

酚、氰废水在河渠中自净作用的探讨

北京大学自然地理(环境保护)专业

酚、氰废水是世界上污染范围较广、危害程度较大的一种工业废水。钢铁冶金企业的焦化厂是产生酚、氰废水的主要污染源之一。关于酚、氰废水排入江河后的稀释扩散作用,我国某些单位曾进行过研究^[1]。关于酚类化合物在地表水中的自净机制,底泥在酚类化合物自净过程中的作用,以及多元酚和萘酚在天然水中分解与温度的关系等问题, B. T. 卡普林等曾进行专门研究^{[2][3][4]}。IO. IO. 卢卡耶曾研究了氰化物在水体中的行为^[5]。

在我国干旱,半干旱地区无稀释或少稀释河渠中酚、氰废水的自净作用问题,随着我国钢铁工业的发展和环境保护工作的深入开展,越来越引起人们的注意。近两年来,我们在北京市环境保护研究所等单位的帮助下,结合有关任务对华北某区两个较大型的焦化厂的酚、氰废水,在无稀释(或少稀释)河渠中的自净作用进行了初步研究。

一、工作方法

对此问题的研究采取水团追踪检测方法。

这两个厂地理位置的共同特点是均分布在离天然河流略远的地方。厂内废水须流经几至十几公里的专门排污渠道,才能流入具有大量稀释水流的天然河流。为查明无稀释条件下酚、氰废水的自净过程,我们的工作区尽可能选择在既有足够长度(5—10公里),又无其它水流汇入的渠段。

采样方法:对少数渠段是先测量各采样点之间的距离和流速,按追踪水团的要求,计

算各点应采样的时间。对大部分渠段是直接向水中投放浮标群,随浮标步行追踪取样。采样点的间距一般由起始段的100—300米,逐步加大至500—1000米,到尾段最大距离为1500—2000米。

我们于冬、夏两季曾在五处渠段上共采集了十几个不同浓度水团的系统样品。测定项目除酚、氰外,对部分水团的部分点增测了水温、pH、溶解氧、化学耗氧量与五日生化需氧量。酚、氰水样加浓碱固定,低温保存,于采样后两天内测定完毕。

分析方法:低浓度酚用4-氨基安替比林比色法,高浓度酚用溴化容量法。低浓度氰用吡啶联苯胺比色法,高浓度氰用硝酸银容量法。

二、单一的酚、氰废水的自净速度

在上述两个厂中有一个厂的废水已经化学回收和生化处理。目前该厂总排水口处酚、氰浓度大部分在1ppm以下。另一个厂的废水未经处理直接排放,该厂总排水口酚的浓度最高达一、二百毫克/升,氰的浓度达20—30毫克/升。水团追踪检测数据表明,单一的酚、氰废水无论是低浓度或高浓度,在无稀释排污渠中均有很强的自净作用。酚、氰浓度与水团流经时间(或距离)之间呈明显的负指数函数关系。

$$C_B = C_A \cdot e^{-Kt} \text{ 或 } C_B = C_A \cdot e^{-Kd}$$

式中: C_A ——某水团酚(或氰)在 A 点的浓度

C_B ——水团流到 B 点的酚(或氰)浓度

d —— $A-B$ 的距离

t ——水团自 A 点流至 B 点的时间

K ——自净系数

这样,

$$K = \frac{1}{d} \ln \frac{C_A}{C_B} = \frac{1}{d(\text{或 } t)} (\ln C_A - \ln C_B)$$

即自净系数 K 表示在 A 、 B 两点间单位距离上(或单位时间内)的浓度对数差。它可直接表征自净速度的大小。在本区条件下, 渠段不长, 流速相对稳定, 我们主要从浓度随距离的变化方面来说明问题。

自净速度的大小由许多因素决定, 其中最主要决定于水团的起始浓度, 渠道特征与微生物条件等。兹择要讨论如下:

1. 水团起始浓度与自净速度

研究表明, 自净速度的大小主要与水团的起始浓度有关。起始浓度越大, 自净系数较大, 即自净速度越快。起始浓度差别很大的水团流经大致相同的时间与距离, 其浓度均逐渐降至某一较稳定的共同数值。在本区条件下, 酚浓度为数毫克至一、二百毫克/升和氰浓度为数毫克至数十毫克/升的单一酚、氰废水, 在无稀释排污渠中, 约流经 10 公里(以流速为 0.5—1.0 米/秒计算, 相当于流经

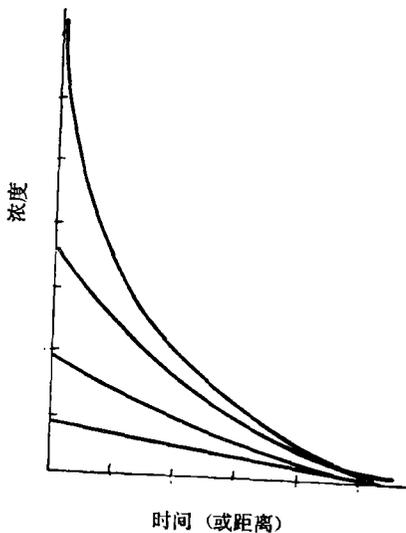


图 1 单一的酚、氰废水在排污渠中自净曲线示意图

表 1 酚、氰废水在排污渠中自净方程举例

	起始浓度 ppm	自净指数	方程式
酚	200.0	-1.70	$C_B = 200e^{-1.70d}$
	0.9	-0.388	$C_B = 0.878e^{-0.388d}$
	0.5	-0.311	$C_B = 0.523e^{-0.311d}$
	0.28	-0.112	$C_B = 0.278e^{-0.112d}$
氰	23.0	-0.9	$C_B = 22.7e^{-0.90d}$
	0.5	-0.47	$C_B = 0.48e^{-0.47d}$
	0.3	-0.315	$C_B = 0.314e^{-0.315d}$

2.5—5.0 小时), 浓度即可下降到接近地面水标准。(表 1 与图 1)

2. 渠道特征与自净速度

我们曾选择一条长约 2 公里的引低浓度酚、氰废水灌溉农田的斗、毛渠, 以同样方法进行水团追踪检测。结果发现, 农田斗、毛渠中酚、氰的自净速度远大于排污干渠(图 2a, 2b)。

造成这种差别的原因主要与渠道特征有关。农田斗、毛渠水层浅, 渠水与渠岸、渠底接触面积大, 有利于土壤微生物参与自净过程, 另外, 渠水与渠面空气接触面积也大, 有利于天然曝气。

3. 微生物因素与自净速度

微生物因素与自净速度关系最为密切, 是决定酚、氰废水能否自净和自净速度快慢的一项关键性因素。对此问题将在酚、氰废水自净机制一节中讨论。

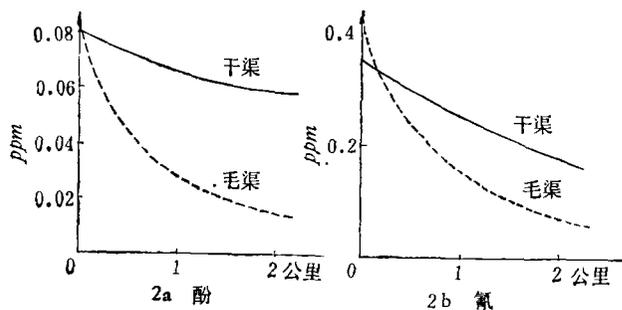


图 2 干、毛渠酚、氰自净速度比较

4. 水团温度与自净速度

我们研究的渠段一月份废水温度为30—35℃, 五月份废水温度为40—50℃. 将这两个季节浓度相近的水团进行比较, 可以发现, 酚、氰废水五月份的自净速度高于一月份, 尤以氰为显著. 这与我们所进行的温度对酚、氰自净速度影响的单因子试验结果是一致的(图3a、3b). 即在一定的温度范围内(40℃以下), 温度偏高有利于微生物活动, 有利于挥发作用, 故自净速度加快.

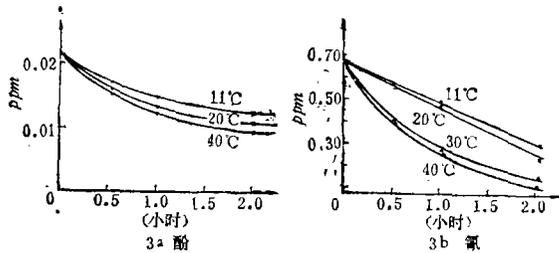


图3 不同温度下曝气试验酚、氰浓度变化

三、混有其它毒性废水的酚、氰废水的自净情况

在上述两个厂中有一个厂的酚、氰废水先在自身单独的排污渠中流过, 不久即与一染料厂的多变的毒性废水汇合. 我们对汇合前后两段渠道中酚、氰的自净情况进行了比较. 水团追踪检测数据表明, 在前一段渠道

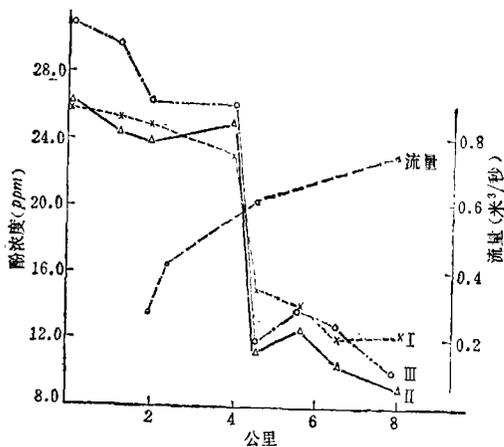


图4 某混有其它毒性废水的酚、氰废水在排污渠中酚浓度的变化情况

中, 酚、氰的自净速度很快, 前节所述最高浓度水团的自净曲线即是根据这一渠段的检测结果而得的. 而后一渠段中酚、氰的自净情况很差.

图4、5是从后一渠段中采集的三个水团酚、氰含量和流量随距离变化的曲线.

从图4中可以看出, 在该渠段中含酚废水浓度的降低很不明显. 图中4公里处附近酚浓度所以骤降, 是由于那里有一股较大的稀释水汇入. 以后酚浓度的降低又十分缓慢, 再流经5公里的距离后, 浓度仅由15—11ppm降至12—9ppm. 而且这一段也不断有少量低酚潜流补给稀释(见图4流量曲线).

图5中, 高浓度氰虽逐步有所下降, 但下降速度也十分缓慢.

为什么前节所述的单一的酚、氰废水在无稀释排污渠中有很强的自净作用, 而本节所述的混有其它毒性废水的酚、氰废水自净过程却十分缓慢? 这是一个在实践上颇有意义的问题. 我们拟在下节讨论了酚、氰废水自净作用的机制后再行讨论.

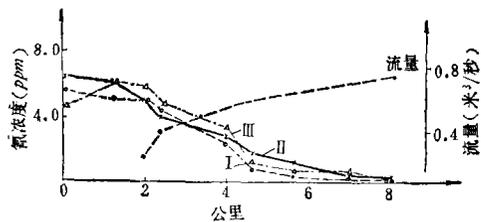


图5 混有其它毒性废水的酚、氰废水在排污渠中氰浓度变化情况

四、无稀释条件下酚、氰废水自净的机制

为查明此问题, 我们在野外水团追踪检测的基础上设计了几组室内实验.

从一般原理分析, 在无稀释条件下, 酚、氰废水的自净途径可能有微生物分解、化学氧化、挥发作用、底泥吸附等. 由于我们所研究的渠段终年排放同类型废水, 故假定底泥

已饱和吸附。我们实验的重点在于查明微生物分解、化学氧化和挥发作用在不同条件下所进行的强度。

实验分几批进行。第一批实验是将其中一个一焦化厂采回的已经生化处理的低浓度酚、氰废水分两组进行曝气试验。一组加入 HgCl_2 (加入后浓度达十万分之一) 进行灭菌, 另一组保留原废水中的微生物。实验装置如图 6。

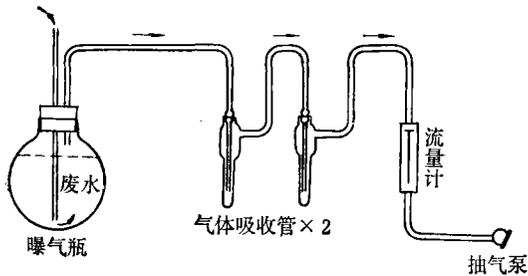


图 6 曝气试验装置

曝气过程中挥发出来的酚, 用 0.1% Na_2CO_3 溶液吸收, 按一定时间间隔取曝气水样和挥发气样分别测定酚浓度的变化。

实验结果为, 经 8 小时曝气后, 灭菌水中酚的浓度由 0.835ppm 降至 0.775ppm, 自净量为 0.057ppm。未灭菌水中酚含量由 0.933ppm 降至 0.765ppm, 自净量为 0.157ppm。我们认为后者的自净量与前者自净量之差可近似地看作是由原废水中残留的微生物作用所引起的自净量, 约占未灭菌水自净量的 60%。虽然废水采回后被搁置了两天, 但其中残留的微生物仍对酚的自净过程起十分重要的作用。曝气过程中挥发出来的酚, 两组实验分别为 0.063ppm 与 0.077ppm。这部分自净量约占未灭菌水总自净量的 40%, 占灭菌水总自净量的几乎百分之百。可见, 挥发作用在酚的自净过程中也起重要的作用。用灭菌水总自净量减去该组曝气中挥发出来的酚量可视为化学氧化的自净量。在本次实验中为接近于零的负值 (负值的产生可能由实验误差引起)。这说明在酚的自净过程中单纯的化学

氧化作用很微弱。这与 B. T. 卡普林的研究结果是完全一致的。卡普林认为, 酚被微生物分解十分迅速, 对空气中氧的氧化作用相对稳定。氧化需要起爆作用, 譬如紫外线照射或过氧化物作用, 这在自然条件下可能发生, 但不经常发生^[2]。

为进一步证实上述情况, 我们又做了一组实验: 将自配的 1ppm 的含酚水分别放入三个曝气瓶中同时曝气, 其中一个加入 10 毫升活性污泥, 一个加入 1 毫升活性污泥, 第三个加 HgCl_2 灭菌。结果表明, 加入 10 毫升活性污泥的在曝气 1 小时后, 酚的去除率达 97.4%, 加 1 毫升的酚的去除率为 27.7%, 而灭菌水中所去除的酚量仅相当于曝气过程中挥发出去的酚量。这一组实验再次证明, 在含酚废水自净过程中微生物因素起主导作用。自净速度的快慢直接与微生物数量呈正相关。

在酚、氰废水的自净中, 挥发作用也占重要地位。这一点不仅为室内试验所证明, 也为在排污渠上空采集的气体分析所证明。在排污渠水面上空 0.5 米处及污灌农田近地面层采集的空气样品中, 酚的浓度达 0.09—0.23 毫克/米³, 氰的浓度为 0.68—2.81 毫克/米³。即当微生物条件不佳时, 酚、氰废水的自净主要由挥发作用所引起。据我们的试验, 在 pH6—9 的范围内, 废水中酚、氰的挥发作用缓慢而均衡地进行着。其中氰的挥发作用显著地高于酚。

讨论了酚、氰废水的自净机制以后, 现在我们来讨论为什么单一的酚、氰废水有很强的自净作用, 而混有其它毒性废水的酚、氰废水的自净作用却十分微弱和缓慢, 我们认为, 造成这种差别的最主要原因是由于两者的微生物条件不同所致。据北京市环保所资料^[6], 在单一的酚、氰废水排渠的岸坡上生长着以球衣菌为主的生物膜, 这种生物膜对单一酚、氰废水的净化起着十分重要的作用。他们将从实地采回的废水投配酚、氰至一定

浓度(2—4ppm), 一组加从实地采回的生物膜, 一组不加生物膜, 控制条件, 分别进行曝气试验。结果表明, 有生物膜的试验组, 在曝气两小时后, 酚、氰去除率分别达 99—70%。与此同时, 不加生物膜的试验组对氰的去除率仅为 23%。他们的实验还表明, 生物膜在酚浓度达 9ppm, 氰浓度达 4ppm 时仍具有很高的净化能力。北京市环保所的调查还表明, 在我们所研究的汇入有染料厂废水的排污渠岸坡根本没有生物膜, 这一渠被划为“无生物带”。从这里不难看出, 单一的酚、氰废水其自净作用所以很强, 混有其它毒性废水的酚、氰废水几乎无自净作用, 其决定性因素是两者微生物条件不同。

五、几点看法

总结以上所述, 使我们形成了以下几点初步看法:

1. 单一的酚、氰废水在无稀释排渠中, 在没有其它毒性废水汇入的情况下, 有很强的自净作用。酚、氰浓度与水团流经时间(或距离)呈明显的负指数函数关系。在我们所研究的具体条件下, 酚浓度达数至一、二百毫克/升、氰浓度达数至二、三十毫克/升的单一的酚、氰废水流经 2.5—5 小时(相当于十数公里)即可达到接近地面水允许含量。

在酚、氰废水的自净过程中, 微生物因素起主导作用。酚、氰(尤其是酚)自净速度与一定种类的微生物量呈正相关。在自净过程中, 挥发作用缓慢而均匀地进行着, 其中氰的挥发作用高于酚, 而单纯的化学氧化作用十分微弱。

当有其它毒水汇入, 抑制和毒杀噬酚微生物时, 酚、氰废水的自净作用几乎不存在或十分微弱, 这时水中酚、氰浓度的缓慢降低主要由挥发作用所引起。

2. 在一定条件下合理地利用酚、氰废水在排污渠中的自净能力是有经济价值和现实意义的。但是在利用此能力时, 必须全盘考

虑, 合理布局, 以不造成其它污染问题为前提(即不污染地下水, 不污染附近地表水体, 不污染农田等)。对特高浓度的酚、氰废水必须在厂内处理到一定水平后才有可能更好地利用自然界的净化能力。

为加速酚、氰废水在排污渠中的自净作用, 采取促进微生物发展的强化自净措施, 如防止其它毒性废水汇入, 用剩余活性污泥铺垫渠底, 或在适当条件下修建一些有利于培育生物膜的固定的简易性构筑物(如栅栏等)可能是行之有效的。

参 考 资 料

- [1] 南京石油化工厂、南京卫生防疫站等: 南京石油化工厂废水排入长江后稀释状况和调查 内部资料 1975 年 10 月
- [2] B. T. 卡普林等: 关于陆地地表水酚的化合物的自净机制 地理环境污染与保护译文集第五集 科学技术文献出版社 1976 年
- [3] B. T. 卡普林等: 在水体自净过程中底部沉积物对酚类化合物的作用 同上
- [4] B. T. 卡普林等: 在污染的天然水中多元酚和萘酚的分解与温度的关系 同上
- [5] IO. IO. 卢利耶: 在水体中氰化物的行为 同上
- [6] 北京市环境保护科学研究所: 河流自净的初步研究 内部资料 1975 年 10 月

《环境保护》扩大订户启事

《环境保护》是以宣传党的环境保护方针政策, 介绍环保科技知识及有关环境与人体健康的科学普及刊物。1978 年仍为双月刊, 每逢双月出版, 48 页, 每册定价 0.25 元, 全年 1.50 元。全国各地邮局办理刊物收订事宜, 欢迎各地读者到当地邮局办理订阅手续。

《环境保护》编辑部