

固磷试剂强化湿地基质吸附磷的研究

吴悦¹, 李强², 王欣泽¹, 孔海南¹, 林燕^{1*}

(1.上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240; 2.长安大学环境科学与工程学院, 西安 710064)

摘要:湿地中基质的吸附与转化是磷去除的主要途径, 强化湿地基质对磷的吸附能力是提高磷去除率的关键所在。研究以云南罗时江河口湿地的基质为实验对象, 考察了三种固磷试剂(FeCl_3 、 AlCl_3 、 CaCl_2)对基质磷吸附性能的强化效果。结果表明, FeCl_3 和 AlCl_3 的施用比 CaCl_2 更明显有效地增加了基质磷的吸附能、最大吸附容量、最大缓冲容量, 同时更大幅度地降低了基质磷平衡浓度(EPC_0), 从而赋予基质更强的从水相中吸附磷的能力。在同处最低使用剂量时, 投加 FeCl_3 降低 EPC_0 值的幅度大于 AlCl_3 , 而 AlCl_3 对其他吸附参数的提升高于 FeCl_3 。

关键词:湿地; 基质; 磷吸附; 固磷试剂; 磷平衡浓度

中图分类号: X171.5 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2014)04-0772-05 doi:10.11654/jaes.2014.04.022

Enhancement of Phosphorus Adsorption on Wetland Sediments by Phosphorus-fixing Agents

WU Yue¹, LI Qiang², WANG Xin-ze¹, KONG Hai-nan¹, LIN Yan^{1*}

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: Enhancing phosphorus adsorption on sediments is critical for improvement of the phosphorus removal efficiency in wetland. Sediments from Luoshijiang River wetland in Yunnan Province were used to examine the effects of different phosphorus-fixing agents (FeCl_3 , AlCl_3 and CaCl_2) on improving phosphorus adsorption on the sediments. Adsorption data were fitted by Langmuir and modified Freundlich isotherms. Addition of phosphorus-fixing agents increased adsorption energy (K), maximum adsorption capacity (Q_m), and maximum buffering capacity (MBC), but decreased equilibrium phosphorus concentration (EPC_0). FeCl_3 and AlCl_3 had greater effects than CaCl_2 did. When the agents were added at a rate of double P amount, EPC_0 was $0.000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.003\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.049\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for FeCl_3 , AlCl_3 and CaCl_2 treatment, respectively, which were 99.8%, 98.2% and 66.8% reduction of the initial phosphorus concentrations. The findings indicate that applying phosphorus-fixing agents could enhance phosphorus adsorption by sediments and improve phosphorus removal from water.

Keywords: wetland; sediment; phosphorus adsorption; phosphorus-fixing agent; equilibrium phosphorus concentration (EPC_0)

湿地基质是公认的进入湿地系统磷的最终归宿^[1], 植物收割和微生物对磷素净化的贡献率均仅在 2%~10% 之间, 基质吸附与转化是磷去除的主要途径^[2-3]。目前针对基质的研究主要围绕原位处理技术^[4]、磷吸附影响因素^[5]、内源磷释放及影响因素^[6]、磷形态分布^[7]等进行。河口湿地作为河流入湖前污染物质截留的最后屏障, 研究如何提高其磷吸附效果、降低入湖磷浓

度无疑具有重要意义。投加固磷试剂是一种有效的强化基质磷吸附的手段, 铁、铝、钙是基质中的重要组分, 补充 Fe/Al/Ca 盐能增强基质对磷的持留能力^[8]。然而, 目前许多研究多限于用上覆水中磷酸盐浓度的变化来表征投加固磷试剂后的处理效果, 缺乏结合全面的磷吸附性能参数变化来探讨不同固磷试剂效果差异的原因。

本文以云南罗时江河口湿地的基质为研究对象, 从基质磷吸附参数的角度, 研究了固磷试剂铁、铝、钙盐 (FeCl_3 、 AlCl_3 、 CaCl_2) 对基质磷吸附性能的强化效果, 比较不同试剂间的效果差异, 并讨论其差异的原因和应用的环境条件, 为湿地基质磷吸附性能的恢复

收稿日期: 2013-08-25

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07105-003)

作者简介: 吴悦(1989—), 男, 上海人, 在读硕士, 研究方向为人工湿地处理技术。

* 通信作者: 林燕 E-mail: linyansjtu@126.com

与技术的提高提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

2013年1月在云南大理罗时江河口湿地采集表层基质,风干后过100目筛备用。其基本理化性质如表1所示。

表1 湿地基质的基本理化性质

Table 1 Basic physical-chemical properties of wetland sediments

pH	烧失率/%	全磷/g·kg ⁻¹	总铁/%	总铝/%	总钙/%
7.21	11.69	1.17	2.749	2.624	0.916 3

1.2 实验方法

取0.5 g过100目筛的基质样品于一系列50 mL离心管中,分别加入5 mL固磷试剂溶液FeCl₃、AlCl₃、CaCl₂(溶液浓度与添加量依据Ca²⁺、Fe³⁺和Al³⁺与PO₄³⁻发生沉淀反应所需的量计算而得,Ca:P=5:3,Fe:P=Al:P=1:1,P以沉积物总磷计,比值为摩尔比),与土样振荡混匀30 min。再加入40 mL KH₂PO₄溶液,浓度范围为0~200 mg P·L⁻¹(0、0.5、1、2、5、8、10、25、50、100、200 mg P·L⁻¹),25℃恒温振荡48 h,离心并取上清液过0.45 μm滤膜后用钼蓝比色法测定磷浓度。每种固磷试剂分别按0.5、1.0、2.0倍投加量进行上述试验。

等温吸附方程采用Langmuir方程^[9]和经过修改的Freundlich方程^[10],并用SPSS 19.0非线性回归进行拟合,求取磷吸附参数及标准误差,比较不同固磷试剂间的效果差异。

$$\text{Langmuir 方程: } Q = K_L Q_m C / (1 + K_L C) \quad (1)$$

式中: Q 表示结束时基质磷吸附量,mg·kg⁻¹; K_L 表示Langmuir吸附能参数,L·mg⁻¹; Q_m 为基质最大吸附量,mg·kg⁻¹; C 为平衡溶液浓度,mg·L⁻¹。

$$\text{修改的 Freundlich 方程: } Q = K_F C^n - Q_0 \quad (2)$$

式中: Q 表示结束时基质磷吸附量,mg·kg⁻¹; K_F 表示Freundlich吸附能参数,mg·kg⁻¹; C 为平衡溶液浓度,mg·L⁻¹; Q_0 为试验开始前样品表层吸附的磷。沉积物磷平衡浓度(EPC₀)为 $Q=0$ 时所对应的 C 值。

2 结果与分析

2.1 固磷试剂对基质磷吸附参数的影响

吸附能常数 K (包括 K_L 和 K_F)在一定程度上反映了土壤吸附磷的能级。 K 为正值,说明反应在常温下能自发进行; K 值的大小反映该吸附反应的自发程度, K 越大反应的自发程度愈强^[11-12],土壤对磷酸根离

子的吸附能力较强,吸附速率较快。Langmuir方程是理论模型方程,Freundlich方程则是经验方程, K_L 能直接代表吸附能力的强弱, K_F 的物理意义虽然尚未清晰定义,但作为特征参数仍常用于表征吸附能力。在0.5倍投加量时,投加Fe/Al/Ca盐的 K_L 值比原土仅增加了0.006~0.01 L·mg⁻¹;而在1倍投加量时 K_L 值分别是原土的3.2、4.4、2.1倍;在2倍投加量时分别是原土的9.2、7.2、2.9倍。同时, K_F 值也得到了大幅提升。投加Fe/Al盐的 K_L 和 K_F 值增量均高于Ca盐。祝荣华等^[13]将FeCl₃溶液滴入红壤-NaOH混合液进行改性,25℃下等温曲线 K_L 为0.028 3 L·mg⁻¹,略高于本研究中的原土,但低于投加最低剂量Fe/Al/Ca盐的土样(0.031~0.036 L·mg⁻¹),其改性每克土样消耗0.336 4 g FeCl₃和40 g NaOH,而本研究中0.5倍投加量时每克土样仅消耗0.001 6 g FeCl₃。

最大吸附量反映了基质对磷的吸附能力,高 Q_m 值指示基质对外界输入磷的吸附、固定能力强^[14]。投加Fe/Al盐后, Q_m 有所增加,以0.5倍和2倍投加量时效果最好。

MBC= $K_L \cdot Q_m$,称为土壤最大缓冲容量或土壤对磷的吸持特性值^[15],是综合强度因子与容量因子两方面的参数,是对土壤溶液浓度变化的一种对抗能力。随着盐投加量的增加,MBC也逐渐增加,且投加Fe/Al盐后MBC增长幅度远高于Ca盐,以2倍投加量为例,相比于原土,投加Fe盐和Al盐后MBC分别增加了902.03%和725.00%,而投加Ca盐后MBC仅增加了135.76%,但仍比原土有较大提升。

基质既不吸收又不释放磷时,水中SRP被定义为磷平衡浓度(EPC₀)^[16]。当水体磷浓度低于EPC₀时,基质解吸磷,反之则吸附磷,EPC₀越低意味着从水体吸收磷的趋势越强,有较强的对外源磷的缓冲能力^[14]。因此,EPC₀值被广泛用于基质磷趋向的判定^[17-18]。投加Fe/Al/Ca盐后,EPC₀大幅降低。CaCl₂随着投加量增加,EPC₀逐渐减小。FeCl₃和AlCl₃在2倍投加量时EPC₀大幅低于1倍投加量,分别降低到0.000 3 mg·L⁻¹

和0.003 mg·L⁻¹,从EPC₀计算式 $(Q_0/K_F)^{\frac{1}{n}}$ 来看, n 值变化不大,FeCl₃在2倍投加量时比1倍投加量的 K_F 增大而 Q_0 减小,所以EPC₀明显降低,而Al虽然在2倍投加量时 K_F 减小7%,但 Q_0 减小64%,EPC₀也是明显减小。李大鹏等^[19]在校园河流基质中添加质量百分比为2%的FeCl₃后,EPC₀值为未加入FeCl₃的原基质的85.7%,试剂投加量高于本研究而效果却较本

研究低。

因此,投加 Fe/Al/Ca 盐均在不同程度上提高了基质的吸附能(K)、最大吸附量(Q_m)、最大缓冲容量(MBC),并降低了磷平衡浓度(EPC_0),有效强化了基质对磷的吸附性能,其中 Fe 盐和 Al 盐的投加效果均优于 Ca 盐。

2.2 固磷试剂强化基质磷吸附性能的分析

铁、铝化合物影响沉积物的表面积、表面基团和表面电荷,在沉积物对磷酸根离子的吸附中起重要作用,所以铁盐(如 $FeCl_3$)、铝盐[如 $Al_2(SO_4)_3$]固定磷的效率高于钙盐[如 $Ca(OH)_2$]^[20]。这也体现在钙质沉积物吸附容量没有铁铝元素含量高的沉积物吸附容量大^[21]。本研究结合基质磷吸附参数的分析进一步说明了这种效果差异的原因。

钙离子与基质间隙水及上覆水体中的各种磷酸根结合成不溶性的磷灰石等矿物,沉淀吸附在基质颗粒表面^[22]。当水中 Ca^{2+} 浓度过饱和时,少量磷与钙直接沉淀,而大量的磷与碳酸钙共沉淀生成具晶体结构的方解石^[23]。但是在磷浓度较低的水中,钙的沉淀作用会失效^[24]。如图 1 至图 5 所示,相比于原土,钙的加入使 K_L 、MBC 均有所增加,但以 1 倍投加量时为例,分别只有加 Fe 基质的 65.82%、65.09%,加 Al 基质的 47.71%、44.70%, EPC_0 虽有所降低,为原土的 33.16%~51.13%,但是效果仍逊于 Fe、Al 盐。Ca 盐对基质磷吸附参数的提升不足以及 Ca、P 需满足一定浓度要求才能有效结合沉淀,这是 Ca 盐固磷效率低于 Fe 盐、Al 盐的原因所在。

Fe 盐和 Al 盐投加后,都可发生水解及聚合反应而生成羟基聚合物,具有很强的凝集性并且对磷有很强的吸附能力。基质对磷的持留能力高低与铁、铝含量呈正相关^[25-26]。如图 1 至图 5 所示,铁和铝的添加不

仅能显著增加基质 K_L (1 倍投加量下, K_L 分别提升了 216% 和 336%) 和 MBC (1 倍投加量下, MBC 分别提升了 187% 和 318%), 而且显著降低了基质 EPC_0 值 (2 倍投加量下, EPC_0 值分别大幅下降至 0.000、0.003 $mg \cdot L^{-1}$)。Fe 盐和 Al 盐除了与磷发生沉淀,还能水解生成强凝集性聚合物,是投加 Fe 盐和 Al 盐比 Ca 盐效果更好的原因。然而,Fe 容易受氧化还原电位的影响,在厌氧条件下,铁结合态磷发生明显的解吸, Fe^{3+}

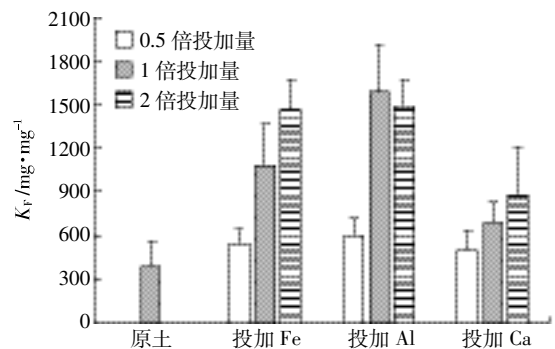


图 2 不同处理组基质 Freundlich 吸附能参数(K_F)的变化

Figure 2 Changes of Freundlich constant (K_F) after adding different agents at various rates

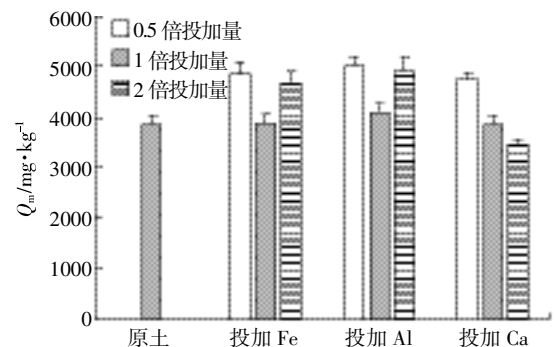


图 3 不同处理组基质磷最大吸附量(Q_m)的变化

Figure 3 Changes of phosphorous adsorption maximum (Q_m) after adding different agents at various rates

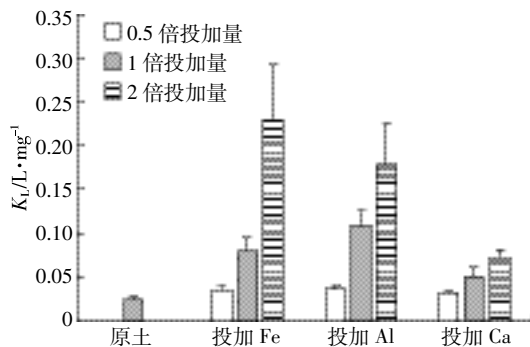


图 1 不同处理组基质 Langmuir 吸附能参数(K_L)的变化

Figure 1 Changes of Langmuir constant (K_L) after adding different agents at various rates

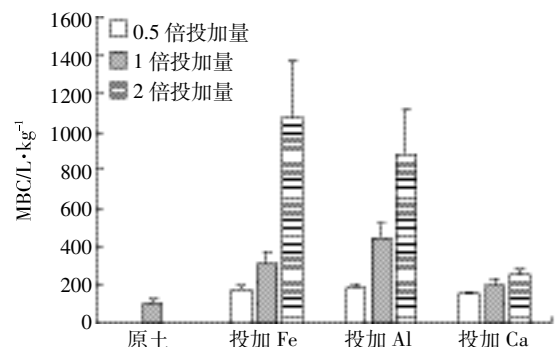


图 4 不同处理组基质磷最大缓冲容量(MBC)的变化

Figure 4 Changes of maximum buffer capacity (MBC) for phosphorus after adding different agents at various rates

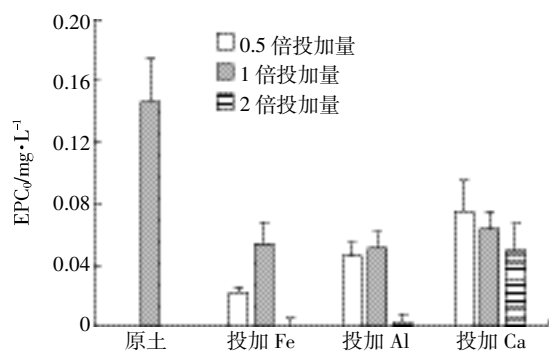


图5 不同处理组基质磷平衡浓度(EPC_0)的变化

Figure 5 Changes of equilibrium phosphorus concentration(EPC_0) after adding different agents at various rates

被还原为 Fe^{2+} , 不断地向上覆水体释放磷酸盐^[27]。而铝的价态则不受氧化还原电位的影响, 还原条件也不会增强 Al-P 的溶解性。铝化合物还可以吸附固定由于对氧化还原电位敏感而释放的铁磷, 抑制还原条件下的磷释放, 有效弥补只投加 Fe 盐的不足。但是, 在水体过酸时, 铝将逐步溶解向水体释放有毒的 Al^{3+} , 水体过碱时, 铝会形成溶解态有毒的 $Al(OH)_4^-$, 因而对于 pH 变化幅度过大的水体需谨慎使用。此外, 尽管铁和铝都具有很好的固磷效果, 但在同样使用最低剂量时, $AlCl_3$ 对 K_L 、 K_F 、 Q_m 、MBC 的提升高于 $FeCl_3$, 而 $FeCl_3$ 则能更大幅度降低 EPC_0 值。

3 结语

本文以罗时江河口湿地基质为研究对象, 研究了投加不同固磷金属盐试剂($FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $CaCl_2$)对基质磷吸附性能的提高, 并讨论其固磷效果差异的原因和应用的环境条件。 $FeCl_3$ 和 $AlCl_3$ 比 $CaCl_2$ 更明显有效地提高了基质吸附磷的能力, 吸附能参数、最大吸附容量、最大缓冲容量都有了较大幅度的提高, 磷平衡浓度有了更大幅度的降低。在同处最低使用剂量时, Fe 盐降低 EPC_0 值的幅度大于 Al 盐, 而 Al 盐对其他参数的提升高于 Fe 盐。在实际工程应用中, 为了避免湿地水体受到投加试剂的影响, 可以将其制成片剂直接加入到基质内部, 通过缓释的方式发挥作用。

参考文献:

- [1] US Environment Protection Agency. Manual-constructed wetlands treatment of municipal wastewaters (EPA/625/R-99/010)[R]. Cincinnati, Ohio: Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, 1999.
- [2] 尹 炜, 李培军, 裴巧俊, 等. 植物吸收在人工湿地去除氮、磷中的贡献[J]. 生态学杂志, 2006, 25(2): 218-221.

- YIN Wei, LI Pei-jun, QIU Qiao-jun, et al. Contribution of macrophyte assimilation in constructed wetland to nitrogen and phosphorous removal[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2006, 25(2): 218-221.
- [3] 张荣社, 李广贺, 周 琪, 等. 潜流湿地中植物对脱氮除磷效果的影响中试研究[J]. 环境科学, 2005, 26(4): 83-86.
- ZHANG Rong-she, LI Guang-he, ZHOU Qi, et al. Effects of plants on nitrogen/phosphorus removal in subsurface constructed wetlands[J]. *Environmental Science*, 2005, 26(4): 83-86.
- [4] Ghosh U, Luthy R G, Cornelissen G, et al. In-situ sorbent amendments: A new direction in contaminated sediment management[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(4): 1163-1168.
- [5] Zamparas M, Deligiannakis Y, Zacharias I. Phosphate adsorption from natural waters and evaluation of sediment capping using modified clays[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2013, 51(13-15): 2895-2902.
- [6] Cyr H, McCabe S K, Nürnberg G K. Phosphorus sorption experiments and the potential for internal phosphorus loading in littoral areas of a stratified lake[J]. *Water Research*, 2009, 43(6): 1654-1666.
- [7] 宋媛媛, 冯慕华, 苏争光, 等. 抚仙湖不同来源沉积物磷形态垂向分布特征[J]. 环境科学学报, 2013, 33(9): 2579-2589.
- SONG Yuan-yuan, FENG Mu-hua, SU Zheng-guang, et al. Vertical distribution of chemical speciation of phosphorus in sediments from different sources of Fuxian Lake[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(9): 2579-2589.
- [8] 刘云兵, 孙爱华, 曹秀云, 等. 不同固磷方式对巢湖沉积物磷吸附行为的影响[J]. 水生生物学报, 2011, 35(2): 319-324.
- LIU Yun-bing, SUN Ai-hua, CAO Xiu-yun, et al. Effects of different phosphorus immobilization ways on phosphorus sorption behaviors in sediment of lake Chaohu[J]. *ACTA Hydrobiologica Sinica*, 2011, 35(2): 319-324.
- [9] 何宗健, 刘文斌, 王圣瑞, 等. 洱海表层沉积物吸附磷特征[J]. 环境科学研究, 2011, 24(11): 1242-1248.
- HE Zong-jian, LIU Wen-bin, WANG Sheng-rui, et al. Phosphate adsorption characteristics on the surface sediments of Erhai Lake[J]. *Research of Environmental Science*, 2011, 24(11): 1242-1248.
- [10] 李 慧, 曹秀云, 宋春雷, 等. 巢湖及其入湖河流(南淝河)沉积物磷形态与吸附行为的垂直变化[J]. 长江流域资源与环境, 2012, 21(增刊2): 3-9.
- LI Hui, CAO Xiu-yun, SONG Chun-lei, et al. Vertical variations in fractionations and sorption behaviors of phosphorus in sediments of Lake Chaohu and a river(the Nanfei River) entering it[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2012, 21(Suppl2): 3-9.
- [11] 夏 瑶, 娄运生, 杨超光, 等. 几种水稻土对磷的吸附与解吸特性研究[J]. 中国农业科学, 2002, 35(11): 1369-1374.
- XIA Yao, LOU Yun-sheng, YANG Chao-guang, et al. Characteristics of phosphate adsorption and desorption in paddy soils[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2002, 35(11): 1369-1374.
- [12] 谭洪新, 周 琪. 湿地填料的磷吸附特性及潜流人工湿地除磷效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(2): 353-356.
- TAN Hong-xin, ZHOU Qi. Characterization of adsorption on phosphorus in stuffings and its removal in substratum in wetland[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(2): 353-356.

- [13] 祝荣华, 朱毅, 张渊明, 等. 改性红壤对水中磷的去除[J]. 光谱实验室, 2011, 28(3): 1483-1486.
ZHU Rong-hua, ZHU Yi, ZHANG Yuan-ming, et al. Removal of phosphorus in water by modified red earth[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2011, 28(3): 1483-1486.
- [14] 张树楠, 贾兆月, 肖润林, 等. 生态沟渠底泥属性与磷吸附特性研究[J]. 环境科学, 2013, 34(3): 1101-1106.
ZHANG Shu-nan, JIA Zhao-yue, XIAO Run-lin, et al. Study on phosphorus adsorption characteristic of sediments in an ecological ditch [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(3): 1101-1106.
- [15] Ghosh K, Das I, Das D K, et al. Evaluation of humic and fulvic acid extracts of compost, oilcake, and soils on complex formation with arsenic [J]. *Soil Research*, 2012, 50(3): 239-248.
- [16] McGechan M B. SW—Soil and Water: Sorption of phosphorus by soil, Part 2: Measurement methods, results and model parameter values[J]. *Biosystems Engineering*, 2002, 82(2): 115-130.
- [17] 王晓丽, 潘纲, 包华影, 等. 黄河中下游沉积物对磷酸盐的吸附特征[J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2137-2142.
WANG Xiao-li, PAN Gang, BAO Hua-ying, et al. Phosphate sorption characteristics onto sediments in the middle and lower reaches of the Yellow River[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(8): 2137-2142.
- [18] Zhuan X L, Bo Z, Jia L T, et al. Phosphorus retention capacity of agricultural headwater ditch sediments under alkaline condition in purple soils area, China[J]. *Ecological Engineering*, 2009, 35(1): 57-64.
- [19] 李大鹏, 黄勇, 李祥. 底泥加入铁盐对水体磷的吸收和固定[J]. 环境化学, 2013, 32(5): 797-802.
LI Da-peng, HUANG Yong, LI Xiang. Phosphorus adsorption and mobility by sediments with ferric salt addition[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(5): 797-802.
- [20] Ann Y, Reddy K R, Delfino J J. Influence of chemical amendments on phosphorus immobilization in soils from a constructed wetland[J]. *Ecological Engineering*, 2000, 14: 157-167.
- [21] Lopez P, Lluch X, Vidal M, et al. Adsorption of phosphorus on sediments of the Balearic Islands (Spain) related to their composition[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1996, 42(2): 185-196.
- [22] Varjo E, Liikanen A, Salonen V P, et al. A new gypsum-based technique to reduce methane and phosphorus release from sediments of eutrophied lakes: Gypsum treatment to reduce internal loading[J]. *Water Research*, 2003, 37(1): 1-10.
- [23] Golterman H L. The distribution of phosphate over iron-bound and calcium-bound phosphate in stratified sediments[J]. *Hydrobiologia*, 1997, 364(1): 75-81.
- [24] Leoni B, Morabito G, Rogora M, et al. Response of planktonic communities to calcium hydroxide addition in a hardwater eutrophic lake: Results from a mesocosm experiment[J]. *Limnology*, 2007, 8(2): 121-130.
- [25] Lair G J, Zehetner F, Khan Z H, et al. Phosphorus sorption-desorption in alluvial soils of a young weathering sequence at the Danube River [J]. *Geoderma*, 2009, 149(1): 39-44.
- [26] Lai D Y F, Lam K C. Phosphorus sorption by sediments in a subtropical constructed wetland receiving stormwater runoff[J]. *Ecological Engineering*, 2009, 35(5): 735-743.
- [27] Gomez E, Durillon C, Rofes G, et al. Phosphate adsorption and release from sediments of brackish lagoons: pH, O₂ and loading influence[J]. *Water Research*, 1999, 33(10): 2437-2447.