



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108083560 B

(45)授权公告日 2018.12.07

(21)申请号 201711330923.3

C02F 101/30(2006.01)

(22)申请日 2017.12.13

(56)对比文件

CN 205011567 U, 2016.02.03, 说明书第5–10,20段及附图1.

CN 205011567 U, 2016.02.03, 说明书第5–10,20段及附图1.

CN 105967328 A, 2016.09.28, 说明书第28段.

CN 106336091 A, 2017.01.18, 说明书第12–17段.

CN 101481194 A, 2009.07.15, 全文.

US 8252182 B1, 2012.08.28, 全文.

审查员 聂川

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108083560 A

(43)申请公布日 2018.05.29

(73)专利权人 中国科学院地理科学与资源研究所

地址 100101 北京市朝阳区大屯路甲11号

(72)发明人 张亚丽 王雷 吴锋 张倩

(74)专利代理机构 北京康思博达知识产权代理事务所(普通合伙) 11426

代理人 刘冬梅 路永斌

(51)Int.Cl.

C02F 9/14(2006.01)

C02F 101/20(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

一种农业活动区流域水资源循环利用污染物控制方法与装置

(57)摘要

本发明涉及一种农业活动区流域水资源循环利用污染物控制方法与装置,所述方法包括在流域护岸4~10米处建造的依次连接的酸化池、曝气池和多介质人工湿地,将流域水引入人工湿地后,通过人工湿地对重金属和有机污染物的吸附或降解后,将处理后的流域水输送至农业活动区中。本发明中对预进入农业活动区的重金属含量进行了有效防控,从根本上降低作物中重金属含量,促进作物生长,维护农业的持续健康发展,进而保障人体健康安全。

1. 一种农业活动区流域水资源循环利用污染物控制方法,其特征在于,所述方法包括在流域护岸设定距离处建造人工湿地,将流域水引入人工湿地后,通过人工湿地对污染物进行脱除和降解后,将处理后的流域水输送至农业活动区中;

人工湿地中由上至下铺设有四层填料:

第一层填料为土壤和功能型生物炭的混合填料,吸附重金属并对有机物进行降解;第一层填料中土壤和功能型生物炭的混合重量比例为3: (6~8),填料粒径为0.10~0.30cm;

第二层填料为土壤、天然沸石、石灰石的混合填料,对重金属进行吸附固定;第二层填料中土壤、天然沸石和石灰石的混合重量比例为1: (2~3) : (0.5~1),填料粒径为0.08~0.1cm;

第三层填料为粉煤灰分子筛、弗洛里硅藻土和生物炭的混合填料,吸附重金属,通过在此区域内投放聚磷菌以降低待净化流域水中总磷量;第三层填料中粉煤灰分子筛、弗洛里硅藻土和生物炭的混合重量比例为1: (3~4) : (1~1.5),填料粒径为0.05~0.08cm;

第四层填料为鹅卵石、生物炭的混合填料,进行重金属吸附,通过构建厌氧环境使聚磷菌在此区域内进行厌氧性生命活动;第四层填料中鹅卵石、生物炭的混合重量比例为1: (1~2),填料粒径为0.30~0.50cm;

第三层填料与第四层填料之间填充极性高聚物聚苯胺膜,使第四层填料所在区域形成缺氧或厌氧环境;

人工湿地中种植水生植物,为芦苇和风车草,水生植物生长过程添加鼠李糖脂或聚天门冬氨酸中一种或其组合;

其中,功能型生物炭为负载有过渡金属的生物炭。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法还包括通过设置酸化池和曝气池为微生物提供养分;其中,酸化池、曝气池和人工湿地依次连接,其中,

酸化池将打捞自流域中的浮萍、水藻进行酸化消解,传输上清液至曝气池中;

曝气池接收酸化池的上清液,通过通入的含氧气流体对上清液中的有机物进行降解,并将经降解处理的上清液传输至人工湿地。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,传输至曝气池中的上清液的COD高于200mg/L;

曝气池出水中有机物的平均分子量低于308.24Da。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,在曝气池下部设置曝气盘,经曝气盘向曝气池中通入含氧气流体;和/或

曝气池内投加有微生物,所述微生物为Acinetobacter junii。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,通入的含氧气流体为纳米气泡水,所述纳米气泡水为含有100~500nm尺寸的微小气泡的水或水溶液,其溶氧量为10~25mg/L。

6. 一种农业活动区流域水资源循环利用的污染物控制装置,其特征在于,所述装置包括建造在农业活动区流域护岸的设定距离处的依次连接的酸化池(1)、曝气池(2)和人工湿地(3),

酸化池(1)将打捞自流域中的浮萍、水藻进行粉碎和酸化消解,传输上清液至曝气池(2)中,

曝气池(2)接收酸化池(1)的上清液,对上清液中的有机物进行降解,并传输经降解处

理后的上清液至人工湿地(3),为人工湿地(3)中微生物提供碳源;

人工湿地(3)为设定深度的净化池,其中引有流域水和曝气池(2)中水体,并使待净化的水体进入铺设于人工湿地(3)中的一层或多层填料,对流域水进行污染物脱除和降解;

人工湿地中由上至下铺设四层填料:

第一层填料为土壤和功能型生物炭的混合填料,吸附重金属并对有机物进行降解;第一层填料中土壤和功能型生物炭的混合重量比例为3:(6~8),填料粒径为0.10~0.30cm;

第二层填料为土壤、天然沸石、石灰石的混合填料,对重金属进行吸附固定;第二层填料中土壤、天然沸石和石灰石的混合重量比例为1:(2~3):(0.5~1),填料粒径为0.08~0.1cm;

第三层填料为粉煤灰分子筛、弗洛里硅藻土和生物炭的混合填料,吸附重金属,通过在此区域内投放聚磷菌以降低待净化流域水中总磷量;第三层填料中粉煤灰分子筛、弗洛里硅藻土和生物炭的混合重量比例为1:(3~4):(1~1.5),填料粒径为0.05~0.08cm;

第四层填料为鹅卵石、生物炭的混合填料,进行重金属吸附,通过构建厌氧环境使聚磷菌在此区域内进行厌氧性生命活动;第四层填料中鹅卵石、生物炭的混合重量比例为1:(1~2),填料粒径为0.30~0.50cm;

第三层填料与第四层填料之间填充极性高聚物聚苯胺膜,使第四层填料所在区域形成缺氧或厌氧环境;

人工湿地中种植水生植物,为芦苇和风车草,水生植物生长过程添加鼠李糖脂或聚天门冬氨酸中一种或其组合;

其中,功能型生物炭为负载有过渡金属的生物炭。

7.根据权利要求6所述的装置,其特征在于,酸化池(1)为带夹层的容器,酸化池(1)内部装有搅拌机(8),对浮萍或水藻进行粉碎;和/或

所述曝气池(2)下部设置曝气盘(10),经曝气盘(10)向曝气池(2)中通入含氧气流体;通入的含氧气流体为纳米气泡水,所述纳米气泡水为含有100~500nm尺寸的微小气泡的水或水溶液,其溶氧量为10~25mg/L。

一种农业活动区流域水资源循环利用污染物控制方法与装置

技术领域

[0001] 本发明涉及水资源循环利用污染物控制领域,特别涉及一种农业活动区流域水资源循环利用污染物控制方法与装置。

背景技术

[0002] 流域是地球系统的缩微,是自然水循环的基本单元。就水文循环而言,流域是由一个具有自组织结构的产水区间和汇水通道构成的水循环单元;从生态上说,流域构成了地球陆地生态系统运行的基本空间生态单元;从社会经济的角度,以流域为单元进行经济开发不仅是人类远古文明的发展模式,也仍然是当代经济发展主要模式之一。

[0003] 近年来,我国的很多河流都面临着水污染问题,一些流域的污染状况触目惊心。水污染不仅导致流域生态系统的健康每况愈下,流域的水生物种逐渐消失遁迹,而且已经严重影响到人类的健康,并引起公众的广泛关注和担忧。随着我国城镇化、工业化的快速推进,随之而产生的数量庞大的污水处理需求也将更加紧迫。

[0004] 水污染不仅导致流域生态系统的健康每况愈下,流域的水生物种逐渐消失遁迹,而且已经严重影响到人类的健康,引起公众的广泛关注和担忧。我国农田土壤重金属污染情况严重,约有1/5的耕地受到重金属的污染。由于土壤中的重金属难以降解,容易蓄积且毒性较大,不仅会严重影响作物生长,还可能随食物链进入人体,进而危害人体健康。因此,研究农田土壤重金属修复技术具有重要的现实意义。

[0005] 我国部分地区如西北地区等农业活动区干旱缺水现象严重,为了保障农作物的正常生长,提高粮食产量,最佳的措施就是发展灌溉农业,一般采用流域水资源循环利用,将流域水引入农业活动区,农业活动区中的水回流至流域中。但是,流域水在循环利用前,需要考察其中污染物质对作物影响,通常恰当含量的氮磷等元素可作为营养物促进植物生长,但氮磷含量过多会造成农田板结,重金属由于严重的毒害作用需要更加严格进行控制,避免其在人体内富集,进而影响人体健康安全。

[0006] 基于上述状况,亟需开发一种全面考虑流域水用于灌溉的、成本低且效果显著的农业活动区流域水资源循环利用污染物控制方法或装置,对预进入农业活动区的流域水污染物如重金属、氮磷、长碳链有机物、悬浮物含量进行防控,从根本上降低作物中重金属积累,维护农田良好状态,促进作物生长,维护农业的持续健康发展,进而保障人体健康安全。

发明内容

[0007] 为了解决上述问题,本发明人进行了锐意研究,提供了一种农业活动区流域水资源循环利用重金属污染物控制方法与装置,对流域水中重金属、氮、磷、有机物、悬浮物进行物理脱除或生物降解,保障灌溉用水安全,从而完成本发明。

[0008] 本发明的目的在于提供以下技术方案:

[0009] (1)一种农业活动区流域水资源循环利用污染物控制方法,其中,所述方法包括在流域护岸设定距离处建造人工湿地,将流域水引入人工湿地后,通过人工湿地中植物、微生物

物、固体基质的物理、化学、生物三种协同作用,对污染物进行吸附和降解,将处理后的流域水输送至农业活动区中;

[0010] 优选地,人工湿地中由上至下铺设设有四层填料:

[0011] 第一层填料为土壤和功能型生物炭的混合填料,吸附重金属并对有机物进行降解;

[0012] 第二层填料为土壤、天然沸石、石灰石的混合填料,对重金属进行吸附固定;

[0013] 第三层填料为粉煤灰分子筛、弗洛里硅藻土和生物炭的混合填料,吸附重金属吸附,优选通过在此区域内投放聚磷菌以降低待净化流域水中总磷量;

[0014] 第四层填料为鹅卵石、生物炭的混合填料,进行重金属吸附,优选通过构建厌氧环境使聚磷菌在此区域内进行厌氧性生命活动(如在厌氧性条件下分解体内聚磷酸盐,维持生命活动)。

[0015] (2)一种农业活动区流域水资源循环利用的污染物控制装置,其中,所述装置包括建造在农业活动区流域护岸的设定距离处的依次连接的酸化池1、曝气池2和人工湿地3,

[0016] 酸化池1将打捞自流域中的浮萍、水藻进行粉碎和酸化消解,传输上清液至曝气池2中,

[0017] 曝气池2接收酸化池1的上清液,对上清液中的有机物进行降解,并传输经降解处理后的上清液至人工湿地3,为人工湿地3中微生物提供碳源;

[0018] 人工湿地3为设定深度的净化池,其中引有流域水和曝气池2中上清液,使待净化的水体进入铺设于其中的一层或多层填料,对流域水进行污染物的降解和脱除。

[0019] 根据本发明提供的一种农业活动区流域水资源循环利用污染物控制方法与装置,具有以下有益效果:

[0020] (1)本发明中人工湿地为多层填料铺设而成,且对每层填料中的填料种类、用量配比、粒径大小和填充高度进行特定的选择,可在人工湿地中有效实现重金属吸附和脱磷脱氮。

[0021] (2)本发明中人工湿地中种植特定的水生植物,有利于重金属的富集,且得到的富集有重金属的水生植物可再利用,制备得到具有光催化效果的功能型生物炭。

[0022] (3)本发明中还设置了酸化池和曝气池以向人工湿地中微生物提供养分(主要为碳源),促进微生物繁衍,利于微生物在人工湿地中脱磷脱氮。

[0023] (4)本发明中在河道内接种反硝化细菌,反硝化细菌特别是好氧反硝化细菌的加入必然会对待处理的流域水起到进一步的净化作用,同时好氧反硝化细菌与人工湿地投入的厌氧反硝化细菌协同作用,促进水体的净化。

附图说明

[0024] 图1示出本发明中一种优选实施方式的农业活动区流域水资源循环利用污染物控制装置结构示意图。

[0025] 附图标号说明:

[0026] 1-酸化池;

[0027] 2-曝气池;

[0028] 3-人工湿地;

- [0029] 4-温控装置；
- [0030] 5-感温探头；
- [0031] 6-水生植物
- [0032] 7-排泥孔；
- [0033] 8-搅拌机；
- [0034] 9-二次排泥孔；
- [0035] 10-曝气盘；
- [0036] 11-流量计；
- [0037] 12-纳米曝气机；
- [0038] 13-第一层填料；
- [0039] 14-第二层填料；
- [0040] 15-第三层填料；
- [0041] 16-第四层填料。

具体实施方式

[0042] 下面通过具体实施方式对本发明进行详细说明，本发明的特点和优点将随着这些说明而变得更为清楚、明确。

[0043] 在这里专用的词“示例性”意为“用作例子、实施例或说明性”。这里作为“示例性”所说明的任何实施例不必解释为优于或好于其它实施例。尽管在附图中示出了实施例的各种方面，但是除非特别指出，不必按比例绘制附图。

[0044] 针对我国农业活动区存在的干旱缺水现象，提出了利用流域水进行灌溉的技术路线，然而流域水灌溉的现状为直接抽取未经预处理的流域水引入农业活动区，或者通过简单的过滤，除去明显杂质后引入农业活动区，这两种做法虽然成本低，引水量大，但无法对流域水中污染物如重金属、总磷、总氮或悬浮物等进行控制，以至于影响作物生长和收成，更严重会导致作物中重金属超标，粮食无法使用，土壤板结，造成重大损失。

[0045] 基于上述问题，本发明的目的在于，提供一种农业活动区流域水资源循环利用污染物控制方法，以有效控制引入农业活动区的流域水中的污染物如重金属等的含量，如图1所示，所述方法包括在流域护岸4~10米处建造多介质人工湿地，将流域水引入人工湿地后，通过人工湿地对污染物进行脱除和降解后，将处理后的流域水输送至农业活动区中。

[0046] 在本发明的一种优选的实施方式中，所述人工湿地用于重金属固定、悬浮物的过滤、有机物降解、脱氮和脱磷，其为设定深度的净化池，其中引有待净化的流域水，使待净化的流域水进入铺设于人工湿地中的一层或多层填料，实现污染物的降解或脱除。

[0047] 在本发明的一种优选的实施方式中，人工湿地中由上至下铺设有三层至六层填料，每层填料可选自土壤、生物炭、功能型生物炭、矿石颗粒如砾石、天然沸石、火山石、方解石、石灰石、鹅卵石等、硅藻土或弗洛里硅藻土中的一种或多种。

[0048] 在本发明的一种优选的实施方式中，人工湿地由上至下铺设有四层填料：

[0049] 第一层填料进行重金属吸附和有机物的降解；

[0050] 第二层填料进行重金属吸附固定；

[0051] 第三层填料进行重金属吸附并通过在此区域内投放聚磷菌以其聚磷能力降低待

净化流域水中总磷量；

[0052] 第四层填料进行重金属吸附并通过构建厌氧环境使得聚磷菌在此区域内脱磷，以促进在第三层填料区域内的聚磷能力，并通过投放厌氧反硝化细菌降低待净化流域水中的氮含量。

[0053] 在本发明的一种优选的实施方式中，0~500cm处铺设有第一层填料，第一层填料为土壤和功能型生物炭的混合填料，混合比例为3:(6~8)，优选为3:7。

[0054] 其中，生物炭为在缺氧的条件下生物质经高温、脱油后得到的高碳含量的材料。功能型生物炭为负载有过渡金属的生物炭。

[0055] 功能型生物炭具有生物炭的以下特点：(1)微观结构上，具有多孔性特征，且生物炭相较于其他材料具有可控的孔隙度即微孔隙(<0.9nm)、小孔隙(<2nm)和大孔隙(>50nm)。大孔隙可以保证与其配合使用的土壤的通气性和保水能力，同时也为微生物提供了生存和繁殖的场所，从而提高微生物的活性和繁衍速度；微、小孔隙影响生物炭对分子的吸附和转移，生物炭的孔隙结构能减小水分的渗透速度，增强了土壤对移动性很强和容易淋失的养分元素的吸附能力，因而其多孔结构利于第一层填料上植物的生长；

[0056] (2)生物炭的多孔性能决定其具有较大的表面积，对区域水中的有机物可进行大量吸附，利于对有机物的吸附后降解；

[0057] (3)生物炭表面具有羧基、酚羟基、羰基含氧官能团，上述官能团所产生的表面负电荷使得生物炭具有较高的阳离子交换量，可有效吸附流域水中重金属离子。

[0058] 值得注意的是，功能型生物炭除了具有生物炭所共有的上述特点外，由于其负载有过渡金属(如镍、钴、铁)，可利用过渡金属的光催化作用，在氧气存在下将吸附在功能型生物炭表面的水分子或氢氧根氧化生成活性氧，如羟基自由基·OH，使其对有机污染物进行降解、脱硫(S)、脱氯(Cl)，降低有机污染物毒性及臭味。

[0059] 本发明中在第一层填料中以功能型生物炭为主，辅助加入土壤，土壤的加入以利于第一层填料上植物的种植。经过试验发现，土壤和功能型生物炭以3:(6~8)混合时，由于活性炭对土壤的固定，可实现植物的良好生长，且以功能型生物炭为主的填料，可吸附大量有机物，通过过渡金属离子的光催化作用，可有效对实现对有机物的降解。若土壤和功能型生物炭的比例低于3:8，土壤比例降低，由于缺少必要养分，植物生长态势缓慢；若土壤和功能型生物炭的比例高于3:6，降低了光催化的效果，对有机物的降解效率下降。

[0060] 在进一步优选地实施方式中，第一层填料特别是功能型生物炭的粒径为0.10~0.30cm，在此粒径范围内，功能型生物炭对土壤起支撑作用，便于空气进入填料层，植物根部与空气得到有效接触，利于种植在第一层填料上的水生植物的生长；位于水体下部的功能型生物炭在氧气存在下进行光催化，实现有效降解。如果功能型生物炭的粒径小于0.10cm，对空气进入填料层不利，由于缺少氧气不利于植物生长和有机污染物降解；如果功能型生物炭的粒径大于0.30cm，但大粒径的颗粒由于较小的表面积，不利于光催化效率。

[0061] 在更进一步优选地实施方式中，第一层填料上种植水生植物，优选为芦苇和风车草。芦苇和风车草可以在富营养化的水体中正常生长，表现出很好的水体净化效果，可有效降低水中总氮、总磷、和化学需氧量(COD)值。然而，值得关注的是，芦苇和风车草对重金属表现出极高的富集效果，因而，选用此两种水生植物进行种植，为行之有效的降低重金属的生态方法。

[0062] 在更进一步优选地实施方式中,功能型生物炭可通过人工湿地中种植的水生植物经碳化、活化除油、还原、干燥得到。

[0063] 植物在生长过程中源源不断吸收重金属至体内,吸收重金属的植物生物质烧制为活性炭,重金属不是粘结在碳结构上,而是镶嵌在植物碳纤维内,其联结结构无比稳固,生物炭内重金属负载量远远超过现有负载方式,具备更高的电容和光催化能力。

[0064] 在一种优选的实施方式中,湿地水生植物生长过程添加鼠李糖脂或聚天门冬氨酸中一种或其组合,优选鼠李糖脂和天门冬氨酸组合使用,促进植物体内重金属的富集,使得植物体内重金属达到植物能够承受的最高浓度。鼠李糖脂和天门冬氨酸具有良好的生物相容性和生物降解性,鼠李糖脂为水溶性生物表面活性剂,可通过乳化、增溶作用促进土壤等吸附的重金属的溶出,便于植物吸收;而天门冬氨酸具有螯合活化重金属离子能力,可将土壤等吸附的重金属溶出,同时还兼具其他螯合剂所不具备的可有效促进植物生长的优势。我们发现,将两者以设定比例混合,可使植物对重金属获得有效富集。

[0065] 优选的,鼠李糖脂的添加量在待处理流域水中的浓度为1~20mg/L,聚天门冬氨酸的添加量在待处理流域水中的浓度为1~25mg/L。

[0066] 在本发明的一种优选的实施方式中,500~1000cm处铺设第二层填料,第二层填料为土壤、天然沸石、石灰石的混合填料,混合比例为1:(2~3):(0.5~1),优选为1:2:0.5。

[0067] 沸石是含水多孔硅铝酸盐的总称,其结晶构造主要由 (SiO_4) 四面体组成。 Al^{3+} 和 Si^{4+} 作为构架离子和氧原子一起构成了沸石分子的整体框架,部分 Si^{4+} 为 Al^{3+} 取代,导致负电荷过剩,同时沸石构架中有一定孔径的空腔和孔道,决定了其具有吸附和离子交换的性质,其对氨氮的吸附和重金属的吸附固定相较于其他矿石原料有更大的优势。

[0068] 石灰石同样存在较多的孔隙结构,因而可对重金属起到有效的吸附,同时石灰石可对水体的酸碱性起到有效的调节作用,对上层填料中植物生长以及水体中微生物的繁殖起到至关重要的作用(聚磷菌多在pH5~pH9下繁殖,硝化细菌和反硝化细菌多在pH6.0~pH8.5下繁殖)。同时,石灰石对氟离子有较强的吸收,有效降低水体中氟的含量。

[0069] 土壤的存在同样为人工湿地中水生植物提供支撑;同时,研究表明,由于土壤中存在黏粒矿物、氧化物和土壤有机质等,土壤对重金属有富集倾向,使得其对重金属离子的吸附能力不容小觑。

[0070] 经过大量的实验研究,本发明中选择第二层填料中土壤、天然沸石、石灰石的混合比例为1:(2~3):(0.5~1),在此范围内,可实现大部分重金属的吸附固定和对水体的酸碱度调节。如果土壤比例增加,由于其吸附重金属吸附效果弱于天然沸石和石灰石,降低了重金属吸附能力;反之,可能影响植物生长的营养储备。如果天然沸石增加,对重金属的吸附增强,相应的土壤或石灰石量下降,同样对植物生长或水体酸碱度调控造成威胁。同样地,石灰石比重的增加对水体酸碱度调控有利,但相应降低了其他组分的效力;反之,水体酸碱度的调控不能迅速有效进行,进而影响微生物的功能活动。

[0071] 在进一步优选地实施方式中,第二层的填料的粒径为0.08~0.1cm,相当或低于第一层填料中功能型生物炭的粒径,相当或高于第三层填料的粒径。此粒径范围的选择考虑到气体流通和总金属吸附两者的协调;粒径低于0.08cm时,虽然促进了对重金属的吸附,但由于堆积密度增大,空气流通降低,不利于第三层填料区域中投放的聚磷菌的聚磷过程;粒径高于0.1cm时,促进了空气流通,但相应的重金属吸附能力较0.08cm时有明显的降低。

[0072] 在本发明的一种优选的实施方式中,1000-1500cm处铺设第三层填料,第三层填料为粉煤灰分子筛、弗洛里硅藻土和生物炭的混合填料,混合比例为1: (3~4) : (1~1.5),优选为1:3:1。

[0073] 本发明中以粉煤灰分子筛、弗洛里硅藻土和生物炭此三种具有多孔隙的填料在人工湿地深层进行重金属吸附。三者的共同特点是孔隙度高,便于微生物的挂膜生长。其中,采用粉煤灰作为分子筛是基于粉煤灰的主要成分与分子筛的主要成分相近,且粉煤灰目前是作为废弃物处理,由于其包含Cr、Hg、As和Pb等重金属离子,对空气、水源、土壤等都造成了污染,将其作为分子筛,利用其阳离子交换特性和孔道结构,可实现重金属的吸附,且使得废气污染源可得到有效利用。

[0074] 生物炭由于大表面积,同样具有优异的重金属吸附能力。

[0075] 弗洛里硅藻土相较于普通硅藻土孔容大、比表面积大、重金属和有机污染物的吸附性更强。特别地,弗洛里硅藻土具有深度效应,在深层过滤时,分离过程只发生在介质的“内部”,部分穿过滤饼表面的比较小的杂质粒子,被硅藻土内部曲折的微孔构造和滤饼内部更细小的孔隙所阻留,当微粒撞到通道的壁上时,才有可能脱离液流;弗洛里硅藻土的这种性质有利于细菌微生物在此区域的较长时间滞留,便于微生物的投放。

[0076] 由于粉煤灰分子筛、弗洛里硅藻土和生物炭对不同的重金属具有不同的吸附优势,设定粉煤灰分子筛、弗洛里硅藻土和生物炭的混合比例为1: (3~4) : (1~1.5),在提高各重金属离子吸附的同时,可进行微生物投放。

[0077] 在一种优选的实施方式中,粉煤灰分子筛、弗洛里硅藻土和生物炭的粒径为0.05-0.08cm。由于上述三种填料孔隙度高,在此小粒径范围内,有利于对重金属离子的吸附,且便于微生物的挂膜生长。

[0078] 在一种优选的实施方式中,第三层填料区域内投放聚磷菌以其聚磷能力降低待净化流域水中总磷量,所述聚磷菌选自不动杆菌属(Acinetobacter)、气单胞菌属(Aeromonas)、假单胞菌属(pseudomonas)中一种或多种,优选为假单胞菌pseudomonas alcaligenes。

[0079] 在需氧条件下,聚磷菌以游离氧为电子受体氧化细胞内贮存的β-羟丁酸(PHB),利用该反应产生的能量,过量地从水中摄取磷酸盐合成高能物质三磷酸腺苷(ATP),其中一部分供给细菌合成和维持生命活动,一部分则合成聚磷酸盐蓄积在细菌细胞内。在厌氧条件下,聚磷菌在分解体内聚磷酸盐的同时产生ATP,聚磷菌在厌氧条件下释放出的磷,其好氧吸磷量大于厌氧释磷量,故通过聚磷菌的投放可有效控制流域水中磷含量。

[0080] 在本发明的一种优选的实施方式中,1500-2000cm处铺设第四层填料,第四层填料为鹅卵石、生物炭的混合填料,混合比例为1: (1~2),优选为1:1。鹅卵石同样具有重金属吸附能力,与生物炭配合,对重金属进行协同吸附作用。

[0081] 在进一步优选地实施方式中,第四层的填料的粒径为0.30-0.50cm,较大粒径的填料使得填料间具有较大的间隙,便于投放的微生物的流通。由于第三层的填料的粒径较小,在一定程度上限制了微生物进入第四层填料,若第四层填料粒径同样减小,聚磷菌不能有效往返于第三、四层填料,不利于聚磷—释磷的进行。

[0082] 在更进一步优选地实施方式中,所述第四层填料为缺氧或厌氧环境,在第四层填料中投加有厌氧反硝化细菌,优选为异养厌氧反硝化细菌。

[0083] 反硝化细菌能够使 NO_3^- 逐步转变为 NO_2^- 、 NO 、 N_2O 和 N_2 ，脱离体系，从而达到脱氮的目的。流域水中存在一定的硝化细菌和反硝化细菌，本发明中加入设定量的反硝化细菌，可进一步促进流域水中脱氮效率。

[0084] 在更进一步优选地实施方式中，所述第四层填料还投加有聚磷菌，聚磷菌在厌氧条件下释磷，此条件下的释磷可促进其在第三层填料区域的好氧条件下更好的聚磷。

[0085] 为了实现和保持第四层填料的缺氧或厌氧环境，第三层填料与第四层填料之间填充极性高聚物聚苯胺膜。极性高聚物聚苯胺膜具有透水不透气的独特功能，可使得第三层填料和第四层填料间进行水和微生物的流通，但是防止了上层含氧气体进入第四层填料，保证了厌氧反硝化细菌和聚磷菌在此区间的生命活动。

[0086] 植物的生长需要恰当含量的磷肥和氮肥，磷肥中磷和氮肥中氮以酸根离子形式被植物吸收，但是，每年施入土壤中的肥料只有部分被当季作物吸收利用，其余被土壤固定，形成大量酸盐沉积，造成土壤板结。流域中水可能富含氮、磷，两者以有机磷、有机氮或者无机磷、无机氮的形式存在，有机磷、有机氮在人工湿地中分解为无机磷、无机氮和短碳链，形成的无机磷、无机氮也多以酸根离子形式存在于水体中。若含量超过植物所需，必定影响土壤的状况，同样造成酸盐沉积、土壤板结。因而，本发明人经过大量研究，确定了在人工湿地中设置需氧区和厌氧区，通过投放聚磷菌和反硝化细菌，有效解决氮、磷过量的问题。

[0087] 上述第一层填料、第二层填料、第三层填料和第四层填料的厚度均为500cm，填料总厚度为2000cm；其为填料层的优选厚度，以有效实施各层的功能。第一层填料厚度为100~700cm，第二层填料厚度为300~700cm，第三层填料厚度为200~600cm，第四层填料厚度为100~600cm。

[0088] 我们知道，微生物的生长需要碳源，尤其是短链碳源更便于微生物的吸收利用。然而，流域水中含碳量尤其是短链碳较少，这样，投放如人工湿地的微生物的生长繁殖必然受影响。

[0089] 因而本发明中，进一步增加酸化池和曝气池，以提供微生物以必要的养分。其中，酸化池和曝气池位于流域护岸4~10米处，酸化池、曝气池和人工湿地依次连接。

[0090] 本发明中，打捞流域中浮萍或水藻在酸化池中酸化消解，将酸化池上清液输入至曝气池中，进行长碳链有机物的进一步降解，曝气池出水与流域水混合输入多介质人工湿地内。

[0091] 在一种优选的实施方式中，酸化池为带夹层的容器，夹层中通有传热介质，通过温控装置中的感温探头测定传热介质的温度以控制酸化池中的温度。

[0092] 在一种优选的实施方式中，酸化池底部设置排泥孔，由于采用流域中浮萍或水藻作为细菌生长养分的原材料，流域中的淤泥不可避免的带入酸化池中，排泥孔的设置便于淤泥的排出，减少酸化池内空间的无效占用。

[0093] 在一种优选的实施方式中，酸化池内还装有搅拌机，使得浮萍或水藻得以粉碎，加快酸化分解过程。

[0094] 在一种优选的实施方式中，控制酸化池上清液COD高于200mg/L，此时，认为酸化池中分解程度较好，确定为得到高含量的有机物。

[0095] 本发明中，曝气池接收酸化池的上清液，对上清液中的长碳链有机物进行分解，获得短碳链物质，便于人工湿地中微生物获得碳源。

[0096] 在一种优选的实施方式中，在曝气池下部设置曝气盘，向曝气池中通入含氧气流体。进一步的，通入的含氧气流体为纳米气泡水。所述纳米气泡水为含有100~500nm尺寸的微小气泡的水或水溶液，其溶氧量为10~25mg/L。

[0097] 由于纳米气泡水中气泡尺寸小，比表面积大，能表现出有别于普通气泡的特性，如由于体积很小在装置中停留时间长，缓慢上升后，zeta电位升高，比表面积增大（普通气泡上升过程中体积增大，比表面积减小；而纳微气泡由于表面张力影响，内部气体产生自增压效果，上升过程中，比表面积增大），发生溃灭产生活性氧自由基，如羟基自由基，从而对水中的长碳链有机物进行高效降解或矿化；而溃灭瞬间产生的高温同样利于长碳链有机物的降解。

[0098] 在进一步优选的实施方式中，曝气盘上的孔径为纳米孔径，即曝气盘为纳米曝气盘，纳米曝气盘的设置可进一步保障进入曝气池中的氧气为纳米尺寸的气泡。

[0099] 在一种优选的实施方式中，曝气池底部设置二次排泥孔，以进一步去除流域水中带来的淤泥及水藻和浮萍的残余物，避免传输至人工湿地时堵塞管道，或堵塞曝气池中曝气盘的孔。

[0100] 在进一步优选的实施方式中，曝气盘通过管路依次与流量计和纳米曝气机连通，所述纳米曝气机向曝气盘提供含氧气流体，而流量计可有效控制通入曝气池的氧气量。基于纳米曝气池中液体量，进气量保持在0.5~0.7mg/L之间，在此范围内可实现长碳链有机物的有效分解，使得曝气池出水中有机物平均分子量低于308.24Da，优选低于254.50Da。若进气量低于0.5mg/L，对长链碳有机物的降解效率低，曝气池出水中有机物平均分子量普遍高于308.24Da，不便于微生物吸收利用；而进气量高于0.7mg/L，气泡增多，碰撞频率加大，气泡在曝气池底部下部破裂较多，对上部的降解降低，同样导致降解效率下降。

[0101] 在更进一步优选的实施方式中，曝气池内投加有微生物，所述微生物为Acinetobacter junii，Acinetobacter junii为琼氏不动杆菌。Acinetobacter junii可以以长碳链有机物作为生长的碳源，因而其加入可促进对长碳链有机物的降解。

[0102] 同时，Acinetobacter junii为聚磷菌，其可利用氧气、亚硝酸根或硝酸根作为电子受体进行反硝化摄磷，因而，在利用Acinetobacter junii在曝气池降解长碳链有机物后，将其与降解得到的短链烃有机物共同输入人工湿地，有利于人工湿地中对流域水的脱磷脱氮。

[0103] 在本发明一种优选的实施方式中，除去酸化池、曝气池和人工湿地的设置，还对流域中的流域水进行了预处理，所述预处理为向河道内接种反硝化细菌，优选为固态好氧反硝化细菌如Alicaligenes faecalis或Thiosphaera pantotropha。

[0104] 优选地，河道内流域水中固态反硝化细菌浓度为50~100亿个/g，仅在采用流域水灌溉时接种一次即可。反硝化细菌特别是好氧反硝化细菌的加入必然会对待处理的流域水起到进一步的净化作用，同时好氧反硝化细菌与人工湿地投入的厌氧反硝化细菌协同作用，促进水体的净化。

[0105] 本发明的另一目的在于提供一种农业活动区流域水资源循环利用的重金属控制装置，所述装置包括建造在农业活动区流域护岸4~10米处依次连接的酸化池1、曝气池2和人工湿地3，酸化池1将打捞自流域中的浮萍和水藻进行粉碎和酸化消解，传输上清液至曝气池2中，

[0106] 曝气池2接收酸化池1的上清液,对上清液中的长碳链有机物进行降解,并传输降解后的上清液至人工湿地3,为人工湿地3中微生物提供碳源;

[0107] 人工湿地3为设定深度的净化池,其中引有流域水和曝气池2中液体,使待净化的水体进入铺设于人工湿地3中的一层或多层填料,对流域水进行污染物的降解或脱除如重金属固定、悬浮物的过滤、脱氮和脱磷。

[0108] 在一种优选的实施方式中,酸化池1为带夹层的容器,夹层中通有传热介质,通过温控装置4中的感温探头5测定传热介质的温度以控制酸化池1中的温度。

[0109] 在进一步优选的实施方式中,酸化池1底部设置排泥孔7,由于采用流域中浮萍或水藻作为细菌生长养分的原材料,流域中的淤泥不可避免的带入酸化池1中,排泥孔7的设置便于淤泥的排出,减少酸化池1内空间的无效占用。

[0110] 在更进一步优选的实施方式中,酸化池1内还装有搅拌机8,使得浮萍或水藻得以粉碎,加快酸化分解过程。

[0111] 在一种优选的实施方式中,曝气池2下部设置曝气盘10,向曝气池2中通入含氧气流体。进一步的,通入的含氧气的流体为纳米气泡水。所述纳米气泡水为含有100~500nm尺寸的微小气泡的水或水溶液,其溶氧量为10~25mg/L。

[0112] 在进一步优选的实施方式中,曝气盘10上的孔径为纳米孔径,即曝气盘10为纳米曝气盘,纳米曝气盘的设置可进一步保障进入曝气池中的氧气为纳米尺寸的气泡。

[0113] 在更进一步优选的实施方式中,曝气池2底部设置二次排泥孔9,以进一步去除流域水中带来的淤泥,避免传输至人工湿地时堵塞管道,或堵塞曝气池2中曝气盘10的孔。

[0114] 在更进一步优选的实施方式中,曝气盘10通过管路依次与流量计11和纳米曝气机12连通,所述纳米曝气机12向曝气盘提供含氧气流体,而流量计11可有效控制通入曝气池2的氧气量。

[0115] 在更进一步优选的实施方式中,曝气池2内投加有微生物,所述微生物为Acinetobacter junii,Acinetobacter junii为琼氏不动杆菌。Acinetobacter junii可以长碳链有机物作为生长的碳源,因而其加入可促进对长碳链有机物的降解。

[0116] 在本发明的一种优选的实施方式中,人工湿地3中由上至下铺设有四层填料:

[0117] 第一层填料13进行重金属吸附和有机物降解;

[0118] 第二层填料14进行大量重金属吸附固定;

[0119] 第三层填料15进行重金属吸附并通过在此区域内投放聚磷菌以其聚磷能力降低待净化流域水中总磷量;

[0120] 第四层填料16进行重金属吸附,并通过构建厌氧环境使得聚磷菌在此区域内脱磷,以促进在第三层填料15区域内的聚磷能力,并通过投放厌氧反硝化细菌降低待净化流域水中的氮含量。

[0121] 具体地,第一层填料13为土壤和功能型生物炭的混合填料,混合比例为3:(6~8),优选为3:7,填料的粒径为0.10~0.30cm,填料厚度为100~700cm。

[0122] 第二层填料14为土壤、天然沸石、石灰石的混合填料,混合比例为1:(2~3):(0.5~1),优选为1:2:0.5,填料的粒径为0.08~0.1cm,填料厚度为300~700cm。

[0123] 第三层填料15为粉煤灰分子筛、弗洛里硅藻土和生物炭的混合填料,混合比例为1:(3~4):(1~1.5),优选为1:3:1,填料的粒径为0.05~0.08cm,填料厚度为200~600cm。

[0124] 第四层填料16为鹅卵石、生物炭的混合填料,混合比例为1:(1~2),优选为1:1,填料的粒径为0.30~0.50cm,填料厚度为100~600cm。

[0125] 本发明中,各填料层中不同物料的比例为重量比。

[0126] 在进一步优选的实施方式中,人工湿地3内种植水生植物6,所述水生植物为芦苇和风车草。

[0127] 在进一步优选的实施方式中,第三层填料15与第四层填料16之间填充极性高聚物聚苯胺膜,在第三层填料15区域内投加聚磷菌,在第四层填料16区域内投加反硝化细菌和聚磷菌。

[0128] 本发明中,由于在人工湿地中种植了水生植物芦苇和风车草,其对重金属有优异的富集效果,因而可通过该水生植物进行功能型生物炭的制备。

[0129] 本发明的一种优选的实施方式中,功能型生物炭的制备包括以下步骤:

[0130] 步骤1),破碎植物体,并进行碳化,得到活性炭;

[0131] 步骤2),将活性炭进行活化处理,得到活化后活性炭;

[0132] 步骤3),将活化后活性炭进行还原处理,得到功能型生物炭。

[0133] 在步骤1)中,根据需要将整株植物体破碎至3~5mm长度。

[0134] 在加热容器如管式马弗炉内通满氩气,使之成惰性环境,升高加热容器内温度至1200℃后,将破碎的植物体颗粒放置入管式马弗炉中,保持1200℃120min,200min内从1200℃降低至20℃,将生物质碳化。

[0135] 在步骤2)中,用蒸馏水对活性炭进行清洗,至洗后水清亮为清洗标准。向洗后的活性炭中加入30~50%重量浓度的氯化锌至液面高过活性炭,搅拌,微波辐射设定时间后,25℃浸泡过夜,即为活化。对活化后活性炭进行清洗至中性,干燥,备用。

[0136] 活化使得步骤1)碳化生成的生物油脱离活性炭内部孔隙,防止生物油堵塞活性炭内部孔隙,降低吸附和光催化效果。

[0137] 活化过程中,采用300W~700W微波辐射20~30min。

[0138] 在步骤3)中,将活化后活性炭烘干,在低温的环境下滴加硼氢化钠溶液还原活性炭中金属离子至低价态,如还原亚铁离子为零价铁。优选地,滴加的同时用振荡器以120转/分振摇,促进活化反应的进行。硼氢化钠溶液的浓度为10mmol/L~30mmol/L。

[0139] 用蒸馏水清洗活性炭后烘干,待冷却至室温后将还原处理后的活性炭,装满容器并密封,置于烘箱中,在180~680℃温度下加热10~60分钟,冷却至室温即制得功能型生物炭(也即原位自还原负载型活性炭)。

[0140] 植物在生长过程中源源不断吸收重金属至体内,吸收重金属的植物生物质烧制为活性炭,重金属不是粘结在碳结构上,而是镶嵌在植物碳纤维内,其联结结构无比稳固,生物炭内重金属负载量远远超过现有负载方式,生物炭活化后,其表面灰分焦油被清除,金属离子暴露出来,经过硼氢化钠还原,成为负载重金属的活性炭,不但具备活性炭本身调控城市水力、为土壤增加肥效、养分固持以及改善微生物生境的性能,同时具备电容、催化的功能。

[0141] 实施例

[0142] 实施例1流域水资源循环利用污染物控制方法

[0143] 如图1所示,设置依次连接的酸化池、曝气池和多介质人工湿地,采用流域水中打

捞的浮萍、水藻,粉碎后在酸化池中酸化消解,将酸化池上清液输入至纳米曝气池中,纳米曝气池中溶氧量保持在4~6mg/L,纳米曝气池出水与流域水混合输入多介质人工湿地内。

[0144] 多介质人工湿地中设置四层填料,0~500cm处第一层填料为土壤和功能型生物炭的混合填料,混合比例为3:7,填料粒径为0.10~0.30cm,其上种植有水生植物芦苇;500~1000cm处第二层填料为土壤、天然沸石、石灰石的混合填料,混合比例为1:2:0.5,填料粒径为0.08~0.1cm;1000~1500cm处第三层投加聚磷菌*pseudomonas alcaligenes*,第三层填料为粉煤灰分子筛(河南铭泽环保科技有限公司,13X分子筛)、弗洛里硅藻土和生物炭的混合填料,混合比例为1:3:1,填料粒径为0.05~0.08cm;1500~2000cm处第四层投加厌氧反硝化细菌及聚磷菌*pseudomonas alcaligenes*,第四层填料为鹅卵石、生物炭的混合填料,混合比例为1:1,填料粒径为0.30~0.50cm;第三层填料与第四层填料之间填充极性高聚物聚苯胺膜(根据“王辉.电化学合成聚苯胺薄膜光电性能的研究[J].西安交通大学学报,1999,(08):107~108”合成得到)。

[0145] 实施例2~18

[0146] 已与实施例1相同的方式,实施农业活动区流域水资源循环利用污染物控制方法,同样通过酸化池、曝气池和多介质人工湿地进行污染物调控,区别如下表1所示。

[0147] 表1

[0148]

实施例	与实施例1的区别(比例顺序同实施例1)
实施例2	第一层填料为土壤
实施例3	第一层填料中填料比例为1:1
实施例4	第一层填料粒径为0.01~0.08cm
实施例5	第一层填料粒径为5~30mm
实施例6	第二层填料为原比例的土壤和石灰石
实施例7	第二层填料为原比例的土壤和天然沸石
实施例8	第二层填料中填料比例为1:1:2
实施例9	第二层填料粒径为0.01~0.05cm
实施例10	第二层填料粒径为1~10mm
实施例11	第三层填料为原比例的粉煤灰分子筛和生物炭
实施例12	第三层填料为原比例的粉煤灰分子筛和弗洛里硅藻土
实施例13	第三层填料中填料比例为1:1:1
实施例14	第三层填料粒径为0.005~0.03cm
实施例15	第四层填料为鹅卵石
实施例16	第四层填料粒径0.001~0.30cm
实施例17	第三、四层填料区域不投放聚磷菌
实施例18	第四层填料区域不投放厌氧反硝化细菌

[0149] 实验例

[0150] 通过测定处理前后水中重金属、COD_{Cr}、总磷、总氮含量、pH值,对实施例1~18中污染物控制方法的效果进行评价,结果如表2所示。

[0151] 评价用水采集自河流中水,向水中加入SnCl₄、Zn(NO₃)₂、沼液、Na₃PO₄、NaNO₃,使得

水中Sn的浓度为5.23mg/L,Zn的浓度为6.88mg/L,总P含量为3.36mg/L,总N含量为4.57mg/L,COD_{Cr}为124mg/L,pH为7.28;将处理后的水直接通入人工湿地中,进水速率为2.5L/min,出水速率为2.5L/min,处理时间为12h,测定12h后出水水质。

[0152] 表2

[0153]

实施例编号 号	Sn (mg/L)	Zn (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)	总 P (mg/L)	总 N (mg/L)	pH
实施例 1	1.20	1.81	60	2.07	2.35	7.14
实施例 2	1.45	2.19	148	2.46	2.54	7.11
实施例 3	1.25	1.92	68	2.20	2.68	7.20
实施例 4	0.95	1.74	54	2.65	2.87	6.98
实施例 5	1.33	1.98	89	2.15	2.50	7.06
实施例 6	2.56	2.99	66	2.23	2.19	7.14
实施例 7	0.78	1.50	71	2.88	3.09	6.19
实施例 8	1.78	2.64	64	2.19	2.44	7.25
实施例 9	0.52	1.23	74	2.68	2.90	7.08
实施例 10	1.29	2.12	67	2.43	2.58	7.15
实施例 11	1.32	1.89	69	2.73	2.80	7.14
实施例 12	1.51	1.77	58	2.41	2.52	7.10
实施例 13	1.40	1.93	65	2.61	2.67	7.16
实施例 14	1.10	1.69	57	2.32	2.40	7.20
实施例 15	1.54	1.99	62	2.35	2.48	7.10

[0154]

实施例 16	1.47	1.82	65	2.47	2.69	7.14
实施例 17	1.30	1.91	80	3.28	2.87	7.31
实施例 18	1.15	1.84	88	2.80	3.79	7.27

[0155] 由表2可知,第一层填料中功能型生物炭比例的下降,主要影响对重金属和COD值的降低;而填料尺寸变小,利于重金属的吸附,可能因为影响空气进入水中,降低了微生物脱磷、脱氮能力;填料尺寸变大,促进微生物脱磷、脱氮,磷、氮含量下降;但对重金属的吸附也产生了一定的不利影响。

[0156] 第二层填料中,天然沸石比例的下降,主要影响对重金属的吸附和固定,使得处理后体系中重金属含量较高;石灰石比例的下降使得体系中pH调节受到影响,微生物的脱磷脱氮效率降低,使得水中总氮、总磷含量较高;而填料粒径的下降,可明显提升的对重金属的吸附,但是由于气体流通受阻,对COD和总氮、总磷的调控不利。

[0157] 第三层填料中,弗洛里硅藻土有利于微生物存在,且促进微生物脱磷、脱氮,随着其比例的下降,脱磷脱氮效果有所下降;而生物炭由于优异的吸附性能,去除后对重金属水平有一定影响;而填料粒径的下降,可明显提升的对重金属的吸附。

[0158] 第四层填料中,活性炭相较于鹅卵石具有更高的重金属吸附性,因而用鹅卵石取代活性炭会使重金属水平略有升高;填料粒径的降低增强了吸附性能,但是堆积紧密,不利于微生物脱磷脱氮活动,因而随第四层填料粒径下降,总磷、总氮水平略有升高。

[0159] 厌氧反硝化细菌和聚磷菌分别有脱氮和脱磷功能,向水中不投加改良中细菌后,水体中总氮、总磷量分别有明显的提升。

[0160] 在本发明的描述中,需要说明的是,术语“上”、“下”、“内”、“外”“前”“后”等指示的方位或位置关系为基于本发明工作状态下的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。

[0161] 以上结合具体实施方式和/或范例性实例以及附图对本发明进行了详细说明,不过这些说明并不能理解为对本发明的限制。本领域技术人员理解,在不偏离本发明精神和范围的情况下,可以对本发明技术方案及其实施方式进行多种等价替换、修饰或改进,这些均落入本发明的范围内。本发明的保护范围以所附权利要求为准。

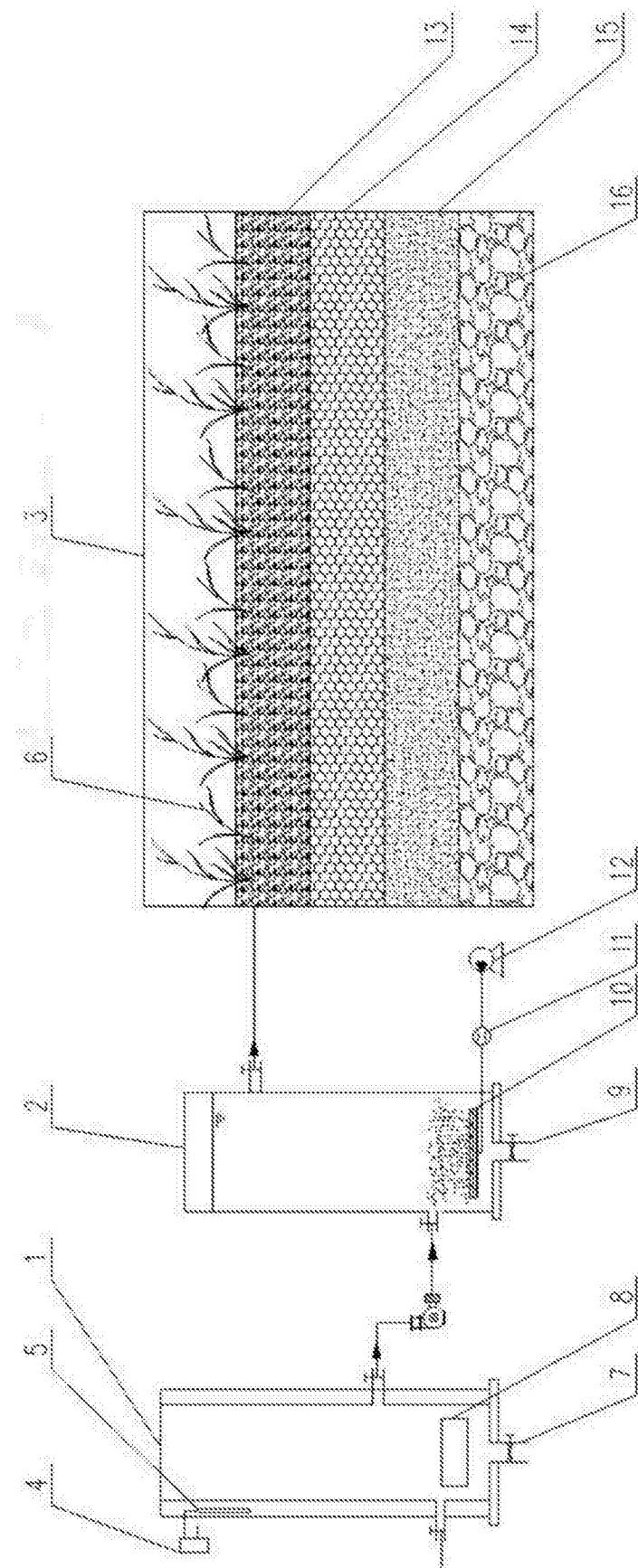


图1