

牡蛎壳作生物滞留填料对城市地表径流污染物去除效果研究

王志强, 谢文霞, 柴娜, 李萍

(青岛大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266071)

摘要: 选择磷吸附性能最强的牡蛎壳作为填料, 在实验室构建3个生物滞留模拟装置(A柱: 养殖牡蛎壳; B柱: 海滩牡蛎壳; C柱: 养殖牡蛎壳存在淹没区), 采用道路径流模拟配水作为进水, 研究牡蛎壳作为填料对青岛市城市径流常见污染物氮磷及COD的处理效果, 并对各污染物去除机理进行探讨。结果表明: 3种牡蛎壳填料的生物滞留设施对总磷的去除效果最好, 在进水磷浓度为0.57~1.83 mg/L条件下, 无淹没区装置平均去除率为96.12%, 存在淹没区的装置平均去除率为91.02%。养殖牡蛎壳与海滩牡蛎壳对磷的去除效果并无明显差异, 淹没区不利于磷的去除。在前期进水过程中(前5次进水)3个模拟装置氨氮(NH_4^+)的出水浓度高于进水浓度, 延长落干期后, 装置的 NH_4^+ 去除率均上升, B柱 NH_4^+ 平均去除率(58.83%)相对于A柱(48.77%)及C柱(53.06%)更高, 有无淹没区对 NH_4^+ 去除并无明显影响。由于填料中有机物的渗沥, 首次进水出现严重COD淋出, 在随后的进水过程中, COD去除效果迅速上升并稳定, 3个模拟柱去除率分别为50.34%, 23.47%和47.75%。由于反硝化作用受阻, 对硝氮(NO_3^-)的去除效果不佳。整体看来, 养殖牡蛎壳可以应用于青岛市生物滞留设施的填料, 为加强滞留设施 NO_3^- 的去除效果, 还需要采用强化脱氮措施。

关键词: 牡蛎壳; 生物滞留; 城市地表径流; 污染物

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2019)02-0128-06

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcbx.2019.02.021

Effects of Bioretention with Oyster Shell as Filler on Pollutants Removal from Urban Surface Runoff

WANG Zhiqiang, XIE Wenxia, CHAI Na, LI Ping

(School of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071)

Abstract: Selecting oyster shells with the best adsorption performance of phosphorus as the fillers, and three bio-retention simulation devices (column A: aquaculture oyster shell; column B: beach oyster shell; column C: aquaculture oyster shell with submergence area) were constructed in the laboratory. The effects of oyster shell as fillers on the removal of nitrogen, phosphorus and COD, which were common pollutants in urban runoff in Qingdao, were studied by using road runoff simulation as inflow, and the removal mechanism of pollutants was discussed. The results showed that the removal efficiency of total phosphorus was the best in three kinds of biological detention devices filled with oyster shell. Under the condition of influent phosphorus concentration of 0.57~1.83 mg/L, the average removal rates of the unsubmerged area and the submerged area were 96.12% and 91.02%, respectively. There was no significant difference in the phosphorus removal efficiency between aquaculture oyster shell and beach oyster shell, and the submergence area was not conducive to phosphorus removal. The effluent concentration of ammonia nitrogen (NH_4^+) in the three simulation devices was higher than the influent concentration in the first five influents. Whereas, after extending the drying period, the NH_4^+ removal rate of the devices all increased, and the average NH_4^+ removal rate of B column (58.83%) was greater than that of A column (48.77%) and C column (53.06%), and the submergence area had no obvious effect on NH_4^+ removal. Due to the leachate of organic matter in the filler, serious COD leaching occurred in the first influent. However, the removal efficiency of COD increased rapidly and stabilized in the subsequent influent process, and the removal rates of three columns were 50.34%, 23.47%

收稿日期: 2018-09-27

资助项目: 国家自然科学基金项目(41406089); 青岛市博士后基础科研项目(2016016)

第一作者: 王志强(1994—), 男, 硕士研究生, 主要从事水土污染控制研究。E-mail: wangzqw@163.com

通信作者: 谢文霞(1987—), 女, 副教授, 硕士生导师, 主要从事湿地污染的控制与治理研究。E-mail: xwx080312@163.com

and 47.75%, respectively. Because of the inhibition of denitrification, the removal efficiency of nitrate nitrogen (NO_3^-) was not good. Overall, the oyster shell could be used as filler in Qingdao biological detention facilities. In order to enhance the removal efficiency of NO_3^- in the detention facilities, it was necessary to adopt intensified nitrogen removal measures.

Keywords: oyster shell; bioretention; urban surface runoff; pollutants

随着面源污染加剧,城市地表径流成为地表及地下水污染物增加的重要因素^[1]。我国城市化进程的不断加快,城市不透水路面激增,雨水径流污染情况加剧,为控制径流水质,我国引入生物滞留设施。生物滞留设施作为低影响开发(LID)的重要措施之一^[2],对径流量削减、洪峰控制以及水质改善有很好的效果,其结构简单,建设灵活,维护管理费用低,易于与城市建设和景观相结合,可广泛地应用于城市建设^[3]。

填料是生物滞留设施最核心的部分^[4],直接影响径流污染物的去除效果^[5]。国内外学者在填料的选择及配比优化方面做了大量的研究。Kato等^[6]推荐采用50%砂、30%表层土、20%有机质(木屑等)作为生物滞留设施填料;仇付国等^[7]在生物滞留设施填料中添加铝污泥,发现添加铝污泥可使磷的去除率保持在99%以上;胡爱兵等^[8]研究发现,营养土含量为5%~10%时总氮及氨氮的去除效果较好。生物炭也常作为生物滞留设施添加物,田婧等^[9]在传统填料中添加4%的生物炭,氨氮的去除效果从-26%~28%提升至50%~90%,饱和导水率也增大了1.5倍。填料选择及适当组合影响到滞留设施对城市径流水文水质条件的削减率。目前生物滞留设施可有效去除径流中的总悬浮物(TSS)、重金属、油脂及病原菌^[10],但溶解态氮磷及COD去除效果不稳定,其中N的去除率从-254%~90%均存在^[11-12],磷的去除效果为-86.3%~76.0%^[13]。

随着滨海城市快速发展,大量的贝壳废弃物已经成为困扰沿海地区的环境问题^[14]。由于贝壳富含碳酸钙并且具有天然多孔表面,与传统填料相比具有吸附性能好、除磷效率高等优点^[15]。目前牡蛎壳相关研究多在土壤改性及水质重金属的吸附方面^[16-17],在雨水生物滞留系统中作为填料使用的研究还非常少见。本研究结合青岛的地域特色,选取牡蛎壳作为填料,探究牡蛎壳应用于生物滞留系统中对径流常见污染物的去除效果,为构建海绵城市提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 贝壳等温吸附试验

径流中磷的去除主要依靠填料吸附固定,贝壳等温吸附试验的目的在于选择对城市地表径流磷有效吸附的贝壳。选择常见的养殖牡蛎壳、海滩牡蛎壳、扇贝壳及花蛤壳洗净风干,破碎,过筛,挑选1~2 mm的贝壳备

用。分别称取4类贝壳各1 g,置于8个100 mL离心管中,加入磷溶液浓度为0.5,1,2,4,7,10,15,20 mg/L的 KH_2PO_4 溶液40 mL。在20℃、180 r/min下振荡至吸附平衡(24 h),吸附平衡后,取离心后的上清液(4 500 r/min下离心10 min)用滤膜过滤,测定溶液中磷浓度,试验重复1次。在不同种贝壳对磷吸附特性的基础上,筛选适合青岛市生物滞留设施贝壳填料。

本研究选择Freundlich方程描述贝壳在等温条件下磷的吸附特征。Freundlich方程为:

$$\ln q = \frac{1}{n} \ln c + \ln K$$

式中: q 为贝壳吸附平衡时吸附量(mg/kg); c 为贝壳吸附平衡时溶液中磷的浓度(mg/L); $1/n$ 为基质的吸附强度; K 为基质的吸附能力(mg/kg)。

1.2 牡蛎壳填料生物滞留模拟试验

鉴于等温吸附试验发现牡蛎壳对磷的吸附效果最好,本滞留试验选择牡蛎壳混合砂壤土作为滞留设施的填料。牡蛎壳采自青岛市某农贸市场及海边,养殖类牡蛎壳结构体积较大,表面粗糙,有机质含量(8.28 g/kg)较高。采自海边的牡蛎壳体积较小,结构破碎,经过长时间海水冲刷,表面光滑,有机质含量低。混合填料的砂壤土取自青岛大学内绿化土地,经过筛分,土壤粒径范围为<0.075(2.32%),0.075~0.015(20.83%),0.015~0.038(11.14%),0.038~1(29.65%),>1 mm(35.51%)。牡蛎壳由85%~95%的碳酸钙、少量的磷酸钙、硫酸钙、铝、硅以及铜等微量元素组成,结构由外向内分为角质层、棱柱层和珍珠层,主要结构为棱柱层,呈叶片状结构,含有丰富且相互连通的2~10 μm 的微孔,具有较强的吸附、交换的能力。其结构强度大、质轻、耐磨系数大,角质层表层为硬化蛋白角质,比表面积大,易于表面吸附和微生物附着挂膜。

试验装置见图1。其主体结构以有机玻璃管焊接制成,管高1 000 mm,直径200 mm,壁厚6 mm。在装置底部设有与地面平行的、管径为20 mm的排水管。本试验装置由上而下分别为蓄水层、种植土层、填料层及砂砾层,装置上部设置250 mm的蓄水层,以保障进水不外溢。100 mm的种植土层采自青岛大学内绿化草地,以支撑植物生长。填料层是生物滞留设施的核心部分,其高度为600 mm。在装置底部设置砾石层,一定程度上起到避免排水管堵塞的作

用。由于砾石层的孔隙率较大,填料层细小的颗粒容易随进水沉降至砾石层,造成装置排水管堵塞等问题。为解决这个问题,本试验在砾石层和填料层之间增加一层砂层,砂层和砾石层共 150 mm。

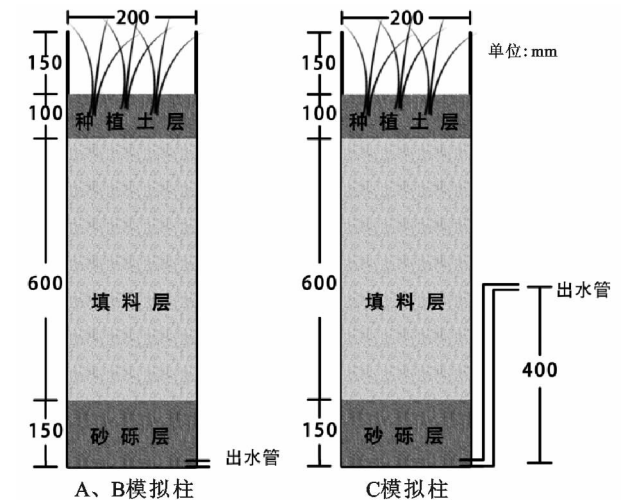


图 1 生物滞留装置

本试验构建 A、B、C 3 个模拟柱(图 1)以考察牡蛎壳作填料的生物滞留模拟设施处理城市地表径流中氮磷及 COD 的去除效果。A 柱填料层为 80% 养殖类贝壳与 20% 砂壤土混合(体积比,下同);B 柱填料层为 80% 海滩贝壳与 20% 砂壤土混合;基于探究淹没区对模拟柱滞留效果的影响,增设 C 柱,其填料组成与 A 柱相同,但在排水管连接 1 根抬升管,在抬升管 400 mm 处设置取水口,从而控制装置以 400 mm 淹没区运行。装置种植草坪草,草坪草根系繁密,有利于减弱雨水对填料的冲刷和流失,增加雨水停留时间,为根际微生物提供良好的微环境。

1.3 进水配制及运行

参照青岛市雨水径流水质^[18] 配制试验用水,试验用水分为高、中、低 3 种浓度,具体浓度见表 1。

表 1 人工配水水质 单位:mg/L

水质浓度	氨氮	硝氮	COD	总磷
低浓度	2.31	1.33	83	0.57
中浓度	4.84	4.35	171	1.20
高浓度	7.37	7.37	265	1.83

试验采用 3 种浓度的径流水质,采取定流量进水,进水时间为 2 h。根据《海绵城市建设技术指南》中对生物滞留设施面积的要求,选择生物滞留设施面积占汇水面积的 10%,径流系数为 0.9,每个装置每次进水大约 7 L,汇入生物滞留装置的水量相当于滞留设施服务面积范围内总降雨量为 25 mm 的大雨。第 1~6 次及第 11 次进水为低浓度,第 7~8 次为高浓度,第 9~10 次为中浓度,每次配水的时间间隔为 3~7 天,试验中 3 个装置一同进水,污染物浓度和进水量基本保持一致。

1.4 水样的采集与分析

每次进水,待装置有稳定出流后开始采样,之后每隔 30 min 采样 1 次,共采样 4 次。样品采集后立即测定各项指标:氨氮(NH₄⁺)采用纳氏试剂分光光度法测定;硝态氮(NO₃⁻)采用麝香草酚分光光度法测定;COD 采用快速密闭催化消解法测定;总磷(TP)含量采用钼锑抗分光光度法测定;pH 采用玻璃电极 pH 计测定。

2 结果与分析

2.1 4 种贝壳对磷的吸附特征

由图 2 可知,不同种类贝壳在磷的吸附效果上表现出差异性。在 Freundlich 方程中,1/n 值反映贝壳对磷吸附的强度,K 值反映贝壳在常温条件下吸附磷能力的大小。由表 2 可知,扇贝壳、养殖牡蛎壳和花蛤壳对磷的吸附强度差异不大;4 种贝壳对磷的吸附能力依次为养殖牡蛎壳>海滩牡蛎壳>花蛤壳>扇贝壳,本试验选择养殖牡蛎壳与海滩牡蛎壳作为生物滞留模拟设施的填料。

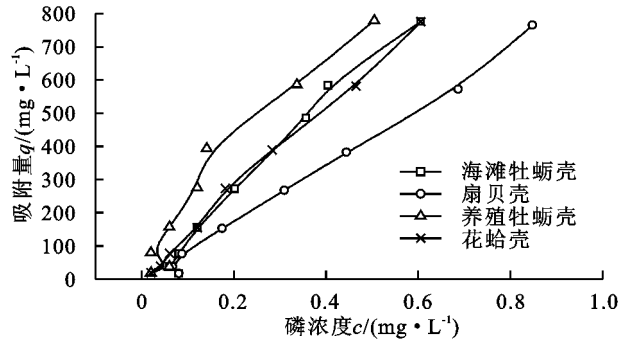


图 2 4 种贝壳对磷等温吸附过程比较

表 2 贝壳吸附试验 Freundlich 方程常数统计

贝壳种类	$K/(mg \cdot kg^{-1})$	$1/n$	R^2
海滩牡蛎壳	1361.47	0.78	0.94
扇贝壳	899.57	1.08	0.99
养殖牡蛎壳	1390.43	1.11	0.96
花蛤壳	1242.85	0.95	0.99

2.2 氨氮的去除效果

由图 3 可知,NH₄⁺在设备运行前期(即前 5 次进水周期),NH₄⁺的出水浓度高于进水浓度。可能是因为取自校园绿化地的土壤有机氮含量较高,有机氮经过矿化作用转换为 NH₄⁺,随出水流出,出现淋失现象。经过前 5 次低浓度进水的冲刷和稳定,并将第 5 次进水与第 6 次进水之间的落干期由之前 3 天增加至 7 天,第 6 次低浓度进水后 3 个装置 NH₄⁺的去除率分别升至 30.51%,56.50%和 45.36%。常温条件下,进水中 NH₄⁺的去除主要是靠填料吸附以及微生物作用,NH₄⁺被填料吸附依靠填料表面的物理吸附,填料本身带有负电荷,对带有正电荷的 NH₄⁺具有很好的吸附效果。吸附在填料上的 NH₄⁺在好

氧微生物的作用下发生短程硝化反应生成 NO_2^- 和全程硝化反应生成 NO_3^- 达到去除氨氮的效果。装置经过一段时间落干期,填料自然复氧,发生硝化反应, NH_4^+ 被氧化为 NO_3^- 逸流至水中,恢复 NH_4^+ 吸附位点。同样基于此原因,设置淹没区的 C 柱与未设置淹没区的 A 柱的 NH_4^+ 的去除率差异不明显。在 6 次进水后,3 个处理去除效果均大幅上升,之后进水 A 柱对 NH_4^+ 去除率为 48.77%,B 柱相应去除率为 58.83%,C 柱相应值为 53.06%。其中,B 柱相较另外 2 个处理去除效果更佳,原因是 B 柱牡蛎壳经过了长时间的海水冲刷,几乎不含有机氮,氨化作用微弱,填料本底淋失弱。将进水改为高浓度进水(第 7,8 次进水),虽然出水浓度略有上升,但装置的去除率也有所上升。随着持续进水,3 个滞留设施 NH_4^+ 出水浓度逐渐稳定,应用牡蛎壳于实际生物滞留措施时,应当将牡蛎壳表面彻底清洗干净,防止贝壳本身带有的氮进入滞留设施,跟随雨水流出,造成出水氮浓度升高。

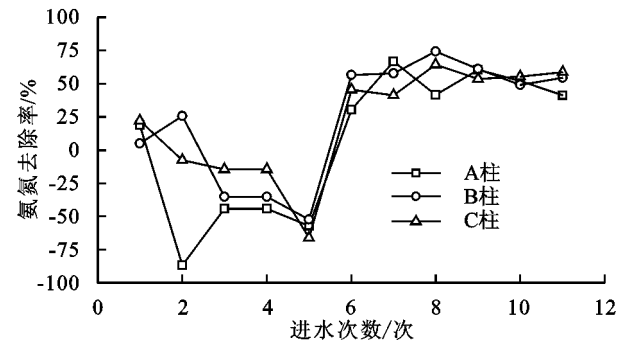


图 3 氨氮平均去除效果

在一次进水过程中,不同时间出水污染物浓度存在波动,填料可能存在优先流的情况。本试验填料由牡蛎壳混合砂壤土组合而成,属于非均质填料,进水污染物溶质在填料中迁移转化随优先流运动,而该填料又属于非结构性土壤,优先流随时可能出现在填料的各个层,导致溶解在进水中的污染物随水绕避填料表面,快速蔓延至深层填料,伴随出水流出,导致出水浓度变高。影响优先流形成的因素有很多,其中,填料优先通道发育程度为影响优先流的重要因素^[19]。本试验填料结构空隙及裂隙较发达,其优先通道发育程度较高,并且优先流速率与降雨强度具有正相关关系,在该试验降雨强度下,模拟降雨形成的优先流流速较快。填料初始含水量是影响优先流的另一重要因素,不同的降水间隔,径流在填料中的穿透时间存在一定的差异性,在初始含水量比较低的情况下,降水前期干燥的表面土壤颗粒与液相之间存在不湿润的界面,限制了水往更深层土壤入渗。在本试验中,第 6 次进水周期经历了 7 天的落干期,较长时间的落干期有利于增加不湿润界面,使进水与颗粒接触更充

分, NH_4^+ 吸附效果更好。
 NH_4^+ 的吸附主要集中在填料的表层,随着填料深度增加, NH_4^+ 浓度逐渐降低。由图 4 可知,氨氮的吸附主要是集中在 0~40 cm 填料层之间,40 cm 以下填料层对氨氮吸附效果变差,并且 NH_4^+ 的含量随填料层深度增加而不断降低,这与王禄等^[20]研究的吸附态氨氮主要集中在 0~50 cm 砂层基本相符。本试验采用渗透性能好的牡蛎壳作为填料,装置整体水利负荷周期短,干湿交替频率快,在填料中含有相当数量的亚硝化、硝化细菌,具备了硝化作用的条件。填料层深度越浅,硝化微生物密度越高^[21],填料上层硝化作用比下层强。

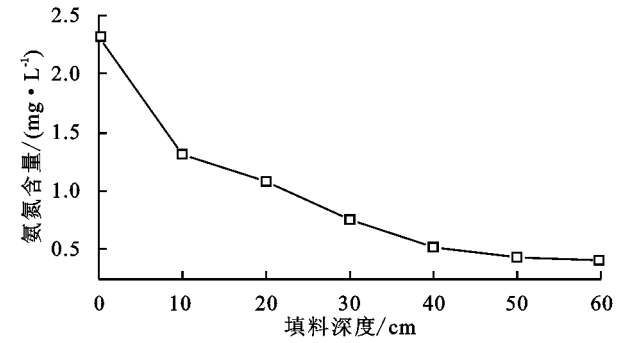


图 4 生物滞留设施中氨氮的垂向分布

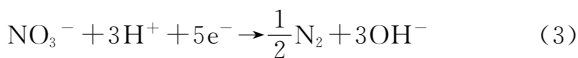
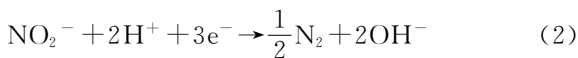
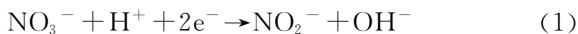
2.3 硝氮的去除效果

相对于 NH_4^+ 的去除主要是对氮(N)的吸附存储和不同 N 形式转化, NO_3^- 的去除主要依靠在碳源充足的情况下反硝化细菌进行反硝化作用将水中的 NO_3^- 转化为 N_2 逸出。3 个模拟柱 NO_3^- 处理效果见表 3。在前期低浓度进水情况下,不设置淹没区的 A、B 两柱 NO_3^- 的去除效果较差,并且多数出水 NO_3^- 浓度高于进水, NO_3^- 的来源主要包含进水中 NO_3^- 和被填料吸附的 NH_4^+ 经硝化反应转化 2 个方面。

表 3 进出水硝氮值及去除率

进水 次数/次	柱型	进水浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	出水浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均 去除率/%	间隔 时间/d
1~5	A	1.33	0.77~2.72	-39.19	3
	B		1.13~2.98	-58.96	
	C		0.82~2.62	0.09	
6	A	1.33	1.21~2.31	-39.68	7
	B		1.82~2.51	-64.21	
	C		0.96~1.85	-10.75	
7,8	A	7.37	11.27~23.57	-115.48	3
	B		10.07~20.16	-100.19	
	C		9.64~19.32	-74.45	
9,10	A	4.35	10.18~17.76	-226.37	3
	B		8.65~17.35	-198.08	
	C		7.16~14.99	-161.11	
11	A	1.33	2.44~2.69	-90.27	3
	B		1.71~2.80	-82.80	
	C		1.48~2.24	-39.30	

无淹没区的 A、B 柱在整个运行过程中基本处于有氧状态,微生物硝化反应较快,尤其以 B 柱明显,而反硝化作用进行受阻,因此出现出水浓度大于进水浓度的现象。而设置淹没区的 C 柱,去除效果较前 2 个处理好,但稳定性较差,仍然存在去除率为负值的情况。该现象说明,淹没区的存在确实有助于反硝化反应的进行,根据反硝化半反应方程式(1)、(2)及合并后的反硝化方程式(3),反硝化过程会消耗 H^+ ,产生 OH^- ,导致 pH 上升。对比 3 个模拟柱出水 pH 增量(图 5),C 柱的出水 pH 明显高于 A、B 柱,反硝化反应作用产生的 NO_2^- 累积量越大,出水 pH 越高^[22]。C 柱反硝化作用强于前 2 个处理,但反硝化作用不足以处理全部的 NO_3^- ,出现了出水浓度高于进水浓度的现象。



当间隔时间由 3 天提升到 7 天,A、B 柱 NO_3^- 出水浓度略有升高,经过一个较长的落干期, NO_3^- 产生累积, NO_3^- 淋洗效果加强,导致出水 NO_3^- 浓度升高。当进水改为高浓度时,3 个模拟柱出水浓度均大于进水,出水浓度与进水水质关系较大,高通透性填料含有更多的硝化微生物,进水 NO_3^- 及 NH_4^+ 硝化导致 NO_3^- 的累积量更多。调整进水 NO_3^- 浓度为中浓度, NO_3^- 出水浓度略有降低,但去除率反而相对高浓度低,可能是高浓度进水后装置内 NO_3^- 结余。

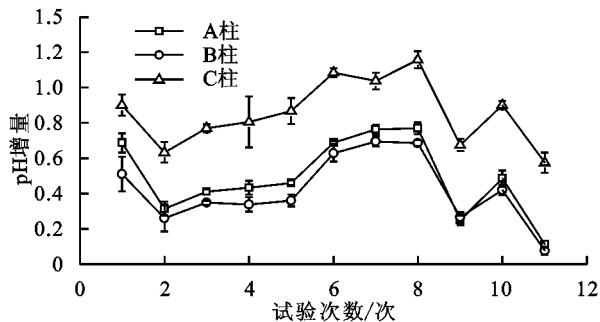


图 5 出水 pH 增量变化规律

牡蛎壳作填料的生物滞留模拟设施 NO_3^- 处理效果不佳的原因:其一,装置渗透性能好,整体好养区域大于缺氧区域,表现为硝化作用大于反硝化作用,且硝化作用多发生在填料上层,落干期 NH_4^+ 发生硝化反应,导致 NO_3^- 累积,使得在装置表层及上层 NO_3^- 含量高,而上层通气效果好,几乎不存在反硝化作用所需的缺氧环境。在深层填料中具备缺氧条件,但 NO_3^- 含量较上层相对较低,导致 NO_3^- 去除能力不强。在下一个布水周期,上层填料中的 NO_3^- 随水流出。其二,进

水 C/N 比((20.39±2.41):1)低于一般污水处理 C/N 比(100:1),反硝化过程中碳源不充足,并且硝化反应优于反硝化反应,适当的反应时间会造成 NO_3^- 累积。其三,进水滞留时间短,反硝化细菌未能完全驯化或反应时间过短,不能有效去除 NO_3^- 。在实际工程应用中,可通过控制出水速率等方法增加雨水滞留时间,以增加厌氧区域,延长反硝化时间,达到提高 NO_3^- 去除效果的目的。

2.4 COD 的去除效果

由图 6 可知,3 个生物滞留模拟设施对 COD 的去除率随着进水次数增加呈现波动性上升。在第 1 个进水周期,3 个生物滞留柱出现严重的淋失现象,出水 COD 浓度高于进水浓度,原因可能是牡蛎壳填料残留有机质,在进水过程中被淋沥进入液相跟随出水流出。在随后的进水周期,3 个滞留柱对 COD 的平均去除率分别为 50.34%,23.47%和 47.75%。以养殖类牡蛎壳作为填料的生物滞留模拟设施对 COD 的去除率明显高于海滩牡蛎壳,可能是 B 柱海滩牡蛎壳经过了长时间的海水冲刷和浸泡,牡蛎壳表面光滑,自养型微生物不易定殖,因此对 COD 去除效果不佳。存在淹没区的 C 柱,对 COD 表现出较好的去除率,相比 A 柱,C 柱 COD 的平均出水浓度并未显示出明显差异。

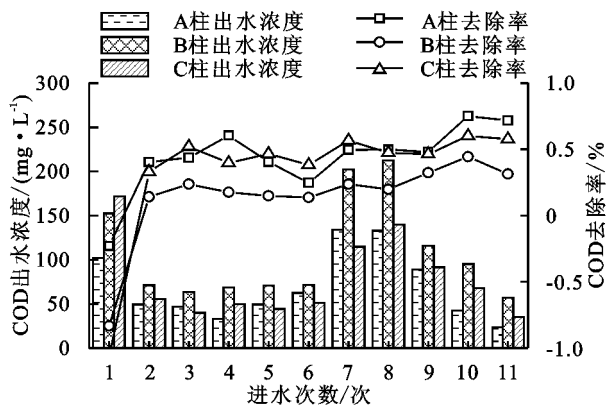


图 6 COD 平均去除效果

设置淹没区虽然能够延长进水与牡蛎壳的接触时间,但是淹水时间增加也容易导致水中溶解氧含量下降,上述因素相互拮抗。存在淹没区的 C 柱,虽然 COD 去除率略低于 A 柱,但其出水浓度较 A 柱更为稳定,波动更小。淹没区的存在,为反硝化厌氧菌提供了一个适宜的厌氧环境,反硝化菌在进行反硝化作用时可持续利用水中有机物作为电子供体和碳源。在进水 COD 和 NH_4^+ 升高时,存在淹没区对 COD 去除的稳定性更佳。

2.5 总磷的去除效果

磷的去除主要依靠填料表层的吸附作用及好氧条件下聚磷菌过量吸磷达到除磷目的。牡蛎壳本身

主要是由多空隙碳酸钙构成,Ca含量与磷吸附量具有较高相关性,因此存在丰富的磷吸附位点。进水期间牡蛎壳表面吸附磷,落干期聚磷菌过量吸磷,使得吸附位点更新。本试验3个处理都能较稳定地去除磷素,生物滞留模拟柱总磷出水浓度见图7。3个模拟装置对TP去除率均值分别为96.48%,95.75%和91.02%。常温试验条件下,在进水浓度为0.57~1.83 mg/L时,A柱和B柱出水浓度基本处于同一水平,均低于0.05 mg/L,满足《地表水环境标准质量标准》Ⅱ类要求(0.05 mg/L)。进水TP浓度较高时(第7,8次进水为1.20 mg/L及第9,10次进水为1.83 mg/L),TP去除效果仍较稳定,表明A、B模拟柱对进水TP具有良好的去除效果并有一定的抗负荷冲击能力。在相同进水情况下,存在淹没区的C柱总磷出水浓度相较A柱和B柱高,处理效果相对较差。

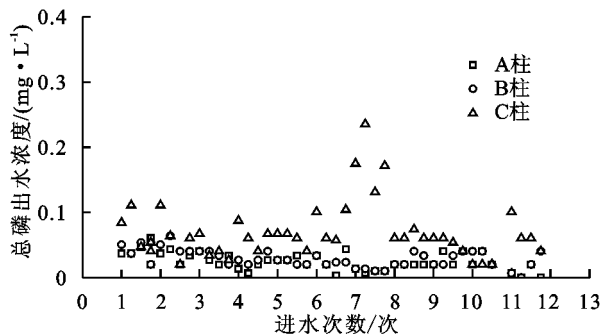


图7 模拟柱总磷出水浓度

对比C柱和A柱,C柱去除率比A柱低5%~13%,淹没区的存在对TP的去除存在消极影响^[23],将进水浓度提高至高浓度后,C柱出水浓度处于0.2 mg/L,原因可能是淹没区增加了厌氧区域,系统内部淹没区溶解氧量降低,聚磷菌在厌氧条件下释磷,牡蛎壳表面吸附位点得不到更新,以及液相中的 NO_3^- 发生反硝化反应,导致pH上升,pH越高,牡蛎壳释放的 Ca^{2+} 越少,对磷的去除效果也就越差,较高的pH影响磷在填料上的解吸。另有研究^[24]发现,在厌氧情况下, Fe^{3+} 容易转化为溶解态的 Fe^{2+} ,导致磷在系统中的流失。C柱对总磷的处理效果不稳定,出水TP浓度仅满足《地表水环境标准质量标准》Ⅲ类要求(0.2 mg/L),但去除率也在89%以上。在面对不同浓度磷的降水径流时,牡蛎壳填料的生物滞留设施出水浓度稳定,具有较高的磷总量吸收负荷。因此,整个生物滞留设施的服务时间也相应较长。

3 结论

(1)4种贝壳对磷吸附能力依次为:养殖牡蛎壳>海滩牡蛎壳>花蛤壳>扇贝壳。

(2)3个装置在运行初期存在 NH_4^+ 和COD淋失现

象,其中A柱 NH_4^+ 和COD去除率为48.77%和50.34%,养殖类贝壳较海滩贝壳COD去除效果好,淹没区的设置对 NH_4^+ 和COD的去除并无明显影响。

(3)牡蛎壳作为填料应用于青岛市的生物滞留设施,在应对高磷径流时,更能体现其较好的吸附负荷控制效果,装填养殖牡蛎壳的A柱与海滩牡蛎壳的B柱对总磷的平均去除率分别为96.48%和95.75%。总磷出水浓度低于《地表水环境标准质量标准》Ⅱ类水要求。装填养殖类牡蛎壳并设置淹没区的C柱对总磷的平均去除率为91.02%,满足《地表水环境标准质量标准》Ⅲ类水要求。

(4)装置对 NO_3^- 去除效果不佳,虽然淹没区对 NO_3^- 的去除有积极影响,但其作用有限,在实际工程应用中除设置淹没区外还应采取其他强化脱氮措施。

参考文献:

- [1] Dietz M E. Low impact development practices: A review of current research and recommendations for future directions [J]. Ecological Chemistry and Engineering, 2016, 22(1/4):351-363.
- [2] Liu J, Sample D J, Bell C, et al. Review and research needs of bioretention used for the treatment of urban stormwater[J]. Water, 2014, 6(4):1069-1099.
- [3] Chui T F M, Trinh D H. Modelling infiltration enhancement in a tropical urban catchment for improved stormwater management [J]. Hydrological Processes, 2016, 30(23):4405-4419.
- [4] Randall M T, Bradford A. Bioretention gardens for improved nutrient removal [J]. Water Quality Research Journal of Canada, 2013, 48(4):372.
- [5] O'neill S W, Davis A P. Water treatment residual as a bioretention amendment for phosphorus. II: Long-term-column studies [J]. Journal of Environmental Engineering, 2012, 138(3):328-336.
- [6] Kato S, Ahren J. The concept of threshold and its potential application to landscape planning [J]. Landscape and Ecological Engineering, 2011, 7(2):275-282.
- [7] 仇付国,代一帆,付昆明,等.生物滞留系统设置内部淹没区对径流污染物去除的影响 [J]. 环境工程, 2017, 35(7):7-12.
- [8] 胡爱兵,李子富,张书函,等.模拟生物滞留池净化城市机动车道路雨水径流 [J]. 中国给水排水, 2012, 28(13):75-79.
- [9] 田婧,刘丹.生物炭对去除生物滞留池氨氮及雨水持留的影响 [J]. 西南交通大学学报, 2017, 52(6):1201-1207.
- [10] 李家科,刘增超,黄宁俊,等.低影响开发(LID)生物滞留技术研究进展 [J]. 干旱区研究, 2014, 31(3):431-439.

- [7] Zhang L, Sun X Y, Tian Y, et al. Effects of brown sugar and calcium superphosphate on secondary fermentation of green waste[J]. *Bioresources Technology*, 2013, 131(3):68-75.
- [8] 周艳平, 王星. 园林有机覆盖物:以摩奇(Mulch)为例[J]. *园林*, 2013(12):38-41.
- [9] 高伟. Uron降低脲醛树脂游离甲醛含量及胶合板甲醛释放量研究[D]. 北京:北京林业大学, 2007.
- [10] 顾继友. 胶黏剂与涂料[M]. 北京:中国林业出版社, 2012:48-49.
- [11] 姚娟. 固沙用热解油脲醛树脂合成工艺与性能研究[D]. 北京:北京林业大学, 2016.
- [12] 负炳辉, 李素艳, 曲炳鹏, 等. 不同覆盖材料对城市树穴土壤理化性质的影响[J]. *西北林学院学报*, 2017, 32(6):34-39.
- [13] 于丹丹, 贾黎明, 贾忠奎, 等. 生态垫及保水剂对废弃砂石坑立地造林的影响[J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2015, 39(6):99-104.
- [14] 苏宏斌, 郭晓荣, 辛永清, 等. 兰州北山植被退化区生态垫造林技术试验研究[J]. *林业实用技术*, 2012(9):21-23.
- [15] 杨志国, 孙保平, 丁国栋, 等. 应用生态垫治理流动沙地机理研究[J]. *水土保持学报*, 2007, 21(1):50-53.
- [16] 韩利平, 刘倩云, 虞宇翔, 等. 热解油脲醛树脂有机覆盖垫制备工艺研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(2):242-246.
- [17] 张峰, 赵阳, 张丽, 等. 椰丝生态复合片材制备及应用性能研究[J]. *安徽农业科学*, 2016, 44(28):146-149.
- [18] 韩路, 王海珍, 吕瑞恒, 等. 塔里木河上游不同森林类型枯落物的持水特性[J]. *水土保持学报*, 2014, 28(1):96-101.
- [19] 袁秀锦, 王晓荣, 潘磊, 等. 三峡库区不同类型马尾松林枯落物层持水特性比较[J]. *水土保持学报*, 2018, 32(3):160-166.
- [20] 陈茂, 李新功, 潘亚鸽, 等. 无机杨木刨花板制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(4):939-946.
- [21] 吴迪, 辛学兵, 裴顺祥, 等. 北京九龙山8种林分的枯落物及土壤水源涵养功能[J]. *中国水土保持科学*, 2014, 12(3):78-86.
- [22] 张建利, 王加国, 李苇洁, 等. 贵州百里杜鹃自然保护区杜鹃林枯落物储量及持水功能[J]. *水土保持学报*, 2018, 32(3):167-173.
- [23] 王安宁, 蔺鑫, 穆枫, 等. 冀北木兰围场沙荒坡地不同坡位黄柳沙障内枯落物的持水性能[J]. *北京林业大学学报*, 2018, 40(1):98-107.
- [24] 张峰, 彭祚登, 安永兴, 等. 北京西山主要造林树种林下枯落物的持水特性[J]. *林业科学*, 2010, 46(10):6-14.
- [25] 唐禾, 陈永华, 张建国, 等. 抚育间伐对麻栎次生林枯落物持水性的影响[J]. *水土保持研究*, 2018, 25(4):104-115.
- [26] 曲炳鹏, 孙向阳, 李素艳, 等. 园林废弃物生态覆盖垫的制备及其水分特性[J]. *北京林业大学学报*, 2018, 40(10):1-9.
- [27] 魏雅丽, 贺玉晓, 金杰, 等. 元谋干热河谷典型植被枯落物持水能力研究[J]. *干旱区资源与环境*, 2014, 28(3):181-186.

(上接第133页)

- [11] Brown R A, Hunt W F. Impacts of media depth on effluent water quality and hydrologic performance of under sized bioretention cells[J]. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 2011, 137(3):132-143.
- [12] 刘芳, 侯立柱. 土壤渗滤介质系统去除雨水径流污染物[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(12):4294-4298.
- [13] 李俊奇, 向璐璐, 毛坤, 等. 雨水花园蓄渗处置屋面径流案例分析[J]. *中国给水排水*, 2010, 26(10):129-133.
- [14] 李龙飞, 秦小明, 周翠平, 等. 牡蛎壳的综合利用[J]. *北京农业*, 2014(27):134-136.
- [15] 赵娟, 李远文, 杨耐德, 等. 改性牡蛎壳对废水中磷吸附性能的研究[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(3):154-156.
- [16] Chen Y, Xu J, Lv Z, et al. Impacts of biochar and oyster shells waste on the immobilization of arsenic in highly contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 217:646-653.
- [17] Awad Y M, Lee S S, Kim K H, et al. Carbon and nitrogen mineralization and enzyme activities in soil aggregate-size classes: Effects of biochar, oyster shells, and polymers[J]. *Chemosphere*, 2018, 198:40-48.
- [18] 栾忠庆. 青岛市雨水径流污染模拟及污染物总量计算[D]. 青岛:中国海洋大学, 2007.
- [19] 吴庆华, 朱国胜, 崔皓东, 等. 降雨强度对优先流特征的影响及其数值模拟[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(20):118-127.
- [20] 王禄, 喻志平, 赵智杰. 人工快速渗滤系统氨氮去除机理[J]. *中国环境科学*, 2006, 26(4):500-504.
- [21] Payne E G, Fletcher T D, Russell D G, et al. Temporary storage or permanent removal? The division of nitrogen between biotic assimilation and denitrification in stormwater biofiltration systems[J]. *PLoS One*, 2014, 9(3):e90890.
- [22] 马娟, 宋相蕊, 李璐. 碳源对反硝化过程 NO_2^- 积累及出水 pH 值的影响[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(10):2556-2561.
- [23] Palmer E T, Poor C J, Hinman C, et al. Nitrate and phosphate removal through enhanced bioretention media: Mesocosm study[J]. *Water Environment Research A Research Publication of the Water Environment Federation*, 2013, 85(9):823.
- [24] Lefever G H, Paus K H, Natarajan P, et al. Review of dissolved pollutants in urban storm water and their removal and fate in bioretention cells[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2015, 141(1):401-405.