

摘 要

油类是人类重要的必需品，也是最重要的能源和工业原料，特别是石油有工业血液之称。油类及其制品不仅在国民经济的各个领域和人类日常生活中被广泛应用，而且也是海军舰船的主要动力源。随着国民经济的迅速发展和我国海军的强大，石油的用量越来越多，相应油类污染物产生量越来越大，海军舰船油污水已成为军港水体的主要污染源之一。因此，治理军港油类污染也成为海军治理军港环境主要任务之一。PCM 复合絮凝剂的研制及其对军港舰船油污水处理工艺的研究就是出于此目的。

本文比较详细的论述了海洋及其军港水体油污染的来源、石油的存在形式和油污染的危害，特别介绍了湛江军港油类污染来源及其治理现状，并针对旧式油污水处理系统找到了不足之处，从而提出了舰船油污水处理新工艺及其研制复合絮凝剂和吸附过滤材料的技术途径。

本文重点讨论 PCM 复合絮凝剂的研制过程：絮凝剂原料的筛选、PCM 系列复合絮凝剂的制备及其基本性能的比较。特别对 PCM 系列复合絮凝剂在混凝过程中，沉降不同时间的混凝效果、不同温度油污水中的混凝效果、对各类污水的混凝效果都进行了详细对比试验，从而从 5 种 PCM 复合絮凝剂中选出了 PCM-2 复合絮凝剂，并对其不同用量进行了对比实验，最后确定 PCM-2 在处理油污水时最佳用量。同时，对 PCM 复合絮凝剂研制中的混凝工艺条件控制及其机理进行了较详细的讨论，找出了处理舰船油污水的最佳搅拌强度、时间、混凝温度、pH 及其用量的控制条件。

本文还着重对舰船油污水处理工艺的流程设计及其处理单元功能作了详细介绍；并对处理工艺中采用的重力沉降、混凝沉淀、物理吸附方法及其除油机理结合实际应用情况进行了论述；对 XJM 吸附材料性能及其在油污水三级处理中的作用也进行了评价；对舰船油污水处理工艺的处理效果及其技术水平进行了相应的分析；最后还介绍了研制的 PCM-2 复合絮凝剂和 XJM 吸附材料的应用前景及其综合效益进行了分析。

关键词：军港；复合絮凝剂；吸附材料；油污水处理

Abstract

The oils are mankind's important necessities, and most important energy and industrial raw materials too, especially the petroleum is known as industry blood. Oils and products have applied extensively among not only each field of national economy and mankind daily life, but also the main motive force source of the naval vessel. With the rapid development of national economy and power of the navy of our country, the consumption of the petroleum is getting more and more, corresponding oils pollutant is produced heavily, naval vessel oily water have become primary pollution sources of water body of naval port. So, managing the oils pollution of naval port becomes one of the main tasks of managing environment of naval port. The reseach of the PCM compounds flocculant and study on naval vessel oil sewage disposal craft in the naval port are on this purpose.

This text explained detailedly the source of pollution of naval port water, existence form of the petroleum and danger of oil pollution of naval port water, especially introduced the source of naval port oils pollution in Zhanjiang and the current management situation , and has found the weak point to the old-fashioned sewage disposal system, thus put forward naval vessel oil sewage disposal new craft and the way of studying compound flocculant and filter technological material.

This text discusses the reseach course of the PCM compounds flocculant : Electing of raw materials, PCM flocculant preparation and comparison of basic performance of flocculant. Especially it congeal result of the PCM series in detail comparing with the test from the congeal result from different time in the course of mixing , from different temperature of the oily water, from all kinds of mix sewage, thus PCM-2 compound flocculant is elected from 5 PCM flocculant. The experiments of comparing its different consumption have been done to confirm the best consumption of PCM-2 while dealing with the oily water finally. Meanwhile , it discusses in detail the control and the mechanism of congeal process conditions, the control conditions have been found out which include best mixing intensity , time to deal with the oily water of the naval vessel, the congeals temperature , pH and consumption.

This text introduces detailed the design and the function of naval vessel oil sewage disposal craft; it introduces gravity subside , congeal precipitate , physical absorption method and degrease oil mechanism which is used in the situation actually; it introduces the absorbed material performance of XJM and the tertiary function while dealing with oily water; it carries on corresponding analysis to treatment result and engineering level of the oil sewage disposal craft of the naval vessel; Finally it introduces the prospect of PCM-2 compound flocculant and XJM absorb application and its comprehensive benefit also.

Key word: Naval port; Complex flocculant; Absorb materials; Oil sewage disposal

湖南大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：

哈群

日期：05年11月10日

学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权湖南大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

1、保密□，在_____年解密后适用本授权书。

2、不保密。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：

哈群

日期：05年11月10日

导师签名：

王纯霞

日期： 年 月 日

第 1 章 军港油类污染来源及其治理现状

1.1 水体油污染来源

1.1.1 海洋水体及其污染物

全球最大的水体是海洋。海洋总面积为 3.6 亿 km^2 ，占全球总面积的 71%。全球水体总储量为 13.86×10^9 亿 m^3 ，其中海水占 97%，淡水湖占 0.009%，咸水湖和内海占 0.008%，江河占 0.0001%，地下水占 0.62%，冰河和极地冰帽占 2.5%。海洋是人类巨大的资源宝库，除了含有约 13.4×10^9 亿 m^3 的淡水资源外，还含有大量的矿物和生物资源。如含有 4 亿 t 食盐，0.21 亿 t 镁盐，0.12 亿 t 钾盐，200 万 t 重水，100 万 t 溴，0.25 万 t 锂，0.03 亿 t 碘，45 亿 t 铀^[1]。海底石油储量有 1350 亿 t 以上，目前海洋石油年产量已逾 10 亿 t，占世界总产量的 30% 以上，天然气年产量达 4800 多亿 m^3 ，占世界总产量的 21%。1998 年海洋产业值已超过 10000 亿美元^[2]。开发利用海洋资源是解决人类当前面临的“人口、资源、环境”三大问题的主要途径。然而随着全球人口剧增，工业、农业、交通运输业和各国海军舰船的迅速发展，向海洋排放的污染物剧增，海洋污染问题越来越受到国际社会的关注。

海洋污染除了海洋原因以外，主要是人类活动造成的。陆源污染物不仅通过河流输入海洋，也通过大气进入海洋。人类社会与经济的快速发展已对人类赖以生存的环境产生了严重的影响和后果。海洋污染已构成对海洋生物的威胁，近海河口地区富营养化，赤潮频繁发生，溢油事故不断，海洋中生物病害增加，珊瑚礁大量死亡。海洋生态恶化制约着海洋经济的发展和海洋资源持续利用。海洋污染主要包括油污染、有机物污染、富营养化、放射性污染和重金属污染等^[3-4]。石油是海洋的主要污染物，随着石油工业和海上运输的发展，海上溢油事故不断发生，海洋石油污染区引起各国的关注。1994 年 11 月 16 日，《联合国海洋公约》正式生效，标志着国际海洋秩序开始建立。1995 年我国出了《中国海洋 21 世纪议程》，1999 年 12 月 25 日由九届人大第 13 次会议修订通过了《中华人民共和国海洋环境保护法》，该法详细规定了海洋生态保护法规和条例。禁止向海域排放油类、酸液、碱液、剧毒液和高、中水平放射性废水；严格控制向海域排放含有不易降解的有机物和重金属的废水；含有机物和营养物质的工业废水、生活污水，应当严格控制向海湾、半封闭海及其他自净能力较差的海域排放^[5]。海洋环境保护法已成为保障我国实施经济和社会可持续发展战略的主要法律，强化海洋环境管理，适应了国际海洋事务的发展，对保护和改善海洋环境，保护和利用海洋资源，维护生态平衡，防治污染及损害，将起到积极的作用。

1.1.2 海洋油类污染来源

海洋水体油污染来源主要有两个原因：一是天然，二是人为。

1.1.2.1 天然原因

1. 海底油藏中的石油通过地层断裂或裂隙渗出

石油渗出程度与地壳构造活动带有关。已发现在加利福尼亚、阿拉斯加岸外、阿拉伯湾、红海、南美东北沿岸和南中国海等地都有地下原油渗出。由于天然渗漏直接输入海洋环境的石油烃估计每年为 $(0.025\sim 2.5) \times 10^6\text{t}$ ，其中美国的圣巴巴拉海峡和圣莫尼卡天然渗漏的原油每年为 $(7\sim 500) \times 10^2\text{t}$ 。

2. 河流从陆地含油沉积岩侵蚀下来的油再搬运输入海洋

据估算陆地沉积岩中“可萃取”的有机物的 0.5% 为石油烃，全世界河流携带的颗粒有机物中“可萃取”有机物量每年为 $10.6 \times 10^6\text{t}$ 。因此被河流从陆地沉积岩侵蚀搬运入世界海洋的石油烃每年约为 $5.3 \times 10^4\text{t}$ 。

3. 陆地和海洋生物合成的烃类（生源烃）也是海洋环境中石油烃的天然来源之一

1.1.2.2 人为原因

海洋水体油污染人为来源很多，如海上石油生产，海洋运输，大气输送，城市污水排放，都市地表径流携带排放，河流携带排放以及大洋倾倒等^[6,9]。但主要有以下四方面原因。

1. 海上采油平台排放

在海上石油开发中，海上采油平台经常发生溢油现象。据估计全世界海上采油平台大规模溢油每年约为 $(3\sim 5) \times 10^4\text{t}$ ，小规模溢油每年为 2700~3800t。另外，采油平台操作中需要排放油污水，一般每生产一桶原油伴随有 0.8 桶水采出。按美国规定，排放的采水其油浓度不得超过 72mg/L，月平均应低于 48mg/L，由此估算全世界采油平台操作排入海洋的石油每年至少达到 $9.5 \times 10^3\text{t}$ 。

2. 海上运输排油

海上运输石油中有作业排污、码头作业排污、修船作业排污、压舱水排污以及油轮和非油轮碰撞、触礁等事故溢油，估计输入海洋环境中的石油每年为 $(1.0\sim 2.6) \times 10^6\text{t}$ 。据国际油船主联合会和法国石油研究所的资料，全世界因油轮事故溢油总量每年约为 $4.1 \times 10^5\text{t}$ 。每年发生在我国的大型溢油事故有 20 多起，小型溢油事故有 500 多起。广东省从 1973 年至 1998 年船舶发生 50t 以上重大溢油事故

有 9 起，总溢油量 1088t。

3. 陆地经大气向海洋排污

陆地经由大气输入海洋的石油每年约为 $(0.5\sim 5)\times 10^5\text{t}$ 。其主要途径是吸附石油烃的微粒被雨水“冲洗”入海或者这些微粒直接沉降入海、含油废气的降水携带以及大气与海面的气体交换。海洋大气中石油烃的主要成分是相对分子量低的多环芳烃和烷烃，分别以气态和颗粒形态存在，气态中石油烃浓度比颗粒态浓度高 1~2 个数量级，如爱尔兰 LOOP 岛上空大气中烷烃颗粒态与气态浓度的比较见表 1.1。大气中石油烃来源于机动车辆排气、石油工业及其它工业使用石油烃时蒸发损失及燃煤时石油烃挥发等。气态石油烃为空气中尘埃所吸附，然后经大气运动输入到海洋上空。

表 1.1 爱尔兰 LOOP 岛上空大气中烷烃颗粒态与气态浓度 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3[2]}$

烷烃	颗粒态	气态	烷烃	颗粒态	气态	烷烃	颗粒态	气态
n-C ₁₀	—	12	n-C ₁₆	0.13	8	n-C ₂₂	0.26	20
n-C ₁₁	—	14	n-C ₁₇	0.08	10	n-C ₂₃	0.31	32
n-C ₁₂	—	11	n-C ₁₈	0.19	12	n-C ₂₄	0.45	22
n-C ₁₃	—	9	n-C ₁₉	0.16	10	n-C ₂₅	0.37	16
n-C ₁₄	—	9	n-C ₂₀	0.33	18	n-C ₂₆	0.27	9
n-C ₁₅	0.06	14	n-C ₂₁	0.22	14	n-C ₂₇	0.23	7

4. 陆地城市污水向海洋排污

全世界各国沿海城市污水（不含直接排放海洋的工业污水）携带油类进入海洋，估计每年为 $7.5\times 10^5\text{t}$ 。全球炼油工业污水的石油排海量每年约为 $0.1\times 10^6\text{t}$ 。我国石油中重质油和含硫高原油的相对密度大，炼油难度大，催化裂解工艺中产生的废水成分复杂，排污量多，然而含油工业废水处理工艺落后，废水处理难度大。有数据显示，每加工 1t 原油排出废水 0.7~3.5t，以每年 1 亿 t 原油产量估算，仅炼油工业废水达每年 0.7~3.5t。表 1.2 列举了世界炼油工业污水的石油烃排海量^[4, 6, 7]。

随着沿海经济迅速发展，我国 1994 年工业污水年排放量达到 215.5 亿 t 以上，2000 年全国污水总排放量达 790 亿 t，其中工业污水 601 亿 t，排海的石油烃量急剧增加。全球非炼油工业排海的石油烃，据估计每年为 $2\times 10^5\text{t}$ 。表 1.3 为全球各类污染源石油烃入海估算量^[3, 4]。

表 1.2 世界炼油工业污水石油烃的排海量

地 区	炼油能力 (10 ⁶ t/a)	损失率 (kg/t)	污水总排量 (10 ⁶ t/a)	入海率	入海量 (10 ⁶ t/a)
美 国	960	0.005	0.0048	1/2	0.002
加拿大	115	0.04	0.0046	1/5	0.001
拉 美	420	0.075	0.0315	4/5	0.025
亚洲及大洋洲	550	0.075	0.0413	1/2	0.021
中 国	90	0.075	0.0068	1/4	0.002
俄罗斯及东欧	740	0.075	0.0555	1/3	0.013
西欧	1050	0.04	0.0420	1/3	0.014
非洲	90	0.075	0.0068	1/2	0.003
合计	4205	—	0.1946	—	0.1

表 1.3 全球各类污染源石油烃入海估算量/Mt·a⁻¹

污染源	石油烃入海 量范围	入海量最适宜 估算值	污染源	石油烃入海量 范围	入海量最适宜 估算值
近海石油开采	0.04~0.06	0.05	大气沉降	0.05~0.5	0.3
海洋运输	0.63~2.18	1.05	天然渗漏	0.025~2.5	0.25
沿岸炼油厂	0.06~0.6	0.1	油船事故	0.3~0.4	0.4
沿岸城市污水	0.4~1.5	0.7	非油船事故	0.02~0.04	0.02
沿岸炼油工业污水	0.1~0.3	0.2	大洋倾倒	0.005~0.02	0.02
城市径流	0.01~0.2	0.12	合 计	1.65~8.8	3.25
河流	0.01~0.5	0.04			

1.1.3 湛江军港油污染来源

湛江军港和民用港口同在一个港湾，水域连成一气。因此，军港油污染来源一是驻港舰船（包括地方船舶）直接排放油污水和港内航行船舶因事故造成港内溢油；二是军港沿岸工厂、企业直排工业含油污水和废水；三是城市居民排放生活污水^[12]。

1.1.3.1 舰船油污水的排放

军港或港口一般位于港湾或河口，因此水体油污染除了经河流或直接向港口注入各种含油废水外，主要油污染来源于舰船的压舱水、机舱水和洗舱水。其中

油船压舱水占载重量的 20%~40%，含油量约为 0.3%~0.4%，洗舱水约占载重量 10%~20%，含油量约为 3%。万吨级舰船的机舱水约为 10t/d，含油量约为 0.2%~5%，小型机动渔船和港内机动船的机舱水约为 1~2t/d，含油量为 0.1%~0.2%。除此外，舰船在港内航行中也有可能发生碰船事故而造成港内水域溢油，特别是油轮溢油事故可造成特别严重的油污染。在港内，逸入大气中的石油烃的沉降及近海海底油矿自然溢油也是港内水体油污染的来源。目前经各种途径进入海洋的石油烃每年约 600~1000 万 t，排入中国沿海的石油烃每年约 10 万 t，无疑也增加了港口或军港水体油污染。据调查，湛江舰船每年向港池排放油污水 3.31×10^4 t，其中压舱水、洗舱水量大含油量少，机舱水量少含油浓度较高，平均按含油量 1%计，则每年向港池排放上述三种油污水中含油高达 33.13t。同时，舰船每年向港池排放生活污水达 2.29×10^6 t，其含油量为 0.042t。

1.1.3.2 沿岸工业废水的排放

军港或港口周围通常有许多厂矿企业，其产生的含油工业废水种类很多，主要包括炼油厂污水，石油勘探开发采油废水，油漆厂废水，冶金、钢铁厂、冷轧厂废水，石化厂废水，修船厂、拆船厂废水，内燃机机车机务段废水，油港原油压舱水，机电和机械加工厂废水等。工业含油废水量大，成分也很复杂。例如炼油厂含油废水，由于我国炼油厂炼制重质油多，工艺复杂，每加工 1t 原油产生 0.7~3.5t 含油废水，据最新统计，我国炼油生产能力每年达 2.4 亿 t，但实际加工量每年也只有 1.6 亿 t 左右，按此计算每年产出含油废水就达 1.12~5.6 亿 t。石油石化废水不仅含油量高，成分也很复杂，现已检出的有机物多达 230 多种，除油外，还有酚、腈、胺、有机氯化物、有机磷化物、有机酸、醛、酮、有机硫化物等，COD 高达几万 mg/L，甚至几十万 mg/L。所含油中乳化油成分大，含油废水处理时不仅要除油，而且要除去 COD，难度很大^[5]。此外，军港沿岸还有农村，有农业含油废水注入港池，农业含油废水主要来自农作物植物油加工厂，农药厂产品及农用机车、机器废水，还有家禽家畜屠宰加工厂产生的含油废水，这些废水尽管含油量低，但是废水的量，对水体油污染也是一个重要来源。20 世纪 80 年代以后，湛江市工业发展主要有石油、机械、造船、制糖和食品加工等工业。在军港周围就有南海西部石油基地和油船码头、造船厂、发电厂和港务局作业区等大型企业。据调查，湛江市每年产生工业废水 1.05×10^7 t，而向港池直接排放工业废水达 5.34×10^6 t，尽管石油含量低，但废水排放量大，每年排放港池油类达 9.81t。

1.1.3.3 城市生活污水的排放

城市生活污水主要来自居民小区的污水排放和宾馆、酒店等废水的排放，前者含油量很低，后者含油量相对要高一些，但是这部分废水大部分城市都进入生

活污水处理厂处理达标排放，少部分直排入港池，对水体油污染也有一定的影响。据调查，湛江港是被城市三面环抱的港池，每年向港池排放生活污水达 $5.67 \times 10^7 \text{t}$ ，经分析，不加处理的城市生活污水 COD 平均含量为 253.40mg/L ，悬浮物含量为 173.40mg/L ，油含量为 0.18mg/L ，这样每年向港池排放 COD 为 957.85t ，悬浮物为 655.45t ，油类为 10.41t ，因此，城市生活污水的排放也是军港油污染来源之一。

综合上述港池三类油类污染源，分析上述舰船油污水、城市生活污水、工业废水三种排放的等标污染负荷比分别为 62.1%、19.51%、18.39%，以此绘成污染源等标污染负荷比图，如图 1.1。从图 1.1 中可以看出，军港港池被石油污染主要来源于舰船油污水的排放。

1.2 石油的组成及其危害

1.2.1 石油的组成

石油属于可燃性矿物质，是地球在其形成的不同历史时间，由植物或动物等有机物残骸生成的。由于生成条件不同，其物理、化学性质存在很大差异。石油中含有数百种化合物，主要由烷烃、芳香烃及环烷烃组成，约占石油含量的 50%~98%，简称为石油烃，其余为非烃类含氧、含磷、含氮等化合物。石油烃类相对分子质量变化范围很大，从甲烷 (CH_4) 到相对分子质量为 1500~2000 的烃类，例如相对分子质量 1734 的 $_{125}\text{H}_{234}$ 的化合物。

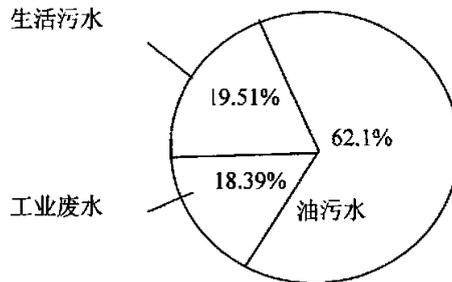


图 1.1 石油污染等标负荷比图

- 石油元素组成变化范围不大。在大部分石油中，碳含量（质量分数，下同）83%~87%，氢含量 11%~14%，硫、氮、氧等元素一般在 1%~4%。除上述 5 种元素以外，石油中还含有砒 (V)、镍 (Ni)、铁 (Fe)、铜 (Cu)、铅 (Pb)、钙 (Ca)、钛 (Ti)、镁 (Mg)、钠 (Na)、钴 (Co)、锌 (Zn) 等金属元素和氯 (Cl)、硅 (Si)、磷 (P)、砷 (As) 等非金属元素，它们的含量都很少。石油的不同程度的气味主要来源于少量硫化物。石油中胶质物质属于含氧化合物（脂肪酯类），它们含量很少，但对石油加工过程影响很大。

石油主要由烷烃、芳香烃及环烷烃组成。烷烃是组成石油的主要成分，随相

对分子质量增加, 烷烃分别以气、液、固态存在于石油中。在常温下, 从甲烷到丁烷是气态, 是天然气和炼制气的主要成分。常温下 C_5-C_{15} 的烷烃为液态。含 5-12 个碳原子的烷烃为汽油, 其沸点在 $100\sim 180^\circ\text{C}$; 而 9-22 个碳原子为煤油、柴油和机油, 其中煤油沸点在 $235\sim 285^\circ\text{C}$, 柴油沸点在 $270\sim 280^\circ\text{C}$, 机油沸点在 $410\sim 480^\circ\text{C}$ 。 C_{16} 以上烷烃为固态, 一般多以溶解状态存在于石油中, 当温度降低时, 就有结晶析出, 工业上称这种固态烃类为蜡。机油、重燃油、润滑油和润滑脂含碳原子在 29~36 之间。含蜡量对石油凝点影响很大, 我国大庆原油含蜡量为 17.9%, 胜利原油含蜡量为 17.1%。石油中正构烷烃中碳数一般达到 40, 除主要含直链烃以外, 还含有支链(异构)烷烃。支链烷烃中最重要的是异戊二烯类的化合物, 它以姥鲛烷和支烷为代表。支链烃类无毒, 可被多种微生物降解, 但分支越多越难于降解。

石油中环烷烃带 5~6 个碳原子, 环状排列, 占石油含量的 30~60%。除环戊烷和环己烷外, 还有双环和多环烷烃, 很重要的小量组分为甾烷、萜烷类。环烷烃含量高时, 油品黏度大。环烷烃是润滑油的主要成分, 微生物很难降解环烷烃。

芳香烃占石油含量的 2%~4%, 有单环芳烃(如苯、甲苯、二甲苯), 还含有双环(主要是萘)、三环芳烃(如蒽和菲)和三环以上多环烃(苯并芘、苯并蒽多核芳烃)。有些微生物专门降解这些化合物。芳烃对生物的毒性最大, 特别是多环芳烃。

石油中的非烃组分可分为 6 类: 含硫化合物(如硫醇、硫醚、二硫化物、环硫化物、噻吩等), 含氮化合物(如吡啶、喹啉、吡咯等), 含氧化合物(如酸类、羧酸类、酮类), 卟啉、沥青烯和痕量金属。在痕量金属中, 钒和镍的含量有时每升可达几毫克, 有工业开发价值。

1.2.2 水体中的石油存在形式和分布

1.2.2.1 石油在水体中的变化过程

进入水体的石油可通过物理的、化学的和生物的过程从水体环境中除去。低相对分子量的烃类($C_1\sim C_{10}$)通过蒸发进入大气, 然后通过光化学氧化作用分解。相对分子质量较大的烃类通过水体中悬浮粒子吸附、沉降等过程进入沉积物中。水体的石油烃和沉积物中的石油烃可通过微生物降解除去。微生物降解石油烃的速度, 正构烷烃最快, 其次是支链烷烃, 而环烷烃和芳烃最慢。

进入水体环境中的石油主要变化过程有溶解、蒸发、光化学氧化、颗粒物的吸附、表层水体混合乳化、微生物降解。这些过程受到环境条件温度、盐度、溶解氧含量、风、波浪、悬浮物含量、地理位置、油的化学组成、光照、微生物种

群及氧化还原环境等影响。溢油在海面受到各种自然因素的影响, 发生蒸发、溶解、光氧化和细菌降解等复化并改变其固有特征性质的现象称溢油的风化。

对分子质量增加, 烷烃分别以气、液、固态存在于石油中。在常温下, 从甲烷到丁烷是气态, 是天然气和炼制气的主要成分。常温下 C_5 - C_{15} 的烷烃为液态。含 5-12 个碳原子的烷烃为汽油, 其沸点在 $100\sim 180^\circ\text{C}$; 而 9-22 个碳原子为煤油、柴油和机油, 其中煤油沸点在 $235\sim 285^\circ\text{C}$, 柴油沸点在 $270\sim 280^\circ\text{C}$, 机油沸点在 $410\sim 480^\circ\text{C}$ 。 C_{16} 以上烷烃为固态, 一般多以溶解状态存在于石油中, 当温度降低时, 就有结晶析出, 工业上称这种固态烃类为蜡。机油、重燃油、润滑油和润滑脂含碳原子在 29~36 之间。含蜡量对石油凝点影响很大, 我国大庆原油含蜡量为 17.9%, 胜利原油含蜡量为 17.1%。石油中正构烷烃中碳数一般达到 40, 除主要含直链烃以外, 还含有支链(异构)烷烃。支链烷烃中重要的是异戊二烯类的化合物, 它以姥烷和支烷为代表。支链烃类无毒, 可被多种微生物降解, 但分支越多越难于降解。

石油中环烷烃带 5~6 个碳原子, 环状排列, 占石油含量的 30~60%。除环戊烷和环己烷外, 还有双环和多环烷烃, 很重要的小量组分为甾烷、萜烷类。环烷烃含量高时, 油品黏度大。环烷烃是润滑油的主要成分, 微生物很难降解环烷烃。

芳香烃占石油含量的 2%~4%, 有单环芳烃(如苯、甲苯、二甲苯), 还含有双环(主要是萘)、三环芳烃(如蒽和菲)和三环以上多环烃(苯并蒽、苯并蒽多核芳烃)。有些微生物专门降解这些化合物。芳烃对生物的毒性最大, 特别是多环芳烃。

石油中的非烃组分可分为 6 类: 含硫化合物(如硫醇、硫醚、二硫化物、环硫化物、噻吩等), 含氮化合物(如吡啶、喹啉、吡咯等), 含氧化合物(如酸类、羧酸类、酯类), 卟啉、沥青烯和痕量金属。在痕量金属中, 钒和镍的含量有时每升可达几毫克, 有工业开发价值。

1.2.2 水体中的石油存在形式和分布

1.2.2.1 石油在水体中的变化过程

进入水体的石油可通过物理的、化学的和生物的过程从水体环境中除去。低相对分子量的烃类($C_1\sim C_{10}$)通过蒸发进入大气, 然后通过光化学氧化作用分解。相对分子质量较大的烃类通过水体中悬浮粒子吸附、沉降等过程进入沉积物中。水体的石油烃和沉积物中的石油烃可通过微生物降解除去。微生物降解石油烃的速度, 正构烷烃最快, 其次是支链烷烃, 而环烷烃和芳烃最慢。

进入水体环境中的石油主要变化过程有溶解、蒸发、光化学氧化、颗粒物的吸附、表层水体混合乳化、微生物降解。这些过程受到环境条件温度、盐度、溶解氧含量、风、波浪、悬浮物含量、地理位置、油的化学组成、光照、微生物种

群及氧化还原环境等影响。溢油在海面受到各种自然因素的影响, 发生蒸发、溶解、光氧化和细菌降解等复化并改变其固有特征性质的现象称溢油的风化。溶解、光氧化和细菌降解等复化并改变其固有特征性质的现象称溢油的风化。

1.2.2.2 水体中石油存在的形式与分布

石油进入水体环境后以 4 种形式存在：一是漂浮在水面的油膜；二是溶解状态；三是乳化状态；四是凝聚态残余物^[3, 4]。油膜是石油输入海洋的初始状,然后一边蒸发一边扩散和溶解,溶解状态和乳化状态的油分散在水体中,凝聚态残余油根据其密度大小可漂浮于水体中或沉于水底沉积物中。水体中油类物质的数量、化学组成、物理性质和化学性质都随着时间不断地发生变化。水体环境中的风、浪、流、光照、气温、水温和生物活动等因素均对海上溢油的物化性质产生影响,水体中石油的分布与归宿取决于油类的挥发、扩散、分解、溶解、光化、乳化、吸附、沉降及微生物降解等复杂的物理、化学、生化、地质等过程。

在海洋环境中的石油分布于海洋生物、海水和表层沉积物中,也分布于海洋大气中。烃类在海水中的浓度为 1—100 $\mu\text{g/L}$,个别烃类为 ng/L 级水平。近岸海水中的含量达 1 $\mu\text{g/L}$ 。

表层水中的含油量比深层水高,港口内海水中油的浓度高于港口外海区海水中的浓度。在污染不严重的海区中,碳氢化合物的含量为 0.5~5 $\mu\text{g/L}$,大西洋与太平洋中碳氧化合物的含量为 1.5 ng/L 。前面已述,碳氢化合物除了人为因素进入海洋以外,海底天然渗漏及沉积岩输入属自然成因,同时现代生物包括海洋植被仍在不断地合成碳氢化合物及石油中的很多有机物,各种海洋动物体内也都存在着碳氢化合物。海洋生物体内碳氢化合物的含量约在 (1×10^3) ~ (0.2×10^3) mg/kg (湿重) 以上,鲨鱼肝中烃含量为 1300 mg/kg (湿重)。在河口水域中生物体内烃类浓度可达 540 mg/kg (湿重),在沉积物中可达 $12.4\times 10^3\text{mg/kg}$ (干重)。发生溢油的海域水样中烃类浓度可达 1.0 mg/L ,但难以区分为溶解油或乳化油。

焦油球是石油风化产物。全世界大洋中焦油的含量为 0.1 mg/m^3 ,世界大洋到处都可以发现漂浮的焦油,在表层水中,焦油颗粒的质量浓度为 0~40 $\mu\text{g/L}$,在 1m 以内水体中为 0~40 mg/m^3 。焦油通常呈黑色或棕黑色不规则球状,小到几毫米,大到马铃薯般焦油块,这些焦油是历年溢油事故中的油风化后的残留物,也可能是油轮清洗油罐的产物。它的主要成分是 $\text{C}_{25}\sim\text{C}_{36}$ 高相对分子质量烃类,沥青烯和含 N、S、O 的极性化学物和树脂物。北海焦油含量为 0.3 mg/m^3 ,大西洋亚热带海域焦油含量为 10 mg/m^3 ,地中海中焦油含量高达 500 mg/m^2 。

各种来源的多环芳烃每年进入海洋环境中的约为 23 万 t,其中由溢油产生 17 万 t,大气降落约 5 万 t,各种来源的苯并吡每年进入海中 7000t。最清洁的大洋水中苯并吡的含量约为 0.1 $\mu\text{g/L}$;近岸沿海水域中含量为 0.5 $\mu\text{g/L}$;生物体内的含量为 0.02 mg/kg (湿重),沉积物有机物物质中含量为 0.05 $\mu\text{g/L}$;大多数贝类样品中苯并吡的含量低于 0.1 mg/kg (湿重)^[4]。

1.2.2.3 水面溢油的扩散和漂移

水面溢油扩散一方面污染了水体,另一方面溢油扩散后油膜变得有利于光氧化和生物降解。1t 源油在水面任其扩散可形成 0.1mm 厚、面积 12km² 的油膜。影响水面溢油扩散的力包括油的垂直力(重力),油的表面张力、水的表面张力、油-水接触层间摩擦力(黏滞阻力)、表面海流和风生流等。溢油初期,扩散由油的重力控制,以后由油水界面张力控制,扩散方向和速度与海流风向、油黏度、表面张力、油水层间的摩擦力、地域、海况等因素有关。在海面油膜静态扩散大体可分为 3 个阶段,即由重力控制的惯性扩散阶段,由油-水界面层间摩擦力控制的黏性扩散阶段和由水及油表面张力控制的表面张力扩散阶段。对于不同的油种和不同的油量,上述 3 个阶段扩散时间长短不同,一般第一阶段的时间短,只在油溢出现几十分钟起作用,很快转入第二阶段,第三阶段时间很长。

油膜在水面上,一边扩散一边随风漂移。对于仅有风影响情形,油膜在海面浮移速度大致相当于风速的 2%~4%,多数则以海面以上 10m 高处风速的 3%作为油膜浮移速度^[8]。对于仅有流影响情况,油膜飘移速率近似等于表面流速。在风和流同时存在时,油膜漂移速率约为流、风单独作用时油膜漂移速率之和的 90%;当风和流运动方向相反时,油膜漂移速率比他们单独作用时的矢量和增大 13%^[9]。在风-波共存时,油膜浮移速率要比风单独存在时大,波的作用加快油膜浮移速率,在波高 10cm 左右,速率比无波时快约 20%,在流-波共存时油膜浮移速率和表面流速近似相等,波几乎不对原油浮移速率有影响。

油膜在海面漂移从生态等角度有重要意义,油膜相对于水体运动中,在未受污染的水体与油膜接触过程中不断溶解,分离出石油中某些组分,从而可以降低这些毒性物质的累积量。另外,油膜同时也对波浪产生影响,当风速在 4~10m/s 时,油膜能使波浪的振幅大大减少。

1.2.3 石油污染的危害

进入水体的油类数量多时可在水面形成油膜,1t 石油任其扩散可形成覆盖 12km² 范围厚 0.1mm 的油膜。这些油膜可随水流和波浪波及数百公里海岸线,破坏海滨风景区,海滨浴场和滩涂养殖。1967 年 3 月“托利坎杨”(Torrey Canyon)号油轮触礁,约 3 万 t 石油溢到海面形成一幅 37km(20 海里)宽的油膜,漂向英吉利海峡,近 140km 的海岸受到严重污染。1983 年 11 月 25 日巴拿马“东方大使”号油轮在青岛港搁浅,一次溢油 3343t,造成胶州湾 230km 海岸 0.7 公顷滩涂受严重污染,海水浴场被迫关闭,经济损失成亿元。1999 年 3 月 24 日发生在我国珠江口水域油轮溢油事故,约有 150t 重质原油涌入海中,造成了 300km² 海域面积和 60km 海岸被污染,直接经济损失达 7000 多万元^[4, 6, 7]。

除了溢油直接的危害以外,在清除油时使用大量的药剂同样造成巨大的危害。

如为了清除“托利坎拨”号油轮溢到岸边的 1.4 万 t 油，共用了 31 万 t 分散剂与清洗剂，这些药剂的危害比油更大，用这些药剂清洗过的海滩上的动物全部被毒死了，清除海面上 1t 油费用约在 10~50 美元之间，清除滩涂上溢油费用更高，也更难^[2]。

1.2.3.1 石油对生物的毒性与危害

石油对生物的毒性可分为两类：一类是大量石油造成的急性中毒；另一类是长期低浓度石油的毒性效应。一般轻质油的炼剂油品毒性比原油大，石油及石油产品的毒性与其中含有的可溶性芳烃衍生物（如苯、萘、菲等）的含量呈正比关系。石油水体中的毒性效应大多来自水溶性大的低相对分子质量的正烷烃和单环芳烃。各种芳烃对海洋动物的毒性以 96h 半致死浓度表示，如表 1.4 所示。

表 1.4 芳烃对海洋动物的毒性 (96h<LC₅₀)^[2]

化合物		苯	甲苯	三甲 基苯	二甲苯	萘	甲基萘	二甲 基萘	三甲 基萘	菲	甲基菲
举致死 浓度 (mg/L)	多毛 类	—	—	—	—	3.8	—	2.6	2.0	0.6	0.3
	甲壳 类	27.0	9.5	5.4	7.4	2.4	1.1	0.7	—	—	—

油类在水体中以浮油、溶解油、乳化油、附着油等形式存在。氧化 1mg 石油需消耗 3~4mg 氧气。水面油膜厚度大于 1mm 时就可隔绝空气与水体间的气体交换，导致水体溶解氧下降，产生恶臭，水体恶化。沉积于水底的油类经厌氧细菌分解产生硫化氢等毒物，会使底栖生物死亡。油类中芳烃类毒物也可使水生生物致畸和致癌。

海洋动物对油的敏感性很不相同，一般说来，对成熟阶段的海洋动物，石油中的可溶部分对它们的致死浓度范围为 1~1000mg/L，而幼体则为 0.1~1.0mg/L。如石油对梭鱼 96h 的致死浓度为 0.62mg/L，最大忍限为 0.12mg/L。

石油对鱼类的影响，一是通过鳃等器官直接摄入或黏附石油影响呼吸及分泌功能；二是石油对鱼卵、幼鱼及鱼类生存的生态系统的影响。

海洋哺乳动物体表黏上溢油后，经过一定时间可以自己清除掉。但如摄入体内，可损害内脏功能。某些石油组分能使捕食性动物（蟹、蜗牛）和游离菌类对化学刺激的知觉失调，并阻碍水体生物间的化学信息传递。

鸟类体表黏上溢油，使其丧失飞行功能，摄入体内可使肝、肺、肾等器官发生损害并减少白细胞数目，造成鸟类死亡。

底栖和潮间带的无脊推动物，虽然非常容易受到石油的损害，但比海洋生物对油的耐受力强。生长在潮间带的大型植物最易受到油的损害，而潮下带的植物

区系受到油污染时影响不太严重。油类附着在植物根茎部影响其对养分的吸收，使其减产或死亡。

石油对浮游植物的光合成速度有明显影响，一般妨害了藻类的成长，但也可看到某些藻类在遭受油污染后反而繁殖旺盛的现象。各种墨角藻可以耐受中等浓度石油烃长时间的接触而无影响。浮游动物对在水中分散的和溶解的石油烃很敏感，但对漂浮油则不太敏感。浮游运物种群和群落生活在长期排放少量石油的开阔水域中恢复较快，而在封闭水域中者则否。不同生活阶段的浮游动物对油的耐受力不同。例如，极地海区的端足类甲壳类动物对较低浓度的原油有高的敏感性，而在同一沉积物中的等足类甲壳动物则全无影响。

据报道近 50 年来因油类污染已有 1000 多种海生生物灭绝，海洋生物已减少了 40%。

对微生物来说，长期低浓度溢油对微生物群落和种群生活活动的改变较少，而突然发生的大溢油事故则改变甚大。一些对烃类敏感的微生物被杀死或生长方面受到抑制，而能利用烃类作为碳源和能源的微生物将逐渐成长，并在数目上和生物量上不断增加。在正常生态系统中，能利用烃类的微生物一般占微生物种群的 0.1% 以下，每升海水中只含近 100 个这样的细菌，而在油污染的生态系统中则可达 100%。以未污染的生态系统作为参考标准，可以通过这类微生物存在的数量，定量地反映出该生态系统被烃类污染的程度。石油对海洋微生物的影响取决于溢油的类型和数量、海区的物理性质、营养状态、氧浓度和受到烃类污染以前的海区历史等。

1.2.3.2 石油对人体健康的影响

暴露在环境中的石油，其低沸点组分很快挥发进入大气，污染空气。人类吸入高浓度烷烃，由于窒息和麻醉作用引起肺水肿、肺出血和化学肺炎而短期内死亡。烷烃对皮肤和黏膜有不同程度的刺激作用，低碳烷烃刺激作用小，中碳以上的烷烃有轻度刺激作用。人类直接摄取各种石油蒸馏物可发生各种中毒症状，受影响的器官有：肺、胃肠、肾、中枢神经系统和造血系统。中枢神经症状有：衰弱、嗜眠、眩晕、痉挛、昏迷。苯的慢性中毒不能忽视，它容易引起神经衰弱综合症，造血系统改变，红细胞、血小板减少，重者出现再生障碍性贫血，少数病例在慢性中毒后易发生白血病。空气中苯蒸气浓度达 $320\text{mg}/\text{m}^3$ ，几小时后就头痛、乏力、疲劳；达到 $4800\text{mg}/\text{m}^3$ ，1h 后，中枢神经明显有抑制作用；达到 $24\text{g}/\text{m}^3$ ，约 30min 后，有生命危险，如果达到 $64\text{g}/\text{m}^3$ ，数分钟后就死亡。已发现，清洁油船人员长期与石油蒸气接触，骨髓细胞发生染色体畸变。人类食用被油类污染的鱼、海产品、水产品（含动物和植物产品），使有毒物质进入人体，使肠、胃、肝、肾等组织发生病变，危害人体健康，甚至导致死亡^[6]。

不论是源油还是其炼制品中的可能致癌物质都与多环芳烃有关。原油中多环芳烃含量为 0.2%~7.4%。海洋中多环芳烃来源很多,如陆地径流、大气降落以及溢油和废水的排放等,但主要来源是矿物燃料的燃烧,此外是森林火灾等。全球水环境中每年多环芳烃的总入量为 23 万 t,其中苯并芘的年入量为 6970t,由于溢油输入量仅为每年 20~30t。

人类生活中从许多来源接触多环芳烃,但人类从海产品摄入的苯并芘,按每天消耗 100g 海产品计算,每年仅摄入 36.5~1822 μg 苯并芘。多环芳烃在人体中代谢情况的资料不多,但可认为,这些化合物大部分在人体内被快速吸收和排出,没有在体内蓄积的趋势。表 1.5 列举了人类对各种石油烃类的吸入限度。

表 1.5 人类对各石油烃类的吸入限度

烃类	浓度 (mg/L)	烃类	浓度 (mg/L)
苯	10	脱奥煤油	14
混合二甲苯	110	80 号稀释剂	100
橡胶溶剂	430	40 号稀释剂	25
涂料用石脑	430	高芳烃溶剂	26
甲苯浓缩油	480	高环烷烃溶剂	380
60 号溶剂	90		

1.2.3.3 恶化水体,危害水产资源

陆地含油污水侵入无污染水域或地下,影响饮用水资源和地下水资源,并危害水产资源。油在水体中可以浮油、溶解油、乳化油等形式存在。浮油漂浮于水面,易扩散形成油膜,当油膜的厚度大于 1mm 时,可隔绝空气与水体间的气体交换,导致水体溶解氧下降,恶化水质。溶解油和乳化油则直接污染水体。

1.2.3.4 污染大气,影响农作物生长

水体油污染形成的油膜表面积大,在各种自然因素作用下,一部分组分和分解产物可挥发进入大气,污染、毒化上空和周围的大气环境。农作物吸收在空气中油类挥发的有毒有害物质,残留或富集在植物体内,不仅残害植物本身,而且人类食用后,危害其健康。特别是油类物质可黏附在农作物的根部,用含油污水灌溉农田,不仅会使土地油质化,而且影响农作物对养分的吸收,造成农作物减产或死亡。由于石油组分分解迅速渗入陆源植物的组织中,因此陆源植物(包括盐碱滩植被)要比海藻更易受到油污染。

1.2.3.5 影响自然景观

油类可以相互聚成油一湿团块,或黏附在水体中固体悬浮物上,形成油疙瘩,

聚集在沿岸、码头、风景区，形成大片黑褐色的固体块，破坏自然景观。溢油污染红树林区，溢油污染能够存在 10 年以上，其自然生态长期受到危害。受油污染的盐碱滩中，对中-粗沙滩、砾石滩，溢油能渗入很深的深度，很难清除干净，产生长期有害的影响，溢油毒性作用可继续多年，阻碍生物的重新集群。

综合上述，水体油污染物对水圈、生物圈、大气圈造成污染和破坏，危害人体健康和生存环境，特别是军港油类污染，离城市近，周围居住人口密集，严重影响水体环境、水产养殖、人体健康、工业发展、自然景观和旅游资源开发。因此，水体油污染治理包括军港油污水处理是目前急需解决的问题，对人类生存、生态平衡和社会可持续性发展具有重要意义。

1.3 湛江军港舰船油污水处理现状

1.3.1 军港旧式舰船油污水处理系统

湛江军港旧式油污水处理系统建于 20 世纪 80 年代末，运行于 90 年代初，设计思路是以重力隔油（波纹斜板式）方法为主，以煤渣吸附砂滤为辅，以油水分离器为保证的技术路线。该系统由储存预处理池、精处理池、油污水分离器、油泥曝晒池和集油池五大部分组成。其核心部分是精处理池，它是由一个波纹斜板吸附池，三个沉淀池和一个煤渣吸附砂滤池组成，其作用是预处理池分离出来的油污水进入波纹斜板吸附池，将油污水中的杂质进行吸附处理，上层分离后的废油通过油槽流入集油池，下层油污水自流入沉淀池，进行重力分离；重力分离后的上层废油经废油槽进入集油池，下层油污水流入煤渣吸附砂滤池，过滤后的水达标后排放，如不达标进入油水分离器，作为分离油污水的保证手段。油水分离器分离能力为 $5\text{m}^3/\text{h}$ ^[10, 11]。

1.3.2 军港油类污染治理现状

舰船油污水处理系统在 20 世纪 90 年代中期治理军港油类污染起到了一定的作用，使港池海水油类含量得到初步控制。本研究 1.1.3 节介绍了目前湛江军港舰船每年排放 $3.3 \times 10^4\text{t}$ 油污水，而该处理系统设计能力为每天处理油污水 $50\text{t}/\text{d}$ ，全年为 $1.6 \times 10^4\text{t}$ ，而且由于该系统设备陈旧落后等原因，目前实际上每年平均处理油污水在 $7000\sim 8000\text{t}$ ，其处理量只为排放量的 24%。因此，湛江港池油类污染越来越严重，对于湛江市市民的身体健康，海洋经济发展，自然景观造成一定的影响。

1.3.3 原军港舰船油污水处理系统的严重缺陷

1.油污水处理系统设计处理能力 ($5\text{t}/\text{h}$)，不能满足现在军港舰船油污水接纳处理量的要求；

- 2.该系统处理设备陈旧落后，管道锈蚀，出水超标；
- 3.过滤材料（砂、煤渣）更换麻烦，终结产生二次污染；
- 4.末级采用油水分离机分离油污水，耗能、费时，设备故障多，维修困难，而且需要专人管理，增加了管理经费。

第 2 章 PCM 复合絮凝剂的研制

2.1 絮凝剂原料的筛选

2.1.1 常用絮凝剂的种类及其作用机理

在混凝处理中，主要通过压缩双电层和电性中和机理起作用的，所用的添加剂称为凝聚剂；主要通过吸附桥联机理起作用的则称为絮凝剂；同时兼有以上功能的统称为混凝剂。目前常用的混凝剂有无机金属盐类和有机高分子聚合物两大类。现分别介绍及其混凝机理。

2.1.1.1 无机金属盐类混凝剂

1. 聚合氯化铝 (PAC)

分子式为 $[Al_2(OH)_nC_{16-n}]_m$ ，对水温、pH 值和碱度的适应性强，絮体生成快且密实，腐蚀性小，最佳 pH 为 6.0~8.5，性能优于其它铝盐。

2. 精制硫酸铝 (AC)

分子式为 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ，含 $Al_2(SO_4)_3$ 50~60%，适宜水温 20~40℃，pH 6.0~8.5。水解缓慢，使用时需加碱性助剂，废水处理中应用较少，在循环水中易生成坚硬的铝垢。

3. 聚合硫酸铁 (PFS)

分子式为 $[Fe_2(OH)_n(SO_4)_{3-n/2}]_m$ 。用量少，絮体生成快，大而结实。适宜水温 10~50℃，pH 5.0~8.5，但在 pH 4.0~11 范围内仍可使用。腐蚀性小，需要少量的碱性助剂。

4. 三氯化铁 (FC)

分子式为 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 。最佳 pH 为 6.0~8.5，但在 pH 4.0~11 范围内仍可使用，温度不影响混凝效果。易溶解，絮体大而密实，沉降快，但腐蚀性大，在酸性水中易生成 HCl 气体而污染空气。

5. 聚合硫酸铝 (PAS)

分子式为 $[Al_2(OH)_n(SO_4)_{3-n/2}]_m$ 。使用条件与硫酸铝基本相同，但用量少，性能好。最佳 pH 值为 6.0~8.5，使用时无需加碱性助剂。

6. 聚硫氯化铝 (PACS)

分子式为 $[Al_4(OH)_{2n}C_{1-2n}(SO_4)]_m$ 。絮体生成快，大而密实，对水质适应性强，脱色效果优良。最佳 pH 为 5.0~9.0，使用时无需加碱性助剂^[13-19]。

2.1.1.2 有机高分子絮凝剂

有机高分子絮凝剂具有在颗粒间形成更大的絮体及由此产生的巨大表面的吸附作用,因此,近年来国内外有机高分子絮凝剂的研究和应用方面都进展很快。有机絮凝剂的种类很多,按其来源可分天然和人工合成的两大类。天然高分子絮凝剂主要有淀粉、半乳甘露糖、纤维素衍生物、多糖和动物骨胶五大类,其丹宁、海藻酸钠等也有应用。由于天然高分子絮凝剂的电荷密度小,分子量较低,且容易发生降解而失去活性,所以其应用远不如人工合成的广泛。人工合成的有机高分子絮凝剂都是水溶性的链状高分子聚合物,重复单元中含有较多能强烈吸附胶体和细微悬浮物的官能团,并且有足够的分子长度和分子量。一般键长大于 $200 \mu\text{m}$,分子量在 10^6 以上;当所含基团的电性与胶粒电性相反时,分子量可降低到 5×10^5 。根据聚合物所带基团能否离解及离解后所剩的电性,有机高分子絮凝剂可分为阴离子型、阳离子型和非离子型三类^[24-28]。

1. 阴离子型絮凝剂

阴离子型主要有聚丙烯酸(PAA)、聚甲基丙烯酸水解聚丙烯酰胺(HPAM)、聚苯乙烯磺酸钠(PSS)。阴离子官能团主要有 $-\text{COOH}$ 羧酸、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 硫酸、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 硫酸脂。

2. 阳离子型絮凝剂

阳离子型絮凝剂主要有聚二甲氨基甲基丙烯酰胺(APAM)、聚二丙烯二甲胺(PDADMA)、丁基溴聚乙烯吡啶和聚乙烯吡啶盐等。阳离子官能团主要有 $-\text{NH}_2$ 伯胺、 HNR_2 仲胺、 NR_3 叔胺、 $^+\text{NR}_4$ 季胺。

3. 非离子型絮凝剂

非离子型絮凝剂主要有聚丙烯酰胺(PAM)、甲基基聚丙烯酰胺(MPAM)、聚氧化乙烯(PEO)等。非离子型官能团主要有 $-\text{OH}$ 羟基、 $-\text{CN}$ 腈基、 $-\text{CONH}_2$ 酰胺。

2.1.1.3 影响混凝剂的混凝效果因素及作用机理[20-23]

影响混凝剂的混凝效果主要是水质和混凝剂的盐基度。水质是无法改变的,因为产生的废水有各种各样,有强碱性、弱碱性、强酸性、弱酸性,处于中性的废水相对很少见。然而混凝剂可以根据不同的水质选择相适应的种类,也就是说可以选择不同盐基度和有效成分的絮凝剂来处理不同水质的废水,取得较好的混凝效果。现在来研究盐基度及其与混凝效果的关系。盐基度是指产品分子中

$-\text{OH}$ 与金属原子的当量百分比,可用下式表示。

$$B = \frac{[OH]n}{XRm} \times 100\%$$

式中 B—盐基度%；

n—单体分子中的—OH 个数；

Rm—单体分子中 Fe 或 Al 的原子个数；

X—Fe 和 Al 的化合价。

盐基度的大小，决定着混凝剂的化学组成、混凝效果及聚合度、分子量、分子电荷数、凝聚值、稳定性和溶液的 pH 值等许多重要性质。一般说来，原水的浊度愈高，pH 值愈低，则 B 值要求也相应增大；原水水质一定时，B 值愈大，则混凝效果也相应提高，对聚合氯化铝，要求 B 值为 45~85%，固体产品为 30~40%。混凝剂的凝聚能力常用凝聚值来衡量，其含义是胶体开始脱稳凝聚所需要的最低混凝剂剂量。混凝剂所产生的反离子价数愈高，凝聚值就愈小，如使负电荷胶体凝聚所需的 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 的数量大体呈 1: 10^{-2} : 10^{-3} 的比例递减。

无机混凝剂的作用机理十分复杂，不同的无机絮凝剂其作用机理基本相似，都是在交错进行聚合和水解反应，其产物是多种形态的聚合络离子在一定条件下的混合平衡。一般地说，低 pH 值下的主要形态是低聚合度的高电荷络离子；在高 pH 下，主要为高聚合度的低电荷络离子。当 pH 值在 7-8 时，聚合度极大的中性占绝对优势，如聚铝则为 $[Al(OH)_3(H_2O)_3]$ ；当 $pH > 8.5$ 时，则重新溶解为负离子，如聚铝则为 $[Al(OH)_4] \cdot [Al_6(OH)_{20}]^{2-}$ 等。

有机高分子絮凝剂主要通过吸附桥联发挥作用^[28, 29]，其絮凝效果取决于分子量、分子几何结构及活性基团的数量和类型。一般情况下，无论絮凝剂为何种离子型，对不同电号的胶体和细微悬浮物都是有效的。因为其电号与微粒电性相反，就能起降低电位和吸附桥联的双重作用，絮凝效果可明显提高；同时离子型絮凝剂所带的同电号基团间的静电斥力能使线性分子电蜷曲形变为伸展形，捕捉范围扩大，活性基团也得到充分暴露，从而使絮凝剂分子与微粒之间发生吸附桥联的机率增大。

2.1.2 常用的助凝剂

为了提高混凝效果，生成粗大密实，易于分离的絮凝体，特别是在原水水质状况与混凝剂所要求的适宜条件不相适应的情况下，如 pH 值的差异或有干扰物质存在等，应需要添加一些辅助药剂，即统称为助凝剂^[10, 20]。助凝剂按其作用主要有三类：

2.1.2.1 酸碱类调整剂

在原水 pH 值不符合工业要求，或在投加混凝剂后 pH 值发生较大变化时，就

需要投加酸性或碱性物质予以调整。常用的酸碱类调整剂有 H_2SO_4 、 H_2CO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaOH 、 Na_2CO_3 等。

2.1.2.2 絮体结构改良剂

其作用是加大絮体的粒径、密度和机械强度。这类物质有水玻璃、活性硅酸和粉煤灰、粘土等。前两种主要作为骨架物质来强化低温和低碱度下的絮凝作用；后两种作为絮体形成核心来加大絮体密度，改善其沉降性能和污泥的脱水性能。

2.1.2.3 氧化剂

当原水中的有机物含量较高时，容易形成泡沫，不仅使感观性状恶化，絮凝体也不易沉降。此时，应投入 Cl_2 、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 和 NaClO 等氧化剂来破坏有机物。当用 FeSO_4 作混凝剂时，则常用 O_2 和 Cl_2 将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，以提高混凝效果。

2.1.3 PCM 系列絮凝剂制备原料的筛选

2.1.3.1 无机混凝剂的筛选实验

1. 实验材料

聚合氯化铝（固体）PAC

聚硫氯化铝（液体）PACS

聚合硫酸铁（固体）PFS

改性聚合铁（液体）PTS500

聚合硫酸铝（固体）PAS

油污水

2. 仪器设备

D90-2F 型电动变速搅拌机一台；

架盘天平一台；

2000mL 烧杯 5 个、1000mL 量筒一个。

3. 实验方法

取 1000mL 油污水于 2000mL 烧杯中，加入 0.02%（50mg）的絮凝剂，快速搅拌（400r/min）1min，然后慢速搅拌（40~60r/min）10min，停止搅拌，静置 2h 后，取烧杯中上部清液测试。

4. 实验结果，见表 2.1。

表 2.1 无机混凝剂絮凝效果选择

混凝剂名称	用量(mg/L)	浊度(mg/L)		含油量(mg/L)		实验现象
		含量	去除率 (%)	含量	去除率 (%)	
PAC	50	32.5	84.7	138.5	85.27	絮体粗密, 上浮性好
PACS	50	64.8	69.51	156.4	83.37	絮体密, 部分上浮
PFS	50	67.6	69.19	168.5	82.08	絮体较碎, 部分上浮
PTS500	50	56.5	73.41	150.6	83.99	絮体较碎, 部分悬浮在水中
PAS	50	45.6	78.54	145.5	84.53	絮体密, 上乳性好

注: 原水样浊度为 212.5mg/L, 含油量 940.5mg/L

从表 2.1 中得知, 上述 5 种混凝剂, 去浊度、去油效果较好的为 PAC 和 PAS。由于 PAC 货源广, 价格低, 因此, PAC 选为本研究的无机絮凝剂。

2.1.3.2 有机复合絮凝剂的筛选实验

1. 实验材料

聚丙烯酰胺 (PAM) 非离子型

聚丙烯酸 (PAA) 阴离子型

聚二甲基胺甲基丙烯酰胺 (APAM) 阳离子型

聚合氯化铝 (固体) PAC

油污水

2. 仪器设备

D90-2F 型电动变速搅拌机一台;

架盘天平一台;

2000mL 烧杯 5 个、1000mL 量筒一个。

3. 实验方法

取 1000mL 油污水于 2000mL 烧杯中, 加入 0.02% (50mg) 无机絮凝剂 PAC, 快速搅拌 1min, 再加入不同的有机絮凝剂 3mg, 快速搅拌 1min, 然后缓慢搅拌 10min, 停止搅拌, 观察实验现象, 静置 2h 后, 取烧杯中上部清液测试浊度和含油量。

4. 实验结果, 见表 2.2。

表 2.2 有机复合絮凝效果

混凝剂名称	用量 (mg/L)	浊度(mg/L)		含油量(mg/L)		实验现象
		含量	去除率 (%)	含量	去除率 (%)	
PAM+PAC	3+50	6.8	96.97	31.5	96.80	絮体
PAA+PAC	3+50	26.5	87.99	50.6	94.87	絮体
APAM+PAC	3+50	16.4	92.57	45.5	95.38	絮体

注：原水浊度为 220.6mg/L，含油量 985.6mg/L。

从表 2.2 表结果看出，PAC 与几种有机絮凝剂复合使用，非离子聚丙烯酰胺（PAM）与 PAC 复合使用，其去浊度、去油率都高于其它两种有机絮凝剂（阳离子和阴离子）。由于聚丙烯酰胺用量少，价格不算高，主要是复合使用混凝效果好，所以本研究复合絮凝剂的制备原料，选用非离子聚丙烯酰胺（PAM）作为有机复成分。

2.2 PCM 系列复合絮凝剂的制备

2.2.1 主要原料

2.2.1.1 无机絮凝剂

聚合氯化铝[poly(aluminum chloride)]又名聚铝、聚合铝、碱式氯化铝和羟基氯化铝。分子式 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n} \cdot xH_2O]_m$ ($m \leq 10$, $n=1 \sim 5$)，为无机高分子化合物，一般认为是一种络合物，铝是中心离子，氢氧根和氯根是配位体，是通过羟基起架桥作用交联形成的聚合物，分子中所带羟基的数量不等。

聚合氯化铝为无色或黄色的树脂状固体，易潮解，溶液为无色或黄褐色液体，有时因含杂质而呈灰褐色粘稠液体。产品中氯化铝含量：液体 $>8\%$ ；固体含 20~40%，碱化度 70~75%。易溶于水，并发生水解，水解过程伴有电化学、凝聚、吸附、沉淀等物理化学过程。水解溶液是介于三氯化铝和氢氧化铝之间的水解产物，灰色略带混浊，带胶体电荷，有较强的架桥与吸附性能，因此，对水中的悬浮物有极强的吸附性。

工业制取有铝灰盐酸法和沸腾热解法。铝灰盐酸法以废铝屑、炼铝溶渣和浮皮为原料，与盐酸反应，生成三氯化铝，再经聚合、沉降等工艺处理制成产品。沸腾热解法是将结晶氯化铝沸腾热解，加水聚合再经固化、干燥破碎而成。实验室制备是在反应釜中加水、盐酸、铝矾土，搅拌下加热到 65~70℃，靠自身反应数小时，再缓慢的加入铝酸钙，加热搅拌升温到 95℃，反应 1 小时即成。

聚合氯化铝为重要的水处理混凝剂，主要用于生活污水、工业废水等的处理，可以除去水中所含的铁、锰、氟、镉、浮油以及放射性污染物等。特点是适应性

强，能快速形成矾花，沉降迅速，使用量低，对设备的腐蚀作用小。

2.2.1.2 有机絮凝剂

1. 聚丙烯酰胺[polyacrylamide]

分子式为 $-\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_n$ ，它通常是丙烯酰胺单体头尾链接结构的聚合

物，在常温下为坚硬的玻璃态固体。由于制法不同，产品有白色粉末、半透明珠粒和片状等。密度 1.302g/cm^3 (23°C)，玻璃化温度 153°C ，软化温度 210°C ，具有良好的热稳定性。溶于水，水溶液呈清澈透明状，其粘度随聚合物分子量的增加明显变粘，并与聚合物的浓度变化呈对数增减关系。能溶于乙酸、丙烯酸、氯乙酸、乙二醇、甘油和甲酰胺等少数溶剂，一般不溶于其它有机溶剂。

聚丙烯酰胺是由丙烯酰胺单体自由基聚合而成，可采用溶液聚合、悬浮聚合和固态聚合几种方法。要求产品的分子量可控、水易溶解和残余单体少。

聚丙烯酰胺具有絮凝、增稠、减阻、粘接、稳定胶体、成膜、阻垢等多种功能，广泛用于造纸、采矿、洗煤、冶金、石油开采等部门，是水处理的重要化学品^[15, 16, 17]。

2. 淀粉[Starch]

分子式为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 。是一种多糖类，右旋葡萄糖的聚合物，也是大多数植物积蓄的碳水化合物，白色粉末，无味无嗅。按植物的种类，具有不同形状的淀粉粒。比重 $1.499\sim 1.513$ ，有吸湿性，商品含水分 $12\sim 18\%$ 。不溶于冷水、乙醇和乙醚，在 $55\sim 60^\circ\text{C}$ 的温水中，膨胀而变成具有粘性的半透明凝胶或胶体溶液，这种现象称为糊化。溶于热水的淀粉分为两部分：溶化的部分称做直链淀粉，约占 $10\sim 20\%$ ，不溶化部称做支链淀粉，约占 $80\sim 90\%$ 。直链淀粉是由右旋葡萄糖 α -1,4 键所组成的直链分子，遇碘成蓝色；支链淀粉是由右旋葡萄糖生成的分枝巨大分子，大部分是 α -1,4 键，小部分是 α -1,6 键，遇碘呈紫至红紫色。淀粉受到 α -淀粉酶的作用，粘度逐渐下降，以酸或酶分解时，逐渐转变成可溶性淀粉、糊精、麦芽糖、葡萄糖、酒精等。

可溶性淀粉是由淀粉经过氧化剂、酸、甘油、酶或其他方法处理而成的淀粉衍生物。白色或淡黄色粉末，无味无嗅，比重 $1.5(20^\circ\text{C})$ 。溶解性与淀粉一样，但溶于或发散于沸水中，1%的胶体溶液是透明的浮状流体，粘着力很小。淀粉和可溶性淀粉除食用外，工业上用于制糊精、麦芽糖、葡萄糖、酒精等，也用于印花浆的调制、纺织品的上浆、纸张的上胶、药物片剂的压制等。

淀粉也是一种天然有机高分子絮凝剂，可经过各种化学改性以适应不同的需要，淀粉可改性为糊精、苛化淀粉，含磷酸盐 $-\text{CH}_2\text{PO}(\text{CH}_2)_2$ 和含胺基-

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 的淀粉等。西北纺织工学院化学化工系研制出天然改性淀粉絮凝剂，如淀粉-接枝共聚原物、淀粉醚类化合物、淀粉黄原酸酯化合物等天然改性淀粉絮凝剂在水处理中得到应用。北京科技大学、中国农业大学研制的双醛淀粉已在造纸、建材、纺织工业等方面得到应用。因此，天然改性淀粉应用前景广阔，发展迅速。然而尽管天然高分子絮凝剂价格低廉，但分子量较低且不稳定，使用时用量高，效果不佳且排放时有可能产生 BOD 等问题。

2.2.2 仪器设备

D90-2F 型电动变速搅拌机一台；

可调电炉一个、架盘天平一台；

5000mL 烧杯 5 个、1000mL 量筒一个、100℃酒精温度计一支。

2.2.3 制备方法

2.2.3.1 PCM-1 的制备方法

于 5000mL 的烧杯中加自来水 1000mL，加盐酸 1000mL，加热搅拌到 50℃时，缓慢加入铝矾土 660g，当温度到 65° ~70℃时，停止加热，靠自身反应热升温，反应温度到 85° ~95℃时，持续反应 3h 直至反应完全，再加热到 70° ~75℃时，缓慢加铝酸钙 333g，升温到 95℃左右，再反应 1h，冷却灌装。

2.2.3.2 PCM-2、PCM-5 的制备方法

于两只 5000mL 的烧杯中分别加自来水 2000mL，加热使水沸腾后，分别加 30g 可溶性淀粉使之成透明溶液；充分搅拌 10min，冷却到 60° ~70℃，在搅拌条件下缓慢分别加入 PAM10g 和 6g 使充分溶解成透明粘稠溶液；再缓慢加入 PAC1000g 和 700g，使溶液成黄褐色溶液，在 60° ~70℃搅拌 30min，停止搅拌，冷却装瓶。

2.2.3.3 PCM-3、PCM-4 的制备方法

于两只 5000mL 的烧杯中，分别加自来水 2000mL，加热到 60° ~70℃，在不断搅拌下，缓慢分别加入 PAM10g 和 8g，使之成透明粘稠溶液；在上述温度不断搅拌下，缓慢分别加入 PAC1000g 和 800g，使溶液成黄褐色溶液，在同样温度下搅拌 30min，停止搅拌，冷却装瓶。

2.2.4 PCM 系列复合絮凝剂的制备条件

PCM 系列复合絮凝剂制备了 5 种，其制备条件见表 2.3。

表 2.3 PCM 系列复合絮凝剂制备条件一览表

名称		PCM-1	PCM-2	PCM-3	PCM-4	PCM-5
溶 剂	名称	水	水	水	水	水
	用量 (mL)	1000	2000	2000	2000	2000
材 料 名 称 及 用 量	A	盐酸	淀粉			淀粉
	用量 (%)	1000mL(30%)	1%			1%
	B	铝矾土	PAM	PAM	PAM	PAM
	用量 (%)	33	0.3	0.3	0.25	0.20
	C	铝酸钙	PAC	PAC	PAC	PAC
用量 (%)	16.7	50	50	40	35	
反应温度 (°C)		85-95	60-70	60-70	60-70	60-70
搅拌 (r/min)		300-400	300-400	300-400	300-400	300-400
反应时间(h)		3-4	1-1.5	1-1.5	1-1.5	1-1.5
溶液状态		黄褐色稀溶液	黄褐色浆状	黄褐色稠状	黄褐色稀溶液	黄褐色稀溶液

2.3 PCM 复合絮凝剂的筛选实验

2.3.1 PCM 系列复合絮凝剂的基本性能比较

取 5 份 1000mL 油污水分别盛于 5 个 2000mL 烧杯中, 在 5 种油污水中, 分别加入不同种类复合絮凝剂 0.2mL (含 25mg), 快速搅拌 1min 后, 马上慢速搅拌 10min, 分别观察各种溶液中不同时间的矾花形成和絮体沉降状况, 具体见表 2.4。

从表 2.4 中看出, 5 种絮凝剂, 形成矾花都较快, 只是聚凝时间不一样, 絮体结实或松散不同, 大小也不一样, 因此沉降速度有差别, 实验证明, PCM-2 矾花形成稍快, 絮体结实, 沉淀速度快。

2.3.2 沉降时间对混凝效果的影响

2.3.2.1 乳化废水的制备

取 3000mL 清水于 5000mL 烧杯中, 在 100mL 的烧杯中称取柴油 (船用) 3g, 加入 0.6gOP (TX-10) 乳化剂 (油与 OP 的比为 5: 1), 用玻璃棒搅拌, 使之充分乳化成乳白色后, 一边快速搅拌污水 (400r/min 以上), 一边将乳化油倒入污水中, 搅拌 40~60min 即制成乳化废水。

2.3.2.2 实验方法

分别取 5 份 1000ml 乳化废水于 5 只 2000mL 烧杯中, 然后逐个进行混凝。其操作方法是先启动电动搅拌机, 调整转速在 300~400r/min, 分别滴加 0.2ml 上述

5 种絮凝剂，快速搅拌 1min (400r/min 以上)，慢速搅拌 10min (40r/min)，然后停止搅拌，静置 2h 后分别进行混凝效果测试。同样，滴加 5 种絮凝剂搅拌后静置 4h、8h、24h 后待测。

表 2.4 PCM 系列复合絮凝剂基本性能比较

型 号		PCM-1	PCM-2	PCM-3	PCM-4	PCM-5
油污水量 (mL)		1000	1000	1000	1000	1000
絮凝剂量 (%)		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
搅拌 时间 (min)	快速 (400r/min)	1	1	1	1	1
	慢速 (120r/min)	2	2	2	2	2
矾花 形成 时间 (min)	1	细小矾花	矾花形成快	矾花形成较快	矾花形成慢	矾花形成较快
	3	细小絮体, 开始聚凝	矾花大、 开始下沉	矾花大、 开始下沉	絮体小, 漂浮	絮体聚凝 开始下降
	5	絮体松散 开始下沉	絮体结实	絮体结实较大	絮体松散聚凝	絮体聚凝较大
沉降 时间 (min)	10	上层絮体小 下层絮体大	大絮体下沉	絮体开始下沉	絮体下沉	絮体下沉
	15	大部絮体下沉	上层清晰 下层有小絮体	上层有小絮体	上层有小絮体	上层有小絮体
	30	有细小絮体	基本清晰	上层清晰 下层有小絮体	上层有小絮体	上层清晰 下层有小絮体

2.3.2.3 沉降不同时间的混凝效果

测试上述分别沉降 2h、4h、8h、24h 后的混凝液，即得到 5 种絮凝剂对乳化废水沉降不同时间的混凝效果。测试结果见表 2.5。

表 2.5 5 种絮凝剂对乳化废水混凝沉降不同时间的混凝效果 (mg/L、pH 除)

絮凝剂		PCM-1		PCM-2		PCM-3		PCM-4		PCM-5	
		含量	去除率 (%)	含量	去除率 (%)	含量	去除率 (%)	含量	去除率 (%)	含量	去除率 (%)
2h 混 凝 效 果	pH	8.45		8.36		8.45		8.41		8.44	
	浊	99.09	55.15	65.79	70.22	75.31	65.91	85.73	61.20	120.31	45.54
	SS	95.0	91.67	81.0	92.89	82.5	92.76	91.0	92.02	85.0	92.54
	COD	480.3	78.71	403.1	82.13	495.6	78.03	437.8	84.59	534.1	76.32
	油	112.0	90.18	107.0	90.61	112.0	90.18	118.0	89.65	108.0	90.53
4h 混 凝 效 果	pH	8.26		8.47		8.39		8.52		8.51	
	浊	52.81	76.10	36.89	83.30	53.54	75.77	62.14	71.87	51.53	76.68
	SS	91.0	92.02	78.0	93.16	80.0	92.98	86.0	92.46	82.0	91.81
	COD	324.1	85.63	307.79	86.35	324.02	85.63	331.88	85.29	407.44	81.93
	油	116.0	89.82	110.0	90.35	125.0	89.04	121.0	89.39	113.0	90.09
8h 混 凝 效 果	pH	8.47		8.43		8.48		8.52		8.48	
	浊	44.03	80.07	38.54	82.56	35.80	83.80	40.37	81.73	45.68	79.32
	SS	90.0	92.11	76.5	93.29	78.0	93.16	84.0	92.63	78.0	93.16
	COD	324.2	85.62	300.4	86.68	334.84	85.15	345.66	84.67	374.25	83.41
	油	115.0	89.91	110.0	90.35	117.0	89.74	138.0	87.89	140.00	87.72
24h 混 凝 效 果	pH	7.92		8.27		8.26		8.49		8.45	
	浊	16.04	92.74	16.95	92.33	21.34	90.34	26.10	88.19	36.89	83.30
	SS	88.0	92.28	54.5	95.22	60.0	94.74	81.0	92.89	69.0	93.44
	COD	309.5	86.27	298.88	86.75	325.10	85.59	347.28	84.60	362.70	83.92
	油	99.10	91.31	105.0	90.75	82.3	92.79	129.0	88.68	112.0	90.18

注：絮凝前乳化废水中 pH 为 8.44，浊度为 220.93mg/L，SS 为 1140.0mg/L，COD 为 2255.4mg/L，油类为 1140mg/L。

从表 2.5 中看出，5 种絮凝剂处理油污水都有一定的混凝效果，但是絮凝剂的种类不同，其混凝效果有一定差异，某些絮凝剂对某些环境要素的混凝效果好，某些絮凝剂对另一些环境要素的混凝效果好，而且 5 种絮凝剂对混凝后沉降不同时间其效果也有一定的规律性，从 5 种絮凝剂取混凝效果比较全面的两种(PCM-2、PCM-3)，绘制混凝后沉降不同时间油类、SS、COD 的去除率曲线，如图 2.1 所示。从图 2.1 中发现有以下规律：一是 PCM-2、PCM-3 两种絮凝剂对 SS、油类、COD 的混凝效果是：油类>SS>COD；

二是 PCM-2、PCM-3 两种絮凝剂比较，混凝效果是：PCM-2 对油类、SS、COD

的混凝效果都大于 PCM-3；三是两种絮凝剂对油污水混凝后沉降不同时间的规律是：沉降 2h 混凝效果较差，4h 混凝效果较好，8h 混凝效果很好且趋于平稳，24h 混凝效果最好，根据实验推测，PCM 絮凝剂对油污水混凝后沉降 8 到 12h 其效果可达到最佳水平。

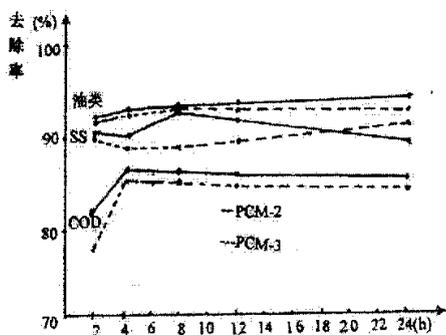


图 2.1 PCM-2、PCM-3 混凝沉降不同时间的混凝效果

图 2.1 PCM-2、PCM-3 混凝沉降不同时间的混凝效果

2.3.3 油污水温度对混凝效果的影响

2.3.3.1 乳化废水的制备

前几步骤与 2.3.2 中相同，不同的是，取 6 份 1000mL 制备好的乳化废水于 6 个 2000mL 的烧杯中，放置于生化培养箱中，使溶液恒温到 10℃，然后取出 1 份的乳化废水分别测试混凝前的有关项目，剩下 5 份混凝后再测试；35℃的乳化废水的制备方法是，取 6 份 1000mL 乳化废水于 6 个 2000mL 烧杯中，分别置于多联电炉上，微热到 35℃恒温，取 1 份分别测试絮凝前的有关项目，剩下 5 份混凝后再测试。

2.3.3.2 实验方法

分别取 5 份 1000mL 10℃的乳化废水，调整搅拌机转速在 300~400r/min，滴加 0.2ml PCM-1 絮凝剂（含 25mg），快速搅拌 1min（400r/min 以上），再慢速搅拌 10min（40r/min），停止搅拌后置入培养箱恒温至 10℃，沉降 2-4h，混凝后待测试。依次类推滴加 PCM-2、PCM-3、PCM-4、PCM-5 混凝后待测；同样 35℃废水的混凝实验前几步骤同 10℃废水的混凝实验，停止搅拌后放在电炉上微热到 35℃恒温，沉降 2-4h 即可；25℃废水的混凝实验前几步骤同 10℃废水的混凝实验，停止搅拌后沉降 2-4h 即可。

2.3.3.3 不同温度下的混凝效果

表 2.6 絮凝前不同温度油污水的本底测试结果 (mg/L、pH 除外)

测试项目	pH	浊度	SS	COD	油类
废水 10	7.70	241.71	1305.0	1918.87	1155.0
温度 25	7.62	215.00	1280.0	1875.60	1140.0
V ^o C 35	7.33	218.50	1250.0	1850.50	1125.0

表 2.7 PCM 系列复合絮凝剂对不同温度油污水的混凝效果 (mg/L、pH 除外)

絮凝剂		PCM-1		PCM-2		PCM-3		PCM-4		PCM-5	
		含量	去除率 (%)								
10℃ 混凝 效果	pH	8.15		8.12		8.29		8.28		8.18	
	浊度	22.44	89.73	38.72	82.28	46.59	78.68	39.27	80.03	30.12	86.22
	SS	88.0	93.25	85.0	93.48	99.0	92.41	90.0	93.10	80.0	93.87
	COD	259	86.50	213	88.87	220	88.52	255	86.71	251	86.90
	油类	28.0	97.58	25.3	97.81	31.8	97.25	36.6	96.83	24.9	97.84
25℃ 混凝 效果	pH	8.12		8.13		8.16		8.20		8.30	
	浊度	12.91	94.00	6.71	96.88	12.93	93.97	9.09	95.73	10.55	95.09
	SS	72.0	94.38	70.5	94.49	86.0	93.28	75.0	94.14	87.0	93.20
	COD	246	86.84	203	89.15	210	88.79	255	86.63	261	85.68
	油类	19.7	98.27	16.3	98.57	22.5	98.03	21.5	98.11	24.6	97.84
35℃ 混凝 效果	pH	8.32		8.22		8.29		8.39		8.29	
	浊度	3.23	98.49	3.97	98.15	3.42	98.41	4.15	98.07	5.25	97.55
	SS	61.5	95.08	50.0	96.00	63.0	94.96	65.1	94.79	68.0	94.56
	COD	235	87.30	202	89.24	211	88.61	221	88.06	236	87.24
	油类	22.7	97.98	23.1	97.95	24.4	97.83	29.0	97.42	26.3	97.66

分别测试 5 种絮凝剂在 10℃、25℃、35℃ 三种不同温度下的混凝液的混凝效果。由于湛江 4 月气温正好为 25℃ 左右，故 25℃ 的絮凝效果采用前面沉降 2h 或

4h 的混凝效果数据。表 2.6 为絮凝前不同温度油污水的本底测试结果。表 2.7 为不同温度下 PCM 复合絮凝剂的混凝效果。

从表 2.7 中看出, PCM 系列絮凝剂对不同温度下的油污水处理都有一定的混凝效果, 该系列絮凝剂受 pH 值影响小, pH 值在 9-6.5 都有混凝效果。把 PCM-2、PCM-3 两种絮凝剂在不同温度下对油污水中的油类、SS 和 COD 的去除率绘制成图 2.2, 从图 2.2 中发现有以下规律性: 一是两种絮凝剂对油类、SS、COD 的去除率为油类>SS>COD; 二是 PCM-2 与 PCM-3 混凝效果比较: PCM-2 无论对油类、SS、COD 的混凝效果都比 PCM-3 的混凝效果要稍好一些; 三是发现在不同温度下, 两种絮凝剂都在 10℃ 的混凝效果差一些, 也就是低温的混凝效果要差一些。在 25℃ 时, 两种絮凝剂无论对油类、SS、COD 的去除率都比较好, 也就是在常温下, 混凝效果较好。而在 35℃ 或更高温度下, 其混凝效果对油类、COD 去除率有所下降, 而对 SS 去除率有所提高, 也就是温度高, 时油类易乳化, 有机物不容易降解, 而悬浮物在高温下凝聚快, 易沉降。

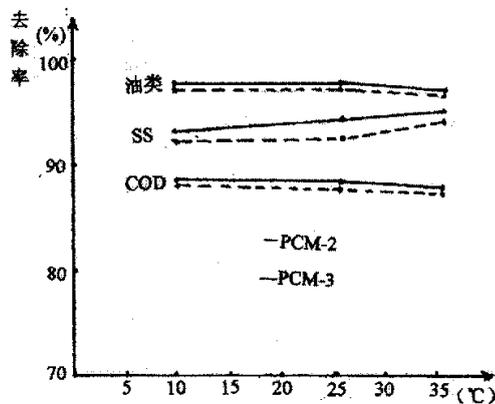


图 2.2 pcm-2、pcm-3 在不同温度下的混凝效果

2.3.4 PCM 系列絮凝剂对各类污水的混凝效果比较

2.3.4.1 各类污水来源

油污水取自本站接纳的舰船压舱水、洗舱水和机舱水的混合油污水。取来的样品经充分搅拌后, 取 1 份样品进行本底测试, 取 5 份各 1000mL 样品于 2000mL 烧杯中, 待制絮凝液。

工业废水取自 4804 工厂的废水排污口, 4h 内将取来的样品经充分搅拌后, 取 1 份样品进行废水本底测试 (pH 在现场测试), 取 5 份各 1000mL 样品于 2000mL 烧杯中, 待制絮凝液。

生活污水取自海通宾馆的污水排污口, 4h 内将取来的样品充分搅拌后, 取 1 份样品进行污水本底测试 (pH 已在现场测试), 取 5 份各 1000mL 样品于 2000mL

烧杯中，待制絮凝液。

2.3.4.2 各类污水絮凝实验方法

将取来的油污水、工业废水、生活污水各 5 份，每份为 1000mL 的样品，分别加入 5 种絮凝剂 0.2mL，快速（400r/min 以上）搅拌 1min，立即慢速（40r/min）搅拌 10min，停止搅拌，分别静置沉降 2-4h（注意加絮凝剂的样品号），取絮凝液中部清液进行测试。

2.3.4.3 三种废水的混凝效果

三种废水样品的本底测试结果见表 2.8。三种废水的絮凝液沉降 2-4h 后，取其中部的清液测试 pH、浊度、SS、COD 和油类，测试结果见表 2.9。

表 2.8 三种废水样品的本底测试结果

污 水 种 类	测试项目	pH	浊度(mg/L)	SS(mg/L)	COD(mg/L)	油类(mg/L)
	油污水	7.70	153.50	1000.00	307.36	100.00
	工业废水	7.50	153.64	320.0	163.14	28.50
	生活污水	6.42	104.22	246.67	347.36	25.20

从表 2.5、2.7、2.9 中看出，PCM 系列复合絮凝剂在 pH 值为 6.47-8.52 对油污水、工业废水和生活污水都有较好的混凝效果，但混凝效果比较全面的絮凝剂为 PCM-2、PCM-3。现对 PCM-2、PCM-3 两种絮凝剂处理油污水、工业废水、生活污水的混凝效果进行比较，以三种废水为横坐标，絮凝剂对油类、SS、COD 的去除率为纵坐标，绘制曲线如图 2.3 所示。

从图 2.3 中发现，PCM-2、PCM-3 两种絮凝剂对油污水、工业废水、生活污水的混凝效果有下列规律：一是 PCM-2 对三种废水中油类、COD、SS 的混凝效果都比 PCM-3 要好；二是两种絮凝剂对油污水的混凝效果比对工业废水和生活污水的混凝效果要好；三是两种絮凝剂对三种废水的混凝效果是：油类>SS>COD。在不同温度下，不同沉降时间下，PCM 系列絮凝剂对 COD 的去除率一般在 80%—90% 之间，效果不够理想，有待进一步研究或采用另法去除。如果原水 COD 含量在 1500mg/L 以上，PCM 系列复合絮凝剂很难处理达到 150mg/L 以下的排放标准。

表 2.9 不同絮凝剂对三种废水的混凝效果比较 (mg/L、pH 除外)

絮凝剂	PCM-1		PCM-2		PCM-3		PCM-4		PCM-5		
	含量	去除率 (%)									
油污水	pH	7.75		7.88		7.88		7.88		7.99	
	浊度	14.94	90.27	12.84	91.64	12.92	91.58	13.29	91.34	12.19	92.06
	SS	53.0	94.70	50.0	95.00	56.00	94.40	63.00	93.70	62.0	93.80
	COD	32.6	89.39	27.8	90.96	28.4	90.75	30.9	89.96	51.9	83.10
	油类	4.91	95.09	1.31	98.69	4.39	95.61	2104	79.00	21.40	78.60
工业废水	pH	7.94		7.24		7.72		7.72		7.67	
	浊度	2.69	98.70	2.05	98.71	2.18	98.58	3.78	97.54	4.15	97.38
	SS	30.10	90.59	23.0	92.80	25.09	92.16	35.10	89.03	36.50	88.59
	COD	40.2	75.36	18.0	88.94	20.6	87.43	32.4	80.11	62.4	79.20
	油类	1.90	93.33	1.16	95.93	1.64	94.26	5.50	80.70	5.50	80.70
生活污水	pH	6.47		6.81		7.08		7.08		7.11	
	浊度	6.85	93.43	1.04	99.00	1.22	98.83	3.24	96.89	2.36	97.74
	SS	22.0	91.08	19.00	92.30	23.0	90.68	23.0	90.68	12.60	94.89
	COD	53.3	84.65	37.1	89.08	43.6	87.45	57.4	83.49	34.5	90.06
	油类	2.23	91.15	1.57	93.77	2.53	89.96	2.33	90.75	2.35	90.67

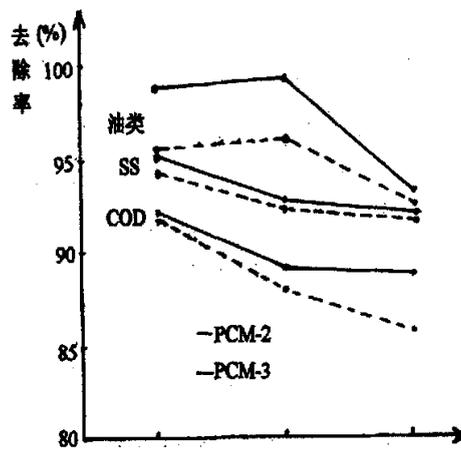


图 2.3 PCM-2、PCM-3 对三种废水的混凝效果

2.3.5 PCM 复合絮凝剂不同用量对油污水的混凝效果

2.3.5.1 油污水样品的采集

取本站油污水调节隔油池中的油污水样品于 2000mL 的烧杯中，测试其本底，另取 5 份各 1000mL 样品分别存放于 5 个 2000mL 的烧杯中待制混凝液用。

2.3.5.2 实验方法

先从上述 5 个待制样品中取一份样品，置于搅拌机下快速搅拌 1min，边搅拌边滴加 PCM-2 复合絮凝剂 15mg，然后慢速搅拌 10min，停止搅拌后静置，再分别加入 PCM-2 复合絮凝剂 25mg、30mg、40mg 和 45mg，其快速、慢速搅拌速度相同，分别静置，待测试其混凝效果。

2.3.5.3 不同用量絮凝剂对油污水混凝效果的测试

分别对不同用量 PCM-2 复合絮凝剂制成的上述 5 种混凝液进行 pH、浊度、SS、COD 和油类的测试。测试结果见表 2.10。

从表 2.10 看出，PCM-2 复合絮凝剂不同用量对油污水的混凝效果，PCM-2 复合絮凝剂用量达到 25mg/L，则对浊度、SS、COD 和油类的去除率都能达到 90% 以上。现在用 PCM-2 不同用量为横坐标，以浊度、SS、COD、油类的去除率为纵坐标绘制曲线，如图 2.4 所示。

表 2.10 PCM-2 复合絮凝剂不同用量对油污水的混凝效果 (mg/L、pH 除外)

混凝效果	pH		浊度		SS		COD		油类	
			含量	去除率 (%)	含量	去除率 (%)	含量	去除率 (%)	含量	去除率 (%)
絮凝剂用量	0	7.73	93.97		1000.0		1413.5		89.31	
	15	8.30	7.78	91.72	51.00	94.89	175.49	87.58	2.77	96.89
	25	7.81	6.71	92.88	40.00	96.00	127.78	90.96	2.11	97.64
	30	8.13	6.68	92.89	39.50	96.05	14.6	91.18	1.81	97.97
	40	8.15	6.08	92.89	38.50	96.15	120.4	91.48	1.70	98.10
(mg/L)	45	8.09	6.65	92.92	38.20	96.18	119.5	91.55	1.68	98.12

从图 2.4 中可以发现 PCM-2 复合絮凝剂对油污水的絮凝效果呈现以下规律：一是 PCM-2 加入的量为 15mg/L，有一定的效果，但效果不佳；加入 PCM-2 为 25mg/L，无论是油类、SS、浊度和 COD 的去除率都明显提高；加入 PCM-2 为 30mg/L，其去除率又有一定提高，但提高不大，再增加到 40mg/L、45mg/L，则对污染物的去除率基本一样，因此，使用 PCM-2 复合絮凝剂的最佳用量为 25-35mg/L，

小于 25mg/L, 混凝效果不佳, 大于 35mg/L, 混凝效果也基本一样, 但提高了成本; 二是 PCM-2 不同用量对油污水的混凝效果也同样出现前述的规律, 去除率依次是油类>SS>浊度>COD。

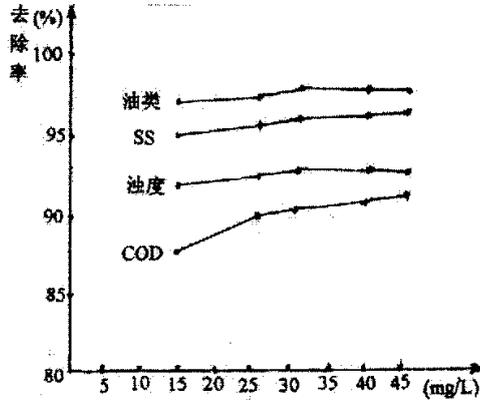


图 2.4 PCM-2 不同用量对油污水的混凝效果

2.4 PCM 复合絮凝剂研制中混凝工艺条件的控制

2.4.1 混凝搅拌强度和搅拌时间的控制

混凝的工艺过程可分为混合、反应和絮体分离三个阶段。混合和反应阶段都需要搅拌, 使水中微粒通过速度梯度实现碰撞。什么是速度梯度, 设直径分别为 d_1 和 d_2 的两个微粒, 二者在竖直方向上的中心距为 dy , 且 $dy \leq (d_1 + d_2) / 2$ 。设两微粒所在的两相邻水层之间的速度差为 dv , 且 $dv \geq 0$, 如图 2.5 所示。这样两水层在单位长度上的相对速度变化率 dv/dy 就称为二者的平均速度梯度, 以 G 表示, 单位为 S^{-1} 。

在混合阶段, 为了达到絮凝剂与原水的快速均匀混合, 搅拌强度要大, 但时间要短, 通常认为 G 应在 $500-1000S^{-1}$ 。本研究在混合阶段采用搅拌速度为 $400-800r/min$, 搅拌时间为 $60S$ 。在反应阶段, 既要为微絮粒的接触碰撞提供必要的紊流条件和絮体成长所需的足够时间, 又要防止已经生长的絮凝体被击碎, 因此搅拌强度要小, 采用 $40r/min$, 但时间要长, 搅拌时间用 $10 min$ 。静置 $1min$ 即有矾花型成, 特别是 pH 值在 $6.5-8.5$ 之间, 絮凝剂用量为 $30mg/L$ 时, 矾花很大, $3min$ 絮体聚凝较快, 而且结实, 沉降速度也比较快。一般用 Gt 值来间接表示一定时间 t 内颗粒碰撞的总次数, 一般认为 Gt 值在 10^4-10^5 之间, 可认为符合混合和反应的要求, 但根据实际情况, 主要根据原水的状态, 絮凝剂质量和用量, 以及原水的 pH 值等条件而定^[29, 30]。

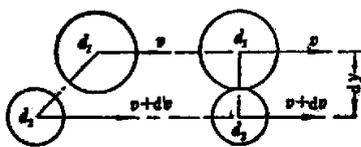


图 2.5 速度梯度示意图

2.4.2 原水的温度控制

原水温度一般为 20-35℃，该温度下混凝效果较好。在 10℃ 时，絮凝剂水解缓慢，生成的矾花细小，絮凝的絮体松散，悬浮在溶液中缓慢漂浮，不易沉降，不仅沉降时间长，而且混凝效果也差。如 10℃ 时 PCM-2 絮凝剂在原水、搅拌时间、絮凝剂用量、沉降时间都一样和 pH 值都在 8.12~8.22 时，浊度、悬浮物去除率分别为 82.28% 和 93.48%，而在 25℃ 时，浊度、悬浮物去除率分别为 96.88% 和 94.49%，因此，温度对混凝效果是有一定影响的。为了弥补温度低的不利影响，可以采取加热的办法，但在军港处理油污水采用此办法是不可能的，广东地区冬天采用中午进行混凝，在加絮凝剂前，对原水增强一段时间的搅拌，使水温升高后，再加絮凝剂进行混凝，可弥补水温低的影响，当然也可投加助凝剂，如活性硅酸，粉煤灰、粘土等絮体加重剂，使絮体沉降加快。

2.4.3 pH 值的控制

每种絮凝剂都有其适宜的 pH 值，这是因为 pH 值的高低不但直接影响着污染物存在的形态和表面性质，而且影响着混凝剂的水解平衡及产物的存在形态和存在时间。从投加混凝剂开始到反应结束，必然是从简单到复杂的各种产物相继出现并交叉发挥作用的过程，这里有三种作用：一是低聚合度高电荷络离子的压缩双电层和电荷中和作用；二是高聚合度低电荷络离子的吸附桥联作用；三是 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ 和 $[(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 沉淀的网捕作用。一般地说，低 pH 值下的主要形态是低聚合度的高电荷络离子；在高 pH 值下，主要为高聚合度的低电荷络离子。当 pH 值在 7-8 时，聚合度极大的中性 $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 占绝对优势；当 $\text{pH} > 8.5$ 时，则絮凝剂重新溶解为 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 、 $[\text{Al}_6(\text{OH})_{20}]^{2-}$ 等负离子。

PCM-2 复合絮凝剂其主要成分为聚铝（50%），其次为天然有机高分子絮凝剂淀粉（1%）和有机高分子絮凝剂聚丙烯酰胺 PAM（0.3%），是一种复合高分子絮凝剂。因此，PCM-2 复合絮凝剂适合油污水 pH 值的范围大，一般 5.0—10.0 都有较好的混凝效果。当 pH 值在 5.0—6.5 范围内，能充分利用低聚合度高电荷络离子的压缩双电层和电荷中和作用，当 pH 在 6.5—10.0 的较高范围内，又能充分利用高聚合度低电荷产物的吸附桥联和网捕作用。有机高分子 PAM 为非离子型，如当

PAM 在 $\text{pH} > 10$ 的碱性水溶液中, 可得到阴离子型。一般情况下, 无论有机絮凝剂是何种离子型, 对不同电号的胶体和细微悬浮物都能通过吸附桥联发挥作用。天然高分子淀粉在此起保护胶体作用, 使微粒凝聚紧密, 絮体结实, 易于沉降。因此, 本研究中, 在实际应用原水 pH 值在 $6.5 \sim 9.0$ 范围内都能取得较好的混凝效果, 无需对原水 pH 值的调整。

2.4.4 絮凝剂的种类选择和用量控制

絮凝剂种类的选择主要取决于胶体细微悬浮物的种类、性质和浓度, 在实际应用中, 如果水中污染物主要是细微悬浮物或次生化学沉淀物, 可单独采用高分子絮凝剂; 如果污染物主要呈胶体状态, 且电位较高, 则应首先投加无机混凝剂使其脱稳凝聚, 如絮体细小, 还需投加高分子絮凝剂或配合使用活性硅酸等助凝剂。本研究中的 PCM-2 复合絮凝剂, 是无机有机絮凝剂的复合物, 起着无机絮凝剂和有机絮凝剂的双重作用, 使混凝效果明显提高, 应用范围扩大。PCM-2 复合絮凝剂虽然主要用于油污水的处理, 但对工业废水、生活污水的混凝效果不亚于其它专用絮凝剂, 其混凝效果参看表 11, 所以, PCM-2 复合絮凝剂也可广泛应用于工业废水和生活污水的处理, 可以说是一种多功能的复合絮凝剂。

絮凝剂的加入量除与水中微粒种类、性质和浓度有关外, 还与絮凝剂的种类、投加方式及介质条件有关, 应视具体情况而定。一般剂量的范围是: 普通铁、铝盐为 $10 \sim 30 \text{mg/L}$, 聚合盐则大体为普通盐的 $1/2 \sim 1/3$; 有机高分子絮凝剂通常只需 $1 \sim 5 \text{mg/L}$, 而且对剂量较为敏感, 稍有过量, 就易造成胶体再稳。本研究 PCM-2 复合絮凝剂在实际应用中, 一般为 $25 \sim 35 \text{mg/L}$, 其溶液为 $0.2 \sim 0.3 \text{mg/L}$ (含无机、有机的总量), 具体实验效果见表 2.10 和图 2.4。

第3章 舰船油污水处理工艺的研究

对于含油工业污水的处理方法和技術，国内外研究机构一直在不懈地进行深入研究与探讨，其目标是既要去除水中的大量油类，同时兼顾去除水中溶解的有机物（COD）、悬浮物、皂类、酸碱、硫化物、氨氮等。其处理方法的大体为：以物理方法分离，以化学法去除，以生物法降解。近几年发展用膜法处理含油污水，滤膜有几种形式：板式、管式、卷式和空心纤维式。由于含油污水处理难度大，往往都要多种方法组合使用，如重力分离，离心分离、溶剂抽提、汽浮法、化学法、生物法、膜法、吸附法等^[31-34]。国外发达国家主要致力于二级处理、三级（深度）处理，而我国大部分停留于一级处理和二级处理，很少采用三级处理。处理含油污水的工艺，一用隔油法去除悬浮态油；二是用气浮法去除乳化态油；三是用生化法去除溶解态油和绝大部分有机物。

本研究处理舰船油污水是利用原来的处理池研制新工艺，采用三级处理：一是隔油去除悬浮态油；二采用凝聚法化学破乳除油；三是采用吸附过滤去除残留油，使油污水处理达到排放标准。

3.1 舰船油污水处理新工艺流程的设计

3.1.1 油污水处理工艺流程

军港舰船油污水处理工艺流程如图 3.1 所示。在调节隔油池前设计一个不锈钢格栅，调节隔油池分为 1 号池和 2 号池，进行 2 次隔油，分离后的浮油进入集油池，而油污水进入平流式隔油池，在此进行二级重力隔油；从平流式隔油池分离出来的污水进入混凝沉淀池，进行破乳、絮凝、集结，使乳化油中的油分子脱离而浮于水面，使细小微粒凝聚、集结形成较大颗粒发生沉降，从而达到油与水、油与细小微粒分离，其它污染物也随之得到处理；为了确保排污达标排放，最后设计了吸附过滤池，采用高效树脂吸附材料，大大提高了除油率^[35]。

3.1.2 处理单元及其功能

3.1.2.1 格栅

格栅是用一组平行的不锈钢栅条制成的框架，格栅的栅条由 $\Phi 10$ 的园钢制作，其强度虽不如扁钢，但水头损失较小。栅条间距分为细、中、粗三种，分别为 3~10mm、10~25 mm 和 50~100mm，该工艺格栅采用细格栅，栅条间为 10 mm，因为该系统处理的是舰船压舱水、洗舱水和机舱水，格栅拦截的漂浮物的尺寸较小，没有粗大漂浮物。格栅倾斜架设在调节隔油池之前，以防漂浮物阻塞管道、

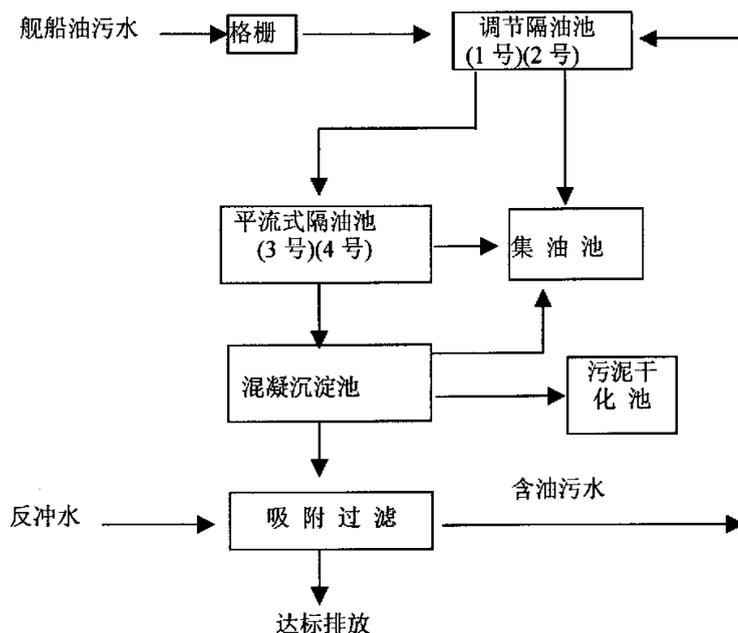


图 3.1 军港舰船油污水处理工艺流程

损坏搅拌设备或其它机械设备。

被拦截在栅条上的栅渣，一般采用人工清除方式。因为军港舰船油污水处理系统接纳的舰船油污水中漂浮物很少，不含有大块漂浮物，每年只需清理次数，因此不必采用机械清除方式。

3.1.2.2 调节隔油池

调节隔油池包括 1 号和 2 号池，有效容积共 280m^3 。油污水通过隔栅后进入 1 号池，利用重力分离法隔油处理，即利用水和油的密度不同将油污水初步分离，浮油通过集油槽进入集油池，随着液面不断升高，含油污水溢流至 2 号池进一步分离，分离出的浮油进入集油池，而含有乳化态油污水进入平流式隔油池。调节隔油池的功能：一是将不同时段、不同流量的油污水收集起来，调节均匀后进行下一步处理；二是初步隔油，油污水在调节隔油池最少要停留 8h 以上，根据舰船油污水接纳量的多少而定，可以停留的时间更长，一般油污水在调节隔油池停留时间内，90%以上的悬浮态油得到隔离回收。

3.1.2.3 平流式隔油池

平流式隔油池也有两个池，分别为 3 号和 4 号池，有效容积共 60m^3 。调节隔油池的含油污水进入 3 号和 4 号平流式隔油池，两隔油池在底部相通，池中油污

水中所含粒径一般大于 $1\mu\text{m}$ 的微小油珠悬浮分散于水相中，其不稳定可通过自然沉降聚集成较大的油珠，应用重力隔油原理，由于油水间的密度差，油珠必然上浮，根据水静力学原理有：

$$\rho_{\text{油}} \cdot h_1 + \rho_{\text{水}} \cdot h_2 = \rho_{\text{水}} \cdot h_3$$

$$\rho_{\text{油}} \cdot h_1 = \rho_{\text{水}} \cdot (h_3 - h_2)$$

由于 $\rho_{\text{油}} < \rho_{\text{水}}$

故 $h_1 > h_3 - h_2$

所以油面高于水面，油层越厚，则水油面的位差越大。（见图 3.2）

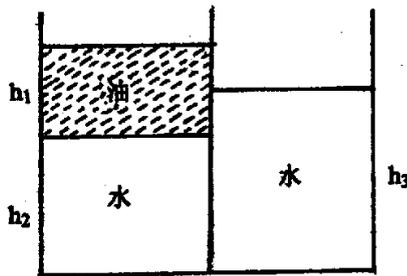


图 3.2 隔油池油水液面

将集油槽设在左侧油层，比 h_3 略高一些的位置，油自动从集油槽流入集油池，而含乳化油的油污水进入混凝沉淀池，达到油水分离的目的。平流式隔油池的功能是二次重力分离，可除去直径大于 $150\mu\text{m}$ 的油滴，出水含油量在 $30\text{mg} - 40\text{mg/L}$ ，除油率可达 70% 左右，能达到较好的除油效果。平流式隔油池利用重力隔油在广东不受季节限制，冬季水与油品均不会凝固，流进、流出也不会因油、水凝固使管道受阻，无需温控可照常工作。

3.1.2.4 混凝沉淀池

进入混凝沉淀池的油污水中的油多呈乳化态，易形成 O/W 型（水包油）乳化微粒，粒径小于 $1\mu\text{m}$ ，表面常覆盖一层带负电荷的双电层，体系较稳定，不易上浮于水面，难以用重力隔油处理，一般要采用浮选、混凝、过滤等处理方法。该处理工艺采用混凝沉淀法，混凝沉淀池为长方形，有效容积 60m^3 。在该池投入絮凝剂，增设搅拌设备，先利用短时快速搅拌，使絮凝剂与油污水快速均匀混合，再缓慢而平稳地搅拌，使乳化油分子脱稳而浮于水面，同时使微絮粒接触碰撞产生聚凝而沉淀，从而将水中油、悬浮物、COD 等进一步净化，达到悬浮和沉淀分离的目的，油的去除率可达 90% 以上。

3.1.2.5 吸附过滤器

通过混凝池的污水如能达到排放标准，可直排大海，否则要经过吸附过滤器。

吸附过滤器采用高效亲脂吸附材料,对油类吸附性能好,可吸附污水中的乳化油 80%以上。通过混凝沉淀后的污水其含油量的高低取决于原油污水的含油量高低,一般情况下,原水含油量在 200mg/L 以下,经过混凝沉淀池就可达到排放标准,若原水含油量在 200mg/L 以上,则混凝沉淀后的出水含油量可能会达到 10mg/L 以上,就必须经过吸附过滤器,设混凝沉淀后出水含油量为 40mg/L,则经吸附过滤器后出水含油量为 8mg/L,达到排放标准。过滤器的清洗采用自来水反冲洗,反冲洗出水循环到调节隔油池再进行处理,而过滤吸附材料经过一般时间使用达到吸油饱和,可再生使用,当寿命终结不能再生,可用燃烧销毁,不产生二次污染。

3.1.2.6 污泥干化池

污泥干化池有效面积 100m²。通过絮凝沉淀后,大部分颗粒杂质将沉入池底集污斗内,通过水压排泥方式排入污泥干化池,进行干化、焚烧处理。

3.1.2.7 集油池

集油池设在地下,有效容积 80m³,它收集调节隔油池、平流式隔油池和混凝沉淀池分离出来的浮油,废油经处理可利用。

3.1.3 主要设计参数

军港油污水处理工艺设计处理量为 10t/h;调节隔油池有效容积为 280 m³ (分为 1 号和 2 号池);平流式隔油池有效容积为 60 m³ (3 号和 4 号池);混凝沉淀池有效容积为 60m³;集油池有效容积为 80 m³;污泥曝晒池有效面积为 100 m²。

3.2 舰船油污水处理工艺的除油机理

3.2.1 重力沉降法及其沉降机理

借助于水的浮力,使水中不溶态污染物浮出水面,然后用机械或人工加以刮除的水处理方法统称为浮力浮上法。根据分散相物质的亲水性强弱和密度大小,以及由此而产生的不同处理机理,浮力浮上法可分为自然浮上法、气泡浮升法和药剂浮选法三类。如果水中的粗分散物质是比重小于 1 的强疏水性物质,可依靠水的浮力使其自发地浮升到水面,这就是自然浮上法。由于自然浮上法主要用于粒径大于 50~60 μm 的可浮油的分离,常称为隔油。用自然浮上法去除可浮油的构筑物,称为隔油池。军港舰船油污水处理系统设计的调节隔油池和平流式隔油池就是采用自然浮上法(或称为重力沉降法)^[36, 37, 38]。

重力沉降法其原理是利用在重力场中油和水的密度不同所产生的重力不同且互不相溶的性质,使油水分离。在重力场中油滴比水轻,在水中产生向上的浮力,缓慢上浮,分层。油滴上浮的速度可用斯托克公式计算^[39, 40]:

$$V_0 = \frac{1}{18} d_0^2 (\rho_w - \rho_0) g / \mu$$

式中： V_0 为油滴相对于水相上浮的速度，m/s； d_0 油滴粒径， μm ； ρ_w 为水相密度， kg/m^3 ； ρ_0 为油相密度， kg/m^3 ； g 为重力加速度， $9.8\text{m}/\text{s}^2$ ； μ 为水连续相黏度， $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

在重力场中（沉降池或隔油池）浮油或分散油在浮力作用下上浮分层，其上浮速度取决于油珠聚粒大小、油与水的相对密度差、流动状态及流体黏度等。该过程在隔油池中进行。其特点是结构简单、管理及运行方便、除油效率稳定，但处理所需时间长，池子占地面积大。

平流式隔油池的结构比较简单，3号隔油池中的油污水静置分层后，比重小于水而粒径较大的油粒便浮到水面，污水通过布水隔墙上的孔洞或窄缝从下方进入另一半隔油池，然后再通过溢流堰进入4号隔油池（结构相同）。为了刮除浮油和沉渣，池内可装回旋链带式刮油刮泥机，池底沉渣被刮向池首的泥斗中，经排泥管排出，同时将水面上的浮油推向设在池尾挡板内侧的集油管。集油管可用直径200~300mm的钢管沿长度开60°角的纵向切口制成，可以绕轴线转动。平时，切口向上位于水面以上，当油层达到一定厚度后，将切口转向油层，浮油即溢入管内，由此排出和收集。油污水一般在隔油池内的停留时间为90~120min，池内水流速度一般为2~5mm/s，可除去的油粒粒径不小于100~150 μm ，除油效率可达70%以上。

3.2.2 混凝沉淀法及其凝聚、絮凝机理

军港舰船油污水处理工艺第二级除油采用凝聚法。由于前面工艺采用重力法使油污水中的悬浮油，粒径大于15 μm 油滴得到去除。而粒径大于1 μm ，小于15 μm 的微小油珠悬浮分散于水中，不稳定，可聚集成较大的油珠转化为悬浮油，用重力法除油，但也可能在自然或机械作用下转化为乳化油，这就不能用重力法除油了，特别是粒径小于1 μm 的微粒油，由于表面活性剂的存在，油在水中呈乳化状，形成O/W型乳化微粒，表面常常覆盖一层带负电荷的双电层，体系较稳定，不易上浮于水面，必须采用化学法破乳处理油污水，其传统方法有盐析法、酸化法和凝聚法^[41-45]。舰船油污水处理工艺采用的凝聚法，使用PCM复合絮凝剂，其原理是：向乳化废水中投加絮凝剂，水解后生成絮体，吸附油珠，并通过絮凝产生矾花等物理化学作用或通过药剂中和表面电荷使其凝聚，或由于加入的高分子物质的架桥作用达到絮凝，然后通过自然沉降的方法将油去除。

凝聚、絮凝和聚集机理。乳化油污水因阳离子表面活性剂的存在，多为带负电荷的O/W型，凝聚（coagulation）即是利用破乳剂的电荷中和作用，降低表面电位，破坏乳液的稳定性达到破乳的目的。絮凝（flocculation）即是在热能、机械能等的作用下，相对分子质量较大的破乳剂分散在乳状液中通过高分子架桥作用

使细小液滴相互聚集 (aggregation) 成大液滴, 但各液滴仍然存在并不合并; 该液滴直径大到一定程度后, 也可破乳, 使油水完全分离。聚集则是凝聚与絮凝的总称。

3.2.3 物理吸附除油机理及其吸附树脂的使用

在固体和气体或固体和液体组成的两相体系中, 在相界面上出现的气相组分或溶质组分浓度升高 (常称为浓缩) 的现象, 称为固体吸附。这种对溶质有吸附能力的固体称为吸附剂, 而被固体吸附的物质称为吸附质。根据固体表面吸附力的不同, 吸附可分物理吸附、化学吸附和离子交换吸附三种类型。而舰船油污水处理工艺最后采用的吸附除油是属于物理吸附类型, 它是由吸附剂和吸附质之间通过分子间的引力 (即范德华力) 而产生的吸附。由于分子引力普遍存在于各种吸附剂与吸附质之间, 故物理吸附无选择性, 而且物理吸附的速度和解吸速度都较快, 易达到平衡状态^[46-51]。

物理吸附法处理油污水中微量油, 其原理是利用吸附剂的多孔性和大的比表面积将油污水中的溶解油和其它溶解性有机物吸附在表面, 从而达到油水分离。目前用于处理油污水的吸附剂有 3 类: 炭质吸附剂、无机吸附剂和有机吸附剂。对吸附材料的要求是: 吸油量大、吸水量小、吸油速度快, 重复使用次数多, 压缩回弹性能好等。而舰船油污水处理系统采用的吸附剂为树脂吸附剂。

吸附树脂是具有立体结构的多孔海绵状物, 可在 150℃ 下使用, 不溶于酸、碱及一般有机溶剂, 比表面积可达 800 m²/g 以上, 根据其结构特性, 吸附树脂可分为非极性、弱极性、极性、强极性四类。它的吸附能力接近活性炭, 有些超过活性炭, 但比活性炭容易再生, 而且具有稳定性高, 选择性强, 应用范围广等优点, 是处理油污水有发展前途的一种新型吸附剂。该系统选用的吸附树脂是一种聚醚型聚胺脂 (代号为 XJM), 选用不同密度材料, 经化学处理, 分层装填于吸附过滤器中。现将吸附树脂与几种吸附材料的性能比较列于表 3.1。

吸附法对于含油量或油污较多的污水的处理是不适用的, 材料用量大, 油泥量多, 吸附再生复杂, 造成成本高。但对于经过隔油、混凝沉淀后的油污水的处理是一种比较好而廉价的方法。因为这种油污水含量一般在 50mg/L 以下, 油泥和杂质污染物较少, 吸附树脂不易饱和, 可用相当长的一段时间, 而且再生处理方便, 只要把滤料取出用挤压法或离心法将滤料中的油分离出即可继续使用, 可再生 1000 次以上, 若吸附的油多, 则先把油挤干, 将滤料在洗涤剂溶液中浸泡一段时间, 再挤压, 冲洗, 挤干水后, 仍可使用。滤料再生 1000 次以上不能使用后, 即可取出凉干后投入燃煤中烧掉。

表 3.1 XJM 吸附剂与几种吸附材料的性能比较

材料名称	吸油性能			
	吸油量(mg/g)	除油率(%)		
石英砂	28	70-80	能再生, 周期短, 易流失	处理困难, 存在二次污染
核桃壳	35-50	65-80	能再生, 周期短, 易流失	燃烧法处理, 可消除二次污染
活性炭	30-80	70-85	再生性能差, 一般为一次性使用	处理困难, 存在二次污染
XJM 吸附剂	1000-20000	90-99	能再生, 周期长, 滤料不流失	燃烧处理, 可消除二次污染

3.3 舰船油污水处理工艺的处理效果及其技术水平分析

3.3.1 处理工艺在试用中产生的环境效益

处理系统经过运行, 舰船油污水经过重力隔油、混凝沉淀、吸附过滤等处理工艺后, 效果非常明显。现将处理效果列于表 3.2。

表 3.2 油污水经三级处理后的处理效果

项目	pH	浊度(mg/L)		SS(mg/L)		COD(mg/L)		油类(mg/L)	
		含量	去除率(%)	含量	去除率(%)	含量	去除率(%)	含量	去除率(%)
处理前	7.70	253.5		1050.0		1140.5		256.0	
隔油后	7.60	201.6	20.47	800.0	22.85	995.6	12.70	114.18	55.40
混凝后	7.86	33.7	83.30	99.4	87.73	124.4	87.50	12.16	89.35
吸附过滤后	7.58	2.6	92.30	3.9	96.05	92.0	92.60	0.22	98.15

从表 3.2 结果表明: 经过隔油处理, 尽管对其它污染物的处理效果不佳, 但除油效果较好, 油类去除率为 55.40%, 在后续的混凝沉淀处理后, 对浊度、SS、COD 和油类的去除率都达到了 80% 以上, 使浊度、SS、COD 基本上达到排放标准, 而油类含量未能达标, 因此, 必须进行吸附过滤处理, 处理后油类含量远低于排放标准 (排放标准为 10mg/L)。

3.3.2 处理工艺整体设计符合海军军港实际

军港舰船油污水处理工艺在上世纪 80 年后期处理系统的基础上, 增加技术含量, 改进工艺流程, 使之更符合海军的实际情况。因为平时舰船停靠码头, 油污水量产生不多, 只有出海训练或执行任务返港后, 油污水接纳量大。因此, 考虑到将不同时段、不同流量的间歇式油污水收集起来集中处理, 尽量利用现有设施,

重在提高科技含量，研究设计了这个军港舰船油污水处理系统。尽管设备简单，操作方便，但工艺技术含量较高，可满足大多数海军军港包括地方港口船舶油污水处理的需要。在现阶段来说，该处理系统是治理军港油污水较为理想的系统。

3.3.3 处理工艺使用独立研究的絮凝剂和吸附过滤材料有较强的技术优势

3.3.3.1 PCM-2 复合絮凝剂的特点

该絮凝剂的制备是在实践中摸索，利用有机絮凝剂淀粉，聚丙烯酰胺和无机混凝剂聚合氯化铝为原料复合而成，有其独特的性能：一是无机有机复合，使油污水中有机污染物和无机污染物都能得到很好的混凝，特别是有机成分分子量大，分散在乳化油中，通过高分子架桥作用使细小液滴相互聚集成大液滴，破乳从而使油与水分离，而浮于水面；二是复合絮凝剂在混凝中，无机成分利用电荷中和作用，降低油污水中带负电荷的乳状液表面的电位，破坏乳状液的稳定性，从而达到破乳的目的，同时无机成分以形成絮体快，分散性好为特长，而有机成分则以凝聚小絮体为大絮体为特长，两者协同作战，可促使染污物絮凝加快；三是复合絮凝剂在混凝过程中，集电性中和、吸附桥联、网罗卷带等多种作用并举，从而使油污水中的浊度、悬乳物、COD、油类等去除效果明显。

PCM-2 复合絮凝剂由于具有独特的性能，其混凝效果也有相应的特点：一是对油污水处理效果较好，一般油污水含油量在 200mg/L 以下，利用 PCM-2 进行混凝沉淀就能处理达标排放，二是对工业废水和生活污水也能有较好的处理效果，工业废水、生活污水含 COD 在 1000mg/L 以下，浊度、悬浮物含量在 1500mg/L 以下，都能处理使之达标排放；三是 PCM-2 处理各种污水对 pH 值适应范围广，pH 值在 6.00-9.00 都可以达到混凝效果。

3.3.3.2 XJM 吸附滤料的特点

一般吸附树脂大体上可以分为非极性（烃类聚合物，如聚苯乙烯）、中等极性（带酯基聚合物，如聚丙烯酸酯）、极性（带有酰胺基等聚合物，如聚丙烯酰胺）和强极性（含有氧化氮，吡啶等聚合物）4 种基本类型。XJM 吸附树脂是一种极性树脂，它具有以下特点：一、它是一种亲油疏水滤料，水易于通过，而油被吸附，其吸附能力是随着被吸附分子亲油性的增加而增加，因此，吸油量大，每克材料吸油量高达 1000-20000mg；二、XJM 吸附滤料再生能力强，如处理混凝沉淀后的油污水，一般可用 1000 次以上，而且再生时滤料不流失，无需添加新滤料；三、XJM 吸附滤料当使用寿命终结时，可用燃烧法销毁；四、XJM 吸附滤料价格适中，加工工艺不复杂，处理军港舰船油污水，其滤料可使用 1-2 年甚至更长时间，每年只需再生 1~2 次就能达到新材料的除油效果。XJM 吸附材料来源广泛，能广泛推广使用。

第4章 PCM-2 复合絮凝剂和 XJM 吸附材料的应用前景和综合效益分析

4.1 应用前景

4.1.1 舰船油污水处理技术能满足治理军港污染的实际需要

随着海军的发展,舰船数量增加和训练力度加大,港内锚泊和码头停靠舰船增加,出入港内水域频繁,产生的舰船油污水相应增多,据有关资料统计,仅湛江港每年排放油污水 3.31×10^4 t,平均含油量为 3‰,则每年向港内排放矿物油达 99.3t,加上舰船向港池排放生活水 2.29×10^4 t,其中含有一定数量的动植物油,可想而知每年向近海排放的油类是相当大的。

据前所述,石油对海洋的危害很大,然而对近海的危害更大。进入军港的石油类以漂浮油膜、溶解态、乳化态和凝聚态残余物等多种形式存在,经过风、浪、流、光照、气湿、水温 and 生物活动因素的影响,引起油类的挥发、扩散、分解、溶解、乳化、吸附、沉降及微生物降解等复杂的物理、化学、生化等过程,使之进入大气、溶入海水、沉入海底和被海生物吸入,产生严重的大面积污染。港口浮油蒸发是很快的,实验表明,原油中 20%—50%和汽油中 80%以上低于 C_{15} 的烃类蒸发很快,它们在海水中的停留时间只有几天,石油的海空通量约占输入海洋环境石油总量的一半^[52, 53, 54],可见石油对军港大气的污染是也相当大的,对人类身体健康有严重的危害。石油在海水中的溶解是低分子质量石油向海水中分散的一个主要物理过程^[55, 56, 57],据分析,原油在海水中 8 天溶解度为 46mg/L,轻燃油 5 天后的溶解度为 7.5mg/L,而重燃油仅为 2.3mg/L,石油溶解于水体中易被水生物吸收,影响生物的生长,同时对人类产生间接的危害。在海上漂浮的油膜可附着悬浮颗粒物下沉,溶解的石油烃可吸附在固体颗粒物下沉,在沉积相的油不与任何含氧层接触,在厌氧条件下贮存几百万年就是实例^[58, 59]。沉积物中的油类主要影响底栖生物的生长,因此,我们平时吃的带油腥味的贝类主要就是吸食了油类的原因。

综合上述,军港油类污染严重,产生危害极大,我们必须重视军港油污水的治理,才能为军港可持续性发展提供一个较好的环境条件,研究舰船油污水处理技术就是基于此目的。该工艺处理油污水 10t/h,每年可处理油污水 3.6 万 t,可完全处理舰船产生的油污水,而且该处理工艺是在原有基础上进行改进,增加技术含量,增添设备较少,也不要特殊管理,操作简单,使用方便,符合海军军港

实际条件，是一套比较理想的舰船油污水处理系统，应用前景广阔。

4.1.2 油污水处理工艺简单合理

目前含油污水处理方法很多，炼油厂、油田的废水治理，其处理工艺一般分为三级：一级处理主要是格栅、沉砂、调整酸碱度、破乳、隔油、气浮、粗粒化等；二级处理主要是生物处理，如活性污泥法、生物膜法、生物滤池、接触氧化、氧化塘法等^[60-63]；三级处理方法有吸附法，化学氧化法、膜法等^[64, 65, 66]。炼油厂废水中的主要污染物为烃类和可溶性有机和无机组分，主要含油、酚、氰、硫、COD 等，由于我国炼油厂生产工艺落后，炼 1t 原油产生 0.7—3.5t 废水，而国外炼 1t 原油只产生 0.5—1t 废水，可见炼油厂处理的油污水不仅含油量高，有时达 10% 以上，而且处理废水量大，因此采用的处理方法多，技术复杂，投资也相当大。

军港舰船油污水主要来源是舰船的压舱水、洗舱水和机舱水，除机舱水含油量较高外，其余二种废水含油量较低，而且舰船上使用的油类主要是重油、柴油、润滑油等，其主要污染物是烃类和可溶有机物等，不如炼油废水所含污染物复杂。处理工艺可采用以下三级处理方法：一级处理为格栅和重力隔油；二级处理为混凝沉淀；三级处理为吸附过滤。一般情况下采用二级处理就可以达标排放，对于含油量较高的油污水要采取三级处理。其次，舰船油污水处理工艺也不复杂，只有絮凝沉淀池要加搅拌设备，其它无需增加机械设备，因而造价较低。第三采用的处理材料，自己研制生产，成本较低，而且需要多少，制备多少，不积压而不造成浪费。第四，该舰船油污水处理工艺适合于小型油污水处理单位使用，投资少，应用前景广阔。

4.1.3 PCM 复合絮凝剂和 XJM 吸附材料有广泛的推广应用价值

在 3.3.3 节中介绍了 PCM 复合絮凝剂的特点及其独特性能，同时也介绍了 XJM 吸附材料的特点及其应用价值，在这里不再赘述。但补充强调的是 PCM 复合絮凝剂具有如下应用价值：一是技术含量高，但制备简便，海军各污水处理站容易推广应用；二是适合舰船处理量少、含油量低和含很少其它杂质的油污水的处理，因此处理油泥和浮油不复杂；三是 PCM 复合絮凝剂适用的范围大，这里指的是两点，第一适用的酸碱度的范围大，pH 值在 6.00-9.00 都行，无需进行酸碱调节，省力和节省费用；第二，适用污水的范围宽，不仅对油污水处理效果好，而且对工业废水和生活污水也有较好的处理效果；四是 PCM 复合絮凝剂对油污水处理成本较低（见下节成本分析），因而有广泛的推广应用价值。

XJM 吸附材料由于该项目的经费问题，没有深入详细进行研究，只是在实验室做了模拟实验，在实际应用中有待于进一步研究。实验证明，XJM 吸附材料对于处理混凝沉淀后的废水具有较大的实用价值：一是吸油量大，对于舰船油污水

的三级处理可以使用相当长的时间，同时再生能力强，可用 1000 次以上，滤料不流失，所以其综合成本较低；二是使用寿命终结时，销毁工序简单，不需要增添设备，便于普及应用；三是材料来源广泛，能大量生产，是一种通用材料，因此，更易推广使用。

4.2 经济成本分析

4.2.1 土建工程投资成本

该新型军港舰船油污水处理工艺尽量利用现有土建工程，如调节隔油池、沉淀池、混凝池、集油池、污泥干化池和吸附过滤池，加以改造，更换管道，增加新的工艺，其投资不高。

4.2.2 电源及用电负荷

油污水处理站利用原来的配电系统，只需再安装搅拌机 2 台，单机负荷 2.2kw，安装负荷 4.4kw。使用时间较短，单次处理快速搅拌 1min，慢速搅拌 2min，消耗电能较少，其成本费用只算设备投资成本，而用电成本对于军港管理费用来说可勿略不计。

4.2.3 药剂用量成本分析

4.2.3.1 PCH-2 复合絮凝剂的成本分析

1. 药剂费

淀粉：10 元/kg，用量 1%，生产 1kgPCM 成本为 0.1 元

PAM：8 元/kg，用量 0.3%，生产 1kgPCM 成本为 0.03 元

PAC：3 元 /kg，用量 50%，生产 1kgPCM 成本为 1.50 元

故生产 1kg PCM 所需药剂的成本：1.63 元

2. 电费

生产 1kgPCM 所需电费 0.05 元。

3. 人工费

两个人每天能生产 400kg，平均工资每天为 40 元/人，人工费 0.20 元/kg

4. 设备折旧费

设备投资 5000 元（搅拌机），可使用 5-8 年，每年生产 10000kg，生产 1kgPCM 设备折旧费 0.10 元/kg。

5. 处理 1t 油污水需要 0.20kgPCM，则处理 1t 油污水所需成本如表 4.1 所列。

表 4.1 处理 1t 油污水所需成本费

项目	PCM (元/kg)	电费 (元/kg)	人工费 (元/kg)	设备 折旧费 (元/kg)	定价 (元/kg)	处理油污 水用量 (kg/t)	处理油 污成本 (元/t)
成本	1.63	0.05	0.20	0.10	1.98	0.20	0.396

4.2.3.2 XJM 滤料的成本分析

1. 生产 1kgXJM 吸附树脂费为 30 元。
2. 生产 1kgXJM 的辅助药剂费 8 元。
3. 100kgXJM 可连续处理含油量为 20-40mg/L 的油污水 25000—50000t。

因为 100kgXJM 滤料可使用 1000 次，每年只要再生处理几次，同样有吸附效果。而且在处理含油量低的油污水时不需要吸附过滤，因此，XJM 滤料的成本一般为 0.15-0.30 元/t。

4.3 综合效益分析

4.3.1 军事效益

军港舰船油污水处理工艺的改进，大大提高了对舰船油污水的处理能力，在接纳油污水时，不需要舰船使用消防系统、疏干系统及重油运输泵就能把油污水排出，减少舰船上的设备使用和损耗；接纳时使用气膜泵，灵活性和安全性都好，对底层脏的油污水也能自吸干净。由于舰船油污水处理工艺性能提高，给舰船排放油污水提供了方便，相应控制油污水向港内或近海直排，保护了军港水域环境和提高了空气质量，对军港可持续发展和保护官兵的身体健康具有重要军事意义。

4.3.2 环境效益、社会效益

湛江港是我国华南沿海著名的海湾良港，是我国对外贸易的重要港口之一，也是我国极其重要的军港，随着海洋经济的发展，湛江货物吞吐量的增加，来往商船不断增多，加之海军的发展，舰船的增加和训练力度加大，港内水域被油污染愈来愈严重。根据湛江军港石油污染来源：统计每年工业废水入海 5.34×10^6 t，其中石油（含气）9.81t，生活污水入海量为 5.7×10^7 t，其中油类含量为 10.41t，而舰船油污水入海量为 3.31×10^4 t，含油量最少为 33.1t，上述三种污水排放油类污染物的等标污染负荷比分别为 62.10%、19.51%、18.39%。这就看出湛江军港的油类污染源主要是舰船油污水，治理舰船油污水是控制军港油类污染的主要途径。舰船油污水的工艺改进，提高油污水处理能力及效率是本课题的宗旨。通过舰船油污水处理新工艺在试用中产生的环境效益表明：原油污水含油量为 256.00mg/L，

经过隔油、混凝沉淀后，使油污水含油量为 12.16mg/L，去除率达 95.25%，再进行吸附过滤后含油量为 0.22mg/L，去除率为原水的 99.91%，为混凝沉淀后的 98.15%，使油类含量低于排放标准的 45 倍。因此，舰船油污水处理工艺的改进对治理军港油类污染将起到极其重要作用，为湛江港旅游开发、水产养殖、海生物资源发展创造良好的海洋环境，将取得较大的环境效益和社会效益。

4.3.3 经济效益

由于油污水处理工艺的改进，每年可接纳舰船油污水近 30000t，按含油量 3%计，每年可回收废油 90t，其经济效益也是可观的。

结论与建议

结论

本文以论述海洋及其军港水体油污染的来源、石油的存在形式和油污染的危害为切入点,介绍了湛江军港油类污染来源及其治理现状,对旧式舰船油污水处理系统找出了不足之处,从而提出了舰船油污水处理新工艺及其研制复合絮凝剂和吸附过滤材料的技术途径。主要研究结果简述如下:

1. 通过对 PCM 复合絮凝剂的研制过程即絮凝剂原料的筛选, PCM 系列复合絮凝的制备及其对 PCM 系列复合絮凝剂在混凝过程中,沉淀不同时间的混凝效果、在不同温度油污水中的混凝效果、对各类污水的混凝效果和 PCM-2 不同用量的混凝效果等方面的对比试验和控制条件的研究,得出了 PCM 复合絮凝剂的制备条件和使用性能。

(1) PCM 复合絮凝剂的制备条件:一是加料的顺序必须是先加淀粉,其次为 PAM、PAC;加入淀粉的温度为 100℃左右,其它两种原料温度控制在 60-70℃之间;整个加料过程在搅拌条件下进行(400-800r/min),加料完后继续搅拌 30min;

(2) PCM 复合絮凝剂处理油污水的温度一般为 20℃-40℃,其中以 25℃-30℃处理效果最好,10℃以下处理效果欠佳;

(3) PCM 复合絮凝剂对油污水、工业废水、生活污水都有较好的混凝效果,其中对油污水的混凝效果最好,其余依次为工业废水,生活污水;一般处理含油 100mg/L 以下的油污水不需经过三级处理就能达标排放,处理含 COD1000mg/L 以下的污水都能达标排放;

(4) PCM 复合絮凝剂对处理油污水、工业废水、生活污水的酸碱度要求不严,适应 pH 范围广,一般 pH 值为 6.00-9.00 都有较好的混凝效果;

(5) PCM 复合絮凝剂处理油污水使用最佳量为 0.2kg/t-0.3kg/t(指絮凝剂成品溶液),处理 1t 油污水只需 0.40 元,处理成本不高。

2. XJM 吸附材料尽管未深入进行研究,但通过实验证明,它具有良好的实用价值。

(1) XJM 吸附材料是一种亲油疏水吸附树脂,吸油量大,原料来源广泛,加工设备简单,技术不复杂,处理 1t 油污水只需 0.2-0.3 元,价格便宜,易于推广。

(2) XJM 吸附材料再生能力强,处理混凝沉淀后的油污水,一般可用 1000 次以上,而且再生时滤料不流失,可长期使用,其寿命可达 3-5 年;

(3) XJM 吸附材料当使用寿命终结时,可用燃烧法销毁,设备简单,操作不复杂。

3. 军港舰船油污水处理工艺设计合理, 符合海军军港的实际情况, 其主要特点:

(1) 采用三级处理: 一用隔油去除悬浮态油; 二是用凝聚法, 采用化学破乳混凝沉淀除油; 三是采用吸附过滤除油。这样的三级处理工艺既可以保证水体中乳化油得到去除, 还可以保证水体中的悬浮物、COD、浊度等污染物得到去除, 从而保证出水达标排放;

(2) 舰船油污水处理工艺是一种间歇式油污水处理工艺, 即把不同时段、流量、不同舰船的油污水接纳收集到调节隔油池, 达到一定量时集中处理, 既减少设备材料的消耗, 又节省人力和时间, 符合海军实际情况。

(3) 舰船油污水处理工艺流程设计简单合理, 在原来旧式处理池基础上改进, 只需增加管道和阀门及相应设备, 节省投资, 此工艺流程易于在海军舰港中推广使用, 对于提高油污水处理效果具有实用意义。

建议

由于经费不足, 对 XJM 吸附材料的深入研究不够, 对舰船油污水处理工艺的研究, 特别对不同处理工艺的处理效果还要作深入细致的研究, 使之更加满足海军舰港油污水处理的实际需要。

参考文献

- [1] 高从谐. 我国水资源现状和开发保护对策. 《工业水处理和海水淡化技术应用与发展研讨文集》, 北京, 科学技术部高新技术发展与产业化司, 1999, 263-265
- [2] 王家瑞. 海洋科技产业化发展战略. 北京: 海洋出版社, 1999.2
- [3] 沈颖. 海洋环境污染与环境保护. 环境科学进展, 1997, 5 (1) 67-75
- [4] 格拉赫 SA. 海洋污染. 李占生译. 北京: 海洋出版社, 1999.2
- [5] 中华人民共和国全国人民代表大会第九届第 13 次会议修订通过《中华人民共和国海洋环境保护法》. 1999 年 12 月 25 日通过, 2000 年 4 月 1 日起施行
- [6] 万邦和. 海洋石油污染及其危害. 海洋环境科学, 1986, 5 (3): 52-63
- [7] 史鄂候. 海洋环境中石油烃的来源. 海洋环境科学, 1988, 7(3): 36-47
- [8] 万邦和. 海洋石油污染研究及防治技术展望. 海洋环境科学, 1988, 7(2): 28-35
- [9] 张格平, 吴瑜瑞. 石油的海洋地球化行为. 海洋环境科学, 1986, 5 (2) : 53-61
- [10] 王九思, 陈学民, 肖举强等. 水处理化学. 化学工业出版社, 2002, 27
- [11] 詹发满, 路静等, 唐谋生等. 治理油类污染军港的一种新型处理系统. 交通环保, 1998, 17 (1): 20-23
- [12] 詹发满, 方义, 路静等. 湛江军港海水石油污染来源及其治理. 交通环保, 1997, 18 (6) : 20-23
- [13] 姚复华. 混凝剂和絮凝剂. 北京: 中国环境科学出版社, 1991
- [14] 于文捷译. 高分子絮凝剂和絮凝反应. 国外目标环境科学技术, 1995, 1-11
- [15] 高宝玉, 于慧, 韩尚富. 聚硅氯化铝混凝剂除油效果的试验. 上海环境科学, 1998, 17 (8): 22
- [16] 陆兴章, 高华星, 孙蕴美. HC 阳离子高分子絮凝剂的絮凝性能及其应用研究. 环境污染与防治, 1994, 16 (6): 6
- [17] 陈伟红, 李明玉, 唐启红等. 无机高分子硅硫酸铝混凝的性能研究. 中国化学会第五届水处理化学学术研讨会会议论文集, 2000, 104-109
- [18] 高宝玉, 刘总纲, 岳饮艳等. 聚硅硫酸铝混凝的性能研究. 中国化学会第五届水处理化学学术研讨会会议论文集, 2000, 95-103
- [19] 苏咸. 无机絮凝剂发展及建议. 工业水处理, 1993, 10 (1): 3-7
- [20] 汤鸿雷. 无机高分子絮凝剂基础研究. 环境化学, 1990, 9 (3): 1-12
- [21] 甘光奉, 张依华, 甘莉. 高分子铁盐混凝剂的开发与应用进展. 工业水处理, 1997, 17 (5): 1-2
- [22] 甘光奉, 甘莉. 高分子絮凝剂研究的进展. 工业水处理, 1999, 19 (2): 6-3
- [23] 常春, 傅金镒, 丽兆龙. 絮凝原理. 兰州: 兰州大学出版社, 1993

- [24] H Ganjidousk, Ktatsumi, S wada, et al. Role of peroxidase and chitonsan in removing chlorophenols from apueous solution. Water science and Tecnnology 1996,34(10):51
- [25] C P Hang ,Y chen. coagulation of colloidal particles in water by chitosan. Journal of chem. Tech. Biotech. 1996, 66(3):227
- [26] Josph G, Fenyas et al. polymeric quaternary ammonium compounds, their preparation and use, 778, 813, 1988
- [27] 甘光奉, 甘莉. 我国改性淀粉絮凝剂的开发与应用. 工业水处理, 1996, 16(6): 1
- [28] 陈立丰, 李明俊. 有机高分子絮凝剂和聚铁絮凝剂处理高浊原水的研究. 水处理技术, 1999, 25(1):35
- [29] 夏晓明, 候文华. 新型絮凝剂 SFC 在污泥脱水中应用的研究. 环境科学, 1991, 12(1)
- [30] 刘万毅, 吴尚芝. 复合絮凝剂 PAFCS 的絮凝剂研究. 工业水处理, 1996, 16(4): 29
- [31] 郝阳华. 油脂厂含油废水治理研究与设计. 废(污)水处理工程技术论文集[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998, 79
- [32] 吴永胜. 油田含油污水的处理技术评述. 工业水处理, 1990, 10(3): 21-23
- [33] 赵淑欣, 相涛. 利用混凝法处理油田废水的研究. 水处理技术, 1993, 19(3): 169-173
- [34] 程晓如, 杨开. 微絮凝过滤法处理油废水实验研究. 工业水处理, 1996, 16(6), 21-23
- [35] 路静. 军港舰船油污水间歇式处理系统的研究. 交通环保, 2005, 26(2), 1-4
- [36] 袁惠民. 含油废水处理方法. 化工环保, 1998, 18 (3), 146-149
- [37] 徐根良, 曾静, 翁建庆. 含油废水处理技术综述. 水处理技术, 1991, 17 (1) 1-2
- [38] 刘海洋, 浦燕泳. 含油废水处理. 化工环保, 1994, 14 (4): 248-250
- [39] 陈国华. 水体油污污染治理. 北京: 化学工业出版社, 2002, 43-44
- [40] 张希衡. 水污染控制工程. 北京: 冶金工业出版社, 1993, 58-60
- [41] Singh BP, correlation between sursace Film Pressure and stability of Emulsion. Energy Sources, 1997,19:783-788
- [42] Mathavan GN, Viraraghavan D Use of peat in the tretment of oily waters, waters water Air and soil pollation 1989,45:17-26
- [43] Harpur G Wayth Nj,et al Destabil: sation of water in oil Emulsioms under the influence of an A.C.Electric Field:Experimental Assessment of performance. Journal

- of Electrosstatics, 1997,40-41:135-140
- [44] Secerov S RM, et al. Effect of working conditions on Bed Coalescence of an Oil-in-water Emulsion Using a Polyurethane Foam Bed. *Ind Eng Chem Res*, 1997,36:4949-4953
- [45] Nikolov AD, et al. Chemical Demulsification of oil-in-water Emulsion Using Air-flotation: The importance of Film Thickness stability. *Chem Eng Comm*, 1996, 152-153: 337-350
- [46] 王学杰. 廉价吸附材料在污水处理中的应用. *工业废水处理*, 1992, 12 (3): 11-13
- [47] 张毅. 合成树脂在工业水处理中的研究和应用. *工业水处理*, 1999, 19 (5): 6-7
- [48] 肖月竹, 赵光. 用活性炭纤维处理炼油厂废水的研究. *水处理技术*, 1994, 20 (3): 177-181;
- [49] 胡斌, 陈翼孙. 气浮法净水机理的研究与应用. *水处理技术*, 1984, 10 (4) :31-33
- [50] 张相如, 庆源益, 朱担等. 吸附法处理含油废水和水面溢油的吸附剂研究进展. *环境科学进展*, 1997, 5 (1): 76-78
- [51] 乔向经. 原油压舱水处理情况介绍. *环境污染与防治*, 1990, 12 (1) :31-33
- [52] 张珞平, 吴瑜端. 石油的海洋全球化行为. *海洋环境科学*, 1986, 5 (2) :53-61
- [53] 张珞平, 王隆发, 吴瑜端. 河口港湾海水中石油烃的自然风化模式. *海洋学报*, 1998, 10 (1): 117-121
- [54] Makay D, Leimionen PJ .Rate of Evaporation of Low solubility contaminants From water Bodies to Atmosphere. *Environ sci Technical* 1975,9:1178
- [55] Moanliffe C. *Nature*, 1963,200:1092-1093
- [56] Moanliffe C. *J Phys Chem*. 1996 70(4):1267-1275
- [57] Fay J A The spread of oil slicks on a calm sea in oil on the sea. Hoult D P, ed. New York: Plenum Press, 1969,53-63
- [58] 杨庆宵, 徐俊英, 李文森. 海上溢油溶解过程的研究. *海上环境科学*, 1992, 11 (3): 25-28
- [59] 李文林, 杨庆宵, 徐俊英. 影响海水中矿物颗粒对石油吸附过程的研究. *海洋环境科学*, 1991, 10 (2): 42-45
- [60] 国家环保局. 石油石化工业废水处理. 北京: 中国环境科学出版社, 1992, 116-120, 161-162, 574-375
- [61] 邓波, 邓杰. 溶气气浮在油田采出水处理中的应用. *给水排水*, 1996, 22 (5): 24-26;
- [62] 全一中, 陈磊, 沈清宇等. 炼油厂含硫废水过滤除油. *水处理技术*, 1994, 20

(6): 355-359

- [63] 阎安. 油田含油污水除油新技术. 水处理技术, 1998, 24 (2): 117-121
- [64] 丛润波, 吴秋林. 膜分相处理含油废水. 水处理技术, 1987, 13 (4): 240-243
- [65] 李发永, 李初阳, 孙亮等. 含油污水的超滤法处理. 水处理技术, 1995, 21 (3): 45-48
- [66] 朱富祥. 膜法工艺处理炼油综合污水探索中试研究. 水处理技术, 1994, 20 (3): 177-181

附录 A（攻读学位期间所发表的学术论文目录）

[1] 路静, 方和平, 李开军. 湛江港湾海域水质状况调查及其评价. 交通环保, 2002, 23(3): 16-18

[2] 路静. 某军港湾海域水质状况调查及其评价. 《北京国际军事环保研讨会论文集》, 北京, 2004,86-87

[3] 路静, 贺申康. 军港舰船油污水间歇式处理系统的研究. 交通环保, 2005,26(2): 1-4

[4] 路静, 王继徽. 治理军港油类污染的一种新型处理系统. 环境污染与防治, 2005,(4)

附录 B 本文有关分析方法

附 B.1 pH 值测定：玻璃电极法（GB6920-86）

（1）方法原理

以玻璃电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极组成电池。在 25℃理想条件下，氢离子活度变化 10 倍，使电动势偏移 59.16mv，根据电动势的变化测量出 pH 值。许多 pH 计上有温度补偿装置，以便校正温度对电极的影响，用于常规水样监测，可准确和再现至 0.1pH 单位。较精密的仪器可准确到 0.01pH。为了提高测定的准确度，校准仪器时选用的标准缓冲溶液的 pH 值应与水样的 pH 值接近。

（2）仪器

- ①各种型号的 pH 计或离子活度计。
- ②玻璃电极。
- ③甘汞电极或银—氯化银电极。
- ④磁力搅拌器。
- ⑤50mL 聚乙烯或聚四氟乙烯烧杯。

注：国产玻璃电极与饱和甘汞电极建立的零电位 pH 值有两种规格，选择时应注意与 pH 计配套。

（3）试剂

用于校准仪器的标准缓冲溶液，按表 1.1 规定的数量称取试剂，溶于 25℃水中，在容量瓶内定容至 1000mL。水的电导率应低于 $2\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ，临用前煮沸数分钟，赶除二氧化碳，冷却。取 50mL 冷却的水，加 1 滴饱和氯化钾溶液，测量 pH 值，如 pH 在 6~7 之间即可用于配制各种标准缓冲溶液。

（4）步骤

- ①按照仪器使用说明书准备。

②将水样与标准溶液调到同一温度，记录测定温度，把仪器温度补偿旋钮调至该温度处。选用与水样 pH 值相差不超过 2 个 pH 单位的标准溶液校准仪器。从第一个标准溶液中取出两个电极，彻底冲洗，并用滤纸吸。再浸入第 2 个标准溶液中，其 pH 值约与前一个相差 3 个 pH 单位。如测定值与第二个标准溶液 pH 值之差大于 0.1pH 值时，就要检查仪器、电极或标准溶液是否有问题。当三者均无异常情况时方可测定水样。

③水样测定：先用蒸馏水仔细冲洗两个电极，再用水样冲洗，然后将电浸入水样中，小心搅拌或摇动使其均匀，待读数稳定后记录 pH 值。

表 1.1 pH 标准溶液的配制

标准物质	pH (25℃)	每 1000mL 水溶液中含试剂的质量 (25℃)
基本标准		
酒石酸氢钾 (25℃ 饱和)	3.557	6.4gKHC ₄ H ₄ O ₆ ^①
柠檬酸二氢钾	3.776	11.41gKH ₂ C ₆ H ₅ O ₇
邻苯二甲酸氢钾	4.008	10.12gKHC ₈ H ₄ O ₄
磷酸二氢钾+磷酸氢二钠	6.865	3.388gKH ₂ PO ₄ ^② +3.533gNa ₂ HPO ₄ ^(2,3)
磷酸二氢钾+磷酸氢二钠	7.413	1.179gKH ₂ PO ₄ ^② +4.302gNa ₂ HPO ₄ ^(2,3)
四硼酸钠	9.180	3.80gNa ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O ⁽³⁾
碳酸氢钠+碳酸钠	10.012	2.92gNaHCO ₃ +2.64gNa ₂ CO ₃
辅助标准		
二水合四草酸钾	1.679	12.61gKH ₃ C ₄ O ₈ · 2H ₂ O ⁽⁴⁾
氢氧化钙 (25℃ 饱和)	12.454	1.5gCa(OH) ₂ ^①

注：①近似溶解度；②在 100~130℃ 烘干 2h；③用新煮沸过并冷却的无二氧化碳水；④烘干温度不可超出 60℃。

(5) 注意事项

①玻璃电极在使用前应在蒸馏水中浸泡 24h 以上。用毕，冲洗干净，浸泡在纯水中。盛水容器要防止灰尘落入和水分蒸发干涸。

②测定时，玻璃电极的球泡应全部浸入溶液中，使它稍高于甘汞电极的陶瓷芯端，以免搅拌时碰破。

③玻璃电极的内电极与球泡之间以及甘汞电极的内电极与陶瓷芯之间不能存在气泡，以防断路。

④甘汞电极的饱和氯化钾液面必须高于汞体，并应有适量氯化钾晶体存在，以保证氯化钾溶液的饱和。使用前必须先拔掉上孔胶塞。

⑤为防止空气中二氧化碳溶入或水样中二氧化碳逸失，测定不宜提前打开水样瓶塞。

⑥玻璃电极球泡受污染时，可用稀盐酸溶解无机盐污垢，用丙酮除去油污（但不能用无水乙醇）后再用纯水清洗干净。按上述方法处理的电极应在水中浸泡一昼夜再使用。

⑦注意电极的出厂日期，存放时间过长的电极性能将变劣。

附 B.2 浊度：分光光度法（GB13200-91）

（1）方法原理

在适当温度下，硫酸胍与六次甲基四胺聚合，形成白色高分子聚合物。以此作为参比浊度标准液，在一定条件下与水样浊度相比较。

（2）干扰及消除

水样应无碎屑及易沉降的颗粒。器皿不清洁及水中溶解的空气泡会影响测定结果。如在 680nm 波长下测定，天然水中存在的淡黄色、淡绿色无干扰。

（3）方法适用范围

本法适用于测定天然水、饮用水的浊度，最低检测浊度为 3 度。

（4）仪器

①50mL 比色管。

②分光光度计。

（5）试剂

①无浊度水

将蒸馏水通过 0.2 μm 滤膜过滤，收集于用滤过水荡洗两次的烧瓶中。

②浊度贮备液

a、硫酸胍溶液：称取 1.000g 硫酸胍 $((\text{NH}_2)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4)$ 溶于水中，定容至 100mL。

b、六次甲基四胺溶液：称取 10.00g 六次甲基四胺 $((\text{CH}_2)_6\text{N}_4)$ 溶于水中，定容至 100mL。

c、浊度标准溶液：吸取 5.00mL 硫酸胍溶液与 5.00mL 六次甲基四胺溶液于 100mL 容量瓶中，混匀。于 $25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 下静置反应 24h。冷却后用水稀至标线，混匀。此溶液浊度为 400 度。可保存一个月。

（6）步骤

①标准曲线的绘制

吸取浊度标准溶液 0、0.50、1.25、2.50、5.00、10.00 和 12.50mL，置于 50mL 比色管中，加无浊度水至标线。摇匀后即得浊度为 0、4、10、20、40、80、100 的标准系列。于 680nm 波长，用 3cm 比色皿，测定吸光度，绘制吸光度，绘制校准曲线。

②水样的测定

吸取 50.0mL 摇匀水样（无气泡，如浊度超过 100 度，可酌情少取，用无浊度水稀释至 50.0mL），于 50mL 比色管中，按绘制校准曲线步骤测定吸光度，由校准曲线上查得水样浊度。

(7) 计算

$$\text{浊度 (度)} = \frac{A}{B + C}$$

式中：A——稀释后水样的浊度（度）；

B——稀释水体积（mL）；

C——原水样体积（mL）。

不同浊度范围测试结果的精度要求如下：

浊度范围（度）	精度（度）
1~10	1
10~100	5
100~400	10
400~1000	50
大于 1000	100

(8) 注意事项

硫酸胍毒性较强，属致癌物质，取用时注意。

附 B.3 悬浮物（103-105℃烘干的不可滤残渣）：重量法（与 GB1190-89 等效）

（1）方法原理

许多江河由于水土流失使水中悬浮物大量增加。地表水中存在悬浮物使水体浑浊，透明度降低，影响水生生物的呼吸和代谢，甚至造成鱼类窒息死亡。悬浮物多时，还可能造成河道阻塞。造纸、皮革、冲渣、选矿、湿法粉碎和喷淋除尘等工业操作中产生大量含无机、有机的悬浮物废水。因此，在水和废水处理中，测定悬浮物具有特定意义。

不可滤残渣（悬浮物）是指不能通过孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤水样，经 103~105℃ 烘干后得到不可滤残渣（悬浮物）含量。

（2）试剂

蒸馏水或同等纯度的水。

（3）仪器

- ①全玻璃或有机玻璃微孔滤膜过滤器。
- ②滤膜，孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ 、直径 45~60mm。
- ③吸滤瓶、真空泵。
- ④无齿扁嘴镊子。
- ⑤称量瓶，内径 30~50mm。

（4）采样及样品贮存

①采样：所用聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶要用洗涤剂洗净，再依次用自来水和蒸馏水冲洗干净。在采样前，再用即将采集的水样清洗三次，然后，采集具有代表性的水样 500~1000mL，盖严瓶塞。

②样品贮存：采集的水样应尽快分析测定。如需放置，应贮存在 4℃ 冷藏箱中，但最长不得超过 7d。

（5）步骤

①滤膜准备

用扁嘴无齿镊子夹取滤膜放于事先恒重的称量瓶里，移入烘箱中于 103-105℃ 烘干 0.5h 后取出置干燥内冷却至室温，称其重量。反复烘干、冷却、称量，直到两次称量的重量差 $\leq 0.2\text{mg}$ 。将恒重的滤膜正确地放在滤膜过滤器的滤膜托盘上，加盖配套的漏斗，并用夹子固定好。以蒸馏不湿润滤膜，并不断吸滤。

②测定

量取充分混合均匀的试样 100mL 抽吸过滤。使水分全部通过滤膜。再以每次 10mL 蒸馏水连续洗涤三次，继续吸滤以除去痕量水分。停上吸滤后，仔细取出载有悬浮物的滤膜放在原恒重的称量瓶里，移入烘箱中于 103~105℃ 下烘干 1h 后移入干燥器中，使冷却到室温，称其重量。反复烘干、冷却、称量，直至两次称量

的重量差 $\leq 0.4\text{mg}$ 为止。

(6) 计算

悬浮物含量 C (mg/L) 按下式计算:

$$C = \frac{(A - B) \times 10^6}{V}$$

式中: C ——水中悬浮物含量 (mg/L)

A ——悬浮物+滤膜+称量瓶重量 (g);

B ——滤膜+称量瓶重量 (g);

V ——试样体积 (mL)。

(7) 注意事项

①漂浮或浸没的不均匀固体物质不属于悬浮物质, 应从采集的水样中除去。

②贮存水样时不能加入任何保护剂, 以防止破坏物质在固、液相间的分配平衡。

③滤膜上截留过多的悬浮物可能夹带过多的水分, 除延长干燥时间外, 还可能造成过滤困难, 遇此情况, 可酌情少取试样。滤膜上悬浮物过少, 则会增大称量误差, 影响测定精度, 必要时, 可增大试样体积。一般以 $5 \sim 100\text{mg}$ 悬浮物量作为取试样体积的实用范围。

附 B.4 COD: 重铬酸钾法 (与 GB11914-89 等效)

(1) 方法原理

在强酸性溶液中, 用一定量的重铬酸钾氧化水样中还原性物质, 过量的重铬酸钾以试亚铁灵作指示剂, 用硫酸亚铁铵溶液回滴。根据硫酸亚铁铵的用量算出水样中还原性物质消耗氧的量。

(2) 干扰及消除

酸性重铬酸钾氧化性很强, 可氧化大部分有机物, 加入硫酸银作催化剂时, 直链脂肪族化合物可完全被氧化, 而芳香族有机物却不易被氧化, 吡啶不被氧化, 挥发性直链脂肪族化合物、苯等有机物存在蒸气相, 不能与氧化剂液体接触, 氧化不明显。氯离子能被重铬酸盐氧化, 并且能与硫酸银作用产生沉淀, 影响测定结果, 故在回流前向水样中加入硫酸汞, 使成为络合物以消除干扰。氯离子含量高于 1000mg/L 的样品应先作定量稀释, 使含量降低至 1000 mg/L 以下, 再行测定。

(3) 方法的适用范围

用 0.25mol/L 浓度的重铬酸钾溶液可测定大于 50mg/L 的 COD 值, 未经稀释水样的测定上限是 700mg/L, 用 0.025mol/L 浓度的重铬酸钾溶液可测定 5~50mg/L 的 COD 值, 但低于 10mg/L 时测量准确度较差。

(4) 仪器

①回流装置: 带 250mL 锥形瓶的全玻璃回流装置见图 4.1 (如取样量在 30mL 以上, 采用 500mL 锥形瓶的全玻璃回流装置)。

②加热装置: 变阻电炉。

③50mL 酸式滴定管。

(5) 试剂

①重铬酸钾标准溶液 ($1/6K_2Cr_2O_7=0.2500\text{mol/L}$):

称取预先在 120℃ 烘干 2h 的基准或优级纯重铬酸钾 12.258g 溶于水中, 移入 1000mL 容量瓶, 稀释至标线, 摇匀。

②试亚铁灵指示液: 称取 1.458g 邻菲罗啉

($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$, 1, 10-phenanthroline),

0.659g 硫酸亚铁 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 溶于水中, 稀释至 100ml, 贮于棕色瓶内。

③硫酸亚铁铵标准溶液 [$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O \approx 0.1\text{mol/L}$]: 称取 39.5g 硫酸亚铁铵溶于水中, 边搅拌边缓慢加入 20mL 浓硫酸, 冷却后移入 1000mL 容量瓶中, 加水稀释至标线, 摇匀。临用前, 用重铬酸钾标准溶液标定。

标定方法: 准确吸取 10.00mL 重铬酸钾标准溶液于 500mL 锥形瓶中, 加水稀

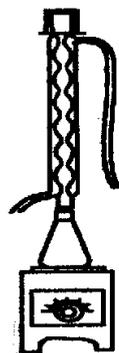


图 B4.1 重铬酸钾法测定 COD 的回流装置

释至 110mL 左右, 缓慢加入 30mL 浓硫酸, 混匀。冷却后, 加入 3 滴试亚铁灵指示液 (约 0.15mL), 用硫酸亚铁铵溶液滴定, 溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点。

$$C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = \frac{0.2500 \times 10.00}{V}$$

式中: C——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度 (mol/L);

V——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的用量 (mL)。

④硫酸-硫酸银溶液: 于 2500mL 浓硫酸中加入 25g 硫酸银。放置 1~2d, 不时摇动使其溶解 (如无 2500mL 容器, 可在 500mL 浓硫酸中加入 5g 硫酸银)。

⑤硫酸汞: 结晶或粉末。

(6) 步骤

①取 20.00mL 混合均匀的水样 (或适量水样稀释至 20.00mL) 置 250mL 磨口的回流锥形瓶中, 准确加入 10.00mL 重铬酸钾标准溶液及数粒洗净的玻璃珠或沸石, 连接磨口回流冷凝管, 从冷凝管上口慢慢地加入 30mL 硫酸-硫酸银溶液, 轻轻摇动锥形瓶使溶液混匀, 加热回流 2h (自开始沸腾时计时)。

注: a、对于化学需氧量高的废水样, 可先取上述操作所需体积 1/10 的废水样和试剂, 于 15mm×150mm 硬质玻璃试管中, 摇匀, 加热后观察是否变成绿色。如溶液显绿色, 再适当减少废水取样量, 直到溶液不变绿色为止, 从而确定废水样分析时应取用的体积。稀释时, 所取废水样量不得少于 5mL, 如果化学需氧量很高, 则废水样应多次逐级稀释。

b、废水中氯离子含量超过 30mg/L 时, 应先把 0.4g 硫酸汞加入回流锥形瓶中, 再加 20.00mL 废水 (或适量废水稀释至 20.00mL)、摇匀。以下操作同上。

②冷却后, 用 90mL 水从上部慢慢冲洗冷凝管壁, 取下锥形瓶。溶液总体积不得少于 140mL, 否则因酸度太大, 滴定终点不明显。

③溶液再度冷却后, 加 3 滴试亚铁灵指示液, 用硫酸亚铁铵标准溶液滴定, 溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点, 记录硫酸亚铁铵标准溶液的用量。

④测定水样的同时, 以 20.00mL 重蒸馏水, 按同样操作步骤作空白试验。记录滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的用量。

(7) 计算

$$\text{COD}_{\text{Cr}}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{(V_0 - V_1) \cdot c \times 8 \times 1000}{V}$$

式中: C——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度 (mol/L);

V₀——滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液用量 (mL);

V₁——滴定水样时硫酸亚铁铵标准溶液的用量 (mL);

V——水样的体积 (mL);

8——氧（1/20）摩尔质量（g/mol）。

（8）精密度和准确度

六个实验室分析 COD 为 150mg/L 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液，实验室内相对标准偏差为 4.3%；实验室间相对标准偏差为 5.3%。

（9）注意事项

①使用 0.4g 硫酸汞络合氯离子的最高量可达 40mg，如取用 20.00mL 水样，即最高可络合 2000mg/L 氯离子浓度的水样。若氯离子浓度较低，亦可少加硫酸汞，保持硫酸汞：氯离子=10：1。若出现少量氯化汞沉淀，并不影响测定。

②水样取用体积可在 10.00~50.00mL 范围之内，但试剂用量及浓度需按表 4.1 进行相应调整，也可得到满意的结果。

③对于化学需氧量小于 50mg/L 的水样，应改用 0.0250mol/L 重铬酸钾标准溶液。回滴时用 0.01mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液。

④水样加热回流后，溶液中重铬酸钾剩余量应是加入量的 1/5~4/5 为宜。

表 4.1 水样取用量和试剂用量表

水样体积 (mL)	0.2500mol/L K ₂ C ₂ O ₇ 溶液(mL)	H ₂ SO ₄ -Ag ₂ SO ₄ 溶液 (mL)	HgSO ₄ (g)	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ (mol/L)	滴定前 总体积 (mL)
10.0	5.0	15	0.2	0.050	70
20.0	10.0	30	0.4	0.100	140
30.0	15.0	45	0.6	0.150	210
40.0	20.0	60	0.8	0.200	280
50.0	25.0	75	1.0	0.250	350

⑤用邻苯二甲酸氢钾标准溶液检查试剂的质量和操作技术时，由于每克邻苯二甲酸氢钾的理论 COD_{Cr} 为 1.176g，所以溶解 0.4251g 邻苯二甲酸氢钾（HOOC₆H₄COOK）于重蒸馏水中，转入 1000mL 容量瓶，用重蒸馏水稀释至标线，使之成为 500mg/L 的 COD_{Cr} 标准溶液。用时新配。

⑥COD_{Cr} 的测定结果应保留三位有效数字。

⑦每次实验时，应对硫酸亚铁铵标准滴定溶液进行标定，室温较高时尤其应注意其浓度的变化。

⑧回流冷凝管不能用软质乳胶管，否则容易老化、变形、冷却水不通畅。

⑨用手摸冷却水时不能有温感，否则测定结果偏低。

⑩滴定时不能激烈摇动锥形瓶，瓶内试液不能溅出水花，否则影响测定结果。

附 B.5 石油类：红外分光光度法（与 GB/T19488-1996 等效）

（1）方法原理

用四氯化碳萃取水中的油类物质，测定总萃取物，然后将萃取液用硅酸镁吸附，去除动、植物油等极性物质后，测定石油类。总萃取物和石油类的含量均由波数分别为 2930cm^{-1} (CH_2 基团中 C—H 键的伸缩振动)、 2960cm^{-1} (CH_3 基团中 C—H 键的伸缩振动) 和 3030cm^{-1} (芳香环中 C—H 键的伸缩振动) 谱带处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} 进行计算。动、植物油的含量为总萃取物与石油类含量之差。

（2）干扰及消除

本方法不受油品的影响。

（3）方法的适用范围。

本方法适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中石油类和动、植物油的测定。样品体积为 500mL，使用光程为 4cm 的比色皿时，方法的检出限为 0.1mg/L；样品体积为 5L 时，其检出限为 0.01mg/L。

（4）定义

①石油类

在规定的条件下，经四氯化碳萃取而不被硅酸镁吸附，在波数为 2930cm^{-1} 、 2960cm^{-1} 和 3030cm^{-1} ，全部或部分谱带处有特征吸收的物质。

注：当使用其它溶剂(如三氯三氟乙烷等)或吸附剂(如三氧化二铝、5 Å 分子筛等)时，需进行测定值的校正。

②动、植物油

在规定的条件下，用四氯化碳萃取，并且被硅酸镁吸附的物质。当萃取物中含有非动、植物油的极性物质时，应在测试报告中加以说明。

（5）仪器

①红外分光光度计，能在 $3400\sim 2400\text{cm}^{-1}$ 之间进行扫描操作，并配有 1cm 和 4cm 带盖石英比色皿。

②分液漏斗：1000mL，活塞上不得使用油性润滑剂(最好为聚四氟乙烯活塞的分液漏斗)。

③容量瓶：50mL、100mL 和 1000mL。

④玻璃砂芯漏斗：G-1 型 40mL

⑤采样瓶：玻璃瓶。

（6）试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

①四氯化碳(CCl_4)：在 $2600\sim 3300\text{cm}^{-1}$ 之间扫描，其吸光度应不超过 0.03(1cm 比色皿、空气池作参比)。

注：四氯化碳有毒，操作时要谨慎小心，并在通风橱内进行。

②硅酸镁(Magnesium Silicate): 60~100 目。取硅酸镁于瓷蒸发皿中，置高温炉内 500℃加热 2h，在炉内冷至约 200℃后，移入干燥器中冷却至室温，于磨口玻璃瓶内保存。使用时，称取适量的干燥硅酸镁于磨口玻璃瓶中，根据干燥硅酸镁的重量，按 6%的比例加适量的蒸馏水，密塞并充分振荡数分钟，放置约 12h 后使用。

③吸附柱：内径 10mm、长约 200mm 的玻璃层析柱。出口处填塞少量用萃取溶剂浸泡并晾干后的玻璃棉，将已处理好的硅酸镁缓缓倒入玻璃层析柱中，边倒边轻轻敲打，填充高度为 80mm。

④无水硫酸钠(Na_2SO_4): 在高温炉内 300℃加热 2h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，于干燥器内保存。

⑤氯化钠(NaCl)。

⑥盐酸(HCl): $\rho=1.18\text{g/mL}$ 。

⑦盐酸溶液: (1+5)。

⑧氢氧化钠(NaOH)溶液: 50g / L。

⑨硫酸铝($(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O})$)溶液: 130g/L。

⑩正十六烷[n-Hexadecane, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{H}_3$]。

□姥鲛烷(Pristane, 2, 6, 10, 14-四甲基十五烷)。

Ω甲苯(Toluene, $\cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)。

(7) 步骤

①萃取

a、直接萃取：将一定体积的水样全部倒入分液漏斗中，加盐酸酸化至 $\text{pH}<2$ ，用 20ml 四氯化碳洗涤采样瓶后移入分液漏斗中，加入约 20g 氯化钠，充分振荡 2min，并经常开启活塞排气。静置分层后，将萃取液经 10mm 厚度无水硫酸钠的玻璃砂芯漏斗流入容量瓶内。用 20mL 四氯化碳重复萃取一次。取适量的四氯化碳洗涤玻璃砂芯漏斗，洗涤液一并流入容量瓶，加四氯化碳稀释至标线定容，并摇匀。

将萃取液分成两份，一份直接用于测定总萃取物，另一份经硅酸镁吸附后，用于测定石油类。

b、絮凝富集萃取：水样中石油类和动、植物油的含量较低时，采用絮凝富集萃取法。

向一定体积的水样中加 25mL 硫酸铝溶液并搅匀，然后边搅拌边逐滴加 25mL 氢氧化钠溶液，待形成絮状沉淀后沉降 30min，以虹吸法弃去上层清液，加适量的盐酸溶液溶解沉淀，以下步骤按直接萃取法进行。

②吸附

a、吸附柱法：取适量的萃取液通过硅酸镁吸附柱，弃去前约 5mL 的滤出液，余下部分接入玻璃瓶用于测定石油类。如萃取液需要稀释，应在吸附前进行。

b、振荡吸附法：只适合于通过吸附柱后测得的结果基本一致的情况下采用。本法适合大批量样品的测量。

称取 3g 硅酸镁吸附剂，倒入 50mL 磨口三角瓶。加约 30mL 萃取液，密塞。将三角瓶置于康氏振荡器上，以 ≥ 200 次/min 的速度连续振荡 20min。萃取液经玻璃砂芯漏斗过滤，滤出液接入玻璃瓶用于测定石油类。如萃取液需要稀释，应在吸附前进行。

注：经硅酸镁吸附剂处理后，由极性分子构成的动、植物油被吸附，而非极性石油类不被吸附。某些非动、植物油的极性物质(如含有一C—O、—OH 基团的极性化学物质等)同时也被吸附，当水样中明显含有此类物质时，可在测试报告中加以说明。

③测定

a、样品测定：以四氯化碳作参比溶液，使用适当光程的比色皿，在 $3400\sim 2400\text{cm}^{-1}$ 之间分别对萃取液和硅酸镁吸附后滤出液进行扫描，于 $3300\sim 2600\text{cm}^{-1}$ 之间划一直线作基线，在 2930cm^{-1} 、 2960cm^{-1} 和 3030cm^{-1} 处分别测量萃取液和硅酸镁吸附后滤出液的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} ，并分别计算总萃取物和石油类的含量，按总萃取物与石油类含量之差计算动、植物油的含量。

b、校正系数测定：以四氯化碳为溶剂，分别配制 100mg/L 正十六烷、100mg/L 姥鲛烷和 400mg/L 甲苯溶液。用四氯化碳作参比溶液，使用 1cm 比色皿，分别测量正十六烷、姥鲛烷和甲苯三种溶液在 2930cm^{-1} 、 2960cm^{-1} 、 3030cm^{-1} 处吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} 。正十六烷、姥鲛烷和甲苯三种溶液在上述波数处的吸光度均服从于通用式 (1)，由此得出的联立方程式经求解后，可分别得到相应的校正系数 X、Y、Z 和 F。

$$C=X\cdot A_{2930}+Y\cdot A_{2960}+Z(A_{3030}-A_{2930}/F) \quad (1)$$

式中：C——萃取溶液中化合物的含量 (mg/L)；

A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} ——各对应波数下测得的吸光度；

X、Y、Z——与各种 C—H 键吸光度相对应的系数；

F——脂肪烃对芳香烃影响的校正因子，即正十六烷在 2930cm^{-1} 和 3030cm^{-1} 处的吸光度之比。

对于正十六烷(H)和姥鲛烷(P)，由于其芳香烃含量为零，即： $A_{3030}-\frac{A_{2930}}{F}=0$ ，则有：

$$F=A_{2930}(\text{H})/A_{3030}(\text{H}) \quad (2)$$

$$C(\text{H})=X A_{2930}(\text{H})+Y A_{2960}(\text{H}) \quad (3)$$

$$C(P) = X A_{2930}(P) + Y A_{2960}(P) \quad (4)$$

由式(2)可得F值,由式(3)和(4)可得X和Y值,其中C(H)和C(P)分别为测定条件下正十六烷和姥鲛烷的浓度(mg/L)。

$$C(T) = X A_{2930}(T) + Y A_{2960}(T) + Z [A_{2930}(T) - \frac{A_{2930}(T)}{F}] \quad (5)$$

由式(5)可得Z值,其中C(T)为测定条件下甲苯的浓度(mg/L)。

可采用异辛烷代替姥鲛烷、苯代替甲苯,以相同方法测定校正系数。两系列物质,在同一仪器相同波数下的吸光度不一定完全一致,但测得的校正系数变化不大。

c、校正系数检验:分别准确量取纯正十六烷、姥鲛烷和甲苯,按5:3:1的比例配成混合烃。使用时根据所需浓度,准确称取适量的混合烃,以四氯化碳为溶剂配成适当浓度范围(如5mg/L、40mg/L、80mg/L等)的混合烃系列溶液。

在 2930cm^{-1} 、 2960cm^{-1} 和 3030cm^{-1} 处分别测量混合烃系溶液的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} ,按式(1)计算混合烃系列溶液的浓度,并与配制值进行比较。如混合烃系列溶液浓度测定值回收率在90%~110%范围内,则校正系数可采用,否则应重新测定校正系数并检验,直至符合条件为止。

采用异辛烷代替姥鲛烷、苯代替甲苯测定校正系数时,用正十六烷、异辛烷和苯按65:25:10的比例配制混合烃,然后按相同方法检验校正系数。

④空白试验

以水代替试料,加入与测定时相同体积的试剂,并使用相同光程的比色皿,按步骤中③a的有关步骤进行空白试验。

(8) 计算

①总萃取物量

水样中总萃取物量 C_1 (mg/L)按式(6)计算:

$$C_1 = [X \cdot A_{1,2930} + Y \cdot A_{1,2960} + Z (A_{1,3030} - A_{1,2930}/F)] \times \frac{V_0 \cdot D \cdot l}{V_w \cdot L} \quad (6)$$

式中: X、Y、Z、F——校正系数;

$A_{1,2930}$ 、 $A_{1,2960}$ 、 $A_{1,3030}$ ——各对应波数下测得萃取液的吸光度;

V_0 ——萃取溶剂定容体积(mL);

V_w ——水样体积(mL);

D ——萃取液稀释倍数;

l ——测定校正系数时所用比色皿的光程(cm);

L ——测定水样时所用比色皿的光程(cm)。

②石油类含量

水样中石油类的含量 C (mg/L)按式(7)计算:

$$C_2 = [X \cdot A_{2,2930} + Y \cdot A_{2,2960} + Z (A_{2,23030} - A_{2,2930}/F)] \times \frac{V_0 \cdot D \cdot l}{V_w \cdot L} \quad (7)$$

③动、植物油含量

水样中动、植物油的含量 C_3 (mg/L) 按式 (8) 计算:

$$C_3=C_1-C_2 \quad (8)$$

(9) 精密度和准确度

两个实验室测定石油类含量为 1.44~92.6mg/L 的炼油及石油化工废水, 相对标准偏差为 1.36%~9.04%。单个实验室测定石油类和动、植物油含量分别为 0.43mg/L 和 2.17mg/L 的城市生活污水, 相对标准偏差分别为 14.6%和 7.80%; 测定石油类和动、植物油含量分别为 4.35mg/L 和 19.3mg/L 的食品工业废水, 相对标准偏差分别为 8.50%和 1.07%。

单个实验测定 100~300mg/L 的炼油厂污油, 回收率为 72%~88%; 测定 100~300mg/L 的成品油, 回收率为 75%~90%; 测定 80~320mg/L 的混合烃, 回收率为 95%~101%;测定石油类含量为 50.0mg/L 的人工水样, 当动、植物油(猪油、牛油、豆油和芝麻油)的加标量为 30.2~43.0mg/L 时, 回收率为 94%~107%。

致 谢

首先感谢我的导师王继徽教授、唐谋生高工从现场考察、论文选题、资料收集、实验研究、论文构思到论文完成各个环节的悉心指导和严格把关。他们严谨认真的治学之道、渊博的知识和崇高的敬业精神永远是我的学习榜样和激励我前进的动力，在此向他们表示深深的谢意。

感谢解放军湛江地区环境监测站所有参加试验研究的技术人员，感谢他们在完成本研究过程中所给与的配合与支持。

衷心感谢一直关心和支持我的曾光明教授、杨霞老师以及曾给与我和帮助和鼓励的老师、同学和朋友们。

感谢父母与我的丈夫，感谢他们的支持、关心与鼓励。

最后衷心感谢抽出宝贵时间评阅论文的各位专家。由于作者学识水平有限，文中难免不妥之处，敬请各位专家批评指正。

路 静

2005年9月于湖南大学