

硝酸钙对黑臭水体底泥修复的影响研究

李慧颖¹ 晏波² 王文祥^{1*}

(1. 广东环境保护工程职业学院, 广东佛山 528216; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东广州 510640)

摘要:受污染底泥的修复已经成为水环境修复中的重要组成部分,在底泥中注入硝酸钙则是近年发展起来的一种污染底泥原位处理技术。全面分析了硝酸钙投入后对水体及底泥中氮、磷、硫迁移转化的影响,并介绍了这一技术在国内外的研究进展和应用状况。

关键词:硝酸钙;氧化剂;黑臭底泥;营养盐

Abstract: The remediation of polluted sediment has become an important part of water environmental remediation. The in-situ treatment of polluted sediment by injecting calcium nitrate into sediment is a newly developed technology. In this paper, the effects of calcium nitrate on the transport and transformation of nitrogen, phosphorus and sulfur in water and sediment are comprehensively analyzed, and the research and application status of this technology at home and abroad are introduced.

Key words: calcium nitrate; oxidation reagent; black-odorous urban river sediments; nutrients

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1674-1021(2019)09-0018-03

1 引言

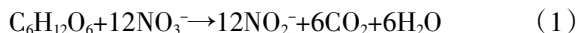
在污染底泥的处理技术中,易地处理技术(如底泥疏浚)见效快,但投入高,通过底泥疏浚也难以达标。采用底泥原位处理技术进行河涌底泥修复,具有投资少、处理费用低、不易产生二次污染等特点。化学处理是一种原位处理技术,近年来已成为城市黑臭河道污染治理领域的研究焦点。目前在河涌治理方面投加的化学药剂有化学除藻剂^[1]、化学絮凝剂^[2]、化学稳定剂^[3]、基质竞争抑制剂^[4]等,在污染底泥的原位化学处理技术中,向污泥中注入硝酸钙溶液,促进硫自养反硝化来消除底泥黑臭,同时抑制底泥磷释放、促进底泥有机物降解,是目前国内外最为常用的底泥原位修复方法,并已广泛应用于城市河道底泥的治理。本文主要针对底泥中注入硝酸钙后的作

用机理和对氮、磷、硫等元素的迁移转化进行分析和总结。

2 硝酸钙对黑臭水体底泥修复的影响

2.1 硝酸钙对底泥氮迁移转化影响

投入硝酸钙后,提高了底泥中脱氮微生物的活性,在将 NO_3^- 转化为 N_2 的过程中,同时降解了有机物。以葡萄糖有机分子为例,反应如下:



由方程式(1),(2)可知,微生物以硝酸盐为电子受体,将有机碳源氧化分解为 CO_2 和 N_2 。硝酸钙的这种氧化作用和氧气作为氧化剂相比,两者所提供的能量相当,但液体状态的硝酸钙比氧气更容易渗透至底泥内层,因此治理效果更好^[5]。

收稿日期:2019-05-30;修订日期:2019-09-09。

作者简介:李慧颖,女,1984年生,副教授,硕士,主要从事黑臭水体治理、固体废物资源化方向研究。

*通讯作者:王文祥,男,1972年生,副教授,博士,主要从事固体废物资源化方向研究,E-mail:66450477@qq.com。

基金项目:2017广东普通高校创新团队项目(2017GKCXTD004);广州市科技局科学研究专项(20160702003);院长基金项目(K620118122012)。

赵振^[6]通过人工模拟的方法,进行了硝酸钙控制黑臭底泥营养盐释放的研究。结果表明,黑臭河道底泥注入硝酸钙大约 30 d 内,表层黑臭底泥颜色就呈现深黑色—暗灰色—灰黄色的渐变矿化过程。对上覆水体中营养物质的测定表明,硝酸钙注入底泥中,有效抑制了上覆水体中 TN、氨氮、TP 和磷酸盐浓度高值出现,但对 COD 浓度没有明显的作用。

然而,越来越多研究发现,投加硝酸钙对底泥氨氮的释放有加速作用^[7-9]。而且过量投加硝酸钙会造成硝态氮向上覆水体释放^[10]。

林建伟^[8]对富营养化水体的底泥进行模拟试验,研究了 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 对富营养化水体底泥氮磷及有机物迁移循环的影响,结果表明,投加硝酸钙加剧了底泥氨氮的释放,投加量越多,底泥氨氮的释放速率越快。

硝酸钙会引起底泥氨氮质量分数增加,降低底泥微生物活性。适宜的硝氮范围为 1.58~2.22 g/kg (0.70~0.98 g/gS)^[7]。

有些学者通过降低硝酸钙在泥面以下的投加位置来避免硝态氮向上覆水体迁移,余光伟等^[11]研究发现,硝酸盐在间隙水的迁移距离取决于硝态氮反硝化速率,而在黑臭底泥中硫化物氧化是影响反硝化速率的关键因素。当硝酸钙投加量为 20 g/kg 时,硝态氮的迁移距离小于 6 cm,且在 14 d 后消耗光;可见,通过控制硝酸钙在底泥中的投加位置可避免硝态氮的二次释放。另一方面,投加硝酸钙会促进底泥氨态氮向间隙水释放,投加当天释放率可高达 101%,且会在间隙水中发生累积迁移。其中,氨氮的增加量和底泥氨态氮解吸量呈一级线性关系 ($r=0.986$),其与硝酸钙投加量关系符合 cubic 曲线。据此可推测,氨氮的急剧释放与钙离子对底泥铵态氮的化学浸提有关。

2.2 硝酸钙抑制底泥磷释放影响

黑臭水体内大量氮和磷等污染物不断沉积聚集在底泥沉积物中,在条件充分时,将向水体释放。对底泥磷污染及控制研究工作开展已久。1976 年, Rippl^[12]首先提出了向底泥中注入硝酸盐的方法用于底泥磷释放的控制。指出当底泥中注入硝酸钙后,钙离子与底泥空隙水及底泥上覆水体中的各种磷酸根结合成不溶性的盐,沉淀吸附在底泥颗粒表面。同

时,底泥中的 Fe^{2+} 被硝酸盐氧化为 Fe^{3+} ,加强了铁氧化物对磷的吸附,从而减少了 Fe-P 的释放。在厌氧条件下,由于反硝化的速度比聚磷菌释磷反应的速度快,会抢先利用底泥中的易降解有机物,从而导致聚磷菌缺乏可利用的碳源,使厌氧释磷的速度和量都下降,同时硝酸盐可充当电子受体,促进聚磷菌吸收磷。

孙士权等^[13]通过实验室模拟试验研究曝气供氧、沸石覆盖和硝酸钙等原位控制技术对洞庭湖沉积物磷释放的控制效果,试验结果表明,厌氧时,控制效果依次为:硝酸钙原位处理>曝气>沸石覆盖>未处理;投加硝酸钙控制水体磷含量与未处理时相比,可使上覆水磷浓度降低 83.4%。

Yu-Mee 等^[14]将赭石和硝酸钙混合的颗粒投入底泥中,缓慢地将钙和硝酸盐释放到沉积物—水界面,硝酸盐的消耗促进了 pH 的上升,这使得钙元素和磷酸盐相结合。

张红等^[15]在实验室模拟了硝酸钙对底泥磷释放的影响,环境效应及作用机制,结果表明,硝酸钙可有效降低孔隙水和上覆水中溶解活性磷的浓度,且对于红枫湖底泥来说,抑制磷释放的硝酸钙最佳用量为 187.5 g/m²。实验表明硝酸钙的使用是安全的,既可保证上覆水中氨氮浓度满足Ⅲ类水的要求,也不会造成水体重金属的污染。

虽然该技术自 20 世纪 70 年代开始发展,但是目前还没有被广泛运用。一方面,这可能与该技术对水环境的不利影响尚未完全清楚有关,另一方面,由于底泥中污染物分布不均,很难确定一个统一的投加量。此外,硝酸盐溶解较快,无法保障其持续高效性,为此 Gerlinde W. 等^[16-17]开发了一种包含 $(\text{FeOO})_n$ 和 NO_3^- 的缓释药剂,并应用于德国 Dagow 和 Glob-sow 湖底泥污染物释放的控制研究,结果表明,该缓释剂可延长硝酸盐 2 个月的持续时间,同时控制底泥磷释放的效果十分显著。

2.3 含硫化物臭味的影响

底泥挥发性硫化物(AVS)包括硫化氢和硫化铁等,是城市河道底泥主要致黑致臭物质。硫酸盐在水中含量较大,尤其是水体受到工业污染之后。缺氧环境下,底泥微生物利用硫酸根离子作为电子受体,产生 H_2S ,最终散发到大气中。底泥中注入硝酸钙后,

底泥中的微生物就不会利用硫酸盐去分解有机物,因此也不会产生硫化氢气体,只产生无臭的氮气和二氧化碳。

注入硝酸钙后,硫酸根离子浓度在试验组表层与底层在 7~28 d 均高于对照组,该变化规律可能是由于不同电子受体参与生物降解反应所需的氧化还原电位不同,硝酸盐的氧化值比硫酸盐高,能将沉积物中的酸性挥发硫转化为硫酸盐,而 Fe^{3+} 的还原优先于硫酸盐^[18-19],抑制硫酸盐的还原,从而获得抑制硫化氢的产生去除黑臭现象的作用。

刘树娟等^[20]以硝酸钙作为氧化剂,对深圳河污染底泥典型臭味物质 AVS 进行原位控制。结果表明,当硝酸钙投加量为 1.68 g/g(AVS),AVS 去除率达到 92%,且可有效避免硝酸钙向上覆水释放,适合工程应用。硝酸钙投加量过低或过高均不利于 AVS 去除。硝酸钙能够引起底泥中微生物群落多样性增加,如去除 AVS 的脱氮硫杆菌 *Thiobacillus thioparus*。

2.4 在河涌底泥修复中的应用

加拿大国家水研究所采用对汉密尔顿港受污染底泥注入硝酸钙和有机调理剂的方法,先后开展实验室以及中试研究,结果表明,在 197 d 内,底泥中 78% 的油和 68% 的 PAHs 被生物降解^[21]。

加拿大国家水资源研究在实验中发现,注入硝酸钙后,6 个国家的 22 个底泥样品在 28 d 之内 70% 的硫化物被去除。日本的 Nakanoumi 湖同样显示硫化物去除率接近 99%^[22]。

3 结语

目前,在底泥中注入硝酸钙的底泥修复技术已经从实验室模拟研究阶段发展到了实际的工程应用,并且在有机物 PAHs 的降解和硫化物的去除方面得到了极佳的效果,但注入硝酸钙后,部分硝态氮会溶出底泥进入上覆水体,形成二次污染。通过控制硝酸钙投加位置可以避免硝态氮向上覆水体释放,但无法消除底泥氨氮释放加剧问题,需要采用进一步措施加以消除。投加硝酸钙可以抑制底泥磷的释放,但抑制底泥磷释放的有效持续时间随硝酸钙投加量的增加而延长,需要寻找新技术保持其持续高

效的治理效果。

参考文献

- [1] 邹琼,张筱鹏,鲜英. 净水剂在滇池蓝藻清除部分应急工程中的应用[J]. 云南环境科学,2000,19(4):37-39.
- [2] 连民,刘颖. 氮、磷、铁、锌对铜绿微囊藻生长及产毒的影响[J]. 上海环境科学,2001,20(4):166-170.
- [3] 徐颖. 苏南地区航道底泥重金属污染评价和处置对策[J]. 环境保护科学,2001,27(5):33-34.
- [4] Hitzman D O, Dennis M. New nitrate-based treatments control hydrogen sulfide in reservoirs: And in most cases, these microbes result in increased oil production[J]. World Oil, 2004,225(11):51-54.
- [5] 宗栋良,张光明. 硝酸钙在底泥修复中的作用机理及应用现状[J]. 中国农村水利水电,2006(4):52-54.
- [6] 赵振. 氧化试剂(硝酸钙)控制黑臭底泥营养盐释放的效果研究[J]. 环境科技,2010,23(4):17-19,23.
- [7] 陈磊,王凌云,刘树娟,等. 硝酸钙对深圳河底泥臭味及生物化学特性的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报,2013,45(6):107-113.
- [8] 林建伟,朱志良,赵建夫. 硝酸钙对底泥有机物及氮磷迁移循环的影响[J]. 农业环境科学学报,2007,26(1):58-63.
- [9] Yamada T M, Sueitt A P E, Beraldo D A S, et al. Calcium nitrate addition to control the internal load of phosphorus from sediments of a tropical eutrophic reservoir: Microcosm experiments[J]. Water Research,2012,46(19):6463-6475.
- [10] Yu Guangwei, Lin Peizhen, Chong Yunxiao, et al. Release and transformation of nitrogen from sediments during in-situ treatment with calcium nitrate injection for odor control[J]. Advanced Materials Research,2012,518-253:1396-1401.
- [11] 余光伟,余绵梓,种云霄,等. 投加硝酸钙对城市黑臭河道底泥氮迁移转化的影响[J]. 环境工程学报,2015,9(8):3625-3632.
- [12] Ripl W. Biochemical oxidation of polluted lake sediment with nitrate a new restoration method[J]. Ambio,1976,5:132-135.
- [13] 孙士权,邱媛,蒋昌波,等. 原位技术控制湖泊沉积物中磷释放的研究[J]. 中国环境科学,2011,31(5):845-851.
- [14] Yu-Mee Na and Seok S Park. Retardation of Phosphate Release from Freshwater Benthic Sediments by Application of Ocher Pellets with Calcium Nitrate [J]. Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous

4 结论

在南京市已建大型生活垃圾转运站运行经验的基础上,对2种压缩工艺进行经济、技术综合比较,结果显示,2种压缩工艺均为成熟工艺,各有优势,通过适当环境保护措施,均能满足本项目的使用需求。

对2种压缩工艺从前端垃圾收运系统、末端垃圾处置系统以及渗滤液出路等建设条件的分析与对比结果显示,竖式流程简洁,机械设备较少,节能高效,管理维护方便;由于渗滤液大部分随车运走,站内环保、环境方面较佳,更容易实现垃圾的分类转运。

对2种压缩工艺具体方案的工程投资与运行成本的比较结果显示,竖式压缩工艺在建设成本上优于横式,运营成本上竖式明显高于横式。

5 展望与建议

竖式由于设备较少,工艺流程简洁,在运营成本方面具有巨大优势,但同时也有相应的不足需要在

未来的建设过程中予以考虑并优化:

(1)通过选择先进、合理、适应的压缩工艺及设备,提高压缩比,实现更高的转运效率,进一步降低运输成本。

(2)提高生产过程的自动化和系统集成化水平,减轻工人的劳动强度。

(3)进一步降低生产过程中的二次污染,并减少运输途中的污染,解决好卸料口垃圾外溢的问题。

(4)学习国内外优秀项目,考虑设备维护方便、维护费用经济的工艺设备,充分考虑工艺与设备的适应性、场地建设自然条件、周边环境、景观要求以及垃圾分类大趋势等综合因素。

参考文献

- [1]江文琛. 竖式压缩垃圾转运站设备计算及影响因素分析[J]. 中国给水排水,2016,32(10):52-55.
- [2]马向东. 城市生活垃圾转运设备技术研究[J]. 装备制造技术,2009(10):183-184.
- [3]骆勋勋. 城市垃圾转运站工艺形式探讨[J]. 大科技,2018(15):298-299.
- [4]Substances & Environmental Engineering, 2004,39(6):1617-1629.
- [15]张红,陈敬安,曾艳,等. 硝酸钙抑制底泥磷释放的模拟研究[J]. 地球与环境,2015,43(5):565-571.
- [16]Gerlinde W, Thomas G, Peter C, et al. P-immobilisation and phosphatase activities in lake sediment following treatment with nitrate and iron[J]. Limnologia, 2005, 35:102-108.
- [17]Gerlinde W, Thomas G, Klaus K, et al. Sediment treatment with a nitrate-storing compound to reduce phosphorus release[J]. Water Research,2005(39):494-500.
- [18]Lovley D R. Microbial reduction of iron, manganese, and other metals[J]. Adv Agr,1995,54:175-231.
- [19]薛高尚,胡丽娟,田云,等. 微生物修复技术在重金属污染治理中的研究进展[J]. 中国农学通报,2012,28(11):266-271.
- [20]刘树娟,陈磊,钟润生,等. 硝酸钙对河流底泥中含硫化物臭味原位控制[J]. 环境科学研究,2012,25(6):691-698.
- [21]洪祖喜,何晶晶,邵立明. 水体受污染底泥原地处理技术[J]. 环境保护,2002(10):15-17.
- [22]Hubert C, Nemat M, Jenneman G, et al. Containment of Biogenic Sulfide Production in Continuous Up-Flow Packed-Bed Bioreactors with Nitrate or Nitrite[J]. Biotechnology progress, 2003,19(2):338-345.

(上接20页)