

镧改性沸石改良太湖底泥的磷吸附特征

李 佳, 詹艳慧, 林建伟^① (上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306)

摘要: 采用镧改性沸石对太湖底泥进行改良,通过吸附试验分析镧改性沸石改良太湖底泥的磷酸盐吸附特征。结果表明,Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型可以较好地描述太湖底泥对水体中较高浓度磷酸盐(1~15 mg · L⁻¹)的吸附平衡,根据 Langmuir 吸附方程,未改良太湖底泥对水体中磷的最大吸附容量为 791 mg · kg⁻¹,镧改性沸石添加量为 10、25 和 50 g · kg⁻¹的改良太湖底泥对水体中磷的最大吸附容量分别为 937、1 037 和 1 505 mg · kg⁻¹。准二级动力学模型可以较好地描述太湖底泥对磷酸盐的吸附动力学过程。太湖底泥对磷酸盐的去除能力随 pH 值增加而降低,其对磷酸盐的吸附属于自发和吸热过程。改良太湖底泥对磷酸盐的吸附能力明显高于未改良太湖底泥,并且其吸附能力随镧改性沸石添加量的增加而增加。镧改性沸石添加量为 10~50 g · kg⁻¹的改良太湖底泥的磷吸附-解吸平衡浓度为 0.129~0.241 mg · L⁻¹,明显低于未改良太湖底泥(0.386 mg · L⁻¹)。被改良底泥中镧改性沸石所吸附的磷以 NaOH-P 和 HCl-P 等较稳定的形态存在,厌氧状态下不易释放。

关键词: 镧改性沸石; 改良; 底泥; 磷酸盐; 吸附

中图分类号: X524 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4831(2013)04-0500-07

Effect of La-Modified Zeolite on Phosphate Sorption of Taihu Lake Sediments. LI Jia, ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei (College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Through batch sorption tests, effect of La-modified zeolite (LMZ) on phosphate sorption of Taihu Lake sediments was investigated. Langmuir and Freundlich equations were found to be quite useful to describe sorption equilibrium of phosphate (1-15 mg · L⁻¹ in concentration) on Taihu Lake sediments in the lake. According to the Langmuir isotherm model, the maximum phosphate sorption capacity of the original Taihu Lake sediment was 791 mg · kg⁻¹, and that of the Taihu Lake sediments amended with 10, 25 and 50 g · kg⁻¹ LMZ was 937, 1 037 and 1 505 mg · kg⁻¹, respectively. The pseudo-second-order model could be used to describe phosphate sorption kinetics of the Taihu Lake sediments in the lake. The phosphate sorption capacity of the Taihu Lake sediments decreased with increasing solution pH. The sorption of phosphate on the Taihu Lake sediments was a spontaneous endothermic process. The phosphate adsorption/desorption equilibrium concentration of the Taihu Lake sediments amended with 10-50 g · kg⁻¹ LMZ was 0.129-0.241 mg · L⁻¹, which was much lower than that of the original Taihu Lake sediments (0.386 mg · L⁻¹). The phosphate adsorption/desorption equilibrium concentration of the LMZ-amended Taihu Lake sediments decreased with increasing LMZ dosage. Sequential extractions of phosphorus from phosphate-sorbed original Taihu Lake sediments and LMZ-amended Taihu Lake sediments indicate that most of the phosphate adsorbed by LMZ in the sediments existed in the forms of NaOH-P and HCl-P, which are quite stable and unlikely to get released under anaerobic conditions.

Key words: La-modified zeolite; amendment; sediment; phosphate; sorption

磷是湖泊富营养化最主要的限制性因子,其来源包括外源输入和内源释放^[1-3]。底泥作为湖泊水体中磷的重要蓄积库,当环境条件发生改变时,底泥中蓄积的磷会再次释放进入水体,成为引起湖泊富营养化的内源^[2,4]。因此,控制污染底泥中磷的释放对于湖泊富营养化防治非常重要。目前,国内外应用较多的底泥污染控制技术是底泥疏浚和原位覆盖^[5]。底泥原位改良技术是近年来新出现的一种底泥污染控制技术,与底泥疏浚和原位覆盖技术相比,该技术对现存底栖生态系统的破坏性更小^[5]。此外,底泥原位改良技术还可以与底泥疏浚

技术联合使用,即底泥疏浚后向残留底泥中添加吸附剂以降低底泥再悬浮对水体的二次污染^[5]。已有研究考察了许多吸附剂对底泥中有机污染物、重金属和磷的钝化效果^[5-7]。向底泥添加活性炭可以有效降低底泥中多环芳烃、多氯联苯和有机氯农药

收稿日期: 2012-12-22

基金项目: 国家自然科学基金(50908142); 上海市科学技术委员会科研项目(10230502900); 上海市教委重点学科建设项目(J50702); 上海高校青年教师培养资助计划(ZZhy12012); 上海市大学生创新活动计划(B-5106-12-0030)

① 通信作者 E-mail: jwlin@shou.edu.cn

等有机污染物的释放风险^[5]。采用镧改性黏土(Phoslock[®])改良底泥可以明显增强底泥对磷的固定能力^[6]。镧改性沸石对水体中磷酸盐具备较强的吸附能力^[8]。因此,采用镧改性沸石对底泥进行改良可以降低底泥中磷向水体迁移的风险。研究底泥对磷的吸附特征有助于理解底泥和上覆水之间的磷交换过程。尽管目前国内外关于底泥对磷吸附特征的研究较多^[9-12],但是关于镧改性沸石改良底泥对磷吸附特征的研究尚鲜见报道。为此,通过吸附试验分析镧改性沸石改良太湖底泥的磷吸附特征,以期应用镧改性沸石控制湖泊底泥中磷的释放提供参考。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

试验所用的天然沸石源自浙江省缙云县,其粒径 $<0.075\text{ mm}$,X射线衍射分析结果表明该沸石含 $w=66\%$ 的斜发沸石、 $w=19\%$ 的丝光沸石和 $w=15\%$ 的二氧化硅。底泥样品于2011年10月采自江苏太湖($31^{\circ}31'56''\text{ N}$, $120^{\circ}12'17''\text{ E}$),运回实验室后自然风干,破碎,过 0.075 mm 孔径筛,备用。底泥有机质含量分析方法参见文献^[3],pH分析方法参见文献^[13],总磷含量分析方法参见文献^[14]。太湖底泥 w (有机质)为 $21\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,pH值为7.01, w (总磷)为 $520\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。试验所用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。试验用水为去离子水。

1.2 镧改性沸石制备

准确称取 10 g 天然沸石置于 100 mL 水中,形成悬浊液,再加入 5 g 氯化镧,通过磁力搅拌使氯化镧溶解并使天然沸石处于悬浮状态,再用 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液调节混合液的pH值为10。反应完全后进行固液分离,再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 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱内烘干,破碎后即得到镧改性沸石。

1.3 太湖底泥制备

分别称取 10 g 太湖底泥置于4个锥形瓶中,再分别加入 0 、 0.1 、 0.25 和 0.5 g 镧改性沸石。向上述4个锥形瓶中分别加入 100 mL $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KCl溶液,再置于 298 K 恒温振荡器中以 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 进行振荡。反应一段时间后取出锥形瓶中的固体样品,风干,破碎,过 0.075 mm 孔径筛后即得到用于后续吸附试验的固体样品。镧改性沸石添加量为 0 、 0.1 、 0.25 和 0.5 g 的固体样品编号分别记为 $1^{\#}$ 、 $2^{\#}$ 、 $3^{\#}$ 和 $4^{\#}$, $1^{\#}$ 固体样品为未添加镧改性沸

石的太湖底泥(对照), $2^{\#}$ 、 $3^{\#}$ 和 $4^{\#}$ 固体样品分别为含 10 、 25 和 $50\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以干底泥计)镧改性沸石的改良太湖底泥。

1.4 试验方法

1.4.1 吸附等温试验

采用 KH_2PO_4 配制初始质量浓度为 $0\sim 15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷溶液,并调节磷溶液pH值至7。分别量取 20 mL 的上述磷溶液置于一系列锥形瓶中,并分别加入 0.1 g 太湖底泥,再置于 298 K 恒温振荡器中以 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 进行振荡。反应 24 h 后离心分离,并采用钼锑抗分光光度法测定上清液中磷浓度。试验设置2组平行。

1.4.2 吸附动力学试验

采用 KH_2PO_4 配制初始质量浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷溶液,并调节磷溶液pH值至7。分别量取 20 mL 上述磷溶液置于一系列锥形瓶中,并分别加入 0.1 g 太湖底泥,再置于 298 K 恒温振荡器中以 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 进行振荡。反应一段时间(0.25 、 0.5 、 1 、 2 、 4 、 6 、 8 、 14 、 18 和 24 h)后离心分离,再采用钼锑抗分光光度法测定上清液中磷浓度。试验设置2组平行。

1.4.3 温度影响试验

采用 KH_2PO_4 配制初始质量浓度为 $1\sim 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷溶液,并调节磷溶液pH值至7。分别量取 20 mL 上述磷溶液置于一系列锥形瓶中,并分别加入 0.1 g 太湖底泥,再分别置于 288 、 298 和 308 K 恒温振荡器中以 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 进行振荡。反应 24 h 后离心分离,再采用钼锑抗分光光度法测定上清液中磷浓度。试验设置2组平行。

1.4.4 pH影响试验

采用 KH_2PO_4 配制初始质量浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷溶液,并调节磷溶液pH值至 $4\sim 11$ 。分别量取 20 mL 上述磷溶液置于一系列锥形瓶中,并分别加入 0.1 g 太湖底泥,再置于 298 K 恒温振荡器中以 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 进行振荡。反应 24 h 后离心分离,再采用钼锑抗分光光度法测定上清液中磷浓度。试验设置2组平行。

1.4.5 吸附产物磷形态分析试验

采用文献^[15]的方法分析吸附磷后 $1^{\#}$ 和 $4^{\#}$ 固体样品中各形态无机磷含量,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连续提取法分析吸附磷后 $1^{\#}$ 和 $4^{\#}$ 固体样品中的有机磷(Org-P)含量^[14]。试验设置3组平行。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

图1为初始磷浓度对镧改性沸石改良太湖底泥吸附磷的影响。从图1可以看出,当水体初始 $\rho(\text{磷}) \leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,未改良太湖底泥对磷的吸附量为负值;当水体初始 $\rho(\text{磷}) \leq 0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,两种太湖底泥对磷的吸附量均为负值。这说明当

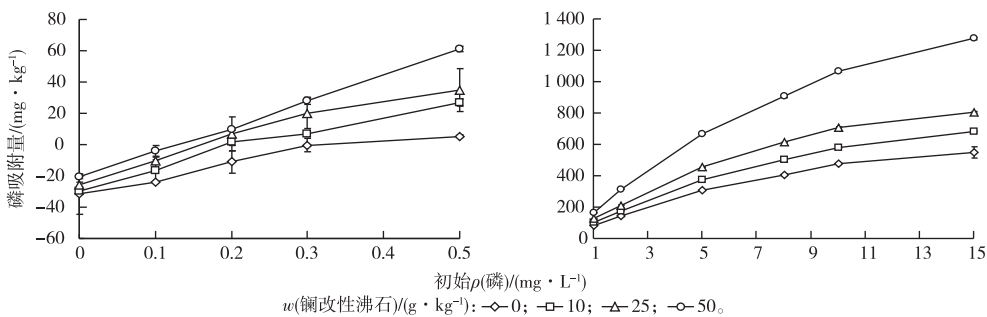


图1 初始磷浓度对镧改性沸石改良太湖底泥吸附磷的影响

Fig. 1 Effect of initial concentration of phosphate on phosphate sorption by Taihu Lake sediments amended with lanthanum-modified zeolite

当水体磷浓度较低时,底泥对磷的等温吸附行为可以采用线性吸附方程进行模拟^[2,4]。线性吸附方程表述为

$$q_e = mC_e - P_{NA} \quad (1)$$

式(1)中, q_e 为底泥对磷的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_e 为水体磷平衡质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; P_{NA} 为本底吸附态磷含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; m 为斜率, $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$,用来衡量底泥对水体中磷的吸附效率。磷吸附-解吸平衡浓度($C_{0,EP}$)的计算公式为 $C_{0,EP} = P_{NA}/m$ 。 $C_{0,EP}$ 是评估底泥吸附或者释放磷的重要参数。当水体磷浓度低于 $C_{0,EP}$ 时,底泥将向水体中释放磷;当水体磷浓度超过 $C_{0,EP}$ 时,底泥会吸附水体中的磷并重新建立平衡^[2,4]。

当水体磷浓度较高时,底泥对磷的等温吸附行为可以采用Langmuir和Freundlich吸附方程进行模拟。Langmuir吸附方程^[11,16]表述为

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (2)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

式(2)中, q_m 为底泥对水体中磷的最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; K_L 为Langmuir吸附平衡常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。采用无量纲的常数-分离因数(R_L)进一步分析Langmuir吸附方程。根据 R_L 可将等温吸附方程的

水体初始磷浓度较低时,太湖底泥呈现出对磷的负吸附,即释磷现象。改良太湖底泥对磷的单位吸附量随着初始磷浓度的增加而增加。不同初始磷浓度条件下改良太湖底泥对磷的单位吸附量均高于对照,并且改良太湖底泥对磷的吸附量随着镧改性沸石添加量的增加而增加。这说明采用镧改性沸石对太湖底泥进行改良可以明显提高太湖底泥对磷的固定能力。

吸附类型分为4类: $0 < R_L < 1$, 优惠吸附; $R_L > 1$, 非优惠吸附; $R_L = 1$, 线性吸附; $R_L = 0$, 不可逆吸附^[16]。Freundlich吸附方程^[16]表述为

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

式(4)中, K_F 和 $1/n$ 为Freundlich吸附平衡常数。

从表1可知,镧改性沸石改良太湖底泥对磷的吸附效率明显高于对照,而磷吸附-解吸平衡浓度明显低于对照,这表明改良太湖底泥中磷释放的可能性明显低于未改良太湖底泥。随着改良底泥中镧改性沸石含量的增加, m 值逐渐增加,磷吸附-解吸平衡浓度逐渐降低,这表明随着镧改性沸石含量的增加,改良底泥对水体中磷的吸附效率逐渐增加,改良底泥中磷释放的可能性逐渐降低。

从表1还可知,Langmuir和Freundlich吸附方程均可以较好地描述改良太湖底泥对水体中较高浓度磷的等温吸附行为。根据Langmuir吸附方程的拟合结果,未改良太湖底泥对水体中磷的最大吸附容量为 $791 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,镧改性沸石添加量为10、25和 $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的改良太湖底泥对磷的最大吸附容量分别为937、1 037和 $1 505 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。笔者计算得到的 R_L 值位于 $0 \sim 1$ 之间,这说明改良太湖底泥和对照对水体中磷的吸附均属于优惠吸附^[12,16]。改良太湖底泥吸附磷的 K_F 值大于对照,这说明镧改性

沸石改良太湖底泥对水体中磷的吸附能力强于未改良太湖底泥。

表 1 等温吸附模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of the isothermal phosphate sorption model onto Taihu Lake sediments unamended and amended with lanthanum-modified zeolite

w (镧改性沸石)/ ($g \cdot kg^{-1}$)	线性方程 ¹⁾				Langmuir 方程 ²⁾			Freundlich 方程 ²⁾		
	m / ($L \cdot kg^{-1}$)	P_{NA} / ($mg \cdot kg^{-1}$)	$C_{0,EP}$ / ($mg \cdot L^{-1}$)	r^2	q_m / ($mg \cdot kg^{-1}$)	K_L / ($L \cdot mg^{-1}$)	r^2	K_F	$1/n$	r^2
0	118	45.7	0.386	0.818	791	0.186	0.994	124	0.641	0.989
10	235	56.6	0.241	0.866	937	0.224	0.993	169	0.616	0.990
25	650	107.0	0.164	0.963	1 037	0.311	0.991	232	0.573	0.987
50	735	94.9	0.129	0.950	1 505	0.547	0.990	458	0.530	0.986

1) 水体初始磷质量浓度为 0~0.5 $mg \cdot L^{-1}$; 2) 水体初始磷质量浓度为 1~15 $mg \cdot L^{-1}$ 。 m 为吸附效率; P_{NA} 为本底吸附态磷含量; $C_{0,EP}$ 为磷吸附-解吸平衡浓度; q_m 为磷最大吸附量; K_L 、 K_F 和 $1/n$ 为吸附平衡常数。

2.2 吸附动力学

从图 2 可以看出,改良太湖底泥对磷的吸附动力学过程符合初期快速吸附、后期缓慢稳定的特征,即初始处于快速吸附阶段,随后进入缓慢吸附阶段,再逐步达到吸附平衡。改良太湖底泥对磷的吸附量高于对照,且吸附量随镧改性沸石添加量的增加而增加。

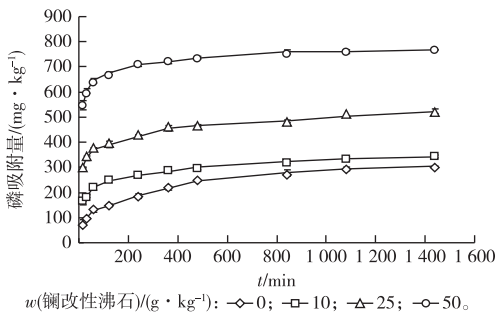


图 2 镧改性沸石改良太湖底泥对磷的吸附动力学曲线

Fig. 2 Phosphate sorption kinetic curves of LMZ-amended Taihu Lake sediments

准一级和准二级动力学吸附模型加以描述。线性化的准一级和准二级吸附动力学模型^[10,16-17]为

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \tag{5}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2}, \tag{6}$$

$$h = k_2 q_e^2. \tag{7}$$

式(5)~(7)中, q_t 为 t 时刻的磷吸附量, $mg \cdot kg^{-1}$; k_1 为准一级吸附动力学速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级吸附动力学速率常数, $kg \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$; h 为初始时刻底泥对水体中磷的去除速率, $mg \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}$ 。

从表 2 可知,虽然准一级动力学吸附模型拟合的相关系数较高,但是拟合得到的平衡吸附量 $q_{e,cal}$ 与试验值 $q_{e,exp}$ 相差较大,而由准二级动力学吸附模型拟合得到的平衡吸附量 $q_{e,cal}$ 与试验值 $q_{e,exp}$ 较为接近。因此,准二级动力学吸附模型更适合描述改良太湖底泥对水体中磷的吸附动力学过程。改良太湖底泥的 h 值高于对照,并且其值随镧改性沸石添加量的增加而增加,这说明采用镧改性沸石改良太湖底泥可以提高底泥对水体中磷的吸附速率。

底泥对水体中磷的吸附动力学过程可以采用

表 2 吸附动力学模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of the phosphate sorption kinetic model

w (镧改性沸石)/ ($g \cdot kg^{-1}$)	$q_{e,exp}$ / ($mg \cdot kg^{-1}$)	准一级动力学模型			准二级动力学模型			
		k_1 / min^{-1}	$q_{e,cal}$ / ($mg \cdot kg^{-1}$)	r^2	k_2 / ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	$q_{e,cal}$ / ($mg \cdot kg^{-1}$)	h / ($mg \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}$)	r^2
0	304	0.002 74	223	0.994	0.027 0	321	2.79	0.992
10	342	0.002 66	157	0.983	0.057 8	348	7.00	0.998
25	523	0.002 11	180	0.961	0.050 5	524	13.90	0.998
50	769	0.003 11	158	0.955	0.081 8	773	48.90	1.000

k_1 和 k_2 分别为准一级和准二级吸附动力学速率常数; $q_{e,exp}$ 为试验得到的实际平衡吸附量; $q_{e,cal}$ 为模型拟合平衡吸附量; h 为初始时刻底泥的磷去除速率。

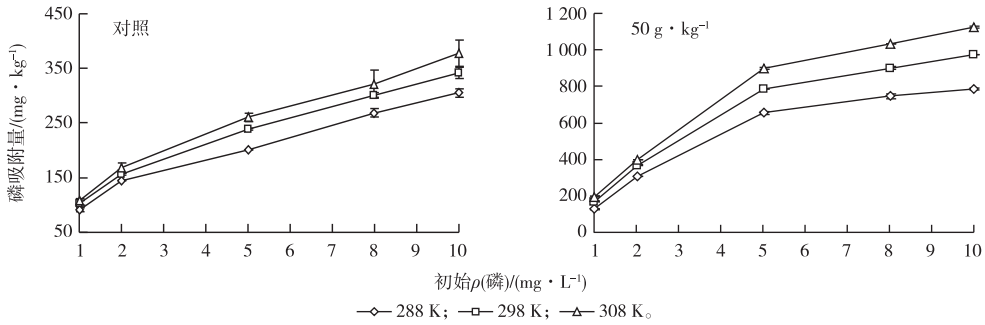


图3 温度对镧改性沸石改良太湖底泥吸附磷的影响

Fig. 3 Effect of temperature on phosphate sorption by LMZ-amended Taihu Lake sediments

2.3 温度对吸附的影响

从图3可以看出,太湖底泥对磷的吸附量随反应温度的增加而增加,这说明反应温度越高,越有利于太湖底泥对水体中磷的吸附。

镧改性沸石改良太湖底泥吸附水体中磷的热力学参数计算公式^[18]为

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K, \tag{8}$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}. \tag{9}$$

式(8)~(9)中, ΔG° 为吉布斯自由能变化, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为绝对温度, K ; K 为平衡吸附系数, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$,其值等于 q_e/C_e ; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; ΔS° 为熵变, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; ΔH° 为焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。镧改性沸石改良太湖底泥吸附水体中磷的热力学参数见表3。

表3 镧改性沸石改良太湖底泥吸附磷的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of phosphate sorption by LMZ-amended Taihu Lake sediments

w (镧改性沸石)/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	C_0 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	ΔH° /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔS° /($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	ΔG° /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)		
				288 K	298 K	308 K
0	5	12.4	76	-9.4	-10.3	-10.9
50	5	57.3	248	-14.2	-16.4	-19.2

C_0 为初始磷质量浓度; ΔH° 为焓变; ΔS° 为熵变; ΔG° 为吉布斯自由能变化。

从表3可知,不同温度下对照和改良太湖底泥的 ΔG° 均小于0,这说明太湖底泥对水体中磷的吸附过程是自发进行的。 $\Delta H^\circ > 0$,说明太湖底泥对磷的吸附过程为吸热反应,这与前人的研究结果^[19]相一致。改良太湖底泥的 ΔH° 远大于对照,说明改良太湖底泥比未改良太湖底泥更容易发生磷的吸附反应^[19]。

2.4 pH值对吸附的影响

由图4可知,太湖底泥对磷的吸附量随着溶液

pH值的增加而下降。不同pH条件下镧改性沸石改良太湖底泥的磷吸附量高于对照,并且随镧改性沸石添加量的增加而增加。

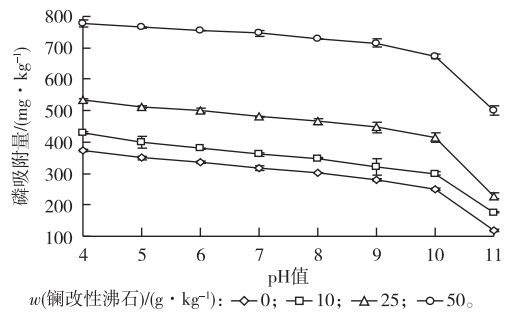


图4 pH值对镧改性沸石改良太湖底泥吸附磷的影响

Fig. 4 Effect of solution pH on phosphate sorption by LMZ-amended Taihu Lake sediments

底泥对水体中磷的吸附能力主要取决于铝和铁含量^[9,20]。铁、铝氧化物或氢氧化物表面的羟基可以被水体中的磷酸根阴离子交换,吸附在底泥表面的磷酸根阴离子会与铁、铝活性位点之间形成内配合物^[9,20]。配位体交换作用是镧改性沸石吸附水体中磷的主要机制^[8]。pH不仅会影响水体中磷的存在形态,而且会影响太湖底泥表面的电荷。当pH值为4~10时,水体中的磷酸盐主要以 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 形式存在^[21]。 H_2PO_4^- 的吸附自由能小于 HPO_4^{2-} ,因此, H_2PO_4^- 比 HPO_4^{2-} 更容易被吸附到金属氧化物或氢氧化物表面^[21]。当pH值由4逐渐增加到10时,水体中 H_2PO_4^- 数量逐渐减少,而 HPO_4^{2-} 数量逐渐增加,导致磷酸盐阴离子不利于被太湖底泥吸附。铝氧化物的零电点超过 8.0 ^[21],镧氢氧化物的零电点约为 8.0 ^[22]。当溶液pH低于金属氧化物或氢氧化物的零电点时,金属氧化物或氢氧化物的表面会带正电;反之,金属氧化物或氢氧化物的表面带负电。当pH逐渐增加到金属氧化物或氢氧

化物的零电点时,太湖底泥表面的正电荷数量逐渐减少,不利于磷酸盐阴离子被吸引到太湖底泥表面。当 pH 值由金属氧化物或氢氧化物的零电点逐渐增加到 11 时,太湖底泥表面的负电荷数量逐渐增加,导致其与水体中带负电的磷酸盐阴离子之间的静电排斥力逐渐增强,不利于太湖底泥对水体中磷酸盐的吸附。另外,太湖底泥通过配位体交换作用去除水体中磷酸盐的过程中会释放 OH^- , 因此低 pH 有利于底泥对磷的吸附,而高 pH 不利于底泥对磷的吸附。

2.5 吸附磷后产物的磷形态分析

从图 5 可以看出,吸附磷后镧改性沸石改良太湖底泥的 NaOH-P 和 HCl-P 含量明显高于对照,而 BD-P、Org-P 和 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 含量两者差异不大。这说明改良太湖底泥中镧改性沸石所吸附的磷主要以 NaOH-P 和 HCl-P 形态存在。 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 即弱吸附态磷,主要指很松散地吸附在固体表面的磷;BD-P 即对氧化还原敏感的磷,主要指固定在铁锰氧化物和氢氧化物表面的磷;NaOH-P 即金属氧化物结合态磷,主要指固定在铝氧化物表面和铁氧化物内部等的磷;HCl-P 即钙结合态磷,主要指被钙和镁等物质所固定的磷^[7]。 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 和 BD-P 很容易重新释放,而 NaOH-P 和 HCl-P 相对稳定,不易被重新释放^[7]。因此,改良底泥中镧改性沸石所吸附的磷主要以较为稳定的形态存在,厌氧条件下不容易被重新释放。

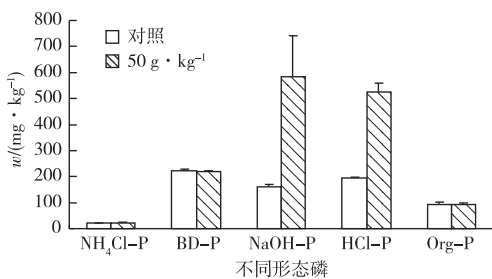


图 5 吸附磷后镧改性沸石改良太湖底泥的磷形态分布

Fig. 5 Distribution of P fractions in LMZ-amended Taihu Lake sediments after sorption equilibrium

笔者研究表明,当水体中初始磷浓度较低时太湖底泥会释放磷,这与前人的研究结果^[4,10,20]类似。需要指出的是,用于该试验研究的太湖底泥与野外原位太湖底泥有所区别,它们对磷的吸附-解吸特征亦不完全相同。不过根据笔者的研究结果并结合已有研究结论,仍然可以推测当太湖外源磷得到有效控制之后,原先已经受磷污染的太湖底泥会释放

磷进入孔隙水,成为上覆水中磷的一个来源。当上覆水中 $\rho(\text{磷})$ 为 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,可导致湖泊富营养化。因此,控制太湖底泥磷释放造成的“二次污染”,是控制太湖富营养化的有效手段。采用镧改性沸石对太湖底泥进行改良可明显提高太湖底泥对磷的吸附能力,使太湖底泥中磷释放的可能性明显降低,从而有助于太湖富营养化的控制。稀土元素镧对水生生物有毒^[23-24],因此,探讨镧改性沸石改良底泥是否会对水生生物产生毒性作用,对于镧改性沸石的实际应用非常必要,这有待于进一步研究。

3 结论

(1) 当水体初始磷浓度较低时,镧改性沸石改良太湖底泥对磷酸盐呈负吸附状态;当水体初始磷浓度较高时,底泥对磷酸盐的吸附能力随初始磷浓度的增加而增加。Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程可以较好地描述太湖底泥对水体较高浓度磷酸盐($1 \sim 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的吸附平衡。

(2) 镧改性沸石改良太湖底泥对水体中磷酸盐的吸附动力学过程可以较好地采用准二级动力学模型描述。太湖底泥对水体中磷酸盐的去除能力随 pH 的升高而降低,太湖底泥对磷酸盐的吸附属于自发和吸热的过程。

(3) 镧改性沸石改良太湖底泥对水体中磷酸盐的吸附能力明显高于未改良太湖底泥,并且其吸附能力随镧改性沸石添加量的增加而增加。镧改性沸石添加量为 $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的改良太湖底泥对水体中磷酸盐的最大吸附容量为 $937 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,高于未改良太湖底泥的最大吸附容量($791 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),当镧改性沸石添加量增加到 $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,改良太湖底泥的最大吸附容量增加至 $1505 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(4) 镧改性沸石添加量为 $10 \sim 50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的改良太湖底泥的磷吸附-解吸平衡浓度为 $0.129 \sim 0.241 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,明显低于未改良太湖底泥($0.386 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),并且其平衡浓度随镧改性沸石添加量的增加而降低。

(5) 被改良底泥中镧改性沸石所吸附的磷以 NaOH-P 和 HCl-P 等较稳定的形态存在,厌氧状态下不易释放。

参考文献:

- [1] 李北罡,高娜,马钦.黄河上中游水体沉积物对磷酸盐的吸附/释放行为[J].生态与农村环境学报,2010,26(4):356-360.
- [2] 张志斌,谭晓波,魏垒垒,等.南四湖各生态功能湖区垂向沉积

- 物的磷吸附特征[J].离子交换与吸附,2011,27(3):238-246.
- [3] HUANG L D, FU L L, JIN C W, *et al.* Effect of Temperature on Phosphorus Sorption to Sediments From Shallow Eutrophic Lakes [J]. *Ecological Engineering*, 2011, 37(10): 1515-1522.
- [4] 姜霞,王秋娟,王书航,等.太湖沉积物氮磷吸附/解吸特征分析[J].环境科学,2011,32(5):1285-1291.
- [5] GHOSH U, LUTHY R G, CORNELISSEN G, *et al.* In-Situ Sorbent Amendments: A New Direction in Contaminated Sediment Management [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(4): 1163-1168.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 李佳,林建伟,詹艳慧,等. 镧改性沸石对水中磷酸盐和铵的去除性能[J].上海海洋大学学报,2012,21(5):800-808.
- [9] ZHOU A M, TANG H X, WANG D S. Phosphorus Adsorption on Natural Sediments: Modeling and Effects of pH and Sediment Composition [J]. *Water Research*, 2005, 39(7): 1245-1254.
- [10] 黄利东,柴如山,宗晓波,等.不同初始磷浓度下湖泊沉积物对磷吸附的动力学特征[J].浙江大学学报:农业与生命科学版,2012,38(1):81-90.
- [11] 王而力,王嗣淇.西辽河不同粒级沉积物对磷的吸附特征[J].中国环境科学,2012,32(6):1054-1061.
- [12] 张宪伟,潘纲,王晓丽,等.内蒙古段黄河沉积物对磷的吸附特征研究[J].环境科学,2009,30(1):172-177.
- [13] 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,1978:146-148.
- [14] 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.
- [15] RYDIN E. Potentially Mobile Phosphorus in Lake Erken Sediment [J]. *Water Research*, 2000, 34(7): 2037-2042.
- [16] SARI A, TUZEN M, CITAK D, *et al.* Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies of Adsorption of Pb(II) From Aqueous Solution Onto Turkish Kaolinite Clay [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(2): 283-291.
- [17] 秦海芝,刘莹莹,李恋卿,等.人居生活废弃物生物黑炭对水溶液中 Cd²⁺的吸附研究[J].生态与农村环境学报,2012,28(2): 181-186.
- [18] YEDDOU M N, BENSMAILI A. Kinetics and Thermodynamic Study of Phosphate Adsorption on Iron Hydroxide-Eggshell Waste [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 147(2/3): 87-96.
- [19] 王圣瑞,金相灿,庞燕.湖泊沉积物对磷的吸附特征及其吸附热力学参数[J].地理研究,2006,25(1):19-26.
- [20] 金相灿,姜霞,王琦,等.太湖梅梁湾沉积物中磷吸附/解吸平衡特征的季节性变化[J].环境科学学报,2008,28(1):24-30.
- [21] LÜ J B, LIU H J, LIU R P, *et al.* Adsorptive Removal of Phosphate by a Nanostructured Fe-Al-Mn Trimetal Oxide Adsorbent [J]. *Powder Technology*, 2013, 233: 146-154.
- [22] ZHANG L, ZHOU Q, LIU J Y, *et al.* Phosphate Adsorption on Lanthanum Hydroxide-Doped Activated Carbon Fiber [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 185/186: 160-167.
- [23] BARRY M J, MEEHAN B J. The Acute and Chronic Toxicity of Lanthanum to *Daphnia carinata* [J]. *Chemosphere*, 2000, 41(10): 1669-1674.
- [24] LÜRLING M, TOLMAN Y. Effects of Lanthanum and Lanthanum-Modified Clay on Growth, Survival and Reproduction of *Daphnia magna* [J]. *Water Research*, 2010, 44(1): 309-319.

作者简介: 李佳(1988—),女,辽宁朝阳人,硕士生,主要研究方向为水污染控制原理与技术。E-mail: m13788938720@163.com

欢迎订阅 2014 年《农业环境科学学报》

《农业环境科学学报》(原《农业环境保护》)是由农业部主管、农业部环境保护科研监测所、中国农业生态环境保护协会主办的全国性学术期刊。本刊是中文核心期刊、中国科技核心期刊、中国科学引文数据库核心期刊,列于被引频次最高的中国科技期刊 100 名之内并入编《中国学术期刊(光盘版)》。本刊还被国外多家著名检索机构收录,如美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ),美国《剑桥科学文摘社网站:水系统、水科学与渔业文摘、环境工程、水资源文摘及环境科学与污染管理》等 7 种国际检索系统列为来源期刊。本刊主要刊登农业生态环境科学领域具有创新性的研究成果,包括新理论、新技术和新方法。读者对象为从事农业科学、环境科学、林业科学、生态学、医学和资源保护等领域的科技人员和院校师生。

《农业环境科学学报》为月刊,每月 20 日出版,大 16 开,224 页,每本定价 75.00 元,全年定价 900.00 元。国内外公开发行,全国各地邮局征订,邮发代号 6-64。如读者在当地邮局漏订,可通过邮局汇款至本刊编辑部补订。此外,编辑部存有 2000 年以前的各卷合订本,欢迎选购。

编辑部地址:天津市南开区复康路 31 号;邮编:300191;电话:(022)23674336;传真:(022)23674336;电子信箱:caep@vip.163.com;网址:http://www.aes.org.cn。