

江苏省高校优势学科建设项目

国家自然科学基金创新群体基金项目 联合资助

国家自然科学基金项目

# 填充床电极反应器 水处理基础理论

王立章 赵跃民 著

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

势学科建设项目

国家自然科学基金创新群体基金项目

联合资助

国家自然科学基金项目

# 填充床电极反应器水处理基础理论

王立章 赵跃民 著

中国矿业大学出版社

## 内 容 简 介

本书内容包括:电化学水处理技术基本理论、环境功能材料学(阳极、高性能填料制备及表征)、电化学废水处理多元反应动力学、填充床电极反应器多相耦合机制、反应器设计与优化理论、填充床电极反应器的工程实践,共6章。本书既包含基础理论,又有实际应用,以基础理论为主;每章附有各部分内容的参考文献。其中,大部分理论,如阶段反应理论、通用能量模型及反应器优化设计理论均为最新研究成果,并在工程应用中得到了充分验证,是对电化学废水处理理论的完善和发展。本书可作为电化学、环境工程或两者交叉领域的研究生教材,也可供相关领域的科技工作者、设计人员或教师参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

填充床电极反应器水处理基础理论/王立章,  
赵跃民著. —徐州:中国矿业大学出版社,2013.11  
ISBN 978-7-5646-2139-1

I. ①填… II. ①王… ②赵… III. ①电化学处理—  
废水处理—研究 IV. ①X703

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第276431号

书 名 填充床电极反应器水处理基础理论  
著 者 王立章 赵跃民  
责任编辑 周 红  
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司  
(江苏省徐州市解放南路 邮编221008)  
营销热线 (0516)83885307 83884995  
出版服务 (0516)83885767 83884920  
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com  
印 刷 江苏徐州新华印刷厂  
开 本 787×960 1/16 印张 13.5 字数 242千字  
版次印次 2013年11月第1版 2013年11月第1次印刷  
定 价 36.00元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

# 前 言

随着国民经济及化工行业的蓬勃发展,环境问题尤其是水体污染问题愈发突出。地表水体有机污染呈现污染物多元化、复杂化,高盐、有毒、难生物降解等特种有机废水成为当前环境污染治理难题。因此,高级氧化处理技术应运而生。作为物化处理工艺家族的一员,电化学技术,尤其是填充床电极工艺因其电能一次转换效率高、操作条件温和等优点,近几十年来被广泛应用于特种有机废水处理,并取得了不菲成绩。鉴于此,在多年从事电化学与环境工程交叉学科研究的过程中,著者深感需要有一本涉及废水处理理论、材料优选、反应器优化设计等方面的专著,以供环境工程、化学工程等从事科研、生产一线工作的学者和化工、环保工作者参考,并为电化学技术广泛应用于特种有机废水处理及常规难生化处理废水预处理提供充分的理论依据。书中包含的大部分理论为著者课题组潜心多年研究形成的成果,也是历年研究生涯的阶段性的总结。本书若能对有关各界有所裨益,则深感荣幸之至。

本书共分为6章。第1章为基础知识,主要说明填充床电极反应器的产生、发展、应用范围及经典电化学废水处理理论;第2章为反应器的材料学基础知识,即填充床电极反应器的组建材料学;第3章为有机物反应多元动力学,主要包括阶段反应理论、通用能量模型及其推论;第4章为反应器流固多相耦合机制,提出微观尺度的反应器性能表征方法;第5章为反应器设计与优化,主要基于废水处理低费用目标建立了各种可能情况下的优化设计理论;第6章提供了理论的工程应用案例,也为读者提供示例参考。本书是著者在全面认识填充床电化学反应器处理有机废水各种特点的基础上,结合多年工程实践并以传统电化学理论为依据撰写而成的。但有以下三点需要指出:一是书中所用数据,尤其是直流电源、阳极价格指标可能与实际情况有些差异,但基础理论并未有误,在应用时应及时更新;二是本书内容力求全面解决填充床电化学反应器处理废水理论难题,但主要源于著者研究涉猎所及,并不能包罗万象;三是本书大部分理论适合于处理有机废水,针对无机金属离子回收过程,未必适合,望读者在理论

建模时务必注意。

另外,著者之一的王立章博士首先感谢所在课题组的优良科研氛围,本组在赵跃民教授带领之下,是一个团结、奋发、拼搏的整体。衷心感谢兰州交通大学邱熔处教授、上海交通大学何义亮教授、北京交通大学李德生教授,他们作为我的硕士生导师引领我迈进水处理技术研究的神圣殿堂。

所在课题组参与电化学废水处理研究的新老研究生为所建立理论的验证做了大量工作,正因为有他们的勤奋,本书才得以成稿。钱程、胡云龙、李鹏、张延乐、闫茜、田娟、芦兆青等研究生在实验中提出了很多建设性意见并进行了全方位的科学探索。最后,感谢国家自然科学基金委员会、江苏省优势学科建设项目等对本书出版的资助。书中引用了相关参考文献的某些内容、数据等,所参考文献按照出版或见刊时间列于每章之后,在此向有关作者致谢。

由于著者水平所限,书中疏漏之处在所难免,恳请读者批评指正。

著者

2013年11月

# 符 号 表

## 英文字母

ACE	平均电流效率	D	扩散系数
$A_+$	阳极反应活化能指前因子	$D_{Ox}$	氧化态物质扩散系数
$A_-$	阴极反应活化能指前因子	$D_P$	纳米颗粒粒径
$A_s$	反应器面积比	$D_{Red}$	还原态物质扩散系数
$\alpha$	置信水平	$\bar{d}$	纳米颗粒晶体晶面间距
BE	光电子的动能/束缚能	$d_{DL}$	水化离子与电极表面的最短距离
C	电容	$d_e$	填充床当量直径
$C_{DL}$	双电层电容	$d_P$	球形颗粒的相当直径
$C_{DLA}$	阳极双电层电容	$d_s$	颗粒的表面积等效直径
$C_{DLC}$	阴极双电层电容	E	光能量
$c$	任意时刻污染物浓度	$E_a$	体系中有机物活化能
$c_0$	原水污染物浓度	$E_a'$	单个有机物分子活化能
$c^0$	扩散层扩散物质起始浓度	$E_a^+$	阳极反应活化能
$c_{A0}$	反应物 A 的初始浓度	$E_a^-$	阴极反应活化能
$c_{A_t}$	反应时刻 $t$ 时浓度	$E_D$	氧化过程有机物氧化所需能量
$c_i$	进口有机物浓度	$E_k$	光电子的动能
$c_{Ox}^0$	电极表面氧化态物质起始浓度	$E_{sp}$	电耗
$c_{Ox}^*$	电极表面氧化态物质浓度	$e$	电场强度
$c_{Red}^*$	电极表面还原态物质浓度	$E_x$	径向、轴向有效弥散系数
$c^d$	扩散层内扩散物质浓度	$E_y$	
$c(t)$	$t$ 时的废水污染物浓度	F	Faraday 常数
$c(t)_{Cr}$	反应控制、扩散控制状态分界点浓度	$F_D$	F 检验值
		$F_O$	电场中有机物获得的电场力

$f_1$  自变量个数  
 $f_2$   $s$  的自由度  
 $f_{\text{Ox}}$  电极表面氧化态物质活度系数  
 $f_{\text{Red}}$  电极表面还原态物质活度系数  
 $h$  普朗克常量  
 ICE 即时电流效率  
 $I$  电流  
 $I_{-}$  交变电流  
 $I_{\text{c}}^0$  交变电流峰值  
 $I_i$  因变量的实验值  
 $\bar{I}$  因变量实验值的平均值  
 $\hat{I}_i$  因变量的计算值  
 $I_p$  峰电流  
 $I_{pa}$  阳极峰电流  
 $I_{pc}$  阴极峰电流  
 $I_{\text{theo}}$  理论电流  
 $i$  以阳极几何面积计的电流密度  
 $i^{+}$  正向反应电流密度  
 $i^{-}$  逆向反应电流密度  
 $i_0$  交换电流密度  
 $i_1$  固相电流密度或电流  
 $i_3$  液相电流密度或电流  
 $i_a$  阳极强化寿命实验电流密度  
 $i_b$  表观电流密度  
 $i_{\text{DL}}$  双电层的充电电流密度  
 $i_{\text{lim}}$  极限电流密度  
 $i$  起始极限电流密度  
 $i_p$  粒子电极电流密度  
 $i_R$  阳极电流密度

$K$  Scherrer 常数  
 $K_1$  有机物氧化特征参数  
 $K_2$  有机物氧化特征参数  
 $K_c$  有机物质量转换系数  
 $K_e$  有机物的一级反应动力学常数  
 $k$  反应的速率常数  
 $k_{+}$  正向反应速率常数  
 $k_{-}$  逆向反应速率常数  
 $k^{\ominus}$  反应速率平衡常数  
 $k_1$  活化能指前因子常数  
 $k_2$  与氧化剂浓度相关的氧化速率常数  
 $k_3$  歧化反应速率常数  
 $k_m$  传质系数  
 $M_0$  废水中有机物起始总质量  
 $M_t$  处理时间  $t$  后有机物剩余质量  
 $m_i$  单个有机物分子质量  
 $N$  废水中污染物个数  
 $N_0$  阿佛伽德罗常数  
 $N^t$  处理后水中含有有机物颗粒数量  
 $n$  反应过程中电荷转移数量  
 $n_x$  XRD 分析时的衍射级数  
 $Pe$  Peclet 准数  
 $p$  回归平方和  
 $Q^*$  伏安电量  
 $q$  废水流量  
 $q_c$  单个有机物分子氧化消耗的电量  
 $q_{\text{DL}}$  双电层充电电量、剩余电荷  
 $R_w$  Warburg 阻抗实部  
 $r$  反应速率  
 $r_{+}$  正向反应速度

$r_{-}$	逆向反应速度	$T_a$	阳极折合工业寿命
$r_1$	单个粒子短路电阻	$t$	反应时间, CV 扫描时间
$r_2$	单个粒子上有机物氧化电阻	$t^f$	CV 单向扫描至终点所需时间
$r_3$	单个粒子的液内电阻	$t_0$	反应起点时间
$r_D$	误差分析相关系数、旋转圆盘半径	$t_{1/2}$	半衰期
$r_e$	电极电阻	$t_a$	阳极强化寿命
$r_P$	迁移分子的半径	$t_{Cr}$	反应控制、扩散控制状态分界时间点
$Re$	Reynolds 数	$t_{F_1}$	反应控制、复相控制阶段分界时间点
$R$	气体常数、电阻	$t_{F_2}$	复相控制、扩散控制阶段分界时间点
$R_3$	液相电阻	$U$	工作电压
$R_A$	阳极导线电阻	$U_{-}$	交变电压
$R_{Al}$	阳极区电解液电阻	$U^{\infty}$	无限稀溶液离子淌度
$R_C$	接触电阻、阴极导线电阻	$U$	交变电压峰值
$R_{Cl}$	阴极区电解液电阻	$U_d$	实际分解电压
$R_{ct}$	电化学反应阻抗实部、电荷传递电阻	$u$	反应器内废水流速
$R_D$	隔膜电阻	$V$	反应器容积
$R_E$	有机物去除率	$V_P$	非中空固体颗粒体积
$R_H$	水力半径	$v$	扫描速度、电迁移速度、照射光频率
$R_L$	反体系电阻	$W$	氧化过程直流电源供给能量
$Sc$	Schmidt 数	$W_1$	启动能量
$Sh$	Sherwood 数	$W_2$	反应能量
$S$	极板面积		一个电子表面逸出功、流速和有效反应容积的比值
$S'$	电极活化面积	$x$	电极间距方向的距离
$S_e$	颗粒的平均比表面积	$x_0$	极板间距
$S_P$	非中空固体颗粒实际表面积	$x_{DL}$	双电层各点与边界距离
$S_s$	等效球体的外表面积	$Y_{st}$	时空产率
$S_V$	非中空颗粒比表面积	$y_0$	极板高度
$s$	残余平方和	$Z$	交流阻抗
$T$	绝对温度	$Z'$	交流阻抗实部

$Z''$	交流阻抗虚部
$Z_{ct}$	电化学反应阻抗
$Z_e$	容抗

$Z_w$	Warburg 阻抗
$z$	$z$ 型电解质水化离子数目
$z_0$	极板宽度

### 希腊字母

$\Gamma$	相对电容率
$\Delta\varphi_A$	阳极的过电位
$\Delta\varphi_C$	阴极的过电位(绝对值)
$\Theta$	圆盘轴向无因次距离
$\Lambda$	界面张力
$\Pi$	物质的传质流量
$\Pi_C$	物质的对流传质流量
$\Pi_D$	物质的扩散传质流量
$\Pi_M$	物质的电迁移传质流量
$\Phi_s$	颗粒的形状系数
$\Psi$	阳极反应传递系数
$\Psi'$	阴极反应传递系数
$\Omega$	反应体系氧化剂产生量
$\Omega_0$	反应体系氧化剂起始浓度
$\alpha$	电流密度操作系数
$\beta$	粒子电极氧化电流占比
$\beta_x$	衍射峰的半高峰宽
$\gamma$	阳极对有机物的氧化选择系数
$\gamma_p$	迁移粒子的活度
$\delta_D$	扩散层厚度
$\delta_{ox}$	氧化态物质形成的扩散层厚度
$\delta_{red}$	还原态物质形成的扩散层厚度
$\epsilon$	床层空隙率

$\eta$	电流效率
$\eta_U$	电压利用率
$\eta_r$	液相黏滞度
$\theta_{\sim}$	交流电交变相位角
$\theta_x$	XRD 分析时的衍射角
$\kappa$	能量利用率
$\lambda$	床层拓展系数
$\lambda_x$	XRD 分析时 X 射线波长
$\nu$	动力学黏滞度
$\rho$	反应液的电阻率、体电荷密度
$\sigma$	反应液的电导率
$\sigma_1$	固相电导率
$\sigma_3$	液相电导率
$\sigma$	摩尔电导率
$\tau$	达到去除率 $R_E$ 时的反应时间
$\varphi_{1/2}$	半波电势
$\varphi_1$	固相电势
$\varphi_3$	液相电势
$\varphi_a$	阳极电势
$\varphi_b$	CV 扫描的起始电势
$\varphi_c$	阴极电势
$\varphi_{DL}$	双电层电势
$\varphi_{DL}^0$	零电荷电势

$\varphi_{DL}^1$	分散层中的电势差	$\varphi_t$	CV 单向扫描终点
$\varphi_{eq}^0$	电极标准平衡电位	$\varphi_p$	峰电势
$\varphi_{eq}^{0'}$	重新达到平衡时的电极标准平衡电位	$\varphi_{p/2}$	半峰电势
$\varphi_{e,A}$	阳极平衡电极电位	$\varphi_{pa}$	阳极峰电势
$\varphi_{e,C}$	阴极平衡电极电位	$\varphi_{pc}$	阴极峰电势
$\varphi(t)$	CV 扫描 $t$ 时刻的瞬间电势	$\omega$	旋转圆盘转速
$\chi$	反应器形状因子影响系数	$\omega_{-}$	交流电交变频率
$\psi_a$	阳极极化超电势	$\omega_{-}^*$	复平面图半圆顶点频率
$\psi_c$	阴极极化超电势		

## 目 录

<b>1 绪论</b> .....	1
1.1 引言 .....	1
1.1.1 工业废水与高盐有机废水 .....	1
1.1.2 高盐有机废水处理技术 .....	3
1.2 电化学与环境工程 .....	7
1.2.1 电化学 .....	7
1.2.2 电化学法在环境保护中的应用 .....	10
1.3 电极材料与电极反应器 .....	12
1.3.1 电极材料与半导体电化学 .....	12
1.3.2 电极反应器的分类 .....	14
1.3.3 电化学反应衡量指标 .....	16
1.4 填充床电极反应器 .....	20
1.4.1 产生背景 .....	20
1.4.2 填充床电极反应器的发展 .....	21
1.4.3 填充床电极反应器的研究现状 .....	22
1.4.4 填充床电极反应器的影响因素 .....	23
1.5 有机物电催化氧化机理 .....	26
1.5.1 直接氧化 .....	26
1.5.2 间接氧化 .....	30
1.6 有机物阳极氧化动力学 .....	31
1.6.1 有机物阳极氧化基本模型 .....	31
1.6.2 有机物阳极氧化衍生模型 .....	32
1.6.3 有机物阳极氧化基本模型的应用 .....	34
参考文献 .....	36
<b>2 填充床电极反应器材料学基础</b> .....	39
2.1 引言 .....	39

2.2	阳极制备及表征	40
2.2.1	阳极分类	40
2.2.2	阳极制备	44
2.2.3	阳极表征	46
2.3	高性能填料制备及表征	52
2.4	电化学体系物化特性表征方法	55
2.4.1	伏安分析法	55
2.4.2	电极极化	59
2.4.3	电极交流阻抗	61
2.5	填充床电极反应器宏观性能表征	64
2.5.1	阳极强化寿命测试	64
2.5.2	床层拓展系数	65
2.5.3	阳极对有机物的氧化选择系数	67
2.5.4	有机物在粒子电极上的氧化电流占比	69
	参考文献	71
<b>3</b>	<b>填充床电极反应器多元反应动力学</b>	<b>75</b>
3.1	填充床电极反应器的反应速率	75
3.1.1	反应级数	75
3.1.2	电催化氧化有机物反应速率	77
3.1.3	电流效率	82
3.2	有机物电催化氧化阶段反应理论	84
3.2.1	反应器中污染物浓度的分布	84
3.2.2	有机物电催化氧化过程 ACE 的变化	88
3.2.3	动态运转时反应器电耗预估	91
3.2.4	动态运转时所需电极面积的预测	92
3.2.5	模型评价	93
3.3	有机物电催化氧化通用能量模型	95
3.3.1	能耗分析	95
3.3.2	模型的推导	96
3.3.3	通用能量模型的简化	98
3.4	氧化剂产生量的理论计算	99
3.4.1	间歇操作	99
3.4.2	动态操作	100

3.5 理论模型的应用 .....	101
3.5.1 试验设计 .....	101
3.5.2 数据分析 .....	103
3.5.3 阶段反应理论的应用 .....	105
3.5.4 通用能量模型的应用 .....	109
参考文献 .....	110
<b>4 填充床电极反应器流固电多相耦合机制 .....</b>	<b>115</b>
4.1 流固电多相体系电化学性能 .....	115
4.1.1 电极、填料、液相界面的双电层 .....	115
4.1.2 零电荷电势 .....	118
4.1.3 反应器宏观等效电路 .....	119
4.2 填充床电极反应器传质系数的确定 .....	121
4.2.1 电化学传质基础理论 .....	121
4.2.2 边壁效应与返混的影响 .....	124
4.2.3 电化学传质基本方程 .....	126
4.3 床层电流分布特性 .....	131
4.3.1 电极过程动力学 .....	131
4.3.2 有机物电氧化本征动力学 .....	133
4.3.3 几点说明 .....	139
4.4 床层电势分布特性 .....	140
4.4.1 反应控制 .....	141
4.4.2 复相控制 .....	142
4.4.3 扩散控制 .....	143
4.5 床层超电势分布特性 .....	144
参考文献 .....	146
<b>5 填充床电极反应器设计优化 .....</b>	<b>148</b>
5.1 反应器设计优化模型 .....	148
5.1.1 反应器设计 .....	148
5.1.2 基建投资费用的确定 .....	150
5.1.3 运行成本的确定 .....	153
5.2 填充床电极反应器优化设计数学模型 .....	154
5.2.1 目标函数的组成 .....	154

5.2.2	反应器优化设计数学模型 .....	154
5.2.3	约束条件 .....	155
5.3	阳极与填料的优化选择 .....	156
5.3.1	阳极材料优选 .....	156
5.3.2	填料优选 .....	156
5.4	恒流操作反应器 .....	159
5.4.1	情景未定条件时的反应器优化设计 .....	160
5.4.2	基建投资已定条件下的反应器优化设计 .....	163
5.5	多级操作反应器 .....	167
5.5.1	全费用最低时的反应器优化设计 .....	169
5.5.2	已定反应器的操作条件优化设计 .....	172
	参考文献 .....	173
<b>6</b>	<b>填充床电极反应器的工程实践 .....</b>	<b>174</b>
6.1	甘氨酸生产废水处理 .....	174
6.1.1	概述 .....	174
6.1.2	小型实验 .....	176
6.1.3	中试 .....	183
6.1.4	问题及对策 .....	185
6.2	DSD 酸生产废水的处理 .....	186
6.2.1	概述 .....	186
6.2.2	实验结果与讨论 .....	187
6.2.3	几点讨论 .....	190
6.3	氯化亚砷及 OB 酸生产废水的处理 .....	191
6.3.1	概述 .....	191
6.3.2	实验设计 .....	192
6.3.3	实验结果及讨论 .....	193
6.3.4	工程应用 .....	196
6.4	垃圾渗滤液的处理 .....	197
6.4.1	概述 .....	197
6.4.2	垃圾渗滤液的处理 .....	199
6.4.3	反应器的标准化 .....	200
	参考文献 .....	201

# 1 绪 论

## 1.1 引言

### 1.1.1 工业废水与高盐有机废水

水是一切生命之源。但随着人类社会的进步,水环境污染问题愈发严重,在各种污染源中,尤以工业废水引起的环境危害为甚。自 20 世纪 50 年代以来,随着化工行业的发展,种类繁多、数量巨大的人工合成有机物随工业废水进入地表水体,在污染水体的同时致使生态环境恶化,严重威胁人类生存,阻碍社会进步。有研究表明,现今已发现的致癌化学物质中,80%以上为有机污染物。故解决工业废水日益加剧的污染问题尤为重要。

生产过程及生产原料的不同使得工业废水呈现不同的性质。根据污染程度和有机物成分的复杂性,将工业废水分为净废水和浊废水(生产废水)两类。净废水主要来自各种工业设备冷却用水,水温高、污染轻,可经过简单处理后循环使用或就近排入地表水体;浊废水则主要来自产品生产过程,污染较重,需经过严格处理后才能排入地表水体。排放有机废水的行业众多,如食品、发酵、皮革、橡胶、印染、农药、石油化工、制糖、造纸、精细化工等。废水中有机物又可分为易生物降解、可生物降解、难生物降解等三类,常用化学需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)和生化需氧量(Biological Oxygen Demand, BOD)指标综合表示废水的水质情况,用 BOD/COD 来判断废水生化处理的难易程度。此外,由于部分工业废水常含有能够延缓或抑制微生物生长的有毒有害物质,生化处理工艺难以直接适用。

以酚类污染物为例,其主要来自于制药、炼油、合成纤维、煤气、塑料、印染、焦化等化工行业,对一切生物都有毒害作用。它主要通过皮肤及黏膜的接触而进入或直接由口腔进入生物体内,能够与细胞质中的蛋白结合形成不溶性蛋白质使细胞失去活性;尤其对神经系统的毒害较大,高浓度的酚可引起神经系统的病变。含酚废水对水源及水生生物有严重的影响,酚浓度为 0.002 mg/L 时,对水进行加氯消毒则会产生酚臭;浓度超过 0.005 mg/L 时水就无法饮用;浓度

大于 0.1 mg/L,水中鱼肉会有酚味而不能食用;浓度大于 1.0 mg/L,会严重影响鱼类的生殖活动;而浓度大于 10 mg/L 时,鱼类及其他水生生物则无法生存。而且,酚的毒性也能够抑制微生物的生长。含酚废水对农作物的影响同样不可忽视,低浓度含酚废水灌溉的农作物会使粮食中含有酚类物质而无法食用,高浓度含酚废水灌溉则直接引起农作物的死亡。因此,含酚废水对人类社会的危害极为严重。

综上所述,工业废水不仅含有大量的有机污染物,还常具有毒性,对水体、鱼类、农作物及人体产生严重危害;而且,工业有机废水的无序排放将会严重污染水环境,危害人类健康,影响经济可持续发展。因此,采取可行措施以使工业废水达标排放极为必要。难生物降解工业废水主要来自于合成化学工业,种类繁多。美国国家环保局(EPA)列出了 129 种优先控制的污染物(Priority Pollutants),其中 114 种为人工合成,且多具有毒、难生物降解等特征。表 1-1 为部分工业行业排放的有机污染物,其中多为难降解有机污染物。

表 1-1 部分工业行业排放的有机污染物

工业行业	有机污染物种类
焦化	苯、甲苯、乙苯、多环芳烃、间甲酚等
石油加工	苯、甲苯、乙苯、多环芳烃、苯酚等
化学纤维	苯、甲苯、二甲苯、苯酚等
塑料制造	苯、甲苯、二甲苯二氯甲烷、酞酸、脂类
农药制造	苯、甲苯、氯苯、二氯甲烷、苯胺、苯酚、间甲酚、对硝基甲苯、对硝基酚、对硫磷、甲基对硫磷
医药制造	苯、萘、三氯苯、苯酚、苯胺、硝基苯、二硝基氯苯、对硝基氯苯等
染料制造	苯、萘、三氯苯、苯酚、苯胺、硝基苯、二硝基氯苯、对硝基氯苯等
橡胶制造	丙烯腈等
化学试剂制造	甲苯、乙苯、苯酚、二氯甲烷、氯仿、溴甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯硝基苯等
有机化工原料制造	苯、氯苯、二甲苯、苯胺、苯酚、氯仿、四氯化碳等
化学行业	苯、甲苯、苯酚、卤代烃等
造纸	苯酚、氯酚、有机氯等
皮革	苯、甲苯、有机氯等
有色金属冶炼加工	苯酚、甲酚、苯、甲苯、乙苯、多环芳烃等
基本化学原料制造	苯、甲苯、苯酚、对硝基苯、四氯化碳等

从有机物结构上可将难降解有机物的特征归纳如下:

- ① 碳氢化合物,尤其是含双键、三键、叔碳原子碳架的化合物;
- ② 卤素化合物;
- ③ 硝基、亚硝基及氧化态的有机氮化合物;
- ④ 醚类化合物;
- ⑤ 硫醚及砜类化合物;
- ⑥ 叔胺及季铵盐类化合物;
- ⑦ 同系列中相对分子质量较大的高分子化合物;
- ⑧ 有机汞、有机磷等元素化合物;
- ⑨ 某些杂环化合物;
- ⑩ 某些具有杀菌作用的化合物。

需要特别指出的是,仅含有难生物降解有机物的工业废水,可首先通过物化预处理使之断链、破坏,提高其可生化性,继而根据废水有机物浓度的不同采取常规厌氧、好氧工艺进行处理,在流程选择、设计合理的情况下,能够保证废水达标排放;但由于化工产品生产工序中,大量酸、碱的使用,使得工业废水兼具高盐特性,现有生化工艺处理达标的可能性大幅度降低。因而,含盐工业废水的有效、节能处理成为环保工作者面临的最大难题。

盐度(以 NaCl 计)大于或等于 2%~5%的废水统称为高盐废水,主要来源于直接利用海水的工业生产,腌制品等耐储物的加工,化工产品的制造及石油和天然气的采集加工等过程。此类废水中不仅含有大量的无机离子,如  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  等,还具有高有机物、高色度、高黏性、高生物毒性等特征,若未经处理直接排放,会对水环境产生极大的危害,从而影响到工业、农业生产以及动物、人类的健康。鉴于此类废水所具有的特殊特性,常规生化工艺很难处理到达标排放的程度。但随着人们对高盐废水特性研究的深入,以物化工艺为主的含盐有机废水处理技术逐步形成,但大部分处于实验室研究阶段,可细分为生物法、物理法、物化法等,下文针对可能适用的工艺进行粗略介绍。

### 1.1.2 高盐有机废水处理技术

#### (1) 生物法

生物法属于常规处理方法的范畴,具有成本低、对环境影响小的特点,在废水处理方面应用最广泛。高盐废水中的无机盐对微生物的生长具有抑制作用,因此耐盐和嗜盐微生物在生物法处理高盐废水时发挥出了关键的作用。它们的生长依赖于一定的盐分,研究者通常从盐湖、盐碱地、海水等高盐环境中找寻微生物菌源,并进行培养和驯化。可采用常规的 SBR、CASS、CAST、MBR 等池型通过强化曝气、增加停留时间、延长泥龄等手段进行处理,操作得当的情况下一般可使得有机物去除率达到 50%以上。由于各种含盐废水含有的有机物成分