

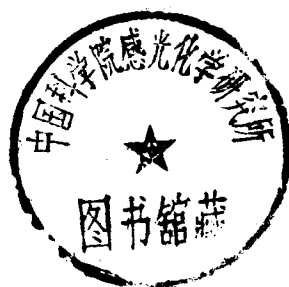
# 有机化工 废水治理技术

乌锡康 主编

化学工业出版社

# 有机化工废水治理技术

乌锡康 主编



化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化工废水治理技术/乌锡康主编. —北京:化学工业出版社,  
1999.7  
ISBN 7-5025-2554-8

I. 有… II. 乌… III. 有机化工-废水处理-文集 IV. X783-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 14180 号

---

有机化工废水治理技术

乌锡康 主编

责任编辑:王秀鸾

责任校对:凌亚男

封面设计:蒋艳君

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市云浩印制厂印刷

三河市延风装订厂装订

\*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 24½ 字数 585 千字

1999 年 7 月第 1 版 1999 年 7 月北京第 1 次印刷

印数:1—4000

ISBN 7-5025-2554-8/TQ·1143

定价:40.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换

## 前 言

在我国，有机化学工业近年来已取得了很大的发展，相应之下，由此而产生的环境污染问题却日益严重，因此有机化工废水的治理技术已成为国内环境工程工作者的一个重要课题。

对有机化工废水的治理技术的研究，特别是研究一些有毒有害的人工合成的生化难降解物质的处理技术在50年代已逐步开始，60年代以后就取得了较大的成功。这些研究成果无疑对我国解决有机化工废水问题具有现实的意义。为此，作者收集了近40年来研究有机化工废水治理技术的有关国内外文献近4000多篇，按化合物类型，介绍1000余种有机化合物从废水中去除的技术，希望对从事有机化工废水治理的工作者能起到一定的参考作用。

由于涉及的有机化合物的数目及种类较多，而本书的篇幅有限，因此作者在编写过程中，尽量做到叙述从简，以使在有限的篇幅中容纳尽可能多的信息量，而对于需要作进一步了解的读者，可以从每章后所附的参考文献中找到更为详尽的资料。

本书编写过程中，正是我国大力开展环境治理时期，因此作者相信，本书对正在进行废水治理工程的人们有一定的参考价值，也希望对从事有机化工的科技人员、开发绿色无污少污产品的人员有所启发，也可供大专院校从事有机化工及环境工程专业的师生参考。

本书由华东理工大学乌锡康、金青萍、冯晓西、嵇雅颖编写。由于水平有限，漏误之处在所难免，尚请读者予以指正。

**编者**

**1998. 10. 25**



# 目 录

1. 总论 .....	1	9. 硝基、亚硝基化合物及胺的去除技术 .....	228
1.1 引言 .....	1	9.1 含硝基化合物、亚硝基化合物、硝酸 及亚硝酸酯化合物废水的处理法 .....	228
1.2 废水处理的原则 .....	1	9.2 含胺废水的处理法 .....	239
1.3 有机污染物的生物可降解性 .....	3	10. 有机硫化合物的去除技术 .....	270
2. 烃的去除技术 .....	8	10.1 含磺酸盐或硫酸盐废水的处理法 .....	270
2.1 含烃或含油废水的物化处理法 .....	8	10.2 含硫醇、硫酚或硫醚废水的处 理法 .....	283
2.2 含烃或含油废水的化学处理法 .....	30	10.3 含硫脲废水处理法 .....	285
2.3 含烃或含油废水的生化处理法 .....	33	10.4 含磺酸盐及其他含硫化合物废水 的处理法 .....	286
2.4 含多环芳烃废水的处理法 .....	36	11. 杂环化合物的去除技术 .....	294
3. 卤烃的去除技术 .....	53	11.1 含吡啶、喹啉及其衍生物废水的处 理法 .....	294
3.1 含多氯联苯 (PCB) 废水的处理法 .....	53	11.2 含三聚氰酸及其衍生物废水的处 理法 .....	295
3.2 含有机氯杀虫剂废水的处理法 .....	54	11.3 含三聚氰胺及其衍生物废水的处 理法 .....	296
3.3 含工业卤烃废水的处理法 .....	57	11.4 含氯代三聚氰酸废水的处理法 .....	298
4. 醇及醚的去除技术 .....	74	11.5 含其他杂环化合物废水的处理法 .....	298
4.1 含醇废水的物化处理法 .....	74	12. 有机元素及金属化合物的去除技术 .....	304
4.2 含醇废水的化学处理法 .....	76	12.1 含有机磷化合物废水的处理法 .....	304
4.3 含醇废水的生化处理法 .....	78	12.2 含有机汞化合物废水的处理法 .....	308
4.4 含醚废水的物化处理法 .....	82	12.3 含有机铅化合物废水的处理法 .....	310
4.5 含醚废水的化学处理法 .....	86	12.4 含其他有机金属或元素化合物废 水的处理法 .....	311
4.6 含醚废水的生化处理法 .....	87	13. 水溶性高分子聚合物的去除技术 .....	315
5. 醛及酮的去除技术 .....	96	13.1 含聚乙烯醇废水的处理法 .....	315
5.1 含甲醛、酚废水的处理法 .....	96	13.2 含羧甲基纤维素废水的处理法 .....	322
5.2 含甲醛 (不含酚) 废水的处理法 .....	101	13.3 含淀粉废水的处理法 .....	323
5.3 含醛 (不包括甲醛) 废水的处 理法 .....	105	13.4 含其他高聚物废水的处理法 .....	326
5.4 含酮废水的处理法 .....	109	14. 精细化工产品废水的处理技术 .....	333
6. 酸及酯的去除技术 .....	117	14.1 含医药产品废水的处理技术 .....	333
6.1 含酸废水的处理法 .....	117	14.2 含染料产品废水的处理技术 .....	340
6.2 含酯废水的处理法 .....	135	附录 工业中常见有机化合物的一些有关 参数 .....	374
7. 酚及醌的去除技术 .....	147		
7.1 含酚废水的综合利用 .....	147		
7.2 含酚废水的物化处理法 .....	147		
7.3 含酚及含醌废水的化学处理法 .....	161		
7.4 含酚及含醌废水的生化处理法 .....	175		
8. 酰胺或脲的去除技术 .....	211		
8.1 含酰胺废水的处理法 .....	211		
8.2 含脲废水的处理法 .....	218		

# 1. 总 论

## 1.1 引言

自从人类发展煤焦油加工工业及石油化学工业以后，许多新型的工业有机物如塑料、人造橡胶、合成纤维、医药、农药等给人类的文明带来了新的光彩，但与此平行的是有机物对环境的污染也日益加剧，对人类健康带来了严重的威胁，治理化工生产废水中有机物的对策和技术已成为世界各国科学家和工程师所研究的重点之一。

有机化合物污染主要发生于应用或生产过程中。长期使用生化难降解的六六六、滴滴涕等有机氯农药造成在土壤、水域中残余浓度的增加，以及通过食物链影响人类及其他动物如鸟类、鱼类的生存及健康就是前者的一个典型例子。而在目前工厂的生产过程中，包括有机物的生产，以及使用有机物为原料或助剂生产其他工业品的过程中所排放出来的废水，对环境造成的污染及对人类健康造成的威胁更为严重。

## 1.2 废水处理的原则

废水必须经过处理，符合排放标准后排放才不致引起水体污染。为了要全面而有效地解决废水处理问题，确实使环境得到有效保护，我们必须要做到以下几点。

### 1.2.1 全面规划、合理布局

为了合理解决污染问题，必须从整个城市或区域进行全面考虑。对工厂应实行有计划的布局和迁移，例如在城市的河流上游不宜建立有污染的新厂，一些大城市应建立卫星城。加强对乡镇企业的环境保护管理工作。此外在新建工业区或迁移工厂时，要注意总体安排，对其各厂的废水进行全面综合治理，除各厂厂内处理外，有可能还应设立总的废水处理站，以便有效地处理废水，降低处理费用。

### 1.2.2 改革工艺，实行清洁生产

废水是生产过程中产生的，因此改革生产工艺，实行清洁生产是消灭或减少废水危害的根本措施<sup>[1]</sup>。通过工艺及设备的改革可以把废水消灭于生产过程之中，这样既可提高原辅材料利用率，又可减少处理费用。具体的办法大致有下列几种。

(1) 更换原辅材料。这是常用的方法，如用无毒或低毒的原料代替高毒或剧毒的原料。用生物难降解物质代替生物可降解物质等。例如染料工业中的 $\alpha$ -萘醌磺酸是还原染料的重要中间体，原来的生产工艺是以硫酸汞作定位剂。为了消灭汞害，改为先由萘醌制得硝基萘醌，再通过磺化反应制得所需产品，废水经回收其他有用物质以后，可供造纸工业进行综合利用。另外为了减少废水量，目前在有些磺化过程中，采用三氧化硫代替硫酸或氯磺酸作为磺化剂，例如十二醇和氯磺酸制备十二醇硫酸钠，改用三氧化硫作磺化剂，可以大量减少废水的水量。

此外要尽可能地不用或少用排放标准中规定的限止性物质，特别是一些要求严格的物质。这样就可以减轻废水处理的负担。例如现在对废水中的氨氮浓度有较严格的要求，这样就要求在生产中尽可能少用氨水或液氨。例如以前在调节pH时，有的工艺用氨水调节，则出水中

的氮含量会大大超标，也增加了废水的生化处理的难度。同样的原理我们应少用重铬酸钾做氧化剂，用硝基化合物、氯代烃做溶剂。

在选用溶剂时，除了需满足工艺上的要求外，还需考虑溶剂的生物可降解性及其毒性。从上述要求来说，其选用的优先次序见下表。

表 溶剂选择优先次序

优先使用	可以使用	避免使用
甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、醋酸、醋酸乙酯、甘油、乙二醇	苯、甲苯、二甲基甲酰胺 (DMF)、甲酰胺、二甲苯	叔丁醇、二甲亚砜 (DMSO)、三乙胺、 <i>N,N</i> -二甲基苯胺、氯仿 <sup>①</sup> 、四氯化碳 <sup>①</sup> 、氯苯、硝基苯 <sup>①</sup> 、吡啶 <sup>①</sup> 、吗啉、四氢呋喃

① 表示对微生物有毒性或抑制作用。

(2) 改进操作方法。这种方法常用于生产过程中的后处理阶段。例如在有机合成工业中，一些反应物最后常用水稀释法使其从反应有机溶剂中析出，所产生的母液，由于水量较大，其中有机溶剂（如甲醇、乙醇等水溶性溶剂）较难回收，带入废水中造成污染。如果在稀释前，先用蒸馏法回收大部分溶剂，再用水稀释，则废水中有机物的含量可明显下降。在一些萃取过程，如果操作不当造成分液不清或乳化，则在废水中也会夹带大量溶剂造成严重污染。

废水中的盐分太高会影响生化处理的效果。在一些反应中，会产生氯化钠等盐类化合物，如反应是在甲醇等有机溶剂中进行的话，会在反应结束后大量析出。目前有一些企业在后处理上，是采用用水稀释，将盐溶解，并使产品从溶剂中析出。例如用对硝基氯苯在甲醇中与氢氧化钠反应制备对硝基苯甲醚。这样做的结果必然造成废水中盐分的大大提高，使后续的生化处理发生困难。如果在加水前，先将氯化钠等无机盐滤去，再用水稀释就可避免这种情况的发生。

为了使所得的产品保证较好的质量，常需进行洗涤，以除去产品中夹带的杂质。洗涤操作是否合理，对废水污染程度有相当影响。例如纸浆洗涤，有分别洗涤及逆流洗涤二种，二种方法废水水量相差较多见下图。

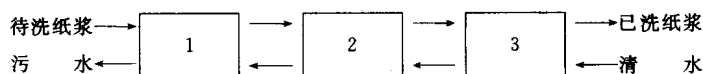


图 纸浆洗涤流程图示意图

在有机化工生产过程中，有时也可利用逆流漂洗的原理进行洗涤，有时可以大大减少甚至消灭洗涤废水的可能。例如在用硫酸和硝酸组成的混酸对对乙酰氨基苯甲醚进行磺化时，产品经加水析出后，产生高浓度的废硫酸，这部分高浓度废硫酸可以进行综合利用。高浓度浓硫酸分出后，需用清水多次进行洗涤，以除去产品中的残余酸量。有的工厂每天需排放含稀硫酸（浓度约2%左右）的洗涤废水数百吨以上，造成处理上的困难。如果也采用逆流漂洗的方法，即可以使洗涤废水全部消灭于操作过程中，原废水中的污染物均进入高浓度的废硫酸中去。因此只要浓废水有利用途径的话，均可以用此法削减水量。当然在使用这个方法时，尚需注意产品的质量不致于因逆流漂洗而受到影响。

(3) 采用新工艺、新技术、新路线。首先可对生产工艺中配料比作一核实，应把污染较大，而又超过理论配比的原料降低，以增加原料的利用率以及废水的可处理性。

有时采取了新的路线，不但可提高生产水平，也可以解决废水处理问题。例如以往抗结核药物原料异烟酸，需由硫酸作电解液进行电解氧化制备，过程中产生的酸性废水水量较大且较难处理。现采用空气催化氧化新技术，在流化床中进行反应，废水水量也较少，污染问



题也比较容易解决。

### 1.2.3 回收利用和综合利用

化工生产中有些化学反应往往不能十分完全，产品的分离过程也不可能十分彻底，因此一些反应母液中常含有一定数量的有用物质，这部分应加以回收利用或综合利用，这样可减少污染。工厂中的冷却水也应回收，经冷却后循环使用。对那些无法循环使用或套用的废水，其中污染物有时还可进行回收和综合利用。有些回收的废物不能直接应用，则可进行化学加工。如用氯碱法生产环氧乙烷，产生的废液中可回收二氯乙烷及 $\beta, \beta'$ -二氯二乙醚等。在综合利用时还应考虑利用他厂的废物作为本单位原料的可能性。例如某厂需要合成8-羟基喹啉的原料邻硝基酚，而香料厂生产邻硝基苯甲醚排出的废水中就含有大量的邻硝基酚，用200号溶剂油萃取回收，即可用来生产8-羟基喹啉。

### 1.2.4 淘汰不合理的产品

对于一些因产品本身而引起的污染，必要时应停止其生产和应用。早期的洗涤剂ABS不易生物降解，已被易于生物降解的LAS洗涤剂所取代。六六六等农药已被禁止使用。含四乙铅的汽油在国内已逐渐被禁止使用，由无铅汽油所代替。为了防止水体的富营养化问题，含有磷酸盐的洗涤剂也逐步受到限制。

### 1.2.5 加强管理

企业管理也是防治污染的一个重要因素。如设备的跑冒滴漏；不按操作规程办事造成生产事故，或产品报废等引起大量高浓度废水的产生。大扫除用大量水冲洗地面，造成废水量增加，浓度稀释。生活用水、冷却水与生产废水未做到“清浊分流”，都会增加废水治理的困难。

对工厂比较集中的地方，还要加强各企业间的联系，进行综合处理以减轻废水处理的费用，提高处理效率，若有必要和可能，还可建立统一的废水处理站。

## 1.3 有机污染物的生物可降解性

有机化合物生物可降解性可有几种情况，①有机化合物很容易生物降解，对降解微生物没有毒性；②不容易生物降解，对降解微生物没有毒性；③不容易生物降解，对降解微生物具有毒性。因此一个有机化合物除了能不能生物降解以外，还有有没有毒性的问题，如果有毒性，除了本身不能降解以外，还会对整个综合废水处理过程造成危害。

在一般的情况下，一个有机化合物的生物可降解性可用BOD/COD的比值来表示，一般认为，当比值在0.3~0.35以上即认为是容易生物降解的，但也经常出现假阳性和假阴性的现象。

假阴性表现为BOD/COD很小，但实际上很易生化处理，发生假阴性的原因主要是：

(1)一般是在测定BOD/COD时，菌种没有经过驯化，因此所测BOD/COD值较小，但是在实际工程中，由于经过一段时间的驯化，处理效果还是比较好的。

(2)将用来表示在好氧条件下的生物可降解性的指标BOD/COD扩大到厌氧的条件下，有些化合物如分子量大的聚醚在好氧条件下不被微生物所降解，但在厌氧条件下却仍可生物降解（当分子量小时厌氧好氧均可降解），所以在PEG20000的情况下，就会出现假阴性。

因此在厌氧条件下，用BOD/COD来表示有机化合物的生物可降解性就必须特别慎重，虽然在大多数的情况下，BOD/COD比值可以粗略表示其生物可降解性，但在个别的情况下，就会有一定的差异。

假阳性表现为BOD/COD值较大，但在实际处理过程中往往效果不好，甚至彻底失败，产

生假阳性的原因一般有：

(1) COD 测试中的问题。一般 COD 表示废水中有机物的总量的多少，但是有个别有机化合物，它们在测 COD 的条件下，不易被重铬酸钾所氧化，例如环己烷等，它们的 COD 接近于 0，这样它的 BOD/COD 的比值误差就相当大。在这种情况下，BOD/COD 就很难来表示其生物可降解性。

(2) 对微生物具有抑制作用的物质的存在，也会出现假阳性的情况。因为，在测定 BOD 时，根据测定的需要，要将其浓度稀释至 COD 1000mg/L 或更低，而废水处理时进水的 COD 却较高，这时，在测定 BOD 时，抑制物质对生物降解的不利作用就可能被掩盖，而在实际废水处理时，其对废水的毒害作用却显露出来，而造成假阳性，即 BOD/COD 比值较大，而实际处理效果极低或甚至微生物死亡，造成处理彻底失败。

对微生物具有抑制作用的物质有无机盐类及对微生物有毒害作用的无机或有机化合物，前者如硫化物，后者如硝基苯类化合物。由于废水的毒性不但影响本身的降解和处理，也会影响综合废水的处理，所以废水的毒性的测试也很重要。

废水的毒性的测试方法很多，经常使用的方法大致有下列几种。

(1) 实际运行法。通过实验室小样试验，直接测定其 COD 去除率，并用显微镜观察污泥的生长情况，有否微生物解体现象发生，这个方法比较可靠，其缺点是要作不同的浓度的试验，其工作量较大。

(2) 三阶段测 BOD 法。在这种方法中，需做 3 个试验，即配制 3 股被测水样：①实际废水；②实际废水+葡萄糖；③葡萄糖。其所测的 BOD 分别为 BOD<sub>1</sub>，BOD<sub>2</sub>，BOD<sub>3</sub>，如果废水没有毒性，则 BOD<sub>2</sub> 应大致相当于 BOD<sub>1</sub>+BOD<sub>3</sub> 值。如果 BOD<sub>2</sub> 与 BOD<sub>3</sub> 大致相当，说明废水对微生物无毒，但废水本身不可降解。如果 BOD<sub>2</sub> 与 BOD<sub>1</sub> 大致相当，且值较低，并接近于零，说明废水本身有毒，且难生物降解。此外，也可用瓦勃氏呼吸仪进行测试，当其呼吸曲线位于内源曲线下方时，也可认为该化合物对降解微生物具有毒性。

(3) 海洋微生物法。该法主要采用自加勒比海中的一种发光细菌，这种细菌在生长期间，其发光的强度，与其生长的情况有关，当废水具有毒性时，细菌的发光受到抑制。

(4) 化学法。有些有色化合物在细菌的存在下，可在好氧的条件下降解而脱色，如 1mg/kg 的对亚硝基-N,N-二甲基苯胺盐酸盐，并加入一定量的活性污泥过滤液，经过 4h 的曝气，如果加入的对亚硝基-N,N-二甲基苯胺盐酸盐的黄色能够褪掉，说明废水没有毒性，如仍有黄色存在，则说明废水具有毒性，这个方法比较简单，但如果废水本身具有较深的颜色，用这个方法就不太适宜。

有机化合物化学结构与生物可降解性间的关系及其相应的预处理技术已做过很多工作，总结起来，可以归纳为下列几点。

(1) 凡天然存在的有机化合物，极大部分是可以生物可降解性的，因为这类化合物在自然界是微生物合成的方法形成的，在过程中，很多酶参与了反应，而很多酶反应大多数是可逆的。因此，这类化合物可以在生物降解过程中很容易被相应的酶所分解。当然有个别化合物可能不被活性污泥所降解，但是可以找到其他微生物，如霉菌对其进行降解等。

(2) 烃类化合物包括脂肪烃、芳香烃、烯烃、炔烃等，对于烃类化合物，由于其 C—H 键比较牢固，因此其 COD 或 BOD 值均较低，其生物可降解性较差，介于生物可降解性和生物不可降解性之间。一般长碳链的烃类化合物比短碳链的化合物易于降解。例如，长碳链的石油烃可以用来制备石油蛋白，苯环上有甲基等基团要比没有基团的苯要容易生物降解，因为

在这种情况下，生物降解可以不从苯环开始，而先从甲基开始降解为苯甲酸，再由苯甲酸降解，这样其生物降解就容易多了。大部分烃类的对微生物的毒性较小，只是在高浓度时，由于水中的油污将活性污泥包结起来，影响微生物的呼吸而阻碍生化反应的进行。

在分子中引入双键或三键会增加生物降解的难度，以脂肪烃而言，其生物可降解性的次序为：烷烃>烯烃>炔烃，到炔烃时，已基本难以生物降解，并且其毒性也会增加。

烃类化合物的碳架，具有伯碳原子的化合物比具有仲碳原子的化合物容易生物降解，叔碳原子，季碳原子的化合物相继更难生物降解，到季碳原子化合物时已基本不可生物降解。

上述这些因素不但是烃类的特征，也是其他类别有机化合物的难降解因素。例如，丙醇的BOD/COD的比值约为0.625，而丙炔醇的BOD/COD比值仅为0.02，正丁醇的BOD/COD比值为0.55，而叔丁醇的BOD/COD比值为零，属于不能生物降解的物质。因此，可以说上述因素是一种结构因素。

提高其生物可降解性的预处理的技术主要是根据其污染成分的性质，采用混凝沉降，气浮或气提等技术，减少废水中烃类的含量。

(3) 卤素化合物。对微生物有一定的毒性，并且生物降解性也差，一般，分子中卤素原子越多，或在同一个碳原子上卤素个数越多，生物可降解性越差，毒性也越大，因此像666、DDT及PCB等都是难生物降解物质，在一碳卤素化合物中，生物可降解性的次序是：一氯甲烷>二氯甲烷>三氯甲烷>四氯化碳，并且从氯仿开始，对微生物的毒性就急剧上升。另外，在其他类型的化合物中，只要在分子中引入卤素原子，都会增加生物可降解的难度，例如，2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)、三氯乙醛、氯乙醇等。

当一些尚可生物降解的含卤素化合物进行生化处理时，还须注意一个问题，即在生物降解过程中，有机卤素化合物不断无机化而释放出卤化氢，如盐酸，并使被处理的废水的pH不断下降，从而抑制了生化反应的进一步的深入进行。为此，在生化处理这类废水时，就必须不断添加碱液进行中和，或提高进水pH值，以改善生物降解的条件。

提高卤烃生物可降解性的预处理技术可以是碱性水解或金属还原。例如，氯仿废水，可用石灰水解使其转化为甲酸盐，然后用一般的生化法进行处理，而DDT等的废水，可用金属还原法处理，如可用铁、锌、铝等金属偶，使其进行脱卤反应，这样在进行脱毒处理后，就可以用生化的方法来进行处理。

(4) 醇是一类容易生物降解的物质，但丙炔醇、氯乙醇、叔丁醇都是生物难降解的物质，这不是醇类的生物可降解性差，而是在这些分子中引入了生物难降解因素，如双键、三键、卤素及叔碳碳架的原因。

(5) 醚类化合物一般均属于生物不可降解类化合物，但对微生物的毒性不大。例如乙醚、吗啉均含有醚键，其BOD值均为0。但 $C_2H_5OC_2H_4OH$ 仍属于生物可降解性类化合物，因为生物降解可从羟基部位开始，破坏醚键，从而达到生物降解的目的，而它的聚合物 $RO(CH_2CH_2)_nCH_2CH_2OH$ 的生物可降解性则要看其分子量的大小来决定，分子量越大，生物降解越难，分子量越小，则更容易生物降解。一般，当分子量大于20000时，在好氧的条件下已经难以生物降解，但在这样条件下，仍可在厌氧的条件下进行生物降解。

相应的预处理技术可用气提、蒸馏，对高分子醚类，如PEG类表面活性剂，可用少量的过氧化氢氧化使其转化为 $RO(CH_2CH_2)_nCH_2COOH$ ，再用金属盐沉淀法予以去除或采用粘土类吸附剂进行吸附去除。此外也可用泡沫法进行预处理。

(6) 醛，酮，酸，酯，酚，醌，酰胺，腈类化合物均为容易降解的化合物，除非有其他

影响生物降解的因素存在，如卤素，含叔碳原子的基团，如乙醛为易降解的化合物，但三氯乙醛为生物难降解化合物，并对降解微生物具有较大的毒性。苯酚可以生物降解，但卤代酚，叔丁基酚均为生物难降解化合物。另外个别化合物具有杀菌作用，如甲醛，苯酚，则在生化处理时，要使其在废水中的浓度降低到抑菌浓度以下，一般宜控制在 300~600mg/L 以下。

(7) 硝基，亚硝基，偶氮化合物等类化合物均为生物难降解化合物，其中硝基，亚硝基化合物除 BOD 值接近零以外，对微生物还具有较大的毒性，偶氮化合物的毒性较小，常是染料废水和印染废水中的主要成分。

为了对这些化合物进行生化处理，常培养特种的微生物作为降解微生物。但是，在这种情况下，进水中的这些化合物的浓度仍要求很低，一般要求在 5~10mg/L 以下。相应的，硝基酚，硝基苯胺等都是生物难降解化合物。

为了降低其毒性，可以考虑硫酸亚铁或铁炭法进行还原，将其硝基、亚硝基、偶氮基团等还原成苯胺类化合物，使其顺利地进行生化处理。

(8) 胺类化合物的生物可降解性和其氮原子上的取代基的数目多少有关。其生物易降解程序为伯胺>仲胺>叔胺>季铵，一般认为伯胺容易生物降解，仲胺较伯胺稍困难些，叔胺及季铵已进入生物不可降解的范围。此外，长碳链季铵盐还具有强烈的泡沫作用，这对生物降解都是非常不利的。

对于低分子量的叔胺可用气提、蒸馏或萃取的方法作为预处理手段，季铵可以用沉淀法，如用六偏磷酸盐等作为沉淀剂，或用溶剂萃取法或泡沫分离法进行预处理。

芳胺类化合物也均属于生物易降解化合物，除非有其他难降解因素存在。

(9) 有机硫化合物。在工业废水中常见的有机硫化合物有洗涤剂、水溶性的染料等。在洗涤剂中有有机硫酸盐和有机磺酸盐 2 大类，当其长碳链系直链的时候，其生物降解性较好，如有较多的侧链的时候，则其生物降解性较差，而烷基硫酸盐的生物降解性又比烷基磺酸盐容易生物降解。

这 2 类的化合物可用镁盐沉淀法或泡沫分离法予以预处理，含有磺酸基团的染料废水则可用镁盐沉淀吸附法进行预处理。此外，有机硫中的硫醚及砜等的生物降解性均较差。

与卤素化合物生物降解的情况类似，在生物降解时，有机硫化合物无机化而产生硫酸，因此，在生物降解时，其介质的 pH 值也会不断地下降，因此也需要不断地添加碱液中和产生的硫酸，或提高进水的 pH 值。

(10) 杂环化合物的情况比较复杂，但大多数的情况下，只要没有上述的生物降解不利因素存在，并且降解微生物经过一段时间的驯化，基本上也是可以生化处理的。

(11) 有机元素化合物。大多数的有机元素化合物的生物降解性均较差，如有机磷酸酯等。这类化合物一般多需要首先将其无机化，然后进行生化处理。因此，在处理农药有机磷酸酯的情况下，首先进行水解，使磷酸游离出来，然后进行生化处理。

(12) 水溶性的高分子化合物其规律是在同一系列中分子量越大，生物降解性能越差。

(13) 具有杀菌作用的成分。除已在上面所说的生物难降解因素以外，在工业中，特别在医药工业中还会遇到一些具有杀菌作用的化合物。例如土霉素生产中产生的废水常含有微量的残余效价及草酸等，对厌氧处理中的产甲烷气具有抑制作用，因此在厌氧处理前，必须采用铁盐/石灰处理，将残余效价破坏，以保证生化处理的正常进行。可将生物可降解性规律归纳如下。

1. 碳氢化合物，特别是含有双键、三键、叔碳、季碳原子碳架的化合物

2. 卤素化合物<sup>①</sup>
3. 醚类化合物
4. 硝基、亚硝基及氧化态的有机氮化合物<sup>②</sup>
5. 叔胺及季铵盐类化合物<sup>③</sup>
6. 硫醚及砷类化合物
7. 某些元素化合物，如有机汞，有机磷，有机锡等<sup>④</sup>
8. 同系列中，分子量较大的高分子化合物
9. 某些杂环化合物
10. 具有杀菌作用的化合物<sup>⑤</sup>

这些不但是难降解的化合物，而且也是难降解因素，一旦一个分子中引入了这些因素，均会造成生物降解的困难。

---

① 可能对微生物具有毒性。  
② 同上。  
③ 同上。  
④ 同上。  
⑤ 同上。

## 2. 烃的去除技术

烃类化合物对环境污染有较大的影响。在有机化学工业中，烃类化合物是许多产品或中间体的原料，在生产过程中，也常用烃类化合物作为溶剂使用，因此在工艺过程中，这些烃类化合物就会流失到环境水系中去。另一方面，作为烃类的混合物—石油或其加工产品，在各种工业中的应用面更广，成为环境污染物的一个重要散发点。例如油田的二次采油中产生的大量含油废水，炼油厂中的运输、贮存、洗涤及加工废水、机械工业或其他行业中润滑油的泄漏、废的清洗剂及切割液、煤及煤焦油加工工业中的含油废水，均会对环境造成严重的危害。含油废水处理技术的综述可见有关文献[1, 2]。

在废水治理中所涉及的含油废水，其中的油是指液态或低熔点的石油制品，它是成分复杂的烃类混合物。根据其不同的来源，其中又混有各种杂质。此外在使用油或加工油的过程中，往往添加了一定的助剂，因此在含油废水中还含有清洗剂、乳化剂一类表面活性剂，这些助剂的存在往往会给含油废水的治理带来一定的困难。除石油制品外，含油废水中的油有时还包括动植物的油脂、蜡以及可以被己烷等溶剂萃取的物质。

含油废水中的漂浮油是以一个连续相的形式浮于水面（如密度大于  $1\text{g/mL}$ ，则沉于水底），这类污染物一般可通过机械或物理的方法去除。

含油废水中的分散油也可称为浮油，习惯上是指在 2h 的静置状态下能浮于水面的油珠，其油珠直径一般在  $100\sim 150\mu\text{m}$  之间。油珠直径小于此值，并且在 2h 内难以浮于水面的油称为乳化油。前者可通过静置，然后按浮油处理法处理，或采用其他物理的、化学的或生化的方法处理。后者由于油珠表面存在双电层或受乳化剂保护而能长期以稳定的状态存在，它的处理一般要较前一种含油废水为复杂。溶解油是指油以分子状态溶解于水中的部分。脂肪烃的溶解度一般为  $5\sim 15\text{mg/L}$ ，苯系芳香烃的溶解度为  $100\text{mg/L}$  左右，而萘系化合物为  $30\text{mg/L}$  左右。溶解油或溶解烃类物质，则要根据其物化性质决定其处理方法。

### 2.1 含烃或含油废水的物化处理法

#### 2.1.1 水面浮油的处理法

##### 2.1.1.1 自然浮上法

这是一种最简单的去除浮油的方法，其过程系在除油池或称作隔油池中进行。含油废水从池的一端流入，而从另一端流出。当废水流经池子时，由于停留时间较长（ $90\sim 120\text{min}$ ），密度小于  $1\text{g/mL}$  的油滴即浮于水面，而密度大于  $1\text{g/mL}$  的沉于池底。在出水口装有集油管，集油管一般由直径为  $200\sim 300\text{mm}$  的钢管制成，沿其轴径方向开有一宽度为  $60^\circ$  的切口。平时切口向上，当水面集有一定厚度油层时，可将此管绕轴转动，使切口浸入水面油层中，将油导出池外。用隔油池可以去除浮油及分散油。它的优点是结构简单、管理及运行方便、除油稳定。但池子体积大，占地面积多是其缺点。

其后，根据浅池沉淀原理，在上述平流式的除油池基础上，设计了一种斜板式隔油池（CPI 型）。池内设波纹斜板，间距  $20\sim 50\text{mm}$ 。在池内，水流向下经过斜板，油珠上浮。由于增加了单位池容的分离面积，并能维持较低的雷诺数，因此处理效果较好，可以去除直径小

于  $60\mu\text{m}$  的油珠，废水在池内的停留时间一般为 30min，因此能大大减小除油池的体积。这种方法主要用于工业含油废水的处理。

与此类似的，含油废水还可以采用水平波纹板组系统处理，对于非乳化的含油废水，与一般其他重力分离技术相比，具有除油效率高（ $>95\%$ ）和能去除  $20\mu\text{m}$  以下微小油珠的特点<sup>[3]</sup>。含油废水还可以用斜管隔油池处理法处理<sup>[4]</sup>。

#### 2.1.1.2 旋涡分离法

自然浮上法的缺点是占地面积大，池内废水停留时间长。近年来发展了一种利用旋涡原理来收集水面浮油的技术<sup>[5]</sup>。

废水以切线方向进入分离器后，即在分离器内形成圆周运动，并导致旋涡的产生。由于废水受离心力作用，水上浮油被汇集于旋涡的中心，并由位于旋涡眼的导出管将汇集的油导出。这种装置可以用来分离工业废水中的浮油，由类似原理设计的装置也可用来处理海面浮油<sup>[6]</sup>。

#### 2.1.1.3 吸附法

吸附法是利用比表面积较大的亲油疏水多孔吸油材料从水面吸附浮油，然后设法从吸附剂中回收浮油，而吸附剂再次反复利用。

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。

例如转鼓式吸附除油器可用来去除海面上的浮油。鼓上覆以软质吸油材料，如可使用软质泡沫聚氨酯塑料，其中一部分浸在水中，当其在水中吸饱了油，转出水面时，即受到轮的挤压，先挤出一起吸附在里面的水，再经另一轮较强的挤压，把油挤出，通过导流板而进入储油器中，从而利用转带从水中回收油<sup>[7]</sup>。

#### 2.1.1.4 浮动吸油装置

利用浮动于水面的吸口，可将水面浮油吸入分油器中而将浮油收集<sup>[8]</sup>。在浮动吸油装置中，通过浮于水面的吸口，将水、油吸入一旋风分离装置中，分去吸入的空气，油水混合物进入旋风分离器下部的储罐，通过挡板，油水得以自动地分离，而将浮油从水面收集。

#### 2.1.1.5 分散法及凝固法

这二种方法主要用于海面浮油的处理。分散法是利用表面活性剂使海面浮油分散成细微粒子状态而散布在水中，最后通过水体中的细菌及日光等的作用而得到逐步的降解。本法主要的处理对象为厚度在 1mm 以下的油膜或高扩散度低粘度的油类。目前常用的表面活性剂主要是乳化分散剂及部分的洗涤剂。这种药剂要求分散力强、用量少、毒性低、容易被生物所降解等。在投加药剂后，应设法用人工或机械的办法使其充分混合，发生作用。

凝固法则是在油面上或浮油四周喷洒固化剂或胶凝剂，使浮油变成凝胶状的不易流动的油块，以利于回收。并且浮油凝胶化后，蒸发速度减慢，减少对大气的污染及火灾的危险性。常用的胶凝剂有氨基酸衍生物、熔融的烃类、石蜡粉末、磨碎的聚苯乙烯粉末、聚乙烯及聚丙烯短纤维的水胶浆等。对胶凝剂的要求是凝胶形成后强度大、能承受风浪的冲击、集聚力强、效率高、用量少，而对水生生物的毒性要低。

由山梨醇与苯甲醛制得的二亚苄基山梨醇，可以作为凝油剂对汽油、柴油、煤油、机油以及苯及苯系有机溶剂等进行处理，其去除率达 90% 以上，可用于各种轻质油及油类物质泄漏等突发性事故的应急处理<sup>[9]</sup>。

水面浮油的处理法，除上述几种主要方法外，还有下沉法、磁性分离、燃烧法及溢流法

等。这些方法在文献[10]中有详尽的介绍。

### 2.1.2 混凝沉降法或气浮法处理含油废水

混凝沉降或气浮法主要用于分散油及乳化油的废水处理。特别是乳化油，由于微油滴表面有双电层或表面保护膜的存在，使系统相当稳定。在用药剂处理进行混凝沉降或气浮时，可以破坏这种平衡而取得较好的处理效果。由于投入药剂而产生的絮体具有一定的吸附作用，因此这二种方法对溶解油的去除也有一定的作用。

可用混凝-气浮法处理含油废水(COD值15000mg/L, pH8~10, 氯化钠3%), 在pH为6, 回流比为30%, 停留时间为40min, 水/气比1:0.3时, COD的去除率可达80%。

生产人造食用黄油的含油废水, 可采用隔油-加压溶气气浮法处理, 经处理后, 出水COD与油含量均可达到国家排放标准<sup>[11]</sup>。

以漂油废水为主体的涂料废水, 可以采用破乳-絮凝-气浮-吸附的方法处理, 出水各项指标基本上均可达到国家排放标准<sup>[12]</sup>。

这二种方法的关键之一在于针对废水的特征, 选择合适的药剂。

#### 2.1.2.1 酸碱处理法

含油废水中细微油滴表面往往覆盖一层带有负电荷的双电层, 因此对含油废水用酸将pH调至酸性, 产生的质子就会中和双电层, 改变液滴表面带电情况, 破坏其稳定性, 促使油滴凝集, 并得到分离。

例如将工业中含乳化油废水, 用硫酸使pH<1, 并加热煮沸20~30min, 可将其97%的油分分出。如果排放前用碱调节pH至8, 并加入明矾, 则可回收99%的油<sup>[13]</sup>。

也可用磷酸二氢钠代替硫酸对废水进行pH调节。然后加热到95℃, 离心后废水中的油含量可降低到75mg/L。如再用氢氧化钙中和并分去沉淀, 废水中的油含量可降低到30mg/L以下, 处理后的水可回用于生产工艺过程中去<sup>[14]</sup>。

在含油废水中, 如同时存在钠或钾离子, 则可在废水中通入二氧化碳进行破乳而将油去除。其原理是二氧化碳通入废水后, 即溶解在废水中并电离而形成氢离子, 这种氢离子取代了油滴表面上所存在的碱金属离子, 使油滴相互聚集起来而被去除<sup>[15]</sup>。

玻璃及金属工艺过程中产生的含油废水可用超临界二氧化碳处理, 在大部分情况下, TOC可降至1%以下, 油可回收回用或作进一步的加工处理<sup>[16]</sup>。

O/W含油废水在高温及加压下可用二氧化碳作破乳剂, 二氧化碳可由燃烧炉中获得, 本法特别适用于机械加工工业中<sup>[17]</sup>。

#### 2.1.2.2 无机混凝剂

以铝盐作混凝剂, 最常用的有硫酸铝、明矾、碱式氯化铝、碱式硫酸铝及三氯化铝等。若用硫酸铝来去除水中的油, 其用量与水中的油含量基本接近, 呈线性关系。如某石油乳化液废水, 其中含油50~350mg/L, 可加入等量(50~350mg/L)的硫酸铝, 并进行气浮, 即可有效地将油去除<sup>[18]</sup>。

另一油含量为4860mg/L的含油废水, 在pH为6、温度为50℃的条件下, 用硫酸铝进行混凝沉降。其上清水再进行反渗透处理, 可得油含量为1mg/L的出水<sup>[19]</sup>。

在使用铝盐作为无机混凝剂来处理含油废水时, 也可以先在酸性条件下投入计量的铝盐, 以分出析出的油层, 然后再调整废水的pH值至微碱性, 使产生絮体而沉降, 这种处理常可取得较好的效果。碱式氯化铝<sup>[20]</sup>、三氯化铝<sup>[21]</sup>及硫酸铝均可采用这种方法处理含油废水。

利用一种球状的高聚合度的改性聚合氯化铝(PACS)可以用来处理生活含油废水, 结合



添加絮凝剂及气浮技术,处理后出水中的残存油量可小于 $10\text{mg/L}$ <sup>[22]</sup>。

使用含乙苯及含铝的碱性废水,可用酸性废水进行中和沉淀,其COD的去除率可 $>80\%$ 。

苯乙烯生产废水用三氯化铝凝聚并过滤,其COD、pH及SS等指标均可达到国家排放标准。

在用气浮法处理含油废水时,添加无机混凝剂常可在较大程度上提高去油效率。如有三乙醇胺油酸盐存在下的含油废水,直接用气浮法处理,只能取得 $28\%$ 的去除率,而加入硫酸铝、三氯化铁或氢氧化钙,则去油效果可高达 $99\%$ 以上<sup>[23]</sup>。

内含乙醇胺类物质的水溶性切割油可通过混凝、沉降、颗粒活性炭活性污泥法予以处理,所用药剂可用聚合氯化铝、三氯化铁及聚丙烯酰胺<sup>[24]</sup>。

除上述铝盐外,还可用磷酸铝来处理含油废水。在这种药剂中,其磷酸与氢氧化铝之比以 $5$ 为最好,用它来处理废的乳化液,其出水可供制备新鲜的乳化液用<sup>[25]</sup>。

为了提高铝盐的混凝去油作用,有时还同时加入助剂。如在含油废水中,可先加入蒙脱土,以吸附表面活性剂、降低油滴稳定性及吸附部分乳化油的作用,然后加入明矾,经搅拌、混凝沉降以达到去油的目的。处理过程中,pH值被控制在 $6$ 左右为宜,蒙脱土和明矾的投加量与油的含量等因素有关。如某含油废水的油含量为 $1150\text{mg/L}$ ,则二者投加量均各以 $1\text{g/L}$ 为佳,如果与氯化镁、氯化钙与三氯化铁同用可减少明矾的投加量<sup>[26]</sup>。除蒙脱土外,还可用膨润土等作为助剂<sup>[27]</sup>。

还可利用铝盐配制的粉末药剂来去除水中的油。如某一固体配方,其组分为 $0.48\text{g Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.32\text{gCa}(\text{OH})_2$ ,经粉碎后与 $50\text{g}$ 的粉状硅藻土混合。这种粉状药剂可用来处理空压机的含油循环冷却水,这种含油废水,当含油量为 $1600\text{mg/L}$ 时,每 $100\text{mL}$ 废水可加入这种粉状药剂 $0.4\text{g}$ ,振摇 $1\text{h}$ ,经滤纸过滤(约 $2\text{min}$ ),油含量可下降至 $5\text{mg/L}$ 以下,器壁粘附油量为 $0.1\%$ 。如果在上述操作中以 $0.5\text{mL}$ 含 $0.1\%$ 的聚丙烯酰胺溶液代替硅藻土,则处理后的水中油含量也可降低 $5\text{mg/L}$ 以下,但过滤时间偏长( $22\text{min}$ ),此外有 $15\%$ 的油被粘附在器壁上<sup>[28]</sup>。

铁盐也是常用的除油混凝剂,常用的有三氯化铁、硫酸铁和硫酸亚铁等。

例如由炼油厂来的含油废水,经机械法将漂油去除后,可加入硫酸铁及三氯化铁的混合物,再用砂或无烟煤滤层过滤,即能起到较好的净化作用<sup>[29]</sup>。

金属加工中的废乳化油,如切削液,可与氢氧化亚铁或氢氧化铁混合、加热、过滤以去除固体物质,所得滤液可再用于金属加工<sup>[30]</sup>。如在油含量为 $3\% \sim 5\%$ 的切割油废水中,加入硫酸亚铁,加热到 $60\text{C}$ ,然后加入石灰乳,也可得到良好的破乳效果<sup>[31]</sup>。以上这些无机混凝剂,如果能结合聚电解质处理则效果更好<sup>[32]</sup>。

其他作为无机混凝剂使用的盐类还有钙盐、镁盐及锌盐,其中尤以前二者使用得较多。

$1\text{L}$ 奶白色的废切割油,内含油 $4500\text{mg/L}$ ,与 $0.5\text{g}$ 氯化镁混合,然后以 $20\text{kHz}$ 的超声波( $20\text{W}$ )处理 $10\text{min}$ ,撇去浮油,出水中油含量可下降到 $15\text{mg/L}$ 以下,COD值可达 $65\text{mg/L}$ ,如果改用 $40\text{g}$ 氯化钙处理,则出水中油含量为 $850\text{mg/L}$ ,COD值为 $1030\text{mg/L}$ 。在这个例子中,氯化镁的破乳效果要优于氯化钙<sup>[33]</sup>。

另一含二乙苯的废水,其COD值为 $2360 \sim 2680\text{mg/L}$ ,酸度为 $560 \sim 90\text{mmol/L}$ ,二乙苯含量为 $2870 \sim 3150\text{mg/L}$ ,表面活性剂含量为 $37 \sim 44\text{mg/L}$ ,pH为 $0.2 \sim 0.4$ ,此外还含有镁离子 $6334 \sim 7218\text{mg/L}$ ,钙离子 $680 \sim 750\text{mg/L}$ ,如用粉状氧化钙处理,可有效地去除二乙苯