

况,还要做许多深入的工作,尤其是河流泥沙来源、泥沙组成、颗粒大小及其与有机污染自净关系等方面的工作。

参 考 文 献

- [1] Nemerow, N. L., *Scientific stream pollution analysis*, Wash. Scripta Book CO. 1974.
[2] Clarence. J. Velz, *Applied Stream Sanitation*,

Wiley-Interscience, 1970.

- [3] C. M. 非耳, J. C. 格业; 水处理原理. 林家谦译, 中国建筑工业出版社 1975.
[4] Liptak Bela G. ed., *Environmental engineers, handbook* V.1 Water pollution Radnor pa. Chilton 1974
[5] B. T. 塔普林等, 在水体自净过程中底部沉积物对酚类化合物的作用. 地理环境污染与保护译文集, 第五集, 科学技术文献出版社.

河泥耗氧过程的实验室研究

叶 常 明

(中国科学院环境化学研究所)

引起河水中溶解氧浓度变化的主要过程是: (1)氧从水面进入或逸出的扩散过程; (2)对于某一河段,由于水体的流动而产生的进入或流出过程; (3)河水中水生植物的光合作用使溶解氧增加的过程; (4)河水中水生植物、动物和细菌的呼吸作用使溶解氧减少的过程。

河水中的耗氧过程,主要发生在河泥及其上方水柱中。对于这些过程已有不少研究。河泥耗氧速度对于研究河流溶解氧的变化是一个重要因素,因为河流里的细菌主要存在于河泥中。同河泥上方水体中的耗氧速度相比,河泥的耗氧速度对于河水中溶解氧浓度的变化常常是较为重要的。本文根据实验室测得的河泥耗氧速度,作出描述河泥耗氧过程的数学模式。

实 验 方 法

实验使用的河水和河泥取自英国水研究中心 Stevenage 水污染实验室附近的小溪。取样后,尽快将样品放到反应系统或存放到冰箱中。

实验装置示于图 1。用漏斗将河泥放到

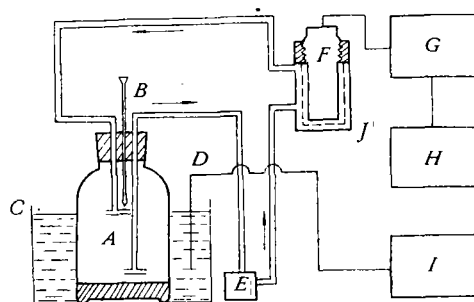


图 1 实验装置示意图

A——反应器 B——水银温度计 C——恒温水槽
D——热电偶 E——小水泵 F——溶氧仪探头
G——溶氧仪 H——记录仪 I——电位仪
J——溶氧仪探头支架

一个十立升的玻璃瓶底,然后将河水徐徐倒入瓶内,注意不搅动瓶底河泥,直至河水灌满瓶子和整个反应循环系统。整个系统要密闭,不出现气泡。这样,就保证了水中溶解氧的变化只能是由此系统中细菌的呼吸作用而引起。此外,用铝箔将整个瓶子包起来,防止光线射入,以避免河水中藻类的光合作用。

调整微型水泵速度,以求在一小时周期内使系统内的水完成一个全部循环过程,保证在溶解氧仪探头维持足够的水流速度,以便取得较为可靠的测量数据。氧探头事先在

饱和和空气的自来水中进行校正。为了得到没有溶解氧的水,可以使用亚硫酸钠进行脱氧。用水浴恒温槽使反应器的温度维持在 $20 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

用自动记录仪连续记录溶解氧的相对浓度。瓶中河水温度用汞温度计直接测量,恒温水槽的温度用热电耦校正。测量时间间隔是 1 小时。根据蒸馏水中溶解氧饱和浓度标准表,查得每一个测量温度下河水中氧的溶解度,然后把实测得溶解氧的相对浓度换算成绝对浓度(见表 1 第 5 行)。

表 1 实验结果

时 间 (小时)	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	溶解氧相 对浓度 (%)	溶解氧饱 和浓度 (毫克/升)	溶解氧 浓度 (毫克/升)	河泥耗氧 速度(克/ 米 ² /天)
0	18.6	75.0	9.34	7.01	4.63
1	19.3	68.0	9.21	6.26	4.87
2	19.4	59.5	9.19	5.47	4.57
3	19.4	51.5	9.19	4.73	4.32
4	19.5	44.0	9.17	4.03	3.95
5	19.6	37.0	9.14	3.39	4.01
6	19.7	30.0	9.12	2.74	3.95
7	19.8	23.0	9.12	2.10	3.39
8	19.8	17.0	9.12	1.55	3.39
9	19.8	11.0	9.12	1.00	2.53
10	19.8	6.5	9.12	0.59	1.42
11	19.8	4.0	9.12	0.36	0.93
12	19.8	2.3	9.12	0.21	0.43
13	19.8	1.5	9.12	0.14	0.31
14	19.8	1.0	9.12	0.09	0.25
15	19.8	0.6	9.12	0.05	0.12
16	19.8	0.3	9.12	0.03	0.18
17	19.8	0	9.12	0	0
18	19.8	0	9.12	0	0

结 果 和 讨 论

河泥的耗氧速度可以近似地用下式计

算:

$$R = \frac{V \cdot \Delta c}{A \cdot \Delta t} \tag{1}$$

式中 R 为时间 Δt 内河泥的耗氧速度(克/米²·天); Δc 为时间 Δt 内水中溶解氧浓度的变化(克/升); V 为反应系统中河水的体积升; A 为河泥和河水交界面的面积(平方米); Δt 为时间间隔(天)。

测量数据和计算结果示于表 1。以溶解氧浓度对时间作图(图 2 中曲线 a)

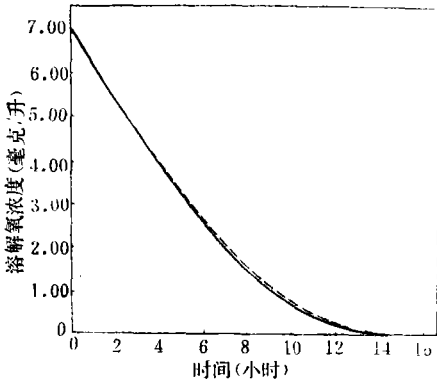


图 2 溶解氧浓度随时间变化曲线图
(实线为观察值 a; 虚线为计算值 b)

一般来说, 基质浓度的变化速度同基质浓度本身和细菌浓度有关, 其关系式可用 Michaelis-Menten-Monod 方程表示:

$$-Y \frac{ds}{dt} = \mu_m \frac{S}{S + K_s} X \tag{2}$$

式中 S 为基质浓度(毫克/升); Y 为产量系数(毫克/毫克); μ_m 为最大生长速度常数(天⁻¹); K_s 为 Michaelis 或饱和常数(毫克/升); X 为细菌浓度(毫克/升)。

假定河泥中细菌浓度很大, 显著大于实验期间新生长的细菌浓度, 这样, 我们可以将 X 看作是不变的, 方程 (2) 可以写成:

$$- \frac{ds}{dt} = \frac{\mu_m X}{Y} \cdot \frac{S}{S + K_s} \tag{3}$$

令

$$\frac{\mu_m X}{Y} = K,$$

则

$$-\frac{ds}{dt} = K \cdot \frac{S}{S + K_s} \quad (4)$$

式中 K 是基质消耗的速度常数。我们将方程 (4) 应用于溶解氧浓度 c 的变化过程, 则:

$$-\frac{dc}{dt} = K \cdot \frac{c}{c + K_s} \quad (5)$$

式中 K 变成溶解氧消耗的速度常数。积分上式, 得:

$$C = C_0 - Kt + K_s \ln \frac{C_0}{C} \quad (6)$$

式中 C_0 为反应开始时溶解氧的浓度。

可以用方程 (6) 来确定常数 K 和 K_s 值。令 $t = x_1$, $\ln C_0/C = x_2$, $C_0 - C = Y$, 方程 (6) 写成:

$$Y = a_1 x_1 + a_2 x_2 \quad (7)$$

式中 $a_1 = K$, $a_2 = -K_s$

方程 (7) 是具有常数 $a_1(K)$ 和 $a_2(K_s)$ 的线性方程, 为了满足最小二乘方标准, 必须使:

$$\Sigma(a_1 x_1 + a_2 x_2 - Y)^2 = \text{最小}$$

取上式对 a_1 和 a_2 的偏微分等于零, 可满足这个条件。

$$\text{令 } S = \Sigma(a_1 x_1 + a_2 x_2 - Y)^2$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \frac{\partial S}{\partial a_1} &= \Sigma 2(a_1 x_1 + a_2 x_2 - Y)x_1 \\ &= \Sigma 2(a_1 x_1^2 + a_2 x_1 x_2 - x_1 Y) = 0 \end{aligned}$$

$$\text{同样 } \frac{\partial S}{\partial a_2} = \Sigma 2(a_1 x_1 + a_2 x_2 - Y)x_2 = 0$$

整理后得联立方程组:

$$\begin{cases} a_1 \Sigma x_1^2 + a_2 \Sigma x_1 x_2 = \Sigma x_1 Y & (8) \\ a_2 \Sigma x_2^2 + a_1 \Sigma x_1 x_2 = \Sigma x_2 Y & (9) \end{cases}$$

解上述方程组, 得:

$$a_1 = \frac{\Sigma x_2^2 \Sigma x_1 Y - \Sigma x_1 x_2 \Sigma x_2 Y}{\Sigma x_1^2 \Sigma x_2^2 - (\Sigma x_1 x_2)^2} \quad (10)$$

$$a_2 = \frac{\Sigma x_1^2 \Sigma x_2 Y - \Sigma x_1 x_2 \Sigma x_1 Y}{\Sigma x_1^2 \Sigma x_2^2 - (\Sigma x_1 x_2)^2} \quad (11)$$

从方程 (10) 和 (11) 算出 a_1 和 a_2 值, 然后就可以确定 K 和 K_s 值。为了将从方程 (6) 计算的溶解氧浓度 C 同实验值进行比较, 首先将方程 (6) 编成计算机程序, 利用电子计算机计算出 K 、 K_s 值和不同时间的溶解氧浓度值 (见表 2)。计算程序使用 FORTRAN 语言 (略)。用表 2 结果做浓度对时间座标图 (见图 2 曲线 b)。

讨 论

1. 方程 (5) 的速度系数 K 是由最大生长速度系数 μ_m 、河泥中细菌的有效浓度 x 以及使用单位质量的氧细菌生长的产量系数 y 所组成的一个复合系数。如果假定细菌最大生长系数 μ_m 和产量系数 Y 是常数, 那么河泥样品耗氧速度的变化在一定程度上反映了细菌浓度的变化。因此, 在本实验中所设计的装置可以用来确定河泥中细菌的浓度。一个特殊的应用是将河泥中细菌的分布作为距废水排放点距离的函数。

2. 可以用方程 (5) 所给出的河泥呼吸项来表达河泥呼吸对河流溶解氧变化的影响。当利用这个方程时, Streeter-Phelps 方程就变成:

$$-\frac{dC}{dt} = K_1 L - K_2 (S - C) + K \frac{C}{C + K_s} \quad (14)$$

式中, K_1 为耗氧系数 (天^{-1}); K_2 为复氧系数 (天^{-1}); S 为河流环境温度下氧在水中的溶

表 2 溶解氧浓度计算结果 ($K = 0.93$ $K_s = 1.36$)

时间 t (小时)	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0	15.0
浓度 C (毫克/升)	7.01	6.24	5.48	4.74	4.03	3.35	2.71	2.11	1.58	1.12	0.74	0.46	0.27	0.15	0.08	0.04

解度(毫克/升); C 为氧在河水中的浓度(毫克/升); K 为河泥耗氧系数(天⁻¹); K_s 为 Michaelis 或饱和常数(毫克/升)。

3. 图 2 中的曲线 a 和 b 分别表示溶解氧浓度随时间变化的观测值和计算值的结果。曲线 a 和 b 相当一致。

在反应的初始阶段, 溶解氧浓度 C 非常接近于 C_0 , 即 C_0/C 接近于 1, 在方程 (6) 中 $K_s \ln \frac{C_0}{C}$ 项可以忽略, 这时方程变为 $C = C_0 - Kt$ 。事实上, 这个方程指出溶解氧浓度消耗速度是一个零级反应关系, 这时溶解氧浓度随时间线性地减少。随着时间的进展, 溶解氧浓度 C 很快地就远离 C_0 , 这时 $K_s \ln \frac{C_0}{C}$ 项就不再能忽略不计。耗氧速度变成与溶解氧浓度有关的一个表达式, 并且变得越来越慢(如图 3 所示), 耗氧速度是时间的函数。

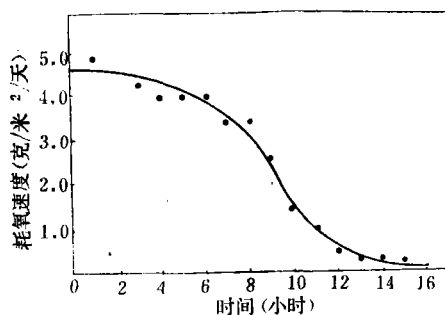


图 3 河泥耗氧速度随时间的变化

4. 河泥耗氧速度随溶解氧浓度的变化曲线示于图 4。

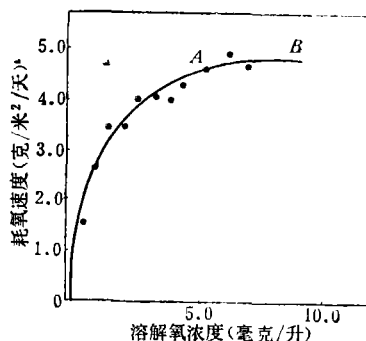


图 4 溶解氧浓度同耗氧速度的关系

在曲线的 AB 段, 河泥的耗氧速度同水中溶解氧的浓度无关。在曲线的 OA 段, 河泥的耗氧速度随着河水中溶解氧浓度的增加而增加, 并呈一级反应关系。

5. 实验还指出, 河泥的耗氧速度在河泥深于 3 厘米时与其深度关系不明显, 但与河泥和河水交界面的面积有很大关系。

本工作是在英国水研究中心 Stevenage 实验室的 J. H. N. Garland 教授指导下进行的, 在此谨致谢意。

计算机计算程序略

参 考 文 献

- [1] Fair, G. M. et al; *Sewage Works Journal*, **13**, 2 (1941).
- [2] Rolley, H. L. J. et al; *Water Research*, **1**, 759 (1967).
- [3] Hargrave, B. T., *Limnol. Oceanog.*, **14** 801 (1969).
- [4] Pamatmat, M. M. et al., *Limnol. Oceanog.*, **18** 611 (1973).
- [5] Brewer, W. S. et al; *Water Research*, **11**, 471 (1977).

(上接第 70 页)

式中, P ——污染物负荷, 以公斤/年计; R_{ijk} ——在 i 型土壤上, 作物管理方法 j , 由降雨 h 产生的地表径流, 以毫米水深计; A_{ij} ——土壤 i 型、作物分布管理 j 的土地面积上产生地表径流的面积, 以平方公里计; C_j ——作物管理方法 j 的农业污水浓度, 以毫克/升计; M, N 和 T ——土壤类型数, 作物管理种类和一年中降雨次数。

由上所述, 研究水污染和水文学的许多学科如水文测验、水文调查水文实验、径流形成原理、水文预报、水文计算等都有密切的关系。可以预见, 随着水源保护事业的开展, 水文学与环境学(水污染)将进一步地相互渗透、结合, 新的分支学科——环境水文学必然获得迅速的发展。

(参考文献从略)