

城市河流中铬污染的迁移*

方宇翹 漆德瑤

(上海工业大学化学化工系)

摘 要

本文着重探讨城市河流中铬(Ⅵ)的迁移、沉积和溶出规律,以野外实测及模拟试验数据论证了水中悬浮物的吸附是铬沉降到底泥中的主要途径。发现铬污染物沉积到底泥的量是呈等比级数规律增加的,但底泥中的铬一般不易被水所解吸,不会造成对水质的影响。

工业废水中的铬排放至河流中,将随着河流的水化学条件形成不同的化合形态,同时还有一部份铬沉积在河流的底泥中。但通过什么样的规律进行沉积?当水质治理后,底泥中的铬是否能逸放出来?这些问题涉及到河流中铬污染的防治。本工作以上海黄浦江某支流的水质与底泥中的实测数据以及模拟试验,探讨铬的迁移、沉积和溶出的规律。

1. 铬迁移的主要环境因素

城市河水由于有机污染物的污染,水中溶解氧接近于零,其中铬几乎呈Cr(Ⅲ)化合形态^[1],当pH接近于中性时,极易形成氢氧化物沉淀,或被悬浮物吸附,最终沉积于底泥。我们在1号采样点(见图1),经过三个月(1984年4—6月)的采集与测定,其结果见表1。

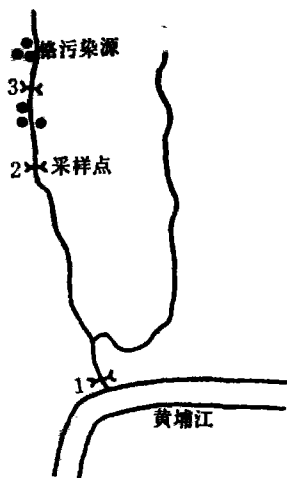


图1 黄浦江某支流示意图

表1 水质监测数据

测定项目	涨 潮	落 潮
Eh (mV)	+25—+100	-120—+150
DO (mg/l)	0—3	0
BOD ₅ (mg/l)	4—40	60—150
pH	6.9—7.4	6.6—7.3
水温 (°C)	17—18	17.5—18.5
Cr(Ⅵ) (mg/l)	未检出	未检出
Cr(Ⅲ) (mg/l)	0.02—0.03	0.2—0.3
SS (mg/l)	25—35	150—265

迁移的主要反应途径如图2所示。从图2可以看出,悬浮物对铬的吸附作用有相当重要意义。将采集的水样用中速滤纸过滤,分别测

* 本校79、80、81届毕业生陈志云、张健伟、汤勇等参加了实验工作。

定过滤前、后的铬含量,测得的铬含量的差值,即为悬浮物吸附的铬含量,从而求出悬浮物对铬的吸附率。从表 2 可见,悬浮物对 0.0xmg/l 铬含量,其吸附率为 50—60%;对 0.xmg/l 吸附率达 85% 以上。悬浮物对铬的吸附值与水中铬含量的关系符合 L 型吸附等温式^[2]: $G =$

$$\frac{G_0 \cdot C}{A + C}。$$

应用表 2 实验数据,可得饱和吸附量 $G_0 = 1.3\text{mg/g}$, 吸附常数 $A = 0.055$ 。以 G_0 、 A 为常量,对水中不同的总铬含量 (C) 以 L 型

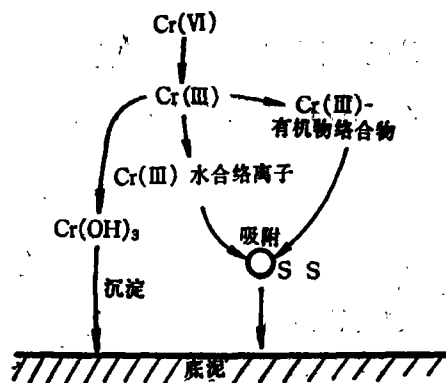


图 2 铬迁移的主要反应途径

表 2 河流悬浮物对铬的吸附率和吸附值

采样日期		铬含量 (mg/l)			吸附率 (%)	SS (mg/l)	SS 吸附值 (mg/g)		
		总 铬	滤液中	SS 中			$G_{\text{实测}}$	$G_{\text{计算}}$	误差 (%)
涨 潮	4 月 27 日	0.022	0.0086	0.0134	61	34	0.39	0.37	5.4
	5 月 2 日	0.025	0.012	0.013	52	34	0.38	0.41	-7.3
	5 月 7 日	0.021	0.010	0.011	52	27	0.41	0.36	14
	5 月 9 日	0.022	0.010	0.012	55	30	0.40	0.37	8.1
	5 月 14 日	0.026	0.013	0.013	50	34	0.38	0.42	-9.5
	6 月 7 日	0.025	0.010	0.015	60	36	0.42	0.41	2.4
落 潮	4 月 27 日	0.28	0.0063	0.274	98	238	1.15	1.09	5.5
	5 月 2 日	0.28	0.022	0.258	92	256	1.01	1.09	-7.3
	5 月 7 日	0.21	0.031	0.179	85	156	1.13	1.03	9.7
	5 月 9 日	0.22	0.033	0.187	85	158	1.17	1.04	12.5
	5 月 14 日	0.31	0.031	0.279	90	264	1.06	1.10	-3.6
	6 月 7 日	0.22	0.030	0.19	86	166	1.14	1.04	9.6

吸附等温式计算的吸附值 ($G_{\text{计算}}$), 与实测的悬浮物中铬含量对悬浮物含量之比的吸附值 ($G_{\text{实测}}$) 进行比较, 误差不大于 15%。而且实测值能较好地符合 L 型吸附等温线 (见图 3)。

2. 铬的沉积规律

经过三年实践, 发现河流中铬污染物的沉积随着时间的增长, 底泥的积累量按等比级数增大。设水中铬全部沉降到底泥中的量为沉降量, 以 A' 表示; 由于解吸、水流冲洗、生物分解等作用, 残留在底泥的量为积累量, 以 A 表示, 则其积累率 (积累系数) 可定义为: $K = A/A'$ 。假如水中污染物浓度变化不大, 也就是沉降量近似恒定值, 则逐年底泥中铬的积累总量 (P) 可表示为:

$$P = A + AK + AK^2 + \dots + AK^{n-1} = A(1 + K + K^2 + \dots + K^{n-1})$$

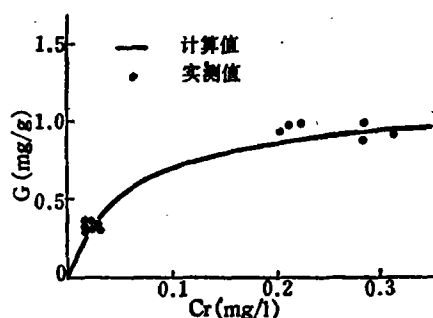


图 3 河流悬浮物对铬吸附的等温线

这是一个等比级数, 公差为 K , 通项式为 AK^{n-1} , 其前 n 项之和为: $P = A \times \frac{1-K^n}{1-K}$, 考虑到原有的背景值 (B), 其底泥铬积累总量为:

$$W_n = B + A \times \frac{1-K^n}{1-K}$$

由于 3 号采样点河段曾于 1983 年 1—2 月挖过河泥, 故以 3 号点采样作试验。

2.1 积累率 (积累常数) 的确定

(1) 室内模拟

水槽: 长 1 m, 宽 10 cm, 水深 20 mm,

底泥: 河流上游土壤, 干重 1000 g, 本底值, $Cr = 47.2 \text{ mg/kg}$,

水流: 0.9 mg/l Cr(III) 水溶液 ($C_{c,1}$), $\text{pH} = 7$, 流速 20 ml/min , 月流量为 864 L ,

实验时间: 30 d

测试项目: 每隔 10 d 测一次流出液中铬浓度, 测得值为 0.67 、 0.60 、 0.73 mg/l , 平均值 $C_{c,2} = 0.67 \text{ mg/l}$ 。实验结束后, 将底泥风干, 测得底泥积累量: $Cr = 192.5 \text{ mg/kg}$

数据处理: A' (沉降量) $= (0.9 - 0.67) \times 864 = 198.7 \text{ mg/kg}$

$$A \text{ (积累量)} = (192.5 - 47.2) \times 1 = 145.3 \text{ mg/kg}$$

$$K = A/A' = 145.3/198.7 = 0.73$$

(2) 野外测定

河水参数: 河宽 (b) $= 14 \text{ m}$, 流量 (Q) $= 1.15 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{d}$, 浓度 (C_0) $= 0.5 \text{ mg/l}$ (三个月平均浓度), 自净系数 (k) $= 0.00017$ 。

底泥参数: 采样深度 (a) $= 0.10 \text{ m}$, 比重 (d) $= 0.48 \text{ g/ml}$ 。

采样日期: 1983 年 5 月 21 日, 铬含量 $= 1376 \text{ mg/kg}$ 。1983 年 6 月 20 日, 铬含量 $= 1699 \text{ mg/kg}$ 。

数据处理: A_n (月积累量) $= 1699 - 1376 = 323 \text{ mg/kg}$

$$A'_n \text{ (月沉降量)} = \frac{C_0(1-e^{-k})Q \times \text{天数}}{b \cdot a \cdot d} = 436.3 \text{ mg/kg}$$

$$K = A/A' = 0.74$$

2.2 沉积模式的应用

已知: A_n (年积累量) $= A_n \times 12 = 3876 \text{ mg/kg}$

B (背景值) $= 47.2 \text{ mg/kg}$

$$K = 0.74$$

$$\text{可得: } W_n = 47.2 + 3876 \times \frac{1 - 0.74^n}{1 - 0.74}$$

以 1983—1985 三年实测数据与计算值比较, 误差不大于 5% (见表 3), 符合等比积累曲线 (见图 4)。

表 3 沉积模式计算值与实测值比较

采样日期	实测值 (mg/kg)	计算值(mg/kg)		误差(%)
		n (年)	W	
1983,1—2	47.2	0	47.2	0
1983,5,21	1376	0.32	1417	-2.9
1983,6,20	1699	0.40	1739	-2.3
1984,4,21	4938	1.24	4692	5.0
1984,5,20	5035	1.32	4937	2.0
1985,4,1	7471	2.18	7222	3.5
1985,6,20	8103	2.40	7718	4.8

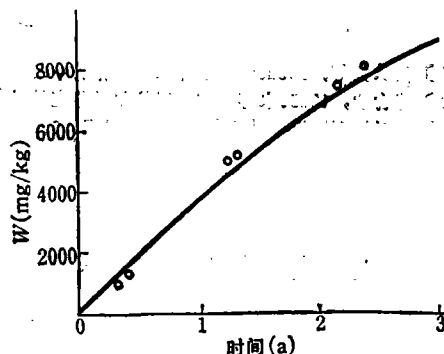


图 4 等比积累曲线

3. 底泥中铬的溶出试验

应用 2 号采样点 0—10cm 深的底泥，以未受污染的河水进行模拟试验，选择以下有利于底泥中铬溶出的条件：

泥水比：根据该河流平均水深，加上安全系数，取泥：水 = 1 : 10。在烧杯中盛放 2000ml 未受污染的河水，和 200g 经风干的 2 号采样点底泥。

温度：22—24℃。

浸取和搅拌时间^[3]：为了了解溶出量与平衡时间的关系，进行不同时间的溶出试验。第一次搅拌 4 h，放置 8 h，合计半天后取样测定；以后搅拌 8 h，放置 16 h，合计一天后取样一次；共取样 5 次。测定结果见图 5。从图 5 可以看出，虽然底泥中铬含量较高，但其最大溶出量远小于环境标准值（我国饮水标准：0.05mg/l，地面水标准：0.5mg/l，渔业标准：1 mg/l）。因此，可以说沉积在底泥中的铬是不易解吸，再次转入河水中。考虑到河水涨、落潮和来往船只的搅动远小于实验室的搅拌程度，故底泥中铬的溶出量比测定值要小得多。因此，底泥中的铬沉积量不会造成对水质的影响。

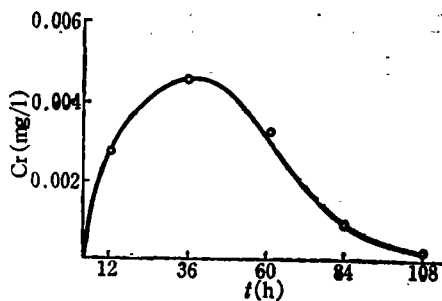


图 5 底泥中铬在未污染河水中的溶出曲线

4. 小 结

(1) 在城市河流的水化学性质和水文状况下，水中悬浮物对 Cr (Ⅲ) 的吸附是强烈的，吸附量与水中铬污染浓度符合 L 型吸附等温式。当铬污染浓度在 0.0xmg/l 时，吸附率为 50—60%，在 0.xmg/l 时达 85—98%。吸附是铬沉降到底泥中的主要途径。

(2) 水中铬污染物沉积入底泥的规律，随着时间的增长，积累量按等比级数增大。从推导的模式所得的计算值与实测值比较，误差不大于 5%。

(3) 沉降在底泥上的铬，被底泥吸附是很强的，一般不易被水所解吸，而再释放至水相。即使有一小部份被释放，其量甚微。从底泥溶出试验中的最大溶出量远小于环境标准值的结果看，底泥中的铬沉积量不会造成对水质的影响。

参 考 文 献

- [1] 穆从如等, 1982. 铬在水体土壤和作物中的迁移转化规律. 中国环境科学, (1), 19—23
[2] 薛含斌, 1985. 水环境重金属的化学稳定性及其吸附模式. 环境化学, 4(3): 9—20
[3] 《区域环境学术讨论会文集》编辑组, 1980. 《区域环境学术讨论会文集》, 1977. 北京, 科学出版社, 129

1985年10月4日收到。

TRANSPORT OF CHROMIUM AS POLLUTANT IN URBAN RIVER

Fang Yuqiao Qi Deyao
(Shanghai University of Technology)

ABSTRACT

The transport, deposition and liberation of chromium (Ⅲ) as pollutant in urban river have been studied. The data obtained on the spot and under laboratory simulating conditions showed that the major way of chromium (Ⅲ) subsided to the sediment is adsorption of chromium by the suspended matter in water. It was found that the amount of chromium (Ⅲ) deposited in the sediment increases according to a geometrical progression, and that the chromium (Ⅲ) in the sediment is not liberated by water flow, therefore it does not have influence on water quality.