

天然沸石覆盖层控制底泥氮磷释放的影响因素

林建伟, 朱志良*, 赵建夫

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 通过实验室模拟, 研究了天然沸石活性覆盖层控制底泥氮磷释放的影响因素, 包括天然沸石粒径、温度、覆盖层厚度以及人工曝气等, 结果表明: 厌氧状态下富营养化水体的底泥会释放大量的氨氮和总磷, 而天然沸石覆盖层可以有效地控制氨氮的释放, 并且能降低总磷的释放速率; 温度、沸石粒径、覆盖层厚度和曝气对天然沸石覆盖层控制底泥氨氮的短期释放基本没有影响, 而沸石粒径和覆盖层厚度对覆盖层控制氨氮的长效性影响较大, 且粒径越小或者厚度越厚, 控制的时间越长; 温度越高, 覆盖层抑制底泥总磷释放的效果越差; 沸石粒径越小或者覆盖层厚度越厚, 控制底泥总磷释放的效果越好; 对 1cm 厚粒径 3~5mm 沸石覆盖层表面进行曝气, 有助于降低底泥总磷的释放速率; 而对 3cm 厚粒径 3~5mm 的沸石覆盖层表面进行曝气, 总磷的控制效果反而下降; 对 1cm 厚粒径 < 2mm 的沸石覆盖层表面进行曝气, 初期对于底泥总磷释放的控制是不利的, 而后期则可以降低底泥总磷的释放速率。

关键词: 天然沸石; 覆盖层; 底泥; 氮; 磷; 影响因素

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-0880-05

Influencing Factor of Natural Zeolite Barrier for Controlling Nitrogen and Phosphorus Release from Sediments

LIN Jian-wei, ZHU Zhi-liang, ZHAO Jian-fu

(School of Environmental Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Influencing factor of natural zeolite barrier for controlling nitrogen and phosphorus release from sediments was researched. The results show that: ① Zeolite barrier can effectively control the ammonia release from sediment under anaerobic conditions. ② The ammonia release in a short term was not influenced by temperature, grain size of zeolite, thickness of barrier and aeration; However, long-term effectiveness of zeolite barrier was greatly influenced by grain size of zeolite and barrier thickness, and the little the grain size or the more thick the width, the better the effectiveness of controlling release of ammonia from sediment. ③ The release rate of total phosphorus from sediments increases as temperature heightening; the release rate of total phosphorus from sediments decreases with grain size of zeolite smaller or width thicker. ④ For barriers with zeolite's grain size 3~5mm and width 1cm, the rate of release of total phosphorus from sediments was decreased by aeration; For barriers with zeolite's grain size < 2mm and width 1cm, efficiency of controlling release total phosphorus was decreased by aeration during prior period, and its efficiency was increased by aeration in the late stage; For barriers with zeolite's grain size 3~5mm and width 3cm, efficiency of controlling release total phosphorus was decreased by aeration.

Key words: natural zeolite; barrier; sediment; nitrogen; phosphorus; influencing factor

底泥覆盖, 即于污染底泥上部覆盖一层或多层覆盖层使底泥与上覆水隔开和阻止底泥污染物的释放, 是目前国内外具有广阔发展前途的一种底泥污染控制技术^[1~4]. 传统的覆盖材料一般采用沙子或者砾石, 目前国内外已经做了大量的研究^[1,2]. 为了改进覆盖层控制底泥污染物释放的效率, 文献提出了底泥活性覆盖系统的概念^[2], 即采用可以吸附或者共沉淀污染物的材料构造的覆盖层, 以使底泥污染物的释放得到最大限度的控制. 天然沸石是自然界中广泛存在的一种硅铝酸盐矿物, 它为特殊的四面体结构, 具有较高的离子交换和吸附能力. 天然沸石适合作为底泥活性覆盖层的覆盖材料^[2], 而对于天然沸石覆盖层控制底泥氮磷释放影响因素的研究目前还鲜见报道. 本文主要通过试验模拟, 研究了天

然沸石活性覆盖层控制底泥氮磷释放的影响因素, 包括天然沸石粒径、温度、覆盖层厚度以及人工曝气等, 为我国受污染水体的修复提供技术基础.

1 材料与方法

1.1 受试底泥

利用自制的底泥采样器采集同济大学三好坞富营养化景观水体的底泥样品. 采集的底泥样品送至实验室进行底质分析和氮磷的控制释放实验. 底泥

收稿日期: 2005-05-23; 修订日期: 2005-09-17

基金项目: 科技部小城镇科技发展重大项目(2003BA808A17); 国家自然科学基金项目(50478103)

作者简介: 林建伟(1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制原理与技术, E-mail: linjianwei_1978@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zzl@mail.tongji.edu.cn

的本底值分析包括 pH 值、有机质、总氮、总磷以及氨氮。氨氮和总氮采用土壤肥力智能测定仪分析测定; pH 值、总磷和有机质采用土壤理化性质标准分析方法测定。底泥的理化性质见表 1。

表 1 受试底泥的主要理化性质指标

Table 1 Physicochemical properties of the sediments

参数	pH	有机质/ %	总磷/ mg·kg ⁻¹	氨氮/ mg·kg ⁻¹	总氮/ mg·kg ⁻¹
数值	7.68	3.5	890	270	7250

1.2 天然沸石

试验所用的天然沸石来自浙江省缙云县鸿达沸石厂的斜发沸石, 粒径包括 3 种: 3~ 5mm、2~ 3mm 和 < 2mm。3~ 5mm 天然沸石的孔径为 35~ 40nm, 热稳定性 750℃, 阳离子交换容量为 130~ 180 Meq/g, Si/Al= 4.25~ 5.25, 化学成分见表 2。

表 2 3~ 5mm 粒径天然沸石的化学成分

Table 2 Chemical composition of zeolite with grain diameter 3~ 5mm in this experiment

成分	百分比/ %	成分	百分比/ %
SiO ₂	69.58	CaO	2.59
Al ₂ O ₃	12.20	MgO	0.13
Fe ₂ O ₃	0.87	Na ₂ O	2.59
K ₂ O	1.13	Others	10.91

1.3 研究方法

1.3.1 静态吸附平衡试验

沸石的氨氮静态吸附试验步骤为: 分别加一定质量的某种粒径的天然沸石(粒径 3~ 5mm 称取 10g, 粒径 2~ 3mm 称取 5g, 粒径 < 2mm 称取 2.5g,) 于若干个具塞锥形瓶中, 再分别加入系列氨氮浓度的氯化铵 200mL(粒径 3~ 5mm: 氨氮系列浓度为 50、75、100、150、200、250、400、500mg/L; 粒径 2~ 3mm: 氨氮系列浓度为 50、100、150、200、300、400、500mg/L; 粒径 < 2mm: 氨氮系列浓度为 50、100、150、200、400、500mg/L), 置于摇床上振荡达到吸附平衡(速度 150 r/min, 温度 20℃), 再采用纳氏试剂比色法测定各平衡氨氮浓度。

1.3.2 底泥氮磷释放试验

天然沸石覆盖层作用下底泥氮磷释放的模拟试验分为 4 部分。试验 1: 考查温度的影响, 反应器采用有机玻璃圆形容器的(直径 13.5cm, 高度 21cm), 覆盖 3~ 5mm 粒径, 厚度为 1cm, 保持厌氧状态, 分为 2 个方案, 即方案 1(温度控制为 25℃)和方案 2(室内水温); 试验 2: 考查覆盖层厚度和粒径的影响, 反应器采用 5L 的试剂瓶, 保持室内水温和厌氧状态,

分为 3 个方案, 即方案 3(覆盖层厚度 3cm, 粒径 3~ 5mm)、方案 4(厚度 1cm, 粒径 3~ 5mm)和方案 5(厚度 1cm, 粒径 < 2mm); 试验 3: 考查曝气的影响, 反应器采用 5L 的试剂瓶, 保持室内水温, 采用养鱼曝气机对上覆水进行曝气, 分为 3 个方案, 即方案 6(覆盖层厚度 3cm, 粒径 3~ 5mm)、方案 7(厚度 1cm, 粒径 3~ 5mm)和方案 8(厚度 1cm, 粒径 < 2mm); 试验 4: 底泥氨氮和总磷的厌氧释放, 反应器采用有机玻璃圆形容器的(直径 13.5cm, 高度 21cm), 为方案 9。

完全混合均匀的新鲜底泥从反应器的顶部加入, 使底泥的厚度约为 5cm。整个实验期间用黑布遮住反应器, 避免阳光的影响。厌氧状态采用氮气吹脱实现。每隔一定的时间测定方案 1~ 9 上覆水中的氨氮和总磷, 并同时记录下水体的温度。氨氮采用纳氏试剂比色法测定, 总磷采用钼酸铵比色法测定, 温度采用温度计测定。

1.4 数据处理

底泥氮磷的释放通量采用下式进行计算:

$$R_n = V(c_n - c_0) + \sum_{i=1}^n V_i c_i$$

其中, R_n 为到第 n 天为止底泥氮磷的释放通量(mg), V 为反应装置中剩余水样的体积(L), c_n 为第 n 次采样时氮磷的浓度, c_i 为第 i 次采样时氮磷的浓度(mg/L), c_0 为初始氮磷的浓度(mg/L), V_i 为每次采样量(L)。模拟期间底泥氮磷的平均释放速率计算公式为: $M = R/(T \cdot A)$, 其中 R 为模拟期间氮磷的释放通量(mg), T 为氮磷释放持续的时间(d), A 为底泥与上覆水接触的表面积(m²), M 为模拟期间氮磷的平均释放速率[mg·(m²·d)⁻¹]。

2 结果与讨论

2.1 天然沸石的氨氮吸附特性分析

图 1 为粒径 3~ 5mm、2~ 3mm 和 < 2mm 天然沸石等温(20℃)氨氮静态吸附试验结果。采用 Langmuir 公式: $1/q_e = 1/(q_0 K_L c_e) + 1/q_0$ (其中: q_e 为单位吸附量, mg/g; q_0 为饱和单位吸附量, mg/g; c_e 为平衡浓度, mg/L; K_L 为常数, L/mg) 进行拟合, 结果见表 3。表 3 的结果表明: Langmuir 公式能很好的描述不同粒径的天然沸石对氨氮的吸附行为, 且粒径越小饱和和吸附容量越大。

2.2 厌氧状态下底泥氮磷释放速率

图 2 为厌氧状态下三好坞景观水体底泥的氨氮和总磷释放过程。从图 2 可知, 厌氧状态下底泥总磷

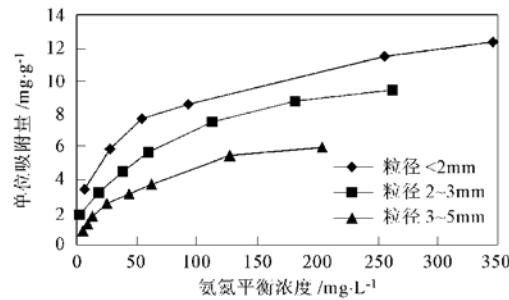


图1 不同粒径天然沸石的氨氮等温吸附曲线(20℃)
Fig. 1 Isotherm adsorption characteristic of zeolites with different grain size

的释放规律为开始阶段释放较快,随后释放速率逐渐下降,经计算得到模拟期间总磷的平均释放速率达到 $9.1\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$;氨氮释放规律与总磷类似,亦为开始阶段释放较快,随后逐渐变缓,经计算模拟期间氨氮的平均释放速率为 $48.5\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$.

表3 不同粒径天然沸石的等温吸附式(20℃)

Table 3 Constant temperature adsorption curve of different grain size zeolite(20℃)

粒径/mm	$q_0/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	相关系数 R^2
3~5	5.9	0.0309	0.99
2~3	10.1	0.0238	0.98
<2	12.5	0.0305	0.97

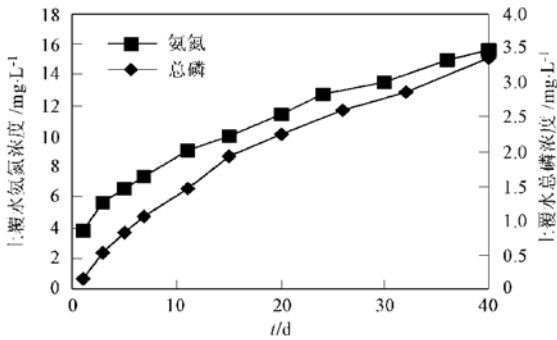


图2 厌氧状态下底泥氮磷的释放
Fig. 2 Release of ammonia and TP from sediment under anaerobic condition

2.3 天然沸石覆盖层控制底泥氮磷释放的影响因素分析

2.3.1 温度的影响

模拟期间室内水温为: 0~ 38d 水温位于 8.5~ 18℃之间, 39~ 59d 水温除个别几天达到 27~ 28℃外,大部分时间位于 18~ 22℃之间. 图3和图4分别为温度对天然沸石覆盖层控制底泥氨氮和总磷释

放影响的结果. 从图3可知,不同温度条件下上覆水氨氮浓度差别不大, 25℃条件下氨氮浓度位于 0.187~ 0.517 mg/L, 室温条件下氨氮浓度位于 0.094~ 0.410mg/L. 从图4可知,温度对天然沸石覆盖层控制底泥总磷的释放产生一定的影响,且温度越高,释放的速率越大. 室温下平均释放速率为 $2.8\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 而 25℃下平均释放速率为 $3.8\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$. 主要是因为沸石覆盖层控制底泥总磷释放的机理主要是机械阻挡作用,温度升高,底泥释放总磷的速率变大,从而穿过覆盖层进入上覆水的总磷量亦增加.

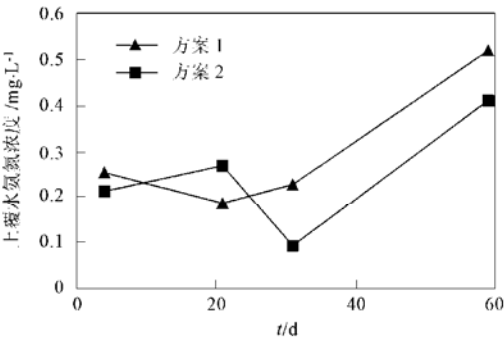


图3 温度对天然沸石覆盖层控制底泥氨氮释放的影响
Fig. 3 Effect of temperature on ammonia release from sediment under zeolite barrier

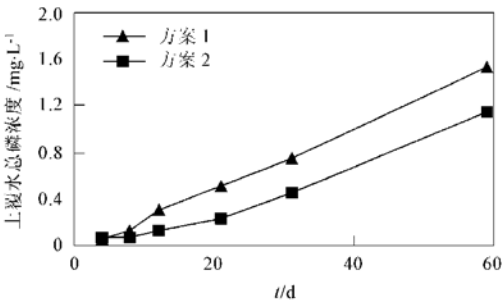


图4 温度对天然沸石覆盖层控制底泥总磷释放的影响
Fig. 4 Effect of temperature on TP release from sediment under zeolite barrier

天然沸石覆盖层控制底泥氨氮释放的机理主要是天然沸石的物理吸附和离子交换作用. 所以,对于温度对天然沸石覆盖层控制底泥氨氮释放长期效果的影响主要取决于温度对沸石氨氮吸附容量及底泥氨氮释放速率的影响. 研究表明^[5]缙云斜发沸石的吸附容量 25~ 40℃之间随着温度的升高而增加. 而 10~ 20℃之间温度对沸石的离子交换基本无影响^[6]. 另外,考虑到厌氧状态下底泥氨氮的释放速

率亦会受到温度的影响. 当温度升高对底泥氨氮释放通量增加的影响超过对天然沸石吸附容量的增加时, 温度对天然沸石覆盖层控制底泥氨氮释放长期效果的影响是不利的, 反之则相反.

2.3.2 覆盖层厚度的影响

图 5 和图 6 分别为厚度、粒径和曝气对天然沸石覆盖层控制底泥氨氮和总磷释放影响的结果. 从图 5 的方案 3 和方案 4 对比可知, 不同厚度的天然沸石覆盖层对底泥氨氮释放的控制效果差别不是很大, 均可以控制上覆水氨氮浓度处于非常低的范围 (3cm 厚粒径 3~5mm 沸石覆盖层条件下上覆水氨氮浓度为 0.018~0.281 mg/L, 而 1cm 厚 3~5mm 沸石覆盖层的上覆水氨氮浓度为 0.067~0.393 mg/L). 覆盖层厚度对氨氮控制效果的影响主要是长效性方面, 覆盖层越厚, 沸石的质量越大, 对应的吸附容量亦越大, 从而控制的时间也越久. 而覆盖层厚度对底泥总磷释放速率影响较大: 随着底泥覆盖层厚度的增加, 底泥总磷的释放速率明显降低, 3cm 厚覆盖层条件下底泥总磷的释放速率为 $0.57 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 对应的 1cm 厚覆盖层条件下底泥总磷的释放速率为 $3.2 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 二者相差达 4.6 倍 (见图 6 的方案 3 和方案 4). 这主要是因为覆盖层越厚, 对总磷迁移的阻挡作用越强的缘故.

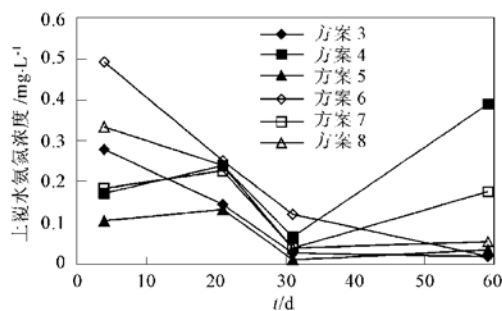


图 5 厚度、粒径和曝气对天然沸石覆盖层控制底泥氨氮释放的影响

Fig. 5 Effect of thickness, grain size and aeration on ammonia release from sediment under zeolite barrier

2.3.3 沸石粒径的影响

从图 5 的方案 4 和方案 5 对比可知, 粒径 < 2mm 和 3~5mm 的沸石覆盖层控制底泥氨氮释放的效果差别不是很大, 均能使上覆水氨氮浓度保持较低的范围 (< 0.4 mg/L). 关于粒径大小对长效性的影响, 由于粒径 < 2mm 天然沸石的氨氮吸附容量与粒径 3~5mm 的天然沸石相比相差 1 倍多, 所以同等条件下前者控制底泥氨氮释放的时间更长. 从图 6 的方案 4 和方案 5 对比可知, 对于 1cm 厚的沸

石覆盖层, 粒径 < 2mm 条件下的底泥总磷释放速率 [$2.7 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$] 小于粒径 3~5mm 条件下的释放速率 [$3.2 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$], 表明粒径对沸石覆盖层控制底泥总磷释放存在一定的影响, 即粒径越小, 控制的效果越好. 这是因为颗粒越小的沸石构成的覆盖层越密实, 从而对总磷迁移的阻挡作用越强.

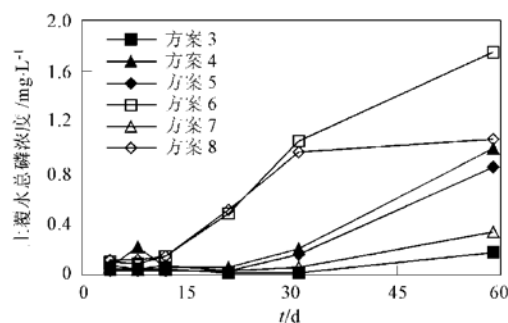


图 6 厚度、粒径和曝气对天然沸石覆盖层控制底泥总磷释放的影响

Fig. 6 Effect of thickness, grain size and aeration on TP release from sediment under zeolite barrier

2.3.4 人工曝气的影响

从图 5 可知, 曝气对天然沸石覆盖层控制底泥氨氮的释放影响较少 (曝气条件与厌氧状态相比, 上覆水氨氮的浓度没有明显的差别), 而对总磷释放速率影响较大. 从图 6 的方案 4 和方案 7 对比可知, 对 1cm 厚的 3~5mm 沸石覆盖层表面进行曝气, 氧气会穿过覆盖层到达底泥表面, 使底泥保持一定的好氧状态, 从而大大降低了底泥总磷的释放速率. 曝气条件下的总磷释放速率为 $1.1 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 而无曝气的总磷释放速率为 $3.2 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 二者相差接近 2 倍. 这可能是因为溶解氧较高的情况下, 有利于 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 与磷酸盐结合形成难溶的磷酸铁, 使得好氧状态下底泥对磷的释放作用减弱, 且 Fe^{3+} 中性条件或者碱性条件下, 生成的氢氧化铁胶体亦会吸附游离态的磷^[7~10]. 而从图 6 的方案 3 和方案 6 对比可知, 对于厚 3cm 粒径 3~5mm 的沸石覆盖层来说, 曝气对于控制底泥总磷释放起负面影响. 曝气条件下释放速率 $5.6 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 无曝气条件下释放速率 $0.57 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 二者相差近 9 倍. 从图 6 的方案 5 和方案 8 对比可知, 对厚 1cm 沸石粒径 < 2mm 的覆盖层表面进行曝气, 初期对于底泥总磷释放的控制是不利的. 厚 1cm 和粒径 < 2mm 沸石的覆盖层曝气条件下第 31d 上覆水总磷浓度达到 0.959 mg/L, 而相同覆盖层无曝气条件下第 31d 上覆水总磷浓度仅为

0.155g/L, 浓度相差达 5.2 倍. 而从第 31d 开始, 对此覆盖层表面进行的曝气大大降低了底泥总磷的释放速率. 曝气条件下底泥总磷平均释放速率为 $0.75 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 无曝气条件下平均释放速率为 $4.6 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. 曝气对覆盖层控制底泥总磷释放的负作用原因可能是一方面溶解氧穿过 3cm 厚粒径 3~5mm 或者 1cm 厚粒径 < 2mm 的沸石覆盖层到达底泥表面较为困难, 从而底泥依然处于厌氧状态, 导致厌氧状态下底泥释放出大量的磷到孔隙水中, 另一方面曝气亦会对水体产生扰动, 加快了已经释放到覆盖层孔隙中间的总磷进入上覆水的速度. 对厚 1cm 粒径 < 2mm 的沸石覆盖层, 模拟释放的后期曝气延缓了底泥总磷的释放主要是溶解氧到达了底泥表面的缘故.

3 结论

(1) 厌氧状态下富营养化水体的底泥会释放大量的氨氮和总磷, 而天然沸石覆盖层可以有效地控制氨氮的释放, 并且降低总磷的释放速率.

(2) 温度、沸石粒径、覆盖层厚度和人工曝气对天然沸石覆盖层控制底泥氨氮短期释放基本没有影响, 沸石粒径和覆盖层厚度对覆盖层控制氨氮的长效性影响较大, 且粒径越小或者厚度越厚, 控制的时间越长.

(3) 温度越高, 覆盖层抑制底泥总磷释放的效果越差; 沸石粒径越小或者覆盖层厚度越厚, 控制底泥总磷释放的效果越好; 对 1cm 厚粒径 3~5mm 沸石覆盖层表面进行曝气, 有助于降低底泥总磷的释放

速率; 而对 3cm 厚粒径 3~5mm 的沸石覆盖层表面进行曝气, 总磷的控制效果反而下降; 对 1cm 厚粒径 < 2mm 的沸石覆盖层表面进行曝气, 初期对于底泥总磷释放的控制是不利的, 而后期可以降低底泥总磷的释放速率.

参考文献:

- [1] 薛传东, 杨浩, 刘星. 天然矿物材料修复富营养化水体的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(4): 381~385.
- [2] Patrick H Jacobs, Ulrich Förstner. Concept of subaqueous capping of contaminated sediments with active barrier system (ABS) using natural and modified zeolite [J]. Water Research, 1999, 33(3): 2083~2087.
- [3] Murphy T P, Lawson A, Kumagai M, *et al.* Review of emerging issues in sediment treatment [J]. Aquatic Ecosystem Health and Management, 1999, 2: 419~434.
- [4] Ute Berga, Thomas Neumannb, Dietfried Donnert, *et al.* Sediment capping in eutrophic lakes—efficiency of undisturbed calcite barriers to immobilize phosphorus [J]. Applied Geochemistry, 2004, 19: 1759~1771.
- [5] 张曦, 吴为中, 温东辉, 等. 氨氮在天然沸石上的吸附及解吸[J]. 环境化学, 2003, 22(2): 166~171.
- [6] 徐丽花, 周琪. 沸石去除废水中氨氮及其再生[J]. 中国给水排水, 2003, 19(3): 24~26.
- [7] 汪家权, 孙亚敏, 钱家忠, 等. 巢湖底泥磷的释放模拟实验研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(6): 738~742.
- [8] 李文红, 陈英旭, 孙建平. 不同溶解氧水平对控制底泥向上覆水体释放污染物的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(2): 170~173.
- [9] 韩沙沙, 温琰茂. 富营养化水体沉积物中磷的释放及其影响因素[J]. 生态学杂志, 2004, 23(2): 98~101.
- [10] 高丽, 周健民. 磷在富营养化湖泊沉积物-水界面的循环[J]. 土壤通报, 2005, 35(4): 512~515.