

薛钧尹,肖 昕. 不同人工湿地填料对含油废水的吸附性能[J]. 江苏农业科学,2013,41(12):350-353.

不同人工湿地填料对含油废水的吸附性能

薛钧尹,肖 昕

(中国矿业大学环境与测绘学院环境科学系,江苏徐州 221116)

摘要:通过湿地填物理化性质测定、阴离子聚丙烯酰胺(HPAM)和石油类化合物吸附动力学试验以及等温吸附试验,研究沸石、蛭石、生物陶粒、果壳等 4 种人工湿地填料净化 HPAM 和石油类化合物的效果。结果表明:蛭石对 HPAM 吸附符合 F 型,对石油类化合物的吸附与 L 型较吻合,其他填料模型拟合相关系数较低;4 种填料对 HPAM 吸附能力依次为果壳>沸石>蛭石>生物陶粒,对石油类化合物的吸附能力依次为沸石>果壳>蛭石>生物陶粒;不同填料对石油类化合物和 HPAM 的吸附方式基本相似,在吸附过程中属于竞争性吸附,在混合污染下不同填料的吸附水平明显低于单一污染。说明沸石、蛭石、果壳可作为人工湿地处理含油废水的优选填料。

关键词:人工湿地;填料;含油废水;吸附性能

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)12-0350-04

人工湿地是一种新型的废水处理工艺^[1-2],主要由填料、水生植物和微生物三部分组成^[3-5]。在人工湿地净化系统中,填料的选择是人工湿地的基础,合适的填料不仅能够高效处理废水,而且对植物和微生物在系统中发挥功能也有促进作用^[6]。近年来,比表面积大、通透性好、吸附能力较强的材料如沙粒、砾石、煤渣等作为人工湿地填料已有研究,为人工湿地填料的选择提供了较大的选择范围^[7-8]。蛭石,颗粒直径 1~5 mm,质轻,不腐烂,可使用 3~5 年,具有保温、水肥吸附性能好等优点,能够保持根部温度的稳定,有效促进植物小

苗稳定发育和根系生长^[9]。沸石,一种应用广泛的吸附剂,颗粒直径 1~5 mm,对铵根离子等阳离子具有较好的吸附效果,可以配合其他填料使用,提高铵根离子的去除率^[10]。生物陶粒,一般作为生物滤池的填料应用于污水处理,颗粒直径 10~15 mm,具有多微孔、比表面积大等特点,微生物在其表面的附着能力强、繁殖快,挂膜效率高^[11]。果壳滤料,以山核桃壳为原料,颗粒直径 1~5 mm,具有较强的吸附能力,在长期浸润过程中,易发生腐化,滋养大量的微生物,可提高排放污水的可生化性,污水处理运行成本低、管理方便。

目前,关于人工湿地应用于生活污水、暴雨径流,以及去除有机质、氮和磷的研究较多,但应用于含石油类化合物污水处理的研究较少^[12-19]。

以沸石、蛭石、生物陶粒、核桃壳 4 种湿地填料作为研究

收稿日期:2013-04-16

基金项目:国家自然科学基金(编号:50974119)。

作者简介:薛钧尹(1989—),女,江苏南通人,硕士,主要从事人工湿地污水处理研究。E-mail:xjyab12345@126.com。

植物是白三叶。

3.2 讨论

本研究中,黑心菊对污水中 TN、TP 的净化过程相对较特殊,在对 TN 的去除过程中,净化率有一次大幅度回升;虽然对 TP 的净化效果相对较好,但呈缓慢下降趋势。这可能与试验过程中黑心菊花期较长有关,而植物的营养生长与生殖生长对氮、磷的需求量不同。因此,综合植物对污水中 TN、TP 的净化效果,可以根据植物营养生长与生殖生长对污水中污染物种类、成分和对应植物各物候时期综合进行植物选择,以创建污水净化功能性景观。

参考文献:

- [1] 韩潇源,毕继胜,宋志文. 水生植物在水污染控制中的应用与发展[J]. 青岛理工大学学报,2005,26(6):88-91.
- [2] 李林峰,年跃刚,蒋高明. 人工湿地植物研究进展[J]. 环境污染与防治,2006,28(8):616-620.
- [3] 张洪刚,洪剑明. 人工湿地中植物的作用[J]. 湿地科学,2006,4(2):146-154.
- [4] 徐伟伟,章北平,肖 波,等. 植物在人工湿地净化污水过程中的作用[J]. 安全与环境工程,2005,12(2):41-44.

- [5] 程 伟,程 丹,李 强. 水生植物在水污染治理中的净化机理及其应用[J]. 工业安全与环保,2005,31(1):6-9.
- [6] Tanner C C. Growth and nutrient dynamics of soft-stem bulrush in constructed wetlands treating nutrient-rich wastewaters[J]. Wetlands Ecology and Management,2001,9(1):49-73.
- [7] 唐世荣. 污染环境植物修复的原理与方法[M]. 北京:科学出版社,2006:70-99.
- [8] Samake M, Wu Q T, Mo C H, et al. Plants grown on sewage sludge in South China and its relevance to sludge stabilization and metal removal[J]. Journal of Environmental Sciences,2003,15(5):622-627.
- [9] 邓辅唐,孙珮石,邓辅商,等. 几种水生植物对滇池入湖河道水的净化性能研究[J]. 贵州环保科技,2005,11(3):7-9,12.
- [10] 袁东海,高士祥,任全进,等. 几种挺水植物净化生活污水总氮和总磷效果的研究[J]. 水土保持学报,2004,18(4):77-80,92.
- [11] Fey A, Benckiser G, Ottow J G. Emissions of nitrous oxide from a constructed wetland using a groundfilter and macrophytes in waste-water purification of a dairy farm[J]. Biology and Fertility of Soils, 1999,29(4):354-359.
- [12] 王 怡. 水生植物对城市生活污水的净化能力研究[D]. 雅安:四川农业大学,2005.

对象,测定其理化性质,考察其对阴离子聚丙烯酰胺(HPAM)和石油类化合物的吸附量,确定其吸附类型,并比较单一污染和复合污染条件下不同填料对 HPAM、石油类化合物的吸附性能,为选择合适的湿地填料提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试填料为蛭石、沸石、果壳、生物陶粒,主要化学成分见

表 1 填料主要化学成分

填料	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	MgO (%)	CaO (%)	MnO ₂ (%)	Na ₂ O + K ₂ O (%)	LOS (%)
沸石	68.60	0.10	12.43	1.21	0.13	0.81	—	—	—	—
蛭石	—	—	9.33	—	—	—	2.57	0.06	1.08 + 2.83	10.0
陶粒	69 ~ 88	—	10 ~ 15	0 ~ 1	—	2.00	3.5	—	3.20	—

1.2 试验方法

1.2.1 湿地填料理化性质测定 主要测定填料总孔隙度、孔隙比、比表面积等指标。

1.2.1.1 总孔隙度 将待测填料加满到一个重量为 m_1 (g)、体积为 V (mL) 的容器中,后一起称重为 m_2 (g),将装满填料的容器放在水中,使水位高于容器顶部进行浸泡,称重为 m_3 (g),求得总孔隙度。计算公式为:总孔隙度 = $(m_3 - m_2) / V \times 100\%$ 。

1.2.1.2 孔隙比 测定总孔隙度后,用一个已知重量 m_4 (g) 的湿润纱布将浸泡完的容器上口包住,并将其倒置,直到容器中没有水分渗出为止,称重为 m_5 (g),求得通气孔隙、持水孔隙和大小孔隙比。计算公式为:通气孔隙 = $(m_3 + m_4 - m_5) / V \times 100\%$;持水孔隙 = $(m_5 - m_2 - m_4) / V \times 100\%$;孔隙比 = 通气孔隙/持水孔隙。

1.1.2.3 利用 BET 比表面积检测仪,对 4 种填料进行比表面积、孔容以及平均孔径测定。

1.2.2 湿地填料 HPAM、石油类化合物吸附动力学试验 各取 7 份 20 g 填料,分别装入 250 mL 锥形瓶中,向每个锥形瓶中分别加入 200 mL 浓度为 120 mg/L 含油溶液或 25 mg/L HPAM 溶液,将锥形瓶放入摇床中,20 ℃、150 r/min 条件下振荡,分别在 1、2、4、8、12、16、24 h 取 1 个锥形瓶,用移液枪移取上清液进行测定,试验设 2 个平行 3 次重复。石油类化合物测定用可见光分光光度法^[20-21]、HPAM 采用淀粉-碘化镉显色法测定^[22]。吸附量的计算公式为: $q_t = (C_0 - C_t) V / m$,其中: q_t 为 t 时刻填料对石油类化合物或 HPAM 的吸附量 (mg/kg); C_0 为石油类化合物或 HPAM 的初始质量浓度 (mg/L); C_t 为 t 时刻上清液石油类化合物或 HPAM 浓度 (mg/L); V 为溶液的体积 (L); m 为填料的重量 (g)。

1.2.3 湿地填料 HPAM、石油类化合物等温吸附试验 各取 6 份 20 g 填料,分别装入 250 mL 锥形瓶中,向每个瓶中分别加入 200 mL 浓度为 0、5、10、15、20、25 mg/L HPAM 溶液和 0、40、80、120、160、200 mg/L 含油溶液。将锥形瓶放入摇床中,20 ℃、150 r/min 条件下振荡,振荡时间由吸附动力学试验结果确定,振荡结束后用移液枪移取上清液 3 次并进行测定。试验设 2 个平行 3 次重复。

表 1。填料均经去离子水浸泡、微波振荡、冲洗,并在 80 ℃ 烘箱中烘干,研磨过 20 目筛备用。

含油污水由原油和自来水混合配制,浓度为 120 mg/L;HPAM 污水由自来水和 HPAM 混合配制,浓度为 25mg/L;混合油水则用自来水、原油及 HPAM 三者配制而成。配制含油污水和 HPAM 污水时,均用磁力搅拌器在室温下搅拌 48 h 以上,以更符合实际情况。供试用的原油、HPAM 均取自中国石化集团管道储运公司华东管道设计研究院。

1.3 数据处理

采用 Excel 软件整理数据、制作图表。

2 结果与分析

2.1 湿地填料理化性质分析

通气孔隙代表水在填料中的可流动性,持水孔隙表明水与填料的接触性能。较大的孔隙比表明水流在填料中较顺畅,较小的孔隙比则保证了填料与液体的充分接触。由表 3 可见,4 种填料的总孔隙度在 48% ~ 65% 范围内,均具有较好的污水容纳能力,能够保证污水的处理量;果壳和陶粒的通气孔隙较大,说明污水在其中的流动性较强,透气性能好,但因其较小的持水孔隙,使得污水与填料的接触时间较短,不利于填料对污染物质的处理;而蛭石和沸石与其相反,具有较大的持水孔隙,填料的去污能力得到保证,但因其较小的通气孔隙,降低了污水的处理量。使用组合填料,可发挥各自的优势,提高对污水的处理效果。

表 2 不同填料孔隙度水平

填料	总孔隙度 (%)	通气孔隙 (%)	持水孔隙 (%)	孔隙比
蛭石	65	5	60	0.08
果壳	62	45	17	2.65
沸石	48	10	38	0.26
陶粒	50	41	9	4.56

利用 BET 比表面积检测仪,对 4 种填料进行了比表面积、孔容以及平均孔径进行测定,从微观方面了解填料的内部物理构造。由表 3 可见,4 种填料中沸石具有最高的比表面积及孔容,从微观方面反映出沸石具有很强的吸附性能;各填料的平均孔径中,生物陶粒最大,具有较大的微孔,可以吸附或者容纳较大分子的物质;果壳由于是生物质材料,平均孔径最小。

表 3 不同填料比表面积、孔容和孔径

	比表面积 (m ² /g)	孔容 (cm ³ /g)	平均孔径 (Å)
蛭石	8.638	0.026 29	121.8
果壳	2.193	0.005 28	96.3
沸石	44.800	0.112 10	100.0
生物陶粒	0.997	0.005 12	205.2

2.2 不同湿地填料对 HPAM、石油类化合物吸附动力学

由图 1 可知,整个吸附过程中,4 种填料对 HPAM 的吸附在 8 h 内基本完成,12 h 后基本平衡,且 4 种填料对 HPAM 的吸附能力均较弱,果壳对 HPAM 的吸附效果最好,HPAM 浓度下降最快,24 h 后溶液浓度为 21.36 mg/L,较原添加浓度下降 14.56%;生物陶粒对 HPAM 的吸附能力最弱,在整个吸附过程中,其曲线斜率基本为 0。4 种填料对石油类化合物在 4 h 内能够达到较高的吸附效果,其中吸附能力最强的为蛭石,24 h 后吸附效果达到 28.8%;吸附效果最弱的为生物陶粒,24 h 后其溶液浓度下降率为 15.08%。由此说明 4 种填料对石油类化合物的吸附能力均强于对 HPAM 的吸附能力。

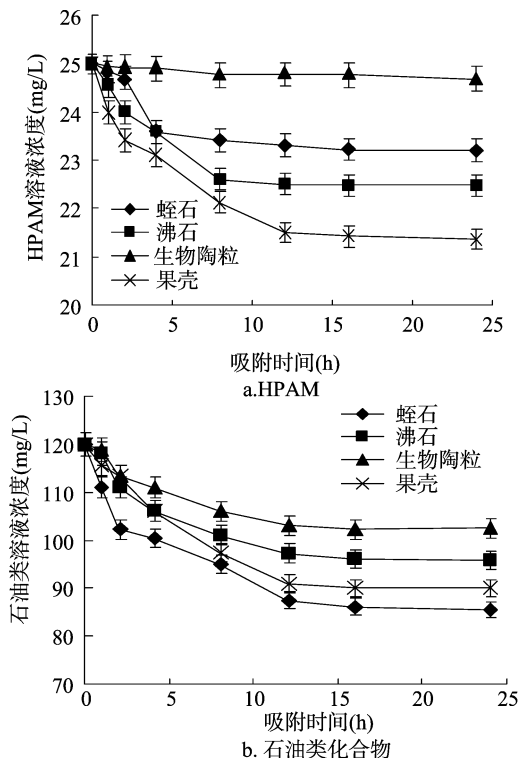


图1 20℃下的吸附动力学试验结果

2.3 HPAM、石油类化合物吸附等温线

由图 2 - a 可知,单一污染条件下,各填料对 HPAM 的吸附能力较低,随着添加浓度变化而导致的吸附量的变化规律也各有不同。果壳的吸附量呈上升趋势,当添加浓度达到 25 mg/L 时,其吸附量达到最大,为 0.04 mg/g;沸石的吸附量在添加浓度高于 20 mg/L 时,沸石的吸附量大幅增加,造成这种现象的原因是烘干的沸石因其之前堵塞的孔隙部分得到清理,在高浓度 HPAM 下,吸附作用得到进一步发挥。结合吸附动力学试验结果可以得出,各种单位重量填料的 HPAM 吸附能力依次为果壳 > 沸石 > 蛭石 > 陶粒。

由图 2 - b 可知,混合污染下,蛭石、果壳、陶粒的吸附量曲线与单一污染的吸附曲线基本一致;沸石的吸附量曲线较单一污染有所不同,整个曲线呈阶梯型上升,且相同添加浓度下的吸附量较单一污染均有所下降。4 种填料对混合物中 HPAM 的吸附量值较单一污染的吸附量值均有不同程度的下降,混合污染物对填料吸附 HPAM 产生抑制作用。

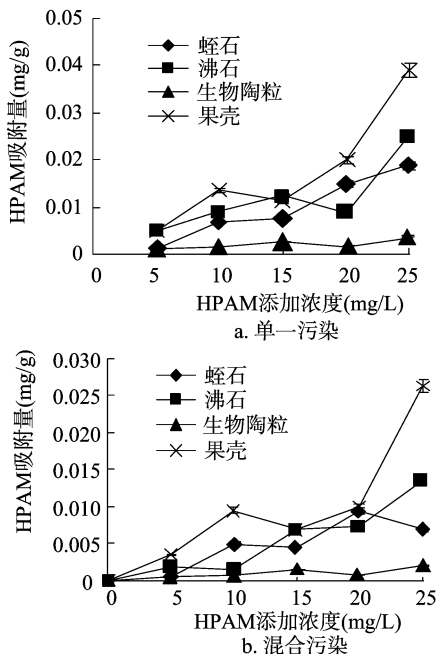


图2 20℃下供试填料对 HPAM 的等温吸附拟合曲线

由图 3 - a 可知,单一污染条件下,沸石、蛭石、陶粒对石油类物质的吸附量曲线规律较一致,皆呈现上升的趋势,且均在 80 ~ 120 mg/L 间出现了平缓区,后吸附量均以较高速度增加,3 种填料对高浓度石油类化合物有较好的吸附效果;当石油类添加浓度为 80 ~ 160 mg/L,果壳吸附量降低速率最快,甚至达到 4 种填料的最低值,可能是因为果壳为生物质材料,原先吸附于果壳表面的石油烃类重新释放至溶液中,这种现象有待进一步研究。结合单位重量填料吸附量以及各种填料的密度特征,4 种填料对石油类的吸附能力依次为沸石 > 果壳 > 蛭石 > 陶粒。

由图 3 - b 可知,复合污染使填料对石油类化合物吸附在

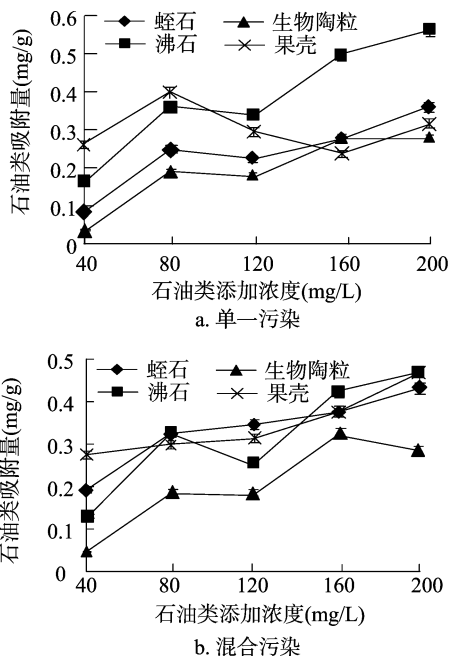


图3 20℃下供试填料对石油类化合物等温吸附

一定程度上受到影响,较单一污染的吸附量具有很大的下降,其中,沸石受到的影响较大,单一污染下,沸石对石油类化合物吸附水平较高,复合污染后,沸石的吸附水平在较低污染浓度下较低,随着添加浓度的升高,其吸附优势才开始显现。

2.4 湿地填料的等温吸附方程

对 4 种填料的试验数据分别进行 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合,结果见表 4。由表 4 可知,蛭石各种模型拟合的相关系数都达到 0.9 以上,结合蛭石拟合结果的相关系数确定其对 HPAM 的吸附较符合 F 型,对石油类化合物的吸附属于 L 型,但是其对 HPAM 吸附的 F 型拟合结果($\lg q = 1.83 \lg C - 4.1603$)中 $1/n = 1.83 > 1$,说明蛭石对 HPAM 的吸附较难进行;陶粒、果壳等其他填料拟合结果相关性不高,在大部分情况下是不适合吸附模型的。

表 4 供试填料等温吸附拟合结果

填料	HPAM 的相关系数		石油类的相关系数	
	L	F	L	F
陶粒	0.243 7	0.327 5	0.883 5	0.823 1
沸石	0.798 8	0.664 4	0.812 7	0.730 0
蛭石	0.910 9	0.925 4	0.964 6	0.903 8
果壳	0.898 2	0.807 6	0.508 3	0.669 3

3 小结

BET 比表面积检测数据显示,果壳和生物陶粒平均孔径相对较大,具有较大的微孔,可以吸附或者容纳较大分子的物质,沸石与蛭石可以提高填料的污水处理效果,以不同的级配方式组合使用填料,可进一步发挥各自的优势。

不同填料吸附动力学试验结果表明,4 种填料对石油类化合物的吸附基本上在 4 h 内达到整个吸附的 60% 左右,12 h 后吸附能够达到平衡;对 HPAM 的吸附较石油类缓慢,但 12 h 也基本能够达到吸附平衡。4 种湿地填料在对 HPAM、石油类化合物的吸附过程中,生物陶粒吸附能力最弱,可能是因为溶液配制过程中,高分子聚合物 HPAM 和石油类化合物因长时间高速搅拌,受物理剪切力的作用,导致分子链部分断裂,而生物陶粒在吸附过程中,部分断裂开来的较大分子物质将微孔堵塞,影响吸附效果^[23-24]。

经过 24 h 的等温吸附试验结果表明,不同填料对混合污染物的吸附方式基本相同,与对单一污染的吸附水平相比均有所降低,在吸附过程中属于竞争性吸附。经 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合,蛭石对 HPAM 吸附符合 F 型,相关系数为 0.925 4,并且 $1/n > 1$,其对 HPAM 的吸附较难进行;对石油类化合物吸附与 L 型较吻合,相关系数为 0.964 6;其他填料因为杂质以及本身粒径等原因,模型拟合相关系数较低。

通过对各种填料的等温吸附结果分析,4 种填料对 HPAM 的吸附能力依次为果壳 > 沸石 > 蛭石 > 陶粒;对石油类化合物的吸附能力依次为沸石 > 果壳 > 蛭石 > 陶粒。

参考文献:

- [1] 高廷耀,顾国维,周琪. 水污染控制工程[M]. 3 版. 北京:高等教育出版社,2007:85-86.
- [2] 彭超英,朱国洪,尹国,等. 人工湿地处理污水的研究[J]. 重

- 庆环境科学,2000,22(6):43-45.
- [3] Seidel K. Neue Wege zur Grundwasseranreicherung in Krefeld, vol. II. Hydrobotanische reinigungsmethode[J]. Gas Wasserfach Wasser Abwasser,1965,30:831-833.
- [4] 夏汉平. 人工湿地处理污水的机理与效率[J]. 生态学杂志,2002,21(4):52-59.
- [5] Gopal B. Natural and constructed wetlands for wastewater treatment: potential and problems[J]. Water Science and Technology,1999,40(3):27-35.
- [6] 张 海. 潜流人工湿地净化大庆地区含油湖泊水体的研究[D]. 北京:清华大学,2006.
- [7] 苗伟红. 人工湿地填料处理污水的试验研究[D]. 南京:河海大学,2006:1-71.
- [8] 郭常颖,赵鹏程,肖靖. 几种吸附材料在含油废水处理中的应用[J]. 环境科学与管理,2010,35(3):96-98,102.
- [9] 陈明利,吴晓英,陈永华,等. 蛭石人工湿地中吸附-生物转化系统脱氮能力及其机理研究[J]. 环境工程学报,2009,3(2):223-228.
- [10] 付融冰,杨海真,顾国维. 人工湿地中沸石对铵吸附能力的生物再生研究[J]. 生态环境,2006,15(1):6-10.
- [11] 朱 亮,张文妍,王占生. 生物陶粒滤池预处理黄浦江上游水的生产性试验研究[J]. 河海大学学报:自然科学版,2003,31(4):382-385.
- [12] 刘 波,陈玉成,王莉玮,等. 4 种人工湿地填料对磷的吸附特性分析[J]. 环境工程学报,2010,4(1):44-48.
- [13] 陈丽丽,赵同科,张成军,等. 不同人工湿地基质对磷的吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报,2012,31(3):587-592.
- [14] 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.
- [15] Yang L, Hu C C. Treatments of oil-refinery and steel-mill wastewaters by mesocosm constructed wetland systems[J]. Water Science and Technology,2005,51(9):157-164.
- [16] 张太平,陈韦丽. 人工湿地生态系统提高氮磷去除率的研究进展[J]. 生态环境,2005,14(4):580-584.
- [17] Ji G D, Sun T H, Ni J R. Surface flow constructed wetland for heavy oil-produced water treatment[J]. Bioresource Technology,2007,98(2):436-441.
- [18] 罗一菁,张忠智,赵树英,等. 聚合物驱采油污水处理研究进展[J]. 石油化工高等学校学报,2003,16(1):9-13.
- [19] 张 海,张 旭,钟 毅,等. 潜流人工湿地去除大庆地区湖泊水体中石油类化合物的研究[J]. 环境科学,2007,28(7):1449-1454.
- [20] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,2002:246-248.
- [21] SY/T 0530-2011 油田采出水含油量测定方法:分光光度法[S]. 北京:石油工业出版社,2011.
- [22] 田 利,邹明珠,许宏鼎,等. 采油污水中部分水解聚丙烯酰胺浓度的测定[J]. 吉林大学学报:理学版,2003,41(2):224-227.
- [23] 邓梦洁,于水利,时文歆,等. 阴离子型聚丙烯酰胺在离子交换膜上的吸附规律[J]. 环境科学,2012,33(5):1625-1631.
- [24] 包木太,陈庆国,王 娜,等. 油田污水中聚丙烯酰胺(HPAM)的降解机理研究[J]. 高分子通报,2008(2):1-9.