0.29 mg/L of effluent TP concentration and 74% - 75% of SRP/TP. When the percentage of adding red mud is 2.5%, comparing with the system without plants, the performance of the system with plants improves by 4%, reaching to 86% and 0.17 mg/L of effluent TP concentration. Obviously, red mud can be directly used in the riparian zone to enhance the phosphorus removal as a new and cheap material.

Key words: red mud; riparian zone; removal of phosphorus; reclaimed water; plants

再生水回用作为生态补给水是解决城市水环境水生态问题的有效途径之一^[1,2], 但再生水中污染物浓度相对较高, 尤其是其中的磷素. 再生水直接进入水体, 这些污染物势必会对受纳水体造成冲击. 因此, 依靠工程技术深度净化再生水中的磷, 对于水体富营养化防治和水体健康有重要意义^[3,4].

河岸带位于水陆生态系统交界处, 在面源污染和土壤侵蚀防治等方面具有不可或缺的作用^[5]. 然而, 随着我国城市的加速发展, 城市和城郊原有河岸带被大量挤占, 面积不断减少, 失去了其应有的生态功能^[6]. 因此, 对有限的河岸带进行改造, 以增强其生态服务功能, 具有较好的现实意义^[7]. 普遍认为, 河岸带生态系统对磷的去除主要通过物理沉淀、化学吸附和过滤以及植物和微生物吸收^[8,9], 而基质的沉淀和吸附被认为是磷去除的主要方式^[10,11].

制铝业副产物赤泥 (red mud) 是一种富含氧化钙、氧化铝和氧化铁的红色泥状高碱性固体废弃物, 其堆积不仅占用大量的土地资源, 而且对周边环境

造成一定的负面影响. 近年来, 赤泥的综合利用已经引起了国内外的普遍重视, 主要应用于建材^[12]、金属回收、染料、土壤修复、制陶工业、催化剂和吸附剂^[13]. 由于 Ca、Al、Fe 等组分的存在, 赤泥在未经任何处理的情况下, 其理论最大磷吸附容量达到 31.72 mg/g^[14], 在水体修复等方面具有广阔的应用前景.

本研究利用赤泥中富含钙、铁、铝等金属氧化物对磷具有较强吸附性能的特点, 构建了赤泥强化型河岸带模拟系统, 考察赤泥不同掺混量对河岸带系统除磷效果的影响, 以及植物在河岸带系统磷净化过程中的作用, 以期为河岸带净化再生水提供一条新途径.

收稿日期: 2010-05-14; 修订日期: 2010-07-12

基金项目: 中国科学院支持天津滨海新区建设科技行动计划项目 (TJZX1-YW-03); 天津科技创新专项资金项目 (06FZZDSh0900)

作者简介: 刘平 (1963 ~), 男, 副研究员, 主要研究方向为城市生态学及市政工程, E-mail: liuping@cees.ac.cn

1 材料与方 法

1.1 河岸带模拟系统的基本结构

试验构建 2 套结构相同的河岸带单元(800 mm × 700 mm × 200 mm),一套种有植物黑麦草,撒播约 40 g 草籽,记为 V,另一套不种任何植物,记为 C. 每个结构单元各包含 4 个小单元,赤泥施入量的质量百分比(干重)分别为 0%、2.5%、5%、7.5%,分别以 1、2、3、4 表示. 每个小单元容积为 28 L,坡度为 4%,置于温室中. 模拟系统结构装置见图 1.

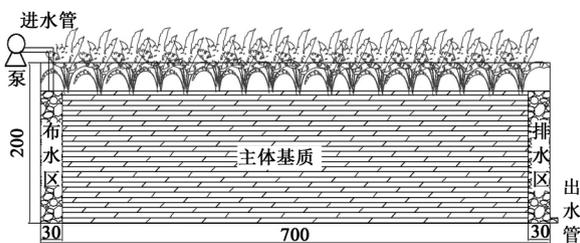


图 1 河岸带模拟系统结构示意图(单位:mm)

Fig. 1 Configuration of the simulated riparian zone

赤泥取自山东铝业公司烧结法氧化铝冶炼过程中生成的尾矿,基质土壤采自中国科学院生态环境研究中心院内,土质为沙土,对供试赤泥和土壤进行扫描电镜(SEM)和 X 射线能谱仪(EDX)联用分析各元素比例. 赤泥的主要元素质量分数依次为 O (33.99%)、Ca (26.62%)、Fe (10.26%)、C (9.30%)、Si (8.85%)、Al (3.15%)、Na (2.67%)、Ni (2.41%)、Ti (1.37%)、其他(1.38%),其中 O 的含量最高,表明赤泥中其他元素绝大部分以氧化物的形态存在,金属元素摩尔分数最高的为 Ca 和 Fe,分别为 15.02% 和 4.16%,Al 也有 2.64%. 而土壤主要元素依次为 O (30.38%)、C (29.88%)、Si (18.77%)、Al (7.04%)、Fe (5.49%)、Ca (2.53%)、Ni (2.11%)、Mg (1.69%)、Na (1.2%)、其他(0.91%),其中金属元素 Ca、Fe、Al 的摩尔分数分别为 1.12%、1.74%、4.61%.

1.2 进水水质

为了考察模拟系统磷深度净化效果的动态变化,同时稳定进水水质,采用人工配置再生水作为进水. 具体配比见表 1. 再生水中还添加少量的 CaCl_2 、 MgCl_2 、 FeCl_2 、 ZnSO_4 、 CuSO_4 来补充微量元素(0.05 $\mu\text{g/L}$),从而使人工配置的再生水更接近于实际再生水. 再生水现配现用,以保证水质不发生变化,其中 SRP/TP 约 95%,其它成分质量浓度(mg/L)为:

COD 70、TP 1.2、TN 12、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 8、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 9.

表 1 人工再生水配比/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	NaH_2PO_4	Na_2HPO_4	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	NH_4NO_3
50	3	2	5	40

1.3 河岸带运行

试验运行时间为 2009-07-31 ~ 2009-10-30,间歇运行. 8、9 月 2 d 进一次水,10 月每天进一次水,每次进水量为 300 L,水力停留时间 2 h,运行时间从 07:00 ~ 17:00,共计 10 h. 再生水从单元顶端均匀进入,流经整个系统,从底端排出.

1.4 水质测定方法

进水当天 15:00,从模拟系统的出水口采集水样,水样送回实验室测定 pH、总磷(TP)和活性反应磷(SRP). pH 值采用便携式 pH 仪(DELTA320pH 计),TP 和 SRP 均采用钼酸盐分光光度计法测定(《水和废水监测分析方法(第四版)》).

2 结果与讨论

2.1 河岸带模拟系统出水 pH 值

纯赤泥浸出液的 pH 值约为 12.3 ~ 12.8,其强碱性必定会导致基质施入赤泥后 pH 值升高^[15]. 如图 2 所示:赤泥施入量的增加,其强碱性导致基质 pH 值上升,从而引起出水中 pH 值的增加;随着运行时间的推移,出水中 pH 值均下降. 4 种系统的出水显碱性,C1 系统 pH 值维持在约 8.2,C2 约 8.4,均达到景观环境再生水水质标准(GB/T 18921-2002),而 C4 系统高达 9.5. 系统运行后期,增大运行强度每天进水一次,整个模拟系统出水 pH 值均

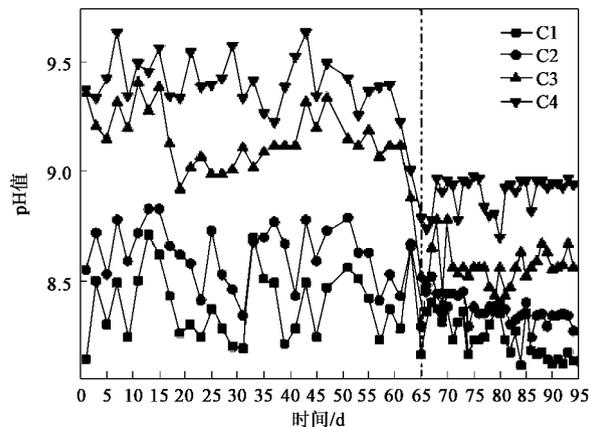


图 2 不同赤泥施入量时河岸带出水 pH 值变化

Fig. 2 Profile of effluent pH at different adding ratios of red mud in the riparian zone

下降,赤泥施入量越多,pH 值下降幅度越大,其中 C4 系统最大,约 0.7,而后维持在 8.8 左右;C3 系统次之,约 0.5,而后维持在 8.5;C1 系统几乎没有变化,最终引起各系统间 pH 值间差异减少且逐渐稳定,但 C4 系统 pH 依然最高。

结果表明,随着运行时间推移,一方面赤泥中的钙不断溶出,另一方面,赤泥表面的各类金属氧化物不断形成沉淀,阻止了其中金属元素的进一步释放,从而导致 pH 值下降^[16]。

河岸带系统中,基质的 pH、可溶性铁、铝及其氧化物、有效性钙和钙的化合物是影响除磷的主要因素,其中 pH 值起到十分重要的作用^[17]。在酸性环境下,磷素主要和基质中 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 发生反应,形成沉淀从再生水中去除,而在碱性条件下,易与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 发生反应^[18,19]。pH 值还可以对植物的生长构成胁迫以及影响基质微生物群落的活性,从而间接影响系统的净化效率^[20]。本研究中的 4 个系统出水偏碱性,pH 值维持在 8.2~9.5 之间,有利于基质中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 元素除磷作用的发挥。

2.2 河岸带模拟系统的磷去除效果

从图 3 可以看出:4 种不同赤泥施入量河岸带模拟系统均表现出“吸磷”作用,系统出水中 TP 去除率的变化范围分别为 38%~82%,出水浓度分别为 0.22~0.74 mg/L,其中 C1、C2、C3 系统出水中 TP 浓度分别为 0.35、0.22、0.43 mg/L 均达到了景观环境再生水水质标准(GB/T 18921-2002)中对磷浓度的要求。

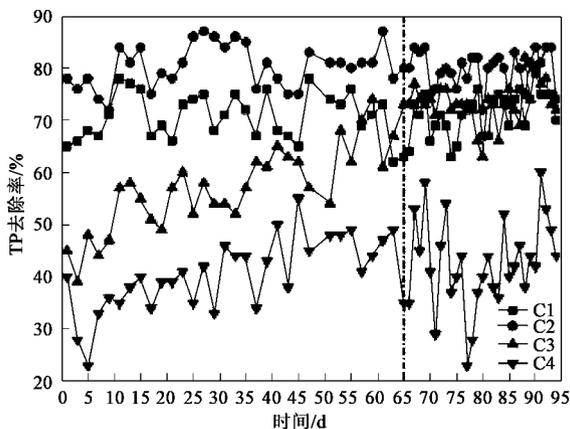


图 3 不同赤泥施入量的 TP 去除率变化

Fig. 3 Variation of TP removal rate at different adding ratios of red mud in the riparian zone

试验运行前期,C2 系统对 TP 去除效果显著高于 C3 和 C4 系统,C1 系统次之,C3 系统处理效果要

略好于 C4 系统。整个试验运行过程中,C1 和 C2 系统净化效率稳定,而 C3 和 C4 系统呈上升趋势,其中 C3 上升幅度较大,对磷的去除率从前期的 48% 增加到 76%,最终出水磷浓度约为 0.29mg/L。试验运行后期,C1 系统对 TP 的去除效果依然维持最高,但是 C3 系统要稍好于 C2 系统 4%。

在碱性条件下,河岸带模拟系统对磷去除主要依靠磷素吸附于含大量钙离子的碱性基质表面,形成几乎不溶的磷酸钙沉淀^[3]。C4 系统中由于施入 7.5% 质量分数的赤泥而引起过高的 pH 值,从而造成 PO_4^{3-} 和 OH^- 发生竞争吸附,更多的 Ca^{2+} 就会与 OH^- 结合形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在自然条件下就可与 CO_2 反应生成更难溶于水的 CaCO_3 ,从而使 PO_4^{3-} 去除下降^[20,21]。而试验后期,随着再生水的淋溶,系统 pH 值下降,磷去除率也相应上升。

从图 4、5 可以看出:4 种赤泥施入量河岸带模拟系统中 SRP 去除率变化趋势与 TP 去除率变化类似,然而 SRP/TP 的变化却与 TP 去除率截然不同。随着系统的运行,4 个系统中 SRP/TP 呈减少的趋势,其中 C1 系统变化幅度较小,其余 3 个系统变化相当。C2 系统中 SRP/TP 最低,维持在约 74%,C3 略低于 C4 系统 2%,C1 最高约为 81%。

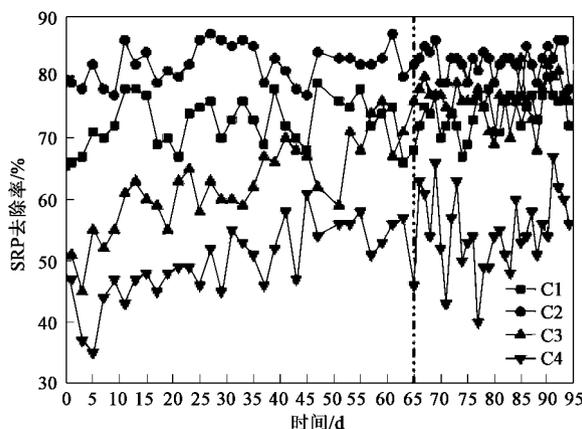


图 4 不同赤泥施入量的 SRP 去除率变化

Fig. 4 Variation of SRP removal rate at different adding ratios of red mud in the riparian zone

本试验中再生水为人工配置,水中几乎无颗粒物,磷的形态 95% 以 SRP 存在,故系统中磷的去除主要依靠基质、微生物和湿地环境等因素相互作用。由于赤泥的施入使深度净化过的再生水中 SRP/TP 有所下降但不是很显著,主要是因为磷酸酶在基质磷的生物循环中起作用,微生物通过分泌磷酸酶将不能直接吸收的颗粒磷和有机磷转化为 SRP。过高

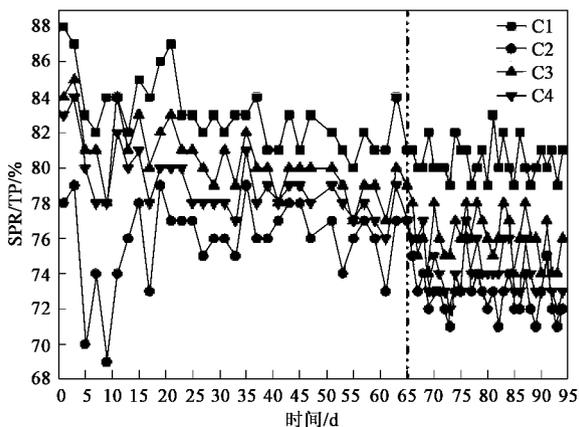


图5 不同赤泥施入量的 SRP/TP 比值变化

Fig. 5 Variation of SRP/TP removal rate at different adding ratios of red mud in the riparian zone

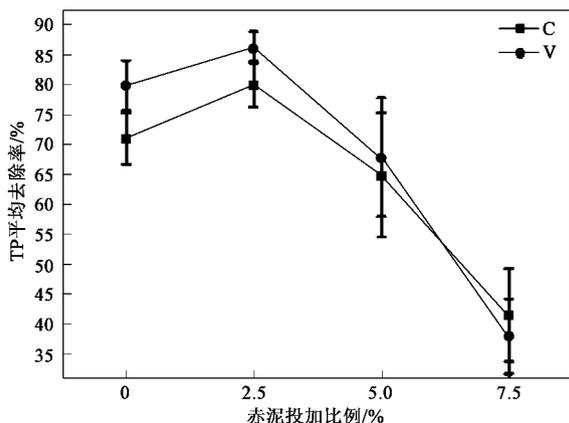


图6 不同赤泥施入量植物对 TP 去除率变化的影响

Fig. 6 Influence of plants on TP removal at different adding ratios of red mud in the riparian zone

的磷酸酶活性将加速有机磷的矿化和颗粒磷的释放,是水体中 SRP 浓度维持在一个相对较高的水平.在这种情况下,即使基质的吸附效果很强,磷的去除效果仍可能较低^[22,23].对本试验结果进行差异显著性 F 检验 (SPSS),其中 TP, $F = 1.995$, $F_{0.01} = 0.003$, $F > F_{0.01}$; SRP, $F = 2.673$, $F_{0.01} = 0.012$,这说明河岸带系统基质中不同赤泥施入量对再生水中 TP、SRP 去除效果差异是极显著的.

2.3 植物对河岸带生态模拟系统去除磷的影响

整个试验阶段, V1 和 V2 系统植物生长旺盛,平均株高约为 25cm, V3 系统植物有部分枯死,平均株高约为 13cm,而 V4 系统植物大部分枯死,平均株高约 10cm,这说明赤泥在土壤中的过量投加对植物的生长起到了抑制作用.植物生长状况的好坏直接影响到系统对磷的去除效果,但是植物对磷的吸收和储存只占磷去除量的一小部分^[24].

从图 6、7 可以看出:植物对 TP 和 SRP 去除率变化趋势相似,有植物系统 V 对 TP、SRP 去除效果要高于无植物 C 系统,分别高出 3% ~ 5%, 4% ~ 6%,其中不施入赤泥系统中,有植物系统 V 比无植物系统 C 净化率高出约 5%,这与张荣社等^[25]研究一致.当赤泥施入量为 2.5% 时,有植物系统 V 对再生水中 TP、SRP 净化率最高,分别约为 86% 和 87%,出水中 TP 浓度为 0.17 mg/L.

随着赤泥施入量的增加,植物对系统除磷效果的影响减弱,当赤泥施入量为 7.5% 时,有植物系统对磷的净化效果稍低于无植物系统,这是由于大部分植物枯死,降低了基质的孔隙率同时植物体内部分有机磷释放,而有机磷在磷酸酶作用下转化为

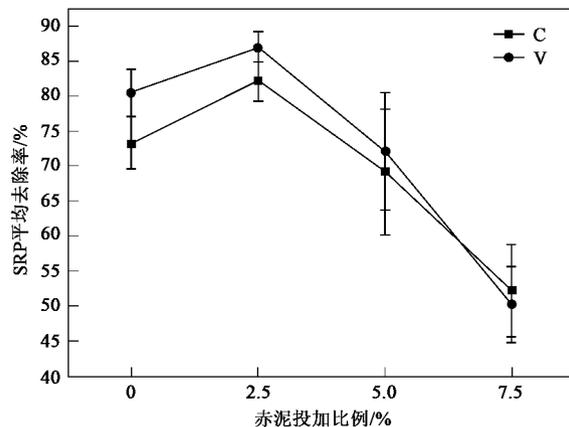


图7 不同赤泥施入量植物对 SRP 去除率变化的影响

Fig. 7 Influence of plants on SRP removal at different adding ratios of red mud in the riparian zone

SRP,最终促使水体中磷浓度升高^[26].溶液中以单价形态存在的 $H_2PO_4^-$ 更容易被植物吸收,而价态越高,则植物吸收越困难^[27].河岸带模拟系统随着赤泥施入量的增加,有植物系统 V 再生水中 pH 值从 8.3 上升到 9.4,从而影响了水体磷形态,也就间接导致了系统中植物生长的差异,进而影响模拟系统对磷的去除效果.

3 结论

(1) 赤泥最佳施入比例维持在 2.5% ~ 5% 之间,继续增加其施入量反而会降低模拟系统对磷的去除效果.当赤泥施入的质量分数为 2.5% 时,对再生水 TP 的净化率为 82%,出水磷浓度维持在 0.22 mg/L 左右,SRP/TP 为 74%;当赤泥施入比例增加到

5% 时, TP 的净化效率约为 76%, 出水磷浓度约 0.29 mg/L, SRP/TP 为 77%。有植物模拟系统对再生水磷的去除率比无植物系统略提高了 3% ~ 6%, 当赤泥施入质量百分比 2.5% 时, 有植物系统对 TP 去除率为 86%, 比无植物系统提高了 4%, 出水磷浓度为 0.17 mg/L。

(2) 赤泥可直接以合适的比例投加、掺混于河岸带生态系统的土壤基质中, 既降低费用, 又操作方便, 同时也为有效控制再生水中较高磷浓度, 或者减少城市生态用地并增强其生态服务功能, 提供一种新思路和廉价材料。

参考文献:

- [1] Xia J, Chen Y D. Water problems and opportunities in the hydrological sciences in China [J]. *Hydrological Sciences Journal*, 2001, **46**(6): 907-921.
- [2] Hu C M, Shan B Q. Phosphorus removal performance and mechanisms of a constructed Horizontal subsurface Flow wetlands treating reclaimed water [J]. *Environmental Engineering Science*, 2009, **26**(6): 1097-1106.
- [3] 李晓东, 孙铁珩, 李海波, 等. 人工湿地除磷研究进展[J]. *生态学报*, 2007, **27**(3): 1226-1232.
- [4] 李柱, 陈慧, 徐得潜. 混凝法处理城市再生水中磷的试验研究[J]. *工业水处理*, 2008, **28**(11): 42-44.
- [5] 杨胜天, 王学蕾, 刘昌明, 等. 岸边带生态系统研究进展[J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(6): 804-905.
- [6] 李睿华, 管运涛, 何苗, 等. 河岸荆三棱带改善河水水质的中试研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(6): 1198-1203.
- [7] 邓小文, 孙贻超, 韩士杰. 城市生态用地分类极其规划的一般原则[J]. *应用生态学报*, 2005, **16**(10): 2003-2006.
- [8] Haycock N, Burt T, Goulding K, *et al.* Buffer zones: their processes and potential in water protection [M]. UK: Haycock Associated Limited, 2001. 1-7.
- [9] Lovell S T, Sullivan W C. Environmental benefits of conversation buffers in the United States: evidence, promise, and open questions [J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2006, **112**(4): 249-260.
- [10] 张建春. 河岸带功能和管理[J]. *水土保持学报*, 2001, **15**(6): 951-954.
- [11] 颜昌宙, 金相灿, 赵景柱. 湖滨带的功能及其管理[J]. *生态环境*, 2005, **14**(2): 294-298.
- [12] Kumar S, Kumar R, Bandopadhyay A. Innovative methodologies for the utilization of wastes from metallurgical and allied industries [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2006, **48**(4): 301-314.
- [13] Sglavo V M, Maurina S, Conci A, *et al.* Bauxite 'red mud' in the ceramic industry. Part 2: production of clay-based ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20**(3): 245-252.
- [14] 李燕中. 改性赤泥吸附剂及其除磷效能的研究[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2007.
- [15] 程雅静, 单保庆, 张洪, 等. 赤泥在控制沉积物磷释放中的应用研究[J]. *环境工程学报*, 2009, **3**(7): 1180-1184.
- [16] Adam K, Krogstad T, Vrale L, *et al.* Phosphorus retention in the filter materials shellsand and Filtralite P(R)—Batch and column experiment with synthetic P solution and secondary wastewater [J]. *Ecological Engineering*, 2007, **29**(2): 200-208.
- [17] 袁东海, 景丽洁, 张孟群, 等. 几种人工湿地基质净化磷的机理[J]. *中国环境科学*, 2004, **24**(5): 614-617.
- [18] Johansson L, Gustafsson J P. Phosphate removal using blast furnace slag and opoka-machanisms[J]. *Water Research*, 2000, **34**(1): 259-265.
- [19] 梁威, 吴振斌. 人工湿地对污水中氮磷的去除机制研究进展[J]. *环境科学动态*, 2000, **9**(3): 32-37.
- [20] Johansson L. Industrial by-products and natural substrata as phosphorus sorbents [J]. *Environmental Technology*, 1999, **20**(3): 309-316.
- [21] 赵颖, 王军, 王琪, 等. 赤泥吸附去除淀粉废水中高浓度磷的研究[J]. *中国给水排水*, 2009, **25**(3): 20-27.
- [22] Debusk T A, Grace K A, Dierberg F E, *et al.* An investigation of the limits of phosphorus removal in wetlands: a mesocosm study of a shallow periphyton-dominated treatment system [J]. *Ecological Engineering*, 2004, **23**(1): 1-14.
- [23] Thomas S, Gaiser E E, Gantar M, *et al.* Quantifying the responses of calcareous periphyton crusts to rehydration: A microcosm study (Florida Everglades) [J]. *Aquatic Botany*, 2006, **84**(4): 317-323.
- [24] 熊国祥, 罗建中, 冯爱坤. 人工湿地中磷的行为及其去除方法研究[J]. *环境科学与管理*, 2006, **31**(9): 116-118.
- [25] 张荣社, 李广贺, 周琪, 等. 潜流湿地中植物对脱氮除磷效果的影响中试研究[J]. *环境科学*, 2005, **26**(4): 83-86.
- [26] 牛晓军. 我国人工湿地植物系统的研究进展[J]. *四川环境*, 2005, **24**(5): 45-47.
- [27] Schachtman D P, Reid R J, Ayling S M. Phosphorus uptake by Plants: From Soil to Cell [J]. *Plant Physiology*, 1998, **116**(2): 447-453.