

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第10期

Vol.36 No.10

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于细颗粒物来源追踪技术的2013年12月上海市严重污染过程中PM _{2.5} 的源贡献分析·····	李莉, 安静宇, 严茹莎 (3543)
华北地区乡村站点(曲周)夏季PM _{2.5} 中二次无机组分的生成机制与来源解析·····	陈仕意, 曾立民, 董华斌, 朱彤 (3554)
成都市大气PM _{2.5} 中有机磷阻燃剂的污染水平及来源·····	印红玲, 李世平, 叶芝祥, 杨迎春, 梁金凤, 游俊杰 (3566)
不同生物质燃烧排放多环芳烃及糖醇类化合物的模拟研究·····	黄帅, 黄欣怡, 吴水平, 胡清华, 陈晓秋 (3573)
北京地区大气消光特征及参数化研究·····	陈一娜, 赵普生, 何迪, 董璠, 赵秀娟, 张小玲 (3582)
光助芬顿反应催化降解气体中甲苯·····	郑思灿, 陈天虎, 刘海波, 邹雪华, 朱承驻, 陈冬 (3590)
遗体火化二噁英类排放水平及影响因素·····	尹文华, 于晓巍, 韩静磊, 冯桂贤, 付建平, 杨艳艳, 鞠勇明, 张素坤 (3596)
我国餐厨废物生化处理设施恶臭排放特征分析·····	张妍, 王元刚, 卢志强, 韩萌, 商彬彬, 曹阳, 张君 (3603)
太湖湖表反照率时空特征及影响因子·····	曹畅, 李旭辉, 张弥, 刘寿东, 肖薇, 肖启涛, 徐家平 (3611)
基于GOCI影像的太湖水体漫衰减系数遥感反演·····	王珊珊, 李云梅, 王桥, 吕恒 (3620)
河口盐度梯度下短叶茳苳沼泽湿地土壤间隙水溶解性甲烷时空特征·····	杨平, 张子川, 杜威宁, 黄佳芳, 全川 (3633)
石家庄市土壤水分运移的稳定同位素特征分析·····	陈同同, 陈辉, 韩璐, 邢星, 付阳阳 (3641)
长寿湖水库垂直剖面不同形态汞的季节变化特征及其影响因素·····	白薇扬, 张成, 唐振亚, 赵铮, 王定勇 (3649)
三峡库区消落带4种典型植物根际土壤养分与氮素赋存形态·····	王晓峰, 袁兴中, 刘红, 张磊, 尉建军, 岳俊生 (3662)
湖泊水-沉积物界面DIC和DOC交换通量及耦合关系·····	王伟颖, 吕昌伟, 何江, 左乐, 颜道浩 (3674)
水体扰动条件下物质在沉积介质中的迁移·····	李邵龙, 陈道毅 (3683)
城市道路径流的排污特征·····	武俊良, 任玉芬, 王雪梅, 王效科, 陈利顶, 刘刚才 (3691)
杭州市余杭区典型农村暴雨径流污染特征·····	段圣辉, 赵钰, 单保庆, 唐文忠, 张文强, 张淑珍, 郎超 (3697)
海水淡化超滤-反渗透工艺沿程溴代消毒副产物变化规律·····	杨哲, 孙迎雪, 石娜, 胡洪管 (3706)
天然有机物和电解质对水中C ₆₀ 凝聚行为的影响·····	方华, 荆洁, 于江华, 王钰葶 (3715)
铅改性高岭土原位改良技术控制重污染河道底泥磷释放效果·····	王虹, 林建伟, 詹艳慧, 章喆, 王笛入 (3720)
污水管网中无机氮类营养盐变迁规律·····	金鹏康, 焦丁, 任武昂 (3730)
微好氧水解酸化在石化废水预处理中的应用研究·····	朱晨, 吴昌永, 周岳溪, 伏小勇, 陈学民, 邱延波, 吴晓峰 (3738)
倒置A ² /O-MBR组合工艺处理生活污水效能及膜污染特性·····	王旭东, 马亚斌, 王磊, 杨怡婷, 黄丹曦, 夏四清 (3743)
高氨氮对具有回流的PN-ANAMMOX串联工艺的脱氮影响·····	李祥, 崔剑虹, 袁砚, 黄勇, 袁怡, 刘忻 (3749)
苯甲酸盐厌氧驯化体系中三氯乙烯的还原脱氯特性·····	李姜维, 杨晓永, 胡安谊, 于昌平 (3756)
驯化污泥厌氧还原脱氯促进2,4,6-三氯酚矿化及胞外呼吸脱氯途径·····	宋佳秀, 李玲, 盛凡凡, 郭翠香, 张永明, 李祖元, 王天丽 (3764)
苯酚对厌氧氨氧化污泥脱氮效能长短期影响·····	杨朋兵, 李祥, 黄勇, 朱亮, 崔剑虹, 徐彬彬 (3771)
连续流好氧颗粒污泥系统处理低COD/N实际生活污水的工艺优化·····	鲁磊, 信欣, 鲁航, 朱辽东, 谢思建, 武勇 (3778)
FNA对好氧吸磷的长期抑制及污泥吸磷方式转化·····	马娟, 李璐, 俞小军, 孙雷军, 孙洪伟, 陈永志 (3786)
污水处理厂不同工艺的污泥脱水效能分析及其影响因素研究·····	刘吉宝, 李亚明, 吕鑑, 魏源送, 杨敏, 郁达伟 (3794)
残留过氧化氢对微波-过氧化氢-碱预处理后污泥水解酸化的影响·····	贾瑞来, 刘吉宝, 魏源送, 才兴 (3801)
大围山典型森林土壤有机氮垂直分布特征·····	丁咸庆, 马慧静, 朱晓龙, 陈珊, 侯红波, 彭佩钦 (3809)
缙云山不同土地利用方式对土壤活性有机碳、氮组分的影响·····	祁心, 江长胜, 郝庆菊, 李鉴霖 (3816)
三峡库区典型退耕还林模式土壤养分流失控制·····	吴东, 黄志霖, 肖文发, 曾立雄 (3825)
坡位与土层对喀斯特原生林土壤微生物生物量与丰度的影响·····	冯书珍, 苏以荣, 张伟, 陈香碧, 何寻阳 (3832)
不同种植方式对亚热带红壤微生物多样性的影响·····	沈冰洁, 祝贞科, 袁红朝, 葛体达, 王久荣, 陈明利, 吴晓英, 吴金水 (3839)
有色冶金区土壤-玉米系统汞累积及健康风险·····	纪小凤, 郑娜, 王洋, 刘强, 张静静 (3845)
改良剂对4种木本植物的铅锌耐性、亚细胞分布和化学形态的影响·····	陈永华, 张富运, 吴晓英, 梁希, 袁斯文 (3852)
菹草乙酸酯组分抑藻活性物质的分离纯化和鉴定·····	孙颖颖, 苏振霞, 浦寅芳, 肖辉, 王长海 (3860)
血吸虫病疫区水生生物体内氯苯化合物的污染特征与潜在风险·····	李昆, 赵高峰, 周怀东, 赵健, 张盼伟, 刘巧娜, 王兴勋, 刘晓茹 (3866)
生物传感细胞ADP1_pWHLux在水环境急性毒性检测中的应用·····	唐慧, 宋一之, 姜博, 陈光玉, 贾建丽, 张旭, 李广贺 (3872)
虹鳟鱼鳃及肝脏多种CYP1基因表达模式作为生物标志物监测海河水污染状况·····	高锴, 闫佩, 檀翠玲, 罗彦鹤, 孙静, Maria E. Jönsson, Ingvar Brandt, 唐运平 (3878)
纳米氧化锌对斑马鱼肝脏的毒性效应·····	刘林, 赵群芬, 金凯星, 朱帅旗, 王小飞, 吕佳昀 (3884)
黄连根茎浸提物对隆线蚤的急性毒性作用·····	陈亚楠, 袁玲 (3892)
发酵稻壳对亚铁离子和硫离子的吸附-解吸附特性·····	谢晓梅, 廖敏, 华嘉媛, 陈娜, 张楠, 徐培智, 解开治, 徐昌旭, 刘光荣 (3896)
搅拌棒吸附萃取-气相色谱-质谱联用测定海水中邻苯二甲酸酯·····	高晨晨, 李锋民, 卢伦, 孙玥 (3906)
COD组分分析的实验条件及结果可靠性分析·····	李志华, 张银, 韩杏, 余科, 李汝佳 (3913)
养猪废水和污泥中11种兽用抗生素的同时分析技术及其在生物降解过程的应用·····	丁佳丽, 刘锐, 郑炜, 余卫娟, 叶朝霞, 陈吕军, 张永明 (3918)
土壤微生物产电技术及其潜在应用研究进展·····	邓欢, 薛洪婧, 姜允斌, 钟文辉 (3926)
《环境科学》征订启事 (3553)	
《环境科学》征稿简则 (3589)	
信息 (3705, 3755, 3763, 3800)	

锆改性高岭土原位改良技术控制重污染河道底泥磷释放效果

王虹, 林建伟*, 詹艳慧, 章喆, 王笛入

(上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306)

摘要: 采用锆对高岭土进行改性, 通过批量吸附实验考察了锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附性能, 并通过底泥培养实验考察了锆改性高岭土原位改良技术对底泥磷释放的控制效果。结果表明, 锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附能力随改性所用锆投加量的增加而增加。在制备锆改性高岭土过程中, 溶液沉淀 pH 值由 8 增加到 10 时, 锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附能力增加; 沉淀 pH 值由 10 增加到 11 时, 锆改性高岭土对磷的吸附能力基本不变; 沉淀 pH 值由 11 增加到 12 时, 锆改性高岭土的吸磷能力则下降。沉淀 pH 值为 10 时制备得到的锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附平衡数据可以采用 Langmuir 模型加以描述。大部分被锆改性高岭土中锆所吸附的磷酸盐(84%左右)主要以 NaOH 提取态磷(NaOH-P)和残渣态磷(Res-P)形态存在, 低溶解氧情况下不容易被重新释放出来, 同时重污染河道底泥会释放出大量的溶解性磷酸盐进入上覆水体; 向重污染河道底泥中添加锆改性高岭土可以极大地削减底泥中磷向上覆水体迁移的通量。采用锆改性高岭土对底泥进行改良不仅增强了底泥对水中磷的吸附能力, 而且降低了底泥的磷吸附-解吸平衡浓度(EPC_0)。因此, 应用锆改性高岭土作为底泥改良剂可以有效控制重污染河道底泥磷释放。

关键词: 锆改性高岭土; 底泥; 磷; 释放控制; 原位改良

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)10-3720-10 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2015.10.021

Efficiency of Sediment Amendment with Zirconium-Modified Kaolin Clay to Control Phosphorus Release from Sediments in Heavily Polluted Rivers

WANG Hong, LIN Jian-wei*, ZHAN Yan-hui, ZHANG Zhe, WANG Di-ru

(College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: A zirconium-modified kaolin clay (ZrMK) was prepared and used as a sediment amendment to control the release of phosphorus (P) from sediments in heavily polluted rivers under low dissolved oxygen (DO) condition. Results showed that the ZrMK exhibited excellent adsorption performance of phosphate in water. The phosphate adsorption capacity of the ZrMK increased with the increasing of loading amount of zirconium in the ZrMK. The phosphate adsorption capacity of the ZrMK increased with the increase of the precipitated pH value from 8 to 10, remained basically unchangeable with the increase of the precipitated pH value from 10 to 11, but decreased with the increase of the precipitated pH value from 11 to 12. The phosphate equilibrium adsorption data of the ZrMK can be better described by the Langmuir isotherm model than the Freundlich isotherm model when the ZrMK was prepared with the precipitated pH value 10. Sequential extraction of P from the phosphate-adsorbed ZrMK showed that most of phosphate-P bound by the ZrMK (about 84% of total P) existed in the form of the metal oxide P (NaOH-P) and residual P (Res-P), which was unlikely to be released under hypoxia and common pH (5-9) conditions. The fluxes of phosphate-P and total P (TP) from sediments into the overlying water column were greatly reduced with the adding of ZrMK to sediments under low dissolved oxygen conditions. The ZrMK-amended sediments exhibited much higher phosphate adsorption capacity than the original sediments, and the former had much lower phosphate adsorption/desorption equilibrium concentration (EPC_0) than the latter. Our findings suggest that the ZrMK can be used as an efficient sediment amendment for controlling P release from sediments in heavily polluted rivers under low dissolved oxygen conditions.

Key words: zirconium-modified kaolin clay; sediment; phosphorus; release control; in-situ amendment

地表水体富营养化是当前我国所面临的最为严重的水环境问题之一^[1]。磷被认为是造成地表水体富营养化的关键限制性因子之一^[2~4]。地表水体中磷来源包括外源输入和内源释放^[3]。进入地表水体的外源磷可以沉积于底泥中; 当外界环境条件发生改变时, 原先沉积于底泥中的磷可以被重新释放出来, 成为地表水体中磷的内源^[2~4]。特别是, 当外源

磷输入得到控制之后, 底泥磷释放会成为地表水体中磷的重要来源^[3]。因此, 控制底泥磷释放对于地

收稿日期: 2015-03-18; 修订日期: 2015-05-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(51408354, 50908142); 上海市科学技术委员会科研项目(10230502900); 上海市自然科学基金项目(15ZR1420700)

作者简介: 王虹(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为地表水体污染底泥修复技术, E-mail: 334544513@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: jwlin@shou.edu.cn

表水体富营养化防治而言是非常重要的。

污染底泥磷释放控制技术主要分为异位控制技术和原位控制技术这 2 大类^[5~9]。与异位控制技术相比,原位控制技术成本较低,可避免底泥疏浚过程中底泥再悬浮引起大量磷向上覆水体的释放,可避免疏浚底泥输送过程和处理过程中的二次污染问题,无需要额外的场地,亦无需疏浚底泥的处置设施或设备^[5]。目前,原位控制技术已经受到了人们的广泛关注并成为底泥磷释放控制技术研究的热点^[5~9]。

底泥磷释放原位控制技术主要包括硝酸盐原位处理^[10]、铝盐钝化^[11]、原位物理覆盖^[12]、底层水人工供氧^[13,14]和吸附剂原位钝化技术^[15~23]等。其中,底泥吸附剂原位钝化技术,即通过向底泥添加吸附剂以增强底泥对磷的固定能力并降低底泥中磷向上覆水体迁移的风险,或将吸附剂放置于底泥-水界面上方以降低底泥中磷向上覆水体迁移的风险,是一种极具应用前景的底泥磷释放原位控制技术^[15~23]。

应用吸附剂原位钝化技术控制水体底泥磷释放的一个关键问题是寻找合适的吸附剂材料作为底泥钝化剂。目前,国内外的研究人员已经考察了给水处理厂废弃污泥(WTRs)^[15~17]、镧改性黏土(Phoslock®)^[18,19]、镧改性沸石^[20]、铝改性沸石^[21]、纳米二氧化钛膜负载多孔性陶瓷滤料^[22]和海泡石^[23]等吸附剂材料作为钝化剂对底泥磷释放的控制效果。为推动底泥吸附剂原位钝化技术的发展,进一步研究开发新的钝化剂仍然是非常必要的。

锆氧化物或氢氧化物是一种化学性质稳定、无毒且不溶于水的无机固体材料,它对水中的磷酸盐具备很强的亲和力^[24~26]。将锆氧化物或氢氧化物作为钝化剂预计可以有效控制底泥磷的释放。但由于锆氧化物或氢氧化物价格相对较高,应用其作为钝化剂控制底泥磷释放的成本预计较高。为降低成本,将锆氧化物或氢氧化物负载到价格低廉的多孔性固体材料上是非常必要的。

高岭土是由硅氧四面体和铝氧八面体组成的层状铝硅酸盐矿物^[27~29]。高岭土来源广泛、价格低

廉、对环境无污染且具备较大的比表面积^[27~29],适合作为锆氧化物或氢氧化物的载体。如果将锆氧化物或氢氧化物负载到高岭土上,所制备得到的锆改性高岭土预计是一种安全、高效且相对经济的底泥钝化剂。目前国内外关于利用锆改性高岭土原位改良技术(即将锆改性高岭土直接添加到底泥中)控制底泥磷释放的研究尚鲜见报道。为此,本研究通过实验考察了锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附性能,分析了吸附磷酸盐后锆改性高岭土的磷形态分布特征,探讨了厌氧条件下锆改性高岭土原位改良技术对重污染河道底泥磷释放通量的削减效果,并考察了锆改性高岭土添加对底泥吸附水中磷酸盐的影响,以期应用锆改性高岭土原位改良技术控制重污染河道底泥磷释放提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料与方法

实验所用高岭土购自中国国药集团化学试剂有限公司,CAS 编号:1332-58-7。采用彼得森抓斗式底泥采样器从上海市金山工业区红光村一条重污染河道采集表层底泥作为实验用泥。底泥的 pH 和有机质含量采用土壤理化性质标准分析方法进行测定^[30]。采用文献[31]的方法对底泥中各种形态无机磷含量进行分析,该方法将底泥中的无机磷分为弱吸附态磷(NH₄Cl-P)、氧化还原敏感态磷(BD-P)、金属氧化物结合态磷(NaOH-P)和钙结合态磷(HCl-P)等 4 种形态,分别采用 1 mol·L⁻¹ NH₄Cl、0.11 mol·L⁻¹ Na₂S₂O₄/0.11 mol·L⁻¹ NaHCO₃、1 mol·L⁻¹ NaOH 和 0.5 mol·L⁻¹ HCl 溶液进行提取。采用文献[32]的方法对底泥中残渣态磷(Res-P)含量进行分析。供试底泥的理化性质见表 1。底泥磷释放控制模拟实验所用的上覆水采自上海市一条干净河道,该河道河水的理化性质采用文献[33]推荐的方法进行测定,结果见表 2。实验所用的氧氯化锆(ZrOCl₂·8H₂O)、NaOH、HCl 和 KH₂PO₄等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。

表 1 底泥磷释放控制模拟实验所用底泥的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of sediments used in microcosm incubation experiments

pH	有机质/%	各形态磷含量/mg·kg ⁻¹				
		NH ₄ Cl-P	BD-P	NaOH-P	HCl-P	Res-P
7.27	3.68	5.1	218	156	467	335

表 2 底泥磷释放控制模拟实验所用上覆水的理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of overlying water used in microcosm incubation experiments

溶解性磷酸盐磷 (SRP) /mg·L ⁻¹	总磷 (TP) /mg·L ⁻¹	pH	Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹	HCO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹
0.041	0.061	7.98	16.2	5.89	141

1.2 锆改性高岭土制备和表征

1.2.1 不同锆负载量锆改性高岭土的制备

分别称取 10 g 高岭土置于 5 个锥形瓶中,再分别向上述锥形瓶中加入 1、2、3、4 和 5 g ZrOCl₂·8H₂O,再向每个锥形瓶中加入 200 mL 的去离子水.采用磁力搅拌器搅拌 30 min,使氧氯化锆得到充分溶解,并且使高岭土处于悬浮状态.采用 2 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠溶液调节混合液的 pH 值至 10.将锥形瓶密封后置于 20℃ 恒温空气振荡器中以 150 r·min⁻¹ 的速度振荡 20 h.反应完成后分离固液混合物,并用去离子水清洗固体材料,直到清洗液的 pH 值为 7 左右,再将固体置于 60℃ 的烘箱内烘干,最后将固体取出、破碎、研磨后即得到锆改性高岭土.

1.2.2 不同沉淀 pH 值条件下锆改性高岭土的制备

分别称取 10 g 高岭土置于 5 个锥形瓶中,再分别称取 5 g ZrOCl₂·8H₂O 加入到上述锥形瓶中,再向每个锥形瓶中加入 200 mL 的去离子水.采用磁力搅拌器搅拌 30 min,使氧氯化锆得到充分溶解,并且使高岭土处于悬浮状态.采用 2 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠溶液将上述锥形瓶中混合液的 pH 值分别调节至 8、9、10、11 和 12.后续实验步骤同 1.2.1 节.

1.2.3 锆改性高岭土表征

采用美国伊达克斯有限公司生产的型号为 Genesis 的 X 射线能量分散谱仪 (EDAX) 对高岭土和锆改性高岭土 (制备时 ZrOCl₂·8H₂O 和高岭土质量比为 0.5:1、沉淀 pH 值为 10) 表面的化学成分进行测定.

1.3 锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附实验

通过批量吸附实验考察锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附性能.实验步骤为:采用 KH₂PO₄ 和去离子水配制磷酸盐溶液,并用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 和 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液将磷酸盐溶液的 pH 值调节至 7;称取 25 mg 锆改性高岭土置于锥形瓶中,再移取 50 mL 磷酸盐溶液加入到锥形瓶中,密封后置于 20℃、转速为 150 r·min⁻¹ 的恒温振荡器中振荡;24 h 后将锥形瓶中的固液混合物进行分离,最后用钼锑钒分光光度法测定上清液中磷酸盐的残

留浓度.锆改性高岭土对水中磷酸盐的单位吸附量 (q_e , 单位为 mg·g⁻¹) 通过以下公式进行计算:

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

式中, c_0 和 c_e 分别为初始时刻和平衡时刻水中磷酸盐质量浓度 (mg·L⁻¹); V 为溶液体积 (L); m 为锆改性高岭土投加量 (g).所有实验均设置 3 组平行,标准误差均小于 5%.

1.4 吸附磷酸盐后锆改性高岭土的磷形态分布特征分析

准确称取 0.1 g 锆改性高岭土置于离心管中,并加入 25 mL 磷酸盐溶液 (初始磷酸盐质量浓度为 100 mg·L⁻¹、pH 值为 7),密封后置于转速为 200 r·min⁻¹、温度为 20℃ 的恒温振荡器中.反应 24 h 后,进行固液分离,再采用钼锑钒分光光度法测定上清液中磷酸盐的残留浓度.离心管中的固体材料用去离子水清洗 3 遍后,采用文献 [31] 方法对它的 NH₄Cl-P、BD-P、NaOH-P 和 HCl-P 含量进行分析,采用文献 [32] 方法对它的 Res-P 含量进行分析.实验设置 3 组平行,NH₄Cl-P、BD-P、NaOH-P 和 Res-P 含量的标准偏差均小于 5%,HCl-P 含量的标准偏差小于 10%.

1.5 底泥磷释放控制模拟实验

采用 1 L 的棕色试剂瓶 (直径 10 cm) 作为反应器进行底泥磷释放控制模拟实验.称取 200 g 混合均匀的新鲜底泥置于棕色试剂瓶中,使底泥均匀铺设于瓶底.对棕色试剂瓶中底泥采用以下 3 种方案进行处理:方案①为底泥不进行任何处理,作为对照组;方案②为将 10 g 高岭土加入底泥中,使高岭土和底泥混合均匀;方案③为将 10 g 锆改性高岭土加入底泥中,使锆改性高岭土和底泥混合均匀 (相当于向每 m² 底泥-水界面下底泥添加 1 274 g 锆改性高岭土).将脱氧后的河水 (采用亚硫酸钠进行脱氧) 采用虹吸的方法加入到上述棕色试剂瓶,使上述棕色试剂瓶完全充满,加水过程中尽量避免扰动底泥使之出现上浮现象.加水完成后将上述棕色试剂瓶密封培养.每隔一定时间,从反应器中取出一定体积的上覆水,并测定上覆水中溶解氧 (DO) 浓度、pH 值和溶解性磷酸盐磷 (SRP) 浓度,同时向反

应器中加入经过脱氧的河水直至反应器充满,密封后继续培养. 上覆水中的 DO 浓度采用溶氧仪进行测定, pH 值采用梅特勒 S20K 精密 pH 计进行测定, SRP 浓度采用钼锑钒分光光度法进行测定. 模拟实验期间底泥磷释放通量采用以下公式进行计算^[34]:

$$q_n = V \times (c_n - c_0) + \sum_{i=1}^n [V_i \times (c_i - c_0)] \quad (2)$$

式中, n 为模拟实验持续期间采样的次数(次); q_n 为到第 n 次采样为止底泥磷的释放通量(mg); V 为采样后反应器中剩余上覆水的体积(L); c_0 、 c_n 和 c_i 分别为实验初始时、第 n 次采样时、第 i 次采样时所采集的上覆水中磷的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V_i 为第 i 次采样时所采集的上覆水体积(L). 模拟实验期间平均底泥磷释放速率采用公式(3)进行计算^[35]:

$$R = \frac{q_n}{T_n \times A} \quad (3)$$

式中, R 为模拟实验期间平均底泥磷释放速率 [$\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]; q_n 为到第 n 次采样为止底泥磷的释放通量(mg); T_n 为到第 n 次采样为止底泥磷释放持续时间(d); A 为反应器中底泥-上覆水界面面积(m^2).

1.6 未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附实验

底泥磷释放控制模拟实验结束后取出各反应器中底泥, 自然风干, 研磨破碎, 制备得到未改良底泥(没有掺杂锆改性高岭土)和改良底泥(掺杂了锆改性高岭土). 通过批量吸附实验考察了未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附性能. 实验步骤为: 配制初始磷质量浓度(以 P 计)分别为 0、0.2、0.3、0.4、0.5、1、2、4、6 和 8 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液, 并将它们的 pH 值调节至 7; 量取 25 mL 磷酸盐溶液置于锥形瓶中, 再称取 0.1 g 底泥加入到锥形瓶中, 密封后置于 25℃、转速为 150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器中振荡; 24 h 后将锥形瓶中的固液混合物进行分离, 最后用钼锑钒分光光度法测定上清液中磷酸盐的残留浓度. 实验设置 2 组平行.

2 结果与讨论

2.1 锆改性高岭土表征

采用 EDAX 仪对高岭土和锆改性高岭土(制备时 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和高岭土质量比为 0.5:1、沉淀 pH 值为 10)表面的化学成分进行分析, 结果发现, 高岭土表面的化学成分平均质量分数为: O(46.3%)、Al(26.9%) 和 Si(26.9%); 锆改性高岭土表面的化

学成分平均质量分数为: O(44.5%)、Al(23.2%)、Si(23.5%) 和 Zr(8.8%). 这证实了高岭土经锆改性后它的表面负载了锆氧化物.

2.2 锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附性能

2.2.1 锆负载量对锆改性高岭土吸附水中磷酸盐的影响

图 1 为锆负载量对改性高岭土吸附水中磷酸盐的影响. 从中可见, 当溶液磷酸盐初始质量浓度(c_0)为 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 PO_4^{3-} 计)、溶液体积(V)为 50 mL、溶液 pH 值为 7、吸附剂投加浓度(质量浓度)为 0.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应温度(T)为 20℃、反应时间(t)为 24 h 时, 本研究所用的高岭土对水中磷酸盐的单位吸附量仅为 0.46 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 这说明本研究所用的高岭土对水中磷酸盐的吸附能力有限. 由图 1 还可见, 锆改性高岭土对水中磷酸盐的单位吸附量明显高于高岭土, 并且其对水中磷酸盐的单位吸附量随锆负载量的增加而增加. 这说明锆改性可提高高岭土对水中磷酸盐的吸附能力, 且吸附能力随锆负载量的增加而增加.

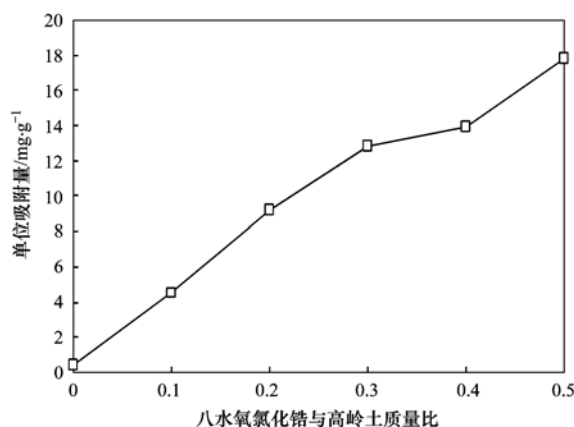
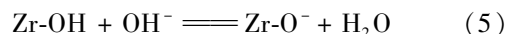
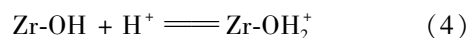


图 1 锆负载量对改性高岭土吸附水中磷酸盐的影响

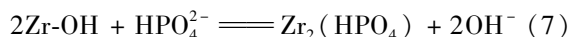
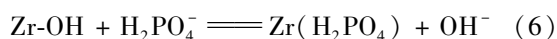
Fig. 1 Adsorption of phosphate from water on zirconium-modified kaolin clay as a function of its zirconium loading amount

高岭土是由硅氧四面体和铝氧八面体组成的层状铝硅酸盐矿物, 它的表面带负电荷^[27~29]. 因此, 高岭土很难通过静电吸引作用吸附去除水中带负电荷的磷酸盐阴离子. 锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附主要归功于改性高岭土中锆氧化物. 当溶液 pH 值为 7 时, 水中磷酸盐主要以 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 形式存在^[36]. 锆氧化物表面存在以下反应^[26]:



锆氧化物的零电荷点约为 6.9^[37]. 当溶液 pH 为 7 时, 锆氧化物表面带负电荷, 此时锆氧化物表

面的羟基与水中磷酸根阴离子之间的配位体交换反应是锆氧化物吸附水中磷酸盐起主要作用,详细的化学方程式见公式(6)和(7)^[25,26,36]。因此,锆改性高岭土吸附水中磷酸盐的机制主要是配位体交换作用。当锆改性高岭土锆负载量增加时,锆改性高岭土中锆氧化物或氢氧化物表面的羟基数量增加,导致水中通过配位体交换作用被锆改性高岭土所吸附去除的磷酸盐越多。



2.2.2 沉淀 pH 值对锆改性高岭土吸附水中磷酸盐的影响

图2为不同沉淀 pH 值条件下制备得到的锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附性能。从中可见,当 c_0 为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 PO_4^{3-} 计)、 V 为 50 mL 、 m/V 为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 T 为 20°C 和 t 为 24 h 时,锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附能力随沉淀 pH 值由 8 增加到 10 而急剧增加;当沉淀 pH 由 10 值增加到 11 时,锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附能力保持不变;当沉淀 pH 值由 11 增加到 12 时,锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附能力则明显下降。图2实验结果表明,用于除磷的锆改性高岭土的最佳沉淀 pH 值为 10~11。

当沉淀 pH 值由 8 增加到 10 时,锆改性高岭土中锆氧化物或氢氧化物表面的羟基数量增加,从而有利于锆改性高岭土中锆氧化物或氢氧化物与水中磷酸盐之间发生配位体交换作用,进而导致锆改性高岭土对水中磷酸盐吸附能力的增加。当沉淀 pH 值由 11 增加到 12 时,锆改性高岭土中锆氧化物或氢氧化物表面的羟基数量可能减少,从而可能不利于锆改性高岭土中锆氧化物或氢氧化与水中磷酸盐之间发生配位体交换作用,进而导致锆改性高岭土

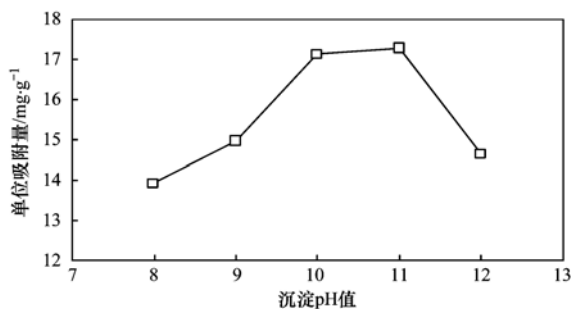


图2 不同沉淀 pH 值条件下制备得到的锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附

Fig. 2 Adsorption of phosphate from water on zirconium-modified kaolin clay prepared under different precipitation pH values conditions

对水中磷酸盐吸附能力的下降。

2.2.3 锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附等温线

图3为锆改性高岭土(制备时 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和高岭土质量比为 0.5:1、沉淀 pH 值为 10)对水中磷酸盐的吸附等温线。从中可见,当 c_0 为 $4 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 PO_4^{3-} 计)、 V 为 50 mL 、 m/V 为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 T 为 20°C 和 t 为 24 h 时,锆改性高岭土对水中磷酸盐的单位吸附量随水中磷酸盐平衡浓度的增加而增加直至达到吸附饱和。从图3还可以看出,当水中磷酸盐平衡浓度较低时,锆改性高岭土对水中磷酸盐的单位吸附量较高。当水中磷酸盐平衡质量浓度为 $0.859 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,锆改性高岭土对水中磷酸盐的单位吸附量达到了 $10.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。湖泊、水库和河流等天然地表水体的上覆水和间隙水中磷酸盐浓度通常较低。因此,锆改性高岭土对水中磷酸盐吸附等温线的这种特性是有利于应用锆改性高岭土去除天然地表水体上覆水和间隙水中的磷。

Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型经常被用于描述吸附剂对吸附质的等温吸附行为。Langmuir 等温吸附方程见公式(8)^[32]:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (8)$$

式中, q_e 为平衡时刻锆改性高岭土对水中磷酸盐的单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_e 为平衡时刻溶液中磷酸盐的质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); q_m 为锆改性高岭土对磷酸盐的最大吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 吸附常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)。为进一步分析 Langmuir 等温吸附模型,引入一个无量纲的常数——分离因数 (R_L)。 R_L 可以通过公式(9)进行计算^[38]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (9)$$

式中, c_0 为溶液中磷酸盐的初始质量浓度

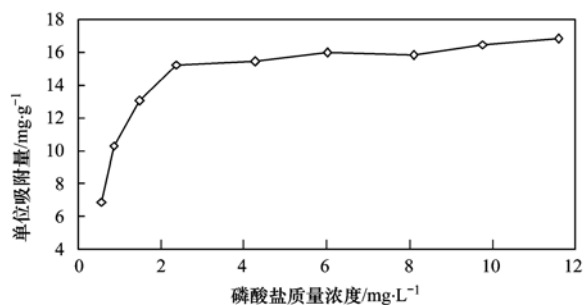


图3 锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherm of phosphate from water on zirconium-modified kaolin clay prepared under precipitated pH value 10 conditions

($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。根据 R_L 值大小, 可将吸附反应分为 4 类: ① $0 < R_L < 1$, 优惠吸附; ② $R_L > 1$, 非优惠吸附; ③ $R_L = 1$, 线性吸附; 和 ④ $R_L = 0$, 不可逆吸附^[38,39]。Freundlich 等温吸附方程见公式(10)^[32]:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n}\ln(c_e) \quad (10)$$

式中, K_F 为与吸附容量有关的 Freundlich 常数; $1/n$ 为与吸附强度有关的经验系数。 $1/n$ 介于 0.1 和 1 之间说明吸附过程属于优惠吸附^[32]。

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对图 3 实验数据进行拟合, 拟合结果见表 3。从中可见, Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的拟合相关系数 R^2 分别为 0.998 和 0.790。这说明, 与 Freundlich 等温吸附模型相比, Langmuir 等温吸附模型更适合

用于描述锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附等温行为。Langmuir 模型假定吸附剂对水中吸附质的吸附属于单分子层吸附^[38]。Langmuir 模型对图 3 实验结果的拟合结果说明锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附属于单分子层吸附。根据 Langmuir 等温吸附模型计算得到的锆改性高岭土(制备时 $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和高岭土质量比为 0.5:1、沉淀 pH 值为 10)对水中磷酸盐的最大吸附量为 $17.5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (以 PO_4^{3-} 计), 等同于 $5.7\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (以 P 计)。根据计算确定的锆改性高岭土中单位质量锆氧化物 (ZrO_2) 对水磷酸盐的吸附量为 $109\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (以 PO_4^{3-} 计) 或 $35.6\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (以 P 计)。计算得到的分离因子 R_L 大于 0 并且小于 1, 这说明锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附属于优惠吸附。

表 3 锆改性高岭土对水中磷酸盐等温吸附模型参数和拟合相关系数

Table 3 Isotherm model parameters and correlation coefficients for phosphate adsorption onto zirconium-modified kaolin clay prepared under precipitated pH value 10 conditions

Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
17.5	1.65	0.998	10.2	0.239	0.790

2.3 吸附磷酸盐后锆改性高岭土的磷形态分布特征

图 4 为吸附磷酸盐后锆改性高岭土的磷形态分布特征。从中可见, 吸附磷酸盐后锆改性高岭土中各形态磷占总磷的比例从大到小依次为: NaOH-P (72.2%) > BD-P (14.6%) > Res-P (11.8%) > Liable-P (0.8%) 或 HCl-P (0.6%)。这说明吸附磷酸盐后锆改性高岭土中磷主要以 NaOH-P (72.2%)、 BD-P (14.6%) 和 Res-P (11.8%) 等形态存在, 以 Liable-P 和 HCl-P 等形态存在的磷可以忽略不计。 Liable-P 即弱吸附态磷, 主要指很松散地被吸附到固体材料表面的磷^[17]。 BD-P 是指对氧化还原敏感的磷^[17]。 NaOH-P 是指金属氧化物结合态磷, pH 较高条件下该形态磷容易释放出来^[17]。 HCl-P 是指与钙镁结合的磷, pH 较低条件下该形态磷容易释放出来^[17]。厌氧和通常 pH (5~9) 条件下, Liable-P 和 BD-P 很容易被重新释放出来, 而 NaOH-P 和 HCl-P 则是较为稳定的, 它们不容易被重新释放出来^[17,18]。 Res-P 是指永久性结合态磷, 它们很难被重新释放出来^[18]。因此, 被锆改性高岭土所吸附的磷酸盐大部分以较为稳定的 NaOH-P 和稳定的 Res-P 形态存在 (这两部分磷占总磷的 84.0%), 厌氧和 pH 5~9 条件下不容易被重新释放出来。

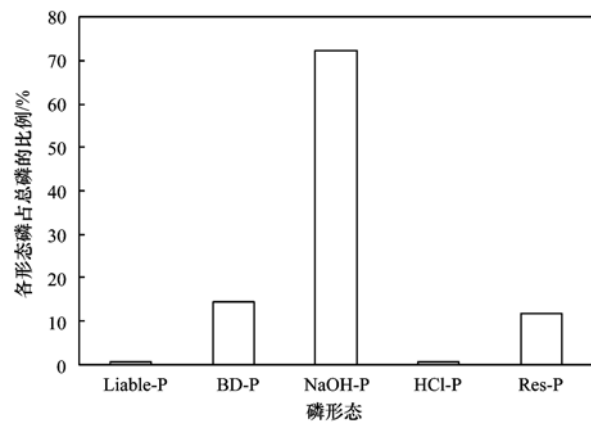


图 4 吸附磷酸盐后锆改性高岭土的磷形态分布特征

Fig. 4 Phosphorus fractionation of the phosphate-adsorbed zirconium-modified kaolin clay

2.4 厌氧条件下锆改性高岭土添加对底泥磷向上覆水迁移通量的削减效果

图 5 为厌氧条件时底泥无任何处理、底泥添加高岭土和底泥添加锆改性高岭土作用下上覆水中 SRP 浓度随时间变化的曲线。底泥磷释放控制模拟实验开始时各反应器上覆水中 DO 质量浓度位于 $0.09\sim 0.14\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 实验终了时各反应器上覆水 DO 质量浓度位于 $0.53\sim 1.07\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 这说明各反应器中上覆水 DO 浓度处于非常低的水平。这说明底泥磷释放控制模拟实验进行期间各反应器

中上覆水和底泥均处于厌氧状态. 模拟实验开始时各反应器中上覆水的 pH 值为 7.98, 实验终了时各反应器上覆水 pH 值位于 6.66~6.91 之间. 这说明反应器中底泥会略微降低了上覆水的 pH 值. 由图 5 可见, 当底泥培养时间由 0 d 增加到 171 d 时, 底泥无任何处理情况下反应器中上覆水 SRP 质量浓度由 $0.041 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $4.95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 这说明厌氧条件下本研究所采用的重污染河道底泥会释放出来大量的磷进入上覆水中. 厌氧条件下, 底泥中 $\text{Fe}(\text{III})$ 化合物容易被转化为 $\text{Fe}(\text{II})$ 化合物, $\text{Mn}(\text{III/IV})$ 化合物容易被转化为 $\text{Mn}(\text{II})$ 化合物, 使得底泥中与 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Mn}(\text{III/IV})$ 结合的磷脱离底泥进入间隙水中, 进而通过扩散作用进入上覆水中, 从而导致上覆水中 SRP 浓度随底泥培养时间的增加而增加^[19]. 根据公式(2)和(3)计算得到开始时刻到第 171 d 期间厌氧条件下底泥的 SRP 平均释放速率为 $3.37 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$.

由图 5 还可见, 当底泥培养时间由 0 d 增加到 171 d 时, 底泥添加高岭土情况下反应器中上覆水 SRP 质量浓度由 $0.041 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $4.94 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 这说明厌氧条件下高岭土改良底泥会释放出大量磷进入上覆水中. 与底泥无任何处理组相比, 底泥添加高岭土组反应器上覆水中 SRP 浓度差异不明显, 这说明向底泥中添加高岭土不能有效控制底泥磷的释放. 这主要是因为本研究所采用的高岭土对水中磷酸盐吸附能力很差的缘故. 根据公式(2)和(3)计算得到开始时刻到第 171 d 期间厌氧条件下高岭土改良底泥的 SRP 平均释放速率为 $3.40 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$.

由图 5 还可以看出, 当底泥培养时间为 0~171

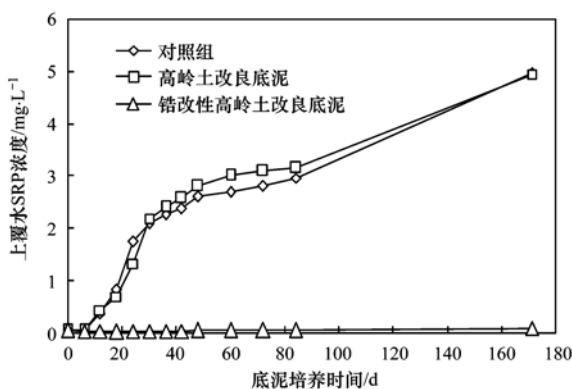


图 5 原始底泥、高岭土改良底泥和锆改性高岭土改良底泥的磷释放规律

Fig. 5 Kinetics of phosphorus release from the raw sediment, kaolin clay-amended sediment and zirconium-modified kaolin clay-amended sediment

d 时, 底泥添加锆改性高岭土情况下反应器中上覆水 SRP 质量浓度处于 $0.010 \sim 0.083 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间. 底泥添加锆改性高岭土组反应器上覆水中 SRP 质量浓度明显低于底泥无任何处理组, 亦明显低于底泥添加高岭土组. 这说明锆改性高岭土添加可以有效控制底泥磷的释放. 对于底泥添加锆改性高岭土组, 厌氧条件下底泥释放出大量的磷进入间隙水中, 位于改良底泥中锆改性高岭土会迅速吸附间隙水中的磷, 从而导致模拟期间上覆水中的磷质量浓度处于较低的水平. 被锆改性高岭土所吸附的磷大部分以较稳定的 NaOH-P 和稳定的 Res-P 形态存在, 厌氧和通常 pH(5~9) 条件下很难被重新释放出来.

2.5 锆改性高岭土添加对底泥吸附水中磷酸盐的影响

图 6 为未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附等温线. 从中可见, 当初始磷质量浓度为 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 未改良和改良底泥对水中磷酸盐的单位吸附量为负值. 这说明当初始磷质量浓度为 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时未改良和改良底泥均会释放出磷酸盐; 当初始磷质量浓度大于等于 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 未改良和改良底泥对水中磷酸盐的单位吸附量为正值, 且未改良和改良底泥对水中磷酸盐的单位吸附量随初始磷质量浓度的增加而增加. 这说明当水中初始磷质量

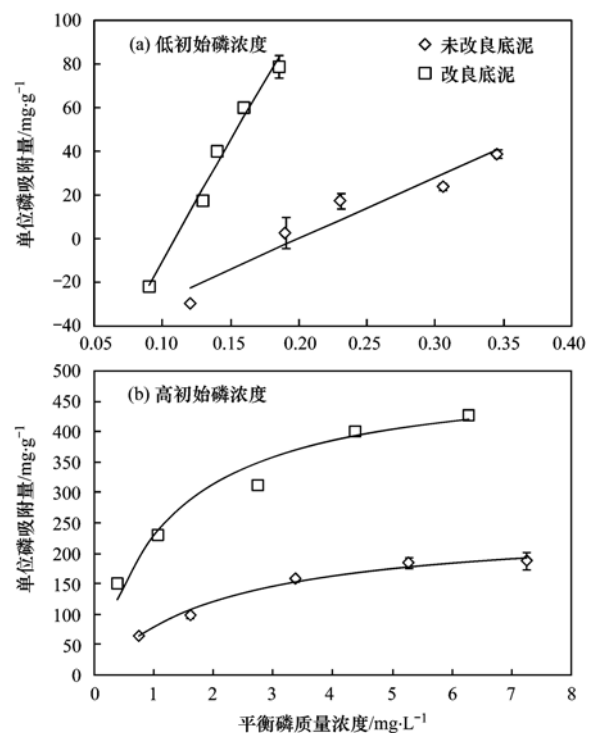


图 6 未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherm of phosphate on the original and amended sediments

浓度大于等于 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时未改良和改良底泥均会吸附水中的磷酸盐,且吸附能力随初始磷质量浓度的增加而增强;铅改性高岭土改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力明显强于未改良底泥.这说明采用铅改性高岭土对底泥进行改良明显增强了底泥的吸磷能力.

当磷浓度较低时,底泥对水中磷的等温吸附行为可以采用线性吸附模型进行描述^[40]. 线性吸附模型的数学表达式为^[40]:

$$q_e = mc_e - P_{\text{NA}} \quad (11)$$

式中, q_e 为底泥对水中磷的单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); c_e 为水中磷平衡质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); P_{NA} 为底泥的本底吸附态磷含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); m 为斜率 ($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$),用来衡量底泥对水中磷的吸附效率. 磷吸附-解吸平衡质量浓度 (EPC_0 , 单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 是评估底泥吸附或释放磷的重要参数;当水中磷质量浓度低于 EPC_0 时,底泥将向水中释放磷;当水中磷质量浓度高于 EPC_0 时,底泥将吸附水中磷并重新建立平衡^[40]. EPC_0 的计算公式为^[40]:

$$\text{EPC}_0 = \frac{P_{\text{NA}}}{m} \quad (12)$$

线性吸附模型对图 6(a) 实验数据的拟合结果

见表 4. 从中可见,铅改性高岭土改良底泥对磷的吸附效率明显高于未改良底泥,而磷吸附-解吸平衡浓度明显低于未改良底泥,这表明铅改性高岭土改良底泥中磷释放的可能性明显低于未改良底泥,采用铅改性高岭土对底泥进行改良降低了底泥磷释放的可能性.

当磷浓度较高时,底泥对水中磷的等温吸附行为可以采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型进行描述,它们的数学表达式分别见公式(8)和(10). Langmuir 和 Freundlich 模型对图 6(b) 实验数据的拟合结果见表 4. 从中可见,未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附等温数据均可以采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型进行描述. 计算得到的 Langmuir 模型分离因子 R_L 值和 Freundlich 模型常数 $1/n$ 值均大于 0.1 小于 1,这说明未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附属于优惠吸附. 根据 Langmuir 等温吸附模型确定的未改良底泥和铅改性高岭土改良底泥对水中磷酸盐的最大单位吸附容量(以 P 计)分别为 $249 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $501 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 铅改性高岭土改良底泥吸附磷的 K_F 值明显大于未改良底泥,这说明采用铅改性高岭土对底泥进行改性明显增强了底泥的吸磷能力.

表 4 未改良和改良底泥对水中磷酸盐等温吸附模型拟合参数¹⁾

Table 4 Fitting parameters of the isotherm models for phosphate adsorption onto the unamended and amended sediments

底泥	线性吸附模型				Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
	m / $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	P_{NA} / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	EPC_0 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	R^2	q_m / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	K_L / $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	$1/n$	K_F	R^2
未改良底泥	279	56.1	0.201	0.925	249	0.478	0.991	0.485	79.6	0.971
改良底泥	1 098	120	0.109	0.982	501	0.843	0.986	0.377	220	0.994

1) 对于线性吸附模型,初始磷质量浓度为 $0 \sim 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 对于 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型,初始磷质量浓度为 $1 \sim 8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

2.6 铅改性高岭土原位改良技术控制底泥磷释放的长效性评估

本研究的实验结果已经表明,向底泥添加铅改性高岭土短期内(171 d 内)可以有效控制底泥磷的释放(详见 2.5 节). 为评估铅改性高岭土原位改良技术控制底泥磷释放的长效性,进一步采用数学模型方法计算了铅改性高岭土原位改良技术控制底泥磷释放的有效持续时间. 铅改性高岭土原位改良技术控制底泥磷向上覆水释放的有效持续时间(T , 单位为 d)主要取决于底泥磷释放速率 [J_D , 单位为 $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$], 铅改性高岭土对水中磷的最大单位吸附容量 (q_m , 单位为 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和铅改性高岭土的添加量 [M , 单位(以底泥-水界面面积计)为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$] 等,可以采用公式(13)进行计算.

$$T = \frac{M \times q_m \times 1\,000}{J_D} \quad (13)$$

通过前期实验数据,假定底泥溶解性磷酸盐磷释放速率为 $3.37 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 、铅改性高岭土对水中溶解性磷酸盐磷的最大单位吸附容量为 $5.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,向底泥添加 10 g 铅改性高岭土(相当于向每 m^2 底泥-水界面下底泥添加 1 274 g 铅改性高岭土)理想情况下控制底泥溶解性磷酸盐磷释放的有效持续时间约为 6 a. 这说明铅改性高岭土原位改良技术控制底泥磷释放的有效持续时间是比较长的.

3 结论

(1) 铅改性高岭土对水中磷酸盐的吸附能力随

改性所用铝投加量的增加而增加。随着制备吸附剂时沉淀 pH 由 8 增加至 12, 铝改性高岭土对水中磷酸盐的吸附能力先增强再下降, 最优沉淀 pH 为 10~11。沉淀 pH 值为 10 时制备得到的铝改性高岭土对水中磷酸盐的吸附平衡数据可以采用 Langmuir 模型加以描述。

(2) 大部分被铝改性高岭土中铝所吸附的磷酸盐以金属氧化物结合态 (NaOH-P) 和残渣态 (Res-P) 形式存在, 低溶解氧情况下不容易被重新释放出来。

(3) 低溶解氧情况下, 重污染河道底泥会释放出大量的溶解性磷酸盐磷进入上覆水体; 向重污染河道底泥添加铝改性高岭土可以极大地削减底泥中磷向上覆水体迁移的通量。

(4) 采用铝改性高岭土对底泥进行改良不仅增强了底泥对水中磷的吸附能力, 而且降低了底泥的磷吸附-解吸平衡浓度。

参考文献:

- [1] 杨永琼, 陈敬安, 王敬富, 等. 沉积物磷原位钝化技术研究进展[J]. 地球科学进展, 2013, **28**(6): 674-684.
- [2] 刘超, 朱淮武, 王立英, 等. 滇池与红枫湖沉积物中磷的地球化学特征比较研究[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(4): 1073-1079.
- [3] 史静, 昝晓静, 张乃明, 等. 滇池草海沉积物磷形态、空间分布特征及影响因素[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(10): 1808-1813.
- [4] 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.
- [5] 李安定, 张义, 周北海, 等. 富营养化湖泊沉积物磷原位控制技术[J]. 水生生物学报, 2014, **38**(2): 370-374.
- [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] 胡赐明, 夏晗婷, 曹静, 等. 富营养水体底泥原位控磷技术研究进展[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2011, **10**(1): 71-76.
- [8] 张岳, 王佳, 刘嘉裕, 等. 富营养水体沉积物磷素释放机理及控制技术研究进展[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2014, **13**(1): 53-59.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Rydin E. Inactivated phosphorus by added aluminum in Baltic Sea sediment[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2014, **151**: 181-185.
- [12] Xu D, Ding S M, Sun Q, *et al.* Evaluation of in situ capping with clean soils to control phosphate release from sediments[J]. Science of the Total Environment, 2012, **438**: 334-341.
- [13] Katsev S, Dittrich M. Modeling of decadal scale phosphorus retention in lake sediment under varying redox conditions[J]. Ecological Modelling, 2013, **251**: 246-259.
- [14] Schauser I, Lewandowski J, Hupfer M. Decision support for the selection of an appropriate in-lake measure to influence the phosphorus retention in sediments[J]. Water Research, 2003, **37**(4): 801-812.
- [15] Wang C H, Bai L L, 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.
- [16] Wang C H, Liang J C, Pei Y S, *et al.* A method for determining the treatment dosage of drinking water treatment residuals for effective phosphorus immobilization in sediments[J]. Ecological Engineering, 2013, **60**: 421-427.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 李佳, 詹艳慧, 林建伟, 等. 镧改性沸石对太湖底泥-水系统中磷的固定作用[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(1): 161-169.
- [21] Gibbs M, Özkundakci D. Effects of a modified zeolite on P and N processes and fluxes across the lake sediment-water interface using core incubations[J]. Hydrobiologia, 2011, **661**(1): 21-35.
- [22] Zhang Y, He F, Xia S B, *et al.* Adsorption of sediment phosphorus by porous ceramic filter media coated with nanotitanium dioxide film[J]. Ecological Engineering, 2014, **64**: 186-192.
- [23] Yin H B, Kong M, Fan C X. 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.
- [24] Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, *et al.* Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, **297**(2): 426-433.
- [25] 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.
- [26] Liu H L, Sun X F, Yin C Q, *et al.* Removal of phosphate by mesoporous ZrO_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **151**(2-3): 616-622.
- [27] 张永利, 朱佳, 史册, 等. 高岭土的改性及其对 Cr(VI) 的吸附特性[J]. *环境科学研究*, 2013, **26**(5): 561-568.
- [28] 翟由涛, 杭小帅, 干方群. 改性高岭土对废水中磷的吸附性能及机理研究[J]. *土壤*, 2012, **44**(1): 55-61.
- [29] 王小波, 王艳, 卢树昌, 等. 改性高岭土对水体中氮磷去除效果的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2010, **29**(9): 1784-1788.
- [30] 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.
- [31] Wang S R, Jin X C, Zhao H C. Phosphorus fractions and its release in the sediments from the shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River area in China[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, **273**(1-3): 109-116.
- [32] 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.
- [33] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [34] 王改, 黄廷林, 周真明, 等. 扬州古运河沉积物污染物释放强度与特征研究[J]. *环境污染与防治*, 2012, **34**(11): 25-29.
- [35] 胡估, 张传松, 王修林, 等. 东海春季赤潮前后沉积物-海水界面营养盐交换速率的研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(7): 1442-1448.
- [36] 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.
- [37] Stankovic J B, Milonjić S K, Zec S P. The influence of chemical and thermal treatment on the point of zero charge of hydrous zirconium oxide[J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2013, **78**(7): 987-995.
- [38] Huang W Y, Li D, Liu Z Q, *et al.* Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of La(OH)_3 -modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **236**: 191-201.
- [39] Yan L G, Yang K, Shan R R, *et al.* Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of phosphate adsorption onto core-shell Fe_3O_4 @LDHs composites with easy magnetic separation assistance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **448**: 508-516.
- [40] 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.

CONTENTS

Source Contribution Analysis of the Fine Particles in Shanghai During a Heavy Haze Episode in December, 2013 Based on the Particulate Matter Source Apportionment Technology	LI Li, AN Jing-yu, YAN Ru-sha (3543)
Transformation Mechanism and Sources of Secondary Inorganic Components in PM _{2.5} at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer	CHEN Shi-yi, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (3554)
Pollution Level and Sources of Organic Phosphorus Esters in Airborne PM _{2.5} in Chengdu City	YIN Hong-ling, LI Shi-ping, YE Zhi-xiang, <i>et al.</i> (3566)
Simulation Study of the Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Sugar Alcohols from Biomass Burning	HUANG Shuai, HUANG Xin-yi, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (3573)
Characteristics and Parameterization for Atmospheric Extinction Coefficient in Beijing	CHEN Yi-na, ZHAO Pu-sheng, HE Di, <i>et al.</i> (3582)
Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene by a Photo-Fenton Reaction	ZHENG Si-can, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (3590)
Emission of PCDD/Fs from Crematories and Its Influencing Factors	YIN Wen-hua, YU Xiao-wei, HAN Jing-lei, <i>et al.</i> (3596)
Odor Emission Characteristics from Biochemical Treatment Facilities of Kitchen Waste in China	ZHANG Yan, WANG Yuan-gang, LU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (3603)
Temporal and Spatial Characteristics of Lake Taihu Surface Albedo and Its Impact Factors	CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (3611)
Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient in Lake Taihu Based on the GOCI Images	WANG Shan-shan, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3620)
Porewater Dissolved Methane in <i>Cyperus malaccensis</i> Marshes Along Salinity Gradient in the Minjiang River Estuary	YANG Ping, ZHANG Zi-chuan, DU Wei-ning, <i>et al.</i> (3633)
Stable Isotopes Characters of Soil Water Movement in Shijiazhuang City	CHEN Tong-tong, CHEN Hui, HAN Lu, <i>et al.</i> (3641)
Seasonal Variations in Vertical Profile of Hg Species and the Influential Factors in Changshou Reservoir	BAI Wei-yang, ZHANG Cheng, TANG Zhen-ya, <i>et al.</i> (3649)
Nutrient Characteristics and Nitrogen Forms of Rhizosphere Soils Under Four Typical Plants in the Littoral Zone of TGR	WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, LIU Hong, <i>et al.</i> (3662)
Exchange Fluxes and Coupling Relationship of Dissolved Inorganic Carbon and Dissolved Organic Carbon Across the Water-Sediment Interface in Lakes	WANG Wei-ying, LÜ Chang-wei, HE Jiang, <i>et al.</i> (3674)
Mass Transport in Porous Sediments During a Turbulent Disturbance	LI Shao-long, CHEN Dao-yi (3683)
Characterization of Pollutant Wash-off in the Urban Stormwater	WU Jun-liang, REN Yu-fen, WANG Xue-mei, <i>et al.</i> (3691)
Research of the Stormwater Runoff and Pollution Characteristics in Rural Area of Yuhang District, Hangzhou	DUAN Sheng-hui, ZHAO Yu, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (3697)
Formation and Variation of Brominated Disinfection By-products in A Combined Ultrafiltration and Reverse Osmosis Process for Seawater Desalination	YANG Zhe, SUN Ying-xue, SHI Na, <i>et al.</i> (3706)
Effect of Natural Organic Matter and Electrolytes on the Aggregation of C ₆₀ Nanoparticles in Aquatic Systems	FANG Hua, JING Jie, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (3715)
Efficiency of Sediment Amendment with Zirconium-Modified Kaolin Clay to Control Phosphorus Release from Sediments in Heavily Polluted Rivers	WANG Hong, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (3720)
Transformation of Nitrogen Nutrients in the Urban Sewage Pipe Network	JIN Peng-kang, JIAO Ding, REN Wu-ang (3730)
Application of Micro-aerobic Hydrolysis Acidification in the Pretreatment of Petrochemical Wastewater	ZHU Chen, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3738)
Efficacy of A ² /O-MBR Combined Process in Wastewater Treatment and the Characteristics of Membrane Fouling	WANG Xu-dong, MA Ya-bin, WANG Lei, <i>et al.</i> (3743)
Effect of High Ammonium on Nitrogen Removal in an Partial Nitrification-ANAMMOX Process with Reflux System	LI Xiang, CUI Jian-hong, YUAN Yan, <i>et al.</i> (3749)
Reductive Dechlorination of Trichloroethylene by Benzoate-Enriched Anaerobic Cultures	LI Jiang-wei, YANG Xiao-yong, HU An-yi, <i>et al.</i> (3756)
2,4,6-Trichlorophenol Mineralization Promoted by Anaerobic Reductive Dechlorination of Acclimated Sludge and Extracellular Respiration Dechlorination Pathway	SONG Jia-xiu, LI Ling, SHENG Fan-fan, <i>et al.</i> (3764)
Short or Long Term Influence of Phenol on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge	YANG Peng-bing, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (3771)
Process Optimization of Aerobic Granular Sludge Continuous-Flow System for the Treatment of Low COD/N Ratio Sewage	LU Lei, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (3778)
Long-Term Inhibition of FNA on Aerobic Phosphate Uptake and Variation of Phosphorus Uptake Properties of the Sludge	MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3786)
Performance and Factors Analysis of Sludge Dewatering in Different Wastewater Treatment Processes	LIU Ji-bao, LI Ya-ming, LÜ Jian, <i>et al.</i> (3794)
Effect of Residual Hydrogen Peroxide on Hydrolysis Acidification of Sludge Pretreated by Microwave -H ₂ O ₂ -Alkaline Process	JIA Rui-lai, LIU Ji-bao, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (3801)
Vertical Distribution Characteristics of Typical Forest Soil Organic Nitrogen in Dawei Mountain	DING Xian-qing, MA Hui-jing, ZHU Xiao-long, <i>et al.</i> (3809)
Effects of Different Land Uses on Soil Active Organic Carbon and Nitrogen Fractions in Jinyun Mountain	QI Xin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju, <i>et al.</i> (3816)
Control of Soil Nutrient Loss of Typical Reforestation Patterns Along the Three Gorges Reservoir Area	WU Dong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (3825)
Effects of Slope Position and Soil Horizon on Soil Microbial Biomass and Abundance in Karst Primary Forest of Southwest China	FENG Shu-zhen, SU Yi-rong, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3832)
Effects of Different Plantation Type on the Abundance and Diversity of Soil Microbes in Subtropical Red Soils	SHEN Bing-jie, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (3839)
Accumulation of Mercury in Soil-maize System of Non-ferrous Metals Smelting Area and Its Related Risk Assessment	JI Xiao-feng, ZHENG Na, WANG Yang, <i>et al.</i> (3845)
Effects of Different Modifier Concentrations on Lead-Zinc Tolerance, Subcellular Distribution and Chemical Forms for Four Kinds of Woody Plants	CHEN Yong-hua, ZHANG Fu-yun, WU Xiao-fu, <i>et al.</i> (3852)
Isolation, Purification and Identification of Antialgal Activity Substances of Ethyl Acetate Extracts from the Submerged Macrophytes <i>Potamogeton crispus</i>	SUN Ying-ying, SU Zhen-xia, PU Yin-fang, <i>et al.</i> (3860)
Distribution Characteristics and Potential Risk of CBs in Aquatic Organisms from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (3866)
Application of Whole-cell Biosensor ADPI _p WHlux for Acute Toxicity Detection in Water Environment	TANG Hui, SONG Yi-zhi, JIANG Bo, <i>et al.</i> (3872)
Application of Rainbow Trout CYP1 Gene Expression Patterns in Gill and Liver for Haihe River Bio-monitoring	GAO Kai, YAN Pei, TAN Cui-ling, <i>et al.</i> (3878)
Toxic Effect of Nano-ZnO in Liver of Zebrafish	LIU Lin, ZHAO Qun-fen, JIN Kai-xing, <i>et al.</i> (3884)
Acute Toxicity of <i>Coptis chinensis</i> Rhizome Extracts to <i>Daphnia carinata</i>	CHEN Ya-nan, YUAN Ling (3892)
Adsorption-desorption Characteristics of Fermented Rice Husk for Ferrous and Sulfur Ions	XIE Xiao-mei, LIAO Min, HUA Jia-yuan, <i>et al.</i> (3896)
Application of Stir Bar Sorptive Extraction and Gas Chromatograph Mass Spectrometer to the Phthalic Acid Esters Analysis in Seawater	GAO Chen-chen, LI Feng-min, LU Lun, <i>et al.</i> (3906)
Experimental Conditions and Reliability Analysis of Results of COD Components	LI Zhi-hua, ZHANG Yin, HAN Xing, <i>et al.</i> (3913)
Method for Simultaneous Determination of 11 Veterinary Antibiotics in Piggery Wastewater and Sludge and Its Application in Biological Treatment	DING Jia-li, LIU Rui, ZHENG Wei, <i>et al.</i> (3918)
Research Progress in Technology of Using Soil Micro-organisms to Generate Electricity and Its Potential Applications	DENG Huan, XUE Hong-jing, JIANG Yun-bin, <i>et al.</i> (3926)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年10月15日 第36卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 10 Oct. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行