

文章编号:1000-582X(2004)10-0125-03

pH与三峡库区底泥氮磷释放关系的试验*

付春平¹,钟成华^{1,2},邓春光²

(1. 重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400030; 2. 重庆市环境科学研究院, 重庆 400020)

摘要:通过对三峡库区底泥总氮、总磷(TN、TP)释放特性进行研究,分析了pH对三峡库区底泥TN、TP释放的影响及其原因,结果表明水溶液的pH在3.98~11.05范围内,TN、TP在3d内最大释放量达到最大值,pH在11.05~11.94范围内,TN在3d内最大释放量达到最大值,而TP在1d内最大释放量就达到最大值;pH越低TN的最大释放量越大,pH在3.98~10.07范围内,TP的最大释放量基本相同,pH在10.07~11.94范围内,TP的最大释放量急剧增加。说明了三峡库区底泥TN、TP对库区水质存在的危险性,并为三峡库区富营养化治理从控制氮磷营养盐含量方面提供了参考。

关键词:三峡库区;底泥;pH;氮磷释

中图分类号:X522

文献标识码:A

近年来由于工农业的发展,向土壤施加氮肥和磷肥量大大增加,同时含氮磷工业和生活污水排放量也大大增加,污水最终进入水体,将会导致水体的富营养化,严重时污染水环境。因而研究水溶液的pH与底泥氮磷释放关系是十分必要的。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

水样(采自长江储奇门断面的原水),底泥(采自小江云阳两江大桥断面),采回的底泥过100目(0.15)筛,30个体积为500 mL玻璃浸泡缸,6010型紫外-可见分光光度计,METTLER TOLEDO 320 pH METER酸度计,TW-0.5C旋片式真空泵。

1.2 试验方法

每5个浸泡缸为一组,共计6组,分别编号为系列1、系列2、系列3、系列4、系列5、系列6。采用HCl和NaOH进行酸碱度的调节。系列1和系列2的pH用HCl调节;系列3未进行pH调节(采用长江原水);系列4、系列5、系列6的pH调节用NaOH。调节后供试水样的pH分别为:系列1为3.98;系列2为6.04;系列3为8.28;系列4为10.07;系列5为11.05;系列6为11.94。因供试水样进行了酸碱度的调节,酸碱度

不同,所加HCl和NaOH的量不一样,水溶液电导率也发生了相应的变化。电导率对TN、TP的释放有影响。所以加入NaCl将电导率调节相同,搅匀后进行试验。

每个浸泡缸内先加入50 g底泥(粒径为100目),然后加入500 mL水样(水土比为10:1),水样在加入的过程中边加入边搅拌直到水土混合均匀为止。取回的长江原水测量其背景TN、TP、pH等指标。为了保证试验条件的一致性,每日从同一系列的1个浸泡缸内取1个水样,水样每隔24 h取一次,每一个系列取5次,即试验进行5日。取样前用玻璃棒将浸泡缸内的水与底泥搅拌均匀,然后沉淀1 h,取其上清液约100 mL,该水样用0.45 μm滤膜过滤后进行TN、TP、pH等指标的测定。

氮磷指标及其测定方法^[1]:TN-过硫酸钾氧化-紫外分光光度法;TP-过硫酸钾氧化-钼锑抗分光光度法

2 试验结果与分析

2.1 TN试验结果与分析

TN浓度随时间而变化:6组试验所得结果曲线如图1所示。从图1可以看出TN的最大释放量都是在3 d达到最大值,在3 d后最大释放量基本上没有变化。

* 收稿日期:2004-06-22

基金项目:国家科技部攻关课题资助(2001BA604A01-02-1)

作者简介:付春平(1975-),女,黑龙江肇州人,重庆大学硕士研究生,主要从事水污染控制理论与技术的研究。

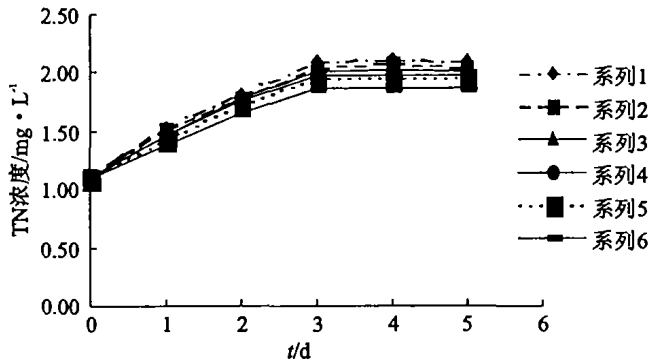


图 1 时间 - TN 浓度关系图

水溶液的 pH 不同, TN 最大释放量也不同, 其相关关系如图 2。

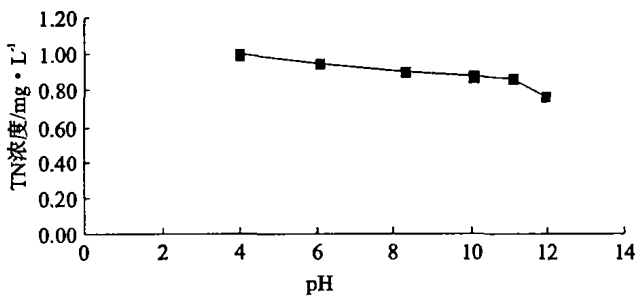


图 2 pH - TH 释放量关系图

pH 的变化主要是因为底泥胶体表面存在着可变电荷, 可变电荷是随 pH 值大小而改变的电荷, 是由于底泥胶体颗粒表面基团的解离或质子化(结合 H⁺ 离子)引起的。底泥胶体往往同时带有正电荷和负电荷, 所带正电荷和负电荷的代数和即为所带静电荷的数量。在某一 pH 值条件下, 当负电荷和正电荷的数量相等时, 胶体的静电荷为零, 这就是该胶体的等电点 pH 值, 或称电荷零点(ZPC)。当水溶液的 pH 值低于等电点时, 由于 -OH 基的解离或基团质子化等原因, 胶体带正电荷; 当水溶液的 pH 值高于等电点时, 则由于 H⁺ 离子的解离, 胶体带负电荷。因此, 底泥胶体对 pH 值具有很强的缓冲能力, 当 pH 值较低时由于可变电荷的缓冲作用, 使上覆水中的 pH 值变为较高(相对于原来 pH 值)也即本组试验的结果中性偏碱(即长江原水本底的 pH); 当 pH 值较高时, 情况与此相反, 使水溶液的 pH 值由高变得较低^[2]。由于本组试验对酸碱度进行调节, 在高 pH 条件下水中的钙、镁、铝、铁离子与 TN 中的某些盐类形成沉淀, 经过 0.45 μm 滤膜过滤时使部分 TN 不能通过滤膜, 因此供试水溶液中的 TN 浓度较小。

H⁺ 离子的性质同碱金属的性质相似, 铵盐同碱金属盐的性质类似^[3]。pH 越低 H⁺ 离子浓度越大, 底泥胶体吸附的 NH₄⁺ 同 H⁺ 离子竞争吸附位置而被释放出来, 并且随 H⁺ 浓度增大 NH₄⁺ 最大释放量增大, 水溶液中 TN 的浓度也相应的增大。氯离子浓度越高, 底泥

胶体中吸附的硝酸根及一些带负电荷以有机形式存在的 TN, 同氯离子竞争吸附位置而从底泥释放到水溶液中的量也越大; pH 高水溶液中 OH⁻ 离子浓度大, 底泥胶体释放出来的 NH₄⁺ 同 OH⁻ 离子发生化学反应: NH₄⁺ + OH⁻ = NH₃ + H₂O 结果使 TN 中的 NH₄⁺ 以 NH₃ 的形式从水溶液中逸出。OH⁻ 浓度越大, NH₄⁺ 以 NH₃ 的形式逸出量越大, 水溶液中 TN 的浓度降低量越大。

2.2 TP 试验结果与分析

TP 浓度随时间的变化: 6 组试验所得结果曲线如图 3 所示。

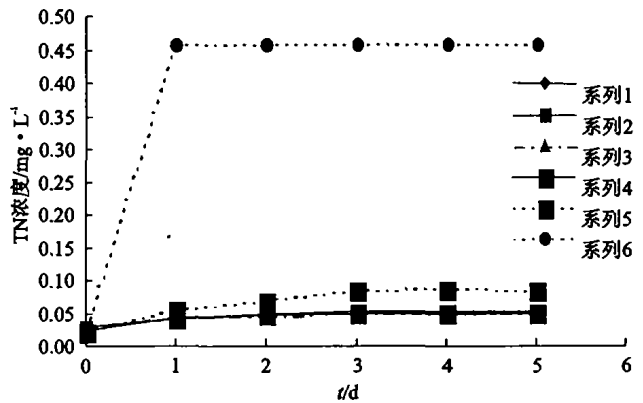


图 3 时间 - TP 浓度关系图

从图 3 可以看出 TP 的最大释放量, 系列 1 至系列 5 是在 3 d 达到最大值, 3 d 后最大释放量基本没有变化; 系列 6 最大释放量是在 1 d 内就达到最大值, 1 d 后最大释放量基本没有变化。pH 值处于系列 1 至系列 4 之间时 TP 的最大释放量基本相同。当 pH 大于 11.05 时 TP 最大释放量急剧增加。其相关关系如图 4 所示。

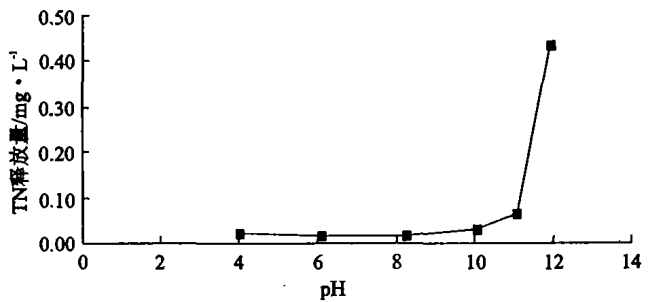


图 4 pH - TP 最大释放量关系图

水溶液 pH 值处于系列 1 至系列 4 之间时 TP 的最大释放量基本上都在 0.030 mg/L 左右, 在此 pH 值范围内, 底泥对 TP 的吸附量比较大, TP 不易释放。但当 pH 值超过 10.07 时, 由于底泥中含有磷酸铁(Fe - P)类、磷酸钙(Ca - P)类、磷酸铝(Al - P)类等物质, 因此, 1) 在碱性条件下, 由于 OH⁻ 将会取代 Fe - P、Ca - P、Al - P 的磷酸根离子, 促使 Fe、Al 对 TP 的固定性减弱, 使磷酸盐的解吸过程增强, 增加了底泥中的 TP 向水溶液中释放的速率, 所以 pH 升高时底泥的 TP

最大释放量增加;2)在pH近中性范围内,磷酸盐主要以 H_2PO_4^- 和 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 的形态存在,最易与底泥中的金属元素结合而被底泥吸附,此时TP最大释放量较小;3)在酸性范围内,一般的底泥中,磷与铁、铝作用,生成不溶性的磷酸盐,并且其固定量在pH为4时固定量很大^[4]。所以,pH值处于系列1至系列4之间时,TP的最大释放量很小。此组试验结果同陈淑珠等人^[5]对黄河水和东海磷的吸附与释放过程研究结果一致。pH为11.05和11.94时,TP的最大释放量增加。pH升高,TP的释放以离子交换为主,体系中 OH^- 与铁、铝磷酸盐复合体中磷酸盐发生交换,使磷的最大释放量增大^[6]。 OH^- 浓度大量存在,同底泥胶体中的阴离子相互竞争吸附位置,而使底泥中的TP释放出来。pH为11.94时,由于受 OH^- 浓度的影响,TP的释放达到稳定状态时所需时间缩短。

3 结 论

通过对三峡库区水溶液的pH值对氮磷释放影响的试验研究及其结果分析,可以得出以下结论:

1) pH在3.98~11.05范围内,底泥中TN在3d内释放完毕并且达到最大值;pH在3.98~11.05范围内,TP释放量达到最大值时所需时间为3d,而pH在

11.05~11.94范围内,TP释放量达到最大值时所需时间为1d。

2) 水溶液的pH在3.98~11.94范围内,TN的最大释放量随pH的升高而减少;pH小于10.07TP的最大释放量基本没有变化,pH大于10.07,TP的最大释放量急剧增加。

3) 减少酸性和碱性较大的污水排入三峡库区,为三峡库区富营养化治理从控制氮磷营养盐含量方面提供参考。

参考文献:

- [1] 国家环保总局.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002,278-285.
- [2] 崔晓阳,方怀龙.城市绿地土壤及其管理[M].北京:中国林业出版社,2001.273.
- [3] 天津大学无机化学教研室.无机化学(第二册)[M].北京:高等教育出版社,1992.403.
- [4] 李勇,王超.城市浅水型湖泊底泥磷释放的环境因子影响实验研究[J].江苏环境科技,2002,15(4):4-6.
- [5] 陈淑珠,钱红,张经.沉积物对磷酸盐的吸附与释放[J].青岛海洋大学学报,1997,27(3):413-418.
- [6] POVINI A, PREMAZZI G.内负荷的作用[J].环境科学与技术,1987,27(12):56-68.

Relationship Between pH Value of the Water and Release Silt Bottom of Nitrogen & Phosphate in the Three Gorges

FU Chun-ping¹, ZHONG Cheng-hua², DENG Chun-guang²

(1. College of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;
2. Chongqing Institute of Environmental Science, Chongqing 400020, China)

Abstract: By experimental study of release characteristics bottom silt of total nitrogen (TN) & total phosphate (TP) in the Three Gorges, the influence and cause of pH value to Three Gorges bottom silt TN & TP release are analyzed. pH values is between 3.98 to 11.05 the release capacity of TN & TP reaches maximal in 3 days and pH values is between 11.05 to 11.94 the release capacity of TN reaches maximal in the 3 days. While pH value between 11.05 to 11.94, the release capacity of TP reaches maximal in 1 days; If pH value is lowered, the maximal release capacity of TN is enhanced; The maximal release capacity of TP basically has no changes on the condition of pH values between 3.98 and 10.07, but its maximal release capacity rises extremely obvious if pH value is between 10.07 to 11.05. At the same time, the existence of latent danger of the Three Gorges bottom silt TN & TP to water quality is explained, and the basis of eutrophication treatment in the aspects control of N & P nutrients for the Three Gorges is supplied.

Key words: the Three Gorges; bottom silt; pH value; release of nitrogen & phosphate