

DOI: 10.19657/j.geoscience.1000-8527.2021.073

## 牡蛎壳改性及联合释氧复合材料修复 地下水氨氮污染实验研究

吴福贤<sup>1</sup>, 李 玮<sup>1 2 3</sup>, 李水云<sup>4</sup>, 陈晓丹<sup>1</sup>, 谢林伸<sup>1</sup>, 成 功<sup>1</sup>,  
常 旭<sup>1</sup>, 陈纯兴<sup>1</sup>, 韩 龙<sup>1</sup>

(1. 国家环境保护饮用水水源地管理技术重点实验室, 深圳市环境科学研究院, 广东 深圳 518001; 2. 中山大学 土木工程学院, 广东 珠海 519028; 3. 中国地质大学(北京) 地下水循环与环境演化教育部重点实验室, 北京 100083; 4. 南方科技大学, 广东 深圳 518000)

**摘要:** 为研究以牡蛎壳-释氧复合材料为填料的渗透反应格栅去除地下水氨氮污染的效果及其经济实用性, 开展了相关室内实验: 采用高温加热方式对牡蛎壳进行改性, 通过测定牡蛎壳改性后的比表面积判定其吸附效果; 以过氧化钙为释氧化合物, 将其与水泥、石英砂/牡蛎壳粒、钙基膨润土以一定比例混合制成粒径约1.8 cm球型释氧材料, 采用静态实验研究不同原料配比的释氧材料的释氧性能; 最后研究了两种不同粒径牡蛎壳粒-释氧复合材料修复地下水氨氮的效果及不同供氧方式下不同吸附材料修复地下水氨氮的效果及其经济实用性。结果表明: 对牡蛎壳粒进行高温改性, 牡蛎壳粒高温条件下会产生团聚现象, 比表面积随煅烧温度升高呈下降趋势, 高温改性方式并不能有效改善牡蛎壳粒吸附性能; 实验中制作的释氧材料在95天的实验期间, 各实验柱的溶解氧量可以保持在18 mg/L左右, 且在嗜碱菌作用下pH值得以有效降低, 所制作的释氧材料可为硝化细菌长期在溶解氧低的地下水环境中生长提供氧气; 以牡蛎壳-释氧复合材料为填料的渗透反应格栅通过耐碱硝化细菌的硝化作用可以将氨氮浓度从50 mg/L降至约35 mg/L, 不同粒径牡蛎壳粒修复效果差异不明显。使用牡蛎壳-释氧复合材料渗透反应格栅长期修复地下水氨氮, 不仅可以达到活性炭及沸石作为骨架的修复效果, 而且更加具有经济实用性。

**关键词:** 牡蛎壳改性; 释氧材料; 渗透反应格栅; 地下水; 氨氮污染修复

**中图分类号:** P641.1; X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8527(2022)02-0583-08

## Experimental Study on Oyster Shell Modification and Combined Oxygen Release Composite Materials for Remediation of Ammonia Nitrogen Pollution in Groundwater

WU Fuxian<sup>1</sup>, LI Wei<sup>1 2 3</sup>, LI Shuiyun<sup>4</sup>, CHEN Xiaodan<sup>1</sup>, XIE Linshen<sup>1</sup>,  
CHENG Gong<sup>1</sup>, CHANG Xu<sup>1</sup>, CHEN Chunxing<sup>1</sup>, HAN Long<sup>1</sup>

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Drinking Water Source Management and Technology,  
Shenzhen Academy of Environmental Sciences, Shenzhen, Guangdong 518001, China;

2. School of Civil Engineering, Sun Yat-Sen University, Zhuhai, Guangdong 519028, China; 3. MOE Key Laboratory  
of Groundwater Circulation and Environmental Evolution, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

4. Southern University of Science and Technology, Shenzhen, Guangdong 518000, China)

收稿日期: 2020-04-04; 改回日期: 2022-02-20; 责任编辑: 潘令枝。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41702276); 科技部“水体污染控制与治理”科技重大专项(2015ZX07206-006)。

作者简介: 吴福贤, 男, 硕士, 1993年出生, 水文地质学专业, 主要从事水污染治理。Email: 48649816@qq.com。

通信作者: 李 玮, 男, 高级工程师, 1986年出生, 环境工程专业, 从事城市水环境管理和污染防治研究。

Email: liwei@meeb.sz.gov.cn。

引用格式: 吴福贤, 李玮, 李水云, 等. 牡蛎壳改性及联合释氧复合材料修复地下水氨氮污染实验研究[J]. 现代地质, 2022, 36(2): 583-590. DOI: 10.19657/j.geoscience.1000-8527.2021.073.

WU Fuxian, LI wei, LI Shuiyun et al. Experimental Study on Oyster Shell Modification and Combined Oxygen Release Composite Materials for Remediation of Ammonia Nitrogen Pollution in Groundwater [J]. Geoscience, 2022, 36(2): 583-590. DOI: 10.19657/j.geoscience.1000-8527.2021.073.

**Abstract:** Laboratory experiments were carried out on the performance and economic applicability of permeable reactive barrier filled with modified oyster shell-oxygen releasing composite material, with the aim to mitigate groundwater ammonia nitrogen pollution. Calcium peroxide was used as the oxygen-releasing compound, and mixed with cement, quartz sand/oyster-shell grain and calcium bentonite in a certain proportion, in order to make a spherical oxygen-releasing material with about 1.8 cm particle size. Finally, we studied the groundwater ammonia nitrogen repairing effects and their economic feasibility of two different size oyster-shell oxygen-releasing composite materials, and those of different adsorbent materials under different oxygen supply modes. The results indicate that the high-temperature modification of oyster-shell particles could not improve the comparative area of oyster shell. The specific surface area of oyster shell decreases with increasing calcination temperature and aggregation occurred. During the 95-day experiment, the dissolved oxygen of each experimental column was maintained at about 18 mg/L, and the basophilic bacterial action reduced the pH effectively. The oxygen-releasing material produced could provide the oxygen for the nitrifying bacterial growth in groundwater with low dissolved-oxygen for a long period of time. By the nitrification of alkali-resistant nitrifying bacteria, the permeable reactive barrier filled with oyster shell oxygen-releasing composite material could reduce the ammonia nitrogen concentration from 50 to 35 mg/L, whilst the repairing effect by oyster shell particles of different sizes is unobvious. In the long term, it is more economical to use oyster shells as adsorbents, and to use oxygen-releasing materials as oxygen supply. The use of the permeable reactive barrier (filled with modified oyster shell-oxygen) releasing composite material for long-term groundwater ammonia nitrogen repair is both effective and economical with activated carbon and zeolite framework.

**Key words:** modification of oyster shell; oxygen-releasing material; permeable reactive barrier; groundwater; ammonia remediation

## 0 引言

2018 年全国 10 168 个国家级地下水水质监测点中,水质为 IV 类和 V 类总占比为 86.2%,全国 2 833 处浅层地下水监测井水质总体较差,其中 V 类水质占比近 50%,“三氮”(氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮)被列为超标指标<sup>[1]</sup>。因此,研发地下水氮污染修复前瞻性技术以解决我国地下水严重污染问题迫在眉睫。

渗透反应格栅(Permeable Reactive Barrier,简称 PRB)是地下水原位修复技术的一种,使用活性填料构建地下反应构筑物,使流经的受污染地下水与填料发生反应从而得到净化<sup>[2-5]</sup>。与其它原位修复技术相比,PRB 具有控制范围大、处理污染物种类多样、无动力消耗、成本低廉等优点,近年来受到国内外研究者的广泛关注,如 Li 等开展了以木屑及硫作为异养和自养反硝化细菌电子供体修复硝酸盐污染的地下水研究,结果表明将木屑和硫以 1:1 混合作为微生物电子供体的修复效果比单纯使用硫的效果好<sup>[6]</sup>。反应填料的选取是 PRB 技术运用的核心,根据填料与污染物(本

研究中为氨氮)反应原理的不同,PRB 技术可进一步分为吸附型、生物硝化型、化学沉淀型、混合型等<sup>[7-10]</sup>。近年来,混合型 PRB 由于避免了单一技术类型的缺陷并具有处理效果持久稳定的优点受到广泛的研究和推广。混合型 PRB 多使用以吸附性介质为骨架、以生物/化学药剂为辅助物的复合反应填料,综合运用吸附、生物降解等多重反应达到去除氨氮的目的,如有学者使用生物改性沸石、高温/酸化改性沸石、沸石+释氧材料、活性炭+释氧材料等作为反应填料开展研究。

牡蛎壳是天然的微孔矿化材料,较其它材料价格极其低廉,通过改性/修饰/活化处理,可制备成天然吸附材料,近年来在印染废水处理、生活污水处理、农药残留去除等方面出现了一些应用成果<sup>[11-12]</sup>。目前以牡蛎壳作为吸附骨架,以释氧材料作为硝化细菌生长的供氧源的混合型渗透反应格栅修复地下水氮污染的研究尚未见报道。本研究采用牡蛎壳作为吸附材料并研究牡蛎壳热改性后的吸附性能,使用过氧化钙、钙基膨润土、水泥等配料制成释氧材料并研究其释氧性能,并结合牡蛎壳热改性效果,使用最佳牡蛎壳作为吸

附材料,联合释氧材料作为混合型渗透反应格栅填料,研究其修复地下水氨氮的效果及相同条件下较其它材料的经济适用性。研究成果在环境修复材料开发、生物废弃物资源化利用和水环境污染治理方面存在重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 牡蛎壳改性实验

实验用牡蛎壳购自广州嘉鱼于渊水族用品有限公司,经水洗后用0.5%的稀盐酸浸泡约30 min以去除杂质,再用水彻底洗净并晒干,使用粉碎机粉碎后过筛获得实验所需不同粒径的牡蛎壳粒(表1)。

表1 实验用不同粒径种类的牡蛎壳粒

Table 1 Oyster shells of different particle sizes in this experiment

名称	粒径/mm			
牡蛎壳粒	<0.1	0.1~0.3	0.3~0.6	0.6~0.9

使用马弗炉(SX2-5-12NP,上海一恒科技有限公司)对粒径为0.1~0.3 mm的牡蛎壳粒进行高温煅烧(最高温度为1 200 ℃),采用多点BET法(JW-BK200B氮吸附分析仪,北京精微高博科学技术有限公司)对不同煅烧条件的牡蛎壳粒的比表面积进行测定,其结果见表2,通过牡蛎壳粒比表面积值判定其改性后的吸附性能。

表2 不同粒径不同程度改性的牡蛎壳粒比表面积

Table 2 Specific surface area of oyster-shell particles modified with different particle sizes and degrees

序号	粒径/mm	煅烧温度/℃	煅烧时间/min	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)
1	<0.1	0	0	3.86
3	0.1~0.3	0	0	2.18
4	0.1~0.3	100	60	2.17
5	0.1~0.3	150	60	2.22
6	0.1~0.3	200	60	1.88
7	0.1~0.3	400	60	1.07
9	0.1~0.3	700	60	0.34
11	0.1~0.3	800	60	0.75
12	0.1~0.3	900	60	0.74
13	0.1~0.3	1 000	60	0.72
15	0.1~0.3	1 100	60	0.65
16	0.1~0.3	1 150	60	0.56
17	0.1~0.3	1 200	60	0.50
18	0.3~0.6	0	0	1.34
19	0.6~0.9	0	0	0.83

### 1.2 释氧材料释氧性能实验

天然地下水溶解氧含量低,不利于硝化细菌生长,因此能够长期稳定为硝化细菌生长提供氧源的释氧材料尤为重要。本实验以过氧化钙(CaO<sub>2</sub>)、水泥、石英砂/牡蛎壳粒、钙基膨润土作为释氧材料原料。实验用释氧材料制作方式:将原料以一定比例(表3)均匀混合并加水揉搓,用电子秤定量称取6.5 g搓成球状,放于通风阴凉处晾干(粒径约1.8 cm、单颗质量(5±0.2) g)。

为研究释氧材料释氧性能及对水环境影响,进行释氧材料释氧性能静态实验。首先将原料按照不同比例混合均匀制成质量及大小基本一致的1号、2号、3号、4号释氧材料,将1号释氧材料中的石英砂替换为粒径为0.1~0.3 mm的牡蛎壳粒制成同等质量和大小的5号释氧材料(表3);之后将等量的1号、2号、3号、4号、5号释氧材料分别放入1号、2号、3号、4号、5号有机玻璃柱中,用自制马氏瓶补给因蒸发而消耗的水量,保持柱中水头高度恒定。定期测量各柱中的溶解氧量及pH值。制作的释氧材料和释氧性能静态实验装置如图1所示。

表3 不同编号释氧材料的原料配比方案

Table 3 Raw material proportion schemes for the different numbers of oxygen-releasing materials

原料编号	过氧化钙	水泥	石英砂/牡蛎壳粒	钙基膨润土
1号	1.4	1.4	1(石英砂)	1
2号	1.4	2.0	1(石英砂)	1
3号	1.4	2.8	1(石英砂)	1
4号	1.4	1.4	1(石英砂)	1.48
5号	1.4	1.4	1(牡蛎壳粒)	1

### 1.3 复合材料渗透反应格栅去除氨氮实验

将牡蛎壳粒-释氧复合材料作为渗透反应格栅填料,所用牡蛎壳粒粒径为0.1~0.3 mm及0.6~0.9 mm,所用释氧材料为表3中5号释氧材料,格栅填料采用混合装填方式(相关参数见表4),以此开展地下水氨氮污染修复一维柱实验(图2)。取深圳市龙岗区吉华街道甘坑河河水(氨氮量1.16 mg/L,总磷量0.56 mg/L,总氮量1.60 mg/L,溶解氧含量6.83 mg/L,pH值为8),经抽滤去除悬浊物后,将氨氮质量浓度调至50 mg/L作为实验用水,渗流速度控制在3~4.5 cm/d。定期通过取样口取样,测定溶解氧含量、pH值、氨氮及亚硝酸盐氮质量浓度。

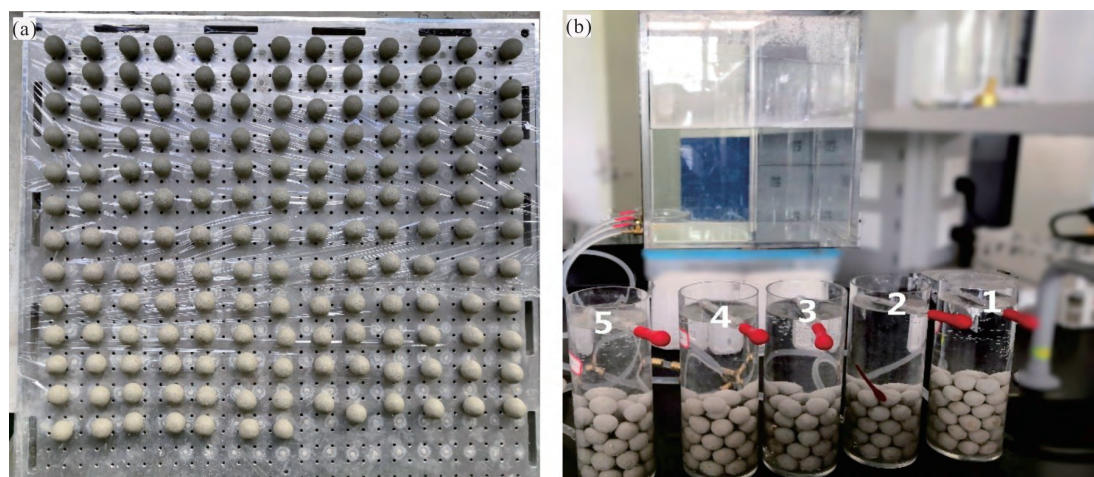


图 1 释氧材料 (a) 及其释氧性能静态实验 (b) 示意图  
Fig.1 Oxygen-release material (a) and its static experiment (b) of oxygen-release performance

表 4 一维渗透反应格栅去除氨氮柱实验材料装填参数

Table 4 Loading parameters of one-dimensional PRB experimental material for ammonia nitrogen column removal

编号	第一层			第二层		
	介质	厚度/cm	用量/g	介质	厚度/cm	用量/g
柱 A	石英砂	2	301.8	牡蛎壳	24	679.5
				释氧材料		1 493.6
柱 B	石英砂	2	300.8	牡蛎壳粒	24	811.9
				释氧材料		1 492.7

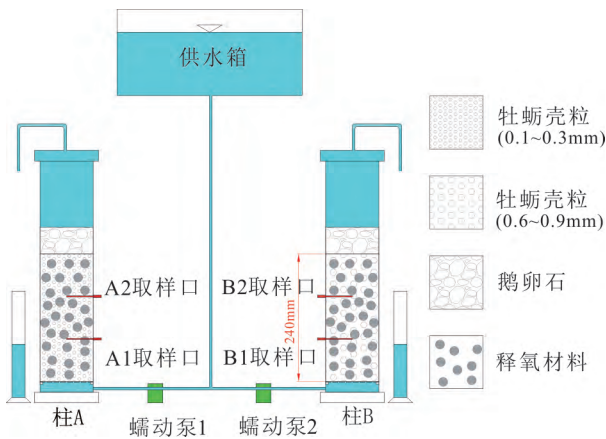


图 2 一维柱实验示意图  
Fig.2 Schematic diagram of one-dimensional experiment

1.4 不同材料修复氨氮效果及经济性对比实验

为探讨不同吸附材料不同供氧方式对氨氮修复效果及其经济性,用6个小有机玻璃柱进行分析对比实验(图3),其中柱a1、b1、c1采用曝气方式进行供氧;柱a2、b2、c2采用释氧材料进行

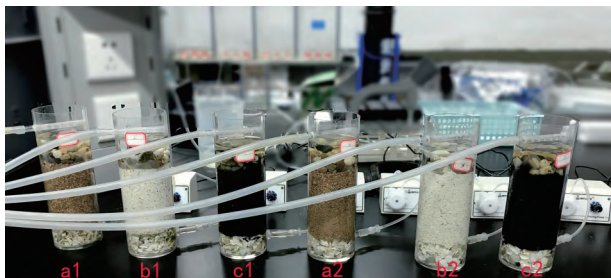


图 3 不同吸附材料及两种供氧方式修复氨氮的效果实验图  
Fig.3 Experimental setup on different adsorption materials and two oxygen-supply methods for ammonia nitrogen restoration

供氧,释氧材料放于柱子底部,并用大粒径牡蛎壳粒对空隙进行简易填充,采用曝气方式的柱子底部同样填充相同高度的大粒径牡蛎壳粒。不同实验柱使用的吸附材料类型及装填参数与供氧方式如表5所示。模拟废水中的氨氮初始质量浓度约为4.4 mg/L。使用蠕动泵对6个实验柱进行供水,蠕动泵流速为80 mL/h。

表 5 不同吸附材料修复氨氮的效果对比实验装填参数

Table 5 Comparison of the effects by different adsorption materials on the ammonia nitrogen restoration experiment filling parameters

编号	供氧方式	材料装填			
		名称	粒径/mm	质量/g	高度/cm
柱 a1	曝气 (功率 6 W)	天然沸石	1~2	394.4	12
柱 b1		牡蛎壳	1~2	368.7	12
柱 c1		活性炭	1~2	225.3	12
柱 a2	释氧材料 (使用量 44 g)	天然沸石	1~2	394.4	12
柱 b2		牡蛎壳粒	1~2	368.7	12
柱 c2		活性炭	1~2	225.3	12



## 2 结果与讨论

### 2.1 改性牡蛎壳吸附性

比表面积是指单位质量物料所具有的总面积, 物料的比表面积大小一定程度决定了该物料的吸附性能, 因此将不同粒径牡蛎壳改性前后的比表面积大小作为判断改性牡蛎壳粒吸附氨氮能力的重要指标。牡蛎壳粒(未煅烧)比表面积随粒径变化及随煅烧温度变化趋势如图4所示。

从图4(a)中可以看到, 牡蛎壳粒的比表面积随粒径的增大而不断减小。不同温度下煅烧时长均为60 min。从图4(b)中可以看到, 随着煅烧温度越来越高, 牡蛎壳粒的比表面积呈减少趋势,

与前人的研究结果<sup>[13]</sup>一致。牡蛎壳粒在高温煅烧时不仅局限于水分及有机物烧失及高温分解作用, 还会伴随烧结现象, 且随着煅烧温度不断升高, 烧结现象越明显; 因此, 采用高温煅烧方式对牡蛎壳进行改性并不能有效提高牡蛎壳粒的比表面积以改善其对氨氮的吸附性。

### 2.2 释氧材料释氧性能

经过95天的监测, 得到了各实验柱的溶解氧含量及pH值随时间变化趋势, 溶解氧含量及pH值变化趋势如图5所示。

从图5(a)中可以看出, 1~5号实验柱中的溶解氧量在实验开始4天内快速升高后趋于稳定, 基本保持在18 mg/L左右, 说明制作的释氧小球

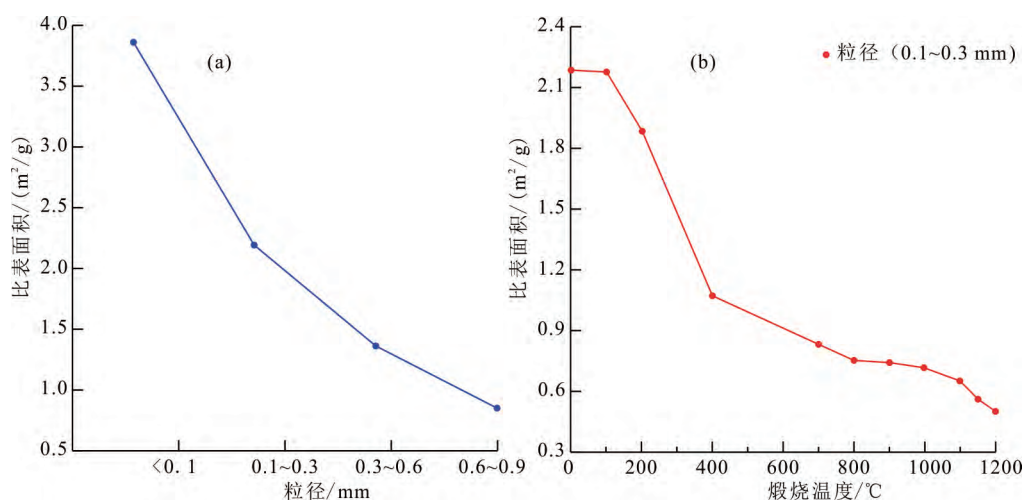


图4 牡蛎壳粒(未煅烧)比表面积随粒径变化(a)及随煅烧温度(b)变化趋势

Fig.4 Variation of specific surface area of oyster shell particles (uncalcined) with particle size (a) and calcination temperature (b)

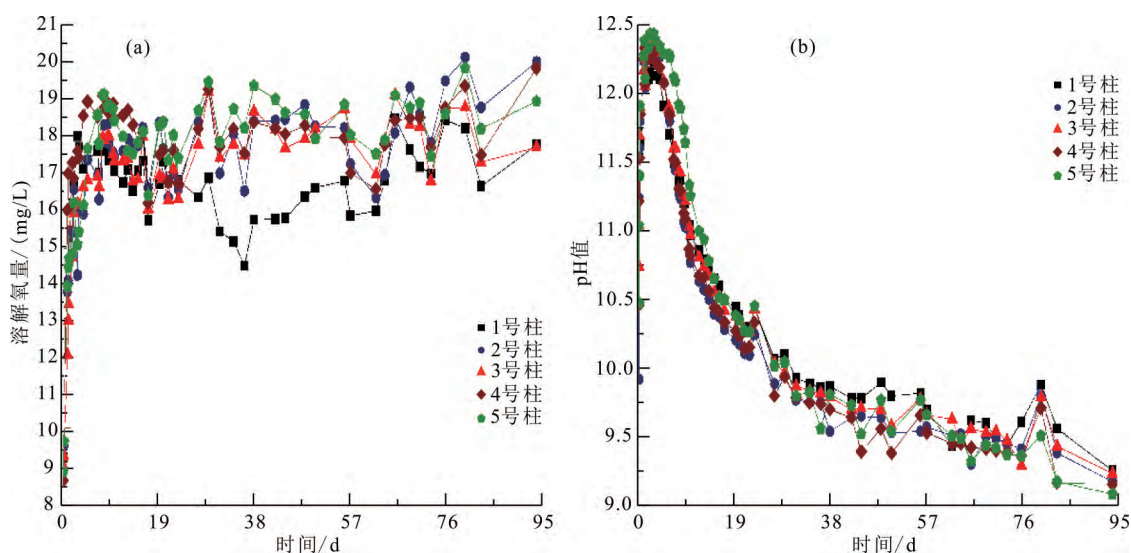


图5 各实验柱溶液的溶解氧量(a)及pH值(b)随时间变化趋势

Fig.5 Variation of dissolved oxygen(a) and pH(b) of each column with time

可以达到长期稳定的释氧效果,但是当前释氧材料的差异对释氧材料释氧情况的影响不明显。1~5号柱的pH值及变化趋势在监测期内基本一致(图5(b))。实验开始3天pH值快速上升并达到最大(12.5左右),之后溶液pH值在25天内以较快速度下降至10,28天后pH值呈平缓下降趋势,至95天下降至9.2左右。pH值的升降主要取决于溶液中 $\text{OH}^-$ 的浓度。1~5号柱中溶液pH值在前3天上升,主要由于在实验初期释氧材料中的过氧化钙与水反应释放大量 $\text{OH}^-$ 导致溶液 $\text{OH}^-$ 浓度升高。3天后1~5号柱溶液pH值都开始下降,由于实验为静态实验,柱中水溶液只存在蒸发消耗,但是溶液中pH值却降低,其原因是随着溶液pH值升高,嗜碱微生物生长繁殖消耗溶液中 $\text{OH}^-$ 离子所致。1~5号柱中pH值在实验开始3~28天快速下降,28天后趋于稳定变化,这是由于大量

嗜碱微生物前期快速生长繁殖而迅速消耗 $\text{OH}^-$ 离子,28天后嗜碱微生物达到生长稳定期,除了消耗新产生的 $\text{OH}^-$ 离子外,还消耗一部分溶液中已有的 $\text{OH}^-$ 离子<sup>[14]</sup>。

### 2.3 复合材料渗透反应格栅去除氨氮

监测期内,柱A及柱B各监测点的pH值约为12.5,溶解氧量均大于20 mg/L。柱A及柱B各取样点氨氮质量浓度变化趋势如图6所示,从图中可以看出,各实验柱内氨氮质量浓度在观测期内呈波动下降趋势,总体变化趋势一致,实验期间氨氮质量浓度最低降至约35 mg/L。

柱A及柱B各监测点亚硝酸盐氮质量浓度随时间变化趋势如图7所示,从图中可以看出,柱A及柱B的亚硝酸盐氮质量浓度在前3天都呈上升趋势。3天之后柱A各取样口的亚硝酸盐氮质量浓度开始快速下降;而柱B各取样口的亚硝酸盐

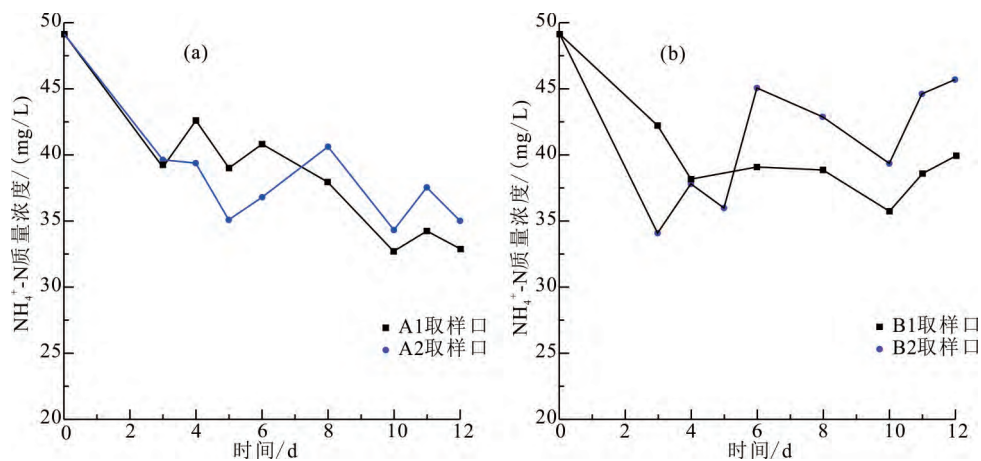


图6 柱A(a)及柱B(b)各取样点氨氮质量浓度趋势

Fig. 6 Variation trends of ammonia nitrogen concentration at each sampling point of column A (a) and B (b)

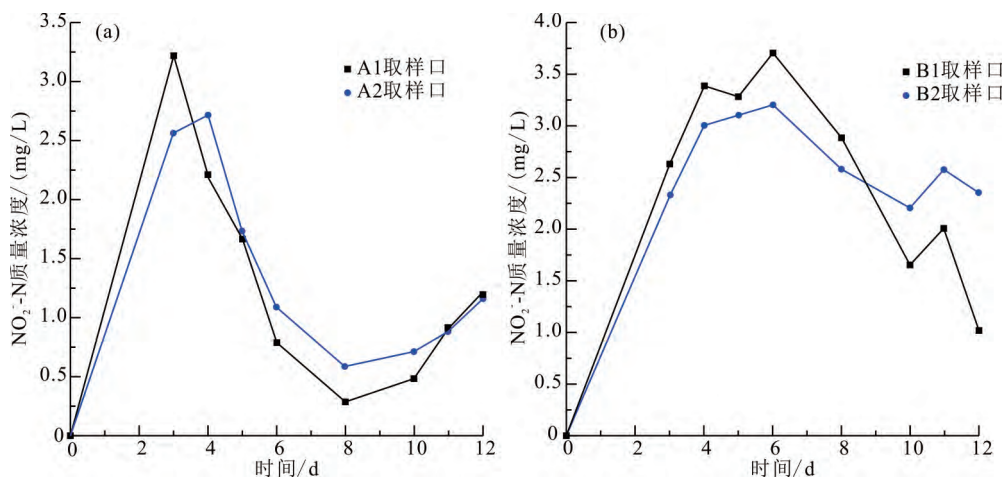


图7 柱A(a)及柱B(b)各取样点亚硝酸盐氮质量浓度趋势

Fig. 7 Variation trends of nitrite nitrogen concentration at each sampling point in column A (a) and B (b)

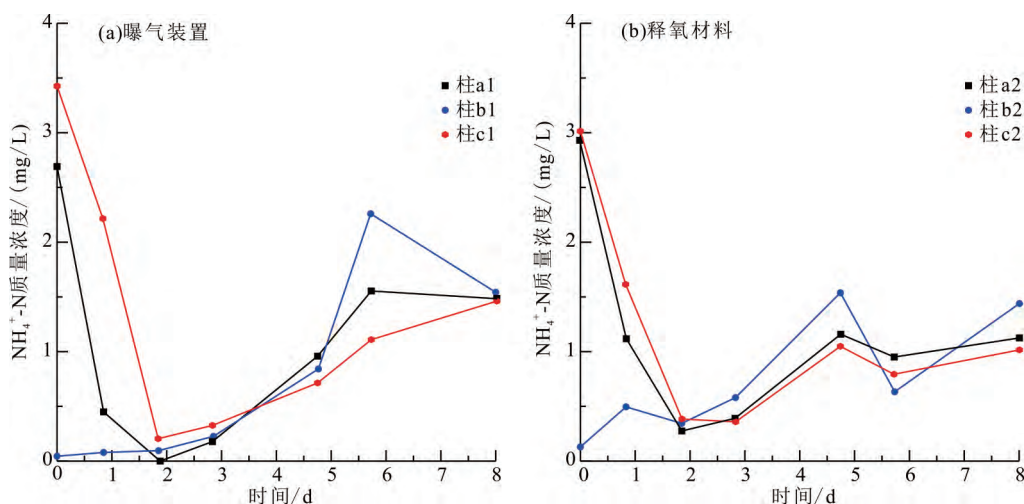


图8 两种供氧方式的柱实验氨氮净修复量随时间变化

Fig. 8 Variation plot of the net ammonia nitrogen reduction in the column experiment with two oxygen supply modes

氮质量浓度依然保持上升趋势,从第6天开始缓慢下降。柱A和柱B中的亚硝酸盐氮在开始一段时间不断上升,这是由于柱中亚硝酸菌生长繁殖过程中不断将铵离子转化为亚硝酸根离子的结果,后期由于硝酸根离子的不断积累为硝酸菌的繁殖提供了充足的营养物质,促使硝酸菌快速生长繁殖从而使得柱内亚硝酸根离子出现下降趋势。柱B与柱A溶液中的亚硝酸盐氮的变化趋势的差异性可能是由于柱B所填充的牡蛎壳粒径整体大于柱A填充的牡蛎壳粒径,导致柱B中的硝酸菌生长繁殖较柱A中的慢。在重碱环境下,存在有利于氨氮修复的耐碱硝化细菌正常生长繁殖,段莎丽等在长期碱性条件下好氧活性污泥中分离出两株耐碱亚硝化球菌,发现pH值在10~12时亚硝酸盐积累量最大<sup>[15]</sup>。于金莲等在畜禽养殖废水处理方法探讨中采用Ca(OH)<sub>2</sub>作为混凝剂并提高废水pH值,结果表明pH值对氨的脱除效率具有非常显著的正影响<sup>[16]</sup>。本文的研究结果与上述研究结果具有一致性。

#### 2.4 不同材料修复氨氮效果及经济性分析

实验期间不同供氧方式下使用不同吸附骨架材料对氨氮进行修复的费用如表6所示,从表中可以看出,相同吸附材料情况下,采用曝气装置供氧所需费用明显大于采用释氧材料供氧所需费用,而且随着实验时间加长释氧材料的经济性会越来越显著;相同供氧方式下,采用天然沸石和采用活性炭所需费用相当,采用牡蛎壳粒的费用要明显低于采用天然沸石及活性炭。

不同吸附材料分别在两种供氧方式下的氨氮

净修复量随时间变化如图8所示,从图中可以看出,三种吸附材料的吸附性能是:活性炭>天然沸石>牡蛎壳。在实验的前两天,模拟废水中的氨氮质量浓度降低主要是吸附材料的吸附作用导致,活性炭对氨氮的吸附量>天然沸石对氨氮的吸附量>牡蛎壳粒对氨氮的吸附量;两天后,各吸附材料达到吸附饱和,此时模拟废水中的氨氮修复主要靠硝化菌的硝化作用。可以看出三种材料的修复效果相当。采用曝气的供氧方式对氨氮的修复效果略好于采用释氧材料。

表6 不同吸附材料及供氧方式费用

Table 6 Cost of different adsorption materials and oxygen supply methods

编号	供氧方式	材料装填	实验天数/d	经济性			
				材料单价/(元/kg)	吸附材料费用总计/元	供氧费用总计/元	合计/元
柱a1	曝气装置(功率6 W)	天然沸石	8	8.9	3.51	1.73	5.24
柱b1		牡蛎壳粒	8	2.0	0.74	1.73	2.47
柱c1		活性炭	8	16.0	3.60	1.73	5.33
柱a2	释氧材料	天然沸石/释氧材料	8	8.9/7.2	3.51	0.32	3.83
柱b2		牡蛎壳粒/释氧材料	8	2.0/7.2	0.74	0.32	1.05
柱c2		活性炭/释氧材料	8	16.0/7.2	3.60	0.32	3.92

综上所述,如果要短期内迅速修复受污染的水体中的氨氮,虽然活性炭的费用相对较为昂贵,但其吸附效果非常好,且能对其它污染物起到很好的吸附作用;如果要长期修复某地下含水层中

的氨氮,使用牡蛎壳-释氧复合材料渗透反应格栅装置不仅价格低廉,而且可以达到同样的吸附效果。

### 3 结 论

本文通过室内实验,以不同粒径牡蛎壳粒作为混合 PRB 骨架填料,对不同粒径及热改性条件的比表面积的吸附性能进行对比;分析了以过氧化钙、水泥、石英砂或牡蛎壳粒、钙基膨润土为原料所制作的释氧材料的释氧性能及其对水环境的影响;采用不同粒径牡蛎壳粒-释氧复合材料修复地下水氨氮的效果及不同供氧方式下不同吸附材料修复地下水氨氮的效果及其经济性。经过分析可以得到以下认识:

(1) 天然牡蛎壳粒的比较面积比较小,采用高温煅烧方式对牡蛎壳粒进行改性不能有效提高牡蛎壳粒比表面积;

(2) 以过氧化钙、水泥等为原料的释氧材料可以保证长期稳定释氧,以牡蛎壳粒-释氧复合材料作为填充物的混合渗透反应格栅可以为耐碱硝化细菌生长提供必要的附着介质及氧气,达到有效去除地下水中铵根离子的目的,但不同粒径的牡蛎壳粒作为 PRB 骨架对氨氮修复效果影响不明显。

(3) 对于突发性的地下水氨氮污染,使用活性炭虽然价格昂贵但是短期修复效果显著;如若某地下含水层长期存在氨氮污染问题,采用牡蛎壳粒-释氧复合材料渗透反应格栅修复地下水氨氮不仅可以达到较为理想的效果而且修复成本较低廉。

#### 参考文献:

- [1] 2018 年《中国生态环境状况公报》(摘录二) [J]. 环境保护, 2019, 47(12): 50-55.
- [2] HUANG G X, LIU F, YANG Y Z, et al. Ammonium-nitrogen-contaminated groundwater remediation by a sequential three-zone permeable reactive barrier (multibarrier) with oxygen-releasing compound (ORC)/clinoptilolite/spongy iron: column studies [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(5): 3705-3714.
- [3] KUMAR N, COUTURE R M, MILLOT R, et al. Microbial sulfate reduction enhances arsenic mobility downstream of zerovalent-Iron-based permeable reactive barrier [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50: 7610-7617.
- [4] LI S P, HUANG G X, KONG X K, et al. Ammonium removal from groundwater using a zeolite permeable reactive barrier: a pilot-scale demonstration [J]. Water Science & Technology, 2014, 70(9): 1540.
- [5] LI Z R, YUAN S H, WAN J Z, et al. A combination of electrokinetics and Pd/Fe PRB for the remediation of pentachlorophenol-contaminated soil [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2011, 124: 99-107.
- [6] LI R, FENG C P, HU W W, et al. Woodchip-sulfur based heterotrophic and autotrophic denitrification (WSHAD) process for nitrate contaminated water remediation [J]. Water Research, 2016, 89: 171-179.
- [7] 杨应钊. 地下水氨氮渗透反应格栅去除技术的改进与优化 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.
- [8] WEN D H, HO Y S, TANG X Y. Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 133: 252-256.
- [9] VIGNOLA R, BAGATIN R, ADF D'A, et al. Zeolites in a permeable reactive barrier (PRB): One year of field experience in a refinery groundwater—Part 1: The performances [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 178: 204-209.
- [10] KRISHNANI K K, ZHANG Y, XIONG L J, et al. Bactericidal and ammonia removal activity of silver ion-exchanged zeolite [J]. Bioresource Technology, 2012, 117: 86-91.
- [11] SHIH P K, CHANG W L. The effect of water purification by oyster shell contact bed [J]. Ecological Engineering, 2015, 77: 382-390.
- [12] DONG Y B, LIN H. Ammonia nitrogen removal from aqueous solution using zeolite modified by microwave-sodium acetate [J]. Journal of Central South University, 2016, 23(6): 1345-1352.
- [13] YEN H Y, LI J Y. Process optimization for Ni(II) removal from wastewater by calcined oyster shell powders using Taguchi method [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 161: 344-349.
- [14] 李芙蓉, 缪礼鸿, 文金丽. 利用好氧性嗜碱菌处理棉浆黑液的实验研究 [J]. 工业安全与环保, 2009, 35(8): 20-21.
- [15] 段莎丽, 孙亚琴, 伍阳, 等. 两株耐碱性亚硝化细菌的初步鉴定和特性研究 [J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(增刊): 406-409.
- [16] 于金莲, 阎宁. 畜禽养殖废水处理方法探讨 [J]. 给水排水, 2000, 26(9): 44-47.