

人工湿地处理化工尾水试验研究

杨春生, 金建祥, 丁 成, 严金龙, 李朝霞
(盐城工学院 化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224051)

摘要:在自行建造的人工湿地中试系统上,通过对化工尾水的实际处理试验,获得较好的处理效果,一些特征污染物经处理后,能达到规定排放标准,并分析了水力停留时间对人工湿地中COD、BOD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TP、Cu、挥发酚和AOCl等去除效果的影响及其规律,探明了各自的净化机理,试验结果表明人工湿地系统处理化工尾水方法可行;工艺参数建议水力停留时间以4 d为宜,进水COD负荷小于 $42.8 \text{ kg} \cdot (10^{-4} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1})$ 。相关运行参数为人工湿地技术的一步发展及其工程设计与运行管理提供了参考。

关键词:人工湿地;化工尾水;深度处理;水力停留时间

中图分类号:X703.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2009)01-0028-04

化工尾水是指在化学工业集中区企业或单个化工企业生产过程中所产生的废水经污水处理设施的物化、生化工艺集中处理后已经达标或基本达标的准备向环境排放的废水。由于技术与经济的原因,化工废水中还存在微量特征污染物。这些物质排放到环境中后会在生物体中形成积累而对环境造成较大危害。随着国家对污染物排放的控制要求越来越高,研究化工尾水治理技术显得尤为重要^[1-2]。

目前人工湿地处理系统主要应用于农业非点源污染、屠宰废水、生活污水、垃圾渗滤液、石油化工废水、水产养殖污水和河道净化等^[3],而利用人工湿地深度处理化工尾水研究较少。本研究采用人工湿地中试系统处理模拟化工尾水,重点分析处理效果,讨论影响因素,同时提出了人工湿地运行维护措施。本中试研究为人工湿地生态系统深度处理化工尾水的工艺设计和产业化应用提供一定参考和依据。

0.85 m),人工湿地池体从底部向上依次填充鹅卵石,粒径为50~80 mm、厚度10 cm;砾石,粒径为20~50 mm、厚度40 cm;砾石,粒径为5~20 mm、厚度20 cm;粘土层,厚度15 cm。进出水采用穿孔PVC管,以保证布水、集水均匀,为保证出水顺畅,池底沿水流方向设置一定的坡度。湿地植物选取本地芦苇,插植密度可为16~20株/ m^2 。株间距20~25 cm,每株3~5根茎蘖,属中等密度。

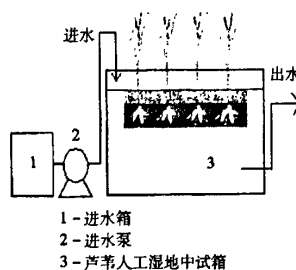


图1 试验装置图

Fig. 1 The experiment equipment

1 材料和方法

1.1 试验装置和条件

湿地模拟系统为长方体($1.5 \text{ m} \times 0.80 \text{ m} \times$

1.2 试验方法

(1) 试验设计

本试验采用一组不同的水力停留时间

收稿日期:2008-11-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20607018);江苏省自然科学基金资助项目(BK2006063);江苏省科技厅社会发展项目(BS2005053)。

作者简介:杨春生(1952-),男,江苏盐城人,硕士,教授,主要研究方向为应用化学与水处理技术。

(HRT):1 d、2 d、3 d、4 d、6 d、8 d。试验期间运行方式为全天连续进出水。试验进出水主要测定指标为 COD、BOD、氨氮、总磷、挥发酚和可吸附有机氯(AOCl)等等。结合试验结果,计算得到相应的有机负荷。

(2)分析项目与方法^[4]

a. COD:重铬酸钾法;b. BOD:稀释与接种法;c. pH 值:精密试纸,pH 计测定;d. NH₃ - N:纳氏试剂光度法;e. TP:过硫酸钾消解-钼锑抗坏血酸分光光度法;f. 挥发酚:蒸馏后用 4-氨基安替比林分光光度法;g. 重金属:原子吸收分光光度法;h. AOCl:离子色谱法。

1.3 试验废水来源及水质

配制模拟化工尾水,加入一定量的生活污水,

主要考虑采取生活污水中的易降解的有机质、N、P 等营养元素,同时加入化工废水中常见的酚类物质、有机氯等特征污染物。根据《污水综合排放标准》(GB8978-1996)的规定,化工园区污水处理厂尾水执行表 4 中的一级标准。配制模拟尾水水质与污水处理厂污染物排放标准见表 1。

2 试验结果与分析

2.1 稳态试验结果与分析

试验在停留时间为 1 d 到 8 d 的不同条件下分别运行 30 d,隔天取样进行监测,取其平均值。试验结果见表 2。

表 1 模拟化工尾水水质情况
Table 1 Simulant chemical tailwater quality mg · L⁻¹

项 目	pH	COD	BOD	TP	氨氮	Cu	挥发酚	AOCl
模拟化工尾水范围	6-7	95-120	18-25	0.48-0.7	15-20	0.5	0.9-1.2	2.0-2.5
模拟尾水平均值	6-7	102.8	21	0.55	18	0.5	1.05	2.1
国家排放标准	6-9	100	20	0.5	15	0.5	0.5	1.0

表 2 人工湿地处理模拟化工尾水试验结果
Table 2 The results of experiment at stable state mg · L⁻¹

项目	进水	HRT=1 d		HRT=2 d		HRT=3 d		HRT=4 d		HRT=6 d		HRT=8 d	
		出水	去除率 /%	出水	去除率 /%	出水	去除率 /%	出水	去除率 /%	出水	去除率 /%	出水	去除率 /%
COD	102.8	70.5	31.4	61.3	40.4	51.2	50.2	40.8	60.3	42.2	58.9	45.2	56.0
BOD	21.0	15.1	28.1	13.2	37.1	12.1	42.4	11.6	44.8	12.2	41.9	12.8	39.0
TP	0.55	0.23	58.2	0.15	72.7	0.12	78.2	0.10	81.8	0.13	76.4	0.16	70.9
氨氮	18.0	10.2	43.3	9.8	45.6	8.2	54.4	6.8	62.2	7.8	56.7	8.8	51.1
Cu	0.500	0.371	25.8	0.314	37.2	0.299	40.2	0.284	43.2	0.29	42.0	0.29	42.0
挥发酚	1.05	0.648	38.3	0.472	55.1	0.429	59.1	0.392	62.7	0.402	61.7	0.404	61.5
AOCl	2.10	1.15	45.1	0.896	57.3	0.722	65.6	0.533	74.6	0.568	73.0	0.598	71.5

据表 2 试验结果绘图见图 2~图 8。

结果分析:图 2 为水力停留时间与 COD 去除率的关系。可见,停留时间在 1~4 d 时,COD 去除率随停留时间的延长而升高,停留时间为 4 d 时达到最大值 60.3%,当停留时间继续延长时,COD 去除率开始下降。这是因为停留时间较短。吸附在生物膜上的有机物还未来得及被降解和被带出系统;而停留时间过长,易造成系统的厌氧状态,使 COD 去除率降低。

图 3 为水力停留时间与 BOD 去除率的关系。可见,停留时间在 1~4 d 时,BOD 去除率随停留

时间的延长而升高,停留时间为 4 d 时达到最大值 44.8%,当停留时间继续延长时,BOD 去除率略有下降。这是因为停留时间较短时,生化反应不完全。而停留时间过长,易造成系统的厌氧状态,生化反应降低使 BOD 去除率降低。

水力停留时间与 TP 的关系见图 4。当停留时间由 1 d 升高到 8 d 时,TP 为去除率呈先增高后降低的趋势。当停留时间由 1 d 增加到 4 d 时,去除率由 58.2% 上升到 81.8%;当停留时间继续增加时,去除率相应降低,当停留时间为 8 d 时,去除率由 81.8% 降低到 70.9%。其原因可能在

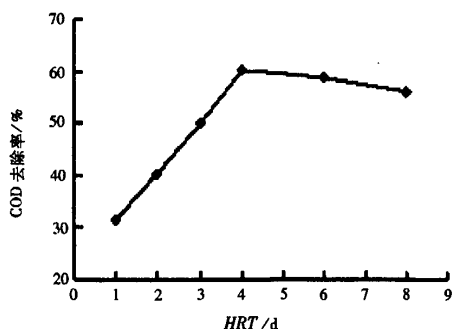


图 2 污水停留时间与 COD 去除率的关系图

Fig. 2 The relation of the removal rates of COD with HRT

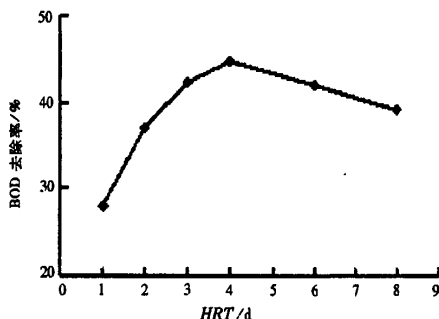


图 3 污水停留时间与 BOD 去除率的关系图

Fig. 3 The relation of the removal rates of BOD with HRT

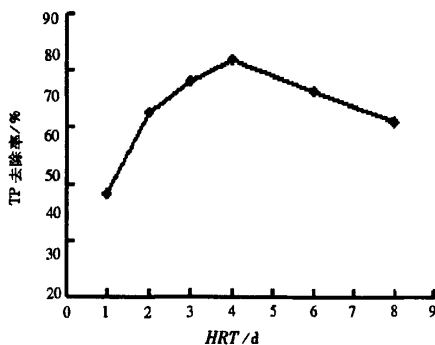


图 4 污水停留时间与 TP 去除率的关系图

Fig. 4 The relation of the removal rates of TP with HRT

于停留时间较短时,污水的流速过大,对填充物的冲击使得原先被吸附在填充物或植物根茎表面的磷冲出系统,造成去除率不高,而当停留时间过长,容易造成湿地系统的厌氧,微生物原先在好氧环境下过量吸收的磷又重新释放,致使 TP 去除率下降。在本研究的湿地系统中,植物吸收、填充物的物理化学作用是去除磷的主要途径。

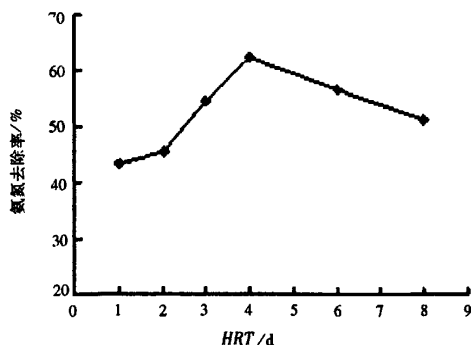


图 5 污水停留时间与氨氮去除率的关系图

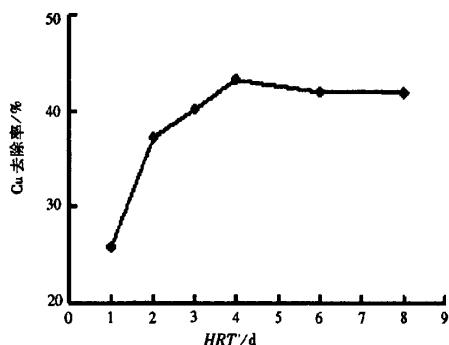
Fig. 5 The relation of the removal rates of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ with HRT

图 6 污水停留时间与 Cu 去除率的关系图

Fig. 6 The relation of the removal rates of Cu with HRT

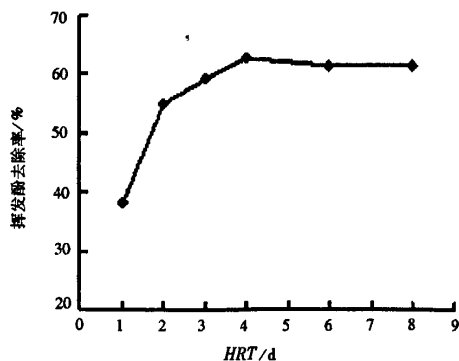


图 7 污水停留时间与挥发酚去除率的关系图

Fig. 7 The relation of the removal rates of volatile hydroxybenzene with HRT

水力停留时间与氨氮去除率的关系见图 5。由图可见,停留时间在 1~2 d 时,氨氮去除率稍低,为 43.3%~45.6%;停留时间为 4 d 时,氨氮去除率达到最大值 62.2%。停留时间在 4~8 d 时,氨氮去除率又随停留时间的延长而降低,这是

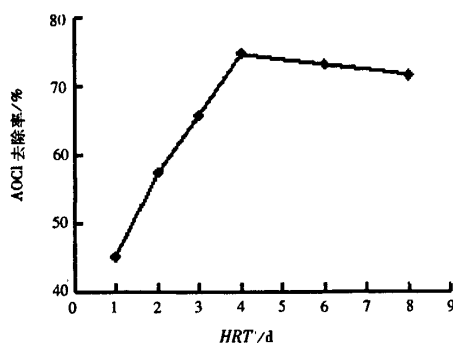


图 8 污水停留时间与 AOC1 去除率的关系图

Fig.8 The relation of the removal rates of AOC1 with HRT

因为停留时间过长,系统处于严重缺氧状态,抑制了硝化作用,导致去除率下降。

由图 6、图 7 可见,当停留时间由 1 d 延长到 8 d 时,Cu、挥发酚的去除率呈增高的趋势,并逐渐稳定。当停留时间由 1 d 增加到 8 d 时,Cu 去除率由 25.8% 上升到 43.2%,并维持在 42.0%;挥发酚去除率由 38.3% 上升到 62.7%,并维持在 61.5% 左右。分析其原因主要是停留时间短时,填充物基质、生物膜等吸附 Cu 不完全,而停留时间长,吸附达到平衡,去除率稳定。停留时间短时,填充物基质、生物膜等吸附挥发酚不完全,吸附在生物膜上的有机物还未来得及被降解即被带出系统,而停留时间长,吸附达到平衡,去除率逐渐稳定。

由图 8 可见,当停留时间由 1 d 升高到 8 d 时,AOC1 的去除率呈增高的趋势,并逐渐稳定。当停留时间由 1 d 增加到 8 d 时,AOC1 去除率由 45.1% 上升到 74.6%,并维持在 71.5%。分析其原因主要是停留时间短时,填充物基质、生物膜等吸附有机氯不完全,而停留时间长,吸附达到平衡,去除率有所上升,并逐渐稳定。

2.2 COD 负荷核算

假设进水 COD 浓度为 $\rho(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$,进水流量为 $Q(\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1})$,芦苇人工湿地箱表面积为 S ,则:COD 负荷 = $10Q\rho/S$ 。

HRT 为 1 d 到 8 d 时,在连续运行条件下,当温度和 pH 基本稳定时,出水 COD 最大为 $70.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,最小为 $40.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;COD 去除率相应

为 31.4% 和 60.3%。COD 负荷最大为 $171 \text{ kg} \cdot (10^{-4} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1})$,最小为 $21.4 \text{ kg} \cdot (10^{-4} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1})$ 。COD 去除率与 COD 负荷的关系分析见图 9。

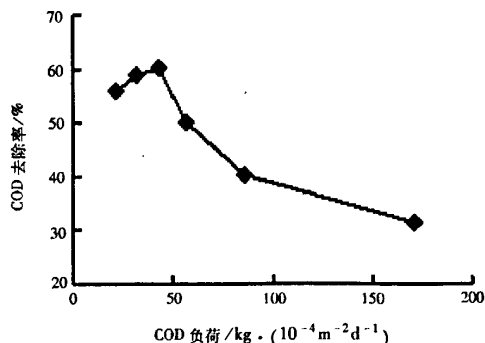


图 9 COD 去除率与 COD 负荷的关系图

Fig.9 The relation of the removal rates of COD and COD loading rate

当 COD 负荷较小时,COD 去除率较高;当 COD 负荷较大时,COD 去除率较低,二者呈现一定的反比例关系。这是因为湿地的停留时间过短时,水力负荷较大,湿地的进出水易发生短路,污染物来不及被降解就随出水带走,导致各污染物去除效率较低;随着停留时间的不断加长,水力负荷逐渐减小,COD 去除率不断升高。但停留时间也不应过长,易出现“死水区”,易造成系统的厌氧状态,使 COD 去除率降低,HRT 为 8 d 时,COD 负荷为 $21.4 \text{ kg} \cdot (10^{-4} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1})$,COD 去除率为 56.0% 就属于这种情况^[5]。

3 结论

(1)在本试验条件下,用本芦苇人工湿地系统处理模拟化工尾水,可以获得较好的处理效果,特征污染物和一般指标均能处理达标。

(2)本文的试验研究表明,水力停留时间是影响人工湿地运行的重要要素,在实际运行中均存在一个最佳值,大于或小于此值均使去除率有所下降。因此,在实际工程中,应努力创造外部条件,使在达到一定 COD、BOD 去除率的同时,获得较高的特征污染物的去除率,使其达标排放。

(3)运行参数:水力停留时间为 4 d 左右,COD 负荷为 $42.8 \text{ kg} \cdot (10^{-4} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1})$ 。

(下转第 34 页)

- and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether[J]. Anal Chem, 2001, 73: 3 737 – 3 741.
- [9] Luo H M, Dai S, Bonnesen P V, Buchanan A C, Holbrey J D, Bridges N J, Rogers R D. Extraction of cesium ions from aqueous solutions using calix[4]arene – bis(tert – octylbenzo – crown – 6) in ionic liquids[J]. Anal Chem, 2004, 76: 3 078 – 3 083.
- [10] Shimojo K, Goto M. Solvent extraction and stripping of silver ions in room temperature ionic liquids containing calixarenes[J]. Anal Chem, 2004, 76: 5 039 – 5 044.
- [11] Luo H M, Dai S, Bonnesen P V. Solvent extraction of Sr²⁺ and Cs⁺ based on room temperature ionic liquids containing monoaza – substituted crown ethers[J]. Anal Chem, 2004, 76: 2 773 – 2 779.

Ionic Liquid as Extraction Agent for Detection of Volatile Phenols in Wastewater

FAN Da-he, DING Yan, WANG Bin

(School of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

Abstract: Phenols are one of the important pollutants in waste water. In this research, ionic liquid 1 – butyl – 3 – methylimidazolium hexafluorophosphate was applied as extraction agent for detection of volatile phenols in wastewater. The results for detection of real samples in chemical zones were consistent with conventional method. The experiment for recovery of ionic liquid was done and the result was satisfying.

Keywords: ionic liquids; volatile phenols; extraction

(责任编辑: 张英健; 校对: 沈建新)

(上接第 31 页)

参考文献:

- [1] 李艳红, 解庆林, 白少元, 等. 利用人工湿地系统深度处理城市污水尾水[J]. 环境工程, 2006, 24(3): 86 – 89.
- [2] 张丽, 朱晓东, 邹家庆. 人工湿地深度处理城市污水处理厂尾水[J]. 工业水处理, 2008, 28(1): 85 – 87.
- [3] Ji G D, Sun T H, Zhou Q X, et al. Constructed subsurface flow wetland for treating heavy oil produced water of the Liao the Oil field in China[J]. Ecological Engineering, 2002, 18: 459 – 465.
- [4] 国家环境保护总局. 水和废水的监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [5] 王世和, 王薇, 俞燕. 水力条件对人工湿地处理效果的影响[J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2003, 33(3): 359 – 362.

Treatment of Chemical Sewage Plant Effluent by Constructed Wetland

YANG Chun-sheng, JIN Jian-xiang, DING Cheng, YAN Jin-long, LI Zhao-xia

(College of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

Abstract: Based on the model of constructed wetland, the treatment experiments on effluent of chemical sewage plant were done. High removal rates of contaminations were obtained. Some characteristic contaminations decreased to the discharge standard. The influence and regularity of hydraulic retention time on constructed wetland's COD, BOD, NH₄⁺ – N, TP, Cu, Volatile Phenol and AOC_L removal effect are analyzed in detail. And purification mechanism is explored. The results show it is an accessible way to treat chemical sewage effluent by constructed wetland. It is shown that the optimal running conditions with hydraulic residence time of 4 d, with COD loading rate of 42.8 kg · (10⁻⁴ m⁻² d⁻¹) was determined. Meanwhile, the optimal parameters of different operation condition are proposed so as to provide references for further development, design and operation of constructed wetland.

Keywords: constructed wetland; chemical sewage effluent; advanced treatment; hydraulic residence time

(责任编辑: 范大和; 校对: 张英健)