

人工湿地中沸石对铵吸附能力的生物再生研究

A Study on Bioregeneration Process of Ammonium-Saturated Clinoptilolite in Subsurface Wetland Systems

张 政 付融冰 顾国维 (同济大学环境科学与工程学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

Zhang Zheng Fu Rongbing Gu Guowei (State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092)

摘要 利用铵吸附饱和的天然斜发沸石和沙质土壤作为基质, 构建了沸石柱和芦苇、菖蒲沸石人工湿地试验系统, 采用曝气供氧、自然复氧、植物根系输氧以及培养系统中基质上硝化菌群的方法, 研究了铵吸附饱和的沸石在沸石柱和湿地中的生物再生过程。结果显示, 沸石在湿地中再生过程符合指数模拟, 在试验周期内沸石在沸石柱中再生可以用指数和线性模拟。沸石在湿地系统和沸石柱中经过1个月的再生, 交换容量分别恢复到原来的60.3%~62.6%和11.8%, 3个月后分别恢复到原来的94.6%~94.8%和38.4%。试验证明, 沸石在湿地中再生比在沸石柱中再生效果好, 交换容量恢复率高出50%~63%。根据试验结果, 探讨了铵吸附饱和的沸石在人工湿地中的生物再生机理, 证明了饱和沸石在湿地中生物再生的可行性。

关键词: 潜流型人工湿地 斜发沸石 吸附饱和 生物再生

Abstract The laboratory scale wetlands with planted *Phragmites australis* and *Acorus calamus* and zeolite column were constructed by ammonium-saturated clinoptilolite and sandiness soils as substrate. Bioregeneration process of ammonium-saturated zeolite in the planted wetlands and zeolite column was studied through aeration, natural oxygen diffusion, oxygen transfer by plant roots and substrate inoculated with nitrifying bacteria of sludge. Kinetic models for the biogeneration process of zeolite were evaluated. It has been found that the biogeneration process was subject to power rate law in the wetlands and to both of power rate and linear laws in the column during the test period. After one month bioregenerating, the ion exchange capacities of zeolite in the wetlands and column restored to 60.3% ~ 62.6% and 11.8% of the original respectively whilst to 94.6% ~ 94.8% and 38.4% respectively after three months. The results have denoted that the zeolite in wetland had better bioregeneration effect than in column with ion exchange capacity recovery rate of 50% ~ 63% net value added. According to the results, mechanism of the bioregeneration process of ammonium-saturated zeolite in planted wetlands was pursued and feasibility of the zeolite bioregeneration in wetlands was demonstrated.

Key words: Subsurface constructed wetland Clinoptilolite Saturation adsorption Bioregeneration

1 引言

提高人工湿地系统的脱氮能力一直是人工湿地研究的重点。沸石人工湿地是提高湿地脱氮能力的一种强化湿地系统, 目前国内外尝试利用该系统控制面源污染的实践还很少。相关研究^[1,2]表明, 沸石人工湿地具有极强的污水脱氮能力。但是, 这些研究都是针对沸石发挥主要作用的前期阶段, 对于沸石达到铵交换饱和阶段的湿地脱氮能力缺乏研究。沸石人工湿地除

铵面临的主要问题是, 在系统运行前期, 氨氮的去除率很高, 当沸石逐渐达到交换饱和时, 沸石持续的除铵能力大为下降。如何使饱和的沸石在人工湿地系统中得到再生, 恢复湿地对氨氮的高去除能力, 是沸石人工湿地污水处理技术的关键问题。由于沸石的化学法再生成本昂贵^[3], 也不适于沸石湿地控制面源污染的实际情况, 而利用微生物和植物的作用实现沸石的

第一作者张 政, 男, 1966 年出生, 2000 年毕业于华东师范大学环境科学学院, 在读博士研究生。

再生,在经济上具有很大的优势。本试验进行了沸石对铵吸附能力的生物再生研究。

关于沸石的生物再生,首先由 Murphy^[4]等于 1978 年提出,他们利用硝化细菌使沸石再生,结果表明,有硝化细菌时 15d 的转化效果相当于不加硝化菌时 28d 的效果。Tsuno^[5] 等将沸石作为铵的吸附材料同时又是硝化细菌附着生长的介质,实现氨氮去除和沸石生物再生同时进行的目的。Green^[6] 等设计了生物离子交换工艺处理二级出水,将铵的吸附和沸石的生物再生置于 1 个反应器中,铵首先被沸石吸附,随后又在再生阶段逐渐释放出来被硝化细菌转化掉。他们又于 1998、2000 年对该工艺进一步研究^[7,8],获得了较稳定的氨氮去除率效果。McVeigh 和 Weatherley^[9] 以及 Dimova^[10] 等研究了废水中的阳离子对沸石吸附和生物再生的影响。上述研究表明,吸附了铵的沸石可以依靠微生物硝化作用实现生物再生。

目前,关于沸石在人工湿地中的生物再生缺乏研究。本试验构建了人工湿地小试系统,考察了包含污水、植物根系、微生物、土壤颗粒和沸石的相互作用在内的沸石生物再生情况。试验采用向系统中间歇进水、床体充氧、自然复氧以及培养系统基质硝化菌群等方法,研究了铵交换饱和的沸石在人工湿地系统综合作用下的生物再生过程和再生程度,揭示了沸石在人工湿地中生物再生的可行性。

2 试验材料和方法

2.1 试验装置

用内径 30cm、高 40cm 的圆柱(PVC 材料)模拟 1 号、2 号人工湿地系统,筒底部设有出水阀,内装填沸石和沙质土壤混合介质(质量比为 1:15,混匀状态),1 号种植芦苇,2 号种植菖蒲,初始植株密度为 30 株/m²。3 号系统是内径为 8.0cm 的无植物沸石柱,只装沸石,底部设有曝气管。3 个系统中装填的是质量相同的铵吸附饱和和天然斜发沸石(粒径 2mm)。

2.2 实验方法

2.2.1 饱和沸石的生物再生过程模拟

3 个系统中的沸石预先用高浓度 NH₄Cl 溶液交换饱和,测得沸石的 NH₄⁺-N 饱和吸附容量为 13.74mg/g。分别向 3 个系统中进经过预处理后的生活污水[COD_{Cr}、BOD₅、NH₄⁺-N 分别为(241.3 ± 53.4)、(148 ± 32)、(27.6 ± 9.7)mg/L],使 3 个系统中的基质处于浸没状态。1、2 号系统采用淹水-落干式运行,淹水时间为 2d,落干时间为 6h。床体落干时利用水面

下降抽动空气进入基质内部进行复氧,为硝化细菌提供氧气,排出的污水作为交换溶液循环利用,进入下 1 个周期,使再生时产生的高浓度的 NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 仍在系统中转化掉。交换溶液加入 NaHCO₃ 维持稳定的 pH。运行时,每 3 个周期分别向 3 个系统的进水中加入 200mL 硝化污泥(VSS=1.2 g/L,亚硝酸细菌 MPN = 1.4 × 10⁷ 个/mL,硝酸细菌 = 2.5 × 10⁸ 个/mL)。对 3 号沸石柱进行曝气,保持 DO 为 3.26 ~ 5.34mg/L。由于蒸发、植物蒸腾和植物生长的需要,要定期补充系统损失的污水,湿地中反硝化所需要的碳源由补充的污水获得。分别在第 30、62、87、120 天时,同时测定 3 个系统中沸石的 NH₄⁺-N 质量分数。

2.2.2 沸石上微生物量测定

分别在第 30、62、87、120 天同时从 3 个系统中取出一定量沸石,用涡流器脱掉沸石上的生物膜,用稀释法培养硝化细菌,计算每克沸石上硝化细菌的数量。

2.2.3 沸石中元素含量及湿地中土壤阳离子交换容量测定

分别在 3、7、11 月,在 1 号、2 号中距桶底 10、20cm 处取土壤样品,用硫酸钡交换滴定法测定土壤阳离子交换容量。每个高度处取 3 个平行样。沸石中元素用交换液交换出来,采用 ICP 法测定。

3 结果与分析

3.1 沸石生物再生过程模拟

芦苇湿地和菖蒲湿地中的铵交换饱和的沸石生物再生过程的动力学方程模拟符合指数关系(见图 1),分别为 $C=12.414e^{-0.0296t}$ ($K=0.0296$, $R=0.9904$) 和 $C=13.322e^{-0.0308t}$ ($K=0.0308$, $R=0.9961$)。沸石柱中沸石生物再生的指数模拟为:

$$C=13.559e^{-0.0041t} \quad (K=0.0041, R=0.9915),$$

线性模拟为:

$$C=-0.0445t+13.438 \quad (R=0.9833) \quad (\text{见图 2}),$$

式中, C ——沸石中 NH₄⁺-N 质量分数(mg/g);

t ——再生时间(d);

K ——1 级反应动力学常数;

R ——相关系数。

从模拟的方程可知,芦苇湿地和菖蒲湿地中铵交换饱和的沸石生物再生效果没有明显的差别 ($P>0.05$)。在再生开始后的第 30 天,芦苇湿地沸石中 NH₄⁺-N 质量分数从 13.74mg/g 降至 5.14mg/g,菖蒲湿地的降至 5.46mg/g,交换容量分别恢复了 62.6% 和

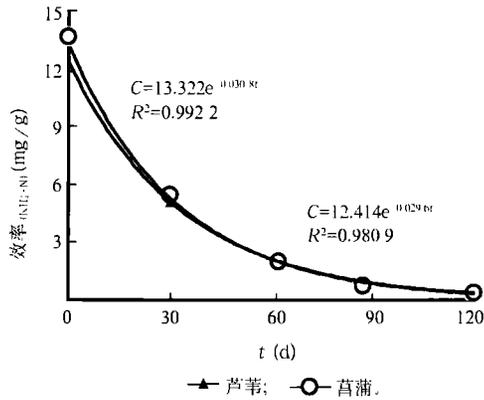


图1 芦苇湿地中沸石生物再生过程模拟

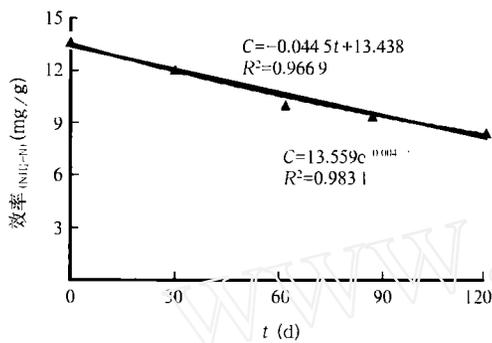


图2 菖蒲湿地中沸石生物再生过程模拟

60.3%。在随后的近2个月时间内,芦苇湿地沸石中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量分数已降至0.71mg/g,菖蒲湿地的降至0.74mg/g,交换容量分别恢复了94.8%和94.6%。在第120天时,芦苇湿地沸石中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量分数为0.45mg/g,菖蒲湿地的为0.38mg/g。在整个再生期内,沸石柱中的沸石 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量分数从13.74mg/g降至了8.47mg/g。按照指数模拟方程计算,沸石中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量分数降至0.45mg/g的程度,需要28个月;按照线性模拟方程计算,要降至这个水平需要近10个月。可见2种模拟的结果差别较大,如果继续延长再生时间,这种差别在模拟图上将会变得更加明显。

可见,沸石在湿地中和在沸石床中的生物再生效果有明显的差异,主要是由于沸石的离子交换性质。铵从沸石中解析出来时必须要有阳离子进入到沸石结构中,而在湿地溶液中比在单纯的沸石柱溶液中具有更高浓度的土壤阳离子,促进了离子交换的进行。

3.2 沸石再生过程离子交换分析

分别测定新鲜沸石、湿地中再生后的沸石和沸石柱中再生后的沸石内的阳离子,将沸石中质量分数较高和对沸石离子交换有重要影响的离子种类和质量分数列于表1。

表1 新鲜和生物再生后的沸石中的主要元素种类和质量分数(mg/g)

元素	新鲜沸石	1号中沸石	3号中沸石	元素	新鲜沸石	1号中沸石	3号中沸石
Na	4.105 0	-	-	B	0.000 0	0.081 3	0.090 6
K	0.344 7	0.044 6	0.064 6	Ru	0.000 0	0.000 3	0.000 0
Ca	18.880 0	0.093 3	0.106 5	As	0.000 0	0.001 4	0.001 6
Mg	0.086 7	0.006 9	0.010 8	Zr	0.000 0	0.000 3	0.000 4
Ba	0.005 3	0.000 8	0.001 4	Co	0.000 5	0.000 3	0.000 4
Sr	1.787 0	0.028 0	0.038 1	Cu	0.000 6	0.001 2	0.001 4
Si	0.042 4	0.083 9	0.082 2	Hg	0.000 5	0.001 8	0.000 2
S	0.085 5	0.083 9	0.082 2	Li	0.007 0	0.000 8	0.000 4
Al	0.004 7	1.265 8	1.603 7	Ni	0.001 7	0.000 6	0.000 4
Fe	0.012 0	0.012 2	0.017 0	Pb	0.001 7	0.000 8	0.000 9
P	0.000 1	0.024 6	0.024 6	Mn	0.007 3	0.002 8	0.003 3
Zn	0.001 4	0.013 1	0.013 3	Au	0.000 9	0.121 0	0.115 8

新鲜沸石中的可交换性阳离子一般是碱金属和碱土金属。根据表1数据,新鲜的沸石中主要是Na、K、Ca、Sr、Mg、S、Si等,以Na、Ca居多,是新鲜沸石中主要代换性阳离子,每克沸石中分别含有4.1050、18.8800mg,占饱和交换容量的85.2%,剩余部分由其它阳离子占据。沸石中的非碱金属和非碱土金属离子通过非离子交换方式引入沸石结构中^[11]。

由于系统中的沸石预先用 NH_4^+ 交换饱和,沸石中的主要交换阳离子是 NH_4^+ 。沸石在再生时, NH_4^+ 从沸

石中释放出来,交换离子进入到沸石的孔道和空腔中取代 NH_4^+ 空出的交换位,这些交换离子的来源就是废水和湿地土壤中的阳离子。另外,再生后的沸石中测出了一些新鲜沸石中没有的元素,如B、Ru、As、Zr等,这些元素是土壤和废水中所含有的。

3.3 湿地中沸石生物再生机理

通过试验结果的分析,铵交换饱和的沸石在湿地中的生物再生过程可以描述如下。

在沸石再生的开始阶段,首先是沸石表层结构上

的孔道和空腔中的 NH_4^+ 与穿过沸石表面液膜和生物膜的阳离子发生离子交换, 交换速率取决于阳离子穿过沸石上液膜和生物膜的速率。在开始阶段, 由于沸石中的 NH_4^+ 质量分数很高, 且交换先从沸石表层结构中进行, 所以交换速度较快(见图 1)。随着再生过程的延续, 沸石外层结构中的 NH_4^+ 被交换离子取代, 交换逐渐向沸石内部通道和空腔扩散, 这时交换速率取决于土壤阳离子(向内)和 NH_4^+ (向外)在斜发沸石内部 8 元环和 10 元环中的扩散速率。由于沸石深层的孔道和空腔较难利用, 在再生后期, 沸石中 NH_4^+ 与外界的交换离子的交换速率变得缓慢, 图 1 中曲线在后期变得平缓。沸石再生 3 个月后, 交换变得更加缓慢。

在系统中, 沸石既作为交换吸附材料又作为硝化细菌和反硝化细菌附着生长的载体, 其内部晶体结构松散、具有许多孔道和空穴, 这样的结构适合于微生物附着生长。载体上的生物膜对沸石吸附和解析具有

重要影响, 一方面阻止沸石中的离子和外界溶液中的 NH_4^+ 进行交换, 降低了离子交换速率^[12], 另一方面吸附和降解湿地系统溶液中 NH_4^+ 。表 2 显示, 亚硝酸细菌的数量比硝酸细菌的数量少约 1 个数量级, 亚硝酸细菌的生长是硝化作用的限制步骤^[13]。3 号系统沸石上的硝化细菌数量比湿地系统中的多约 1 个数量级, 与系统供氧充足有关。Randall 和 Buth^[14]认为, DO 高于 2mg/L 就可以满足硝化作用的需要, 对 3 号系统保持供氧在 3mg/L 以上。湿地系统采用间歇进水的方式, 在落干时, 空气进入湿地床体空隙进行复氧; 在淹水时, 湿地内部主要是厌氧环境, 但是由于湿地植物根系的输氧作用, 在根系周围会形成许多局部的好氧、缺氧区域, 特别是与根系接触的沸石, 有更好的好氧微环境^[15-17], 远离根系的区域呈厌氧状态, 这些好氧、缺氧和厌氧微环境, 使得硝化过程和反硝化过程能够同时进行。

表 2 沸石表面的微生物数量

系统	亚硝酸细菌(个/g)				硝酸细菌(个/g)			
	第30天	第62天	第87天	第120天	第30天	第62天	第87天	第120天
湿地沸石	1.0×10^4	2.5×10^4	3.3×10^5	1.3×10^5	1.4×10^5	1.9×10^6	3.1×10^6	3.8×10^5
沸石柱沸石	1.8×10^4	3.2×10^5	1.7×10^6	2.7×10^5	2.5×10^5	3.2×10^6	1.7×10^7	2.6×10^6

在再生的前期, 沸石释放出来的大量 NH_4^+ 被沸石及土壤颗粒上的生物膜中的硝化细菌转化, 由于硝化作用是脱氮的限制步骤^[18], 铵从沸石内部释放的速度要远远大于硝化细菌对 NH_4^+ 的转化速率和植物吸收速率^[19], 因此系统中会积累大量的 NH_4^+ 。试验测得再生进行到 67d 时, 湿地出水中的 NH_4^+-N 质量浓度高达 113.1mg/L, $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 的质量浓度为 3.43mg/g, $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 质量浓度为 18.53mg/g。

随着硝化过程的进行, NH_4^+ 不断地被转化成 NO_2^- 和 NO_3^- , 从而在沸石界面内外维持一定的 NH_4^+ 浓度差, 使再生过程可以持续进行。在再生过程中产生的大量 NO_3^- 被反硝化作用和植物吸收而消耗掉, 从而实现再生和脱氮的双重目的。

比较沸石在湿地中和在沸石柱中的再生效果, 二者有明显的差异。沸石柱中沸石上的微生物数量多于湿地中沸石上微生物数量, 再生效果反而不好, 说明交换离子起了重要作用。在湿地溶液中比在沸石柱溶液中具有更加丰富的交换性土壤阳离子(见表 3), 直接影响了沸石的再生速率和程度。因此, 铵交换饱和的沸石生物再生以及交换下来的 NH_4^+ 又被硝化和反硝化

表 3 湿地系统土壤阳离子交换容量 ($\times 10^{-6}\text{mol/g}$)

月份	1号			2号		
	10cm处	20cm处	平均	10cm处	20cm处	平均
3	11.64	11.99	11.82	11.15	11.36	11.26
7	11.37	11.69	11.53	11.30	11.08	11.19
11	11.23	11.74	11.49	11.92	11.67	11.80

作用得以去除的 2 个重要因素是: (1)沸石界面外必须具有可以与沸石中 NH_4^+ 选择性交换的交换离子; (2)沸石界面上生物膜中或直接与沸石接触的土壤颗粒以及污水溶液中有充足的硝化细菌和反硝化细菌。

4 结论

4.1 芦苇湿地和菖蒲湿地中的沸石生物再生过程的动力学方程符合指数关系, 芦苇湿地的为 $C=12.414e^{-0.0296t}$ ($K=0.0296, R=0.9904$), 菖蒲湿地的为 $C=13.322e^{-0.0308t}$ ($K=0.0308, R=0.9961$); 对沸石柱系统, 指数模拟方程为 $C=13.559e^{-0.0041t}$ ($K=0.0041, R=0.9915$), 线性模拟方程为 $C=-0.0445t+13.438$ ($R=0.9833$)。结果显示, 沸石在湿地中再生比在沸石床中具有更好的再生效果。



4.2 铵交换饱和沸石在湿地系统中经过 1 个月的再生, 交换容量恢复到了原来的 60.3% ~ 62.6%, 3 个月后恢复到了原来的 94.6% ~ 94.8%。

4.3 试验结果证明, 在沸石再生时, 铵从沸石内部释放的速度要远远大于硝化细菌对 NH_4^+ 的转化速度以及植物的吸收。交换饱和的沸石生物再生得以继续, 以及交换下来的 NH_4^+ 又在湿地系统中被降解的 2 个重要因素是: (1)沸石界面外必须具有可以与沸石中 NH_4^+ 选择性交换的交换离子; (2)沸石界面上生物膜中或直接与沸石接触的土壤中应该有硝化细菌和反硝化细菌。

5 参考文献

- 徐丽花, 周琪. 人工湿地控制暴雨径流污染的试验研究. 上海环境科学, 2002, 21(5):274 ~ 277.
- 薛玉, 张旭, 李旭东, 等. 复合沸石吸氮系统控制暴雨径流污染. 清华大学学报(自然科学版), 2003, 43(6):854 ~ 857.
- KOON J H. Optimization of ammonia removal by ion exchange using clinoptilite. California: Environment Protection Agency, University of California, Berkeley. 1971.
- MURPHY E B, ARYCYK O, GLEASON W T. Natural zeolites: novel uses and regeneration in waste water treatment. In: Sand, L B, and Mumpton, F A. Natural Zeolites. Occurrence, Properties, Use. New York: Pergamon press, 1978, 471 ~ 478.
- TSUNO HIROSHI, NISHIMURA FUMITAKE, SOMIYA ISAO. Removal of ammonia nitrogen in bio-zeolite reactor. Doboku Gakkai Bombun Hokokushu, 1994, 503:159 ~ 166.
- GREENMICHAL, MELS ADRIAN, LAHAV ORI, et al. Biological ion exchange process for ammonium removal from secondary effluent. Water Science and Technology, 1996, 34(1 ~ 2):449 ~ 458.
- LAHAV O, GREEN M. Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration. Water Research, 1998, 32(7):2019 ~ 2028.
- LAHAV O, GREEN M. Ammonium removal from primary and secondary effluents using a bioregenerated ion-exchange process. Water Science and Technology, 2000, 42(1 ~ 2):179 ~ 185.
- RYAN MCVEIGH, LAURANCE WEATHERLEY. Ammonium ion (NH_4^+) removal from secondary effluent through ion-exchange: The effect of biological activity and the presence of other cations. Water Science and Technology, 1999, 42(2):143 ~ 149.
- DIMOVA G, MIHAILOV G, TZANKOV TZ. Combined filter for ammonia removal—part I: Minimal zeolite contact time and requirements for desorption. Water Science and Technology, 1999, 39(8):123 ~ 129.
- 张铨昌, 杨华蕊, 韩成. 天然沸石离子交换性能及其应用. 北京: 科学出版社, 1986, 33.
- LAHAVO, GREEN M. Bioregenerated ion-exchange process: The effect of the biofilm on ion exchange capacity and kinetics. Water S A., 2000, 26(1):51 ~ 58.
- ANTONIOU P, HAMILTON J, KOOPMAN B, et al. Effect of temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria. Water Research, 1990, 24(1):97 ~ 112.
- RANDALL C W, BUTH D. Nitrite build-up in active sludge resulting from temperature effects. Journal of Water Pollution Control Federation, 1984, 56(9):1039 ~ 1044.
- ARMSTRONG W, ARMSTRONG J, BECKETT P M. Measurement and modeling of oxygen release from roots of *Phragmites australis*. In: Cooper P F, Findlater B C. The use of constructed wetlands in water pollution control. Oxford: Pergamon, 1990, 41 ~ 51.
- SORRELL B K, ARMSTRONG W. On the difficulties of measuring oxygen release by root systems of wetland plants. Journal of Ecology, 1994, 82:177 ~ 183.
- JESPERSEN D N, SORRELL B K, BRIX H. Growth and root oxygen release by *Typha latifolia* and its effects on sediment methanogenesis. Aquatic Botany, 1998, 61:165 ~ 180.
- SHANNAS N K. Interactions of temperature, pH and biomass on the nitrification process. Journal of Water Pollution Control Federation, 1986, 58(1):52 ~ 59.
- MCGILLOWAY R L, WEAVER R W, MING D W, et al. Nitrification in a zeoponic substrate. Plant and Soil, 2003, 256:371 ~ 378.

责任编辑 唐东雄 (收到修改稿日期:2006-10-09)

北京、上海、天津等 70 个城市承诺 开展“无车日”活动

建设部日前向地方城市人民政府发出了开展城市公共交通周及“无车日”活动的倡议:在每年的9月16日至22日期间,采取多种形式,倡导绿色交通理念,号召市民尽可能选用步行、自行车、公共交通等交通方式出行,减少对小汽车的使用和依赖。

截至今年12月1日下午5时,承诺开展此项活动的城市已达70个,包括北京、上海、天津、重庆、杭州、南京、常州、张家港等特大城市、省会城市和中等城市。

据了解,城市公共交通周及“无车日”活动起源于欧洲,1998年在法国举行了首次“无车日”活动。2000年欧盟环境委员会将其发展成为“欧洲交通周及无车日”活动。在每年的9月16日至22日,欧洲有1000多个城市同时开展此项活动。通过限制某些地段的机动车通行,鼓励市民采取步行、自行车、公共交通等可持续的交通方式,培养市民的环保意识,从而使市民知道交通方式的选择对环境造成的影响。

(来源:人民网—《人民日报》王 炜)