

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018011104

何思琪, 周亚义, 林建伟, 等. 氢氧化镧改良沉积物对水中磷的吸附特征[J]. 环境化学, 2018, 37(11): 2565-2574.
HE Siqi, ZHOU Yayi, LIN Jianwei, et al. Adsorption characteristics of phosphate in water on lanthanum hydroxide-amended sediments[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(11): 2565-2574.

氢氧化镧改良沉积物对水中磷的吸附特征*

何思琪¹ 周亚义¹ 林建伟^{1**} 张宏华^{2**} 汪振华¹
詹艳慧¹ 汲 雨¹ 奚秀清¹ 邢云青¹ 高春梅¹

(1. 上海海洋大学, 海洋生态与环境学院, 上海, 201306; 2. 浙江工业大学环境学院, 杭州, 310032)

摘 要 考察了氢氧化镧改良沉积物对水中磷酸盐的吸附特征, 并考察了被改良沉积物所吸附磷酸盐的形态分布特征. 结果发现, 氢氧化镧改良沉积物对水中低浓度磷酸盐的吸附可以采用线性模型进行描述, 而对高浓度磷酸盐的吸附则适合采用 Langmuir 模型进行描述. 准二级动力学比准一级动力学模型更适合用于拟合改良沉积物对水中磷酸盐的吸附动力学过程, 膜扩散和颗粒内扩散共同控制了缓慢吸附阶段的速率. 强碱性条件不利于改良沉积物对水中磷酸盐的吸附. 溶液共存的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} 对改良沉积物吸附水中磷酸盐的影响较小, 而溶液共存的 Ca^{2+} 会促进改良沉积物对水中磷酸盐的吸附. 改良沉积物对水中磷酸盐的吸附能力明显强于未改良沉积物. 改良沉积物的最大磷酸盐单位吸附量明显高于未改良沉积物, 并且改良沉积物的最大单位吸附量随着氢氧化镧添加量的增加而增加. 改良沉积物的初始吸附速率随着氢氧化镧添加量的增加也随之增加. 改良沉积物的磷吸附-解吸平衡浓度 (EPC_0) 明显低于未改良沉积物. 被改良沉积物所吸附的磷酸盐中大部分 (84%) 以较为稳定的 NaOH-rP 和 HCl-P 形态存在, 仅仅只有 16% 左右会以容易释放的 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 和 BD-P 形态存在. 以上结果显示, 添加氢氧化镧不仅可以增强沉积物对水中磷酸盐的吸附能力, 而且可以降低沉积物中磷的释放风险, 氢氧化镧是一种有希望的可以用于沉积物内源磷释放的改良剂.

关键词 氢氧化镧, 改良, 沉积物, 磷酸盐, 吸附特征, 水体富营养化.

Adsorption characteristics of phosphate in water on
lanthanum hydroxide-amended sediments

HE Siqi¹ ZHOU Yayi¹ LIN Jianwei^{1**} ZHANG Honghua^{2**} WANG Zhenhua¹
ZHAN Yanhui¹ JI Yu¹ XI Xiuqing¹ XING Yunqing¹ GAO Chunmei¹

(1. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai, 201306, China;
2. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310032, China)

Abstract: The objectives of the present study were to investigate the characteristics of phosphate adsorption on the $\text{La}(\text{OH})_3$ -amended sediment as well as the fractionation of phosphorus in the $\text{La}(\text{OH})_3$ -amended sediments before and after the phosphate adsorption. The results showed that phosphate adsorption onto the $\text{La}(\text{OH})_3$ -amended sediment at low initial phosphate concentrations could be described by the linear model, while those at high initial phosphate concentrations could be described by the Langmuir isotherm model. Compared to the pseudo-first-order model, the pseudo-

2018 年 1 月 11 日收稿 (Received: January 11, 2018).
* 国家自然科学基金 (51408354, 50908142), 上海市自然科学基金 (15ZR1420700) 和上海海洋大学优秀本科生进实验室项目资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China (51408354, 50908142), the Natural Science Foundation of Shanghai (15ZR1420700) and the Project of Shanghai Ocean University Outstanding Undergraduate Entering the Laboratory.
* * 通讯联系人, Tel: 021-61900331, E-mail: jwlin@shou.edu.cn; zhh124@zjut.edu.cn
Corresponding author, Tel: 021-61900331, E-mail: jwlin@shou.edu.cn; zhh124@zjut.edu.cn

second-order model fitted better to the kinetic data of phosphate adsorption on the unamended and $\text{La}(\text{OH})_3$ -amended sediments, and the rate-limiting step during the gradual adsorption stage was both film and intra-particle diffusion. Strongly alkaline condition was unfavorable for phosphate adsorption onto the $\text{La}(\text{OH})_3$ -amended sediments. The presence of Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , K^+ and Mg^{2+} in aqueous solutions had negligible influence on the adsorption of phosphate on the $\text{La}(\text{OH})_3$ -amended sediments, while coexisting Ca^{2+} enhanced the phosphate adsorption. Under the experimental condition, the $\text{La}(\text{OH})_3$ -amended sediment exhibited stronger affinity towards phosphate than the unamended sediment. The maximum phosphorus adsorption capacity for the $\text{La}(\text{OH})_3$ -amended sediment was significantly higher than that for the unamended sediment, and it also increased with increasing amount of $\text{La}(\text{OH})_3$ in the amended sediment. The adsorption rate of phosphate also increased with increasing amount of $\text{La}(\text{OH})_3$ in the amended sediment. Most of phosphate adsorbed by $\text{La}(\text{OH})_3$ -amended sediment existed in the form of NaOH-rP and HCl-P , and only a very small amount of phosphorus existed in the form of $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ and BD-P . Results of this work indicate that the addition of $\text{La}(\text{OH})_3$ significantly enhanced the phosphate adsorption capacity on river sediment, and it may also greatly reduce the releasing of phosphorus from river sediment. Therefore, $\text{La}(\text{OH})_3$ has the potential to be applied as a sediment amendment for the control of internal loading in river sediment.

Keywords: lanthanum hydroxide, amendment, sediment, phosphate, adsorption characteristics, eutrophication of waterbody.

地表水体富营养化是我国最为重要的水环境问题之一,磷作为水生生态系统的一个关键限制因子,对水体的富营养化起到非常重要的作用^[1].因此,降低水体中磷浓度对于水体富营养化的治理至关重要.水体中磷的来源包括外源输入和内源释放.当外源污染得到有效控制之后,沉积物内源磷释放就成了水体中磷的主要来源^[2],此时有效控制沉积物内源磷的释放就成为了水体富营养化治理的重要工作之一.目前内源磷释放控制的方法主要包括沉积物疏浚^[3-4]、铝盐钝化^[5-6]、硝酸盐注射^[7-8]、曝气供氧^[9-10]、生态修复^[11]、物理覆盖^[12]和活性覆盖/改良技术^[13-17]等.其中,活性覆盖/改良技术是近年来受到国内外学者广泛关注的一种内源磷释放控制技术^[13-17].

成功应用活性覆盖/改良技术控制内源磷释放的一个技术关键是选择合适的固态钝磷剂作为活性覆盖材料或改良剂.锁磷剂(商标名为 Phoslock®),即通过镧溶液与膨润土之间的阳离子交换反应制备得到的镧改性膨润土,是近年来备受关注的一种可用于内源磷释放控制的活性覆盖材料或改良剂^[18-22].研究发现,水中的磷酸根离子可通过与锁磷剂中的镧反应生成磷酸镧($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)而得以去除^[15];锁磷剂改良后沉积物中易解吸态磷(Liable-P)和氧化还原敏感态磷(BD-P)磷含量降低,而氢氧化钠提取态磷(NaOH-P)和残渣态磷(Res-P)等不容易释放的各形态磷含量增加^[20].这说明基于镧元素的固态钝化剂可以降低沉积物中磷的释放风险.最近的研究发现,氢氧化镧($\text{La}(\text{OH})_3$)对水中磷酸盐的亲合力极强,是一种极具应用潜力的除磷吸附剂^[23-25].因此,如果将氢氧化镧直接添加到沉积物中,预计可以增强沉积物对水中磷酸盐的吸附能力,并且降低沉积物中磷的释放风险.所以,充分了解氢氧化镧改良沉积物对水中磷酸盐的吸附特征,以及深入了解被氢氧化镧改良沉积物所吸附磷酸盐的赋存特征,对于应用氢氧化镧作为改良剂控制沉积物磷释放而言是非常必要的.但是,目前国内外关于这方面的报道还非常少见.

本文将氢氧化镧添加进沉积物中制备氢氧化镧改良沉积物,通过批量吸附实验考察改良沉积物对水中磷酸盐的吸附特征,重点考察吸附等温线、吸附动力学、溶液 pH 值和共存阴阳离子的影响,并考察被改良沉积物所吸附磷的形态分布特征,以期为实际应用氢氧化镧控制重污染河道内源磷释放提供帮助.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验材料

采自上海市金山区某重污染河道的沉积物经自然风干、破碎、过 100 目筛后装于自封袋内备用。实验所用分析纯化学试剂均购自中国国药集团化学试剂有限公司。采用去离子水配制实验所用溶液,磷酸盐溶液均以磷(P)计。实验所用氢氧化镧通过化学沉淀法制备得到,具体步骤为:称取一定质量 LaCl_3 溶解后,缓慢滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液直至镧溶液 pH 值达到 10,稳定 24 h 后用去离子水清洗、自然风干、研磨、过 200 目筛后得到白色氢氧化镧粉末材料。

1.2 氢氧化镧改良沉积物制备和表征

分别称取四份 25 g 沉积物放于盛有 0、1、2、3 g 氢氧化镧的 250 mL 锥形瓶中,再加入 100 mL 浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液(作为模拟上覆水)后以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的振荡速度反应 24 h,然后通过固液分离、自然风干和破碎后得到氢氧化镧含量分别为 0%、4%、8% 和 12% 的改良沉积物,分别记为 0% $\text{La}(\text{OH})_3$ 、4% $\text{La}(\text{OH})_3$ 、8% $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 12% $\text{La}(\text{OH})_3$ 。采用比表面积分析仪(ASAP 2460,美国麦克仪器公司)分析 0% $\text{La}(\text{OH})_3$ 、4% $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 8% $\text{La}(\text{OH})_3$ 等 3 种改良沉积物的比表面积。

1.3 吸附实验

通过批量吸附实验考察未改良和改良沉积物对水中磷酸盐的吸附特征,实验步骤为:取磷酸盐溶液 25 mL 加入锥形瓶中,再加入 80 mg 未改良或改良沉积物,再置于恒温水浴振荡器中(振荡速率为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 和温度为 298 K)进行反应;反应一段时间后对锥形瓶中的混合液进行离心分离,再采用钼锑抗比色法对上清液中残留的磷浓度进行分析,最后分别采用公式(1)和(2)计算得到平衡时刻和任何时刻未改良或改良沉积物对水中磷酸盐的单位吸附量。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (2)$$

式中, q_e 和 q_t 分别为平衡时刻和任何时刻 t 时沉积物对水中磷酸盐的单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); t 为反应时间; c_0 、 c_t 和 c_e 分别为初始时刻、任何时刻和平衡时刻溶液中磷浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 是溶液的体积 (L); m 为沉积物投加量 (g)。

对于吸附动力学实验,初始磷浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 7, 反应时间为 5—480 min。对于低浓度等温吸附实验,初始磷浓度为 0— $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 7, 反应时间为 24 h。对于高浓度等温吸附实验,初始磷浓度为 1— $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 7, 反应时间为 24 h。对于 pH 值影响实验,初始磷浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 5—11, 反应时间为 24 h。对于共存电解质影响实验,初始磷浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始共存电解质浓度为 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 7, 反应时间为 24 h。

1.4 磷形态分析

首先获得吸附磷酸盐后的改良沉积物样品,具体步骤为:称取 80 mg 的改良沉积物置于离心管中,再加入 25 mL 的磷酸盐溶液(初始磷浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 pH 7),再将离心管置于恒温水浴振荡器 ($150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 298 K) 中反应 24 h,然后离心分离获得固体样品。

采用化学连续提取法^[26, 27]对吸附磷酸盐前后的改良沉积物样品中磷进行形态分析,分别采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 、 $0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ / $0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ (298 K)、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ (358 K) 对沉积物中磷进行提取,所提取的磷分别为 Liable-P、BD-P、NaOH-rP、HCl-P 和 Res-P。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 等温吸附线

图 1(a) 为未改良和改良沉积物对水中较低浓度磷酸盐的等温吸附线。由图 1(a) 可见,当磷初始浓

度为 $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,未改良和改良沉积物对水中磷酸盐的单位吸附量均为负值,这说明此时沉积物存在磷释放的现象.从图 1(a) 还可发现,改良沉积物的释磷量远低于未改良沉积物,这说明添加氢氧化镧可以显著降低沉积物中磷的释放风险.另外,当初始磷浓度为 $0.1\text{--}0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,未改良和改良沉积物对水中磷酸盐的单位吸附量均为正值,且前者的单位吸附量明显小于后者.这说明添加氢氧化镧明显增强了沉积物对水中磷酸盐的吸附能力.8%和 12% 氢氧化镧改良沉积物对水中磷酸盐的单位吸附量大于 4% 氢氧化镧改良沉积物,说明增大氢氧化镧添加量可以有效增强沉积物对水中磷酸盐的吸附能力.

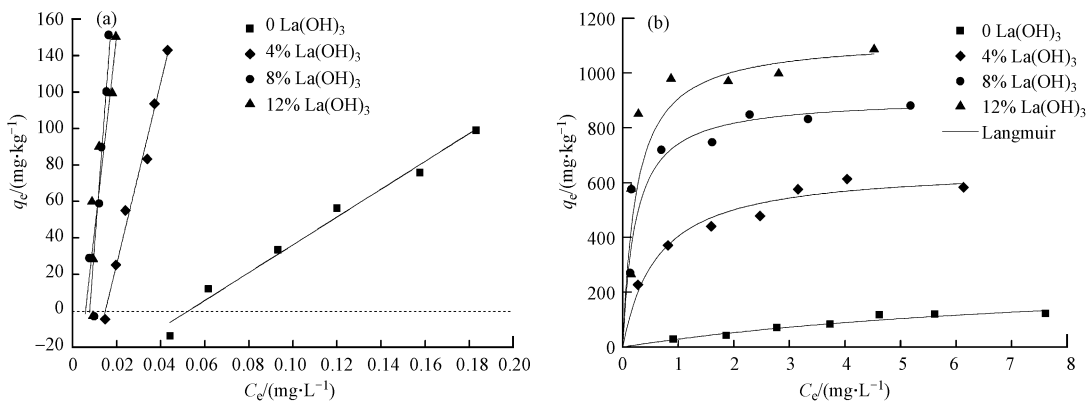


图 1 未改良和改良沉积物对水中磷酸盐的等温吸附线
注:(a)较低浓度;(b)较高浓度

Fig.1 Adsorption isotherms of phosphate on unamended and amended sediments

比表面积分析结果显示,0% $\text{La}(\text{OH})_3$ 、4% $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 8% $\text{La}(\text{OH})_3$ 等 3 种氢氧化镧改良沉积物的比表面积分别为 14.1105 、 15.3515 、 $16.7379\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,说明氢氧化镧添加增加了沉积物的比表面积,且氢氧化镧添加量越大,沉积物比表面积增加越多,而通常情况下沉积物比表面积的增加,有利于沉积物对水中磷酸盐的吸附.通过对比分析氢氧化镧改良和未改良沉积物的比表面积,确定氢氧化镧的比表面积约为 $32\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.这说明氢氧化镧的比表面积远大于未改良沉积物.这进一步说明了氢氧化镧添加可以增加沉积物的比表面积.

采用线性模型^[28]对图 1(a) 实验数据进行拟合,结果见表 1.吸附-解吸平衡浓度(EPC_0)是评估沉积物-水界面磷交换行为的重要工具;当水中磷浓度超过 EPC_0 时,沉积物将吸附水中磷,并重新建立平衡;当水中磷浓度低于 EPC_0 时,沉积物将向水中释放磷.由表 1 可知,改良沉积物的 EPC_0 明显低于未改良沉积物,而且氢氧化镧添加量越大,沉积物的 EPC_0 越小,这说明氢氧化镧改良明显降低了沉积物的磷释放风险,氢氧化镧添加量越大的沉积物中磷释放风险越小.

图 1(b) 为未改良和改良沉积物对水中较高浓度磷酸盐的等温吸附线.由图 1(b) 可见,当初始磷浓度为 $1\text{--}8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,沉积物对水中磷酸盐的单位吸附量按照 $0\%\text{ La}(\text{OH})_3 < 4\%\text{ La}(\text{OH})_3 < 8\%\text{ La}(\text{OH})_3 < 12\%\text{ La}(\text{OH})_3$ 的顺序递增,这说明添加氢氧化镧增强了沉积物的吸磷能力,并且氢氧化镧添加量越多,对沉积物吸磷能力的增强效果越好.采用 Langmuir^[29]和 Freundlich^[30]等温吸附模型对图 1(b) 进行拟合,结果见表 1.由表 1 可见,与 Langmuir 模型相比,Freundlich 模型更适合用于描述未改良沉积物对水中磷酸盐的吸附等温行为.相反地,Langmuir 模型则比 Freundlich 模型更适合用于改良沉积物对水中磷酸盐的等温吸附行为.推测可能原因是,与 Freundlich 模型相比,氢氧化镧对水中磷酸盐的吸附等温行为更适于用 Langmuir 模型加以描述^[23].由表 1 还可知,沉积物对磷的最大单位吸附量从小到大的排序为: $0\%\text{ La}(\text{OH})_3 < 4\%\text{ La}(\text{OH})_3 < 8\%\text{ La}(\text{OH})_3 < 12\%\text{ La}(\text{OH})_3$,说明向沉积物中添加氢氧化镧增加了沉积物的最大磷酸盐吸附能力.根据公式(3)进一步计算得到改良沉积物中氢氧化镧对水中磷酸盐的单位吸附量为 $8080\text{--}9779\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以 P 计).这说明改良沉积物中的氢氧化镧具有良好的吸磷能力,可以有效地吸附从沉积物中释放出来的磷酸盐,从而控制沉积物中磷向上覆水体的释放.

$$q_{\text{m,La(OH)}_3} = \frac{(1 + W)q_{\text{m2}} - q_{\text{m1}}}{W}$$

(3)

式中, $q_{m,La(OH)_3}$ 为沉积物中氢氧化镧的单位吸附量 ($mg \cdot kg^{-1}$); q_{m2} 和 q_{m1} 分别为改良沉积物和未改良沉积物对水中磷酸盐的单位吸附量 ($mg \cdot kg^{-1}$); W 为改良沉积物中氢氧化镧与沉积物的质量百分比.

表 1 未改良和改良沉积物对水中磷酸盐等温吸附线的拟合参数

Table 1 Isotherm parameters for phosphate adsorption onto unamended and amended sediments					
模型	参数	0% La(OH) ₃	4% La(OH) ₃	8% La(OH) ₃	12% La(OH) ₃
线性模型 ^a	$K_d/(L \cdot kg^{-1})$	762	4972	16119	10647
	$NAP/(mg \cdot kg^{-1})$	40.1	73.7	125	62.3
	$EPC_0/(mg \cdot L^{-1})$	0.053	0.015	0.008	0.006
	R^2	0.985	0.983	0.847	0.805
Langmuir 等温吸附模型 ^b	$q_m/(mg \cdot kg^{-1})$	292	657	910	1127
	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	0.110	1.60	4.40	4.11
	R^2	0.687	0.988	0.997	0.992
Freundlich 等温吸附模型 ^c	K_F	29.6	369	657	811
	$1/n$	0.778	0.321	0.239	0.274
	R^2	0.951	0.950	0.700	0.589

注: ^a线性模型的数学公式为 $q_e = K_d C_e - NAP$, 式中 $q_e (mg \cdot kg^{-1})$ 为沉积物对水中磷酸盐的单位吸附量; $c_e (mg \cdot L^{-1})$ 为水中磷酸盐的平衡浓度; $NAP (mg \cdot kg^{-1})$ 为沉积物的本底吸附态磷含量; $K_d (L \cdot kg^{-1})$ 为斜率, 表示沉积物对水中磷酸盐的吸附效率. 根据 NAP 和 K_d 可以计算得到吸附-解吸平衡浓度 $EPC_0 (mg \cdot L^{-1})$, 计算公式为 $EPC_0 = NAP/K_d$.

^b Langmuir 等温吸附模型的数学公式为 $q_e = q_m K_L c_e / (1 + K_L c_e)$, 式中 q_e 和 c_e 的含义同线性模型; $q_m (mg \cdot kg^{-1})$ 为沉积物对水中磷酸盐的最大单分子层单位吸附量; $K_L (L \cdot mg^{-1})$ 为 Langmuir 等温吸附模型常数.

^c Freundlich 等温吸附模型的数学公式为 $q_e = K_F c_e^{1/n}$, 式中 q_e 和 c_e 的含义同线性模型; K_F 和 $1/n$ 为 Freundlich 等温吸附模型常数.

2.2 吸附动力学

图 2 为改良沉积物对水中磷酸盐的吸附动力学曲线. 由图 2 可见, 改良沉积物对水中磷酸盐的吸附动力学符合“初期快速吸附, 后期缓慢稳定”的特点. 采用准一级和准二级动力学模型^[31, 32] 对图 2 实验数据进行拟合, 结果见表 2. 由表 2 可见, 与准一级动力学模型相比, 准二级动力学模型更适合用于描述改良沉积物对水中磷酸盐的吸附的动力学过程. 这说明改良沉积物对水中磷酸盐的吸附属于化学吸附^[32]. 根据准二级动力学模型参数计算得到的 h 值按着以下顺序排列: $12\% La(OH)_3 > 8\% La(OH)_3 > 4\% La(OH)_3$. 这说明, 改良沉积物对水中磷酸盐的初始吸附速率随着氢氧化镧添加量的增加而增加.

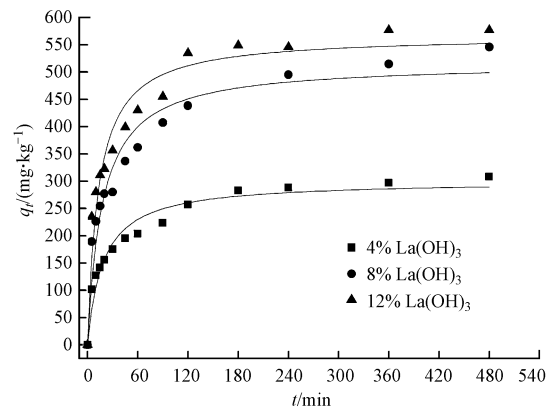


图 2 改良沉积物对水中磷酸盐的吸附动力学曲线

Fig.2 Adsorption kinetics of phosphate on amended sediments

完整的吸附动力学过程通常包括 3 个过程, 分别为磷酸盐穿过扩散层从溶液中向吸附剂外表面迁移(膜扩散)、磷酸盐穿过吸附剂内部孔道向内表面迁移(颗粒内扩散)和吸附到吸附剂的表面. 颗粒内扩散模型通常被用来识别膜扩散和颗粒内扩散在吸附过程中所起的作用. 如果颗粒内扩散是速率的限制步骤, 则 q_t 对 $t^{1/2}$ 是线性曲线; 如果 q_t 对 $t^{1/2}$ 是直线, 且该直线通过原点, 则颗粒内扩散是速率的唯一限制步骤^[33]. 本研究采用颗粒内扩散模型对图 2 实验数据进行拟合, 拟合曲线见图 3. 由图 3 可见, 改良沉

积物对水中磷酸盐的吸附动力学过程包括 3 个阶段:(1)第一阶段为膜扩散,磷酸盐穿扩散层被吸附到改良沉积物的外表面;(2)第二阶段为缓慢吸附阶段,磷酸盐穿过改良沉积物的内部孔道向内表面扩散并被吸附,颗粒内扩散是此阶段的速率限制步骤;(3)最终缓慢吸附阶段,改良沉积物上吸附位达到吸附平衡.根据颗粒内扩散模型确定的第二阶段的参数见表 2.由表 2 可见,颗粒内扩散模型的截距不等于 0,这说明颗粒内扩散模型不是缓慢吸附阶段唯一的速率限制步骤,膜扩散和颗粒内扩散共同控制了缓慢吸附阶段的速率.

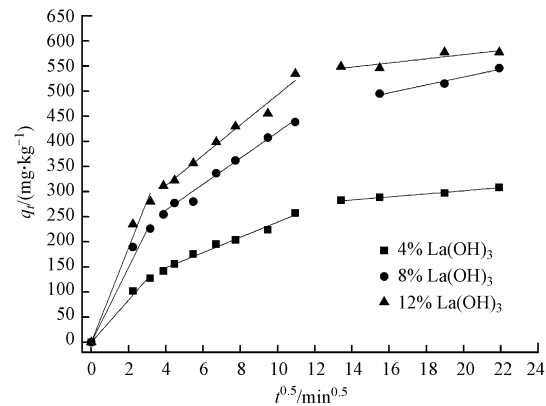


图 3 颗粒内扩散模型拟合结果
Fig.3 Fitting curves of intra-particle diffusion model

表 2 未改良和改良沉积物对水中磷酸盐吸附动力学的拟合参数

Table 2 Kinetics parameters for phosphate adsorption onto unamended and amended sediments				
模型 Model	参数 Parameter	4% La(OH) ₃	8% La(OH) ₃	12% La(OH) ₃
准一级动力学模型 ^a	$q_{e,exp}/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})^d$	308	546	577
	$q_{e,cal}/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})^d$	272	468	520
	$k_1/(\text{min}^{-1})$	0.0395	0.0409	0.0532
	R^2	0.872	0.845	0.864
准二级动力学模型 ^b	$q_{e,exp}/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})^d$	308	546	577
	$q_{e,cal}/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})^d$	300	517	567
	$k_2(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.000181	0.000110	0.000136
	$h(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	16.4	29.5	43.8
	R^2	0.952	0.938	0.949
颗粒内扩散模型 ^c	$k_{ip}(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$	15.2	25.9	30.1
	$C(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	87.7	160	192
	R^2	0.983	0.997	0.980

注: ^a准一级动力学模型的数学表达式为 $q_t=q_e(1-\exp(-k_1t))$,式中 q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡时刻沉积物对水中磷酸盐的单位吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); t 为反应时间(min); k_1 为准一级动力学模型的速率常数(min^{-1}).

^b准二级动力学模型的数学表达式为 $q_t=q_e^2k_2t/(1+q_ek_2t)$,式中 q_t 、 q_e 和 t 的含义同准一级动力学模型; k_2 为准二级动力学模型的速率常数($\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).根据 k_2 和 q_e 可以计算得到初始时刻的吸附速率 $h(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$,计算公式为 $h=k_2q_e^2$.

^c颗粒内扩散模型的数学表达式为 $q_t=k_{ip}t^{0.5}+C$,式中 k_{ip} 为斜率($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$); C 为截距($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

^d $q_{e,exp}$ 和 $q_{e,cal}$ 分别为 q_e 的实验值和计算值.

2.3 溶液 pH 值影响

图 4 为溶液 pH 值对未改良和改良沉积物吸附水中磷酸盐的影响.由图 4 可见,当溶液 pH 值由 5 增加到 9 时,未改良沉积物对水中磷酸盐的吸附能力逐渐下降,继续提高溶液 pH 值时未改良沉积物出现了释磷现象.pH 值不仅会影响到溶液中磷酸盐的存在形式,而且会影响到沉积物中金属氧化物表面的电荷.水中磷酸盐的 3 个 pK_a 值分别为 2.2、7.2 和 12.4^[34].因此,当溶液 pH 值为 5—11 时,磷酸盐主要以带负电荷的阴离子形式存在.通常情况下,沉积物中铁铝氧化物和氢氧化物含量对沉积物吸附水中磷酸盐起到至关重要的作用.铁氧化物的零电荷点(pH_{PZC})为 5.7—6.2,而铝氧化物的 pH_{PZC} 超过 8.0^[35].溶液

pH 值由 5 增加到 9 会导致沉积物中铁氧化表面的负电荷数量增加,进而导致水中带负电的磷酸盐与带负电的铁氧化物表面之间静电排斥力的增加,从而导致未改良沉积物对水中磷酸盐吸附能力的下降^[35].沉积物不同形态的磷对于 pH 值改变的敏感度不同:钙结合态磷在低 pH 值条件下容易释放,铁/铝结合态磷在高 pH 值条件下则容易释放^[36].因此,未改良沉积物在高 pH 条件下(10—11)的释磷现象可以解释为沉积物中铁/铝结合态磷被溶液中的 OH⁻ 离子所解吸而得以释放.

从图 4 还可见,溶液 pH 值由 5 增加到 9 时,溶液 pH 值的改变对改良沉积物吸附水中磷酸盐的影响较小;当溶液 pH 值由 9 增加到 11 时,改良沉积物对水中磷酸盐的吸附能力则急剧下降.这说明偏酸、中性和弱碱性条件有利于改良沉积物对水中磷酸盐的吸附,而强碱条件则不利于改良沉积物对水中磷酸盐的吸附.氢氧化镧的 p_{H_{PZC}} 约为 8^[25],当溶液 pH 值由 9 逐渐增加到 11 时,改良沉积物中氢氧化镧和沉积物表面的负电荷数量增加使得磷酸盐和改良沉积物之间静电排斥力增大,从而导致改良沉积物吸附能力的逐渐下降^[37].此外,镧、铁和铝等金属氧化物与磷酸盐之间的配位体交换会释放出 OH⁻,而在高 pH 值条件下,水中存在的大量 OH⁻ 离子会抑制了金属氧化物对水中磷酸盐的吸附^[33].图 4 还显示在不同的溶液 pH 值(5—11)条件下,改良沉积物对水中磷酸盐的单位吸附量均高于未改良沉积物,且氢氧化镧添加量越高的改良沉积物对水中磷酸盐的单位吸附量越大.这说明添加氢氧化镧显著增强了沉积物对水中磷酸盐的吸附能力,并且氢氧化镧的添加量越大,沉积物吸磷能力的增强效果越明显.

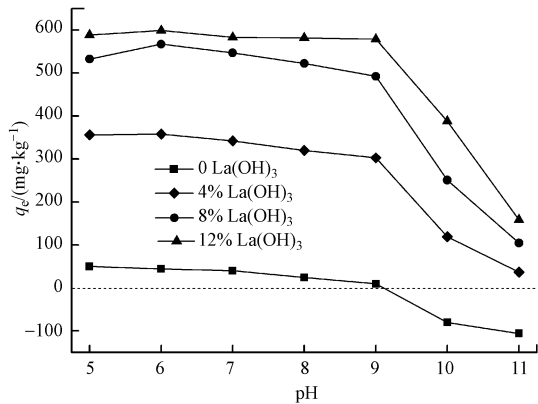


图 4 溶液 pH 值对未改良和改良沉积物吸附水中磷酸盐的影响

Fig.4 Effect of solution pH on phosphate adsorption onto unamended and amended sediments

2.4 溶液共存阴阳离子的影响

天然水体中通常含有 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 等多种阴阳离子,而这些离子可能会对未改良和改良沉积物吸附水中磷酸盐产生影响.本研究考察了溶液共存 NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂、Na₂SO₄ 和 NaHCO₃ 等电解质对改良前后沉积物吸磷特性的影响,结果见图 5.由图 5(a) 可见,共存的 NaCl 和 KCl 对未改良沉积物吸附水中磷酸盐的影响很小,共存的 CaCl₂ 和 MgCl₂ 促进了对磷酸盐的吸附,而共存的 Na₂SO₄ 和 NaHCO₃ 则抑制了对磷酸盐的吸附.这说明溶液共存的 Cl⁻ 对未改良沉积物吸附水中磷酸盐影响较小,而共存的 SO₄²⁻ 和 HCO₃⁻ 则抑制了未改良沉积物对水中磷酸盐的吸附;溶液共存的 Na⁺ 和 K⁺ 对未改良沉积物吸附水中磷酸盐影响可以忽略不计,而共存的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 则促进了未改良沉积物对水中磷酸盐的吸附.由图 5(b) 可见,溶液共存的 Cl⁻、SO₄²⁻ 和 HCO₃⁻ 等阴离子对改良沉积物吸附水中磷酸盐的负面影响可以忽略不计,这说明改良沉积物对共存 Cl⁻、SO₄²⁻ 和 HCO₃⁻ 等阴离子的磷酸盐溶液中的磷具有高度的选择性吸附.此外,溶液共存 Na⁺、K⁺ 和 Mg²⁺ 等阳离子对改良沉积物吸附水中磷酸盐的影响可以忽略不计.共存 Ca²⁺ 时 4% 和 8% La(OH)₃ 改良沉积物对水中磷酸盐的单位吸附量明显高于不存在 Ca²⁺ 时的单位吸附量,这说明溶液共存的 Ca²⁺ 促进了改良沉积物对水中磷酸盐的吸附.

通过对比图 5(a) 和图 5(b) 的实验结果发现,共存同一电解质时改良沉积物对水中磷酸盐的单位吸附量明显高于未改良沉积物,并且氢氧化镧添加量越大的改良沉积物对水中磷酸盐的单位吸附量越大.这进一步证实了添加氢氧化镧显著提高了沉积物对水中磷酸盐的吸附能力,并且添加量越大,氢氧化镧对沉积物吸附水中磷酸盐的促进作用越强.

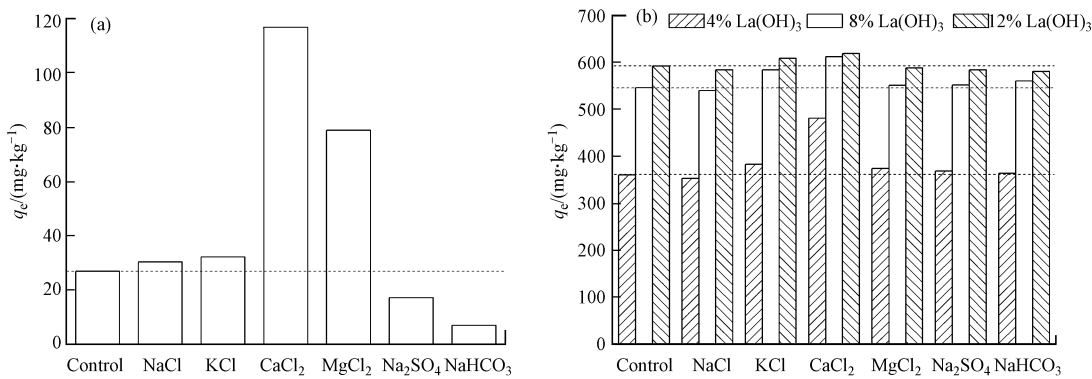


图5 溶液共存电解质对未改良和改良沉积物吸附水中磷酸盐的影响
注:(a)未改良沉积物 Unamended sediments; (b)改良沉积物 Amended sediments

Fig.5 Effect of coexisting electrolyte on phosphate adsorption onto unamended and amended sediments

2.5 磷形态分布

评估改良沉积物所吸附磷酸盐的稳定性,是应用氢氧化镧作为沉积物改良剂控制内源磷释放之前非常重要的工作.本研究制备了吸磷后的改良沉积物,通过连续化学提取法分析吸附磷酸盐前后改良沉积物中磷形态,结果见图 6.由图 6 可见,改良沉积物中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、 BD-P 、 NaOH-rP 、 HCl-P 和 Res-P 等的含量分别为 3.41、435、83.5、406、37.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;吸附磷酸盐后的改良沉积物中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、 BD-P 、 NaOH-rP 、 HCl-P 和 Res-P 等含量分别为 37.2、632、859、862、41.9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.这意味着被改良沉积物所吸附的磷酸盐中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、 BD-P 、 NaOH-rP 、 HCl-P 和 Res-P 含量分别为 33.7、197、775、457、4.77 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.进一步通过计算确定被改良沉积物所吸附的磷酸盐中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、 BD-P 、 NaOH-rP 、 HCl-P 和 Res-P 占总磷的百分比分别为 2.30%、13.4%、52.8%、31.1%和 0.33%.说明被改良沉积物所吸附的磷酸盐中绝大部分 (84.0%) 以较为稳定的 NaOH-rP 和 HCl-P 形态存在,这意味着被改良沉积物所吸附的磷总体上是稳定的,不容易被重新释放出来.

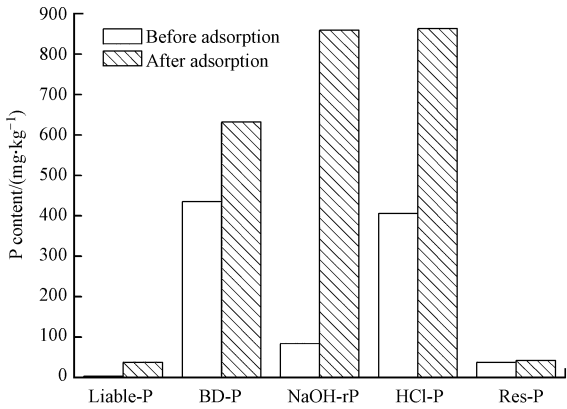


图6 吸附磷酸盐前后改良沉积物中磷形态分布

Fig.6 P fractionation of amended sediments before and after phosphate adsorption

3 结论 (Conclusion)

- (1) 氢氧化镧改良沉积物对水中磷酸盐的吸附能力明显强于未改良沉积物,而前者的 EPC_0 明显低于后者.
- (2) 氢氧化镧改良沉积物对水中较低浓度的磷酸盐可以采用线性模型进行描述,氢氧化镧改良沉积物对水中较高浓度的磷酸盐适合采用 Langmuir 等温模型进行描述.
- (3) 氢氧化镧改良沉积物对水中磷酸盐的吸附动力学可以采用准二级动力学模型进行描述.

(4) 强碱性条件不利于氢氧化镧改良沉积物对水中磷酸盐的吸附。

(5) 溶液共存的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} 对氢氧化镧改良沉积物吸附水中磷酸盐的影响较小, 而溶液共存的 Ca^{2+} 则促进了氢氧化镧改良沉积物对水中磷酸盐的吸附。

(6) 被氢氧化镧改良沉积物所吸附的磷酸盐主要以较为稳定的 NaOH-rP 和 HCl-P 形态存在。

参考文献 (References)

- [1] 揣小明, 杨柳燕, 程书波, 等. 太湖和呼伦湖沉积物对磷的吸附特征及影响因素[J]. 环境科学, 2014, 35(3): 951-957.
CHUAI X M, YANG L Y, CHENG S B, et al. Characteristics and influencing factors of phosphorus adsorption on sediment in Lake Taihu and Lake Hulun [J]. Environmental Science, 2014, 35(3): 951-957 (in Chinese).
- [2] SMITH V H, TILMAN G D, NEKOLA J C. Eutrophication: Impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems[J]. Environmental Pollution, 1999, 100(1-3): 179-196.
- [3] JING L D, LIU X L, BAI S, et al. Effects of sediment dredging on internal phosphorus: A comparative field study focused on iron and phosphorus forms in sediments[J]. Ecological Engineering, 2015, 82: 267-271.
- [4] LIU C, ZHONG J C, WANG J J, et al. Fifteen-year study of environmental dredging effect on variation of nitrogen and phosphorus exchange across the sediment-water interface of an urban lake[J]. Environmental Pollution, 2016, 219: 639-648.
- [5] KOPACEK J, BOROVEC J, HEJZLAR J, et al. Aluminum control of phosphorus sorption by lake sediments[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(22): 8784-8789.
- [6] RYDIN E, WELCH E B. Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake sediments[J]. Water Research, 1998, 32(10): 2969-2976.
- [7] 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.
- [8] LIU X N, TAO Y, ZHOU K Y, 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.
- [9] CHEN J J, LU S Y, ZHAO Y K, et al. Effects of overlying water aeration on phosphorus fractions and alkaline phosphatase activity in surface sediment[J]. Journal Environmental Science, 2011, 23(2): 206-211.
- [10] 林建伟, 朱志良, 赵建夫. 曝气复氧对富营养化水体底泥氮磷释放的影响[J]. 生态环境, 2005, 14(6): 812-815.
LIN J W, ZHU Z L, ZHAO J F. Effect of aeration on release of nitrogen and phosphorus from sediments in eutrophic waterbody[J]. Ecology and Environment, 2005, 14(6): 812-815 (in Chinese).
- [11] 莫家勇, 钟萍, 刘正文. 生态修复对浅水湖泊沉积物磷形态特征及湖水磷浓度的影响[J]. 应用与环境生物学报, 2016, 22(2): 320-325.
MO J Y, ZHONG P, LIU Z W. Effects of ecological restoration on the sediment phosphorus form and the water phosphorus concentration in a shallow lake[J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2016, 22(2): 320-325 (in Chinese).
- [12] KIM G, JUNG W. Role of sand capping in phosphorus release from sediment[J]. Ksce Journal of Civil Engineering, 2010, 14(6): 815-821.
- [13] 李佳, 林建伟, 詹艳慧. 镧改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥溶解性磷酸盐和铵释放研究[J]. 环境科学, 2013, 34(11): 4266-4274.
LI J, LIN J W, ZHAN Y H. Evaluation of in situ capping with lanthanum-modified zeolite to control phosphate and ammonium release from sediments in heavily polluted river [J]. Environmental Science, 2013, 34(11): 4266-4274 (in Chinese).
- [14] 席银, 王圣瑞, 赵海超, 等. 覆盖不同材料对湖泊沉积物磷释放影响机制[J]. 环境化学, 2017, 36(3): 532-541.
XI Y, WANG S R, ZHAO H C, et al. Impact of different capping materials on the phosphorus release from lake sediment [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(3): 532-541 (in Chinese).
- [15] COPETTI D, FINSTERLE K, MARZIALI L, et al. Eutrophication management in surface waters using lanthanum modified bentonite: A review[J]. Water Research, 2016, 97: 162-174.
- [16] TEKILE A, KIM I, KIM J. Mini-review on river eutrophication and bottom improvement techniques, with special emphasis on the Nakdong River[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 30: 113-121.
- [17] ZAMPARAS M, ZACHARIAS I. Restoration of eutrophic freshwater by managing internal nutrient loads: A review[J]. Science of the Total Environment, 2014, 496: 551-562.
- [18] MEIS S, SPEARS B M, MABERLY S C, et al. Assessing the mode of action of Phoslock® in the control of phosphorus release from the bed sediments in a shallow lake (Loch Flemington, UK)[J]. Water Research, 2013, 47(13): 4460-4473.
- [19] WANG Y, DINGS M, WANG D, et al. Static layer: A key to immobilization of phosphorus in sediments amended with lanthanum modified bentonite (Phoslock®)[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 325: 49-58.
- [20] 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.

- [21] 李静, 朱广伟, 张晓松, 等. 锁磷剂及覆盖技术对长广溪不同污染类型河段底泥磷释放的控制效果[J]. 环境化学, 2015, 34(2): 358-366.
- LI J, ZHU G W, ZHANG X S, et al. Control effect of phoslock and sand-capping on sediment phosphorus release in different polluted sections of Changguangxi River [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(2): 358-366 (in Chinese).
- [22] 朱广伟, 李静, 朱梦圆, 等. 锁磷剂对杭州西湖底泥磷释放的控制效果[J]. 环境科学, 2017, 38(4): 1451-1459.
- ZHU G W, LI J, ZHU M Y, et al. Efficacy of Phoslock® on the reduction of sediment phosphorus release in West Lake, Hangzhou, China [J]. Environmental Science, 2017, 38(4): 1451-1459 (in Chinese).
- [23] XIE J, WANG Z, LU SY, et al. Removal and recovery of phosphate from water by lanthanum hydroxide materials [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254: 163-170.
- [24] XIE J, WANG Z, FANG D, et al. Green synthesis of a novel hybrid sorbent of zeolite/lanthanum hydroxide and its application in the removal and recovery of phosphate from water [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 423: 13-19.
- [25] 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.
- [26] RYDIN E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment [J]. Water Research, 2000, 34(7): 2037-2042.
- [27] WANG CH, BAI LL, JIANG H L, et al. Algal bloom sedimentation induces variable control of lake eutrophication by phosphorus inactivating agents [J]. Science of the Total Environment, 2016, 557-558: 479-488.
- [28] 陈春瑜, 徐晓梅, 邓伟明, 等. 滇池表层沉积物对磷的吸附特征[J]. 环境科学学报, 2014, 34(12): 3065-3075.
- CHEN C Y, XU X M, DENG W M, et al. Characteristics of phosphorus adsorption on surface sediments of Dianchi Lake [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(12): 3065-3075 (in Chinese).
- [29] LANGMUIR I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids Part I. Solid [J]. Journal of the American Chemical Society, 1916, 38(11): 2221-2295.
- [30] FREUNDLICH H. Colloid and Capillary Chemistry [M]. London: Methuen, 1926.
- [31] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5): 451-465.
- [32] SU Y, CUI H, LI Q, et al. Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles [J]. Water Research, 2013, 47(14): 5018-5026.
- [33] HE Y H, LIN H, DONG Y B, et al. Preferable adsorption of phosphate using lanthanum-incorporated porous zeolite: Characteristics and mechanism [J]. Applied Surface Science, 2017, 426: 995-1004.
- [34] ZONG E M, WEI D, WAN H Q, et al. Adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution using zirconia-functionalized graphite oxide [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 221: 193-203.
- [35] YANG M J, LIN J W, ZHAN Y H, et al. Adsorption of phosphate from water on lake sediments amended with zirconium-modified zeolites in batch mode [J]. Ecological Engineering, 2014, 71: 223-233.
- [36] WANG C H, BAI LL, PEI Y S. Assessing the stability of phosphorus in lake sediments amended with water treatment residuals [J]. Journal of Environmental Management, 2013, 122: 31-36.
- [37] 林建伟, 方巧, 詹艳慧. 镧-四氧化三铁-沸石复合材料制备及去除水中磷酸盐和铵[J]. 环境化学, 2015, 34(12): 2287-2297.
- LIN J W, FANG Q, ZHAN Y H. Preparation of lanthanum/magnetite/zeolite composite and its application for phosphate and ammonium removal from aqueous solution [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(12): 2287-2297 (in Chinese).