

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.08.002

CaO₂缓释氧材料去除地下水氨氮的效能研究

刘佩贵¹, 潘继隆¹, 尚漫廷¹, 程硕雅¹, 姚梅²

(1. 合肥工业大学 土木与水利工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽省水文局, 安徽 合肥 230022)

摘要:为解决因农田及地表水氨氮污染造成的地下水氨氮质量浓度超标问题,文章通过构建室内柱试验,探究缓释氧材料的性能及其在去除地下水氨氮污染中的适用性。结果表明:将CaO₂、水泥、沙、膨润土、KH₂PO₄按质量比为3.0:3.8:1.8:3.0:1.2制成小球直径为4.0 cm的缓释氧材料,其释氧性能最优,出水溶解氧质量浓度能够持续保持高于8.5 mg/L,pH值稳定在8.50左右;在修复氨氮污染的试验中,集中装填缓释氧材料的修复效果明显优于分散装填,集中装填试验柱在第8天出水氨氮质量浓度满足地下水Ⅲ类水水质标准,去除率达94.1%,且试验周期内未出现亚硝酸盐累积超标问题,表明了该系统修复地下水氨氮污染的可行性与有效性。

关键词:缓释氧材料;释氧速率;氨氮污染;地下水

中图分类号:X523

文献标志码:A

文章编号:1003-5060(2023)08-1018-06

Efficiency of slow-release oxygen compound in removing ammonia nitrogen from groundwater by CaO₂

LIU Peigui¹, PAN Jilong¹, SHANG Manting¹, CHENG Shuoya¹, YAO Mei²

(1. School of Civil and Hydraulic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Hydrology Bureau of Anhui Province, Hefei 230022, China)

Abstract: In order to solve the problem of excessive ammonia nitrogen concentration in groundwater caused by ammonia nitrogen pollution in farmland and surface water, the performance of slow-release oxygen compounds and their applicability in removing ammonia nitrogen pollution in groundwater were explored by constructing indoor column tests. The results show that the oxygen release performance of the slow-release oxygen compound with a small ball diameter of 4.0 cm prepared with the mass ratio of CaO₂, cement, sand, bentonite and KH₂PO₄ of 3.0:3.8:1.8:3.0:1.2 is the best, and the dissolved oxygen concentration and pH value of the effluent are stable at about 8.5 mg/L and 8.50, respectively. The repair effect of concentrated loading slow-release oxygen compound is significantly better than that of dispersed loading. On the 8th day, the concentration of ammonia nitrogen in the effluent of the concentrated loading test column met the water quality standard for Class III groundwater, with a removal rate of 94.1%. And there was no nitrite accumulation exceeding the standard during the test period, indicating the feasibility and effectiveness of the system in repairing groundwater ammonia nitrogen pollution.

Key words: slow-release oxygen compound; oxygen release rate; ammonia nitrogen pollution; groundwater

收稿日期:2022-07-08;修回日期:2022-08-19

基金项目:安徽省科技重大专项资助项目(202203a07020034);水文水资源与水利工程科学国家重点实验室“一带一路”水与可持续发展科技基金资助项目(2018nkms06)

作者简介:刘佩贵(1981—),女,山东日照人,博士,合肥工业大学副教授,硕士生导师。

0 引 言

氮肥作为农业的主要肥料,仅能被作物吸收使用量的 30%~40%^[1],剩余的氮肥在降雨及灌溉作用下随水分运动进入地表水体,进而下渗补给到饱和带,造成地下水氨氮污染,威胁到饮用水的水质安全。针对受氨氮污染的水体,研究者提出离子交换法^[2]、过滤法^[3]、化学沉淀法^[4]及生物除氮法^[5-7]等多种修复方法。其中,微生物除氮以经济高效、无二次污染、去除率较高等优势成为研究热点。受赋存条件影响,地下水处于相对还原环境,溶解氧含量非常低,有研究者提出利用释氧化合物为地下水提供氧气^[8],如利用水泥^[9]、磷酸钙骨水泥^[10]、聚乙烯醇^[11]、硬脂酸^[12]、聚羟基脂肪酸酯^[13]包埋 CaO₂ 等,解决地下水中甲基叔丁基醚^[14]、多环芳烃^[15-16]、萘^[17]、苯系物^[18-19]、磷^[20-21]等多种有机污染物污染修复问题。近年来,地下水氨氮污染日益严重^[22],有必要研究缓释氧材料去除地下水氨氮污染的可行性及有效性。

本文通过构建室内柱试验确定缓释氧材料的最优配比及其对应的释氧速率,分析释氧环境下微生物硝化作用去除地下水中氨氮污染的效能,以及缓释氧材料用于原位修复地下水氨氮污染的合理性,以期为解决地下水氨氮污染原位修复问题提供切实可行的技术。

1 试验材料与方案

综合考虑释氧材料的释氧持续时间、释氧速率、pH 值以及材料经济合理可行等因素,本文试验选取 CaO₂、水泥、沙、膨润土、KH₂PO₄ 5 种材料制备缓释氧材料。其中 CaO₂ 为主要释氧源,与 MgO₂、ZnO₂ 等释氧源相比,其具有显著的经济及绿色安全等优势^[8];水泥的作用主要是减小 CaO₂ 与水反应的面积,减缓释氧速率,保障释氧速率较平稳;膨润土具有较强的吸水性和膨胀性,添加适量的膨润土,可有效改善缓释氧材料制备过程中的团聚性能,并达到延长释氧时间的效果^[23];沙对 CaO₂ 释氧性能影响较低,主要用于调控缓释氧材料质量配比;为解决释氧过程中 CaO₂ 与水反应引起的 pH 值升高问题,引入适量的 KH₂PO₄,该化合物溶于水产生的 H⁺ 可降低环境内的碱度,此外还可以为微生物生长提供磷元素^[24]。基于选取的 5 种材料,保证 CaO₂ 质量比不变,通过调整沙的质量和控制在其他原材料质量

比,共设置 5 种配比方案, CaO₂、水泥、沙、膨润土、KH₂PO₄ 质量比分别如下:

方案 A, 3.0 : 2.8 : 4.0 : 3.0 : 0;

方案 B, 3.0 : 2.8 : 5.0 : 2.0 : 0;

方案 C, 3.0 : 3.8 : 3.0 : 3.0 : 0;

方案 D, 3.0 : 3.8 : 1.8 : 3.0 : 1.2;

方案 E, 3.0 : 3.8 : 1.8 : 3.0 : 1.2。

按照方案 A~方案 D 的比例配置,利用搅拌机充分混合,洒水制成单个粒径为 0.5 cm、质量约为 1.09 g 的小球;按照方案 E 配置后,制成的缓释氧小球单个粒径为 4.0 cm,单个质量约为 69.70 g;将小球风干后备用。

溶解氧试验装置如图 1 所示,装置主体由 2 个高 60 cm、内径 10 cm 的亚克力试验柱(柱 I、柱 II)组成。柱 I 为装填铁粉和细沙混合物的除氧柱,作用是去除地下水模拟液中已有溶解氧,经多次试验发现,铁粉和细沙的质量比为 1 : 3 时能够有效去除水中溶解氧,并且不会产生铁锈堵塞问题;柱 II 为装填缓释氧材料的释氧柱,装填约 700 g 缓释氧材料。试验装置另配备储液桶、蠕动泵等。试验模拟液经蠕动泵以 3 mL/min 的流速流入除氧柱 I 去除溶解氧后,进入释氧柱 II。

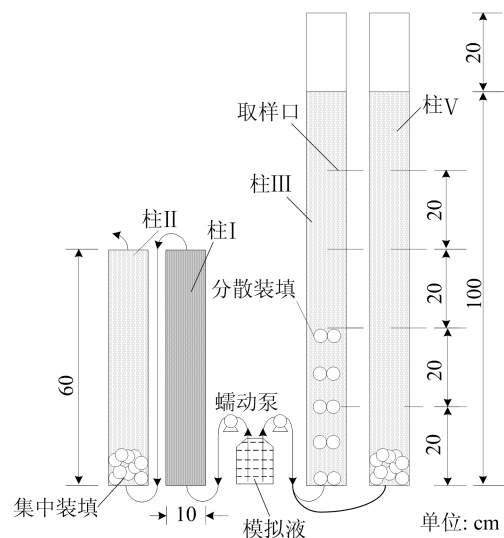


图 1 溶解氧试验、污染物去除试验装置示意图

为探究缓释氧材料的释氧速率,将 2 个缓释氧小球放入柱 II,同样以 3 mL/min 的流速将模拟液通入试验柱,间隔 8 h 取样,每日取样 3 次,测量水样中溶解氧质量浓度,根据每日流量计算每日溶于水的氧气质量,绘制溶解氧质量浓度与时间的关系曲线。

为探究缓释氧材料去除氨氮污染的可行性以

及装填方式^[25]对污染物去除率的影响,将缓释氧材料以集中装填和分散装填 2 种方式装入试验柱,试验装置如图 1 所示。装置主体由 2 个高 120 cm、内径 10 cm 的亚克力试验柱(柱Ⅲ、柱Ⅳ)组成;柱Ⅲ为分散装填,装填质量为 708.5 g;柱Ⅳ为下部集中装填,装填质量为 698.3 g;试验柱沿程 20 cm 开设取样孔。利用蠕动泵将氯化铵(分析纯)配置成氨氮质量浓度为 3 mg/L 的地下水污染模拟液,以 3 mL/min 的流速流入试验柱内,间隔 24 h 取样。

利用哈希 DR6000 紫外分光光度计测量氨氮、硝酸盐、亚硝酸盐质量浓度,利用哈希 HQ30d 多参数水质分析仪测量溶解氧质量浓度、pH 值、水温等数据。出水氨氮质量浓度的限值取文献^[26]Ⅲ类水标准 0.5 mg/L,中间产物硝酸盐、亚硝酸盐质量浓度分别为 20、1 mg/L。

2 试验结果与分析

2.1 缓释材料释氧量与 pH 值

释氧材料的释氧性能是微生物原位修复地下水中氨氮污染的关键。出水溶解氧质量浓度随时间变化曲线如图 2 所示。由图 2 可知,5 种方案的出水溶解氧质量浓度均大于 4 mg/L,远高于其入水质量浓度,且随时间增加呈先增大后减小的趋势。其中方案 A、方案 B、方案 D 由于小球粒径较小,与水反应速率难以控制,出水溶解氧质量浓度波动较大;方案 E 的出水溶解氧质量浓度除在 15~20 d 有较大波动外,维持在 9 mg/L 左右,并于 60 d 后在 5 种方案中,其出水溶解氧质量浓度最大。由此可见,增大小球粒径、减小反应面积有助于提高释氧速率的稳定性。

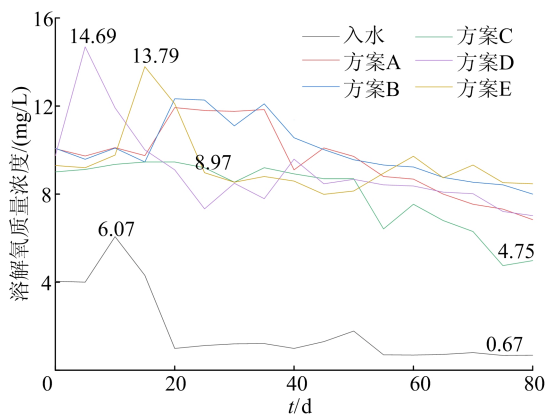


图 2 溶解氧试验溶解氧质量浓度随时间变化曲线

方案 C 相比于方案 A,水泥质量比增加

7.8%,增加了对 CaO_2 的包裹面积,减缓了 CaO_2 与水反应产生氧气的速率,因此方案 C 的出水溶解氧质量浓度低于方案 A。而 CaO_2 与水反应生成氧气的同时还会产生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,会造成溶液的 pH 值升高,较高的碱性环境将会抑制微生物的活性。溶解氧试验出水 pH 值随时间变化曲线如图 3 所示。

由图 3 可知:试验开始后,方案 A、方案 B、方案 E 出水 pH 值迅速增大至 9~10,其中方案 A 最大,为 10.08;方案 C 因释氧质量浓度较低,pH 值低于方案 A 和方案 B;而方案 D 由于加入 KH_2PO_4 ,试验开始时的出水 pH 值仅增大至 8.40;方案 E 从第 5 天起 pH 值从 11.05 逐渐下降,降至 8.55,其原因可能是释氧材料粒径较大及水泥的包裹作用,致使前 5 d KH_2PO_4 与水反应较缓慢、pH 值较大,20 d 后 pH 值低于其他组且基本稳定在 8.50 左右。综上所述,方案 E 配比的缓释氧材料性能最佳。

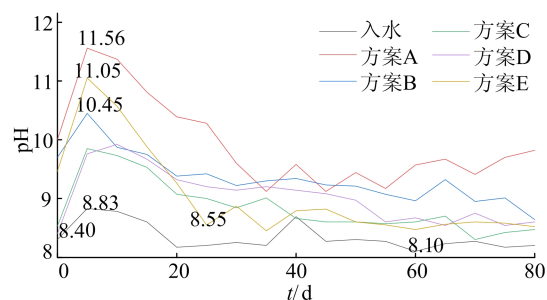


图 3 溶解氧试验 pH 值随时间变化曲线

2.2 缓释材料释氧速率

根据 2.1 节的分析,得到方案 E 配比的释氧情况最优。基于所测溶解氧质量浓度和流量数据,计算得到每日溶于水的氧气质量,绘制散点图如图 4 所示。

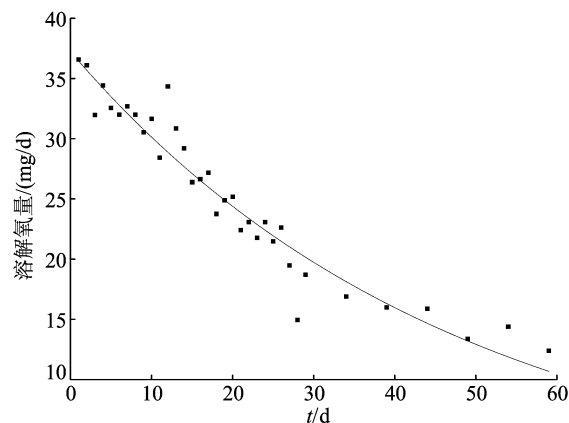


图 4 方案 E 下的释氧速率曲线

拟合曲线指数方程为:

$$y = 36.376e^{-0.02x}, R^2 = 0.9225 \quad (1)$$

其中: x 为时间; y 为第 x 天溶于水的氧气质量。

根据式(1)计算出 2 个释氧小球在第 80 天释放出氧气并且溶于水的质量为 7.34 mg, 则方案 E 释氧材料 700 g 时第 80 天溶于水的氧气质量计算值为 36.71 mg, 第 80 天实测的溶解氧质量为 36.59 mg, 误差为 0.33%, 证明了该释氧速率方程的合理性。

2.3 缓释氧材料去除氨氮效能分析

污染物去除试验溶解氧质量浓度随时间变化曲线如图 5 所示。由图 5 可知: 柱 III 内同一高度的溶解氧质量浓度波动较大, 并且随着反应的进行, 在 9~26 d 内溶解氧质量浓度在沿程 20 cm 处逐渐降低, 在 13~26 d 内沿程 60 cm 处逐渐升高, 溶解氧消耗区域由中后部变为前 20 cm; 柱 IV 内同一高度的溶解氧质量浓度较为稳定, 在沿程 20 cm 有较高的溶解氧含量, 溶解氧质量浓度沿程减少。

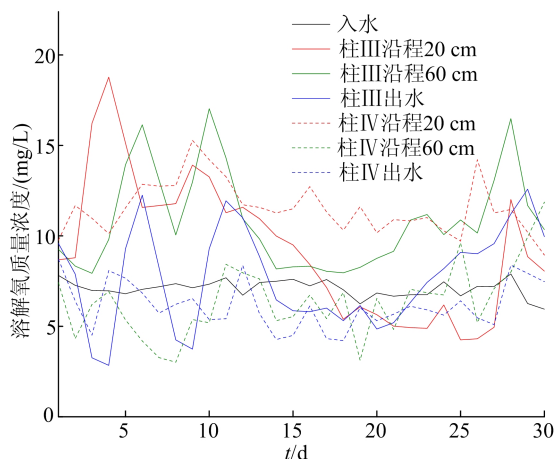


图 5 污染物去除试验溶解氧质量浓度随时间变化曲线

氨氮质量浓度随时间变化曲线如图 6 所示。

由图 6 可知, 前期氨氮质量浓度波动较大, 这主要是由天然土壤中已有的氨氮污染以及微生物种类和数量差异造成的。柱 III、柱 IV 的出水氨氮质量浓度分别在第 5 天和第 8 天低于 0.5 mg/L, 去除率分别达到 93.3%、94.1%, 可认为微生物挂膜成功。

随着反应不断进行, 两者差异主要体现在硝化作用的主要反应区域不同。柱 III 在 20 d 以前主要反应区域为试验柱 20~100 cm, 在第 20 天沿程 20 cm 处氨氮的去除率达到 93.7%, 主要反应区域变为前 20 cm, 与柱内溶解氧质量浓度变

化规律相吻合。而柱 IV 第 8 天在沿程 20 cm 处氨氮的去除率高达 99.9%, 主要反应区域为试验柱前 20 cm。

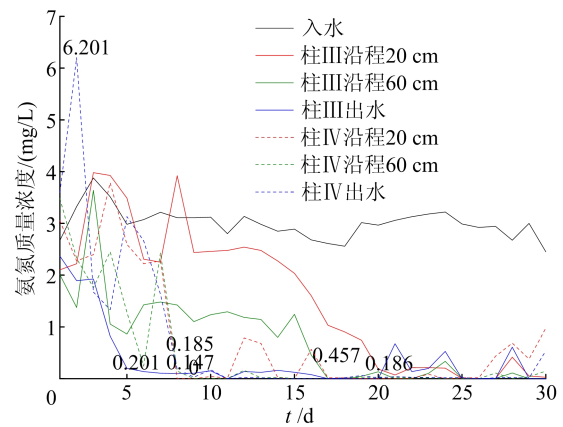
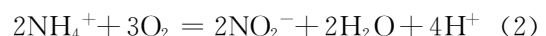


图 6 氨氮质量浓度随时间变化曲线

从系统的反应速率、污染物的去除情况可以看出, 集中装填优于分散装填。缓释氧材料集中装填于底部会使底部溶解氧含量最高, 微生物在前 20 cm 富集。分散装填能让试验柱在沿程 60 cm 溶解氧质量浓度最高, 微生物在试验柱中上部富集, 随着时间推移, 柱内硝化作用的主要反应区域由中上部向下移动, 这就造成分散装填试验柱内硝化作用达到稳定所需要的时间是集中装填的 3 倍左右; 而试验柱沿程会出现氨氮质量浓度先降低后升高的情况, 可能是由于硝化作用的产物硝酸盐逐渐累积, 发生异化还原成铵作用^[27], 即微生物利用硝化作用的最终产物硝酸盐作为氮源进行异化还原作用, 从而造成氨氮质量浓度升高。在出口处氨氮质量浓度再次升高, 其主要原因是试验柱为敞口放置, 环境中的少量氨氮溶于水造成氨氮质量浓度升高。

硝化反应分为亚硝化作用和硝化作用 2 个步骤, 在氧气充足的情况下氨氮在亚硝酸盐菌和硝酸盐菌的共同作用下发生完全硝化作用, 被氧化为硝酸盐; 在氧气不足的情况下, 在亚硝酸盐菌作用下发生半程硝化作用, 会出现亚硝酸盐积累现象^[28]。反应方程如下:



硝化作用的中间产物亚硝酸盐可使血液失去携氧功能, 导致高铁血红蛋白血症, 严重时会成为致突变、致癌、致畸的化合物, 因此需严格控制中间产物亚硝酸盐的生成量。亚硝酸盐质量浓度随时间变化曲线如图 7 所示。由图 7 可知, 2 个试验

柱内的亚硝酸盐质量浓度均呈先沿程增加再沿程减少的趋势。柱Ⅲ、柱Ⅳ分别在第 19 天和第 9 天出水质量浓度达到Ⅲ类水水质标准,但柱Ⅲ亚硝酸盐质量浓度稳定性明显优于柱Ⅳ。

根据亚硝酸盐质量浓度变化规律,分析造成差异的原因,可能是由于分散装填和集中装填在沿程 60~100 cm 溶解氧质量浓度不同,致使微生物将亚硝酸盐转化为硝酸盐的效率不同。

在第 3 天至第 4 天,柱Ⅲ出水的亚硝酸盐质量浓度高于通入试验柱内总氮的质量浓度,可能是由于试验柱出水口为敞口,硝化细菌利用溶解氧将环境中的少量氨氮转化为亚硝酸盐,造成其质量浓度略高。

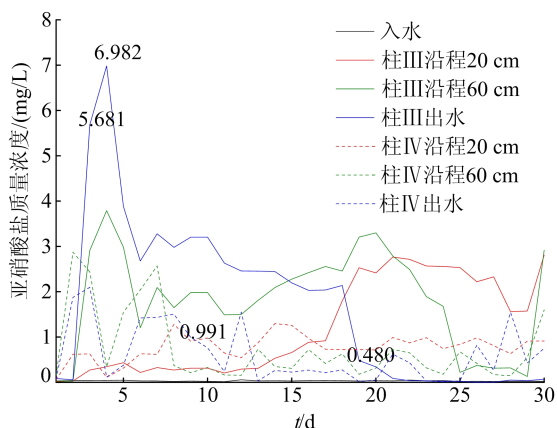


图 7 亚硝酸盐质量浓度随时间变化曲线

硝酸盐质量浓度随时间变化曲线如图 8 所示。

从图 8 可以看出,2 个试验柱内硝酸盐质量浓度均会出现沿程积累的情况。试验柱内的硝酸盐均未超过 20 mg/L,满足地下水Ⅲ类水水质标准。

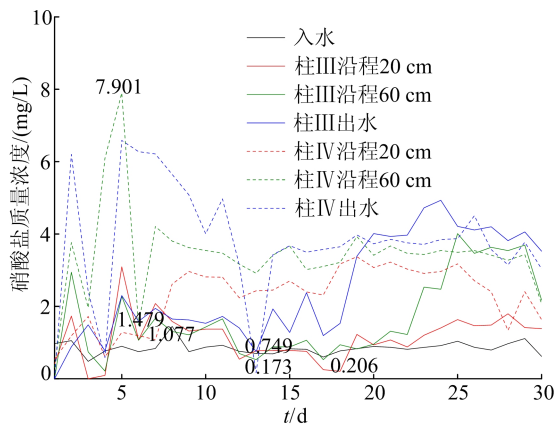


图 8 硝酸盐质量浓度随时间变化曲线

3 结 论

本文通过构建室内柱试验,探究释氧材料的配比、性能以及去除地下水氨氮污染的可行性。试验结果表明:通过增大缓释氧材料的粒径以及水泥质量比能够实现平稳释氧的目的;通过增加 KH_2PO_4 的质量比调节系统内的 pH 值,可为微生物提供适宜的生存环境。缓释氧材料中的 5 种原材料按照 CaO_2 、水泥、沙、膨润土、 KH_2PO_4 的质量比为 3.0 : 3.8 : 1.8 : 3.0 : 1.2 的配比,制成直径为 4.0 cm 的缓释氧小球,在 80 d 的试验中,待释氧稳定后能够持续保持高于 8.5 mg/L 的溶解氧质量浓度以及 8.50 左右的 pH 值,是最适宜的缓释氧材料。通过拟合得到每日溶于水的氧气质量与时间关系的指数方程,可为分析溶解氧随时间的变化提供依据。

在释氧材料的应用试验中,以 3 mL/min 的流速通入 3 mg/L 的氨氮污染液,2 个试验柱的去除率均可以达到 93.3% 以上。由于缓释氧材料装填方式不同造成试验柱内氨氮、亚硝酸盐质量浓度稳定的速率有所差异;集中装填试验柱中氨氮、亚硝酸盐质量浓度达到稳定的时间分别是分散装填的 1/3、1/2;但是在亚硝酸盐出水的稳定性方面,分散装填能够维持出水质量浓度低于 0.1 mg/L,且波动范围较小。综合分析缓释氧材料去除氨氮效能,集中装填效果优于分散装填。

试验初期因铁粉与细沙比例未调整至最佳值导致铁粉去除水中溶解氧效果不明显,从而影响试验结果,铁粉与细沙的比例为 1 : 3 时能够有效去除水中溶解氧,并且不会产生铁锈堵塞问题;在缓释氧材料的应用试验中,若出水口改为封闭式,则将能有效缓解空气中的污染物进入水体造成的试验误差。本次试验仅对流速为 3 mL/min、质量浓度为 3 mg/L 的氨氮污染进行修复试验,试验达到了较高的去除率,但是未对高质量浓度、高流速的氨氮污染进行修复试验。同时,出水的硝酸盐累积会对地下水环境造成污染,如何科学融合或组合硝化反应与反硝化反应,有效去除地下水中的氮污染将是以后研究的重点内容。

[参 考 文 献]

- [1] 孔祥科. 复合介质渗透反应格栅去除地下水中氨氮的柱实验研究[D]. 北京:中国地质大学(北京),2012.
- [2] 易星源. 人工包气带去去除降雨氨氮污染的研究[D]. 合肥:

- 合肥工业大学,2021.
- [3] LI P, JIN L Y. Efficient removal technology of ammonia nitrogen by membrane separation[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2022, 45(7): 1347-1353.
- [4] 徐志高, 黄倩, 张建东, 等. 化学沉淀法处理高浓度氨氮废水的工艺研究[J]. *工业水处理*, 2010, 30(6): 31-34.
- [5] 陈坦林. 包埋固定微生物法去除养殖水体中氨氮的研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2018.
- [6] 曹曦. 曝气生物滤池去除低温微污染水源水中氨氮的效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [7] ZULKIFLI M, HASAN H A, ABDULLAH S R S, et al. A review of ammonia removal using a biofilm-based reactor and its challenges[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 315: 115162.
- [8] 蒲生彦, 侯国庆, 吕雪, 等. 过氧化钙缓释技术在地下水污染修复中的应用研究[J]. *工业水处理*, 2020, 40(8): 1-6, 22.
- [9] 孔祥科, 张英, 毕二平. 地下水修复系统中释氧材料的改进及pH调控[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(9): 2935-2940.
- [10] 刘涉江, 刘秀丽, 王少博. CPC/CaO₂氧缓释复合材料的制备及其释氧性能探讨[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(5): 971-974.
- [11] 杨洁, 林逢凯, 杨磊, 等. 释氧复合剂的制备及其性能研究[J]. *安全与环境学报*, 2014, 14(2): 117-123.
- [12] 周彦波, 王英秀, 周振华, 等. 过氧化钙缓释氧剂的制备及其释氧特性研究[J]. *中国给水排水*, 2012, 28(7): 64-67.
- [13] 殷瑶, 朱煜. 过氧化钙缓释氧颗粒的制备及缓释氧过程调控[J]. *净水技术*, 2019, 38(增刊1): 199-203.
- [14] LIU S J, JIANG B, HUANG G Q, et al. Laboratory column study for remediation of MTBE-contaminated groundwater using a biological two-layer permeable barrier[J]. *Water Research*, 2006, 40: 3401-3408.
- [15] LIU C C, CHEN X H, MACK E E, et al. Evaluating a novel permeable reactive bio-barrier to remediate PAH-contaminated groundwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368: 444-451.
- [16] 王山榕, 王永剑, 单广波. 过硫酸钠-过氧化钙修复多环芳烃污染土壤[J]. *化工环保*, 2022, 42(2): 173-178.
- [17] GHOLAMI F, SHAVANDI M, DASTGHEIB S M M, et al. Naphthalene remediation from groundwater by calcium peroxide(CaO₂) nanoparticles in permeable reactive barrier(PRB) [J]. *Chemosphere*, 2018, 212: 105-113.
- [18] YAVARI-BAFGHI M, SHAVANDI M, DASTGHEIB S M M, et al. Simultaneous application of CaO₂ nanoparticles and microbial consortium in Small Bioreactor Chambers (SBCs) for phenol removal from groundwater[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 160: 465-477.
- [19] 朱煜. 过氧化钙缓释氧剂对微生物降解苯系物的强化效能和机理研究[J]. *应用化工*, 2020, 49(4): 916-920.
- [20] 陈姝彤. 过氧化钙复合材料控制水体磷的应用研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2021.
- [21] WANG W H, WANG Y, YANG P L, et al. Physi-chemical mechanism and control effect of CaO₂ inhibiting phosphorus release from sediments under different dosing modes [J]. *Chemosphere*, 2022, 303: 135283.
- [22] 王聪毅. 傍河区地下水氨氮污染修复的PRB技术长期运行评价[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2021.
- [23] 谢李, 刘菲, 刘玉龙. 释氧渗透反应格栅填料的改进研究[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(2): 44-48.
- [24] 刘涉江, 姜斌, 李鑫钢, 等. 过氧化钙释氧过程中碱度调控方法的研究[J]. *中国给水排水*, 2009, 25(11): 79-82.
- [25] 郭鹏飞, 董子义, 王颖, 等. 缓释氧复合材料不同投加方式对沉积物-水界面污染物迁移的影响[J]. *环境工程*, 2021, 39(5): 1-8.
- [26] 中华人民共和国国土资源部和水利部. 地下水质量标准: GB/T 14848—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 2-3.
- [27] LI X W, SONG C L, ZHOU Z J, et al. Comparison of community and function of dissimilatory nitrate reduction to ammonium(DNRA) bacteria in Chinese shallow lakes with different eutrophication degrees[J]. *Water*, 2020, 12(1): 174.
- [28] 汤斌. 傍河农田土壤硝酸盐氮迁移过程“三氮”变化实验研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2019.

(责任编辑 张淑艳)