

污水-海水混合过程中磷转移的动力学

陈松 林汝健 廖文卓

(国家海洋局第三海洋研究所, 厦门 361005)

提要 模拟研究厦门市污水排海时污水-海水混合过程中磷含量和形态的变化, 及其在海水-颗粒物界面交换的动力学过程; 提供转移模式, 确定转移速率, 进行磷的容量校正, 为厦门西海域环境容量估算和水质控制提供定量参数和理论依据。

关键词 污水 海水 磷 转移 动力学

污水排放入海并不是简单的物理混合, 除了水动力的稀释扩散而产生物理自净外, 在混合水体中还产生若干重要的物理化学和生物过程。在污染物的形态变化及其在颗粒物-海水之间的界面交换过程中, 污染物的去除或释放都偏离于理想混合过程。在河口区, 溶解磷的浓度可能完全被磷在颗粒物的吸附-解吸作用所控制 (Krom et al., 1980) 因而对海域的生态环境及其容量产生明显影响。近年来一些环境工作者在环境容量估算以至某些专著中, 已把这类转移过程的动力学资料作为重要的参数和理论依据, 进行非理想混合校正, 提出更为综合实用的计算模式。本研究将为厦门市污水排海磷的环境容量估算提供界面转移的动力学资料和理论依据。

1 实验

1.1 样品采集和分析 污水取自厦门污水处理厂, 海水取自厦门西海域。溶解无机磷用钼蓝法直接分析。溶解磷和总磷用过硫酸钾氧化后分析。实验均采用分析纯以上试剂。

1.2 实验方法 未过滤污水与天然海水按一定比例混合, 配成一定磷含量的混合液。在恒温条件下定时搅拌, 隔一定时间取样分析。分别测定水样总磷 (TP)、溶解磷 (DP) 和溶解无机磷 (IP)。并根据 $PP = TP - DP$ 和 $OP = DP - IP$ 分别计算颗粒磷 (PP) 和溶解有机磷 (OP) 的含量, 同时考察 5 种形态磷的变化。

2 结果和讨论

几种混合体系的试验结果如图 1 所示。结果表明, 尽管实验条件有所不同, 各种形态磷的转移趋势甚为相似, 反映出共同的规律性。

2.1 磷的形态 研究表明, 在天然海水-污水混合体系中, 溶解磷一般占体系总磷的 70% 以上, 而在溶解态中, 无机磷通常占 90% 以上, 且随着混合过程的进行, 这两种比值仍在继续提高(图 1)。可以认为, 污水排海之后, 溶解无机磷是海水中磷的主要存在形态。

2.2 磷的界面转移 图 1a—d 都展示出溶解磷的增长和颗粒磷的减少趋势。表明在

收稿日期: 1990 年 10 月 15 日; 接受日期: 1991 年 9 月 10 日。

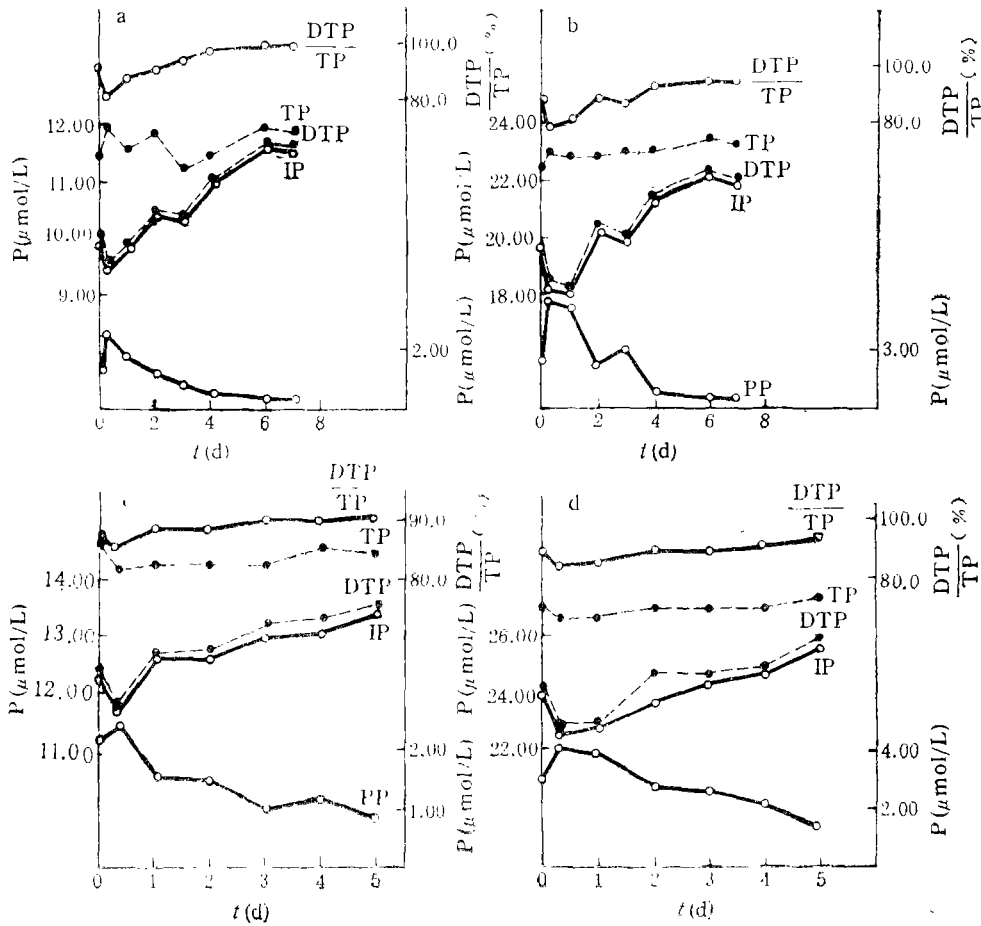


图1 污水-海水混合体系磷的转移过程

Fig. 1 Translet process of phosphorus in wastewater-seawater mixing system
a. $T = 31^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 9.97\mu\text{mol/L}$, $\text{spm} = 10.1\text{mg/L}$; b. $T = 31^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 19.79\mu\text{mol/L}$, $\text{spm} = 10.1\text{mg/L}$; c. $T = 31^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 12.37\mu\text{mol/L}$, $\text{spm} = 20.4\text{mg/L}$; d. $T = 31^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 24.14\mu\text{mol/L}$, $\text{spm} = 22.0\text{mg/L}$.

污水-海水混合过程中磷的界面转移现象相当明显。在开始混合的1天内,水体溶解磷产生一定的吸附(移除)现象。实验条件不同,吸附率有较大差异。然后即产生磷的持续释放作用。总的过程表现为颗粒磷→溶解磷→溶解无机磷的转移。磷在颗粒态和溶解态的平衡分配比一般都小于10%,说明水体颗粒磷在高盐度海水中可被充分交换而释出,也体现出过程的离子交换性质(陈田耕,1988)。因而在海水中溶解(无机)磷成为磷的主要存在形态。

由于污水-海水混合时磷的溶出,偏离了理想混合过程,降低了海区对磷的环境容量,因而必须进行适当校正。这是笔者的释放动力学研究的主要目的。如上所述,总的混合过程呈现颗粒磷溶出为无机磷,这里分别研究颗粒磷和溶解无机磷的变化动力学。

2.3 颗粒磷的释放动力学 如上所述,颗粒物对磷的吸附-释放属可逆离子交换过程,在研究重金属的吸附-释放作用时,我们曾提出一种交换吸附动力学模式(陈松等,1989),

现把该模式用于颗粒磷的释放过程, 并采用如下形式:

$$\frac{t}{x_{P(t)}} = \frac{t}{x_{P(eq)}} + B' \quad (1)$$

$x_{P(t)}$ 和 $x_{P(eq)}$ 分别为释放时间 t 时和平衡时颗粒磷的含量; B' 为常数。图 2 给出相应的实验结果。 $\frac{t}{x_p} - t$ 为很好的线性关系。由直线斜率计算的 $x_{P(eq)}$ 和平衡释放量 $\Delta x_{P(eq)}$ 值与实验值也很接近(表 1), 证明本模式的适用性。本模式可从理论上估算一定条件下的最大释放量, 确定释放限度。

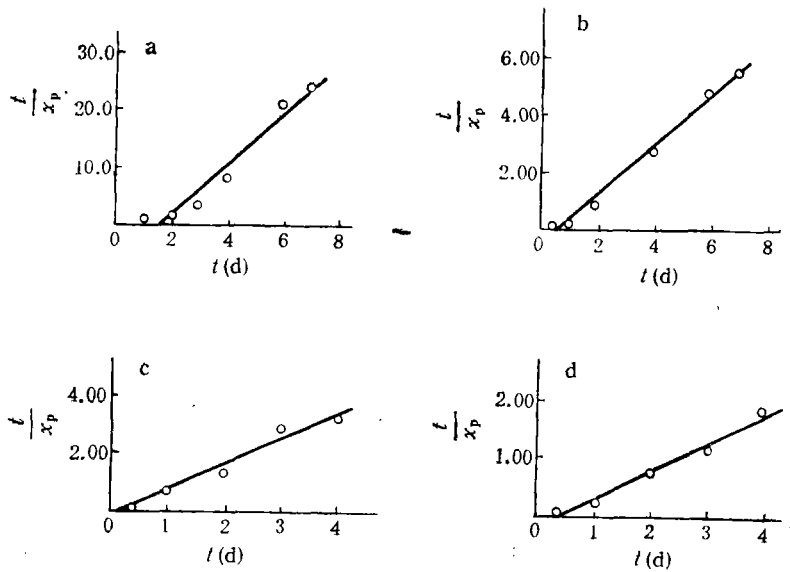


图 2 污水-海水混合体系颗粒磷的释放动力学

Fig. 2 Releasing kinetics of phosphorus in wastewater-seawater mixing system

- a. $\frac{t}{x_p} = 4.30t - 6.77 (r = 0.98)$; b. $\frac{t}{x_p} = 0.84t - 0.54 (r = 0.99)$;
c. $\frac{t}{x_p} = 0.90t - 0.23 (r = 0.98)$; d. $\frac{t}{x_p} = 0.48t - 0.17 (r = 0.99)$.

表 1 海水-污水混合磷的释放动力学参数

Tab. 1 Releasing kinetic parameters of phosphorus in wastewater-seawater mixing system

T(°C)	污水处理	V_{sw}/V_{ww}	spm (mg/L)	$C_{0(IP)}$ ($\mu\text{mol/L}$)	$\alpha_0(\text{d}^{-1})$	$k_{IP}(\text{d}^{-1})$	$x_{P(eq)}(\mu\text{mol/L})$		$\Delta x_{P(eq)}(\mu\text{mol/L})$	
							测定	计算	测定	计算
22	一级	15/1	36.0	3.24	0.21	0.091	0.79	0.74	0.74	0.79
22	二级	12/1	26.0	3.64	0	0.014	0.52	0.51	0.25	0.26
31	未	12/1	10.1	9.97	0.055	0.036	0.29	0.25	1.07	1.11
31	未	6/1	11.3	19.79	0.069	0.037	1.28	1.18	1.36	1.46
31	未	9/1	20.4	12.37	0.053	0.016	0.93	0.94	1.34	1.33
31	未	4.5/1	22.0	24.14	0.054	0.024	1.39	1.45	1.50	1.44

2.4 溶解无机磷的增长速率 溶解无机磷的增长速率遵循一级动力学方程

$$\ln C = k_{IP}t + B \quad (2)$$

实验结果见图 3。根据实验条件不同, 速率常数 k_{IP} 值在 $0.01-0.2d^{-1}$ 之间, 多数小于 $0.1d^{-1}$ 。部分实验结果列于表 1。影响 k_{IP} 值的主要因素是起始吸附率 α_0 和影响 α_0 的因素(如 IP 的起始浓度及所用污水的处理程度等)。在其他条件相似时, 随着 C_0 或污水处理程度降低, α_0 和 k_{IP} 值相应提高, 反之亦然。

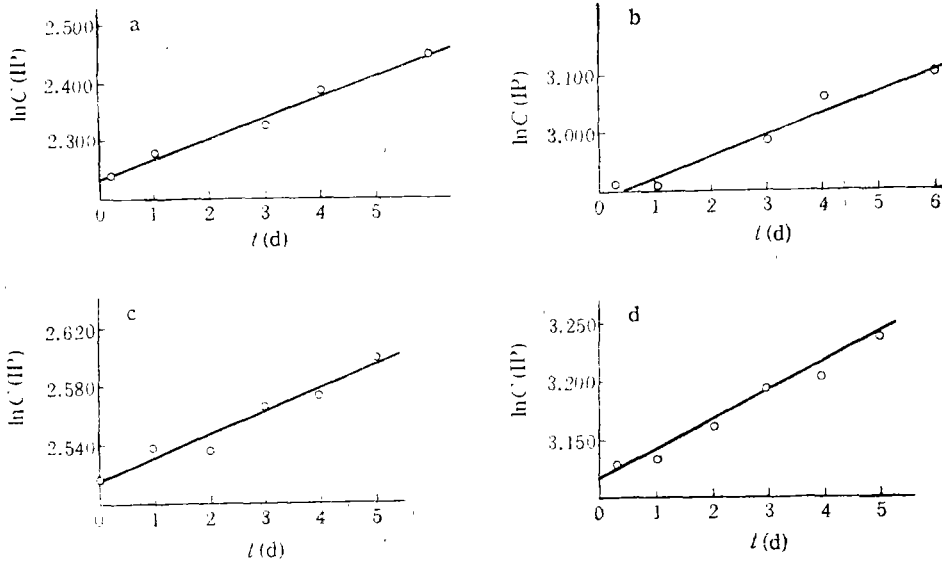


图 3 污水-海水混合溶解无机磷的增长速率

Fig. 3 The increasing rate of IP in wastewater-seawater mixing system

- a. $\ln C = 0.36t + 2.24 (r = 0.99)$; b. $\ln C = 0.037t + 2.89 (r = 0.97)$;
c. $\ln C = 0.016t + 2.52 (r = 0.97)$; d. $\ln C = 0.024t + 3.12 (r = 0.99)$.

2.5 k_{IP} 的选取及应用 要进行磷的容量校正, 须先确定恰当的 k_{IP} 值。

在海水-污水混合过程中, 先产生磷的吸附后才释放, 且实验条件不同 k_{IP} 和 α_0 差异很大(表 1), 给 k_{IP} 值的确定带来困难。但研究发现, 在广泛的实验条件范围内, k_{IP} 与 α_0 之间存在线性关系(图 4):

$$k_{IP} = 0.032\alpha_0 + 0.016 \quad (3)$$

($n = 12, r = 0.99$)

当外推到 $\alpha_0 \rightarrow 0$ 时, $k_{0(IP)} = 0.016d^{-1}$ 即为要选取的 IP 的净增长速率。该值表明, 混合水体中由于颗粒磷的释放, 溶解无机磷每天以 2% 左右的净速率增长。

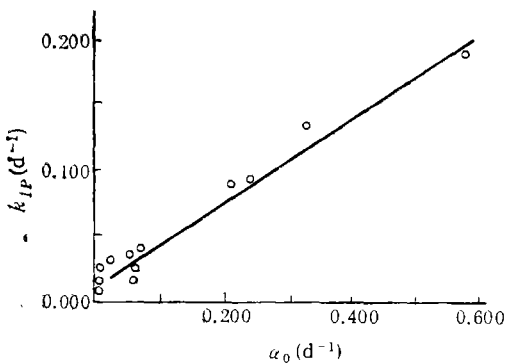


图 4 k_{IP} 与 α_0 的关系

Fig. 4 Relationship of k_{IP} vs α_0

如厦门市按日排污水量 10 万吨计, 污水按一级处理, $[IP] \sim 80 \mu\text{mol/L}$ ($\sim 2.5\text{mg/L}$), $k_{0(IP)} \sim 0.02\text{d}^{-1}$, 则可估算得无机磷的溶出通量 $Q_{IP} \sim 5\text{kg/d} \approx$ 磷的校正容量。换言之, 如考虑混合水体中磷的固液交换, 则厦门西海域每天接纳 10 万吨一级处理污水时, 其对磷的环境容量相应减少 5kg/d 。

3 结论

3.1 在污水-海水混合过程中, 第 1 天产生磷的吸附, 之后即出现磷的持续释放现象。总的过程表现为颗粒磷向溶解无机磷的转移。在混合水体中溶解无机磷是磷的主要存在形态。

3.2 颗粒磷的释放过程可用交换吸附动力学模式处理。由模式计算的 $x_{P(eq)}$ 和 $\Delta x_{P(eq)}$ 值与实测值很接近。 $\Delta x_{P(eq)}$ 值提供了在一定条件下磷的最大释放量。

3.3 溶解无机磷的增长速率符合一级动力学模式, 获得净增长速率常数 $k_{0(IP)} \sim 0.02\text{d}^{-1}$ 。经估算, 厦门市如日排放一级处理污水量 10 万吨, 由于混合水体颗粒磷的释放, 海域对磷的环境容量每天将减少约 5kg 。

参 考 文 献

陈田耕, 1988, 关于磷自沉积物的释放, 环境科学丛刊, **9**(1): 36—41。

陈松等, 1989, 河口重金属在沉积物-海水的界面转移, 海洋学报, **11**(6): 713—721。

张水浸等, 1988, 厦门西海区一次赤潮的观测, 海洋学报, **10**(5): 602—608。

Krom, M. D. and Benner, R. A., 1980, Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments, *Limnol. Oceanogr.*, **25** (5): 797—806.

TRANSFER KINETICS OF PHOSPHORUS IN WASTEWATER- SEAWATER MIXING SYSTEM

Chen Song, Lin Rujian and Liao Wenzhuo
(Third Institute of Oceanography, SOA, Xiamen 361005)

ABSTRACT

An experimental wastewater-seawater mixing system was set up to study the transfer of phosphorus during mixing of seawater with wastewater discharged into Xiamen Bay. Phosphorus was adsorbed on the first day and then was released continually from particulate form. Dissolved phosphorus is the major species of phosphorus in the mixed water body.

The particulate phosphorus released can be expressed by the exchange-adsorption kinetic equation $t/x_{P(t)} = t/x_{P(eq)} + B'$. The values of $x_{P(eq)}$ and $\Delta x_{P(eq)}$ calculated from the equation are very close to those measured. The maximum of phosphorus released under specified conditions can also be estimated.

The increase rate of dissolved phosphorus is governed by the first-order kinetic model: $\ln C = k_{IP}t + B$. A linear relationship exists between rate constant (k_{IP}) and the initial adsorption rate (α_0): $k_{IP} = 0.32\alpha_0 + 0.016$. The net increase rate is $k_{0(IP)} \sim 0.02d^{-1}$. It has been estimated that if 10^5 tons of wastewater are discharged a day, the environmental phosphorus capacity of the sea area will reduce by 5kg every day because of the release of particulate phosphorus into the water body.

Key Words Wastewater Seawater Phosphorus Transfer Kinetics