

多孔陶瓷滤球对杭州西湖沉积物 5 种形态磷的吸附性能

刘子森^{1,2}, 张义^{1,*}, 张垚磊³, 贺锋¹, 刘碧云¹, 曾磊^{1,2}, 吴振斌¹

1. 中国科学院水生生物研究所 淡水生态和生物技术国家重点实验室 武汉 430072
2. 中国科学院大学 北京 100049
3. 武汉理工大学资源与环境工程学院 武汉 430070

摘要 以新型赤泥基多孔陶瓷滤球 (porous ceramic filter material, PCFM) 颗粒为吸附剂, 采用动态和静态吸附实验相结合的实验方法研究了 PCFM 颗粒对沉积物磷的吸附性能。动态吸附实验结果表明, 影响 PCFM 颗粒除磷效果的主要因素有投加量、反应时间、上覆水体 pH 值和环境温度, 最佳吸附反应条件为 PCFM 投加量 8 g, 反应时间 12 h, 上覆水体 pH = 12, 环境温度为 50 °C。静态吸附实验结果表明, 随着反应时间的延长, PCFM 对沉积物五种形态磷吸附在 12 d 左右接近或达到了吸附平衡, 此时 TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 的去除量分别为 245.89、69.86、155.25、195.22 和 -49.01 mg · kg⁻¹。可见 PCFM 对沉积物磷的吸附性能较好, 可进一步应用于富营养化湖泊沉积物磷控制。

关键词 PCFM; 吸附; 沉积物; 磷形态; 西湖

中图分类号 X524; X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)01-0151-08 DOI 10.12030/j.cjee.201605039

Adsorption performance of porous ceramic filter material (PCFM) on sediments five phosphorus fractions in West Lake, Hangzhou, China

LIU Zisen^{1,2}, ZHANG Yi^{1,*}, ZHANG Yaolei³, HE Feng¹, LIU Biyun¹, ZENG Lei^{1,2}, WU Zhenbin¹

1. State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology, Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. School of Resource & Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

Abstract The performance of red mud-based porous ceramic filter material (PCFM) particles on the adsorption of sediment phosphorus (P) was studied using dynamic adsorption tests and static adsorption tests. The results of the dynamic adsorption tests illustrated that the main effects on sediment P adsorption were from the dosage of the PCFM particles, reaction time, overlying water pH, and environmental temperature, with optimal conditions of 8 g, 8 h, 12, and 50 °C, respectively. The results of the static adsorption tests showed that the best absorption capacity reached equilibrium after 12 d. The adsorption quantities of total P (TP); organic P (OP); inorganic P (IP); P bound to Al, Fe, and Mn oxides and oxyhydroxides (Fe/Al-P); and calcium-bound P (Ca-P) were 245.89, 69.86, 155.25, 195.22, and -49.01 mg · kg⁻¹, respectively. The results of this study showed the strong adsorption capacity of PCFM particles for P and that PCFM can be applied further to control sediment P in eutrophic lakes.

Key words PCFM; adsorption; sediment; P fractions; West Lake

磷是导致水体富营养化的关键性影响因子之一^[1-2]。沉积物是氮磷营养盐的主要蓄积库, 它不仅是外来污染物的归宿地, 同时其自身营养盐的释放也可对水环境产生重大影响^[3-4]。目前在内源负荷的控制方面主要有异位处理技术和原位处理技术。异位处理技术中常采用的是底泥疏浚技术^[5-6], 其具有清

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07101007-005); 国家科技支撑计划项目(2012BAJ21B03-04); 湖北省自然科学基金青年基金项目(2014CFB282)

收稿日期: 2016-05-05; 录用日期: 2016-09-14

第一作者: 刘子森(1991—), 女, 博士研究生, 研究方向: 新型环保材料研制和水体生态修复。E-mail: 904607876@qq.com

* 通信作者, E-mail: zhangyi@ihb.ac.cn

污彻底、处理技术较成熟等优点,但易对湖泊生态系统多样性造成威胁,易对环境造成二次污染。原位处理技术包括物理化学覆盖技术^[7]、生物处理^[8]和稳定化处理等^[9]。原位处理技术治理费用相对较低,对生态环境的干扰程度也较小^[10],但处理条件有待进一步优化。LIN 等^[11]用方解石/沸石混合物控制沉积物磷和氮释放,研究表明,方解石/沸石混合物可有效去除沉积物中的磷和 NH_4^+ 。MURPHY 等^[12]采用硝酸钙控制技术对湖泊底泥进行修复,结果表明硝酸钙可以通过降低底泥内部间隙水中磷的浓度使其达到 97% 的去除率,另外还能使表层底泥(0~11.5 cm)间隙水中磷的浓度降低 79%。原位吸附材料应具备较高的吸附能力并对环境无二次污染。近年来,粘土材料由于其存在量大、成本低和吸附能力强等优点越来越受到人们的重视^[13]。

赤泥是氧化铝工业生产的废渣。赤泥成分中含有氧化铝、氧化铁等,使其对水体中的磷具有较强的吸附能力^[14-17]。本研究所采用的多孔陶瓷滤球(PCFM)颗粒是以赤泥为主要原料制备的新型陶瓷滤料,具有较大的颗粒间孔隙率和巨大的比表面积,具有良好的工艺性能,具有硬度高等性能,首次将其应用于沉积物磷处理,考察了 PCFM 对沉积物各形态磷的吸附效果,以期实现沉积物原位高效脱磷,为富营养化湖泊内源污染控制提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 沉积物来源

本研究选用的沉积物采自浙江省杭州西湖子湖小南湖湖心区域(30°23'16"N,120°13'18"E)沉积物表层 0~10 cm,其中采样点水深 2.05~2.20 m,泥深约 0.5 m。用彼得森采泥器现场采集,置于封口袋中,当天运回实验室,并将沉积物平铺开,让其自然风干,研磨、过筛(100 目),按四分法混合均匀,置于封口袋中密封保存待用。采样点位置如图 1 所示。

1.2 PCFM 来源

新型多孔陶瓷滤球(PCFM)颗粒(3~5 mm)由山东铝业公司提供,以工业铝业废渣赤泥、粉煤灰、煤矸石、黏土为原料,然后加成孔剂(聚苯乙烯颗粒)及黏结剂(羧甲基纤维素与硅溶胶)等配料烧制而成。其物理性能:湿气孔率 P_a 为 46%~50%,吸水率 W_a 为 23%~25%,压碎强度达 0.75~0.80 kN,盐酸可溶率 <0.3%,比表面积 4.92 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1.3 分析测试方法

1.3.1 沉积物磷形态的分级提取及磷浓度测定

沉积物磷形态分析采用 SMT(standards measurements and testing)磷分级分离方法^[18](图 2)。该法具有操作简单、5 种形态磷的提取相对独立、准确性好的特点,而且测定值之间可以互相检验。该法将磷形态分为 5 种,即铁铝磷(Fe/Al-P,主要是吸附在沉积物表面的弱吸附态磷,Al、Fe、Mn 氧化物和水化物结合的磷)、钙磷(Ca-P,主要是与 Ca 结合的磷)、无机磷(IP)、有机磷(OP)和总磷(TP)。采用钼锑抗分光光度法测定沉积物 5 种形态磷含量,具体参照《水和废水监测分析方法(第 4 版)》^[19]。

1.3.2 仪器表征

PCFM 表面微观形貌的观察采用日本电子公司 JSM-5610 LV 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)。SEM 的高真空分辨率为 3.5 nm,低真空分辨率为 4.5 nm;扩大倍数范围为 18~300 000。

PCFM 的元素组成分析采用荷兰 PANalytical. B. V 公司 Axios advanced X 型射线光谱仪(X-ray fluorescence spectrometer, XRF),该仪器的功率为钨靶端窗 X 光管 4 kV;分析元素范围为 O 元素到 U 元素;样品

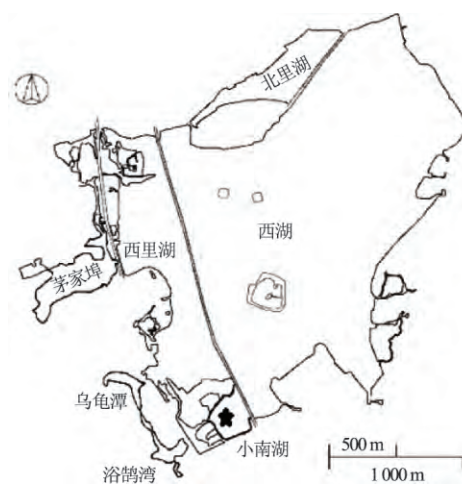


图 1 沉积物采样点

Fig. 1 Sediments sampling point

元素的浓度分析范围为 $10^{-6} \sim 1$; 准确度为 0.05% (相对误差); 电压 30 ~ 60 kV; 电流 50 ~ 100 mA; 温度为 20 °C; 湿度 32% RH。

PCFM 的内部微观结构采用日本理学公司 RU-200B/D/MAX-RB RU-200B 型转靶 X 射线衍射仪 (X ray diffraction analysis, XRD)。其额定功率为 12 kW, 扫描范围为 $-3^\circ \sim 145^\circ (2\theta)$, 仪器稳定度优于 1% 测角精确度 $\leq \pm 0.02^\circ$, 角度再现性 $\leq \pm 0.01^\circ$ 。

PCFM 的比表面积及孔径分析采用美国麦克公司 ASAP 2020M 型全自动比表面积及孔隙度分析仪, 其分析范围为 0.35 ~ 500 nm。

1.4 吸附实验方法

主要采用动态吸附实验和静态吸附实验相结合的实验方法, 分别探讨在动态吸附实验和静态吸附实验中, PCFM 颗粒对沉积物磷的吸附性能。

1.4.1 动态吸附实验

在一系列 250 mL $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液中加入 5 g 沉积物样品和一定量的 PCFM 颗粒, 在一定温度下置于恒温振荡器中以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速连续振荡一定的时间, 实验结束后, 将上述混合液经 60 目不锈钢筛网筛滤, 去除 PCFM 颗粒 (3 ~ 5 mm), 并将吸附处理后的沉积物于 55 °C 以内烘干。采用 SMT 法分级提取沉积物中 5 种形态磷, 测定其含量。未加入 PCFM 组为空白组。测定结果减去空白组的值即为吸附后的沉积物磷含量。分别考虑了 PCFM 投加量、反应时间、初始 pH 及反应温度对 PCFM 颗粒吸附沉积物 5 种形态磷的影响。

1) 反应时间的影响: 在温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、上覆水体 pH = 7.1、PCFM 投加量为 8 g 的条件下, 考察反应时间分别为 2、4、6、8、10、12 和 15 h 的 5 种形态磷的去除量。

2) PCFM 颗粒最佳投加量: 在温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、上覆水体 pH = 7.1、反应时间 t 条件下, 考察 PCFM 投加量分别为 1、2、3、4、5、6、7、8、9 和 10 g 时 5 种形态磷的去除量。

3) pH 值调节: 为模拟上覆水体 pH 值的极端影响, 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节上层水样起始 pH 值分别在 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 和 12.0 左右, 探究上覆水体 pH 值对 PCFM 吸附沉积物磷的影响。

4) 温度调节: 为模拟上层水体极端温度对 PCFM 颗粒吸附沉积物磷的影响, 选择在 10、20、30、40、50、60 和 70 °C 温度左右下进行吸附实验。

1.4.2 静态吸附实验

在一系列 250 mL $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液中加入 5 g 沉积物样品和一定量的 PCFM, 在温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、上覆水体 pH = 7.1 条件下模拟自然静态湖泊水体静置 2、4、6、8、10 和 12 d。未加入 PCFM 组为空白组。实验结束后用 SMT 法分级提取沉积物中 5 种形态磷的含量, 探究静态吸附实验的吸附平衡时间。

2 结果与讨论

2.1 小南湖沉积物磷性质

采用 SMT 法分级提取沉积物 5 种形态磷, 测定其含量, 结果如表 1 所示。西湖小南湖沉积物磷中 Fe/Al-P 的含量相对较低, 仅占 TP 的 39.2%, Ca-P 占到了 40.8%, 沉积物磷主要以 IP 形态存在, 占总 TP 的 80.48%, OP 占 TP 的 19.55%。由此可见, 该区域沉积物中磷的活性较高, 沉积物释磷的潜力较大。

2.2 PCFM 性质

采用 XRF 对 PCFM 进行仪器表征, 结果如表 2 所示。PCFM 中 P 含量很低, P_2O_5 含量仅占 0.21%。PCFM 主要由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、CaO 以及 Na_2O 等组成。这些物质的存在可使 PCFM 对特定化学污染物产生特定的去除作用^[14], 如 CaO、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 可以和 PO_4^{3-} 生成不溶性沉淀, Al_2O_3 在一定 pH 下还可以发生羟基化, 对磷产生吸附凝聚作用。

吸附前 PCFM 断面放大 10 000 倍的 SEM 图像如图 2 所示。可知吸附前 PCFM 内部多孔, 具有良好的气孔率, 良好的孔隙分布为吸附剂对 PO_4^{3-} 的吸附提供了较多的吸附位点^[20-21]。

表 1 沉积物中各形态磷含量

组成	TP	IP	OP	Fe/Al-P	Ca-P
数值	1 424.13	1 146.21	278.41	557.68	581.22

表 2 PCFM 的主要化学组成

组成	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	P_2O_5
数值	38.25	21.96	18.07	8.64	9.14	0.205

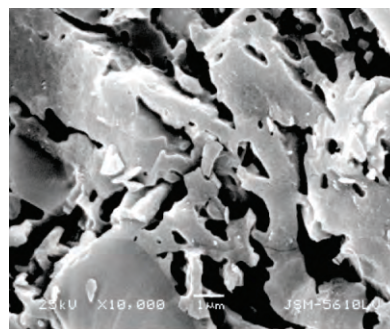


图 2 吸附前 PCFM 的微观形貌 SEM 图像 (10 000 ×)

Fig. 2 SEM photographs of PCFM before adsorption (10 000 ×)

利用美国麦克公司 ASAP 2020M 型全自动比表面积及孔隙度分析仪对 PCFM 进行比表面积测定及孔径分析。PCFM 的孔径较大,平均孔径为 15.898 nm, BET 比表面积为 $0.739 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这与 PCFM 的 SEM 分析(图 2)的结论一致。

2.3 动态吸附实验

2.3.1 反应时间对磷吸附的影响

反应时间对 5 种形态磷吸附的影响结果如图 3 所示,PCFM 对沉积物磷的动态吸附过程中,沉积物 TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 的去除量在吸附初期 2 h 分别为 127.31、12.44、112.42、69.75 和 35.20 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;当吸附时间为 4 h 时,去除量分别为 174.99、35.49、135.17、73.40 和 61.20 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;随后随着时间的延长 5 种形态磷的去除量逐渐减小,在 10 h 附近达到谷底,分别为 132.94、14.62、136.43、110.6 和 21.70 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;之后在 12 h 去除量基本稳定,分别为 176.39、32.80、144.05、124.34 和 20.83 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。由此可得,在 PCFM 动态吸附过程当中,Ca-P 的去除量呈先增加再去除最后逐渐趋于平衡的趋势,TP、OP 的去除量呈先增加、再减少、又增加并在 12 h 附近趋于平衡的趋势。分析原因可能最开始阶段间隙水和沉积物表层磷被快速吸附,之后可能有部分解吸现象,直至平衡。因此将 12 h 设定为本实验的吸附平衡时间。

2.3.2 PCFM 投加量对磷吸附的影响

PCFM 投加量对沉积物 5 种形态磷的吸附结果如图 4 所示。在 PCFM 对底泥磷的动态吸附过程中,投加量为 1 g 时,TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 各形态磷的去除量分别为 90.51、24.37、60.11、31.84 和 24.37 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。之后随投加量增加 5 种形态磷的去除量逐渐降低,在 4 g 时达到最低点,此时 TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 的去除量分别为 12.77、3.25、5.42、30.94 和 -22.23 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。随着 PCFM 投加量的增加,沉积物磷的去除量越来越高,在投加量为 8 g 时,TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 的去除量分别为 171.6、40.61、128.59、76.86 和 51.83 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。投加量在 8~10 g 范围内,沉积物磷的去除量变化不大,当投加量为 10 g 时,TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 的去除量仅比 8 g 时分别增加 4.81、-6.49、4.63、-2.27 和 3.38 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。因此,本实验将 8 g 作为 PCFM 的最佳投加量。开始阶段,随着投加量的增加,去除量反而减少的原因可能是:1) 沉积物磷释放量最小时上覆水 pH 值为 8,而 PCFM 的 pH = 7.41,故 PCFM 的加入为抑制沉积物磷的释放提供了一个较适宜的环境;2) 由于 PCFM 中 Fe(12.65%)、Al(11.63%) 质量分数比较高,因此有可能带入了部分金属离子至沉积物中,进一步抑制了 Fe/Al-P 在此条件下的释放作用。此后,随着投加量增加,吸附量增加,只是逐渐饱和,变得平稳。图中数据表明 Ca-P 在投加量为 3、4 和 5 时出现

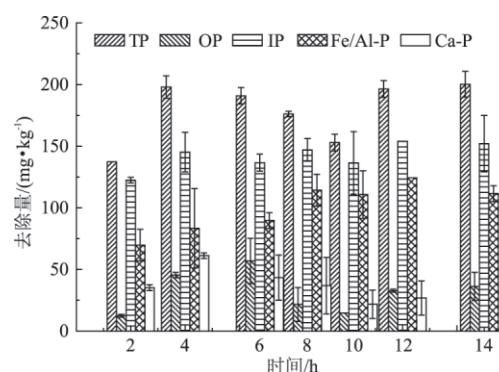


图 3 吸附时间对磷吸附的影响

Fig. 3 Effect of adsorption time on P adsorption

了负值,推测此阶段存在 Ca-P 向其他形态磷的转化,说明 PCFM 投加量增加可促进 Ca-P 向其他磷的转化。

2.3.3 上覆水体 pH 值对磷吸附的影响

溶液的 pH 值是影响吸附的主要因素之一。吸附剂表面特性,如表面电荷与表面羟基质子的离解行为等均取决于 pH 的大小。同时,溶液的 pH 可通过影响吸附剂的量影响吸附的程度,如在较酸性的环境下可能会导致吸附剂在溶液中的溶解作用。对于沉积物来说,上层水的酸碱性质还会影响沉积物中磷的释放强度,会影响沉积物间隙水中磷向吸附剂的扩散^[22-23]。

pH 值对 PCFM 吸附沉积物磷的影响结果如图 5 所示。当 pH = 2 时,TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 5 种形态磷的去除量分别为 253.95、20.62、241.22、133.81 和 99.64 mg · kg⁻¹。当上覆水的 pH 值逐渐增大时,沉积磷的去除量逐渐降低,当 pH = 8 时,沉积物磷的去除量达到最小值,此时 TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 的去除量分别为 192.02、24.37、170.32、150.87 和 26.54 mg · kg⁻¹。之后,随着 pH 值增大,沉积物磷的去除量逐渐增大,当 pH = 12 时达到最大值,此时 TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 的去除量分别为 373.62、32.49、351.50、331.92 和 26.54 mg · kg⁻¹,相应的去除率分别为 26.24%、11.70%、36.68%、59.48% 和 4.57%。随着 pH 值的增大,TP、IP 的去除量表现为先减少再增加,Fe/Al-P 去除量逐渐增加;而 Ca-P 去除量逐渐减少。分析原因为,上覆水 pH 值的变化会影响无机磷中各形态磷的稳定性^[24]。当在 pH 的影响下,沉积物磷释放到间隙水中后迅速被 PCFM 吸收,从而降低了间隙水中磷浓度,浓度差增大,促进沉积物磷释放。

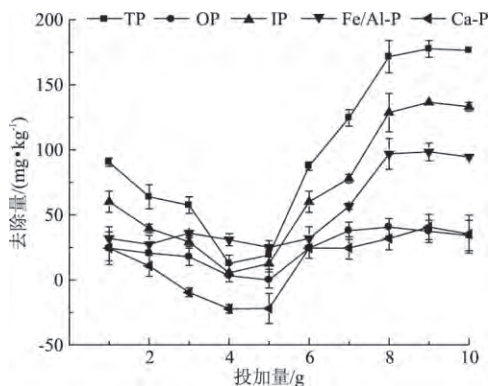


图 4 PCFM 投加量对磷吸附的影响

Fig. 4 Effect of dosage of PCFM on P adsorption

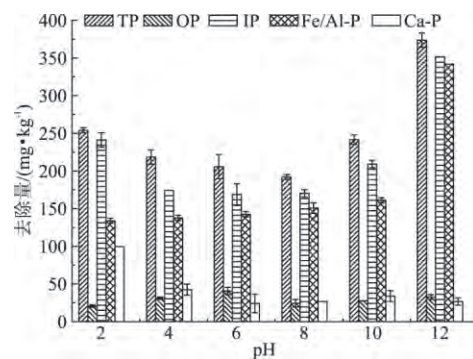


图 5 上覆水 pH 对磷吸附的影响

Fig. 5 Effect of pH of overlying water on P adsorption

2.3.4 环境温度对磷吸附的影响

温度对沉积物磷吸附的影响结果如图 6 所示。可以看出,温度因素对 PCFM 去除沉积物磷 TP 的影响不明显。在 PCFM 对沉积物磷的动态吸附过程中,TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 的去除量在温度为 10℃ 时分别为 157.73、23.75、131.06、147.46 和 7.26 mg · kg⁻¹;此后随着温度的升高,5 种形态磷的去除量也随之增大,在 30℃ 时趋于阶段性平缓,此时的去除量分别为 196.47、37.62、131.06、147.46 和 7.26 mg · kg⁻¹;之后随着温度的进一步升高,5 种形态磷的去除量在 50℃ 时达到最大,此后随着温度的升高,TP 去除量反而减少。TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 的去除量在温度为 50℃ 分别为 204.99、35.62、171.22、222.52 和 -63.63 mg · kg⁻¹。在 70℃ 时分别为 170.51、9.12、171.22、150.87 和 19.48 mg · L⁻¹。由此可得,温度因素可影响 PCFM 对沉积物磷的去除。10~50℃ 时,TP 的去除量随温度的升高而增大;50~70℃ 时,当温度继续增长时,TP 的去除量却越来越小。虽然温度升高对 PCFM 吸附沉积物磷过程有促进作用,但温度过高,也会抑制吸附过程。50℃ 时,Fe/Al-P 的减少量陡增至 222.52 mg · kg⁻¹,同时 Ca-P 再次出现负减少,即沉积物中 Ca-P 含量增加了 63.63 mg · kg⁻¹,推测此阶段存在 Fe/Al-P 向 Ca-P 形态的转移。可见在一定范围内升高温度有利于吸附反应的进行,但温度过高会由于布朗运动的加剧而抑制吸附

反应,同时会促使已吸附于 PCFM 上的磷发生解吸反应。

2.4 静态吸附实验

静态吸附时间对 5 种形态磷吸附的影响结果如图 7 所示,由图 7 可知,在静态吸附条件下 TP 和 OP 的吸附曲线相似,随着反应时间延长,磷去除量先减小后增大最后趋于平稳,12 d 后接近或达到了吸附平衡;IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 的吸附曲线相似,随着反应时间的增大,磷去除量呈先减小后趋于平稳的趋势。TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 的去除量在 2 d 时最大,分别为 312.95、92.60、222.31、229.34 和 $-5.14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。随着反应时间的延长,在 12 d 附近 5 种形态磷去除量基本趋于平衡,此时 TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 的去除量分别为 245.89、69.86、155.25、195.22 和 $-49.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

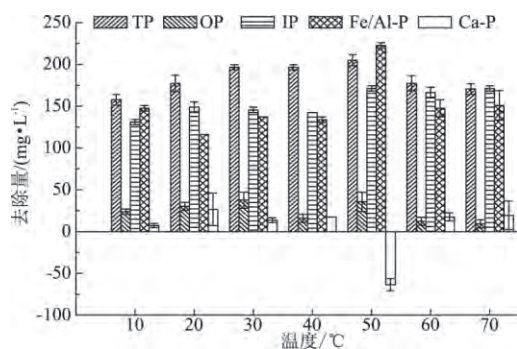


图 6 环境温度对磷吸附的影响

Fig. 6 Effect of temperature on P adsorption

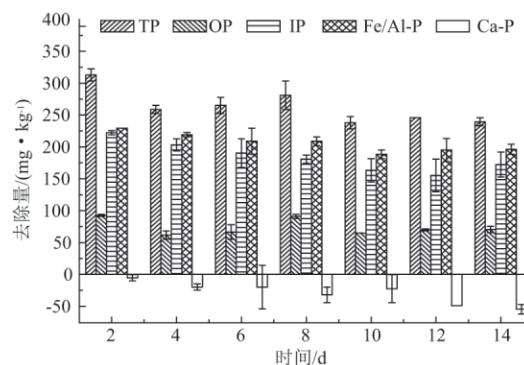


图 7 静态吸附条件下 PCFM 对磷的吸附

Fig. 7 Sediment P adsorption on PCFM under static adsorption conditions

2.5 PCFM 对沉积物磷的吸附机理探讨

为初步探讨 PCFM 对沉积物磷的吸附机理,利用扫描电子显微镜对吸附沉积物磷后的 PCFM 进行表征(图 8)。与图 2 进行对比发现吸附后的 PCFM 轮廓线变得更为清晰,有明显的孔道,在孔道中还夹杂着一些细小的颗粒。这说明 PCFM 吸附沉积物磷后,其孔道并没有堵塞,可能由于吸附过程中的离子交换等作用,除去了孔道中的部分杂质,疏通了孔道。

利用 X 射线衍射对吸附反应前和反应后的 PCFM 样品进行组分特征分析,其吸附前和吸附后的 XRD 图如图 9 所示。吸附比较发现吸附前和吸附后 PCFM 的其矿物组成与化学组成都没有发生明显的变化,其主要组成都是 SiO_2 、 AlSiO_5 、 $\text{Ca}[\text{Fe}, \text{Mg}]\text{Si}_2\text{O}_6$ 和 Fe_2O_3 等。由此可见,PCFM 对沉积物磷有一定的吸附性能,主要是因为 PCFM 具有较大的比表面积和良好的气孔率,可对磷产生一定的物理吸附,且较大的比

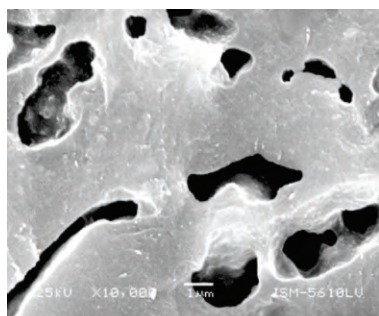


图 8 吸附后 PCFM 的微观形貌 SEM 图像 (10 000 ×)

Fig. 8 SEM photographs of PCFM after adsorption (10 000 ×)

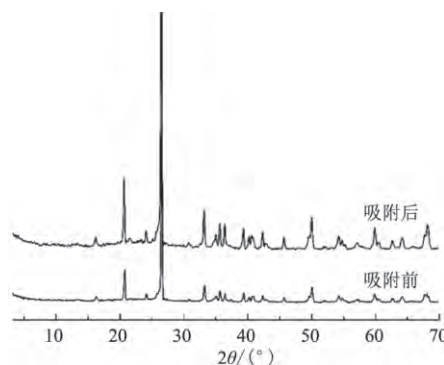


图 9 PCFM 在吸附前和吸附后的 XRD 图

Fig. 9 XRD patterns of PCFM before and after adsorption reaction

表面积还可以增加其与 PO_4^{3-} 的接触面积; 同时由于 PCFM 含有铁铝氧化物等化学组分, 从而可能对沉积物磷发生非专性化学吸附^[25], 但其矿物组成与化学组成都没有发现明显的变化, 表明非专性化学吸附过程并没有改变 PCFM 的化学结构, 具体反应过程和机理还需进一步探讨和分析。结合 2.2 部分描述的 PCFM 特征, 可见对于孔隙率大, 比表面积大, 且含有铁、铝等氧化物的 PCFM, 可以充分发挥其吸附性能, 有效吸附沉积物磷。

3 结论

- 1) 西湖小南湖的沉积物磷主要以 IP 形态存在, 沉积物释磷潜力较大。
- 2) PCFM 投加量, 反应时间, 上覆水体 pH 值和环境温度是影响 PCFM 颗粒对沉积物磷吸附的主要因素。
- 3) 动态吸附实验结果表明: 最佳吸附反应条件为 PCFM 投加量 8 g, 反应时间 12 h, 上覆水体 pH = 2, 环境温度为 50 °C。
- 4) PCFM 吸附沉积物磷静态吸附实验结果表明: PCFM 对沉积物 5 种形态磷吸附在 12 d 左右接近或达到了吸附平衡, 此时 TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 的去除量分别为 245.89、69.86、155.25、195.22 和 -49.01 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。其中, Ca-P 出现负减少, 说明 PCFM 在吸附沉积物磷的同时, 也促进了其他形态磷向稳定形态 Ca-P 的转化。
- 5) 比较 PCFM 对沉积物磷吸附前和吸附后的 XRD 曲线发现吸附前、后 PCFM 的矿物组成与化学组成都没有发生明显的变化, PCFM 对沉积物磷主要产生物理吸附。

参考文献

- [1] WU Dan, HUA Zulin. The effect of vegetation on sediment resuspension and phosphorus release under hydrodynamic disturbance in shallow lakes [J]. *Ecological Engineering*, 2014, 69: 55-62
- [2] ZHANG Yi, XIA Shibin, HE Feng, et al. Phosphate removal of acid wastewater from high-phosphate hematite pickling process by in-situ self-formed dynamic membrane technology [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, 37(1/2/3): 77-83
- [3] TANG Xianqiang, WU Min, DAI Xichang, et al. Phosphorus storage dynamics and adsorption characteristics for sediment from a drinking water source reservoir and its relation with sediment compositions [J]. *Ecological Engineering*, 2014, 64: 276-284
- [4] 徐进, 徐力刚, 龚然, 等. 鄱阳湖沉积物中磷吸附释放特性及影响因素研究 [J]. *生态环境学报*, 2014, 23(4): 630-635
- [5] LIU Cheng, SHAO Shiguang, SHEN Qiushi, et al. Effects of riverine suspended particulate matter on the post-dredging increase in internal phosphorus loading across the sediment-water interface [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 211: 165-172
- [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
- [7] AHN J S, CHON C M, MOON H S, et al. Arsenic removal using steel manufacturing byproducts as permeable reactive materials in mine tailing containment systems [J]. *Water Research*, 2003, 37(10): 2478-2488
- [8] HORPPILA J, NURMINEN L. Effects of different macrophyte growth forms on sediment and P resuspension in a shallow lake [J]. *Hydrobiologia*, 2005, 545(1): 167-175
- [9] BERG U, NEUMANN T, DONNERT D, et al. Sediment capping in eutrophic lakes—efficiency of undisturbed calcite barriers to immobilize phosphorus [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(11): 1759-1771
- [10] U S EPA. Contaminated sediment remediation guidance for hazardous waste sites [R]. Office of Solid Waste and Emergency Response, 2005
- [11] LIN Jianwei, ZHAN Yanhui, ZHU Zhiliang. Evaluation of sediment capping with active barrier systems (ABS) using calcite/zeolite mixtures to simultaneously manage phosphorus and ammonium release [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(3): 638-646
- [12] MURPHY T P, LAWSON A, KUMAGAI M, et al. Review of emerging issues in sediment treatment [J]. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 1988, 2(4): 419-434
- [13] SANDHYA Babel, TONNI Agustiono Kurniawan. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A

- review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 97(1/2/3): 219-243
- [14] YE Jie, CONG Xiangna, ZHANG Panyue, et al. Operational parameter impact and back propagation artificial neural network modeling for phosphate adsorption onto acid-activated neutralized red mud [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 216: 35-41
- [15] ZHANG Shengyu, YING Lü, SU Xiaosi, et al. Removal of fluoride ion from groundwater by adsorption on lanthanum and aluminum loaded clay adsorbent [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(5): 1-9
- [16] HUANG Weiwei, WANG Shaobin, ZHU Zhonghua, et al. Phosphate removal from wastewater using red mud [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 158(1): 35-42
- [17] 王春丽, 吴俊奇, 宋永会, 等. 活化赤泥颗粒吸附除磷的效能与机制研究 [J]. *环境工程技术学报*, 2015, 5(2): 143-148
- [18] RUBAN V, LOPEZ-SANCHEZ J F, Pardo P, et al. Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments: A synthesis of recent works [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 307: 224-228
- [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: 243-246
- [20] LIU Yong, LIN Chuxia, WU Yonggui. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(1): 255-261
- [21] YE Jie, CONG Xiangna, ZHANG Panyue, et al. Interaction between phosphate and acid-activated neutralized red mud during adsorption process [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356: 128-134
- [22] DITTRICH M, GABRIEL O, CHRISTIAN R, et al. Lake restoration by hypolimnetic $\text{Ca}(\text{OH})_2$ treatment: Impact on phosphorus sedimentation and release from sediment [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(8): 1504-1515
- [23] Solim S U, Wanganeo A. Factors influencing release of phosphorus from sediments in a high productive polymictic lake system [J]. *Water Science and Technology*, 2009, 60(4): 1013-1023
- [24] ZHANG Yi, HE Feng, XIA Shibin, et al. Studies on the treatment efficiency of sediment phosphorus with a combined technology of PCFM and submerged macrophytes [J]. *Environmental Pollution Journal*, 2015, 206: 705-711
- [25] 袁东海, 张孟群, 高士详, 等. 几种粘土矿物和粘粒土壤吸附净化磷素的性能和机理 [J]. *环境化学*, 2005, 24(1): 7-11