

污染河流还清室内试验研究

李志萍¹ 郭 威² 沈照理³ 钟佐燊³

(1. 华北水利水电学院岩土工程系, 河南 郑州 450045; 2. 广东省水利电力勘测设计研究院, 广东 广州 510170; 3. 中国地质大学水资源与环境工程学院, 北京 100083)

摘要 在污水灌入土柱试验的基础上, 用自来水代替试验配水, 模拟污染河流还清后对地下水的影响。试验结果表明, 清水回灌会很明显地把污染河流下部渗透介质中的 COD、 NH_4^+ 带到地下水中, 造成地下水污染, 其进入地下水的量取决于渗透介质中截留的 COD 和 NH_4^+ 的量; 清水回灌仅会把河床下部渗透介质中少量的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、TP 和苯系物带到地下水中, 成为地下水有机污染的一个来源; Pb^{2+} 一般不会被带到地下水中。

关键词 污染河流; 清水回灌; 地下水

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2006)02-0033-03

Laboratorial research on clarification of polluted river

LI Zhi-ping¹, GUO Wei², SHEN Zhao-li³, ZHONG Zuo-xin³

(1. Department of Geo-technical Engineering, North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power, Zhengzhou 450008, China; 2. Guangdong Provincial Investigation Design and Research Institute of Water Conservancy and Electric Power, Guangzhou 510170, China; 3. School of Water Resource and Environmental Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract Based on the experiment of sewage penetrating through sands, clean water was used instead of sewage for simulation of the influence of polluted river flushing on groundwater. The results show that COD and NH_4^+ in the penetration media in the river bottom are obviously carried into groundwater. The amount of COD and NH_4^+ in groundwater depends on that intercepted by penetration media. Part of Cr^{6+} , TP, BTEX and none of Pb^{2+} are taken into groundwater, which becomes a source of organic pollution in groundwater.

Key words polluted river; clean water leaching; groundwater

本试验模拟研究的对象为:对污水河流进行清淤治理、河流还清后, 清水会不会把截留在河床下部渗透介质中的污染物质带回到地下水中, 造成地下水污染。

1 试验背景

本试验是在历时近 10 个月(2001 年 11 月 18 日至 2002 年 9 月 2 日)的污水灌入土柱试验的基础上进行的。装置主体为 3 根内径 0.15 m、高 1.5 m 的有机玻璃柱, 柱内下段装有 0.15 m 厚的粗粒石英砂作为承托层, 上段填充 1.2 m 的砂土。选用的 3 种砂土均为取自北京丰台区的天然砂, 分别装在 1 号柱、2 号柱和 3 号柱内, 其物理化学性质见表 1, 土壤颗

粒级配分析见表 2。采用定水头连续供水。为模拟污染河流水质, 试验配水取中国地质大学(北京)生活污水, 预沉淀 1 d 后, 加入硝酸铅、重磷酸钾和汽油, 搅拌均匀, 静置 1 d 后由水泵送到高位供水箱, 同时向 3 个土柱供水。模拟污水中各项污染物质量浓度分别为: TP: 2.9 ~ 8.8 mg/L; COD: 113.2 ~ 378.3 mg/L; $\text{NH}_4\text{-N}$: 34.9 ~ 56.9 mg/L; $\text{NO}_3\text{-N}$: 7.5 ~ 28.7 mg/L; Cr: 4.9 ~ 9.1 mg/L; Pb: 0.38 ~ 8.58 mg/L; 苯: 25.8 ~ 514.3 $\mu\text{g/L}$; 甲苯: 13.6 ~ 192.6 mg/L; 乙苯: 9.2 ~ 79.7 mg/L; 间对二甲苯: 13.5 ~ 66.0 mg/L; 邻二甲苯: 39.4 ~ 682.0 mg/L; 异丙苯: 11.0 ~ 28.0 mg/L。经过 200 多天的污水灌入, 柱 1 的流量急剧减小, 甚至出现了多次断流, 而柱 2 和柱 3 流量变化平缓, 柱 3

绝大多数流量在 40 mL/h 以下,柱 2 除个别流量偏高(60~80 mL/h)外,多数均在 50 mL/h 以下。

表 1 3 种砂土的物理化学性质指标

土柱编号	容重 $\rho_b / (g \cdot cm^{-3})$	密度 $\rho_s / (g \cdot cm^{-3})$	孔隙度	不均匀系数	渗透系数 $(cm \cdot s^{-1})$	阳离子交换容量 $(cmol \cdot kg^{-1})$	土的有机质含量 $W_B / \%$
1	1.6282	2.6911	0.3950	1.728	0.02300	1.7755	0.2490
2	1.5254	2.6798	0.4308	3.462	0.00014	2.0360	0.0953
3	1.5986	2.7002	0.4080	2.483	0.00016	2.6517	0.1553

注: * 测试单位为中国农业大学。

表 2 砂土粒度分析

粒径/mm	粒度/%		
	1号柱(粗砂)	2号柱(中砂)	3号柱(中砂)
> 2.0	0.48	0.20	0.02
2.0~0.9	19.70	1.16	0.07
0.9~0.45	65.90	8.29	23.95
0.45~0.2	8.31	36.56	60.37
0.2~0.1	1.89	26.31	7.82
0.1~0.075	2.05	13.50	3.83
< 0.075	1.56	13.71	3.80

注: 采用中华人民共和国地质矿产部土工试验规程(DT-92)。

2 试验设计

利用已经连续灌入 200 多天污水的试验土柱,用自来水代替原来的试验配水,同时加入 3 个土柱中,连续监测各柱流量及出水的污染物浓度变化情况,试验时间为 2002 年 9 月 2 日至 10 月 23 日,历时 51 d。

3 试验结果及讨论

3.1 回灌流量的变化特征分析

回灌流量历时变化曲线见图 1。由图 1 可见,回灌流量除了刚开始两天很高以外,柱 2 和柱 3 流量基本稳定,柱 2 大多在 40~80 mL/h 之间,柱 3 大多在 50~90 mL/h 之间,柱 3 略大于柱 2。柱 1 流量波动较大,如在第 5~20 d 流量为 44.39~96.62 mL/h,第 21~26 d 流量出现了低谷,仅为 7.49~27.92 mL/h,随后又逐渐升高,第 27~39 d 流量为 20.21~88.41 mL/h,第 40~51 d 为 44.91~121.31 mL/h。因此,首先可以肯定的一点是,清水的加入使得 3 个柱的流量都大于污水灌入试验后期的流量。这是由于清水在通过土柱时,能够把堵塞在介质颗粒之间的一些污染物(包括一些截留的悬浮物、物理吸附较

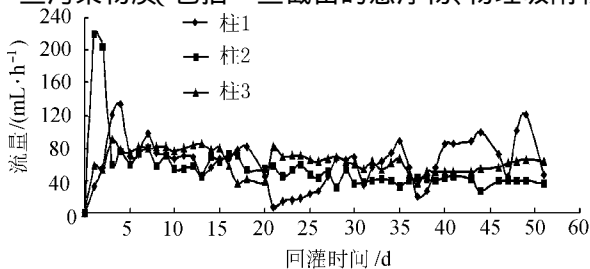


图 1 回灌流量历时变化曲线

弱的物质、化学沉淀物以及微生物膜等)带出,部分地疏通了污水的渗流通道,提高了介质的渗透性能。柱 1 由于在污水灌入试验阶段随污水带入的污染物质最多,堵塞最为严重,而且它本身孔隙直径又大,清水在把柱中污染物带出时,在某些地方可能会发生再次堵塞,所以柱 1 流量波动较大。

3.2 污染物释放规律

清水通过土柱时,出水的特征污染组分中只有 COD 和 NH_4-N 质量浓度较大。COD 随时间变化规律不明显,具有波动性(图 2(a)),如 3 个土柱在第 1 d、第 7 d 和第 38 d 回灌出水的 COD 较大,质量浓度为 11.89~43.53 mg/L,第 51 d 时出水的 COD 质量浓度最小,分别为 3.3 mg/L,未检出和 6.66 mg/L。而 NH_4-N 则随时间的延长浓度逐渐降低(图 2(b)),如 3 个土柱回灌出水的 NH_4-N 质量浓度在第 1 d 时分别为 57.58 mg/L,29.58 mg/L 和 41.36 mg/L,第 23 d 时分别为 26.4 mg/L,21.76 mg/L 和 21.55 mg/L,第 51 d 时分别为 8.32 mg/L,10.39 mg/L 和 10.18 mg/L。 $Cr(VI)$ 的回灌出水质量浓度变化范围为 0.001~0.027 mg/L,有多次未检出。TP 的回灌出水质量浓度范围为 0.006~0.248 mg/L,同样也有多次未检出。 NO_3-N 出水质量浓度除了柱 2 在第 38 d 和第 51 d 比较大(分别为 4.65 mg/L 和 6.32 mg/L)外,其余均不超过 0.8 mg/L。 Pb^{2+} 未检出。出水中苯系物浓度变化见表 3。出水中无机常规离子浓度变化见表 4。

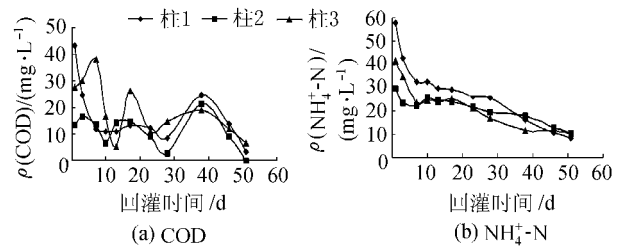


图 2 清水回灌出水 COD、 NH_4^+-N 质量浓度变化曲线

表 3 清水回灌出水苯系物质量浓度

土柱名称	回灌时间/d	出水质量浓度/ $(\mu g \cdot L^{-1})$					
		苯	甲苯	乙苯	间对二甲苯	邻二甲苯	异丙苯
柱 1		12.94	8.86	15.13	7.58	20.16	26.16
柱 2	1	3.42	7.60	7.01	11.66	8.31	11.86
柱 3		8.90	23.86	11.15	13.86	32.09	17.77
柱 1		5.37	12.36	13.67	8.73	17.60	16.51
柱 2	25	13.50	16.50	21.11	11.42	26.15	11.04
柱 3		9.90	31.17	15.74	21.83	16.31	20.19
柱 1		57.44	33.76	286.20	—	37.24	—
柱 2	40	54.62	60.06	123.70	24.08	—	68.34
柱 3		24.20	35.61	85.14	32.90	49.65	23.46

3.3 讨论

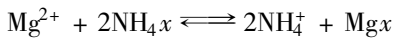
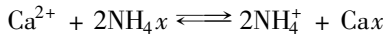
COD 的组成包括三部分:可以被微生物降解的有机物、不可以被微生物降解的有机物以及耗氧的其他

表4 清水回灌进、出水无机常规离子质量浓度 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

日期	样名	$\rho(\text{Na}^+)$	$\rho(\text{NH}_4^+)$	$\rho(\text{K}^+)$	$\rho(\text{Mg}^{2+})$	$\rho(\text{Ca}^{2+})$	$\rho(\text{F}^-)$	$\rho(\text{Cl}^-)$	$\rho(\text{NO}_3^-)$	$\rho(\text{SO}_4^{2-})$
09-04	进水	11.67	<0.01	4.07	16.74	42.32	0.33	16.51	10.56	33.86
	柱1	46.42	63.10	25.70	20.31	46.40	0.33	50.34	<0.01	37.21
	柱2	16.29	34.55	14.12	10.98	33.31	0.70	18.08	<0.01	42.83
	柱3	51.74	51.18	21.91	20.80	55.54	0.40	53.66	<0.01	77.79
09-25	进水	10.70	ND	3.98	14.68	35.15	0.34	16.71	9.38	34.61
	柱1	12.35	26.89	16.29	16.55	39.93	0.46	17.21	44.78	37.87
	柱2	11.62	20.62	15.18	18.38	35.21	0.44	17.18	14.68	43.66
	柱3	16.48	25.39	15.36	13.91	40.14	0.49	17.34	0.00	69.90

物质(包括一些无机离子)其中通过生物降解的仅是第一部分,第二部分主要依靠吸附作用、挥发作用以及化学降解等其他作用得到很少部分的去除^[1]。因此被清水带出土柱的COD应以第二和第三部分为主,同时可能会含有少量未完全降解的第一部分。

NH_4^+ 的吸附是物理吸附,即主要是靠静电引力吸附在带负电荷的土壤颗粒表面,这种键联力较弱,在土壤溶液中遇到交换能力比它强的阳离子时,会发生阳离子交换反应^[2-4]。自来水中含有一定量的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} (表4),它们的离子交换能力要强于 NH_4^+ ,当水通过土柱时,水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与土中吸附的 NH_4^+ 发生阳离子交换反应,将土中的 NH_4^+ 置换出来,具体的反应方程式如下:



随着时间的推移,土中吸附的 NH_4^+ 不断地被水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 交换出来,土中 NH_4^+ 的量不断减少,故回灌出水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度不断降低。

C(Ⅵ)和TP的去除机理主要是沉淀,同时存在少量的吸附,其中沉淀比较难被清水带出,所以被清水带出的主要是被吸附的部分^[2,3,5]。由于受渗透介质中吸附剂种类和数量的限制,C(Ⅵ)和P在介质中的吸附量很少,因此,清水在柱内因流速的加快而被带出的C(Ⅵ)和P的量相应地也很少。

污染河流下部的渗透介质内部长期处于厌氧状态,一旦进行河道治理,清淤、灌入清水后,清水能够带出截留在介质内的少量污染物,部分地疏通渗流通道,因此,清水中少量的氧可以随水进入介质内,发生硝化作用,使得回灌出水的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度有所升高。本次清水回灌试验的时间很短, $\text{NO}_3\text{-N}$ 的出水浓度变化不是十分明显,因为污染物被清水带出、清水中的氧进入介质是一个非常漫长的过程。

Pb^{2+} 在回灌出水中没有检出,这和 Pb^{2+} 的去除机理有关。 Pb^{2+} 的去除一部分是生成沉淀,一部分是被介质中的吸附剂所吸附,而且是不可逆的化学吸附,所以 Pb^{2+} 不易被清水带出。

清水不仅可以把柱体内残留的苯系物少量带出(表3),并且随着回灌时间的延长,出水中苯系物浓

度有增加的趋势。苯系物的去除机理主要是挥发、吸附和生物降解。三种砂土中的有机质含量有限,微生物的个数有限,而长期污染河流源源不断地把苯系物带到土柱中,因此,被清水带出的少量苯系物应是超出砂土吸附容量和微生物降解能力而残留于土中的部分。清水还会把土中的易溶盐淋滤出来(表4),如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等。如果长期污染河流下部土壤中这些离子含量高,那么清水会把这些离子带到地下水中,从而改变地下水的化学成分,影响其水质情况。

4 结论及建议

a. 污染河流清淤、灌入清水后,清水在污染河流下部渗透介质中的渗流速度明显高于回灌前,有利于污染物的下渗。

b. 清水回灌会很明显地把污染河流下部渗透介质中的COD、 NH_4^+ 带到地下水中。本试验模拟了厚度仅为1.2m的土层经过了200多天的污水灌入、渗透,然后清水回灌。而实际的污染河流一般接纳污水的历史都很长,河床下部的渗透介质厚度也很大,从十几米到几十米不等,无论从时间尺度还是从空间尺度上来说,都远远大于本试验所模拟的情况。而在河床下部渗透介质中所截留的COD和 NH_4^+ 的量也比本试验中的土柱多,在清水回灌后,它们会在很长时间内随清水带入到地下水中。

c. 清水回灌仅会把河床下部渗透介质中少量的C(Ⅵ)和TP带到地下水中, Pb^{2+} 一般不会被带到地下水中。

d. 清水回灌会把残留于渗透介质中的苯系物少量地带入到地下水中,成为地下水有机污染的一个来源,应该给予高度重视。

e. 清水回灌还能把渗透介质中的易溶盐带到地下水中,如浓度高时,可能会改变地下水的化学成分,影响其水质状况。

参考文献:

- [1] 李志萍,冯翠红,沈照理,等. 长期排污河中的COD对其相邻浅层地下水的影响研究[J]. 灌溉排水学报, 2004, 23(1): 47-51.
- [2] 沈照理,朱宛华,钟佐荣. 水文地球化学[M]. 北京:地质出版社, 1993: 46-50.
- [3] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京:高等教育出版社, 1997: 210-211.
- [4] 李志萍,张金炳,屈吉鸿,等. 污染河水中氨氮对浅层地下水的影响[J]. 地球科学, 2004, 29(5): 363-368.
- [5] 李志萍,陈平货,阴国胜. 污染河水中磷对浅层地下水的影响[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2004, 34(3): 435-440.

(收稿日期: 2005-02-28 编辑: 徐娟)