

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.19.011

CaO₂ 联合 H₂O₂ 原位修复污染底泥现场试验研究

王 锋¹, 董文艺^{1,2}, 蔡 倩³, 王宏杰^{1,2}, 赵 玥¹, 黄 杰¹

(1. 哈尔滨工业大学<深圳> 土木与环境工程学院, 广东 深圳 518055; 2. 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090; 3. 深圳市水务<集团>有限公司, 广东 深圳 518000)

摘 要: 在深圳市某污染河道进行现场试验,采用 CaO₂ 联合 H₂O₂ 原位化学方法修复污染底泥,考察了该方法对底泥理化性质及污染物去除效果的影响,并进行了经济性分析。现场试验结果表明,CaO₂ 联合 H₂O₂ 原位修复河道污染底泥效果显著,底泥颜色迅速由黑色转为土黄色,氧化还原电位从 -160 mV 提高至 90 mV 左右;底泥中酸可挥发性硫化物去除率可达 99% 以上,总有机碳去除率可达 24.2% 左右;同时 1 kg 干泥中的总氮含量下降约 400 mg,总磷含量无明显变化。经济性分析表明,采用 CaO₂ 联合 H₂O₂ 原位修复河道污染底泥成本约为 33.4 元/m²,比底泥疏浚方法更加经济。

关键词: 污染底泥; CaO₂ 联合 H₂O₂; 原位修复; 经济性分析

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)19-0067-05

In-situ Remediation of Contaminated Sediment by CaO₂ Combined with H₂O₂

WANG Feng¹, DONG Wen-yi^{1,2}, CAI Qian³, WANG Hong-jie^{1,2}, ZHAO Yue¹, HUANG Jie¹

(1. School of Civil and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology < Shenzhen >, Shenzhen 518055, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin 150090, China; 3. Shenzhen Water < Group > Co. Ltd., Shenzhen 518000, China)

Abstract: The contaminated sediment from a contaminated river in Shenzhen was remedied in-situ by a chemical method of CaO₂ combined with H₂O₂. The effects of the method on the sediment physicochemical properties and pollutant removal efficiency were investigated, and the economic feasibility was analyzed. The in-situ remediation method of CaO₂ combined with H₂O₂ had a significant effect on the contaminated sediment. The color of the sediment rapidly changed from black to yellow, and the oxidation reduction potential increased from -160 mV to 90 mV. The removal efficiency of the acid volatile sulfide in the sediment was more than 99%, and that of the total organic carbon was about 24.2%. Meanwhile, the total nitrogen in 1 kg absolute dry sediment decreased by approximately 400 mg, and total phosphorous was no significant change, respectively. The economic analysis showed that the cost of the in-situ remediation of the contaminated river sediment by CaO₂ combined with H₂O₂ was approximately 33.4 yuan/m² and was more economical than the dredging technology.

基金项目: 深圳市科技计划项目(KJYY20180718094802190、KCXFZ202002011006362)

通信作者: 王宏杰 E-mail: whj1533@qq.com

Key words: contaminated sediment; CaO_2 combined with H_2O_2 ; in-situ remediation; economic analysis

目前,底泥原位化学修复技术受到广泛关注。 CaO_2 作为底泥修复材料,兼具释氧、氧化性和原材料价格低等特点,成为近年来环境污染治理领域的研究热点^[1]。据报道, CaO_2 已被广泛应用于实际污染河道底泥修复中,李雨平等^[2]利用 CaO_2 联合生物炭对无锡市滨河区长约 0.32 km 的某河道底泥进行了修复;王熙等^[3]采用 CaO_2 有效控制了城市河道底泥臭味物质的产生和氮磷营养盐的释放;张帅等^[4]通过投加 CaO_2 复合片剂达到了修复水体和控制底泥磷释放的目的。由此可见, CaO_2 在污染底泥修复中具有良好的应用前景。

但是单独投加 CaO_2 会降低底泥含水率,不易搅拌,使得药剂和底泥不能均匀混合,严重影响底泥的修复效果^[5],这给 CaO_2 修复河道污染底泥的工程化应用带来诸多挑战。 H_2O_2 是一种强氧化剂,且只含有 H 和 O 两种元素,其分解产物为 H_2O 和 O_2 ,不会引入外来污染物^[6]。课题组前期通过小试,对 CaO_2 联合 H_2O_2 原位化学修复污染底泥的效能进行了考察,发现该方法修复污染底泥的效果十分显著,并且可以有效解决单独投加 CaO_2 存在的底泥不易搅拌、药剂和底泥不能均匀混合等问题,有利于在实际工程中操作。但是由于实际河道污染底泥环境复杂,工程化应用和小试之间存在一定的差异,因此,非常有必要对 CaO_2 联合 H_2O_2 原位化学修复污染底泥效能进行现场试验。

笔者考察了 CaO_2 联合 H_2O_2 原位化学修复对实际河道污染底泥的理化性质,包括颜色和氧化还原电位(ORP)的影响,监测了底泥污染物,包括酸可挥发性硫化物(AVS)、总有机碳(TOC)、总氮(TN)和总磷(TP)的变化。同时对该方法的经济性进行了分析,以期采用该技术对污染底泥进行原位修复提供参考。

1 材料和方法

1.1 试验区概况

试验地点位于深圳市某污染河道,该河道长约 5.7 km,平均宽度约 10 m,水深约 1.2 m,水流速度约为 0.2 m/s。选取一块约 10 m² 的区域,围挡后进行现场试验,将该区域划分为两块,分别为对照区和试验区。

该河道上覆水的颜色为微黑色,有微臭味,温度为 $(26 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,透明度 $< 10\text{ cm}$,pH 值为 7.0 ± 0.2 ,ORP 为 $(-58.6 \pm 1.5)\text{ mV}$,DO 为 $(0.2 \pm 0.1)\text{ mg/L}$, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、TN、TP、TOC 分别为 (10.7 ± 0.5) 、 (15.4 ± 0.5) 、 (2.2 ± 0.3) 、 $(57.3 \pm 4.5)\text{ mg/L}$;底泥呈黑色,具有微臭味,含水率为 $(70 \pm 3)\%$,pH 值为 7.1 ± 0.5 ,ORP 为 $(-165 \pm 5)\text{ mV}$,1 kg 干泥中 AVS 含量为 $(1\ 700 \pm 15)\text{ mg}$ 、TN 为 $(5\ 700 \pm 50)\text{ mg}$ 、TP 为 $(4\ 230 \pm 30)\text{ mg}$ 、TOC 含量为 $(4.80 \pm 0.05)\%$ 。

1.2 试验方法

根据小试,在水流速度较缓、底泥冲刷能力较小的河流或湖泊,底泥修复深度为 0.1 m 时即可达到有效抑制底泥污染物向上覆水体释放的作用。 CaO_2 和 H_2O_2 投加量根据底泥 AVS 含量和氧化还原当量确定^[7]。因此,按照试验区面积和修复深度,最终计算出 CaO_2 和 H_2O_2 在 1 m² (0.1 m 厚)的投加量分别为 3 和 2.95 kg (含量为 30%)。投加药剂时,将 H_2O_2 和 CaO_2 分成均等的两份,分次投加。先将一份 H_2O_2 均匀喷洒于底泥表面,并迅速用搅拌器具对底泥进行快速搅拌,然后均匀喷撒一份 CaO_2 ,再次快速搅拌。剩余的另一份药剂再重复一次相同的操作。

1.3 样品采集及分析

采集对照区和试验区表层底泥(0~10 cm),除去底泥中的大颗粒物、垃圾、水生植物、生物残骸等杂物后,将泥样放置在黑色密封袋中,置于装有冰袋的塑料桶中,立即送往实验室,并在 4℃ 冷库中避光密闭保存。

现场试验周期为 30 d,在前 10 d,每隔 2 d 采样一次;后 20 d,每隔 5 d 采样一次。观察底泥颜色变化,监测对照区和试验区底泥 ORP、AVS、TOC、TN 和 TP 等含量的变化。

1.4 分析方法

pH 值和 ORP 采用 YSI-100 仪器测定;沉积物含水率、AVS、TOC、TN 和 TP 含量的测定参考《海洋监测规范 第 5 部分:沉积物分析》(GB 17378.5—2007);上覆水 TOC、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TN、TP 含量测定参考《水和废水监测分析方法》(第 4 版)。

2 结果与讨论

2.1 底泥的物理性质

2.1.1 颜色

图1为CaO₂联合H₂O₂原位修复河道污染底泥颜色的变化。从图1可以看出,试验区污染底泥经过CaO₂联合H₂O₂处理后,颜色由黑色迅速转变为土黄色,与对照区黑色底泥相比变化显著,而且一直保持黄色不变。经过长期的监测,未发现返黑现象,表明CaO₂联合H₂O₂对污染底泥具有明显的修复效果。

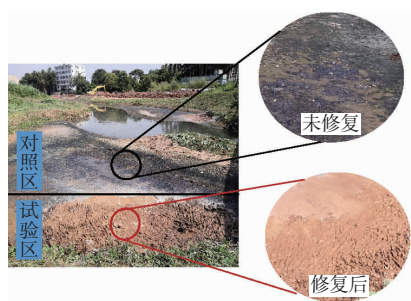


图1 CaO₂联合H₂O₂原位修复污染底泥颜色的变化

Fig.1 Change of appearance by CaO₂ combined with H₂O₂ in-situ remediation contaminated sediment

2.1.2 氧化还原电位

污染底泥ORP随时间的变化表明,对照区底泥ORP一直处于-160 mV左右,30 d后底泥依然维持在缺氧的还原状态。CaO₂联合H₂O₂投加后,试验区底泥的ORP迅速从-160 mV升高至102 mV,此后略有下降,但均值一直维持在90 mV左右,表明CaO₂联合H₂O₂对提高底泥ORP效果显著,CaO₂的缓释氧作用可使底泥氧化还原电位一直保持在90 mV左右,有效抑制了硫酸盐还原菌(SRB)的生长,减少了底泥硫化物的产生,降低了底泥发生黑臭的风险。

2.2 底泥污染物去除效果分析

2.2.1 酸可挥发性硫化物

酸可挥发性硫化物是衡量底泥污染程度的重要指标^[8]。本试验中CaO₂联合H₂O₂原位修复污染底泥AVS的检测结果表明,对照区和试验区底泥AVS的变化差异较大,对照区底泥AVS无明显变化,试验区底泥AVS变化显著,CaO₂联合H₂O₂投加后AVS几乎降到0,去除率达99%以上。试验监测期间一直维持在这个极低的水平,表明CaO₂联合H₂O₂投加对河道污染底泥AVS的去除效果显

著。据报道,底泥中的SRB能将有机碳作为碳源和电子供体,将硫酸盐还原为硫化物,是底泥产生AVS的主要微生物,其生存的最适ORP为-220~-150 mV,SRB的数量与AVS含量呈正相关^[9]。CaO₂联合H₂O₂投加后底泥ORP始终维持在90 mV左右,抑制了SRB的生长,减少了底泥AVS的产生。同时,CaO₂联合H₂O₂投加释放的O₂可将底泥中存在的Fe²⁺和S²⁻氧化生成Fe³⁺和SO₄²⁻,抑制了FeS和MnS等致黑物质的生成,进一步阻止了底泥AVS的产生^[10]。

2.2.2 总有机碳

底泥TOC含量的变化如图2所示。可知,在试验期内,对照区底泥TOC始终稳定在4.8%左右。试验区CaO₂联合H₂O₂投加后初期(0~3 d),底泥TOC含量快速下降,从4.8%降到4.2%左右;第3天之后,下降速度变缓。这可能是因为CaO₂联合H₂O₂投加对底泥TOC的去除具有一定的促进作用,前3 d底泥TOC的快速下降是由于H₂O₂和CaO₂的联合作用,当H₂O₂消耗完之后,CaO₂开始对TOC的去除起作用。CaO₂联合H₂O₂投加对TOC的去除率最终可达到24.2%左右,这也可能是由于底泥中存在的Fe²⁺与H₂O₂或CaO₂分解产生的H₂O₂接触形成芬顿反应,强化了对污染底泥中有机物的去除^[1]。

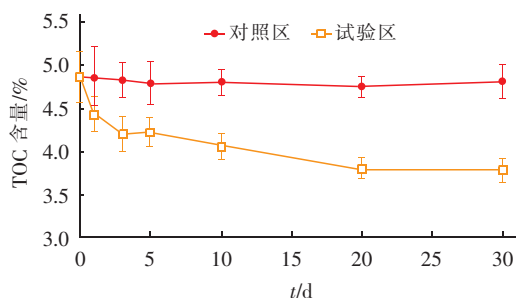


图2 CaO₂联合H₂O₂原位修复河道污染底泥TOC含量的变化

Fig.2 Change of TOC content by CaO₂ combined with H₂O₂ in-situ remediation contaminated sediment

2.2.3 总氮

底泥中TN和TP含量的检测结果表明,监测期间对照区1 kg干泥中TN含量始终稳定在5 700 mg左右,试验区CaO₂联合H₂O₂投加后,底泥TN略微下降,达到约5 300 mg后保持稳定,表明投加CaO₂/H₂O₂对底泥中TN具有一定的去除作用。这可能

是因为 CaO_2 联合 H_2O_2 投加后,底泥 pH 值升高,底泥中存在的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在碱性条件下发生的反应如式(1)所示^[11],这使得底泥中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 向上覆水中释放。



2.2.4 总磷

本试验中,底泥 TP 浓度的变化表明,对照区底泥 TP 含量无明显变化,始终稳定在 4 230 mg(1 kg 干泥)左右,试验区 CaO_2 联合 H_2O_2 投加以后,底泥中 TP 含量与对照区基本一致,表明该方法对底泥中 TP 的无明显去除作用。有研究表明,投加 CaO_2 后对底泥 TP 含量无明显影响,但底泥环境会迅速由厌氧转变为好氧,ORP 升高,以 $\text{Fe}/\text{Al} - \text{P}$ 形式存在的磷会溶解释放^[12]。但由于底泥中还含有大量 Ca^{2+} ,使得 $\text{Fe}/\text{Al} - \text{P}$ 向 $\text{Ca} - \text{P}$ 转化,即 $\text{Fe}/\text{Al} - \text{P}$ 与 Ca^{2+} 重新结合形成 $\text{Ca} - \text{P}$,稳定存在于底泥中,从而达到抑制底泥磷释放的效果,降低水体富营养化的风险。

2.3 经济性分析

在实际工程应用中,不仅要考虑技术效果,还要考察其经济成本,从而最大化实现技术的实效性和经济性。本研究采用静态经济评价方法^[13]对 CaO_2 联合 H_2O_2 投加所需成本进行估算。静态经济评价方法对各种费用均不考虑利息因素,也不计算设备折价成本,计算能基本满足要求且简单直观。

工程费用主要包括药剂费、设备费和施工费。药剂费: CaO_2 (60%) 约为 6 500 元/t, H_2O_2 (30%) 约为 3 300 元/t;设备费:包括水泵、喷粉机、喷液机等,约为 200 元/d;施工费:包括人工费 [500 元/(人·d)]、挖泥机施工费(2 000 元/d),施工效率约 1 000 m^2/d 。

按照示范区河道处理面积为 10 000 m^2 (需要 4 名工人,1 台挖泥机)、底泥修复深度为 0.1 m 计算(CaO_2 和 H_2O_2 修复 1 m^2 底泥的投加量分别为 3 kg 和 2.95 kg),则 CaO_2 用量为 30 t, H_2O_2 用量为 29.5 t,药剂费用合计为 292 350 元,设备费和施工费为 42 000 元,总计为 334 350 元。因此,修复 1 m^2 底泥的成本约为 33.4 元。

对 CaO_2 联合 H_2O_2 原位修复污染底泥在工程应用中的经济性进行分析,并与常规底泥疏浚技术在实际工程应用中存在的优点和缺点进行了对比,结果见表 1。

表 1 CaO_2 联合 H_2O_2 原位修复技术与底泥疏浚技术的优点和缺点

Tab. 1 Advantages and disadvantages of engineering practice of in-situ remediation by CaO_2 combined with H_2O_2 and dredging technology

项 目	CaO_2 联合 H_2O_2	底泥疏浚
设备	水泵/喷粉机/喷液机/搅拌装置	挖泥机/运输车/脱水装置等
施工	简单	复杂
运行/维护	—	需脱水、污染物稳定化,外运处置或资源化
效果	较好,表层底泥黑臭现象明显消除,减少底泥中污染物向水体释放	疏浚彻底后效果较好,但经常存在疏浚不彻底、残留底泥中污染物持续向水体释放情况
经济成本	33.4 元/ m^2	280 ~ 360 元/ m^3 ^[7] 取中值估算为 320 元/ m^2 (疏浚深度为 1 m)
其他	如需要考虑河道泄洪等因素,则不适用	对底栖环境影响大,底泥后续处置困难

由表 1 可以看出,底泥疏浚工程需要进行运输、脱水、干化和处置等,操作较复杂,且存在疏浚底泥后续处理不当可能产生二次污染等问题。 CaO_2 联合 H_2O_2 原位化学修复技术从成本、效果和工程应用方面相较于底泥疏浚均有一定的优势,具有较好的经济效益。

3 结论

采用 CaO_2 联合 H_2O_2 原位化学修复污染河道底泥,既克服了实际工程应用中单独投加 CaO_2 造成的底泥与药剂混合不均、药剂损耗、施工不便等情况,也解决了单独投加 H_2O_2 可能出现返黑和返臭等潜在风险,抑制了底泥污染物的释放,同时具有一定的经济效益。具体结论如下: CaO_2 联合 H_2O_2 能够迅速使底泥恢复土黄色,抑制底泥产生异味,经长时间监测未出现返黑和返臭的现象,底泥 ORP 可稳定在 90 mV 左右; CaO_2 联合 H_2O_2 可持续为底泥供氧,AVS 去除率在 99% 以上,TOC 去除率约为 24.2%;同时 1 kg 干泥中 TN 含量下降约 400 mg,TP 含量无明显变化; CaO_2 联合 H_2O_2 原位修复河道污染底泥成本约为 33.4 元/ m^2 ,比底泥疏浚方法更加经济。

参考文献:

- [1] 王锋,董文艺,王宏杰,等. CaO_2 原位处理河道黑臭底泥效能研究[J]. 环境工程,2020,38(12):64-69,

123.
WANG Feng, DONG Wenyi, WANG Hongjie, *et al.* Effectiveness of in situ treatment of black-odor river sediment by CaO₂ [J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(12): 64–69, 123 (in Chinese).
- [2] 李雨平, 姜莹莹, 刘宝明, 等. 过氧化钙(CaO₂)联合生物炭对河道底泥的修复[J]. *环境科学*, 2020, 41(8): 3629–3636.
LI Yuping, JIANG Yingying, LIU Baoming, *et al.* Restoration of river sediment by calcium peroxide (CaO₂) combined with biochar [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(8): 3629–3636 (in Chinese).
- [3] 王熙, 孙飞云, 董文艺. 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.
WANG Xi, SUN Feiyun, DONG Wenyi. Experimental study on the control of odor substances and nitrogen and phosphorus release from urban river sediment by calcium peroxide [J]. *Water Resources and Hydropower Engineering*, 2012, 43(8): 66–69 (in Chinese).
- [4] 张帅, 李大鹏, 丁玉琴, 等. 过氧化钙复合片剂对水体修复和底泥磷控制的作用[J]. *环境科学*, 2020, 41(6): 2706–2713.
ZHANG Shuai, LI Dapeng, DING Yuqin, *et al.* Effect of calcium peroxide composite tablets on water remediation and phosphorus control in sediment [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(6): 2706–2713 (in Chinese).
- [5] 吴华财. 城市感潮河道污染底泥原位处理小试研究[J]. *人民珠江*, 2012, 33(5): 54–58.
WU Huacai. The bench-scale study on the in-situ treatment of contaminated sediments in urban river [J]. *Pearl River*, 2012, 33(5): 54–58 (in Chinese).
- [6] 巫正兴. 航道疏浚过程中底泥污染物化学钝化研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2014.
WU Zhengxing. Study on Chemical Passivation of Sediment Pollutants in Waterway Dredging Process [D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2014 (in Chinese).
- [7] 付曼月. 南方某市黑臭河道治理技术比选与集成应用评估[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
FU Manyue. Technical Comparison and Integrated Application Evaluation for Black-odor Rivers in a City of South China [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019 (in Chinese).
- [8] SONG C, LIU X L, SONG Y H, *et al.* Key blackening and stinking pollutants in Dongsha River of Beijing: spatial distribution and source identification [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 200: 335–346.
- [9] 朱品文. 全国多半城市存在黑臭水体[J]. *生态经济*, 2016, 32(5): 10–13.
ZHU Pinwen. More than half of the country's cities have black and smelly water bodies [J]. *Ecological Economy*, 2016, 32(5): 10–13 (in Chinese).
- [10] CHANG B V, YUAN S Y, REN Y L. Aerobic degradation of tetrabromobisphenol-A by microbes in river sediment [J]. *Chemosphere*, 2012, 87(5): 535–541.
- [11] 王兆珺, 徐建平. 过氧化钙对黑臭水净化效果的研究[J]. *安徽工程大学学报*, 2018, 33(2): 8–13.
WANG Zhaojun, XU Jianping. Study on the purification effect of calcium peroxide on black and odorous wastewater [J]. *Journal of Anhui Polytechnic University*, 2018, 33(2): 8–13 (in Chinese).
- [12] ZHOU J, LI D P, CHEN S T, *et al.* Sedimentary phosphorus immobilization with the addition of amended calcium peroxide material [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 288–297.
- [13] 汪建华, 王文浩, 何岩, 等. 原位曝气修复黑臭河道底泥内源营养盐的示范工程效能分析[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9): 5301–5307.
WANG Jianhua, WANG Wenhao, HE Yan, *et al.* Analysis of performances of pilot-scale in-situ aeration remediation for endogenous nutrients in malodorous sediments [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(9): 5301–5307 (in Chinese).

作者简介: 王锋(1992–), 男, 陕西延川人, 博士研究生, 主要研究方向为河道污染底泥原位治理技术。

E-mail: 447320131@qq.com

收稿日期: 2020–10–22

修回日期: 2021–01–14

(编辑: 任莹莹)