

潜流人工湿地进水 pH 值对系统 COD 与 NH₃-N 的去除效果影响

王 锐 海热提

(北京化工大学环境科学与工程技术中心 北京 100029)

摘要 研究在不同进水 pH 值条件下,垂直流潜流人工湿地对生活污水中 COD 和 NH₃-N 的净化效果。结果表明:当 pH<9.5 时,模拟人工湿地对 COD 去除率随 pH 增大而增大,pH>9.5 时,去除率随 pH 增大逐渐减小,在 pH>10.0 之后,去除率呈直线下降态势。NH₃-N 与 COD 情况类似,只是 NH₃-N 去除率在 pH>10.5 之后,才呈现直线下降态势。

关键词 模拟人工湿地 COD NH₃-N 潜流

中图分类号 X171.1 **文献标识码** A **文章编号** 1004-693X(2008)S1-0010-03

目前,人工湿地技术虽已在处理各类污水的过程中获得了不错的效果,但是仍然存在一些问题^[1],如 NH₃-N 的去除率偏低、COD 去除效果有待进一步提高等都是人工湿地去除污染物面临的问题。这使得人工湿地在处理某些高氨氮污水方面仍然存在一定的局限性^[2]。

氨氮具有很高的耗氧量,水体中含有大量的氨氮,会使水体产生富营养化效应,刺激并加速水生植物的生长,如海藻、水草的大量生长繁殖,导致水体生态平衡失调。含氨氮的污水排入水体后,在硝化细菌的作用下会被氧化成亚硝酸盐和硝酸盐。同样,COD 的降解也是在微生物的作用下发生的氧化反应,也需要氧气。一般来说,完全氧化 1mg 氨氮约需 4.6mg 溶解氧,而完全氧化 1mg 的 COD 约需 1mg 的溶解氧,这导致氨氮和 COD 在氧化分解过程中会竞争溶解氧,对水体质量的改善和保证十分不利^[3]。

本实验针对上述问题,通过分析,得出人工湿地对氨氮和 COD 二者的去除机理基本相同,都是通过微生物的作用,进行氧化还原反应后,将 COD、NH₃-N 氧化分解,从而达到降解目的。由此确定从改变微生物活性和水体氧化还原电位两方面来提高二者的处理效果。由于 pH 值对微生物活性和水体氧化还原电位具有很大的影响,因此本实验采用向进水中添加适当的碱类物质,进而提高人工湿地进水的 pH 值,分析在 pH 值升高之后,人工湿地对污水中

COD、NH₃-N 的处理效果如何变化。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验中采用筒栽模拟潜流人工湿地,采用这种湿地是因为污水通过潜流方式流过湿地,可以充分与湿地填料相接触,提高填料对水中污染物的吸附作用,另外,植物对污水中污染物的去除作用也能得到增强。所用实验筒直径为 25 cm,容积约为 30 L,从筒上端进水,下端出水,并利用 U 型装置固定水位。筒内采用草炭土作为填充填料,这是北方地区较为常见的一种土壤,通过实验证实其对污染物的吸附性能较好,因此选做湿地填料。填料高度为 55 cm。所用植物选取在北方人工湿地中最普遍的植物——芦苇,栽种方式是直接将生长茂盛的芦苇移入筒中,每筒栽种 2 株,实验装置见图 1。

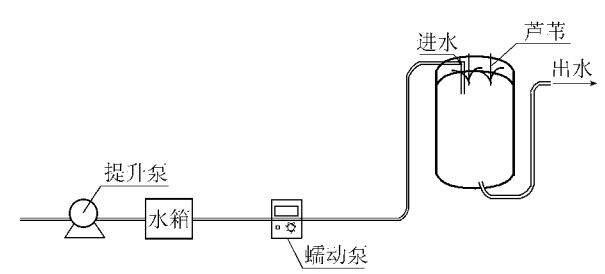


图 1 实验装置

作者简介:王锐(1984—),男,甘肃兰州人,硕士研究生,研究方向为人工湿地污水处理。E-mail:byl19840519@163.com

1.2 进水水质

实验用水采用来自宿舍楼化粪池内的污水(此类污水氨氮含量较高),用提升泵从化粪池提升至实验室储存,然后通过蠕动泵调节流入湿地,整个实验过程中,蠕动泵流量均设定为 20 L/d。

正式实验前对进水水质进行测定,进水水质的大致范围见表 1。

表 1 进水水质

$C(COD)(mg \cdot L^{-1})$	$C(NH_3-N)(mg \cdot L^{-1})$	水温/ $^{\circ}C$	pH
330 ~ 370	110 ~ 140	13 ~ 15	7.89 ~ 8.07

1.3 实验运行过程及条件

实验采用循环运行方式,每周前 5 天为实验测定阶段,后两天为实验调整阶段。每周均按此方式循环进行。具体运行过程见表 2。

表 2 实验运行过程

时间	内 容
周 1 ~ 周 5	实验测定阶段,本阶段人工湿地采用连续进水
周 6 上午	停止进水,并将储水箱内的污水排空,更换新的污水
周 6 下午	加 $Ca(OH)_2$ 调节污水 pH 至新的数值,同时开始重新向湿地进水
周 6 下午 ~ 下周 1	由于模拟人工湿地水力停留时间为 1.5 d,因此在新的一周周一,人工湿地的出水即为改变了 pH 值之后的污水。然后在此条件上重新测定出水的 COD 和 NH_3-N 。

实验自 2007 年 11 月 15 日开始至 2008 年 1 月 25 日结束,历时 70 d。在此期间,室内温度维持在 15 $^{\circ}C$ 左右。

1.4 测定方法

COD 的测定采用国家规定的重铬酸钾法^[4]; NH_3-N 的测定采用水杨酸-次氯酸盐光度法^[4]。

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 值对 COD 去除率的影响

通过改变进水的 pH 值,测定随 pH 增大模拟人工湿地对 COD 去除率的变化,如图 2(a)所示。

由图 2(a)可以得出:在相同的 pH 值条件下,模拟人工湿地对 COD 的去除率基本维持恒定;当 pH 发生变化时,模拟人工湿地对 COD 的去除率也发生变化;当 $pH < 9.0$ 时,COD 去除率随 pH 增大而增大;当 $pH > 9.0$ 时,COD 去除率随 pH 增大而减小。即改变污水的 pH 可以直接影响到模拟人工湿地对 COD 的去除效果。

影响人工湿地 COD 去除效果的因素主要包括:污水中的微生物、人工湿地填料、介质的吸附和净化能力以及植物的根系、茎、叶等的作用。这其中,起决定性作用的是微生物的活性,其次是植物的生长。微生物活性高,对于一般的生活污水而言,其 COD

的去除率也会随之升高。通常微生物维持活性的最佳 pH 范围是 6 ~ 9.0 之间,在此范围内,微生物活性最好,COD 的去除效果最好,且随 pH 的升高,微生物活性增强,COD 去除率呈增大的趋势。但当 $pH \leq 4$ 或 $pH \geq 9.5$ 时,由于酸碱性太强,导致微生物大部分失去活性,从而导致对 COD 的去除效果大幅度下降^[5]。而通常芦苇生长的 pH 值不宜超过 9.5,最大不能超过 10,当 pH 值超过 10 时,会出现烧苗的现象,使得植物根本无法存活。

另外,COD 的去除过程本质上是微生物对有机物的氧化分解过程,根据研究表明,随 pH 值升高,水体的氧化还原电位也升高,而水体的氧化还原电位越大,电子浓度越低,系统得电子的倾向就越强,即氧化反应越容易发生。因此在碱性环境下,氧化反应更易发生^[6]。通过提高进水的 pH 值,使得反应能够在一个良好的碱性环境下发生,这样反应的发生能够更为彻底,从而达到去除更多 COD 的目的。

2.2 不同 pH 对 NH_3-N 去除率的影响

通过改变进水的 pH 值,测定随 pH 增大模拟人工湿地对 NH_3-N 去除率的变化,如图 2(b)所示。

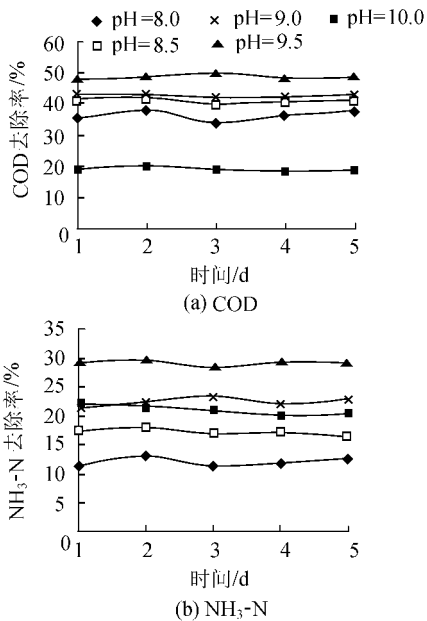


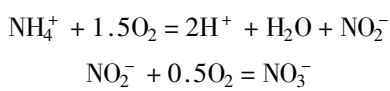
图 2 不同运行周期模拟人工湿地对 COD 和 NH_3-N 的去除率

由图 2(b)可以得出:在相同的 pH 条件下,模拟人工湿地对 NH_3-N 的去除率基本也维持恒定,但较 COD 去除率变化幅度稍大;当 pH 发生变化时,模拟人工湿地对 NH_3-N 的去除率也发生变化;当 $pH < 9.0$ 时, NH_3-N 去除率随 pH 增大而增大;当 $pH > 9.0$ 时, NH_3-N 去除率随 pH 增大而减小。即 pH 的变化也会对模拟人工湿地 NH_3-N 的去除效果造成影响。

人工湿地对氨氮的去除主要是通过物理转变和化学转变过程相结合来完成,物理转变的过程主要

包括植物的吸收和转移以及基质对氨氮的吸附 ; 化学转变主要是以微生物为媒介 , 进行硝化作用 , 从而将氨氮转变成硝酸盐氮。这其中 , 硝化反应的发生对氨氮的去除起着关键性的作用。

硝化反应是以微生物为媒介发生的两步反应 , 概括为 :



其中 , 第 1 步是在亚硝化细菌的作用下完成 , 第 2 步是在硝化细菌的作用下完成。硝化反应的结果 , 除了产生生物量和硝酸盐氮外 , 还将消耗氧和 HCO_3^- , 形成水和碳酸。要使 1 mg/L 氨氮硝化 , 需要消耗碱度 7.14 mg/L (以 CaCO_3 计) , 而 1 mol 氨氮消耗会释放 1.98 mol H^+ 。因此 , 硝化反应会降低水体的碱度和 pH 值^[7]。

在讨论 COD 去除率变化的时候 , 曾经说到微生物的活性受到 pH 影响 , 当 $\text{pH} = 6 \sim 9$, 微生物的活性最强。因此 , 要想使硝化反应平稳顺利地进行 , 就必须使微生物在适合的 pH 值下生存 , 如前所述 , 硝化反应会降低水体的碱度和 pH 值 , 因此 , 只有不断向其中加入碱类物质 , 维持水体中 pH 值的稳定 , 才能使微生物活性稳定 , 进而使得硝化反应得以顺利进行。另外 , 硝化反应也属于氧化反应 , 在 COD 的去除中已经提到 , 提高系统的 pH 值 , 可以使系统的氧化还原电位增大 , 体系得电子的能力增强 , 进而使得氧化反应更容易发生。因此 , 随 pH 值增大 , 硝化反应也越易发生 , $\text{NH}_3\text{-N}$ 的处理效果也更好。同样 , 在 pH 值超过 9.0 时 , 微生物的活性和植物的生长开始受到影响 , 这也是在图 3 中当 $\text{pH} > 9.5$ 时 , $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率下降的主要原因。

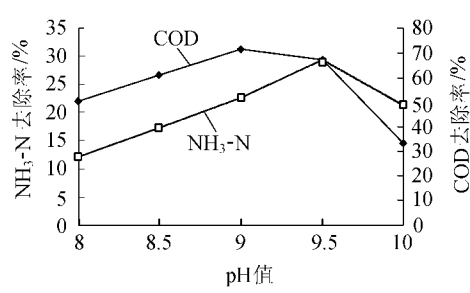


图 3 不同运行周期模拟人工湿地 COD 与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率变化趋势比较

2.3 COD 与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除的相关性分析

图 3 反映出模拟人工湿地在改变污水的 pH 值后 , 对 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除有近似相同的变化趋势 , 即都是随 pH 的增大去除率先增大 , 然后又减小的过程。只是 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率下降的趋势相比于 COD 去除率下降的趋势相对较为平缓。目前还没

有相关研究可以解释这种现象 , 作者推测原因主要是由于 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的降解主要依靠硝化细菌 , 而 COD 的降解主要依靠 COD 降解菌 , 而硝化细菌的耐碱性要略高于 COD 降解菌的耐碱性 , 因而导致 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率在 $\text{pH} > 10.5$ 后才大幅度下降。

随着 pH 值的增大 , 模拟人工湿地对 COD 的去除率呈现先增大 , 然后变小的过程。在 $\text{pH} < 9.0$ 时 , 随 pH 增大 , 模拟人工湿地对 COD 的去除率逐渐增大 , 在 $9.0 < \text{pH} < 9.5$ 时 , 随 pH 增大 , 模拟人工湿地对 COD 的去除率随 pH 的增大开始逐渐下降 , 当 $\text{pH} > 10.0$ 时 , 模拟人工湿地对 COD 的去除率呈直线下降态势。

模拟人工湿地对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率也呈现先增大 , 然后变小的过程 , 与 COD 去除率的变化趋势近似相同。但当 COD 变化至 10.0 时 , $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率虽然下降 , 但仍高于 $\text{pH} = 8.0$ 时的去除率 , 直到 $\text{pH} > 10.5$ 时 , 植物的生长、微生物的活性均受到严重影响 , 氨氮的去除率才大幅度降低到非常低的水平^[5]。

由此推断 , pH 值改变对模拟人工湿地 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除具有相同的影响。分析可能有以下几个原因 : ①人工湿地对 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除主要都是依靠微生物的作用 , 如前所述 , 微生物的活性在 $\text{pH} = 7 \sim 9$ 之间最大。因此 , 微生物对 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除都随其活性的变化而变化。②人工湿地对 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除从本质上来说都是微生物在氧气的作用下对有机物质和无机物质的氧化分解过程 , 如前所述 , 随 pH 升高 , 体系的氧化还原电位也升高 , 而体系的氧化还原电位越大 , 电子浓度越低 , 体系受电子的倾向就越强 , 即氧化反应越容易发生。因此 , COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除都随着 pH 的变化而同步变化。③由于硝化反应会降低水体的碱度和 pH 值 , 因此在试验中当 pH 变化到 10.0 时 , 硝化反应产生的 H^+ 对水的酸碱度起到了缓冲作用 , 使得氨氮去除率的变化与 COD 去除率的变化有一些不同 , COD 去除率在 $\text{pH} > 10.0$ 之后呈直线下降 , 而氨氮的变化则呈逐渐下降的趋势。

3 结 论

a. 随着 pH 值的增大 , 草炭土模拟人工湿地和泥炭土模拟人工湿地对 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率均呈先增大后减小的趋势 , 在 $\text{pH} = 8.0 \sim 9.5$ 之间逐渐上升 , $\text{pH} > 10.0$ 后直线下降 , 变化是同步的 , 只是去除率下降的点位略有不同 , 主要由于对二者的去除在反应方面存在一些差异。

b. 通过改变 pH 值来提高模拟人工湿地 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的处理效果 , 在此过程中 , (下转第 23 页)

表 11 成组优先概率

Z 评分类别	优先权	分析中已使用事件	
		无权重	有权重
优	0.250	3	3.000
良	0.250	6	6.000
好	0.250	1	1.000
差	0.250	4	4.000
总计	1	14	14.000

表 12 Fisher 线性判别分类系数

项目	Z 评分类别			
	优	良	好	差
X_7	1.704	2.377	5.919	13.419
常数	-1.440	-1.491	-2.037	-4.733

表 13 分类结果

Z 评分类别		原始							
		计数				百分比/%			
		优	良	好	差	优	良	好	差
预测组成员	优	2	4	0	1	66.7	66.6	0.0	25.0
	良	1	1	0	0	33.3	16.7	0.0	0.0
	好	0	1	1	0	0.0	16.7	100.0	0.0
	差	0	0	0	3	0.0	0.0	0.0	75.0
总计		3	6	1	4	100.0	100.0	100.0	100.0

Z 评分类别		交叉确认							
		计数				百分比/%			
		优	良	好	差	优	良	好	差
预测组成员	优	1	4	0	1	33.3	66.6	0.0	25.0
	良	2	1	1	0	66.7	16.7	100.0	0.0
	好	0	1	0	0	0.0	16.7	0.0	0.0
	差	0	0	0	3	0.0	0.0	0.0	75.0
总计		3	6	1	4	100.0	100.0	100.0	100.0

3 结 论

在评分类别模型化过程中 ,令优 = Z_1 ,良 = Z_2 ,好 = Z_3 ,差 = Z_4 , X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 、 X_8 与评价类别 Z 多元关系可以简化为 X_7 与评分类别 Z 的一元关系模型。未标准化判别模型 : $Z = -1.078 + 5.153X_7$ 。Fisher 线性判别模型 $Z_1 = -1.440 + 1.704X_7$, $Z_2 = -1.491 + 2.377X_7$, $Z_3 = -2.037 + 5.919X_7$, $Z_4 = -4.733 + 13.419X_7$ 。

实践证明 ,影响水质评分类别的参数存在一定的地域性和时间差异 ,而在一定的时空区域 ,并非所有地下水水质参数都影响水质评分类别 ,仅有少数污染项目参数起主要作用 ,其他多数污染项目参数可以完全忽略不计。通过判断分析模型 ,可以迅速发现这些主要污染项目关键参数。应用判断分析模

型 ,可以快速解决水质分析数据处理难题 ,极大地提高地下水水质资料整编效率。

参考文献 :

[1] 厉艳君 ,杨木壮 .地下水水质综合评价方法综述[J].地下水 ,2007 ,29(5) :19-24 .
[2] 罗士心 ,毛红梅 ,陶守耀 ,等 .水质评价方法综述[J].水资源研究 ,2002 ,23(3) :15-19 .
[3] 周丰 ,郭怀成 ,刘永 ,等 .基于多元统计分析和 RBFNNs 的水质评价方法[J].环境科学学报 ,2007 ,27(5) :846-853 .
[4] 朱顺泉 .管理科学研究方法统计与运筹优化应用[M].北京 :清华大学出版社 ,2007 :130-134 .
[5] 宇传华 .SPSS 与统计分析[M].北京 :电子工业出版社 ,2007 :472-476 .

(收稿日期 2008-03-17 编辑 徐娟)

(上接第 12 页)

pH 值存在优化点 ,对于 COD 的去除 ,pH 值在 9.0 ~ 9.5 之间处理效果最佳 ,而对于 $\text{NH}_3\text{-N}$,pH 值在 9.5 ~ 10.0 之间处理效果最好 ;

根据以上结论 ,针对目前潜流人工湿地氨氮去除效果偏低的问题 ,在实际运用中 ,可考虑在污水中投加适当的碱类 ,使得污水的净化处于一个良好的碱性环境 ,从而提高潜流人工湿地对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的处理效果。

参考文献 :

[1] 徐丽花 ,周琪 .不同填料人工湿地处理系统净化能力研究[J].上海环境科学 ,2002 ,21(10) :603-605 .
[2] BEN U .Storm water :best management practices and detention for water quality[J].Drainage and CSO Management ,1993 :382-389 .
[3] 国家环保总局 .水和废水监测分析方法[M].2 版 .北京 :中国环境科学出版社 ,1989 :230-351 .
[4] 叶正芳 ,倪晋仁 .污水处理的固定化微生物与游离微生物性能的比较[J].应用基础与工程科学学报 ,2002 ,10(4) :327 .
[5] 戴树桂 .环境化学[M].北京 :高等教育出版社 ,1997 :139-140 .
[6] 陈曦 ,崔莉凤 ,杜兵 ,等 .温度和 pH 值对厌氧氨氧化微生物活性的影响分析[J].北京工商大学学报 ,2006 ,24(3) :7-8 .
[7] 尹军 ,崔玉波 .人工湿地污水处理技术[M].北京 :化学工业出版社 ,2006 :71-72 .

(收稿日期 2008-06-07 编辑 高渭文)