

综述与专论

过氧化钙在城镇黑臭水体修复中的作用

李亮^{1,2}, 武成辉^{1,2}, 陈涛¹, 林翰志^{1,2}, 晏波¹, 肖贤明¹

(¹中国科学院广州地球化学研究所有机国家重点实验室和广东省环境资源利用
与保护重点实验室, 广东 广州 510640; ²中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 我国城镇水体污染严重, 本文根据城镇黑臭水体污染与生态修复治理技术现状, 分析得出水体缺氧是导致城镇水体黑臭污染的主要原因以及复氧措施在治理黑臭水体时的重要性, 介绍了水体原位复氧具有对水体扰动小、修复效果明显和不产生二次污染等优点, 但常规复氧措施存在工程规模大、设备运行昂贵和后期仪器维护贵等问题。结合 CaO_2 在黑臭水体原位治理过程的高效释氧、强化微生物活性及释放羟基自由基等特性, 简述了 CaO_2 对黑臭水体中有机物、重金属、氮磷营养元素及硫化物等污染物的去除机理与修复效果; 通过归纳 CaO_2 在黑臭水体修复过程中的不足, 建议在 CaO_2 对污染物的降解机理和缓释型 CaO_2 复合释氧剂等方面应加强研究; 指出缓释型 CaO_2 复合释氧剂在城镇黑臭水体生态修复治理中具有重要实际意义。

关键词: 黑臭水体; 过氧化钙; 需氧; 原位修复

中图分类号: X 522

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2016) s2-0340-07

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2016.s2.061

Effect of calcium peroxide on the restoration of black and odorous water in towns

LI Liang^{1,2}, WU Chenghui^{1,2}, CHEN Tao¹, LIN Hanzhi^{1,2}, YAN Bo¹, XIAO Xianming¹

(¹State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Key Laboratory of Environmental Protection and Resources Utilization, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Based on the current situation about black and odorous water and the technology of ecological restoration in towns of our country. The primary cause of black and odorous waste water is hypoxia status in water and the important of reoxygenation measures in repairing black and odorous water are obtained. The advantages of in-situ remediation are introduced, such as little disturbance, result is obvious and does not have secondary pollution in water, but the weakness about needing a large scale project, high price and cost of daily operating and maintain of conventional reoxygenation measures are shown. The effect of CaO_2 on releasing oxygen efficiently, intensifying the microbial activity and releasing hydroxyl radicals in restoring the black and odorous water. The removal mechanism and the remediation effect of CaO_2 on organic matters, heavy metals, nitrogen and phosphorus nutrition elements and sulfide in black and odorous water are illustrated. The disadvantage of the black and odorous water restored by CaO_2 were summared. The mechanism of degradation to pollutants by CaO_2 , sustained-release compound oxygen release agent are suggested to be more researched. The importance of sustained-release of CaO_2 in practical significance is proposed.

Key words: black and odorous waste water; calcium peroxide; aerobic; *in-situ* remediation

收稿日期: 2016-06-27; 修改稿日期: 2016-07-28。

基金项目: 广州市科学(技术)研究专项重点项目(201505192330218)、广东省科技计划(2014B090901040, 2014B030301060)及广东省省级环保专项资金项目(粤财工 2014-176 号)。

第一作者: 李亮(1990—), 男, 硕士研究生。联系人: 晏波, 博士, 研究方向为水污染治理与资源回收。E-mail: yanbo2007@gig.ac.cn。

城镇水体是其淡水资源的重要储存库和水循环的重要路径，在城镇区域物质及能量的传递与输送过程中发挥重要作用。近年来，由于我国经济、社会高速发展，城镇截污管网与污水处理设施建设滞后，大量生活废水甚至工业废水未经处理直接排入城镇水体，造成了严重水污染，根据环保部发布的《2014 年中国环境状况公报》，全国城镇生活废水及工业废水排放量分别达到 510.3 亿吨和 205.3 亿吨^[1]，严重污染了城镇水体。为有效遏制并改善我国水环境污染现状，2015 年 4 月国务院发布的《水污染防治行动计划》对城镇黑臭水体的治理与修复提出了明确的目标与要求。

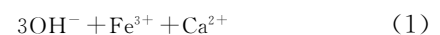
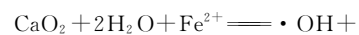
目前，黑臭水体修复技术主要包括生物修复^[2-6]、底泥疏浚^[7-8]、人工复氧^[9-10]及化学修复^[11-12]等方法，黑臭水体中污染物分解耗氧速率大于大气复氧速率所造成的缺氧环境^[13-14]是致使水生生态系统破坏、自净能力丧失与水体黑臭发生的主要原因。复氧是黑臭水体生态修复的有效措施之一^[15-16]，常见的复氧措施有：鼓风曝气^[17]、水下射流曝气^[18]、纯氧曝气^[19-21]、跌水曝气^[22-23]、超微米气泡^[24]、太阳能^[25-27]和无泡供氧^[28]等充氧技术，存在工程周期长、设备昂贵、操作复杂、后期仪器维护贵等缺点。CaO₂遇水反应可产生大量氧气并具有操作简单、环境友好、释氧高效、价格低廉等优点，NYKÄNEN 等^[29]和 杨华等^[30]分别将 CaO₂运用于湖泊及河道修复工程并取得较好的效果，在黑臭水体生态修复实践中显示了良好的应用前景。

1 CaO₂对黑臭水体底泥的修复作用

1.1 CaO₂对黑臭水体底泥中有机污染物的修复

难降解有毒有害有机物是黑臭水体底泥中主要的污染物之一，具有促使水体微生物大量死亡、危害人体健康和破坏水体资源等危害。CaO₂溶于水后在催化剂（Fe²⁺、Fe³⁺等）存在条件下可发生反应式（1）产生·OH和OH⁻，·OH的强氧化性可促进难降解有机污染物的分解^[31-33]。CASSIDY 等^[34]通过对比实验发现未投加 CaO₂的实验组中微生物生长延长 10 天并且微生物丰富度远低于投加 CaO₂实验组，结果说明了虽然 CaO₂释氧时产生少许强氧化性的羟基自由基，但对微生物不产生负面影响，同时还增强了生物修复效果。LI 等^[31]也证明了 CaO₂的添加显著增加了在河道底泥水解和酸化过程中发挥重要作用的厚壁菌门细

菌数量，对底泥有机物的去除具有很大帮助作用。NYKÄNEN 等^[29]采用手动方法向湖里撒颗粒状 CaO₂，发现底泥沉积物中的有机物从 18% 降到 4%，而对照实验有机物含量未变。LIU 等^[35]发现 CaO₂对底泥有机物具有较强的化学作用是因为 CaO₂会产生羟基自由基且在羟基自由基减少和氧化还原电位增加条件下，投加 CaO₂的底泥沉积物中有机物的降解由物理化学反应转为异养生物化学氧化反应，达到有机污染物降解速度更快，修复效果更佳的目的。LIU 等^[35]证明了 CaO₂通过释氧方式可以显著促进好氧微生物的活性增强从而强化对难降解有机物甲基叔丁基醚的去除，在实验早期阶段生成的中间产物为叔丁醇可被好氧微生物降解。CaO₂的强氧化性和高效释氧性对修复受难降解有机物污染的底泥具有重大意义，同时，CaO₂在黑臭水体中的施用方式也会对沉积物修复效果产生较大影响。张丹^[36]在实验室条件下模拟了 CaO₂被散点注射到河道底泥表层，发现 CaO₂被散点注射到底泥表层时会首先在间隙水中释氧，使氧气更加集中于底泥区域，同时也发现 CaO₂的缓释氧特性可为底泥微生物的新陈代谢供氧，强化微生物对底泥的修复作用，这为 CaO₂在工程运用方面提供了更有效的施用方式。由此可见，CaO₂在水中不仅能产生羟基自由基氧化底泥有机污染物以净化水体，而且还可以释放氧气促进微生物对污染物进行降解，CaO₂使化学修复与生物修复结合，实现了黑臭水体底泥有机污染物原位修复的同时促进了黑臭水体微生物生态系统与自净能力的恢复，具有去除污染物快速、修复效果持久稳定及无二次污染等特点。



1.2 CaO₂对黑臭水体底泥中重金属污染物的修复

黑臭河道中大多数重金属都被泥沙所吸附沉积在底泥中，当外部条件发生改变时，底泥中的重金属就会被重新释放出来^[37]，底泥中重金属具有长期性、累积性、隐蔽性、潜伏性和不可逆性等特点使其难以去除，重金属有害形态浓度过高会严重影响水体及底泥中生存的动植物，甚至通过食物链最后富集于人体。黑臭河道底泥含氧量很低，微生物厌氧分解有机物生成酸性物质导致底泥中 pH 较低，而大多数重金属盐在弱酸或强酸性环境下不能稳定存在^[38]，因此提高黑臭水体的溶解氧含量和 pH 对黑臭河道的治理至关重要。砷是土壤及底泥中的重要重金属污染物，尤其是 As³⁺具有极强的

生物毒性, CaO_2 能把土壤及底泥中的 As^{3+} 氧化为 As^{5+} [39], 使毒性大大减弱, BOTHE 等[40]通过投加 CaO_2 与底泥中 As^{5+} 反应生成 $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$ 与 $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等不溶性沉淀物, 从而有效降低了底泥中砷离子的迁移性和生物毒性。王熙等[41]发现向黑臭水体投加 CaO_2 后在泥-水界面处的 Fe^{2+} 由 7.21mg/L 下降至 5.68mg/L, CaO_2 不仅能有效提高泥-水界面处的溶解氧含量使 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 而且可以与水反应产生氢氧根离子促进 Fe^{3+} 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀达到去除作用。袁文权等[42]考察了在厌氧和投加 CaO_2 条件下对底泥 Mn^{2+} 释放率的影响, 实验发现, 厌氧时体系中 Mn^{2+} 含量远远高于好氧条件下 Mn^{2+} 含量, 分别为 6.26mg/L 和 0.005mg/L, 这除了与 CaO_2 溶于水后呈现碱性有关外, CaO_2 提高了水体氧化还原电位也是促进 Mn^{2+} 含量下降的原因。可见, CaO_2 在水体中表现出的强氧化性及碱性特征使其可通过改变重金属形态或发生化学沉淀反应降低重金属的生物可利用性, 从而实现黑臭水体底泥中重金属污染物的原位修复。

1.3 CaO_2 对黑臭水体底泥中氮磷硫污染物的修复

氨氮是造成水体富营养化的主要因素之一, 控制底泥中氨氮的释放对黑臭水体的修复具有重要作用, 王熙等[41]报道投加 CaO_2 前后底泥中氨氮释放速率呈明显下降趋势, 分别为 0.468mg/(L·d) 和 0.179mg/(L·d)。袁文权等[42]对比了 CaO_2 和 H_2O_2 对底泥氨氮释放的影响, 结果表明, 增氧后出现氨氮释放速率由 4.52mg/(L·d) 降至 0.27mg/(L·d), 而硝态氮含量则增多现象, 投加 CaO_2 和 H_2O_2 时水中氨氮浓度分别下降了 38% 和 13.2%, 可见, CaO_2 不仅能有效控制底泥中氨氮的释放还能加强硝化作用。黑臭水体底泥中磷的释放是上覆水中磷元素的主要来源之一[43], 黑臭水体的泥-水界面厌氧状态是导致底泥释磷的重要原因, 提高水体中的溶解氧含量可以显著降低内源负荷(底泥沉积物)磷的释放[44]。张亚雷等[45]考察了 CaO_2 混匀和覆盖两种投加方式下底泥活性磷酸盐释放规律, 发现采用覆盖方式投加 CaO_2 后底泥活性磷酸盐平均释速率仅仅为 0.879mg/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$), 远小于混匀方式投加 CaO_2 的底泥释磷速率。张启超等[46]也通过向泥水界面注射 CaO_2 达到了明显的抑制底泥磷释放效果, 且 CaO_2 覆盖法控制沉积物中的磷释放具有操作简单, 效果明显和见效快等优点。黑臭水体底泥中的硫化物在微生物作用下产生

的 H_2S 气体[47]不仅会对水生生物产生毒害作用[48]而且还会影响河道周边居民的生活质量, 硫化物气体的减少被认为是黑臭水体修复效果的最好标示[49], LIU 等[35]比较了 CaO_2 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 对河道沉积物中酸性挥发性硫化物的修复, 发现 CaO_2 产生具有强氧化作用的羟基自由基对去除河道底泥中的酸性挥发性硫化物更加有效。底泥是河道水体中氮磷硫等污染物的“源”和“汇”, 是导致河道富营养化和水体黑臭的主要原因, 也是河道生态修复的关键, CaO_2 不仅可抑制底泥中氮磷硫污染物的释放, 也可通过其强氧化性对底泥中的氨氮和硫化物产生分解作用, 对快速提升河道水质具有重要的实际意义。

2 CaO_2 对黑臭上覆水体的修复作用

2.1 CaO_2 对黑臭上覆水体表现的修复

黑臭现象是上覆水体的主要表现问题, 厌氧或缺氧条件下的河涌底泥及水体中硫化物与金属反应生成黑色沉积物(如 FeS 、 MnS 等)[50]及水中有机污染物在厌氧菌的作用下产生氨气、硫醇、硫化氢等[47]具有恶臭味气体是导致水体黑臭的主要原因, 底泥上浮是上覆水体黑臭的最直接原因。黑臭上覆水体中最典型的黑色污染物是吸附有铁锰硫化物的腐殖质胶体, LIU 等[35]发现投加 CaO_2 后底泥及上覆水的颜色由黑色转变为灰色, 主要原因是 CaO_2 促进微生物对腐殖质胶体的降解及水体氧化还原电位提高使 S^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} , 达到去除 S^{2-} 目的。 CaO_2 在酸性介质和亚铁离子存在的条件下可释放出具有强氧化性和高活性的羟基自由基, 羟基自由基可以氧化分解水体中部分有害成分, 从而使水质黑臭得到净化, 王熙等[41]发现 CaO_2 分解生成的氧气可抑制厌氧微生物合成臭味化合物, 同时, CaO_2 与水反应生成的羟基自由基具有抑菌的作用可减少臭味化合物的形成, 从而有效抑制河道发臭化学物质的形成及释放。上覆水体的黑臭表现现象是评价河道修复效果的重要参考指标, CaO_2 在不对黑臭上覆水体进行大规模工程整治的条件下可快速抑制水体黑臭现象, 对快速修复黑臭上覆水体表现、提升黑臭上覆水体水质具有重要意义。

2.2 CaO_2 对黑臭上覆水体中重金属污染物的修复

黑臭上覆水中重金属含量远低于底泥沉积物, 但上覆水中的重金属随水体流动性大且易通过水生动植物进一步富集, 对生态环境与健康具有更高的危害性。目前已有 CaO_2 用于工业废水中重金属污

染物去除的研究,而用于黑臭上覆水中重金属的去除则未见报道。JIAN 等^[51]在 pH 为 7.46、CaO₂ 添加量 10g/L 条件下,反应 30min 后,废水中 Fe³⁺ 和 Cr³⁺ 的去除率分别达到 100% 和 99.8%。ZHAI 等^[52]采用 CaO₂ 处理印染废水,发现废水中 Cd²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺、AsO₂⁻ 的去除率均达到 99.9%,同时对废水 COD 的去除率可达 90% 以上。张嫦等^[53]也发现自制的 CaO₂ 具有对工业废水中的 Cd²⁺、Cr²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺ 等金属离子产生氧化物、过氧化物及氢氧化物等沉淀作用,经 30min 之后,重金属去除效果稳定且符合国家相关排放标准。上覆水体中重金属的去除可以明显降低对河道及周边动植物的危害程度,有利河道及周边动植物的健康生长,对维护河道的正常生态功能具有重大意义。

2.3 CaO₂ 对黑臭上覆水体氮磷营养元素的修复

黑臭水体中富集的氮和磷元素是导致水体富营养化的主要原因,生物脱氮可以同时去除多种含氮化合物^[54],CaO₂ 与水反应产生的氧气具有促进好氧微生物的新陈代谢作用并强化硝化反应^[45]、加快氨氮污染物的去除。HUANG 等^[55]考察了 CaO₂ 的释氧特性对生物硝化过程的强化作用,实验结果显示 NH₄⁺-N 的转化率达到 99%。LI 等^[56]也采用水泥、CaO₂、膨润土、沙子和水为原料制备成的复合释氧剂证明了 CaO₂ 的释氧性可强化硝化作用,使地下水中的 NH₄⁺-N 大幅度减少。磷是水体富营养化的主要控制因子之一^[57],CaO₂ 溶于水不仅释放氧气,同时还成 Ca²⁺。MADSEN 等^[58]指出,在水体 pH 大于 9.5 时,磷酸氢根离子和钙离子容易形成磷酸钙沉淀,而磷酸钙可以进一步转变成难溶物羟基磷酸钙,从而实现磷的固化稳定化。熊鑫等^[59]也发现 CaO₂ 在水体中产生的 Ca²⁺ 对磷酸盐具有很好的吸附沉淀作用,其吸附过程属于单分子层化学吸附^[60]并高度符合 Langmuir 方程,磷的去除效果随着 CaO₂ 在溶液中浓度的增大而增大。上覆水体中氮磷含量过高会直接造成水体富营养化,CaO₂ 通过促进生物降解及强化化学沉淀去除水体中的氮磷元素,对控制黑臭水体富营养化及抑制水中植物疯狂生长具有重要作用。

3 缓释型 CaO₂ 复合释氧剂

CaO₂ 的常规制备方法主要有钙盐法^[53,61]、氯化钙法^[62]、氢氧化钙法^[52,63]、空气阴极法^[64]和喷雾干燥法^[65]等,其生产工艺成熟,成本较低。

CaO₂ 由于其强氧化性、高释氧性及提升水体 pH 等特性,对黑臭水体中有机物、重金属及氮、磷、硫等污染物具有良好的抑制与修复效果。然而,CaO₂ 氧化性极强且易于造成水体 pH 大幅上升,从而对微生物产生抑制作用;此外,CaO₂ 遇水反应极为迅速,过快的分解速率导致瞬间大量释氧,造成氧气利用率低、释氧持续时间短、释氧效果不佳等问题。因此,缓释型 CaO₂ 释氧剂的制备至关重要。

包埋法是常用缓释型 CaO₂ 的制备方法之一,具有制造简单、成本低廉、操作方便、释氧速率容易控制和释氧稳定等优点。WU 等^[66]用 PVA 为包埋载体包埋 CaO₂ 和生物竹炭制得的酒精珠子对地下水中的苯、甲苯、乙烯和二甲苯等污染物取得了良好的去除效果。LIN 等^[67]在低温条件下采用 PVA 为包埋剂包埋 CaO₂ 以制备能够长期有效低速的释氧剂,该释氧剂可在苯系物浓度为 120mg/L 时对苯的去除率达到 67%。杨洁等^[68]采用 CaO₂、PVA、活性炭为实验材料经加热固化制备释氧剂,发现释氧剂具有缓慢释氧、提升底泥脱氢酶的活性、促进微生物生长和降低底泥毒性等作用,复合释氧剂投加量为 200g/m² 时,可维持上覆水中溶解氧含量大于 1.3mg/L 的时间为 30 天,且氧化还原电位由 116mV 提高至 144mV,在投加量为 225g/m² 和 459g/m² 时水体中萘与双酚 A 的去除率分别可达 62.7% 和 94%,有效地促进有机物的降解与转化,达到了修复水体目标。包埋法是目前缓释型 CaO₂ 释氧剂制备的主要方法,在黑臭水体修复中的运用潜力非常巨大,对包埋剂及载体的选择不仅应考虑释氧剂性能的需要,同时也应考虑包埋剂与载体本身的环境安全性及对当地生态环境状况的适应性,应尽量避免二次污染的产生。

4 结 语

城镇黑臭水体的治理与修复是一项复杂而艰巨的系统工程,目前已作为全力保障水生态安全的重要措施被列入我国《水污染防治行动计划》。CaO₂ 由于其自身独特的物理化学特性具有制备工艺简单、使用安全环保及无二次污染等优点,应用于黑臭水体生态修复治理可快速提升水体溶解氧含量,对黑臭水体中的有机物、重金属、氮磷营养元素及硫化物等污染物具有良好的分解、固定与抑制作用,同时对水体微生物具有一定的促进作用,在黑臭水体生态修复治理方面具有极其广

阔的应用前景。然而,目前 CaO_2 仍未大规模应用于黑臭水体的生态修复治理,尚需在以下 3 个方面加强研究。

(1) 进一步深入研究 CaO_2 释氧剂对黑臭水体中各类污染物的分解转化作用机理及其对生态系统的促进与抑制作用规律。

(2) 针对 CaO_2 反应迅速、瞬间释氧量大、氧气利用率低、效果持续时间短的优点,重点开发缓释型 CaO_2 复合释氧剂并结合其释氧规律通过现场试验确定最佳投加方式与投加量。

(3) 黑臭水体的生态修复治理应以自净能力与生态功能的全面恢复为目标, CaO_2 虽可在一定程度上实现黑臭水体的快速修复与表观改善,但并不能完全解决目前的城镇水体污染问题,需与截污管网、微生物制剂、水生动植物等措施结合实施方可取得良好的修复效果。

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 2014 年中国环境状况公报 [EB]. 2015.
- [2] FERRERA I, SANCHEZ O. Insights into microbial diversity in wastewater treatment systems; How far have we come? [J]. *Biotechnology Advances*, 2016, 34 (5): 790-802.
- [3] ARBIB Z, RUIZ J, ALVAREZ D P, et al. Capability of different microalgae species for phytoremediation processes; wastewater tertiary treatment, CO_2 bio-fixation and low cost biofuels production [J]. *Water Research*, 2014, 49: 465-474.
- [4] SHI X, SUN H, PAN H, et al. Growth and efficiency of nutrient removal by *Salix jiangsuensis* J172 for phytoremediation of urban wastewater [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, 23 (3): 2715-2723.
- [5] 左奇丽, 李子燕, 杨晓玲. 沉水植物对水中氮、磷的去除效果 [J]. *化工进展*, 2012, 31 (1): 217-221.
- [6] 侯金良, 康勇. 城市污水生物脱氮除磷技术的研究进展 [J]. *化工进展*, 2007, 26 (3): 366-370.
- [7] CHEN C, ZHONG J C, YU J H, et al. Optimum dredging time for inhibition and prevention of algae-induced black blooms in Lake Taihu, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, 23 (14): 14636-14645.
- [8] YU J, FAN C, ZHONG J, et al. Evaluation of *in situ* simulated dredging to reduce internal nitrogen flux across the sediment-water interface in Lake Taihu, China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 214: 866-877.
- [9] DONG H, QIANG Z, LI T, et al. Effect of artificial aeration on the performance of vertical-flow constructed wetland treating heavily polluted river water [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24 (4): 596-601.
- [10] FOLADORI P, RUABEN J, ORTIGARA A R, et al. Recirculation or artificial aeration in vertical flow constructed wetlands; a comparative study for treating high load wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 149: 398-405.
- [11] 贾汉忠, 宋存义, 李晖. 纳米零价铁处理地下水污染技术研究进展 [J]. *化工进展*, 2009, 28 (11): 2028-2034.
- [12] 刘宁, 陈小光, 崔彦召, 等. 化学除磷工艺研究进展 [J]. *化工进展*, 2012, 31 (7): 1597-1603.
- [13] LIU W C, CHEN W B, KIMURA N. Measurement of sediment oxygen demand to simulate dissolved oxygen distribution: case study in the main Danshuei River estuary [J]. *Environmental Engineering Science*, 2009, 26 (12): 1701-1711.
- [14] LI S S, SHAN B Q, ZHANG H, et al. Characteristics and ecological risk assessment of heavy metal pollution in surface sediments of Fuyang River [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33 (8): 2277-2284.
- [15] GONZALEZ S O, ALMEIDA C A, CALDERON M, et al. Assessment of the water self-purification capacity on a river affected by organic pollution; application of chemometrics in spatial and temporal variations [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2014, 21 (18): 10583-10593.
- [16] ASHLEY K I, MAVINIC D S, HALL K J. Oxygenation performance of a laboratory-scale Speece Cone hypolimnetic aerator: preliminary assessment [J]. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 2008, 35 (7): 663-675.
- [17] HUANG T, LI X, MA W, et al. Application of water-lifting aerators in reservoirs [J]. *Earth & Environmental Science*, 2016, 38: 331-346.
- [18] BAYLAR A, UNSAL M, OZKAN F, et al. The effect of flow patterns and energy dissipation over stepped chutes on aeration efficiency [J]. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 2011, 15 (8): 1329-1334.
- [19] CALDERON K, GONZALEZ M A, MONTERO P C, et al. Bacterial community structure and enzyme activities in a membrane bioreactor (MBR) using pure oxygen as an aeration source [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 103 (1): 87-94.
- [20] RODRIGUEZ F A, REBOLEIR R P, OSORIO F, et al. Influence of mixed liquid suspended solids and hydraulic retention time on oxygen transfer efficiency and viscosity in a submerged membrane bioreactor using pure oxygen to supply aerobic conditions [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2012, 60 (3): 135-141.
- [21] RODRIGUEZ F A, REBOLEIR R P, GONZALEZ L J, et al. Comparative study of the use of pure oxygen and air in the nitrification of a MBR system used for wastewater treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 121 (2): 205-211.
- [22] ZOU J, GUO X, HAN Y, et al. Study of a novel vertical flow constructed wetland system with drop aeration for rural wastewater treatment [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, 223 (2): 889-900.
- [23] DAUB A, BOHM M, DELUEG S, et al. Maximum stable drop size measurements indicate turbulence attenuation by aeration in a 3m³ aerated stirred tank [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2014, 86 (4): 24-32.
- [24] WU C, NESSET K, MASLIYAH J, et al. Generation and characterization of submicron size bubbles [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2012, 179-182 (13): 123-132.
- [25] SHAVISI Y, SHARIFNIA S, ZENDEHZABAN M, et al. Application of solar light for degradation of ammonia in petrochemical wastewater by a floating TiO_2 /LECA photocatalyst [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20 (5): 2806-2813.
- [26] XIANG G, YU Z, HOU Y, et al. Simulated solar-light induced photoelectrocatalytic degradation of bisphenol-A using Fe^{3+} -doped TiO_2 nanotube arrays as a photoanode with

- simultaneous aeration [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 161: 144-151.
- [27] PRASETYANINGSARI I, SETIAWAN A, SETIAWAN A. Design optimization of solar powered aeration system for fish pond in sleman regency, Yogyakarta by HOMER software [J]. Energy Procedia, 2013, 32 (1): 90-98.
- [28] ALMUTAIRI A, WEATHERLEY L R. Intensification of ammonia removal from waste water in biologically active zeolitic ion exchange columns [J]. Journal of environmental Management, 2015, 160: 128-138.
- [29] NYKÄNEN A, KONTIO H, KLUTAS O, et al Increasing lake water and sediment oxygen levels using slow release peroxide [J]. The Science of the Total Environment, 2012, 429 (7): 317-324.
- [30] 杨华, 席劲瑛, 胡洪营, 等. 投加化学药剂改善城市黑臭河流水质的研究 [J]. 环境科学与技术, 2012 (s1): 295-298.
- [31] LI Y, WANG J, ZHANG A, et al Enhancing the quantity and quality of short-chain fatty acids production from waste activated sludge using CaO_2 as an additive [J]. Water Research, 2015, 83: 84-93.
- [32] BOGAN B W, TRBOVIC V, PATEREK J R. Inclusion of vegetable oils in Fenton's chemistry for remediation of PAH-contaminated soils [J]. Chemosphere, 2003, 50 (1): 15-21.
- [33] ZHANG X, GU X, LU S, et al Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by calcium peroxide activated with ferrous ion [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 284: 253-260.
- [34] CASSIDY D P, IRVIN R L. Use of calcium peroxide to provide oxygen for contaminant biodegradation in a saturated soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 69 (1): 25-39.
- [35] 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 (18): 3401-3408.
- [36] 张丹. CaO_2 对控制河道底泥磷释放效果的研究 [J]. 环境工程, 2012 (s2): 532-534.
- [37] 陈豪, 左其亭, 窦明. 河流底泥重金属污染研究进展 [J]. 人民黄河, 2014, 36 (5): 71-75.
- [38] XIE S, MA Y, STRONG P J, et al Fluctuation of dissolved heavy metal concentrations in the leachate from anaerobic digestion of municipal solid waste in commercial scale landfill bioreactors: the effect of pH and associated mechanisms [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 299: 577-583.
- [39] FUESSLE R W, TAYLOR M A. Stabilization of arsenite wastes with prior oxidation [J]. Journal of Environmental Engineering, 2004, 130 (9): 1063-1066.
- [40] BOTHE J V, BROWN P W. Arsenic immobilization by calcium arsenate formation [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33 (21): 3806-3811.
- [41] 王熙, 孙飞云, 董文艺, 等. 用过氧化钙控制城市河道底泥臭味物质及氮磷释放试验研究 [J]. 水利水电技术, 2012, 43 (8): 66-69.
- [42] 袁文权, 张丽萍. 不同供氧方式对水库底泥氮磷释放的影响 [J]. 湖泊科学, 2004, 16 (1): 28-33.
- [43] SONDERGAARD M, BJERRING R, JEPPESEN E. Persistent internal phosphorus loading during summer in shallow eutrophic lakes [J]. Hydrobiologia, 2012, 710 (1): 95-107.
- [44] 冯海艳, 李文霞, 杨忠, 等. 上覆水溶解氧水平对苏州城市河道底泥吸附/释放磷影响的研究 [J]. 地学前缘, 2008, 15 (5): 227-234.
- [45] 张亚雷. CaO_2 不同投加方式对底泥磷释放的抑制效果分析 [J]. 环境科学, 2005, 27 (11): 71-75.
- [46] 张启超, 杨鑫, 孙淑云. 过氧化钙在处理厌氧底泥中的应用初探 [J]. 湖泊科学, 2015, 27 (6): 1087-1092.
- [47] LIIKANEN A, MARTIKAINEN P J. Effect of ammonium and oxygen on methane and nitrous oxide fluxes across sediment-water interface in a eutrophic lake [J]. Chemosphere, 2003, 52 (8): 1287-1293.
- [48] GOLOSOV S, MAHER O A, SCHIPUNOVA E, et al Physical background of the development of oxygen depletion in ice-covered lakes [J]. Oecologia, 2007, 151 (2): 331-340.
- [49] DINCER F, MUEZZINOGLU A. Odor Determination at wastewater collection systems: olfactometry versus H_2S analyses [J]. CLEAN—Soil, Air, Water, 2007, 35 (6): 565-570.
- [50] 黎贞, 卫晋波, 任随周, 等. 生物制剂对城市黑臭河涌的原位修复技术 [J]. 环境科学与技术, 2010, 33 (12): 435-439.
- [51] JIAN Z, JIANG C H. Synthesis of calcium peroxide microparticles in aqueous at room temperature and its application in heavy metal ions removal from waste liquid of COD determining [J]. Advanced Materials Research, 2013, 864-867: 648-653.
- [52] ZHAI Y. Synthesis of calcium peroxide microparticles in aqueous at room temperature and its application in wastewater treatment [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis, 2003, 7 (2): 122-125.
- [53] 张婷, 吴莉莉, 周小菊, 等. 过氧化钙的制备及其在废水处理中的应用 [J]. 化工环保, 2004, 24 (1): 62-65.
- [54] 刘春爽, 李甲国, 闫来洪, 等. 废水中硫化物、硝酸盐和氨氮生物同步去除及其机理 [J]. 化工学报, 2015, 66 (2): 779-785.
- [55] HUANG G, LIU F, YANG Y, et al Removal of ammonium-nitrogen from groundwater using a fully passive permeable reactive barrier with oxygen-releasing compound and clinoptilolite [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 154: 1-7.
- [56] LI S, HUANG G, KONG X, et al Ammonium removal from groundwater using a zeolite permeable reactive barrier: A pilot-scale demonstration [J]. Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research, 2014, 70 (9): 1540-1547.
- [57] LURLING M, OOSTERHOUT F V. Controlling eutrophication by combined bloom precipitation and sediment phosphorus inactivation [J]. Water Research, 2013, 47 (17): 6527-6537.
- [58] MADSEN H E L, CHRISTENSSON F, POLYAK L E, et al Calcium phosphate crystallization under terrestrial and microgravity conditions [J]. Elsevier Science, 1995, 152 (3): 191-202.
- [59] 熊鑫, 柯凡, 李勇, 等. 过氧化钙对水中低浓度磷的去除性能 [J]. 湖泊科学, 2015, 24 (3): 493-501.
- [60] YANG J, ZHOU L, ZHAO L, et al A designed nanoporous material for phosphate removal with high efficiency [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21 (8): 2489-2494.
- [61] OLYAIE E, BANEJAD H, Afkhami A, et al Development of a cost-effective technique to remove the arsenic contamination from aqueous solutions by calcium peroxide nanoparticles [J]. Separation and Purification Technology, 2012, 95: 10-15.
- [62] 温普红, 赵卫星, 韦金元. 过氧化钙合成工艺条件的优化 [J]. 应用化学, 2013, 42 (12): 2175-2177.
- [63] QIAN Y, ZHOU X, ZHANG Y, et al Performance and properties of nanoscale calcium peroxide for toluene removal [J]. Chemosphere, 2013, 91 (5): 717-723.
- [64] 葛飞, 李权, 刘海宁, 等. 过氧化钙的制备与应用研究进展 [J]. 无机盐工业, 2010, 42 (2): 1-4.

- [65] 方元. 常温合成过氧化钙工艺研究 [J]. 贵州化工, 2006, 31 (3): 16-18.
- [66] WU C H, CHANG S H, LIN C W. Improvement of oxygen release from calcium peroxide-polyvinyl alcohol beads by adding low-cost bamboo biochar and its application in bioremediation [J]. CLEAN-Soil, Air, Water, 2015, 43 (2): 287-295.
- [67] LIN C W, WU C H, TANG C T, et al. Novel oxygen-releasing immobilized cell beads for bioremediation of BTEX-contaminated water [J]. Bioresource Technology, 2012, 124: 45-51.
- [68] 杨洁. 用于水体修复的释氧复合剂的研制及作用机理研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2015.