

蓟运河下游底质中汞的迁移变化

林玉环 康德梦 刘静宜

(中国科学院环境化学研究所)

本文研究了1980年以来蓟运河下游天化厂排污口汞污染底质的迁移变化。进一步揭示了这一河段汞污染的变化趋势,为治理这段河床汞污染底泥提供了新的数据。

为了探讨底质中汞污染变化趋势,从底质汞浓度的水平和垂直分布入手,与1976、1977年的分布进行了对比研究。从汞的空间分布计算了目前河段中汞的实际储量,发现其数值与前几年估计值比较,下降近20吨。

一、采样布点及分析方法

从1980到1982年进行了四次全河段大面积采样和监测。

1. 样品采集

为了与1976、1977年资料进行比较,采用了污染严重河段密集布点的方法。在排污口上、下25公里河段,布置14个采样断面,在排污口上、下1公里河段,集中布置9个断面。每个断面分左、中、右三点采样,见图1。表层底泥采集使用抓斗式采样器,深层采样使用本所设计的钻管,压入式采样。底泥在现场冰冻,运回实验室低温保存。使用时,风干磨碎,过100目筛孔,进行总汞分析。

2. 总汞分析方法

样品用王水80℃消化4小时,离心分离,清液移至25毫升容量瓶,残渣用2N HNO₃溶液萃取二次,定容25毫升,用SnCl₂还原,用F732测汞仪(带记录仪)进行测量。

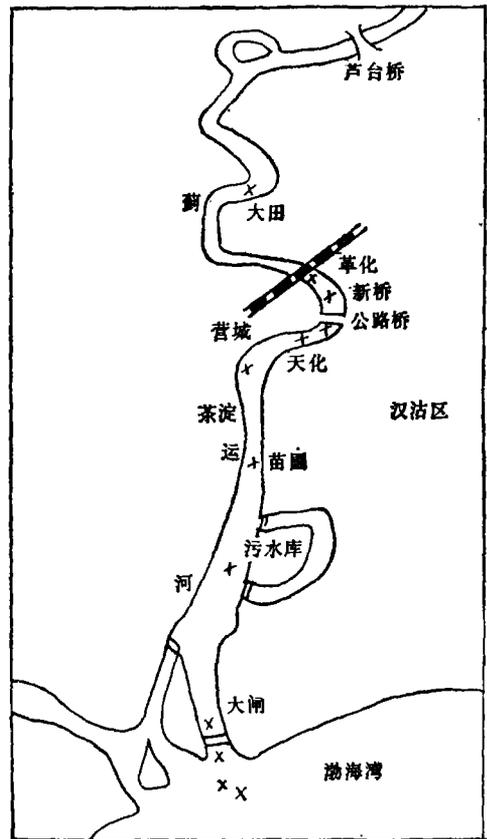


图1 蓟运河下游采样布点示意图

二、结果和讨论

1. 底泥汞浓度的水平分布及变化趋势

1980—1982年采样分析结果列于图2。由图可见三年的分布规律基本相似。这是因为三年来蓟运河处于枯水期,常年迳流量很小,大闸基本处于关闭状态,因而由水流造成的变化很少。表层底泥的汞浓度处于稳定状

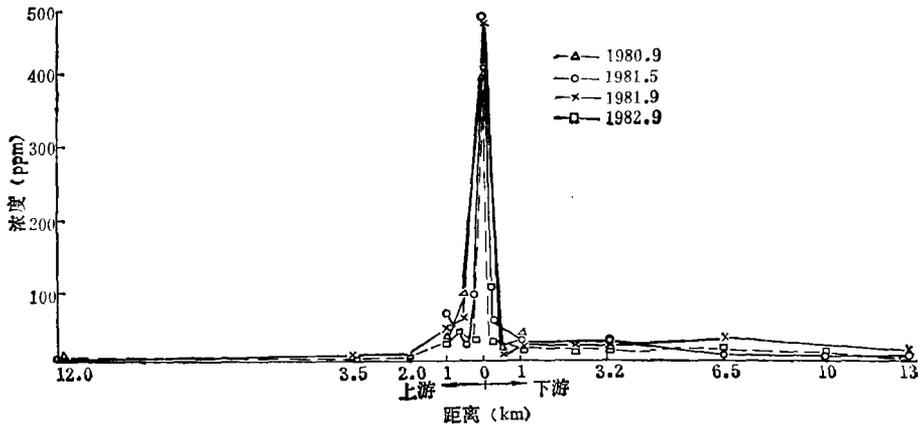


图 2 蓟运河下游底泥中汞含量水平分布

态。其水平分布规律，基本上以排污口为中心向上、下游迅速衰减，三年数据的平均值可以较好地用下列方程描述：

排污口以上 12 公里满足

$$C_1 = 153.58e^{-1.56x - 0.097x^2}$$

$$(-12.0 < x < 0.25)$$

$$R = 0.97 \quad P = 0.01$$

排污口以下 13 公里满足

$$C_2 = 34.28e^{-0.11x - 0.03x^2}$$

$$(0.10 < x < 13.0)$$

$$R = 0.97 \quad P = 0.01$$

式中， C ——底泥中汞的浓度（毫克/公斤干重）；

x ——与排污口的距离（公里）；

R ——相关系数；

P ——显著性系数；

由方程可以看出它是一个二次指数方程，它比一般的正态分布方程多了一项。这一项正好反映了环境因素的影响。一般静态扩散方程所反映的只是源强的影响。而本方程附加的一项则是水流、河床条件对扩散的影响。

图 2 表示出高汞浓度的区域主要集中在排污口上、下游 250 米范围内，其浓度在 100ppm 左右。最高浓度可达 450ppm 左右。图 2 还表明，上游 12 公里至 2 公里左右，表层汞浓

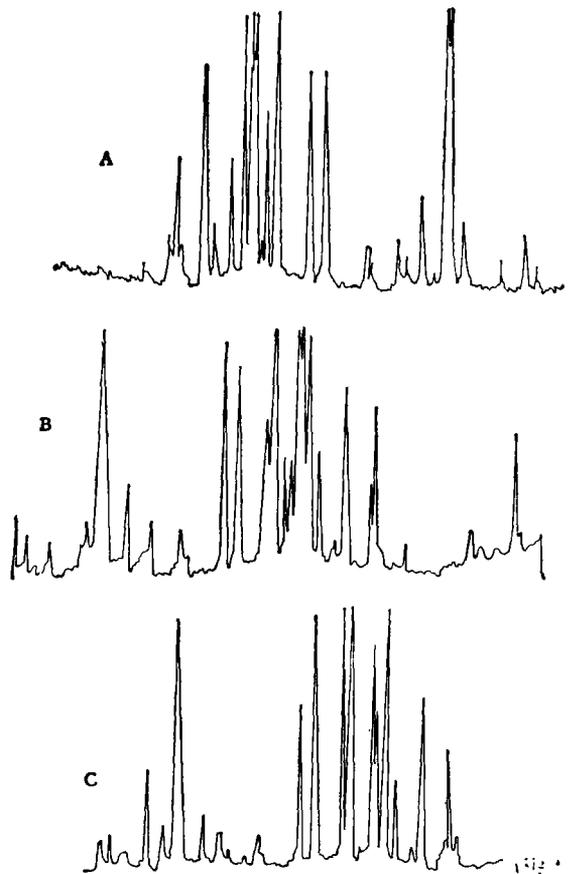


图3 天化排放汞盐泥及排污口河底泥X射线衍射图

A——主要成分： $BaSO_4$ 、 $NaCl$ 、 $CaCO_3$ 、 α -石英、碳粉

B——主要成分： $BaSO_4$ 、 α -石英、方解石、伊利石、长石

C——主要成分： $BaSO_4$ 、 α -石英、碳粉

度已小于 5ppm, 12 公里处的大田断面, 汞含量已接近本底值 (0.5ppm)。下游河段由 1 公里至 6.5 公里, 底泥汞含量仍较高, 在 25ppm 左右。3.2—6.5 公里一段, 局部还有上升趋势。图 3* 是直接排放的汞盐泥、排污口河床底泥和用王水处理后的汞盐泥的 x-射线图。对比可见排污口河床底泥与直接排

放盐泥成分相近。因而可以认为汞污染高度集中的原因主要是直接排放含汞电解盐泥所致。

图 2 与图 4 比较, 可以看出近年来汞浓度发生了显著变化。首先排污口最高汞浓度已由 845ppm 降至 450ppm 左右。高浓度的分布面积明显缩小。其次是上游河段汞浓度

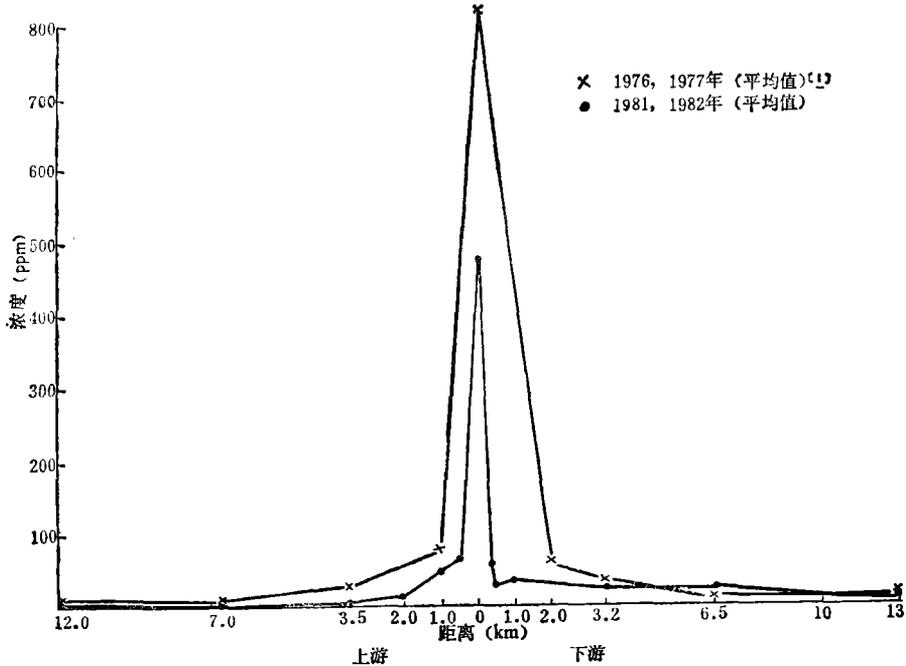


图 4 蕪运河下游底泥汞含量水平分布变化趋势

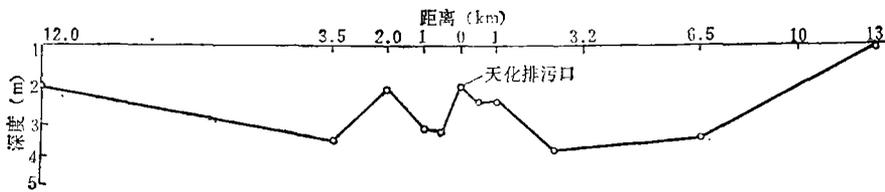


图 5 蕪运河下游河段深泓线

明显降低, 汞污染有向下游推移的趋势。说明这几年由于河水的冲刷和稀释使上游污染减轻。在下游河段此种作用则不明显, 且略有上升的趋势。

蕪运河下游是一个水库式的河道。这一河流状况必然造成污染物质主要淤积河道。在洪水期由于上游来流急促, 闸门大开, 河流

速度较大, 必然造成河床的冲刷, 因而引起污染物质空间分布的变化。从河床形态来看 (图 5), 河床起伏明显。几年来, 表层汞浓度的变化, 正好反映了上述因素对汞污染底质迁移变化的影响。

* x-射线图由林国珍同志进行, 表示感谢。

2. 底泥汞的垂直分布及变化趋势

1981、1982 年根据 30 多个钻孔资料, 获得了排污口上、下 25 公里范围深层底泥汞浓度分布结果 (图 6)。由图可见, 汞浓度随深度的变化趋势是表层底泥浓度高, 而随深度

增加迅速衰减, 但排污口附近其分布则有所不同, 有二个钻孔最高浓度在表层下 20—30 厘米, 最高浓度可在 1000ppm 左右, 表层浓度约在 400—500ppm 之间。

分析图 6, 可把河段分为三个区。上游

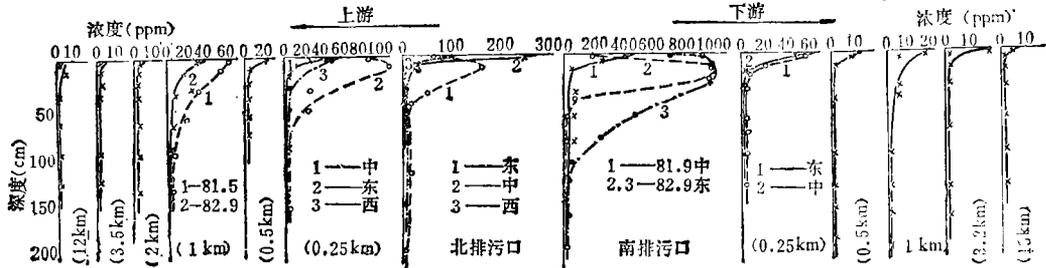


图 6 蕲运河下游底泥汞含量垂直分布

12 公里至 2 公里, 表层汞浓度低于 5ppm。深度 1 米以下, 浓度降至 1ppm 以下, 垂直变化比较平缓。由上游 1 公里至下游 0.25 公里, 属汞浓度较高的区域, 垂直变化也比较明显, 一般汞污染沉积物厚度为 1 米左右, 最深达 1.5 米。排污口上 500—750 米西部, 由于 78 年挖河底所致, 汞浓度明显降低, 淤积厚度只有 20—30 厘米。天化排污口是属于高汞浓度区, 厚度达 1.5 米左右。从取出岩芯判断, 80 厘米以上属直接排放的汞盐泥。下游 1 公里至河口, 汞污染底泥层厚度在一米左右, 表层高, 深部低, 垂直变化较上游明显, 表层浓度最高为 20ppm 左右。

与 1977 年 (图 7) 对比, 可以看出 1981、1982 年上游有比较明显的下降, 表层浓度下降比较明显。排污口附近, 表层浓度也有明显下降, 但深层变化不大。下游表层局部稍有升高。

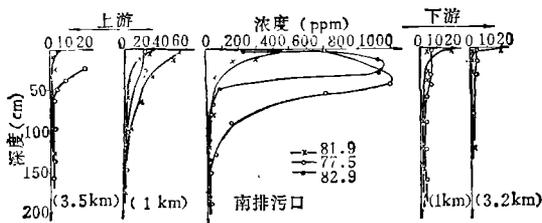


图 7 蕲运河下游底泥汞含量垂直分布变化趋势

近年垂直分布所发生的变化说明, 表层浓度容易变化而深层则不然。汞污染在水体环境中易沉积河底, 为底泥吸附, 很难分离。造成表层底泥汞浓度变化的原因, 其一是工厂近几年排汞量减少, 尤其是停止了汞盐泥的排放。其二是河流本身的冲刷、迁移、稀释作用。在水流作用下, 表层污染物向下游迁移。下游河段由于排污口严重污染的底泥向下迁移, 局部淤积, 因而下游汞浓度略有上升。

根据吸附研究结果^[2]说明, 细颗粒泥沙对汞有很强的吸附作用, 尤其当细颗粒泥沙吸附有机物后, 吸附能力明显提高。分级试验测定表明, 蕲运河底泥中各级分的汞含量与有机质含量相关, 颗粒度减小, 有机质含量增加, 汞浓度也增加, 在水流作用下, 颗粒小的底泥容易迁移, 因此水流携带含汞底泥向下游迁移是汞浓度变化的重要原因。另一方面, 天化口表层底泥水溶性汞含量比较高, 根据室内动态和静态溶出试验资料, 在流动水体中, 水中能经常保持 0.47—0.93 毫微克/天·厘米²的溶出率。在静态试验中, 能使水体保持 1—2ppb。按照湖泊及海洋沉积物活动的观点, 只有表层 10—20 厘米, 易受外界扰动, 使其间隙水与表层覆盖水不断交换, 使

底泥内部物质不断溶出。从蓟运河水质资料看，河水中富含 Cl^- 、富里酸、 CN^- 及各种有机、无机配体，这些都是有利于表层底泥汞向水中释放的。综上分析，不论是枯水期，还是洪水期，表层底泥中的汞的浓度都会发生变化这种迁移作用使高汞浓度的底泥浓度下降，下游局部升高。

3. 汞的空间分布

根据 1980、1981、1982 年三年测量数据，由水平分布、垂直分布及其变化规律（相关表达式），即可构成汉沽河段汞浓度的空间分布图（图 8）。此图与 1977 年分布对比，说明高汞浓度底泥面积在大大缩小，主要集中于排污口上、下 100 米范围。

根据上述分布，可计算出目前河床汞的储量。计算方法如下：

把河段划分为 12 个区

$$W = \sum_{i=1}^{12} \Delta V_i C_i f \times 10^{-6} \quad (1)$$

式中， W ——全河道底泥中汞的总量 (t)；

f ——底泥的干容重 (t/m^3)；

ΔV_i ——某河段含汞底泥体积 (m^3)；

C_i ——某一区段内汞的平均浓度 (mg/kg 或 g/t)

在本计算中，干容重是个关键数据，本文取有代表性的钻孔，分段测量了不同深度的底泥的干容重，得出平均干容重为 $1.16g/cm^3$ 。

空间计算如图 9 所示，把每一区段分成网格，先按深度方向求积：

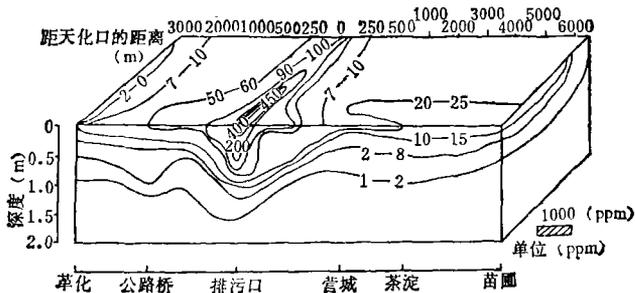


图 8 蓟运河下游底泥汞浓度空间分布示意图

表 1 不同深度底泥的干容重

深度 (cm)	0—5	20—25	40—45	63—66	93—96	117—120
比重 (g/cm^3)	1.59	1.57	2.12	2.01	1.82	2.08
干容重 (g/cm^3)	0.89	0.81	1.59	1.52	1.00	1.15

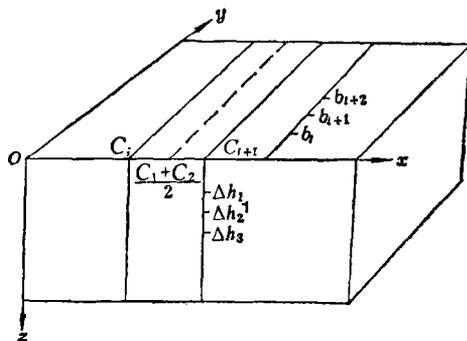


图 9 总汞量计算示意图

$$S_{R \cdot C_i} = \int_{h_0}^{h_n} L_{Rf}(h) dh \times 10^{-6}$$

$$= \sum L_{R_i} \frac{C_i + C_{i+1}}{2} \Delta h_i \times 10^{-6} \quad (2)$$

然后再按河宽方向求积：

$$\Delta y_{R \cdot C_i} = \sum S_{R \cdot C_i} b_j \times 10^{-6} \quad (3)$$

式中 Δh_i ——深度方向间距；

Δb_j ——宽度方向间距；

$$W = \sum_{R=1}^{12} \Delta V_{R \cdot C_i} \quad (4)$$

在上述计算中，底泥深度分布确定，一般则划分在底泥浓度等于 1ppm 范围，河床宽度，在排污口上、下 1 公里内按实测河床示意图计算，在此之外，则按河床资料予以估计，计算得天化排污口上、下 500 米占总量的 56.0%，上、下 1 公里占总量的 68.8%，与 77 年储量相比，7 年内储量减少约 20 吨。

三、小 结

1. 蓟运河下游天化排污口河段

底泥中汞的水平、垂直分布均发生了明显变化。由空间分布计算出目前汞的总量较 77 年减少近 20 吨左右。

2. 高汞浓度污染面积有所缩小, 汞主要集中在排污口附近, 上、下 1 公里占总量 68.8%。目前表层底泥的最高浓度为 450ppm 左右。比 1976、1977 年浓度有明显的下降。

3. 排污口上游 2—12 公里范围, 底泥汞浓度已低于 5ppm, 污染有所减轻, 下游河段

局部河段稍有升高。

本工作得到汉沽监测站的帮助, 谨表谢意。

参 考 文 献

[1] 章申等, 环境科学学报, 1(4), 349 (1981).
[2] 李长生、刘静宜, 环境化学, 1(4), 304 (1982).

对发电旋风炉排烟中 NO_x 测定结果的评价*

孔 渝 华

(湖北省化学研究所)

王家抗 杨 盛

(武 汉 锅 炉 厂)

邹 延 甫

(湖北省电力试验研究所)

马忠敏 吴建华

(武 昌 电 厂)

氮氧化物 (NO_x) 与二氧化硫 (SO₂) 是电站锅炉排放烟气中的主要有害组分。特别是 NO_x 吸收了阳光中的紫外线后生成一系列的产物 (包括剧毒的过乙酰硝酸酯 PAN) 形成光化学烟雾。

NO_x 对肺、心、肾、肝与造血组织等都有损害, NO_x 的毒性超过 CO 与 SO₂, 其最高允许浓度仅为 CO 的 $\frac{1}{15}$, SO₂ 的 $\frac{1}{3}$ ^[1]。

过去人们对 NO_x 的毒性未予重视, 国外在 60 年代研究脱硫后到 70 年代才开始解决 NO_x 的污染问题, 并特别注意到电站锅炉排烟中的 NO_x, 研究脱除的措施。

国内已有关于大气中与硝酸工厂尾气中 NO_x 的数据, 但在电站锅炉方面刚见报道^[2]。

本文通过 75T/H 立式旋风锅炉附烧水泥混合材的工业试验, 对多种配比的不同燃烧工况排烟中的 NO_x 进行了测定, 讨论了产生 NO_x 的原因、规律。

一、测定方法

本试验中测定了锅炉排烟中 NO_x 的浓度 C_{NO_x}, 锅炉排烟的过剩空气系数 α_{py}, 炉膛温度 θ_L, 排放干气量 V_{py}。现分别叙述如下:

1. NO_x 的测定: 采用比色法按文献[3]进行。

2. 排烟的过剩空气系数 α_{py}

在锅炉排烟处按烟道宽度 (即最末一级预热器后) 的断面多点混合取样, 送入氧化锆氧量计连续测定 O₂ 含量, 同时定期取样由奥氏仪分析烟样中的 RO₂ (CO₂ + SO₂), O₂ 与 CO 的体积百分含量。二种分析结果互相对照, 并依据当时具体情况整理数据, 计算出各个时刻的 α_{py}, 然后求得整个工况的平均值。

* 参加工作的还有王文南、刘辉、杨振健、李震扬、曾国平、王义文等同志。