

钯—铜负载活性炭催化还原 去除水中硝酸盐研究

汪昆平^{1,2}, 刘苗苗², 徐乾前², 郭劲松^{1,2}, 汪春燕¹, 赵越¹

(1.重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室 重庆 400045;

2.重庆大学城市建设与环境工程学院 重庆 400045)

摘要 通过以活性炭载体浸渍负载钯铜双金属制备的催化剂,利用半连续试验,研究了活性炭载体双金属催化剂对水中硝酸盐的催化还原去除的特点和规律。结果表明,在负载钯/铜原子比为1:1、金属负载量Pd质量分数为1.2%、Cu质量分数为0.72%时,催化剂具有最佳的活性与选择性,最佳H₂流量为100 mL·min⁻¹,此时催化反应进行迅速,选择性较好,溶液pH过高或者过低对催化剂活性和选择性都有不利影响,适宜的溶液pH控制范围为4.5~5.5,对于初始质量浓度为100 mg·L⁻¹的硝酸盐溶液,反应时间为2 h时,硝酸盐去除率可达96%以上,氨氮生成率为22%。

关键词 钯;铜;活性炭;催化剂;催化还原;硝酸盐

中图分类号 :TQ426

文献标识码 :A

文章编号 :1000-3770(2011)10-0055-005

近几十年来,世界越来越多的国家和地区地下水硝酸盐浓度逐年上升^[1-4],地下水硝酸盐污染正在成为一个全球性环境问题。硝酸盐对人体健康有很大危害,容易导致婴幼儿恶性血红蛋白症,可能引起成人胃癌、淋巴瘤、脑瘤、甲状腺瘤等肿瘤疾病发生^[5-8]。目前,世界卫生组织规定饮用水中的硝酸盐氮<10 mg·L⁻¹,我国对于饮用水中硝酸盐氮的规定是<200 mg·L⁻¹。

水中硝酸盐去除方法包括:物化法、生物法、化学法。物化法(离子交换、反渗透、电渗析)主要将硝酸盐进行浓缩分离,未将硝酸盐转化为无害物,浓缩液需后续的处理或处置^[9-11];生物反硝化是一种将硝酸盐选择性转化为无害气态N₂的经济方法,但该过程操作控制困难,可能涉及外加碳源的问题,并伴有不良副产物生成^[12];此外,还可能存在细菌污染、处理水有机碳源残余、纯净水氯耗增加等问题^[13]。水中硝酸盐的化学催化还原过程可以在常温下将硝酸盐转化为N₂,催化剂活性比生物反硝化酶的活性高得多,以H₂为还原剂不会引起被处理水2次污染,是一种很有发展前景的饮用水脱氮方法。

与其他催化剂载体相比,活性炭具有很大的孔

隙率、比表面积,性质稳定,表面官能团性质和组成可以根据需要通过适当方式调整,特别是通过煅烧的方式负载金属很容易,在催化剂领域的应用越来越广泛。但迄今以活性炭为载体制备催化剂对水中硝酸盐进行催化还原处理的研究在国内还较为有限。由于原料、生产工艺的差异,不同活性炭表面物理化学性质存在较大差异,本文针对以国产活性炭为载体负载Pd-Cu双金属制备的催化剂,考察了不同钯/铜原子比、钯/铜负载量、溶液pH、H₂投加流量、反应时间对催化还原反应过程影响的特点和规律。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

活性炭为重庆天池化工有限公司生产的椰壳活性炭,粒径700~1700 μm;比表面积(1100±50) m²·g⁻¹;碘值900~1100 mg·g⁻¹;苯酚吸附值150 mg·g⁻¹;四氧化碳吸附率50%~70%;亚甲蓝吸附值(180±10) mg·g⁻¹。

硝酸钾,优级纯,天津市光复精细化工研究所;氯化钯、硝酸铜、硼氢化钠,分析纯,成都市科龙化工试

收稿日期 2011-03-08

基金项目 国家科技攻关计划重大项目(2006BAJ08B08),重庆市自然科学基金资助项目(CSTC2008BB7299);

中央高校基本科研业务基金资助项目(CDJRC10210006)

作者简介 汪昆平(1965—),男,副教授,研究方向为饮用水卫生安全理论与技术,E-mail 957311057@qq.com

剂厂;乙二胺四乙酸二钠,分析纯,重庆川东(化工)集团有限公司化学试剂厂,氢气(含量>99.9%)。

仪器:DR5000 型紫外可见分光光度计,PHS-25 数显酸度计,101-1 型电热鼓风干燥箱,FA1004B 电子天平,马弗炉 4-10,温度控制仪。

1.2 催化剂的制备方法

催化剂采用湿式浸渍法制备。以活性炭为催化剂载体,用去离子水洗净烘干,将洗净的活性炭用硝酸进行预处理,去离子水洗至中性后烘干,再用浓度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 溶液浸渍,烘干,得到 EDTA 活性载体,留作备用。配制前体物 PdCl_2 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液 20 mL ,使 Pd^{2+} 质量浓度为 $1.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, Cu^{2+} 质量浓度为 $0.72 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;然后加入 2 g 预处理过的 EDTA 活性载体,轻轻摇晃,浸渍 24 h 后放入烘箱在 105°C 下烘干;干燥后移入马弗炉,于 300°C 下焙烧 2 h ;自然冷却后将催化剂活化(活化过程为过量的 NaBH_4 还原,去离子水充分洗涤后烘干, 300°C 焙烧 2 h);用过量 NaBH_4 还原,用去离子水充分洗涤后室温下晾干,即得到负载型催化剂 $\text{Pd-Cu}/\text{AC}$ 。

1.3 催化还原反应

催化还原反应实验在柱状玻璃反应器中进行,由反应器底部通入一定流量的 H_2 ,然后加入 250 mL 质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸盐溶液, H_2 通入 30 min 后加入催化剂,加入催化剂后,反应计时开始,并用盐酸调节反应溶液的 pH , H_2 流量采用 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。定时取出有代表性的水样,分别测定 NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+ 的浓度。 NO_3^- 用紫外分光光度法测定, NO_2^- 用 α -萘胺分光光度法测定, NH_4^+ 采用纳氏试剂法测定。

催化剂的活性和选择性分别由溶液中剩余的硝酸根的浓度和氨氮的生成率来反应。硝酸根残余浓度越小,催化剂活性越高,氨氮生成率越大,催化剂的选择性越差。氨氮生成率计算公式为: $\gamma(\text{NH}_4^+-\text{N})/\% = \rho(\text{NH}_4^+-\text{N})/(\rho_0(\text{NO}_3^--\text{N}) - \rho(\text{NO}_3^--\text{N}) - \rho(\text{NO}_2^--\text{N}))$ 。 ρ_0 和 ρ 分别代表初始质量浓度和最终质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对脱氮效果的影响

$\rho_0(\text{NO}_3^-) = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2 压强为 0.1 MPa , H_2 流量为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,反应时间为 2 h , NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 质量浓度随反应时间的变化如图 1 所示。由图 1 可知,在反应的前 1 h ,硝酸盐转化率达到 80% 以上,在后面时间段,硝酸盐转化率迅速降低,硝酸盐质量浓度变化逐渐趋于平缓。由于反应开始时间段

NO_3^- 质量浓度较高,更多的硝酸盐容易吸附到 Pd-Cu 双金属的表面,硝酸盐转化速率较快。在实际应用中,应该采用连续流反应方式,使参与作用的催化剂尽可能处于较高硝酸盐浓度环境,从而维持硝酸盐转化速率在一个较高的水平。

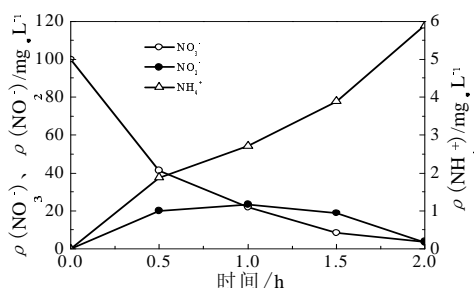


图 1 不同反应时间条件下硝酸盐催化还原反应

Fig.1 Effect of reaction time on catalytic reduction of nitrate

硝酸盐反应后首先生成 NO_2^- ,在反应开始阶段, NO_2^- 从钯铜双金属脱附后吸附到单金属 Pd 上的质量浓度大,因而 N 与 N 结合的几率大,与 H 结合的几率减小,从而氨氮的生成率较低。反应至后阶段,溶液中 NO_3^- 质量浓度逐渐减小,硝酸盐转化率降低,相应生成的 NO_2^- 质量浓度也迅速降低, NO_x 和 H_2 相遇的概率加大,导致 NH_4^+ 生成量相对加大,氨氮生成率随之加大。

有研究表明,催化还原硝酸盐生成氮的反应是分多步进行的^[14]。首先 NO_3^- 在 Pd-Cu 双键共同作用下生成 NO_2^- ,随后 NO_2^- 在 Pd 表面生成中间产物 NO_x , 2 个 NO_x 分子相遇时相互结合并形成 N-N 键,生成 N_2 ;若 NO_x 分子遇到催化剂表面吸附的 H_2 时,两者结合形成 N-H 键,再次遇到 H_2 就会生成 NH_4^+ 。对于半连续反应方式,硝酸盐溶液批次加入,溶液中硝酸盐浓度逐渐降低,生成的 NO_2^- 量逐渐减小,氨氮生成率随反应的进行逐渐增大是半连续反应的必然结果,所以对于水中硝酸盐的催化还原去除,反应方式是一个重要的因素。连续流反应方式可以使参与作用的催化剂能一直处于较高硝酸盐浓度环境,生成的 NO_2^- 量能够维持在一个相对较高的水平,从而使 NO_x 和 NO_x 接触的概率较大、 NO_x 和 H_2 接触的概率较小,是使氨氮生成率较低的适宜的反应方式。

2.2 钯/铜比对催化剂性能的影响

不同催化剂 Pd/Cu 比条件下 NO_3^- 质量浓度随反应时间的变化如图 2 所示,催化剂采用的 Pd 含量保持不变,按 Pd/Cu 比不同控制不同的铜含量。由图 2 可知, Pd/Cu 比为 1 时催化活性最大,随着 Pd/Cu 比的增大,催化剂的活性逐渐降低,这与 Yoshinaga^[15]

等人研究中出现的情况一致。特别是 Pd/Cu 比从 3:2 变化到 2:1, 催化剂活性较低非常显著, 贵金属所占比例过大带来的是催化剂成本高、活性低的双重问题, 确定适宜的比例是非常关键的。与 Pd/Cu 比为 2:1 对应的催化剂相比, Pd/Cu 比为 1:1~3:2 对应的催化剂活性较为接近。

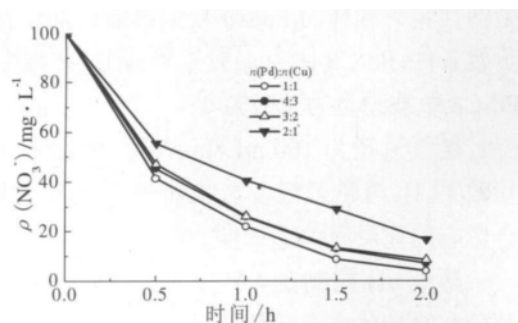


图2 不同钯/铜比条件下的硝酸盐质量浓度
Fig.2 Concentration of nitrate over different Pd/Cu ratio

不同 Pd/Cu 比对应催化剂的氨氮生成率如图 3 所示。由图 3 可知, 在试验反应时间足够长的条件下, 几种催化剂的氨氮生成率没有太大的差异。

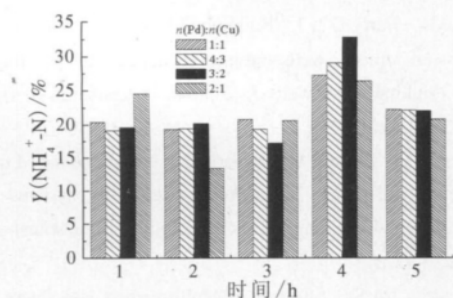


图3 不同钯/铜比条件下氨氮生成率
Fig.3 Production rate of ammonium over different Pd/Cu ratio

对于 Pd-Cu 双金属催化剂, 活性炭载体表面除形成了部分键合的 Pd-Cu 双金属, 也形成了部分独立的金属 Pd。NO₃⁻在 Pd-Cu 双金属的作用下生成 NO₂⁻, NO₂⁻在 Pd 表面生成氮氧化物, 进而经过一系列反应生成 N₂ 或者 NH₄⁺。当钯含量不变、铜含量降低、Pd/Cu 比较高时, 形成的 Pd-Cu 双金属键也较少。所以, 未形成足够的键合 Pd-Cu 双金属是导致催化剂活性较低的一个关键性原因。根据不同 Pd/Cu 比条件下氨氮生成率随时间的变化关系图 3 可以看出, 氨氮生成率主要受硝酸盐质量浓度的影响, 硝酸盐残余质量浓度小时氨氮生成率升高; 当反应时间足够长, 不同 Pd/Cu 比对应催化剂的氨氮生成率差异不明显。

2.3 钯/铜负载量对催化剂性能的影响

Pd/Cu 比一定时 Pd、Cu 不同负载量条件下

NO₃⁻ 质量浓度随时间的变化如图 4 所示, 氨氮生成率如图 5 所示。由图 4 和图 5 可知, 当钯铜负载量较小时, 催化剂的催化效率较低, 且氨氮转化率较高。随着金属负载量的增加, 催化效率首先呈上升趋势, 而后下降。就硝酸盐的转化效率来看, 金属负载量 Pd、Cu 分别为 1.2%、0.72% 的情况与 Pd、Cu 分别为 1.4%、0.84% 的很接近。当金属负载量增加到 Pd 为 1.6%、Cu 为 0.96% 时, 催化效率迅速下降。氨氮生成率总体差异不是很显著, 但太低和太高金属负载量对应的催化剂也显示出稍高的氨氮生产率。综合硝酸盐转化、氨氮生成情况, Pd、Cu 负载量分别为 1.2%、0.72% 时较为适宜。

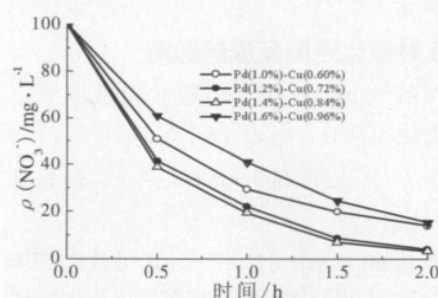


图4 Pd-Cu 用量对硝酸盐去除效果的影响
Fig.4 Effect of Pd-Cu content on removal of nitrate

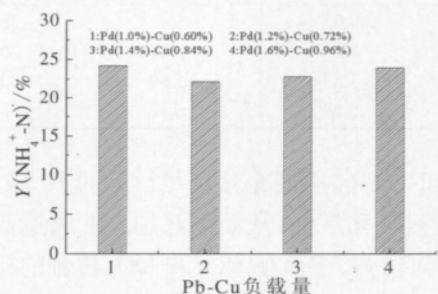


图5 不同 Pd-Cu 负载量作用下的氨氮生成率
Fig.5 Production rate of ammonium over different Pd-Cu content

本研究以活性炭作为催化剂载体, 采用湿式浸渍法制备催化剂, 使用贵金属 Pd 质量分数为 1.2% 时, 可以达到较好的处理效果。有研究报道以 γ-Al₂O₃ 为催化剂载体时适宜的贵金属负载量为 2.4%^[16] 或 5%^[17], 催化剂载体不一样时, 贵金属负载量存在明显差异。

2.4 H₂ 流量对催化还原反应的影响

不同 H₂ 流量下硝酸盐的催化还原反应如图 6 所示。由图 6 可知, 随着 H₂ 流量的加大, 催化反应逐渐加快, H₂ 流量增加到 100 mL·min⁻¹ 后, 催化反应加快的幅度减小, 而氨氮生成率增加显著。这是由于当氢气流量小 (50 mL·min⁻¹) 时, 其搅拌作用小, 导致没有足够的氢气扩散至金属表面, 且产物离开金

属表面的扩散较慢,致使反应进行缓慢;当氢气流量过大,有较多的氢气接触金属 Pd 表面,使金属表面上的 NO_2^- 减少,导致生成的 NH_4^+ 增多。

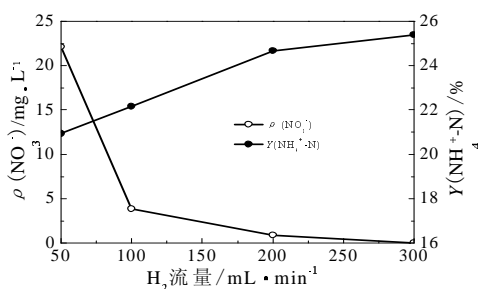


图 6 不同 H_2 流量下硝酸盐的催化还原反应

Fig.6 Catalytic reduction of nitrate at different H_2 flow rates

2.5 pH 对催化还原反应的影响

不同溶液 pH 条件下硝酸盐质量浓度、氨氮生产率的变化见表 1。由表 1 可知,不管是针对硝酸盐浓度的减少,还是氨氮生成率的降低,都存在最佳溶液 pH 范围。

表 1 pH 对 NO_3^- 去除活性和 NH_4^+ 生成量的影响

Tab.1 Effect of pH on nitrate removal activity and ammonium yield for Pd-Cu/AC

| pH | $\rho(\text{NO}_3^-)/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $\rho(\text{NH}_4^+)/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $Y(\text{NH}_4^+-\text{N})/\%$ |
|---------|---|---|--------------------------------|
| 3.5~4 | 8.02 | 5.42 | 22.95 |
| 4~4.5 | 7.63 | 5.07 | 20.94 |
| 4.5~5.5 | 3.83 | 5.89 | 22.16 |
| 5.5~7 | 5.18 | 6.32 | 25.11 |

当 pH 太高,不能充分满足反应对 H^+ 浓度的要求,硝酸盐转化量低,从而引起 NO_2^- 生成量低、还原剂 H_2 相对过剩,进而使 NO_x 和 NO_x 接触的概率小、 NO_x 和 H_2 接触的概率大,使氨氮生成率大。当 pH 太小时,根据水体颗粒物性质,催化剂表面正电荷较高(或者负电荷较低),与其他情况相比这不利于在催化剂表面活性点生成的 OH^- 脱离催化剂表面,使硝酸盐的转化过程受到阻碍,引起 NO_2^- 生成量低、还原剂 H_2 相对过剩,同样使氨氮生成率较大。

所以,当以活性炭为催化剂载体时,可以通过对活性炭进行适当处理,使其具有适宜的零电位 pH,以利于在反应溶液 pH 条件下使生成的 OH^- 容易脱离催化剂表面。

3 结 论

以活性炭为载体通过湿式浸渍法制备的 Pd-Cu 双金属联用催化剂,可以有效地通过催化还原反应过程去除水中硝酸盐。对于初始质量浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的

硝酸盐溶液,采用半连续反应方式,2 h 后硝酸盐转化率可达 96%以上,氨氮生成率可控制在 22%左右。

与半连续反应方式相比,连续反应过程是使硝酸盐去除率较高、氨氮生成率较低的更适宜的反应方式。

对于催化还原去除水中硝酸盐反应过程,以试验活性炭为载体的 Pd/Cu 双金属催化剂适宜的金属负载条件 Pd/Cu 比为 1:1 (摩尔比)、双金属金属 Pd-Cu 负载总量为 1.92%。

氢气流量为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,催化反应取得最佳效果, H_2 流量过低会影响催化反应的进程,过高会影响催化反应的选择性。

溶液 pH 控制在 4.0~5.5 之间时,可获得较高的硝酸盐转化率、较低的氨氮生成率, pH 过高或者过低对催化剂活性和选择性都有不利影响。

参考文献:

- [1] Showers WJ, Genna B, McDade T, et al. Nitrate contamination in groundwater on an urbanized dairy farm [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(13): 4683-4688.
- [2] Goss MJ, Barry D A J, Rudolph D L. Contamination in Ontario farmstead domestic wells and its association with agriculture: sults from drinking water wells [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1998, 32(3-4): 267-293.
- [3] Ridley A M, Mele P M, Beverly C R. Legume-based farming in southern Australia: developing sustainable systems to meet environmental challenges [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2004, 36(8): 1213-1221.
- [4] Andrade A I A S S, Stigter T Y. Multi-method assessment of nitrate and pesticide contamination in shallow alluvial groundwater as a function of hydrogeological setting and land use [J]. Agricultural Water Management, 2009, 96(12): 1751-1765.
- [5] Van Maanen JMS, Albering HJ, Van Breda SGJ, et al. Nitrate in drinking water and risk of childhood diabetes in the Netherlands [J]. Diabetes Care, 1999, 22(10): 1750-1750.
- [6] Kostraba JN, Gay EC, Reviews M, et al. Nitrate levels in community drinking waters and risk of IDDM-an ecological analysis [J]. Diabetes Care, 1992, 15(11): 1505-1508.
- [7] Janos Sandor, Istvan Kiss, Orsolya Farkas, et al. Association between gastric cancer mortality and nitrate content of drinking water: Ecological study on small area inequalities [J]. European Journal of Epidemiology, 2001, 17(5): 443-447.
- [8] Barrett JH, Parslow RC, McKinney PA, et al. Nitrate in drinking water and the incidence of gastric, esophageal, and brain cancer in Yorkshire, England [J]. Cancer Causes & Control, 1998, 9(2): 153-159.
- [9] Barrabes N, Just J, Dafinov A, et al. Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor: The effect of copper nanoparticles [J]. Applied Catalysis B:

- Environmental, 2006, 62(1-2): 77-85.
- [10] Mikami I, Sakamoto Y, Yoshinaga Y, et al. Kinetic and adsorption studies on the hydrogenation of nitrate and nitrite in water using Pd-Cu on active carbon support [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 44(1): 79-86.
- [11] Prusse U, Vorlop KD. Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction [J]. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2001, 173(1-2): 313-328.
- [12] Yoshinaga Y, Akita T, Mikami I, et al. Hydrogenation of nitrate in water to nitrogen over Pd-Cu supported on active carbon [J]. Journal of Catalysis, 2002, 207(1): 37-45.
- [13] Pintar A, Batista J. Catalytic hydrogenation of aqueous nitrate solutions in fixed-bed reactors [J]. Catalysis Today, 1999, 53(1): 35-50.
- [14] Prusse U, Hahnlein M, Daum J, et al. Improving the catalytic nitrate reduction [J]. Catalysis Today, 2000, 55(1/2): 79-90.
- [15] Yoshinaga Y, Akita T, Mikami I, et al. Hydrogenation of nitrate in water to nitrogen over Pd-Cu supported on active carbon [J]. Journal of Catalysis, 2002, 207(1): 37-45.
- [16] 高建峰, 徐春彦, 王久芬, 等. 用 Pd-Cu-Pt/ γ - Al_2O_3 催化剂还原水中的硝酸盐 [J]. 催化学报, 2004, 25(11): 869-872.
- [17] 张燕, 陈英旭, 刘宏远. Pd-Cu-Pt/ γ - Al_2O_3 催化还原硝酸盐的研究 [J]. 催化学报, 2003, 24(4): 270-274.

CATALYTIC REDUCTION OF NITRATE IN WATER OVER Pd-Cu/AC CATALYST

Wang Kunping^{1,2}, Liu Miaomiao¹, Xu Qianqian¹, Guo Jinsong^{1,2}, Wang Chunyan¹, Zhao Yue¹

(1. Key Laboratory Eco-Environments of Three Gorges Reservoir Region under the State Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. College of City Construction and Environment Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: Based on the Pd-Cu/AC catalyst prepared by impregnation, the removal of nitrate from water was researched using semi-continuous experiments. The results demonstrated that the catalyst had the best activity and selectivity when the Pd/Cu ratio, the Pd loading, the Cu loading were 1:1, 1.2%, 0.72%, respectively. The catalytic reaction had a rapid proceed and better selectivity at the H_2 flow rate of $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. The appropriate range of pH was 4.5~5.5, while too high or too low pH value resulted in the low catalytic activity and selectivity. The conversion of nitrate was over 96%, and the production rate of ammonium was 22% in 2 hours for the $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ nitrate solution.

Keywords: palladium; copper; active carbon; catalyst; catalytic reduction; nitrate

(上接第 49 页)

THE BIODEGRADATION OF CRYSTAL VIOLET BY *BURKHOLDERIA VIETNAMIENSIS*

Cheng Ying, Gan Li, Chen Zuliang

(School of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: A crystal violet-degrading bacterium, designed strain C09V was isolated from the activated sludge of the effluent treatment system (a printing and dyeing mill, Fujian, China). It was a subspecies of *Burkholderia vietnamiensis* based on Gram staining, morphology characters, and biochemical tests, as well as the analysis of 16S rRNA gene similarities. Batch experiments were performed under various conditions, and the data showed that 96.5% of crystal violet could be degraded in the solution containing $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ crystal violet tested at the optima within 36 h: including glucose, KNO_3 , 5% inoculum size, pH at 5.0, and the temperature of 35°C .

Keywords: *Burkholderia vietnamiensis*; crystal violet; biodegradation; decolorization

(上接第 54 页)

CURRENT RESEARCHES ON INFLUENCING FACTORS OF PHOSPHORUS REMOVAL BY SUBSTRATES IN CONSTRUCTED WETLAND

Liu Zhiyin, You Zhaoyang, Xiao Xiaoqiang, Zhang Dan

(College of Environment, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Phosphorus removal by substrates' adsorption in constructed wetlands was widely accepted as the most significant way. This paper talked about the influence of phosphorus removal which was caused by substrates' physical and chemical characters and environmental factors. It held that the effects of phosphorus removal were not only decided by the substrates' physical and chemical characters, but also influenced by pH, temperature, DO, hydrodynamic condition, influent phosphorus loadings, competing ion, volumetric loading rate, design operation, plant and microbiology and some other factors together.

Keywords: constructed wetland; substrates; phosphorus removal; influencing factors