

排污河中铬的转移和分布的初步研究*

庄源益 袁有才 戴树桂

(南开大学环境科学系)

摘 要

本文介绍了排污河水和底泥中总铬和各形态铬的含量及沿程分布,并探讨了水体中铬的转移途径。

由污染源排入一条人工开凿、河龄近三十年、受纳 900 余家厂矿企业污水及大量生活污水、流程 60 余公里的排污河中的铬,其转移和分布规律如何,未见有类似报导。借鉴一般河流河口铬污染研究方法^[1,2],我们探讨了排入这纯排污河的铬转移主要过程,研究了该河 16 个站位的水和表层底泥中铬的形态与含量分布。

研 究 方 法

该河源头有三条,全河流及采样站位设置见图 1,各站位间距离见图 4。采样用容器

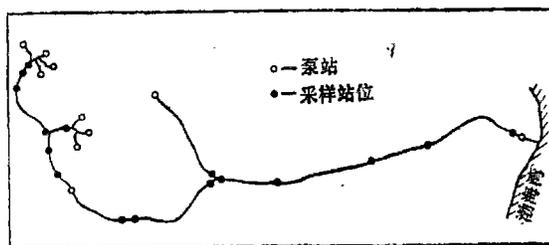


图 1 排污河采样站位示意图

Fig.1 Schematic of sampling station in drainage canal

用稀硝酸浸泡后用水洗净。采样时用现场水冲洗后使用。水和底泥分别用采水器和采泥器采集。

水和底泥中的铬的形态参照文献^[1,2]介绍的方法结合该河情况来划分。水中悬浮态和溶解态铬用 $0.45\mu\text{m}$ 膜过滤分离,膜用 1N 硝酸浸泡出的量为悬浮态酸溶铬,余者经消化处理后得悬浮态剩余铬。表层底泥依次用天然海水、1N 硝酸、0.1N 氢氧化钠溶液浸泡出的铬分别为交换态、酸可溶态、碱可溶态铬,残渣经消化处理后得残渣态铬。

* 参加本工作的还有谷文新,毕业生李增城、张青、金元珠等。

Cr(VI)的还原试验用1*站原水进行,用稀释法停止反应。Cr(III)沉淀模拟试验用原水经 $0.45\mu\text{m}$ 膜过滤后进行,用 $0.45\mu\text{m}$ 膜分离沉淀和溶解态铬。其方法和原理见文献[3]。

各形态铬用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消化,在酸性条件下氧化比色测定,方法回收率水样平均96%,底泥为93—107%,测定6次的变异系数为 $\pm 4.5\%$ 。

结果与讨论

1. 排污河中铬的转移

1.1 Cr(VI)的还原转化

河水成份复杂,有机物含量、生化和化学耗氧量及硫化物含量都较高,溶解氧缺乏,属缺氧还原性水体,见表1。河水对六价铬的还原试验表明,每升河水对Cr(VI)的最低还原量为30mg。随Cr(VI)加入量增加,还原量还会增加,见图2。因此,虽然污染源排出相当数量的六价铬,但它们易被河水还原成三价。相应地,排污河16个站中只有上游几个站能检出六价铬,而且浓度也只有十几个ppb。

1.2 Cr(III)的沉淀转移

河水中Cr(III)形成沉淀向固相转移的模拟试验结果与海河水中者相似^[3],如图3所示。经1h反应,即有近80%Cr(III)生成沉淀。另外,还有少量溶解态铬被底泥和悬浮物吸附。吸附加上沉淀的量占加入量的90%以上。另外,模拟试验所得河水中Cr(III)的最小沉淀量按文献^[3]方法测得为0.14ppm,它与实测值河水中最高溶解态铬量为0.109ppm是较一致的。

还原、水解沉淀、吸附、沉降是河水中铬的主要转移途径,而且也是河水中铬自净作用的主要机制。

2. 河中铬总量与形态分布

2.1 总量沿程分布

铬在水中的分布规律是其在环境因素影响下转移的结果,图4示出83年5月和10月采样测得平均总铬的沿程分布。在水中,由于1和5号站前有泵站,其接纳污水来自电镀、染化、制镜等行业,含铬量均高,因而该两站含铬量呈高值。由1*站算起,污水流经7km,至4*站铬降至91ppb,每公里下降61ppb。此后受5*站前泵站水质影响,5—8号站铬的分布规律与1—4*站相同,11*站因距泵站较远,含铬量不高。14号站因受沿

表1 水质参数

Table 1 Parameters of water quality

参数	浓度范围 (ppm)
COD _{Cr}	280—1168
BOD ₅	30—480
硫化物	0.8—7.1
DO	0.6—3.6

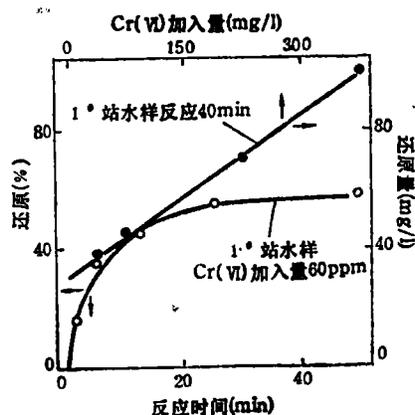


图2 河水中Cr(VI)的还原
Fig.2 Reduction of Cr(VI) in water

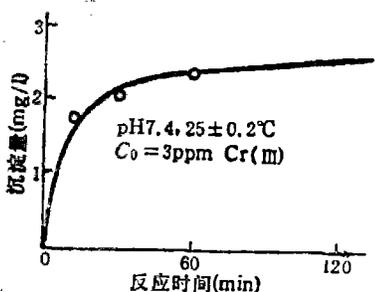


图 3 Cr(III) 的沉淀作用

Fig.3 Precipitation of Cr(III)

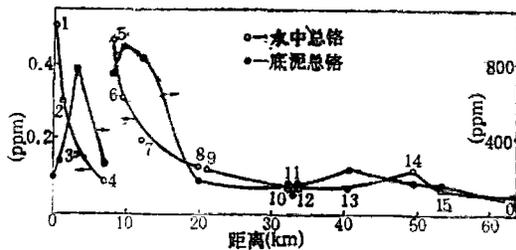


图 4 总铬沿程分布

Fig.4 Distribution of total Chromium along the river

河工厂排污影响，铬浓度略有上升。总的来说，水中铬的自净作用是很强的。

与水中铬相比，底泥中铬高含量站位不在起始站而在 3 和 6 号站。这是由于排入河中的铬生成胶态沉淀物，除一部分沉积在悬浮物上外，细小的胶体沉降速度较慢，易被水流载带到离排污口较远的站位才沉下来。

2.2 铬的形态分布

水和表层底泥中铬的形态比例含义见表 2。从总体上进行统计分析，各形态比例与站位之间有一定的相关性，其相关系数见表 2。因此，将各形态比例分布作成图 5。

表 2 铬的形态比例

Table 2 The Distribution of Cr species (%)

形 态		形 态 比 例			
		含 义	与距离的相关系数	直线斜率 (%/km)	
水 中 铬	溶解态铬 (DW)		$A = (DW/TW) \times 100\%$		
	悬 浮 态	总铬 (TP)	$B = (TP/TW) \times 100\%$	-0.79	-0.41
		酸可溶 (AP)	$C = (AP/TW) \times 100\%$	-0.95	-0.88
		其他 (OP)	$D = (OP/TW) \times 100\%$	0.73	0.42
		水中总铬 (TW)			
底 泥 中 铬	可交换态 (ES)	$E = (ES/TS) \times 100\%$	-0.81	-0.78	
	酸可溶态 (AS)	$F = (AS/TS) \times 100\%$			
	碱可溶态 (BS)	$G = (BS/TS) \times 100\%$	0.70	0.47	
	残渣态 (RS)	$H = (RS/TS) \times 100\%$			
	总 铬 (TS)				

在水中，悬浮态总铬 (B) 的比例分布为 50—90%，其中酸可溶态 (C) 的平均值为 42.2%，而且这两部分随流程增加而线性地下降 (见 B、C 线)，但悬浮态其他部分 (D) 的比例则随流程增加而增加 (D 线)。

在底泥中，则以酸可溶 (F) 和残渣态 (H) 的比例为大。酸可溶态的比例分布与悬浮态总铬及悬浮物上酸可溶部分相似；而残渣态分布则与 D 线相似。

模拟试验表明，水解沉淀及沉降作用是水中铬转移的主要机制，水解沉淀作用使铬

形成水合氧化物，它可被酸溶出，是酸可溶态的主体组分。随流程增加，它逐步转化成其他形态，所以C线下降，D线上升。虽然悬浮态总铬比例也下降，但斜率不如C线大，见表2。悬浮物及其上沉积、吸附、夹持的酸可溶部分铬沉降后变成底泥，相应地底泥中酸可溶态比例下降的斜率与C线相似，而残渣态比例上升的斜率则与悬浮物上其他形态比例(D)的上升斜率相似。因此，悬浮物上酸可溶态铬比例与底泥中酸可溶态铬比例，变化规律是Cr(III)水解、沉淀、吸附等转移机制的宏观表现，它与转移机制模拟研究所得结果是吻合的。

河水中溶解态铬的浓度随流程增加而降低。而其形态比例却沿程增加。底泥中可交换态铬很少，不超过3%，这和长江口底质中铬的情形相似^[2]。

结 语

排污河是一个还原性水体，对Cr(VI)有很大还原能力。河中铬绝大部分以Cr(III)存在。Cr(III)的水解沉淀、吸附及其在悬浮物上的沉积夹持是铬向固相及底泥转移的主要机制。

水和底泥中铬沿流程迅速递减。河水中铬主要是悬浮态铬，底泥中主要以酸可溶态及残渣态存在。水中各形态铬沿程比例分布与底泥中各形态沿程比例分布有较好的一致性。

参 考 文 献

- [1] 周家义, 潜瑰英, 刘敏光等, 1980. 海洋环境地球化学, I. 海水中铬的存在形态及其在海水-底质间相互交换研究. 海洋与湖沼, 11(1):30-45
- [2] 吴瑜端, 1978. 长江口海域有毒重金属的转移机理, I. 转移规律的调查研究. 海洋与湖沼, 9(2):168-182
- [3] 庄源益, 袁有才等, 1985. 海河水中Cr(III)的沉淀和吸附作用. 环境化学, 4(6):61-65

1988年2月20日收到。

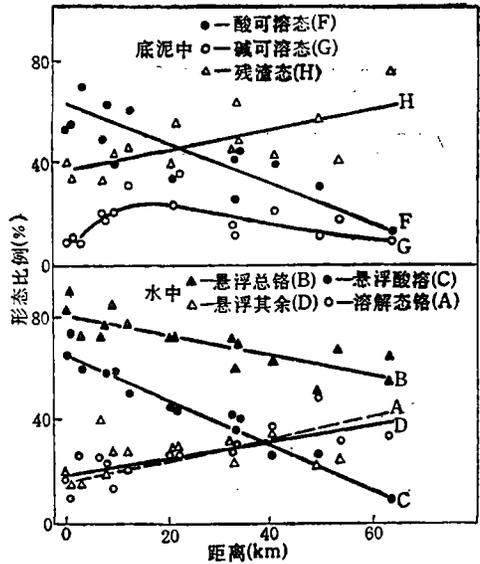


图5 水和表层底泥中铬的形态分布(%)
Fig.5 The distribution of Cr species in water and sediments (%)

A PRELIMINARY INVESTIGATION OF TRANSPORT AND DISTRIBUTION OF Cr IN A DRAINAGE CANAL

Zhuang Yuanyi Yuan Youcai Dai Shugui

(Department of Environmental Science, Nankai University)

ABSTRACT

This paper presents the contents and distribution of total Cr and the forms of Cr in water and sediments along a drainage canal. The transport pathway of Cr in water has also been studied