



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102557221 A

(43) 申请公布日 2012.07.11

(21) 申请号 201210033953.9

(22) 申请日 2012.02.15

(71) 申请人 中国科学院地球化学研究所

地址 550002 贵州省贵阳市观水路 46 号

(72) 发明人 陈敬安 杨永琼 王敬富 杨海全

曾艳 计永雪 李健

(74) 专利代理机构 贵阳中工知识产权代理事务

所 52106

代理人 陈忠俊

(51) Int. Cl.

C02F 1/58 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种富营养化水体底泥磷原位钝化剂的制备
方法及应用

(57) 摘要

本发明公开了一种富营养化水体底泥磷原位钝化剂的制备方法及应用,该钝化剂以钠基膨润土:改性物质质量比为 1~5:1 的比例均匀混合,配置成混合液或直接均匀喷洒在水体表面。钝化剂在沉降过程中可通过钝化剂的表面吸附作用快速吸附水体中的溶解无机磷(DIP)和悬浮物,增加水体透明度;另一方面钝化剂沉降到底泥表面形成掩蔽层,通过物理阻隔作用和化学吸附作用阻止底泥中磷向上覆水体释放,可达到原位控制底泥磷释放的目的,从而减少上覆水体磷含量,抑制水体富营养化。该钝化剂的应用可减少底泥 80% 以上的磷释放量,应用范围广泛,适用于湖泊、水库等底泥内源磷释放的控制与治理,具有操作简单、成本低廉、环保效益好等特点。

1. 一种富营养化水体底泥磷原位钝化剂的制备方法及应用,其特征是将自然干燥的钠基膨润土粉碎至粒径 $<1\text{mm}$,加入粒径 $<1\text{mm}$ 的粉状改性物明矾 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 对钠基膨润土进行改性,两者均匀混合后制备得到钝化剂,制备的钝化剂中,钠基膨润土:改性物的质量比例为 $1 \sim 5:1$;钝化剂使用时,将制备得到的钝化剂用一定量水配成混合液或直接用粉末,喷洒在水体表面,钝化剂在水体中用量 $\geq 0.5\text{g/L}$;按水深10米计算,钝化剂用量 $\geq 5\text{kg/m}^2$ 。

一种富营养化水体底泥磷原位钝化剂的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及富营养化水体底泥内源污染治理的处理药剂的制备方法,具体来说是一种富营养化水体底泥磷原位钝化剂的制备方法及应用。

[0002]

背景技术

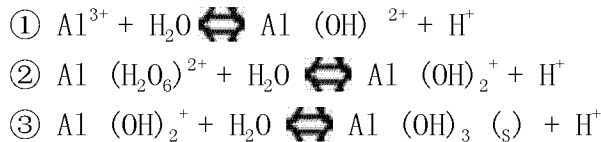
[0003] 水体富营养化是当前重要的水污染问题,磷(P)是导致水体富营养化的主要因素,一般认为水体总磷含量超过 0.02mg/L 即可能导致水体富营养化。水体中磷的来源包括外源和内源,在外源污染得到有效控制之后,底泥中易受到环境影响的弱结合态磷、铁锰结合态磷、有机态磷等活性态磷会随环境条件(如温度、pH、溶解氧、氧化还原电位等)变化而逐步释放到水体,形成内源污染,导致水体富营养化和突发性水质恶化事件。已有研究表明,在苏格兰及英格兰有 18-88% 的湖泊营养物来源于底泥的释放,在我国的很多湖泊,如太湖、滇池、红枫湖等,底泥总磷含量高达 3000-4000mg/kg,其中弱结合态磷、铁结合态磷、有机态磷等活性态磷比例较大,因此有效控制底泥内源磷释放是水体富营养化治理的关键。

[0004] 底泥污染治理主要有物理、生物、化学等方法,如环保疏浚、生物修复、原位钝化等,环保疏浚可以直接将底泥中污染物去除,但其成本高,难度大且仅适用于 10 米以下水深环境;生物修复技术成本低,但速度慢,主要适合于浅水环境;在 10m 以上的深水和亚深水型湖泊,原位钝化技术是最经济有效的底泥污染治理技术,而且该类型湖泊下层滞水带水动力较弱,对钝化层的扰动小,可保持良好的钝化效果。

[0005] 原位钝化技术是利用物理化学方法切断迁移途径,将污染物原位“固定”在底泥中,抑制其向上覆水体释放。使用钝化剂可以在长时间内吸附、沉淀水溶液及表层沉积物中的活性磷,同时形成掩蔽层阻止底泥向上覆水体释放磷,达到长期减少水体磷含量、控制水体富营养化的目的,且处理成本低,操作简单。寻找高效的底泥钝化剂是当前原位钝化技术应用的关键。

[0006] 目前所用的钝化剂种类主要包括铝盐(如明矾,聚铝),铁盐(如氯化铁)和钙盐(如碳酸钙),也包括一些含有铝、铁、钙的粘土矿物。使用铝盐为钝化剂具有高效、稳定等优点,但适合的 pH 范围在 6-8 之间,过酸或过碱都会导致磷的释放;铁盐作为钝化剂具有无毒的特点,但容易受到氧化还原条件和 pH 值变化的影响;钙盐的应用会增加水体硬度,同时当水溶液中 CO_2 含量增加或 pH 值降低时,碳酸钙和羟基磷灰石的溶解将增加,将吸附的磷释放到水体。钠基膨润土是一种天然的粘土矿物,主要化学组分是 SiO_2 、 Al_2O_3 及铁的氧化物,广泛的存在于地层中,来源广、储量丰富,并具有比表面积大,吸附性能良好等特点,同时层状结构存在如 Cu、Mg、Na、K 等阳离子,易与其它阳离子交换,具有较好的离子交换性,可以吸附水体中的重金属离子。钠基膨润土改性制备的钝化剂,具有更强的表面吸附性能,同时由于明矾等改性物的加入,铝在水中发生水解,形成胶状、无定形且具有高凝结性的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮状体,强烈吸附 PO_4^{3-} ,并逐渐形成稳定态的 AlPO_4 或羟基磷酸盐 $[\text{Al}(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_z]$ 沉淀而去除水体中的磷,可有效减少底泥向上覆水体释放磷,避免了因单纯铝盐对水体 pH

值的限定,在广泛的 pH 值下有效控制磷的释放。铝水解方程如下:



发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种无二次污染的环境友好型底泥磷原位钝化剂的制备方法及应用,解决了深水、亚深水环境下底泥污染治理难题,操作简单,成本低。该钝化剂可用于水深 10m 以上的深水、亚深水型湖泊底泥内源磷污染控制与治理。

[0008] 用于富营养化水体底泥磷原位钝化剂的制备方法及应用,其特征在于:

1、将自然干燥的钠基膨润土粉碎至粒径 <1mm,加入粒径 <1mm 的粉状改性物明矾 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) 对钠基膨润土进行改性,均匀混合后制备得到钝化剂,制备的钝化剂中,钠基膨润土:改性物的质量比例为 1~5:1。

[0009] 2、钝化剂使用时,将制备得到的钝化剂用一定量水配成混合液或直接用粉末,喷洒在水体表面,钝化剂的用量 $\geq 0.5\text{g/L}$,按水深 10 米计算,钝化剂的用量 $\geq 5\text{kg/m}^2$ 。

[0010] 本发明的富营养化水体底泥磷原位钝化剂通过表面喷洒,一方面钝化剂在沉降过程中可吸附水体中的溶解磷和悬浮颗粒物,迅速减少上覆水体中的磷含量,增加水体透明度;另一方面钝化剂沉降到底泥表面形成掩蔽层,通过物理阻隔和化学交换等作用阻止底泥向上覆水体释放磷,有效减少上覆水体磷含量。根据水体的性质变化,应用时,水体硬度范围应在 $50\text{mg/L} \sim 100\text{mg/L}$ 碳酸钙。

[0011] 附图说明

图 1:不同钝化剂对沉积物磷的钝化效果随时间变化图

纵坐标:上覆水溶解无机磷含量,mg/L; 横坐标:测定时间,天;

— 对照组样品(未加钝化剂)上覆水溶解无机磷含量随时间变化;

— 改性物 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) 作为钝化剂上覆水溶解无机磷含量随时间变化;

— 钠基膨润土作为钝化剂上覆水溶解无机磷含量随时间变化;

— 1:1 混合钝化剂钝化上覆水溶解无机磷含量随时间变化。

[0012] 图 2:2:1 混合后钝化剂对沉积物磷的钝化效果随时间变化图

纵坐标:上覆水溶解无机磷含量,mg/L; 横坐标:测定时间,天;

— 对照组样品(未加钝化剂)上覆水溶解无机磷含量随时间变化;

— 钝化剂钝化后上覆水溶解无机磷含量随时间变化。

[0013] — 对照组样品(未加钝化剂)上覆水 pH 值随时间变化

— 钝化剂钝化后上覆水 pH 值随时间变化

图 3:5:1 混合后钝化剂对沉积物磷的钝化效果随时间变化图

纵坐标:上覆水溶解无机磷含量,mg/L; 横坐标:测定时间,天;

— 对照组样品(未加钝化剂)上覆水溶解无机磷含量随时间变化;

— 钝化剂钝化后上覆水溶解无机磷含量随时间变化。

[0014]

具体实施方式

[0015] 实施例 1

本实施例中钝化剂使用的钠基膨润土来自河南信阳,膨润土为经过自然干燥后,粉碎至粒径 <1mm,然后与粉碎至粒径 <1mm 的明矾($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)按质量比 1:1 比例均匀混合后制备得到底泥磷原位钝化剂。应用试验:称取富营养化水体底部的表层底泥 200g,用虹吸法加入过滤湖水 700ml,稳定后称取改性前后钝化剂各 2g,并将钝化剂配成混合液,直接喷洒在水体表面,观测上覆水溶解无机磷(DIP)含量变化,对比改性前后钝化剂的钝化效果。如图 1,改性前钠基膨润土短时间内利用表面吸附作用吸附磷,降低水体中 DIP 含量,一旦达到饱和将不再继续吸附,DIP 含量快速上升;后期由于钠基膨润土的离子交换作用,上覆水磷含量又逐渐减小。单纯明矾($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)因 Al^{3+} 水解降低水体 pH 值,对磷的钝化效果较差,上覆水体 DIP 含量较高,随时间通过 Al^{3+} 化学吸附作用降低水体中磷含量。改性后钝化剂可较好的抑制底泥磷的释放,通过钠基膨润土的表面吸附和 Al^{3+} 的化学吸附作用使上覆水体中溶解无机磷(DIP)含量控制在 0.01mg/L 以下,与对照样品组(未加钝化剂)相比减少底泥磷释放 90% 以上,使水体磷含量达到 I 类水标准。成本低(水深 10m 约 700 元/亩)。

[0016] 实施例 2

本实施例中使用的钠基膨润土来自河南信阳,膨润土为自然干燥后粉碎至粒径 <1mm,与粉碎至粒径 <1mm 的明矾($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)按质量比 2:1 比例均匀混合制备得到底泥磷原位钝化剂,加入的钝化剂(相当于水体中钝化剂的用量为 0.5g/L, Al^{3+} 含量 20mg/L)。称取富营养化水体底部的表层底泥 4kg,用虹吸法加入去离子水 30 升,稳定后加入改性后的钝化剂 22g,钝化剂先配成混合液,直接喷洒在水体表面,观测上覆水溶解无机磷(DIP)含量及 pH 值随时间变化。如图 2,加入钝化剂后 pH 虽有所减小,但底泥磷释放量迅速降低,第三天后释放减少释放量达 85% 以上,说明该钝化剂可以在 pH4.0~10.0 范围内控制底泥磷的释放,使水体中溶解无机磷(DIP)含量保持在 I 类水范围内。水体中各元素含量的变化,除铝元素第 1 天因为 pH 值较低含量较高外,第 3 天降至 0.2mg/L,达到饮用水标准,其它元素如 K、Ca、Na、Mg 等含量均符合生活饮用水卫生标准。

[0017] 实施例 3

本实施例中使用的钠基膨润土来自河南信阳,膨润土自然干燥后粉碎至粒径 <1mm,与粉碎至粒径 <1mm 的明矾($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)按质量比 5:1 比例混合制备底泥磷钝化剂。称取富营养化水体底部的表层底泥 200g,虹吸法加过滤湖水 700ml,稳定后称取钝化剂 6g,并将该钝化剂配成混合液,混合液直接喷洒在水体表面,观测上覆水溶解无机磷(DIP)含量变化,对上覆水 DIP 含量变化。如图 3,该钝化剂可以将水体中 DIP 含量控制在 0.02mg/L 以下,减少沉积物磷释放。同时还可以看出使用该钝化剂后,上覆水体磷含量一直在较低的范围,而对照组样品上覆水磷含量波动大,整体含量高。

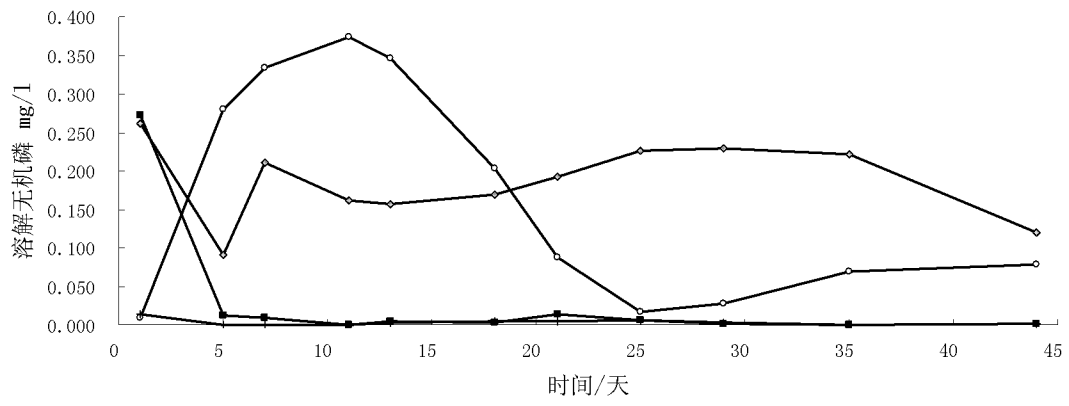


图 1

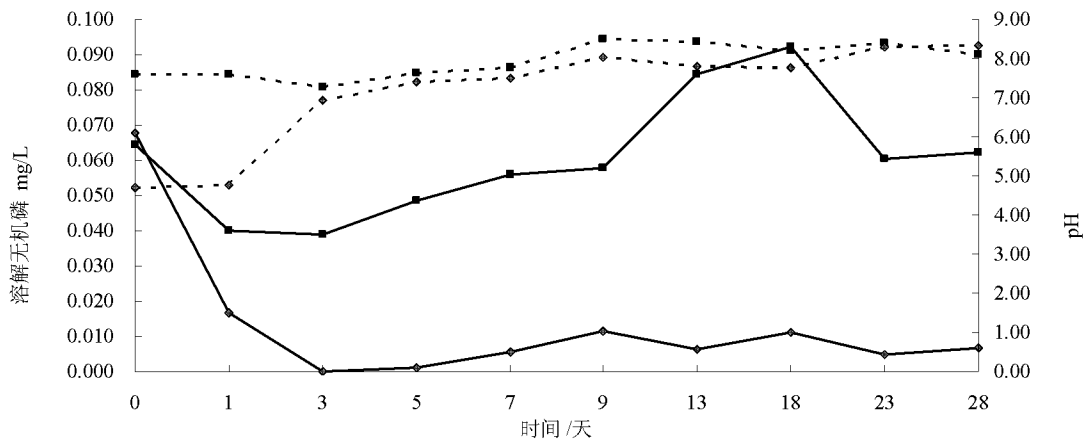


图 2

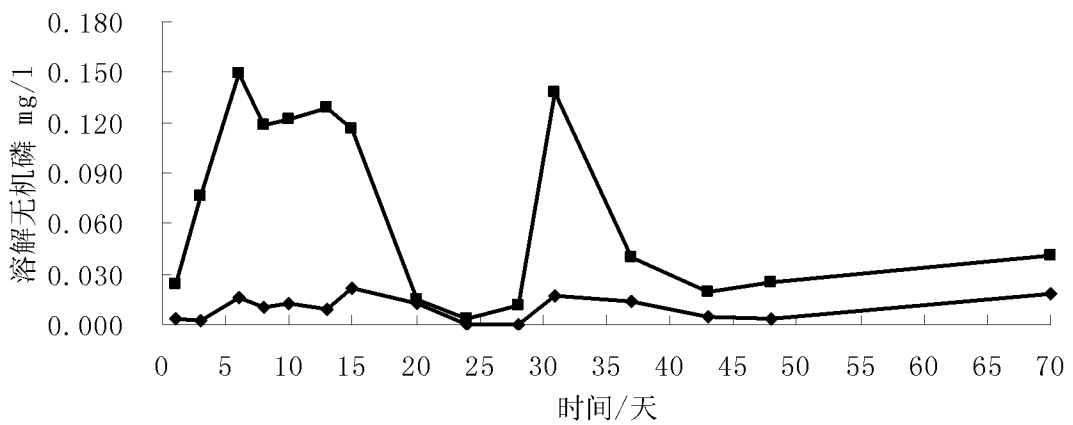


图 3