

# 沸石芦苇床除氮中试研究

李旭东<sup>1</sup>, 张旭<sup>2</sup>, 薛玉<sup>2</sup>, 李广贺<sup>2</sup>, 张荣社<sup>3</sup> (1. 中国地质大学水资源与环境学院, 北京 100083; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 3. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 对沸石芦苇床去除农田回归水和农村生活污水组成的混合污水中的氮进行了中试研究. 结果表明, 在 0.6 m/d 的水力负荷下, 系统对总氮、氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮的平均去除率冬季和春季分别为 38.9% 和 58.2%, 93.11% 和 78.84%, 10.01% 和 48.99%, 38.81% 和 98.45%. 春季运行效果明显好于冬季. 在相同条件下, 总氮、氨氮、硝酸盐氮去除率比砾石芦苇床分别高 28%、67%、35%. 沸石对氨氮的吸附、离子交换, 微生物的硝化、反硝化作用是沸石芦苇床系统去除氮的主要途径.

关键词: 沸石; 潜流型湿地; 脱氮; 吸附; 硝化/反硝化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)03-03-0158

## Nitrogen Removal in a Pilot-Scale Zeolite Reed Bed System

Li Xudong<sup>1</sup>, Zhang Xu<sup>2</sup>, Xue Yu<sup>2</sup>, Li Guanghe<sup>2</sup>, Zhang Rongshe<sup>3</sup> (1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Dept. of Environmental Sciences and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. College of Environmental Sciences and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** In this study, the nitrogen removal efficacy of a pilot-scale zeolite reed bed system was tested for the treatment of agricultural wastewater and domestic wastewater etc. At a mean hydraulic loading of 0.6 m/d, the total nitrogen, ammonia, nitrate, nitrite in winter and spring were reduced across the system by 38.9% and 58.2%, 93.11% and 78.84%, 10.01% and 48.99%, 38.81% and 98.45%, respectively. The system performance in spring was much better than in winter. Under the same conditions, the total nitrogen, ammonia, nitrate removal rate of zeolite reed bed were 28%, 67%, 35% higher than that of gravel reed bed. The ammonia adsorption and ion exchange on zeolite and biological nitrogen removal through nitrification and denitrification were the main removal mechanism of nitrogen in the zeolite reed bed.

**Keywords:** zeolite; subsurface wetland; nitrogen removal; adsorption; nitrification/ denitrification

近年来,人工湿地系统广泛应用于污水处理、地表水体污染控制等领域<sup>[1,2]</sup>.典型的潜流湿地系统主要由填料、植物、水生生物、进出水系统等组成,其中填料不仅在湿地中作用显著,而且占湿地建设费用的比例最大,可达到 50%~60%<sup>[3]</sup>.目前人工构建潜流湿地所用的填料以砂、砾石、碎石为主,且越来越趋于采用大粒径,这是因为早期小粒径的填料容易引起堵塞而变成表面流,从而降低其处理效率.沸石是一种架状结构的多孔穴和通道的硅铝酸盐,在我国分布广、储量大,较易开采,有良好的吸附、交换性能,可做为理想的生物载体<sup>[4,5]</sup>.本文重点研究以沸石为填料的人工构建沸石芦苇床在除氮方面的表现.

### 1 试验装置与方法

(1) 试验装置 沸石床长 6 m,宽 1 m,深

0.6 m,底部采用聚乙烯膜作防渗,床底坡度 1%,进水区和出水区用直径 5~8 cm 的碎石填充,进出水采用穿孔管.下部填 40 cm 厚粒径 2~4 cm 的沸石,上部为 20 cm 厚土层,种植芦苇.为了便于对比,另外建立了一个砾石芦苇床,其结构与沸石床相同,只是填料采用粒径为 2~4 cm 的砾石.每床均配有一个供水池,供水池除贮水、定流量外,同时具调节水质、预沉作用.试验系统于 2001 年 8 月建成后,对植物恢复 2 个月,正式进行试验.

(2) 试验用水 试验用水取自农村排水沟,排水沟主要汇集农田回归水、农村生活污水以及降雨形成的径流.入水水质特征见表 1.

基金项目: 国家科技部“十五”科技专项(K99-05-35-02)

作者简介: 李旭东(1974~),男,博士研究生,主要从事水污染控制治理研究.

收稿日期: 2002-06-12; 修订日期: 2002-08-26

表 1 试验用水水质特征/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Characterization of the wastewater/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	TN	$\text{NH}_3\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	COD
最小值	15.42	5.15	6.26	0.16	35.7
最大值	50.11	21.50	26.46	1.37	153.8

(3) 检测项目与方法 TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$  和 COD, 分别采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法、纳式试剂光度法、紫外分光光度法、N-(1-萘基)-乙二胺光度法和重铬酸钾法进行分析. 植物 TN 采用半微量蒸馏滴定法.

### 2 试验结果与讨论

在水力负荷 0.6 m/d (空床水力停留时间为 1 d) 的情况下, 连续运行 7 个月, 冬季和春季的平均去除效果列于表 2 中.

表 2 沸石芦苇床冬春季运行平均去除效果<sup>1)</sup>

Table 2 Average performance of zeolite reed bed in winter and spring

时间	项目	TN	$\text{NH}_3\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$
冬季	进水/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	23.26	6.29	8.64	1.15
	出水/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	14.21	0.43	7.78	0.70
	去除率/%	38.89	93.11	10.01	38.81
春季	进水/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	24.90	8.54	9.21	1.34
	出水/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	10.42	1.80	4.70	0.02
	去除率/%	58.16	78.84	48.99	98.45

1) 冬春季结果均为 12 组数值的平均值

#### 2.1 TN 的去除

由表 2 知, 沸石芦苇床冬季和春季对 TN 的平均去除率分别为 38.89% 和 58.16%, 春季效果优于冬季. 污水中的 TN 主要由  $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、有机氮及  $\text{NO}_2\text{-N}$  组成(见表 1, 表 2), 它们分别占 TN 的 34.3%、37%、23.3% 和 5.4%. 有机氮受现场条件限制没有测试, 其值用 TN 与  $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$  及  $\text{NO}_2\text{-N}$  的差值来估算. TN 的去除主要是通过去除占 TN 比例较高的  $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$  和有机氮来实现. 图 1 为春季运行时各形态氮沿程变化情况(有机氮为计算值, 故以虚线表示). 由图 1 可知, 沸石床去除 TN 的主要工作段为前 4.0 m.

氮在沸石床内的迁移转化过程可以分为几个阶段: 有机氮转变成为  $\text{NH}_3\text{-N}$ ,  $\text{NH}_3\text{-N}$  被沸石、土壤颗粒吸附, 吸附的  $\text{NH}_3\text{-N}$  在硝化细菌的作用下转化为  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$  通过反硝化

以  $\text{N}_2$  或  $\text{N}_2\text{O}$  的形式扩散到大气中. 植物在生长过程中吸收土壤及水中的氮, 通过收割植株也可以将氮去除. 沸石床植物覆盖率为 90%. 春季运行中, 芦苇长到平均高度为 0.5 m 时测得芦苇的全氮含量为 3.77%, 这样全床植物在这一阶段吸收氮量占系统 TN 去除量的 3.6%. 这说明由植物吸收形成的 TN 去除率不大.

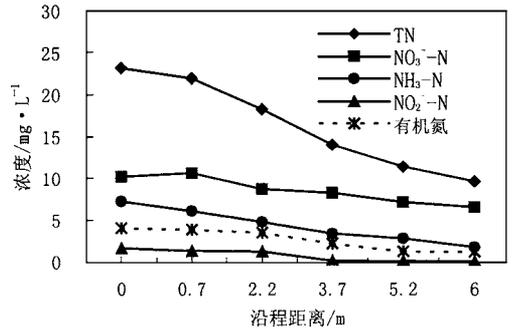


图 1 各形态氮浓度沿程变化

Fig. 1 Changes of nitrogen components concentration with distance

#### 2.2 氨氮的去除

系统对  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除效果很好, 冬季运行阶段, 平均去除率为 93% 以上, 由于水温、气温低, 微生物、植物作用不明显, 系统主要通过沸石本身吸附、离子交换过程去除  $\text{NH}_3\text{-N}$ . 进入春季以后,  $\text{NH}_3\text{-N}$  的平均去除率有所下降, 为 78.8%. 这时微生物作用加强,  $\text{NH}_3\text{-N}$  在沸石吸附、交换和微生物的共同作用下被去除. 沸石床中存在着动态的  $\text{NH}_3\text{-N}$  吸附和生物解析过程, 被沸石吸附的  $\text{NH}_3\text{-N}$  在硝化细菌的作用下转化为  $\text{NO}_3\text{-N}$ , 对沸石填料具有再生作用, 使得沸石表面的吸附位被腾空, 沸石重新具备吸附  $\text{NH}_3\text{-N}$  的能力. 随着系统运行时间的延长, 吸附和解析过程逐渐趋于平衡. 由于春季适合微生物生长, 沸石表面挂膜情况比冬季要好得多, 使得沸石表面可供  $\text{NH}_3\text{-N}$  进入沸石的通道减少, 从而降低了沸石的吸附效率, 在短的水力停留时间下  $\text{NH}_3\text{-N}$  来不及被吸附. 除了沸石对  $\text{NH}_3\text{-N}$  的吸附外, 土壤、植物也能吸收一小部分  $\text{NH}_3\text{-N}$ . 表 3 列举了一些以碎石、中砂、砾石为填料的典型潜流湿地在床深相近、水力停留时间相似条件下的  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除效率. 与它们相

比,沸石芦苇床在去除  $\text{NH}_3\text{-N}$  方面要优越得多,说明沸石作为人工湿地系统的填料具有其它填料无法替代的优点。

表 3 典型潜流湿地  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除效果<sup>[3]</sup>

湿地类型	$\text{NH}_3\text{-N}$	水力停留	床深	根深 <sup>1)</sup>
	去除率/ %	时间/ d	/ m	/ %
Denham Springs, LA	- 1328	1	0.61	50
Carville, LA	- 22	1.4	0.76	50
Mandeville, LA	- 50	0.7	0.61	50
Greenleaves, LA	- 14	1	0.61	50
Degussa Corp., AL	45	1	0.61	50
Moterey, VA	6	0.9	0.91	30
沸石芦苇床	> 79	1	0.60	90

1) 用根深占整个床深的百分比来表示

### 2.3 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的去除

湿地对  $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$  的去除主要通过微生物的反硝化过程实现。微生物的反硝化受温度影响较大,虽然在  $5\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$  之间均能发生,但低于  $10\text{ }^\circ\text{C}$ ,反应速率将明显下降,试验期间冬季平均水温不足  $8\text{ }^\circ\text{C}$ 。另一方面,植物对  $\text{NO}_3\text{-N}$  有一定的吸收作用,但冬季温度较低,植物生长极为缓慢甚至不生长。因此,沸石床在冬季对  $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$  的去除效果都较低,去除率分别为  $10\%$  和  $38.81\%$ 。而春季则大不相同,植物迅速生长,水温升高到  $18\text{ }^\circ\text{C}$  以上,适合反硝化作用的进行,使得  $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$  的去除率分别提高到  $49\%$  和  $98.5\%$ 。

反硝化过程需要一定数量的有机物,所以  $C/N$  比对于反硝化作用具有重要意义。一般说来,用于反硝化的最佳  $C/N$  比(碳以 COD 计)以  $4\sim 5$  为合适<sup>[6]</sup>。由表 1 可知,本试验用水中的  $\text{COD}/\text{TN}$  只有 3 左右,显然污水中有机物含量低是限制反硝化作用,影响  $\text{NO}_3\text{-N}$  和  $\text{NO}_2\text{-N}$  去除率的一个重要因素。

### 3 与砾石床的比较

为了更好地了解芦苇沸石床的特性,在同样的进水水质和停留时间下,考察了芦苇砾石床春季的除氮效果,结果见图 2。

由图 2 可知,在相同条件下,沸石芦苇床去除各形态氮的效果均明显好于砾石床,由于沸石对  $\text{NH}_3\text{-N}$  有选择性吸附作用,在除  $\text{NH}_3\text{-N}$  方面明显优于砾石床。沸石具有巨大的比表面

积( $400\sim 800\text{ m}^2/\text{g}$ ),是一种理想的生物载体<sup>[5]</sup>,在挂膜方面优于砾石,使得其在去除  $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$  方面也明显好于砾石。这进一步说明,沸石做为人工湿地的填料具有优势。

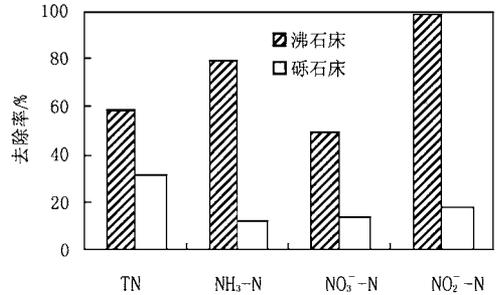


图 2 相同条件下沸石床与砾石床各形态氮去除率对比

Fig. 2 Zeolite bed nitrogen components removal vs. gravel bed under the same conditions

### 4 结论

(1) 沸石芦苇床的主要特点是采用了特性填料沸石。在水力负荷  $0.6\text{ m/d}$  的情况下,系统对各种形态的氮都有较好的去除能力,  $\text{TN}$  去除率达  $58.16\%$ ;  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除效果最好,去除率大于  $79\%$ 。春季的运行效果明显好于冬季。

(2) 沸石对  $\text{NH}_3\text{-N}$  的吸附、离子交换作用、微生物的硝化反硝化是系统除氮的主要途径;植物同化能去除一部分氮,但在总去除率中所占比例不大。

(3) 在同样的进水水质和水力负荷下,沸石床在除氮方面明显优于砾石床,  $\text{TN}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$  去除率分别高  $28\%$ 、 $67\%$ 、 $35\%$ 。

### 参考文献:

- Sun G, Gray K R, Biddlestone A J et al. Treatment of agricultural wastewater in a combined tidal flow-downflow reed bed system. *Wat. Sci. Tech.*, 1999, **40**(3): 139~146.
- Andrew Wood. Constructed wetlands in water pollution control: fundamentals to their understanding. *Wat. Sci. Tech.*, 1995, **32**(3): 21~29.
- USEPA. Subsurface flow constructed wetlands for wastewater treatment: A Technology Assessment. 1993.
- 李冬,李云. 沸石在水处理中的应用. *给水排水*, 1998, **24**(7): 60~63.
- 李德生,黄晓东,王占生. 生物沸石反应器在微污染水源水处理中的应用. *环境科学*, 2000, **21**(5): 71~73.
- Hanaki K, Hong Z, Matsuo T. Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, 1992, **26**(5/6): 1027~1036.