人工湿地中沸石和土壤的氮吸附与再生试验研究

卢少勇^{1,2},桂 萌¹,余 刚¹,祝万鹏¹

(1. 清华大学环境科学与工程系,北京 100084; 2 中国环境科学研究院湖泊环境研究中心 国家环境保护湖泊污染控制重点实验室,北京 100012)

摘 要: 鉴于常用填料吸附能力的理化再生方法存在运行费高以及不利于植物生长和微生物活性的缺点,探索低价且生态友好的填料吸附位的再生方法非常重要。该文研究了处理农业污水的人工湿地中的沸石和土壤的氮的解吸附性能,沸石的动态吸附和曝气再生。结果表明:填料的氨氮吸附量受填料的种类,使用时间,填充方式和填充位置的影响。土壤的氨氮吸附量为沸石的3 倍以上;沸石使用时间越长,氨氮吸附量越低;前置沸石的氨氮吸附量大于表铺沸石。使用22 个月的前置沸石带在 0~90 cm 深度范围内的氨氮吸附量相近;浅层(0~10 cm)土壤的氨氮吸附量为中层(10~20 cm)和深层(20~40 cm)土壤的2 倍以上。植物的供氧作用利于土壤的氨氮转化,停留时间的增长利于沸石对氨氮的动态吸附,曝气对已吸附一定量氨氮的沸石有再生作用。

关键词: 人工湿地; 沸石; 土壤; 吸附; 再生 中图分类号: X52 **文献标识码**: A

文章编号: 1002-6819(2006)11-0064-05

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 Lu Shaoyong, GuiMeng, Yu Gang, et al Nitrogen adsorption and reactivation of zeolite and soil in constructed wetland [J] Transactions of the CSAE, 2006, 22(11): 64-68 (in Chinese with English abstract)

0 引 言

人工湿地技术自20 世纪70 年代在德国首次应用以 来, 因其处理效果好、生态友好且运行费用低, 在国内外 得到广泛应用^[1-5]。人工湿地系统中的介质吸附作用是 重要的去氮途径。

在众多介质中, 沸石具独特的带负电荷的四面体晶 格结构, 故其表面具极性(易吸附极性小分子), 且格架中 形成较大内表面面积, 可吸附和贮存大量分子, 有较强的 氨氮选择吸附能力^[6]。诸多研究者进行了大量的沸石氨 氮吸附和再生研究, 包括沸石对生活污水, 猪场污水, 工 业污水, 暴雨径流和农业径流的初期暴雨等污水的氮截 留及生物再生研究^[7-15]。通常认为随着吸附量的增加, 介质表面的吸附位逐渐饱和, 介质在使用一段时间后需 再生, 以改善系统的氮去除效果, 降低更换介质所需费 用。传统再生方法为物化方法, 异位再生费用高, 原位再 生难度大且对系统中植物生长和微生物活性有一定抑 制作用。生物再生方法是利用系统的硝化和反硝化细菌 (如沸石表面的生物膜)将吸附的氨氮转化, 但耗时 长^[16]。因此, 探索低价和生态环境友好的填料吸附位的 再生方法非常重要。已有文献中少有关于沸石曝气再生

收稿日期: 2005-11-28 修订日期: 2006-08-13

基金项目: 国家重大科技专项(十五863项目)" 滇池流域面源污染控制研究 "(k99-05-35-02)

作者简介: 卢少勇(1976-), 男, 湖南人, 博士, 主要研究方向为水污 染治理。北京 清华大学环境科学与工程系, 100084。

Email: lushy2000@163 com

通讯作者: 佘 刚(1965-), 男, 教授, 主要研究方向为持久性污 染物环境行为和降解机理, 环境功能材料。北京 清华大学环境科 学与工程系, 100084。Email: yg-den@mail tsinghua edu cn 报道,曝气再生历时短,见效快,可期和生物再生结合。

本研究和以往研究相比,较全面地探讨了如下内 容: (1)处理农业污水的人工湿地中的沸石(前置沸石和 表铺沸石)和土壤的解吸附; (2)探讨曝气再生对吸附了 一定氨氮量的沸石的作用; (3)新鲜沸石和处理农业污 水的人工湿地中的沸石表面与内部微生物相的分析,为 曝气再生现象寻找微生物角度的解释。

- 1 材料和方法
- 11 试验系统与材料

试验地点位于云南省昆明市呈贡县大渔乡新村西 北角(滇池东岸),与滇池仅隔一条排涝沟渠和一条湖边 马路。

选用浙江省缙云县的天然斜发沸石,粒径1~ 2 cm,硬度3 0~ 5 5,比表面积300~ 350 m²/g。

静态吸附试验中的沸石和土壤采自3个沸石- 植物复合湿地处理系统,各植物床宽1m,长5m,床内从下到上为土壤(厚09m)和净空(02m),床底用聚乙烯膜防渗。各床的布水区为体积1m³的矩形井。1号系统布水区有沸石带,1号、2号和3号系统的植物床均有表铺沸石层(表1)。各床均为矩形堰出水,进水主要由泵从沟渠抽取,运行期间平均进水水质为总氮865mg/L,氨氮271mg/L,总磷159mg/L和化学需氧量264mg/L,这些指标分别采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法、纳氏试剂光度法、钼锑抗分光光度法和重铬酸钾法测定^[17]。

沸石动态吸附试验在2个矩形水泥防渗池(文中称 1号池和2号池,尺寸均为10m×10m,池内填充沸 石09m)中进行,进水取自农田沟渠,鉴于暴雨时氨氮 负荷高,向进水中投加NH4HCO3提高氨氮的浓度。线

性进水,溢流堰出水。

表1 不同湿地处理系统的沸石

Table 1 Zeolite of various watland treatmen

Table 1 Zeonic of various wettand treatment systems					
沸石	1 号系统		2 号系统	3 号系统	
填充方式	前置	表铺	表铺	表铺	
沸石填充时间 /年-月	2002-05	2003-11	2002-11	2003-11	
体积(长×宽× 高) ∕cm ³	90 × 110 × 100	2 × 500 × 100	2 × 500 × 100	2 × 500 × 100	
质量/kg	109	109	109	109	

1.2 试验方法

1) 沸石和土壤的氨氮吸附量测定

2004 年3 月采取1 号系统前置沸石带不同深度的 沸石样品、1 号系统进水端不同深度的土壤、1 号系统不 同位置的表铺沸石、2 号系统和3 号系统的混合土壤样 品(0~40 cm 深),按如下步骤测定氨氮吸附量:

取一定质量沸石样或土样,置于200mL有内盖 塑料瓶中。

在上述塑料瓶中加入2mol/L的KCl溶液100 mL,盖上瓶塞。

置于恒温振荡器(20)振荡1h,静置至溶液澄 清(约30min),取部分上清液分析,纳氏试剂光度法测 定氨氮^[17],若24h内无法分析,则需过滤后分析,滤液 存于冰箱备用。

2) 沸石的曝气再生

在测定氨氮吸附量的同时, 另取1 号系统前置沸石 带0~15 cm 的沸石200 g, 分2 组, 每组100 g。将2 组沸 石分别置于编号为S1 和S2 的500 mL 烧杯中, 各加去离 子水 350 mL。S1 用气泵连续曝气(气量0 88 L/m in), S2 不曝气, 在第4, 12, 48, 96 h 时, 分别取上清液测定 NO3 N 含量。

3) 沸石的动态吸附

在1号池和2号池中进行停留时间(HRT)分别为2 h和1h的试验, 白天6~65h进水, 其余时间不进水, 累计运行19h。进水氨氮浓度为604~7.41mg/L, 平 均671mg/L。此外在1号池进行HRT为05h的实验, 沸石未人工再生, 进水方式同前两个HRT组, 进水氨氮 浓度为100mg/L 左右。

4) 沸石的微生物电镜分析

2004 年 3 月采取新鲜沸石和 2 号系统的沸石进行 电镜分析。步骤如下:

固定: 用2 5% 戊二醛(磷酸缓冲液)固定4h(或 过夜);磷酸缓冲液清洗3次,每次15~20m in。1% 锇酸 固定 2~4h;磷酸缓冲液清洗3次,每次15m in。

脱水:用30%,50%,70%,85%和95%乙醇各浸 泡一次,每次15~20min。100%乙醇2次,每次15~20 min。

置换:乙酸异戊酯浸泡2次,每次15min(或过 夜)。

二氧化碳临界干燥(CPD 030 Critical Point Dryer)。

离子溅射金(SCD 005 Sputter Coater)。

FEIQUANTA 200 扫描电子显微镜观察和照

椙。

2 结果与分析

2.1 沸石和土壤的解吸附

1) 介质类型对氨氮吸附的影响

从表 2 可见: 单位质量介质的氨氮吸附量, 土壤 (1. 07~ 2 74 mg/g)为沸石(0. 09~ 0. 37 mg/g)的3 倍 以上。

表2 沸石和土壤的氨氮吸附能力

Table 2 Ammonia and nitrogen adsorption capacity of zeolite and soil

床号、介质和位置	氨氮吸附量 ∕m g ⋅ g ^{- 1}	投入使用时间 /月
1 号沸石带 0~ 15 cm	0 30	22
1 号沸石带15~25 cm	0 35	22
1 号沸石带 45~ 55 cm	0 37	22
1 号沸石带 80~ 90 cm	0 32	22
1号土壤0~10 cm (0.5 m 处)	2 63	15
1号土壤10~20 cm (0.5 m 处)	1. 09	15
1号土壤20~40 cm (0.5 m 处)	1. 13	15
1号表铺沸石前部(0.5m处)	0 33	4
1号表铺沸石中部(2 5m 处)	0.13	4
1号表铺沸石后部(5.0m处)	0.17	4
2 号混合表铺沸石	0.09	16
2 号混合土壤(0~ 40 cm)	1. 07	36
3 号混合土壤(0~40 cm)	2 74	22

注: 氨氮吸附量是指单位质量介质所能吸附的氨氮量,mg · g⁻¹。

2) 使用时间对氨氮吸附的影响

对比1 号系统和2 号系统的表铺沸石,发现随着使 用时间的增长,氨氮吸附量明显降低(4 个月时和16 个 月时分别为0 13~ 0 33 和0 09 mg/g)。由此预测表铺 沸石使用22 个月后的氨氮吸附量小于0 09 mg/g。

3) 填充方式对氨氮吸附的影响

以 0 09 m g/g 和 1 号前置沸石带的氨氮吸附量相 比,得出前置沸石的氨氮吸附能力比表铺沸石的强。

4) 填充位置对氨氮吸附的影响

表铺沸石在使用 15 个月后, 进水端的氨氮吸附量 明显大于中后端, 这可能是因为床体进水端的氨氮负荷 高于中后端, 利于氨氮的吸附。

5) 填充深度对氨氮吸附的影响

前置沸石带(投入使用22个月)在0~90 cm 深度范 围内的氨氮吸附量相近。浅层(0~10 cm)土壤的氨氮吸 附量为中层(10~20 cm)和深层(20~40 cm)的2倍以 上。沸石和土壤的这种差别可能是由于沸石比土壤具有 更好的孔隙结构,更利于充氧,将吸附的氨氮氧化,从而 保持持久的氨氮吸附能力。

6) 植物充氧对氨氮吸附的影响

2 号床土壤的氨氮吸附量只有3 号的39%,是因为3 号床曾为空白床,2 号床一直为芦苇床,且2 号床的沸石 使用时间长。芦苇具有很强的充氧能力,转化了 0~40 cm 土壤中的氨氮。





图1 沸石的曝气再生

Fig. 1 A eration reactivation of zeolite

由图 1 可见, 随时间的推移, 上清液中的硝酸盐浓 度渐增, 对照组中硝酸盐浓度的增加比曝气组的慢, 说 明曝气对已吸附一定量氨氮的沸石有再生作用。

由表2 可见, 此层沸石吸附的氨氮量为0 30 mg/g, 结合图1 可知, 在96 h 内100 g 沸石在曝气作用下生成 硝酸盐2 54 mg, 即有8 4% 的氨氮转化成硝酸盐氮。

2 3 沸石的动态吸附与自然再生

 1) 水力停留时间(HRT)对沸石吸附的影响 水力停留时间为2 Q 1 Q 0 5 h 的吸附结果见图
 2。

分析图2 可知, 第2 d 和第3 d 的首次出水的氨氮浓 度均较前一天的高。可能因为沸石吸附逐渐饱和。在相 同沸石量和运行时间的条件下,HRT 越长, 沸石的吸附 能力越强, 出水水质越好,HRT 为0 5, 1 0, 2 0 h 时, 氨 氮去除率分别为 68 8%、81.4%、88 2%。





Fig 2 Dynamic adsorption curves of zeolite tanks under diffirent hydraulic retention time

2) 沸石的自然再生

由图2可知,静置数小时后沸石的吸附能力有一定恢复,可能因为无水淹时,沸石和大气直接接触,部分吸附的氨氮转化而离开沸石表面,沸石得以自然再生。也可能是沸石吸附的氨氮有一部分从表面转移到内部。

不同条件下的氨氮量计算见表3。试验中的pH 值小 于8 0(可忽略氨的挥发),而本试验进行时沸石刚铺设, 忽略微生物的作用,故近似认为去除的氨氮均通过沸石 的吸附而去除。而按照大颗粒沸石的平衡吸附容量(009 m g/g),沸石的容重为1.09 t/m³,可算得沸石的最大 氨氮吸附量为 98 1 g 氨氮/m³沸石。

由表3 可见, HRT 为1 h 和0 5 h 时, 1 号床的氨氮 吸附量分别为37.4 g 和94.1 g, 分别有8 5 g 和42.7 g 的氨氮由自然再生而去除, 这可由前述曝气再生试验的 结果解释, 即沸石在与大气的接触过程中其所吸附的氨 氮与氧气发生作用而转化。

表3 不同条件下的氨氮量

Table 3 Ammonia and nitrogen amount under

diffirent conditions							
床号	HRT /h	投配氨氮 总量/g	沸石吸附 氨氮量/g	吸附率 /%			
2	2	22 9	20 2	88 2			
1	1	45.9	37.4	81.4			
1	0.5	136 8	94.1	68.8			

由动态吸附与自然再生试验可发现氨氮的转化率 比曝气再生试验中的高8 4%,可能是曝气再生试验中 使用的沸石已使用了16 个月,沸石表面可能有较成熟 的生物膜形成(在此试验的同时采集沸石样品分析生物 相,参见2 4 节),可能存在反硝化菌的作用,导致由氨 氮转化成的硝氮转化成N 2。而动态吸附与自然再生试 验中采用新鲜沸石。 沸石的电镜分析结果见图 3~ 图 5。 由图3 和图4 可见: 沸石内部未观测到微生物。 沸石表面和内部有相似的片状结构,内部更致密。

由图 5 可见: 从外形看, 沸石表面有球菌、杆菌、弧 菌、丝状菌和很多絮体, 且絮体中有隐约可见的细菌(可 能是细菌的分泌物和细菌形成的菌胶团)。 浅层前置沸 石的菌群为球菌、杆菌、弧菌和丝状菌和菌胶团。 浅层前 置沸石中有比较丰富的微生物存在, 为前述曝气再生试 验的推断提供了证据。



图3 沸石表面的片状体

Fig. 3 Plates image on the surface of zeolite



图4 沸石内部的片状体

Fig. 4 Plates image in the inner of zeolite



图 5 浅层前置沸石的生物相 Fig 5 Biofacies of superficial layer

of the preposed zeolite

3 结 论

1) 沸石量和运行时间相同时,水力停留时间越长 (从05h到20h),沸石吸附氨氮的能力越强。

2) 土壤的氨氮吸附量(1.07~2 74 mg/g) 为沸石 (0 09~0 37 mg/g)的3 倍以上。前置沸石的氨氮吸附 量比表铺沸石的大。芦苇床土壤的氨氮吸附量为空白床 的 39%。

3)随着表铺沸石的使用时间的增长, 氨氮吸附量 明显降低, 表铺沸石使用时间为4 个月和8 个月时的氨 氮吸附量分别为0 13~0 33 mg/g 和0 09 mg/g。

4) 前置沸石带(投入使用 22 个月)在 0~ 90 cm 深 度范围内的氨氮吸附量相近。浅层(0~ 10 cm)土壤的氨 氮吸附量为中层(10~ 20 cm)和深层(20~ 40 cm)的 2 倍以上。

5) 对氨氮吸附量为0 30 mg/g 的沸石持续曝气 (气量为0 88 L/m in)96 h 后,有8 4% 的氨氮转化成硝酸盐氮。

6) 沸石的内外表面均有相似的片状结构,其内部 未观测到微生物。

[参考文献]

- V ym azal J, Brix H, Cooper P F, et al Removal mechanisms and types of constructed wetlands[A]. V ym azal J, Brix H, Cooper P F, et al Constructed wetlands for wastewater treatment in Europe [C]. Backhuys Publishers, Leiden, 1998: 17-66
- [2] 高拯民,李宪法 城市污水土地处理利用设计手册[M]. 北京:中国标准出版社,1990
- [3] 卢少勇, 张彭义, 余 刚, 等 人工湿地处理农业径流的研 究进展[A] 中国水环境污染控制与生态修复术高级研讨 会论文集第2集[C] 中国宜昌, 2005: 353-360
- [4] 廖新俤, 汪植三, 李其谦, 等 人工湿地在猪场污水净化中的应用[J] 农业工程学报, 1995, 11(4): 96-100
- [5] 吴振斌,李 谷,付贵萍,等 基于人工湿地的循环水产养 殖系统工艺设计及净化效能[J] 农业工程学报,2006,22
 (1):129-133
- [6] 郑兴灿, 李亚新 污水除磷脱氮技术 [M] 北京: 中国建筑 工业出版社, 1998
- [7] Cintoli R, Di Sabatino B, Galeotti L, et al Ammonium uptake by zeolite and treatment in UASB reactor of piggery wastewater [J] Water Science and Technology, 1995, 32(12): 73-81.
- [8] Chung Y C, Son D H, Ahn D H. Nitrogen and organics removal from industrial wastewater using natural zeolite media [J] Water Science and Technology, 2000, 42 (5): 127-134
- [9] Beler-Baykal B. Performance of clinoptiblite alone and in combination with sand filters for the removal of ammonia peaks from domestic wastewater [J] Water Science and Technology, 1997, 35(7): 47-54.
- [10] RožicM, Cerjan-StefanovicS, Kurajica S, et al Ammonia nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites[J] Water Research, 2000, 34(14): 3675- 3681.
- [11] 张 曦, 吴为中, 温东辉, 等 氨氮在天然沸石上的吸附及 解吸[J] 环境化学, 2003, 22(2): 166-171.
- [12] 唐翀鹏,张 旭,李广贺 沸石- 茭白潜流床技术脱氮中试研究[J] 环境污染治理技术与设备,2004,5(2):52-55.
 [13] 卢少勇,张彭义,余 刚 人工湿地沸石填充方式研究[J]

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

环境科学研究, 2006, 19(3): 91-95.

- [14] 傅 东 天然沸石及其在环保领域中的应用前景[J] 中 国非金属矿工业导刊, 2002, 4: 30-32
- [15] 卢少勇, 金相灿, 余 刚 人工湿地的氮去除机理[J] 生态学报, 2006, 26(8): 260-267.
- [16] Green M, Mels A, Lahav O, et al Biological-ion

exchange process for ammonium removal from secondary effluent[J]. W ater Science and Technology, 1996, 34(1-2): 449-458

[17]国家环境保护总局,《水和废水监测分析方法》编委会 水和 废水监测分析方法 [M] 北京:中国环境科学出版社, 2002

Nitrogen adsorption and reactivation of zeolite and soil in constructed wetland

Lu Shaoyong^{1,2}, GuiMeng¹, Yu Gang¹, Zhu Wanpeng¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2 State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Research Center of

Lake Environment, Chinese Research A cadeny of Environment Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Traditional physicochem ical reactivation of packing needs high operating cost and makes against the activity of helphyte and microorganism. Development of reactivation method with low operation cost and ecological risk is important N itrogen adsorption performance of zeolite and soil in constructed wetlands treating agricultural wastewater, dynamic absorption and reactivation with aeration of zeolite were studied Results show that the ammonia and nitrogen adsorption amount of packing is affected by the kinds, service time, filling mode and filling position. Ammonia and nitrogen adsorption amount of soil is three times of zeolite Ammonia and nitrogen adsorption capacity than that of the top zeolite Preposition zeolite belt from 0 to 90 cm has sim ilar ammonia and nitrogen adsorption capacity after being used for 22 months Ammonia and nitrogen adsorption capacity after being used for 22 months Ammonia and nitrogen adsorption capacity after being used for 22 months Ammonia and nitrogen adsorption capacity after being used for 22 months Ammonia and nitrogen adsorption as the increase of that of deeper soil layers (10~ 20 cm and 20~ 40 cm). The oxygen released by hydrophytes is helpful to the nitrification of ammonia. The lengthening hydraulic retention time is benefit for ammonia and nitrogen adsorption. A eration has reactivation function on zeolite adsorption function on zeolite adsorption function on zeolite adsorption.

Key words: constructed wetland; zeolite; soil; adsorption; reactivation