

氯化镧改性黏土固化湖泊底泥中磷的研究

袁宪正^{1,2}, 潘纲^{1*}, 田秉晖¹, 陈灏¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:用氯化镧对 14 种黏土进行改性并研究了这些改性黏土固化磷的效果. 研究了 pH 对改性高岭土磷吸附率和镧离子溶出的影响. 结果表明, 通过氯化镧改性, 不同黏土的磷固定率由改性前的 3% ~ 14% 提高到改性后的 52% ~ 95%. 氯化镧改性高岭土在 pH 为 5 时, 达到磷吸附率的最大值 94.85%, 并在 pH 值 4 ~ 8 范围内, 保持较高的磷吸附率 (> 80%). 在 pH > 6.5 的范围, La^{3+} 溶出浓度低于 0.0178 mg/L.

关键词:湖泊内源污染治理; 氯化镧改性黏土; 富营养化; 磷去除

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)02-0403-04

Study on Phosphorus(P) Fixation in the Sediment of Lake Using the Clays Modified by LaCl_3

YUAN Xian-zheng^{1,2}, PAN Gang¹, TIAN Bing-hui¹, CHEN Hao¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: 14 kinds of clay modified by LaCl_3 were prepared and their phosphorus(P) fixation was studied. The effect of pH on adsorption rate of P using kaolin modified by LaCl_3 and dissolved concentration of La^{3+} from them were also discussed. The results showed that the fixation rates of P using clay modified by LaCl_3 were improved to 52% ~ 95% from 3% ~ 14% using unmodified clay. The maximum adsorption rate of P using kaolin modified by LaCl_3 was 94.85% on the pH value of 5. Under the condition of pH range from 4 to 8, the P adsorption rate was higher than 80%. When the pH value was higher than 6.5, the dissolved concentration of La^{3+} from the modified clay was lower than 0.0178 mg/L.

Key words: treatment of internal phosphorus; clay modified by LaCl_3 ; eutrophication; P removal

磷是生物圈内重要的营养元素,也是引起水体富营养化的重要因素之一.近年来,近海区域和内陆湖泊的富营养化已经成为了全球性的环境问题,而营养负荷量的增加是其主要原因^[1~3],当水体中总磷浓度高于 0.02 mg/L,即被视为富营养化水体^[4~9],磷是很多淡水体系富营养化的限制因子^[10~12].因此,天然水体中磷的控制和去除是湖泊富营养化治理的首选内容之一.

水体中磷的来源可分为外源磷和内源磷^[13].对于大多数外源磷基本得到控制的浅水湖泊来说,沉积物不仅是磷元素累积和再生的重要场所,而且易于泛起,再悬浮,沉积物中的磷元素可以通过各种复杂的过程再次释放到上覆水中,造成二次污染,使内源磷成为水体的重要磷污染源.现有内源污染的治理技术主要包括底泥疏浚,底质封闭,生态恢复等,但是由于内源磷负荷影响面积大,作用时间长,上述方法都存在各自的缺陷^[14~17].

黏土矿物,尤其是湖泊的原位土壤沉积物作为 1 种来源充足、天然无毒、使用方便和耗资少的环境友好材料,可以广泛地应用于天然湖泊的富营养化

治理^[18,19].以前的研究表明:利用改性原位土壤/沉积物除藻,可高效清除蓝藻水华^[20~24].但是,现有的黏土技术也存在无法防止除藻后底泥的泛起、再悬浮造成磷释放的二次污染问题.所以,需要进一步研发黏土/原位土壤/沉积物改性方法,把藻华和沉积物中的磷“固定”在改性黏土中(即固定后的磷不再溶解或解吸到水体中),以解决沉积物泛起后磷的二次污染问题.

在富营养化水体中,沉积物对磷的吸附是可逆的.其中,沉积物释放的可被生物利用的磷称为有效磷.笔者试图研究将沉积物中的有效磷,通过化学或生物的方法,转化为在底泥泛起时不再释放的固定态磷,使沉积物中的磷不再被生物所利用,从而达到减少内源磷污染的目的.本文研究了氯化镧改性对 14 种黏土改性后固化磷的效果,测定了改性黏土的磷吸附率和固化率,并研究了 pH 值对高岭土改性黏土

收稿日期: 2006-03-27; 修订日期: 2006-08-08

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA60101)

作者简介: 袁宪正(1981 ~),男,硕士研究生,主要研究方向为湖泊富营养化控制, E-mail: wayney@126.com

* 通讯联系人, E-mail: gpan@mail.rcees.ac.cn

磷去除率和镧离子溶出的影响.结果表明氯化镧改性可大大降低湖泊底泥再悬浮时有效磷的释放.

1 材料与方法

1.1 实验试剂和仪器

试剂: 14 种黏土矿物的编号、特性、主要成分和产地见表 1. 表 1 中所有黏土矿物样品在 100℃ 下烘干, 经研磨过 180 目筛, 粒度小于 74 μm. 氯化镧 (LaCl₃·7H₂O)、KH₂PO₄、NaHCO₃、盐酸、NaOH 均为分析纯. 实验所用水为超纯水. 实验所用仪器: 离心机; 振荡箱; 干燥器; pH 计; 分光光度计; ICP-OES (OPTIMA 2000, Perkin Elmer, USA).

表 1 黏土矿物样品的特性

Table 1 Characterization of the clays/minerals				
编号	黏土材料	比重	主要矿物成分	产地或来源
1	火山渣	2.70~2.84	斜长石, 石英, 赤铁矿	浙江
2	瓷土	2.6~2.8	石英、伊利石、高岭石、长石	北京海淀
3	浮石-搓脚石	2.3~2.4	方解石	北京
4	陶土	2.6~2.8	石英, 高岭石, 伊利石	北京海淀
5	斜发沸石	2.16	石英, 沸石, 长石	山东
6	铁矾土	2.75~3.00	方解石, 石英, 蒙脱石	河北
7	云母	2.7~3.5	白云母, 钾长石, 石英	河北灵寿
8	轻质页岩	2.23~2.28	石英, 钾长石	内蒙古
9	轻骨料浮石	2.70~2.84	长石, 蒙脱石, 石英	长白山
10	凹凸棒(70%) ¹⁾	2.05~2.30	坡缕石, 石英	安徽
11	伊利土(65%)	2.6~2.9	伊利石, 长石, 石英	浙江
12	高岭土	2.2~2.6	高岭石	江苏苏州
13	太湖底泥	2.5~2.8		太湖梅梁湾
14	土壤	2.6~3.0		生态中心院内

1) 括号中数值为黏土的纯度

1.2 试验方法

1.2.1 改性黏土的制备

取 500 mL、2 % (质量分数) 的 LaCl₃ 水溶液 (起始 pH 值为 8.3), 加入 10 g 黏土矿物样品. 所得混合液在 20℃ 下, 恒温振荡 48 h. 然后再将混合液在 2 × 10⁵ Pa 的压力条件下蒸煮 1 h^[25]. 冷却后, 用中速定性滤纸过滤 (用超纯水充分洗涤 3~5 遍), 所得黏土放入烘箱 (60℃) 老化 12 h, 放冷后于干燥器中保存. 改性黏土使用前, 经 100℃ 下烘干, 研磨过 180 目筛, 粒度小于 74 μm.

1.2.2 黏土矿物磷吸附量的测定

在 50 mL 离心管中加入 30 mL 磷浓度为 1 mg/L (以 P 计) 的 KH₂PO₄ 溶液, 加入 0.180 0 g ± 0.005 g 的改性黏土, 用盐酸和氢氧化钠调节溶液 pH 值为 7.50 (± 0.05). 各样品在恒温振荡器中振荡 24 h (25℃, 150 r/min). 振荡时, 按一定时间间隔用盐酸

和氢氧化钠重新调节 pH. 然后在高速离心机以 4 000 r/min 离心 10 min, 取上清液用钼锑抗比色法测定磷浓度^[26], 分别按下式计算黏土矿物的磷吸附量和磷吸附率:

$$\text{磷吸附量}(\mu\text{g/g}) = \frac{V \times (c_i - c_e)}{m}$$

$$\text{磷吸附率}(\%) = \frac{\text{黏土矿物磷吸附量} \times m}{V \times (c_i - c_e)} \times 100$$

式中, m 为改性黏土质量 (g), c_i 、 c_e 分别为初始和平衡态水溶液中的磷浓度 (mg/L), V 为磷溶液体积 (mL).

1.2.3 黏土矿物中磷固定量的测定

将上述溶液过滤, 滤纸上的沉淀物再用超纯水洗涤 3 次, 放置 12 h 后将沉淀物连同滤纸一起放入三角瓶中, 加入 0.5 mol/L (pH = 8.5) NaHCO₃ 溶液 50 mL, 振荡 30 min, 过滤后用钼锑抗比色法测定滤液中含磷量 (将这部分磷视为有效磷^[27]), 计算黏土矿物的磷固定量和磷固定率:

$$\text{黏土矿物的磷固定量}(\mu\text{g/g}) =$$

$$\text{黏土矿物的磷吸附量} - \text{沉淀物中有效磷含量}$$

$$\text{黏土矿物的磷固定率}(\%) =$$

$$\frac{\text{黏土矿物的磷固定量} \times m}{V \times (c_i - c_e)} \times 100$$

1.2.4 pH 对改性高岭土磷吸附量和固定量的影响

按照 1.2.2 所述条件, 用盐酸和氢氧化钠调节溶液 pH 值分别为 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 5.50, 6.00, 6.50, 7.00, 7.50 (± 0.05), 在恒温振荡箱中振荡 3 d 后, 测定溶液最终的 pH 值, 用 ICP-OES 测定溶液中镧离子浓度.

2 结果与讨论

2.1 氯化镧改性黏土矿物的磷吸附率

在 pH = 7.50 (± 0.05) 和 1 mg/L (以 P 计) 的浓度条件下, 测定了改性前后 14 种黏土矿物磷的吸附率, 结果见图 1.

从图 1 可以看出, 在 1 mg/L 的磷浓度下, 除了太湖梅梁湾的底泥对磷酸盐的吸附率为 67.09% 以外, 其余的都在 6%~37% 的范围内. 而经过氯化镧改性后, 14 种改性黏土矿物对磷的去除率大大提高, 高达 93%~99%. 其中, 改性前后差别最明显的是浮石-挫脚石 (改性前的吸附率为 7.28%, 改性后为 94.24%) 和陶土 (改性前吸附率为 6.75%, 改性后为 96.34%), 去除率分别提高了 12 倍和 13 倍.

2.2 氯化镧改性黏土矿物对磷的固定率

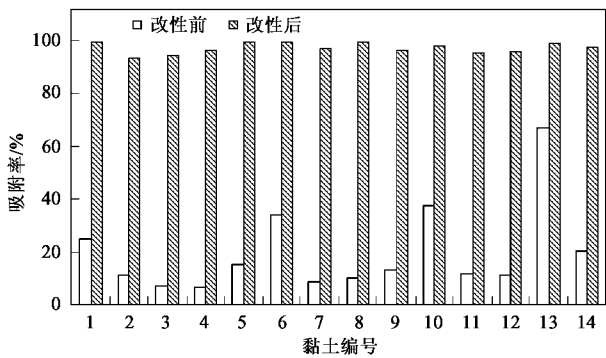


图1 不同黏土改性前后吸附磷效果

Fig.1 Adsorption rate of P using the clay modified by LaCl₃ and unmodified

从图2可以看出,14种黏土矿物改性前的磷固定率仅为3.78%~14.69%。与图1吸附率的结果对比,14种黏土矿物改性前的磷吸附率很低(6.75%~67.01%),它们的磷固定率更小,仅为吸附率的1/3~1/2。上述结果表明,黏土矿物在改性前,不仅磷的吸附率很低,而且再悬浮时又有很大的比例解吸成为生物有效磷。图2表明经氯化镧改性处理后,14种黏土矿物的磷固定率显著提高,达52.43%~95.78%。其中磷固定率最小的是凹凸棒(52.43%),也远远超过了其改性前的3.78%。而改性前磷固定率较高的火山渣(12.58%)和铁矾土(14.69%),改性后其磷固定率更高达95.78%和83.14%。上述结果表明,利用氯化镧改性黏土矿物的化学固磷方法,可以较好地解决黏土除藻后底泥泛起、再悬浮造成磷释放的二次污染问题。

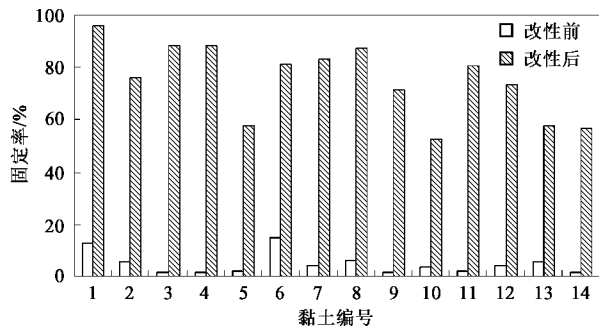


图2 不同黏土改性前后固磷效果

Fig.2 Fixation rate of P using the clay modified by LaCl₃ and unmodified

2.3 pH值对氯化镧改性高岭土磷吸附率和镧离子溶出的影响

从图3可以看出,磷吸附率受pH值的影响非常

显著,在pH 5左右,磷吸附率达到最大值(97.01%)。并且在pH值4~8范围内,保持较高的磷吸附率(80%以上)。当pH值小于4和大于8后,磷吸附率均大幅度下降。在pH值小于4后,下降较明显,pH值大于8后,下降相对较缓。pH值对氯化镧改性黏土矿物磷吸附率影响的原因可能在于,pH值在5左右,磷酸盐几乎全部以H₂PO₄⁻形式存在,由于氯化镧改性黏土表面羟基的作用,使其有较高的磷吸附量。在pH值小于5时,随着溶液pH值的降低,溶液里的H⁺逐渐增多。大量H⁺的存在导致改性高岭土表面羟基的粘结,从而使得能与H₂PO₄⁻反应的表面羟基减少,吸附率下降。在pH值大于5时,随着溶液pH值的升高,一方面改性高岭土的表面由带正电荷转变成带负电荷而导致静电吸附作用减弱,另一方面,由于氢氧根浓度的升高,与H₂PO₄⁻产生竞争吸附,使得改性高岭土表面上的磷酸盐吸附得到抑止,导致改性高岭土磷的吸附率降低^[25-28~30]。

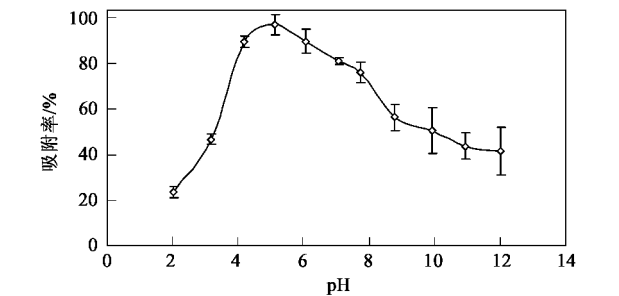


图3 不同pH值对改性高岭土除磷效果的影响

Fig.3 Effect of pH on the adsorption rate using kaoline modified by LaCl₃

从图4可以看出,在pH值为2.13时,溶液中的镧离子浓度为0.700 mg/L。随着pH值的升高,镧离子的溶出浓度逐渐降低,当pH值大于6.52后,溶液中镧离子的溶出浓度小于0.017 8 mg/L。结果表明,

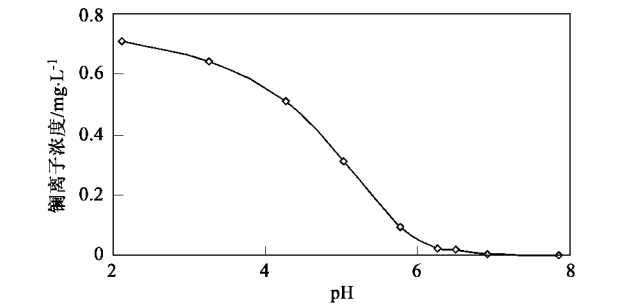


图4 不同pH值下镧离子的溶出浓度

Fig.4 Effect of pH on the concentration of La³⁺ in the solution

在天然水体的 pH 值范围,氯化镧改性黏土的化学物理性质稳定.

3 结论

(1)经过氯化镧改性,黏土矿物比改性前具有更好地除磷固磷效果.通过氯化镧改性,改性黏土的磷吸附率由改性前的 6.75% ~ 37.70% 增加至改性后的 93.18% ~ 99.44%. 改性黏土的磷固定率由改性前的 3.78% ~ 14.69% 增加至改性后的 52.43% ~ 95.78%.

(2)改性黏土矿物的磷吸附率受 pH 值的影响非常显著.改性高岭土在 pH 约等于 5 时,达到去磷吸附率的最大值,在 pH 值 4 ~ 8 范围内保持较高的吸附率.在 pH 值小于 4 和大于 8 后,吸附率均大幅度下降.

(3)氯化镧改性黏土矿物在 pH 值 2.0 ~ 7.5 的范围内,溶出的镧离子浓度随 pH 值的升高而降低.当 pH 值大于 6.52 后,镧离子的溶出浓度小于 0.017 8 mg/L.

(4)本实验结果表明,氯化镧改性黏土矿物是一种较好的、可用于固化湖泊底泥中磷的化学固磷方法.

参考文献:

- [1] 刘丽萍. 滇池富营养化治理成效及其思考[J]. 重庆环境科学, 2001, **23**(5): 24 ~ 26.
- [2] 秦伯强. 长江中下游浅水湖泊富营养化发生机制与控制途径初探[J]. 湖泊科学, 2002, **14**(3): 192 ~ 202.
- [3] Zhao Dongye, Sengupta A K. Ultimate removal of phosphate from wastewater using a class of polymeric ion exchangers[J]. Water Research, 1998, **32**: 1613 ~ 1625.
- [4] Ingrid C, Jamie B. Toxic Cyanobacteria in water[M]. London and New York: E & Fm Spon Publisher, 1999. 416.
- [5] Sivonen K. Cyanobacterial toxins and toxin production—Review[J]. Phycologia, 1996, **35**(6): 12 ~ 24.
- [6] Lee Y H, Chen Y M, Chou H N. First report of microcystins in Taiwan[J]. Toxicon, 1998, **36**(2): 247 ~ 255.
- [7] Cronberg G, Annadotter H, Lawton L A. The occurrence of toxic blue-green algae in Lake Ringsjon, southern Sweden, despite nutrient reduction and fish biomanipulation[J]. Hydrobiologia, 1999, **404**: 123 ~ 129.
- [8] Okaichi T, Anderson D M, Nemoto T. Red Tides: Biology Environmental Science and Toxicology[M]. New York: Elsevier, 1989. 11 ~ 16.
- [9] 金相灿, 屠清瑛. 湖泊富营养化调查规范[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [10] Prepas E E, Tom P M, Crosby J M, et al. Reduction of phosphorus and Chlorophyll a concentrations following CaCO_3 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ additions to hypereutrophic Figue Eight Lake, Alberta [J]. Environmental Science & Technology, 1990, **24**: 1252 ~ 1258.

- [11] Mainstone C P, Parr W, Day M. Phosphorus and river ecology: tackling sewage inputs[M]. Peterborough, England: Northminster House, Peterborough, 2000. 1 ~ 46.
- [12] Neal C, Jarvie H P, Howarth S M, et al. The water quality of the River Kennet: initial observations on a lowland chalk stream impacted by sewage inputs and phosphorus remediation[J]. Science of Total Environment, 2000, **251/252**: 477 ~ 496.
- [13] Brunberg A K, Boström B. Coupling between benthic biomass of microcystis and phosphorus release from the sediments of a highly eutrophic lake[J]. Hydrobiologia, 1992, **235/236**: 375 ~ 385.
- [14] Van der Does J, Verstraelen P, Boers P, et al. Lake restoration with and without dredging of phosphorus enriched upper sediment layers[J]. Hydrobiologia, 1992, **233**: 197 ~ 210.
- [15] Pu Peimin, Wang Guoxiang, Hu Chunhua, et al. Can we control the lake eutrophication by dredging [A]. In: Eighth International Symposium on the Interactions between Sediments and Water[C]. Beijing: 1999, 13 ~ 17.
- [16] 王国祥, 濮培民. 若干人工调控措施对富营养化湖泊藻类种群的影响[J]. 环境科学, 1999, **20**(2): 71 ~ 74.
- [17] 蔡启锚. 太湖环境生态研究[M]. 北京: 气象出版社, 1998. 188 ~ 201.
- [18] Anderson D M. Turning back the harmful red tide[J]. Nature, 1997, **388**: 513 ~ 514.
- [19] Yoshimi Seida, Yoshio Nakano. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron[J]. Water Research, 2002, **36**: 1306 ~ 1312.
- [20] Pan Gang, Zhang Ming-Ming, Chen Hao, et al. Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils I. Equilibrium and kinetic screening on the flocculation of microcystis aeruginosa using commercially available clays and minerals[J]. Environmental Pollution, 2006, **141**(2): 195 ~ 200.
- [21] Zou Hua, Pan Gang, Chen Hao, et al. Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils II. Effective removal of microcystis aeruginosa using local soils and sediments modified by chitosan[J]. Environmental Pollution, 2006, **141**(2): 201 ~ 205.
- [22] Pan Gang, Zou Hua, Chen Hao, et al. Removal of harmful cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils III. Factors affecting the removal efficiency and an in situ field experiment using chitosan-modified local soils[J]. Environmental Pollution, 2006, **141**(2): 206 ~ 212.
- [23] 潘纲, 张明明, 闫海, 等. 黏土絮凝沉降铜绿微囊藻的动力学及其作用机理[J]. 环境科学, 2003, **24**(5): 1 ~ 11.
- [24] 邹华, 潘纲, 陈灏. 壳聚糖改性黏土对水华优势藻铜绿微囊藻的絮凝去除[J]. 环境科学, 2004, **25**(6): 40 ~ 43.
- [25] Wasay S A, Haron M D, Tokunage S. Adsorption of fluoride, phosphate and arsenate ions on lanthanum-impregnated silica gel[J]. Water Environmental Research, 1996, **68**(3): 295 ~ 300.
- [26] 国家环保局《水和废水检测分析方法》编委会编. 水和废水检测分析方法[M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1998. 246 ~ 248.
- [27] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. 180 ~ 181.
- [28] Anderson M A, Rubin A J 著, 张正斌, 刘莲生译. 水溶液吸附化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989. 1 ~ 80.
- [29] 丁文明, 黄霞, 张力平. 水合氧化镧吸附除磷的试验研究[J]. 环境科学, 2003, **24**(5): 110 ~ 113.
- [30] 吴平霄. 黏土矿物材料与环境修复[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 19 ~ 23, 199 ~ 203.