

人工湿地系统中铵饱和和基质的再生驱动机制探讨

浦晨霞, 钱 璨, 方 飞, 曹玉成* (浙江农林大学环境与资源学院, 浙江杭州 311300)

摘要 概述了人工湿地基质铵吸附能力的再生方式, 包括自然物化解析、投加药剂的人工化学强化和利用微生物硝化作用的生物再生3种, 探讨了在人工湿地系统中铵饱和和基质的主要再生过程中化学解析再生驱动机制与生物再生驱动机制, 以期推动人工湿地系统铵饱和和基质再生的深入研究与人工湿地系统的优化调整。

关键词 人工湿地; 铵饱和; 再生; 途径; 机制

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)34-0059-02

Discuss on Regeneration Driving Mechanism of Substrates Saturated with Ammonium Adsorption in Constructed Wetland System
PU Chen-xia, QIAN Can, FANG Fei, CAO Yu-cheng* (School of Environmental & Resources Science, Zhejiang A&F University, Hangzhou, Zhejiang 311300)

Abstract The regeneration mode of constructed wetland substrates with ammonium adsorption capacity was divided into three kinds: natural physicochemical analysis, artificial chemical enhancement of exchange reagent, and biological regeneration of microbial nitrification. The mechanism of chemical regenerating and regenerative driving mechanism of ammonium saturated substrates in constructed wetland system was discussed, in order to promote the research on the regeneration of substrates saturated with ammonium adsorption for constructed wetland system and the optimization of constructed wetland system.

Key words Constructed wetland; Saturated with ammonium; Regeneration; Pathway; Mechanism

随着人们生活水平的不断提高和经济的快速发展, 我国主要水体普遍受到不同程度的污染, 江河湖泊均已出现不同程度的富营养化。目前, 我国已建成并投入使用的城镇污水处理厂共 427 座^[1], 虽然在一定程度上解决或缓解城市的污水处理问题, 但伴随着城市化发展速度的加快, 日均污水产量逐渐超过污水处理量, 污水处理厂已难以满足实际污水处理需求。因此, 对污水进行高效脱氮除磷也成为迫切需要解决的课题。

自 1903 年英国约克郡建成世界上首个湿地运用与污水处理后, 不同类型的人工湿地逐渐被各国用来处理各类废水, 包括富营养化河湖、城市径流、城市生活尾水、农业废水等^[2]。人工湿地是人为设计与建造的由基质、微生物、动植物和水体等部分组成的复合生态系统, 其利用物理阻截、吸附、沉淀、微生物降解与转化、动植物吸收等多种途径来实现对污水或受污染水体的高效净化。不同于常规的基于物理化学(如吸附和电化学方法)或微生物(如活性污泥和生物膜法)的污水处理技术, 人工湿地可同步去除有机质、重金属、氮、磷等多种污染物^[3-6]。此外, 人工湿地净化系统在造价成本和人员投入、日常管理、生态环境兼容性等方面也具有明显优势, 因而也被我国广泛应用于工业废水处理、城市生活污水处理、农业点源面源污水处理和河湖富营养化水体的修复。如舟山市朱家尖污水处理厂自 2007 年 9 月开始运用人工湿地系统深度处理尾水, 处理效果良好、运行稳定。

脱氮是人工湿地最主要功能之一。人工湿地脱氮功能主要通过湿地基质的吸附和沉淀作用、湿地微生物硝化与反

硝化以及湿地动植物的吸收同化共同作用下, 才能得以实现。湿地基质是人工湿地系统中不可或缺的构件之一, 基质本身的物理、化学性质对于净化水体中氨氮有着重要作用, 一方面它是微生物和植物赖以生存的场所, 为生物膜的形成提供可依附的表面; 另一方面是污染物迁移、转化的重要枢纽, 并通过吸附功能去除湿地水体中的氮。笔者概述了人工湿地系统中铵饱和和基质的再生途径及再生驱动机制, 以期为人工湿地的优化调整与生态维稳提供借鉴。

1 人工湿地铵吸附型基质

目前广泛应用的人工湿地基质有砂砾、砂土、浮石、石英岩、硅灰石、页岩、矾土、粉煤灰、炉渣、钢渣等^[7], 湿地系统中主要的脱氮基质有海泡石、沸石、陶粒、炉渣、活性炭^[8-9]、生物炭^[10-12]等。水体中氮的主要赋存形态——氨氮是造成水体富营养化的限制性因子之一, 而沸石、蛭石等天然硅铝酸盐矿物或黏土矿物对氨氮具有良好的吸附能力^[13-14], 并具备廉价宜得、环境友好、无二次污染等特点, 因而被广泛用作人工湿地基质(通常称之为铵吸附型基质)。唐登勇等^[15]研究了天然沸石和改性沸石对低浓度氨氮废水的吸附效果, 结果表明, 当氨氮浓度为 20.00 mg/L 时, 天然沸石的吸附量达 4.89 mg/g, 改性沸石达 8.03 mg/g。赵发敏等^[16]研究发现, 沸石对氨氮的去除效率可到 87.65%。李琼辉等^[17]针对 6 种人工湿地填料研究氮、磷吸附效果, 结果表明, 当氨氮浓度为 100 mg/L 时, 沸石最大吸附容量为 3.76 mg/g, 蛭石为 2.27 mg/g, 氨氮吸附容量远高于火山石、无烟煤、活性炭、生物陶粒。

然而, 铵吸附型基质对氨氮的吸附存在“相对饱和问题”, 基质对废水中氨氮的吸附去除作用是有限的, 达到一定程度会饱和。这也是人工湿地运行过程中普通出现的“脱氮效果初期较好, 随后逐步下降”现象的主要原因^[18-19]。随着人工湿地系统污水处理技术的广泛运用, 人工湿地铵饱和和基质的处理处置将成为一个环境问题。

基金项目 浙江省重大科技专项重点社会发展项目(2015C03007)。
作者简介 浦晨霞(1993—), 女, 江苏苏州人, 硕士研究生, 研究方向: 水污染修复。*通讯作者, 教授, 博士, 从事生物物质废弃物(城市污泥、养殖废弃物等)和河道生态修复研究。
收稿日期 2017-10-11

2 人工湿地铵饱和和基质的再生途径

2.1 自然物化解析再生 自然物化再生是在自然条件下依靠氨氮的物理性解析(如挥发)和水体环境中阳离子交换的化学性解析作用(基质中铵离子与水体中本身含有的阳离子的置换),来实现基质氨氮吸附能力的部分恢复^[20]。显然,该再生方式的再生能力受基质本身物理性质、湿地中氨氮浓度梯度、水体中阳离子浓度水平等因素的制约。

2.2 人工化学强化再生 人工化学强化再生是向湿地生态系统中人为投加钠盐、钙盐等交换剂,利用阳离子交换作用置换出氨氮,实现基质氨氮吸附能力的快速恢复。刘静等^[21]以铵吸附饱和沸石为对象,比较了施加多种钠盐、钙盐后饱和沸石对氨氮吸附的再生效果,发现 NaCl 与 CaCl₂ 组合再生效果较好。高红杰等^[22]利用人工曝气和以 7:3 的比例加入 NaCl 与 CaCl₂ 解析铵饱和沸石中的氨氮,发现加入 NaCl 与 CaCl₂ 的解析效果更佳。唐登勇等^[15]利用 3:7 的氯化钠和氢氧化钠的 5 g/L 溶液脱附改性沸石,脱附率可到 95.2%。与自然物化解析相比,人工化学强化再生无疑在再生效率与效果上具有明显优势,但存在成本高、可能对湿地系统植物和微生物的生长产生潜在危害等问题。

2.3 生物再生 生物再生因具有成本低廉的优势,一直备受关注。Semmens 等^[23-24]开展了铵饱和沸石的生物再生研究,他们以铵吸附饱和沸石为研究对象,投加不同浓度的硝化污泥,发现 3 h 内沸石对铵的吸附能力恢复了 80% 左右,试验同时发现硝化速率受液相铵离子浓度所支配,但不受固相铵离子浓度(基质所吸附的铵)的影响,据此观测的结果,提出了“基质铵离子交换解吸—微生物硝化”的再生机理。随后,国内外有学者设计出多种形式的“生物沸石反应器”,并对生物再生行为和过程调控进行了研究。如 Green 等^[25]和 Lahav 等^[26]设计出“沸石离子交换—生物再生一体化反应器”,试验验证了生物再生现象,并对过程工艺进行了优化研究。童君等^[27]通过研究沸石生物联合吸附再生工艺发现,除了对吸铵饱和的沸石进行再生外,还能进一步降解沸石污泥上吸附的有机物。类似的有韩国的 Jung 等^[28]、我国学者温东辉等^[29]和张曦等^[30]、国内同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室^[31-32]的研究。

归纳而言,国内外对“生物沸石反应器”的研究已证明:①硝化细菌的引入可明显改善基质再生效果、提高再生效率;②硝化细菌不能直接转化固相氨氮,而只能利用液相氨氮。也就是说,生物再生本质上是利用微生物硝化作用来驱动铵离子从基质固相向液相移动(与水体中其他阳离子交换解析),从而达到湿地基质吸附能力再生的目的。

3 人工湿地铵饱和和基质的再生驱动机制

尽管国内外专家学者对“生物沸石反应器”的再生研究比较深入,但是由于试验条件的复杂性与实际操作困难,对于在由基质、微生物、植物等多种要素构成的人工湿地系统中,铵饱和和基质的原位再生行为与机理方面的报道并不多见,特别是对再生动力学方面的研究几乎未涉及。付融冰等^[33-34]对比研究了铵吸附饱和和沸石在生物床(仅投入硝化

菌)和人工湿地系统中再生效果,交替运行工况下的沸石再生效果,发现沸石在湿地系统中再生效果要明显好于生物床。黄忠良等^[19]研究了铵饱和蛭石在人工湿地系统中的再生行为,观察到湿地植物、干湿交替时间和碳源供应等对蛭石生物再生过程有较为显著的影响。卢少勇等^[18]研究发现,植物供氧作用和曝气增氧对沸石再生具有一定的促进作用。另外, Wen 等^[35]研究发现,铵饱和沸石的再生效率与效果受人工湿地构造、季节的影响较大。

综合已有的研究成果,可以假设在人工湿地系统中铵饱和和基质的主要再生过程机理如下:

化学解析再生驱动机制: $S - NH_4^+$ (铵吸附饱和和基质) + M^{2+}/M^+ (液相阳离子) $\leftrightarrow$ $S - M^{2+}/M^+$ + NH_4^+ (解吸)

生物再生驱动机制 I: $NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow 2H^+ + H_2O + NO_3^-$ (微生物硝化)

生物再生驱动机制 II: $NH_4^+/NO_3^- \rightarrow$ 有机氮 + O_2 (植物吸收同化)

但是,在复杂的人工湿地系统中,上述 2 种生物驱动途径(微生物硝化和植物吸收同化)对基质再生的贡献程度达到什么水平? 受哪些关键因素影响? 相互之间存在什么内在关系(协同或拮抗作用)? 再生过程遵循什么动力学规律? 对这些科学问题的回答,对于评估和深入挖掘人工湿地的脱氮潜力无疑是十分重要的。但回答这些问题,需要定量获取不同人工湿地系统运行条件下(如不同液/固氨氮、DO、BOD 浓度等)基质固相铵的解析、释放和再分配(微生物的硝化、植物吸收)的试验数据信息,进而明确各再生途径的作用强度、相互作用效应关系及再生动力学规律等。

4 结语

综上所述,人工湿地固铵基质的再生是挖掘人工湿地系统脱氮潜力的重要途径,一直以来也是污水处理领域的一个研究热点。但截至目前,人们对人工湿地固铵基质再生机理的研究仍存在以下不足:①单纯依靠质量平衡方法来推断再生机理,对各再生驱动途径的作用效果、强度等缺少定量信息,对各驱动途径间的互作效应关系知之甚少;②对关系湿地固铵基质再生能力影响因素的研究不够深入,往往只局限于浅显、单向的对比观测与判断;③对再生过程动力学涉及较少,仅有的研究只是采用单一模型对单一工况运行条件下的再生动力学观测数据进行模拟,对不同工况运行条件下的再生动力学行为缺少了解;④稳定氮同位素技术在示踪氮素来源、迁移和转化等方面显示出独特的优越性,在农业、生命科学等研究领域得到了广泛应用,但至今为止有关利用该技术研究人工湿地基质再生的研究鲜见报道。

在人工湿地系统中,微生物、植物、基质的作用相互联系、密不可分,未来针对人工湿地中铵饱和和基质再生机制的研究、基质再生能力的影响因素研究、各驱动途径间互作效应关系研究等,对持续人工湿地系统的更长效、更高效的运行有着现实意义,有利于人工湿地系统的优化调整与生态维稳。

(下转第 94 页)

类药物已经不适合临床上用于克雷伯氏杆菌感染的经验性治疗。克雷伯氏杆菌对庆大霉素、妥布霉素、恩诺沙星、阿米卡星比较敏感,临床上可选用这类药治疗因克雷伯氏杆菌感染的疾病。另外,该菌对头孢噻吩、头孢曲松、多黏霉素、红霉素、新霉素的敏感性一般,可选择性适量用药,以避免日后该菌对这类药物也产生耐药性。药敏试验结果提醒畜主对药物切不可滥用,以免产生耐药性,最好通过药敏试验来筛选最敏感药物进行治疗。

参考文献

- [1] 黄新新,陆承平. 迟缓爱德华菌的外膜蛋白图谱及耐药性分析[J]. 微生物学报,2001,41(5):630-631.
- [2] 陆承平. 兽医微生物学[M]. 5版. 北京:中国农业出版社,2012:11.
- [3] 崔治中. 鸡病[M]. 北京:中国农业出版社,2009:68-69.
- [4] 李云章. 兽医专业毕业实习指导[M]. 北京:中国农业出版社,2013:73-74.
- [5] 翟小敏. A+OSA 污泥减量工艺微生物特性研究[D]. 重庆:重庆大学,2012.
- [6] 刘杰,赵满仓. 革兰染色的实验室质量管理及进展[J]. 解放军医药杂志,2013,25(5):83-86.
- [7] 周忠坤. 沙门氏菌的分离鉴定及药敏试验[J]. 现代农业,2015(9):94-95.
- [8] 毕水莲. 奇异变形杆菌可移动耐药基因岛研究[D]. 广州:华南理工大学,2011.
- [9] 龙海波. 小麦禾谷孢囊线虫 β -1,4-内切葡聚糖酶和细胞壁扩展蛋白基因的克隆及功能分析[D]. 北京:中国农业科学院,2012.
- [10] 熊昌龙. 人工湿地填料基质对污水厂尾水深度处理研究:以锦江芦溪河人工湿地试验基质为例[D]. 成都:成都理工大学,2014.
- [11] 汤显强,黄少樑. 人工湿地去污机理及其国内外应用现状[J]. 水处理技术,2007,33(2):9-13.
- [12] 张依然,王仁卿,张建,等. 大型人工湿地生态可持续性评价[J]. 生态学报,2012,32(15):4803-4810.
- [13] TEE H C, LIM P E, SENG C E, et al. Newly developed baffled subsurface-flow constructed wetland for the enhancement of nitrogen removal [J]. Bioresource Technol, 2012, 104:235-242.
- [14] MATAMOROS V, SALVADÓ V. Evaluation of the seasonal performance of a water reclamation pond-constructed wetland system for removing emerging contaminants[J]. Chemosphere, 2012, 86(2):111-117.
- [15] 徐德福,李映雪,郑建伟,等. 不同基质对黄菖蒲光合特性及净化能力的影响[J]. 环境科学,2011,32(9):2576-2581.
- [16] 崔理华,游艳萍,张新明,等. 人工湿地磷吸附饱和和基质的化学再生研究[J]. 生态环境学报,2010,19(5):1221-1225.
- [17] GONG G Z, YE S F, TIAN Y J, et al. Preparation of a new sorbent with hydrated lime and blast furnace slag for phosphorus removal from aqueous solution[J]. Journal of hazardous materials, 2009, 166(2/3):714-719.
- [18] DEMIRAL H, GÜNÜZOĞLU G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse [J]. Bioresource technology, 2010, 101(6):1675-1680.
- [19] 陈威,胡学玉,张阳阳,等. 水稻秸秆热解生物炭固碳潜力估算[J]. 环境科学与技术,2015,38(11):265-270.
- [20] 马锋锋,赵保卫,刁静茹,等. 牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性[J]. 环境科学,2015,36(5):1678-1685.
- [21] 王旭峰,郑立安,刘毛,等. 改性玉米芯生物炭对废水中铜和氨氮的吸附[J]. 工业水处理,2017,37(1):37-41.
- [22] STEFANAKIS A I, AKRATOS C S, GIKAS G D, et al. Effluent quality improvement of two pilot-scale, horizontal subsurface flow constructed wetlands using natural zeolite (clinoptilolite) [J]. Micropor Mesopor Mat, 2009, 124(1/2/3):131-143.
- [23] YALCUK A, UGURLU A. Comparison of horizontal and vertical constructed wetland systems for landfill leachate treatment[J]. Bioresource Technol, 2009, 100(9):2521-2526.
- [24] 唐登勇,郑正,郭照冰,等. 改性沸石吸附低浓度氨氮废水及其脱附的研究[J]. 环境工程学报,2011,5(2):293-296.
- [25] 赵发敏,海热提,韩晓丽. 人工湿地填料去除氨氮优化配比及影响因素研究[J]. 环境科学与技术,2011,34(9):26-30.
- [26] 李琼辉,于伟鹏,李小荣,等. 6种人工湿地填料对氮、磷的吸附效果研究[J]. 安徽农业科学,2016,44(4):83-86.
- [27] 卢少勇,桂萌,余刚,等. 人工湿地中沸石和土壤的氮吸附与再生试验研究[J]. 农业工程学报,2006,22(11):64-68.
- [28] 黄忠良,胡曰利,吴晓英,等. 人工湿地污水处理系统的蛭石缓冲单元及缓冲能力生物再生研究[J]. 环境科学学报,2007,27(12):2006-2013.
- [29] VYMAZAL J. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands[J]. Science of the total environment, 2007, 380(1/2/3):48-65.
- [30] 刘静,彭剑峰,宋永会,等. 铵饱和和天然钙型沸石的化学再生效果[J]. 环境科学研究, 2009, 22(11):1341-1345.
- [31] 高红杰,彭剑峰,宋永会,等. 铵饱和和天然钙型沸石基质人工湿地对模拟养猪废水的处理效能[J]. 环境保护科学,2010,36(6):14-16.
- [32] SEMMENS M J, GOODRICH R R. Biological regeneration of ammonium-saturated clinoptilolite. I. Initial observations [J]. Environ Sci Technol, 1977, 11(3):255-259.
- [33] SEMMENS M J, WANG J T, BOOTH A C. Biological regeneration of ammonium-saturated clinoptilolite. II. Mechanism of regeneration and influence of salt concentration [J]. Environ Sci Technol, 1977, 11(3):260-265.
- [34] GREEN M, MELS A, LAHAV O. Biological-ion exchange process for ammonium removal from secondary effluent [J]. Water science and technology, 1996, 34(1/2):449-458.
- [35] LAHAV O, GREEN M. Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration [J]. Water Res, 1998, 32(7):2019-2028.
- [36] 童君,张新颖,吴志超,等. 沸石生物联合吸附再生工艺中溶解性有机物的特性变化[J]. 环境工程学报,2011,5(6):1283-1288.
- [37] JUNG J Y, CHUNG Y C, SHIN H S, et al. Enhanced ammonia nitrogen removal using consistent biological regeneration and ammonium exchange of zeolite in modified SBR process [J]. Water Res, 2004, 38(2):347-354.
- [38] 温东辉,张曦,吴为中,等. 天然沸石对铵吸附能力的生物再生试验研究[J]. 北京大学学报(自然科学版),2003,39(4):494-500.
- [39] 张曦,吴为中,温东辉,等. 生物沸石床污水脱氮效果及机理[J]. 环境科学,2003,24(5):75-80.
- [40] 黄友谊,吴志超,陈和谦,等. 沸石生物联合吸附再生工艺及铵沸石再生[J]. 环境化学,2006,25(5):615-618.
- [41] WU Z C, AN Y, WANG Z W, et al. Study on zeolite enhanced contact-adsorption regeneration-stabilization process for nitrogen removal [J]. J Hazard Mater, 2008, 156(1/2/3):317-326.
- [42] 付融冰,杨海真,顾国维,等. 潜流水平沸石湿地系统的脱氮调节再生功能[J]. 同济大学学报(自然科学版),2006,34(4):523-527.
- [43] 付融冰,杨海真,顾国维. 人工湿地中沸石对铵吸附能力的生物再生研究[J]. 生态环境,2006,15(1):6-10.
- [44] WEN Y, XU C, LIU G, et al. Enhanced nitrogen removal reliability and efficiency in integrated constructed wetland microcosms using zeolite [J]. Front Environ Sci Engin China, 2011, 6(1):140-147.

(上接第60页)

参考文献

- [1] 熊昌龙. 人工湿地填料基质对污水厂尾水深度处理研究:以锦江芦溪河人工湿地试验基质为例[D]. 成都:成都理工大学,2014.
- [2] 汤显强,黄少樑. 人工湿地去污机理及其国内外应用现状[J]. 水处理技术,2007,33(2):9-13.
- [3] 张依然,王仁卿,张建,等. 大型人工湿地生态可持续性评价[J]. 生态学报,2012,32(15):4803-4810.
- [4] TEE H C, LIM P E, SENG C E, et al. Newly developed baffled subsurface-flow constructed wetland for the enhancement of nitrogen removal [J]. Bioresource Technol, 2012, 104:235-242.
- [5] MATAMOROS V, SALVADÓ V. Evaluation of the seasonal performance of a water reclamation pond-constructed wetland system for removing emerging contaminants[J]. Chemosphere, 2012, 86(2):111-117.
- [6] 徐德福,李映雪,郑建伟,等. 不同基质对黄菖蒲光合特性及净化能力的影响[J]. 环境科学,2011,32(9):2576-2581.
- [7] 崔理华,游艳萍,张新明,等. 人工湿地磷吸附饱和和基质的化学再生研究[J]. 生态环境学报,2010,19(5):1221-1225.
- [8] GONG G Z, YE S F, TIAN Y J, et al. Preparation of a new sorbent with hydrated lime and blast furnace slag for phosphorus removal from aqueous solution[J]. Journal of hazardous materials, 2009, 166(2/3):714-719.
- [9] DEMIRAL H, GÜNÜZOĞLU G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse [J]. Bioresource technology, 2010, 101(6):1675-1680.
- [10] 陈威,胡学玉,张阳阳,等. 水稻秸秆热解生物炭固碳潜力估算[J]. 环境科学与技术,2015,38(11):265-270.
- [11] 马锋锋,赵保卫,刁静茹,等. 牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性[J]. 环境科学,2015,36(5):1678-1685.
- [12] 王旭峰,郑立安,刘毛,等. 改性玉米芯生物炭对废水中铜和氨氮的吸附[J]. 工业水处理,2017,37(1):37-41.
- [13] STEFANAKIS A I, AKRATOS C S, GIKAS G D, et al. Effluent quality improvement of two pilot-scale, horizontal subsurface flow constructed wetlands using natural zeolite (clinoptilolite) [J]. Micropor Mesopor Mat, 2009, 124(1/2/3):131-143.
- [14] YALCUK A, UGURLU A. Comparison of horizontal and vertical constructed wetland systems for landfill leachate treatment[J]. Bioresource Technol, 2009, 100(9):2521-2526.
- [15] 唐登勇,郑正,郭照冰,等. 改性沸石吸附低浓度氨氮废水及其脱附的研究[J]. 环境工程学报,2011,5(2):293-296.
- [16] 赵发敏,海热提,韩晓丽. 人工湿地填料去除氨氮优化配比及影响因素研究[J]. 环境科学与技术,2011,34(9):26-30.
- [17] 李琼辉,于伟鹏,李小荣,等. 6种人工湿地填料对氮、磷的吸附效果研究[J]. 安徽农业科学,2016,44(4):83-86.

本刊提示 文稿题名下写清作者及其工作单位名称、邮政编码;第一页地脚注明第一作者简介,格式如下:“作者简介:姓名(出生年—),性别,籍贯,学历,职称或职务,研究方向”。