



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102824893 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 19

(21) 申请号 201210334918. 0

(22) 申请日 2012. 09. 05

(71) 申请人 中国科学院地球化学研究所

地址 550002 贵州省贵阳市南明区观水路  
46 号

(72) 发明人 陈敬安 杨永琼

(51) Int. Cl.

B01J 20/16(2006. 01)

B01J 20/30(2006. 01)

C02F 1/28(2006. 01)

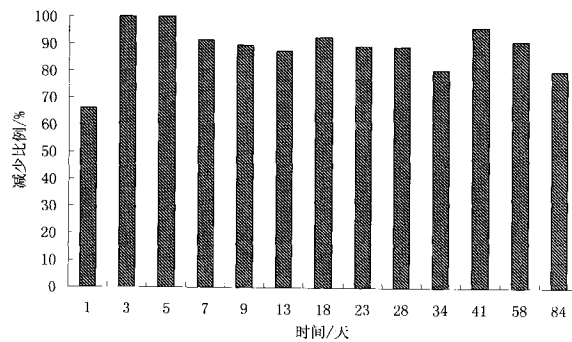
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

## (54) 发明名称

一种改性粘土矿物钝化剂的制备方法、应用方法

## (57) 摘要

本发明公开了一种改性粘土矿物钝化剂的制备方法及其应用方法,按质量比沸石:改性物为 1~5:1,均匀混合后制备钝化剂;所述沸石的主要成分为 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及铁氧化物,自然干燥,粉碎至粒径<1mm;所述的改性物为明矾 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 或 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>。在钝化剂沉降过程中可吸附水体中的溶解磷,重金属离子和悬浮颗粒物,迅速减少上覆水体氮、磷和重金属含量,增加水体透明度;当钝化剂沉降于沉积物表面可形成掩蔽层,通过物理阻隔和化学作用(吸附、沉淀反应)阻止沉积物向上覆水体释放氮、磷和重金属离子,最终达到改善水质的目的。



1. 一种改性粘土矿物钝化剂的制备方法,其特征在于:按质量比沸石:改性物为1~5:1,均匀混合后制备钝化剂;所述沸石的主要成分为 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及铁氧化物,自然干燥,粉碎至粒径 $< 1\text{mm}$ ;所述的改性物为明矾 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

2. 按照权利要求1所述的方法制备的钝化剂的应用方法,其特征为:

1) 将钝化剂用水配置成混合液直接均匀喷洒至水体;或者用所述钝化剂的粉末洒至水体;用量为 $80\text{-}1200\text{g}/\text{m}^2$ 。

3. 根据权利要求2所述的应用方法,其特征为:所述的水体硬度范围应在 $50\text{mg}/\text{L}$ ~ $150\text{mg}/\text{L}$  碳酸钙。

## 一种改性粘土矿物钝化剂的制备方法、应用方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种改性粘土矿物钝化剂的制备方法、应用方法。具体来说,是采用明矾等改性物对天然沸石进行改性制备无公害的、无二次污染的沉积物磷原位钝化剂,并将该钝化剂应用于沉积物内源磷治理。

### 背景技术

[0002] 水体富营养化是当前最严重的水环境问题之一,受到了广泛关注。磷(P)是水体富营养化的主要限制因素之一,研究认为水体总磷含量超过 0.02mg/L 即可能导致水体富营养化。沉积物既是污染物的汇也是污染物的源,在水体生态系统中起着重要的作用。在外源污染得到有效控制之后,沉积物中易受到环境影响的弱结合态、铁/锰结合态、有机态等活性态磷随环境条件(如温度、pH、溶解氧、氧化还原电位等)的改变逐步释放到水体,持续甚至加速水体富营养化,导致水体突发性恶化事件。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沉积物的释放。在我国的太湖、滇池、红枫湖等湖泊,沉积物总磷含量可达 3000-4000mg/kg,其中活性态磷占较大比例,因此有效控制沉积物内源磷释放,是改善水体富营养化现状的关键。

[0003] 沉积物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、原位技术等。深水和亚深水型湖泊存在温跃层和底层滞水带季节性缺氧现象,在适当的条件下湖泊沉积物会释放出大量污染物,但由于水体深度大,环保疏浚和生物技术很难达到修复效果。原位技术是经济有效的沉积物污染治理技术,适用于 10m 以上的深水和亚深水型湖泊,且该类型湖泊下层滞水带水动力较弱,对覆盖层的扰动小,可保持良好的效果。

[0004] 硫酸铝是一种高效、稳定的磷钝化剂,被广泛用于沉积物内源磷的修复。硫酸铝的水解在水中形成  $Al(OH)_3$  絮凝体,其在沉降过程中吸附水体中磷和悬浮物,并在沉积物表面形成活性覆盖层阻止沉积物磷的释放,即使厌氧条件下保持稳定的效果,持续时间可达 5-20 年。但由于铝离子的水解会降低水体 pH 值,导致水体酸化,而  $Al(OH)_3$  适合的 pH 范围为 6-8 之间,过酸或过碱都会导致其溶解增加水体 Al 离子含量,加大生物毒性的可能,同时导致水体中易受水体酸化影响磷形态如 Fe-P 的释放。

[0005] 沸石是一种天然的矿物,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,价格低廉,具有独特孔状结构、比表面积大、表面吸附性和离子交换性强等特点,能同时去除水体中  $NH_4^+$ 、P 和重金属离子,去除效果良好,并在沉积物表面形成掩蔽层阻止沉积物中磷及重金属释放,应用过程中沸石本身不会向水体释放重金属等污染物。有研究表明在  $NH_4^+$  存在的情况下,沸石对 P 的去除效果更强。但由于天然沸石表面吸附量的限制,5 天内吸附达到饱和且不再吸附;同时离子交换性有一定的反应期,一般为 20 天左右。在 5-20 天之间,沉积物中的氮磷等物质可透过覆盖层并释放到水体,快速增加水体磷含量。硫酸铝改性沸石,可结合沸石的表面吸附性和离子交换性以及硫酸铝的 P 钝化作用长期有效减少沉积物磷的释放,改善水质。并有效避免了因单纯铝盐水解作用导致水体酸化和减小因 Al 增加的生物致毒的可能,可有效控制不同 pH 值、不同磷含量上覆水

体的不同类型湖泊沉积物磷的释放。

### 发明内容

[0006] 本发明提供一种无二次污染的环境友好型改性粘土矿物钝化剂的研制及应用,解决了深水、亚深水环境下沉积物污染治理难题,操作简单,成本低。该钝化剂可适用各类型湖泊沉积物内源磷污染控制与治理。

[0007] 一种改性粘土矿物钝化剂的制备方法,按质量比沸石:改性物为 1~5:1,均匀混合后制备钝化剂;所述沸石的主要成分为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及铁氧化物,自然干燥,粉碎至粒径  $< 1\text{mm}$ ;所述的改性物为明矾  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

[0008] 所述的钝化剂的应用方法,将钝化剂用水配置成混合液直接均匀喷洒至水体;或者用所述钝化剂的粉末洒至水体;用量为  $80\text{--}1200\text{g}/\text{m}^2$ 。所述的水体硬度范围应在  $50\text{mg}/\text{L} \sim 150\text{mg}/\text{L}$  碳酸钙。

[0009] ①在钝化剂沉降过程中可吸附水体中的溶解磷,重金属离子和悬浮颗粒物,迅速减少上覆水体氮、磷和重金属含量,增加水体透明度;②当钝化剂沉降于沉积物表面可形成掩蔽层,通过物理阻隔和化学作用(吸附、沉淀反应)阻止沉积物向上覆水体释放氮、磷和重金属离子,最终达到改善水质的目的。

### 附图说明

[0010] 图 1:不同钝化剂下上覆水体 DRP 含量随时间变化,纵坐标:上覆水 DRP 含量,  $\text{mg}/\text{L}$ ;横坐标:测定时间,天;

[0011] 图 2:2:1 改性粘土矿物钝化剂覆盖下沉积物磷释放的控制率随时间变化,纵坐标:DRP 减少百分量,%;横坐标:测定时间,天;

[0012] 图 3:2:1 改性粘土矿物钝化剂对不同磷含量上覆水沉积物磷钝化效果,纵坐标:上覆水 DRP 含量,  $\text{mg}/\text{L}$ ;横坐标:测定时间,天;

[0013] 图 4:5:1 改性粘土矿物钝化剂覆盖下覆水 DRP 含量随时间变化,纵坐标:上覆水 DRP 含量,  $\text{mg}/\text{L}$ ;横坐标:测定时间,天;

### 具体实施方式

[0014] 以下结合具体实施例,对本发明进行详细说明。

[0015] 实施例 1

[0016] 本实施例中钝化剂使用的沸石来自河南信阳,沸石经自然干燥后粉碎至粒径  $< 1\text{mm}$ ,与明矾 ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) 按质量比 1:1 比例均匀混合制备改性粘土矿物钝化剂。实验称取表层湖泊沉积物  $200\text{g}$ ,虹吸法加入过滤湖水  $700\text{ml}$ ,稳定 1 天后,分别将改性前/后沸石、硫酸铝各  $2\text{g}$ , ( $400\text{g}/\text{m}^2$ ),配成混合液,直接喷洒在水体表面,观测上覆水溶解活性磷 (DRP) 含量变化,如图 1。改性前沸石短时间内利用表面吸附作用吸附磷,降低水体中 DRP 含量,一旦达到饱和将不再继续吸附,DRP 含量快速上升,直到第 20 天以后由于离子交换作用,上覆水磷含量再次减小。单纯明矾 ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) 控制下因  $\text{Al}^{3+}$  水解降低水体 pH 值,初期对磷的钝化效果较差,上覆水体 DRP 含量较高,随时间通过  $\text{Al}^{3+}$  化学吸附作用降低水体中磷含量。改性后钝化剂对沉积物磷的释放有很好的抑制作用,效果稳定,其主要通

过沸石和  $Al^{3+}$  的共同作用将上覆水体中 DRP 含量始终控制在 0.01mg/L 以下,与对照样品组(未加钝化剂)相比减少沉积物磷释放 90% 以上,使水体磷含量达到 I 类水标准。

#### [0017] 实施例 2

[0018] 本实施例中使用的沸石来自河南信阳,沸石自然干燥后粉碎至粒径  $< 1mm$ ,与明矾  $(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$  按质量比 2 : 1 比例均匀混合制备改性粘土矿物钝化剂。实验称取表层湖泊沉积物 4kg,虹吸法加去离子水 30 升,稳定后将改性粘土矿物钝化剂 22g,  $(153g/m^2)$ ,配成混合液,直接喷洒在水体表面,观测上覆水溶解活性磷 (DRP) 含量的减少量,如图 2。加入钝化剂后,与对照组(未钝化剂)相比,前两个月减少沉积物磷释放量 80% 以上,后期控制率有所降低,但 DRP 含量仍保持在 I 类水范围内。水体中各元素含量的变化,除铝元素第一天因为 pH 值较低含量较高,第 3 天降至 0.2ppm,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。

#### [0019] 实施例 3

[0020] 本实施例中使用的沸石来自河南信阳,沸石自然干燥后粉碎至粒径  $< 1mm$ ,与明矾  $(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$  按质量比 2 : 1 比例均与混合制备改性粘土矿物钝化剂。称取表层湖泊沉积物 200g,虹吸法加入磷含量分别为 0.1mg/l,0.2mg/l,0.3mg/l 及 0.5mg/l 的溶液 700ml,稳定 1 天后,加入将改性粘土矿物钝化剂 0.75g  $(80g/m^2)$ ,配成混合液,直接喷洒在水体表面,观测上覆水 DRP 含量变化,如图 3。由图中可以看出,尽管上覆水体磷含量较高,但在钝化剂加入后,上覆水体 DRP 含量迅速降低,整个实验过程中 DRP 含量低于 0.015mg/l,明显低于对照组。说明该钝化剂可以有效控制不同初始磷含量下沉积物磷的释放。

#### [0021] 实施例 4

[0022] 本实施例中使用的沸石来自河南信阳,沸石经自然干燥后粉碎至粒径  $< 1mm$ ,与明矾  $(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$  按质量比 5 : 1 比例混合制备改性粘土矿物钝化剂。称取表层湖泊沉积物 200g,虹吸法加过滤湖水 700ml,稳定后将改性粘土矿物钝化剂 6g  $(1200g/m^2)$  配成混合液,直接喷洒在水体表面,观测上覆水 DRP 含量变化,如图 4。该钝化剂可以将水体中 DRP 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。

[0023] 应当理解的是,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,而所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

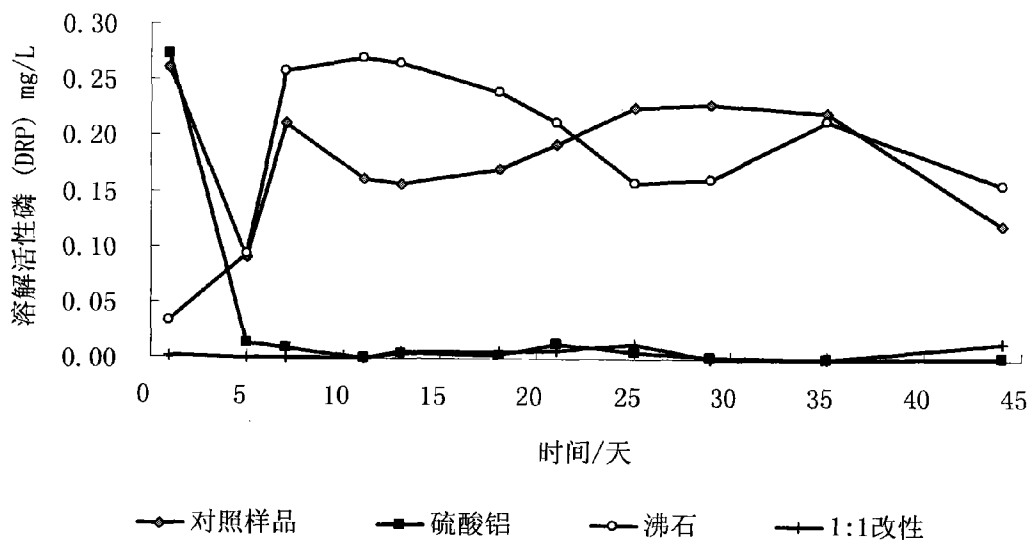


图 1

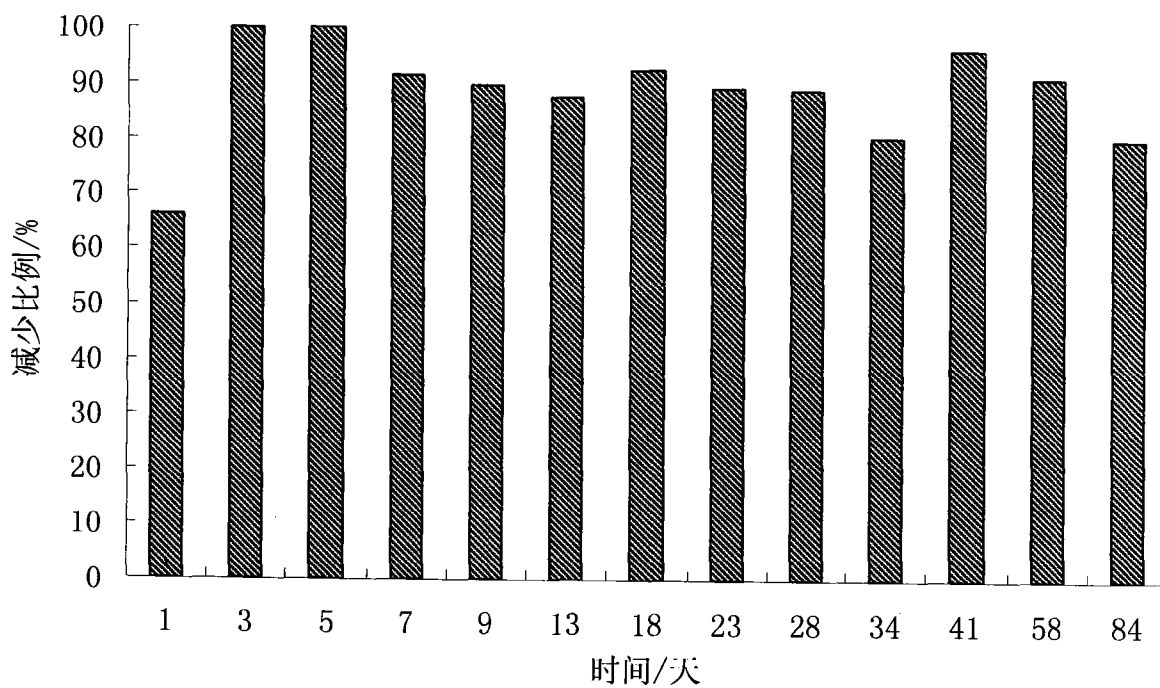


图 2

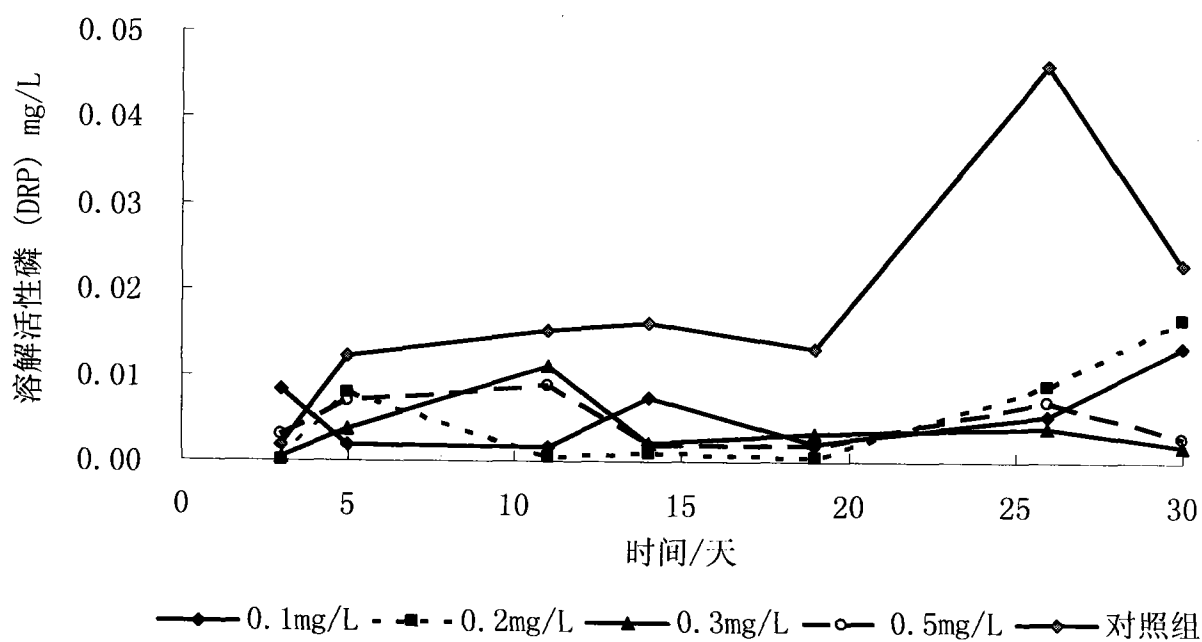


图 3

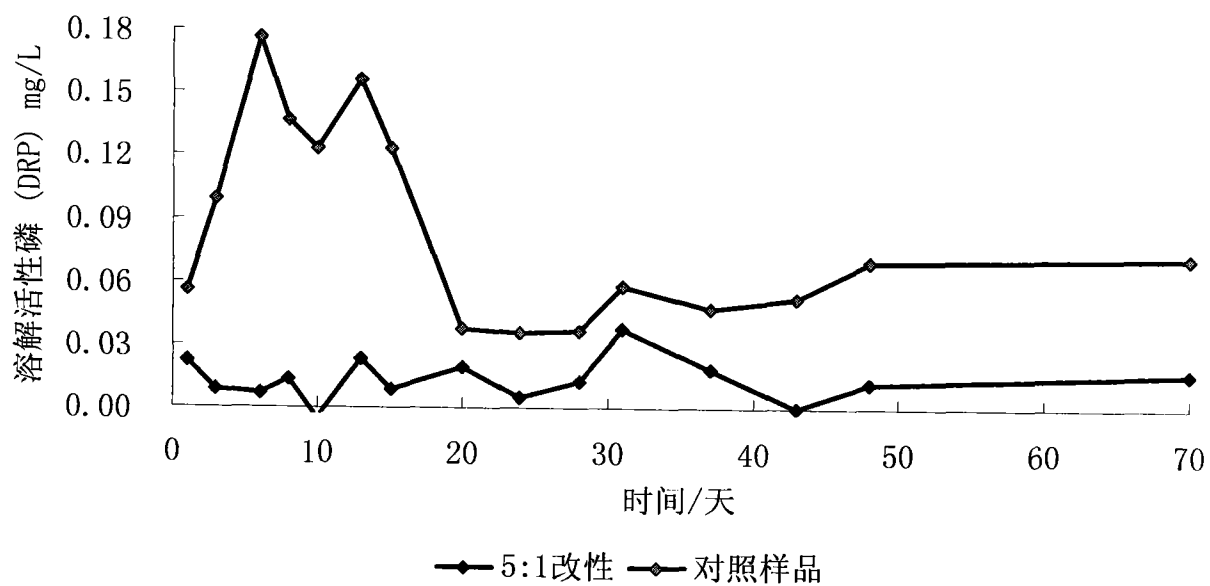


图 4