

广州环境科学

GUANGZHOU ENVIRONMENTAL SCIENCES

第17卷 第3期

VOL. 17 NO. 3

2002. 3

广州市环境科学学会 主办



广州环境科学

GUANGZHOU HUANJING KEXUE

季刊

1985年12月创刊

第17卷 第3期

(总第67期)

2002年9月30日出版

主管单位 广州市环境保护局
主办单位 广州市环境科学学会
编辑出版 《广州环境科学》编辑部

主 编 甘海章

责任编辑 琚 鸿 陈汇祥

地 址 广州市吉祥路95号

邮政编码 510030

电 话 (020)83355374

E-mail cgzaes@public.guangzhou.gd.cn

印 刷 水利部珠江委勘测设计研究院印刷厂

广东省资料性出版物登记证号粤A第1038号

目次

水环境及污染防治

- Fenton 试剂在废水处理中的应用 熊 忠, 林 衍(1)
循环冷却水中微生物的控制 王劲松, 胡勇有(5)
影响废水处理中油脂生物降解的因素 张 英, 赵继伦, 梁世中(9)
浅谈 SBR 法污泥膨胀的控制 何利红, 曹绍宇(12)
地表漫流田培植美人蕉对工业区综合污水深度处理的试验及大田实践
..... 陈镇华(14)
气浮—水解—SBR 工艺处理高浓度香料废水试验
..... 黄益宏, 杨文兵(18)
厌氧—接触氧化— ClO_2 消毒法处理医疗生活污水
..... 陈建华, 罗陆平, 冯志星, 等(21)
传统活性污泥法处理工业区污水运行调控初探
..... 桂红艳, 张小明, 陈胜光(24)

大气环境及污染防治

- 用纳米级二氧化钛催化降解室内污染气体的实验
..... 徐险峰, 唐志列, 陈更生, 等(27)

固体废物及处理

- 广州市固体废物处置与利用产业发展浅析 李德中(29)
广州市垃圾压缩站环境影响分析研究 胡前胜, 黄 蓓, 陈成章, 等(33)

环境监测与分析

- 微波消解—氢化物发生原子荧光法测定污泥中的汞
..... 孙 雷, 麦贤浩, 冯靖雯, 等(37)

环境管理与监理

- 区县环境监测站如何开展质量体系内部审核 张群齐(39)
流溪河水源保护 20 年 陈建军, 关尔瑜(41)

环境生态

- 含油废水对秋茄幼苗生理生化指标的影响 李 枚, 陈桂珠, 章金鸿(43)

环境教育

- 结合酸雨测定开展第二课堂环境教育 屈倩萍(47)

动态与信息简讯

- 超过 80% 的地区生物物种面临灭绝危机(11) 日举行建筑物屋顶、墙面等特殊绿化竞赛(17) 空调冰箱妙组合(20) 欢迎证阅《重庆环境科学》(32) 英国已开设二氧化碳排放权市场(36) 东南亚热带雨林可产生大量破坏臭氧层的氯代甲烷(36)

封面摄影

- 内环路黄瑛大道放射线

Fenton 试剂在废水处理中的应用

熊 忠 林 衍

(重庆大学资源及环境科学学院, 重庆 400044)

摘 要 Fenton 氧化技术在废水处理中的运用正得到越来越多的关注。文章总结了 Fenton 氧化技术的发展和研究现状, 包括 Fenton 试剂反应机理、影响因素 (pH 值、 $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$ 、反应温度、投加方式、化学絮凝)、改良形式等。并认为 Fenton 氧化技术是一种很有应用前景的废水处理技术。

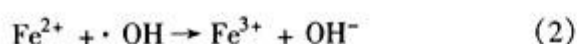
关键词 Fenton 试剂 氧化技术 废水处理

传统的废水处理技术有生化法、混凝沉淀法、吸附法等。1894 年 H J H Fenton 发现通过采用二价铁和过氧化氢, 各种有机物都能被氧化。随后, Fenton 试剂主要运用于酶反应、 $\cdot\text{OH}$ 自由基对细胞影响的研究。直到近十几年, 人们才将其运用于废水处理中^[1]。

Fenton 试剂的实质是二价铁离子 (Fe^{2+}) 和过氧化氢之间的链反应催化生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基。三价铁离子 (Fe^{3+}) 催化剂称为类 Fenton 试剂也能激发这种反应。 $\cdot\text{OH}$ 自由基的氧化电位达到 $2.8\text{V}^{[1]}$, 研究表明, Fenton 试剂几乎可以氧化所有的有机物, 传统废水处理技术无法去除的难降解有机物能被 Fenton 试剂氧化而有效去除。同时, Fenton 试剂中用到的 FeSO_4 和 H_2O_2 都是常见的廉价药品。因此, Fenton 法处理废水具有应用和研究价值。在过去的研究中, Fenton 法已成功运用于多种工业废水的处理^[1-7]。

1 Fenton 试剂作用机理

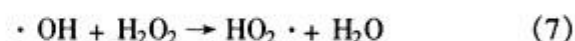
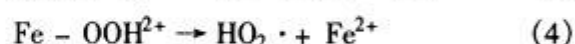
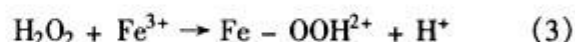
Joseph 指出 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 都能与 H_2O_2 反应。Fenton 试剂反应过程如下:



其中, 产生 $\cdot\text{OH}$ 的反应步骤 (1) 控制了整个反应的速度。 $\cdot\text{OH}$ 通过反应方程 (2) 或与有机物反应而逐渐被消耗。

Fe^{3+} 能催化降解 H_2O_2 , 使之变成 O_2 和 H_2O 。自由基链^[1]机理指出, 对于单一的 Fe^{3+} 系统 (即

除水外没有其他的络合物配位基), 将产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 。反应方程除 (1)、(2) 外, 还有以下几个步骤。

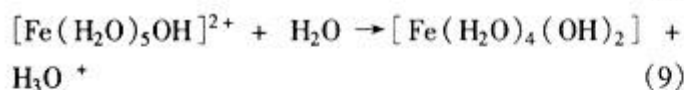
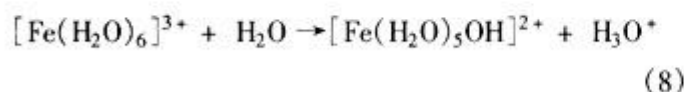


当 H_2O_2 过量时, 由于反应方程 (4) 的反应速度比反应方程 (1) 的反应速度慢, 所以 $[\text{Fe}^{2+}]$ 与 $[\text{Fe}^{3+}]$ 的关系不大。反应方程 (7) 指出了 $\cdot\text{OH}$ 消耗的另一条途径。

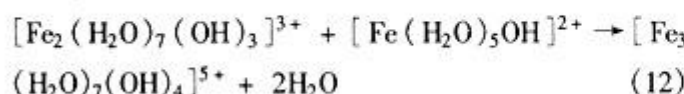
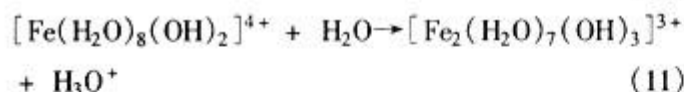
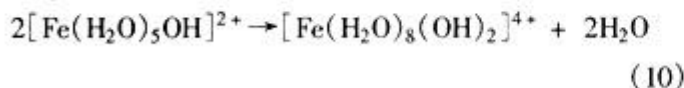
通过分离有机化合物中的 H、填充未饱和的 C - C 键, 羟基 $\cdot\text{OH}$ 能不加选择地同大多数有机物迅速反应。和 $\cdot\text{OH}$ 比较起来, HO_2^- 的反应活性微弱许多, 而与之配对的 $\text{O}_2\cdot$ 几乎没有活性。当有 O_2 存在时, $\cdot\text{OH}$ 与有机物反应产生的以碳为中心的自由基会与 O_2 反应, 产生 $\text{ROO}\cdot$ 自由基, 并最终变成氧化产物。

除此之外, 许多人提出了不同的 $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ 反应途径和中间产物。Kan 提出 Fenton 反应产生被水包围并与 Fe^{3+} 疏松连接的 $\cdot\text{OH}$, 它能氧化大多数有机物^[2]。很多研究中提到了高价铁 - 氧中间产物, 如 FeO^{3+} , $(\text{L})\text{Fe}^4 = \text{O}$, $(\text{L}\cdot^+)\text{Fe}^4 = \text{O}$, L 为有机络合物, $\text{L}\cdot^+$ 为带一个电荷的有机络合氧化物。

Walling 和 Kato 的研究指出, Fenton 反应产生的亚铁离子与过氧化氢反应产生铁水络合物。



当 pH 为 3~7 时,上述络合物变成



以上反应方程式表达了 Fenton 试剂所具有的絮凝功能。Sheng H Lin 的研究表明, Fenton 试剂所具有的这种絮凝/沉淀功能是 Fenton 试剂降解 COD 的重要组成部分^[8]。

2 影响 Fenton 试剂处理效率的因素

2.1 pH 值

因为 Fe^{2+} 在溶液中的存在形式受制于溶液的 pH 值。所以 Fenton 试剂只在酸性条件下发生作用,在中性和碱性环境中, Fe^{2+} 不能催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 。研究者普遍认为,当 pH 值在 2~4 范围内时,废水处理效果较好,最佳效果出现在 pH 值 = 3 时。Lin 和 Peng^[9]在采用 Fenton 试剂处理纺织废水时发现,当 pH 值增加并超过 3 时,废水中的 COD 迅速升高,从而得到最优点 pH = 3。在该条件下, COD 的去除率达到 80%。

Casero^[10]将 Fenton 试剂运用于芳香胺废水处理时发现, o-联茴香胺转化成开环有机物的过程与起始 pH 值无关。反应完全后,废水的 pH 值比起始 pH 值有所下降。原因可能是 Fenton 反应产物 Fe^{3+} 水解使 pH 值下降。同时, Fenton 试剂在较宽的 pH 值范围都能降解有机物,这就避免了对废水的缓冲。

2.2 Fenton 试剂的配比 ($[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$)

在 Fenton 反应中, Fe^{2+} 起到催化剂的作用,是催化 H_2O_2 产生自由基的必要条件。在无 Fe^{2+} 条件下, H_2O_2 难于分解产生自由基。当 Fe^{2+} 浓度很低时,反应 (1) 速度很慢,自由基的产生量小,产生速度小,使整个过程受到限制。当 Fe^{2+} 浓度过高时,会将 H_2O_2 还原且被氧化成 Fe^{3+} ,造成色度

增加。

J Yoon^[11]研究了不同 $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$ 比值对反应的影响。在 $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 2$ 环境中,当有机物不存在时, Fe^{2+} 在几秒内消耗完。有机物存在时, Fe^{2+} 的消耗大大受到限制。但不管有机物存在与否, H_2O_2 都在反应开始的几秒内被完全消耗。这表明,在高 $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$ 比值条件下,消耗 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基的过程在几秒内进行完毕。在 $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 1$ 环境中,当有机物不存在时, H_2O_2 的消耗在反应刚开始时消耗迅速,随后消耗速度缓慢。有机物存在时, H_2O_2 的消耗在反应刚开始时非常迅速,随后完全停止。但不管有机物存在与否, Fe^{2+} 在反应刚开始后不久就被完全消耗。因此,反应开始时加入的 Fe^{2+} 在 90 min 内都不能使 H_2O_2 反应完。在 $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2] < 1$ 条件下,和 $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 1$ 时一样, Fe^{2+} 在反应刚开始后不久就被完全消耗,但 H_2O_2 被完全消耗的时间更长。

2.3 反应温度

根据反应动力学原理,随着温度的增加,反应速度加快。但对于 Fenton 试剂这样的复杂反应体系,温度升高,不仅加速正反应的进行,也加速副反应。因此,温度对 Fenton 试剂处理废水的影响复杂。适当的温度可以激活 $\cdot\text{OH}$ 自由基,温度过高会使 H_2O_2 分解成 H_2O 和 O_2 。

Sheng 用 Fenton 试剂处理退浆废水时发现,最佳的反应温度出现在 30℃。低于该温度,出水的 COD 迅速升高。这可能是由 $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 的反应缓慢造成的。温度高于 30℃ 时,由于 H_2O_2 分解带来的不良影响, COD 去除率增加缓慢。Basu 和 Somnath^[12]用 Fenton 试剂处理三氯(苯)酚时发现,温度低于 60℃ 时,温度对反应有正效应,高于 60℃ 时,不利于反应的进行。以上研究者们所得出的不同效果,可能是由于不同的废水成分造成的。

2.4 投加方式

正如前面提到, Fenton 试剂在不同的 $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ 比值下具有不同的处理功能。 FeSO_4 大于 H_2O_2 时, Fenton 试剂具有化学絮凝作用。当后者大于前者时, Fenton 试剂具有化学氧化功能。因此,将整个反应过程分为两步进行,两步中考察不同的侧重点,可能具有实际意义。Battistoni^[13]在实

验中将 Fenton 试剂的一次投加 ($\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 比值为 400/1 000) 和二次投加 ($\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 比值为 300/100, 100/900) 进行比较, 结果发现, 尽管反应进行到第二步时 COD 的去除率有累积效应, 但总的去除率并没有明显的提高。

2.5 化学絮凝

在 Fenton 氧化过程中, 产生大量大小不一的絮凝物。Walling 和 Kato 认为这些细小的絮凝物是 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 链反应中产生的铁水络合物。絮凝物由于体积微小, 在废水处理中难于沉降。Sheng H Lin 采用 Fenton 试剂处理表面活性剂废水时发现, 废水静置 24 h 后, NTU 仍大于 5, 远未达到排放要求。实验证明, 化学絮凝能快速有效地去除细小的絮凝物, 提高 COD 去除率。此外, 化学絮凝有利于去除 Fenton 氧化过程出水中的铁离子。Sheng H Lin 在其研究中采用 PAC (聚合氯化铝) 作为絮凝剂, 结果絮凝物在 10 min 内沉淀完毕, NTU 小于 3。而要达到同样的效果, 利用自然沉淀需要至少半天的时间。同时化学絮凝可使废水中的铁离子浓度保持在 2 mg/L 以下。

3 Fenton 试剂处理法的改进形式

3.1 电极—Fenton 法

该法综合了电化学过程和 Fenton 氧化过程, 充分利用了二者的氧化能力。其中电化学反应具有两种氧化作用: 直接氧化, 间接氧化。直接氧化发生在阳极表面, 间接氧化发生在液体内部。污染物在阳极的表面吸收, 并在阳极电子转移的作用下被破坏, 带来了废水的直接氧化。间接氧化是由电化学过程中产生的强氧化剂 (如次氯酸盐) 造成的。当废水中的电导率达到 2 000 $\mu\text{ohm}/\text{cm}$ 时, 间接氧化是主要的氧化过程^[18]。

近年来, 对电极—Fenton 法报道较多。这些报道大致可以分为三类。第一类即 EF-Fenton 法, 将氧气喷射在石墨、多孔碳、阴极碳上, 失去两个电子而产生 H_2O_2 , 并与 Fe^{2+} 发生 Fenton 反应。该法的缺点在于酸性条件下产生的电流很小。第二类即 EF-Feox 法, Fe^{2+} 通过氧化阳极产生。最后一类即 FSR (Fenton 污泥循环系统), 该法包括 Fenton 反应器和一个将氢氧化铁污泥转化成二价铁离子的电池^[19]。

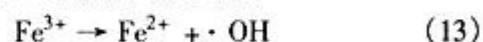
Sheng H Lin 的研究发现, 电极—Fenton 法能大

大提高垃圾渗滤液废水处理中的 COD 去除率。在 pH 值为 4 时, 几乎将其变成无色。 H_2O_2 在最佳投加量 750 mg/L 时, 30 min 内达到了很好的 COD、色度、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、P 的去除率。

3.2 光催化—Fenton 法

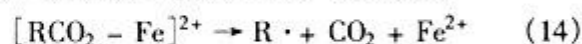
研究者们发现, 用紫外光或可见光照射 Fenton 反应时, Fenton 试剂的反应速率、总有机物的去除率都大大提高^[1,14]。紫外光或可见光照射时, 以下几个光化学反应的发生加速了 $\text{FeSO}_4\text{—H}_2\text{O}_2$ 系统的降解效率。

(1) 溶解性三价铁离子的水解



反应产物 Fe^{2+} 通过反应 (1) 又可产生第二代 $\cdot\text{OH}$ 。有几种三价铁离子具有这种对光的活性, 如 Fe^{3+} 、 FeOH^{2+} 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 。这些离子在反应中的重要性依赖于 pH 值和光源的波长。

(2) 三价铁离子螯化中间产物的水解



这些中间产物大多是含羧基和羟基的多配位体。 $\cdot\text{OH}$ 自由基并不参与这些反应, 因此, 反应中不要求有 H_2O_2 。

(3) 有机化合物直接水解

J L Acero 的研究发现, 光—Fenton 反应的最佳反应 pH 值也是 3。这是因为, 当 pH 值 = 3 时, 大约一半的三价铁离子以 Fe^{3+} , 一半以 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 形式存在。它们都是对光具有活性的物质。pH 值高于 3 时, Fe^{3+} 将以氢氧化铁的形式沉淀。pH 值低于 3 时, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 的浓度会下降^[15,16]。

E Balanosky 采用 (a) 36 W、波长 = 366 nm Philips 光源, (b) 40 W、波长 = 420 nm Philips 光源, (c) 140 W、波长 = 366 nm Philips 光源进行比较研究。通过 (a) 和 (c) 的结果发现, 同在波长为 366 nm 的环境下, 光源强度的增加并不会对反应有明显的正面影响。说明 Fenton 试剂的降解效率不依赖于光源的强度, 而与活性载体吸收的光的强度有关。当使用波长更长的可见光 (b) 时, 降解效率下降。这可能是因为 Fe^{3+} 对具有长波长的光吸收能力差^[16,17]。

4 结语

Fenton 试剂能氧化绝大部分有机物, 是一种具

有应用潜力的废水处理技术。该法具有以下优点。

1) 反应 (1) 中产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基能迅速和废水中的绝大部分有机物反应, 如乙醇、染料、氯苯、杀虫剂、多环芳香烃等。2) 反应中使用的试剂不会造成二次污染, 且容易控制。3) H_2O_2 已经被运用于废水处理, 减少 COD, 加入的 FeSO_4 是廉价的药品, 所以 Fenton 试剂氧化法是一种经济的废水处理方法。4) Fe^{2+} 能通过电化学反应得到再生。笔者认为随着研究的深入, 该法最终会成为一种有效的水处理技术。

5 参考文献

- [1] Joseph J Pignatello. Dark and photoassisted Fe^{3+} - Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environ Sci Technol*, 1999, 26(5): 944 ~ 951
- [2] Kang Shyh-Fang, Wang Teh-Hsiu, Lin Yen-Han. Decolorization and degradation of 2, 4-dinitrophenol by Fenton's reagent. *Environ Sci Health. Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 1999, 34(4): 935 ~ 950
- [3] Park T J, Lee K H, Jung E J, et al. Removal of refractory organics and color in pigment wastewater with Fenton oxidation. *Water Sci Technol*, 1997, 39(10): 189 ~ 192
- [4] Balanosky E, Herrera F, Lopez A, et al. Oxidative degradation of textile waste water. Modeling reactor performance. *Water Res*, 2000, 34(2): 582 ~ 596
- [5] Lin Sheng H, Chang Chih C. Treatment of landfill leachate by combined electro - Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Res*, 2000, 34(17): 4243 ~ 4249
- [6] Rivas Francisco J, Beltran Fernando J, Frades Jesus, et al. Oxidation of p - hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Res*, 2001, 35(2): 387 ~ 396
- [7] Shen Zhemin, Jia Jinping. Dye-wastewater treatment effect with three - dimensional activated carbon fiber electrode method and Fenton reagent method. *Shanghai Jiaotong Univ*, 2000, 34(11): 1531 ~ 1534
- [8] Sheng H Lin, Cho C Lo. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Wat Res*, 1997, 31(8): 2050 ~ 2056
- [9] Lin S H, Peng C F. Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent. *Environ Sci Health*, 1995, A30: 277 ~ 283
- [10] Inmaculada Casera, Dolores Sicilia. Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent. *Wat Res*, 1997, 31(8): 1985 ~ 1995
- [11] J Yoon, Y Lee. Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment. *Water Sci Technol*, 2001, 44(5): 15 ~ 21
- [12] Basu Somnath, Wei Irvine W. Mechanism and kinetics of oxidation of 2, 4, 6 - trichlorophenol by Fenton's reagent. *Environmental Engineering Science*, 2000, 17(5): 279 ~ 290
- [13] Battistoni P, Boccadoro R. Optimization of chemical and physical pretreatments in a platform for the treatment of liquid industrial wastes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(21): 4506 ~ 4512
- [14] Lunar Loreto, Sicilia Dolores. Degradation of photographic developers by Fenton's reagent: Condition optimization and kinetics for metol oxidation. *Water Research*, 2000, 34(6): 1791 ~ 1802
- [15] J L Acero, F J Benitez. Degradation of p-hydroxyphenylacetic acid by photoassisted Fenton reaction. *Water Sci Technol*, 2001, 44(5): 31 ~ 38
- [16] R Aplin, A J Feltz. Effect of Fe^{3+} - ligand properties on effectiveness of modified photo - Fenton processes. *Water Sci Technol*, 2001, 44(5): 23 ~ 30
- [17] E Balanosky. Oxidative degradation of textile waste water: Modeling reactor performance. *Wat Res*, 2000, 34(2): 582 ~ 596
- [18] Lin Sheng H, Chang Chih C. Treatment of landfill leachate by combined electro - Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Res*, 2000, 34(17): 4243 ~ 4249
- [19] Huang Yao-Hui, Lee Shen-Nan. Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by Electro - Fenton method. *Water Res*, 1999, 33(3): 751 ~ 759

A Review on Fenton Oxidative Technology in Wastewater Treatment

Xiong zhong Lin yan

Abstract The application of Fenton oxidative technology in wastewater treatment is attracting more and more attention. A comprehensive description of its recent developments and studies, including the principle of Fenton reaction, experimental variables, and modified Fenton reactions is presented. It is believed that Fenton oxidative technology is a kind of wastewater treatment technology with bright future.

Key words Fenton agent oxidative technology wastewater treatment

循环冷却水中微生物的控制

王劲松 胡勇有
(华南理工大学造纸与环境工程学院, 广州 510641)

摘 要 分析了循环冷却水中微生物的来源和危害, 探讨了微生物污染的控制方法, 介绍了不同微生物控制药剂在循环冷却水处理中的应用。
关键词 循环冷却水 微生物 杀生剂

在循环冷却水系统运行中的三个主要问题是污垢、沉积和腐蚀, 它们均直接或间接地与冷却水系统中的微生物有关^[1]。一方面, 循环冷却水体中的产粘泥菌、产硫化物菌、硫酸盐还原菌、硝化菌、铁细菌、藻类等引起污垢、粘泥、腐蚀等问题; 另一方面, 循环冷却水系统为这些微生物的生长提供了适宜的条件。这样给整个系统带来极大的危害, 进而影响工业生产和人们的生活。因此, 在循环冷却水系统中, 对微生物的控制非常重要。

1 微生物来源及其危害^[2-6]

循环冷却水一般在 25~45℃, pH 值在 7.0 左右的条件下工作, 微生物主要通过以下途径进入水体: (1) 由原水和补充水介入; (2) 对于敞开式冷却系统 (大多数的工业循环冷却水采用), 循环水在凉水塔、水池等露天场所, 由空气介入水体; (3) 由泄漏的被冷却物质介入。表 1 总结了循环冷

却水中常见的微生物 (包括细菌、真菌和藻类) 及其适宜生长条件和产生的问题。

由表 1 可以看出, 循环冷却水系统具有适合微生物生长的条件, 由微生物污染带来的问题若得不到解决, 必然会产生严重的后果。具体地说, 微生物的危害主要有两个方面: 一是微生物形成的生物粘泥和藻类的附着物会降低冷却塔与换热设备的效率, 增加压力损失, 严重的还会堵塞冷却塔填料和换热设备的管路, 造成故障; 二是微生物能形成氧浓差电池或者微生物的代谢产物直接与金属发生反应, 引起管道和换热设备的腐蚀甚至穿孔。冷却水中微生物的腐蚀形态, 可以是严重的均匀腐蚀或点蚀, 也可以是缝隙腐蚀、氢脆和应力腐蚀破裂。最近的研究认为, 微生物形成的生物膜是腐蚀、结垢和污垢出现的前因, 微生物对循环冷却水系统的危害不容忽视。

表 1 循环冷却水中常见微生物生长条件及其产生的问题

	微生物种类	生长温度/℃	适宜 pH 值	产生的问题
细 菌	好气菌（能产生胶囊）	20 ~ 40	4 ~ 8	产生严重的细菌粘泥
	好气菌（能产生孢子）	20 ~ 40	5 ~ 8	产生难于杀死的细菌粘液芽孢
	好氧硫细菌	20 ~ 40	0.6 ~ 6	可把硫或硫化物氧化成硫酸
	硫酸盐还原菌	20 ~ 40	4 ~ 8	产生 H ₂ S，引起腐蚀
	铁细菌	20 ~ 40	7.4 ~ 9.5	形成 Fe (OH) ₃ 沉积物及粘泥
真 菌	线状菌	0 ~ 38	2 ~ 8	破坏木材中的纤维素，产生粘液
	类酵母菌	0 ~ 38	2 ~ 8	使水和木材染色，产生粘液
	担子型菌	- 2 ~ 38	2 ~ 8	使木材内部腐烂
藻 类	绿藻	30 ~ 40	5.5 ~ 8.9	附着管壁、塔体上生长，影响冷却效果， 残体脱落产生粘垢和沉积物
	蓝藻	35 ~ 40	5.0 ~ 8.9	
	硅藻	18 ~ 35	5.5 ~ 8.9	

2 微生物控制方法^[5-10]

在循环冷却水系统中,为了有效地控制微生物,应从微生物源头、微生物生长所需营养物质、微生物生存繁殖所需环境条件三个大的方面来考虑。常用的控制方法有以下几种。

2.1 水质的控制

水质的好坏直接关系到微生物在循环冷却水系统中的种类和数量,控制水质主要是控制悬浮物和微生物的养料。原水和补充水中的悬浮物中包含大量的微生物,它是微生物的直接载体,必须严格控制原水和补充水中的悬浮物浓度。GB50050-95《工业循环冷却水处理设计规范》(简称《设计规范》)中要求循环冷却水中悬浮物的含量应控制在 ≤ 20 mg/L(对于一般换热器)或 10 mg/L(对于板式、翅片管式和螺旋板式换热器)。

油类是微生物的养料,应尽可能地防止它泄漏入冷却水系统中。《设计规范》中要求,循环冷却水中的油含量应 < 5 mg/L(一般企业)或 < 10 mg/L(炼油企业)。如果泄漏入冷却水系统中的油较多,则应及时清除。清除漏油的方案应包括机械除油和化学清洗两部分内容。而对于氮肥厂,厂区大气中含有大量的 NH_3 、 NO_2 为微生物生长提供了足够的氮源,所以用于氮肥厂的循环冷却水应尽量避免氮源的进入。

2.2 采用杀生涂料

在防微生物腐蚀的涂料中加一些杀生药剂,如:偏硼酸钡、氧化亚铜、氧化锌、三丁基氧化锡等。采用这类涂料可抑制冷却水中的微生物,防止设备被微生物破坏腐蚀。用改性水玻璃、氧化亚铜、氧化锌和填料等制成的防藻涂料在冷却水塔和水池壁上涂刷,不但可以抑制藻类的生长,还可以抑制冷却水中异养菌的生长。

2.3 控制微生物生长所需环境条件

微生物生长和繁殖过程中,环境条件是至关重要的。适宜的水温、pH值和阳光是微生物赖以生存的必要条件。在循环冷却水中,为了防止金属设备腐蚀,冷却水的pH值一般控制在 $6 \sim 9$,而这也是微生物生长、繁殖的最佳范围。另外,冷却水的温度一般也不会太高,因此,基于循环冷却水系统本身的需要,水温和pH值适合微生物的生长和繁殖。但是,对于好氧菌,可以通过控制冷却水中的

溶解氧来控制。而对于另外一个影响微生物生长、繁殖的条件——阳光,可以采取避光的措施来实现对一些微生物(尤其是藻类)的控制,为了避免阳光的照射,应在水池上加盖,冷却塔的进风口可安装百叶窗。

2.4 旁路过滤和混凝沉淀

在循环冷却水系统中,设计安装用砂子、无烟煤、活性炭等为滤料的旁滤装置,通过过滤,可除去冷却水中大部分悬浮物、污泥、微生物残骸,使循环水的浊度降低,这是一种控制微生物生长十分有效的措施。通过旁流过滤,可以在不影响冷却水系统正常运行的情况下除去水中大部分微生物。一般而言,敞开式循环冷却水的旁流过滤水量可按循环水量的 $1\% \sim 5\%$ 确定。

在补充水的前处理中或循环冷却水的旁流水处理过滤中,常使用铝盐或铁盐的混凝剂或高分子絮凝剂(如聚丙烯酰胺)除去水中的悬浮物和微生物。这些药剂能在絮凝沉淀过程中将水中的各种微生物随生成的絮凝体一起沉淀下来,从而把它从水中除去。用混凝沉淀除去的微生物可达水中微生物的 80% 左右。

2.5 定期清洗

用物理或化学的方法定期对循环冷却水系统进行清洗,可以有效去除微生物生长所需的营养物质(渗入冷却水中的有机物),从而抑制了微生物的生长;通过对管道、设备表面上的粘泥、腐蚀产物和各种微生物的清洗,一方面可以将部分微生物从循环冷却水系统中直接清除出去,另一方面通过剥离作用,破坏了微生物的保护层(污垢等),使得微生物直接暴露于外面,为杀生剂发挥良好的作用创造了有利的条件。

2.6 噬菌体法

噬菌体是一种在适宜条件下能够裂解细菌的微生物,又称细菌病毒。这种细菌病毒与动物病毒、植物病毒不同,它们只对细菌的细胞发生作用,故是一种很小的但非常有用的病毒。噬菌体靠寄生在叫做“宿主”的细菌里进行繁殖。繁殖的结果是将“宿主”吃掉,这个过程叫做溶菌作用。利用噬菌体去防止和消除冷却水中的微生物粘泥是一种颇有前途的生物学方法。

2.7 投加杀生剂

这是微生物控制用得最多也是最有效的方法。

杀生剂的主要作用是灭菌杀藻和抑制微生物生长,它对微生物的影响是多方面的,通常通过影响微生物的生长分裂、孢子发育并产生呼吸受到抑制、细胞膨胀、细胞质体瓦解和细胞壁破坏等不正常现象,而达到抑制和杀生的目的。杀生剂对微生物的作用机理主要有如下方面:(1)损坏细胞壁:杀生剂使细胞壁纤维及结构变形,从而不能完成正常的生理功能。有的使细胞壁形成受阻,而使细胞壁崩裂致使细胞质体裸露。(2)破坏细胞膜:杀生剂可使膜的“镶嵌”处及疏水链中裂缝增加或变大,或者杀生剂分子的亲脂部分溶解膜上的脂质部分形成微孔,如季胺盐类。(3)破坏线粒体的机能:线粒体是细胞呼吸贮能的重要所在。(4)使核酸代谢受阻:DNA、RNA 和 mRNA 受到杀生剂的破坏,从而影响代谢。(5)对酶系作用:有一些杀生剂能与微生物中的酶发生物理、化学反应,从而破坏微生物的蛋白质等的合成。(6)直接与细胞内组分的作用。

2.8 其他方法^[7,11-13]

对循环冷却水系统中的微生物控制,除了以上

的方法外,最近又出现了一些新的方法:(1)磁化处理法。细菌在磁场中可看成是 0.5~1 μm,长度为 1~8 μm 的磁偶极子,当其随水流动通过梯度磁场时,受到磁力的作用以及感应电流的作用。当感应电流达到一定的阈值时(10⁻³ A/m²),会使细胞破坏或改变离子通过细胞膜的途径,使蛋白质变性或破坏酶的活性。(2)臭氧处理法。臭氧能与蛋白质结合,从而钝化细胞还原酶的活性。在 1990 年第 51 届国际水会议上,美国全国水处理公司的 Pryor 介绍了该公司在最近 3 年内,用臭氧成功地处理了 130 多处冷却塔的循环水。试验表明,它具有十分优良的杀菌活性,剥离粘泥作用较强,同时还兼具侵蚀阻垢作用,用它处理循环冷却水,其浓缩倍数可达 30~50。(3)静电水处理。静电水处理是将循环冷却水流经一静电水发生装置中的强静电场,从而对水进行防垢溶垢和杀菌灭藻的一种物理处理方法。

表 2 杀生剂对循环冷却水系统中微生物的杀生效果及其性能

杀生剂类型	杀生剂名称	细 菌				真菌	藻类	特 性
		粘泥形成菌 形成芽孢的	粘泥形成菌 不形成芽孢的	铁沉积细菌	腐蚀性细菌			
氧化型杀生剂	氯	+	+++	+++	—	+	+++	氧化性强,不便于运输,对金属、木材均有腐蚀性,在水中易生成三氯甲烷,pH 值>7.5 时杀生性能降低。
	溴	+	+++	+++	—	+	+++	氧化性较强,对金属、木材腐蚀性不及氯,对 pH 值变化有较强的适应性。
	二氧化氯	++	+++	+++	++	++	+++	氧化性强,具有广谱的杀生性,不受 pH 值影响,不稳定。
	过氧化氢	+	+++	+++	+	+	+++	强氧化性,易分解,低温、低浓度时活性降低。
	臭氧	+++	+++	+++	+++	+++	+++	强氧化性,广谱的杀生性,很不稳定,只能现场发生和使用。
非氧化型杀生剂	季铵盐	—	+++	+++	++	+	++	阳离子型表面活性剂,使用过程中有泡沫生成。
	有机锡化合物——季铵盐	+	+++	+++	+++	++	+++	阳离子型表面活性剂,使用过程中有泡沫生成。
	二硫氰基甲烷	++	+++	++	++	+	+	非离子型,pH 值>7.5 时,因水解而失效。
	异噻唑啉酮	++	+++	++	++	++	+++	非离子型,运输时有危险。
	铜 盐	+	+	+	—	+	+++	钢设备上能析出铜,引起电化学腐蚀。
	有机溴化物	+++	+++	+++	++	—	+	易水解,必须用原液加入不能稀释使用。
	有机硫化物	++	+++	++	++	++	—	阴离子型,可使铬酸盐还原,排放物有毒

注:+++效果极好;++效果很好;+效果好;—使用无效。

3 控制微生物的水处理药剂^[1,2,14,15]

为了有效控制循环冷却水系统中的微生物,根据作用机理的不同,通常可以分为三类:絮凝剂、生物制剂和杀生剂。这三类药剂中,杀生剂用得最多,也最有效。在循环冷却水系统中常用的絮凝剂有铁盐、铝盐和聚丙烯酰胺等,生物制剂主要是指噬菌体。杀生剂可分为氧化性杀生剂和非氧化性杀生剂两类。表2列出了一些杀生剂对循环冷却水系统中的微生物的杀生效果及其性能。

随着人们环保意识的增强,在杀生剂选用上也越来越严格,既要考虑杀生剂的杀生效果,又要考虑杀生剂本身的安全性和经济性。在新型杀生剂的研究开发上,氯系杀生剂逐渐被对环境友好的溴系杀生剂所取代;单一的杀生剂逐渐被复合型配方的杀生剂所取代。

4 结束语

循环冷却水在整个工业用水中占有相当大的比例,提高循环水的浓缩倍数对于节约用水和推动我国的可持续发展战略有着迫切的现实意义,而微生物污染制约着浓缩倍数的提高。由此可见,微生物的控制在整个循环冷却水系统中有着举足轻重的作用,研究开发高效、低廉的微生物控制技术和药剂势在必行。

5 参考文献

[1] 鲍其鼎,何高荣,季淑邑.冷却水处理中杀生剂研制

与使用的新进展.工业水处理,2000,20(1):5~9

- [2] 陈复.水处理技术及药剂大全.中国石化出版社,2000.212~220
- [3] 胡适嵩.循环冷却水处理用杀生剂及其发展动向.湖北化工,1994(3):44~47
- [4] 周本省.冷却水系统中控制微生物用的杀生剂.化工机械,1995,22(5):53~61
- [5] 许保玖.给水处理理论.中国建筑工业出版社,2000(1):821~825
- [6] 夏明珠.工业冷却水用杀生剂的研究.现代化工,1998,8:15~20
- [7] 周本省.冷却水系统中微生物生长的控制方法和控制指标.化工机械,1997,24(1):54~61
- [8] 鄢和生,等.石油化工再生水回用时微生物的控制.石油化工环境保护,1996,4:56~60
- [9] 齐永红,等.高pH值条件下合成氨厂冷却水系统微生物的控制.工业水处理,1999,19(4):38~46
- [10] 陈俊芹,吕人豪.应用噬菌体控制工业循环冷却水有害微生物的研究.应用生态学报,1994,5(1):83~88
- [11] 齐连惠.工业循环冷却水处理技术研究动态.环境科学进展,1999,7(1):78~82
- [12] 耿士锁,袁嗣兵.循环冷却水处理的新方法研究.环境科学与技术,1997(2):28~30
- [13] 吴德军,田笠卿,毛国瑶.静电水处理现状.工业水处理,1982,2(2):17~20
- [14] 李绍全.循环冷却水用杀菌剂综述.工业用水与废水,2000,31(2):7~9
- [15] 谭美军.工业水处理杀菌剂概况.中氮肥,1995(2):15~18

Control of Microbe in Recycle Cooling Water System

Wang Jingsong Hu Yongyou

Abstract Microbe intake and its harm in recycle cooling water system are analyzed. Methods of controlling microbe are discussed. Different microbe-controlling agents are introduced in details.

Key words recycle cooling water microbe sterilizing agent

影响废水处理中油脂生物降解的因素

张 英 赵继伦 梁世中

(华南理工大学食品与生物工程学院, 广州 510640)

摘 要 影响油脂降解的因素很多。文章分析了温度、pH、表面活性剂、溶解氧量、油脂含量、长链脂肪酸的抑制等 6 个影响因素。

关键词 废水处理 油脂 生物降解 影响因素

油脂废水是含油废水的一类,在食品加工、肉类联合加工、合成洗涤剂厂及餐饮业的生产过程中都不断有这类废水排出。由于此类废水含有大量的表面活性物质及其他杂质,增加了处理的难度;同时,油脂废水处理过程中,操作条件的控制对废水的降解也有重要的影响,所以控制好工艺条件也是必不可少的因素;另外,油脂降解产物的抑制也对油脂的降解增加了难度。基于以上原因,在油脂废水处理过程中,要选择合适的处理方法和合适的操作条件,首先是全面了解影响油脂废水生物处理的因素。

1 温度

温度的影响有三个方面的。温度适中,微生物生长繁殖加快,除油率高,升高或降低温度,部分除油菌进入内源呼吸期,开始代谢自身细胞内的营养物质,并逐渐死亡,此时菌体的生长、繁殖速率减慢,导致除油率下降^[1]。另一方面,温度对脂肪酶的活性也有影响,一定的脂肪酶有一定的最适作用温度,超出最适温度范围,酶的活性都有一定程度的下降。据国内有关文献报道,目前筛选的油脂降解菌多为嗜温微生物,其酶最适作用温度为 30~40℃。最后,温度也可以影响物质的运输状况,控制物质运输的主要参数如粘度、扩散速率、甘油三酯和游离脂肪酸的水溶性都随着温度的升高而影响显著,虽然随着温度的升高,溶解在水中的氧减少,但研究表明:物质传递系数的显著增加能够导致氧的有效运输^[2]。同时在较高的温度下进行脂降解的另一个优点是可以净化操作,当温度高于

60℃时,能够避免人类病原体的积累及感染其他杂菌,所以人们都在尽量筛选嗜热微生物来降解油脂^[3]。基于以上原因,在油脂废水的降解过程中,要充分考虑各种因素,选择合适的处理温度,一般水温保持在 20~40℃。

2 pH 值

在生物处理阶段,pH 值对除油效率的影响,主要表现在对细胞内酶分子的活性作用上,随着 pH 值的变化,酶分子的酸性及碱性氨基酸侧链基团处于不同的解离状态,具有催化活性的基团在总酶量中的比例不同,使得酶分子的催化能力也不一样。在合适的 pH 值范围内,总酶量中活性基团的比例迅速增加,酶分子的催化能力增强,对油脂降解能力增大。胞外脂肪酶多为碱性酶,在生物处理过程中,通常控制废水的 pH 值为 7~10。

3 表面活性剂

表面活性剂对油脂废水的降解影响是多方面的。首先,影响脂肪酶的产量及活性。脂肪酶是胞外酶,其细胞壁会阻止酶向体外分泌。通过在培养基中加入表面活性剂,可增大细胞壁的通透性,提高产酶量^[4]。碱性脂肪酶与表面活性剂之间存在相互作用,国内陈小泉等人^[5]对阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂与碱性脂肪酶的相互作用进行了深入的探讨,发现在较低的浓度范围内(10^{-6} ~ 10^{-5} mol/L),阴离子表面活性剂的疏水基进入酶分子的结构域中的机率很小,而少量的表面活性剂分子与酶分子形成复合物,有利于催化水解,随着

表面活性剂浓度增大出现一最大活性（相对活性约为120%）；当溶液中表面活性剂分子数目增多，而且酶分子与阴离子表面活性剂分子的静电作用逐渐增强，酶的活性逐渐下降。对于非离子表面活性剂，也存在同样的情况，随着浓度的增加，酶活性升高，然后在某一临界点以后几乎垂直下降。

表面活性剂也影响物质的运输。在油脂废水降解中加入表面活性剂或溶剂如甲醇，生物降解速率显著提高。主要是由于表面活性剂能够从废水中有效地抽提出油脂并且促进其乳化，使油脂较为分散^[2]。目前常用的表面活性剂有土温、聚乙二醇等。

除此之外，表面活性剂最大的不足是影响氧的传递，使氧的溶解有一定的迟缓期，迟缓期的长短与气/油界面的结构有关^[6]。

4 DO 浓度

溶解氧对生物处理油脂废水影响较大。有研究表明：中量曝气时（DO为1.25 mg/L），油脂的除去率达93.1%（好气异养菌、光合细菌、化能自养菌3类菌株的混合制剂在30℃下光照条件下反应40 h）。这是因为气液相的接触面积增大，从而减少氧传递过程的阻力，同时能使菌体均匀地悬浮于废水中，有利于营养物质的吸收和代谢物的分散。当曝气量增至最大时（DO为2.50 mg/L），油脂除去率变化不大，这说明微生物的生长和代谢都有一最适氧浓度，氧浓度过高反而会抑制菌体的生长和代谢^[7]。同时在使用活性污泥进行处理时，过大的通气量会破坏活性污泥絮凝体，从而使反应器的处理能力下降。当然，对于不同的油脂降解菌，对溶氧值的要求也不一样，有的为3 mg/L（活性污泥），有的高达6 mg/L（混合除油菌剂），因此在进行生物处理时，要确定最适溶氧浓度。

5 油脂含量

废水中的主要成分油脂严重影响氧的传递，它通过在活性污泥表面形成一层油脂层，同时，活性污泥中油脂的存在与丝状放线菌的出现有关，这种放线菌能够产生稳定的泡沫，对油脂降解极为不利。另外，当油脂沉积于管道上时，经常会引起操作的中断，特别是乳化油和脂的存在，使得在利用絮凝物时会引起物理化学工艺如浮选、沉淀等不是很有效，同时产生有问题的污泥。在废水生物处理

过程中，油脂浓度对除油效果影响较大：当油脂浓度较低时，如当油初始浓度为1 000 mg/L，用大肠杆菌处理12 h后除油率可达98.0%，在同一时间内，除油率随着油浓度的增加而降低。分析原因可能是高浓度的油脂对微生物的活性产生抑制作用。因此在生物降解之前进行前处理很有必要。

常用的物理前处理有离心、沉淀、超滤、隔油等。采用超滤的方法可以有效地除去多酚、难以降解的脂等，但选择性差。隔油是为了除去大部分浮油和悬浮物。废水进入隔油池前，先进入一隔溶剂池，池中间有一隔板，悬在空中，溶剂截留在水上面，废水从下面流过，进入进水管，在澄清区油品上浮与水分离，固体杂质沉淀下来，截留下来的油品可由自由转动的集油管定期排出^[8]。

化学前处理方法较多，有在废水中添加絮凝剂如硫酸铝，使得残存的游离油脂和乳化油脂粘接并大，经气浮粘附而浮上，出水油脂基本达标，再进入生物转盘氧化池进行生物吸附、吸收，使废水达标排放^[9]。有些油脂加工废水在生物治理之前，先进行破乳处理，以回收一部分油脂，一般选择酸作破乳剂，如盐酸、硫酸等。在破乳反应器中，加入稀释后的盐酸，搅拌，使废水pH为5~6，在此条件下，生成不溶于水的脂肪酸，从而破坏了油脂的乳化状态，使油脂与脂肪酸一起从废水中分离出来^[10]。另一种化学前处理是皂化反应。X Lefebvre等^[11]对两份相同的油脂废水进行研究，其中一份加入KOH（0.5 mol），在80℃的情况下处理30 min，然后将它们在相同的条件下进行生物降解，结果显示皂化后的脂降解速率是没有皂化的3~4倍。在此过程中，脂的水解、溶解及乳化是降解速率提高的主要因素。

国外有人采用物理——化学前处理法，进行实验室阶段的废水处理。它分为三步：物理处理包括沉淀、离心、过滤、超滤；经过以上处理后，再在样品中加入CaO溶液（50 g/L），直到达到所要求的pH值，然后沉淀或离心处理。最后在废水中加入皂土（B-3378 Sigma）和Ca(OH)₂，使pH=6.5，再进行沉淀或离心处理。经过上述处理，油脂的除去率达99.5%，多酚的除去率为43%^[12]。

6 长链脂肪酸的抑制

长链脂肪酸的抑制是影响油脂降解的主要生物学因素。很早人们就发现油脂水解产物脂肪酸对油

脂降解有抑制作用, 当以橄榄油为唯一的碳源和能源, 采用 IHI-91 杆菌对其进行水解, 在不同的橄榄油起始浓度下, 测定菌体的生长速率, 当油酸浓度增加时生物量产量下降, 当油酸浓度达到 430 mg/L 时, 菌体生长受到完全抑制^[3]。所以在油脂降解过程中, 必须避免油酸浓度超过临界值。为了降低油酸的抑制, 人们研究了各种方法。有在废水进行生物处理前先稀释以降低油脂的浓度。现在人们普遍采用的是在油脂进入生物体内降解之前先进行皂化反应, 防止脂肪酸在细胞体内高浓度积累。也有设想通过脂肪酸的进一步 β 氧化来除去积累的脂肪酸, 这方面尚未见报道。

7 参考文献

- [1] 赖万东, 杨卓如, 陈焕钦. 油脂废水的生物降解研究. 工业用水与废水, 2000, 31 (4): 21 ~ 23
- [2] P Becher, D Koster, M N Popov, et al. The biodegradation of olive oil and the treatment of lipid - rich wool scouring wastewater under aerobic thermophilic conditions [J]. Water Research, 1999, 33 (3): 653 ~ 650
- [3] Peter Becher, Herbert Markl. Modeling of olive oil degradation and oleic acid inhibition during chemostat and batch cultivation of *Bacillus thermoleovorans* IHI-91 [J]. Biotech and Bioeng, 2000, 70 (6): 630 ~ 637
- [4] 乔红群, 徐虹, 付闪雷, 等. 脂肪酶产生菌的筛选及其酶性质 [J]. 南京化工大学学报, 1998, 20 (1): 15 ~ 17
- [5] 陈小泉, 夏季鼎. 碱性脂肪酶与表面活性剂的相互作用 [J]. 日用化学工业, 1995, (4): 1 ~ 5
- [6] Saadet Yapar, Sumer Pecher. Resistance of water and oil soluble surfactant mixtures to oxygen transfer [J]. Colloids and surfaces A, 1999, 149 (1): 307 ~ 314
- [7] 腾农, 徐虹, 欧阳平凯. 油脂废水生物治理法 [J]. 南京化工大学学报, 1999, 21 (3): 59 ~ 60
- [8] 左青, 袁玉宝, 汪宏喜. 油厂含油废水的污染处理及监测 [J]. 中国油脂, 1997, 22 (6): 31
- [9] 杨保华. 浅谈油脂废水的处理 [J]. 甘肃环境研究与监测, 1997, 10 (3): 32
- [10] 苏双喜. 油脂加工废水的治理 [J]. 化工环保, 1997, 17 (6): 377
- [11] X Lefebvre, E Paul, M Mauret, et al. Kinetic characterization of saponified domestic lipid residues aerobic biodegradation [J]. Water Research, 1998, 32 (10): 3031 ~ 3038
- [12] M Becarri, M Majone, C Riccardi, et al. Integrated pretreatment of olive oil mill effluents: Effect of chemical and physical pretreatment on anaerobic treat ability [J]. Water Sci and Tech. 1999, 40 (1): 347 ~ 355

The Factors Effecting on Oil Biodegradation in Wastewater Treatment

Zhang Ying Zhao Jilun Liang Shizhong

Abstract There are many factors effecting on oil and lipid biodegradation. Seven factors such as temperature, pH, surfactants, soluble oxygen, the content of oil and lipid, long chain fatty acid etc are analyzed.

Key words waste water treatment lipid and oil biodegradation influence factors

超过 80% 的地区生物物种面临灭绝危机

最近, 世界野生生物保护基金组织发表了以多伦多大学的杰·科尔科姆助教为中心汇编的题为“生息地的危险”的报告书。该报告书就地球温暖化对生物多样性的影响问题, 提出调查对象的 80% 地区的生物物种存在绝灭危险。世界野生动物保护基金从保护生物多样性的观点出发, 选

定了世界 200 个地区中的 113 个地区, 提出了这 113 个地区因温暖化的发展, 80% 以上的生物群发生变化, 面临灭绝的危险, 推测随着气候的变动, 生物向适于生存地区的移动率约为冰河期的 10 倍, 暗示了灭绝的可能性高。

曹信孚 译自《用水と废水》(日) Vol.44, No.5(2002)

浅谈 SBR 法污泥膨胀的控制

何利红

(兴宁市环境监测站, 广东 514500)

曹绍宇

(玮讯达环保公司, 广州 510000)

摘 要 在废水处理系统发生污泥膨胀的初期, 通过镜检、溶解氧、pH、水温、有机负荷、MLVSS/MLSS 比、N 源、水流冲击负荷的指标的测试和分析, 找出膨胀原因并据此治理, 取得较好的效果。

关键词 屠宰废水 SBR 法 污泥膨胀 控制 治理

某肉联厂废水处理站污水处理量 2 500 t/d, 污水处理工艺采用水解酸化 (HA) - 序批式活性污泥法 (SBR) 工艺。其工艺流程如下: 屠宰废水经沉砂隔油预处理后, 汇同其他污水经格栅机进入集水井, 提至反切式细格栅隔去猪粪、猪毛等粗大悬浮物, 再经水解酸化、SBR 池进行生化反应, 砂滤后排放。水解酸化时间为 12 h, 污泥浓度 (MLSS) 2 500 ~ 3 500 mg/L, 采用池底泵进行污泥搅拌; SBR 池有效容积 400 m³, 采用鼓风曝气, 污泥浓度 4 000 mg/L。其依次完成进水 (1 h) - 曝气 (8 h) - 沉淀 (2 h) - 排水 (2 h) - 闲置等 5 个阶段。

1 问题提出

该污水处理系统自 1997 年 7 月结束调试至 1998 年 8 月期间, 运行正常, 污水处理效果比较理想。但自从 8 月初起, SBR 池污泥沉降性能逐步趋坏, 具体表现在: (1) 停止曝气后, 污泥快速沉降阶段消失, 整个沉降过程似乎都在压缩期内, SV₃₀ 高达 80%, SV₆₀ 也达 60% 以上; (2) 虽然上清液仍较清澈, 但滞留其中的污泥明显比“最佳状态”时多; (3) 停止曝气后 3 h 左右, 污泥即出现上浮, 使上清液无法及时排出。种种迹象表明, 系统已经发生了污泥膨胀。

2 试验和分析

2.1 镜检

在 150 ~ 600 倍的显微镜下观察, 菌胶团占视野的主导地位, 但比较分散: 见到大量丝状菌体结

在一起; 有少量原生动物 (以纤毛虫类为主), 偶尔可见后生动物 (如轮虫、寡毛蠕虫); 视野内经常看到“黑体物质”, 估计是无机颗粒。

分析: (1) 活性污泥的性能虽然趋差, 但仍具备一定的处理能力; (2) 污泥膨胀性质属丝状菌膨胀, 即由丝状菌过量繁殖引起; (3) 污泥中含有的无机成分偏高。

2.2 溶解氧 (DO) 测试

SBR 池开始曝气 10 min 后池体上表面溶解氧为 0.5 mg/L 左右, 2 h 后逐步提高, 至曝气停止前 (即曝气接近 8 h) 溶解氧为 2.5 mg/L, 停止曝气后 10 min DO 为 0.8 mg/L, 并在 2 h (排水前) 保持不变。

分析: (1) 刚曝气时溶解氧量较正常情况偏低, 表明消耗的氧量很大, 污泥承受高负荷, 且污泥中异养菌数量大; (2) 污泥沉淀期, DO 值能保持在非厌氧状态, 应属正常, 同时表明污泥上浮不由厌氧引起。

2.3 pH 及水温测试

SBR 池进水 pH 值在 6.50 ~ 6.85 之间, 未曝气时水温 (8、9 月中午 12 点) 32 ~ 36℃, 曝气时水温 35 ~ 40℃。

分析: 以上 2 项指标属菌胶团能正常适应的范围, 丝状菌不占优势。

2.4 MLVSS/MLSS 比例测试

在日常管理中, 以 MLSS (4 000 mg/L) 作为 SBR 池污泥控制的标准。MLVSS 含量测定 3 次平均

结果(9月5~7日测试)为2650 mg/L, MLVSS/MLSS 比约 66.5%。

分析: MLVSS/MLSS 比例较正常情况偏低, 表明污泥活性不足, 无机成分比例过大(结果印证了镜检的判断), 此应视作污泥膨胀的潜在原因。

2.5 SBR 池有机负荷测试

9月5~7日, SBR 池进水口, 取样 10 次进行 BOD₅ 检测结果, BOD₅ 最低值 625.8 mg/L, 最高值 973.5 mg/L, 平均值 805.3 mg/L。而在污泥膨胀发生前, 即 8 月 1 日和 7 月 16 日的测试记录中, BOD₅ 分别为 572.8 mg/L 和 602.1 mg/L。

分析: 在污泥膨胀发生前后, BOD₅ 负荷约增长 40%~50%, 幅度很大。BOD₅ 负荷突升应视作污泥膨胀的潜在原因。

2.6 微生物 N、P 源分析

肉联污水以屠宰废水为主, N、P 比较丰富。虽然 BOD₅:N:P 未必符合公认的理想比例(即 100:5:1), 但肯定能满足微生物的最低需求量, 即 BOD/N 为 32:1; BOD/P 为 150:1, 因此 C、N、P 比例失调引起污泥膨胀的可能性很小。

2.7 水流冲击负荷

由于 SBR 工艺进水、出水为间歇性, 4 个进水口设在四角均匀分布, 且进水口离池底仅 50 cm, 对活性污泥的冲击不大。

3 膨胀原因判断

从以上测试和分析中可以看出, 至少有两项因素可能导致此次污泥膨胀:

(1) MLVSS/MLSS 比例偏低, 污泥活性不足。主要由于水解酸化池排泥系统设计欠佳, 池内的污泥无法顺畅地排出, 当积累到一定程度时, 无机物质就会随水流入 SBR 池, 并混杂在活性污泥中。

(2) BOD 负荷突然增大令微生物必须重新驯化, 为丝状菌快速繁殖提供了机会。据查, 由于近期猪血价格偏低, 承销商无利可图, 降低了回收利

用的积极性, 致使大量猪血混入污水中, 大大提高了废水的有机含量。

此外, 在调查中我们还发现, 屠宰车间单方面强调清洁, 大幅增加了洗涤剂的用量, 过量表面活性物质的存在, 亦成为污泥膨胀的潜在原因。

4 治理措施

(1) 加强对生产车间鲜血回收的管理, 加大车间清洁生产的宣传和落实力度;

(2) 控制车间的洗涤剂的用量;

(3) 改善水解酸化池排泥设计, 使污泥能够顺利排出;

(4) 加强整个污水处理系统各环节, 特别是 SBR 池进水 BOD、污泥镜检、MLVSS 的检测, 并根据检测的结果适当调整曝气时间、污泥沉淀时间、排泥量等运行参数。以上治理措施从 9 月 10 日开始, 至 10 月 20 日止。SBR 池 SV₃₀ 下降至 30% 左右, 且恢复了快速沉降区; MLVSS/MLSS 提高至 82% 以上, 上清液清澈, 取得了较好效果。

5 经验与教训

(1) 污水站能否正常运作, 与废水源(车间)的管理水平紧密相联; 车间污染控制和清洁生产意识的提高, 有助于保证整个污水处理系统的效果。

(2) SBR 池污泥控制不能以 MLSS 作为唯一依据, 更多时候以 MLVSS 作依据比较科学。

(3) 活性污泥镜检应在污水处理实验中有更重要的位置, 镜检水平直接决定整个污水站的管理水平。

6 参考文献

- [1] 高春娣, 等. 化工污水处理场污泥膨胀与上浮的原因及其控制. 哈尔滨建筑大学学报, 1996, 3, 2
- [2] 姚毅. 活性污泥的表面与其沉降脱水性能的关系. 中国给水排水, 1996, 12 (1)
- [3] 王家玲. 环境微生物学. 北京高等教育出版社, 1998

A Discussion of Sludge Bulking on Sequencing Batch Reactor (SBR)

He Lihong Cao Shaoyu

Abstract In the primary stage of sludge bulking, the reason of bulking was determined by the test and analysis of microscope detection, dissolved oxygen, pH, water temperature, organic load, MLVSS/MLSS ratio, nitrogen, phosphor, etc. Satisfactory results were achieved based on these analysis.

Key words wastewater from slaughterhouse sequencing batch reactor sludge bulking control treatment

地表漫流田培植美人蕉对工业区综合污水深度处理的试验及大田实践

陈镇华

(广州环发经贸发展公司, 广州 510180)

摘 要 根据实验室小试的效果, 设计建设部份培植美人蕉的地表漫流田, 对经二级生化处理以染整废水为主要的工业区综合污水进行深度处理, 获得良好效果, 第一年 COD 去除率平均为 29.6%; 色度去除率平均为 26.6%。随着漫流田运行时间延长, 处理效果显著提高, 运行 2 年后, COD 去除率平均为 49.6%; 色度去除率平均为 41.8%。出水优于国家综合排放一级标准, 可供养殖锦鲤, 灌溉花木及间接回用作为制备工业自来水。

关键词 地表漫流田 美人蕉 综合污水处理

深圳某工业区, 生活污水和漂纱、染整废水等组成的工业小区综合污水日排超过 8 000 t, 原有的污水处理工艺是: 厌氧水解—二级接触氧化—沉淀—排放。二级处理出水 COD_{Cr} 、 BOD_5 达到 GB8978-1996 国家污水综合排放一级标准, 色度达到二级标准。但由于该工业区所在地是缺水地区, 又是二级水源保护区, 为进一步改善处理出水水质, 将二级生化处理的出水再流经 2 200 m^2 人工地表漫流田, 其中约 1/5 面积培植美人蕉作深度处理。实践表明, 培植美人蕉的地表漫流系统, 对去除废水中的 BOD_5 、 COD_{Cr} 和色度都有显著的效果。

1 污水地表漫流处理技术简介

污水地表漫流处理田是将污水有控制地投配到土壤渗透性低, 具有一定坡度, 生长水草或经选择的其他作物的土地表面, 污水在沿坡面以薄层流动过程中不断被净化, 出水以地表径流汇集利用或排放的一种土地处理工艺 (如图 1)。

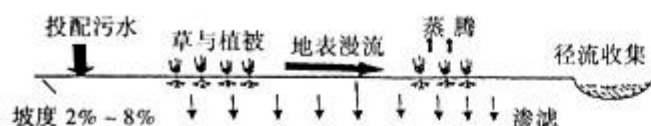


图 1 地表漫流系统示意图

地表漫流田要求选择土壤渗透性较低的粘土、壤土, 或在场地 0.3~0.6 m 处有弱透水层的土地。场地最佳自然坡度为 2%~8%, 最好能经人工建

造形成均匀、和缓的坡面。

地面漫流田对污水预处理的要求视原污水成分是否复杂、污染物浓度高低及对出水水质要求而定。经一级预处理的污水, 再经设计得当的地表漫流田处理, 出水一般可达二级排放标准。我们的实践表明, 以染整废水为主要的工业区综合污水, 经二级生化处理后, 再经地表漫流田处理, 出水优于国家污水综合排放一级标准。可用于养殖观赏鱼锦鲤和灌溉花木, 并可汇集于区内水库, 间接回用作为制备工业用自来水水源。

2 实验室试验

2.1 试验装置流程

污水—厌氧水解池—一级接触氧化池—二级接触氧化池—砂滤池—美人蕉培植池—排放

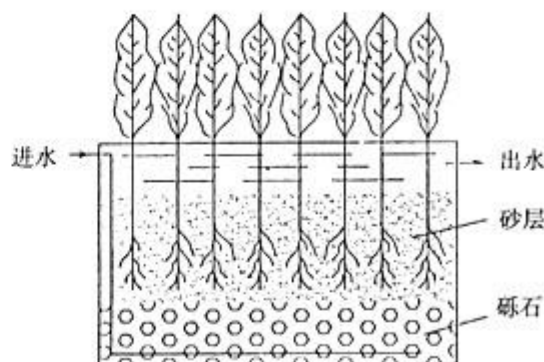


图 2 美人蕉培植池示意图

全套试验装置采用玻璃缸池体。美人蕉培植池结构见图 2。池体玻璃材质, 长 800 mm、宽 250

mm、高 550 mm。池面积 0.20 m²、容积 0.095 m³、砾石层 120 mm、中砂层 300 mm。试验装置日处理废水 0.50 t，即 208 L/h。美人蕉池水力停留时间 4.6 h。

试验用的美人蕉栽入池内沙层前冲洗干净根

茎，去除腐质，称重 7.5 kg，折算水面美人蕉密度为 37.5 kg/m²。

2.2 试验结果

试验测试数据见表 1。根据试验监测数据分析美人蕉的处理效果，见表 2。

表 1 美人蕉池试验数据统计

试验日期	原污水				二级处理砂滤出水				美人蕉池出水			
	COD _{Cr}	色度	pH	水温	COD _{Cr}	色度	pH	水温	COD _{Cr}	色度	pH	水温
1999.11.21	320 ~	781 ~	8.28 ~	19.0 ~	66.9 ~	87 ~	7.29 ~	20.0 ~	47.5 ~	78 ~	7.40 ~	19.0 ~
- 1999.12.9	576	1 743	9.99	27.0	91.7	195	8.31	26.0	86.1	130	8.29	25.0
平均值	441.8	1 510	9.34	24.2	82.4	126	8.10	22.6	62.9	98.2	7.97	224

注：表中 COD_{Cr} 单位为 mg/L；色度为稀释倍数；水温为℃。

表 2 美人蕉试验池处理污水效果分析（处理污水量 0.5 t/d）

试验日期	COD _{Cr} 浓度降低 mg/L	COD _{Cr} 去除率 %	美人蕉池去除 COD _{Cr} 量 g/d	单位面积美人蕉去除 COD _{Cr} g/(m ² ·d)	单位重量美人蕉去除 COD _{Cr} g/(kg·d)	美人蕉池降低色度倍
1999.11.21 - 1999.12.9	12.3 ~ 36.5	12.5 ~ 44.0	6.15 ~ 18.25	30.75 ~ 91.25	0.82 ~ 2.43	6 ~ 24
平均值	20.7	25.2	10.33	51.65	1.37	16

从表 2 的分析数据可见，美人蕉池对污水中的 COD_{Cr}、色度有明显的去除效果。美人蕉池进水 pH 8.28 ~ 9.99，出水 pH 7.40 ~ 8.24，反映其对污水的 pH 值有一定的中和调节作用。但应注意到，实验用的美人蕉是培植于 30 cm 高的沙层上，沙层对上流的污水亦有一定的净化作用。因此，表 2 的数据应是沙层和美人蕉综合处理和效果。

3 地表漫流田种植美人蕉对污水进行土地处理的生产实践

3.1 地表漫流田的设计参数及运行效果

根据实验室的小试的效果，该工业区在厂区北边的荒山地设置一块地表漫流田和一个兼性稳定塘对二级生化出水进行深度处理（平面布置示意图见图 3）。

经地质钻探查明，地表漫流田选址场地内的地层，上层为平均厚度 2.7 m 的第四系冲洪积层，由粉质粘土组成，下层为残积层，由平均厚度 12.7 m 的砂质粘土组成，场地透水性差，适宜建设地表漫流田。

地表漫流田坡长 220 m，宽 100 m，面积 2.2 × 10⁴ m²，坡度 2%，平均水深 0.2 m。兼性稳定塘面积为 12 000 m²，水深 1.0 ~ 1.5 m，容积约 15 000

m³。二级生化池处理量约 8 000 t/d，出水基本达到国家污水综合排放一级标准，其中 1/2 约 4 000 t/d 排入稳定塘经进一步处理后排入排洪渠，最终入海。

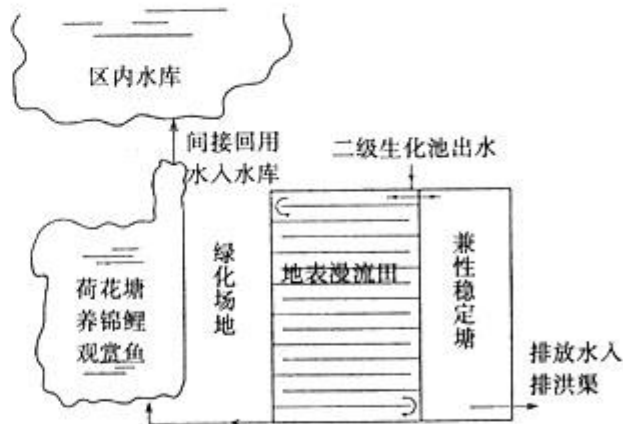


图 3 地表漫流田平面示意图

地表漫流田约有 1/5 面积种植覆盖美人蕉（约 4 400 m²），其余面积种植少量的水浮莲和自然生长的水草和藻类。建成后第一年，漫流田接纳经二级生化处理的污水 4 000 m³/d，水力负荷 0.182 m³/(m²·d)。进一步处理后排入养有观赏锦鲤鱼的荷花塘，再排入厂内水库供作工业用水的水源。表 3 列出该漫流田处理效果的数据。

表 3 漫流田对污水的 COD_{Cr}、色度处理效果 (水力负荷: 0.182 m³/m²·d)

测试日期	气温 ℃	进水 pH	出水 pH	进水 COD _{Cr} mg/L	出水 COD _{Cr} mg/L	COD _{Cr} 去除率 %	进水 色度 倍	出水 色度 倍	色度 降低 倍
2000.1.15 - 2001.2.21	16 ~ 21	7.00 ~ 7.52	6.75 ~ 7.30	69.8 ~ 99.2	42.5 ~ 79.5	10.8 ~ 48.8	52 ~ 58	42 ~ 46	7 ~ 16
平均值		7.29	7.06	83.6	58.6	29.5	56	45	12

从表 3 的数据可见, 经二级生化处理的污水, 再经地表漫流田作进一步处理后, 出水水质大为改善。出水引入区内莲塘培植莲花、养殖观赏鱼锦鲤及灌溉花木, 一部分回用于小区的水库, 补充景观用水, 同时亦是供制备工业用自来水的水源。

3.2 地表漫流田的耐冲击负荷能力

该工业区地表漫流田自 1999 年 5 月建成投入使用以来, 经过近两年半运行, 由于培植的植物, 自然生长的水草, 藻类和各种微生物生长旺盛, 整个系统生态环境良好, 因而对污水的处理效果越来越好, 具有很强的耐水量, 水质冲击能力, 逐渐达

到了良好和较稳定的处理效果。例如, 到 2001 年 10 月, 该工业区由于生产发展, 综合废水排放量已超过 10 000 t/d, 原建成的二级生化处理系统超负荷 30% 运行, 又来不及扩建, 以至二级处理出水超过国家污水综合排放标准 (COD > 100 mg/L, 色度 > 50 倍), 除了约有 4 000 t/d 二级生化出水排入稳定塘进一步处理外, 其余约有 6 000 t/d 排入地表漫流田进一步深化处理, 确保了最终出水达标排放, 而且优于国家综合排放一级标准。表 4 列出 2001 年 10 月 4 日到 10 月 24 日, 地表漫流田对污水的 COD_{Cr}、色度处理效果统计值。

表 4 地表漫流田处理污水 COD_{Cr}、色度的效率统计 (水力负荷: 0.273 m³/ (m²·d))

测试日期	监测次数	气温范围 ℃	进水 COD _{Cr} 范围/mg/L	出水 COD _{Cr} 范围/mg/L	COD _{Cr} 去除率/%	进水色度 范围/倍	出水色度 范围/倍	色度 去除率/%
2001.10.4 - 2001.10.24	17	25.0 ~ 28.0	105.3 ~ 128.8	41.1 ~ 74.9		65 ~ 56	45 ~ 49	
平均值		26.3	118.8	59.8	49.6	79	46	41.8

从表 4 的数据可见, 地表漫流田具有较强的耐水量, 水质冲击能力, 经过近两年半的运行, 系统内植物与微生物生长繁盛, 对污水处理效率显著提高。

3.3 利用地表漫流田深度处理工业小区综合污水的效益分析

3.3.1 环境效益

(1) 漫流田处理二级生化池出水 4 000 ~ 6 000 t/d, 去除 COD_{Cr} 100 ~ 350 kg (不包括稳定塘去除量)。漫流田出水 BOD₅ < 5 mg/L, 减少了对外环境的污染。

(2) 漫流田种植的美人蕉花繁叶茂, 处理场无臭味, 漫流田中自然繁殖的鱼儿成群畅游, 引来成群白鹭和其他多种鸟类, 场区环境优美。漫流田出水首先进入养殖锦鲤鱼的荷花塘, 一年多来, 锦鲤生长良好, 荷花盛开, 初步建成小区生态公园。

(3) 漫流田生长繁殖大量的美人蕉, 供厂内外

种植美化环境。该小区还试验成功美人蕉无土栽培, 用浮架种植于稳定塘水面上, 以代替容易疯长难以管理的水浮莲。美人蕉对 COD_{Cr}、氮、磷都有较显著的处理效果。

(4) 漫流田对调节小区气候, 改善生态环境起到一定的作用。

3.3.2 经济效益

建设漫流田费用 20 万元 (使用小区内荒地未计算土地费)。

漫流田运行管理工人工资 2 600 元/月。

当地自来水公司供水价格为 1.9 元/t

该工业小区每年生产 350 天, 有 4 000 t/d 污水经漫流田深度处理后, 回用于水库供制工业用自来水, 扣除自制水成本, 每年可节约购水费用 193 万元, 头一年, 扣除漫流田建设费用, 亦可节约 173 万元。

表 5 从区内水库抽水制水工业用水成本

项 目	费用/元/t
药 费	0.057
电费用	0.40
人员工资	0.05
合 计	0.507

4 小结

(1) 生产实践表明, 部分培植美人蕉的地表漫流田, 对经生化处理的工业区综合污水进行深度处理, 具有十分显著的效果。随着漫流田运行时间延伸, 漫流田的生态环境改善, 对污水的处理效果会越来越好, 具有很强的耐受水量水质冲击的能力。

(2) 地表漫流田建设投资少, 运行费用低, 不耗费动力, 无污泥外排, 管理简便, 最适宜在无冰冻期的地区利用荒山坡进行建设。

(3) 地表漫流田对二级生化处理后的污水进行

深度处理, 场区无臭味, 出水优于国家污水综合排放一级标准。因此, 在有条件的地方, 可以结合工业小区(或厂区)规划, 把漫流田设计成既是污水处理设施, 又是小区的绿化园林景点, 使之获得更好的环境效益。

(4) 本文前面已经提到, 建设地表漫流田要求选择土壤渗透性较低的粘土、壤土, 或在场地 0.3~0.6 m 处有弱透水层的土地。如果拟选场地渗透性较强或处于地下水源保护区, 则不宜建设处理污水的地表漫流田, 以防对地下水资源造成污染。

5 参考文献

- [1] 高拯民. 城市污水处理利用设计手册. 北京: 中国标准出版社, 1991
- [2] 国家环境保护总局科技标准司. 城市污水土地处理技术指南. 北京: 中国环境科学出版社, 1997
- [3] 秦裕行译. 美国梅特卡夫和埃迪公司. 废水工程处理、处置及回用. 北京: 化学工业出版社, 1996

The Test and Practice on Deep Treatment of Comprehensive Wastewater from Industrial Area by Surface Flow through Canna Field

Chen Zhenhua

Abstract Based on the laboratory test, a deep treatment of industrial comprehensive wastewater which comprised mainly the dye-waste and has been treated by 2-stages treatment was designed and built with canna field of surface flow. The average reduction of COD was 29.6%, deduction of color degree was 26.6% in the first year. With the time elongating, treatment result became better and better. After continuous running of two and a half years, average reduction of COD was 49.6%, reduction of color degree was 41.8%. The quality of final effluent was higher than the national first grade standard and can be used to breed fish, for irrigation and as water resource for industrial purpose.

Key words surface flow field canna comprehensive wastewater treatment

日举行建筑物屋顶、墙面等特殊绿化竞赛

日本为了缓解城市热岛效应, 美化城市景观, 鼓励人们绿化建筑物, 首次举办了屋顶、墙面特殊绿化技术竞赛, 以表彰在难以绿化的空间创造非凡成就的个人和企业。日本首都圈等的自治体条例中都规定市民有义务种植一定面积的绿化, 促使了市民对屋顶绿化的关心。主办这次竞赛的是日本国土交通省的外围团体、都市绿化技术开

发组织(东京)。竞赛内容包括屋顶绿化和墙面绿化及特殊绿化部门等。特殊绿化部门包括阳台、走廊和高架路下等的空间。参加竞赛的对象为去年3月底前完成, 经过一年以上的作品, 有关设计、施工的建设者均可应征, 审查评比重点是绿化技术水平和美观、公开性、能适当维护管理等。

曹信孚 译自《读卖新闻》(日) 2002.7.16

气浮—水解—SBR 工艺处理高浓度香料废水试验

黄益宏

(广州环境保护投资公司, 广州 510055)

杨文兵

(广州绿林环保技术开发有限公司, 广州 511400)

摘 要 试验了气浮—水解—SBR 工艺对高浓度香料废水的处理效果以及生活污水投加方法对生化处理效果的改善, 讨论了高浓度香料废水生物处理中的重要因素。

关键词 气浮—水解—SBR 方法 高浓度香料废水 试验

香料生产过程产生含有大量有害有毒物质的有机废水, 如甲苯、苯甲醛等。尤其更换产品时清洗反应釜所排放的污水及反应残留物, 其 COD 浓度高达几万 mg/L, 这类废水的特点主要有: 污水含油量高, 含有大量难溶性及可溶性难降解的有机物, 且水质波动大。由于废水中含有对微生物具有毒害作用的物质, 又缺乏营养元素 P, 直接采用生化法处理这类废水效果极低。因此对这类废水, 很有必要探寻一种投资省、处理效果好, 运行稳定的处理工艺。

气浮能去除污水中大量悬浮物及油类物质, 为后续工艺创造良好条件。厌氧水解不仅能将废水中的固态大分子和不易生物降解的有机物降解为易生物降解的小分子, 而且还具有对 SS 去除率高, 能使部分 SS 在水解反应器中得到消化的特点, 而 SBR 运行方式灵活, 耐冲击负荷强, 对进水水质水量的波动具有较好的适应性。本实验主要研究了水解、SBR 工艺对高浓度香料废水的处理效果以及生活污水的投加方法对生化处理效果的改善, 讨论了高浓度香料废水生物处理中的重要因素。

1 试验装置与方法

1.1 试验装置及流程

厌氧水解反应器由塑料制作, 内径 140 mm, 高为 950 mm, 总容积 14.6 L, 工作容积 10 L, 其进水由高位水槽供给, 从反应器底部进入, 高位溢流出水。SBR 反应器由玻璃缸制作, 内径为 250 mm,

高度为 300 mm, 总容积为 14.8 L, 工作容积为 10 L, 采用空压机曝气, 穿孔管布气, SBR 进水、排水均采用潜水泵, 排泥为人工虹吸抽排, 并用时间控制器对曝气、进水、排水进行自动控制 (其流程如图 1)。

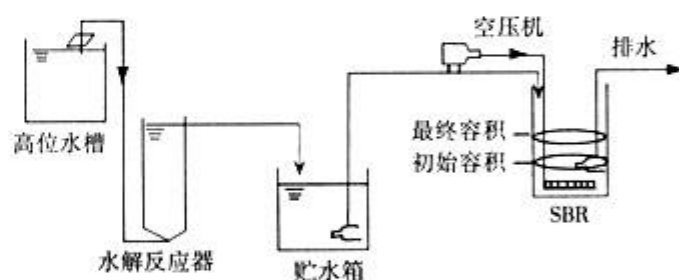


图 1 厌氧水解—SBR 处理工艺流程图

1.2 试验的初始条件及有关参数

试验所用废水取自广州某香料厂经气浮处理后的废水, 废水水质见表 1。

表 1	废水水质指标					mg/L
	项目	COD	BOD	NH ₃ -N	油类	磷酸盐
	原水水质	34 234	3 721	10	121	0
	气浮后水质	17 701	2 001	8	8	0

试验时水解反应器接种厌氧污泥 4 L (香料厂排水沟污泥, 浓度 28 g/L), HRT 40 h。SBR 反应器的污泥来源香料厂排水沟污泥, 加部分菌种后, 实验室驯化培养而得。其试运行的参数及运行方式见表 2、表 3。

表 2 SBR 运行参数

反应器有效容积/L	10
进水量/L/d	4.0
COD 污泥负荷/kg/(kg·d)	0.05~0.12
MLSS/mg/L	3 500~5 000

表 3 SBR 运行方式 (采用半限制曝气)

顺序	进水	曝气	沉淀	排水	闲置
时间/h	2	10	1.5	1.5	1
备注	充水 1 h 后开始曝气				

注:水质分析项目及方法:COD 采用重铬酸钾法;SS 采用烘干称重法;BOD 为 5 天生化需氧量,采用稀释接种法;石油类采用红外分光光度法;氨氮采用蒸馏和滴定法;磷酸盐采用钼蓝比色法。以上分析方法均按国家标准进行。

2 实验结果与讨论

2.1 废水直接厌氧水解对 COD 去除率的影响

将废水直接厌氧水解,其结果如图 2。

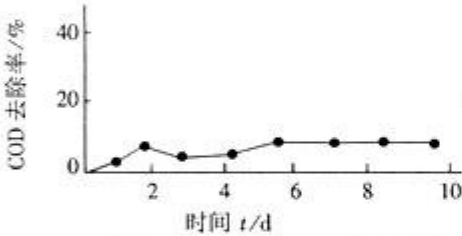


图 2 直接厌氧水解对 COD 去除率的影响

由图 2 可见,直接厌氧水解,其 COD 去除率极低,这主要是污水中含有大量有毒有害有机物,其浓度已超过微生物的耐受能力,对微生物起抑制作用,加上缺乏营养元素 P,使微生物代谢受到影响。

2.2 按 1:1 比例投加生活污水后水解厌氧对 COD 去除率的影响

按 1:1 比例投加生活污水后进行厌氧水解,结果如图 3。

由图 3 可知,按 1:1 比例投加生活污水后,厌氧水解对 COD 的去除率大幅度提高,水解 2 d 后 COD 的去除率已达到 49.7%,最高时可达 51%,说明生活污水的加入对水解厌氧效果有很大改善,这主要是由于生活污水的加入使废水的浓度降低,且又提供了微生物所需营养成分,使微生物的活性增强。但厌氧水解时间太长(约 10 d),COD 的去除率有所下降,这主要是由于厌氧水解时间太长,废水中基物(SS、污泥)被大量分解、消化,使得

废水中 COD 浓度上升,因而 COD 的去除率下降。

2.3 厌氧水解反应时间对 SBR 处理效果的影响

按 1:1 比例投加生活污水后进行厌氧水解,改变厌氧水解反应时间,研究 SBR 处理效果,以确定最佳厌氧水解时间,结果如图 4。

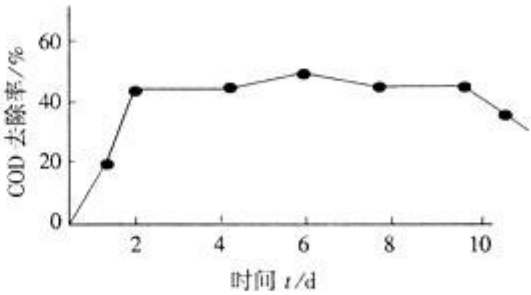


图 3 按 1:1 比例加生活污水后厌氧水解对 COD 去除率的影响

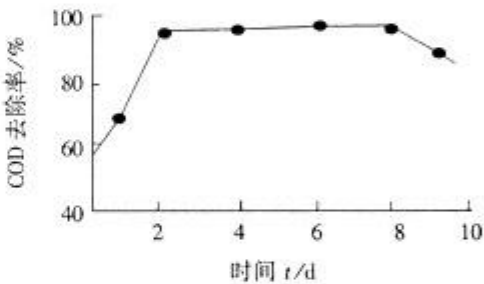


图 4 厌氧水解反应时间对 SBR 处理效果的影响

由图 4 可以看出,未进行厌氧水解时 SBR 对 COD 去除率并不高,厌氧水解后 SBR 对 COD 去除率提高很快,厌氧接近 2 d 时 SBR 出水已达到要求,COD 去除率达到 99.7%,随后 COD 去除率增加不太明显。说明厌氧水解对 SBR 处理效果有很大改善,但厌氧水解时间太长时,SBR 的处理效果下降,这是因为厌氧水解时间太长 COD 浓度升高,使得后续的可生化性下降的缘故。因而最佳厌氧水解时间确定在 2 d。

2.4 SBR 的曝气时间对处理效果的影响

在上述最佳条件下,改变 SBR 的曝气时间,其处理效果如图 5。

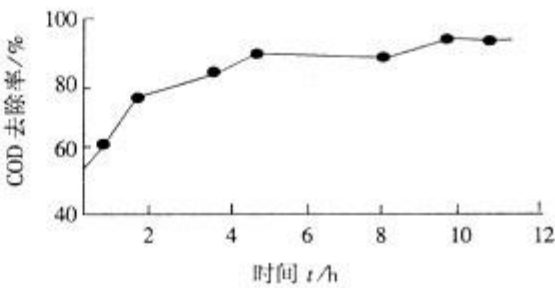


图 5 SBR 的曝气时间对处理效果的影响

由图 5 可以看出,曝气开始时 COD 去除率升得很快,随后较慢,曝气 10 h 后, SBR 出水已达到要求,超过 10 h 后 COD 去除率提升很慢,因此最佳曝气时间确定在 10 h。

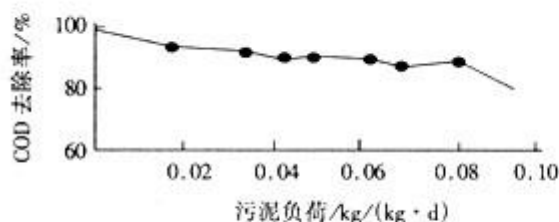


图 6 SBR 的污泥负荷对处理效果的影响

由图 6 可以看出,污泥负荷偏低时 COD 去除率有所提高,但 COD 污泥负荷在 $\leq 0.08 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 时,出水 COD 浓度 $< 70 \text{ mg/L}$ 。图 6 中曲线出现一些波动,主要因为实验室小试时试验时间长,污泥浓度提高不快,且检测污泥浓度、排泥等情况使污泥量下降,影响处理效果。

3 结论

(1) 气浮—水解—SBR 工艺处理高浓度香料废水有很好的处理效果。本试验最佳条件为厌氧水解 2 d, SBR 曝气时间 10 h (进水后期曝气 1 h, 曝气

共 11 h), COD 污泥负荷 $\leq 0.08 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 该工艺 COD 去除率可达到 99.8% (出水 COD $< 70 \text{ mg/L}$)。由于试验条件所限,试验结果及有关参数宜在扩大试验或生产试验中进一步验证。

(2) 添加生活污水对厌氧水解处理效果有很大的改善,既提高厌氧水解效率,又对生活污水起治理作用。

(3) 厌氧水解时间对 SBR 处理效果有一定影响,厌氧水解时间过长 SBR 处理效果反而下降。

(4) SBR 的反应时间对处理效果及周期的长短有很大影响,同样污泥负荷对处理效果也有很大影响,延长曝气时间及减低污泥负荷 SBR 处理效果有所提高。

4 参考文献

- [1] 奚旦立,孙裕生,刘秀英.环境监测.高等教育出版社,1987
- [2] 贺延龄.废水的厌氧生物处理.中国轻工业出版社,2001.42~54
- [3] 江大攀,雷乐成.水处理新技术及工程设计.化学工业出版社,2001.168~174

Experiment of Treating High Density Perfume Waste Water by Air Flotation-Hydrolysis SBR Process

Huang Yihong Yang Wenbing

Abstract The result of treating high density perfume waste water by air flotation-hydrolysis SBR process and the improvement of biochemical treatment by the dosage of municipal wastewater was tested. The factors in treating the high density perfume waste water were discussed.

Key words air flotation-hydrolysis SBR process high density perfume waste water test

空调冰箱巧妙组合

富士电机冷机开发方便店用的空调与冰箱巧妙组合的蓄热系统,使运转成本减少 20%。夏天有效利用空调夜间

的运转余力制冰,用冰蓄热方式在白天有效利用。

洪蔚 译自《资源环境对策》(日) Vol. 37, No.12 (2001)

厌氧—接触氧化— ClO_2 消毒法处理医疗生活污水

陈建华 罗陆平

(广州市建筑材料工业研究所, 广州 510030)

冯志星 刘其华

(广东森洋环境保护工程设备有限公司, 广州 510375)

摘 要 采用厌氧—接触氧化— ClO_2 消毒法来处理医疗生活污水, 处理后污水可达《污水综合排放标准》一级排放标准。

关键词 医院污水 折板厌氧池 微孔悬浮填料 表面活性物质

我们对广州市白云区某医院的医疗污水和生活污水采用厌氧—接触氧化— ClO_2 消毒法来处理, 效果明显, 现对该工艺进行简单的讨论。

该医院现有病床 100 张, 门诊职工 100 余人, 排放污水主要包括医疗洗涤污水和食堂污水。医疗洗涤污水排放量约 $90.8 \text{ m}^3/\text{d}$, 食堂污水约 $70 \text{ m}^3/\text{d}$, 该院所在地区属二级水源保护区, 排放的污水应达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 一级标准。考虑到食堂污水经简单隔油隔渣处理后可生化性较好, 又考虑到医疗污水含表面活性物质较多, 含消毒杀菌剂过氧乙酸、甲醛、酚等难生物物质而且营养不平衡^[1], 单独处理效果不太理想, 故将两股污水合并处理。该工程的设计处理水量为 $7 \text{ m}^3/\text{h}$ 。医疗污水属于低浓度含菌污水 ($\text{COD}_{\text{Cr}} 70 \sim 300 \text{ mg/L}$), 而食堂污水所含的有机物浓度较高 ($\text{COD}_{\text{Cr}} 900 \sim 1350 \text{ mg/L}$), 两股污水混合后, 仅用常规好氧生化—消毒工艺来处理效果不太理想, 故

在好氧前段增加了厌氧处理单元, 以提高污水的可生化性及处理效率。实践证明, 经本工艺处理后的污水达到了《污水综合排放标准》一级标准排放, 目前该污水处理系统运转良好。设计的污水处理前后水质指标如表 1。

表 1 医疗生活污水处理前后水质指标 mg/L

项 目	设计处理前	设计处理后	排放标准
pH 值	6~9	6~9	6~9
SS	200	55	70
COD_{Cr}	800	85	100
BOD_5	350	25	30
动植物油	70	10	20
类大肠杆菌数(个/L)	$> 1 \times 10^8$	450	500

1 污水处理工艺流程及主要设备

1.1 污水处理工艺流程及主要设备

见图 1 及表 2。

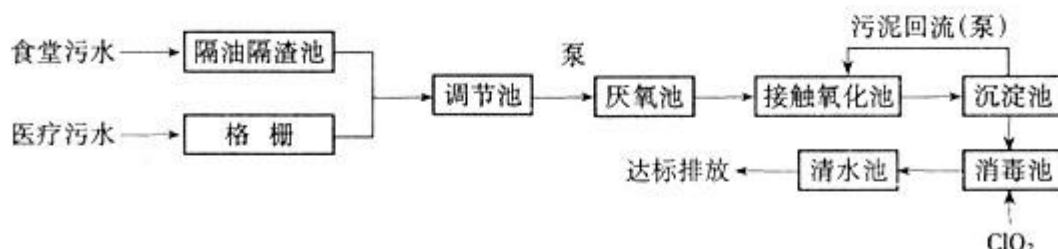


图 1 污水处理工艺流程简图

1.2 工艺特点

1.2.1 厌氧池

本工程设计采用的厌氧池由 4 个折板厌氧反应

器组成 (见图 2)。折板厌氧反应器是 McCarty 等人 在对厌氧生物转盘改进的基础上开发的一种新型厌氧处理工艺^[2]。与其他工艺相比, 具有许多优点,

见表 3。近几年来,在国内外正得到越来越深入的研究和日渐增多的实际应用。

表 2 污水处理设备及土建构筑物设计参数

名称	规格	型号	停留时间	数量
隔油隔渣池	15 m ³		2 h	1 座
调节池	10 m ³		75 min	1 座
厌氧池	50 m ³		6 h	1 座
接触氧化池	50 m ³		6 h	1 座
沉淀池	16 m ³		2 h	1 座
接触消毒池	12 m ³		1.5 h	1 座
清水池	10 m ³		75 min	1 座
潜污泵	15 m ³ /h, 2.0 kW	WQ15-20-2.2		2 台 (一备一用)
三叶罗茨鼓风机	2.36 m ³ /min, 2.5 kW	SSR-80		2 台 (一备一用)
污泥回流泵	10 m ³ /h, 1.0 kW	65WL20-25-4		1 台
ClO ₂ 发生器	1 020 mm × 580 mm × 1 080 mm	HT908-100		1 台

表 3 折板厌氧反应器的优点

工艺构造	生物体	操作
设计简单	污泥无须特殊沉降性能	HRT 短
无运行部件	污泥产率低	可间歇运行
不需机械混合	泥龄长	耐冲击负荷能力强
造价及运行费用低	不需填料或沉淀池	抗有毒物能力强
不易堵塞	不需专门的三相分离器	定期用污泥泵吸污泥

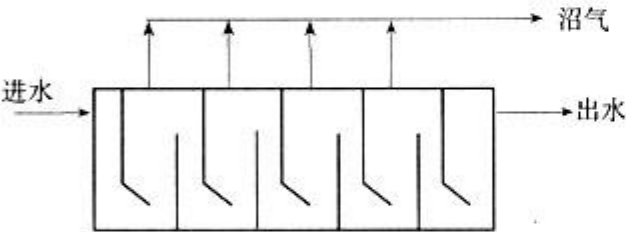


图 2 折板厌氧反应器构造与处理示意图

折板厌氧反应器的一个突出特点是,由于折流板的阻挡和分隔作用,使水流在不同隔室中的流态呈完全混合态(水流的上升及产气的搅拌作用),而在池体的整个流程方向则表现为推流态。从反应动力学的角度,这种完全混合与推流相结合的复合型流态十分有利于保证池体的容积利用率、提高处理效果及促进运行的稳定性,是一种极佳的流态形式^[3]。

折板厌氧反应器的另一个特点在于反应器中设置了上下折流板而在水流方向形成依次串联的隔室。水从挡水板上溢出,从两板之间较窄进水沟(250 mm)往下流入反应池中,下流速度较快,使废水在反应池内沿折流板作上下流动,水流的流经总长度比一般反应器长,再加上折流板的阻挡及污泥的沉降作用,生物固体能被有效地截留在反应池中。另一方面,各块折流板的末端均带有 45°的转

角,以避免水流进入时产生冲击,起到缓冲水流和均匀布水的作用,从而利于对微生物固体的截留,利于微生物的生长而保证处理效果。水流通过污泥层时流速较慢(约 2.5 m/h),使污泥略为膨胀,涌动而不产生沟流,这样有利于原水和污泥充分接触,污染物被吸附,使活性污泥很容易形成颗粒状(MLSS = 5.8 mg/L)。我们在调试一周后,出水就清彻透明,污泥沉淀性能好,流失少,泥龄长^[4]。

本工程采用的厌氧池总有效体积分约 42 m³,污水在池内停留时间约 6 h,污水在此主要进行水解酸化反应。COD_{Cr}去除率约 50%, BOD₅ 去除率约 60%, 类大肠杆菌去除率 90%。

1.2.2 微孔悬浮填料

本工艺的另一个特点是在厌氧池和好氧接触氧化池中除了接种污水处理场现有活性污泥外,还填入了 1/3 体积的 PU 中低密度的微孔悬浮填料。

PU 中低密度微孔悬浮填料孔隙率高(90%以上),比表面积大(3 000 m²/m³ 以上),比重轻(约 1.02 ~ 1.03 kg/m³),易于吸附阴离子性质的细菌和阴离子表面活性剂的能力,对于使用表面活性剂较多的场所具有特殊的意义。本工程使用的 PU 中低密度微孔填料规格是约 10mm × 10mm × 10mm ~ 10mm × 15mm × 15mm 的小方粒。因该填料尚未实现机械化生产,因此人工稍贵,但填料的装填无需填料架,填装方便^[5]。

PU 中低密度悬浮填料可快速接种,将剪成方粒状的填料投入污泥桶中,用一圆盖将填料压入桶底,挤出填料孔隙中的空气,松手后活性污泥即自动吸入填料孔隙中,捞出吸有污泥的填料晾干后投入折板厌氧池反应室内即可。好氧接触氧化池内污

泥的接种与折板厌氧池类似,将浸泡过好氧活性污泥的微孔悬浮填料晾干后投入好氧接触氧化池反应室内即可。此填料运行一周后取样观察,其上部已均匀挂上良好的生物膜,填料外游离的污泥呈团粒状,泥水分离效果很好。

在折板厌氧池中,吸附了活性污泥的微孔填料在水流的上升及产气的搅拌作用下悬浮在池中,近似于生物流化床,传质效率很高。在好氧接触氧化池中,悬浮填料在气流的带动下在反应池内上下循环流动,极大地增加了好氧微生物与有机污染物接触的机率,再加上微生物膜的比表面积大,易于吸附表面活性剂和有机物质,因而去除速度快,尤其适合于医院污水、洗涤污水的处理。

1.2.3 采用二氧化氯杀菌消毒良好

从运行结果来看,ClO₂ 投加量小于 10 g/m³ 时,类大肠杆菌数超标;投加量达到此值时,类大肠杆菌数 < 500 个/L,符合《污水综合排放标准》

(GB8978 - 1996) 一级排放标准,故确定 ClO₂ 投药量为 10 g/m³。但余氯量在 3 mg/L,偏高,主要是由于接触氧化池偏小,脱氯时间不够引起的。

2 运行效果

2.1 处理效果

本工程于 2000 年 11 月底开始进行调试,采用大坦沙污水处理厂的活性污泥接种,隔天投放营养料约 0.5 kg,由于采用与本工程所需性质相同的污泥接种且温度适宜,调试方法得当,调试 1 个月后出水即达标,2001 年 1 月通过了环保局的验收并交由院方投入使用,到目前运行状况一直良好。从 2000 年 12 月 14 日至 2001 年 2 月环境监测站的取样分析结果见表 4。

2.2 运行效果

从 2001 年 4 月至 2002 年 2 月取样分析结果见表 5。

表 4 污水处理后监测数据表 mg/L (除 pH 除外)

日期	水样	pH	COD _{Cr}	BOD ₅	SS	动植物油	余氯
2000. 12.14	原水	6.86	782	340	150	55.6	0
	总出水	6.99	176 (77.5%)	60.9 (82.1%)	32 (78.7%)	4.16 (92.5%)	3.0
2001. 2.26	原水	6.8	770	342	147	54	0
	总出水	7.0	58.5 (92.4%)	24.3 (92.9%)	14 (90.5%)	3.5 (93.5%)	2.9

表 5 运行效果监测数据表 mg/L (除 pH 除外)

日期	水样	pH	COD _{Cr}	BOD ₅	SS	动植物油	余氯	粪大肠杆菌
2001. 4.20	原水	6.79	758	323	143	52	0	≥24 000
	总出水	7.05	60.1 (92.1%)	25.7 (92.0%)	15 (89.5%)	3.6 (93.1%)	2.6	400
2001. 10.20	原水	6.85	786	341	146	54	0	≥24 000
	总出水	7.13	57.3 (92.7%)	23.5 (93.1%)	14 (90.4%)	3.4 (93.7%)	2.2	380
2002. 2.6	原水	6.78	767	343	145	53	0	≥24 000
	总出水	7.06	58.3 (92.4%)	23.0 (93.3%)	15 (89.7%)	3.5 (93.4%)	2.4	370

注: () 中为去除率。

从运行监测结果来看,处理后污水的各项水质指标都达到了《污水综合排放标准》(GB8978 - 1996) 一级排放标准;从消毒池和清水池中取出水样来看,水质清澈透明,无臭无味;从好氧池出水来看,沉淀物呈颗粒状,沉降性能好,污泥指数 < 50 mL/g。

2.3 运行费用

本污水处理系统只作一次污水提升(从调节池

到折板厌氧池),其他工艺均采用自流式,减少了动力设备的投资及维修管理费用,工艺中仅用到一台污泥泵,且很少用,三叶罗茨鼓风机每天运行 24 h,电费 0.34 元/m³ 污水,杀菌剂约 0.35 元/m³ 污水,由于生化处理系统及投药系统自动运行,故只需 2 人兼职管理,人工费为 0.17 元/m³,总体运行费用为 0.86 元/m³ 污水。

(下转第 26 页)

一步探索和实践。

5 参考文献

- [1] 高廷耀. 水污染控制工程 (下册). 北京: 高等教育出版社, 1989

- [2] 国家环境保护局. 活性污泥法污水处理厂的运行管理. 北京: 中国环境科学出版社, 1992
[3] 王洪臣. 城市污水处理厂运行控制与维护管理. 北京: 科学出版社, 1997
[4] 林源. 深圳滨河污水处理厂传统活性污泥法运行管理. 给水排水, 1999, 25 (3): 1~3

On the Operation Monitoring of Traditional Active-sludge Process in Industrial District Wastewater Treatment

Gui Hongyan Zhang Xiaoming Chen Shengguang

Abstract This paper introduced the treating process and features in wastewater treatment plant, Guangzhou Economical Development District, discussed the effective monitoring on the industrial district wastewater treatment by active sludge process from the theoretic and practical point of view.

Key words wastewater treatment plant active sludge process industrial district effluent operation monitoring

(上接第 23 页)

3 结论

本工艺采用新技术——向折板厌氧池和好氧活性污泥池内投加微孔悬浮填料的工艺来处理医疗生活污水, 使出水完全达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 一级排放标准, 污水中各项有机污染物的去除率均达到 89% 以上, 效果显著。工艺中将医院洗涤污水和食堂污水混合处理, 消除了医疗污水中含有的少量对微生物有抑制作用物质对生化处理的影响, 克服了医院污水营养不均衡的问题, 运行中无需添加营养剂, 运行费用较低, 管理方便。

4 参考文献

- [1] 黄其明. 综合医院的污水处理. 给水排水, 2001, 27 (5): 68~70
[2] 孙剑辉, 张波, 彭云辉. 新型高效生物处理技术——厌氧折流板反应器. 工业水处理, 2002, 22 (4): 5~8
[3] 赵丹, 王乘武, 王惠民, 等. 厌氧折流板反应器的水动力学及污泥特性. 环境工程, 2001, 19 (2): 12~15
[4] 沈濯良. 废水生物处理新技术——理论与应用. 中国环境科学出版社, 北京: 1999
[5] 江萍, 黎俊, 张文涛, 等. 生物接触氧化法处理有机废水的进展. 广东环保产业, 2001, (1): 31~34

The Treatment of Medical and Municipal Wastewater by Anaerobic-Contact Oxidation-ClO₂ Sterilization Process

Chen Jianhua Luo Luping Feng Zhixing Lin Quhua

Abstract After treating by anaerobic-contact oxidation-ClO₂ sterilization process, the medical and municipal effluent can reach the first grade standard of "Comprehensive Effluent Standard of Wastewater".

Key words wastewater bend-plate anaerobic pool micropore suspension filler surfactant

传统活性污泥法处理工业区污水运行调控初探

桂红艳 张小明 陈胜光

(广州开发区污水处理厂, 广州 510730)

摘要 介绍了广州开发区污水处理厂的工艺流程、水质特点, 针对该厂的情况, 从理论和实践上对活性污泥法在处理工业区污水中如何进行有效运行调控问题作了比较深入的探讨。

关键词 污水处理厂 活性污泥法 工业区污水 运行管理

广州开发区污水处理厂设计规模为 3 万 t/d, 采用活性污泥法工艺 (工艺流程见图 1), 处理开发区的工业废水和生活污水, 其中工业废水占 70% 以上。经过 7 a 的运行, 摸索出一套适合本区水量水质特点的处理方法, 并在总结实践经验的基础上, 探索了有效控制因素及操作条件, 取得了较好的效果。

设计进出水指标如下:

进水水质: BOD_5 200 mg/L, SS 250 mg/L;

出水水质: $BOD_5 \leq 30$ mg/L, $SS \leq 30$ mg/L, $COD \leq 120$ mg/L。

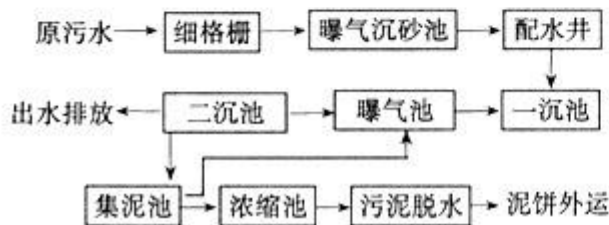


图 1 广州开发区污水处理厂工艺流程图

1 运行情况

本厂的进水水质、水量波动比较大。进水的 BOD_5 浓度最高为 656 mg/L, 最低 52 mg/L, 平均 176 mg/L; 进水的 SS 浓度最高为 629 mg/L, 最低为 92 mg/L, 平均 278 mg/L; 进水的 COD_{Cr} 浓度最高为 1 100 mg/L, 最低 102 mg/L, 平均 392 mg/L。进水水质成分复杂, 难降解、有毒物质含量高, 且时常带有大量油污、表面活性剂、色度, pH 值超出 6~9 的现象发生, 存在 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Ni^{2+} 等及挥发性有机物含量超标的现象。并且日处理水量波

动也很大, 在 10 000 t/d ~ 40 000 t/d 的范围内变化, 因此污水处理难度较大, 运行管理要求高。

本厂对有机物、悬浮物能够高效率去除, BOD_5 、SS 的平均去除率可达到 90% 以上, 出水 BOD_5 、SS 的平均值分别为 10.2 mg/L, 21 mg/L; COD 去除率可达到 80% 以上, 出水 COD 平均为 58.7 mg/L。

2 主要运行参数及控制

在活性污泥法处理污水的工艺中, 影响污水处理效果的因素很多, 如曝气池活性污泥浓度 (MLSS)、污泥沉降比 (SV%)、污泥负荷 (F/M)、污泥回流比、溶解氧 (DO) 等等。根据本厂水质水量特点, 选择污泥负荷、溶解氧作为运行控制的主要参数。

2.1 污泥负荷 (F/M)

污泥负荷即有机污染量与微生物量之比, 是影响有机物从污水中去除效果的重要因素。通过对本厂大量生产数据统计分析 (图 2) 可看出, BOD_5 污泥负荷在 0.15 ~ 0.30 kg/kg·d 之间, BOD_5 的去除率可达 90%, 而当污泥负荷小于 0.15 或大于 0.30 kg/kg·d 时, BOD_5 的去除率有所下降。这是因为污泥负荷小于 0.15 kg/kg·d 时, 由于进水中有机物少, 微生物处于饥饿衰老状态, 同化有机物能力差, 因而 BOD_5 去除率低, 当污泥负荷大于 0.30 kg/kg·d 时, 微生物量不足以去除存在的有机物, 因而 BOD_5 去除率也降低。因此, 本厂通常将污泥负荷值设定在 0.225 kg/kg·d。

由于进厂水质即曝气池进水 BOD_5 浓度及进水

水量决定于排水户,是无法控制的,为了使污泥负荷能基本保持在设定值,只能通过不断的调整曝气池体积和曝气池混合液污泥浓度来实现。本厂的曝气池由 10 个 648 m^3 的单池所组成,因此曝气池的体积可以通过投运的曝气池的单池个数而改变;曝气池混合液的浓度则通过污泥龄的计算,以剩余污泥的排放量来进行调整。

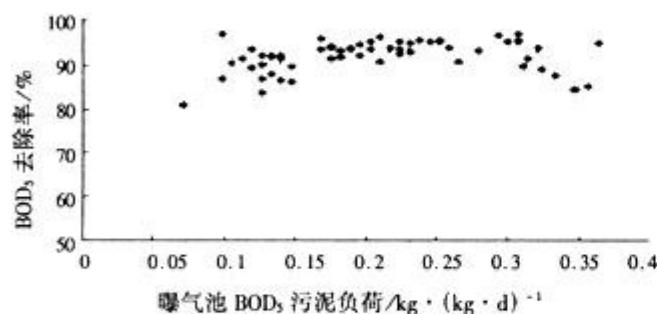


图 2 曝气池污泥负荷对 BOD_5 去除率影响

2.2 溶解氧 (DO)

活性污泥法利用好氧性微生物氧化污水中的有机污染物,因此,曝气池中需要保持足够的溶解氧。运行数据统计发现,DO 水平的高低会直接影响到好氧微生物的代谢活性及出水水质(见图 3),曝气池平均 DO 较高,出水水质 COD、SS 值较好,反之,平均 DO 较低,则出水水质较差。并且发现,在进水池,由于污水中有机污染物浓度高,污泥的负荷及好氧量均相当高,DO 水平低,一般在 $0.4 \sim 0.6 \text{ mg/L}$ 左右;在中段池,有机物部分被降解,有机物浓度和污泥耗氧量降低,DO 水平上升,一般在 $0.8 \sim 1.2 \text{ mg/L}$ 之间;在出水池,有机物大多被降解,DO 水平明显提高,一般将末池 DO 控制在 2 mg/L 左右,整个曝气池平均 DO 控制在 1.3 mg/L 左右,出水水质较好。

供氧是活性污泥法正常运行起决定作用的因素之一,也是污水处理厂动力消耗最大的部分。为保持曝气池正常运转和节约能源,采取了以下措施:

(1) 将曝气机的调速装置由串级调速改为变频调速,便于曝气机的转速的调节即供氧的调节。

(2) 安装曝气池在线溶氧仪表,并每天以便携式溶氧仪进行校正,根据测定的 DO 值,及时对各池的曝气机的转速进行调节,保持各段的 DO 在最佳范围内。

(3) 在进水池的低 DO 区适当加大曝气量,在出水池的高 DO 区,适当减少曝气量。

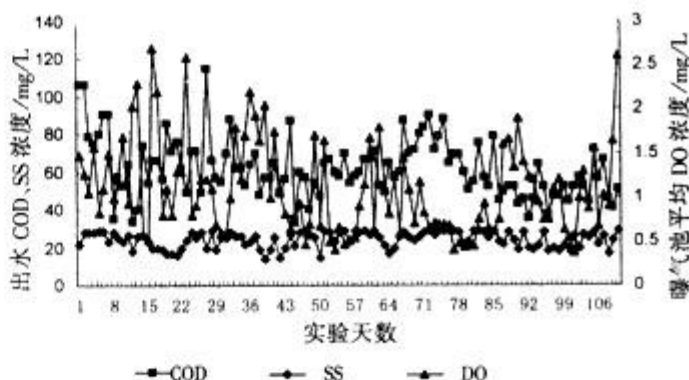


图 3 曝气池平均 DO 与出水 COD、SS 关系图

3 存在的问题及解决的办法

由于本厂水质成分复杂,难降解、有毒物质含量高,且水量水质波动大,又缺乏必要的预处理措施,致使活性污泥系统不时出现危及系统正常运行的问题,如浓度冲击、污泥中毒、污泥膨胀等,为此,采取了以下解决办法:

(1) 对外围 8 个泵站分别进行泵组调整、变频和自动化改造,基本实现了各泵站同时向厂区均匀供水,减少了水量水质的冲击负荷。

(2) 严格监测进水水质情况,在各泵站和厂进水口增设了在线 pH 计,加强巡视检查,当 pH 计指示值出现异常和发生其他水质超标情况时,则采取控制进水方式,有效地防止对活性污泥系统的冲击。

(3) 加强监测和检查及时调节运行,如每天对活性污泥进行微生物镜检,测定污泥 SVI 值等,发现生物相异常和污泥沉降性能变差时,即采取减少排泥,增大污泥回流比,提高曝气池的污泥浓度,降低污泥负荷等措施。同时,加强曝气,使曝气池出水口的溶解氧在 2 mg/L 以上。

4 总结

活性污泥法是一种低成本高效能的污水处理方法,但其往往是根据某一设定的水质、水量参数及处理目标设计而建造的。实际运行中,进水的水质水量均在不断变化,需要利用系统的弹性及特点,按照活性污泥中的微生物的代谢规律,对各运行参数进行调节和有效的控制。运行几年来,本厂主要对污泥负荷、溶解氧等运行参数进行了研究和控制,分别得出了最佳控制条件。但在实际运行中还有很多其他影响因素,并且各因素之间又是相互作用、互为影响的,这有待于在今后的运行管理中进

一步探索和实践。

5 参考文献

[1] 高廷耀. 水污染控制工程 (下册). 北京: 高等教育出版社, 1989

[2] 国家环境保护局. 活性污泥法污水处理厂的运行管理. 北京: 中国环境科学出版社, 1992

[3] 王洪臣. 城市污水处理厂运行控制与维护管理. 北京: 科学出版社, 1997

[4] 林源. 深圳滨河污水处理厂传统活性污泥法运行管理. 给水排水, 1999, 25 (3): 1~3

On the Operation Monitoring of Traditional Active-sludge Process in Industrial District Wastewater Treatment

Gui Hongyan Zhang Xiaoming Chen Shengguang

Abstract This paper introduced the treating process and features in wastewater treatment plant, Guangzhou Economical Development District, discussed the effective monitoring on the industrial district wastewater treatment by active sludge process from the theoretic and practical point of view.

Key words wastewater treatment plant active sludge process industrial district effluent operation monitoring

(上接第 23 页)

3 结论

本工艺采用新技术——向折板厌氧池和好氧活性污泥池内投加微孔悬浮填料的工艺来处理医疗生活污水, 使出水完全达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 一级排放标准, 污水中各项有机污染物的去除率均达到 89% 以上, 效果显著。工艺中将医院洗涤污水和食堂污水混合处理, 消除了医疗污水中含有的少量对微生物有抑制作用物质对生化处理的影响, 克服了医院污水营养不均衡的问题, 运行中无需添加营养剂, 运行费用较低, 管理方便。

4 参考文献

- [1] 黄其明. 综合医院的污水处理. 给水排水, 2001, 27 (5): 68~70
- [2] 孙剑辉, 张波, 彭云辉. 新型高效生物处理技术——厌氧折流板反应器. 工业水处理, 2002, 22 (4): 5~8
- [3] 赵丹, 王乘武, 王惠民, 等. 厌氧折流板反应器的水动力学及污泥特性. 环境工程, 2001, 19 (2): 12~15
- [4] 沈濯良. 废水生物处理新技术——理论与应用. 中国环境科学出版社, 北京: 1999
- [5] 江萍, 黎俊, 张文涛, 等. 生物接触氧化法处理有机废水的进展. 广东环保产业, 2001, (1): 31~34

The Treatment of Medical and Municipal Wastewater by Anaerobic-Contact Oxidation-ClO₂ Sterilization Process

Chen Jianhua Luo Luping Feng Zhixing Lin Quhua

Abstract After treating by anaerobic-contact oxidation-ClO₂ sterilization process, the medical and municipal effluent can reach the first grade standard of "Comprehensive Effluent Standard of Wastewater".

Key words wastewater bend-plate anaerobic pool micropore suspension filler surfactant

用纳米级二氧化钛催化降解室内污染气体的实验

徐险峰 唐志列 陈更生 汪洁 刘金龙

(华南师范大学物理系, 广州 510631)

摘要 设计了一个模拟室内环境污染的反应箱, 对主要环境污染物: 苯、甲醛、氮氧化物、硫氧化物等, 在二氧化钛光催化剂作用下的降解效果进行了定量测量。实验结果表明: 如在室内墙壁上喷涂适量的二氧化钛微粒, 在光催化下能有效地降低污染气体的浓度。

关键词 纳米 二氧化钛(TiO_2) 光催化

自80年代以来, 利用二氧化钛光催化消除环境污染的研究越来越多, 因其作为光催化剂具有无毒、无害、方便、催化效率高等特点, 已成为很有开发前景的绿色环保型光催化剂^[1-5]。如何把二氧化钛应用于降解室内污染气体, 其降解效果又如何? 本文为了能定量测出纳米级二氧化钛的光催化降解效果, 设计了一个模拟室内环境污染的反应箱进行研究, 得到了室内各种污染气体在有无光催化作用下的降解结果。说明采用喷涂纳米级二氧化钛微粒于室内墙壁上, 在光催化作用下确实能有效降解污染气体的浓度。这为居住环境的改善提供了一种经济、便捷的手段, 有很好的实用价值。

1 反应箱的设计

为了能比较客观地反映室内污染气体在二氧化钛光催化作用下的降解效果, 本文模拟室内环境制作了2个气密性较好的反应箱($60\text{ cm} \times 40\text{ cm} \times 400\text{ cm}$), 如图。箱内各面帖上喷涂了适量纳米级二氧化钛微粒的胶片, 并在一个箱内顶部对角处, 装上2个便于控制的220 V、8 W的紫光灯, 以便对比二氧化钛在有无光催化作用下的催化效率。因催化作用是发生在催化剂与污染气体的接触面上^[6], 而在自然条件下, 污染气体有效接触的比表面积是比较小的, 限制了光催化效率。为增强光催化效率, 本文在两反应箱内部都配上220 V、20 W的风扇, 这样不但可以使室内气体变得均匀、测量准确, 而且可以间接增加室内污染气体与二氧化钛接触的有效面积。

2 实验方法

预先在实验室制取较纯一氧化碳(CO)、苯(C_6H_6)、氨气(NH_3)、二氧化硫(SO_2)、甲醛(HCHO)、氮氧化物(NO 、 NO_2 等), 然后单独适量抽取以上各污染气体, 等量注入2反应箱, 其中一个有紫光连续照射。在第1 h内, 每隔10 min抽样一次, 接下来的5个小时每隔30 min钟抽样, 以后每隔1 h抽样一次。把每次抽样的气体注入气相色谱仪(日本岛津气相9A型)进行测量, 得到各气体在有无光催化作用下的浓度。

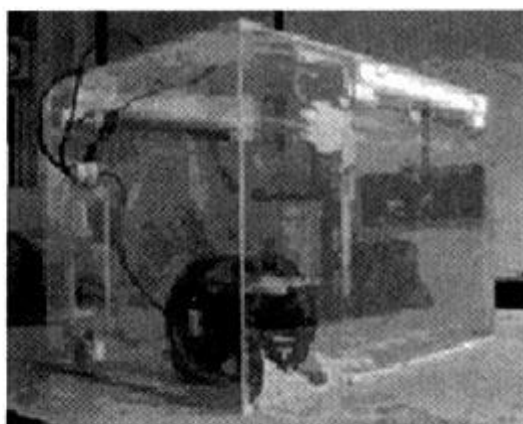


图2 二氧化钛光催化反应箱

3 实验结果及分析

3.1 实验结果

本文通过抽样测量, 得到各污染气体在光催化下随时间的降解结果:

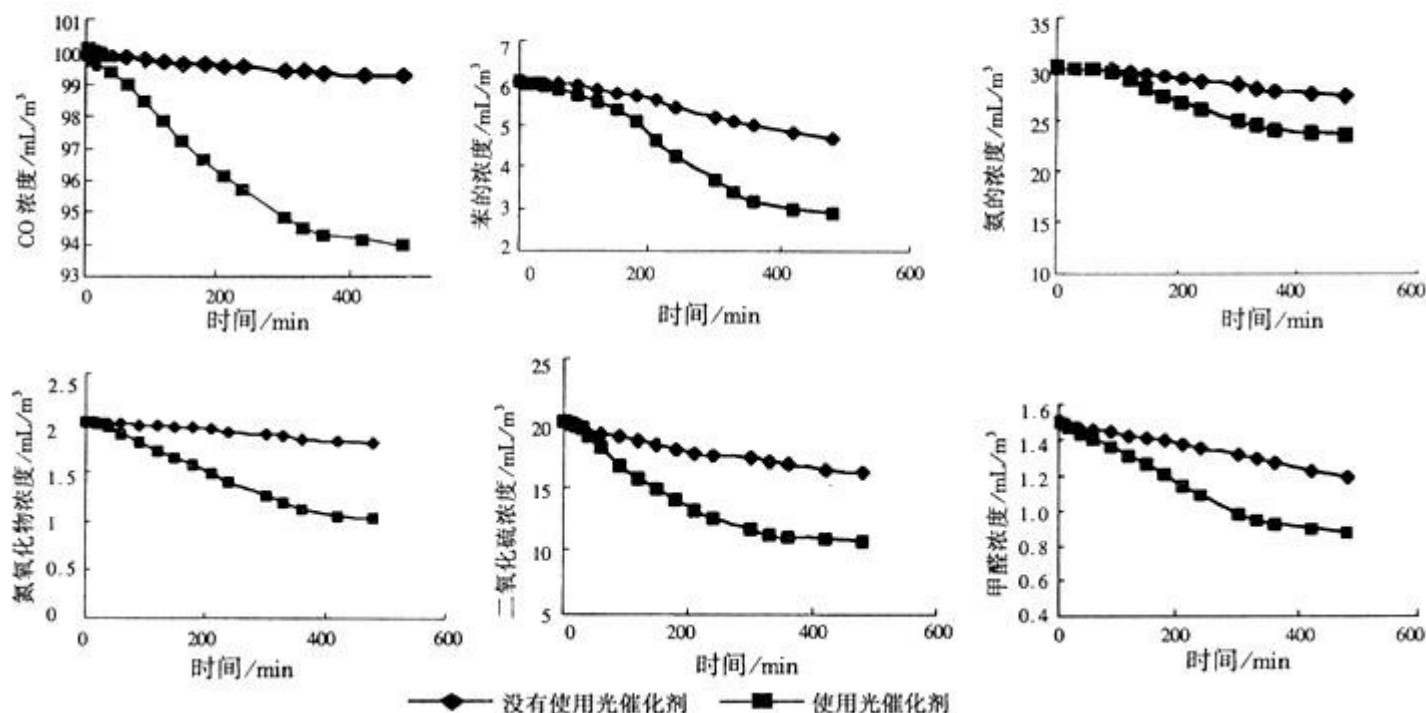


图2 TiO_2 对污染气体中各污染物的降解效果

3.2 结果分析

由以上测量结果可知：在反应箱的内壁贴上喷涂了纳米级二氧化钛微粒的胶片，经紫光照射，并用风扇加速气体流动，确能有效降解箱内污染气体的浓度，且不同污染气体被降解的效果不同，浓度高的其降解效果比较差；另外光催化剂的活性随反应的进行而降低，存在严重的失活现象^[7]，这主要是由于反应产物被吸附在二氧化钛薄膜表面活性中心，影响了反应物或反应中间产物在催化剂表面活性中心上的吸附。由此推断：在室内墙壁上喷涂适量的纳米级二氧化钛微粒，确实能达到降解室内污染气体浓度的目的。同时为提高二氧化钛的光催化氧化降解效率，保持催化剂活性的持续性，提供了理论参考。

4 参考文献

[1] Hoffmann M R, Martin S T, et al. Environmental application of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev* [J], 1995, 95: 69 ~ 96

- [2] Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. Photocatalyzed Destruction of Water Contaminants. *Environ Sci Technol*, 1991, 25: 1523 ~ 1526
- [3] Gao Wei (高伟), Wu Feng-Qing (吴凤清), Luo Zhen (罗臻), et al. TiO_2 晶形与光催化活性关系的研究. *Chem J Chinese Universities* [J], 2001, 22: 660 ~ 662
- [4] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T Jr. Photocatalysis on TiO_2 Surface: Principles, Mechanisms and Selected Results. *Chem Rev* [J], 1995, 95: 735 ~ 758
- [5] Zhu Lian-Jie (朱连杰), Wang De-Jun (王德军), Xie Teng-Feng (谢滕峰), et al. TiO_2 纳米粒子的光催化活性与光伏响应特性的研究. *Chem Chinese Universities*, 2001, 22: 827 ~ 829
- [6] K Kato, A Tsuzuki H Taoda, Y Troll, et al. Crystal structures of TiO_2 thin coatings prepared from the alkoxide solution via the dip-coating technique affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid [J]. *Mater Sci*, 1994, 29: 5913 ~ 5915
- [7] Yue Su Wen (苏文悦), Fu Xian Zhi (付贤智), et al. 溴代甲烷在 TiO_2 上的光催化降解研究. *Chem J Chinese Universities* [J], 2001, 22: 272 ~ 275

Studies on the Degradation of Indoor Air Pollution by Nanometer Grade Titanium Dioxide Photocatalyzing

Xu Xianfeng Tang Zhilie Chen Gengsheng Wang Jie Liu Jinglong

Abstract Through devising reaction box to study environment aerial pollution like C_6H_6 , HCHO , NH_3 , NO_x , SO_2 etc. and accurately measuring the results of photocatalyzing degradation, it is shown that to spread grade nanometer titanium dioxide particles on the wall can degrade effectively the concentration of contaminative gases.

Key words nanometer titanium dioxide Photocatalysis

广州市固体废物处置与利用产业发展浅析

李穗中

(广州市固体废物管理中心, 广州 510115)

摘要 文章提出广州市首批可考虑发展的固废处置和利用产业项目为: 城镇垃圾焚烧发电、废轮胎回收利用、废蓄电池和废干电池回收利用、废弃物安全处置、废塑料综合利用, 还有规模较小的电子线路板刻蚀废液、废日光灯管、以及废显影液等回收利用。

关键词 固体废物 处置 利用 产业 广州

随着经济的高速发展, 广州市工业固体废物产生量已经由1990年的247万t增加到2000年的346.8万t, 增加了40%; 城市生活垃圾清运量由1990年的105.2万t增加到2000年的208万t, 增加了近一倍。固体废物的产生量正以高于上述的速度增长, 由此而对环境产生的压力正在加大, 不妥善解决固体废物安全处置的话, 必将对环境造成严重的污染, 以至水、气污染治理的成果前功尽弃。因此, 固体废物处置与利用已列入各级政府议事日程, 预期将成为环保产业发展的新热点。

1 城镇垃圾焚烧发电

广东省乡镇企业的发展, 加速了乡镇城市化的进程, 许多镇工业垃圾量大于生活垃圾量, 估计日产混合垃圾达到200~600t的镇有数十个。混合垃圾热值较高(平均6280~8374 kJ/kg), 现全部混合堆填处理。珠三角地少人多, 可供垃圾填埋的土地越来越少, 而且不卫生的堆填带来的二次污染问题日益严重。因而, 对垃圾焚烧发电技术需求上升。

传统的垃圾焚烧技术多为炉排炉、马丁炉、回转窑, 近几年还开发了流化床、热解炉等技术。传统的技术是依靠对垃圾充分搅拌和充足的空气供应来实现垃圾完全燃烧的, 烟尘量多, 烟气量大, 投资及运行费用高。近期开发的垃圾焚烧处理方法之一是从有机物受热分解的原理出发, 采用传统的化石燃料部分氧化制取煤气技术, 使垃圾热解产出煤气再发电, 这一方面可使炉子在较低温度下操作,

降低一燃室造价, 同时, 可减少烟气中重金属及卤素含量, 中试监测表明, 烟气二噁英比危险废物焚烧污染控制标准 0.5 mg/m^3 低几百倍; 另一方面还可减少烟气产生量(热解气量仅为炉排炉烟气量的30%)。因此, 该工艺既节能, 又减少烟气处理量, 使整个工程造价及运行费都降低。目前, 热解工艺已为若干系列炉型技改采用, 成为当今垃圾焚烧处理的新趋势。当处理垃圾低位热值 $\geq 6270 \text{ kJ/kg}$ 、规模达到300 t/d时, 可配汽轮发电机组6 MW, 每年发电除自用外, 还可以输出4000多万kW·h, 即每吨垃圾可向电网输出400 kW·h以上, 收入200余元, 因此, 可实现垃圾发电厂企业化经营。

2 废轮胎回收利用

据报导, 我国每年产生废旧轮胎50~80万t。按机动车辆拥有数估计, 广东省年产生废轮胎8万t以上, 广州市约2万t/a。把废橡胶制备成胶粉或精细胶粉是其再生利用的主导方向, 与生产再生胶相比, 可大幅度节省投资、能耗、物耗和人力, 产品经济价值高。精细胶粉通常采用液氮冷冻粉碎法。此外, 据报导把废轮胎作为焙烧水泥的燃料, 每吨水泥可节省重油3%, 而且完全没有二次污染; 废轮胎热裂解也是一种有前途的利用技术, 回收的新产品与热解温度有关, 主要有燃料气、芳香族液体和炭黑。轮胎翻修被公认是最有效、最直接和经济的利用方式, 但目前尚不普及。

我国在废旧轮胎的回收利用方面曾先后形成两

大工业：轮胎翻修工业和再生胶工业。但在1994年新税制出台后，国家给予的优惠政策逐步取消，这两个行业先后陷入困境。在此期间，将废旧轮胎粉碎成为胶粉的生产技术应运而生。中科院、南京609所、北航、西安交大、广州市再生资源利用研究所等科研院所先后开发出了低温、准低温和常温条件下的胶粉生产技术。据不完全统计，目前全国胶粉生产厂家已有40余家，年生产能力超过8万t，其中年产量在2000t以上的胶粉企业有20余家。规模在3000t到1万t以上胶粉生产线也正在积极筹建。所有这些表明，一个以废旧轮胎为主要原料、以粉碎钢丝子午胎为主攻方向、以生产精细胶粉为龙头的高科技绿色原料工业—胶粉工业已经形成。

3 废铅蓄电池回收利用

废铅蓄电池属于《国家危险废物名录》HW31类，主要环境污染物为铅和废硫酸，属于需领取危险废物经营许可证才能从事收集、贮存、处置活动的废物。我国铅蓄电池年产生量约40万t，5000万只。估计广州市年产生铅蓄电池1万t以上，广东省大约有5~6万t。

工业发达国家对废铅蓄电池的处置进行立法管理。欧盟颁布《电池和蓄电池指令》要求对废铅蓄电池单独处置，减少混入生活垃圾中。美国有28个州制定了废铅蓄电池处置禁令。在回收废铅蓄电池规模方面，工业发达国家要求最低在2万t/a以上，否则强令关闭。

我国废铅蓄电池基本上处于无序的混乱状态，回收主渠道由个体户控制，从事废铅蓄电池回收生产的企业星罗棋布。这些企业规模小、能耗高、回收率低、工艺技术落后、污染严重，熔炼过程外排的铅蒸气、铅尘、二氧化硫超过国家标准几十倍，严重危害周围环境和人体健康。广州市废铅蓄电池的管理未纳入政府议事日程，结合广州市及广东省的情况，一方面应加强法制管理，逐步纠正目前的市场混乱状态，另一方面对年处理废铅蓄电池2万t以下企业，依法进行整改，引入先进的、低污染、低能耗高回收率的工艺技术，按“十五小”规定取缔落后工艺与企业。

4 废干电池回收利用

废干电池品种繁多，日常使用最多的是一次性

锌锰干电池，其次是可充电的镍镉、镍氢、镍锂电池，还有纽扣电池等。主要环境污染物有汞、锌、镍、镉等，分别属于《国家危险废物名录》中HW23、HW29、HW46类，也是需要领取危险废物经营许可证才能从事收集、贮存、处置活动的废物。

我国是干电池生产大国，1999年产各类电池达150亿只，共14个系列250个品种，占世界年产量的1/3~1/4。我国又是干电池消费大国，年消费约70亿只。据分拣垃圾试点估算，广州市区每年可从生活垃圾中检出废干电池2000t以上。经推算，广州市场年销售干电池5亿只以上，总重量超过10000t。因而，广州地区的废干电池将大大超过2000t/a。除废干电池外，还有移动电话废电池。移动电话电池含镍，早期的还含镉。据报导，广州市移动电话持有量已突破200万部，按其电池寿命2a计，估计广州市移动电话废电池每年也有100t以上。

国外工业发达国家对废干电池的立法管理和回收利用较为完善。美国在1996年颁布《含汞和可充电电池管理法》；日本自1985年建立了第一家年处理废干电池6000t的工厂起，开始推行《资源保护与回收法》，1986年开始指定野村兴产公司为唯一的废干电池和废荧光灯管回收处理单位，1994年回收废干电池超过9000t。

我国的废干电池目前尚没有单位或个人予以回收利用，被当作垃圾丢弃或填埋。近几年来，国内回收利用废干电池的舆论高涨，到处设立废干电池回收箱，但由于没有加工利用废干电池的处理厂，收集的废电池只能暂存。《广州市垃圾分类收集服务细则》已经下发，废电池、荧光灯管等属于《细则》中规定的第三类危险垃圾、每周收集一次。因此，广州市废电池的处置也已迫在眉睫，但迄今尚无回收利用废干电池的企业，除了缺乏符合国情市情的回收技术，有关管理条例也有待出台。根据广州市情，宜规划首期年处理3000t废电池的工厂，可年回收锌450t，二氧化锰1200t。

5 危险废物安全处置

建设全市废弃物集中安全处置场是改善城市生态环境、创造良好的投资环境、实现广州市经济可持续发展的需要，也是创建全国环保模范城市的条件之一。该项目经市政府批准，已于2001年立项。

广州市 2000 年危险废物产生量约为 18.3 万 t。其中,需无害化焚烧处理的大约每年数千吨,需安全填埋的大约每年数万吨。此外,还有垃圾焚烧厂每年数千吨飞灰也需安全填埋。广州市自 1997 年 12 月成立固体废物管理专职机构以来,已基本掌握全市固体废物和危险废物的产生、流向、贮存、处置等情况,建立了市级企业危险废物数据库,制定和颁布实施广州市危险废物转移报告联单管理办法和危险废物经营许可证管理暂行规定。1999 年,广州市在全国率先实现医疗垃圾集中焚烧处理。已立项的广州市废弃物安全处置中心预期包括一座 10 000 t/a 的无害化焚烧厂、一个总库容为 40 万 m³ 的安全填埋场及相应配套设施。

6 废塑料回收利用

按 1997 年广州市生活垃圾成份含塑料 3.8% 估算,广州市每年可从垃圾中拣出废塑料约 8 万 t。

目前处理废塑料的途径主要有机械再生、解聚、热解制油、热解制气、固体燃料、焚烧和填埋,最常用的方法是再生、焚烧和填埋,国外对废塑料处理采用的方法主要是焚烧和填埋。回收利用以包装材料尤其是饮料瓶为主。热解方面开发应用还不太普遍。

我国废塑料回收利用以再生为主,近年来在废塑料油化方面全国各地都有各种各样的报导。国家经贸委最近发出《关于加强利用废塑料生产汽油、柴油管理有关问题的通知》(国经贸技术(2001)440 号文),对从事利用废塑料生产汽油、柴油的企业进行全面清理,暂停审批和登记注册新的利用废塑料生产汽油、柴油的企业;指出存在以下问题:一是企业生产设备简陋,工艺不完善,缺乏必要的产品检测手段,有的企业甚至从未进行过正规产品检测;二是经对部分产品抽检,所取汽油、柴油样品有多项指标达不到 90 号汽油和 0 号柴油的标准;三是在炼油过程中产生的不凝气体直接排放,存在较明显的二次污染;四是缺乏必要的安全措施,存在安全隐患;要求在国家组织专家对利用废塑料生产汽油、柴油从技术、经济等方面进行综合研究、技术成熟后,再推广应用。

广州市垃圾分类收集办法的实施,将为废塑料回收利用提供大量的原料,同时也提出尽快开发和投产废塑料再资源化工厂的要求。

7 废灯管回收

废日光灯管含汞,属于《国家危险废物名录》中 HW29 类危险废物。国内每年产生的废汞灯管和废荧光灯管有 10 多万 t (大约 4~5 亿支)。据不完全统计,仅广州、佛山、南海三市几个大厂生产能力合计就超过 3 000 万支/a。

有关机构研究发现,在填埋场破碎的废日光灯管已成为当地最大的汞污染源。据报导,有多家公司研究开发成功废日光灯回收技术及设备。其中,日本有一种干法设备,可在负压下连续破碎、分离、过滤,再对固体磷粉和吸附剂蒸馏回收汞。欧洲开发的废日光灯管是“湿法”工艺。芬兰每年消费 550 万支荧光灯,他们采用水中粉碎、分离、回收各成份的方法,出水澄清后循环使用。

最近报导,江苏省宜兴市和桥镇与上海科技人员合作,经过 4 a 多时间研究,成功建成和投产可能是国内首座含汞灯管处理厂。该厂采用湿法工艺,设计年处理含汞灯管 1 500 t (约 600 万支灯管)。

根据广州市及珠三角地区迄今未有废荧光灯管回收厂的情况(只有飞利浦公司最近提出回收自己牌子的废灯管回南京处理的口号),建议设厂就地处理,首期规模年处理废日光灯管 600 万支(约 1 500 t)。

除上述几方面外,电子线路板刻蚀废液、废显影液、废化学溶剂、废催化剂等均属需领取危险废物经营许可证才能开展回收利用活动的对象。目前,大部分分散作业尚未纳入规范管理,经营者回收有价值的金属后,未对残液所含高浓度有害物质进行处理就排放,对水环境的污染不容忽视。只有集中回收,形成规模经营,才可能有财力进一步处理残液,使之达标排放,真正实现废物资源回收和经济与环境效益的协调发展。

综上所述,广州市固废产业发展已具备规模发展的法律法规条件和物质技术基础。近期适宜在广州市场推动发展的固废处置与利用项目有:城镇垃圾焚烧发电、废轮胎回收利用、废铅蓄电池和废干电池回收利用、废弃物安全处置、废塑料综合利用,还有规模较小但与群众健康密切有关的废日光灯管电子线路板刻蚀废液、显影液的回收利用。尽管上述项目背景和条件各不相同,但都处于从无到有的初级阶段,需要政府扶持,为此建议尽快出台

若干规定和措施,例如,《广州市可回收利用废物名录》和有关的管理制度,使《广州市固体废物污染防治规定》更为具体、可操作;其次,发布广州市贯彻国家《关于加快发展环保产业的意见》的措施及配套政策,尤其是优惠的贷款和税收政策;第三,制订废物综合利用产品质量和处置技术标准以及废物经营企业的认证办法等,以营造固废

产业创业的良好氛围,尽快形成广州市环保产业新的增长点。

8 参考文献

- [1] 广州市环境保护科学研究所. 广州市环保产业调研. 2000 年 12 月
- [2] 广州国际工程咨询公司. 广州市废弃物安全处置中心, 2001 年 9 月

On the Deposit and the Development of Application Industry of Solid Waste in Guangzhou

Li Suizhong

Abstract The paper points out that the first considerable projects for depositing and utilizing the solid waste in Guangzhou are incineration and power generation of city rubbish, comprehensive utilization of waste plastics, recovery of waste developer, fluorescent tube, printed board waste etc.

Key words solid waste deposit application industry Guangzhou

欢迎订阅《重庆环境科学》

全国中文核心期刊

第一届全国环境保护期刊评比一等奖

《重庆环境科学》创刊于 1979 年,现已出版了 24 卷 138 期。经过 23 年辛勤耕耘,本刊质量不断提高,自 1992 年以来已连续三次被纳入“中国科学引文数据来源期刊”和“中国学术期刊综合评价数据库来源期刊”。

《重庆环境科学》属综合性环保科技期刊,辟有环境管理、环境评价、生态与可持续发展、污染防治、综合利用、环保产业、监测分析、绿色教育、警示教育、案例分析等栏目。本刊可供有关领导及技术、经济、科研部门和企事业单位中从事环保工作的管理干部、环境科研人员、大专院校师生

等参阅。

《重庆环境科学》将于 2003 年改为月刊,每月下旬出版,开版仍为国际标准大 16 开,国内外公开发行,国内统一刊号为 CN50-1117,全国邮局均可订阅,每期定价 8 元,全年 96 元,邮发代号 78-74;国外由中国国际图书贸易总公司对外发行,国外代号为 C4372。漏订可直接向杂志社补订。

编辑部地址:重庆市江北区建新北路 130 号

邮政编码:400020

电话/传真:(023) 67634105, 67634264

E-mail: a67634051@cta. cq. cn

广州市垃圾压缩站环境影响分析研究

胡前胜 陈成章 林忠宁 任铁玲 余贵英 蔡承铿

(中山医科大学环境卫生学教研室, 广州 510080)

黄 蓓

(广州市卫生防疫站, 广州 510080)

摘 要 为了全面了解垃圾压缩站对周围环境的影响, 选择不同站址、不同规模及不同防护设施的垃圾压缩站, 进行噪声、臭味、微生物、可吸入颗粒物 (IP) 的监测以及人群调查, 并与传统垃圾桶收集及清洁对照区分析比较。结果表明: 垃圾压缩站未引起周围居民急性病发病率异常; 无论水平方向还是垂直方向, 垃圾压缩站的 IP、噪声均高于垃圾桶区和清洁对照区; 臭味测定为恶臭级, 硫化氢及氨有不同程度的增高; 细菌总数和大肠菌群都处于较高水平, 未检测出致病菌和溶血性链球菌。证实了垃圾压缩站为臭味、IP、微生物及噪声的发生源, 卫生状况与压缩站的自然通风状况、与居民区的距离及有无防护措施有关。建议对已建成并运行的压缩站加强消毒、除臭和消声等措施; 对于拟建的垃圾压缩站, 要特别注重压缩站的选址, 尽可能利用自然通风地扩散稀释作用和保证与周围居民有足够的卫生防护距离。

关键词 垃圾压缩站 环境影响 广州市

为全面了解垃圾压缩站对周围环境的影响, 本研究于 1999 年 7 月至 2000 年 1 月对不同选址、不同规模及不同防护设施的垃圾压缩站进行了噪声、臭味、微生物、可吸入颗粒物监测和人群调查, 并与传统的垃圾桶收集及清洁对照区进行比较分析和评价。

1 调查与监测

1.1 基本情况调查

选择有代表意义的垃圾压缩站 6 座 (其基本情况见表 1)、1 个传统的垃圾桶吊装点和无垃圾收集点的住宅小区作为本次调查和监测的研究对象。

表 1 受监测压缩站的基本情况

压缩站	地 区	规模	最近居民点距离/m	自然通风状况	防护措施
1	越秀区	二厢站	15	一般, 四周为高层建筑物	有矮丛绿化带, 消音措施
2	东山区	一厢站	2	很差, 四周为紧邻高层建筑物	无绿化带, 喷雾除臭剂
3	海珠区	一厢站	2	较好, 东侧有 3 层建筑	绿化范围大, 有化学除臭剂
4	东山区	二厢站	3	一般, 西侧为紧邻高层建筑	无
5	东山区	二厢站	10	较差, 四周为高层建筑	无
6	天河区	一厢站	15	好, 东侧有建筑物, 三侧空旷	宽阔的绿地

1.2 环境监测

为掌握垃圾压缩站特征污染物的污染程度和污染范围 (水平方向和垂直方向), 对被选定的垃圾压缩站和传统的垃圾桶吊装点以及清洁对照区进行监测。

1.2.1 监测布点

(1) 水平布点: 取下风侧方向设站内、站外

1 m、10 m、25 m、50 m、100 m、150 m、200 m 以及最近居民点 (该点根据实际情况而定) 各 1 个点;

(2) 垂直布点: 地面 1 楼、3 楼、6 楼和 9 楼 (如附近住房不够 9 层, 则在顶楼) 各设 1 个点。

1.2.2 监测项目与分析方法

(1) 大气质量监测: 各监测点空气中 NH_3 、 H_2S 、IP 浓度及微生物种类和水平, 分别用纳氏试

剂比色法、锌氨络盐吸收法、便携式可吸入颗粒物激光分析仪监测；

(2) 噪声：积分声级计 RION.CO.LTD（日本）；

(3) 臭气：按建设部颁的标准（GJJ17—88）五级法进行评定；

(4) 微生物指标：包括细菌总数（垂直沉降法）、致病菌：包括金黄色葡萄球菌和肺炎双球菌（以肉汤培养基为吸收液进行浓缩，然后用选择性培养基对可疑菌落进行坚定）及条件致病菌：包括大肠杆菌、溶血性链球菌（垂直沉降法）。

1.3 人群问卷调查

对周围居民及过路行人询问其主观感受，并对附近居民的健康问题作问卷调查。

2 资料整理与结果分析

2.1 人群流行病学调查

调查垃圾压缩站区、垃圾桶区和对照区居民的呼吸系统、消化系统疾病，未发现3区的2周急性病发病率统计学差异（ $p>0.05$ ）。

表 2		臭味水平及垂直分布监测结果								臭味级			
监测区	站内	1 m	10 m	25 m	50 m	100 m	150 m	200 m	最近居民点	1 楼	3 楼	6 楼	9 楼
1	4	3	2	1	1	0	0	0	2	2	2	0	0
2	4	4	3	3	2	2	1	0	4	4	2	0	0
3	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-	-
4	3	3	2	1	1	0	0	0	2	2	2	0	0
5	3	3	2	1	0	0	0	0	2	2	1	0	0
6	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
垃圾桶	4	3	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
对 照	0	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0	0	0

(2) 表 3 为各监测点氨气的监测结果，垃圾压缩站和垃圾桶附近氨气浓度都在很高水平，二者没有显著性差别。但随着水平距离增大垃圾桶的氨气水平显著低于压缩站相应距离氨气的水平，垃圾压缩站在水平距离上要 150 m 处方能降低到背景

2.2 可吸入颗粒物（IP）监测结果分析

压缩站内的 IP 浓度相对较高，水平分布上随距离增大而降低，在 50 ~ 100 m 处达到背景水平。其污染程度和范围比传统垃圾桶及对照区严重；垂直分布上，压缩站比垃圾桶和对照区的均严重，直到 6 楼压缩站区才接近垃圾桶区，而要达到对照区水平则要达到 9 楼以上。

2.3 噪声监测结果分析

工作时段，站内噪声水平很高，平均超出背景值 11.6 dB（A）。水平距离 50 m 处，各站的噪声均达到或接近相应的卫生标准。而垂直距离上部分压缩站在 3 楼就达到或接近有关相应卫生标准，而有些则要到 6 楼以上。这跟最近居民点的距离有关。

2.4 臭味测定结果分析

(1) 按建设部颁的标准（GJJ17—88）五级法，我们对各个监测点的大气进行了臭味评定。结果见表 2。无论是一厢站还是二厢站，其臭味都在 2 级以上水平，有些达到 4 级水平。无论水平分布还是垂直分布，其污染程度和范围都比较大。

水平。垂直距离的情况也是如此，压缩站的氨气能影响到 6 楼甚至更高楼层。

(3) 表 4 是各监测点硫化氢的监测结果，垃圾压缩站的 H₂S 在水平和垂直距离上扩散稀释的效果比垃圾桶吊装点差得多。

表 3		氨气水平及垂直分布监测结果								mg/m ³			
监测区	站内	1 m	10 m	25 m	50 m	100 m	150 m	200 m		1 楼	3 楼	6 楼	9 楼
1	2.10	1.49	0.76	0.46	0.30	0.10	0.00	0.00	0.70	0.79	0.13	0.00	
2	1.99	1.28	0.68	0.46	0.49	0.31	0.33	0.00	0.59	0.69	0.34	0.17	
3	1.54	1.10	0.18	0.16	0.19	0.00	0.00	0.00	0.21	0.21	-	-	
4	1.26	1.07	0.83	0.54	0.36	0.12	0.00	0.00	0.77	1.29	0.11	0.00	
5	1.69	1.14	0.79	0.51	0.25	0.11	0.00	0.00	0.81	0.93	0.20	0.07	
6	0.91	0.76	0.18	0.09	0.21	0.10	0.00	0.24	0.20	0.54	0.08	0.00	
垃圾桶	1.69	1.54	0.27	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.22	0.09	0.00	
对 照	0.00	-	-	-	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

表 4		硫化氢水平及垂直分布监测结果									mg/m ³	
监测区	站内	1 m	10 m	25 m	50 m	100 m	150 m	200 m	1 楼 3 楼	6 楼	9 楼	
1	0.0042	0.0038	0.0019	未检出	0.0007	未检出	未检出	未检出	0.0017	0.0021	未检出	未检出
2	0.0035	0.0034	0.0030	0.0020	0.0010	未检出	0.0005	未检出	0.0027	0.0034	0.0010	未检出
3	0.0031	0.0027	0.0009	0.0000	未检出	未检出	未检出	未检出	0.0010	0.0015	-	-
4	0.0059	0.0045	0.0025	0.0019	0.0002	未检出	未检出	未检出	0.0024	0.0037	0.0008	未检出
5	0.0026	0.0020	0.0017	0.0010	未检出	未检出	未检出	未检出	0.0018	0.0010	未检出	未检出
6	0.0032	0.0020	0.0012	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	0.0009	未检出	未检出
垃圾桶	0.0069	0.0049	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
对 照	未检出	-	-	-	-	-	-	未检出	-	-	未检出	未检出

2.5 微生物监测结果分析

各监测点均未检测出致病菌和溶血性链球菌。垂直距离上微生物浓度降低得很明显。细菌总数在 3 楼尚处较高浓度，但到 6 楼时，细菌总数已经很少，大肠菌群在 3 楼几乎都无法检测得到。在污染

源附近，垃圾压缩站与垃圾桶分布点的细菌总数和大肠菌群比较接近，但无论水平距离还是垂直距离，垃圾桶区的细菌总数和大肠菌群稀释效果要好于压缩站，见表 5。

此外，在压缩站 1、2 和垃圾桶点的部分样本中发现一些溶血性细菌，但不是溶血性致病菌。

表 5		微生物气溶胶水平及垂直分布检测结果									个/m ³			
采样点	指标	站内	1 m	10 m	25 m	50 m	100 m	150 m	200 m	最近居民点	1 楼	3 楼	6 楼	9 楼
1	细菌总数	13 206	4 350	4 830	4 140	5 658	5 240	4 144	4 872	4 830	2 070	1 035	458	432
	大肠菌群	4 577	276	138	632	138	108	90	未检出	138	138	未检出	未检出	未检出
2	细菌总数	11 848	7 590	6 587	5 947	5 648	7 135	5 584	6 048	7 034	4 485	5 658	1 035	552
	大肠菌群	782	702	412	309	228	138	68	未检出	632	219	未检出	未检出	未检出
3	细菌总数	9 179	5 313	1 035	2 311	1 104	1 035	1 104	1 035	5 313	5 313	1 035	-	-
	大肠菌群	276	161	未检出	未检出	未检出	未检出	46	34	161	161	未检出	-	-
4	细菌总数	31 602	4 347	13 317	9 936	1 0074	8 473	6 978	2 415	13 317	4 347	4 347	2 070	552
	大肠菌群	1 506	104	46	46	46	104	58	69	46	104	未检出	未检出	未检出
5	细菌总数	15 663	4 416	5 658	6 210	6 624	4 416	3 864	1 104	5 658	4 416	5 658	1 004	552
	大肠菌群	1 702	69	58	69	46	69	23	23	69	69	23	23	未检出
6	细菌总数	8 832	6 210	5 658	6 624	8 832	6 210	6 624	6 624	5 658	5 658	2 208	1 104	552
	大肠菌群	851	69	58	69	46	4	23	未检出	58	69	未检出	未检出	未检出
垃圾桶	细菌总数	11 868	9 108	3 174	2 208	1 104	2 208	1 932	2 346	2 070	9 108	3 174	1 932	2 070
	大肠菌群	1 184	299	23	23	23	69	未检出	未检出	232	99	23	未检出	未检出
对 照	细菌总数	1 932	-	-	-	-	-	-	-	1 932	1 518	1 104	1 104	1 104
	大肠菌群	未检出	-	-	-	-	-	-	-	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

3 讨论和建议

(1) 臭味是垃圾压缩站较严重的环境问题。垃圾压缩站与垃圾桶一样都是臭味的发生源，成份分析表明氨气最早出来，且浓度很高，硫化物（硫化氢）出来得较慢，表现为浓度较低，但由于其嗅阈很低，因此不容忽视。据有关部门的监测结果，垃圾压缩站的渗滤污水中氨氮可高达 144~430 mg/L，是臭味的主要来源；

(2) 垃圾压缩站的噪声污染。由于运作时产生的冲击性噪声比背景值平均高出 11.6 dB (A)，因此如何使用消音方法及设施，是要研究解决的问

题；

(3) 微生物监测及流行病学调查结果提示，垃圾压缩站内及站外空气中未发现致病菌和人群急性发病率的异常。但在站内和站外 50 m 内有较高浓度的大肠杆菌存在，而且部分样品还检测出溶血性细菌，因而有微生物气传传染病的威胁；受检验的压缩站的污水样品中细菌总数和大肠菌群多到无法计数的程度，因此应加强污水排放前的消毒处理；

(4) 多因素分析发现垃圾压缩站的规模、自然通风状况及有无绿化防护带与压缩站的环境状况存在显著性相关，进一步分层分析发现，决定垃圾压缩站卫生状况的最重要因素就是垃圾压缩站周围的

自然通风状况。

(5) 建议对于已建成并运作的垃圾压缩站治理要强调针对性,如加强密闭隔离、除臭、污水的密闭处理,加强除尘工作;在垃圾压缩站周围尤其是下风侧应设立一些高大常绿树木,在感官和防护上会有较好的效果;对于拟建的新垃圾压缩站着重强

调选址的重要性,尽可能选择自然通风状况好的地区作为建站地址;为使垃圾压缩站对居民所产生的不良影响降到最低水平,卫生防护带最好是 50 m。同时要求新建的垃圾压缩站内必须配备相应的消音、除臭、防污染设备和措施。所产生的污水应处理后才能排入下水道。

Study on the Environmental Impact of the Rubbish Compressing Station in Guangzhou

Hu Qiansheng Chen Chengzhang Lin Zhongning Ren Tieling
Yu Guiying Cai Chengkeng Huang Pei

Abstract To study the impact of rubbish compressing transport station to the Environment, 6 stations were selected to monitor the noise, odor, microbe and inhalable particles (IP) to survey and the population health impact. All the indexes were compared to the rubbish bucket and cleaning area. The incidence of the acute disease of the population was normal; the IP and noise level were higher than the rubbish bucket and cleaning area, the odor in the stations was fetor level, but the pathogenic and opportunistic bacteria were negative. Rubbish compressing stations are the sources of odor, IP, microbe and noise. The hygienic condition was associated with the natural ventilation, the distance to the residential area and whether there is protective facility or not. It is suggested that sterilization, odor elimination and ventilation should be strengthened to those running stations, emphasis on the natural ventilation and protective distance to the residential area should be taken to the new projects stations.

Key words rubbish compressing transport station environmental impact Guangzhou

英国已开设二氧化碳等排放权市场

最近英国政府已正式开办了二氧化碳等温室气体排放权市场,为国内每个企业设置了排放目标,达不到排放目标的企业可以向排放指标有宽裕的企业购买排放权。日本三菱商事、英国当地法人和国际石油公司的英国石油公司、荷兰壳牌石油公司等 34 家公司向英国政府提出了到 2006 年

的削减排放目标,并从开设排放权交易的当天起参加排放权交易。34 家公司所削减的温室气体合计超过 400 万 t,相当于整个英国到 2010 年止削减目标的 5%。

曹信孚 译自《资源环境对策》(日)Vol.38, No.7(2002)

东南亚热带雨林可大量产生破坏臭氧层的氯代甲烷

日本国立环境研究所的研究人员现已查明和氟里昂一样破坏臭氧层的氯代甲烷,在东南亚热带雨林大量发生的可能性高。详细分析了热带植物释放的气体,已知柳安材料的原木的龙脑香料和数类蕨类植物等排出的氯代甲烷很

多。因为计算出东南亚低地热带雨林植物量的 30% 是龙脑香料,据此计算,东南亚热带雨林每年释放的氯代甲烷是 91 万 t。

曹信孚 译自《资源环境对策》(日)Vol.38, No.7(2002)

微波消解—氢化物发生原子荧光法测定污泥中的汞

孙 雷 麦贤浩 冯绮雯 赵镜浩
(广州市城市排水监测站, 广州 510655)

摘 要 本文采用微波消解—氢化物发生原子荧光法测定污泥中的汞, 研究了微波消解的最佳条件, 与同类型的分析方法进行了比较。实验结果表明, 本方法简便快速, 荧光强度和汞浓度在 $0 \sim 30.0 \mu\text{g/L}$ 范围内呈线性关系, 检出限为 $0.12 \mu\text{g/kg}$, 相关系数 $r = 0.9998$, 回收率介于 $94.4\% \sim 102.4\%$ 之间, 相对偏差不超过 32% 。

关键词 污泥 汞 微波消解 氢化物发生原子荧光法

污泥的处理与处置是污水处理过程中产生的重要问题。对污泥中的有毒元素(如汞)进行定量分析, 一方面可了解污水处理工艺的效果和效率, 另一方面也可以对污泥的综合利用提供重要的指标与参数。采用微波消解, 利用微波辐射引起的内加热和吸收, 提高了消解的速度和效率, 避免常规消解方法容易造成污染和待测元素挥发损失。

微波消解—氢化物发生原子荧光法测定污泥中汞的方法, 具有溶剂用量少、溶样速度快、待测元素挥发少、检测限低等特点。精密度、准确度均良好, 适用于污泥中汞的测定。

1 实验部分

1.1 基本原理

汞经过消解转为离子状态, 在酸性介质与硼氢化钠发生还原反应, 形成汞蒸气, 由高纯氩导入石英管, 操作温度 900°C 。对汞空心阴极灯特征谱线产生吸收, 激发态原子在返回基态时射出共振荧光, 在一定浓度范围内与汞的含量成正比。

1.2 仪器与工作条件

仪器: 海光 AFS1201 型双光道原子荧光光度计, 汞空心阴极灯, MK—1 型压力自控微波溶样系统(带高压密闭溶样罐)

工作条件: 波长 253.7 nm ; 灯电流 30 mA ; 负高压 280 V ; 炉温 900°C 。纯氩气流量: 载气时 500 mL/min ; 屏蔽气时 1000 mL/min 。积分时间 10 s 。峰面积荧光强度定量。

1.3 试剂制备

硝酸—重铬酸钾溶液: 称取 0.5 g 重铬酸钾,

溶于水。加入 50 mL 硝酸, 用水稀释到 1000 mL 。

汞标准储备液 (10 mg/L): 吸取汞标准液 (1000 mg/L) 10 mL , 移入 1000 mL 容量瓶中, 用硝酸—重铬酸钾溶液定量。

汞标准使用液 (0.1 mg/L): 吸取汞标准储备液 10 mL , 移入 1000 mL 容量瓶中, 用硝酸—重铬酸钾溶液定容, 临用前配。

0.04% 硼氢化钠溶液: 将 2.5 g NaOH 和 0.2 g NaBH_4 依次溶于水中, 加水定容至 500 mL 。

$5\% (\text{v/v})$ 盐酸溶液: 50 mL 盐酸加水定容至 1000 mL 。

1.4 实验步骤

1.4.1 样品处理

准确称取 $1.00 \sim 2.00 \text{ g}$ 风干污泥样品于溶样杯内。依次加入 2 mL 硝酸, 6 mL 盐酸, 1 mL 过氧化氢。将溶样杯放入可控密闭溶样罐, 再放入微波炉。开启微波炉, 调节加热时间: $0 \sim 1.0 (\text{MPa}) 2 \text{ min}$; $1.0 \sim 2.0 (\text{MPa}) 2 \text{ min}$, $2.0 \sim 2.5 (\text{MPa}) 2 \text{ min}$ 。消解完毕, 待微波炉自动关闭片刻后打开炉门, 取出罐体, 冷却至室温。开盖, 把杯内溶液转移到 10 mL 容量瓶。用水定容至刻度, 摇匀。同时做试剂空白, 按选定仪器条件进行氢化物还原原子荧光法测定。

1.4.2 标准曲线的绘制

取 100 mL 容量瓶 5 个, 分别加入汞标准使用液 $0.00, 5.00, 10.00, 20.00, 30.00 \text{ mL}$ 。用 5% 盐酸定容至刻度, 摇匀。此标准系列汞浓度为 $0.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0 \mu\text{g/L}$, 以荧光强度对汞浓

度绘制标准曲线。

1.4.3 计算

样品中汞浓度： $c = m/G$ 。

式中 c 为样品中汞浓度， $\mu\text{g/g}$ ； m 为由标准曲线上查得的汞含量， μg ； G 为测定所取样品量， g 。

表1 不同消解条件下的消解效果

序号	加入试剂量/mL			加热时间/min			消解结果	标样测定值 mg/kg	相对偏差 %	相对误差 %
	HNO ₃	HCl	H ₂ O ₂	0.1~1.0 (MPa)	0.1~1.0 (MPa)	0.1~1.0 (MPa)				
1	8.0	0	0	2.0	2.0	2.0	稍浊液	13.2	6.7	-12.0
2	0	8.0	0	2.0	2.0	2.0	微 浊	14.7	3.0	-2.0
3	0	8.0	1.0	2.0	2.0	2.0	清 (微绿)	14.8	3.2	-1.3

本实验表明，由于经处理后的污泥不存在粒径较大的颗粒，因此消解的时间不需要设置太长，以免降低消解效率。本方法采用梯度加压，每梯度的消解时间设为2 min，即可得到较满意的消解效果。其次，采用王水比采用硝酸的消解效果更好，能有效地从硅酸盐基质中洗出大部分金属。另外，过氧化氢分解产生的高能态活性氧对有机物质破坏特别有利，加入适量的过氧化氢也有利于消解完全，减少消解时间。

2.2 精密度和准确度

采集广州市2所污水处理厂（大坦沙、猎德污水处理厂）的剩余污泥样品4组，按上述方法测定8次，同时进行回收实验。所得精密度和回收率见表2。

表2 不同污泥样品检测的精密度与回收率

样品	本底值	加入量 mg/kg	平均测得值 mg/kg	回收率 %	RSD %
大坦沙污泥1	0	5.00	4.72	94.4	3
大坦沙污泥2	0	5.00	4.85	97.0	2.8
猎德污泥1	0	5.00	5.12	102.4	2.2
猎德污泥2	0	5.00	4.82	96.4	3.2

本方法的回收率介于94.4%~102.4%之间，

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件选择

称取汞含量为15.0 mg/kg的国家标准样品，采用不同的消解方法进行消解，效果见表1。

平均相对偏差为2.8%。

2.3 工作曲线和检出限

荧光强度与汞浓度在0~30.0 $\mu\text{g/L}$ 范围呈线性关系，相关系数 $r = 0.9998$ 。

按测试方法平行进行11次空白试验，以3倍标准偏差除以工作曲线斜率进行计算，求得溶液中汞的检出限为0.06 $\mu\text{g/L}$ ，按称取2 g样品计算出本方法的检出限为0.12 $\mu\text{g/kg}$ 。

3 小结

用本方法与GB/T17136-1997标准测汞方法相比较，精密度和准确度无明显差异，而采用本方法样品消解的时间仅需要12 min左右（包括冷却样品罐在内），也不存在污染和样品损失的问题。

4 参考文献

- [1] 鲁丹，李海涛．微波消解—氢化物发生原子吸收光谱法测定食物中的汞．光谱学与光谱分析，1999，19（3）：394
- [2] 国家环境保护局．土壤质量—总汞的测定．1997
- [3] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会．冷原子荧光法测量汞．水和废水监测分析方法．北京：中国环境科学出版社，1998.174

Measuring Hg in Sludge by Microwave Decomposition – Hybride Atomic Fluorescent Method

Sun Lei Mai Xianhao Feng Yiwen Zhao Jinghao

Abstract The Hg in sludge was measured by microwave decomposition-hybride atomic fluorescent method. Optimizing condition and the comparison with other analysis was studied. Results showed that this method is simple and fast, the fluorescent strength is linear related with Hg concentration in the range of 0~30.0 $\mu\text{g/L}$, measuring limit is 0.12 $\mu\text{g/kg}$, relative index $r = 0.9998$, recovery rated within 94.4%~102.4%, relative deviation is not exceed 3.2%

Key words sludge Hg microwave decomposition hybride atomic florescent method

区县环境监测站如何开展质量体系内部审核

张群齐

(广州市越秀区环境监测站, 广州 510170)

摘 要 指出区县环境监测站计量认证存在的问题, 提出必须根据质量体系文件进行内部审核, 发现问题, 及时改进, 才能不断完善质量体系。

关键词 计量认证 质量体系 内部审核

新的计量认证评审准则已于 2001 年 12 月 1 日正式实施, 新准则把内部审核作为管理要素。质量管理体系的内部审核的直接目的是使质量体系满足准则的要求, 内审作为衡量质量体系有效运行的管理手段, 可以及时发现质量管理中的问题; 作为促进质量体系自我完善的重要机制, 使质量体系持续地保持有效性, 并不断改进, 不断完善, 这是内部质量体系审核的最根本的目的。如何进行质量体系内部审核成为环境监测部门须关注的重要质量活动。

1 区县环境监测站存在的问题

(1) 新评审准则替代原计量认证考核条款 (50 条), 部分区县环境监测站整个质量体系未能及时更新, 仍采用“产品质量检验机构计量认证技术考核规范 (JJG1021-90)”的标准进行运作, 未能保证执行标准的现行有效。

(2) 通过计量认证后, 随着时间的推移, 思想上有所放松, 日常工作缺乏足够的监督检查, 某些制度由于管理不到位而流于形式, 环境监测全程序质量控制的力度不够。

(3) 由于机构改革, 人员调动频繁, 新进人员监测经验相对不足。监测人员培训学习不够, 知识单一、陈旧, 业务水平和综合分析能力有待提高。

(4) 由于缺乏激励机制, 监测人员易产生消极思想, 造成工作被动, 应付交差, 无法充分发挥人才资源的优势。

2 内部审核应注意的几个问题

为了使质量体系保持有效运行, 必须定期做好内审工作。审核是为获取审核证据并对其进行客观

地评价, 以确定满足审核准则的程度所进行的系统的、独立的并形成文件的过程。内审的重点是推动内部改进, 能否发现问题和改进, 这是衡量内审有效性的标志之一。领导重视是做好内审的关键, 区县环境监测站的领导要认真研究如何开展内审、如何建立内审组织机构、任命组长、确定其职责和制定工作方针。内审是一项长期的正规工作, 监测站要有一套规范的、完善的程序和方法。开展内审应注意以下几个问题:

2.1 认真做好审核策划

由质量负责人亲自抓内审工作并兼任组长, 纳入全站工作计划, 派出人员参加双证班学习和内审员培训, 成立内审组, 并做好动员发动, 宣传贯彻内审工作的目的、意义和工作流程, 使全站人员心中有数。由审核组长编制好审核计划日程表, 内审员根据分工认真编制内审检查表。内审检查表是内审员进行审核的重要工具, 编制的适当与否直接影响到内审工作质量和工作效率。检查表既要考虑评审准则和质量手册的要求, 又要结合本站的实际情况进行编制, 操作性强。

2.2 切实开展现场审核

由于内审员对自己的实验室情况比较熟悉, 内审可省略首次会议。现场审核是内审员寻找客观证据的过程, 是整个审核过程中最重要的环节。在现场审核时, 内审员必须熟记检查表的内容, 通过深入现场抽样检查, 收集客观证据, 把提问、评价、记录结合起来, 形成审核发现。如在审核过程中发现参加考核的人员把检测数据先记在一张纸上, 然后再抄到原始记录表格上, 内审员应开具实施性不

符合项报告,反馈当事人,并取得组长的确认,同意采取纠正措施;如果受审方不同意内审员的观点,内审员应耐心说明调查所得证据的真实性和完整性。末次会议由内审组长向全站宣读不符合项报告及提出纠正要求,并请组长填写纠正措施计划。

2.3 规范编写审核报告

审核组长按照规定的格式根据审核结果编写审核报告,内审报告内容包括:审核目的、范围、依据,内审组成员,受审核科室,审核日期,审核计划实施情况,不合格项数及判断依据,质量体系符合性及运行有效性结论及今后质量改进的建议。

2.4 跟踪验证纠正措施

由内审员跟踪纠正措施执行情况,并作好记录。不合格工作或质量体系、技术操作中出现的偏离方针、政策程序等问题,均必须立即采取纠正措施,以保证质量体系运行的有效性和持续改进,不断完善质量体系。当审核发现本站监测结果的正确性、有效性存在问题时,应立即采取纠正措施,并书面通知可能受到影响的客户。审核完成后,由内审组长汇总编写一份全面的审核报告,分析评价整个质量体系的有效性,并与上次的内审情况相比较,评价其进步情况。同时,对各部门的纠正措施实施情况进行汇总分析,报站长审核后,作为管理评审的输入。

3 实施内审的几点体会

3.1 学好《评审准则》是搞好内审的基础

《评审准则》要求明确、内容具体,具有较强的针对性、原则性和指导性。要注意加强学习,对全员进行《评审准则》的培训,理解《评审准则》的要求,了解自己的参与职责,特别注重掌握评审条款与旧标准的变化,使监测人员办事有目标,行为有准则。

3.2 建立和健全质量体系是搞好内审的保证

根据新评审准则的要求,将质量管理放在首

位。重新编写质量手册,按照13个要素的控制要求,建立以质量为核心的管理体系;对检测工作中影响质量的活动进行有效的控制,编写程序文件规定质量活动的方法和要求,使各项工作做到有法可依、有章可循,做到质量工作事事有人管,人人有专职;并把检验方法、操作规程等写入作业指导书,要求工作人员及时做好质量活动记录。形成一个不断实施质量改进的自我完善机制。

3.3 领导重视是做好内审的关键

内审应对所有过程和部门,覆盖面广,工作量大,技术性强,内审能否顺利开展,关键是领导的重视和支持。站长应提供内审所需的各种资源,建立奖励分明的激励机制和严密管理的约束机制,完善各项管理制度,营造一个良好的内部环境。

3.4 提高人员素质是搞好内审的根本途径

内审是靠人实现的,人的素质如何,对内审的实现至关重要。要强化3个观念教育:一是整体观念,内审是一个复杂的系统工程,有领导的工作,有全员的工作,有硬件的建设,还有软件的建设,一定要有统筹兼顾的整体观念;二是法制观念,已通过计量认证的监测站,出具的监测数据是受法律约束的,因此要求内审执法必严,违法必究;三是自律观念,内审是一种自觉的、持续的内部管理行为,而不是一项被动的应付性活动,要充分发挥员工的主人翁精神,牢固树立“质量第一”的思想,调动员工的积极性和主观能动性,实现质量体系的自我完善。

4 参考文献

- [1] 国家质量技术监督局认证与实验室评审管理司. 计量认证/审查认可(验收)评审准则宣贯指南. 中国计量出版社, 2001. 121~143
- [2] 沈平子. 国家注册实验室内审员培训讲义. 中国实验室国家认可委员会(认可授权)北京列泊实验室认可技术交流中心

How to Develop the Inner Audit of Quality System in County's Environmental Monitoring Stations

Zhang Qunqi

Abstract The problems existed in metrological confirmation of county's environmental monitoring stations were pointed out. It is believed that the only way to improve the quality system is to develop the inner audit based on ISO documents, discover the problems and modify in time.

Key words metrological confirmation quality system inner audit

流溪河水源保护 20 年

陈建军 吴尔璠

(从化市环境监测站, 广州 510900)

摘 要 流溪河是广州市主要生活饮用水源之一, 其沿途水厂的供水量约占广州市生活饮用水的 70%。文章介绍了 1981—2001 年流溪河水质量监测结果, 并概要总结了流溪河水源保护的经验和

关键词 饮用水源 水质保护 经验 流溪河

流溪河发源于新丰县七星顶(旧说是从化市吕田镇桂峰山), 全长 157 km, 流域总面积 2 300 km², 多年平均年产水量 22.7 亿 m³, 其中从化境内河长 113 km, 流域面积 1 612 km²。流溪河从北到南贯穿从化市, 至太平镇流出从化市进入广州白云区。流溪河沿途有温泉、街口、太平、开发区、九佛、江村、石门、西村等大小自来水厂 10 多间, 提供了广州市 70% 的生活饮用水源, 被誉为广州市的“生命河”, 因此流溪河的水源保护工作尤为重要, 成为广东省、广州市和从化市环保工作的重点。现就流溪河从化段近 20 a 来的水质变化及其水源保护工作作一简要回顾。

1 流溪河从化段水质变化

80 年代初, 从化市环保办在没有监测力量时, 通过与广州市环境保护科学研究所、广州市环境监测中心站和广州市自来水公司等单位配合、协作, 每年都对境内流溪河水源水质进行监测, 掌握流溪河水质的变化; 80 年代后期, 成立了从化市环境监测站, 每年分枯水期、平水期和丰水期共进行 6 次监测, 每次监测项目达 30 多种。多年来, 流溪河从化段水源水质监测断面比较固定的有流溪河水库、温泉、太平, 其他变动的有九里步、街口、流溪河山庄。总体来看, 上游水质比下游好, 丰水期比枯水期好。

流溪河从化河段的主要污染源主要有流溪河沿的良口镇、温泉镇、街口镇、神岗镇、太平镇排放的生活污水以及太平经济技术开发区排放的工业废水, 还有两岸农业施用化肥、农药产生的面源污染, 因此其污染物主要为有机物及三氮。

为评价流溪河水质的变化情况, 我们选用了以下几种主要污染物, 其他浓度较低或未检出的不做评述。根据《广东省地表水环境功能区划》的规定, 从化市鹅公头上游执行地表水Ⅱ类标准, 下游执行地表水Ⅲ类标准, 为对比方便, 在此统一按Ⅱ类标准评价。

1.1 高锰酸盐指数

根据多年来的监测数据, 高锰酸盐指数总的平均值为 1.76 mg/L, 单次最大值为 4.01 mg/L, 出现在下游的太平监测断面, 各年度变化如图 1。由图 1 可以看出, 1993 年以前的年平均浓度在 1.50 mg/L 上下波动, 1993、1994 年升高至 2.68 mg/L, 1995 年后又降至 2.00 mg/L 附近波动。

1.2 生化需氧量

1981 年至 1984 年未开展该项目的监测, 1985 年至 1989 年均在检出限以下(图 2 中数据因 1990 年以前没有规定检出限以下按检出限一半参加统计, 所以统计数据较低), 1990 年以后逐渐升高, 2001 年又降低到 1.08 mg/L, 所有监测年度生化需氧量总的平均值为 1.03 mg/L, 其中单次最大值为 3.14 mg/L, 也是出现在下游的太平监测断面。

1.3 亚硝酸盐氮

20 年来的监测数据, 亚硝酸盐氮总的平均值为 0.006 mg/L, 单次最大值为 0.032 mg/L, 年均浓度有逐年增加的趋势, 但远低于广东省要求的地表水Ⅱ类标准 0.10 mg/L。

1.4 硝酸盐氮

20 年来总的平均值为 0.114 mg/L, 各年度其浓度均在平均值附近波动, 仍处在极低的水平。

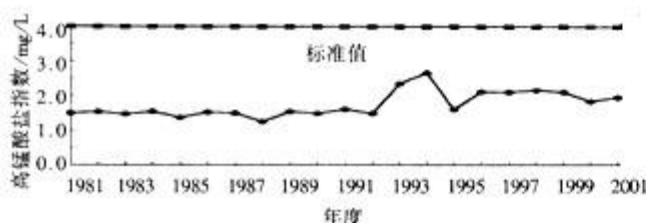


图1 流溪河从化段高锰酸盐指数历年变化图

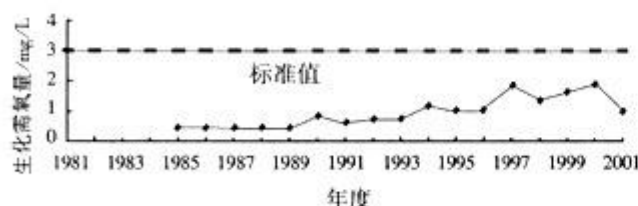


图2 流溪河从化段生化需氧量历年变化图

1.5 石油类

由图3可以看出1994年至2001年平均浓度呈逐年降低的趋势,其中1991年至1997年(除1993年外)年均值均超标,其中单次检出最大值为0.42 mg/L,发生在太平监测断面,1996年的各断面超标率最高为66.7%。分析原因主要为这几年经济的高速增长与管理跟不上有关。1998年后逐渐降低,最近3年所有检测断面达标率为100%。

2 20年来的经验与教训

从化市的国民收入由1980年的0.77亿元增长到2001年的78.64亿元,增长了100多倍,但在省市环保局和从化市政府的领导和支持下,流溪河的污染物整体水平基本保持在原来的程度,实现了经济增长与环境保护的协调发展。这一成绩的取得,可以归纳以下几点:

(1) 合理的规划与布局。流溪河流域占了从化市总面积的80%,为了减少工业污染源,从化市政府将非流溪河流域的西部定为工业走廊,流溪河流域则定为旅游走廊和商业中心,从总体规划上保证了流溪河水源保护工作的有力实施。

(2) 在广州市支持下,1991年投资近千万元的从化市生活污水净化厂正式投产,该厂日处理生活污水6000 t,是我国第一间县级生活污水净化厂。

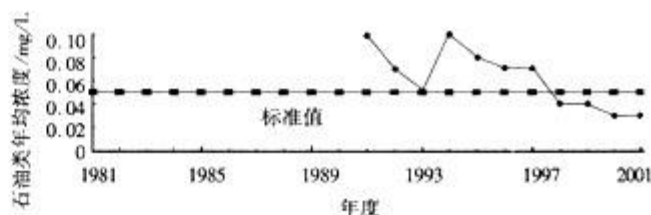


图3 流溪河从化段石油类历年变化图

(3) 在温泉地区由于各种原因近期未能建设集中式污水处理厂的情况下,从化市环保局积极争取,引进了国家专利埋地式无动力生活污水处理装置,现在温泉地区大部分酒店都已进行了治理。

(4) 1992年经济高速增长时期,由于管理和治理跟不上,流溪河上抽沙船急速增加和105国道沿线加油站林立,造成连续几年河水石油类超标,从化市环保局通过与水利局的联合治理,不合格和无证的抽沙船禁止采沙,滥抽滥采的情况得到了治理,抽沙船的数量减少了许多,抽沙船漏油污染问题得到明显改善;从化市环保局还通过与商业局的合作,对加油站实行联合年审,使所有加油站和洗车场都建造了隔油池,大幅度减少了石油类的污染,近3年流溪河各断面石油类全部达标。

(5) 1999年“一控双达标”促成了污染源治理热潮,这些污染源经过治理,未达标排放的企业依法实行关停,这样排入流溪河的水污染物减少,也使流溪河的水质得到了改善。现在仍然每年对所有企业定期进行检查,防止污染反弹。

3 今后的保护计划

根据从化市“十五”规划,2004年创建国家环保模范城。届时从化市将建成城区第二生活污水处理厂,使城区的生活污水处理率达到90%以上;太平经济技术开发区将建设一个工业污水处理厂,可有效降低该区工业对流溪河的污染;巩固“一控双达标”的成果,防止污染反弹;同时严格控制新建项目,做好污染处理设施与主体工程的“三同时”建设,始终保持流溪河从化段内各监测断面水质在相应标准以内,保证广州市生命之河常清。

A Review of Water Resource Protection of Liuxi River in the Past 20 Years

Chen Jianjun Wu Erfan

Abstract Liuxi river is one of the important city's water resources. The supply quantity of water plants along the river is about 70% of the total amount in Guangzhou city. This paper introduced the monitoring result of water quality in Liuxi river during 1981 to 2001 and the experience in protecting the water resource.

Key words tap water resource water protection experience Liuxi river

含油废水对秋茄幼苗生理生化指标的影响

李 玫

(中国林科院热带林业研究所, 广州 510520)

陈桂珠

(中山大学环境科学研究所, 广州 510275)

章金鸿

(广州市环境保护研究所, 广州 510620)

摘 要 研究了不同浓度含油废水 (即 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 排放对秋茄幼苗生理生化指标的影响。经过一年试验表明: 含油废水浓度高达 $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时秋茄的根系活力显著降低。含油废水浓度为 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 叶片过氧化氢酶活性显著下降, 其他浓度组与对照组比无显著差异。 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度含油废水对叶片电导率无显著影响; $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 组的叶片电导率在实验前期显著高于对照组, 污灌半年后恢复至对照水平; 当含油废水浓度为 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 或更高时, 叶片电导率始终明显高于对照水平。 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 组叶片游离脯氨酸含量与对照无显著差异; $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 组在实验前期叶片游离脯氨酸含量显著高于对照组, 污灌半年后影响逐渐消除; 而 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度含油废水的排放致使叶片游离脯氨酸含量始终明显高于对照水平。由此可见, 较低浓度的含油废水对秋茄幼苗的上述 4 项生理生化指标无不利影响, 但 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 含油废水的排放则有明显不利影响。

关键词 含油废水 秋茄幼苗 生理生化指标 影响

石油污染是海洋污染中最普遍和严重的一种。红树林是生长于热带亚热带海岸与河口潮间带的木本植物群落, 其林下底泥能长期滞留石油烃因而极易受到石油污染的伤害^[1]。国外学者曾做过一些石油污染对红树林湿地影响的研究^[2-4], 但国内相关报道所见不多^[5,6]。本研究以广东红树林中重要的优势抗寒种秋茄 *Kandelia candel* (L.) 为材料, 探讨了含油废水的排放对秋茄幼苗的某些生理生化指标的影响, 以期为保护和合理利用红树林提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

秋茄为红树科 (*Rhiphoraceae*) 多年生的红树植物, 广布于热带亚热带海岸。在中国自然分布于海南、广东、广西、福建、台湾、香港。实验用的秋茄苗 (一年生) 采自深圳福田红树林自然保护区。实验用盆为 PVC 材料制成, 长 $\times$ 宽 $\times$ 高为 $50\text{ cm} \times 38\text{ cm} \times 35\text{ cm}$, 盆底部设有排水孔。实验用

底泥采自深圳福田红树林。人工海水由粗海盐加自来水配置而成, 盐度为 15‰ 。实验用油为阿曼原油。

1.2 实验设计

实验共设 5 个不同浓度含油废水组及 1 个对照组, 具体浓度设计见表 1。人工含油废水用人工海水加新鲜阿曼原油配制而成。为使原油与水混溶, 阿曼原油以石油醚 (沸点 $60 \sim 90^\circ\text{C}$) 作为乳化剂, 混合后通氮气吹脱石油醚, 对照组为人工海水。每个实验组设 3 盆平行, 每个实验盆内盛 30 kg (风干土重) 底泥。在每盆中均匀栽种秋茄幼苗 9 株, 灌浸人工海水 20 L 。

表 1		含油废水处理分组					$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
组别	I	II	III	IV	V	VI	
废水浓度 CWD*	0	50	100	200	400	800	

注: CWD 为 Concentration Wastewater Discharging。

秋茄幼苗移植成活、生长正常后, 开始往实验盆内排放含油废水。废水排放频率为每周定期 2 次, 排放量为每次每盆 1 L 。污灌持续 1 a 。

1.3 指标的测定方法

(1) 根系活力：取试验前后各组植物相应部位的根用 α -萘胺氧化法测定^[7]；

(2) 叶片各生理生化指标：取试验前、污灌3个月、8个月、10个月及12个月时的各组植株相应部位的成熟叶片。过氧化氢酶活性用 KMnO_4 滴定法^[8]；游离脯氨酸含量用酸性茚三酮法^[9]；相对电导率用电导仪法^[10]。

2 结果与分析

2.1 对根系活力的影响

表2 秋茄的根系活力 ($\mu\text{g}\cdot\alpha\text{-萘胺}\cdot\text{g}^{-1}\text{DW}\cdot\text{h}^{-1}$)
 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

污灌前	试验1年后					
	I	II	III	IV	V	VI
	0	50	100	200	400	800
12.869	21.780	25.496	22.580	21.407	18.608	15.380*
± 0.785	± 2.668	± 3.819	± 1.514	± 4.229	± 2.599	± 1.504

注：Means $\pm$ SD (n=3), $P < 0.05$

根系是吸收水分和盐分，合成氨基酸、激素等物质的主要部位，起着对地上部的支持和固定、物质的储藏等重要作用。因此根系活力是植物生长的重要生理指标之一。含油废水处理前后根系活力的

测定结果见表2。由表2可见，对处理前后供试幼苗的根系活力测定表明其根系活力随着年龄的增加有所增强。污灌1年后仅 $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 组植株的根系活力显著低于对照组，其他处理组则与对照组比无显著差异。表明在本实验中，含油废水的油处理浓度为 $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对秋茄幼苗的根系活力有明显的不良影响。

2.2 对叶片过氧化氢酶活性的影响

过氧化氢酶普遍存在于植物组织中，它可保护植物体免受过氧化氢积聚为害，其活性的高低亦可反映植物抗性强弱，酶活性降低是植物对逆境的一种适应性表现^[11]。一般情况下，污染物浓度越高，叶片受害越严重，该酶的活性降低也越大^[14]。从图1可见， $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 组植株叶片的过氧化氢酶活性与对照组相比始终无明显差异； $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 组和 $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 组植株叶片的过氧化氢酶活性则始终显著或极显著低于对照组。这说明较低浓度的油处理不会影响叶片的过氧化氢酶活性，而油浓度增高至 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 或更高时，植株因分解有毒物质而消耗了更多的酶，使过氧化氢酶的活性迅速下降，即使经过1年的污灌仍不能恢复至对照组水平。

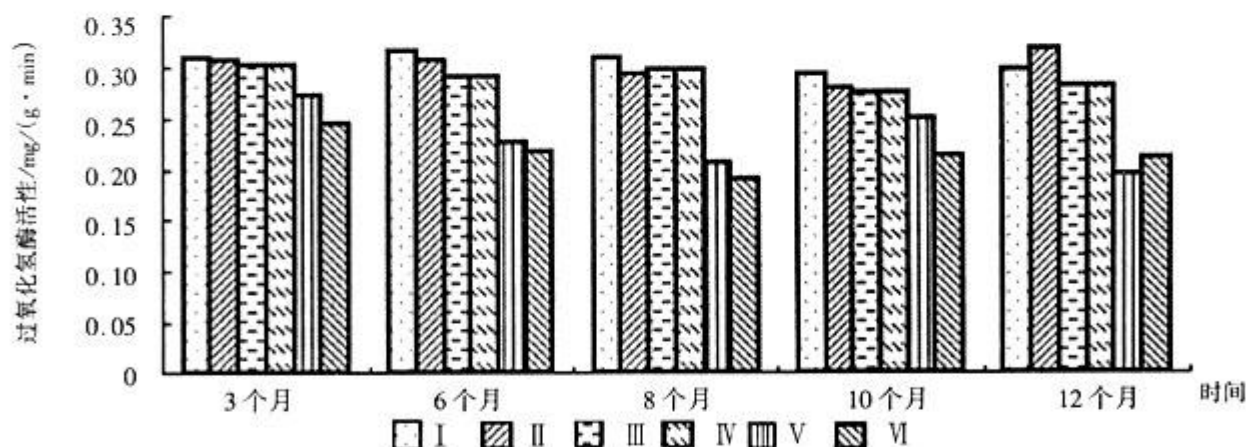


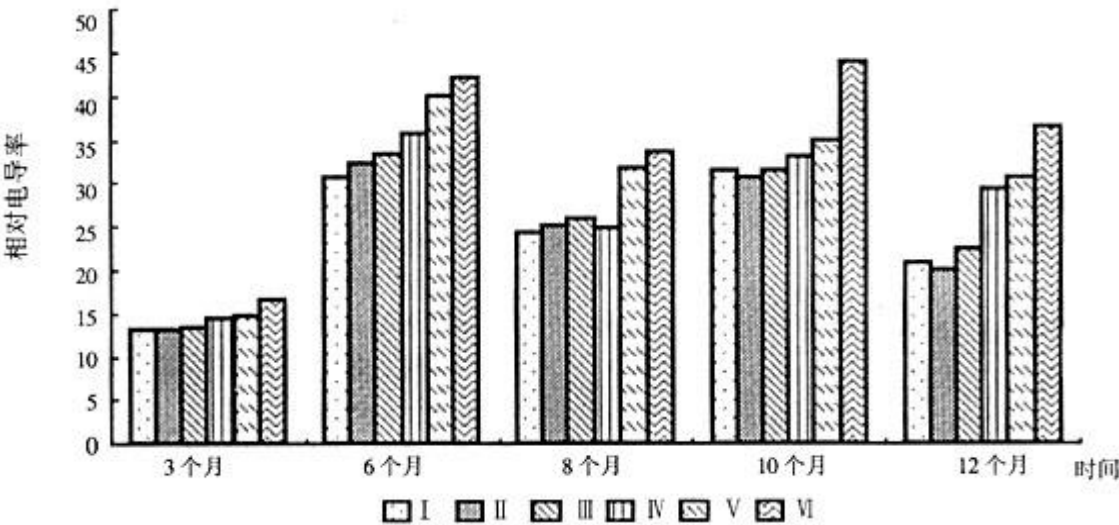
图1 秋茄叶片过氧化氢酶活性

2.3 对叶片电导率的影响

细胞外渗液的电导率与污染物质含量呈正相关^[12]。Diwan^[13]认为油进入植物体内会增加细胞膜的透性，致使细胞内含物外渗。叶片外渗液电导率的变化，在一定程度上反映了植物叶片受害后的生理变化，与植物的伤害程度和抗性强弱有密切关系^[14]。本实验中各时期叶片相对电导率测定结果见图2。对照组幼苗叶片的电导率在不同测定时间

所测得的值有差异，因为叶片的电导率与温度有关，一般温度越低电导率越大^[12]。用含油废水进行污灌后植株细胞膜外渗液的电导率随着废水处理浓度增高而增大。经显著性检验得知， $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度组与对照组比始终无显著差异； $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度组植株的叶片相对电导率在实验前期即污灌3个月、6个月时显著高于对照组，但随着污灌时间的延续，在污灌6个月后与对照组无显

著差异,表明已逐渐适应了油逆境。400 mg·L⁻¹组和 800 mg·L⁻¹浓度组叶片相对电导率在实验期间始终显著或极显著高于对照组水平,表明高浓度(400 mg·L⁻¹和 800 mg·L⁻¹)的含油废水对该项生理指标有明显不利影响,这与人工城市污水对秋茄的叶片电导率影响变化趋势相一致^[15]。



2.4 对叶片游离脯氨酸的影响

表 3 秋茄叶片游离脯氨酸含量 (μg·g⁻¹·FW) mg·L⁻¹

处理时间	0 I	50 II	100 III	200 IV	400 V	800 VI
污灌前	35.040 ± 0.798					
污灌 3 个月	35.521 ± 0.757	37.247 ± 0.795	38.696 ± 1.162	42.405* ± 3.246	47.878** ± 3.525	49.921** ± 4.306
污灌 6 个月	37.466 ± 1.922	36.443 ± 1.276	42.105* ± 1.741	48.465** ± 2.463	61.183** ± 0.991	63.976** ± 3.162
污灌 8 个月	46.352 ± 9.756	37.069 ± 1.141	37.175 ± 3.040	65.445 ± 7.604	74.306* ± 5.241	82.428** ± 5.392
污灌 10 个月	58.768 ± 4.596	59.233 ± 6.275	63.317 ± 3.065	62.831 ± 4.685	67.758* ± 2.225	72.037* ± 3.672
污灌 12 个月	42.765 ± 2.376	45.897 ± 4.338	43.998 ± 1.247	42.196 ± 3.798	47.395 ± 3.781	48.246 ± 2.835

注: Means ± SD (n=3), * P<0.05, ** P<0.01

污灌各时期所测秋茄叶片游离脯氨酸含量见表 3。植物体内脯氨酸含量的增加是植物对逆境胁迫的一种生理反映,可能有双重意义,其一是细胞结构和功能遭受伤害的反应,其二是植物在逆境下的适应表现,系防护效应,可作为鉴定植物相对抗性的指标^[16]。Malallah^[17] (1996) 在研究生长在油污土壤中的 *Vicia faba* 各生理指标变化时,认为脯氨酸在植物体内的累积受到碳氢化合物含量的影响。本实验中每次测定时随着含油废水浓度的增大,叶片游离脯氨酸含量相应增高;而随着污灌时间的延长,50 mg·L⁻¹组叶片游离脯氨酸含量始终与对照组比无显著差异,说明较低浓度油处理对秋茄的该项指标未造成影响。100 mg·L⁻¹和 200

mg·L⁻¹组在实验前期即污灌 3 个月、6 个月时叶片游离脯氨酸含量显著高于对照组,6 个月之后则没有显著差异,表明经过一段时间对油逆境的适应,游离脯氨酸含量已基本恢复到对照组水平。400 mg·L⁻¹和 800 mg·L⁻¹组叶片游离脯氨酸含量随着污灌时间的延长始终显著或极显著高于对照组。

3 结论

- (1) 经过 1 年的含油废水排放对秋茄幼苗的根系活力影响不大,仅在浓度高达 800 mg·L⁻¹时根系活力显著低于对照组。
- (2) 叶片过氧化氢酶活性随着油处理浓度的增大而降低。较低浓度的含油废水对叶片过氧化氢酶

活性没有影响；当油处理浓度达 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 或更高时，叶片过氧化氢酶的活性显著下降。

(3) 用含油废水进行污灌后植株叶片电导率随着废水处理浓度增高而增大。 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度含油废水的排放对叶片电导率没有影响； $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 含油废水排在实验前期使叶片电导率有明显高于对照水平，但污灌半年后恢复至对照水平；高浓度 ($400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的含油废水排放致使叶片电导率始终显著 (或极显著) 高于对照水平。

(4) 叶片游离脯氨酸含量随着废水处理浓度增高而增大。 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度油处理对叶片游离脯氨酸含量未造成不利影响；在实验前期 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度含油废水的排放致使叶片游离脯氨酸含量明显高于对照，但污灌半年后影响逐渐消除；而 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度含油废水的排放使游离脯氨酸含量始终显著 (或极显著) 高于对照水平。

(5) 经过 1 年的含油废水排放实验表明：较低浓度的含油废水对秋茄幼苗的根系活力、叶片过氧化氢酶活性、叶片电导率和叶片游离脯氨酸含量这 4 项生理生化指标无不利影响，但浓度若高过 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 含油废水对这 4 项生理生化指标会有明显不利影响。

4 参考文献

- [1] Guandlach E R, M O Hayes. Classification of coastal environments in terms of potential vulnerability to oil spill impact [J]. J Mar Technol Soc, 1978, 12 (4): 18 ~ 27
- [2] Klekowski E J, Coffedor J D, et al. Petroleum pollution and mutation in mangroves [J]. Mar Pollut Bull, 1994, 28 (3): 166 ~ 169
- [3] Garrity S D, Levings S C, Buns K A. The Galeta oil spill I. Long-term effects of the physical structure of the mangrove fringe [J]. Est Coastal Shelf Sci, 1994, 38: 327 ~ 348
- [4] Proffitt C E, et al. Effects of oil on mangrove seedlings grown under different environmental conditions [J]. Mar Pollut Bull, 1995, 30 (12): 788 (795)
- [5] 卢昌义, 林鹏. 利用红树植物监测海岸油污染方法初探 [J]. 生态学杂志, 1990, 9 (1): 57 ~ 59
- [6] 李玫, 陈桂珠. 含油废水对秋茄幼苗的几个生理生态指标的影响 [J]. 生态学报, 2000, 20 (3): 528 ~ 532
- [7] 华东师范大学生物系植物生理教研组. 植物生理学实验指导. 北京: 人民教育出版社, 1980, 5 ~ 8
- [8] 黄学林, 陈润政. 种子生理学实验手册. 北京: 农业出版社, 1990, 122 ~ 124
- [9] 朱广廉, 邓兴旺, 左卫能. 植物体内游离脯氨酸的测定. 植物生理学通讯, 1983, (1): 35 ~ 37
- [10] 朱广廉, 钟海文, 张爱琴. 植物生理学实验. 北京: 北京大学出版社, 1990, 51 ~ 254
- [11] 刘祖祺, 张石诚. 植物抗性生理学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1994, 245
- [12] 王焕校. 污染生态学基础 [M]. 昆明: 云南大学出版社, 1990, 91 ~ 94
- [13] Diwan A P, Arora D K. Recent advances in environmental ecology [M]. Anmol Publications Pvt Ltd. 1995, 5: 241 ~ 252
- [14] 庞士栓. 植物逆境生理学基础 [M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1990, 103
- [15] 陈桂珠, 缪绅裕, 谭凤仪, 等. 人工合成污水对秋茄幼苗的几个生态生理学指标影响初报. 应用生态学报, 1994, 5 (2): 221 ~ 224
- [16] 汤章诚. 逆境条件下植物脯氨酸的累积及其可能的意义. 植物生理学通讯, 1984, (1): 15 ~ 21
- [17] Malallah G, et al. Vicia faba as a bio-indicator of oil pollution [J]. Environmental pollution, 1996, 92 (2): 213 ~ 217

Effects of Oily Wastewater on the Physical and Biochemical Indexes of *Kandelia Candel* Seedling

Li Mei Chen Guizhu Zhang Jinhong

Abstract Effects of oily wastewater on the physical and biochemical indexes of *Kandelia Candel* seedling were studied. The vigor of root system was decreased significantly with the discharge of 800 mg/L oily wastewater. When discharge with 400 mg/L and 800 mg/L , the catalase activity of leaves was decreased, while other treatment had no difference. When treated with 50, 100, until 800 mg/L wastewater, the electrical conductivity and free proline had different results. In a word, the lower concentration of oily wastewater had no effect on the physical and biochemical indexes, but the higher (400 mg/L and 800 mg/L) had significantly adverse effects on these indexes of *Kandelia Candel* seedling.

Key words oily wastewater *Kandelia Candel* seedling physical and biochemical indexes effect

结合酸雨测定开展第二课堂环境教育

屈倩萍

(广州化工中专学校, 广州 510180)

摘 要 通过开展课外酸雨跟踪监测第二课堂环境教育活动, 提高环境保护意识和操作技能, 增强“爱我广州”的责任感和使命感, 揭示和强调学校开展第二课堂学习环境教育的重要性和特点。

关键词 环境教育 酸雨测定

1 宣传教育

开展环境教育, 提高学生的环境保护意识, 是当前素质教育的一个重要组成部分。学生是 21 世纪社会建设的生力军, 他们的环保意识如何, 直接关系到社会文明建设和可持续发展的实施。我校部分班级已开设了环境保护课程, 为了使环境教育更加普及, 我校开展了酸雨跟踪监测活动, 进一步开展第二课堂的环境教育。

通过发动师生收集酸雨产生、危害和防治的资料, 出版墙报供同学们阅览, 在学校广播站广播; 组织关于酸雨形成、危害和防治方面的讲座, 同学们认识了什么是酸雨, 酸雨的主要来源, 酸雨的危害, 酸雨的防治, 在校内形成一个“人人认识酸雨, 个个关心环保, 爱我广州”的氛围, 同学们都积极参与酸雨的跟踪检测活动。

2 酸雨测定活动

酸雨测定活动在芳村和花都两校区开展, 分别在教学楼和办公楼的天台各设 4 个雨水收集点, 放置塑料水桶作为雨水收集器 (将桶固定在离地 0.5 m 的铁架上), 并由实验室提供酸度计等测定酸雨的仪器设备。另外, 我们在几个化工班中各选出几位同学作为骨干, 对他们进行培训, 然后让他们带领本班的同学开展酸雨测定活动, 老师从旁指导和督促。

在骨干同学的带领下, 建立了酸雨测定活动的轮值制度。每班同学轮值一周, 逢雨必收集、必测定 (小于 100 mL 雨水不收集不测定)。没有雨水

时, 每 2 天将天台上收集雨水的塑料水桶清洗一次 (以免灰尘影响测定值); 有雨水时, 轮值的同学利用课余时间将雨水收集到各班准备好的空饮料瓶中, 作好记录, 清洗水桶。雨水的 pH 值由各班自行测定, 也作好记录。每学期为一阶段, 让各班同学将收集到的雨水量和测定雨水的 pH 值数据进行汇总, 并对收集的数据进行整理和分析, 见表 1, 表 2。

表 1 2000 年 9 月 ~ 12 月降水 pH 值测定结果

编号	1	2	3	4	5	6	7
日期	9.27	10.4	10.5	10.6	10.15	10.19	10.20
pH 值	6.0	5.4	5.4	5.0	6.1	5.8	4.7
编号	8	9	10	11	12	13	14
日期	10.21	10.23	10.25	11.7	11.8	11.17	12.12
pH 值	4.5	3.8	3.6	6.0	5.0	6.5	5.5

表 2 2001 年 3 月 ~ 6 月降水 pH 值测定结果

编号	15	16	17	18	19	20	21
日期	3.12	3.20	3.25	3.27	4.5	4.9	4.19
pH 值	7.9	6.8	6.8	6.2	6.2	6.3	4.0
编号	22	23	24	25	26	27	28
日期	4.24	4.25	5.18	5.29	6.8	6.12	6.28
pH 值	4.5	5.1	6.5	3.1	4.9	4.9	4.0

2.1 数据分析

对收集雨样测定的数据, 同学们进行了分析: 从 2 个学期的 2 段时间收集的雨样来看, 有 57% 以上是酸雨, 其中秋冬季收集雨样出现酸雨频率达 64%, 春夏季收集雨样出现酸雨频率达 50%, 可

见,广州市的酸雨污染还较严重。虽然,在市政府和有关部门的努力下,广州市的空气质量已经有所好转,但酸雨污染的防治还是必要的。

2.2 撰写环保小论文

同学们通过参加酸雨测定的活动,对数据资料进行分析和统计,查阅有关酸雨文献,对酸雨的成因、危害有进一步的认识,提高了环保意识,增强爱我广州的责任感和使命感。同学们纷纷撰写有关酸雨造成危害和防治酸雨的小论文。有的同学写道:“广州的酸雨污染较严重,应引起重视”;“防治酸雨,要减少二氧化硫的排放量,要处理好汽车尾气,发展清洁能源。”还有的同学写道:“开展群众性的监测,提高人民群众的环保意识”;“应多植树造林,防治和控制酸雨,保护好环境,使广州市更美丽。”又有的同学写道:“通过测定酸雨的活动,丰富了我们的课外活动内容,既提高了科普知识水平,又提高了实践能力和动手能力。”本次活动共收到学生撰写的小论文20多篇。通过开展酸雨测定活动,使同学们不但认识到酸雨的危害性,同时也意识到保护环境的重要性。

3 讨论

2个学期以来,我校在组织和指导学生进行对酸雨的跟踪测定活动中,注意突出特点发挥同学们的主观能动性,培养他们的动手能力和分析处理问题的能力,激发同学们对环境保护的责任感和使命感,同时也能促进同学们学习专业知识的自觉性和积极性。

3.1 开展第二课堂环境教育,要结合学校的特点

在开展酸雨测定的环境教育第二课堂活动中,

我校注意与化工班的学科特点相结合,引入化工分析的操作技能,增长知识,扩宽视野,从而使同学们更有兴致和更自觉投入此项活动。

分析班和工艺班的学生都要学习普通分析的学科内容,我们将有关分析的内容渗透到酸雨测定的活动中去,将分析操作应用于酸雨的跟踪测定过程,反过来,通过第二课堂的活动,也促进课堂学习。已学习分析课程的班级,能更熟练使用仪器设备;还没有学习分析课程的班级,也能通过活动对分析及仪器有初步的感性认识。在老师的指导和帮助下,同学们学会了怎样配制缓冲溶液;学会了怎样使用酸度计和玻璃电极测定雨水的pH值。在第二阶段,我们让同学们进行酸碱滴定和进行一些正、负离子的测定等,使同学们在第二课堂的活动中既学到环保知识又掌握更多的实际操作技能。

3.2 开展第二课堂环境教育,促进学校的素质教育

环境教育是素质教育的一个重要组成部分,通过组织酸雨测定,开展第二课堂的环境教育,作为课堂教学的补充,既培养了学生技术操作能力和分析处理问题的能力,也增强学生对环境保护工作的了解,提高了学生的素质。

中专学校的教育,是使学生在掌握文化知识和专业知识外,还要具有有熟练的职业技能和适应职业变化的能力,以便提高学生的职业适应能力,使传统的课堂教学模式转移到发挥学生潜能的教学方式上。通过雨样收集、雨样pH值测定等操作和数据的整理、分析,培养和提高了学生的动手操作和分析能力。骨干带头,收集和测定酸雨的轮值制度成为自觉行动;既协助老师搞好实践教学,又提高了同学的组织协调能力。

CONTENTS

A Review on Fenton Oxidative Technology in Wastewater Treatment	<i>Xiong zhong, Lin Yan</i> (1)
Control of Microbe in Recycle Cooling Water System	<i>Wang Jingsong, Hu Yongyou</i> (5)
The Factors Effecting on Oil Biodegradation in Wastewater Treatment	<i>Zhang Ying, Zhao Jilun, Liang Shizhong</i> (9)
A Discussion of Sludge Bulking on Sequencing Batch Reactor(SBR)	<i>He Lihong, Cao Shaoyu</i> (12)
The Test and Practice on Deep Treatment of Comprehensive Wastewater from Industrial Area by Surface Flow through Canna Field	<i>Chen Zhenhua</i> (14)
Experiment of Treating High Density Perfume Waste Water by Flotation – Hydrolysis SBR Process	<i>Huang Yihong, Yang Wenbing</i> (18)
The Treatment of Medical and Municipal Wastewater by Anaerobic – Contact Oxidation – ClO ₂ Sterilization Process	<i>Chen Jianhua, Luo Luping, Feng Zhixing, et al</i> (21)
On the Operation Monitoring of Traditional Active – sludge Process in Industrial District Wastewater Treatment	<i>Gui Hongyan, Zhang Xiaoming, Chen Shengguang</i> (24)
Studies on the Degradation of Indoor Air Pollution by Nanometer Grade Titanium Dioxide Photocatalyzing	<i>Xu Xianfeng, Tang Zhilie, Chen Gengsheng, et al</i> (27)
On the Deposit and the Development of Application Industry of Solid Waste in Guangzhou	<i>Li Suizhong</i> (29)
Study on the Environmental Impact of the Rubbish Compressing Station in Guangzhou	<i>Hu Qiansheng, Huang Pei, Chen Chengzhang, et al</i> (33)
Measuring Hg in Sludge by Microwave Decomposition – Hybride Atomic Fluorescent Method	<i>Sun Lei, Mai Xianhao, Feng Yiwon, et al</i> (37)
How to Develop the Inner Audit of Quality System in County's Environmental Monitoring Stations	<i>Zhang Qunqi</i> (39)
A Review of Water Resource Protection of Liuxi River in the Past 20 Years	<i>Chen Jianjun, Wu Erfan</i> (41)
Effects of Oily Wastewater on the Physical and Biochemical Indexes of Kandelia Candel Seedling	<i>Li Mei, Chen Guizhu, Zhang Jinhong</i> (43)