

摘 要

随着经济和社会的快速发展,水污染和水资源短缺问题已经成为人类面临的全球资源环境的首要问题。氮污染已成为众多国家所关注的问题,土地处理系统是一种天然净化技术,对多种污染物都有较高的去除率包括氨氮污染。近年来,由于污水土地处理系统对水环境保护和水资源循环利用所显示的独特优势,在理论和实际应用中都得到了迅速发展。

本文采用室内土柱模拟土地处理系统,从渗滤介质、滤层厚度、进水 COD 变化、氨氮进水浓度及季节变化、温度、进水方式改变等方面进行试验,通过检测与分析流经土柱的出水溶液的氨氮浓度、pH 值等环境因素的变化情况,对氨氮在土地渗滤系统中的转化规律及去除效果等进行分析研究。

结果表明:高浓度氨氮进水时粉砂、粉土对氨氮有很好的去除效果,其去除率曲线与土壤质地有关,突变点随温度的下降而下移,而中砂的去除效果不明显。粉土和粉砂系统有很强的抗冲击能力和稳定性。对中砂的中低氨氮进水系统,通过缩短水力负荷周期,会使去除效果得到明显改善。矿化作用、高浓度 COD_{Cr} 也影响氨氮的去除效果。氨氮去除率与出水 PH 有一定的相关性,干湿交替运行的土地处理系统可以采用饱和和吸附或入渗速率稳定需要的时间作为淹水期,落干期可以采用吸附恢复所需时间来确定。

在成都冬季,进水氨氮 400mg/l 左右时,粉土在 70cm 处出水氨氮 < 3mg/l,粉砂 100cm 处出水 < 30mg/l。在夏季,粉土在 40cm 处、粉砂在 80cm 处出水 < 3mg/l,如果考虑植被的吸收,效果更好,所以在粉砂和粉土系统中氨氮对浅层地下水的影响不大,中砂需要在进水氨氮 < 100mg/l 才能发挥其去除效果,而且如果不能严格按一定运行方式运行时,出水波动较大,不宜用于有浅层地下水的地方。

本文通过室内土柱模拟试验对氨氮废水的土地处理系统进行了研究,对氨氮转化规律进行了较详细地分析与探讨,有助于人们更有效地利用土地处理系统进行污水净化,对氨氮污染的治理具有一定的意义。

关键词: 氨氮 土地处理 温度 水力负荷周期 地下水

Abstract

With rapid development of economy and society, Water pollution and lack of water resource has become the primary problem of global resource environment. At present, the pollution about nitrogen has become the problem many countries care about. The land processing system is a natural cleaning method. And it is able to wipe off various of pollutions including ammonia nitrogen pollution. Therefore, land application system, as a superior wastewater treatment and re-utilization system, is fully acknowledged again by its advantages and is developed rapidly in the aspect of its technology, the application area and scope and its research.

In this text, indoor-soil-body experiments are used to imitate land-application system, following the percolation filtration medium, the strains a layer thickness and the changes of COD, ammonia nitrogen consistency, the season, temperature and the intakeing method. By scaring and analyzing the environmental factors such as various ammonia nitrogen concentration, pH in the aqueous solution flowing the soil-body, transforming behaviors, removal efficiency and so on about $\text{NH}_3\text{-N}$ in the land processing system will be studied.

Results indicate that the better removal effect for the high ammonium wastewater in the powder sand and the powder soil, and the curve of the removal rate for ammonium has relation with soil quality, the point of mutation descends with the fall of temperature, the effect in the medium sand not obvious. The powder soil and powder sand is robust under varying inflow conditions. For the medium sand system of the low ammonia nitrogen, by shortening HLC, the removal effect of the system is significantly improved. Nitrogen mineralization and high density COD_{Cr} also affect the removal effect of the ammonia nitrogen. The removal rate for ammonia nitrogen has certain relativity with pH in out-water. For the land system of dry-wet-alternation, the time of adsorb-saturation or the stability velocity of in water may serve as the inundation-period. The period of dry can adopt the needing-time of adsorption-recovery to certain.

In Chengdu in winter, when in water containing $\text{NH}_3\text{-N}$ 400 mg/l or so, outwater of depth 70cm in the powder soil has $\text{NH}_3\text{-N} < 3$ mg/l and 100cm in the powder sand. At the summer, depth 40cm in the powder soil, 80 cm in the powder sand

$\text{NH}_3\text{-N} < 3 \text{ mg/l}$. If considered the absorption of the plants, the result is better. $\text{NH}_3\text{-N}$ has not serious influence for the shallow layer groundwaters, in the powder sand and the powder soil. The medium sand can develop removal effect for $\text{NH}_3\text{-N} < 100 \text{ mg/l}$. When not conducting prstrictly according to the certain movement method, the outwater in medium change greatly, not used for the place that has the shallow layer groundwater.

A lab-scale experiment has been conducted to study the land treatment system the high ammonium wastewater. Through analyzing the conversion and movement discipline for $\text{NH}_3\text{-N}$ in details, Study Simulated on $\text{NH}_3\text{-N}$ in Land treatment is helpful to make use of Land Treatment system for wastewater treatment and make sense of the solution of $\text{NH}_3\text{-N}$ pollution to some extent.

Key words: $\text{NH}_3\text{-N}$ land treatment Temperature HLC underwater

第 1 章 绪 论

1. 1 选题背景及研究意义

1. 1. 1 我国水资源现状

目前,我国水资源供需矛盾严重。人均水资源占有只有全球平均值的 1/4,约 2300 m³。据我国政府调查研究^[1],到 2030 年,预计这一数字将会减少到 1700 m³以下。在全国 640 个城市中,缺水城市达 300 多个,其中严重缺水城市 114 个,每年因缺水造成的直接经济损失达 2000 亿元。据预测,2010 年全国总供水量为 6200~6500 亿 m³,总需水量将达 7300 亿 m³,缺口近 1000 亿 m³。甘肃、山西等西部省份一直处于缺水状态,而现在其它些水资源较为丰富的省份也开始面临缺水问题,风景如画的湖北省被称为“千湖之省”,但工业化已使其 3/4 以上的湖泊不复存在。

作为水资源补充的地下水现状也不容乐观,全国许多地区大量开采地下水也使其藏量逐年减少。调查显示^[2],我国有将近一半的粮食产自华北平原,而那里的地下水水位 5 年之内就下降了 5 英尺。

1. 1. 2 我国水环境状况与氮污染

同时随着国民经济的快速发展、城市化进程的加快以及人民生活水平的不断提高,总用水量也在逐年攀升,使本来就紧缺的水资源的分配矛盾加剧,随之而来的污水排放量也在逐年增加。2000 年我国城市的污水排放总量为 365 亿 m³,2005 年达到 466 亿 m³,2010 年将达到 567 亿 m³,如此巨大的污水量,如不加处理直接排放到天然水体中,将造成水资源的严重恶化。有报道称中国有 3/4 的河流受到了污染,7 亿多人饮用的是受到了污染的水。主要的水域以氨氮和有机污染物为主,主要指标为氨氮、高锰酸钾指数和生化需氧量等^[3]。我国流域非点源氮素对地表

水的污染负荷高达 $2.55 \times 10^4 \text{t/a}$, 占氮素化肥施用量的 16.8%。^[4]金湘灿^[5]等在我国 22 个湖泊调查表明, 除 1 个属贫营养化外, 其余 63.3% 的湖泊是富营养化湖, 所带来的危害及经济损失更是日益严重, 如位于巢湖的合肥水厂的取水口, 因蓝藻堵塞已几易其地, 损失近亿元; 太湖梅梁湾 1990 年夏天蓝藻大暴发, 堵塞了水厂的取水口。资料表明^[6]生活污水、工业废水是水质污染的主要来源。工业废水经过近年来的治理已大大减少, 生活污水却有增无减, 2001 年, 全国工业和城镇生活废水排放总量为 428.4 亿吨, 比上年增加 3.2%。其中工业废水排放量 200.7 亿吨, 比上年增加 3.5%; 城镇生活污水排放量 227.7 亿吨, 比上年增加 3.0%。废水中化学需氧量(COD)排放总量 1406.5 万吨, 比上年减少 2.7%。其中工业废水中 COD 排放量 607.5 万吨, 比上年减少 13.8%, 生活污水中 COD 排放量 799 万吨, 比上年增加 8.0%。

地下水也出现大面积污染, 中国环境科学研究院^[7]曾对我国 118 个大中城市地下水的监测资料进行过分析, 发现这些城市的地下水已普遍受到污染, 其中重污染的城市占 64%, 轻污染的城市占 33%。已有 13 个城市的地下水受到不同程度的硝酸盐污染, 并存在日益恶化的趋势。水中的氮污染来源主要是城镇生活污水、含氮的工业废水和农田氮肥。随着农田氮肥施用量的增加, 世界范围内地表水和地下水中的氮化合物含量都在不同程度上呈现出上升的趋势。许多调查表明, 氮污染已经成为我国城市地下水污染的一大问题, 尤其是一些人口密集的老城区, 居民的排泄物和废弃物就近排放, 致使地下水中的氮化合物的含量高达每升上百毫克。据北京市的分析资料, 城区地下水中的总氮含量一般均大于 20mg/L, 最高可达 100mg/L。此外城市生活垃圾含氮量亦很高, 根据对美国 20 个城市固体废弃物淋滤液的分析研究, 结果表明, 其 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的含量平均高达 280mg/L。

氮污染已成为一个世界性的环境问题。特别是一经发现地下水污染进行治疗就比较困难, 这就迫切需要开发经济、高效、节能、技术先进可靠的污水治理新技术和新工艺, 有利于促进资源循环和再利用。污水土地生态处理技术, 是适应我国国情, 因地制宜, 实现生活污水处理无害化、资源化的有效途径。因此开展氨氮污水在土地处理系统中氮素的运移转化机理的研究, 为寻求最优氨氮的利用水平和有效地防止地下水污染提供相应的依据, 对于污水资源化农业利用管理以及地下水环境境

保护具有十分重要的现实意义。

1. 2 氨氮污水的处理技术

污水生物处理技术是氨氮污水处理的重要处理手段，是水资源可持续发展的重要保证，生物处理技术近年来得到迅速发展，出现了许多新的生物处理技术，如：活性污泥法、生物膜法、污水土地处理系统等技术。它们的共同的特点是高效、稳定、节能，并具有对污染物去除的功能，大多具有脱氮除磷等深度处理的良好效能。

生物处理是指通过微生物的生命过程把废水中的有机物转化为新的微生物细胞以及简单形式的无机物，从而达到去除有机物的目的。生物法按微生物的生长方式，可分为悬浮培养和固着生长。悬浮培养以活性污泥为代表，固着生长以生物滤池为代表^[8]。

1. 2. 1 活性污泥法

活性污泥法是在污水自净作用的原理下发展而来的。它是以含于废水中的有机污染物为培养基，在有溶解氧的条件下，连续地培养活性污泥，再利用其吸附凝聚和氧化分解作用净化废水中的有机污染物^[17]。这种系统的优点是氨化、硝化、反硝化反应分别在各目的反应器内进行，各自回流污泥，反应进行速度快且较彻底。其缺点是处理设备多，造价高，管理较为麻烦。主要有 AB 工艺(吸附生物降解工艺)、OD 工艺(氧化沟)、SBR 工艺(序批式或间歇式活性污泥法)。

(1)AB 工艺

AB 工艺的 A 级、B 级分别以高、低负荷运行。国内外的实验研究及实际工程应用表明，AB 工艺使用的范围广泛，除一般的城市污水处理以外，该工艺较为适合工业废水占比例较大和水质波动较大的污水处理^[9]

(2)SBR 工艺(序批式或间歇式活性污泥法)^[10]

SBR 工艺由进水、反应(曝气)、沉淀、排水、排泥(待进水)等五个操作阶段构成的周期性运行的废水处理工艺。它的主体反应器兼有曝气池与沉淀池两个功能，也不必回流污泥，工艺流程简单，基建费和运行费

低,出水效果好,且在控制上比较灵活,在处理废水时,氮氧化、硝化及反硝化可以同时完成,也可以分别进行控制,并使之最优化。在时间上可以灵活控制好氧、缺氧和厌氧的环境条件,达到高效脱氮目的。且 SBR 工艺基建费和运行费低,耐冲击负荷强,出水水质好。目前此工艺在各种废水处理及新工艺开发中都得到了较多的应用,随着自动控制系统的逐步完善, SBR 法的潜能将得到更大发挥。

(3) 缺氧—好氧活性污泥法(A/O)

A/O 法脱氮是于 20 世纪 70 年代初期开创的工艺流程,其主要特点是将反硝化反应器置放在系统之首,故又称为“前置式反硝化生物脱氮系统”。在反硝化反应中产生的碱度可补偿硝化反应中所消耗的碱度的 50%左右。该工艺流程简单,无须外加碳源,因而基建费用及运行费用较低,脱氮效率一般在 70%左右。缺点:①处理水来自硝化反应器,处理水中含有一定浓度的硝酸氮,若沉淀池运行不当,不及时排泥,池内能发生反硝化反应,污泥上浮,影响出水水质。②欲提高脱氮率,必须加大内循环回流比,这样一来增大运行费用,而且内循环液带入大量的溶解氧,使反硝化反应器内难以保持理想的缺氧状态,影响反硝化进程。③脱氮率低,易受冲击。

1. 2. 2 生物膜法

生物膜法是与活性污泥法并列的两个方法。是污水灌溉和土地处理的人工化和强化。特点是微生物附着在介质表面,形成生物膜,污水同生物膜接触后,溶解的污染物被微生物吸附转化为 HO_2 、 CO_2 、 NH_3 和微生物细胞物质,污水得到净化^[10]。生物膜由细胞生物量和胞外聚合物组成,主要成分是蛋白质^[11]。生物膜法适合于高浓度的生活污水和有机工业废水的处理。近年来,将此法用于低浓度污水和饮用水处理,这是一个新的尝试。生物膜法的主要优点:对水量、水质的变化适应性较强。生物膜法具有较大的表面积,能够大量吸附废水中的有机物而且具有很强的氧化能力。通过适当设计,可同时具有去除含碳有机物和脱氮功能。迄今为止,生物膜处理法也出现了许多新的工艺如:生物滤池、生物转盘、生物接触氧化设备和生物流化床等^[10]。

1. 2. 3 污水的物理、化学处理

除了可以利用生物处理法处理氨氮外，物理化学法也是重要的净化方法。

物理法主要是利用物理作用分离废水中呈悬浮态的污染物，在其处理过程中不改变污染物的化学性质。常用的物理法有吸附法、萃取法、浮选法、反渗透法等。这些方法或难度大或成本高。

化学法是利用化学反应的作用，去除污染物或改变污染物的性质。它包括向废水中投加各类絮凝剂，使之与水中的污染物起化学反应，生成不溶于水或难溶于水的化合物，析出沉淀，使废水得到净化的化学沉淀法；利用液氯、臭氧等强氧化剂氧化分解废水中污染物的化学氧化法；利用电解的原理，在阴阳两极分别发生氧化和还原反应，使水体达到净化的电解法等。还有折点加氯法、离子交换法、活性炭吸附法等。

折点加氯法是将氯气通入废水中达到某一点，在该点时水中游离氯含量较低而氨的浓度降为零，当氯气通入量超过该点时，水中的游离氯就会增多。因此，该点称为折点，该状态下的氯化称为折点氯化。折点氯化法除氨的机理为氯气与氨反应生成无害的氮气。处理时所需的实际氯气量取决于温度、pH 及氨氮浓度。折点氯化法处理后的出水在排放前一般需用活性炭或 SO_2 进行反氯化，以除去水中残余的氯。虽然氯化法反应迅速，所需设备投资少，但液氯的安全使用和贮存要求高，且处理成本也较高。若用次氯酸或二氧化氯发生装置代替使用液氯，安全性和运行费用可以降低，但目前国内发生装置产氯量太小，且价格昂贵。因此氯化法一般用于给水的处理，对于大水量高浓度氨氮废水不太适合。

离子交换法选用对 NH_4^+ 离子有很强选择性的沸石作为交换树脂，从而达到去除氨氮的目的。天然沸石是一种骨架式的铝硅酸盐，与合成沸石分子筛一样，能够选择性地吸附气体，进行催化反应，并在水溶液中具有离子交换能力，对去除生活污水和工业废水中的氨氮有较好的效果。用钠或钙可以使沸石再生。此法具有投资省、工艺简单、操作较为方便的优点，但对于高浓度的氨氮废水，会使树脂再生频繁而造成操作困难，且再生液仍为高浓度氨氮废水，需再处理。

污水的化学处理主要采用的方法是混凝法。混凝是在混凝剂及其水解产物作用下，使废水中的胶体污染物和细微悬浮物脱稳并凝聚成具有

可分离的絮凝体的过程,包括凝聚和絮凝两个过程,统称为混凝^[10]。它既可以除去污水的浊度等感官指标,也可以除去多种有毒有害的污染物。

化学沉淀法是将氨与化学沉淀剂 $[H_3PO_4+MgO$ 或 $Mg(OH)_2]$ 反应,生成沉淀物(简称 MAP)再通过重力沉淀使 MAP 从废水中分离。这样可以避免往废水中带入其它有害离子,且 MgO 还起到了一定程度的中和 H^+ 的作用,化学沉淀法可以处理各种浓度氨氮废水。其与生物法结合处理高浓度氨氮废水,曝气池不需达到硝化阶段,曝气池体积比硝化反硝化法可以减小约一倍。氨氮在化学沉淀法中被沉淀去除,与硝化一反硝化法相比,能耗大大节省,反应也不受温限制,不受有毒物质的干扰,可在一定程度上降低处理费用,但是沉淀剂的成本较大。

1.3 氨氮污水的生态处理技术

一般来说,有机类型氨氮废水处理所采用的生物脱氮法,氨氮去除效果好,运行稳定可靠,无二次污染,但基础投资较大,运行管理复杂、处理成本高,同时处理无机类氨氮废水有一定的局限性,限制了他们的推广与应用。无机类氨氮废水一般是主要含有氨氮及其他无机物污染物质,由于它含有机物成分少,处理通常采用的物理、化学方法,虽然基础投资少,操作简单,但通常存在二次污染等问题。以上方法仅仅是解决了污水的污染问题,但是在当前水资源日益贫乏、紧缺的形势下,这是远远不够的,污水资源化才是解决水资源危机的唯一优化途径。

1.3.1 污水灌溉

污水灌溉是污水资源化利用的重要方面之一,污水中氮、磷、有机物等是农作物和其它植物所必需的营养物质,人们也就很早以前就直接或间接利用污水进行农田灌溉,这样既缓解了灌溉水资源不足的问题,又充分利用了污水的营养物质。随着世界性的水资源供需矛盾的不断加剧,污水灌溉在许多国家更加得到广泛重视。如德、英、俄等国就将城市污水用于灌溉大面积草地。现今美国洛杉矶等加州西部一些城市:亚利桑那州、得克萨斯州等都将处理后的污水用于农业灌溉。原苏联曾计划在1980年底有50%的城市污水处理后用于农灌。在以色列,污水回用于农业的比例达

85%~100%^[12]。

1. 3. 2 污水土地处理系统

污水土地处理系统的原理是另一类污水资源化方式，其原理是利用土壤—植物系统，通过生物、化学和物理等固定与降解作用，对污水中的污染物进行消化分解。坚持处理与利用相结合的方向，整个净化过程属自然过程，不会像其他处理工艺一样在净化污水的过程中还会产生新的污染物质。该系统在实现废水资源化的过程中自始至终把环境效益和环境质量控制问题放在首位，需要严格控制系统的污染物负荷和水力负荷，从而净化污水，控制水污染，最终达到社会、经济、生态环境效益的统一。

(1) 土地处理系统的优缺点

污水土地处理源于污水灌溉，也是一个自然过程，靠自然环境的稀释和净化而去除污染物。其优点是：设备简单、投资少、操作管理方便。其投资只有常规污水处理的 $1/3 \sim 1/2$ ，运行维护费用只有常规处理的 $1/5 \sim 1/3$ ，所需人员编制也只需常规污水处理厂的 $1/10$ ^[13]。能耗低、效益好。净化效果好、出水稳定，一般不产生二次污染、耐负荷冲击能力强，去除效率高，出水水质好、一般不产生二次污染，具有突出的环境效益，与农业利用相结合，充分利用水肥资源产生明显的经济效益，这种方法特别适用于小城镇生活污水以及一些加工业污水的处理。

该系统虽有很多优点，但仍有许多缺陷^[14]：①土壤堵塞。随着土地处理系统运行时间的延长，由于物理、化学、生物等因素的影响，土壤渗透速率有可能下降，出现土壤堵塞现象。②受温度和季节的影响。低温和冬季污水处理效率低。③恶化公共卫生状况。城市污水的土地处理可能导致环境卫生状况的恶化，可以传播许多以水为媒体的疾病，产生这些副作用的主要根源是病原体、重金属和有机毒物。工作多年的土地处理系统，金属元素、有机物和无机盐类在土壤中的积累可对土壤造成永久性危害。④占用土地资源。土地处理系统需要占用大面积的土地，这也是它的一个缺点。占用土地面积的大小不仅决定于系统的规模，而且还决定于系统的类型。

(2) 土地处理系统的工艺条件及设计参数^[10]

土地处理系统类型的选择, 主要根据土壤性质、渗透性、地形、作物种类、气候和对废水的处理程度的要求等如表 1-1。土地处理系统的主要工艺参数为负荷率, 常有水力负荷和有机负荷, 有时辅以氮、磷负荷。

表 1-1 土地处理系统的工艺条件与工程参数

项目	慢速渗滤	快速渗滤	地表漫流	湿地系统	地下渗滤
水力负荷(m/a)	0.6~6	6~150	3~20	3~30	0.4~3
渗透系数(m/d)	0.036~0.36	0.36~0.6	≤0.12	≤0.12	0.036~1.2
土壤厚度 (m/d)	>0.6	>1.5	>0.3	>0.3	>0.6
地下水位 (m)	0.6-3	>1.0	不限	不限	>1.0
地面坡度 (%)	≤30	<15	<15	<2	<15
废水投配方式	喷灌、地面投配	地面投配	喷灌、地面投配	地面布水	地下布水
废水去向	蒸发、渗滤	渗滤	径流、蒸发、渗滤	径流、蒸发、渗滤	蒸发、渗滤
适用土壤	具有适当渗水性	亚砂土、砂质土	亚黏土		
对地下水影响	可能影响	一般会影响	可能轻微影响		
限制性组分	水力负荷	渗透性或 NO ₃ ⁻	BOD、SS 或 N	BOD、SS 或 N	渗透性或 NO ₃ ⁻

(3) 污水灌溉与污水土地处理系统的区别

污水土地处理系统一般是通过污水灌溉来实现的, 但污水土地处理系统与农业污水灌溉有一定区别。①污灌是以给农作物提供所需水肥为目的, 没有专门的设计运行方法和参数, 灌溉水的水质、水量是据作物生长特性、农田灌溉水质标准来确定的。以前我国的污灌研究主要集中在污灌对作物水肥的补给以及污染物对农作物的危害上。②与农业污灌不同的是, 一个专用的污水土地处理系统的设计目标不是把对作物产量的影响作为主要考虑因素, 而是寻求在不造成对周围水域污染的前提下, 充分利用系统对污染物的降解能力, 最大量地处理污水, 以减少土地及运行费用。污水土地处理系统有严格的分类, 一般分为: 慢速渗滤系统、快速渗滤系统、地表漫流系统、地下渗滤处理系统、稳定塘系统。

(4) 慢速渗滤系统

将污水投配到种植适当植物的土壤表面, 污水经由土壤表面入渗, 与土壤基质及植物根部接触反应后达到污水净化的效果。慢速渗滤系统适用于渗水性良好的土壤、砂质土壤及蒸发小、气候湿润的地区。废水经喷灌后垂直向下缓慢渗滤, 土地净化, 作物也可吸收污水中的水分和营养成分,

通过土壤—微生物—植物对污水进行净化。

(5)快速渗滤系统

污水快速渗滤土地处理系统是指有控制地将污水投放于渗透性能较好的土地表面,使其在向下渗透的过程中经历不同的物理、化学和生物作用最终达到净化污水的目的^[15]。快速渗滤土地处理系统是一种高效、低耗、经济的污水处理与再生方法。污水快速渗进地下,并最终进入地下水层。灌水与休灌反复循环进行,使滤田表层土壤处于厌氧—好氧交替运行状态,依靠土壤微生物将被土壤截留的溶解性和悬浮有机物进行分解,使污水得以净化。

(6)地表漫流系统

地表漫流是将污水以喷灌法或漫灌法有控制地投配到覆盖牧草、坡度和缓、土地渗透性能低的坡面上,流向设在坡脚的集水渠,在流行过程中少量废水被植物摄取、蒸发和渗入地下,使污水在地表沿坡面缓慢流动过程中得以净化的一种污水处理工艺类型。与慢速渗滤法明显不同点是需有地表径流,还有坡底末端收集径流水。地面上的牧草或其他作物供微生物栖息并防止土壤流失,尾水收集后可回用或排放水体。

(7)地下渗滤处理系统

地下渗滤处理系统是将污水投配到距地面一定深度(约0.5m深),有良好渗透性的地层中,藉毛管浸润和土壤渗透作用,使污水向四周扩散,在土壤—微生物—植物系统的综合净化功能作用下,通过过滤、沉淀、吸附和生物降解作用等过程使污水得到净化^[16]。

(8)湿地处理系统

湿地是指被地表水或地下水长期或间断性地淹没或饱和,并通常伴生有优势的水生植被与水生生物的地方^[17]。是一种利用低洼湿地和沼泽湿地处理污水的方法。污水有控制地投配到种有芦苇、香蒲等耐水性、沼泽性植物的湿地上,废水在沿一定方向流行过程中,在耐水性植物和土壤共同作用下得以净化。

(9)稳定塘系统

稳定塘是一个经人工构筑的大而浅的池塘,污水从一端流入,从另一端溢流出水,是一种天然的或半天然的生物处理工艺。稳定塘净化污水的原理与自然水域的自净机理相似,污水在塘内滞留的过程,水中的有机物通过微生物的代谢活动被降解。在稳定塘中,同时存在着三种生化作用:

①有机物的好氧分解, 主要由好氧细菌进行。②有机物的厌氧分解, 主要由厌氧细菌进行。③光合作用, 由藻类和水生植物进行。

1. 4 氮素运移与转化研究进展

三氮循环转化的复杂性、影响因素的多样性, 使得三氮分析样品的获取困难。在实验室内, 经典的土柱实验法因其经济、灵活的特点, 仍占主要地位。回填土式渗滤池方法, 最接近于实际条件, 一旦建成可以长期观测研究, 但投资大周期长, 使用条件高。现场模拟灌溉实验与回填土法有些相似, 但操作较简单, 因而使用范围广。同时N同位素技术也为三氮循环迁移转化研究作出了较大的贡献^[18]。

早期的研究主要是农业工作者从作物生长角度出发, 考虑氮素这种无机肥料的有效利用性时, 研究了其在土壤中的迁移转化对利用的影响, 研究范围主要集中在表土层(地表下的20~30cm)的耕作层, 对于污染物向下迁移的问题, 基本上不考虑。后来随着对溶质运移问题的研究范围的扩大, 不同领域的研究相继展开^[19]。至今三氮之间的迁移循环转化过程的定性研究较成熟: NH_4^+ 进入包气带, 经粘土矿物的固定、生物固定、氨挥发、淋滤、土壤颗粒的吸附等作用后, 其余部分在微生物作用下发生硝化作用转化 NO_3^- -N, 硝化作用过程需消耗氧气和碱度, pH值的降低和升高以及氧气的减少, 会减缓硝化作用的进行, NO_3^- -N易于随水淋失, 成为地下水污染的主要因子。研究表明, NH_4^+ 进入土壤后, 在包气带土层的浅表层被迅速吸附而减少, 在不同土壤剖面上 NH_4^+ 的起始浓度随土壤剖面深度的增加而下降, NO_3^- -N在地下水含量迅速增加, 形成浅层地下水的 NO_3^- -N污染^[20]。

刘凌(1996年)对污水灌溉过程中离子交换问题进行了研究, 结果表明, NH_4^+ 随着污水溶液灌溉到土壤后, 将与土壤胶体表面的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 发生离子交换反应, 反应的结果是造成地下水硬度升高和土壤含氮量的增加。姜翠玲(1997年)取徐州奎河的生活污水进行实验, 结果表明: ①污灌初期, 土壤中积存的 NO_3^- -N、 NO_2^- -N易随水的淋溶作用向下迁移, 引起地下水污染。污水中的 NH_3 -N主要被土壤胶体所吸附, 当农田土壤中 NH_3 -N含量高时, 一方面, 交换性 NH_3 -N含量增加, 易随农田排水进入池塘、湖泊、水库等水体中, 引起地表水的污染影响渔业生产; 另一方面, 土壤中的 NH_4^+ 离子会发生硝化作用, 其最终产物 NO_3^- -N会在短期内加重地下水的污染。

②污灌后土壤中三氮的转化受到土壤的pH值、含水量、氧化还原电位等因素影响,开始时以氨挥发为主,成为氮素转化的主要机制。③污水一次性饱和灌溉虽可突发性地提高土壤肥力,但因氨挥发、硝化作用、反硝化作用的强烈进行,易造成氮素的损失,引起 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 对地下水的严重污染。王红旗(1998年)从不同水氮处理对土壤中氮素净化模拟计算结果分析得出,不同设计的水氮处理方案中,有的土壤中氮含量增加,如果不采取措施,多年累积会加重土壤的污染,从而发生污染地下水的可能。刘凌(2002年)在徐州汉王实验基地进行了含氮污水灌溉实验研究,得结论如下:①污水灌溉对下层土壤及地下水中 NH_4^+ 浓度影响较小,大多数 NH_4^+ 上层土壤吸附、转化。②污水灌溉对土壤水及地下水中 NO_3^- 浓度影响较大,尤其是长期进行污灌的土壤,易造成地下水中 NO_3^- 污染。③利用数学模型,可以定量预测土壤水及地下水中 NH_4^+ 和 NO_3^- 的污染情况。吴俊锋(2003年)为模拟含低浓度铵的污水灌溉条件下土壤中硝化作用,采用了铵盐溶液($50\text{ mg/L NH}_4\text{Cl}$)连续淋沥土壤,结果表明:低铵浓度污水灌溉下土壤溶液中的硝化作用主要是在30cm内发生的, $\text{NO}_3\text{-N}$ 的浓度在30cm左右达到峰值。随后由于脱氮等作用,浓度迅速下降,在10cm处减小到 10 mg/L 左右,在40cm以下土壤中未测出 $\text{NH}_3\text{-N}$ ^[21]。刘翔,刘兆昌等(1991)年^[22]研究氮对地下水的污染预测模型时得出结论,土壤对有机氮和氨氮有较强的吸附能力,而且在表土层中还有微生物进行强烈的矿化和硝化作用,因此有机氮和氨氮很难穿透非饱和土层而污染地下水,并且当存在20m以上非饱和带时,它们几乎不能对地下水造成较明显的影响,而 NO_3^- 则很容易随水流迁移,所以 NO_3^- 是地下水最主要的氮污染因子。刘忠翰^[23]通过对化肥氮素在水稻田中迁移与淋失的模拟研究,结果表明:即使尿素和生物矿质复混肥以中、低施肥量施入水田,也会造成地表淹水、耕层土壤和不同深度土层溶液有较高含量的有机N和 $\text{NH}_3\text{-N}$,并对地下水补给状况极差的地下水有明显的污染;水田中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 很难长期存在,其污染程度可忽略不计。赵林^[24]通过模拟实验发现,不同状态下包气带除氮及阻止氮污染的能力是不同的。其中,天然自净状态最弱,这种状态是普遍存在的,因而国内外很多浅层地下水遭到氮污染,向包气带介质中注入营养形成的状态在一定程度上有除氮及阻止氮污染能力,但是,由于原介质中脱氮菌分布的不均匀性,就会造成除氮及阻止氮污染能力的差异,在某些脱氮菌贫乏的地段会同样起不到良好的除氮及阻止氮污染作用。然而,向包气带介质中注入人工增殖

的高效脱氮菌状态下的情形却完全不同,它弥补了上述两种状态的不足,大大提高了除氮及阻止氮污染能力,达到了有效除氮和控制水体氮污染的目的。杨Dinesh和Ramanathan (1998) [25, 26]研究了盐分和湿度对 N_2O 挥发的影响,进行了黄土地氮素动态模拟;Ottman等(2000) [27]研究了灌水麦田中硝化速率和灌水时间对氮肥在土壤中迁移的影响。

在定性研究的基础上,研究者在不同环境条件下从各自的角度开展对三氮迁移循环的规律和模型研究。王超(1997年) [28]在分析氮的迁移转化机理的基础上,借助于土柱装置的先进量测系统,试验研究氮类污染物在土壤中迁移转化的规律,探讨 NH_3-N 和 NO_3-N 在土柱内非饱和土壤中的时空变化过程,建立了符合氮的迁移转化的数学模型。闫秀懿等(2002年) [29]通过试验模拟得出,氮污染物净化数学模式在污染处理定量研究中起着重要作用,含水层中氮的运移数学模式包括生物化学反应过程的Double-Monod方程、吸附作用的影响离子交换反应方程、水动力学过程的运动方程和水流方程、溶质运移动力学过程的扩散方程。陆垂裕、杨金忠(2004年) [30]研究了不同类型氮素在二维饱和和非饱和土壤中运动及转化的数学模型,概化和简化了氮素集合体的划分,给出了氮素转化和运移的对流、弥散、硝化、反硝化、挥发、作物吸收、深层渗漏、固持和矿化等转化运移方式和控制方程。Geng [31]等人将氮循环过程看作灰箱进行土壤-地下水系统的氮循环迁移模拟,并在不同区域范围和不同环境条件下进行了应用,得到了满意的结果。阮晓红(1996) [32]通过室内土柱实验,研究了氮在包气带不同土质层中饱水条件下迁移转化的特征,建立了一维饱和土壤层中氮迁移的预测模型,结果表明:氮对地下水的污染因子是硝酸根,土质是影响土壤氮迁移的重要因素之一。在迁移转化环境条件相同的情况下,随着土壤颗粒中粘粒含量的增加,土层的净化容量增加,其中土层的反硝化反应速率的增加是硝酸根去除的决定性因素。马军 [33] (2005) 在北京永乐店田间试验的基础上,假设土壤由一系列无相互作用的一维土柱组成,运用HYDRUS2D软件,考虑了水力学参数,弥散度和矿化参数的空间变异性对夏玉米生育期内,3m网格为间距的100个采样点处所代表的土壤剖面的水分运动和硝态氮运移进行了大量的数值模拟,结果表明:(1)剖面250cm埋深处的土壤水渗透量和硝态氮淋失量呈现出很强的空间变异性,变异性对根带以下氮素淋失量的影响很小,它主要影响了氮素的转化项,单就考查该深度的氮素淋失而言,可以忽略矿化作用的空间变异性。(2)不考

考虑矿化速率的空间变异性, 氮素净转化量的半方差可用线性无基台值模型描述; 考虑矿化速率的空间变异性, 氮素净转化量的半方差可用球状模型描述, 其变程与土壤有机质含量的变程接近, 约为417m。张春辉(2001) [34] 在包气带模拟中, 采用一维不饱和水质模型、二维水流模型, 较好地反映出了包气带水流的状态, 采用ADI交替方向隐式差分, 保证了计算的稳定和收敛, 对包气带溶质迁移采用隐式差分方法获得了 $\text{NH}_3\text{-N}$ 在包气带土层中的迁移规律和污染预测数据。同时指出水流在包气带的运动为非饱和非稳定流, 由于特殊的大厚度介质作用, 污水渗流穿过包气带土层需要很长的时间, 这就为介质的吸附和微生物的降解提供了时间和空间延续的条件, 同时也增大了处理场的环境容量。在包气带土层中污染物能够很好地被去除, $\text{NH}_3\text{-N}$ 的硝化作用主要发生在包气带土层上部, 反硝化作用则贯穿于整个包气带和含水层。祝万鹏(1996) [35]利用Cameron平衡一动态吸附模型能很好地模拟 $\text{NH}_4\text{-N}$ 在土层中的下渗过程, 实验数值和计算机拟合曲线十分相符。根据曲线拟合求得Cameron平衡一动态吸附模型参数可以算出不同时间、不同深度 NH_4^+ 浓度沿程曲线。在土地处理系统中选择合适保护土层厚度, 防止 NH_4^+ 对地下水污染有实际意义。Bgergstrom, Verecken等[36] (1991)模拟了有植物生长土壤中水分和氮素迁移的SWATNIT模型。黄元仿(1994) [37]建立了一个一维情形下的土壤水、热、氮素的联合模型, 模型中考虑了矿化、生物固定一释放、土壤氨挥发、硝化和反硝化作用, 并用线性模式描述土壤按吸附, 植物根系吸收也在源汇项中。

1.5 论文的研究内容、方法及技术路线

1.5.1 研究目的和意义

我国水资源短缺、水污染严重, 实施污水处理无害化、资源化, 采用污灌和土地处理技术, 是完全必要和符合我国国情的。一方面, 它将使我国有限的水资源量大大的增加, 另一方面, 它将使我们的水环境得以净化, 进而实现资源、经济、环境、社会可持续发展的战略目标。但长期灌溉和盲目地进行污水的土地处理时污染物质可能会或多或少的经由土壤包气带土层随水向下渗透、迁移, 并在土壤中发生各种各样的反应, 最终有部

分进入地下水,使地下水水质恶化。而且地下水的污染比地表水更为隐蔽,即使地下水已经受到了较严重的污染,但它往往还是无色、无味的,一旦污染,也很难治理与恢复。

为了能更好地利用土地渗滤来处理氨氮废水,本文采用室内土柱模拟实验,将实际土地处理系统简化,采用垂直渗滤方式,模拟氨氮在土壤中的渗滤过程,分析氨氮的迁移转化规律,借以了解土壤渗滤对氨氮污染的净化机理,以便更好地指导氨氮废水土地处理的实际运用,实现土地处理的高效与防止污染。

1. 5. 2 研究内容

结合国内外的研究现状,本研究从渗滤介质、滤层厚度、进水COD变化、氨氮进水浓度及季节变化、进水方式改变等方面进行室内土柱试验,对污水土地渗滤系统进行研究。从保护地下水资源的角度,研究影响氨氮去除的因素,适时调整土地系统运行变量,提高其水力负荷和污染负荷,达到最优的效果。

(1)研究不同渗滤介质的渗透速率和污染物去除效果。主要以粉土、粉砂和中砂作为研究对象。

(2)研究试验初期不同土质对氨氮吸附效果。

(3)在系统稳定后,研究进水浓度变化对氨氮去除的影响。通过调整进水浓度观察和研究系统的污染物去除效果、渗透速率等。

(4)研究不同滤层厚度对系统污染物去除效果的影响。分别通过在粉土、粉砂和中砂土中每10cm深度和出水处取样,渗滤系统的污染物去除效果。

(5)研究系统的水力负荷周期的确定方法。主要从两方面进行:在定水头和干湿交替运行情况下系统稳定后,连续灌水,从出水速度与时间的关系来确定,另外就是通过测定氨氮吸附饱和与硝化随时间变化的关系角度来确定最佳水力负荷周期。

1. 5. 3. 研究方法

本课题主要采用室内土柱试验模拟和理论分析相结合的研究方法,

力求最大限度地接近工程实际,通过对各种进水方式(如干湿交替和连续进水),在室温环境中氨氮指标的长时间测试,找出条件限制下氨氮转化规律。并在系统稳定后通过连续进水方式,从氨氮去除和出水速率变化地角度分析最大水力负荷。

1. 5. 4 技术路线

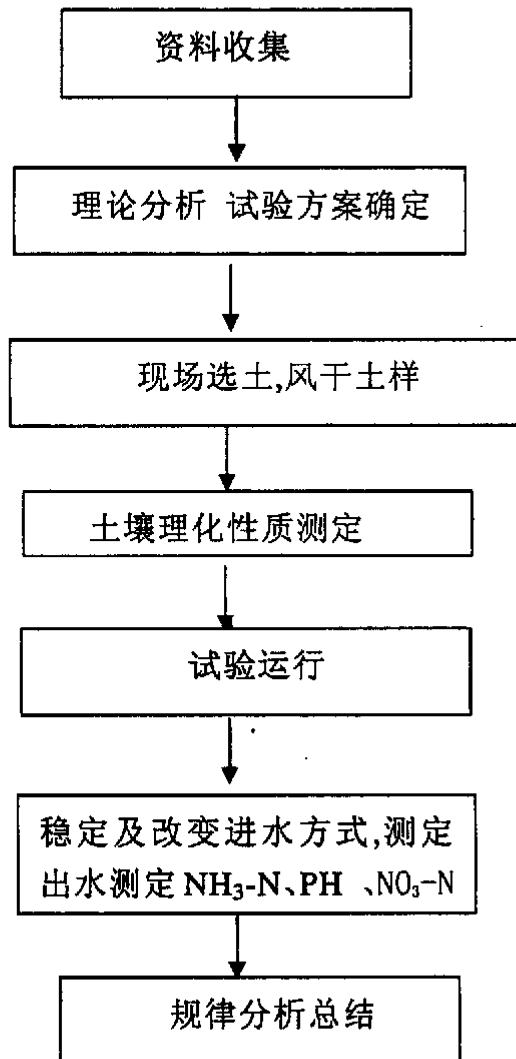


图 1-1 技术路线图

第 2 章 氮素转化相关机理

2.1 氮循环^[36]

氮是核酸及蛋白质的主要成分,是在细胞中发现的第四大常见元素,是构成生物体的必需元素,占细胞干重的12%。自然界蕴藏着丰富的氮素物质,其主要形态有三种:分子态氮,存在于空气中,数量最大,约占空气容量的4/5,无机氮化合物如铵盐及硝酸盐等;各种有机氮化合物如生物体中的蛋白质、核酸以及由死亡的生物残体进入土壤后转变成腐殖质等。

上述三种形态的氮素在自然界中因生物作用,不断地相互转化,进行着氮素循环,其转化的一般途径(如图 2-1)^[39]

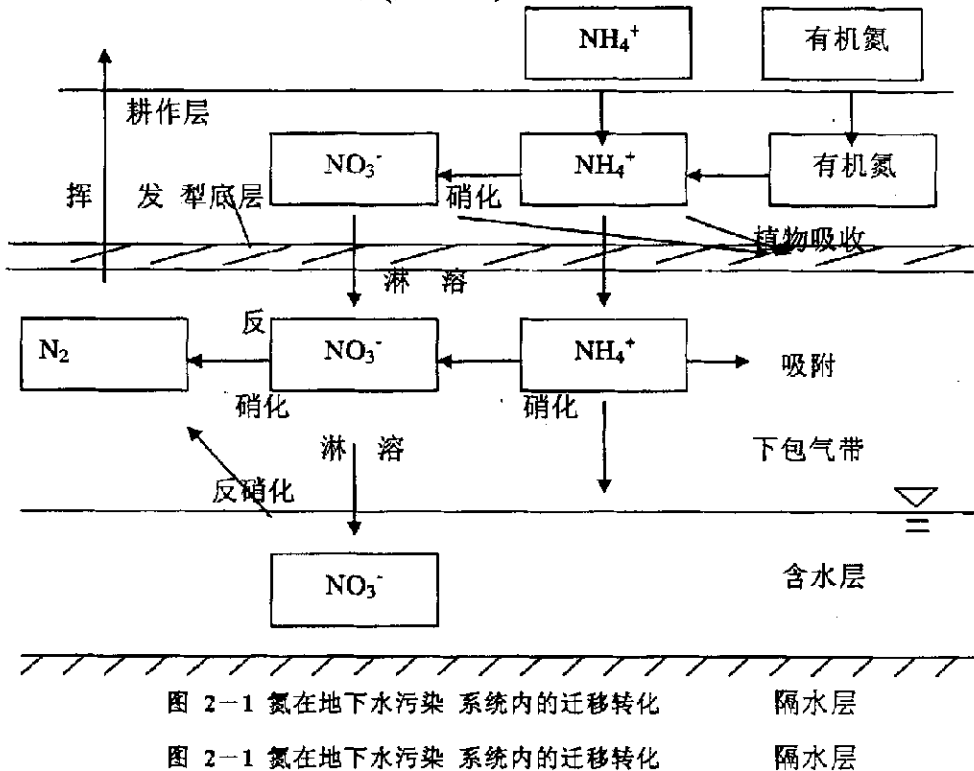


图 2-1 氮在地下水污染系统内的迁移转化

隔水层

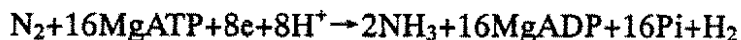
图 2-1 氮在地下水污染系统内的迁移转化

隔水层

2. 1. 1 固氮作用与固定化作用

从根本上说,包括 NH_4^+ 、 NO_3^- 和有机氮所有固定形式的氮,均来自大气中的 N_2 。年大约 65% 固氮来自陆地环境,包括自然系统和农业生产系统。海洋系统占的比例较小,为 20%。

固氮作用是个特别耗能的过程,固氮的总反应式可表述为:



该反应是在生物固氮酶催化下完成的,固氮酶主要由固氮铁氧还蛋白和固氮铁钼蛋白组成,能在常温常压下催化固氮反应。其生化机理是,电子由 Fe 蛋白传递到 FeMo 蛋白,在质子的参与下,利用三磷酸腺(ATP, Adenosine Triphosphate)水解释放的能量,逐步打破 N_2 的三键,而还原为 NH_3 。固氮的微生物据其生活特性主要可分为共生固氮、自生固氮、联合固氮三大类^[40]。然而现在占总固氮作用 15% 这样相当数量的固氮来自制造的肥料。

氮可被 100 多种不同的游离细菌以及部分放线菌、蓝细菌固定成氨(NH_3)。这些细菌既有好氧菌也有厌氧菌。如因氮菌属(好氧的)、拜叶林克氏菌属(好氧的)、固氮螺菌属(兼性的)和梭菌属(厌氧的)都能固定 N_2 。氨和氧是固氮反应的抑制物。固氮酶对氧极度敏感,一些游离的好氧菌只能在还原性氧压下固定 N_2 。

固定化作用是生物细胞将固氮的铵同化成氨基酸后再形成蛋白质或者同化成嘌呤、嘧啶后形成核酸,可以在好氧与厌氧的环境中发生。

2. 1. 2 氨化作用(矿化作用)

土壤中的氮绝大部分以有机态存在,大约占全氮量的 92%~98%,但有机态氮不能被植直接吸收利用,必须通过土壤微生物的矿化作用才能转化为可以被植物吸收、利用的无机氮形态。氮矿化是指土壤有机氮素(包括蛋白质、核酸、尿素等),在蛋白酶溶菌酶、核酸酶、尿素酶作用下,由难以被植物利用的有机态转化为可被植物利用的无机态(主要为氨态氮)的过程。它相当于固定化的逆过程,可以在细胞内外发生。如果氮是限制性营养,则固化占优势。反之,则发生矿化作用。一般来说,环境中碳氮比(C/N)>20 时发生净固定化。

反应方程为： $RCHNH_2COOH+O_2 \rightarrow RCOOH+CO_2+NH_3$

氨化作用在好氧、厌氧和兼性厌氧的环境下均可发生,通常在好氧条件下,氨化作用更容易进行^[41]。

矿化作用的影响因素^[17]：一定温度范围内，氮矿化随温度的升高而升高，但同时植物的吸收也增加，氮矿化随土壤水分的增加而增加，当土壤水分增加到一定值时，氮矿化迅速下降，且水分波动能增加氮矿化。矿化和硝化速率与土壤有机质含量呈显著正相关。有机质含量越高其矿化出来的氮量越高。氮矿化一般随土层深度增加而降低。土壤不同层次中有机质含量也是影响土壤氮矿化的主要因素。0~120cm 范围内，不同土层深度氮矿化率不同。这是由于随土层深度的不断增加，土壤透气性和有机质不断变化。土壤透气性逐渐降低，可供降解的有机质越来越少，微生物数量迅速下降，氮矿化随之下降。土壤物理状态如土壤滞水、紧实程度影响了土壤通气条件，这些性质的改变都会影响矿化效果^[42]。

2. 1. 3 硝化作用

硝化作用是微生物将铵转化为硝酸盐的过程。虽然一些甲基营养菌能利用甲烷加单氧酶及少量异养真菌和细菌氧化铵,但占优势的菌种是好氧自养菌。主要的硝化细菌是亚硝化单胞菌属和硝化杆菌属.反应方程如下： $O_2+2H^++NH_4^+ \rightarrow NO_2^-+5H^+$ (或： $2/3O_2+NH_4^+ \rightarrow NO_2^-+3H_2O+2H^+$) $\Delta G=-66Kcal$, 其反应能用来固定 CO_2 , 固定 1mol CO_2 需要 34mol 铵, $NO_2^-+0.5O_2 \rightarrow NO_3^-$ $\Delta G=-18Kcal$, 效率比第一步要低, 固定 1mol CO_2 需 100mol NO_2^- , 两类硝化细菌共存。

通常人们认为生物脱氮途径一般包括硝化和反硝化两个阶段，硝化和反硝化反应分别由硝化菌和反硝化菌作用完成。由于对环境条件的要求不同，这两个过程不能同时发生，而只能序列式进行，即硝化反应发生在好氧条件下，反硝化反应发生在缺氧或厌氧条件下。

现在已经有了新的理论^[43]突破,试验研究表明:硝化反应和反硝化反应是同时进行的,硝化反应不仅由自养菌完成,某些异养菌也可以进行硝化作用。如酸性森林土壤中异养硝化(Myrold,1998)。而且两种异养硝化过程同时进行是完全可能的。

异养硝化菌的两种硝化途径如下：

$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ 无机硝化途径

$\text{RNH}_2 \rightarrow \text{RNHOH} \rightarrow \text{R-OH} \rightarrow \text{RNO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$ 有机硝化途径

厌氧硝化也是可能的。世纪 80 年代末,荷兰工业大学等在 Mulde 发现了厌氧的自养型硝化细菌^[44]。其原理是在厌氧条件下,厌氧氨氧化菌以亚硝酸盐作为电子受体将氨氮转化为氮气,或者是以氨氮为电子供体将亚硝酸盐还原成氮气,该工艺中亚硝酸盐是一个关键的电子受体。与硝化作用相比,它以亚硝酸盐取代氧,改变了电子受体,与反硝化作用相比,以氨取代有机物作为电子供体。

硝化作用的影响因素^[45]:

硝化中最主要的微生物是自养的亚硝酸菌属和硝酸菌属,亚硝化细菌的世代时间比硝化细菌要长得多,但二者生殖期都长,且生殖期明显地受生长环境中的 pH、温度和剩余可溶性有机物浓度的影响。而杨秀玲^[46](2005)研究发现具有硝化作用的异养菌比传统硝化菌世代周期短,增值速度快,在高效去除氨氮的同时,还能高效去除 COD 及浊度。足够的碳源、氮源会使该异氧菌迅速繁殖,增大 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除速率减少硝化时间,节省能源。

① 温度

温度是影响硝化反应的主要因素之一,其主要通过影响微生物细胞的流动性和生物大分子活性来影响微生物的生命活动。一方面细胞内反应速度加快,代谢和生长相应加快,另一方面随着温度的升高,生物活性物质发生变性,细胞功能下降,甚至死亡,所以微生物有最适生长温度^[46]:生物硝化反应可在 4~45℃ 的温度范围内进行,亚硝酸菌最佳适宜温度为 35℃,硝酸菌的最佳生长温度为 35~42℃。温度不但影响硝化菌的比增长速率,而且影响硝化菌的活性。研究发现,硝化作用在 10℃ 条件下会受到抑制,6℃ 时其反应速度降至零,因此,低温对硝化作用很不利。当温度从 5℃ 提高到 30℃ 时,硝化速度也随之增加,而剩余溶解氧大 1.0mg/L 就足以维持这一反应。

② 溶解氧

硝化反应一般在好氧条件下进行,溶解氧浓度也会影响硝化反应速率,一般应大于 2mg/L。对于附着生长生物硝化,环境因素对硝化影响不像悬浮生长生物硝化那样敏感,但是,由于生物膜中存在溶解氧的传递阻力,为使硝化顺利进行,必须使液体主体区保持更高的 DO 浓度,一般

应大于 3mg/L, 因为 1.0mg/氨氮(以氮计)就需要 4.6mg/L 的溶解氧。

③ pH 值

一般认为硝化细菌敏感性较强, 最适宜的 PH 为 6.6~8.0, pH 值在 8.0 左右最佳, PH<6.0 时, 硝化作用下降, PH<4.5 时, 完全被抑制。李平(2005)^[47]认为硝化菌群最适 pH 值为 7.2~8.0, 系统处于酸性条件时, 亚硝化细菌的活性受到极大抑制, 硝化细菌的活性变化不大, 处于碱性条件时, 亚硝化细菌活性变化不大, 硝化菌的活性受到很大程度的抑制。

④ C/N 比

可生物降解含碳有机物与含氮物质浓度之比, 是影响生物硝化速率和过程的重要因素, 如果污水中 BOD 浓度较高, 异养菌与硝化菌竞争底物和溶解氧, 将使硝化菌的生长受到抑制。对于生物膜反应器, 一般 BOD₅ 面积负荷小于 9g/(m²·h) 时, 才可能发生明显的硝化作用。

2. 1. 4 硝酸盐还原

由于微生物在自然界的广泛分布, 大量存在, 世代周期短, N: C 较高, 并且微生物不断吸收氮素以供生长需要, 这使得微生物活体成为一个巨大的动态氮库。微生物同化硝酸盐还原是硝酸盐被微生物还原成铵, 同化为生物量, 这个过程是耗能的。大多数微生物优先利用铵。对于植物来说, 活跃的光合作用产生能量及硝酸盐本身的易移动性, 使铵硝化成硝酸盐利于植物吸收。

异化硝酸盐还原是兼性化能异养微生物在微好氧或厌氧条件下产铵。反应方程如下: $\text{NO}_3^- + 4\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ (董悦安认为是 $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$, 1999) $\Delta G = -144\text{Kcal}/8e$ - 这个反应的第一步是硝酸盐还原成亚硝酸盐, 产生能量, 再进一步还原成铵, 它不能提供更多的能量, 但能保存已固定的氮。在碳限制性条件下亚硝酸积累(反硝化作用占优势), 而在碳充足条件下, 铵是主要产物(驯服占优势)。如死水、污泥一些高有机质的沉淀物和病胃这样饱和的碳丰富的环境中这种过程占优势。

2. 1. 5 反硝化作用

反硝化作用指微生物还原硝酸盐经过各种气态无机物形式,最后生成 N_2 。这一过程使限制性营养从环境中流失。转化途径为: $NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$ 。反硝化作用的总反应是: $NO_3^- + 5H_2 + 2H^+ \rightarrow N_2 + 6H_2O$ $\Delta G = -212 \text{ Kcal} / 8e^-$ 转移,反硝化细菌一般是兼性厌氧异养菌,它们从有机质中获得能量和碳源。还原 1mol 硝酸盐所能提供的能量反硝化作用远多于异化硝酸盐还原。这样,在碳源不受限制、电子受体丰富的环境中反硝化作用将成为优先过程。王晓娟^[48] (2006)认为,几乎所有的微生物在好氧环境改变成缺氧或厌氧环境后均可以参与反硝化过程。那么在碳源不受限制的情况下,当土地系统具有良好的缺氧厌氧环境时微生物即可进行充分的反硝化脱氮。传统认为反硝化仅能在厌氧条件下发生,但现在已证明反硝化某些细菌也可在好氧条件下进行反硝化^[62]。同时,有研究表明反硝化是土壤中氮损失的主要因素,不利于土壤保肥。

反硝化作用的影响因素:

① 温度

反硝化作用最适宜的运行温度是 20~40 °C,低于 15°C 时,反硝化速率将明显降低。当温度低于 3°C 时,反硝化作用将停止。

② DO

反硝化过程一般在缺氧状态下进行。溶解氧对反硝化过程的抑制作用主要的,因为溶解氧会与硝酸盐竞争电子供体,同时还会抑制硝酸盐还原酶的合成及其活性。一般认为,在活性污泥系统中,溶解氧应保持在 0.5mg/L 以下,才能使反硝化作用正常进行,但在附着生长系统中,由于生物膜对氧传递阻力较大,液体主体区溶解氧浓度可控制在 1.0mg/L 以下。

③ PH

反硝化过程中最适宜的 pH 值是 6.5~7.5,不适宜的 pH 值会影响反硝化菌的增值和酶的活性。当 pH 值低于 6.0 或高于 8.0 时,反硝化反应受到强烈抑制。反硝化过程会产生碱度,这有助于把 pH 值保持在所需范围内,并补充在硝化过程中消耗的一部分碱度。

④ 有机碳源

一般认为,当反硝化反应器污水的 BOD_5/TKN 值大于 3~5 时,可以

认为碳源充足。如果污水中碳源有机物不足,应补充投加易于生物降解的碳源有机物,如甲醇、乙醇、柠檬酸、糖蜜等,城市污水和一些有机工业污水也可以作为反硝化的碳源物质。附着生长系统比悬浮生长系统所需的碳源量要低些,这是因为在附着生长系统泥龄较长,使内源代谢作用高于悬浮生长系统。

2. 1. 6 短程(同步)硝化与反硝化

由于通过硝化、反硝化过程的传统生物脱氮技术存在有能耗大、成本高等缺点,近年来国内外学者一直在寻找高效低能的脱氮工艺。短程硝化-反应及厌氧氨氧化反应开发的新型脱氮技术,是目前最简捷的一种生物脱氮途,基本原理就是将半硝化过程控制在 NO_2^- 阶段而终止的过程。实现的关键在于将一半的 NH_4^+ 氧化且控制在 NO_2^- 阶段,同时阻止 NO_2^- 的进一步氧化。

叶建锋^[50]通过试验表明亚硝酸菌作用的最适 pH 在 8.0~8.5 之间,硝酸菌在 pH 升到 7.5 以上时受到较大的抑制;最佳温度范围 25~30℃,温度升高或降低都会使亚硝化速率降低;当 C/N 为 1.96 时,亚硝化速率达到最大 C/N 继续增大,亚硝化菌的活性下降。李娟英^[48](2006)认为高浓度氨氮硝化过程中,高温和高 pH 有利于 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的生成,但浓过高的 $\text{NO}_2\text{-N}$ 对硝化过程有毒害作用,但有益于亚硝酸型硝化的发生,为短程反硝化提供条件,而低浓度氨氮硝化过程中,温度对 $\text{NO}_2\text{-N/TAN}$ 的影响较 pH 和碱度小很多,在 10~30℃之间, $\text{NO}_2\text{-N/TAN}$ 始终小于 10%, pH 和碱度是影响 $\text{NO}_2\text{-N}$ 生成的主要因素, $\text{NO}_2\text{-N/TAN}$ 的最大值在 50~60%之间。但由于 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的绝对浓度值较低,不会对硝化细菌产生毒害作用,反而会促进低浓度氨氮硝化的进行。因此适当调节废水的 pH 或碱度将有利于低温低浓氨氮废水的彻底硝化。高浓度氨氮最大硝化速率发生在 pH=8 左右,而低浓度在 pH=9 左右,偏碱性的环境有利于低浓度氨氮的彻底硝化。

2. 2 三氮在包气带及含水层中的转化机制

“三氮”转化过程包括氨化作用、硝化作用、反硝化作用,其中主

要是硝化作用过程,包括 $\text{NH}_3\text{-N}$ 转化为 NO_2^- 转化 NO_3^- ,在三氮转化过程中,细菌起着重要的作用,主要参与的细菌及其生态习性见表 2-1

表2-1 参与三氮转化的主要微生物类群^[18]

	微生物类群	生态条件
氨化细菌	假单胞菌属、芽孢杆菌属、梭菌属、沙雷氏菌属、微球菌属等,以及毛霉、曲霉、根霉等	含氮有机质丰富、水分适宜、通气良好的中性土壤
硝化细菌	亚硝酸单胞菌属、硝化杆菌属等,及真菌、放线菌等	土壤中性偏碱、通气良好、水分为田间持水量的50%~70%,温度为15—35℃,有机质对之有抑制作用 $2\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{亚硝化菌}} 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 158 \text{千卡}$ $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{硝化菌}} 2\text{NO}_3^- + 40 \text{千卡}$
反硝化细菌	产碱杆菌属、土壤杆菌属、固态螺菌属、芽孢杆菌属、黄杆菌属、盐杆菌属、生丝微菌属、副球菌属、丙酸杆菌属、假单胞菌属、根瘤菌属、红假单胞菌属、硫杆菌属	嫌气条件下, pH值在6.0—8.0范围内,有机质丰富,硝化作用愈强 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 4\text{NO}_3^- \xrightarrow{\text{反硝化菌}} 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + \text{能量}$

$\text{NH}_3\text{-N}$ 是三氮转化过程中的还原态物质,一部分由于浓度较高或者PH过高成为气态氨直接挥发到大气中。进入土壤中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ (通常占90%)在氧化环境中,极易在自养型微生物的作用下,首先发生亚硝化作用而转化为 NO_2^- ,这一过程由严格好氧细菌完成,通过氨氧化作用,好氧细菌从中获得生长所必需的能量,第二步是 $\text{NH}_3\text{-N}$ 进一步氧化为 NO_3^- 的过程,这一步由兼性化能自养细菌完成细菌完成,通过氨氧化作用,好氧细菌从中获得生长所必需的能量。硝化一般不需要有机质做为能源,但由于硝化作用

过程需消耗氧气和碱度,所以pH的降低和升高都会减缓硝化作用的进行。而且包气带的岩性以颗粒较粗,厚度较大时有利于硝化作用的进行。除硝化作用外,由于土壤颗粒表面绝大多数带负电, NH_4^+ 很容易受到土体的吸附。事实上,进入包气带环境的 NH_4^+ 首先被迅速吸附并保存在土壤中,然后才是硝化过程。很多研究者通过实验发现, NH_4^+ 在适宜条件下,在包气带土层的浅表层即迅速被吸附而减少。王红旗^[51]的实验证明, NH_4^+ 在土柱表面下5~7cm范围内出现峰值,向下即迅速降低。总之,排入环境的氨氮,首先被大量地吸附于土壤,然后会在适宜的温度、土壤pH及含水量、包气带岩性的影响下经硝化作用而转化为 NO_3^- ,并进入地下水,但能进入地下水的 $\text{NH}_3\text{-N}$, NO_3^- 是较少的。除非是污染物排放强度过大,超过了包气带的自净能力,或者是污水直接进入含水层。进入含水层中的 $\text{NH}_3\text{-N}$,在潜水含水层氧化条件下继续发生氧化而转变为 NO_3^- 。

2. 3 土地处理系统脱氮

2. 3. 1 土地处理系统脱氮机理

在土地处理系统中,约有 90%的氮是通过微生物的硝化、反硝化作用去除的,10%的氮通过植物吸收和沉积物的积累去除,挥发也是氮去除的一种方式。Reddy 和 Patrick 认为^[52],当 pH 值低于 7.5 时氨气的挥发作用可以忽略,只有当 pH 值大于 9.3 时氨气的挥发作用才比较显著。微生物的脱氮作用主要发生在土壤中的氧化还原层。由于植物的根区效应,在植物根系周围形成了许多好氧、缺氧和厌氧小区,硝化作用在植物根区的好氧环境下得以发生,由硝化作用产生的 NO_3^- 扩散到还原区,通过微生物的反硝化作用,被还原为 N_2 或 N_2O 而去除。当处理富含氨氮的污水时,土地系统中硝化作用的快慢是影响反硝化作用的主要因素,改善系统硝化作用途径是提高系统中溶解氧的含量,创造有利于硝化细菌生长的氧化还原环境;若进水中氮的主要存在形态为 NO_3^- 时,影响反硝化作用的主要因素是土壤中微生物可利用的有机碳。植物对氮的去除作用主要表现在^[53]:(1)吸收作用。污水中本身存在的无机氮和硝化作用产生的无机氮(包括 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$)均可以被植物摄取,用于植物生长,

最终通过植物的收割从系统中去除。(2)植物死亡腐烂后所释放出的有机碳为反硝化作用提供了碳源。实践表明,有植物的土地处理系统对氨氮和总凯氏氮的去除效果明显好于无植物系统^[54]。

2. 3. 2 影响脱氮效率的主要因素

(1) 温度

温度是影响人工湿地脱氮效率的一个重要因素。首先,温度对氨化作用速率的影响很大,Reddy 等认为,温度每升高 10°C ,好氧氨化作用的速率提高一倍。Vymazal 发现在土壤中,硝化作用的最佳温度范围是 $30\sim 40^{\circ}\text{C}$,反硝化作用的温度范围在 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ 之间^[52]。实践表明,脱氮效率受温度的影响较大,随着温度的降低,系统中 TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率降低。

(2) 溶解氧

在土地处理系统中,溶解氧含量是制约硝化作用发生的主要因素,另一方面,微生物的反硝化作用是一个严格的厌氧过程,当系统中溶解氧的浓度超过 0.2mg/L 时,反硝化作用难以发生^[54]。因此,土地系统中,需要同时存在好氧、厌氧两种不同的环境。改善土地系统中溶解氧状况的方法主要有:采用间歇进水,选用粒径大、空隙度高的材料作基质等。

(3) 氧化还原电位

氧化还原电位反映了土地系统中氧化还原环境的状况,系统中氧化还原环境对微生物的硝化和反硝化作用都有影响。早在 1984 年,Reddy 和 Patrick^[52]曾指出,适宜硝化、反硝化作用发生的氧化还原电位在 $+200\sim +400\text{mV}$ 之间。Kralova 和 Reed 也指出,当氧化还原电位达到 $+400\sim +600\text{mV}$,反硝化作用受阻。

(4) 碳源和氮源

反硝化作用过程中,微生物在缺氧条件下利用水体中的有机碳作碳源,以硝化作用的产物 $\text{NO}_3\text{-N}$ 作电子受体,将 $\text{NO}_3\text{-N}$ 还原为氮气从系统中去除。若以果糖作碳源,微生物将 1 克 $\text{NO}_3\text{-N}$ 还原为 N_2 需要消耗 2.86 克的 COD^[58]。可见,当硝化作用途径畅通, $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量高时,微生物可利用有效碳(以 COD 表示)的多少是制约反硝化作用的主要因素。反之,若系统中碳源充足,但系统中整体厌氧和硝化作用途径不畅通,不

能产生足够的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 时, $\text{NO}_3\text{-N}$ 的含量就成为制约反硝化作用的主要因素^[59]。因此, 目前常用碳氮比(有效有机碳与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 之比)来反映对微生物反硝化作用的影响。

(5) 停留时间、pH 值

延长停留时间, 有利于提高系统的脱氮效率。随着停留时间的延长, 系统中总氮 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TKN 的浓度呈指数降低^[60]。pH 值是影响微生物脱氮作用的又一个重要因素, 微生物的生命活动只有在一定的 pH 值条件下才能发生。一般地, 氨化作用的最佳 pH 值范围是 6.5~8.5, 硝化作用的最佳 pH 值范围是 7.5~8.6, 而反硝化作用的最佳 pH 值范围是 7~8^[52]。

第 3 章 室内试验设计

3. 1 试验目的

本研究从渗滤介质、滤层厚度、进水 COD 变化、氨氮进水浓度及季节变化、温度、进水方式改变等方面进行室内土柱试验,对模拟柱出水氨氮、pH 等指标进行监测分析,了解氨氮在土地处理系统中迁移转化规律,分析其环境行为对地下水的影响及土地处理系统可行性,以确定氨氮运移对地下水影响的土壤安全深度、季节变化时处理方式的调整及土壤类型的选择,进而为氨氮土地处理技术的深入研究和工程应用提供理论基础和技术支持。

3. 2 试验装置设计依据

废水中污染成分在土壤中的迁移转化受土壤质地、环境温度、植被、水力负荷等多种因素的影响,而土壤质地 in 土地处理系统形成后是不可人为控制调节的。因此土壤质地的选择是土地处理系统首先考虑的因素。

土壤质地一般划分为砂土、壤土、粘壤土和粘土四大类。土壤质地不同,土壤的结构和通透性也不同,对污染物的截留、迁移、转化产生的效应也不同。粘土类的物理吸附作用,能将进入土壤中的污染物,包括有机和无机组分吸附在土壤表面,增加污染转移的难度;壤土或粘壤土排水畅通,渗透性较好,土壤通气、透水,有利于生物和微生物活动及土壤中的污染物的降解和矿化;砂质土壤的渗透性好,排水十分通畅;因此,不同的土壤质地会影响污水在土壤中的运行速度和水量平衡状态,从而影响污水中污染物质的净化效率。

为达到试验的目的,结合土壤质地的影响,拟选择成都地区典型土壤:中砂、粉砂、粉土进行试验,分析不同土壤类型对氨氮去除效果的影响。

同时根据已有学者的土柱试验,选择直径 160mmPVC 管作为土柱容器,既防止直径过小产生的边缘效应和抽取出水所占比例过大而影响数

据的准确性。另外已有成果表明，氨氮的去除变化主要发生在土壤表层 100cm 以内，考虑不同土壤的去除效果差异，便于较为精确地了解氨氮随土壤深度的变化，拟定取样孔间距 10cm。

3. 3 试验装置

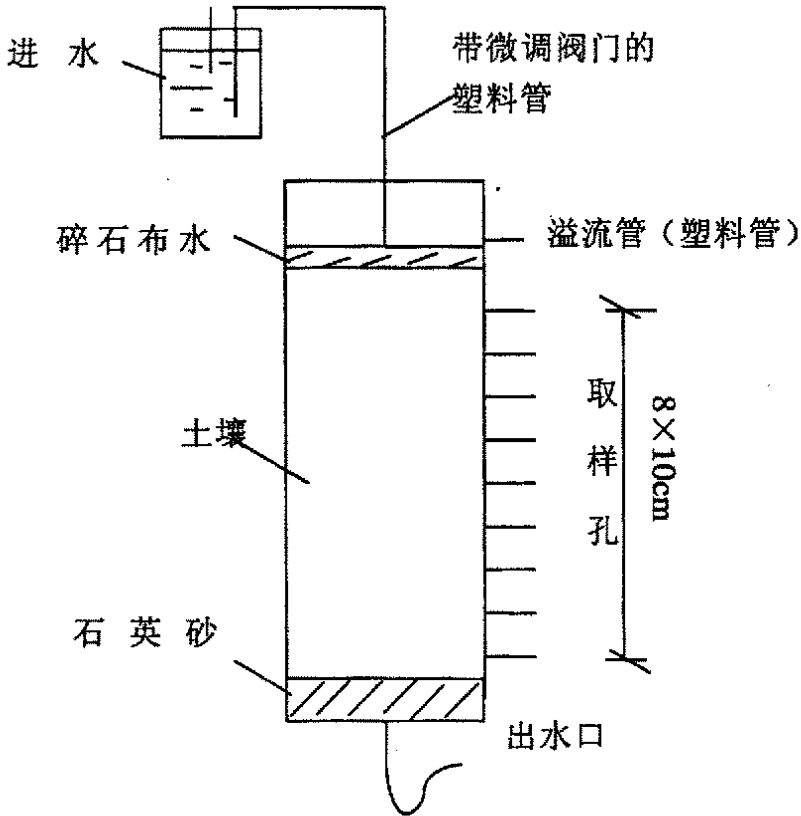


图 3-1 实验装置

实验装置主要由两部分组成，进水箱为利用虹吸原理制作的耐酸碱塑料桶，模拟土地处理系统用直径 160mmPVC 管（不透光以模拟地下环境），设 3 根土柱并联运行，分别装有粉砂、中砂、粉土。柱底出水口采用 U 型管，以防空气从下部进入土柱，模拟土壤深层空气分布的实际状态如图 3-1。

3. 4 渗滤介质的采集与预处理

所取土壤为成都 3 个典型区域的 0~30cm 的表层土。粉土取自西南交大校园, 粉砂、中砂取自成都市西三环外农田。土样理化性质如表 3-1。

将所采土样在阴凉通风处摊铺于聚乙烯塑料薄膜上, 经常翻动, 让其慢慢风干, 并趁半干时用木棒轻轻压碎, 去掉碎石、瓦砾、树根、草根、毛发等杂物。待完全风干(含水小于 5%)时将土样过 20 目尼龙筛备用。

表 3-1 土样理化性质

土壤名称	容重 (g/cm ³)	PH (1:1)	CEC (cmol/kg)	有机质 (g/kg)	砂粒 (%)	粘粒 (%)	孔隙度
粉土	1.42	5.2	10.25	8.35	80.23	19.77	0.322
粉砂	1.54	5.6	9.25	2.79	89.65	10.35	0.374
中砂	1.68	6.7	8.83	0.95	98.62	1.38	0.408

3. 5 土样装填及取样孔设置

将过筛后的土壤按天然容重分层装入 PVC 管中在装柱的过程中使其密实度均匀, 每层厚度在 5cm 左右。每层填装完毕对其表面拉毛。并注意将土柱壁边缘土壤压实, 确保无贴壁水流入渗产生边缘效应。

在土柱底用 200 目双层尼龙网封口, 向上依次装填 15cm 厚粗粒石英砂、5cm 厚细粒石英砂(石英砂作为承托层, 并和尼龙网一道防止土壤颗粒流失)100cm 土壤, 土上铺设 2cm 厚粒径 1~2cm 的碎石作为布水层, 以便布水均匀, 同时防止水流冲刷土层。碎石层上铺设 200 目尼龙网, 以滤掉污水中悬浮物, 同时与碎石层起到均匀布水的作用。在土柱侧面每隔 10cm 设置 1 个取样孔。取样孔用具有渗水性能良好且不被土壤颗粒堵塞的高分子材料制作, 取样孔需要在土壤装填过程中埋设。每个取样孔对侧埋设温度计, 以测定土壤温度, 分析不同深度土壤温度变化及与外界温度的关系。

3. 6 试验运行

土柱装填完毕, 向柱内投加清水, 连续渗流 2 周, 使土样充分饱水, 以改善土层的孔隙结构, 同时淋洗土壤本底氨氮, 至渗流速度稳定。

本试验跨越秋、冬、春、初夏季, 直接用稀释后高浓度的水样灌注土柱。自 2005 年 10 月 13 日至 2006 年 3 月 28 日为前期试验阶段。试验自然启动, 进水采用间歇布水方式, 每周期淹水 1 天, 落干 6 天, 液面高度保持 5cm (采用溢流管保持液面)。每个周期在灌水的 12 小时后从取样孔抽取水样。以后阶段为土地处理系统最佳运行的春夏季节, 在保持原进水方式测定土壤各层氨氮变化的同时, 改变进水方式, 通过测定的数据分析处理, 研究氨氮在土地处理系统中迁移转化规律。进水氨氮浓度为 289.881 ~435.446mg/l, 平均为 332.16 mg/L, COD 10~32mg/l。

3. 7 试验分析方法 (表 3-2)

表 3-2 试验分析方法

分析指标	分析方法、仪器	备注
土壤颗粒分析	筛分法、比重计法	南京土壤研究所《土壤理化分析》
土壤容重	环刀法	南京土壤研究所《土壤理化分析》
PH	玻璃电极法	上海 PH-3S 精密酸度计
COD _{Cr}	重铬酸钾法	国家环保总局《水和废水监测分析方法》
NH ₃ -N	纳氏试剂比色法	国家环保总局《水和废水监测分析方法》
土壤有机质	重铬酸钾法	南京土壤研究所《土壤理化分析》
CEC	乙酸铵法	南京土壤研究所《土壤理化分析》
NO ₃ -N	酚二磺酸光度法:	国家环保总局《水和废水监测分析方法》

3. 8 试验的启动效果

有资料介绍^[61] 系统的启动有自然启动和接种启动两种方式。采用生物处理污水时, 采用自然启动的反应器抗冲击负荷的能力比采用接种启

动的要好，而且有利于异养菌在填料上的附着生长，而引入较高浓度的接种污水则有利于硝化菌的接种生长和快速提高反应器的负荷。本实验采用间歇进水维持土壤干湿交替环境的自然启动方式。

启动期间 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果不稳定。这是因为系统启动初期，土地处理系统生物膜正处于形成阶段，当废水经过滤料时，滤料截留了废水中的悬浮物质，使微生物迅速繁殖起来，并进一步吸附废水中溶解性和胶体有机物。当水中溶解氧不足时，其摄取溶解氧的能力弱于异养菌，限制了硝化细菌的生长繁殖，影响了 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除。稳定阶段， $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率逐渐升高，这是因为随着土柱内微生物的繁殖，土壤填料内有机物逐渐减少，限制了异养菌的生长，硝化菌数目逐渐增加的结果。

$\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除主要与土壤内的硝化菌增殖量有关。以间歇方式投配的生活污水，向系统输送氨氧化菌增殖所需要的营养物质，在保持处理系统具有良好的氧转移性的条件下，自养菌、异养菌的若干微生物种群，在土壤微生物区系中的数量和活性发生变化，逐渐聚集、成熟，形成生物膜，使土壤活性增加。

在系统启动初期，土地处理系统生物膜正处于形成阶段，微生物作用微弱，有机物(粘附于悬浮固体上的有机物或大分子不溶性有机颗粒)主要依靠土壤填料的过滤和物理吸附作用去除，这是初期有机物去除率较高的主要原因；随着土壤填料对有机物吸附能力的逐渐饱和，有机物的去除率出现下降趋势。随着土壤填料上的生物膜逐渐形成，微生物去除有机物的能力也逐渐加强，系统达到稳定。

第 4 章 氨氮转化规律研究

4. 1 渗滤介质性质对氨氮去除效果的影响

介质的质地、结构、渗透性能和化学性质等均会影响系统氨氮去除效果。结构良好的渗滤介质实际上是由介质、水和空气构成的固-液-气三相体系。在这一体系中，介质中的粘土矿物、有机质及微生物是系统能够容纳、缓冲和分解污染物的关键因素。

在相同定水头，大致相同的进水浓度时，3 种土壤对氨氮的去除效果各有差异。以相同取样深度（20cm）处氨氮变化为例，如表 4-1

表 4-1 20cm 处氨氮浓度变化

项目	粉砂	粉土	中砂
进水浓度范围 (mg/L)	289.8~435.4	289.8~435.4	232.33~335.42
进水浓度平均值 (mg/L)	332.16	332.16	282.35
出水浓度范围 (mg/L)	153.23~180.42	9.60~19.72	229.21~336.42
出水浓度平均值 (mg/L)	161.70	12.95	274.35
平均去除率(%)	51.32	96.1	2.83

从表中可以看出，氨氮去除率关系为粉土>粉砂>中砂，而且在浓度 232.33—335.42 mg/L 下，中砂几乎没有去除效果。从表中还可以看出，粉砂、粉土柱的平均进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度较中砂柱的要高，而其平均出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度值却较中砂柱要低得多。此外，粉砂、粉土柱的进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度值波动较大，而出水浓度相对较稳定。

又以 05 年 11 月 29 日粉土和粉砂的去除率曲线为例 (如图 4-1)

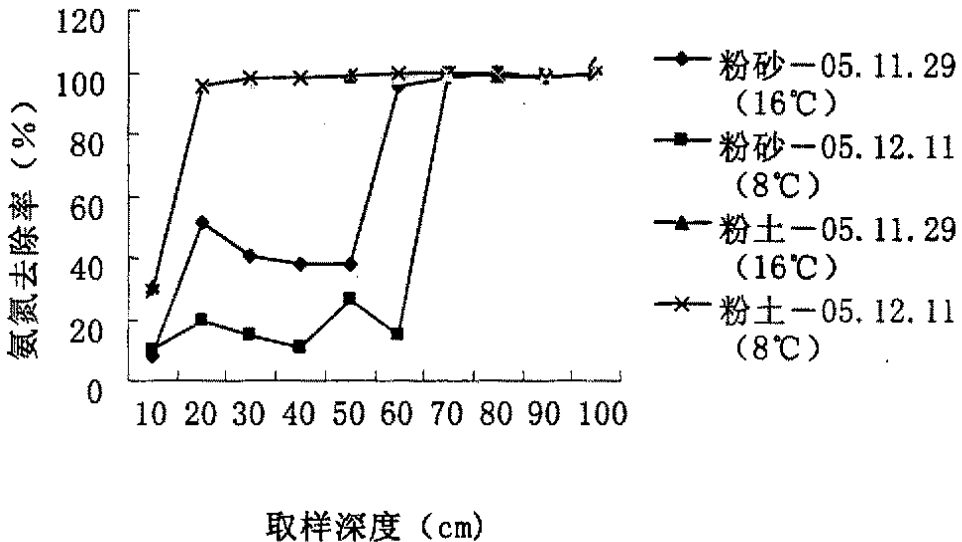


图 4-1 粉砂和粉土在同温时去除率比较

可以看出, 在去除率发生突变之前粉土的去除效果明显比粉砂要高。如在 10cm 处粉土、粉砂的去除率分别为 30.56%、8.22%。在 06 年 1 月 15 日 (8°C), 20cm 处去除率分别为 30.17%、10.60%。而且两种土壤在同一条件下, 去除率突变点也是不同的。如 05 年 12 月 11 日粉砂的突变点在 60cm~70cm 处, 粉土的突变点在 10cm~20cm 处。

由此可以看出粉砂、粉土对污水具有较高的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除能力, 且出水水质稳定, 耐负荷冲击能力强; 中砂的污染物去除效果较差, 且出水水质不稳定, 耐负荷冲击能力差。造成这种差别的原因主要由于土壤质地不同, 粉砂粉土粒直径小, 有些细小颗粒甚至接近于胶体颗粒, 比表面积大, 介质孔隙直径小, 污水在系统中的迁移距离长, 迁移速度慢, 缓慢的流动提供了更多的溶质与颗粒表面的接触机会, 因而吸附量更大, 也有利于微生物在短期内迅速附着挂膜, 因而污水中的污染物质可以得到较为充分地降解。本次试验所采用的粉砂和粉土小颗粒含量明显要多, 且粉土含的粘土矿物和有机质要比粉砂含量大, 其中阳离子交换容量大也是一个原因, 更易于通过吸附和微生物作用去除污染物, 同时污水在其中由于孔隙率小使得水流速度变小, 氨氮在土壤中的停留时间就长, 与土壤中微生物接触时间长。而中砂中小颗粒含量少, 比表面积小, 孔隙大, 氨氮与土壤颗粒接

触时间短, 吸附性能差, 土壤中微生物量也小, 因此, 其污染物去除效果较差。

4. 2 滤层厚度对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除效果的影响

一般来说, 系统的滤层厚度越大, 系统的纳污能力越强, 同时水在系统中的水力停留时间也就越长, 因此, 系统的出水水质就会越好。

以 06 年 1 月 28 日 (7°C) 的氨氮去除变化为例, 粉土、粉砂对氨氮的去除效果都好, 粉土最好, 在 70cm 左右就达到 99% 的去除效果 (图 4-2)

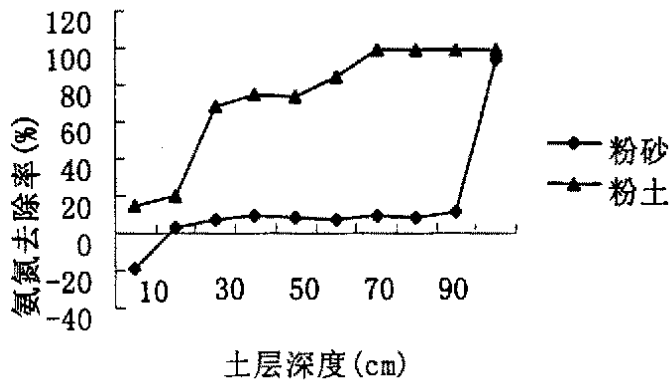


图 4-2 氨氮去除率随深度变化趋势

还可以看出随着深度的增加, 去除率也同步增大, 但与深度的增加不成线性关系。以去除率突变点为界滤柱上部的相对去除率较高, 往下逐渐下降, 去除率基本没有变化, 粉砂对氨氮的去除率突变点在 100cm 左右, 同样符合此规律。

这说明不同土壤同滤层厚度对同一浓度范围的氨氮去除效果是不同的, 还可看出粉砂的去除效果波动比粉土要大得多, 这也是土壤质地影响的原因。

氨氮主要通过挥发及土壤粘土矿物吸附而去除。吸附过程可以连续进行, 因为干湿交替的环境使土壤微生物能将粘土矿物吸附的氨氮氧化成硝酸盐或亚硝酸盐, 从而使土壤的吸附能力得到恢复。去除效率发生突变的

原因可能是表层静水复氧量是一定的,从上至下,吸附在土壤颗粒表面的 NH_4^+ 发生硝化,使得下部硝化作用的供氧量逐渐减少,而且硝化细菌对氧的敏感性强,到一定程度时硝化作用大幅度减弱。第二个原因是土壤溶液中的 NH_4^+ 因带正电荷与主要带负电荷的土壤胶体颗粒接触后被大量吸附,土壤溶液中铵态氮含量减少,进而使主要通过扩散机理迁移的铵态氮迅速减少,因此阻碍了铵态氮向深层土壤中迁移。

对于不同土壤氨氮去除率突变位置不一样的原因可能是,粉土同粉砂比较,粉土颗粒小,空隙率低,比表面积大,吸附的能力强,但是由于其孔隙率低,致使渗透速率降低,单位时间内土壤颗粒吸附的 NH_4^+ 绝对量少,复氧量又是不变的(主要指淹水期),土壤对氧传输的阻滞强,致使氧耗要比相同部位的粉砂要多,同时上部硝化细菌的数量和活性更强,硝化作用就更充分些,这样突变点的深度也就比粉砂要小。当然突变点并不代表在此位置氧已耗尽(这个假设能较充分地说明温度变化,氨氮去除突变点移动的原因)变化,只是说明此处的氧低到不能较好的进行硝化反应,或者此处氨氮去除已达到一定程度,反应不出供氧量。从表中也可知,厚度 1m 的粉砂能够使氨氮浓度为 300mg/l 左右的废水达到 90% 的去除率,而粉土只需 70cm 土层就能达到相同效果。也可以看出土壤深度的继续增加氨氮去除并没有太大变化,同时从中砂沿程去除率变化不大的情况来看,渗滤厚度的增加没有达到去除氨氮的效果,这是由其结构所决定的,可以想象就是再增加中砂土层厚度也不会对氨氮去除有效。所以单靠增大土壤渗滤层厚度是不能达到所要求的出水标准,首先还是应从土质方面去考虑去除效果的可行性。

另外从 06 年 4 月 25 日 (25℃) 粉砂、粉土氨氮去除率曲线(如图 4-3)

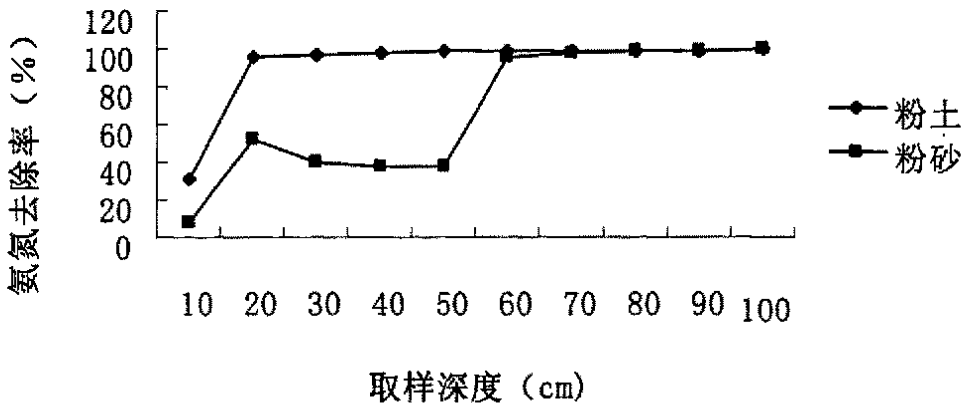


图 4-3 氨氮去除率随深度的变化 (06 年 4 月 25 日)

可见粉砂和粉土对氨氮净化主要发生在 70cm 和近表层 20cm 以内, 后随深度增加污染物净化能力明显减小, 主要原因是表层土壤和接近表层土壤中微生物活性最高。同时不同温度下对氨氮去除的主要深度也是不一样的。(后面有温度的专题研究)

4. 3 矿化作用

粉砂在 05 年 11 月 1 日-05 年 11 月 22 日期间 20cm~50cm 土壤层出现氨氮去除率为负的情况, 以 05 年 11 月 22 日各土层氨氮去除变化为例 (如图 4-4)。

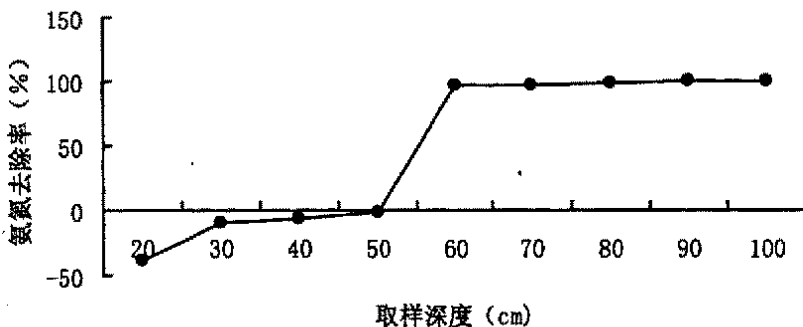


图 4-4 粉砂不同深度矿化影响

这可能是粉砂中有机氮发生了矿化。废水中的氮主要以有机氮和氨氮形式存在, 在本试验中是利用合成氨厂废水作为进水的, 其中有机氮含量

少，而粉砂取自农田，由于植物残枝腐败和微生物死亡，而使土壤富含有机质和有机氮。

矿化作用就是土壤中含氮有机化合物，在异养型微生物如各种细菌、真菌、放线菌等作用下，先降解成含氨基的简单有机化合物，进而分解成氨的过程。一般认为^[64]最适于微生物活动的土壤湿度，相当于土壤最大持水量的 60%~80%；在土壤温度 0~35℃ 范围内，随着温度的增高，微生物活动明显增强。研究发现，在温度为 5~35℃ 范围内，氮的矿化速率与湿度呈正相关，在一定的持水量范围内(0.46~0.54kg.kg⁻¹)，净矿化速率随湿度的增加而升高，当持水量超过该范围，净矿化速率则随持水量的升高而降低。好氧条件下，有机物矿化速率比厌氧条件下快，但是矿化速度要比硝化速度慢。干湿交替有利于矿化，砂土的氮矿化高于壤土和粘土。

在试验初期，不论是硝化细菌还是矿化细菌还来不及驯化和大量繁殖，结果土壤主要发生 NH₄⁺ 吸附，所以在 05 年 11 月 1 日以前，各土层土壤溶液中氨氮去除率为正。随着试验的进行，土壤微生物逐渐生长繁殖，数量增大，同时干湿交替环境不仅提供了良好的供氧环境也保持了较好的湿度条件，这样，有机氮在微生物的作用下发生了矿化，NH₄⁺ 进入到土壤溶液中，同时硝化细菌也在同样的条件下繁殖生长，只是硝化细菌的增长没有矿化细菌的增长快，数量也就相对要少，这样硝化作用的强度就没有矿化作用大。最终在吸附、硝化和矿化作用下表现出净矿化使土壤溶液中氨氮浓度大于进水。

再者，粉砂 50cm 以下部位一直没有发现氨氮去除率为负的情况。可能因为矿化在好氧的条件下矿化速率快的缘故。在 50cm 以下部位，水流中的溶解氧由于自上而下逐渐消耗。供氧量的不足使得矿化的速率也慢，因此矿化释放的 NH₄⁺ 量也就少，矿化的时间更长些，而且可能矿化细菌相对于硝化细菌对氧的敏感程度要强，也就是硝化强度要比矿化强，这样矿化出的氨被硝化了，净出水去除率就一直为正。在 05 年 11 月 22 日以后由于土壤中的有机氮总量由于矿化逐渐减少，这样矿化出的氨氮量也就逐渐减少，而且硝化细菌的进一步繁殖，在干湿交替的情况下硝化作用渐渐大于矿化作用后各土层出水氨氮去除率变为正，达到去除氨氮的目的。

从中砂的情况来看（如图 4-5）

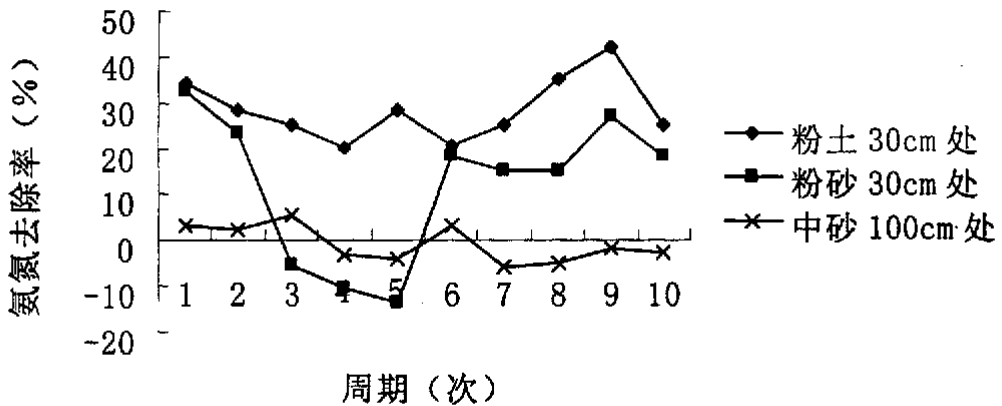


图 4-5 矿化影响曲线图

也有相同的情况，只是矿化作用不稳定，矿化期间氨氮去除率有正有负，可能最主要的是中砂吸附能力没有粉砂和粉土强，进水浓度(300mg/l)接近或超过了其对 NH_4^+ 的最大吸附能力，而且，砂质土壤矿化速率比壤土大，再者水流速度大，水力停留时间太短，也出现去除率为负的情况，但是负值量少，这与其中有机氮含量少有关。

但粉土(如图 4-5)却一直没有出现去除率为负的情况,原因可能是本身吸附容量大,矿化的速率也是最慢的,同时因为颗粒小,黏土成分大,溶解氧在土壤中的贯通能力弱,使得好氧带集中在 20cm 以内,以下部位供氧量不足以使矿化很快进行,本身的硝化作用很强。但是也可能在 20cm 以上部位有氨氮去除为负的情况。当然这些理论的解释只是推测,还需要进一步研究硝化细菌和矿化细菌世代周期关系以及两者对氧的敏感程度来更进一步说明矿化和硝化的关系。

4. 4 出水 pH 值与氨氮去除关系

pH 值是影响脱氮作用的环境因素之一。硝化细菌适合中性偏碱环境中生存,过酸过碱均会影响硝化速率,反硝化作用最适宜的 pH 值在 7.5-9.2 之间。

在系统稳定后,通过对粉砂、粉土、中砂各土层出水氨氮和 pH 关系图(如图 4-6、7、8),

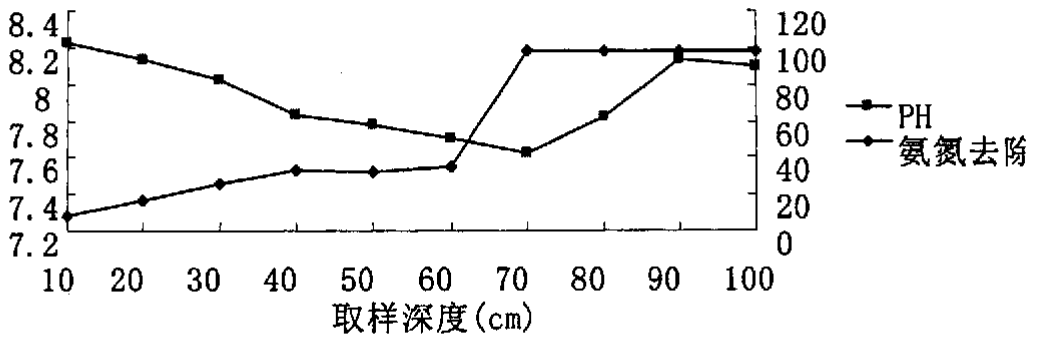


图 4-6 粉砂氨氮去除率与 pH 的关系

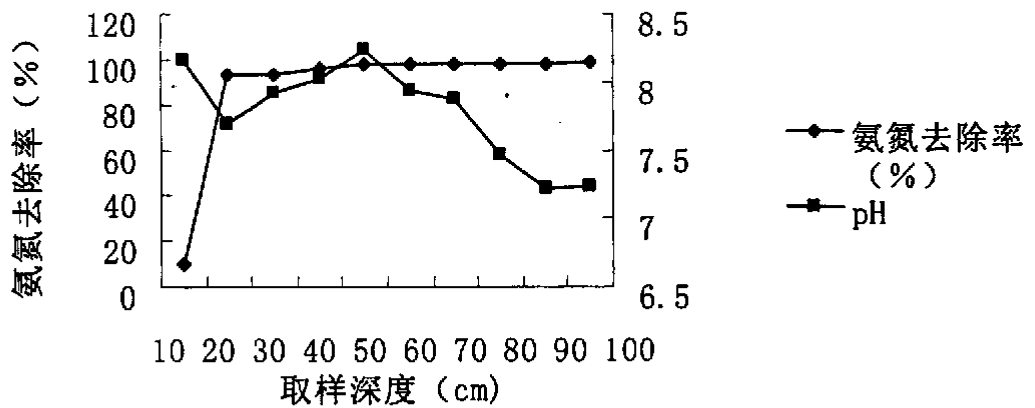


图 4-7 粉土氨氮去除率与 pH 的关系

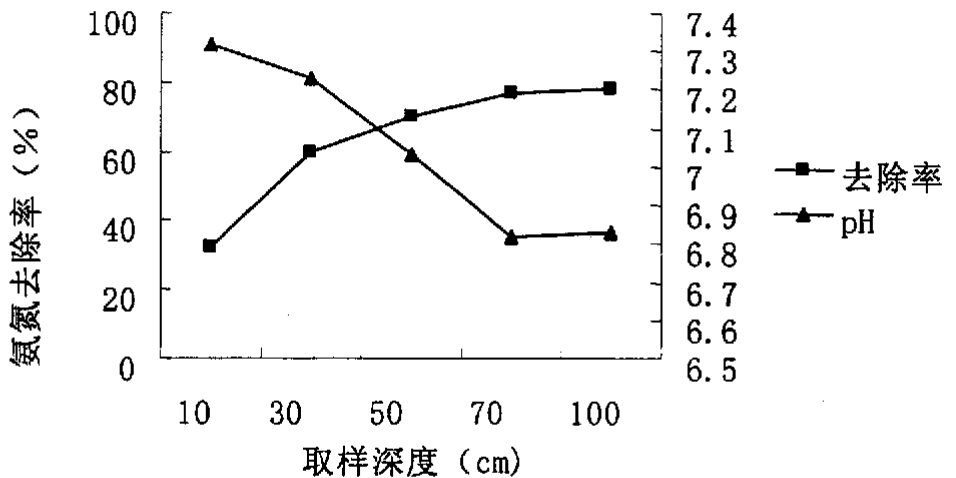
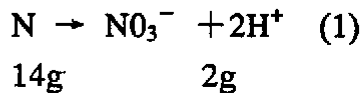
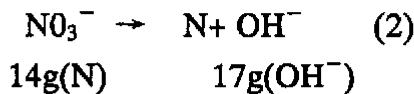


图 4-8 中砂氨氮去除率与 pH 的关系

进一步了解氨氮在土壤中的变化。在硝化作用阶段，硝化作用反应方程式为：



从(1)式可知，每 1g 氮的硝化就有 2/14g 氢离子的生成，硝化作用的结果将产 H^+ 引起环境酸度的增强，进而引起渗滤系统氧化还原条件的改变。不考虑氮的损失，反硝化作用的反应式为：



从(2)式可知，每有 14gN 的反硝化就有 17g OH^- 产生，即反硝化作用引起环境碱度的升高。

从图 4-8 中可以看出，中砂中出水氨氮浓度与去除率和 pH 相关性很好，随着氨氮去除率的上升，pH 逐渐下降，这是因为中砂粒径大，比表面积小，空隙率高，污水经过土层的流速快，渗透性强，水流停留时间短，而且砂粒对 NH_4^+ 的吸附容量有限，这样沿程用来硝化的溶解氧也少，溶解氧也易随水流穿透土层，因此在土层不易形成较好的厌氧和兼氧环境。而反硝化作用就很微弱，以致不发生反硝化反应。这复合硝化作用产酸 pH 下降，反硝化碱度上升的原理。这说明在 100cm 的中砂土柱中主要发生了硝化反应产生了 NO_3^- (在土地处理系统中 NO_2^- 一般易转化为 NO_3^-)。因为 NO_3^- 是带负电荷的离子，土壤颗粒也是带负电荷的，这样 NO_3^- 不

易被土壤颗粒吸附，易随水流向下渗滤进入地下水而污染地下水。

从粉砂的 pH 与氨氮去除率关系图（图 4-6）中，看出在 10cm~70cm 处 pH 随氨氮去除率的增加而降低，发生了硝化反应，而在 70cm~100cm 处 pH 随氨氮去除率的增加而增加。这是因为硝化作用主要发生在 70cm 以上的土层（此时氨氮去除率为 98.03%，而 60cm 处仅为 34.45%），而且土壤粒径小，有机质含量高，空隙率小，水流停留时间要长，易在土层中形成厌氧层，但是随土层深度的增加，厌氧程度要高些，越有利于反硝化细菌的生长，反硝化作用就越强，这样在各土层发生硝化的同时，也利于反硝化的存在。在 10cm~70cm 土层，由于硝化作用比反硝化作用强，硝化产生的酸度大于反硝化产生的碱度，结果 pH 随土壤深度增加而降低。在 70~100cm 土层反硝化作用越来越比硝化作用强，结果产生的碱度抵消了硝化作用产生的酸度，而使 pH 逐渐增大。从 pH 的逐渐增大的现象，可以推测 100cm 处出水中仍有相当的 NO_3^- 。在 70cm 处，PH 达到最大，说明此处的反硝化最强，在 70~100cm 又随土层深度的增加 PH 降低，因为 NH_4^+ 硝化产生的 NO_3^- 经沿程的反硝化作用逐渐减少，能参与反硝化的 NO_3^- 也就少，产生的碱度逐渐变弱，而使 pH 逐渐降低。

同理也可以解释粉土（图 4-7）中 pH 的沿程变化，只是它在 10cm~20cm 处 PH 逐渐降低，在 20~50cm 处 pH 渐升，随后开始逐步降低，到 90~100cm 处稳定在 7.2 左右，说明已反硝化较充分，出水 NO_3^- 浓度可能很小。

4. 5 水力负荷周期确定

土地处理系统对氨氮的去除主要由过滤截留、吸附和氨化作用、硝化作用和反硝化作用来完成。生活污水中的有机氮首先在氨化菌的作用下通过氨化作用转化为氨氮。然后，氨氮在亚硝酸细菌和硝酸细菌的作用下氧化成硝酸盐。硝酸盐在缺氧的条件下，被反硝化菌作用最终被还原成 N_2O 和 N_2 等。过滤截留和吸附作用主要起调节机制，而有效的去除主要靠生物降解。生物降解包括好氧生物降解和厌氧生物降解，其中发生在好氧-厌氧交替带的好氧生物降解是土地系统去除污染物的主要过程。

影响氨氮去除效果的因素有：进水浓度、入渗速率、水力负荷周期、渗滤介质、环境温度等，其中水力负荷周期直接影响系统运行的优劣和效

率。一次淹水时间过长将影响净化效果，过短将不利于处理能力的提高。淹水后的落干时间过长，会破坏系统内部的微生物群落，过短时间不利于好氧环境形成，因此水力负荷周期是快速渗滤系统最重要的设计参数，它决定着系统对污染物的去除效果及其水力容量的充分发挥。本研究是在试验的基础上，试图提出一种以最优水力负荷为目标的水力负荷周期。

4. 5. 1 水力负荷试验

系统在连续运行后的春季，对粉砂、中砂和粉土进行试验研究。用恒定水头连续加水，测量不同土层的单位时间的出水量，可知粉砂层和粉土层的入渗率随时间而递减逐渐达到一个稳定值，该值即为稳定入渗率。结果表明，粉砂层的稳定入渗率为 0.55cm/h ，出现在 28h 以后，粉土层稳定入渗率为 0.37cm/h ，出现在 36h 以后；中砂层的稳定入渗率为 7.25cm/h 不随时间变化（如图 4-9）。

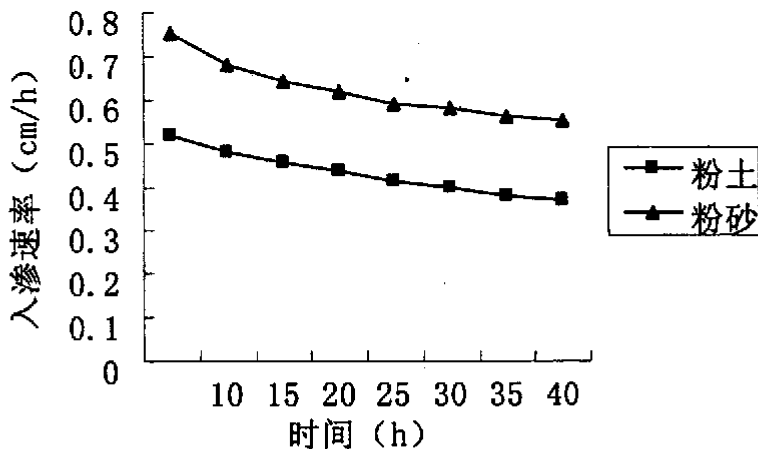


图 4-9 不同土壤入渗速率

因此， 28h 和 36h 就可作为粉砂和粉土的最佳淹水时间。粉砂和粉土入渗率减小的主要原因是施水后土层结构对悬浮物的不断截留阻塞、生物膜的生长及微生物产气等因素堵塞表层土壤孔隙。从粉土和粉砂的稳定速率来看，原来设计的一天淹水要比通过水力负荷试验确定的最大淹水期（粉土很粉砂分别为 36h 、 28h ）要短。

按新的水力负荷试验测得的粉土、粉砂各土层氨氮去除率(%)变化如

表 4-3

表 4-3 粉土、粉砂各土层氨氮去除率(%)变化

土样	10cm	20cm	30cm	40cm	50cm	60cm	70cm	80cm	90cm	100cm
粉土 1	30.56	96.10	96.99	97.64	98.69	98.50	99.21	99.22	99.42	99.64
粉土 2	34.25	95.25	95.33	97.34	98.24	97.26	99.12	99.24	99.11	99.23
粉砂 1	8.21	51.7	40.35	38.0	38.00	95.72	98.16	99.36	98.587	99.73
粉砂 2	9.25	48.32	42.33	30.27	35.25	93.25	97.36	98.23	98.33	99.21

注：1、2 分别代表原水力负荷和最佳水力负荷时土样

可以看出虽然淹水期延长但去除率大致相当,如 10cm 处粉土在两种状态下分别为 30.56%、34.25%,粉砂在 50cm 处分别为 38.00%、35.25%,其它各层的去除率都相差无几。粉土和粉砂去除率为 90%以上的深度也分别都是 20cm 和 60cm。这说明淹水期也不是越短越好,特别是对于渗透率较小的土壤。这是因为土壤渗透率小,污水复氧速度也就小,这样在淹水期硝化细菌的活性也就不是很强,主要的硝化还是在落干期发生,所以小于最佳水力负荷的运行方式并不能提高系统的处理效果,因此污水的处理量也就达不到最大。

对于中砂,因为其渗透速率是定值,而且速率大,我们无法用渗透速率的稳定来确定最佳淹水期。由试验知不但其水流速率大,吸附容量也少,因此淹水期稍长即会导致污染组分的吸附饱和及穿透现象的发生,水力停留时间短,也难以在系统中形成厌氧带,不能较好地实现反硝化。所以在中砂系统可以考虑吸附饱和及穿透问题以确定最佳淹水时间。

实际上土地处理系统的运行周期主要就是确定污水的淹水时间和落干时间,即土层对污染物吸附饱和而失去净化能力的时间与停止污水施用,使土层恢复净化能力的时间。

下面着重研究研究这两个方面。

4. 5. 2 土层吸附饱和试验

选择氨氮为污染物试验指标,进水氨氮为 325mg/l,结果表明,中砂层 3h 后,完全失去净化能力,粉砂在 10cm 处 5d 后完全失去净化能力,

粉土在 10cm 处到第 10 天都没有发现吸附穿透现象(如图 4-10、4-11)。

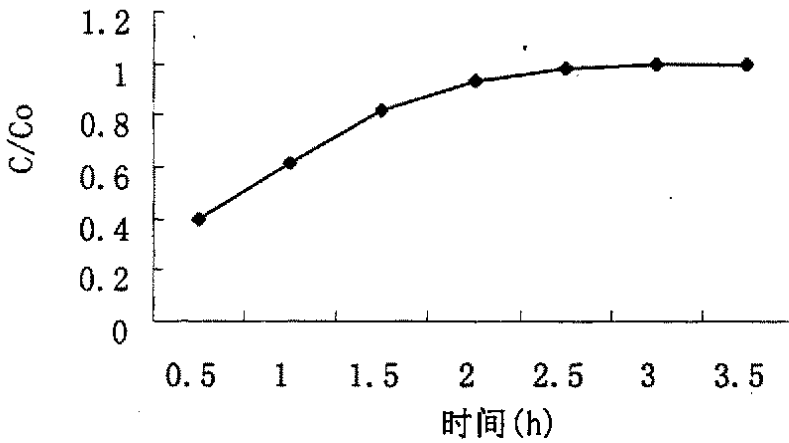


图 4-10 氨氮在中砂中饱和吸附曲线

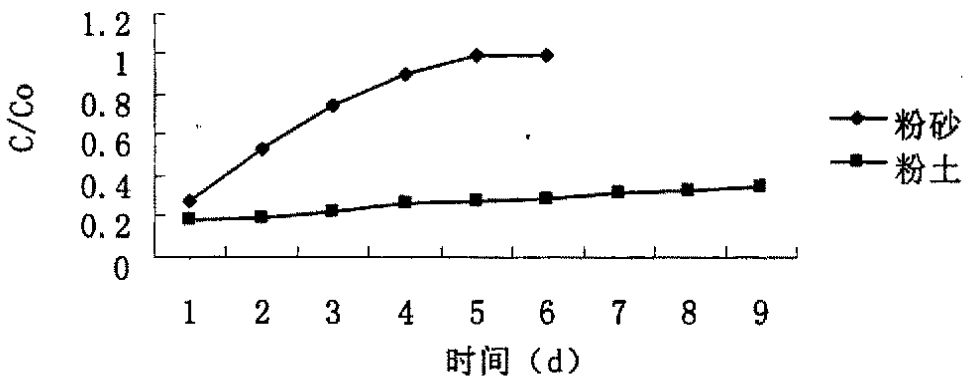


图 4-11 氨氮在粉砂和粉土中饱和吸附曲线

而粉土和粉砂渗透速率稳定时间分别为 36h 和 28h, 远远小于吸附穿透的时间。所以从最佳去除效果来看, 类如粉土和粉砂渗透速率小的土壤还是最好以渗透速率的稳定时间来确定淹水时间。这种方法也可以用原始污水的浓度与处理浓度的比值进行判别土层要达到某种吸附极限所需要的淹水时间, 即 C/C_0 。其中 C_0 为污水原始浓度, C 为处理后浓度。

4. 5. 3 土层对氨氮净化能力恢复试验

因为粉土土样吸附能力很强，氨氮饱和需要的时间很长，拟选定粉砂 10cm 处和中砂 100cm 处做试验。先测氨氮本底值，然后做入渗试验，待土层吸附饱和而失去净化能力后停止入渗，按不同时间间隔取饱和后的土样，分析土样中的氨氮含量，当土样中氨氮含量接近本底值时，认为土层已恢复净化能力，所用的恢复时间为设计落干期。中砂 2d 后值降至本底值（如图 4-12），粉砂（如图 4-13）10d 后，土层中氨氮值接近本底值。

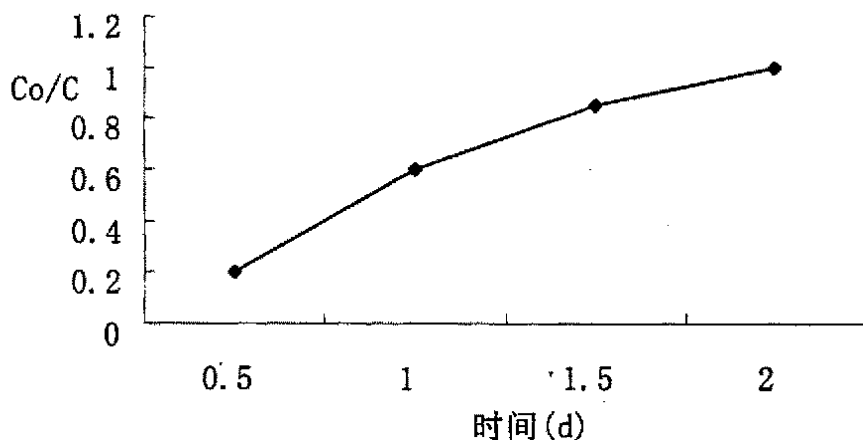


图 4-12 中砂中氨氮饱和恢复试验

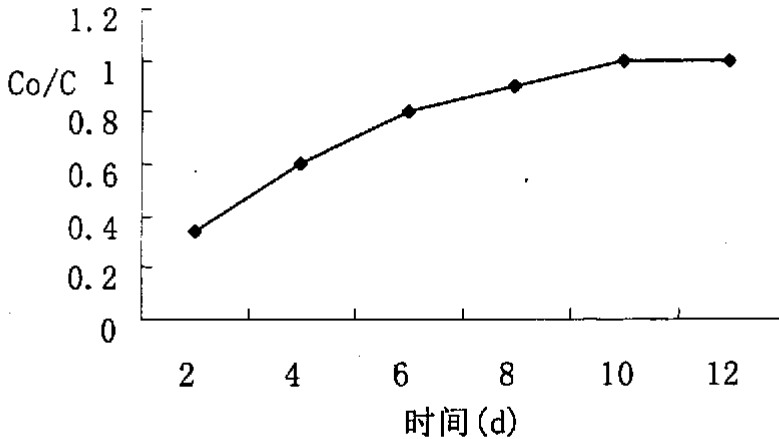


图 4-13 粉砂中饱和和氮氮恢复试验

设计中当 $Co/C = 1$ 时 (C 土为土样氨氮浓度 Co 土为土样背景浓度), 可以认为土层已恢复了净化能力。根据 Co/C 值判别, 可以判定各种土层间歇时间分别为粉砂 10d、中砂 2d。中砂的恢复时间短, 原因是中砂空隙率大、持水度小, 排水容易, 有利复氧, 加之吸附容量小。

从试验中可以看出, 吸附饱和后恢复至本底的时间要比饱和吸附的时间要长得多, 如粉砂吸附和恢复的时间分别为 28h 和 10d, 这说明吸附速度要比降解速度要快得多。

4. 6 好氧厌氧环境影响

厌氧转化的速率比好氧的慢得多。淹水期主要对污染物进行吸附, 落干期主要通过硝化作用对吸附在土壤表面的氨氮降解并为下一次吸附提供格位。通过对粉砂、粉土淹水期, 刚出水时及停止进水时数据采样, 发现随着淹水时间的延长, 在氨氮出水曲线突变点 (粉砂中突变点下移) 的土柱上层各取样点的出水浓度增大, 而其下部则变化不大 (如图 4-14)。这是因为粉土、粉砂上部主要进行好氧的硝化过程, 淹水期随着时间的延长, 土壤复氧能力变差, 硝化作用减弱, 土壤的吸附速度减缓。

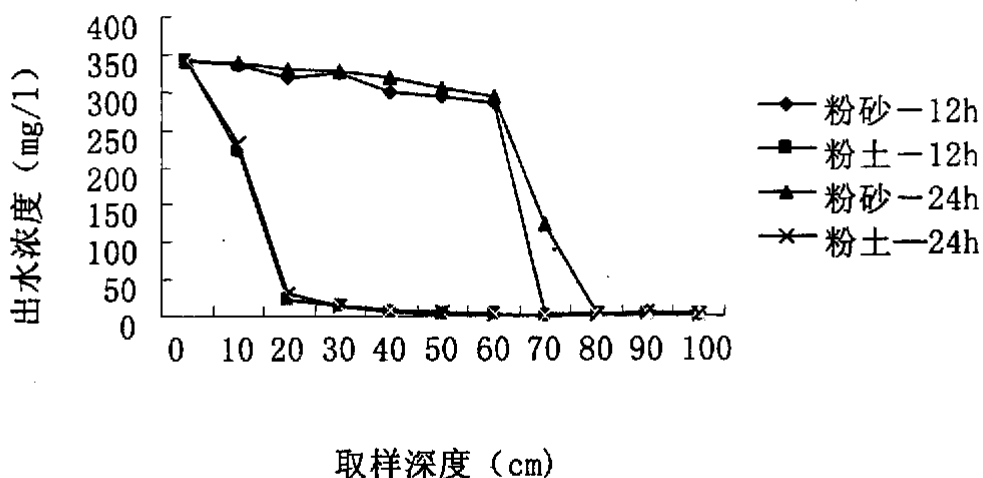


图 4-14 淹水期 12h 和 24h 不同深度氨氮浓度

在粉土中所有土层随着时间的延伸，去除率没有多大变化，可能因为本身的吸附能力也比较强，部分氨氮因水的停留时间长而被硝化，氨氮的去除主要在 20cm 以内，没有通过硝化的氨氮被土壤表层吸附了。而在中砂中淹水期内，因为停留时间过短，主要还是通过吸附去除氨氮，随着时间的延长，氨氮吸附速度减慢，而使出水氨氮浓度变大。

另外通过测定各土层 NO_3^- ，发现在中砂中浓度较大，随着淹水时间的延长， NO_3^- 浓度变小，其实这不是反硝化的结果，而是在淋洗过程中随水流流出土柱。且各层浓度没多大变化，而在粉砂和粉土中 NO_3^- 是变化的，都是从上至下先增加再减少，出水已监测不到 NO_3^- 。就是在 7 日的落干期间也有土层监测不到 NO_3^- 。这可以说明粉土落干期长短对反硝化没有多大作用，因为中下部一直处于厌氧状态。

4. 7 稳定性与抗冲击研究

以粉砂 30cm 土层去除率曲线为例（如图 4-15），氨氮去除率先下降再上升，随后又下降到达稳定，最后又逐步上升达到稳定。

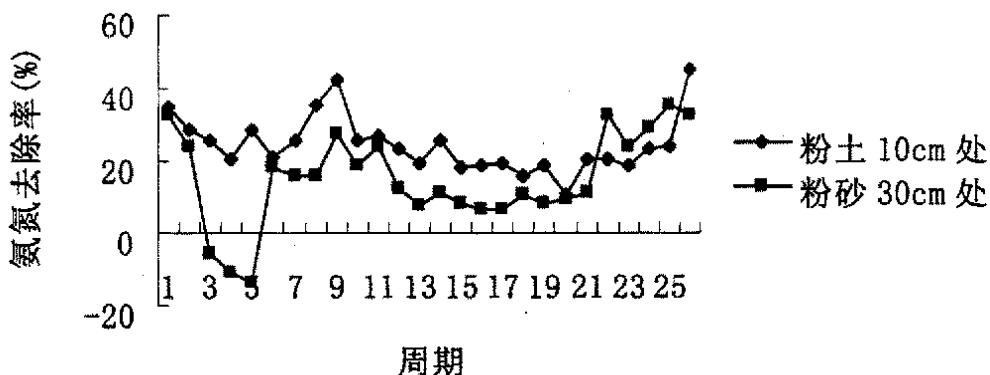


图 4-15 粉土和粉砂氨氮去除率趋势

第一阶段(1~5 周期)因为氨氮的吸附作用使出水由 32.44% 的去除率逐渐降到 -13.45%，最终使出水浓度小于进水。开始阶段是系统吸附强度随着进水时间的推延逐渐降低的，在渗滤系统中阳离子交换容量是有限度的，土壤胶体对 NH_4^+ 的吸附很容易达到最佳吸附状态。这样随着渗滤实验的进行，渗出液的 NH_4^+ 浓度不断升高并逐渐接近输入液 NH_4^+ 浓度，最后阳离子交换吸附作用达到动态平衡， NH_4^+ 的吸附与解析速度也达到动态平衡，渗出液的 NH_4^+ 浓度应等于输入液的 NH_4^+ 浓度。就是最后(第 5 周期)渗出液的 NH_4^+ 浓度大于输入的 NH_4^+ 浓度，这可能是矿化作用，前面已讨论。这样因吸附饱和而发生穿透造成去除率为负。还有就是初期硝化细菌尚未发育成熟，硝化作用很弱，主要靠吸附作用去除氨氮。它表明在系统运转初期，系统内微生物的发育需要一培养期。第二阶段(5—10 周期)，去除率又上升到 18.23%，是因为干湿交替加之硝化细菌培养趋于成熟， $\text{NH}_3\text{-N}$ 发生硝化而去除氨氮。第三阶段由第 10 周期到 22 周期去除率在 10% 左右波动，这是因为温度降低，硝化细菌的活性减弱，最后是因为春夏季温度升高生物膜的活性增强而使氨氮去除率逐渐增大。

粉土变化趋势同粉砂，但一直都是正的去除率，而且随温度变化的波动性。因为粉土很强的吸附能力，随外界条件变化的稳定性强，抗冲击能力强，还有可能粉土中硝化细菌活性稳定程度比粉砂中的强。下面单就增大进水浓度来说明三种土质的抗冲击性能。

在试验的后期，人为增大系统进水浓度，以观察系统的氨氮的去除效

果（如图 4-16、17）

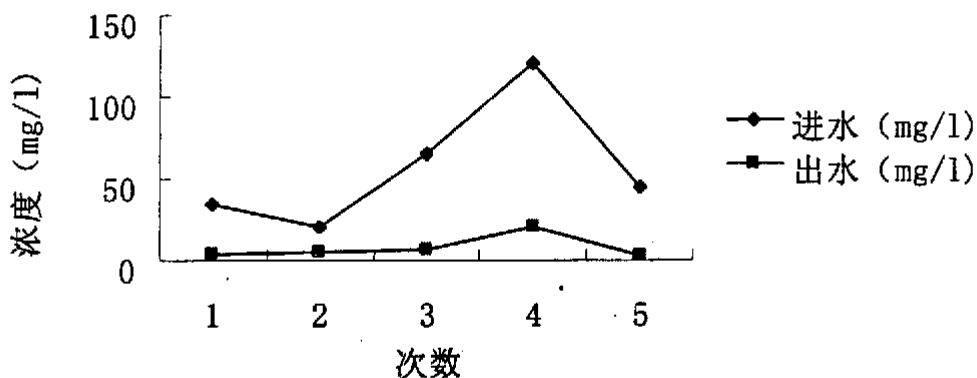


图 4-16 中砂氨氮进出水浓度曲线

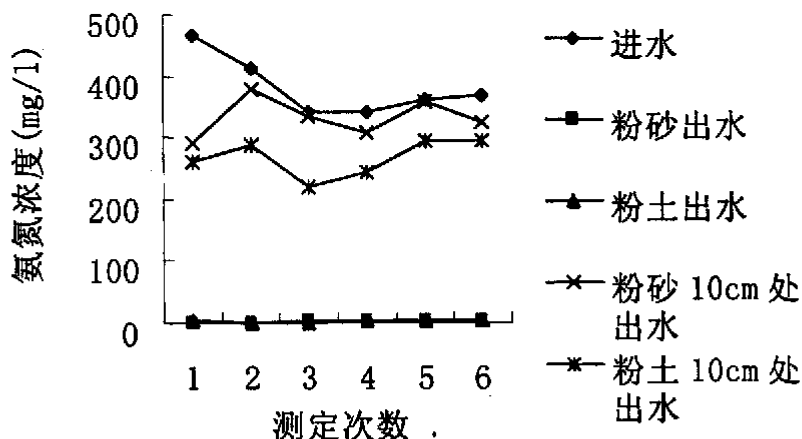


图 4-17 粉砂和粉土进出水氨氮变化曲线

结果表明，粉砂和粉土都具有较强的耐负荷冲击能力，尽管进水浓度在 320~470mg/l 范围变动增大，但其出水变化幅度很小，一直在 3mg/l 左右。但在土层 10cm 处，粉土出水变动比粉砂要缓，说明上部土层，粉土比粉砂耐冲击负荷强，而中砂耐冲击力要差得多，虽然进水只是在 25~120mg/l 范围内变动，出水浓度明显随进水浓度的增大而增大，在 5~10mg/l 之间的较大范围变动。

4. 8 运行方式对氨氮去除率的影响

因为中砂渗透性能好,但其阳离子交换容量小,对污染物的吸附很容易达饱和,易产生污染物穿透现象,出水随进水的变化敏感,拟通过改变运行方式了解系统对氨氮的去除效果。

在系统稳定后的夏季进行试验。试验表明,当系统采取 1 天淹水 1 天落干或 1 天淹水 2 天落干的方式运行时,在每个淹水期的前几个小时(一般小于 12 小时),系统的出水水质较好。但随系统的运行,系统的出水水质逐渐变差。而将系统的运行方式由 1 天淹水 2 天落干,改为每天投配污水 2 次(投配时间为 30 分钟),每 12 小时投配一次时,系统出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度小于 3mg/L ,去除率达 90% 以上。这一试验结果说明,通过增加单位时间内污水投配次数,减少每次污水投配量,可以明显提高系统对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效率。

之后,加大进水浓度,由原来 40mg/l 提高到 80mg/l ,采用 1 天淹水 2 天落干,改为每天投配污水 2 次(投配时间为 30 分钟),每 12 小时投配一次时,系统出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度小于 5mg/L ,而且波动性明显比连续淹水一天的要小得多。

以渗透速率大(如中砂)的土壤系统处理氨氮时,经过驯化培养,表面会生长着具有硝化功能的生物膜。当污水流经时,通过土层的机械过滤截留、吸附并在生物膜的作用下降解。但当选择的运行方式不当时,系统的淹水期过长或系统一次性投配的污水量过大,则很容易产生由于系统的有限吸附容量,而产生污染物穿透现象。高频率间歇性淹水的方式由于单位时间内污水投配次数多,一次性投配的污水量少(减少了每次投配的污染物负荷),使渗滤介质对污染物的吸附还未达饱和,便开始落干。从而避免了系统由于其渗滤介质的吸附容量小而导致污染物穿现象的产生。另外系统落干频率高,系统的复氧效果好,加强了系统内有机污染物的好氧生物降解及硝化作用的进行,有利于系统吸附容量的恢复,从而提高了系统的污染物去除效率。

由此可见,高频率间歇性淹水的方式克服了系统由于其水力负荷和污染物负荷高而易产生污染物穿透的现象。因为承受负荷冲击强度低,所以对于地下水埋深较浅的地方,而且土质渗透速率大,运行方式不易控制的条件下,最好不用土地处理法处理污水,以免污染地下水。

4. 9 温度对氨氮去除的影响

从粉砂中氨氮去除率随深度变化的曲线中（如图 4-18）

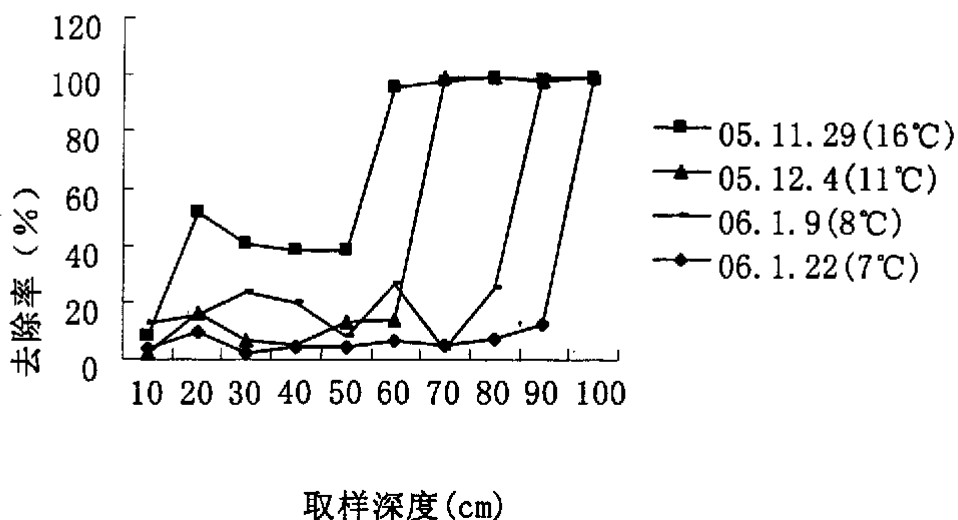


图 4-18 不同温度时各取样孔氨氮去除率曲线

可知，在同一土层位置，高温时的去除率要明显高于低温状态，如在 20cm 土层处， 16°C 、 7°C 时去除率分别为 51.71%、9.25%，去除率相差 4.59 倍。另外从温度在 7°C （如 1 月 22 日）、 8°C （如 1 月 9 日）温差较小时的曲线变化图可以看出，去除率相差最低的接近 1 倍，最高为 3 倍，由此可知在同一土层大温差比小温差的去除率变化要大得多，说明温度的变化对氨氮的去除影响非常大。就是在同一温度下，各土层去除率变化也是不同的，如 12 月 18 日（ 7°C ）和 1 月 22 日（ 7°C ）70cm 处的去除率分别为 42.74%、5.35%。这是因为 12 月 18 日前是由 16°C 高温渐变为 7°C 的，而 1 月 22 日前几个周期一直处于低温状态，说明微生物在高温时活性比低温时强，而且它的活性是滞后于温度变化的。更重要的是，随着温度的变化，去除率的突变段也是变化的（如 11 月 29 日 16°C 和 12 月 4 日 11°C ），11 月 29 日（ 16°C ）在 50cm~60cm 处突变，而 12 月 4 日（ 11°C ）在 60cm~70cm 处突变，温度越低，去除率突变位置有下移的趋势。但是经过突变点后，去除率不会随深度的增加而有明显增大。

又如粉土氨氮去除率曲线（如图 4-19）

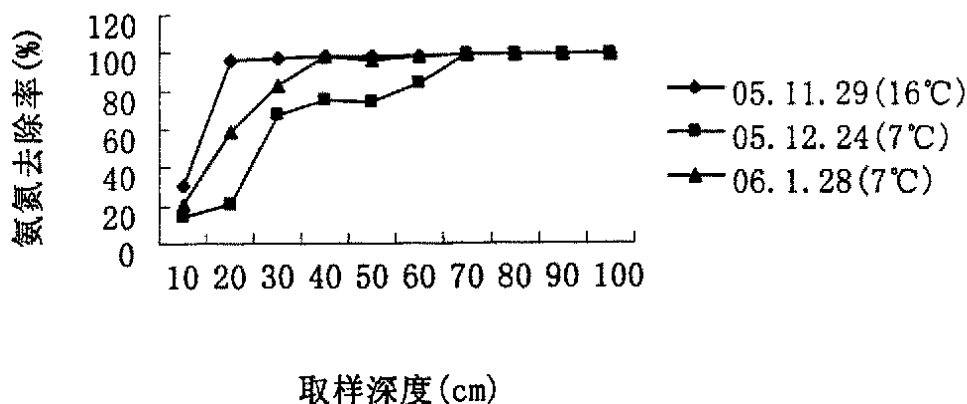


图 4-19 粉土在不同温度时氨氮去除率变化曲线

从图中也可以看出，各温度条件下 10cm 处氨氮的去除率相差不大，土层往下去除率发生较大变化，20cm 处土层在 16°C 时去除率达到 96%，而 7°C 时去除率最高也只有 59%。其余相同土层高温时氨氮去除率要高。与粉砂一样也是在去除率突变点以后，去除率不随土层深度的增加而有大的变化，而且可以看出温度越低，去除率随深度变化趋缓。比较粉砂和粉土的氨氮变化曲线可以看出，氨氮去除率随粉土层深度增加，氨氮去除率绝对增加，而在粉砂中是跳跃式增大。这可能是因为粉土比粉砂要均匀，致密程度高，水流稳定。至于突变点随温度的变化的原因可能是温度降低，硝化细菌的活性降低，溶解氧逐程减少量少，而能到达更深的土壤层。可以推论在不同温度下，氨氮去除达到 90% 的临界深度是不同的，不同土质在土壤温度到某一值时，同一深度的氨氮去除率可以达到同一水平。例如从 06 年 1 月 25 日 (25°C) 的测定数据来看，在 20cm 处粉土和粉砂的氨氮去除率均接近 97%。

总之，温度对氨氮的去除影响很大，随着温度的下降氨氮去除率突变点也下移，这说明温度较低季节易使浅层地下水受到氨氮的污染。

4. 10 温度、渗透速率和去除率的关系

经过几个月的运行，发现渗透速率大，其氨氮去除率就低。每个周期

中砂、粉砂、粉土的出水大致为 32、2.35、1.7 升，其渗透速率分别为 7.25cm/h、0.53 cm/h、0.39cm/h。土壤孔隙率高是渗透速率快的主要因素，这使得污水在土柱的停留时间变短，污水与土壤中微生物接触的时间就少。特别是在中砂中表现得更为突出，其在较高浓度进水时，出水氨氮浓度与进水相差无几。所以渗透速率是影响污水去除率的关键因素，要达到氨氮去除的效果，必须要有渗透速率的最低限度。

另外，随着温度的变化，粉土和粉砂渗透速率略有变化(如图 4-20)。

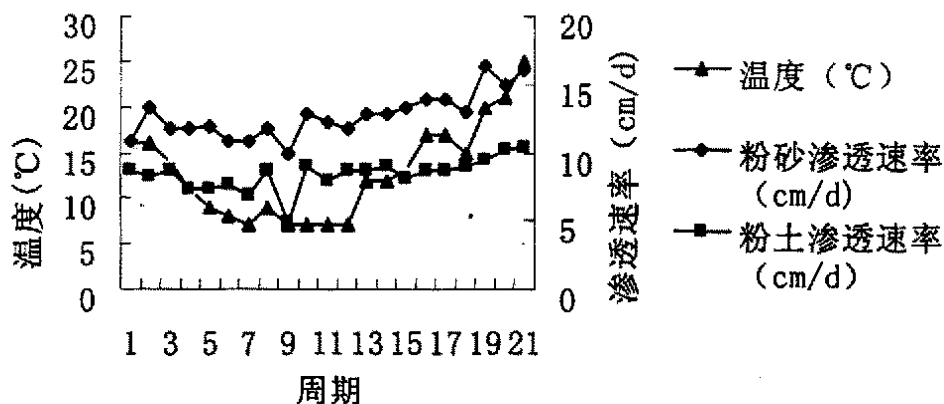


图 4-20 温度与渗透速率的关系

从图中可以看出渗透速率是大致随温度升高而增大的，比如在 06 年 1 月 6 日 (7°C) 粉砂的渗透速率为 9.95cm/d, 而在 06 年 5 月 5 日 (25°C) 为 16.05cm/d。这是由于温度的升高，污水本身的粘滞性减小，有助于污水的流动，同时温度升高，柱体内的微生物活动增强，有利于一些污染物的降解，改善了介质的渗透性能。虽然渗透速率增大，污水的停留时间短了，但是温度的升高占了主导地位，促使氨氮的去除率大幅上升，如粉砂 20cm 处在 06 年 1 月 6 日 (7°C) 和 06 年 5 月 5 日 (25°C) 的氨氮去除率分别为 15.26%、73.35%。这说明温度是氨氮去除率的关键因素。还可以看出，粉土的渗透速率比粉砂随温度变化的趋势要缓。

4. 11 进水 COD 变化对氨氮去除的影响

在试验后期通过添加葡萄糖的方式调高进水的 COD_{Cr} , 了解 COD_{Cr}

对氨氮去除效果的影响。以粉砂为例, (如图 4-21) (进水氨氮为 280-334mg/l, COD_{Cr} 分别为 25mg/l 和 328.12mg/l)

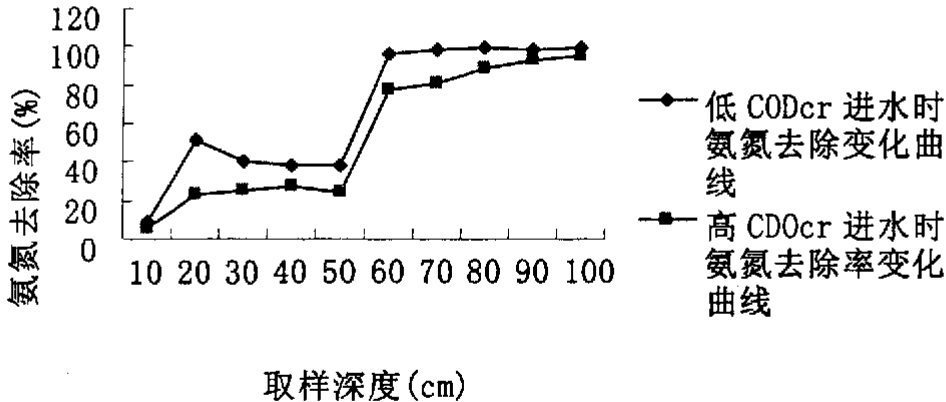


图 4-21 COD_{Cr} 对氨氮去除率的影响

由图 4-21 看出, 高 COD_{Cr} 进水时氨氮去除率明显比低 COD_{Cr} 的要低, 如 20cm 处高低 COD_{Cr} 进水时氨氮去除率分别为 23.35%、51.7%, 在 50cm 处分别为 23.56%、38%。出现高低 COD_{Cr} 进水时氨氮去除率变化的原因很简单。自养菌比异养菌的比增长速率小一个数量级以上, 而且异养菌和自养菌的产率不同以及它们在反应器中竞争底物和溶解氧, 从而对自养菌的生长产生抑制。COD_{Cr} 越大, 异养菌生长的越快, 自养菌所占的比例就越小, 好氧异养菌对氮源的同化作用速率远大于自养硝化菌对氮源的氧化作用速率。好氧异养菌与自养硝化菌相比, 对环境条件变化的忍耐性好、生长率高, 在反应器中极易占优势。当系统中含有有机碳源浓度较高时, 占优势的异养氧化菌将会首先利用氮源进行合成代谢。硝化菌世代长, 比增值速率低, 是一种严格的好氧菌(自养型微生物), 当水中溶解氧不足时, 其吸取水中溶解氧的能力弱于异养菌, 限制了硝化细菌的生长繁殖, 影响了氨氮的去除。结果大量消耗 DO 抑制硝化作用的顺利进行。所以添加有机碳源的量将直接影响到硝化作用的程度。

结 论

采用室内土柱试验的方式,模拟氨氮在土地处理系统中的渗滤过程。通过检测与分析流经土柱各取样孔出水溶液氨氮浓度、PH 值等环境因素的变化情况,结果表明:

(1) 渗滤介质性质影响系统的氨氮去除效果。研究表明,粉土和粉砂对高氨氮污水具有较强的去除能力,且出水水质稳定,耐负荷冲击能力强;而中砂的去除效果较差,且出水水质不稳定,耐负荷冲击能力差。不同介质的渗透速率不同,速率大的介质一般对氨氮的去除率小(如中砂)。

(2) 对中砂的中低氨氮进水系统运行方式的研究结果表明,水力负荷周期将会影响系统的氨氮去除效果。通过缩短系统的水力负荷周期,加大系统淹水落干频率,可以提高系统的复氧效率,加大系统的复氧量,因此,系统的去除效果得到了明显改善。

(3) 在本试验条件下,进水浓度对粉土和粉砂系统出水水质影响不大,较高进水浓度对于中砂的影响较大,低浓度进水则影响不大。说明不同介质体系都有不同的浓度负荷极限。

(4) 在试验初期,中砂体系和粉砂 10~50cm 深度还发生有机氮的矿化作用,导致出水氨氮去除率为负。

(5) 温度是影响系统去除效果的一个重要外部因素,温度上升时,土层的氨氮去除率突变位置上移,在突变深度以上部位氨氮去除率增大,下部的变化不大,而且氨氮率的变化是滞后于温度的。同时温度升高去除入渗的速率会小幅增大,但对氨氮的去除效果不是主要的。

对试验的指标来说,高温季节的去除效果优于低温季节,所以在设计土地处理系统时,要按低温季节的净化能力作为设计依据,来决定系统的最大水力负荷。

(6) 高浓度 COD_{Cr} 抑制氨氮的去除效果。

(7) 滤层厚度也影响氨氮的去除效果。粉砂和粉土系统中随深度的增加氨氮去除率有逐渐增大的趋势,它们对氨氮的有效去除深度在高温季节分别为 70cm 和 20cm,从中砂的情况可以看出,仅靠增大渗滤介质的厚度达到一定的去除效果是不可取的,首要的是考虑介质的性质。

(8) 对于渗滤速率大而且不随时间变化的土壤一般采用饱和吸附的

方法确定淹水期，其他可以采用入渗速率稳定需要的时间作为淹水期，任何土地系统的落干期可以采用吸附恢复所需时间来确定。

(9) 氨氮去除率与出水 PH 有一定的相关性，可以从 PH 的变化判断氨氮去除效果。

(10) 在成都冬季，进水氨氮 400mg/l 左右时，粉土在 70cm 处出水氨氮 < 3mg/l 和粉砂 100cm 处出水 < 30mg/l。在夏季，粉土在 40cm 处、粉砂在 80cm 处出水 < 3mg/l，如果考虑植被的吸收，效果更好，所以在粉砂和粉土系统中氨氮对浅层地下水的影响不大，中砂需要在进水氨氮 < 100mg/l 才能发挥其去除效果，而且由于不能严格按一定运行方式运行时，出水波动较大，不宜用于有浅层地下水的地方。

研究展望：

土地处理系统氨氮的去除是受多种因素影响的。

(1) 本文虽然进行了进水 COD 对中砂系统氨氮去除效果的试验但是进水 COD 浓度调节比较单一，今后应选择多种 COD 浓度进水方式进行试验，以进一步了解 COD 对氨氮去除的影响。同时也应该对其他类型的土壤进行这方面的试验。

(2) 水力负荷周期的确定方式还需要进一步的实践检验。

(3) 土地处理系统的最终目的是用于实践的，所以今后应该更多将进行室内外试验结合起来，通过分析两者的差别，以便更好地利用室内试验指导实践。

(4) 可以通过正交或者其他试验方式，找出多因素综合影响效果，发展通过数学模拟的方式及时分析土地处理系统的可行性。

致 谢

本论文是在导师牟瑞芳教授精心指导下完成的。从论文的选题、室内试验以及论文的撰写无不凝聚着导师的心血。由于学生理论知识不深，在开展论文的过程中遇到了不少困难，每当此时，都是导师不辞辛苦的精心的指导，才使工作得以顺利地进行下去。导师渊博的学识、严谨的治学态度，一直深深地感染着我。导师不但在学业上，而且在其他许多方面都给予了学生莫大的关心，谨此之际，对导师的无私教诲和精心培养表示最衷心的感谢和最诚挚的敬意！

另外特别感谢土木工程学院杨梅老师在土工试验及生活方面的大力支持和帮助。同时在试验过程中，也得到了本学院李启彬副教授、刘丹教授、魏永宁等老师的指导和帮助，在此表示衷心的感谢！

感谢潘海泽、彭立圣、李玲、李波涛等师弟师妹对我试验的支持与帮助。感谢我的大学同学及同窗唐文彬、李志华、王玉琦、曹江英等对我的关心和帮助。

感谢环境学院的全体老师和同学们。

最后要感谢一直关心我，支持我的家人，他们是我完成学业的精神动力和强大后盾！再次感谢所有关心和帮助过我的老师、同学、明友和亲人。

参考文献

- [1] 陈小洁.保护 21 世纪的中国水资源[J].蚌埠党校学报, 2005, 12(4): 25~28.
- [2] 张恩.我国水资源危机与其对策初探[J].甘肃农业. 2005, 229(8): 110~114.
- [3] 中国环境状况公报[N]. 国家环保总局.
- [4] 马立珊等.苏南太湖水系农业面源污染及其控制对策研究[J].环境科学学报, 1997, 17(1):39~47.
- [5] 金湘灿.中国湖泊富营养化[M].北京:中国科学出版社, 1992.
- [6] 国家环保总局.中国环境状况公报[N], 2001.
- [7] 刘文国.城市地下水污染状况堪忧[J].瞭望新周刊. 2005, 42(10): 27.
- [8] 唐受印, 汪大挥.废水处理工程[M].北京:化工出版社, 1999.
- [9] 王凯军, 贾立敏.城市污水处理新技术开发与应用[M].北京:化学工业出版社, 2002
- [10] 高廷耀, 顾国维.水污染控制工程 下册[M] (第二版), 高等教育出版社, 1999.
- [11] Zhang X, Bishop P L and Kupferle M J, Measurement of Polysaccharides and Proteins in Biofilm Extracellular Polymers[J].Wat.Sci.Tech.1998, 37(4-5): 345~348.
- [12] 刘文, 王刚, 高昕.城市污水的资源化利用[J].吉林建筑工程学院学报, 2005, 22(3): 53~55
- [13] 曾扬, 安贞煌.土地处理技术在污水资源化中的应用[J].环境污染治理技术2003, 4(9):77~80.
- [14] 张建, 邵长飞, 黄霞, 等.污水土地处理工艺中的土壤堵塞问题[J].中国给水排水, 2003, 19(3):17~20.
- [15] 何江涛, 钟佐桑, 汤鸣皋.解决污水快速渗滤土地处理系统占地突出的新方法[J].现代地质, 2001, 15(3):339~345.
- [16] U S E P A . Wastewater treatment/disposal for small communities, EPA 602R9 2005, 1992
- [17] Berendse J Berendse F. Organic matter accumulation and nitrogen mineralization during secondary succession in heathland ecosystems. Journal of Ecology, 1990, 78(2): 413~427.

- [18] 罗泽娇,靳孟贵.地下水三氮污染的研究进展[J].水文地质工程地质, 2002, (4): 65~69
- [19] Jaymes D B. Field Study of Bromide Transport under Continuous-Flood Irrigation. Soil, Sci, Soc. Am. J. 1991
- [20] Christensen, T. H., Bierg, P. L., Kjeldsen, P., 2000b, Natural attenuation; a feasible approach to remediation of groundwater pollution at landfill[J]. GWMR, 2000, 20(1):69~77.
- [21] 钱炬炬, 齐学斌, 杨素哲. 含氮污水灌溉氮素运移与转化研究进展[J]. 节水灌溉. 2006, (1): 20~25.
- [22] 刘翔, 刘兆昌, 朱馄. 氮对地下水的污染预测模型[J]. 环境科学 1991, 12(6), 8~11
- [23] 刘忠翰 彭江燕. 氮素在水稻田中迁移与淋失的模拟研究[J]. 农村生态环境 2000, 16(2):9~13.
- [24] 赵林, 魏连伟, 林学钰. 不同状态下包气带除氮及阻止氮污染能力的实验研究[J]. 环境科学学报, 2001, 21(2):162~166.
- [25] Dinesh. R. and G. Ramanathan Influence of salinity on nitrogen transformations and urease enzyme activity in a rice soil. Journal of the Andaman Science Association. 1998, 14(1): 16~20.
- [26] Inubushi. K. M. A. Barahona, and K. Yamakawa, Effects of salts and moisture content on N_2O emission and nitrogen dynamics in yellow soil and Andosol in model experiments. Biology and Fertility of Soils. 1999. 29:4, 401~407.
- [27] Ottman. M. J., and N. V. Pope, Nitrogen fertilizer movement in soil as the influenced by nitrogen rate and time in the irrigated wheat. Soil Sci. Am. J., 2000, 64:1883~1892.
- [28] 王超. 氮类污染物在土壤中迁移转化规律试验研究[J]. 水科学进展, 1997, 8(2): 176~182.
- [29] 闷秀懿, 鲁雅梅, 刘贤荣, 等. 含氮污水净化的数学模型及其实例模拟[J]. 吉林地质, 2002, 21(4): 56~63.
- [30] 杨会忠, N Jayawardane, J Blackwell, 等. 污水灌溉系统中氮磷转化运移的试验研究[J]. 水利学报, 2004, (4): 72~79.
- [31] Q.Z.geng, G.G.Irard, and E.Ledoux, Modeling of Nitrogen Cycle and Nitrate

- Transfer Regional Hydro geologic Systems[J].Groundwater,1996,34(2):293~304.
- [32] 阮晓红,王超,朱亮.氮在饱和土壤层中迁移转化特征研究[J].河海大学学报,1996,24(2):51~55.
- [33] 马军花,任理.考虑水力学和矿化参数空间变异下土壤水氮运移的数值分析[J].水利学报,2005,36(9):123~128.
- [34] 张春辉,裴元生.氨氮在大厚度包气带土层中迁移转化的数学模拟[J].甘肃环境研究与监测.2001,14(1):3~5.
- [35] 祝万鹏.氨氮在饱水粉砂土和亚砂土层中吸附过程及其模拟[J].环境科学.1996,17(2):35~38.
- [36] Bergstrom L. Nitrate leaching and drainage from annual perennial crop in the-drainage plot sand lyzimeters. Journal of Environ Quality. 1987, (16).
- [37] 黄元仿,李韵珠,陆锦文.田间条件下土壤氮素运移的模拟模型[J].水利学报,1996.
- [38] Raina M.Maier等,张甲耀 宋碧玉等译.环境微生物学[M].科学出版社,2004.
- [39] 刘兆昌.地下水系统的污染与控制[M].中国环境科学出版社,1991.
- [40] 林稚兰,黄秀梨.现代微生物学与实验技术[M].北京:科学出版社,2000,150~191.
- [41] Jvymazal .Nutrien tCycling and Retention in Natural and Constructed Wetlands[M]1Leiden,The Netherlands:Backhuys,1999 , 1~17.
- [42] 夏汉平.人工湿地处理污水的机理与效率[J].生态学杂志.2002,21(4):51~59
- [43] 林燕,孔海南,何义亮,严立,李春杰异养硝化细菌的分离及其硝化特性实验研究[J].环境科学2006,27(2):324~328.
- [44] MuIderA. naerobie ammonium oxidation. US patentdocuments 427849 (507-884), 1992.
- [45] 丁晔.不同基质垂直流人工湿地处理猪场污水的应用研究[M] 浙江大学硕士学位论文,2005.
- [46] 杨秀玲.具有硝化作用的异养菌脱除氨氮的性能研究[J].天津科技大学学报2005,20(1):25~48.

- [47] 李平, 韦朝海. 工艺条件对垃圾渗滤液硝化生物强化特性的影响[J]. 安全与环境学, 2005, 5(4).
- [48] 王晓娟, 张荣社. 人工湿地微生物硝化和反硝化强度对比研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(2): 225~229.
- [49] Dore JE, Popp BN, Kar ID, M, et al. A large source of atmospheric nitrous oxide from subtropics north Pacific surface waters[J]. Nature, 1998, 396: 63~66.
- [50] 叶建锋, 徐祖信. 亚硝酸型半硝化影响因素的试验研究[J]. 水处理技术, 2005, 31(10): 5~7.
- [51] 邱汉学, 刘贯群, 焦超颖. 三氮循环与地下水污染——以辛店地区为例[J]. 青岛海洋大学学报, 1997, 27(4).
- [52] Abbas Amari, Manar Fayyad. Treatment of domestic wastewater by subsurface flow constructed wetlands in Jordan[J]. Desalination, 2003, 155: 27~39.
- [53] 吴晓磊. 污染物质在人工湿地系统中的流向[J]. 中国给水排水, 1994, 10(1): 40~43.
- [54] PELim, TFWong, DVLim. Oxygen demand, nitrogen and copper removal by free-water-surface and subsurface-flow constructed Wetlands under tropical conditions[J]. Environment International, 2001, 26: 425~431.
- [55] Wang Min, Wu yongfeng. Proc. of international workshop on groundwater and environment. Beijing; Seismological Press 1992: 367
- [56] Gale P M, Reddy K R, Graetz D A. Nitrogen removal from reclaimed water applied to constructed and natural wetland microcosms[J]. Water Environ Res, 1993, 65: 162-168.
- [57] 何江涛 1, 段光杰 2, 张金炳. 污水渗滤土地处理系统中水力停留时间与出水效果的讨论. 中国地质大学学报[J]. 2002, 27(2): 203~208
- [58] van Oostrom A J. Nitrogen removal in constructed wetlands treating Nitrified meat processing effluent [J]. Water Sci. Technol, 1995, 32.
- [59] 张甲耀, 夏盛林, 邱克明, 等. 潜流型人工湿地污水处理系统氮去除及氮转化细菌的研究[J]. 环境科学学报, 1999, 19(3): 323-327.
- [60] J Huang, R B Reneau J R C, Hagedorn. Nitrogen removal in constructed wetlands employed to treat domestic wastewater[J]. Wat Res, 2000, 34(9): 2582-2588.
- [62] 张东, 许建华, 刘辉. 微污染源水的生物接触氧化预处理研究[J]. 中国给水排水,

2000.16(12).

- [63] Mateju V, Cizinska S, Krejci J, et al. Biological water denitrification: a review [J]. *Enzyme Microb. Technol.*, 1992, 14(3): 170-183.
- [64] YingFengLin, Shuh2RenJing, TzeWenWang, et al. Effects of Macrophytes and external carbon sources on nitrate removal from Groundwater in constructed wetlands [J]. *Environmental Pollution*, 2002, 119: 413-420.
- [65] Ellsworth T R, et al. Solute Transport of in Unsaturated Soil: Experiment Design, Parameter Estimation, and Model Discrimination. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 1996.
- [66] Peidong Tai, Motoyuki Mizuochi. Greenhouse gas emissions from a constructed wetland for municipal sewage treatment. *Environmental Science and Technology*, 2000
- [67] 高拯民, 李宪法等. 城市污水土地处理利用设计手册. 北京: 中国标准出版社, 1991
- [68] 孙铁珩, 区自清, 李培军. 城市污水土地处理系统研究. 北京: 科学出版社, 1997
-

攻读硕士期间发表的论文

陈喜峰, 牟瑞芳, 杨梅。 高氨氮废水土地处理的模拟研究 重庆
三峡学院学报 已录用
