

Kemisk sørestaurering

– fjernelse af fosfor i vandmiljøet ved tilsætning af kemikalier

Ved kemisk sørestaurering fjernes fosfor i søer ved tilsætning af kemikalier, der binder fosfor og dermed gør det utilgængeligt som næringsstof. Vi har undersøgt effektiviteten af fosfatfjernelsen i vandprøver indsamlet fra 16 danske søer. Studiet viser, at DOC i søen påvirker fosfatfjernelsen og dermed reducerer effektiviteten.

Af Kasper Reitzel², Line Dithmer^{1,2} og Ulla Gro Nielsen¹

¹ Biologisk Institut, Syddansk Universitet

² Institut for fysik, kemi og farmaci, Syddansk Universitet

Fosfor i vandmiljøet er ofte historisk betinget og udledt fra spildevand og landbrugets gødning og repræsenterer et stort miljøproblem, der har ført til, at kun ca. 40% af alle europæiske søer opfylder EU's vandrammedirektiv [1].

Fosfor i form af fosfat er ofte det næringsstof, der begrænser algeproduktionen i søer, og et højt indhold af fosfor fører derfor til en øget algeopblomstring i søen, figur 1. Derved forringes søens lysklima, hvilket ofte resulterer i en ændring af fiskepopulationen, som kan være med til at bibeholde søen i en uklar tilstand, selv efter en reduktion af de eksterne fosfortilførsler. Strammere krav til spildevandsudledning og brug af gødning i

landbruget har reduceret problemet med de eksterne fosfortilførsler, men ofte tilbageholdes den historisk tilførte fosfor i sø-sedimentet af bl.a. oxideret jern (Fe(III)), hvorved fosfat gøres utilgængeligt for algeproduktionen. Biologisk nedbrydning af organisk materiale i sommerperioden øger sedimentets iltforbrug, hvorved Fe(III) reduceres til Fe(II) og det tilbageholdte fosfat frigives efterfølgende til søvandet, hvorved algeproduktionen stimuleres yderligere.

Kemisk sørestaurering

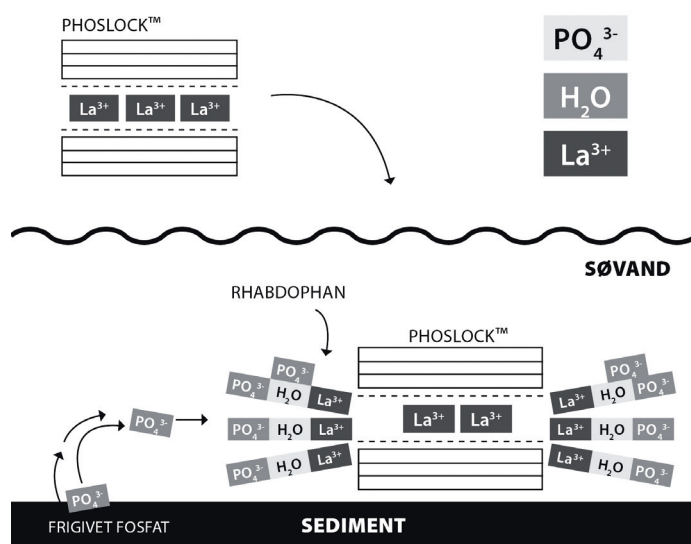
Der findes flere metoder til restaurering af vandmiljøet i fosforbelastede søer. En af disse løsninger er kemisk sørestaurering, hvor søen tilsættes specifikke kemikalier, der binder fosfor i tungtopløselige kemiske forbindelser. De to mest anvendte metoder til kemisk sørestaurering er tilsætning af aluminium (Al^{3+}) og produktet Phoslock®. Ved tilsætning af aluminium bindes fosfor til aluminiumhydroxider, en metode, der også anvendes til at mindske fosforindholdet i spildevand på rensningsanlæg. Desværre kan Al^{3+} ikke anvendes i søer med lav alkalinitet (bufferkapacitet), da det tilsatte Al^{3+} sænker søens pH og er giftigt for dyrelivet.

Et alternativ til aluminium er det kommercielle produkt, Phoslock®, der ikke har samme begrænsninger i forhold til alkalinitet som aluminium. Desværre er Phoslock® op til fem gange dyrere end aluminium, hvilket er den primære årsag til, at produktet endnu ikke er testet i fuld skala i Danmark. Det fosfatbindende element i Phoslock® er lanthan(III). Lanthan(III) kan dog ikke direkte tilsættes søen, da det er giftigt i vandmiljøet. Men dette problem er omgået i Phoslock®, hvor lanthan(III) er indbygget i lerarten bentonit ved ionbytning. Phoslock® tilsættes til søen som en opslæmning, hvor det i vandet kommer i kontakt med opløst fosfat og danner lanthanfosfat. Phoslock® synker til bunds og fortsætter med at optage det fosfat, som måtte blive udledt fra jorden, figur 2. Restaurering af søens vandmiljø ved hjælp af kemisk sørestaurering kræver et detaljeret kendskab til de faktorer, der påvirker det kemiske produkts effektivitet, så den bedste metode og korrekte dosis kan forudsiges.



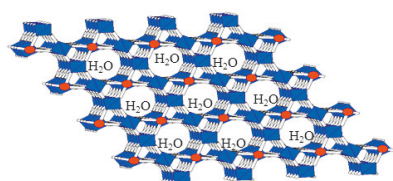
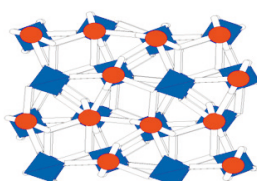
Figur 1. Brændegård sø ved Fåborg er et eksempel på en sø med høj koncentration af fosfor. Dette ses ved en høj koncentration af grønalger. Foto: Line Dithmer.

FOSFATFJERNELSE MED PHOSLOCK™



Figur 2. Mekanismen bag fosforfjernelse med Phoslock®. Phoslock® består af bentonit, en lerart, hvor lanthan er ionbyttet ind i mellemagen. Ved tilsætning i søvandet kommer produktet i kontakt med fosfat og reagerer under dannelse af rhabdophan.

Som regel evalueres effektiviteten af kemiske produkter ud fra en kvantitativ bestemmelse af den mængde fosfor, der er tilbage i vandet, efter en restaurering. Desværre får man ud fra disse målinger ingen information om, hvordan fosfor er bundet i sedimentet. Denne viden er nødvendig for at kunne fastslå, om fosfor er permanent bundet eller evt. kan frigives fra sedimentet på et senere tidspunkt. Vores overordnede forskning fokuserer derfor på at bestemme, hvordan forskellige sørestaureringsprodukter binder fosfat, og hvordan søens kemiske karakteristika som f.eks. pH, alkalinitet og organisk materiale (DOC) påvirker fosforfjernelsen ved brug af disse sørestaureringsprodukter som Phoslock® og aluminium.

Rhabdophane ($\text{LaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)Monazite (LaPO_4)

Figur 3. Krystalstrukturen af lanthanorthofosfat-mineraler: Rhabdophan ($\text{LaPO}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$), der har 1-3 vandmolekyler i strukturens tunneller og den vandfri monazit (LaPO_4). Faststof ^{31}P NMR viser, at rhabdophan indeholder 10-20% overfladebundet fosfat, der potentielt kan frigives igen.

Hvordan virker Phoslock®?

Der findes to forskellige lanthanfosfatmineraler: Rhabdophan ($\text{LaPO}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$) og monazit (LaPO_4), figur 3. Rhabdophan dannes ved normalt tryk og temperatur, men kan omdannes irreversibelt til det mere kompakte og stabile mineral monazit. Identifikation af den dannede lanthanfosfat i Phoslock® efter fosfatfjernelsen er en stor udfordring, da lanthanfosfat udgør mindre end 10% af den samlede prøve.

For at undersøge, hvordan fosfat bliver bundet af Phoslock® på molekylært niveau, blev en række adsorptionsforsøg med forskellige koncentrationer af fosfat samt med og uden tilste-

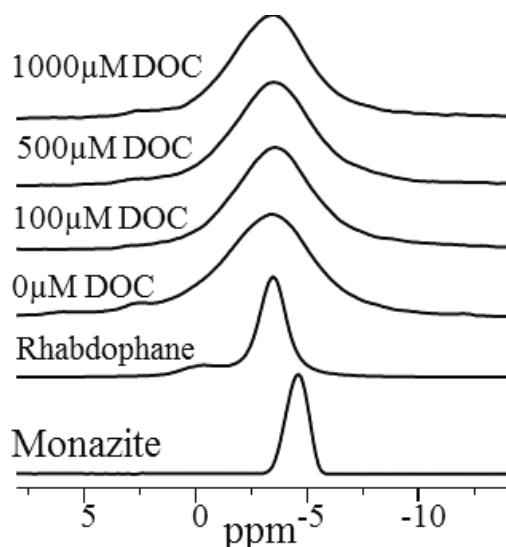


Figur 4. Ph.d.-studerende Line udtager og konserverer prøver til måling af fosfat-koncentration fra en række vandprøver.

deværelsen af organisk materialer, udført på laboratorieskala, figur 4. Prøverne blev efterfølgende studeret med faststof ^{31}P NMR-spektroskopi, figur 5, samt La L_{III} EXAFS, faststof ^{139}La NMR-spektroskopi og røntgendiffraction.

Faststof NMR-spektroskopi og EXAFS viste, at fosfat reagerer med lanthan(III) og danner rhabdophan i alle prøverne. Derudover blev der observeret, at 10-25% af fosfat i prøverne findes på overfladen af rhabdophan, hvor den er svagere bundet end inde i rhabdophan-strukturen, og måske kan frigives over tid eller hvis der sker ændringer i søens kemiske betingelser.

EXAFS og ^{139}La NMR er avancerede teknikker, hvor vi har udført målinger på henholdsvis MAXlab, Sverige og Pacific Northwest National Laboratory, USA. I modsætning hertil kan faststof ^{31}P MAS NMR-spektre optages på NMR-spektrometre med standardudstyr til faststof NMR i løbet af 2-12 timer. Studiet viser, at faststof ^{31}P NMR-spektroskopi giver et detaljeret indblik i antallet af forskellige fosforspecier i prøven og deres relative koncentration.



Figur 5. Faststof ³¹P MAS NMR-spektre af fire vandprøver med forskellig koncentration af humussyre (Ha), hvor en opslæmning af Phoslock® er tilsat fosfat i den anbefalede dosis (1:1). Til sammenligning er vist ³¹P MAS NMR-spektrene af rhabdophan (LaPO₄·nH₂O) og monazit (LaPO₄). Der observeres i alle vandprøverne kun resonanser fra rhabdophan.

Hvordan påvirker organisk materiale fosfatfjernelsen?

Det er tidligere vist, at DOC opløst i vandet kan påvirke effektiviteten af Phoslock® [2,3]. DOC stammer fra f.eks. nedbrydning af planter og døde dyr og findes naturligt i alle søer, om end i varierende koncentration. Laboratorieforsøg med søvand fra Hostrup Sø, beriget med forskellige koncentrationer af DOC, har vist, at højere DOC-koncentrationer (> 5 mg L⁻¹) ned sætter effektiviteten af Phoslock® betragteligt, figur 6, hvilket yderligere understøttes af andre undersøgelser [2]. Et komparativt studie med 16 danske søer [4] viste samme tendens, men dog også at andre af søens parametre, især en høj alkalinitet, måske kan modvirke den negative påvirkning fra DOC.

Desuden viser adsorptionsstudierne også, at den negative ef-

fekt, som DOC har på Phoslock®'s evne til at binde fosfat, bliver ophævet med tiden, hvilket indikerer, at effekten er kinetisk betinget. Man får dog ingen information om, hvordan og hvor fosfat er bundet ved udelukkende at anvende adsorptionsstudier.

De molekylære studier af resultaterne fra adsorptionsstudierne bekræfter, at uanset DOC koncentration og alkalinitet fældes fosfat som rhabdophan, der formentlig omdannes til monazit over tid. Desuden bliver den kinetiske effekt på lanthanfosfatbindingen understøttet ud fra EXAFS-analysen, der viser, at en stor del af lanthan ikke har reageret med fosfat, især ved høje DOC-koncentrationer.

Konklusion

Vores undersøgelser viser, at størsteparten af fosfor formentlig er permanent bundet til Phoslock i sedimentet og dermed ikke længere er tilgængeligt for planter og dyr. Avancerede måleteknikker, som faststof NMR-spektroskopi og EXAFS, har i kombination med adsorptionsstudier givet et detaljeret indblik i, hvordan fosfor fjernes ved det modificerede ler-produkt Phoslock® og langtidsvirkningen af produktet.

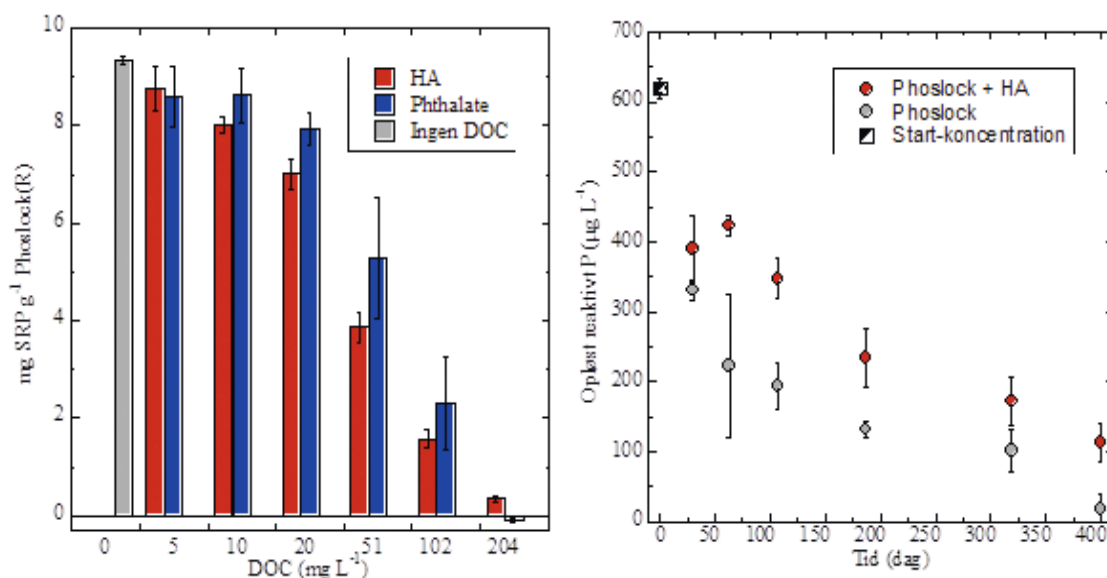
Der er dog stadig nogle problemer forbundet med brugen af både aluminiumsprodukter og Phoslock®. Derfor er det vigtigt, at der fortsat udvikles metoder til kemisk sørestaurering og i den forbindelse vil de anvendte analyseteknikker være yderst relevante for at kunne bestemme, hvordan og hvor fosfor bliver bundet, også i nye produkter.

Tak

Projektet har modtaget økonomisk støtte fra Villumfonden i form af et Villum Young Investigator Fellowship (UGN, LD) og Villum Kann Rasmussens Center for sørestaurering (CLEAR) (LD, KR). Højfelts NMR-studier er udført på Center for Environmental Molecular Science, Pacific Northwest National Laboratory, USA og EXAFS-måling på MAXLab, Lund Universitet, Sverige.

E-mail:

Ulla Gro Nielsen: ugn@sdu.dk



Figur 6. Adsorptionsstudier, der a) viser effekten af tilsætning af humus (HA), phtalat (DOC-modelforbindelse) og uden (No DOC) på effektiviteten af Phoslock. Der ses en tydelig effekt over ca. 20 mg DOC pr. liter og b) viser, hvor hurtigt fosfat fjernes af Phoslock i vand med og uden HA. Der er her anvendt en koncentration af HA på 51 mg L⁻¹. Fosforkoncentrationen er bestemt UV-VIS spektrofotometri ved en kompleksreaktion mellem fosfat og molybdæn, der resulterer i et farvet kompleks.

Litteratur

1. Spears, B.M., Dudley, B., Reitzel, K. and Rydin, E. (2013) Geo-Engineering in Lakes-A Call for Consensus. Environmental Science & Technology 47(9), 3953-3954.
2. Lüring, M., Waajen, G. and van Oosterhout, F. (2014) Humic substances interfere with phosphate removal by lanthanum modified clay in controlling eutrophication. Water Research 54(0), 78-88.
3. Dithmer L., Lipton, A.S., Reitzel, K., Warner, T.E., Lundberg, D. and Nielsen, U.G. (2015) Characterization of phosphate sequestration by lanthanum modified bentonite clay: A solid-state NMR, EXAFS and PXRD study. Environmental Science & Technology, 49, 4559-4566.
4. Dithmer, L.; Nielsen U.G.; Lundberg D.; and Reitzel, K. Influence of dissolved organic carbon on the efficiency of P sequestration by a lanthanum modified clay 2015 (Submitted).