

锆改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥氮磷释放研究

杨孟娟, 林建伟*, 詹艳慧, 王春峰, 储 鸣, 李 佳, 郑雯婧, 方 巧

(上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306)

摘 要:通过实验考察了锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附去除作用,并考察了锆改性沸石活性覆盖控制底泥溶解性磷酸盐和铵释放的效率。锆改性沸石对水中磷酸盐的吸附能力随 pH 值的增加而降低:当 pH 值由 4 增加到 5 时,锆改性沸石对水中铵的吸附能力增加;当 pH 值 5~8 时,对铵的吸附能力较高;当 pH 值由 8 增加到 10 时,对铵的吸附能力下降。锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附动力学满足准二级动力学模型,并且对磷酸盐和铵的吸附速率比较快。Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型可以用于描述锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附平衡数据,根据 Langmuir 模型计算得到的锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的最大吸附量分别为 $7.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $9.59 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (pH 7 和 25°C)。锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的去除率随锆改性沸石投加量的增加而增加,其吸附水中磷酸盐的主要机制是配位体交换,吸附水中铵的主要机制是阳离子交换。被锆改性沸石所吸附的磷酸盐大部分(82.5%)以较为稳定形态磷(NaOH-P)存在,低溶解氧条件下不容易重新被释放出来。吸附磷酸盐后锆改性沸石中水溶性磷(WSP)、易解吸磷(RDP)和 NaHCO_3 可提取态磷(Olsen-P)含量非常低,藻类可利用磷(AAP)含量仅占总磷含量的 29%左右。低溶解氧条件下,重污染河道底泥会释放出大量的溶解性磷酸盐和铵,锆改性沸石活性覆盖则不仅可以使上覆水中的溶解性磷酸盐浓度控制到很低的水平,而且可以明显降低铵由底泥向上覆水迁移的速率。上述实验结果表明,锆改性沸石适合作为一种活性覆盖材料用于控制底泥溶解性磷酸盐和铵的释放。

关键词:底泥;锆改性沸石;活性覆盖;氮磷;释放;控制

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)12-2460-11 doi:10.11654/jaes.2013.12.020

Releases of Ammonium and Phosphorus from River Sediments Capped with Zirconium-Modified Zeolite

YANG Meng-juan, LIN Jian-wei*, ZHAN Yan-hui, WANG Chun-feng, CHU Ming, LI Jia, ZHENG Wen-jing, FANG Qiao

(College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Nitrogen and phosphorus releases from river sediments greatly impact the quality of river water. So far there is still lack of effective means to reduce their releases. Batch and sediment incubation experiments were carried out to examine the efficiency and mechanism of zirconium-modified zeolite (ZrMZ) to reduce phosphate and ammonium releases from the sediments from heavily polluted river after capping with ZrMZ. Phosphate adsorption capacity by ZrMZ decreased with increasing pH. Ammonium adsorption capacity by ZrMZ increased slightly from pH 4 until 8, but decreased from pH 8 to 10. The adsorption kinetics of phosphate and ammonium on ZrMZ was found to follow a pseudo-second-order model. The equilibrium adsorption data of phosphate and ammonium on ZrMZ could be described by the Langmuir and Freundlich isotherm models. The maximum adsorption capacity of phosphate and ammonium on ZrMZ derived from the Langmuir isotherm model was $7.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $9.59 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at pH 7 and 25°C , respectively. The removal efficiency of phosphate and ammonium by ZrMZ increased with adsorbent dosage. Phosphate adsorption onto ZrMZ was mainly via ligand exchange, while ammonium adsorption through cation exchange. About 82.5% of phosphate adsorbed onto ZrMZ existed as NaOH-P (Phosphorus extracted by NaOH) form, and was relatively stable and unlikely to be released under low dissolved oxygen conditions. Of total phosphorus adsorbed onto ZrMZ, percentages of water-soluble phosphorus (WSP), readily desorbable phosphorus (RDP), and NaHCO_3 extractable phosphorus (Olsen-P) were very low and algal available phosphorus (AAP) accounted for only 29%. Capping sediments with ZrMZ not only prevents $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ releases from the sediments, but significantly reduces $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations in the overlying water.

Keywords: sediment; zirconium-modified zeolite; active capping; nitrogen and phosphorus; release; control

收稿日期:2013-05-04

基金项目:国家自然科学基金项目(50908142);上海市科学技术委员会科研项目(10230502900);上海高校青年教师培养资助计划项目(ZZhy12012);上海市教委重点学科建设项目(J50702)

作者简介:杨孟娟(1990—),女,河南三门峡人,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制原理与技术。E-mail:505873449@qq.com

*通信作者:林建伟 E-mail:jwlin@shou.edu.cn

水体富营养化是当今世界面临的最为严重的环境问题之一^[1]。氮磷是引起水体富营养化的两种关键营养元素^[1-2]。底泥是地表水体的一个重要组成部分。由外源输入水体中的氮磷经过一系列的物理和化学等过程会沉积于底泥中^[3]。当外界环境条件发生改变时,原先沉积于底泥中的氮磷可以重新释放出来,成为上覆水体中氮磷污染的内源^[3-4]。因此,控制底泥中氮磷的释放对于地表水体的富营养化防治是非常重要的。

综观国内外的底泥污染物释放控制技术,主要分为两大类:异位控制技术和原位控制技术^[5-10]。底泥污染物释放异位控制技术主要是指底泥疏浚以及疏浚底泥的处理处置^[5]。底泥污染物释放原位控制技术是指将污染底泥停留于原处,采取措施阻止底泥中污染物进入上覆水体^[5]。与底泥污染物释放异位控制技术相比,原位控制技术具备所需费用低、可以避免底泥疏浚过程中底泥再悬浮对上覆水体的污染以及疏浚底泥输送过程和处理过程中的二次污染问题、不需要额外的处理处置场地等优点,正日益受到人们的重视并成为底泥污染物释放控制技术研究的一个热点^[5-10]。

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并阻止底泥中污染物的释放,是一种受到国内外研究人员广泛关注的底泥污染物释放原位控制技术^[7-9]。国内外已经对由清洁沉积物、沙子和砾石构成的底泥覆盖系统做了大量的研究,并且进行了许多成功的应用^[7-9]。清洁沉积物、沙子和砾石等属于惰性材料,对底泥所释放污染物的固定能力较差。因此,由清洁沉积物、沙子和砾石等惰性材料构建的覆盖系统(即底泥惰性覆盖系统)控制底泥污染物释放的效率较低^[8]。实际工程中往往需要增加覆盖层的厚度来弥补底泥惰性覆盖系统的这一缺点,而这又会降低地表水体的水深^[8]。为了更好地应用原位覆盖技术控制底泥污染物的释放,Jacobs等提出可以采用底泥活性覆盖系统(即由可以吸附或共沉淀污染物的活性覆盖材料构建的底泥覆盖系统)替代底泥惰性覆盖系统^[11]。与底泥惰性覆盖系统相比,底泥活性覆盖系统不仅抑制底泥污染物释放的效率明显提高,而且明显减少了覆盖材料的使用量^[11-12]。

天然沸石是自然界中广泛存在的一种硅铝酸盐矿物,具备较高的阳离子交换能力^[13]。近年来,许多研究人员已经考察了由天然沸石构建的活性覆盖系统控制底泥氮磷释放的效率^[14-21],结果发现,天然沸石活

性覆盖可以有效地控制底泥氮磷的释放,并可以降低底泥磷向上覆水体释放的通量^[14-21]。天然沸石对水中磷酸盐的吸附能力较差^[22],这直接影响了天然沸石活性覆盖控制底泥磷释放的效率。氧化铈是一种被广泛使用的无机材料,它的化学性质稳定、无毒且不溶于水^[23]。氧化铈和氢氧化铈对水中的磷酸盐均具备很强的亲合力^[24-27],铈改性沸石对水中的磷酸盐和铵具备良好的吸附能力^[28]。因此,由铈改性沸石构建的活性覆盖系统预计可以有效地控制底泥氮磷释放。目前,国内外关于铈改性沸石活性覆盖控制底泥氮磷释放的研究尚鲜见报道。为此,本文通过实验考察了铈改性沸石对水中磷酸盐(PO_4^{3-})和铵(NH_4^+)的吸附作用,考察了吸附磷酸盐后铈改性沸石的磷形态分布特征,并考察了低溶解氧情况下铈改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥溶解性磷酸盐磷($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)和铵态氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)释放的效率,以为重污染河道的治理工作提供帮助。

1 材料和方法

1.1 供试材料

1.1.1 底泥和上覆水

底泥氮磷释放控制模拟实验所用底泥采自上海市金山工业区红光村的一条重污染河道。底泥采集后马上运到实验室进行理化性质分析,并进行底泥氮磷释放控制模拟实验。底泥的pH、有机质含量和总氮含量采用土壤理化性质标准分析方法进行测定^[29],底泥的总磷含量采用欧洲标准测试委员会制定的连续提取法进行测定^[30]。采用文献[31]的方法分析底泥中各种形态无机磷的含量,该方法将底泥中的无机磷分为弱吸附态磷($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)、氧化还原敏感态磷(BD-P)、金属氧化物结合态磷(NaOH-P)和钙结合态磷(HCl-P)。采用欧洲标准测试委员会制定的SMT连续提取法分析底泥中的有机磷(Org-P)含量^[30]。供试底泥的pH为7.25,有机质含量为3.51%,总磷含量为 $926\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、 BD-P 、 NaOH-P 、 HCl-P 和 Org-P 含量分别为2、215、150、408、195 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,总氮含量为 $6820\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。底泥氮磷释放控制模拟实验所用的上覆水采自上海市一条干净河道,河水的理化性质采用《水和废水监测分析方法》(第四版)推荐的方法进行测定^[32]。供试河水的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度为 $0.012\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 $0.126\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度分别为56.4、12.8、92.3、35.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 浓度分别为42.7、1.14、165 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,pH为8.38。

1.1.2 天然沸石和化学试剂

实验所用的天然沸石源自浙江省缙云县,它的粒径小于 0.075 mm, X 射线衍射分析结果表明该天然沸石含 66%斜发沸石、19%丝光沸石和 15%二氧化硅(质量含量)。实验所用的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 、 NaOH 、 HCl 、 NH_4Cl 和 KH_2PO_4 等化学试剂均为分析纯,均购自中国国药集团化学试剂有限公司。

1.1.3 锆改性沸石

锆改性沸石通过以下步骤制备得到:分别称取 40 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 400 g 天然沸石放入容器中,再加入 1 L 去离子水,搅拌使氧氯化锆溶解且使天然沸石处于悬浮状态;搅拌过程中滴加 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液使混合液的 pH 值调节至 10,继续搅拌 2 h 后进行固液分离;将所获得的固体与 1 L 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液进行混合反应,24 h 进行固液分离,并采用去离子水清洗固体直至上清液 pH 值为 7 左右,最后将固体置于 105°C 烘箱内烘干,破碎后即得到锆改性沸石。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附实验

采用 KH_2PO_4 和去离子水配制磷酸盐溶液,采用 NH_4Cl 和去离子水配制铵溶液,采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液将磷酸盐和铵溶液的 pH 值调节至一定的数值。通过批量实验考察了溶液 pH 值、反应时间、溶液初始吸附质浓度和吸附剂投加量对锆改性沸石吸附人工配水中磷酸盐和铵的影响。实验步骤为:移取 25 mL 磷酸盐或铵溶液置于锥形瓶中,再向锥形瓶加入一定质量的锆改性沸石,再将锥形瓶置于 25°C 恒温振荡器中以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度进行振荡;反应一段时间后将锥形瓶中的混合液进行固液分离,再采用钼锑抗分光光度法测定上清液中残余的磷酸盐浓度,以及采用水杨酸-次氯酸盐分光光度法测定上清液中残余的铵浓度。

采用 KH_2PO_4 和河水配制磷酸盐溶液。采用 NH_4Cl 和河水配制铵溶液,采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液将磷酸盐和铵溶液的 pH 值调节至 7。通过批量实验考察了吸附剂投加量对锆改性沸石吸附河水中磷酸盐和铵的影响。实验步骤同锆改性沸石吸附人工配水中磷酸盐和铵实验。平衡时和任何时间 t 时锆改性沸石对水中磷酸盐或铵单位吸附量分别通过以下公式加以计算:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (2)$$

式中: t 为任何时间, min; q_e 和 q_t 分别为平衡时和 t 时锆改性沸石对水中磷酸盐或铵单位吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 、 C_t 和 C_e 分别为初始时刻、 t 时和平衡时溶液中磷酸盐或铵的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液的体积, L; m 为锆改性沸石投加量, g。

平衡时锆改性沸石对水中磷酸盐或铵的去除率通过以下公式加以计算:

$$\text{去除率}(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

1.2.2 吸附磷酸盐后锆改性沸石磷形态分布特征分析

称取 0.1 g 锆改性沸石置于离心管中,并加入 25 mL 初始磷酸盐浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液,再将离心管置于 25°C 恒温振荡器中以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度进行振荡;反应 24 h 后将固体材料从溶液中分离出来,并测定上清液中残余的磷酸盐浓度。采用文献[31]所报道的方法对吸附磷酸盐后锆改性沸石中各种形态无机磷含量进行分析。该方法将底泥的无机磷分为弱吸附态磷($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)、氧化还原敏感态磷(BD-P)、金属氧化物结合态磷(NaOH-P)和钙结合态磷(HCl-P)^[31]。采用文献[33-34]所报道的方法对吸附磷酸盐后锆改性沸石中生物有效磷含量进行分析。生物有效磷包括水溶性磷(WSP)、易解吸磷(RDP)、 NaHCO_3 可提取磷(Olsen-P)和藻类可利用磷(AAP) 4 种形态,分别采用去离子水、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 (pH 值 8.5)和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 振荡提取^[33-34]。

1.2.3 底泥氮磷释放控制模拟实验

采用 2.5 L 棕色试剂瓶(直径 15 cm)作为底泥氮磷释放控制模拟实验的反应器,将完全混合均匀的新鲜底泥自其顶部加入,使底泥层厚度保持约为 5 cm,并用黑纸遮住反应器以避免光线的影响。分别对底泥加以不同的覆盖处理,底泥处理方案分别为:无任何覆盖(方案 1,作为对照)、覆盖 50 g 锆改性沸石(方案 2)、覆盖 100 g 锆改性沸石(方案 3)和覆盖 150 g 锆改性沸石(方案 4)。采用虹吸方法将反应器注满脱氧的河道水(采用氮气吹脱的方法去除水中溶解氧),加水过程中尽量避免干扰底泥和覆盖材料,并密闭保存。每间隔一定的时间从反应器中取出一定体积的上覆水,并向反应器补充等体积的脱氧河道水,再测定上覆水中溶解氧(DO)、 NH_4^+-N 和 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 浓度以及上覆水的 pH 值。水中 DO 浓度采用哈纳 HI9143 溶氧仪进行测定,水中 NH_4^+-N 浓度采用水杨酸-次氯酸盐分光光度法测定,水中 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 浓度采用钼锑抗分

光光度法测定,水的 pH 值采用美国热电公司的奥立龙 320P-01 便携式 pH 计进行测定。底泥氮磷释放通量通过以下公式计算^[35]:

$$q_n = V(C_n - C_0) + \sum_{i=1}^n [V_i(C_i - C_0)] \quad (4)$$

式中: n 为采样的次数,次; q_n 为到第 n 次采样为止底泥氮磷的释放通量,mg; V 为采样后反应器中剩余上覆水的体积,L; C_n 为第 n 次所采集水样的氮磷浓度,mg·L⁻¹; C_i 为第 i 次所采集水样的氮磷浓度,mg·L⁻¹; C_0 为上覆水初始氮磷浓度,mg·L⁻¹; V_i 为第 i 次所采集水样的体积,L。

底泥氮磷释放速率通过以下公式计算^[36]:

$$R = \frac{q_n - q_m}{(T_n - T_m)A} \quad (5)$$

式中: n 、 m 均为采样的次数,次,且 $n > m$; R 为从第 n 次采样到第 m 次采样期间底泥的氮磷平均释放速率,mg·m⁻²·d⁻¹; q_n 和 q_m 分别为到第 n 次采样为止和到第 m 次采样为止底泥氮磷释放通量,mg; T_n 和 T_m 分别为到第 n 次采样为止和到第 m 次采样为止底泥氮磷释放持续时间,d; A 为反应器中底泥-上覆水界面面积,m²。

2 结果与讨论

2.1 锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附作用

2.1.1 pH 的影响

锆改性沸石活性覆盖控制底泥溶解性磷酸盐和铵释放效率与锆改性沸石对水中磷酸盐和铵吸附性能直接相关。通常,pH 值是影响吸附剂吸附水中吸附质的一个关键因素。本研究考察了 pH 值对锆改性沸石吸附人工配水中磷酸盐和铵的影响,实验结果见图 1。当溶液初始浓度(C_0)为 20 mg·L⁻¹(以 PO₄³⁻计)、吸附

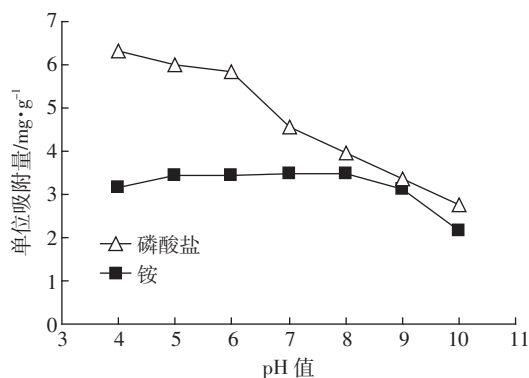


图 1 pH 值对锆改性沸石吸附水中磷酸盐和铵的影响

Figure 1 Effect of pH on phosphate and ammonium adsorption on zirconium-modified zeolite

剂投加量与溶液体积之比(m/V)为 2 g·L⁻¹、反应温度(T)为 25 ℃、反应时间(t)为 12 h、pH 值 4~10 时,锆改性沸石对水中磷酸盐具备良好的吸附能力。当 pH 由 4 逐渐增加到 10 时,锆改性沸石对水中磷酸盐的吸附能力逐渐下降。

沸石对水中磷酸盐吸附去除能力较差^[22]。沸石的骨架状结构本身带负电荷,所以它不可能通过静电吸引作用吸附去除水中带负电荷的磷酸根离子。锆改性沸石对水中磷酸盐的吸附主要依靠改性沸石中氢氧化锆,而锆氧化物或氢氧化物去除水中磷酸盐的机制主要是配位体交换^[24-27]。因此,配位体交换是锆改性沸石去除水中磷酸盐的主要机制。锆氢氧化物的表面存在以下反应^[25,37]:



采用 pH 漂移法测定的锆氢氧化物的等电点约为 5.8^[26]。当溶液 pH 值低于锆氢氧化物的等电点时,锆氢氧化物表面带正电^[26]。此时,锆氢氧化物表面的羟基与水中磷酸根离子之间的配位体交换反应是锆改性沸石吸附水中磷酸盐的机制,水中带负电的磷酸根离子和带正电的锆氢氧化物表面之间的静电吸引作用亦是锆改性沸石吸附水中磷酸盐的机制。当溶液 pH 值低于锆氢氧化物的等电点时,锆氢氧化物表面带负电^[26]。此时,静电吸引作用不是锆改性沸石吸附水中带负电磷酸盐的机制,锆改性沸石去除水中磷酸盐的主要机制是配位体交换作用。当溶液 pH 值由 4 逐渐增加到锆氢氧化物的等电点时,锆氢氧化物表面的正电荷逐渐减少,导致带正电的锆氢氧化物表面与带负电的磷酸根离子之间的静电吸引力逐渐降低,从而导致锆改性沸石对水中磷酸盐的单位吸附量逐渐减少。当溶液 pH 值由锆氢氧化物的等电点增加到 10 时,锆改性沸石表面的 Zr-OH 基团数量逐渐减少而 Zr-O⁻基团数量逐渐增加,导致通过配位体交换作用去除的磷酸盐量明显减少,以及导致带负电的锆改性沸石表面与带负电的磷酸盐之间的静电排斥作用明显增强,从而导致锆改性沸石对水中磷酸盐的单位吸附量明显下降。

由图 1 还可见,当 C_0 为 20 mg·L⁻¹(以 NH₄⁺计)、 m/V 为 4 g·L⁻¹、 T 为 25 ℃、 t 为 12 h、pH 值 4~10 时,锆改性沸石对水中铵具备良好的吸附能力。当 pH 值由 4 增加到 5 时,锆改性沸石对水中铵的吸附能力增加;当 pH 值 5~8 时,锆改性沸石对水中铵的吸附能力较高;当 pH 值由 8 增加到 10 时,锆改性沸石对水中铵的吸

附能力下降。

沸石去除水中铵的主要机制是阳离子交换^[13]。因此,锆改性沸石吸附水中铵的主要机制是沸石与铵之间的阳离子交换作用。水中的氨氮存在两种形态,即 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4^+ ,二者存在以下的反应^[38]:



酸性条件下溶液中的氨氮主要以 NH_4^+ 形式存在。当溶液 pH 值较低时,溶液中的 H^+ 浓度较高, H^+ 会与 NH_4^+ 发生竞争吸附;同时由于 H^+ 直径比 NH_4^+ 直径小, H^+ 更容易进入沸石孔道与阳离子进行交换,从而使得锆改性沸石对铵的单位吸附量较低^[38-39]。随着溶液 pH 值由 4 增加到 5,溶液中 H^+ 浓度减小, H^+ 与 NH_4^+ 之间的竞争作用减弱,从而导致锆改性沸石对铵的单位吸附量增加^[38-39]。当溶液 pH 值由 8 增加到 10 时,溶液中以 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 形式存在的氨氮量增加,而沸石对溶液中 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的亲合力较低,从而导致锆改性沸石对铵的单位吸附量降低^[38]。

2.1.2 吸附动力学

吸附速率是描述吸附剂效率的重要参数。为了确定锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附速率,本研究考察了反应时间对锆改性沸石吸附人工配水中磷酸盐和铵的影响,实验结果见图 2。由图 2(a)可见,当 C_0 为 5~30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 PO_4^{3-} 计)、 m/V 为 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 T 为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、pH 值 7 时,反应初期锆改性沸石对水中磷酸盐单位吸附量随反应时间的增加而急剧增加,随后逐渐变缓直至达到吸附平衡。不同反应时间条件下锆改性沸石对水中磷酸盐的单位吸附量随水中初始磷酸盐浓度的增加而增加。由图 2(b)可见,当 C_0 为 10~30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 NH_4^+ 计)、 m/V 为 4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 T 为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、pH 值 7 时,反应初期锆改性沸石对水中铵的单位吸附量随反应时间的增加而急剧增加,随后逐渐变缓直至达到吸

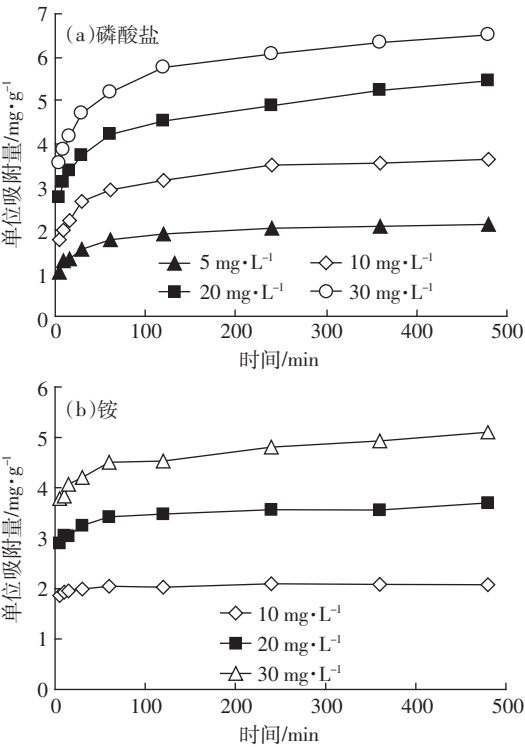


图 2 锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附动力学曲线

Figure 2 Adsorption kinetics of phosphate and ammonium on zirconium-modified zeolite

附平衡。不同反应时间条件下锆改性沸石对水中铵的单位吸附量随水中初始铵浓度的增加而增加。

采用准二级动力学模型^[37,40],对图 2 的实验数据进行拟合,结果见表 1。由表 1 可见,准二级动力学模型对图 2 实验数据的拟合相关系数很高,并且计算得到的 q_e 值和实验确定的 q_e 值非常接近。这说明准二级动力学模型可以很好地用于描述锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附动力学过程。本研究计算得到的 h 值较大而 $t_{1/2}$ 值较小,这说明锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附速率较大,锆改性沸石可以有效地去

表 1 锆改性沸石吸附水中磷酸盐和铵动力学模型参数

Table 1 Kinetic model parameters for phosphate and ammonium adsorption on zirconium-modified zeolite

吸附质	$C_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$q_{e,\text{exp}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$q_{e,\text{cal}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$h/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$t_{1/2}/\text{min}$	R^2
磷酸盐	5	2.15	2.17	0.042 7	0.201	10.8	0.999
	10	3.62	3.67	0.023 7	0.320	11.5	0.999
	20	5.44	5.46	0.013 1	0.392	13.9	0.997
	30	6.53	6.58	0.013 4	0.579	11.4	0.999
铵	10	2.10	2.09	0.450	1.96	1.07	0.999
	20	3.70	3.67	0.067 4	0.910	4.04	0.999
	30	5.10	5.08	0.029 7	0.766	6.63	0.999

注: $q_{e,\text{exp}}$ 为 q_e 的实验实测值; $q_{e,\text{cal}}$ 为 q_e 根据准二级动力学模型的计算值; k_2 为准二级动力学速率常数; h 为初始时刻锆改性沸石对水中磷酸盐或铵的吸附速率,计算公式为 $h=k_2q_e^2$; $t_{1/2}$ 为锆改性沸石对水中磷酸盐或铵的单位吸附量达到平衡时刻单位吸附量一半时所需的时间,它的计算公式为 $t_{1/2}=1/(k_2q_e)$; R^2 为拟合相关系数。

除水中的磷酸盐和铵。

2.1.3 吸附等温线

吸附等温线用于描述一定温度下吸附质和吸附剂之间的相互作用行为。图 3 为锆改性沸石对人工配水中磷酸盐和铵的吸附等温线。由图 3(a)可见,当 C_0 为 2~30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 PO_4^{3-} 计)、 m/V 为 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 T 为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、 t 为 24 h、pH 值 7 时, 锆改性沸石对水中磷酸盐的单位吸附量随水中磷酸盐平衡浓度的增加而增加。由图 3(b)可见,当 C_0 为 10~60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 NH_4^+ 计)、 m/V 为 4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 T 为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、 t 为 24 h、pH 7 时, 锆改性沸石对水中铵的单位吸附量随水中铵平衡浓度的增加而增加。

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型^[37]对图 3 的实验数据进行拟合,结果见表 2。由表 2 可见, Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对图 3 实验数据的拟合相关系数 R^2 较高,均超过了 0.960。这说明 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型均可以用于描述锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附平衡数据。根据 Langmuir 模型,计算得到的锆改性沸石对水中磷

表 2 锆改性沸石吸附水中磷酸盐和铵等温吸附模型参数

Table 2 Isotherm model parameters for phosphate and ammonium adsorption on zirconium-modified zeolite

吸附质	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
磷酸盐	7.75	0.752	0.980	3.03	0.354	0.984
铵	9.59	0.158	0.964	2.08	0.417	0.981

注: q_m 为锆改性沸石对水中磷酸盐或铵的最大单位吸附量; K_L 、 K_F 和 $1/n$ 均为吸附常数; R^2 为拟合相关系数。

酸盐和铵的最大单位吸附量分别为 7.75、9.59 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (pH 值 7 和 25 $^{\circ}\text{C}$)。计算得到的 Freundlich 吸附常数 $1/n$ 值大于 0 小于 1, 说明锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附属于优惠吸附^[28]。

2.1.4 吸附剂投加量的影响

通常,吸附剂投加量是影响吸附剂吸附水中吸附质的一个关键因素。本研究考察了吸附剂投加量对锆改性沸石吸附人工配水和河水中磷酸盐和铵的影响,实验结果见图 4。由图 4(a)可见,当 C_0 为 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以

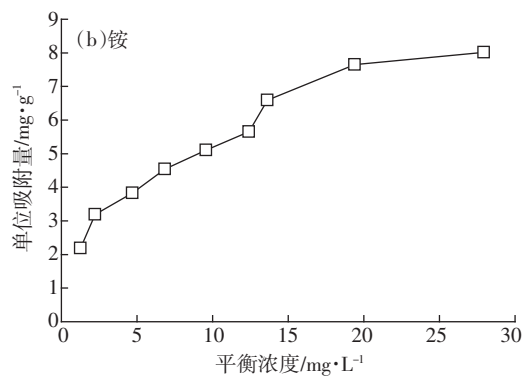
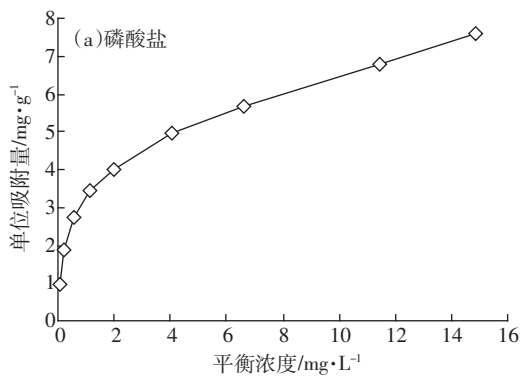
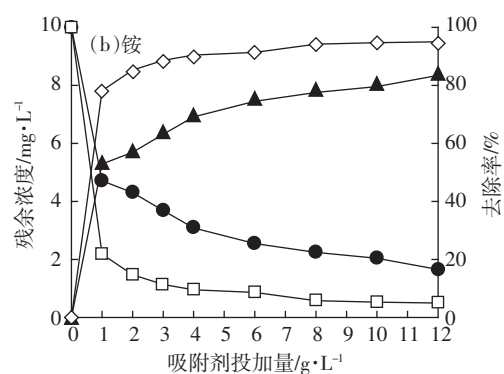
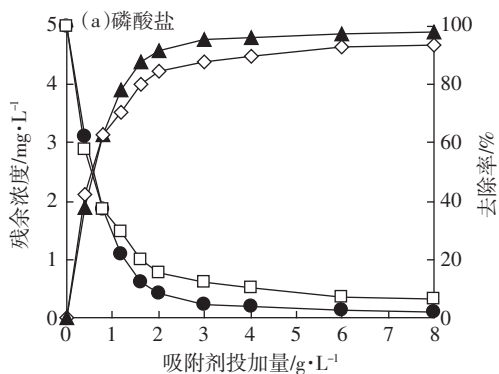


图 3 锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的等温吸附线

Figure 3 Adsorption isotherms of phosphate and ammonium on zirconium-modified zeolite



□ 残余浓度(人工配水) ● 残余浓度(河水) ◇ 去除率(人工配水) ▲ 去除率(河水)

图 4 吸附剂投加量对锆改性沸石吸附水中磷酸盐和铵的影响

Figure 4 Phosphate and ammonium adsorption on zirconium-modified zeolite from aqueous solution as a function of adsorbent dosage

PO_4^{3-} 计)、 T 为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 t 为 12 h 、 pH 7 时, 锆改性沸石对人工配水和河水中磷酸盐的去除率随吸附剂投加量的增加而增加, 而人工配水和河水中残余的磷酸盐浓度则随吸附剂投加量的增加而降低。当吸附剂投加量由 $0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 人工配水和河水中的磷酸盐浓度由最初的 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 分别降低到 $0.315\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.095\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这说明当吸附剂投加量足够大时, 锆改性沸石可以使水中的磷酸盐浓度由最初的较高水平降低到较低水平, 锆改性沸石对河水中磷酸盐的去除能力略微强于锆改性沸石对人工配水中磷酸盐的去除能力。人工配水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 等阴离子的浓度非常低, 而河水中存在一定数量的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 等阴离子。Biswas 等研究表明, 水中存在的 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子对锆负载橙皮废物凝胶吸附剂吸附水中磷酸盐的影响是很小的^[24]。Awual 等研究表明, 水中存在的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子非但不会降低锆负载纤维吸附剂对水中磷酸盐的吸附能力, 反而略微促进了锆负载纤维吸附剂对水中磷酸盐的吸附^[41]。河水中存在的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 等阴离子预计会促进锆改性沸石对磷酸盐的吸附, 从而导致锆改性沸石对河水中磷酸盐的去除能力略微强于锆改性沸石对人工配水中磷酸盐的去除能力。

由图 4(b)可见, 当 C_0 为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 NH_4^+ 计)、 T 为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 t 为 12 h 、 pH 值 7 时, 锆改性沸石对人工配水和河水中铵的去除率随吸附剂投加量的增加而增加, 而人工配水和河水中残余的铵浓度则随吸附剂投加量的增加而降低。锆改性沸石对河水中铵的去除能力弱于锆改性沸石对人工配水中铵的去除能力。人工配水中 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等阳离子的浓度非常低, 而河水中存在一定数量的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等阳离子。Huang 等研究发现, 水中存在的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等阳离子抑制了中国承德天然沸石对水中铵的吸附^[39]。河水中存在的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等阳离子预计会抑制锆改性沸石对铵的吸附, 从而导致锆改性沸石对河水中铵的吸附能力弱于锆改性沸石对人工配水中铵的去除能力。

2.2 吸附磷酸盐后锆改性沸石的磷形态分布特征

为评估被锆改性沸石所固定磷酸盐的稳定性, 本研究对吸附磷酸盐后锆改性沸石中不同形态磷含量进行了分析, 实验结果见图 5。吸附磷酸盐后锆改性沸石中 NaOH-P 含量最多 (占总磷含量的 82.5%), 其次为 BD-P (占总磷含量的 16.5%), HCl-P 和 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 的含量很低 (二者之和仅占总磷含量的 1%)。这说明

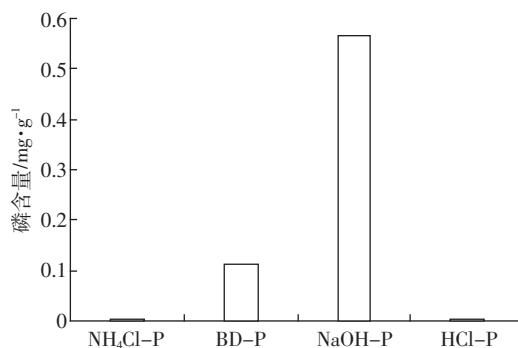


图5 吸附磷酸盐后锆改性沸石的磷形态分布特征

Figure 5 Fractionation of phosphorus adsorbed on zirconium-modified zeolite

被锆改性沸石所吸附的磷酸盐大部分以 NaOH-P 形态存在。 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$, 即弱吸附态磷, 主要指被很松散地吸附到固体表面的磷^[42-43]。 BD-P , 即氧化还原态磷, 主要指被铁、锰的氧化物和氢氧化物等表面所固定的磷^[42-43]。 NaOH-P , 即金属氧化物结合态磷, 通常是指被铝氧化物表面和铁氧化物内部等所固定的磷^[42-43]。 HCl-P , 即盐酸提取态磷, 通常是指被钙和镁等物质所固定的磷^[42-43]。 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 很容易被重新释放出来, BD-P 厌氧状态下容易被重新释放出来, 而 NaOH-P 和 HCl-P 是相对稳定的, 不容易被重新释放出来^[42-43]。因此, 大部分被锆改性沸石所固定的磷酸盐是相对稳定的, 厌氧状态下不容易被重新释放出来。

为进一步评估被锆改性沸石所固定磷酸盐的稳定性, 本研究对吸附磷酸盐后锆改性沸石中生物有效磷含量进行了分析, 结果发现, 吸附磷酸盐后锆改性沸石中水溶性磷 (WSP)、易解吸磷 (RDP) 和 NaHCO_3 可提取态磷 (Olsen-P) 含量非常低, 它们占总磷含量的比例仅分别为 2.5%、0.4% 和 4.3%; 藻类可利用磷 (AAP) 含量占总磷含量的比例仅占 29% 左右。这说明大部分被锆改性沸石所吸附磷酸盐的生物有效性较差, 不容易重新释放出来被生物所利用。

2.3 锆改性沸石活性覆盖的控制效果

2.3.1 控制底泥磷释放的效果

底泥磷的释放是一个复杂的过程^[44]。底泥磷的形态分布和环境因素是影响底泥磷释放的两个重要因素^[44], 水中 DO 浓度是影响底泥磷释放的重要环境因素^[44]。许多研究表明, 厌氧状态与好氧状态相比更有利于底泥磷的释放^[44-47]。本研究通过实验考察了低溶解氧情况下锆改性沸石活性覆盖控制底泥磷释放的效率, 结果见图 6。底泥磷释放控制模拟实验进行期间各反应器中上覆水的 DO 浓度均处于较低的水平, 上

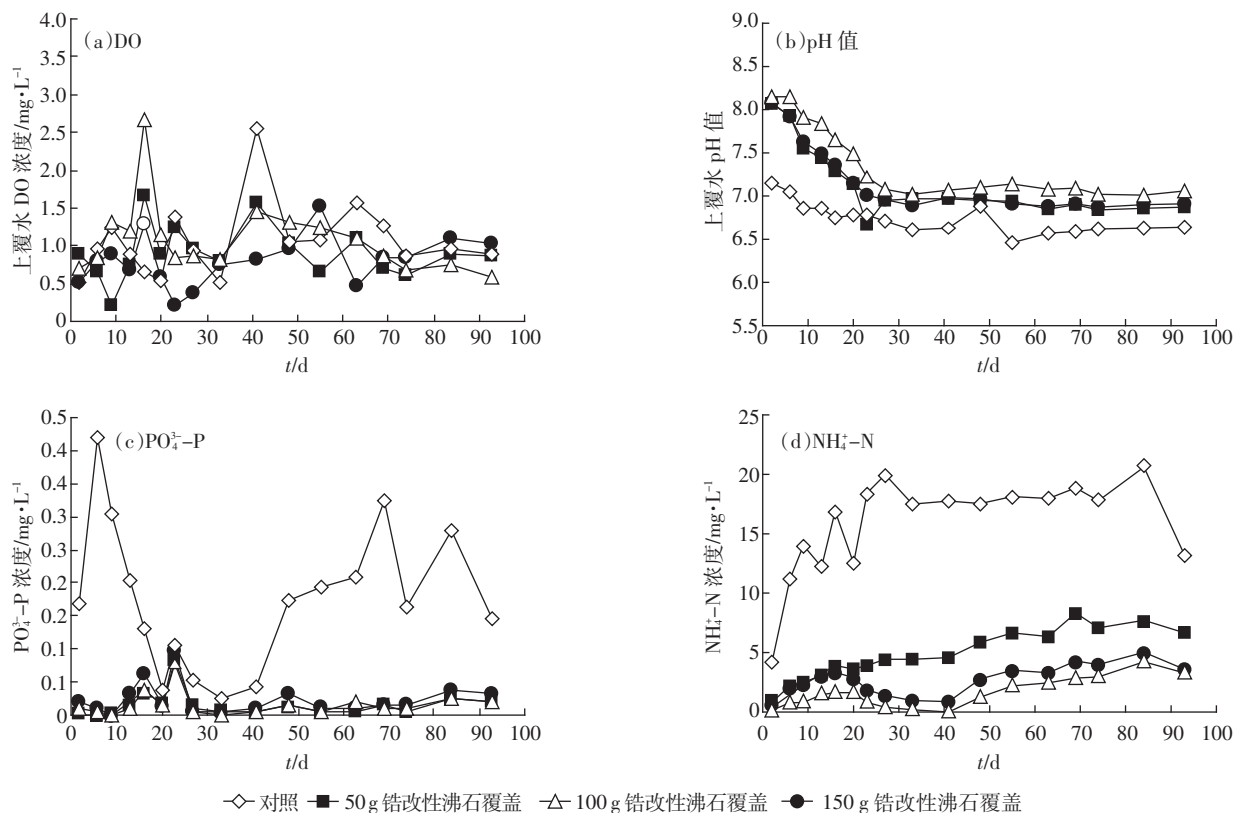


图6 无覆盖和锆改性沸石覆盖作用下上覆水DO、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度和pH值随时间的变化规律

Figure 6 Time-dependence of dissolved oxygen(DO), pH, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in overlying water with and without capping sediments with ZrMZ

覆水的 pH 值随模拟时间的增加而略微下降直至达到平衡。低 DO 环境可以促进底泥有机物的微生物水解产生氨基酸等有机酸类物质,从而引起上覆水的 pH 值降低^[46]。无覆盖情况下,模拟期间反应器中上覆水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度明显高于初始时刻水中的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度。这说明低 DO 情况下供试底泥会释放出 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 。水中的 DO 会影响底泥的氧化还原电位,厌氧状态下容易发生 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 的化学反应,铁结合态磷(Fe-P)表面的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 保护层转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,再溶解释放磷,Fe-P 或 BD-P 是底泥向水体释磷的主要形态^[47-48]。根据公式(2)和(3)计算得到模拟期间供试底泥 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的最大释放速率为 $7.13 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。覆盖 50、100、150 g 锆改性沸石条件下模拟期间反应器中上覆水的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度明显低于无覆盖情况反应器中上覆水的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度,并且模拟期间覆盖情况下反应器中上覆水的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 处于较低的水平。这说明锆改性沸石活性覆盖可以有效控制低 DO 情况下底泥 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 向上覆水体的释放。锆改性沸石对水中的磷酸盐具备良好的吸附能力(图 1~图 4)。从底泥中释放出来的大部分磷酸盐会被覆盖层中的锆改性沸石所吸附,导

致从底泥中释放出来的大部分磷酸盐不会进入上覆水,进而导致上覆水的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度处于较低的水平。被覆盖层中锆改性沸石所吸附的大多数磷酸盐会以较为稳定的形态磷(NaOH-P)存在,低溶解氧情况下不容易被重新释放出来,并且它们的生物有效性较差,不容易重新释放出来被生物所利用。

理想情况下锆改性沸石活性覆盖控制 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 从底泥向上覆水释放的有效持续时间主要取决于底泥 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放速率、锆改性沸石对水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的最大单位吸附量和覆盖材料的投加量。假定底泥 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的释放速率为 $7.13 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,锆改性沸石对水中磷酸盐的最大单位吸附量为 $7.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (即对水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的最大单位吸附量为 $2.53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),应用 150 g 锆改性沸石(等同于每平方米底泥-上覆水界面上覆盖 8.5 kg 锆改性沸石)理想情况下控制底泥 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放的有效持续时间为 8.26 年。这说明锆改性沸石活性覆盖有效控制底泥 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放的持续时间是较长的。锆改性沸石对水中磷酸盐的吸附能力随 pH 值的增加而降低(图 1),笔者推测,当上覆水体的 pH 值增加时,锆改性沸石活性覆盖控制底泥 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放的有

效持续时间会下降。锆改性沸石对河水中磷酸盐的吸附能力略微强于锆改性沸石对人工配水中磷酸盐的吸附能力(图4)。因此,笔者推测,水体存在 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 等阴离子情况下锆改性沸石活性覆盖控制底泥 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放的有效持续时间略长于水体不存在 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 等阴离子情况下的有效持续时间。

2.3.2 控制底泥铵态氮释放的效果

本研究进一步通过实验考察了低溶解氧情况下锆改性沸石活性覆盖控制底泥 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 释放的效果(图6)。无覆盖情况下,供试底泥释放出来大量的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,导致模拟期间反应器中上覆水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度明显高于初始时刻反应器中上覆水浓度。低溶解氧环境会抑制硝化作用,导致孔隙水中铵态氮的积累,从而导致上覆水中铵态氮浓度的增加^[48]。根据公式(2)和(3)计算得到从模拟实验开始到第27 d期间供试底泥 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的平均释放速率为 $77\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 。模拟期间覆盖50、100、150 g 锆改性沸石情况下反应器中上覆水浓度明显低于无覆盖情况下反应器中上覆水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度。这说明锆改性沸石活性覆盖可以有效降低 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 由底泥向上覆水迁移的速率。锆改性沸石对水中铵具备良好的吸附能力(图1~图4),从底泥中释放出来的铵会被覆盖层中锆改性沸石所吸附,导致大部分从底泥中释放出来的铵不会进入上覆水,进而导致覆盖情况下上覆水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度明显低于无覆盖情况下上覆水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度。

理想情况下锆改性沸石活性覆盖控制 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 从底泥向上覆水释放的有效持续时间主要取决于底泥的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 释放速率、锆改性沸石对水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的最大单位吸附量和覆盖材料的投加量。假定底泥 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的释放速率为 $77\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,锆改性沸石对水中铵的最大单位吸附量为 $9.59\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (即对水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的最大单位吸附量为 $7.46\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$),应用150 g 锆改性沸石(等同于每平方米底泥-上覆水界面上覆盖8.5 kg 锆改性沸石)理想情况下控制底泥 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 释放的有效持续时间为2.25年。这说明锆改性沸石活性覆盖有效控制底泥 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 释放的持续时间是比较长的。当pH值由8增加到10时,锆改性沸石对水中铵的吸附能力下降。因此,笔者推测,当上覆水体的pH值超过8时,锆改性沸石活性覆盖控制底泥 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 释放的有效持续时间会下降。锆改性沸石对河水中铵的吸附能力弱于锆改性沸石对人工配水中铵的吸附能力(图4),笔者推测,水体存在 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等阳离子情况下锆改性沸石活性覆盖控制底泥 $\text{NH}_4^+\text{-N}$

释放的有效持续时间短于水体不存在 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等阳离子情况下的有效持续时间。

3 结论

(1)锆改性沸石对水中磷酸盐的吸附能力随pH的增加而降低。当pH值由4增加到5时,锆改性沸石对水中铵的吸附能力增加;当pH值5~8时,对铵的吸附能力较高;当pH值由8增加到10时,对铵的吸附能力下降。锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附动力学满足准二级动力学模型,并且对磷酸盐和铵的吸附速率比较快。锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附平衡数据可以采用Langmuir和Freundlich等温吸附模型加以描述。锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的去除率随锆改性沸石投加量的增加而增加。锆改性沸石吸附水中磷酸盐的主要机制是配位体交换,吸附水中铵的主要机制是阳离子交换。

(2)被锆改性沸石所吸附的磷酸盐大部分(82.5%)以较为稳定的形态磷(NaOH-P)存在,低溶解氧条件下不容易重新被释放出来。吸附磷酸盐后锆改性沸石中水溶性磷(WSP)、易解吸磷(RDP)和 NaHCO_3 可提取态磷(Olsen-P)含量非常低,藻类可利用磷(AAP)含量仅占总磷含量的29%左右。

(3)低溶解氧情况下,重污染河道底泥会释放出大量的溶解性磷酸盐和铵;锆改性沸石活性覆盖则不仅可以使上覆水中的溶解性磷酸盐浓度控制到很低的水平,而且可以明显降低铵由底泥向上覆水迁移的速率。

以上结果表明,锆改性沸石适合作为一种活性覆盖材料用于控制底泥溶解性磷酸盐和铵的释放。

参考文献:

- [1] 钟继承, 刘国锋, 范成新, 等. 湖泊底泥疏浚环境效应: I. 内源磷释放控制作用[J]. 湖泊科学, 2009, 21(1): 84-93.
ZHONG Ji-cheng, LIU Guo-feng, FAN Cheng-xin, et al. Environmental effect of sediment dredging in lake: I. the role of sediment dredging in reducing internal phosphorous release[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2009, 21(1): 84-93.
- [2] 钟继承, 刘国锋, 范成新, 等. 湖泊底泥疏浚环境效应: II. 内源氮释放控制作用[J]. 湖泊科学, 2009, 21(3): 335-344.
ZHONG Ji-cheng, LIU Guo-feng, FAN Cheng-xin, et al. Environmental effect of sediment dredging in lake: II. the role of sediment dredging in reducing internal nitrogen release[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2009, 21(3): 335-344.
- [3] 余居华, 钟继承, 张银龙, 等. 湖泊底泥疏浚对沉积物再悬浮及营养盐负荷影响的模拟[J]. 湖泊科学, 2012, 24(1): 34-42.

- YU Ju-hua, ZHONG Ji-cheng, ZHANG Yin-long, et al. Simulation of influence of dredging on sediment resuspension and nutrient loading in lake[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2012, 24(1):34-42.
- [4] 何 芳, 李富生, 王立国. 浅水型水库活性区沉积物氮磷释放特征[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(2):783-788.
- HE Fang, LI Fu-sheng, WANG Li-guo. Release characteristics of nitrogen and phosphorus by sediment of activated zone in shallow reservoirs[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2012, 43(2):783-788.
- [5] 孙远军, 李小平, 黄廷林, 等. 受污染沉积物原位修复技术研究进展[J]. 水处理技术, 2008, 34(1):14-18.
- SUN Yuan-jun, LI Xiao-ping, HUANG Ting-lin, et al. Progress in remediation in-situ technologies of polluted sediments[J]. *Technology of Water Treatment*, 2008, 34(1):14-18.
- [6] 寇丹丹, 张 义, 黄发明, 等. 水体沉积物磷控制技术[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(10):81-85.
- KOU Dan-dan, ZHANG Yi, HUANG Fa-ming, et al. Control technology of phosphorus in aquatic sediment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(10):81-85.
- [7] 唐 艳, 胡小贞, 卢少勇. 污染底泥原位覆盖技术综述[J]. 生态学杂志, 2007, 26(7):1125-1128.
- TANG Yan, HU Xiao-zhen, LU Shao-yong. In situ capping technology for remediation of contaminated sediment[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2007, 26(7):1125-1128.
- [8] 祝凌燕, 张子种, 周启星. 受污染沉积物原位覆盖材料研究进展[J]. 生态学杂志, 2008, 27(4):645-651.
- ZHU Ling-yan, ZHANG Zi-zhong, ZHOU Qi-xing. Research progress of in situ capping materials for contaminated sediment remediation[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2008, 27(4):645-651.
- [9] Peng J F, Song Y H, Yuan P, et al. The remediation of heavy metals contaminated sediment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2-3):633-640.
- [10] Perelo L W. Review: In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1-3):81-89.
- [11] Jacobs P H, Förstner U. Concept of subaqueous capping of contaminated sediments with active barrier systems (ABS) using natural and modified zeolites[J]. *Water Research*, 1999, 33(9):2083-2087.
- [12] Viana P Z, Yin K, Rockne K J. Modeling active capping efficacy: I. Metal and organometal contaminated sediment remediation[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(23):8922-8929.
- [13] 温东辉, 唐孝炎. 天然斜发沸石对溶液中 NH_4^+ 的物化作用机理[J]. 中国环境科学, 2003, 23(5):509-514.
- WEN Dong-hui, TANG Xiao-yan. Mechanism for physical-chemical actions of natural zeolite on NH_4^+ in solution[J]. *China Environmental Science*, 2003, 23(5):509-514.
- [14] 赵兴敏, 赵兰坡, 王继红, 等. 富营养化景观水体沉积物中磷的控制研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(10):2013-2018.
- ZHAO Xing-min, ZHAO Lan-po, WANG Ji-hong, et al. The control of phosphorus from sediment in eutrophic landscape water[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(10):2013-2018.
- [15] 刘启明, 成 路, 沈冰心, 等. 沸石覆盖层控制水库底泥氮磷释放的影响因素[J]. 集美大学学报(自然科学版), 2010, 15(5):18-21.
- LIU Qi-ming, CHENG Lu, SHEN Bing-xin, et al. The influencing factors of natural zeolite barrier for controlling nitrogen and phosphorus release from sediment[J]. *Journal of Jimei University(Natural Science)*, 2010, 15(5):18-21.
- [16] 孙士权, 邱 媛, 蒋昌波, 等. 原位技术控制湖泊沉积物中磷释放的研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(5):845-851.
- SUN Shi-quan, QIU Yuan, JIANG Chang-bo, et al. Effect of in-situ control technology of phosphorus release in lake sediments by laboratory simulation[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(5):845-851.
- [17] 张 卫, 熊 邦, 林匡飞, 等. 不同覆盖方式对底泥内源营养盐释放的控制效果[J]. 应用生态学报, 2012, 23(6):1677-1681.
- ZHANG Wei, XIONG Bang, LIN Kuang-fei, et al. Control effect of different covering patterns on indigenous nutrient release from sediment[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2012, 23(6):1677-1681.
- [18] Huang T L, Xu J L, Cai D J. Efficiency of active barriers attaching biofilm as sediment capping to eliminate the internal nitrogen in eutrophic lake and canal[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(5):738-743.
- [19] Sun S J, Wang L, Huang S L, et al. The effect of capping with natural and modified zeolites on the release of phosphorus and organic contaminants from river sediment[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2011, 5(3):308-313.
- [20] 林建伟, 朱志良, 赵建夫. 天然沸石覆盖层控制底泥氮磷释放的影响因素[J]. 环境科学, 2006, 27(5):880-884.
- LIN Jian-wei, ZHU Zhi-liang, ZHAO Jian-fu. Influencing factor of natural zeolite barrier for controlling nitrogen and phosphorus release from sediments[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(5):880-884.
- [21] 林建伟, 朱志良, 赵建夫, 等. 无机盐改性对沸石覆盖技术控制底泥氮磷释放的影响研究[J]. 湖泊科学, 2007, 19(1):52-57.
- LIN Jian-wei, ZHU Zhi-liang, ZHAO Jian-fu, et al. Effect of inorganic salt modification on zeolite barriers to control phosphorus and nitrogen release from sediments[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2007, 19(1):52-57.
- [22] Hrenovic J, Rozic M, Sekovanic L, et al. Interaction of surfactant-modified zeolites and phosphate accumulating bacteria[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156(1-3):576-582.
- [23] Cui H, Li Q, Gao S A, et al. Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(4):1418-1427.
- [24] Biswas B K, Inoue K, Ghimire K N, et al. Removal and recovery of phosphorus from water by means of adsorption onto orange waste gel loaded with zirconium[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(18):8685-8690.
- [25] Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, et al. Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 297(2):426-433.
- [26] 董庆洁, 周学永, 邵仕香, 等. 锆、铁水合氧化物对磷酸根的吸附[J]. 离子交换与吸附, 2006, 22(4):363-368.
- DONG Qing-jie, ZHOU Xue-yong, SHAO Shi-xiang, et al. The adsorption behavior of zirconium and iron hydroxides for phosphate[J]. *Ion*

- Exchange and Adsorption*, 2006, 22(4):363–368.
- [27] Liu H L, Sun X F, Yin C Q, et al. Removal of phosphate by mesoporous ZrO_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2–3):616–622.
- [28] 林建伟, 詹艳慧, 陆霞. 锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附特性[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(11):2023–2031.
- LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, LU Xia. Adsorption of phosphate and ammonium from aqueous solution on zirconium modified zeolite [J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(11):2023–2031.
- [29] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978.
- Nanjing Soil Research Institute of Chinese Academy of Sciences. Physical and chemical analysis of soil[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1978.
- [30] 杨长明, 徐琛, 尹大强, 等. 巢湖城市内河沉积物不同形态磷空间分布特征[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2011, 39(12):1832–1837.
- YANG Chang-ming, XU Chen, YIN Da-qiang, et al. Phosphorus forms and vertical distribution in sediments of urban rivers in Chaohu City[J]. *Journal of Tongji University(Natural Science)*, 2011, 39(12):1832–1837.
- [31] Wang S R, Jin X C, Zhao H C. Phosphorus fractions and its release in the sediments from the shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River area in China[J]. *Colloids and Surfaces A:Physicochem Eng Aspects*, 2006, 273(1–3):109–116.
- [32] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring and analysis methods[M]. 4th edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [33] 李大鹏, 黄勇, 李伟光. 底泥再悬浮状态下生物有效磷形成机制研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(7):1824–1830.
- LI Da-peng, HUANG Yong, LI Wei-guang. Formation mechanism of bioavailable phosphorus in sediments under the condition of sediment re-suspension[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(7):1824–1830.
- [34] Zhou Q X, Gibson C E, Zhu Y M. Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of three contrasting lakes in China and the UK[J]. *Chemosphere*, 2001, 42(2):221–225.
- [35] 王改, 黄廷林, 周真明, 等. 扬州古运河沉积物污染物释放强度与特征研究[J]. *环境污染与防治*, 2012, 34(11):25–29.
- WANG Gai, HUANG Ting-lin, ZHOU Zhen-ming, et al. Study on contaminant release intensity and characteristic of sediment of Yangzhou ancient canal[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2012, 34(11):25–29.
- [36] 胡佶, 张传松, 王修林, 等. 东海春季赤潮前后沉积物-海水界面营养盐交换速率的研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(7):1442–1448.
- HU Ji, ZHANG Chuan-song, WANG Xiu-lin, et al. Exchange rates of dissolved nutrients at the sediment-water interface before and after diatom bloom in the East China Sea in spring[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(7):1442–1448.
- [37] Long F, Gong J L, Zeng G M, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(2):448–455.
- [38] 钱锋, 宋永会, 孙杨, 等. 钙型天然斜发沸石同步脱氮除磷特性[J]. *环境科学研究*, 2009, 22(9):1039–1043.
- QIAN Feng, SONG Yong-hui, SUN Yang, et al. Characteristics of Ca-type clinoptilolite for simultaneous removal of nitrogen and phosphorus from wastewater[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, 22(9):1039–1043.
- [39] Huang H M, Xiao X M, Yan B, et al. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1–3):247–252.
- [40] Tsai W T, Lai C W, Hsien K J. Adsorption kinetics of herbicide paraquat from aqueous solution onto activated bleaching earth[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(6):829–837.
- [41] Awual Md R, Jyo A, Ihara T, et al. Enhanced trace phosphate removal from water by zirconium(IV) loaded fibrous adsorbent[J]. *Water Research*, 2011, 45(15):4592–4600.
- [42] Meis S, Spears B M, Maberly S C, et al. Sediment amendment with Phoslock® in Clatto Reservoir (Dundee, UK): Investigating changes in sediment elemental composition and phosphorus fractionation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 93(1):185–193.
- [43] Wang C H, Qi Y, Pei Y S. Laboratory investigation of phosphorus immobilization in lake sediments using water treatment residuals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 209:379–385.
- [44] 任万平, 李晓秀, 张汪寿. 沉积物中磷形态及影响其释放的环境因素研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2012, 34(9):53–66.
- REN Wan-ping, LI Xiao-xiu, ZHANG Wang-shou. Research progress in phosphorus forms in sediments and environmental factors that influence phosphorus releasing[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2012, 34(9):53–66.
- [45] Jiang X, Jin X C, Yao Y, et al. Effects of biological activity, light, temperature and oxygen on phosphorus release processes at the sediment and water interface of Taihu Lake, China[J]. *Water Research*, 2008, 42(8–9):2251–2259.
- [46] 魏岚, 刘传平, 邹献中, 等. 广东省不同水库底泥理化性质对内源氮磷释放影响[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(7):1304–1310.
- WEI Lan, LIU Chuan-ping, ZOU Xian-zhong, et al. Release of nitrogen and phosphorus from the sediments of ten reservoirs in Guangdong Province[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(7):1304–1310.
- [47] Wang S R, Jin X C, Bu Q Y, et al. Effects of dissolved oxygen supply level on phosphorus release from lake sediments[J]. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 316(1–3):245–252.
- [48] Beutel M W. Inhibition of ammonia release from anoxic profundal sediments in lakes using hypolimnetic oxygenation[J]. *Ecological Engineering*, 2006, 28(3):271–279.