

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.09.016

碳酸钙/高岭石复合材料对底泥释磷与组分的影响

潘浩奇¹, 张亚倩¹, 龙跃升², 张凤娥¹

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213000; 2. 江苏筑森建筑设计有限公司, 江苏 常州 213000)

摘要: 为了解决富营养化河道中内源磷释放的问题,合成了一种新型磷负荷控制材料,即负载有碳酸钙微粒的高岭石复合材料(CLK),研究了其对底泥磷释放和磷组分的影响。结果发现,CLK能有效抑制底泥释磷,最佳投加量为100 mg/g,2 h内即将水中溶解态磷(SRP)浓度控制在0.021 mg/L。CLK的添加促使底泥中的可交换态磷(Ex-P)、铝结合态磷(Al-P)和铁结合态磷(Fe-P)向钙结合态磷(Ca-P)转变,其中Fe-P含量减少了17.31%,Ca-P含量增加了27.91%,有效降低了底泥磷释放的风险。

关键词: 碳酸钙/高岭石复合材料; 底泥; 磷释放; 磷组分

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)09-0100-06

Effect of Calcium Carbonate/Kaolinite Composite on Phosphorus Composition Released from Sediment

PAN Hao-qi¹, ZHANG Ya-qian¹, LONG Yue-sheng², ZHANG Feng-e¹

(1. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213000, China; 2. Jiangsu Zhusen Architectural Design Co. Ltd., Changzhou 213000, China)

Abstract: To solve the problem of endogenous phosphorus release in eutrophic rivers, a novel phosphorus load control material, namely kaolinite composite loaded with calcium carbonate (CLK) particles, was synthesized and its effect on phosphorus composition released from the sediment was investigated. CLK effectively inhibited phosphorus release from the sediment. The optimal dosage of CLK was 100 mg/g, and the concentration of soluble phosphorus in water was controlled at 0.021 mg/L within 2 h. The addition of CLK promoted the conversion of interchangeable phosphorus (Ex-P), aluminum-bound phosphorus (Al-P) and iron-bound phosphorus (Fe-P) to calcium-bound phosphorus (Ca-P) in the sediment. Among them, the content of Fe-P decreased by 17.31%, and the content of Ca-P increased by 27.91%, which effectively reduced the risk of phosphorus release from the sediment.

Key words: calcium carbonate/kaolinite composite; sediment; phosphorus release; phosphorus composition

磷是水生生物生长的限制性因素,也是水体富营养化的重要诱因,因此削减水体磷含量具有重要意义^[1]。水体中的磷可分为内源性磷与外源性磷,

可通过减少污染输入有效控制外源性磷,但对内源性磷释放的控制仍需探索有效手段^[2]。

到目前为止,国内外已探索了许多内源性磷释

放控制技术,包括底泥疏浚^[3]、曝气增氧^[4]、微生物修复^[5]、化学氧化^[6]和底泥改良等。其中底泥改良技术主要通过向底泥添加磷负荷控制材料,从而达到阻止底泥磷释放的目的,可见寻找有效的控制材料是该技术的应用关键^[7]。为此,研究人员做了大量工作,已对饮用水厂污泥^[8]、层状金属氢氧化物^[9]、镧改性膨润土^[10]、水化硅酸钙^[11-12]、热处理海泡石^[13-14]等磷负荷控制材料开展了研究,但是这些材料均存在某些缺陷。比如,镧改性膨润土有潜在生物风险^[15],稀土离子投入成本高,失去了天然黏土的廉价优势;水化硅酸钙与热处理海泡石对水体pH冲击大。因此仍需进一步探索高效、经济、安全且合成便利的底泥改良材料。

高岭石是一种层状硅铝酸盐矿物,廉价易得,因其具有热稳定性高、比表面积大等特点,常作为催化剂载体和各种无机离子的吸附剂^[16]。高岭石复合材料吸附水中磷酸盐已取得一定的成果,其吸附能力强,但合成路径复杂^[17]。碳酸钙获取便利,作为磷负荷控制材料对底泥释磷有抑制作用,但常见的矿物(方解石)或化学制品形态的碳酸钙作用效率不高,受外界pH变化影响较大^[18]。基于此,将高岭石与碳酸钙进行结合,预计可以取得较好的内源性磷释放控制效果,但目前国内外关于这方面的研究尚未见报道。为此,笔者制备了一种负载有碳酸钙微粒的高岭石复合材料(CLK),研究其对底泥磷释放与磷素存在形态的影响。

1 材料与方法

实验所用底泥取自常州市武进区某河道重污染段,采集后的底泥经自然风干、破碎、去除树枝和石子等杂质后备用。实验所用高岭石取自湖南省岳阳市,研磨后过100目筛备用。

CLK的制备与表征:称取5 g天然高岭石(NK)和2 g CaO置于研钵中,研磨混合后移入500 mL烧杯,再向该烧杯中加入350 mL水并置于磁力搅拌器上搅拌3 h;在搅拌过程中向上述悬浮液持续滴加0.1 mol/L的Na₂CO₃溶液(共50 mL),滴加完成后继续搅拌2 h;随后将悬浮液离心分离获得固体材料,用去离子水冲洗材料5遍后放入50 °C烘箱中烘干,将干燥后的材料研磨过200目筛,放于自封袋中备用。采用扫描电子显微镜(SEM)观察材料的表面形貌,采用粉末X射线衍射仪(XRD)分析材料的组成,

采用X射线荧光光谱仪(XRF)分析材料的化学组分。

底泥释磷抑制实验:将1 g底泥加入50 mL锥形瓶中,再加入25 mL蒸馏水,然后加入一定量的CLK,随后将锥形瓶置于恒温振荡箱中,在20 °C、200 r/min的条件下振荡一定时间,研究CLK投加量、反应时间、pH对河道底泥磷释放的影响。

底泥磷组分转化实验:将1 g底泥加入50 mL的锥形瓶中,再加入25 mL蒸馏水,然后加入0~200 mg的CLK,随后将锥形瓶置于恒温振荡箱中,在20 °C、200 r/min的条件下振荡4 h。振荡完成后离心分离混合物,将沉淀物冲洗烘干以备进一步分离提取。采用连续提取法测定底泥中磷的不同组分^[11-12],可以分为可交换态磷(Ex-P)、铝结合态磷(Al-P)、铁结合态磷(Fe-P)、钙结合态磷(Ca-P)、闭蓄态磷(O-P)和有机磷(Org-P)。

根据振荡完成后离心清液中溶解态磷(SRP)的浓度,分别按式(1)~(3)计算底泥磷释放量、CLK磷固定量、磷固定率。

$$P_r = \frac{VC_x}{M_s} \quad (1)$$

$$K_i = \frac{V(C_0 - C_x)}{M_k} \quad (2)$$

$$P_i = \frac{C_0 - C_x}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: P_r 为磷释放量,mg/kg; M_s 为底泥质量,g; C_x 为投加不同质量CLK时水中SRP浓度,mg/L; V 为水的体积,mL; K_i 为CLK磷固定量,mg/g; C_0 为不投加CLK时水中SRP浓度,mg/L; M_k 为CLK投加量,g; P_i 为磷固定率,%。

2 结果与讨论

2.1 CLK的表征

图1为CLK与NK的XRD图谱。可以看出,NK图谱的主要衍射峰属于高岭石(12.31°、19.78°、24.84°),杂质为二氧化硅,含有部分白云母与霞石。NK改性为CLK以后,高岭石主峰未发生明显偏移(12.31°、24.91°),但是峰强有所减弱,说明碱处理过程造成了黏土层的剥离。同时,CLK图谱中出现了方解石(CaCO₃)的典型衍射峰(29.35°),这说明CaCO₃已成功负载。

表1为NK与CLK的化学组分,结合XRD结果

可知,NK为高岭石与二氧化硅的混合物,CLK主要为碳酸钙(CaCO_3)、高岭石、 SiO_2 的混合物。负载处理后钙含量明显上升,硅铝比增大, SiO_2 杂质减少。

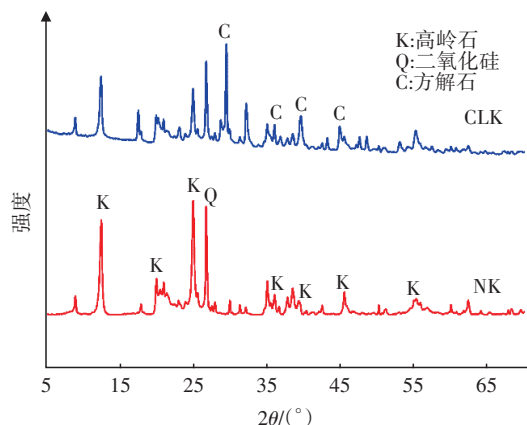


图1 NK与CLK的XRD图谱

Fig.1 XRD pattern of NK and CLK

表1 NK与CLK的化学组分

Tab.1 Chemical components of NK and CLK

项 目	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Fe_2O_3	MgO
NK	51.22	43.54	0.02	3.18	1.20	0.32
CLK	36.10	31.77	28.30	1.67	0.71	1.13

表2 不同CLK投加量下底泥中TP与释磷量的变化

Tab.2 Changes of TP and phosphorus released from sediment with different CLK dosages

CLK 投加量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	原底泥 TP/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	CLK 处理后底泥 TP/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	底泥磷释放量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	CLK 磷固定量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	磷固定率/%
0	1 092.47±23.51	1 045.36±11.15	16.11±0.27	—	—
10	1 097.45±18.23	1 059.21±26.67	13.71±0.21	0.16±0.016	14.90±2.6
50	1 084.32±19.77	1 069.72±15.56	4.08±0.42	0.160 4±0.021	74.67±1.9
100	1 076.95±25.54	1 054.12±14.29	0.63±0.21	0.103 2±0.011	96.09±3.1
200	1 091.66±8.97	1 082.62±19.93	0.54±0.33	0.051 9±0.025	96.65±2.4

CLK投加量对水中SRP与pH的影响见图3。

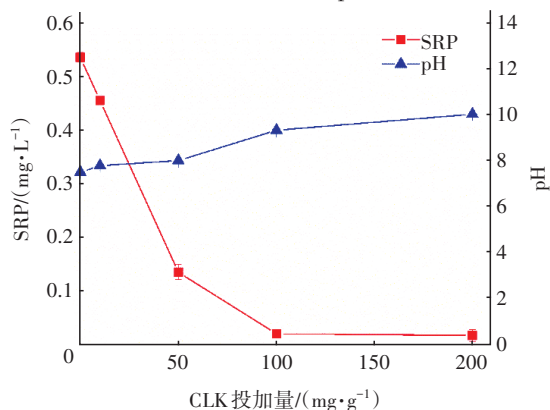


图3 CLK投加量对水中SRP和pH的影响

Fig.3 Effect of CLK dosage on SRP and pH in water

图2为CLK与NK的SEM照片。可见,NK原有的层状六面体晶片堆积结构出现裂隙, CaCO_3 以微小晶粒的形式负载于NK表面及孔隙中。这一结果与XRD图谱的变化相一致,说明CLK制备成功。

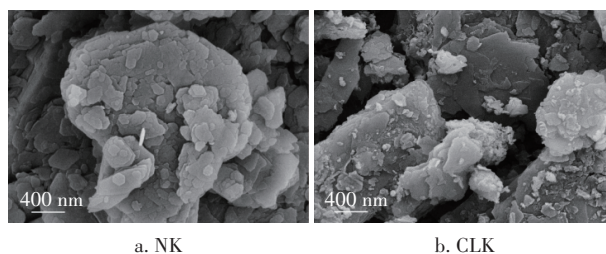


图2 NK与CLK的SEM照片

Fig.2 SEM image of NK and CLK

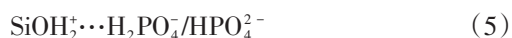
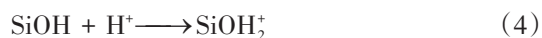
2.2 对底泥释磷的影响

2.2.1 CLK投加量

表2为不同CLK投加量下底泥中TP与释磷量的变化。可知,振荡前后底泥中TP的变化较小,底泥中TP与CLK投加量无相关性,但底泥的释磷量从16.11 mg/kg 降低至0.63 mg/kg 。当CLK投加量为10 mg/g 时,磷固定率为14.90%;当投加量为100 mg/g 时,磷固定率上升至96.09%,底泥释磷能力明显下降。

由图3可知,水中SRP浓度随CLK投加量的上升而降低,当CLK投加量从0增加至100 mg/g 时,SRP从0.537 mg/L 降低至0.021 mg/L ,此后继续增大CLK投加量,SRP浓度不再显著降低,可见最佳投加量为100 mg/g 。总的来看,CLK有效抑制了磷由底泥向水中迁移。

随着CLK投加量的增大,pH也随之上升。当CLK投加量从0增加至200 mg/g 时,pH由7.53上升至10.06,这是由于CLK对磷酸盐的吸附机制导致的。碱处理后的高岭石表面易发生质子化^[19],可吸附水中氢离子,进而通过电荷吸引作用去除磷酸盐,见式(4)和式(5)。



此外,负载于高岭石表面的碳酸钙颗粒可通过配位体交换吸附去除磷酸盐,见式(6)。



2.2.2 pH

图4为pH对水中SRP的影响。可以看出,改变水体初始pH对CLK固磷能力的影响较小,SRP始终维持在0.01~0.03 mg/L。这说明CLK对自然水体pH的变化具有一定的适应能力。与初始pH相比,水体最终pH有一定上升。当初始pH为7时,最终pH为9.22,略高于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)的要求。

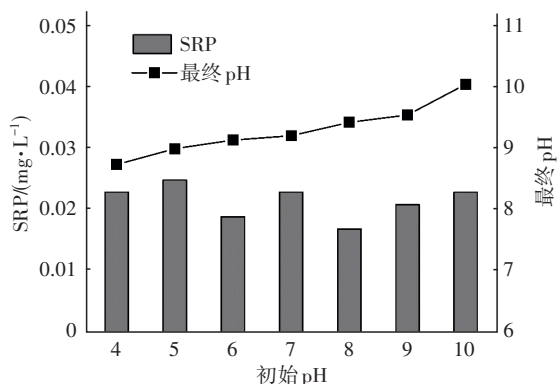


图4 pH对水中SRP的影响

Fig.4 Effect of pH on SRP in water

2.2.3 接触时间

图5为接触时间对水中SRP的影响。

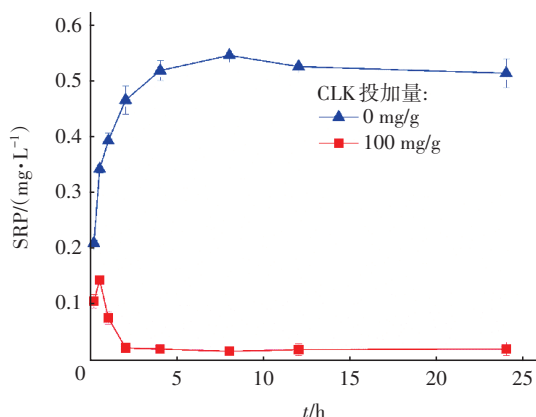


图5 接触时间对水中SRP的影响

Fig.5 Effect of contact time on SRP in water

由图5可知,在未添加CLK的对照组中,水中SRP浓度在振荡开始的4 h内急剧上升,在8 h时达到最高值0.546 mg/L。当CLK投加量为100 mg/g时,30 min内水中SRP浓度略有升高,达到0.143 mg/L,2 h内即出现显著降低,并在4 h后基本达到平衡,SRP浓度降低至0.015 mg/L。前期SRP浓度上升是因为初期底泥磷释放速率较高,而CLK主要通过吸附与形成钙磷沉淀的共同作用抑制磷酸盐的释放,化学沉淀作用速率快,但吸附过程需要一定的时间。综上所述,最佳接触时间应为2 h。

图6为底泥磷释放速率的变化。可以看出,投加CLK后SRP的释放速率显著降低。在0~1/6 h和1/6~2 h两个阶段,对照组的底泥磷释放速率分别为投加CLK组的1.992倍与3.049倍。之后的几个阶段,投加CLK组的SRP释放速率为负,说明CLK对磷酸盐的去除速率已经超过了底泥释磷速率。总的来说,CLK具有较高的底泥释磷抑制效率。

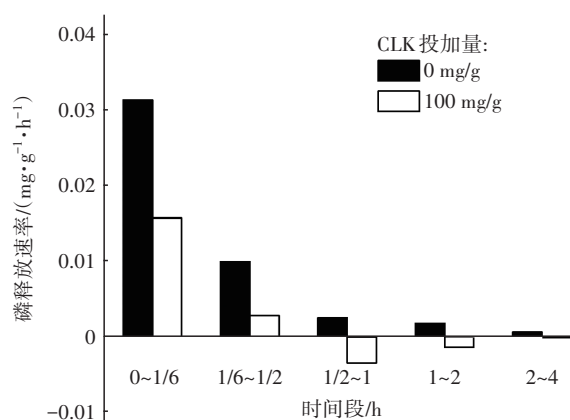


图6 底泥磷释放速率的变化

Fig.6 Change of phosphorus release rate of sediment

2.3 CLK对底泥磷组分的影响

图7为底泥组分的变化。可以看出,随着CLK投加量的增加,底泥中Ex-P、Al-P和Fe-P含量降低,Ca-P含量明显上升,O-P与Org-P的含量保持稳定。当CLK投加量达到100 mg/g时,继续增大CLK投加量底泥中磷各组分变化较小。

不投加CLK时,底泥中Ex-P含量为299.96 mg/kg,占底泥总磷的24.76%。当CLK投加量为100 mg/g时,Ex-P含量降至207.32 mg/kg,占底泥总磷的20.73%。Ex-P的结合键稳定性差,因此易释放进入水中,造成SRP上升^[11-12]。本实验中,Ex-P含量占比变化较小,但随着CLK投加量的增加,SRP的

释放被有效抑制,说明CLK抑制了Ex-P的释放。

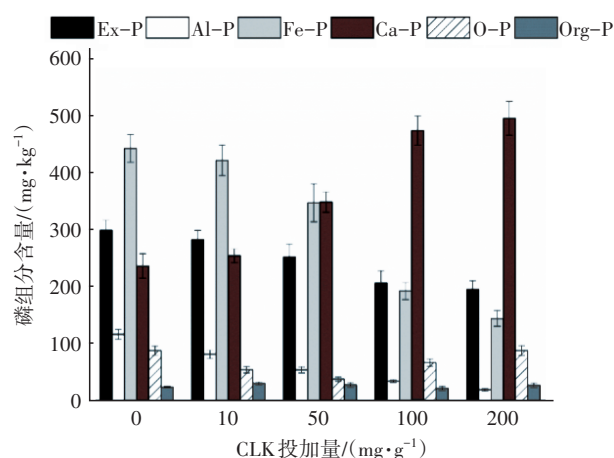
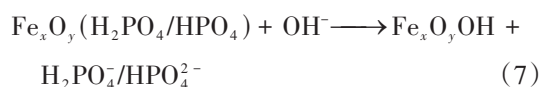


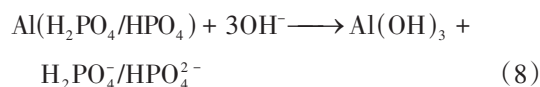
图7 底泥磷组分的变化

Fig.7 Change of phosphorus composition of sediment

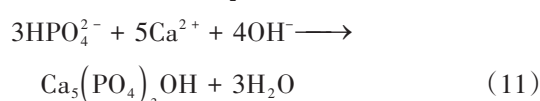
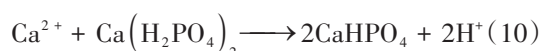
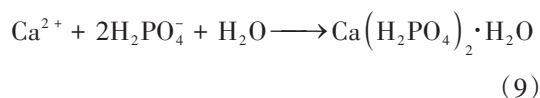
原底泥中Fe-P含量为443.96 mg/kg,占底泥总磷的36.64%,是底泥中磷的主要组分。当CLK投加量为100 mg/g时,Fe-P含量降低至193.29 mg/kg,占底泥总磷的19.33%,含量占比明显下降。Fe-P含量的降低是配体交换的结果,即与铁氧化物相连接的磷酸盐配体被羟基取代^[20]。CLK持续吸收H⁺并释放羟基,从而导致Fe-P含量降低,见式(7)。



Al-P含量的降低过程与Fe-P类似,即结合于铝离子表面的磷酸根离子被羟基交换,见式(8)。



不投加CLK时,底泥中Ca-P含量为237.32 mg/kg,占底泥总磷的19.59%。当CLK投加量为100 mg/g时,Ca-P含量上升至475.09 mg/kg,占底泥总磷的47.50%,含量占比上升了2.42倍,代替Fe-P成为底泥中磷的主要形态。Ca-P含量的增加来源于两方面,一是溶出磷酸盐与碳酸根的配体交换,二是pH上升与Ca²⁺溶出量的增加促进了钙磷沉淀的形成^[11,21],见式(9)~(11)。



底泥中O-P含量在38.39~88.64 mg/kg之间,Org-P含量在22.25~31.00 mg/kg之间,两者变化较小,不受CLK的影响。

总的来说,CLK的投加导致了Ex-P、Al-P和Fe-P向Ca-P转换,尤其是Fe-P向Ca-P的转换。当CLK的投加量从0增加至100 mg/g时,Fe-P占比下降了17.31%,Ca-P占比上升了27.91%。在外界氧化还原条件改变时,Fe-P易转换为SRP进入水中,可生物利用性强,所以通常认为其是内源释磷的主要因素,而Ca-P被认为是磷的稳定存在形态,磷酸盐溶出量小,难以被生物利用。以上结果表明,CLK的投加使底泥中磷素的存在形态更加稳定,有效限制了SRP的释放。

3 结论

CLK能有效抑制底泥磷的释放,最佳投加量为100 mg/g,可将水中SRP控制在0.021 mg/L,磷固定率达到96.09%,底泥磷释放量为0.63 mg/kg。CLK的投加能导致水体pH上升,但上升幅度在可接受范围内,改变水体pH对CLK固磷能力的影响较小。CLK能快速抑制底泥磷的释放,最佳接触时间为2 h。CLK能使底泥中Ca-P含量增加,Ex-P和Fe-P减少,当CLK投加量为100 mg/g时,Fe-P的占比下降了17.31%,Ca-P的占比上升了27.91%,使底泥中磷的存在形态更稳定,降低了磷释放的风险。

参考文献:

- [1] HUANG W Y, ZHANG Y M, LI D. Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: a review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 193: 470-482.
- [2] ZHANG Y, SONG C L, JI L, *et al.* Cause and effect of N/P ratio decline with eutrophication aggravation in shallow lakes [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 1294-1302.
- [3] REDDY K R, FISHER M M, WANG Y, *et al.* Potential effects of sediment dredging on internal phosphorus loading in a shallow, subtropical lake [J]. *Lake and Reservoir Management*, 2007, 23(1): 27-38.
- [4] CHAI B B, HUANG T L, ZHU W H, *et al.* A new method of inhibiting pollutant release from source water reservoir sediment by adding chemical stabilization agents combined with water-lifting aerator [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(12): 1977-1982.

- [5] ZHANG K, HU Z, ZENG F F, *et al.* Biodegradation of petroleum hydrocarbons and changes in microbial community structure in sediment under nitrate-, ferric-, sulfate-reducing and methanogenic conditions [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 249: 109425.
- [6] 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.
- [7] KLIMESKI A, CHARDON W J, TURTOLA E, *et al.* Potential and limitations of phosphate retention media in water protection: a process-based review of laboratory and field-scale tests[J]. *Agricultural & Food Science*, 2012, 21(3): 206–223.
- [8] MAKRIS K C, HARRIS W G, O'CONNOR G A, *et al.* Phosphorus immobilization in micropores of drinking-water treatment residuals: implications for long-term stability [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(24): 6590–6596.
- [9] SEFTTEL E M, CIOCARLAN R G, MICHELSEN B, *et al.* Insights into phosphate adsorption behavior on structurally modified ZnAl layered double hydroxides [J]. *Applied Clay Science*, 2018, 165: 234–246.
- [10] 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.
- [11] LI C J, YU H X, TABASSUM S, *et al.* Effect of calcium silicate hydrates (CSH) on phosphorus immobilization and speciation in shallow lake sediment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 844–853.
- [12] LI C J, YU H X, TABASSUM S, *et al.* Effect of calcium silicate hydrates coupled with *Myriophyllum spicatum* on phosphorus release and immobilization in shallow lake sediment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 462–470.
- [13] 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.
- [14] YIN H B, YUN Y, ZHANG Y L, *et al.* Phosphate removal from wastewaters by a naturally occurring, calcium-rich sepiolite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 198: 362–369.
- [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] KHAIRY M, AYOUB H A, RASHWAN F A, *et al.* Chemical modification of commercial kaolin for mitigation of organic pollutants in environment *via* adsorption and generation of inorganic pesticides [J]. *Applied Clay Science*, 2018, 153: 124–133.
- [17] KADIROVA Z C, HOJAMBERDIEV M, BO L L, *et al.* Ion uptake properties of low-cost inorganic sorption materials in the CaO–Al₂O₃–SiO₂ system prepared from phosphogypsum and kaolin [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 83: 483–490.
- [18] LIN J W, ZHAN Y H, ZHU Z L. 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.
- [19] JIANG S Q, WANG X C, YANG S J, *et al.* Characteristics of simultaneous ammonium and phosphate adsorption from hydrolysis urine onto natural loess [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2016, 23(3): 2628–2639.
- [20] 李乐,王圣瑞,焦立新,等. 滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献[J]. *环境科学*, 2016, 37(9): 3384–3393.
- LI Le, WANG Shengrui, JIAO Lixin, *et al.* Vertical variation of phosphorus forms in Lake Dianchi and contribution to release [J]. *Environment Science*, 2016, 37(9): 3384–3393(in Chinese).
- [21] SØ H U, POSTMA D, JAKOBSEN R, *et al.* Sorption of phosphate onto calcite: results from batch experiments and surface complexation modeling [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(10): 2911–2923.

作者简介:潘浩奇(1995–),男,江苏无锡人,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制及水环境综合治理。

E-mail:panhaoqi19950917@163.com

收稿日期:2019-10-11

修回日期:2019-12-13

(编辑:任莹莹)