

氨氮在垂向河床渗滤系统中的环境行为

黄瑞华¹, 吴耀国², 杨炳超³, 妙颖³

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266003; 2. 西北工业大学 理学院,
陕西 西安 710072; 3. 长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

[摘要] 采用自行设计的室内土柱实验装置, 以恒定氨氮质量浓度为 18.27 mg/L 的氯化铵溶液为淋滤液, 模拟氨氮在垂向河床中的渗滤过程, 来探讨氨氮在垂向河床渗滤系统中的环境行为, 借以了解河床渗滤系统对氮污染的净化机理。研究结果表明: 氨氮在河床渗滤过程中分别参与吸附及硝化作用, 主要发生在距离河床 1~3 cm 处; 由于这两种作用的影响, 该河床渗滤系统对氨氮的去除率达 87%。同时还发现, 该河床渗滤系统对氨氮的硝化能力有限, 可以考虑向污水中补充溶解氧及添加石灰等强化措施来提高硝化能力。

[关键词] 氨氮; 河床渗滤; 环境行为; 土柱模拟; 氯化铵

[中图分类号] X523 [文献标识码] A [文章编号] 1672-6561(2006)04-0092-04

Environmental Behavior of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in System of Vertical River Bank Filtration

HUANG Rui hua¹, WU Yao guo², YANG Bing chao³, MIAO Ying³

(1. School of Chemistry Engeering, Ocean University of China, Qingdao 266003, Shandong, China;

2. School of Sciences, Northwest Polythetical University, Xi'an 710072, Shaanxi, China;

3. School of Environmental Sciences and Engeering, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract This paper designed experiment installation to study the environmental behaviors of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in the vertical river bank filtration system. The NH_4Cl solution with a steady $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ concentration (18.27 mg/L) served is taken as filtering solution. Through this experiment, the purifying mechanism of nitrogen pollution in the system was revealed. Results indicated that $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ takes part both in absorption and nitrification processes during the river bank filtration; owing to above effects, about 87 percent of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ is cleaned though the river bank filtration system, but the nitrification capability is limited, some measures can be taken to enhance the cleaning capability, they include supplying dissolved oxygen and adding lime in the pollutant water.

Key words: $\text{NH}_4^+ - \text{N}$; river bank filtration; environmental behavior; soil column; NH_4Cl

0 引言

当前,随着工农业的发展,氮成了日益增长的污染因子,氮的污染问题已是一个世界性的环境问题,越来越引起人们的重视。早在 19 世纪 60 年代,国外就已经注意到地下水中氮污染问题,氮的

化合物尤其是离子态的氨氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)、亚硝酸氮($\text{NO}_2^- - \text{N}$)、硝酸盐氮($\text{NO}_3^- - \text{N}$)“三氮”的污染和治理已成为研究的热点问题。河床渗滤,作为一种天然的水质净化机制,在国外使用已超过 100 年^[1-2],但中国对河床渗滤研究较少。笔者采用室内土柱模拟实验,将野外系统复杂的结构和功能加以简化,只选择垂向的渗滤环节,构成实验性的渗

[收稿日期] 2005 04 29

[基金项目] 陕西省水利厅河床渗滤过程中氮污染环境行为特征研究项目

[作者简介] 黄瑞华(1976-),女,江西抚州人,博士研究生,从事环境化学研究。

滤系统, 来模拟氨氮在河床中的渗滤过程, 分析氨氮在河床渗滤系统中的环境行为, 这将对氮污染问题的解决具有一定的意义。

1 材料和方法

1.1 实验装置设计

实验装置可分为两部分: 一部分是定水头的进水装置; 另一部分是由 3 个有机玻璃柱组成, 其中一个有机玻璃柱(长 30 cm)用来装河床的沉积物, 在装河床的沉积物时在柱底先预装 1~2 cm 厚的石英砂作为过滤层, 然后装沉积物。在装柱过程中不断压实, 使其密实度均匀, 沉积物厚度为 10 cm。在另外两个柱子中(长 50 cm)装 50 cm 的细沙和中沙, 与沉积物一起组成垂向的渗透系统。在整套装置装完后, 为了保证土柱接近天然状态, 进行了清水浸泡。

1.2 实验方法

称取一定量的氯化铵固体, 加适量自来水, 配成 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度为 18.27 mg/L 的氯化铵溶液, 采用已配好的氯化铵溶液进行定水头连续渗透(利用虹吸装置), 定水头位于土柱顶面, 距离沉积物柱上部 180 cm 左右。每隔一段时间在柱底部的集水瓶中取样并对其中的 pH, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ (硝态氮), $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ (氨氮), Cl^- , 电导率和渗出液的体积等要素进行分析测试。

1.3 分析方法

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 钠氏试剂光度法; $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 酚二磺酸光度法; Ca^{2+} EDTA 滴定法; pH 值用 pH 计(上海雷磁厂)测定。

2 结果分析

2.1 Cl^- 在河床渗滤系统的迁移规律

在一般生活污水和城市污水中, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的质量浓度为(10~50) mg/L, 本实验采用进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度为 18.27 mg/L 氯化铵溶液作 NH_4^+ 穿透实验, 其中 Cl^- 为示踪剂。根据所监测到出水 Cl^- 质量浓度变化的数据, 可以绘出 Cl^- 的历时曲线(图 1)。

图 1 表明, 出水 Cl^- 的质量浓度几乎从零开始逐渐增大, 实验进行了 23 d, 出水 Cl^- 质量浓度便趋于稳定, 且稳定在 57.72 mg/L 左右, 跟进水时差不

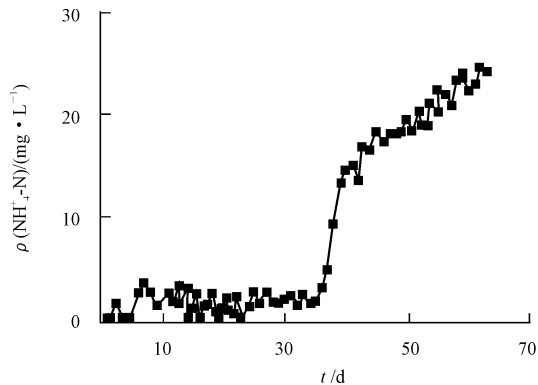


图 1 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的历时曲线

Fig. 1 Curve of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ Accordign to Time

多, Cl^- 便发生了穿透。 Cl^- 的历时曲线具有上述特点, 其原因是进行土柱实验之前, 在室内要将土柱进行清水浸泡, 使它接近天然状态。由于 Cl^- 是保守性污染离子, 与土壤胶体的作用可忽视。随着实验的进行, 进水要慢慢地将渗滤系统中的水驱替出来, 所以实验起初的出水中几乎不含氯离子, 其质量浓度自然就很低, 在驱替过程中, Cl^- 质量浓度逐渐增大以以达到饱和, 所以, 最后 Cl^- 质量浓度趋于平稳。这个过程主要是水动力作用。

2.2 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在河床渗滤系统的环境行为分析

根据所监测到的出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度变化数据, 可以绘出 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的历时曲线。图 2 表明, 实验进行 0~33 d, 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度远低于进水时的质量浓度(18.27 mg/L); 实验进行 33~47 d, 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的浓度逐渐上升; 实验进行了 47 d 后, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度开始大于进水时的浓度, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 发生穿透。

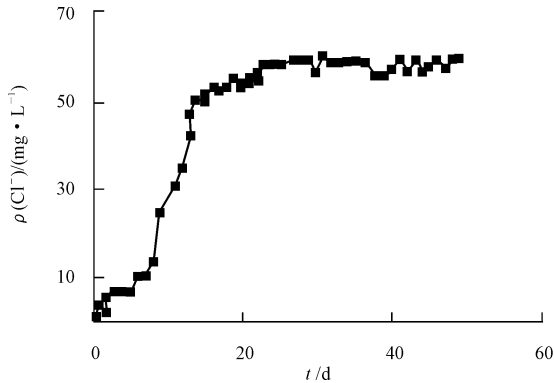


图 2 出水 Cl^- 的历时曲线

Fig. 2 Curve of Cl^- According to Time

与 Cl^- 历时曲线相比, 可见不仅 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的穿透时间滞后 Cl^- 的穿透时间 24 d, 而且彼此曲线相差很大。导致这种差异的原因在于 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 不

单是参与水动力作用,还直接或间接参与其他的作用^[3-4]。

2.2.1 离子交换吸附作用及硝化作用

实验前期,出水氨氮质量浓度很低,这是因为:
(1)河床渗滤系统具有一定的阳离子交换吸附容量, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在入渗过程时会首先与系统中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等阳离子发生离子交换吸附作用,据资料,在河床渗滤系统中距离河床表面几厘米处的活性沉积层,是一个吸附强烈区及生物活动器^[4]。其离子交换方程式为: $2\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+}(\text{土壤}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+(\text{土壤}) + \text{Ca}^{2+}$,导致渗出液 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度较低,而出水 Ca^{2+} 质量浓度有所增大。结合图3出水 Ca^{2+} 的历时曲线来看,发现出水 Ca^{2+} 质量浓度在实验前期逐渐增大,这正是氨氮与土壤胶体吸附的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 进行离子交换的结果,同时,导致出水总硬度的升高(图4)。在实际的污水处理方面,将会导致地下水硬度升高,从而影响地下水质量,应该引起重视。

用,也使得氨氮质量浓度有所减少。由于硝化过程中,此体系要释放出 H^+ ,这将导致出水中pH值降低。结合pH值历时曲线(图5)不难发现,实验前期,pH值缓慢降低,这说明此体系确实发生了硝化反应。随着实验的进行,出水氨氮质量浓度逐渐增大,表明体系的硝化能力在逐渐下降,同时也反映河床沉积物对氨氮的硝化能力有限。其原因为:

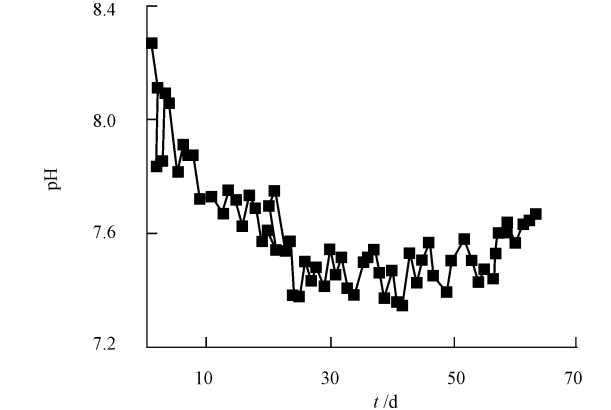


图5 出水pH历时曲线

Fig.5 Curve of pH Accordign to Time

- (1)由于硝化过程要消耗溶解氧,加强了体系环境的还原性,不利于硝化的进行。
- (2)由于硝化作用产酸,导致pH值降低,有人做过硝化率与土壤的pH值相关分析实验,发现二者呈显著的正相关性。

pH值降低会抑制 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的硝化过程。在实际氨氮污水治理方面,通常通过向水中添加石灰或补充水中溶解氧的体积含量来创造一个良好的环境,提高体系的硝化能力。

2.2.2 反硝化作用

实验中期,体系的反硝化作用表现较强烈,这可结合出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的历时曲线(图6)来看,出水

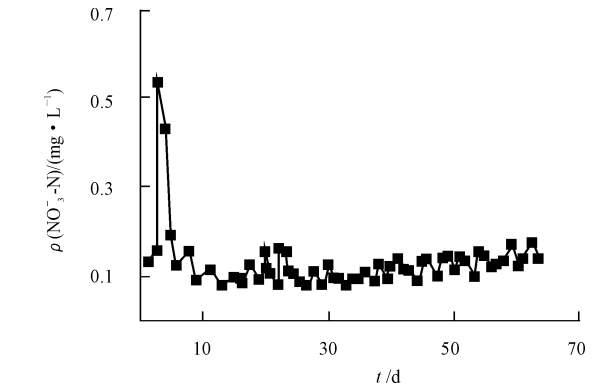


图6 出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 历时曲线

Fig.6 Curve of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ Accordign to Time

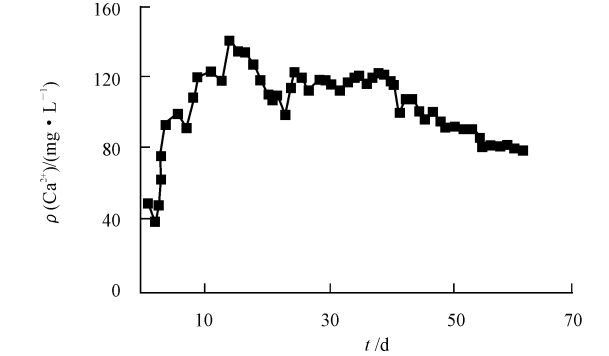


图3 出水 Ca^{2+} 历时曲线

Fig.3 Curve of Ca^{2+} Accordign to Time

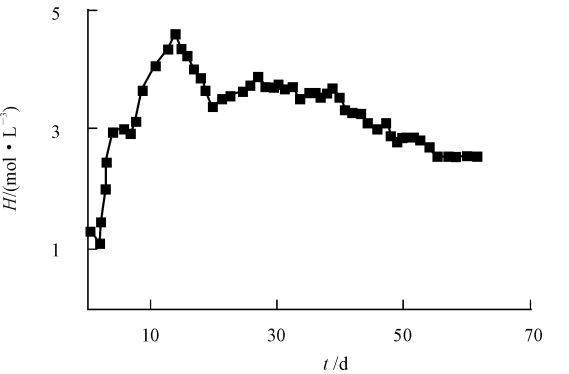


图4 出水总硬度历时曲线

Fig.4 Curve of Total Hardness Accordign to Time

- (2)当沉积物对氨氮的吸附达到饱和时,由于土柱上部处于好氧状态,有利于硝化作用的进行。部分 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在河床渗滤过程中参与了硝化作

$\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度均很低, 稳定在 0.1 mg/L 左右 (个别点除外), 说明此体系很可能发生了反硝化。此外, 这在 pH 值历时曲线 (见图 5) 上也得到了反映, 此阶段 pH 值变化幅度很小, 由于反硝化过程产碱, 而硝化过程产酸, 二者中和, 将导致渗出液中 pH 值变得较缓慢。这进一步说明此体系发生了反硝化。由于反硝化过程是把 NO_3^- 转化为 N_2 的过程, 故反硝化作用对地下水保护能起一定的屏障作用。

2.2.3 矿化作用

实验后期, 沉积物中有机氮的矿化占主导作用。据资料, 矿化作用可以在好氧条件下, 也可以在厌氧条件下进行, 但在好氧条件下氨化速度较快^[6]。由于硝化过程耗氧, 易形成厌氧环境, 加之沉积物柱上有近 20 cm 高的淹水, 在此环境条件下, 矿化作用缓慢。由于矿化作用是个有机氮转化 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 过程, 不但出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度大于进水质量浓度, 而且出水 ($\text{NH}_4^+ - \text{N} + \text{NO}_3^- - \text{N}$) 的质量浓度和要大于进水 ($\text{NH}_4^+ - \text{N} + \text{NO}_3^- - \text{N}$) 的质量浓度和, 说明此体系发生矿化作用。这反映在实际污水治理方面, 由于矿化作用, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在短期内会加重对地下水的污染。

为了更好地了解矿化 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的质量浓度变化情况, 还进行了矿化实验, 直接利用自来水作为进水, 观察渗出液中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度的变化情况。由图 7 可知, 实验开始时出水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度

较高, 这是由于起初有机氮含量丰富, 随着实验的进行, 沉积物中的有机氮不断消耗, 导致渗出液中氨氮质量浓度不断减小。所以, 如果本次实验进行足够长的话, 该渗滤体系的矿化能力也将减弱。

综上所述, 就能很好地解释为什么中国许多地表水体富营养化现象很严重, 而河流两侧地下水中却没有发现 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 及地表水体中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度不高, 而两岸地下水中却出现很高的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 。

3 结论

(1) $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在河床渗滤过程中首先被土壤胶体所吸附, 而置换出 Ca^{2+} , 导致出水 Ca^{2+} 质量浓度增大, 出水 Ca^{2+} 质量浓度的增大通常导致总硬度也随之增加。

(2) $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在河床渗滤过程中还参与发生硝化作用, 主要在渗滤系统沉积层顶部 $1 \sim 3 \text{ cm}$ 范围。河床渗滤系统对氨氮的硝化能力是有限的。

(3) 河床渗滤系统对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的净化能力较强, 主要是通过吸附及硝化作用来实现的, 去除率达 87% 。这说明 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 经河床渗滤后对地下水污染不严重, 只有在 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度超过河床渗滤系统的吸附能力、又没有良好硝化作用的条件下, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 才会下渗污染地下水。

[参 考 文 献]

- [1] Schubert. Hydraulic Aspects of River Bank Filtration field Studies[J]. Hydrok, 2002, 78: 135 - 143.
- [2] Orme Johson W H. Nitrogenase Structure; Whereonow[J]. Sscience, 1992, 257: 1639 - 1640.
- [3] 吴耀国. 河流-地下水渗滤系统对城市污水的净化作用及机理[J]. 环境科学学报, 2002, 22(1): 60 - 64.
- [4] 吴耀国, 李云峰, 王惠民, 等. 污染河流对沿岸土壤和地下水化学环境的影响——以徐州奎河为例[J]. 西安工程学院学报, 2001, 23(2): 59 - 62.
- [5] Wolfgang Kuehn, Uwe Mueller. Riverbank Filtration an Overview[J]. AWWA, 2000, 92(2): 60 - 69.
- [6] 姜爱霞. 水环境氮污染的机理和防治对策[J]. 中国人口资源与环境, 2000, 10(专刊): 75 - 76.

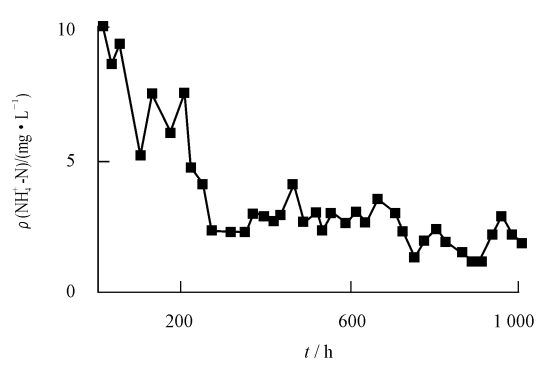


图 7 矿化实验中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的历时曲线
Fig. 7 Curve of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ According to Time in Mineralization Experiment