

人工湿地处理化工废水的工艺研究

兰 培 (科盛环保科技股份有限公司, 江苏 南京 210000)

摘 要: 在工业生产过程中, 会产生大量化工废水, 特别是重金属、农药和医药等行业产生的废水对环境造成了巨大的破坏, 危害人们的生命健康, 因此加强对这类化工废水的治理势在必行。本文简要介绍了人工湿地的不同构造形式和对不同性质化工废水的降解机理和处理效果, 以及与其他工艺技术的结合来提高对难降解化工废水的处理效果的研究进展, 为利用人工湿地处理化工废水的相关研究提供一些参考。

关键词: 化工废水; 人工湿地; 微生物; 重金属

0 引言

随着经济的快速发展, 化工废水所带来的环境污染也日益严重。有机化工废水主要产生于化工、化学制药、农药、医药中间体以及染料化工等行业, 该类废水往往具有污染物浓度高、含盐量高、色度高和毒性高, pH 值低、B/C 低、可生化性差的特点, 对于水体以及人体健康方面均有极大的危害。一旦有机废水排放到自然界中的清洁水体中, 就会造成水质的富营养化, 导致水质发臭、颜色加深、恶化严重。同时重金属废水的大量排放, 会加剧土壤和水源中重金属的积累, 而重金属易通过食物链而生物富集, 构成对生物和人体健康的严重威胁。农药废水中有机磷居多, 有机磷农药废水含有磷酸酯类有机化合物, 如敌百草、敌敌畏等, 其废水成分复杂、毒性高、难降解有机物成分多, 在处理上较为困难。因此如何有效地治理化工有机废水污染已成为人类共同关注的问题。

人工湿地是人工设计建造的由填料、植物和微生物组成的可控制的、工程化的污水处理生态系统。根据湿地中水面位置不同, 人工湿地通常分为表面流人工湿地系统和潜流人工湿地系统。利用基质、微生物及动植物群落的物理、化学及生物的相互作用, 实现对污水中有机物、N、P、重金属等的有效去除。人工湿地由于其工艺简单、处理效果好、建设运行费用低、耐冲击负荷、维护管理方便等特点而被广泛应用在水处理领域。人工湿地中污染物的去除是复杂的, 取决于各种去除机制, 包括沉降、过滤、沉淀、挥发、吸附、植物吸收和各种微生物过程。

1 人工湿地处理化工废水的研究进展

近年来, 人工湿地的结构形式呈现出表面流湿地——潜流湿地——复合型湿地逐渐过渡的趋势。最早的湿地应用多采用表面流的水流形式, 通过适当改造自然的水塘、堰塘或湖泊, 通常此类湿地占地面积较大, 水力负荷较小, 停留时间较长, 存在臭味和蚊蝇等问题。于是潜流湿地逐渐兴起, 并根据水流运动方向细分为水平潜流湿地和垂直潜流湿地。这类湿地多采用砾石、陶粒、粉煤灰等填料代替天然土壤, 让污水在湿地基质中流动从而得到净化。由于容积负荷能力上升, 这类湿地

占地面积变小, 水力负荷增大, 处理能力和效果也得到提升。但是由于污水多在填料下流动, 好氧环境和光降解条件不佳, 对部分污染物的净化能力有损失, 因此, 近期的湿地研究趋势是将垂直潜流、水平潜流、表面流湿地进行组合设计, 利用各自湿地结构的优点, 最大化实现湿地的净化功能。

1.1 富营养化废水处理

H.Ilyas 等通过综述研究发现水平潜流人工湿地对氨氮、总氮的去除率分别是 9%–79%、10%–36%, 垂直潜流人工湿地对氨氮、总氮的去除率分别是 21%–79%、26%–65%, 复合人工湿地对氨氮、总氮的去除率分别是 57%–71%、50%–75%; 由上述结果可知, 单一人工湿地脱氮时波动较大, 而复合人工湿地脱氮稳定且效率更高。表面流与潜流人工湿地组合是当前研究较广泛的复合湿地工艺。熊家晴等研究发现表面流–水平流复合人工湿地对污染河水中氨氮和总氮的去除显著优于表面流–垂直流复合人工湿地, 可能原因是表面流–水平流复合人工湿地能够为微生物和植物生长提供更有利的条件, 因此氮素通过微生物降解和植物吸收的方式被有效去除。针对富营养化水体, 多级复合人工湿地应运而生, 陈莹等采用表面流–潜流–潜流串联人工湿地对排入长沙市星月水库的富营养化污水进行处理, 在夏季, 人工湿地对氨氮的去除率优于冬季, 而在冬季, 人工湿地对总氮的去除率优于夏季。污染物浓度和负荷的变化对人工湿地的净化效果有较大的影响, 而垂直流–水平流复合人工湿地可以承受较高的水力负荷和污染负荷。尽管在提高人工湿地效率方面取得了很大进展, 但各种人工湿地仍存在脱氮能力差、氧传递受限等局限性。因此, 采用曝气策略 (如潮汐流、废水再循环和人工曝气等) 的氧化还原操作可提高溶解氧水平。Sasikala 等将潮汐流人工湿地和传统人工湿地的处理效果进行了对比分析, 可以发现潮汐流人工湿地系统中 TN 和 NH_4^+-N 的去除效率分别从 33–47% 和 30–37% 范围内提高到了 65% 和 75% 左右。

1.2 重金属废水处理

重金属废水由于其毒性强、难以生物降解、易于累积等特点, 对环境和人体健康具有重大威胁。人们通常

采用理化法和生物法处理重金属废水,但理化法存在处理成本较高且易于造成二次污染的风险,而人工湿地技术则可以很好地解决这一难题。通过对武汉三角湖复合垂直流人工湿地进排水口中 10 种重金属元素的去除进行周年监测,胡胜华等发现虽然人工湿地进水浓度较低,但是其对重金属仍具有较好的去除效果,其去除率依次为: $Cd > As > Mn > Pb > Zn > Cr > Cu > Ba > Li > Ni$ 。Hadad 等利用表面流人工湿地对工业废水进行净化,Fe、Cr、Ni、Zn 的平均去除率分别为 83.3%、82.0%、69.0%、55.0%。曹婷婷等试验显示,与水平潜流和表面流人工湿地相比,垂直潜流人工湿地对重金属(Cd、Cr、Pb)的去除效果较好,垂直潜流和水平潜流人工湿地对 Cu 的去除差异不大,垂直潜流人工湿地对 Zn 的去除效果好于水平潜流人工湿地,表面流人工湿地对 Cu 和 Zn 均有释放现象;还发现水平潜流、垂直潜流、表面流 3 种不同工艺组合成的复合人工湿地系统对重金属的去除效果优于单级人工湿地。董小霞等选择 9 种植物构建人工湿地、生态浮床、水生植物塘组合型系统研究对重金属的去除效果,结果表明,该组合系统运行 9d 后,对重金属 Cu、Pb 和 Cd 的去除率均超过 95%,连续运行 60d 后,Cu、Pb 和 Cd 去除率仍然分别达到 93.45%、94.48% 和 95.57%,出水浓度平均值均可达到地表水排放标准(GB 3838-2002)Ⅲ类水体,组合系统不仅可以高效去除重金属,还能避免重金属耐性低的植物因直接接触高浓度重金属废水而中毒死亡。因此,通过将不同类型的人工湿地进行组合构建多级湿地系统或将人工湿地与其他水处理设施相结合组成复合水处理系统均可以提高重金属的去除效果,运行稳定且高效。

1.3 医药废水处理

近年来已有研究表明人工湿地可作为去除新型污染物-医药品和个人护理品(PPCPs)的有效手段。人工湿地去除 PPCPs 的主要途径有吸附、降解以及植物作用等。Matamoros 等考察人工湿地对污水处理厂出水中 13 种 PPCPs 的去除效果,结果表明除了卡马西平、氯贝酸以及双氯芬酸外,其余几种药品的去除率都在 80.0% 以上。此外,Matamoros 等还开展了另外一项有关 11 种 PPCPs 的实验研究,发现在芦苇潜流人工湿地中,咖啡因、水杨酸、布洛芬等的去除率都可达到 80.0% 以上,而萘普生等药品的去除率则为 50.0%~80.0%。Conkle 等的研究表明 15 种 PPCPs 中,除卡马西平和心得怡的去除率分别为 51.0% 和 82.0% 外,人工湿地对其余物质的去除率都高达 90% 以上。Hijosa-Valsero 等利用人工湿地处理含抗生素的城镇污水,结果表明不同抗生素在人工湿地中的去除机理不同,甲氧苄胺嘧啶及磺胺类药物主要依靠微生物降解作用得以去除;除微生物降解作用外,光解也可以去除污水中的部分 PPCPs。Liu 等综述了国内外 39 项抗生素去除相关研究,发现人工湿地对抗生素的去除效果较好(平均去除率在 50% 以上),尤其是

垂直流人工湿地(平均去除率在 80.44% 以上),另外磺胺类和大环内酯类抗生素的去除率均低于四环素类和喹诺酮类抗生素。

1.4 农药废水处理

农药已被广泛检测出存在于地表水中,一些杀虫剂如拟除虫菊酯、毒死蜱、有机氯农药等由于其毒性具有广泛性、持久性,对环境造成了严重的危害。非点源污染包括农业灌溉、地表径流等被认为是农药污染水体中的主要来源。Agudelo 等利用四套中试规模的水平潜流人工湿地探究其同时对农药毒死蜱和溶解性有机物的去除效果,结果表明该湿地对毒死蜱和溶解性有机物有很好的净化效果,去除率分别达到 96.2% 和 93.2%。同时,该研究还发现当溶解性有机物的浓度增加时,湿地对毒死蜱的去除效率也会增加,这可能是因为高浓度的溶解性有机物会刺激微生物群落及丰度的动态变化,促进其对毒死蜱的吸收降解作用。在人工湿地处理含毒死蜱的模拟雨水径流的研究中,Moore 等发现当毒死蜱进水浓度为 $73.0 \mu\text{g/L}$ 、 $147.0 \mu\text{g/L}$ 和 $733.0 \mu\text{g/L}$ 时,湿地对其总体去除率分别达到了 98.0%、96.0% 和 94.0%;当进水浓度为 $73.0 \mu\text{g/L}$ 时,毒死蜱在水溶液、沉积物及植物中的半衰期分别为 4.6d、16d 和 12d;而浓度为 $733.0 \mu\text{g/L}$ 时,在三者中的半衰期分别为 9.1d、36d 和 22d,表明过高的农药负荷可能会对微生物及植物造成一定的毒害作用,导致去除效果下降。李咏梅等为了解人工湿地对有机农药的去除效果,选取有机农药烟嘧磺隆为研究对象,探索了在不同水力负荷条件下,水平潜流人工湿地和垂直潜流人工湿地对烟嘧磺隆的去除效果,研究表明人工湿地对烟嘧磺隆的去除率随着水力负荷的增大而降低,在水平潜流人工湿地和垂直潜流人工湿地中,当水力负荷为 100mm/d 时,去除率可分别达到 80.0% 和 67.0%,而当水力负荷为 400mm/d 时,去除率仅为 28.0% 和 20.0%,由此说明相同条件下水平流人工湿地对其去除效果要优于垂直流人工湿地。

2 人工湿地组合工艺在化工废水处理的应用

随着环境的恶化和严格的排放标准,包括对污水回用的重视,作为独立技术运行的人工湿地系统在某些情况下无法满足这些新指南的要求,尽管在设计和运行策略方面有所改进,并且使用了强化系统,如人工曝气、潮汐流人工湿地等。因此,近年来,将人工湿地与膜生物反应器、电化学氧化、微生物燃料电池(MFC)等现有或新兴技术相结合或集成,以期在废水处理方面发挥各自的优势。

膜生物反应器因其具有生物处理与过滤同时进行,且处理效率高、出水水质好的特点,常被用于废水深度处理,以实现水的回收和再利用。各种膜生物反应器(好氧膜生物反应器和厌氧膜生物反应器)在实际应用中取得了良好的效果,特别是对高浓度工业废水的处理。然而,膜生物反应器对 COD 和 TSS 有很好的去除效果,

但当使用低成本材料作为膜组件以减少投资时,无法达到令人满意的营养去除效果。因此,将膜生物反应器与人工湿地相结合,在满足出水水质要求的同时实现低成本运行,且膜生物反应器作为预处理步骤,可以防止人工湿地堵塞,延长其使用寿命。Xiao 等用淹没式膜生物反应器和人工湿地组合工艺处理高浓度废水,其进水 COD、TN、TP 和 NH_4^+ 浓度分别为 $1008.08 \pm 63.50\text{mg/L}$ 、 $95.22 \pm 3.22\text{mg/L}$ 、 $5.76 \pm 0.38\text{mg/L}$ 和 $62.10 \pm 2.6\text{mg/L}$ 。尽管进水污染物浓度较高,组合工艺对 COD、TP、TN 和 NH_4^+ 的去除率仍分别达到 98%、96%、80% 和 99%,其中淹没式膜生物反应器的去除率分别为 95%、74%、68.5% 和 92%,人工湿地的去除率分别为 2.5%、24%、26% 和 7.2%。这不仅具有减轻人工湿地堵塞可能性而且降低人工湿地对于尺寸要求的综合效果。尽管到目前为止,关于这种新组合的研究还很有限,但它提供了一种潜在的替代传统处理工艺的方法。

电解或电化学氧化是一种利用外部电流驱动一些非自发反应的技术。该技术具有环境相容性、通用性、安全性和选择性等优点,被认为是一种潜在的废水处理技术,特别是对含不可生物降解有机物和高铵浓度废水的处理。电化学过程中,不同的电压形成不同的氧化还原电位,可以驱动特定的反应,从而实现有机氧化或氨氧化。通过选择性地选择特定材料作为附加电极,可以促进同时的好处,如磷吸附或消毒。因此,结合电化学技术提高人工湿地对污染物的去除效率已引起人们的广泛关注。Ju 等设法将电解过程整合到潮汐流人工湿地中,以加强污染物的去除。采用 0.57mA/cm^2 的电流,以铁和石墨为电极,在新型组合系统中,由于铁板阳极的凝聚作用, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除率达到 95% 以上,而在单独的人工湿地中只有 25%。此外,石墨阴极产生的氢气促进了自养反硝化作用,使出水硝酸盐浓度从 2.5mg/L 降至 0.5mg/L ,同时,亚铁引发的硫酸盐沉淀也抑制了硫化物的还原,硫化物具有强烈的臭鸡蛋味。Wang 等还将电化学氧化技术与人工湿地相结合,用于低 C/N 比 (2:1) 和大量难降解有机物的地表水修复。发现经电化学氧化预处理后,地表水 BOD_5/COD 比值由 0.36 提高到 0.52,再经人工湿地处理后,出水氨氮、总氮、化学需氧量和生化需氧量的平均浓度分别为 0.44、10.37、18.3 和 4.0mg/L ,符合国家地表水三级水质标准和总氮小于 15mg/L 的要求。

也有一些尝试将人工湿地与其他技术结合起来,以加强有机物/营养物的去除。如 Guo 等提出将序批式生物膜反应器 (SBBR) 与人工湿地耦合处理城市污水的强化工艺,发现 COD、 NH_4^+ 、TN 和 TP 去除率分别为 97%、98.5%、91.5% 和 88.5%。据了解,SBBR 作为预处理剂,在负荷率波动的情况下,也增加了稳定性,提高了出水水质。在另一项研究中,Gulyas 等提出了一种结合二氧化钛光催化氧化技术的人工湿地处理城市污水的

新工艺。随着光催化工艺的强化,人工湿地废水中的总有机碳由 10mg/L 进一步降低到 1mg/L ,达到了回用标准。此外,光催化处理后的大肠菌群总量仅为 $14/100\text{mL}$,满足欧洲洗浴水质要求。Antoniadis 等还测试了光催化氧化与人工湿地结合的性能,并得出结论,它可以成为传统废水处理系统的一个经济且有吸引力的替代方案。结果表明,该组合在太阳光照下,COD 去除率为 98.6%,TN 去除率为 68%,对剧烈水力负荷和污染物冲击负荷具有较高的耐受性。

3 结论与展望

目前,我国化工行业高度重视化工废水处理,人工湿地系统作为日益重视的废水处理技术,正在不断研究、应用与发展中。它通过植物、基质、微生物与自然生态系统进行物理、化学及生化反应的三重作用,使化工废水得到很好的净化,具有操作简单、出水水质好,对负荷变化适应能力强等特点,同时,人工湿地处理技术由于其固有的缺点,限制其应用和长期稳定性,使得该技术在推广和应用中受到严重的阻碍,因此,将人工湿地与膜生物反应器、电化学氧化、微生物燃料电池 (MFC) 等现有或新兴技术相结合或集成,来处理一些难降解的化工污染物和重金属成为最近几年发展起来的新技术。将人工湿地系统集成到其他技术中具有很大潜力,为了充分发挥人工湿地的优势,得到最佳的组合方案,还需要进一步的研究和探索。

参考文献:

- [1]Huma Ilyas Im. The performance of the intensified constructed wetlands for organicmatter and nitrogen removal: A review[J]. Journal of Environmentalmanageme nt,2017(198):372-383.
- [2]熊家晴,段然,郑于聪,等. 不同形式复合人工湿地对污染河水的净化差异研究 [J]. 工业水处理,2017,37(10): 27-30.
- [3]陈莹,陈永华,宋胡,等. 表面流——潜流——潜流串联人工湿地对排入星月水库污水的处理效果 [J]. 湿地科学,2018,16(01):59-66.
- [4]胡胜华,张婷,周巧红,等. 武汉三角湖复合垂直流人工湿地对重金属元素的去除研究 [J]. 生态环境学报, 2010,19(10):2468-2473.
- [5]Hada H R,mainem A, Bonetto C A.macrophyte growth in a pilot-scale constructed wetland for industrial wastewater treatment[J]. Chemosphere,2006,63(10):1744-1753.
- [6]曹婷婷,王欢元,孙婴婴. 复合人工湿地系统对重金属的去除研究 [J]. 环境科学与技术,2017,40(S1):230-236.
- [7]董小霞,颜昌宙,王灶生,等. 组合式水生植物净化系统对 Cu、Pb 和 Cd 的去除与生物富集特征 [J]. 环境工程学报,2014,8(04):1447-1453.

基金项目:六合区科技成果转化项目 (2019SX21000002)