

· 环境综合整治 ·

氧微纳气泡改性矿物对水体的增氧效果及机理

苗肖君^{1,2}, 陈俊^{1,2}, 王蕾¹, 吕涛^{3,4}, 张美一¹, 毕磊¹, 潘纲¹⁻⁴

- (1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 诺丁汉特伦特大学 动物、乡村与环境科学学院, 诺丁汉市 NG25 0QF;
4. 诺丁汉特伦特大学 水-能源-环境综合研究中心, 诺丁汉市 NG25 0QF)

摘要: 氧微纳气泡改性矿物可改善富营养化引起的水体和表层沉积物的缺氧/厌氧问题, 但微纳气泡的生成和增氧机理尚不明确。该研究以天然多孔矿物凹凸棒石和蒙脱石为例, 研究了改性矿物的氧微纳气泡释放和对水体的增氧性能, 并分析了氧微纳气泡的生成和增氧机理。光学显微镜和 NanoSight 测试结果表明两种改性矿物均能有效释放微米气泡(约 100 μm)和纳米气泡(80.0 ~ 213.9 nm), 凹凸棒石比蒙脱石有更高的氧微纳气泡释放量和气泡固定效率, 其释放量为 0.12 mg/g, 是蒙脱石的 4 倍。在本实验体系下, 改性凹凸棒石和蒙脱石应用 24 h 可将材料空隙水 DO 从 1.6 mg/L 分别升高到 7.3 和 5.6 mg/L; 应用 72 h 可将上覆水 DO 从 1.5 mg/L 分别升高到 4.6 和 4.4 mg/L。研究发现材料将氧携带到水体后, 表面孔对从材料中脱附的氧起分散作用, 进而生成了氧微纳气泡。

关键词: 微纳气泡; 缺氧/厌氧; 多孔材料; 天然矿物; 覆盖; 溶解氧

中图分类号: X52

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2019.06.009

Oxygenation Effect and Mechanisms of Oxygen Micro/Nano - Bubble (MNBs) Modified Minerals

MIAO Xiaojun^{1,2}, CHEN Jun^{1,2}, WANG Lei¹, LYU Tao^{3,4}, ZHANG Meiyi¹, BI Lei¹, PAN Gang¹⁻⁴

- (1. Research Center for Eco - Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Animal, Rural, and Environmental Sciences, Nottingham Trent University, Brackenhurst Campus, Nottinghamshire NG25 0QF, United Kingdom; 4. Centre of Integrated Water - Energy - Food studies (iWEF), Nottingham Trent University, Nottinghamshire NG25 0QF, United Kingdom)

Abstract: Oxygen micro/nano - bubbles (MNBs) modified natural minerals have been proved as an effective manner to combat eutrophication induced DO depletion and hypoxia/anoxia of surface sediment in natural water. However, the generation and the oxygenation mechanisms by such oxygen MNBs are still unclear. In this study, attapulgite and montmorillonite were selected as the model natural porous minerals to evaluate the releasing performance and oxygenation effect of oxygen MNBs, and also the oxygenation mechanisms. The results of light microscope and NanoSight showed that both minerals could release oxygen microbubbles (with diameter of about 100 μm) and nanobubbles (with diameter distributed mainly in 80.0 ~ 213.9 nm) effectively. The modified attapulgite had higher oxygen MNBs releasing capacity and stabilized more interface MNBs than montmorillonite, with the releasing capacity of 0.12 mg/g, which was 4 times of that for montmorillonite. After 24 h of the experiment, the DO concentrations of the interstitial water improved from 1.6 mg/L to 7.3 and 5.6 mg/L for modified attapulgite and montmorillonite, respectively. In another experiment, DO concentrations of the overlying water were improved from 1.5 mg/L to 4.6 and 4.4 mg/L, respectively, after applying the modified attapulgite and montmorillonite for 72 h. The results revealed that when oxygen was brought into water by mineral, it was the physical dispersion of mineral surface pores to oxygen that was desorbed from minerals to water, that caused the generation of oxygen MNBs.

Keywords: Micro/Nano - bubbles; Hypoxia/Anoxia; Porous Material; Natural Mineral; Capping; Dissolved Oxygen

CLC number: X52

收稿日期: 2019 - 06 - 03

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFA0207204)资助

作者简介: 苗肖君(1987 -), 女, 博士研究生。研究方向: 湖泊富营养化控制。E - mail: miaoxiaojun22@126.com

通信作者: 潘纲(1958 -), 男, 研究员。研究方向: 湖泊富营养化控制。E - mail: gpan@rcees.ac.cn

引用格式: 苗肖君, 陈俊, 王蕾, 等. 氧微纳气泡改性矿物对水体的增氧效果及机理[J]. 环境保护科学, 2019, 45(6): 44 - 52.

溶解氧(DO)是水生态系统中重要的环境因子,在维持水生生物活动和水生态系统自净功能的发挥等方面具有不可替代的作用^[1]。然而,随着河流、湖泊等水体富营养化现象日益严重,有害藻华频发,藻细胞的沉降和分解使水中DO含量迅速下降,会造成水体严重缺氧现象^[2-4]。这不仅恶化了水体水质,还破坏了生态系统的平衡和自我调节能力,造成水体功能的退化^[1]。此外,沉降到表层沉积物的藻细胞会在厌氧条件下持续降解,生成挥发性的硫醚化合物、土臭素和小分子的 H_2S 、 NH_3 等臭味物质及FeS和MnS等黑色金属硫化物,造成水体黑臭现象^[5-7]。在藻华爆发的季节,由水体缺氧引起的黑臭现象常见于我国重要的湖泊如太湖、巢湖和滇池等^[5]。缺氧还会促进沉积物中溶解性活性磷和氨氮的释放^[8]。另外,在海洋湖库等深水水体中,也存在缺氧现象^[3]。尤其是存在稳定热分层的水体,由于上下层水体间缺乏混合和交换,底层水体一旦缺氧,极难修复^[9-11]。

因此,解决水体和表层沉积物缺氧问题是近年来环境领域的研究热点。曝气增氧技术是较为常用的方式^[12],但需要较高的动力和运行成本^[13],同时深水曝氧可能造成沉积物再悬浮、底层水体升温和水体去分层化等的不良后果^[14]。沉积物硝酸钙注射技术主要基于硝酸根离子是氧化能力仅次于氧的电子受体,可代替氧提高沉积物的氧化还原电位,同时钙离子可结合沉积物中的磷酸根形成难溶性“钙磷”,从而减少沉积物内源负荷^[15-16],但该技术不仅成本高、增加水体硝态氮含量^[17],还有生态毒性风险^[15]。第三种是以过氧化钙(镁)为主要成分的固体释氧剂覆盖技术,其利用过氧化物与水反应生成相应的碱和氧气来实现对水和表层沉积物的增氧^[18-19]。目前,相关的研究主要集中在采用不同的包覆形式来减小过氧化钙(镁)与水的反应速率,延长其作用时间^[19-20],但该技术不可避免的会造成周围水体pH的升高^[21]。这3种技术都存在不足难以大规模的应用于实际缺氧水体的修复。因此,亟需发展新的能改善沉积物-水界面的氧化还原条件、高效提升水体DO水平、还兼具生态安全性和环

保性的技术,来改善日益严重的水体和表层沉积物缺氧现象。

集高稳定性^[22]、高活性^[23]和高传质效率^[24]等优良特性于一身的微纳米气泡(MNBs)已广泛应用于地下水修复^[25]、地表水修复^[26]、难降解废水处理^[24,27]及活性污泥废水处理^[28]等领域。但是有关将MNBs输送到水体底部对沉积物-水界面进行长效厌氧修复的研究尚处于起步研究阶段。该项研究前期用孔材料法利用多孔天然矿物沸石制备了载氧材料,并利用沸石的自然沉降将其输送到沉积物表面实现了对沉积物-水界面的高效增氧^[29-30]。类似的,YU et al^[31]采用醇水替换法在白云母矿物颗粒表面制备了界面氧纳米气泡,也采用自然沉降的方式将氧MNBs输送到沉积物表面。研究发现,无论是安全性、增氧效率、增氧作用时间,还是气泡的生成效率和稳定性,孔材料法都优于醇水替换法。醇水替换法是先在材料表面凝结气泡,这就意味着材料在应用前只能保存在液体环境中,这样就增加了气泡在沉降过程中受水体剪切力而脱附的风险;此外,其在制备过程中用到了大量的醇,这也造成材料在应用时不可避免的会将部分醇溶液带入到水中。而孔材料法是基于材料巨大的比表面积和丰富的内部孔隙来吸附氧气并在水下制备氧MNBs的。与醇水法相比,孔材料法氧MNBs改性增氧技术的优势在于:①生态安全性,纯物理处理过程,无化学试剂;②水下生成,界面气泡不受水体剪切力的影响;③气泡生成效率高,改性颗粒本身作为氧源,MNBs的形成不受溶液氧饱和度的影响,且微米气泡的形成大大增加了气泡的含氧量。

孔材料法氧MNBs改性增氧技术可将氧高效输送到厌氧沉积物表面,并长效改善富营养化引起的水体和表层沉积物的缺氧/厌氧问题。然而,该技术中氧MNBs的生成和增氧机理尚不清楚。鉴于此,文章在前期工作的基础上以天然多孔矿物凹凸棒石和蒙脱石为例进行研究,探索孔材料法氧MNBs的释放性能及其对上覆水和材料空隙水的增氧性能,并对其氧MNBs的生成和增氧机理进行了研究,以期孔材料法氧MNBs增氧技

术的实际工程应用提供支持。

1 材料与方法

1.1 实验仪器与材料

实验仪器: NanoSight 颗粒跟踪分析仪 (NS500, Malvern Panlytical, UK)、Micromeritics ASAP-2020 气体分析仪、配备 PS3 型探头的 Fibox 4 光学测氧仪 (PreSens Precision Sensing GmbH, 德国)、光学倒置显微镜 (MC50-C, 广州市明美光电技术有限公司)、马弗炉 (SXL-1008, 上海精宏实验设备有限公司)、配有压力表且具有单独进气口和出气口的不锈钢真空变压吸附装置、带硅胶密封塞的有机玻璃柱 (内径 64 mm, 高 17 cm, 有效体积约为 0.5 L)、真空泵 (GM-1.0A, 天津津腾实验设备有限公司)、电热恒温干燥箱、玻璃干燥器等。

实验材料: 凹凸棒石和蒙脱石购置于河北省灵寿县丰信矿物有限公司, 高纯氧气 (99.999%), 氮气, 去离子水等。

1.2 矿物材料的前处理和表征

块状凹凸棒石和蒙脱石原矿经磨碎后过筛至 2~5 mm 颗粒, 用去离子水对材料多次洗涤以除去材料中细小颗粒, 沥干水后置于 90 °C 电热恒温干燥箱中干燥过夜。取出后置于马弗炉中在 350 °C 下煅烧 4 h 以充分除去材料中的水分, 待样品降至 100 °C 左右时, 将样品从马弗炉中取出, 置于玻璃干燥器中降温备用。前处理完毕后的材料, 见图 1。

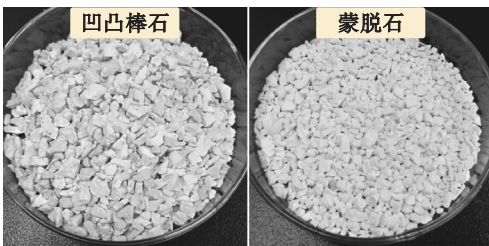


图 1 天然多孔矿物材料

采用 Micromeritics ASAP-2020 气体分析仪在液氮温度下测定两种材料的氮气吸脱附等温线, 并分析其比表面积和孔结构。

1.3 氧改性矿物材料的制备

采用真空变压吸附法^[32-33]对多孔矿物材料进行物理载氧改性: 真空脱附条件为 -0.095 MPa

脱气 2 h, 高压氧气吸附条件为 0.15 MPa 吸附 0.5 h, 循环“真空脱附-氧气吸附”载氧过程 3 次, 最后一次氧气吸附过程保持 12 h 以上以达到氧的吸附平衡。样品在使用前保持在此氧气高压状态, 取出后立即使用。

1.4 氧 MNBs 的表征

测定微米气泡 (MBs) 时, 采用 1.2 中的方法制备小颗粒 (0.35~0.45 mm 粒径范围) 的凹凸棒石和蒙脱石, 用光学倒置显微镜观察改性材料释放的 MBs 的形态。将小颗粒的改性材料置于玻璃载玻片上, 用胶头滴管将去离子水滴在颗粒上, 并将其浸没, 调整显微镜进行观察。测定纳米气泡 (NBs) 时, 将 30.0 g 改性矿物材料投入到 500 mL 去离子水中, 静置 24 h 后, 取中间部位的上覆水, 用 NanoSight 进行测定, Camera level 设置为 14, Threshold 为 4。

1.5 氧改性矿物材料 MNBs 气体释放量的测定

采用恒压排水法测定改性材料的氧 MNBs 气体释放量, 测定在有机玻璃柱中进行, 用于密封的硅胶塞上连接有通向量筒的硅胶管。测定开始前先将容器装满水, 将 30.0 g 改性材料置于水中, 立即封口、排出体系中多余的水, 并将连接管放入量筒中, 当氧 MNBs 生成时, 释放的气体产生的气压将会把与气体同体积的水排到量筒中。为排除释放的氧气溶解于水中, 实验采用充分曝气的氧饱和和去离子水。每个处理设置 3 个平行, 实验在恒温 (25 ± 1) °C 下进行。

24 h 后两种材料均不再有可见的气泡放出且量筒中的读数保持不变, 读取此时量筒中收集到水的体积, 记为改性材料的水下气体释放体积, 再通过理想气体状态方程和阿伏伽德罗定律将氧气体积转换成氧气质量。再将一定质量材料的氧 MNBs 释放量转换为单位质量材料的氧 MNBs 释放量, 用 mg/g 表示。

1.6 改性矿物材料对上覆水和材料空隙水的增氧性能

在开放体系中考察改性材料对上覆水的增氧性能, 测定在 1 m 长的有机玻璃柱 (内径 64 mm) 中进行, 水深 0.9 m。柱中预先装入去离子水后,

曝氮气调节初始 DO 浓度为 1.5 mg/L,用 Fibox 4 光学测氧仪(读数间隔设置为 1 s)检测 30.0 g 改性材料投放前后柱中水的 DO 变化情况,测定位置位于水面下 0.4~0.5 m 处。实验持续 72 h。

测定改性材料对材料空隙水的增氧性能时,为了消除大气复氧的干扰,测定在 1.5 所述的密闭装置内进行,并同时测定改性材料对上覆水的增氧效果。测试时,将装置中的氧饱和水换成曝氮气后的低氧水(初始 DO = 1.6 mg/L)。30.0 g 改性矿物材料投放到容器并密闭 24 h 后,先测定上覆水中的 DO 浓度,测定完毕后,将上覆水用硅胶管虹吸出实验装置,再将测氧仪的探头插入到多孔材料颗粒间的空隙中,测定材料空隙水的 DO 浓度,选取不同的 3 点进行测定,取平均值。每种

材料设置 2 个平行。

2 结果与讨论

2.1 多孔矿物材料的孔结构特征

天然矿物材料因储量丰富、价格低廉及方便就地取材等优势常用于沉积物的覆盖^[34-36]。有些材料原矿或经改性后的矿物因成分中钙、铝含量较高而具备较强的固磷能力,并被广泛应用,如沸石^[37]、凹凸棒石^[38]、海泡石^[39]等。这些矿物均为多孔性材料,因此也有着较强的载氧能力及水下氧 MNBs 生成潜力,使得其在应用时除了可以对沉积物起物理性隔离作用外,还能对上覆水体和表层沉积物起增氧作用。具体材料的多孔结构参数,见表 1。

表 1 多孔矿物材料的孔结构参数

多孔材料	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	总孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/nm
蒙脱石	9.90	2.56	0.017	11.30
凹凸棒石	6.30	1.13	0.023	28.01

表 1 可知,蒙脱石和凹凸棒石的比表面积相对较低,均不足 $10 \text{ m}^2/\text{g}$,这可能与天然矿物材料的纯度较低有关^[40];两种材料的平均孔径均介于 2~50 nm 范围内,属于天然介孔矿物材料。

2.2 改性多孔矿物的氧 MNBs 释放及水体增氧性能

2.2.1 氧微米气泡(MBs)释放特征 MNBs 有体相和界面两种形态,体相 MNBs 分散在水中,界面 MNBs 附着在表面上^[41]。改性材料入水后,过饱和和吸附的氧在水中脱附,而脱附的氧气需通过材料的表面孔释放到水体中,此时材料的表面孔对

脱附的氧气起分散作用,表面孔的大小决定了气泡的尺寸,即矿物材料的表面孔对氧 MNBs 气泡起成形作用。多孔材料法氧 MNBs 的生成机理类似于多孔膜法^[42],只是不需要提供额外的气源和动力。多孔矿物材料经改性并置于水环境后可以生成大量的 MNBs。在该实验中,微米级气泡在水中轮廓清晰,呈规则的球状,其中体相气泡生成后进入到上覆水体中,而界面气泡附着在材料的表面上,凹凸棒石表面附着气泡较多,而蒙脱石附着气泡较少,见图 2。

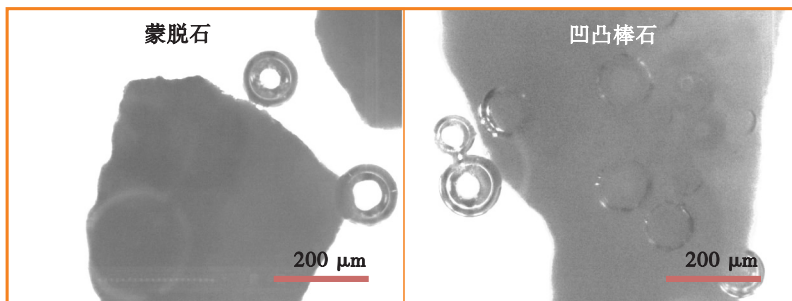


图 2 MBs 特征

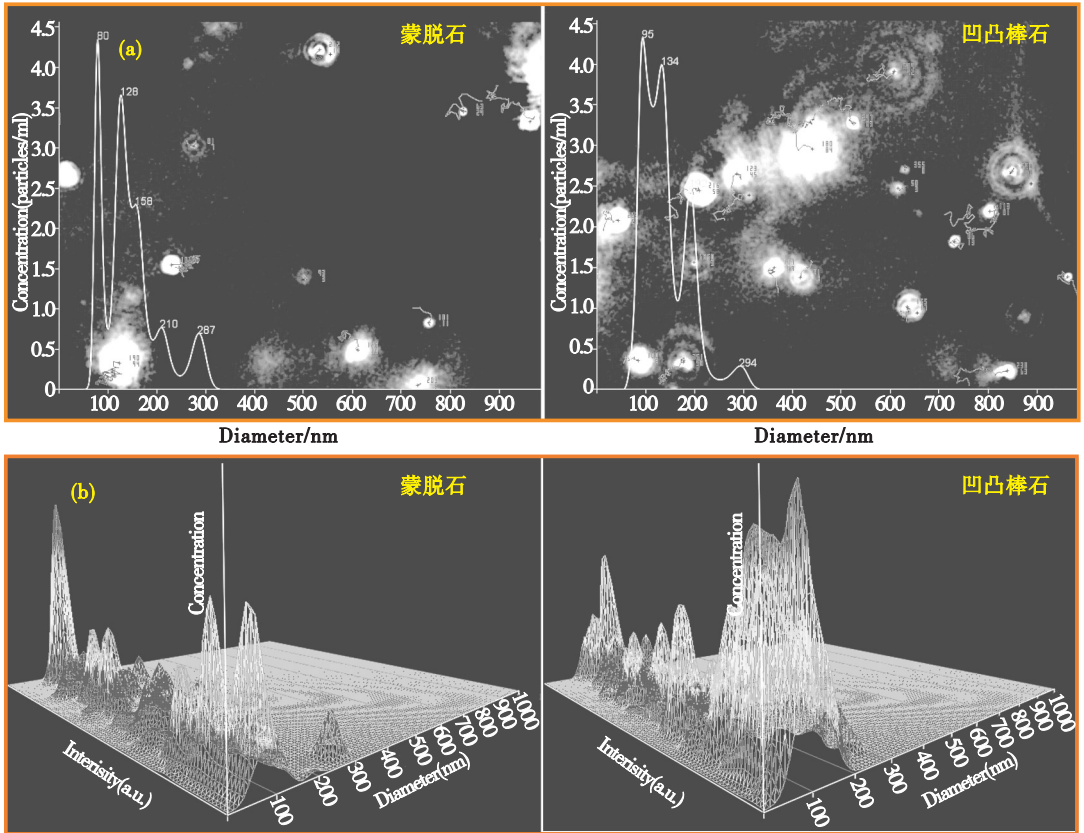
通过显微镜观察气泡的生成过程,可以发现气泡倾向于在内外压差相对较小、尺寸较大的表

面孔处生成。这与微孔管气泡的形成过程中气泡首先在较大孔处生成的情况类似^[42]。图 2 中所

示两种材料生成的 MBs 的粒径均在 $100\ \mu\text{m}$ 左右。文献[43]报道,1 个 $100\ \mu\text{m}$ 的气泡在水中的上升速率为 $5.56\ \text{mm/s}$,意味着其在 $1\ \text{m}$ 高的水体中的停留时间长达 $180\ \text{s}$,如此缓慢的上升速率和较长的水体停留时间将使氧 MBs 具有较高的

上覆水氧传质效率。

2.2.2 氧纳米气泡 (NBs) 释放特征 文中用 NanoSight 颗粒跟踪分析仪对改性材料释放到上覆水体中的体相 NBs 进行测定。具体结果见图 3 和表 2。



a. 实时检测的 NBs 及其粒径分布;b. 粒径 - 光强 - 浓度 3D 图

图 3 NBs 特征

表 2 改性多孔矿物材料释放的 NBs 的浓度和粒径特征

多孔材料	浓度/ $\text{E}8 \cdot \text{mL}^{-1}$	平均粒径/nm	D_{10}/nm	D_{50}/nm	D_{90}/nm
蒙脱石	3.22	140.9	80.0	132.8	213.9
凹凸棒石	3.90	144.5	89.2	131.4	207.1

注: $D_{10/50/90}$ 为累计粒径分布百分数分别达到 10%、50% 和 90% 时所对应的 NBs 的粒径。

图 3 和表 2 可知,两种改性多孔矿物材料在释放 MBs 的同时,也释放了大量的 NBs,NBs 可摆脱水体浮力的影响而在水中做不规则的布朗运动;改性凹凸棒石比改性蒙脱石有更高的 NBs 释放效率,其释放到上覆水体中的 NBs 的浓度分别为 3.90 和 $3.22\ \text{E}8 \cdot \text{mL}^{-1}$;两种材料释放的 NBs 的粒径接近,基本均分布在 $80.0 \sim 213.9\ \text{nm}$ 粒径范围内,与 ZHANG et al^[29]用天然沸石和土壤颗

粒制备的 NBs 70% 都小于 $200\ \text{nm}$ 的结果相类似。在粒径 - 光强 - 浓度图中(图 3b),NBs 多分布在光强相对较弱的区域,说明改性材料释放的 NBs 在水溶液中对光的反射较弱。

目前的检测技术尚不能有效观察到不规则表面的界面 NBs,但考虑到两种材料均能生成大量的 NBs,且 NBs 拥有比 MBs 更大的比表面能、更易于吸附在界面上^[44],在材料表面可有效固定 MBs

的条件下(图2),可推测,天然矿物材料同样可以有效吸附/固定NBs。NBs具有传统意义上的气泡所没有的超长寿命,其可在水中稳定存在数周^[45]至数月^[22];NBs还因表面附着羟基($\cdot\text{OH}$)而具有高活性的特性^[23]。氧NBs的稳定性和高活性使其在增氧/氧化上具有天然的优势。

2.2.3 氧MNBs气体释放量 本研究用体积法测定的氧MNBs释放量,其为改性多孔材料在水下释放的有效氧MNBs气体总量,包括体相MNBs和界面MNBs,见图4。

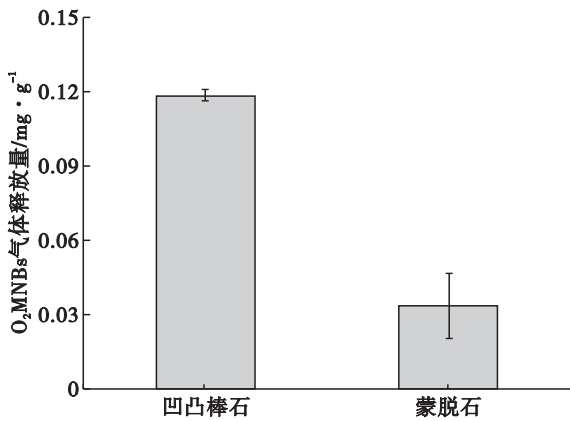


图4 改性多孔矿物材料的氧MNBs气体释放量

图4可见,凹凸棒石的氧MNBs释放量较大,为0.12 mg/g;蒙脱石释放量相对较小为0.03 mg/g。由此结果连同表1中所述两种材料的孔结构特征可知,氧MNBs的释放量并不完全由材料的比表面积决定,因为不同材料的氧吸附量不同,且材料在改性后还经历了减压过程和短暂的空气暴露过程,这两个过程都会使高压时被吸附的氧气发生脱附,而气体的脱附速率和入水前的脱附量与气体和材料的相互作用大小密切相关^[46]。在氧气与多孔矿物材料相互作用大小不明确的情况下,该氧MNBs气体释放量表示材料经载氧和一定程度上的氧脱附过程之后被转移到水中、在水下有效释放的氧MNBs的气体释放量,其测定方法简单、可靠,可在较大程度上反映改性材料对上覆水体及表层沉积物的增氧效果。在气泡粒径接近的情况下,较高的氧MNBs气体释放量能形成更多的氧MNBs,使更多的氧体相MNBs进入上覆水体,也为材料界面吸附/固定氧界面

MNBs提供更多的气泡来源。与此同时,还有部分被材料携带到水中、但未能有效释放的氧存在于材料颗粒的内部孔隙中,受目前检测技术的限制,尚不能被有效测定,但其在改性材料形成长期、稳定的含氧覆盖层上发挥着不可替代的作用。

2.2.4 上覆水增氧性能 凹凸棒石和蒙脱石改性覆盖后对上覆水的增氧效果,见图5。

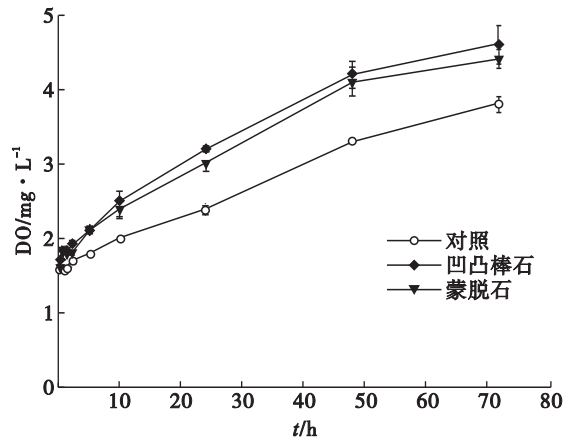


图5 改性多孔矿物材料对上覆水的增氧作用

图5中对照为未添加改性材料的处理,反映了体系中上附上(水深0.9 m)仅在大气复氧作用下的DO浓度变化。图5可知,在72 h时,对照处理中的DO浓度从1.5 mg/L升高到3.8 mg/L,而两种改性矿物材料的应用均对上覆水有明显的增氧作用,其增氧作用与图4中所示的氧MNBs释放量大致相符,凹凸棒石的增氧效果略高于蒙脱石,两种改性矿物材料将DO浓度从1.5 mg/L分别升高到4.6和4.4 mg/L,比对照处理分别提高0.8和0.6 mg/L。改性材料应用到水体后,生成了体相和界面两种形态的气泡,其中体相气泡生成后进入到上覆水体,粒径较大的MBs受浮力作用而上升,其在上升过程中实现氧从气泡到水体的传质;而粒径较小的NBs则可较稳定的存在于上覆水体中,并使上覆水维持一定的氧化性环境。因此,改性材料应用后上覆水的增氧作用主要由改性材料释放的体相氧MNBs引起的。

2.2.5 材料空隙水增氧性能 在体相氧MNBs进入上覆水体的同时,界面氧MNBs则被矿物材料的微表面所固定(图2),因此得以集中稳定地保存在改性材料覆盖层中,在实际应用中覆盖层

与厌氧的表层沉积物直接接触,所以被固定的界面氧 MNBs 可以对沉积物-水界面进行增氧。界面氧 MNBs 主要是通过气体扩散作用使氧从气泡中转移到周围与多孔矿物紧密接触的水体中,因此改性矿物材料对材料空隙水的增氧效果代表了其氧化表层沉积物的能力。两种改性矿物材料(30.0 g, 约 1 cm 厚)对材料空隙水和上覆水的增氧效果,见图 6。

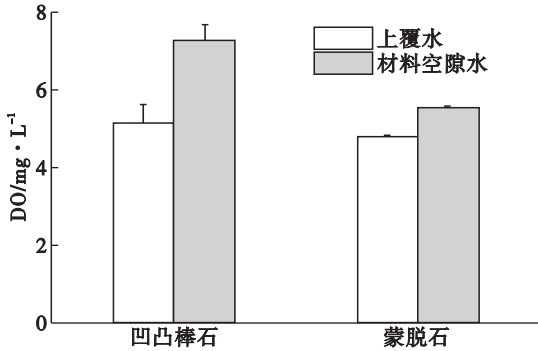


图 6 改性多孔矿物材料对材料空隙水和上覆水的增氧效果

图 6 可知,其增氧效果与改性材料的氧 MNBs 气体释放量(图 4)和改性材料对界面气泡的固定效率(图 2)相一致,在改性材料应用 24 h 后,凹凸棒石和蒙脱石的材料空隙水 DO 浓度从 1.6 mg/L 分别升高到 7.3 和 5.6 mg/L,比相应的上覆水 DO 浓度分别高出 2.1 和 0.8 mg/L,有着较高氧 MNBs 气体释放量和较高界面气泡固定效率的凹凸棒石也有着较高的材料空隙水增氧效果。该结果充分

体现了材料界面氧 MNBs 对表层沉积物的增氧作用。

改性多孔矿物材料生成的界面氧 MNBs 主要分为两种,第一种是被固定在材料外表面的氧 MNBs,其可能是未从材料表面脱离的 MNBs,也可能是脱离后又被材料重新吸附的 MNBs;第二种是位于材料内表面,即材料内部纳米级孔隙中的氧 MNBs,也是上述未能有效释放的材料颗粒中的氧。第一种气泡有更快的供氧速率,而第二种气泡有利于形成更稳定、更持久的氧 MNBs 矿物覆盖层。在实际应用中,界面氧 MNBs 对于缓解富营养化引起的水体缺氧起着十分关键的作用。界面气泡被集中稳定地保存在覆盖层中,能长效改善厌氧表层沉积物的氧化还原环境,具体说来,含界面氧 MNBs 的覆盖层一方面可以促进沉积物中的活性磷被铁锰氧化物(氢氧化物)固定,减少内源营养盐负荷^[16],另一方面也大大减少了沉积物中还原性污染物对上覆水体 DO 的消耗,有利于天然水体的修复。

2.3 孔材料法改性多孔矿物氧 MNBs 的生成和增氧作用机理分析

孔材料法氧 MNBs 改性多孔矿物的改性过程及其应用到缺氧/厌氧水体后氧 MNBs 的增氧机理,见图 7。多孔矿物材料从改性到实际发挥增氧功能前后共包括以下 5 个基本过程。

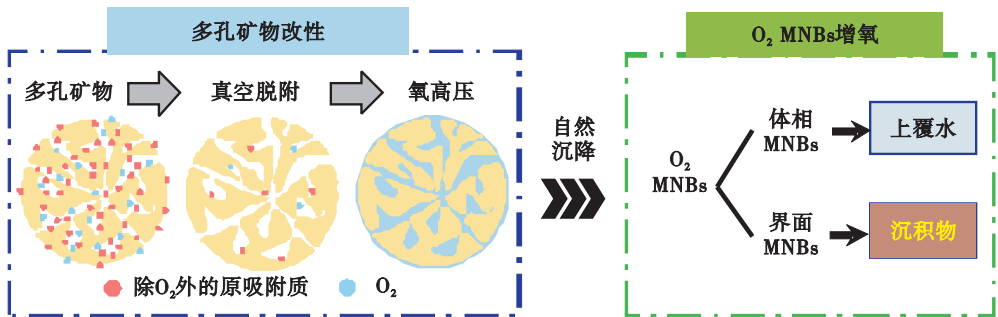


图 7 多孔矿物材料改性及氧 MNBs 增氧机理

(1) 材料载氧改性。用真空变压吸附法将多孔矿物材料表面原来的吸附质如氮气、氧气等在真空条件下脱附,再填充以氧气,并用高压条件强化氧气的吸附量。

(2) 沉降输氧。改性材料降压后立刻应用于

目标水体对沉积物进行覆盖,被多孔矿物材料吸附的氧气通过矿物的自然沉降被转移到沉积物表面。

(3) 氧 MNBs 生成。矿物材料的表面孔对从材料中脱附的氧气起分散作用,使脱附的氧气以

氧 MNBs 的形式释放到水体中。

(4) 氧 MNBs 固定。未从材料表面脱离的氧 MNBs 或脱离后被材料外表面重新吸附的氧 MNBs, 连同材料内部孔隙内的氧 NBs, 被集中、稳定地固定在多孔矿物材料覆盖层中。

(5) 增氧作用。氧体相 MNBs 释放分散到上覆水体中对上覆水体进行增氧, 而氧界面 MNBs 被固定到材料覆盖层中对沉积物-水界面进行增氧。另外, 含氧覆盖层还能将沉积物中的还原性污染物隔离在覆盖层之下, 使其不再消耗上覆水中的 DO。

2.4 环境意义

氧 MNBs 改性矿物覆盖增氧技术是一种湖泊地质工程新方法^[29]。改性矿物材料在目标水体应用后, 生成了体相和界面两种形态的氧 MNBs, 其作用分别类似于传统意义上的曝氧^[14]和沉积物硝酸钙注射技术^[15], 可分别对上覆水体和表层沉积物进行增氧。沉积物作为各种有机污染物的储蓄库, 积累了数量庞大的耗氧物质, 单靠多孔材料负载的氧来氧化这些有机污染物是不现实的。但改性多孔矿物材料通过固定氧 MNBs 的方式将氧集中、稳定的保存在覆盖层中, 可长效逆转厌氧表层沉积物的氧化还原状态, 从而有效抑制磷等营养盐的释放, 并促进铁、硫等元素以高价的氧化态形式存在于沉积物中, 减少致黑、致臭物质生成, 从而有效消除水体黑臭现象^[47]。与此同时, 一定厚度的改性材料覆盖层还有隔离的作用, 可将沉积物中的污染物有效的隔离在改性材料覆盖层之下^[34], 也使沉积物不再消耗上覆水体中的 DO。因此, 将该改性材料应用于湖泊地质工程中, 其在功能上综合了传统上覆水增氧、水下覆盖和沉积物增氧这三项技术的作用, 并可能通过影响营养物质的迁移转化而缓解湖泊的富营养化^[29]。该改性矿物覆盖技术通过矿物的自然沉降将氧输送到沉积物表面, 对水体的干扰小。

3 结论

文章通过天然矿物凹凸棒石和蒙脱石研究了孔材料法氧 MNBs 改性矿物材料氧 MNBs 的释放

和增氧性能, 并对其生成和增氧机理进行了分析, 得出以下结论。

(1) 光学显微镜和 NanoSight 测试结果表明改性多孔矿物材料可在水下有效生成氧 MNBs, 生成 MBs 的粒径在 100 μm 左右, NBs 的粒径主要分布在 80.0 ~ 213.9 nm 范围内; 改性凹凸棒石比蒙脱石有更高的氧 MNBs 气体释放量和气泡固定效率, 其释放量分别为 0.12 和 0.03 mg/g。

(2) 改性矿物材料可实现对上覆水体和材料空隙水的同步增氧, 与氧 MNBs 释放性能相对应, 改性凹凸棒石比蒙脱石有更好增氧性能。在实验体系中, 改性凹凸棒石和蒙脱石应用 24 h 后可将材料空隙水 DO 浓度从 1.6 mg/L 分别提升到 7.3 和 5.6 mg/L, 比相应的上覆水 DO 浓度分别高出 2.1 和 0.8 mg/L; 应用 72 h 后可将上覆水(水深 0.9 m) DO 浓度从 1.5 mg/L 分别提升到 4.6 和 4.4 mg/L, 比对照处理分别提高 0.8 和 0.6 mg/L。

(3) 研究发现材料表面孔对负载的氧气起分散作用进而生成氧 MNBs, 其中体相氧 MNBs 分散在水体中, 对上覆水体进行增氧; 而界面氧 MNBs 被固定到材料覆盖层中, 有对沉积物-水界面进行增氧的潜力。

(4) 不同多孔性矿物均可制备氧 MNBs 改性材料, 具备改善上覆水体和表层沉积物缺氧/厌氧的潜能, 但氧 MNBs 释放和增氧性能不同, 该研究提出的氧 MNBs 气体释放量和材料对气泡固定效率的方法可用于湖泊地质工程中增氧/覆盖材料的筛选。

参考文献

- [1] DIAZ R J. Overview of hypoxia around the world[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(2): 275 - 281.
- [2] GOODAY A J, JORISSEN F, LEVIN L A, et al. Historical records of coastal eutrophication - induced hypoxia[J]. *Biogeosciences*, 2009, 6(8): 1707 - 1745.
- [3] FRIEDRICH J, JANSSEN F, ALEJNIK D, et al. Investigating hypoxia in aquatic environments; diverse approaches to addressing a complex phenomenon[J]. *Biogeosciences*, 2014, 11(4): 1215 - 1259.
- [4] WANG H, DAI M, LIU J, et al. Eutrophication - Driven Hypoxia in the East China Sea off the Changjiang Estuary[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5): 2255 - 2263.
- [5] SHEN Q, ZHOU Q, SHAGN J, et al. Beyond hypoxia: Occurrence and characteristics of black blooms due to the decomposition of the submerged plant *Potamogeton crispus* in a shallow lake[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(2): 281 - 288.

- [6] 刘晓玲,徐瑶瑶,宋晨,等.城市黑臭水体治理技术及措施分析[J].环境工程学报,2019,13(3):519-529.
- [7] WANG X, WANG Y, SUN C, et al. Formation mechanism and assessment method for urban black and odorous water body: A review[J]. The Journal of Applied Ecology, 2016, 27(4): 1331-1340.
- [8] 杨艳,邓伟明,何佳,等.溶解氧对滇池沉积物氮磷释放特征影响研究[J].环境保护科学,2018,44(5):36-41.
- [9] RABALAIS N N, TUMER R E, WISEMAN W J. Hypoxia in the Gulf of Mexico[J]. Journal of Environmental Quality, 2001, 30(2): 320-329.
- [10] ZHANG Y, WU Z, LIU M, et al. Dissolved oxygen stratification and response to thermal structure and long-term climate change in a large and deep subtropical reservoir (Lake Qiandaohu, China) [J]. Water Research, 2015, 75: 249-258.
- [11] DIAZ R J, ROSENBERG R. Marine benthic hypoxia: A review of its ecological effects and the behavioural responses of benthic macrofauna [J]. Oceanography and Marine Biology - an Annual Review, 1995, 33: 245-303.
- [12] FAITHFULL C L, HAMILTON D P, BURGER D F, et al. Waikato peat lakes sediment nutrient removal scoping exercise[J]. CBER Contract Report 2008.
- [13] PREPAS E E, BURKE J M. Effects of hypolimnetic oxygenation on water quality in Amisk Lake, Alberta, a deep, eutrophic lake with high internal phosphorus loading rates [J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 1997, 54(9): 2111-2120.
- [14] BORMANS M, MARSALEK B, JANCULA D. Controlling internal phosphorus loading in lakes by physical methods to reduce cyanobacterial blooms; a review [J]. Aquatic Ecology, 2016, 50(3): 407-422.
- [15] YAMADA T M, SUEITT A P E, BERALDO D A S, et al. Calcium nitrate addition to control the internal load of phosphorus from sediments of a tropical eutrophic reservoir: Microcosm experiments [J]. Water Research, 2012, 46(19): 6463-6475.
- [16] LIU X, TAO Y, ZHOU K, et al. Effect of water quality improvement on the remediation of river sediment due to the addition of calcium nitrate [J]. Science of the Total Environment, 2017, 575: 887-894.
- [17] 余光伟,余绵梓,种云霄,等.投加硝酸钙对城市黑臭河道底泥氮迁移转化的影响[J].环境工程学报,2015,9(8):3625-3632.
- [18] WANG W H, WANG Y, FAN P, et al. Effect of calcium peroxide on the water quality and bacterium community of sediment in black-odor water [J]. Environmental pollution, 2019, 248: 18-27.
- [19] ZHOU J, LI D, CHEN S, et al. Sedimentary phosphorus immobilization with the addition of amended calcium peroxide material [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 357: 288-297.
- [20] RASTINFARD A, NAZARPAK M H, MOZTARZADEH F. Controlled chemical synthesis of CaO2 particles coated with polyethylene glycol: characterization of crystallite size and oxygen release kinetics [J]. Rsc Advances, 2018, 8(1): 91-101.
- [21] LEE C S, THANH T L, KIM E J, et al. Fabrication of novel oxygen-releasing alginate beads as an efficient oxygen carrier for the enhancement of aerobic bioremediation of 1,4-dioxane contaminated groundwater [J]. Bioresource Technology, 2014, 171: 59-65.
- [22] ETCHEPARE R, OLIVEIRA H, NICKNIG M, et al. Nanobubbles: Generation using a multiphase pump, properties and features in flotation [J]. Minerals Engineering, 2017, 112: 19-26.
- [23] AGARWAL A, NG W J, LIU Y. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment [J]. Chemosphere, 2011, 84(9): 1175-1180.
- [24] TEMESGEN T, BUI T T, HAN M, et al. Micro and nanobubble technologies as a new horizon for water-treatment techniques: A review [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2017, 246: 40-51.
- [25] LI H, HU L, SONG D, et al. Characteristics of micro-nano bubbles and potential application in groundwater bioremediation [J]. Water Environment Research, 2014, 86(9): 844-851.
- [26] KHUNTIA S, MAJUMDER S K, GHOSH P. Microbubble-aided water and wastewater purification; a review [J]. Reviews in Chemical Engineering, 2012, 28(4-6): 191-221.
- [27] SAHARAN V K, BADVE M P, PANDIT A B. Degradation of Reactive Red 120 dye using hydrodynamic cavitation [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 178: 100-107.
- [28] TERASAKA K, HIRABAYASHI A, NISHINO T, et al. Development of microbubble aerator for waste water treatment using aerobic activated sludge [J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(14): 3172-3179.
- [29] ZHANG H, LYU T, BI L, et al. Combating hypoxia/anoxia at sediment-water interfaces: A preliminary study of oxygen nanobubble modified clay materials [J]. Science of the Total Environment, 2018, 637: 550-560.
- [30] SHI W, PAN G, CHEN Q, et al. Hypoxia remediation and methane emission manipulation using surface oxygen nanobubbles [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(15): 8712-8717.
- [31] YU P, WANG J, CHEN J, et al. Successful control of phosphorus release from sediments using oxygen nano-bubble-modified minerals [J]. The Science of the total environment, 2019, 663: 654-661.
- [32] FERREIRA D, BOAVENTURA M, BARCIA P, et al. Two-Stage vacuum pressure swing adsorption using AgLiLSX zeolite for producing 99.5+% oxygen from air [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(3): 722-736.
- [33] DING Z, HAN Z, FU Q, et al. Optimization and analysis of the VPSA process for industrial-scale oxygen production [J]. Adsorption - Journal of the International Adsorption Society, 2018, 24(5): 499-516.
- [34] ZHU T, CAO T, NI L, et al. Improvement of water quality by sediment capping and re-vegetation with Vallisneria spiralis L.: A short-term investigation using an in situ enclosure experiment in Lake Erhai, China [J]. Ecological Engineering, 2016, 86: 113-119.
- [35] JOSEFSSON S, SCHAANNING M, SAMUELSSON G S, et al. Capping efficiency of various carbonaceous and mineral materials for in situ remediation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran contaminated marine sediments: Sediment-to-water fluxes and bioaccumulation in boxcosm tests [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(6): 3343-3351.
- [36] 周莹,潘纲,陈灏.土壤原位覆盖对底泥的修复作用研究 [J].环境工程学报,2011,5(11):2459-2463.
- [37] XIONG C, WANG D, TAM N F, et al. Enhancement of active thin-layer capping with natural zeolite to simultaneously inhibit nutrient and heavy metal release from sediments [J]. Ecological Engineering, 2018, 119: 64-72.
- [38] YIN H, KONG M. Reduction of sediment internal P-loading from eutrophic lakes using thermally modified calcium-rich attapulgite-based thin-layer cap [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 151: 178-185.
- [39] YIN H, KONG M, FAN C. Batch investigations on P immobilization from wastewaters and sediment using natural calcium rich sepiolite as a reactive material [J]. Water Research, 2013, 47(13): 4247-4258.
- [40] ACKLEY M W, REGE S U, SAXENA H. Application of natural zeolites in the purification and separation of gases [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 61(1-3): 25-42.
- [41] LOHSE D, ZHANG X. Surface nanobubbles and nanodroplets [J]. Reviews of Modern Physics, 2015, 87(3): 981-1035.
- [42] 徐振华,赵红卫,方为茂,等.金属微孔管制造微气泡的研究 [J].环境污染治理技术与设备,2006,7(9):78-82.
- [43] EDZWALD J K. Dissolved air flotation and me [J]. Water Research, 2010, 44(7): 2077-2106.
- [44] HUANG T, LIU S, CHUANG Y, et al. Dynamics of hydrogen nanobubbles in KLH protein solution studied with in situ wet-TEM [J]. Soft Matter, 2013, 9(37): 8856-8861.
- [45] OHGAKI K, KHANH N Q, JODEN Y, et al. Physicochemical approach to nanobubble solutions [J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(3): 1296-1300.
- [46] LEON M, DIAZ E, VEGA A, et al. A kinetic study of CO2 desorption from basic materials: Correlation with adsorption properties [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 175: 341-348.
- [47] HUPFER M, LEWANDOWSKI J. Retention and early diagenetic transformation of phosphorus in Lake Arendsee (Germany) - consequences for management strategies [J]. Archiv Fur Hydrobiologie, 2005, 164(2): 143-167.