



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202101179

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

林灿阳, 田委民, 叶沛成, 等. 河流底泥活性覆盖板的制备及其对城市内河底泥氮磷释放的抑制效果[J]. 环境工程学报, 2021, 15(6): 1927-1936.

LIN Canyang, TIAN Weimin, YE Peicheng, et al. Preparation of active capping plate for sediment in urban river and its effect on nitrogen and phosphorus reduction[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(6): 1927-1936.

## 河流底泥活性覆盖板的制备及其对城市内河底泥氮磷释放的抑制效果

林灿阳, 田委民, 叶沛成, 田雨润, 吴雪菲, 李飞, 周真明\*, 苑宝玲

华侨大学土木工程学院, 厦门 361021

第一作者: 林灿阳(1994—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水环境修复。E-mail: 405799454@qq.com

\*通信作者: 周真明(1981—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 水环境修复理论与技术。E-mail: zhenming@hqu.edu.cn

**摘要** 我国部分城市内河氮磷严重超标, 成为水体富营养化的诱因之一, 故需采取消减措施。底泥覆盖法可有效削减城市内河氮磷, 但颗粒状覆盖材料具有施工时不易均匀覆盖、雨季行洪排涝时又易流失等问题, 从而导致氮磷效果不理想。因此, 本研究尝试采用活性覆盖板来控制底泥氮磷释放。活性覆盖板由铝基锁磷剂、水泥和粉煤灰作为主要原料制备而成。考察了材料配比、水料比、成型压力和铝基锁磷剂颗粒粒径等 4 个因素对活性覆盖板的抗冲刷性能和透水性能的影响; 通过室内静态模拟实验探究了活性覆盖板覆盖对氮磷释放的控制效果。结果表明, 活性覆盖板制备最佳工况条件为铝基锁磷剂(粒径 1~3 mm)、水泥和粉煤灰占比分别为 70%、15% 和 15%; 水料比为 0.25; 成型压力为 1.00 MPa; 活性覆盖板具有很好的抗冲刷性能和透水性能, 其抗冲刷系数和透水系数分别为 98.01% 和 0.139 cm·s<sup>-1</sup>; 活性覆盖板主要含有 Si、Al、Ca 和 Fe 等元素, 其质量分数分别为 28.99%、26.99%、22.78% 和 14.50%; 与对照系统相比, 活性覆盖板系统对底泥 TP 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 释放的平均削减率分别为 73.78% 和 53.93%; 覆盖系统上覆水氮和磷质量浓度与对照系统均存在显著差异 ( $P < 0.05$ ), 由此可见, 活性覆盖板能够有效控制污染河流底泥氮磷释放。

**关键词** 城市内河; 底泥; 覆盖; 活性覆盖板; 氮; 磷

随着城市内河中氮和磷超标趋于严重, 导致水体富营养化风险加大<sup>[1-3]</sup>。当城市内河外源污染得到有效控制时, 其内源(底泥)释放的氮磷就成为导致水体富营养化的主要因素, 并延缓生态系统的恢复<sup>[4-5]</sup>。因此, 削减污染底泥氮磷释放是控制水体富营养化的主要措施之一<sup>[6]</sup>。

目前, 削减底泥氮磷释放主要措施有疏浚技术和覆盖技术<sup>[7-8]</sup>。覆盖技术具有对底泥干扰小、工程造价低、可有效控制底泥氮磷向上层水迁移等优点, 从而倍受国内外学者的关注<sup>[9-11]</sup>。覆盖技术的原理是: 通过在底泥表面铺放覆盖材料使底泥与上层水体隔离, 达到阻止底泥污染物向水体迁移的目的<sup>[12]</sup>。其中, 覆盖材料是覆盖技术的核心, 从早期惰性材料如砂砾、土壤等, 发展到现在的各种活性材料如镧改性膨润土<sup>[13]</sup>、铁改性方解石<sup>[14]</sup>、改性氧化钙材料<sup>[11]</sup>等, 活性薄层覆盖技

收稿日期: 2021-01-28; 录用日期: 2021-04-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51878300); 福建省高校产学研合作科技重大项目(2018Y4010); 福建省自然科学基金资助项目(2019J01052); 厦门市重大科技项目(3502Z20191012); 厦门市科技计划项目(3502Z20203044)

术研究也愈加广泛与深入。但是,目前活性薄层覆盖技术在控制城市内河底泥氮磷释放实际工程中存在的问题有:覆盖材料施工时不易均匀铺设;城市内河雨季行洪排涝时,由于河水流速大、冲刷强度大,容易造成覆盖材料悬浮、流失,致使覆盖层变薄并逐渐失效<sup>[15-16]</sup>。因此,笔者所在课题组自主研发了一种城市河道污染底泥活性覆盖板的制作方法,进而提出一种基于产量高、成本适中的活性覆盖材料制备而成的具有抗冲刷性能好、透水性能高、均匀且形状多样、能够控制底泥氮磷释放的活性覆盖板以解决上述问题。

本研究中,以课题组自主研发的铝基锁磷剂<sup>[17-18]</sup>为主体材料,以水泥和粉煤灰为胶凝材料来制备活性覆盖板,分别研究了材料配比、水料比、成型压力和铝基锁磷剂颗粒粒径等4个因素对活性覆盖板抗冲刷性能和透水性能的影响,优选出较佳制备方式;并以污染底泥为研究对象,通过室内静态模拟实验探究了活性覆盖板覆盖控制氮磷释放效果。相关研究结果可为城市内河污染底泥活性覆盖板的实际应用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

1) 制板材料。实验所用铝基锁磷剂制备步骤为:将取自厦门某净水厂的脱水后污泥自然风干,待含水率降至为10%~13%时放入马弗炉中,在400℃下恒温煅烧2.5 h制得铝基锁磷剂,通过粉碎和筛分获得1~9 mm不等实验材料。该净水厂采用聚合双酸铝铁作为混凝剂,故此铝基锁磷剂中主要含有Si、Al、Fe等元素,其他参数详见文献<sup>[17]</sup>,煅烧改性前后污泥理化性质变化详见文献<sup>[18]</sup>。实验采用水泥和粉煤灰作为胶凝材料,其中,水泥为普通硅酸盐水泥42.5级,粉煤灰为F类Ⅱ级粉煤灰。

2) 底泥与上覆水。实验所用底泥为某城市景观湖中表层底泥。采用抓斗式采泥器(DXCNI/16型)取得的底泥通过16目(孔径1 mm)的钢筛,混合均匀作为实验所用底泥。实验所用上覆水为实验室自来水。

### 1.2 制备流程

底泥活性覆盖板制备工艺流程如下:首先将铝基锁磷剂、水泥、粉煤灰按一定比例搅拌均匀,加一定量自来水搅拌2~3 min,静置5 min使原料充分混合;然后将搅拌好的底料先加入模框中,在一定的压力下进行压制,待压制成型后12~16 h可进行脱模;最后将成品在自然条件下进行养护14 d,即可得到实验所用的活性覆盖板。表1为该活性覆盖板的实验设计参数。

### 1.3 控制氮磷释放实验

实验在透明方形有机玻璃槽中进行,尺寸为16.0 cm×16.0 cm×18.0 cm。实验中共有6个有机玻璃槽,分为2组,每组3个平行样,1#为对照系统(未覆盖),2#为覆盖系统。其中,覆盖系统所用活性覆盖板工况条件为:铝基锁磷剂(粒径1~3 mm)、水泥和粉煤灰占比分别为70%、15%和15%、水料比0.25、成型压力1.00 MPa。制备成型的活性覆盖板尺寸15 cm×

表1 实验样品设计参数

Table 1 Design parameters of experiment sample

| 编号 | 铝基锁磷剂/% | 水泥/% | 粉煤灰/% | 颗粒粒径/mm | 成型压力/MPa | 水料比  |
|----|---------|------|-------|---------|----------|------|
| 1  | 70      | 25   | 5     | 1~3     | 1.00     | 0.27 |
| 2  | 70      | 20   | 10    | 1~3     | 1.00     | 0.27 |
| 3  | 70      | 15   | 15    | 1~3     | 1.00     | 0.27 |
| 4  | 70      | 10   | 20    | 1~3     | 1.00     | 0.27 |
| 5  | 70      | 15   | 15    | 1~3     | 1.00     | 0.23 |
| 6  | 70      | 15   | 15    | 1~3     | 1.00     | 0.25 |
| 7  | 70      | 15   | 15    | 1~3     | 1.00     | 0.29 |
| 8  | 70      | 15   | 15    | 1~3     | 0.00     | 0.25 |
| 9  | 70      | 15   | 15    | 1~3     | 2.00     | 0.25 |
| 10 | 70      | 15   | 15    | 1~3     | 3.00     | 0.25 |
| 11 | 70      | 15   | 15    | 3~5     | 1.00     | 0.25 |
| 12 | 70      | 15   | 15    | 5~7     | 1.00     | 0.25 |
| 13 | 70      | 15   | 15    | 7~9     | 1.00     | 0.25 |

注:以上每种编号制备4个,分别用于测试抗冲刷性能和透水性能,每组2个。

15 cm×0.5 cm，覆盖板对底泥覆盖率约为 90%(由于活性覆盖板模具制作时与实验装置大小有些误差，导致覆盖率不是 100%)。每个有机玻璃槽中底泥为 1.15 kg(厚度约为 5.0 cm)；上覆水体积为 2.4 L(高约 10 cm)，利用虹吸原理通过塑料软管将自来水缓缓沿槽壁加入槽中。

实验在室内进行，历时 36 d。在实验期间，有机玻璃槽口敞开(不控制上覆水溶解氧浓度)。定期测定各系统中水深 5 cm 处 pH、溶解氧(DO)、氧化还原电位和水温；定期取水样测定其中的 TP 和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的质量浓度，取水样后用原水补充至原刻度线。

#### 1.4 氨氮吸附实验

先将活性覆盖板在高压蒸汽灭菌锅中灭菌 20 min 以消除微生物干扰，自然冷却后备用。用去离子水配制氨氮质量浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液，用  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 HCl 和  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液调节 pH 为中性，量取定量溶液倒入一系列容器中，再加入灭菌后的活性覆盖板，容器密封后在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下振荡，在反应开始后每隔一段时间取出部分容器，检测溶液的氨氮质量浓度。实验设置 3 组平行样，取 3 组实验结果的平均值分析。

#### 1.5 测试方法

1) 活性覆盖板抗冲刷性能测试方法。活性覆盖板示意图如图 1(a) 所示。覆盖板抗冲刷性能以自定义的抗冲刷系数来具体反映，即在一定时间内，抗冲刷系数越大，证明覆盖板被冲击损失部分越小，反映其抗冲刷能力越强。实验冲损控制在 2.0% 以内，即抗冲刷系数大于 98.0%。抗冲刷系数测试方法是已将吸水饱和的活性覆盖板放入水流流速为  $1.53 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  的有机玻璃水槽中冲刷 120 h，再根据冲刷前后的质量计算其抗冲刷系数。其中，有机玻璃水槽尺寸为  $60 \text{ cm}\times 30 \text{ cm}\times 20 \text{ cm}$ ，控制水面高度为 15 cm，采用潜水泵控制水体循环流动(装置见图 1(b))。

2) 活性覆盖板透水性能测试方法。透水性能是体现水在覆盖板中流动难易程度的指标，其大小用透水系数来评价。GB/T 25993-2010《透水路面砖和透水路面板》中透水块材透水等级 A 级和 B 级的要求是，透水系数分别大于等于  $0.02 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $0.01 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ，因考虑活性覆盖板是用于河湖底泥覆盖，故本实验对活性覆盖板的透水能力要求更高，因而将其透水系数按 10 倍来定义，取值为  $0.10\sim 0.20 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。透水实验操作方式参照 GB/T 25993-2010《透水路面砖和透水路面板》中的“附录 C 透水系数测试方法”上相应内容实施，实验装置也根据相应规范自制(装置见图 1(c))。

3) 水体相关指标测定方法。水温 and DO 质量浓度采用便携式溶解氧测定仪测定(HACH, HQ30d 型)；pH 采用便携式 pH 计测定(上海奥豪斯仪器有限公司，STARTER3100 型)；氧化还原电位采用便携式单参数 ORP 计测定(上海三信仪器有限公司，SX712 型)；TP 质量浓度采用钼锑抗分光光度法<sup>[19]</sup>； $\text{NH}_4^+\text{-N}$  质量浓度采用纳氏试剂光度法<sup>[19]</sup>。

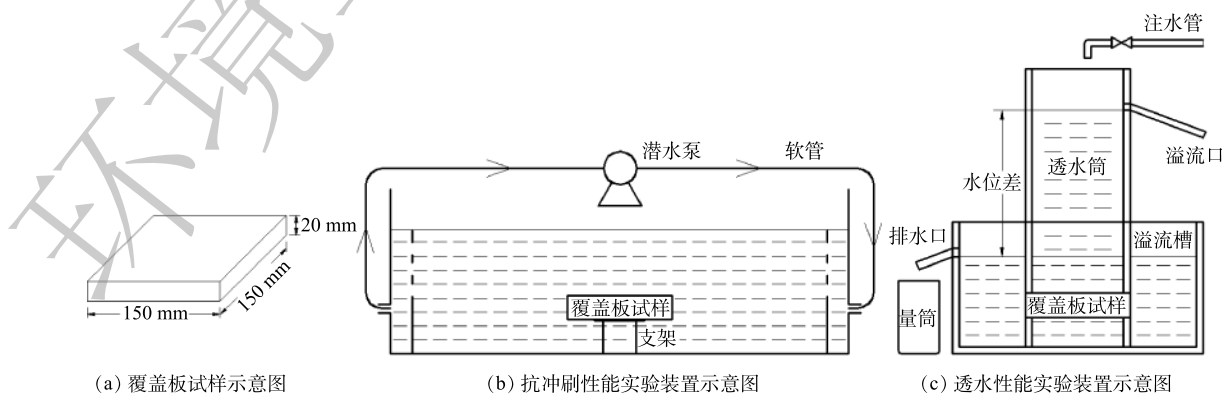


图 1 覆盖板试样示意图及抗冲刷性能和透水性能实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of capping plate sample, the experimental device of scour resistance and water permeability



## 1.6 数据处理

活性覆盖板的抗冲刷系数  $P_m$  按照式 (1) 进行计算；在上覆水中，TP 和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  质量浓度的削减率按照式 (2) 进行计算；活性覆盖板的氨氮吸附量按式 (3) 进行计算。

$$P_m = \frac{m_b}{m_a} \times 100\% \quad (1)$$

式中： $m_b$  和  $m_a$  分别为活性覆盖板冲刷后和冲刷前的质量，g。

$$P_c = \frac{C_{\text{NC}i} - C_{\text{C}i}}{C_{\text{NC}i}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： $P_c$  为削减率； $C_{\text{NC}i}$  为取样时对照系统上覆水中 TP 或  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $C_{\text{C}i}$  为取样时覆盖系统上覆水中 TP 或  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $i$  为取样次数。

$$X_1 = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3)$$

式中： $X_1$  为活性覆盖板的氨氮吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； $C_0$  为溶液的氨氮初始质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $C_e$  为吸附反应后溶液氨氮质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $V$  为反应溶液的体积，L； $m$  为活性覆盖板的质量，g。

活性覆盖板的透水系数  $k_f$  按照 GB/T 25993-2010《透水路面砖和透水路面板》中的“附录 C 透水系数测试方法”中上相应公式进行计算，其中所得透水系数皆转换为标准温度时的透水系数  $k_{15}$ ，单位为  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。采用 Origin8.5 软件分析对照系统和覆盖系统之间削减氮和磷污染物效果的差异。

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备实验

1) 材料配比的影响。在铝基锁磷剂占比 70% 条件下，粉煤灰占比分别为 5%、10%、15% 和 20% 时，所制得的活性覆盖板的抗冲刷系数和透水系数变化如图 2 所示。由图 2 可见，粉煤灰的掺加量对于抗冲刷系数和透水系数均有影响，且对两者之间的影响存在着此消彼长的关系。其原因可能为，制备成型后的覆盖板在水泥粉煤灰等胶凝材料的粘结作用下，整体具有一定的紧密性，内部不易被冲损<sup>[20]</sup>。然而，表面铝基锁磷剂颗粒虽在粘结作用下与覆盖板主体接连，但接触面积较小，也较易脱落。随着粉煤灰掺加比例的增加，水泥的掺加比例相应减少，会使得粘结作用效果变差<sup>[21]</sup>，从而导致所制备的覆盖板表面颗粒与主体间黏性降低。因而在较大流速情况下，可能出现被水流冲刷而脱落现象，使得抗冲刷系数降低，且该情况在粉煤灰掺比 15%~20% 时尤为明显，因此，适宜的粉煤灰掺加比例为 15%。当粉煤灰占比增加，透水系数相应增加。其原因可能为，使用粉煤灰部分替代水泥后，会增大贯通孔隙比率<sup>[20]</sup>。当铝基锁磷剂、水泥和粉煤灰分别占比为 70%、15% 和 15% 时，抗冲刷系数为 98.22%，透水系数为  $0.111 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ，具有强抗冲刷、高透水能力。综合考虑实验结果，选择此配比为较适材料配比，并以此配比进行后续的实验。

2) 水料比的影响。不同水料比对活性覆盖板的性能影响如图 3 所示。由图 3 可见，随着水料比的增加，抗冲刷系数增加。其原因可能为，增加掺水量使得水泥的流动性增加，可以更好地将

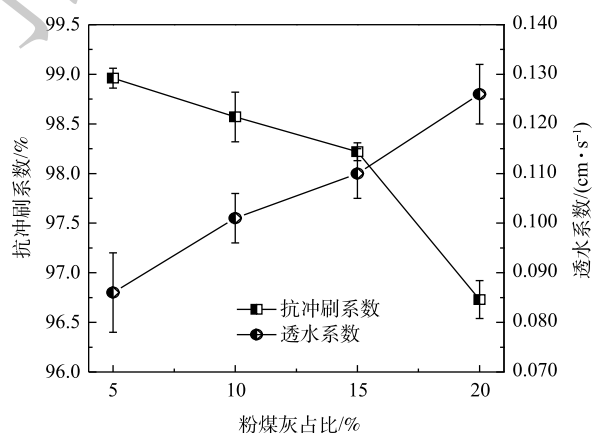


图 2 不同粉煤灰占比的抗冲刷性能和透水性能的变化  
Fig. 2 Changes of scour resistance and water permeability of the active capping plates with different proportions of fly ash

活性盖板表面的污泥颗粒包裹胶结,使得表面颗粒不易被水流冲刷而流失。而随着掺水量的增加,会使水泥浆的和易性逐渐加强,更多流动的浆体在流动过程中部分留在活性盖板孔隙中,使原有的孔隙变小或者堵塞<sup>[20]</sup>,从而降低活性盖板透水系数。在水料比由0.27增加至0.29过程中,由于有部分浆体流至底部,并以胶凝形成封底<sup>[20]</sup>,从而大幅度降低覆盖板的透水性能。综合上述结果可知,当水料比为0.25~0.27时,活性覆盖板的抗冲刷性能和透水性能均较好。综合考量,选定的水料比为0.25,此时活性覆盖板的抗冲刷系数为98.01%,透水系数为 $0.139\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

3) 成型压力的影响。当成型压力分别为0.00、1.00、2.00和3.00 MPa,材料配比参数不变,水料比为0.25,不同成型压力的抗冲刷系数和透水系数变化如图4所示。由图4可见,当成型压力由0.00 MPa升至3.00 MPa时,抗冲刷系数由96.68%升至99.21%,透水系数由 $0.149\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 降至 $0.078\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。这是因为,在压力机的作用下,盖板内部固体颗粒受到压力作用而重新排列堆积,从而使得已经形成的空隙不断被挤压和收缩,内部的水分和空气被排出,而同时在此过程中,粒径较小的水泥和粉煤灰在压力作用下填入这些狭小空隙,从而使得整个盖板更加密实稳固<sup>[22]</sup>。因此,随着成型压力的增加,覆盖板的抗冲刷系数增加,而透水系数减少。而制备过程中若不进行压制,虽然盖板内部留有的孔隙增多,但盖板表面被水泥包裹的颗粒松散且粘接性能差,容易被水流冲刷脱落,从而使得抗冲刷能力差。因此,盖板制备应给予适当的压力,确定的成型压力为1.00 MPa。

4) 颗粒粒径的影响。当铝基锁磷剂粒径分别为1~3、3~5、5~7和7~9 mm时,材料配比参数不变,水料比为0.25,成型压力1.00 MPa,不同铝基锁磷剂粒径的抗冲刷性能和透水性能变化如图5所示。由图5可见,铝基锁磷剂粒径越大,其颗粒之间的空隙及盖板结构内部的孔隙也越大,这些孔隙可以增加覆盖板的透水性能。因此,透水系数随着颗粒粒径的增加而增大,且呈近似线性增长。然而当颗粒粒径越大时,抗冲刷系数下降。其原因可能为,在同等比例情况下的胶凝材料无法对于表面的较大颗粒有很好的粘接性,使得表面污泥颗粒较易脱落,且又有压制过程中较大颗粒粒径可能被压碎破裂,该部分破裂的污泥颗粒与胶凝材料没有充分接触,也较易脱落。综合考虑,在其他条件相同的情况下,选定的颗粒粒径为1~3 mm。

综合上述结果可知,铝基锁磷剂、水泥和粉煤灰分别占比70%、15%和15%、水料比为0.25、成型压力为1.00 MPa、污泥颗粒粒径为1~3 mm时,即为较佳的活性盖板制备条件,此时覆盖板的抗冲刷系数为98.01%,透水系数为 $0.139\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

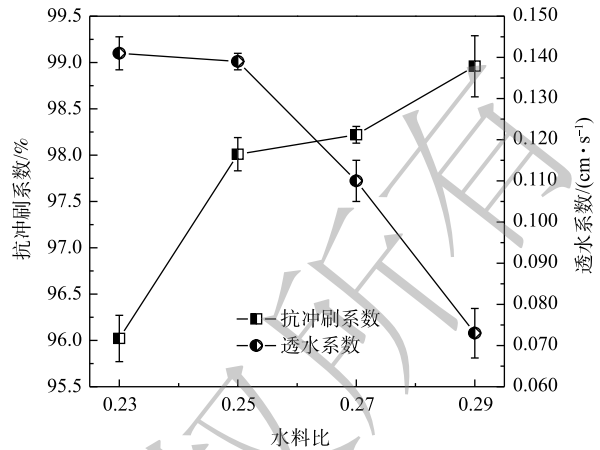


图3 不同水料比的抗冲刷性能和透水性能的变化  
Fig. 3 Changes of scour resistance and water permeability of the active capping plates with different water/material ratio

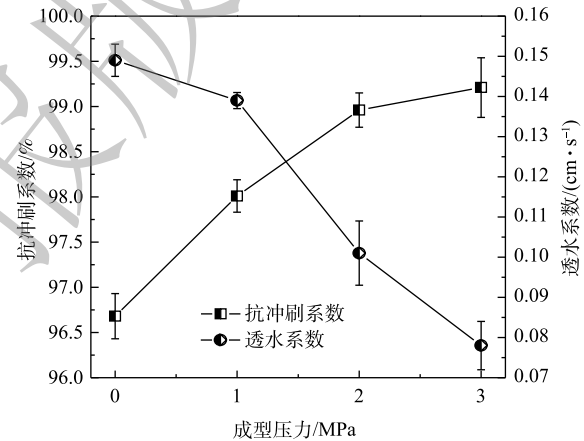


图4 不同成型压力的抗冲刷性能和透水性能的变化  
Fig. 4 Changes of scour resistance and water permeability of the active capping plates with different forming pressure

以上述工况条件下制备的活性覆盖板通过XRF测试,发现其主要元素成分及占比分别为Si(28.99%)、Al(26.99%)、Ca(22.78%)、Fe(14.50%)、K(1.39%)、Mg(1.30%)、S(1.10%)、Ti(0.87%)、Na(0.29%)、P(0.29%)和Zn(0.20%)。铝基锁磷剂是以净水厂污泥改性而成<sup>[17-18]</sup>,而净水厂污泥是净水厂在饮用水处理过程中加入铁盐、铝盐或铁铝盐絮凝沉淀水中悬浮物产生的安全副产物<sup>[23]</sup>,其中含有较多的Si、Al、Fe等元素。水泥和粉煤灰中Ca、Si等元素较多,故制备出的活性覆盖板整体元素以Si、Al、Ca和Fe元素居多,其余元素含量相对较少。

## 2.2 控制氮磷释放的效果

1) 控制底泥磷释放效果。在实验历时36 d内,各系统上覆水的水温为28.7~33.7℃、pH为7.13~8.42、DO为1.25~7.17 mg·L<sup>-1</sup>、氧化还原电位为142~254 mV。各系统上覆水中的TP质量浓度的变化如图6所示。由图6可见,对照系统上覆水中TP质量浓度整体趋势先上升后下降,再呈现波动下降状态。分析原因可能为,在实验开始时,底泥与上覆水中磷含量差别较大,进而促使底泥中的磷大量向上覆水释放,后续实验过程中底泥磷的释放作用与上覆水磷向底泥的迁移作用呈现动态关系。与对照系统相比,覆盖系统对上覆水TP的平均削减率为73.78%。方差分析结果表明,覆盖系统上覆水磷质量浓度与对照系统存在显著性差异( $P < 0.05$ ),可见,活性覆盖板能够有效控制底泥磷的释放,其控制磷释放途径可分以下3个部分:首先,活性覆盖板通过物理拦截作用减缓了底泥与上覆水的物质交换<sup>[24-25]</sup>;其次,活性覆盖板材料中的铝基锁磷剂含有丰富的无定型铁铝盐,其比表面积较大且一般带正电荷<sup>[18, 23]</sup>,因此,铝基锁磷剂颗粒中的铁铝氧化物、铁铝氢氧化物、铁铝络合物和某些金属离子(铁、铝、钙和镁离子等)容易通过配体(离子)交换、表面沉淀或络合等<sup>[23, 26]</sup>方式将磷固定在颗粒中;最后,水泥水化后主要生成水化硅酸钙、水化铝酸钙和Ca(OH)<sub>2</sub>等产物,同时铝基锁磷剂和粉煤灰中含有大量的SiO<sub>2</sub>以及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等活性组分,这些组分能够与水泥水化产物中的Ca(OH)<sub>2</sub>发生二次水化反应,即火山灰反应,再生成水化硅酸钙、水化铝酸钙等反应产物<sup>[27-28]</sup>,即活性覆盖板含有丰富的水化硅酸钙、水化铝酸钙。水化硅酸钙能够解离出钙离子,同时诱导水中处于不稳态的磷酸根离子与其结合而生成磷酸铵镁和羟基磷酸钙<sup>[29-31]</sup>,并附着在硅酸钙表面进而被去除。

2) 控制底泥氨氮释放效果。各系统上覆水中的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N质量浓度的变化如图7所示。由图7可见,对照系统上覆水中氨氮质量浓度整体呈先迅速上升后下降的趋势,再上升后又缓慢下降,直至趋于初始浓度。其主要原因可能为,实验开始时上覆水和底泥间氨氮质量浓度相差较大,待底

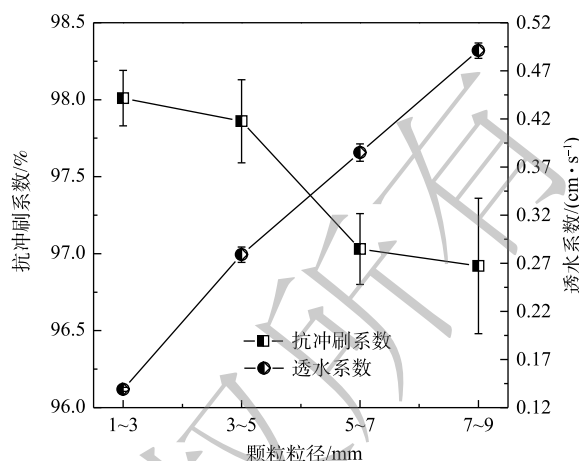


图5 不同铝基锁磷剂粒径的抗冲刷性能和透水性能的变化

Fig. 5 Changes of scour resistance and water permeability of the active capping plates with different Al-PIA particle size

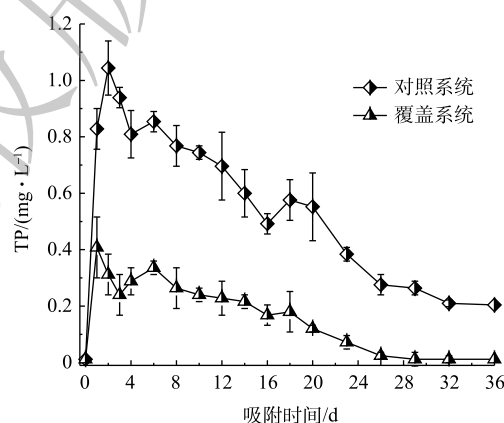


图6 各系统中上覆水TP质量浓度的变化

Fig. 6 Changes of TP concentrations of overlying water in each system



泥氨氮的释放占据主导地位，后续实验过程中底泥氨氮的释放作用和水体的自净作用之间呈动态关系，最后净化作用占主导地位。与对照系统相比，覆盖系统对上覆水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的平均削减率为53.93%。方差分析结果表明，覆盖系统上覆水氮质量浓度与对照系统存在显著性差异( $P<0.05$ )，可见，活性覆盖板能够有效控制底泥氮的释放。

铝基锁磷剂是活性覆盖板的主体原料，其对磷的吸附效果较佳，但其对于氨氮却没有吸附效果<sup>[17-18]</sup>。因此，为进一步说明活性覆盖板对氨氮具有吸附能力，考察了初始氨氮质量浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，活性覆盖板在不同吸附时间下对氨氮的吸附量变化，结果如图8所示。由图8可知，活性覆盖板对于氨氮具有一定的吸附能力，但效果一般。由此推测，活性覆盖板控制氨氮释放途径主要可分以下2个方面：一方面，活性覆盖板通过物理遮掩等作用，将上覆水与污染底泥隔开，从而抑制了污染底泥中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 向上覆水中的迁移<sup>[24-25]</sup>；另一方面，氨氮的吸附包括离子交换作用和物理吸附作用<sup>[32-33]</sup>。其中，活性覆盖板制备过程中水化生成的水化硅酸钙<sup>[27-28]</sup>，其具有较大的比表面积、内部微孔发达，能够对向上覆水迁移的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 起到物理吸附作用<sup>[34]</sup>；同时，活性覆盖板中含有的金属离子( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+$ 等)，在一定情况下与 $\text{NH}_4^+$ 发生离子交换作用<sup>[35]</sup>，进而减少了水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度。应当指出的是，覆盖板中的金属元素主要存在于晶体物质和玻璃相中，解吸参与离子交换作用的较少<sup>[36]</sup>，因此，覆盖板对氨氮的吸附主要为物理吸附。

### 3 结论

1) 在铝基锁磷剂(粒径 $1\sim 3\text{ mm}$ )、水泥和粉煤灰占比分别为70%、15%和15%、水料比0.25、成型压力 $1.00\text{ MPa}$ 的工况条件下，所制备的活性覆盖板抗冲刷性能和透水性能皆较佳，对应的抗冲刷系数和透水系数分别为98.01%和 $0.139\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2) 水泥占比、成型压力、水料比的增加有利于增加活性覆盖板的抗冲刷性能，不利于透水性能；粉煤灰占比、颗粒粒径的增加对于活性覆盖板的抗冲刷性能和透水性能的变化效果则与之相反。

3) 与对照系统相比，覆盖系统对TP和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的平均削减率分别为73.78%和53.93%，可见，活性覆盖板能够有效控制污染底泥氮磷的释放。

### 参考文献

- [1] JIN X, ZHANG W Q, LI S M. Complex responses of suspended particulate matter in eutrophic river and its indicative function

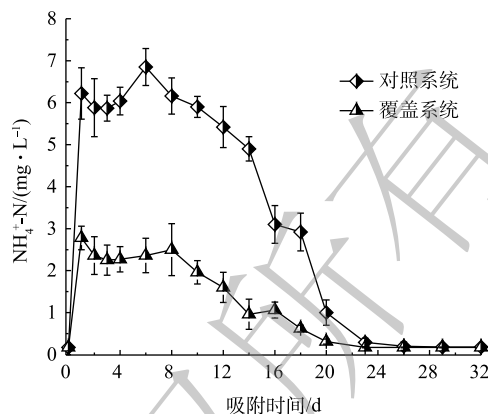


图7 各系统中上覆水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度的变化

Fig. 7 Changes of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentrations of overlying water in each system

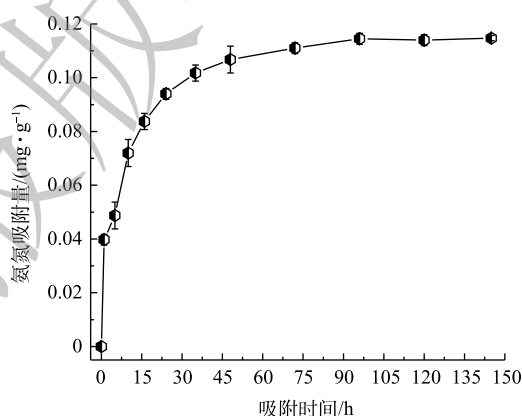


图8 活性覆盖板对氨氮的吸附量随吸附时间的变化

Fig. 8 Changes of adsorption capacity of ammonia nitrogen by active capping plate with adsorption time

- in river recovery process[J]. *Ecological Indicators*, 2020, 115: 106397.
- [2] YANG J, CHAN K M, GONG J. Seasonal variation and the distribution of endocrine-disrupting chemicals in various matrices affected by algae in the eutrophic water environment of the pearl river delta, China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 114462.
- [3] 郑剑锋, 焦继东, 孙力平, 等. 天津中心城区河网氮磷污染与富营养化特征[J]. *湖泊科学*, 2018, 30(2): 326-335.
- [4] POWERS S M, ROBERTSON D M, STANLEY E H. Effects of lakes and reservoirs on annual river nitrogen, phosphorus, and sediment export in agricultural and forested landscapes[J]. *Hydrological Processes*, 2014, 28(24): 5919-5937.
- [5] WU Z H, WANG S R, JI N N. Phosphorus (P) release risk in lake sediment evaluated by DIFS model and sediment properties: A new sediment P release risk index (SPRRI)[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 255: 113-279.
- [6] LEWIS W M, WURTSBAUGH W A, PAERL H W. Rationale for control of anthropogenic nitrogen and phosphorus to reduce eutrophication of inland waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(24): 10300-10305.
- [7] 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.
- [8] SPEARS B M, MABERLY S C, PAN G, et al. Geo-engineering in lakes: A crisis of confidence?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48: 9977-9979.
- [9] GU B W, HONG S H, LEE C G, et al. The feasibility of using bentonite, illite, and zeolite as capping materials to stabilize nutrients and interrupt their release from contaminated lake sediments[J]. *Chemosphere*, 2019, 219: 217-226.
- [10] HUANG T L, ZHOU Z M, SU J F, et al. Nitrogen reduction in a eutrophic river canal using bioactive multilayer capping (BMC) with biozeolite and sand[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13: 1309-1317.
- [11] ZHOU J, LI D P, CHEN S T, et al. Sedimentary phosphorus immobilization with the addition of amended calcium peroxide material[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 288-297.
- [12] 孔明, 尹洪斌, 晁建颖, 等. 凹凸棒黏土覆盖对沉积物磷赋存形态的影响[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(7): 2192-2199.
- [13] DING S M, SUN Q, CHEN X, et al. Synergistic adsorption of phosphorus by iron in lanthanum modified bentonite (Phoslock): New insight into sediment phosphorus immobilization[J]. *Water Research*, 2018, 134: 32-43.
- [14] 柏晓云, 林建伟, 詹艳慧, 等. 利用铁改性方解石作为活性覆盖材料控制水体内源磷的释放[J]. *环境科学*, 2020, 41(3): 1296-1307.
- [15] 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.
- [16] ZHANG C, ZHU M Y, ZENG G M, et al. Active capping technology: a new environmental remediation of contaminated sediment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(5): 4370-4386.
- [17] 刘啟迪, 周真明, 张红忠, 等. 煅烧改性净水厂污泥制备除磷材料工艺参数优化[J]. *华侨大学学报(自然科学版)*, 2018, 39(1): 51-56.
- [18] ZHOU Z M, LIU Q D, LI S W, et al. Characterizing the correlation between dephosphorization and solution pH in a calcined



- water treatment plant sludge[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2018, 25(19): 18510-18518.
- [19] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [20] 亓转玲. 粉煤灰透水混凝土配合比设计及其性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.
- [21] TEIXEIRA E R, CAMOES A, BRANCO F G, et al. Recycling of biomass and coal fly ash as cement replacement material and its effect on hydration and carbonation of concrete[J]. *Waste Management*, 2019, 94: 39-48.
- [22] 肖昭文, 李翠梅, 孙志康, 等. 黑臭河道底泥烧结透水砖与性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(2): 513-519.
- [23] 李书文, 周真明, 杨思明, 等. 煅烧改性净水厂污泥对底泥内源磷释放的控制效果[J]. *湖泊科学*, 2019, 31(4): 961-968.
- [24] ZHU Y Y, SHAN B Q, HUANG J Y, et al. In situ biochar capping is feasible to control ammonia nitrogen release from sediments evaluated by DGT[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 811-821.
- [25] ZHAN Y H, YU Y, LIN J W, et al. Simultaneous control of nitrogen and phosphorus release from sediments using iron-modified zeolite as capping and amendment materials[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 249: 109369.
- [26] AL-TAHMAZI T, BABATUNDE A O. Mechanistic study of P retention by dewatered waterworks sludges[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2016, 6: 38-48.
- [27] 周双喜, 喻乐华, 邓文武. 火山岩火山灰活性及其反应动力学研究[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(12): 3080-3084.
- [28] WANG T, ISHIDA T. Multiphase pozzolanic reaction model of low-calcium fly ash in cement systems[J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 122: 274-287.
- [29] STRAFUL I, SCRIMSHAW M D, LESTER J N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate[J]. *Water Research*, 2001, 35(17): 4191-4199.
- [30] CHEN X C, KONG H N, WU D Y, et al. Phosphate removal and recovery through crystallization of hydroxyapatite using xonotlite as seed crystal[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(5): 575-580.
- [31] LI C J, YU H X, TABASSUM S, et al. Effect of calcium silicate hydrates (CSH) on phosphorus immobilization and speciation in shallow lake sediment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 844-853.
- [32] 金相灿, 贺凯, 卢少勇, 等. 4种填料对氨氮的吸附效果[J]. *湖泊科学*, 2008, 20(6): 755-760.
- [33] CHEN H M, ZHU Q, XING Z P. Adsorption of ammonia nitrogen in low temperature domestic wastewater by modification bentonite[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 233: 720-730.
- [34] 韩剑宏, 杨冬梅, 刘派. 硅酸钙处理富营养化湖水中氨氮的实验研究[J]. *生态环境学报*, 2013, 22(3): 490-493.
- [35] 张新颖, 吴志超, 王志伟, 等. 天然斜发沸石粉对溶液中 $\text{NH}_4^+$ 的吸附机理研究[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(5): 609-614.
- [36] KIM K, KIM K. Remediation of contaminated intertidal sediment by increasing permeability using active capping material[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 253: 109769.

(责任编辑: 曲娜)

## Preparation of active capping plate for sediment in urban river and its effect on nitrogen and phosphorus reduction

LIN Canyang, TIAN Weimin, YE Peicheng, TIAN Yurun, WU Xuefei, LI Fei, ZHOU Zhenming\*, YUAN Baoling

College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

\*Corresponding author, E-mail: zhenming@hqu.edu.cn

**Abstract** Nowadays, the overloaded nitrogen and phosphorus in some Chinese urban rivers was deemed one of the factors that induces water eutrophication. Thereby, it is necessary to take actions for eutrophication abatement. The in-situ capping method is an effective treatment method to reduce nitrogen and phosphorus in urban inner rivers. However, the granular capping material has problems such as not easy to be uniformly distributed during construction, and easy to lose during flooding and drainage in the rainy season, which leads to the deterioration of the reduction effect of nitrogen and phosphorus. Aiming at these problems, the active capping plates were seminally employed to reduce the nitrogen and phosphorus from contaminated sediment. In brief, this active capping plate was prepared from Al-PIA, cement and fly ash as the main raw materials. The effects of material ratio, water/material ratio, forming pressure and Al-PIA particle size on the scour resistance and water permeability were subsequently examined. In addition, the indoor static simulation test was conducted to investigate the performance of active capping plate on controlling the release of phosphorus and nitrogen by taking the contaminated sediment as the probe. The results revealed that the optimum working conditions for active capping plate preparation were following: the proportion of 70%, 15% and 15% for Al-PIA (particle size ranges from of 1~3 mm) cement or fly ash, respectively, the water/material ratio of 0.25, and forming pressure of 1.00 MPa. Under these conditions, the prepared active capping plate had good scour resistance and water permeability with scour resistance coefficient of 98.01% and water permeability coefficient of 0.139 cm·s<sup>-1</sup>. The active capping plate mainly contained elements such as Si, Al, Ca, Fe, and their mass fractions were 28.99%, 26.99%, 22.78%, 14.50%, respectively. Moreover, in comparison with the control system, the average reduction rates of TP and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N releasing from contaminated sediment by active capping plate system were 73.78% and 53.93%, respectively. The phosphorus and nitrogen concentrations in the overlying water of capping system significantly differed from those of the control system ( $P < 0.05$ ), indicating the active capping plate was effective in controlling the release of nitrogen and phosphorus from the contaminated sediment.

**Keywords** urban inner river; contaminated sediment; capping; active capping plate; nitrogen; phosphorus