

人工湿地填料有机堵塞问题的化学溶脱法室内模拟^{*}

朱 伟^{1 2} 华国芬¹ 赵联芳¹

(1 河海大学环境科学与工程学院, 南京, 210098; 2 水资源高效利用与工程安全国家工程研究中心, 南京, 210098)

摘 要 用化学溶脱法解决人工湿地填料的有机堵塞, 结果表明: 用碱类、酸类、强氧化剂和洗涤剂可以使有效孔隙率和渗透系数均有不同程度的增加, 以强氧化剂类(次氯酸钠)最为明显, 可以使渗透系数恢复到原来的 69%; 三种溶液都对基质中的微生物类群和基质酶产生了伤害, 但是经过 7d 可以基本恢复, 说明解决人工湿地有机堵塞的问题可以借鉴和尝试“溶脱法”。

关键词 人工湿地, 有机堵塞, 溶脱法, 室内模拟。

人工湿地被广泛应用于各种不同水体的水质净化, 但是人工湿地的长期运行会造成填料的堵塞。对于人工湿地填料的堵塞目前主要是集中在预防方面, 但是预防并不能从根本上防止堵塞的发生, 而只是延缓了堵塞发生的时间。随着湿地的运行, 被截留但未被降解的有机 SS、生物膜的生长和老化脱落^[1 2]、积累的有机腐殖质与微生物分泌的一些胞外聚合物很容易形成高含水率、低密度的胶状污泥^[3]占据湿地填料中的有效孔隙率, 造成湿地填料的堵塞, 同时停床休作或轮作和更换填料, 虽然能够有效恢复湿地的功效, 但是也存在占用大量的土地资源和工作量大等缺点。用化学试剂来解决有机堵塞的问题已成功运用于水处理技术中的膜清洗。

本文针对人工湿地中由被截留但未被降解的有机 SS、生物膜的生长和老化脱落与微生物分泌的一些胞外聚合物容易形成高含水率、低密度的胶状污泥所造成的人工湿地填料堵塞(称之为有机堵塞), 借鉴膜反应器有机堵塞的化学清洗原理, 寻找一种物质能够溶解或脱除掉有机堵塞物(把此物质称之为溶脱剂, 此方法称之为溶脱法), 能够既简单方便又省时省力地解决人工湿地有机堵塞, 为解决人工湿地堵塞问题提供了一种新思路和方法。

1 人工湿地堵塞的单元模型

实验模型为直径 11cm、高 20cm 的有机玻璃圆柱, 内装粒径为 0.3cm 左右的砾石, 表面布水, 底部出水, 柱内种植水芹菜(常见的湿地植物之一)。

由于填料发生有机堵塞的时间很长且难以大量采集, 所以用成分与之相似的二沉池污泥代替, 污泥取自江心洲污水厂处理生活污水的剩余污泥。把污泥配成高浓度 SS 的溶液作为进水, 不停运行, 直至有效孔隙率为 5.3%, 渗透系数为 $3.62 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 然后加入不同的溶脱剂, 停留不同的时间, 每天测定渗透系数、有效孔隙率, 观察堵塞解除情况的变化, 直至解除堵塞情况达到稳定(渗透系数达到稳定, 不再增大)。同时测定系统溶脱前、停止溶脱后 1d、7d 的微生物数量和活性, 对比其前后的变化, 观察溶脱对系统的影响。

填料的基本参数如下: 渗透系数为 $3.85 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 总孔隙率为 31.50%, 有效孔隙率为 27.39%, 粒径(d_{10})为 0.21mm, 不均匀系数为 2.5(一般来说, 不均匀系数小于 5 时为均匀填料)^[4]。单元模型在装填过程中应压实装填。

针对人工湿地复杂的有机堵塞物成分, 采用低浓度的氢氧化钠、次氯酸钠、盐酸、加酶洗衣粉的水溶液作为溶脱剂。

取 5g 有机堵塞物置于 250ml 的玻璃烧杯中, 加入 0.1%, 0.5%, 1%, 5% 和 10% 的氢氧化钠、次氯酸钠、盐酸、加酶洗衣粉的水溶液 250ml(足够过量), 停留 1d 然后测定其体积溶脱率。

有机堵塞物被溶脱剂溶解后减少的体积占原体积的百分数称为体积溶解率。本文通过测其溶脱前

2008 年 6 月 27 日收稿。

^{*} 江苏省自然科学基金项目 (No. BK2006710)。

后的质量变化, 建立体积与质量的相关关系, 计算体积溶解率, 分别取体积为 5m l 10m l 20m l 30m l 40m l和 50m l的有机堵塞物, 于 105℃烘干至恒重, 测其质量分别为 1.09g 2. 21g 4. 46g 6. 62g 8. 93g和 11. 27g 相关关系 $y(\text{质量}) = 0.2254x(\text{体积}) - 0.0584$ 其中 $R^2 = 0.9998$, 根据质量推算体积, 计算体积溶解率.

2 有效孔隙率的变化

溶脱剂浓度对体积溶脱率的影响见图 1. 从图 1可以看出, 浓度愈大, 对有机堵塞物的溶脱率也就愈大, 但是从 5% — 10% 浓度变化来看, 浓度对体积溶脱率的影响并不是很大, 综合考虑植物、微生物、溶脱效果等因素, 本文采用 5% (质量分数)的氢氧化钠、次氯酸钠、盐酸、加酶洗衣粉的水溶液为溶脱剂.

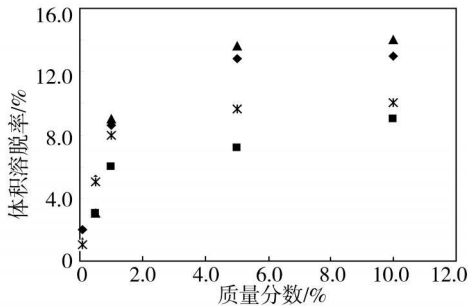


图 1 浓度对体积溶脱率的影响

◆盐酸 ■氢氧化钠 ▲次氯酸钠 ×加酶洗衣粉

Fig 1 Effect of concentration on volume solution percent

分别用不同种类溶脱剂氢氧化钠、盐酸、次氯酸钠和加酶洗衣粉配制成 5% 的溶液, 加入已经堵塞的单元模型中, 停留时间为 1d 每天监测其有效孔隙率的变化, 连续运行直到系统的有效孔隙率体积稳定为止, 结果见图 2. 另外, 改变溶脱剂的添加次序 (先后次序为氢氧化钠、盐酸、次氯酸钠简称为混合 1, 先后次序为次氯酸钠、氢氧化钠、盐酸, 简称为混合 2 先后次序为盐酸、次氯酸钠、氢氧化钠, 简称为混合 3), 其余条件不变, 测定结果见图 3

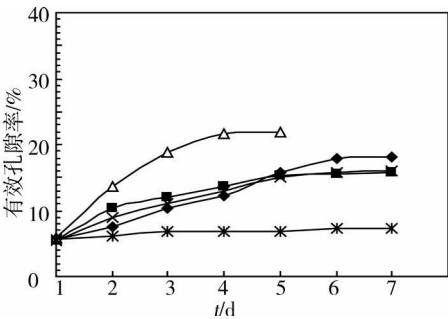


图 2 单一溶脱对有效孔隙率的影响

◆氢氧化钠 ■盐酸 ▲次氯酸钠 ×洗衣粉 *自来水

Fig 2 Variation of available porosity rate

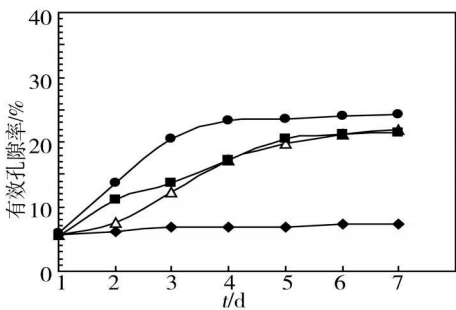


图 3 混合溶脱对有效孔隙率的影响

▲混合1 ■混合2 ●混合3 ◆自来水

Fig 3 Variation of available porosity rate

由图 2可知, 加入不同种类的溶脱剂后, 单元模型的有效孔隙率都有不同程度的增加, 从原来的 5%左右增加到 18%左右, 尤其是以次氯酸钠的效果最为明显, 增加到 22. 91%, 接近了单元模型未发生堵塞时的初始有效孔隙率 27. 39%, 除了次氯酸钠 5d就可以达到稳定外, 其余基本都在 7d达到稳定, 其中加酶洗衣粉、盐酸和氢氧化钠造成系统有效孔隙率的影响差别很小, 其中加酶洗衣粉和氢氧化钠都是无氧化性的碱性物质, 考虑到前者造成出水水质中泡沫较多, 所以在后面的试验中未使用.

由图 3可知, 添加混合溶脱剂比添加单一溶脱剂效果要好, 这可能是由于有机堵塞物的成分复

杂，单一的溶脱剂对于有机堵塞物的作用达到饱和，不同的溶脱剂对于有机堵塞物的各种成分分别作用，使其效果明显。如混合 3 的添加效果最为显著，使其有效孔隙率增加为 24.31%，在试验过程中可以看到气泡产生的同时可闻到有臭鸡蛋气味。这可能是由于盐酸的加入使有机堵塞物中的难溶硫化物分解，一部分含硫化物气体逸出，有效孔隙率增加，使得氢氧化钠和次氯酸钠可以继续与有机堵塞物发生作用，而且这种添加顺序可能更加有利于使 NaClO 中的主要有效成分 HClO 发挥作用，三种物质的累计作用使其有效孔隙率增加，但是无论是单一添加溶脱剂还是混合添加溶脱剂，有效孔隙率变化并没有显著的差异。

3 渗透系数的变化

渗透系数是反应系统堵塞的一个表观指标，它的大小可以直接反应堵塞的程度。实验结果见图 4 和图 5。

由图 4 可知，加入不同种类的溶脱剂后，单元模型的渗透系数都有不同程度的增加，从原来的 $3.62 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右增加到 $2.4 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右，尤其是次氯酸钠的效果最为明显，增加到了 $2.69 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ，恢复到初始渗透系数的 69%，这与前人的结论相似^[5]。

由图 5 可知，无论是添加单一溶脱剂还是添加混合溶脱剂，渗透系数并没有显著的差异，这与对有效孔隙率的影响一致。

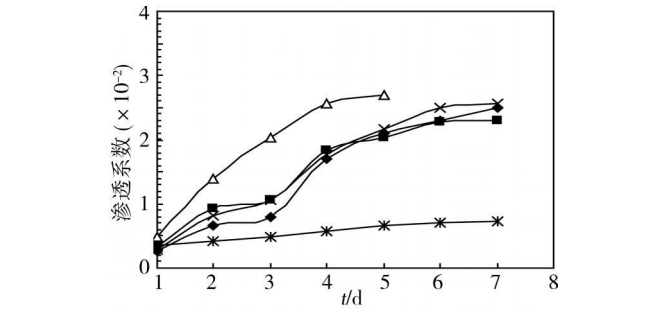


图 4 不同种类溶脱剂对渗透系数的影响

—●— 氢氧化钠 —■— 盐酸 —▲— 次氯酸钠 —×— 洗衣粉 —*— 自来水

Fig 4 Variation of penetration coefficient

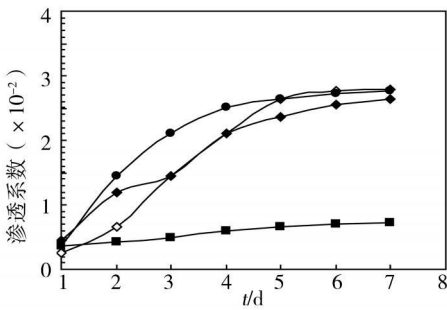


图 5 混合溶脱对渗透系数的影响

—◇— 混合1 —■— 混合2 —▲— 混合3 —*— 自来水

Fig 5 Variation of penetration coefficient

4 微生物数量的变化

由表 1 可知，不同种类的溶脱剂对微生物均有不同程度的伤害，停止溶脱后 1d 测定微生物的数量，其中细菌数量比原来降低了 4—5 个数量级，放线菌降低了 3 个数量级，其中功能菌硝化菌和固氮菌降低了 3 个数量级，但是微生物的数量并没有完全降为 0，还有不同程度的残留者，由于微生物系统繁殖较快，停止溶脱 7d 后进行测定，发现不同菌的数量已经有很大的恢复，基本都能恢复到原来的数量级，这表明用溶脱法解决人工湿地堵塞问题虽然会对微生物数量有很大的伤害，但是短期之内便可恢复为原来的微生物数量。

表 1 溶脱剂停止溶脱后不同恢复时间基质中菌数量的变化（平均值）

Table 1 Different amount of microorganisms after solubilization

菌种类 (个·g ⁻¹ 干土)	本底值	氢氧化钠		盐酸		次氯酸钠	
		1d	7d	1d	7d	1d	7d
细菌	8.32×10^6	8.01×10^1	6.21×10^5	6.28×10^2	3.42×10^6	3.02×10^2	5.65×10^5
放线菌	5.08×10^4	6.03×10^1	6.09×10^4	7.32×10^1	3.41×10^4	3.08×10^1	4.08×10^4
硝化菌	2.01×10^3	8	6.22×10^2	5	9.03×10^2	7	1.02×10^2
固氮菌	6.81×10^3	11	1.02×10^3	9	3.02×10^2	13	9.88×10^2

5 蔗糖酶和脲酶的酶活性变化

不同种类溶脱剂溶脱后 1d和 7d脲酶和蔗糖酶的酶活性见表 2。由表 2可知，不同种类的溶脱剂对酶活性的影响与对菌数量的影响有很大的相似性。不同种类的溶脱剂对酶活性均有不同程度的伤害，停止溶脱后 1d发现蔗糖酶和脲酶的酶活性降低很快，其中盐酸对蔗糖酶和脲酶的酶活性影响最为严重，分别降低为 $0.15\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.98\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，但是 7d后其活性基本已恢复到接近原先的酶活性。表明用溶脱法解决人工湿地堵塞问题虽然会对基质酶活性有很大的影响，但是短期之内便可恢复为原来的活性。

表 2 溶脱剂停止溶脱后不同恢复时间基质中酶活性的变化
Table 2 Different enzymatic activities of the substrate after solubilization

酶种类	本底值	氢氧化钠		盐酸		次氯酸钠	
		1d	7d	1d	7d	1d	7d
蔗糖酶酶活性 / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	12.05	1.08	11.21	0.15	9.78	2.33	10.32
脲酶酶活性 / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	3.86	1.12	3.05	0.98	2.86	1.22	3.45

6 溶脱法解决有机堵塞的可能原因

有机堵塞物中有酸性成分(如腐殖酸、蛋白质等)和碱性成分(如多糖等)，加入酸性溶脱剂和碱性溶脱剂后，碱类溶脱剂(氢氧化钠、次氯酸钠)溶脱前后的 pH 值明显降低，酸类(盐酸)溶脱前后的 pH 值明显升高，且两者明显趋于中性，说明溶脱剂和有机堵塞物发生了酸碱中和反应，所以无论加入酸、碱类溶脱剂都可以有一定的溶脱效果，且添加复合溶脱剂效果稍好。同时溶脱剂溶脱前后的氧化还原电位(E_h)也明显的发生了变化，氧化性愈强， E_h 则降低愈明显，说明溶脱剂与有机堵塞物发生了氧化还原反应。由于次氯酸钠既具有碱性又具有强氧化性，所以其溶脱效果相对其它溶脱剂效果较好。

取 10g 有机堵塞物，加入足量的四种溶脱剂，连续每天换溶脱剂的上清液，直到稳定，各类溶脱剂对有机堵塞物的体积溶解率见图 6。由图 6可知，不同种类溶脱剂对有机堵塞物的体积溶解率范围约为 8%—15%，其中最高的是次氯酸钠，它的体积溶解率为 15%，但是加入溶脱剂后是把有机堵塞物部分溶解使其渗透系数提高，还是通过化学反应使有机堵塞物中的大分子反应成小分子，或者通过反应破坏了原来粘结在一起的凝胶结构，使堵塞物能够随水渗透，一部分堵塞物能与水流一起流出，从而解除堵塞，这尚不明确。

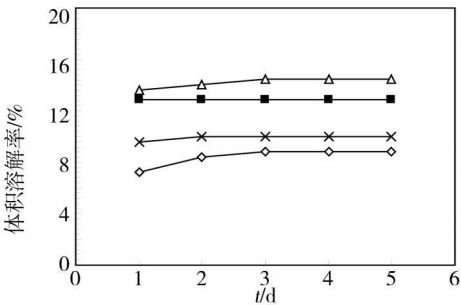


图 6 不同溶脱剂对有机堵塞物的体积溶解率的影响

◇—氢氧化钠 ■—盐酸 △—次氯酸钠 ×—洗衣粉

Fig 6 Effects of different solution on volume solution percent

在本试验中，使用溶脱剂对湿地系统进行溶脱，无论使用何种溶脱剂，发现 3—5d后水芹菜的叶子开始蔫，7—8d叶子开始变黄；停止溶脱 7d后，部分水芹菜死亡，部分能恢复，针对植物被伤害的问题，一方面可以考虑根据堵塞物的具体成分，继续探索高效而伤害小的溶脱剂；另一方面考虑既能达到溶脱效果又对植物伤害小的 pH 值范围或者在植物换茬、冬季的时候实施“溶脱法”。

综上所述，用碱类(氢氧化钠)、酸类(盐酸)、强氧化剂类(次氯酸钠)、洗涤剂类(加酶洗衣粉)

溶脱剂对人工湿地堵塞单元模型进行溶脱，其有效孔隙率和渗透系数都有明显提高，且混合溶脱剂比单一溶脱剂效果好，恢复周期稍快，但是两者并无显著差异，且混合溶脱的次序对溶脱效果影响很小。四种溶脱剂对微生物类群和基质酶并没有造成长期的危害，基本在 7d后即可恢复到原状态。

参 考 文 献

[1] Savaitayothin V, Polprasert C, Nitrogen Mass Balance and Microbial Analysis of Constructed Wetlands Treating Municipal Land Fill Leachate [J], *Bioresour Technol*, 2006, **98** (3) : 565—570

[2] 童巍, 朱伟, 垂直流人工湿地填料的淤堵机理初探 [J] . 湖泊科学, 2007, **19** (1) : 25—31

[3] Winter K J, Goetz D, The Impact of Sewage Composition on the Soil Clogging Phenomena of Vertical Flow Constructed Wetlands [J] . *Wat. Sci. Tech.*, 2003, **48** (5) : 9—14

[4] 付贵萍, 吴振斌, 张晟等, 构建湿地堵塞问题的研究 [J] . 环境科学, 2004, **25** (3) : 144—149

[5] Magesan G N, Williamson JC, Yeates G W et al., Wastewater C:N Ratio Effects on Soil Hydraulic Conductivity and Potential Mechanisms for Recovery [J] . *Bioresour Technol*, 2000, **71**: 21—27

A LABORATORY SIMULATION STUDY ON CHEMICAL
SOLUBILIZATION TO SUBSTRATE ORGANIC
CLOGGING IN CONSTRUCTED WETLAND

ZHU Wei^{1, 2} HUA Guo-fen¹ ZHAO Lin-fang¹

(1 College of Environmental Science and Engineering Hohai University, Nanjing 210098, China
2 National Engineering Research Center of Water Resources Efficient Utilization and Engineering Safety, Nanjing 210098, China)

ABSTRACT

The use of chemical solubilization to solve organic clogging was attempted to explore in the article, which provided a new approach and new ideas to the substrate organic clogging. The results showed the infiltration coefficient and available porosity were increased in varying degrees by using bases, acids, strong oxidizer and detergent. Among the four solvents, the strong oxidizer had the most obvious effects that the infiltration coefficient and available porosity recovered to 69% of the original. The substrate microorganisms and the substrate enzyme activity were injured by adding the three types of solvents, but they could recover after 7 days. We can draw enlightening experiences from the idea of “chemical solubilization” to resolve the organic clogging in constructed wetland.

Keywords constructed wetland, organic clogging, chemical solubilization, laboratory simulation