

低温水中硝基苯沉降分布的试验研究

徐向舟¹, 许士国¹, 孙万光², 英瑜雯¹, 李志军³

(1. 大连理工大学土木水利学院, 辽宁 大连 116024; 2. 中水东北勘测设计研究院科学研究所, 吉林 长春 130021;
3. 大连理工大学海岸和近海工程国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:以松花江水污染事件中硝基苯在河流滞水区和缓冲区中的沉降为背景, 通过含硝基苯水体在实验室内
的静置模拟试验, 研究了含硝基苯的水体在低温条件下静置后硝基苯浓度的竖向分布规律。模拟试验的结
果证实: 当水体温度接近于 0℃ 时, 本试验浓度条件下静置水溶液中的硝基苯在溶液中均匀分布。

关键词: 水污染; 硝基苯; 沉降试验

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2009)01-0067-03

Experimental study on nitrobenzene distribution in cold river water

XU Xiang-zhou¹, XU Shi-guo¹, SUN Wan-guang², Ying Yu-wen¹, LI Zhi-jun³

(1. School of Civil and Hydraulic Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Scientific
Research Department of China Water Northeast Investigation Design and Research Co., Ltd, Changchun 130021,
China; 3. State Key Laboratory of Coastal and Offshore Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024,
China)

Abstract: To simulate the deposition of nitrobenzene in stagnant water and a buffer region of the Songhua River in
pollution accidents, an experiment was carried out with nitrobenzene in static water. The vertical distribution of the
nitrobenzene concentration was studied in static cold water. The results show that, when the water temperature drops to
0℃, nitrobenzene will exist in the solution homogeneously without deposition, although its specific gravity is higher than
water and its melting point is higher than 0℃.

Key words: water pollution; nitrobenzene; deposition experiment

硝基苯是一种毒性很大的有机化合物, 如果在水
中沉降并进入河床底泥将会对河流造成长期污
染。硝基苯密度约为纯水的 1.2 倍, 熔点较高为
5.7℃。在接近于 0℃ 的低温状态下, 硝基苯污染水
体后, 尤其在河流的滞水区和缓冲区, 硝基苯是否以
晶体的形式沉于水底, 是环保监测和管理部门十分
关注的问题。

在污染物的沉降过程中, 水温、溶质的浓度以及
水体的扰动情况, 是影响水体中溶质沉降的重要因
素。当浓度较高、超过某一临界值时, 溶质的沉降现
象明显。如李入林等^[1]通过重力沉降实验, 分离出
了硫酸钠中的硼酸(母液中硫酸钠的质量分数接近
于 21.8%, 硫酸钠和硼酸混晶中硼酸分数为 12% 左
右)。水温和扰动对水中溶质的沉降有一定的影响,

李汉承等^[2]在硫酸钡水相悬浮液分散性能试验中,
曾试图通过超声波振荡的方法, 促进硫酸钡溶液的
沉降。李剑超等^[3]通过底泥培养试验, 研究了沉积
时间和温度对底泥间隙水相有机污染物的影响, 结
果表明, 环境温度对于底泥间隙水中有机污染物浓
度影响很大。生物吸附^[4]、絮体粒径^[5]等因素对水
中溶质的沉降也有一定的影响。本研究针对河流冬
季低温时发生的水污染现象, 此时河底的植物比较
稀少, 另外硝基苯浓度较低不会发生絮凝现象, 所以
这 2 个因素在模型试验中可以不予考虑。

本文以松花江水污染事件时硝基苯在低温江水
中的沉降为背景, 研究含硝基苯水体在低温条件下
静置沉降时硝基苯浓度的竖向分布规律, 为当地水
环境管理部门提供决策依据。

1 试验的材料和方法

按照 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》,集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值,硝基苯为 $17\text{ }\mu\text{g/L}$ 。本次松花江水污染事件中,同江断面硝基苯质量浓度最大值达 $165\text{ }\mu\text{g/L}$,超标 8.71 倍,超标持续时间为 68 h^[6]。本试验中设计了水体中硝基苯质量浓度分别接近于 $17\text{ }\mu\text{g/L}$ 、 $170\text{ }\mu\text{g/L}$ 、 $1\text{ }700\text{ }\mu\text{g/L}$ 的 3 组含硝基苯水体的沉降试验。试验过程主要包括低温硝基苯溶液的制备、取样以及样品的浓度分析 2 个步骤。

1.1 低温硝基苯溶液的制备和取样

试验在大连理工大学海岸和近海工程国家重点实验室的低温环境实验室进行。该实验室通过压缩机组和冷凝器联合工作调节室内温度,实验室内的温度可通过安装在室外的 XMT-122 型数字显示调节器控制并读出。试验水槽置于低温环境实验室的内室,主要由一个不锈钢制作的内桶和铁皮桶组成,其结构如图 1 所示。铁皮外桶中盛自来水,以使不锈钢内桶中硝基苯溶液保持较恒定的温度。硝基苯溶液用自来水和色谱纯硝基苯配制而成,配制时经过长时间搅拌振荡并逐级稀释。硝基苯溶液在冷库中进行冷却试验时,须盖上玻璃盖,以防止水分蒸发。不锈钢内桶高 100 cm,总容积约 34.2 L,每隔一定的高度,装有取样阀。硝基苯溶液在冷库中冷却一定的时间后,可以通过取样阀,将不同高程的各层溶液通过取样阀自上而下逐层取出。取出的硝基苯

溶液盛于不锈钢容器中,然后经过搅拌,取出一部分溶液放入到棕色玻璃取样瓶(容积为 1 L),进行样品浓度分析测试。

本试验中,冰室内温度控制在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,不锈钢内桶中溶液的温度采用带有不锈钢护套的温度传感器监测。试验中每隔一定的时间(约 1 h)对冰室温度和溶液温度各观测 1 次。

各试验组次安排如下:

a. 配制中等质量浓度(接近 $170\text{ }\mu\text{g/L}$)的硝基苯溶液,放入不锈钢内桶,在室温接近 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冷库中冷却一定的时间后,通过取样阀,将内桶中的硝基苯溶液自上而下逐层取出,用以分析硝基苯浓度的垂向分布情况。

b. 将硝基苯质量浓度改为较低和较高(分别接近 $17\text{ }\mu\text{g/L}$ 、 $1\text{ }700\text{ }\mu\text{g/L}$),并根据已做试验的结果分析,调整冷却时间或溶液扰动情况,分别进行上述试验。

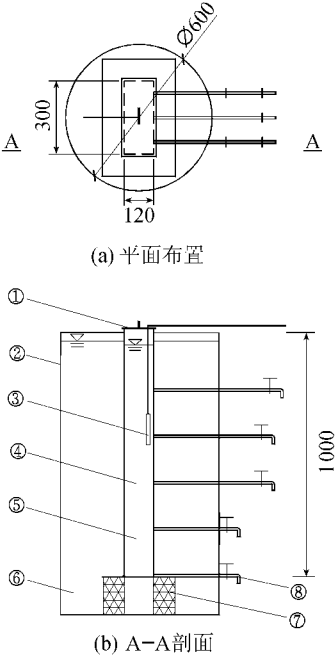
本次试验的含硝基苯水体静置时间根据 2005 年底松花江污染事件中硝基苯在各江段的平均过境时间确定。根据现场监测的松花江各站江水中硝基苯浓度随时间变化过程,可以得知污染团在松花江干流各站的过境时间多在 3~7 d 之间^[6]。因此,在本试验中,冷却持续初定为 120 h。根据初步试验的结果分析和所需验证的内容,在后续的试验中,将适当调节冷却时间。试验各组次安排见表 1。

表 1 试验安排及硝基苯浓度分布观测结果

组次	试验编号	初始质量 浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	静置 时间 /h	是否 扰动	位置	静置后 质量浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	距平 误差/ %
1	0605-19	240.0	120	否	上	265.3	7.89
					中	229.8	-6.55
					下	242.6	-1.34
2	0605-26	19.8	120	否	上	22.4	9.98
					中	22.1	8.51
					下	16.6	-18.49
3	0606-01	2 444.6	216	是	上	2 587.0	4.34
					中	2 494.0	0.61
					下	2 357.0	-4.94

1.2 样品硝基苯浓度的分析测试

由于本试验条件下水中硝基苯含量很低,为了提高样品的测试精度,需要预先对样品进行浓缩。固相萃取是近年来得到广泛使用的样品前处理方法,具有样品浓缩效率高、重复性好、可去除杂质等优点。本试验采用极性聚苯乙烯-乙烯基苯固相萃取的方法富集水体中的硝基苯,再经苯解吸附洗脱,旋转蒸发浓缩,然后将样品采用气相毛细管柱分离,并用电子捕获检测器测定,以保留时间定性,峰面积定量。试验装置包括:①玻璃烧杯:用于盛装样品和收集萃取柱和干燥柱的流出液;②梨形瓶(25 mL),



①玻璃盖;②外桶(铁皮);③温度传感器;④内桶(2 mm 厚不锈钢制);⑤硝基苯溶液;⑥清水;⑦垫木;⑧取样阀(不锈钢)

图 1 模拟试验水槽示意图(单位:mm)

用于浓缩样品 ;③固相萃取柱 :采用极性聚苯乙烯-乙烯基苯(SDVB)固相萃取柱(Supelco);④干燥柱 :10 mL 玻璃注射器 ;⑤固相萃取装置 :能同时萃取多个样品的固相萃取装置 ,连有循环水真空泵 ;⑥1.5 mL 气相分析专用小瓶 ;⑦旋转蒸发仪 :用于浓缩样品 ;⑧有机溶剂 :苯、甲醇、丙酮 ,均为色谱纯 ,高纯水 ;⑨无水硫酸钠 :在马福炉中 450℃加热 5 h ;⑩硝基苯标准溶液及配制标准中间溶液 :用于绘制气相定量标准曲线。

1.3 试验质量控制

由于试验要求避免有机物吸附硝基苯 ,所以试验中凡接触含硝基苯水体的设备和工具均由不锈钢或玻璃制作 ,包括用于容纳硝基苯溶液的内桶及附属的取样器、样品存储器皿、测试探头等。在进行硝基苯溶液浓度分析时 ,采用如下措施进行分析质量控制 :实验所采用的玻璃器皿用去离子水超声清洗后 ,在马福炉中 450℃加热 5 h ,以去除有机污染物 ;实验所采用的试剂均为进口色谱纯试剂 ,水为超纯水 ,对分析过程中用到的有机溶剂、高纯水和萃取柱分别做方法空白实验 ,确保没有本底污染 ,对约 10% 的样品进行回收率检验 ,回收率在 80% ~ 110% 之间 ,符合控制要求 ,对约 10% 的样品进行平行实验 ,相对标准偏差在 15% 以内 ,分析前处理时 ,充分考虑了样品中硝基苯的浓度差异 ,使上机时样品浓缩质量浓度在 1 ~ 10 mg/L ,处于灵敏线性范围内。

2 试验结果与讨论

2.1 水温变化

图 2 和图 3 显示了第 1 组试验(编号 0605-19)在静置试验过程中冰室室温 and 硝基苯溶液温度随时间变化的过程。由图 2、图 3 中可以看出 ,冰室室温随时间波动变化较大 ,而不锈钢内桶中硝基苯溶液的温度随时间变化很小。由于水的比热大 ,室温变化时外桶中的清水温度变化小 ;同时清水表面有冰块存在时能起到稳定外桶中清水温度的作用。因此 ,外桶的冰水混合物对不锈钢内桶起着调节温度的作用 ,使不锈钢内桶中的硝基苯溶液温度变幅较小。

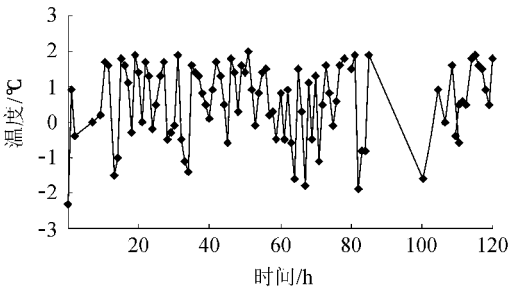


图 2 冰室室温随时间变化过程

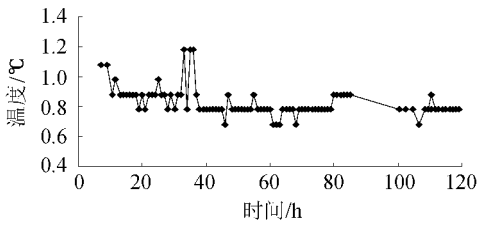


图 3 硝基苯溶液温度随时间变化过程

2.2 浓度分布

第 3 组模型试验的试验结果如表 1 所示。由试验结果可以看出 ,在 0℃左右的水温条件下 ,经历一定时间(5 ~ 9 d)的静置试验以后 ,3 组试验中上、中、下 3 层硝基苯浓度都非常接近(除了个别数据可能因分析测量过程中造成较大误差以外 ,其余各组试验相对误差均不超过 10%);而且每组试验中各层溶液浓度并没有显示出自上而下浓度增大或者自上而下浓度减小的分布趋势。考虑到试验操作误差 ,可以认为 ,上述 3 组静置试验中硝基苯溶液没有发生分层现象。

在第 3 组试验(初始质量浓度 $S_{03} = 2444.6 \mu\text{g/L}$)中 ,溶液中硝基苯浓度较高、静置时间较长 ,而且试验过程中通过金属棒敲击不锈钢内桶外壁以期促进硝基苯分子的絮凝(每天 2 次 ,每次 20 min ,敲击频率约 2 Hz)。敲击器壁后 ,溶液发生轻微幅度的扰动 ,加剧了分子间的碰撞 ,但硝基苯溶液仍然没有发生凝结下沉现象 ,即硝基苯溶液仍然没有浓度分层。说明轻微的扰动和一定范围内延长静置时间不能促成硝基苯沉降。

2006 年春季松花江沿线各水文站的观测结果也证实 ,冰体融化、河水上涨以后 ,在该河流并没有出现硝基苯的二次污染现象^[7] ,说明硝基苯沉淀在底泥或冰体中总的数量不多 ,与本实验的结果基本吻合。

3 结 论

本研究以松花江水污染事件中硝基苯在河流滞水区 and 缓冲区中的沉降为背景 ,通过含硝基苯水体在低温、静置条件下的模型试验 ,定性地分析了硝基苯的沉降规律。研究主要得出了以下结论 :

- a. 当水体温度接近于 0℃时 ,本试验浓度条件下静置水溶液中的硝基苯在溶液中均匀分布 ,并不会因为其比重大于水以及熔点高于冰点而从水溶液中析出。
- b. 轻微的扰动和一定范围内延长静置时间不能促成硝基苯沉降。

(下转第 73 页)

冻提纯。

若还达不到要求,再进行第3次冷冻提纯。就甘肃实际而言,即使矿化度最高的河水一般经过2次冷冻提纯即可达到生活饮用水标准。

冷冻淡化处理过程所需能源,尽可能采用自然能。如输水方面,可以在修建冷冻池、太阳能溶冰池时,充分考虑其相互之间及与河流之间的落差关系,这样就可以采用自流方式连通输水;冷冻采用露天自然方式进行;溶冰可修建太阳能温室溶冰。上述是针对冬季环境条件下的设计,对夏季环境而言,冷冻环节需要能源的转换,即把太阳能转换为冷能,然后进行冷冻淡化处理,这在技术上是可行的,但投资和运行费用会相应增加。

对冬季枯水期水量较小的河流可通过修建水库,拦蓄丰水期的水量,以保证冬季冷冻淡化处理的水量供给。

对流量很小的河流,冷冻处理后的余水回流可能会造成矿化度短时间脉冲式升高,但随着流程的延长和支流的加入,矿化度会逐步稀释降低。为了不致河流矿化度明显升高,对河流水质产生较大影响,可对冷冻后的高矿化度余水通过修建蓄水池调节后陆续排放,使其对河流水质的影响降到允许范围之内,也可进行反复冷冻提纯,对最后高度浓缩的小量盐水集中蓄贮,等待自然风干,固化后综合利用。

3 结 论

a. 从对实验结果分析评价来看,冷冻法对甘肃祖厉河、渭河等流域的苦咸水的淡化效果是非常明显的,对总盐量(无机盐)的平均去除率达到50%以上,对其中主要离子的去除率最低达到40%以上。照此去除率计算,对矿化度小于4000 mg/L的苦咸

水来说,通过1次冷冻即可使矿化度降到2000 mg/L以下,基本能满足一般生活用水的标准;对矿化度在4000 mg/L以上的苦咸水,经过2~3次冷冻提纯可以满足生活用水的要求和标准。

b. 自然冷冻法进行水的淡化处理,具有技术方法简单、工艺要求不高、成本低的巨大优势,在整个流程中除碎冰和冰块转移环节以外,其他环节都可以采用自然能,充分达到节能的目的。而且可以进行大规模的处理,为将来进行大规模的苦咸水淡化处理提供了广阔的前景。

c. 从整个工艺流程来看,冷冻淡水方法不产生任何新的污染,环保优势明显。对提纯后的高含盐余水,可在一次循环过程结束后用河水冲洗排除,然后再进行下一次过程。

d. 冷冻淡化可根据实际情况采取分户小规模处理、地窖储存,作为家庭生活饮用水源。也可修建大型冷冻淡化处理和储水设施,与当地自来水管道路连接,作为补充水源,与雨水集流、其他淡水方法结合调剂利用,解决苦咸水地区人民生活用水问题。

参考文献:

[1] 甘肃省水利厅. 甘肃省水资源公报[R]. 兰州: 甘肃省水利厅, 2006.
[2] 张元禧, 施鑫源. 地下水水文学[M]. 北京: 中国水利电力出版社, 2002: 154-155.
[3] GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S].
[4] 余美, 芮孝芳. 宁夏盐碱地改良利用研究进展[J]. 水利水电科技进展, 2006(6): 85-89.
[5] 顾泽平, 孙水裕, 肖华花. Fenton 试剂处理选矿废水的试验研究[J]. 水资源保护, 2006(4): 82-84.

(收稿日期: 2007-08-27 编辑: 傅伟群)

(上接第69页)

参考文献:

[1] 李入林, 赵龙涛, 石昌. 沉降法分离硫酸钠-硼酸的研究[J]. 中国井矿盐, 2002, 33(2): 18-20.
[2] 李汉承, 张强, 刘书静, 等. 丙烯酸-马来酸酐共聚物钠盐分散水相中硫酸钡的研究[J]. 山西大学学报: 自然科学版, 2006, 29(3): 301-304.
[3] 李剑超, 朱光灿, 刘伟生, 等. 沉积时间和温度对底泥间隙水有机污染物的影响[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23

(4): 723-726.
[4] 朱利中, 杨坤. 对硝基苯酚在沉积物上的吸附特性[J]. 环境化学, 2001, 20(5): 450-454.
[5] 李冬梅, 施周, 梅胜, 等. 絮凝条件对絮体分形结构的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(3): 488-492.
[6] 王惠娟, 李秋筠, 付兆程. 松花江污水污染同江段水中硝基苯、苯分析[J]. 黑龙江环境报, 2006, 30(1): 21-22.
[7] 国家环保总局. 松花江化冰期未出现二次污染[N]. 人民日报·海外版, 2006-05-08(1).

(收稿日期: 2007-07-20 编辑: 傅伟群)