

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

# 水体颗粒物和难降解有机物的 特性与控制技术原理

下卷 难降解有机物

钱 易 汤鸿霄 文湘华 等著

中国环境科学出版社

·北 京·

## 图书在版编目(CIP)数据

水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理.  
下卷, 难降解有机物/钱易, 汤鸿霄, 文湘华等著. - 北  
京: 中国环境科学出版社, 2000. 6

ISBN 7-80135-066-9

I. 水… II. ①钱…②汤…③文… III. ①难降  
解有机物-污染防治 ②有机污染物, 难降解-污染防治  
IV. X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 22933 号

中国环境科学出版社出版发行  
(100036 北京海淀区普惠南里 14 号)  
北京联华印刷厂印刷  
各地新华书店经售

\*

2000 年 12 月第 一 版 开本 787×1092 1/16  
2000 年 12 月第一次印刷 印张 15 ¼  
印数 1-1500 字数 360 千字

定价: 52.00 元

# 序 言

水体颗粒物与难降解有机物是当前水质与水质处理中影响广泛、危害严重的污染物,因而也是环境科学和环境工程学领域中备受关注的研究对象,它们在天然水体中的形态结构特征、迁移转化过程、生态效应,在水质处理流程中的净化降解机理、高效技术、强化工艺等,都是当前我国与国际环境科学与工程的研究前沿与焦点课题。

水体颗粒物与难降解有机物在一般概念中似是两类不同的水质污染物,实际上它们彼此是密不可分的,共同构成了环境水质及净化工程的难题。难降解有机物有多种是以高分子或胶体的形态存在,它们本身就属于广义颗粒物,而低分子的有毒有机物则大量吸附在颗粒物上,随之迁移降解、发挥生态毒性效应。颗粒物之所以成为环境污染的主要污染物,除其本身有一定恶化水质的作用外,更主要的是因为它们是很难降解有机有毒物的载体,两者紧密结合为复杂聚集体。现代水质科学与净化技术对颗粒物的特别关注,也正是由于发现了这一事实。用水与废水处理中对颗粒物的控制标准日趋严峻,其优先考虑着眼点也是微量痕量有机有毒物。

本书分为上、下两卷,分别论述水体颗粒物与难降解有机物,各有侧重,共同构成整体。全书包含有天然水体中污染物的迁移转化过程、用水废水处理流程中的净化理论与高新工艺、污染物的特征与结构、检测研究方法与数据库等方面,以高效水质处理控制技术原理为主,汇成完整的体系。水体颗粒物与难降解有机物的控制技术涉及吸附、絮凝、过滤、催化氧化降解、生物降解等天然过程和高效深度净化技术,构成本书的重要内容,微界面过程和有机有毒物的降解则分别贯穿在本书上下卷。对书中各章内容的进一步综合介绍可参见上、下两卷各自的前言。

本书主要是中国科学院生态环境研究中心、清华大学环境科学与工程系、北京大学城市与环境学系三单位,承担国家自然科学基金重点项目“水体颗粒物与难降解有机物的特性及控制技术原理”期间的研究成果,其中大多数成果是我国最新的研究进展,并处于国际前沿水平。各章分别由从事该课题研究的教授及研究员撰写,并且综述了国外本领域的发展趋势,论述了我国的研究概况和方向。这种方式可以汇聚多位专家学者的学术成果,也是国际上兼有广度和深度的学术专著经常采用的作法。当然,由于体制所限,本书以近期研究成果为主,尚不能对本领域中所有问题面面俱到,只求尽量作到重点深入,有所创新。

本书对从事环境科学与工程的科技工作者、大专院校师生均具有学术参考价值及实用导向意义。限于时间及编著者水平,疏漏失误之处在所难免,敬请读者不吝指正。

本书成果在研究期间得到国家自然科学基金委员会工程与材料科学部建筑、结构和环境工程学科组的经费支持和直接指导。本书经国家科学技术学术著作出版基金委员会组织专家评选,给予出版经费资助。编辑出版工作得到中国环境科学出版社与中科院生态环境研究中心出版公司的技术指导和大量劳作支持。编著者对所有这些单位及参与的同志一并致以衷心的感谢。

著 者

1999年10月

# 前 言

水环境的有机污染是一个全球性的问题,其严重程度、性质和危害是随着工业的发展不断发展和变化的。本世纪特别是 50 年代以来,化学工业的发展使人工合成的有机物种类与数量与日俱增。1880 年,人们知道的有机物有 1.2 万种,1910 年增加至 15 万种,1940 年达 40 万种,1978 年剧增至 500 万种,目前已知的有机物种类约为 700 多万种,并仍在以每年数以千计的速率上升。全球合成有机物的总量已达 2.5 亿 t。这些有机物已经并正在通过各种途径进入环境,现已发现的就有 1 万多种。

很多合成有机物不易被微生物降解,容易在环境中积累。其中有些还具有对生物和人类的毒害作用,如致癌、致畸、致突变作用,因此已经构成了对人类健康的严重威胁。据报道,美国 19 个州的约 6500 n mile 长的河流已遭受有毒有机物的严重影响;我国某河流曾检测出有毒有机物 26 种,有的地区已经出现了鱼虾绝迹、农田荒芜、人民健康受损的现象。

自 70 年代以来,关于人工合成有毒有机物的研究在世界范围内逐渐兴起,有毒有机物的控制和防治已成为西方工业国家的热点之一。

美国早在 1977 年颁布的“清洁水法”(P. L. 92-500)修正案中明确规定了 65 类 129 种优先控制的污染物,其中 114 种为人工合成有机物。以后,美国 EPA 又陆续提出了几个应加控制的有毒有机物的名单,1984 年,美国 EPA 还正式提出“有毒化学物与公众健康问题”为美国几大环境问题之首。

日本环境厅曾于 1974 年进行了全国规模的化学品环境安全性综合调查,于 1986 年公布了 600 种优先有毒化学品,并在国内展开了对有毒有机物的广泛研究。

欧洲经济共同体在 1975 年公布的“关于水质目标的排放标准”中,列出了所谓的黑名单和“灰名单”,要求各成员国根据标准的要求规定适合本国情况的有限污染物名单。如荷兰规定了 3 种优先污染物,联邦德国于 1980 年公布了 20 种有毒污染物名单,并按其在水中毒性的大小分为 3、2、1、0 四个级别,3 类物质毒性最强,2 类次之,0 类物质毒性最小。

1972 年,联合国人类与环境会议设立了关于潜在危险化学品的情报中心,1976 年联合国环境规划署(UNEP)正式成立了“潜在有毒化学品登记处”,其主要职责是为控制有毒化学品污染制定策略和标准。世界卫生组织(WHO)从 1980 年起开始实施国际化学品安全性计划,重点在于评价现有化学品对人体健康的影响,建立并改进化学品安全性评价方法,并对人员进行培训。

我国也已对有毒有机物的污染引起了高度的重视。一方面在修订的 1988 年“污水综合排放标准”中,明确规定了 I 类污染物(即易在环境或动植物体内蓄积,对人体健康产生不良影响者)及其许可的排放浓度,其中包括了有毒有机物苯并(a)芘。同时也在 1986 年修订的“生活饮用水卫生标准中新列了对氯仿,四氯化碳,苯并(a)芘,滴滴涕及六六六等的标准。同时也展开了很多有关有毒有机物的研究,也有人建议了反映我国特征的优先

污染物名单。

为了系统深入地研究微生物降解有机物的特性,从而为控制其污染奠定理论基础,国家自然科学基金设立了“水中颗粒物和难降解有机物特性和控制技术机理”重点课题,本书是在其中有关难降解有机物特性及其控制机理的研究成果的基础上,收集并综合了国内外有关研究成果编写而成的。

本册第一章至第三章讨论了难降解有机物的特性及其危害,有机物生物降解性的鉴定及判别方法,以及有机物生物降解机理,难降解有机物的化学结构特性。

根据节约资源,保护环境,保护人类健康,促进可持续发展的方针,本研究遵循的技术路线是:(1)尽可能促进化学工业清洁生产的发展和应用,减少难降解有机污染物的排放;(2)采取物理、化学或物理化学的手段使废水中难降解有机污染物与水分离,在净化废水的同时达到回收有用物质的目的;(3)采取适当的技术提高难降解有机物的生物降解性,采用先进的生物处理工艺或技术对其进行无害化处理,使其对人类的危害得到控制。但由于清洁生产工艺的研究与产品性质密切相关,而化工产品的种类又成百上千,本研究没有直接涉及此方面的内容。本册第四章至第六章分别讨论了含高浓度难降解有机物工业废水的物化与处理技术,提高常规生物处理技术去除难降解有机物效果的措施,以及生物处理新工艺及其处理难降解有机物的机理。

为了促进对难降解有机物的控制和研究,上述自然科学基金课题还建立了难降解有机物及其处理技术的数据库,其主要原则及方法列入了本书的第七章。

有关难降解有机物的研究方兴未艾,还有待深入。希望本书能够为环境保护的决策人员,科技人员和大专院校师生们提供一些有益的参考。

钱 易

1999年10月

# 目 录

序言

前言

<b>第一章 难降解有机物的特性</b> .....	(1)
1.1 合成有机物的种类及特性 .....	(1)
1.2 去除人工合成有机物的途径和机理 .....	(7)
1.3 有机物的生物降解性 .....	(9)
1.4 主要合成有机物的生物降解性能评价.....	(15)
1.5 难降解有机化合物的主要危害.....	(20)
参考文献 .....	(21)
<b>第二章 鉴定有机物生物降解特性的方法</b> .....	(23)
2.1 有机物生物降解性鉴定的途径和影响因素.....	(23)
2.1.1 鉴定的途径.....	(23)
2.1.2 生物降解性鉴定的影响因素.....	(24)
2.2 有机物好氧生物降解性的鉴定方法.....	(25)
2.2.1 测定有机物去除效果的方法.....	(26)
2.2.2 测定有机物降解时消耗氧量的方法.....	(29)
2.2.3 测定降解产物的方法.....	(31)
2.2.4 根据微生物生理生化特征指标的方法.....	(34)
2.2.5 综合测试评估法.....	(40)
2.3 有机物厌氧生物降解性能的鉴定方法.....	(43)
参考文献 .....	(45)
<b>第三章 有机化合物生物降解机理及难降解有机物的化学结构特性</b> .....	(48)
3.1 有机化合物生物降解机理及过程.....	(48)
3.2 几种有机物的生物降解性及降解途径.....	(50)
3.2.1 脂肪烃类化合物的生物降解.....	(51)
3.2.2 芳香类化合物的生物降解.....	(52)
3.2.3 含氯有机化合物.....	(56)
3.2.4 含氮芳香化合物.....	(63)
3.3 化合物化学组成和结构与生物可降解性的关系.....	(65)
3.3.1 取代基性质的影响.....	(66)
3.3.2 取代基数量的影响.....	(67)
3.3.3 取代基位置的影响.....	(67)
3.4 微生物在有机化合物生物降解中的作用.....	(69)
3.4.1 菌种的驯化、筛选、富集和分离.....	(70)

3.4.2	应用基因工程培养降解难降解有机化合物的高效菌	(73)
	参考文献	(74)
<b>第四章</b>	<b>高浓度难降解有机物工业废水物化预处理技术</b>	<b>(79)</b>
4.1	物化预处理的对象与技术分析	(79)
4.2	含高浓度难降解有机废水资源回收技术	(81)
4.2.1	溶剂萃取法	(81)
4.2.2	膜分离技术在含高浓度难降解有机物废水资源回收中的研究与应用	(89)
4.3	化学氧化处理技术	(92)
4.3.1	羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )氧化机理及其产生途径	(92)
4.3.2	Fenton 试剂法处理几种染料中间体废水的试验结果	(95)
4.3.3	臭氧氧化法处理 1-氨基蒽醌生产废水和 DSD 酸氧化母液实验结果	(96)
4.3.4	臭氧-过氧化氢组合工艺处理染料工业废水的试验结果	(97)
4.3.5	催化臭氧氧化技术处理染料工业废水的试验结果与分析	(98)
4.3.6	紫外光催化氧化法处理染料工业废水	(103)
4.4	湿式氧化与催化湿式氧化技术处理含高浓度难降解有机物废水	(105)
4.4.1	湿式氧化过程机理	(105)
4.4.2	湿式氧化工艺过程与影响因素	(106)
4.4.3	湿式氧化法处理萘系磺酸染料中间体 H 酸废液	(107)
4.4.4	催化湿式氧化法处理染料工业废水	(108)
4.4.5	催化湿式氧化法处理染料中间体废液试验结果与比较	(113)
4.5	物化预处理技术改善废水中难降解有机物生物降解性的作用	(114)
4.5.1	废水中难降解有机物化学氧化预处理降解历程分析	(114)
4.5.2	化学氧化预处理染料中间体废水改善生物降解性的试验结果	(115)
	参考文献	(118)
<b>第五章</b>	<b>提高常规生物处理技术去除难降解有机物效果的措施</b>	<b>(120)</b>
5.1	常规废水生物处理技术对难降解有机物的去除效果	(121)
5.1.1	难降解有机物去除效果的评价方法	(121)
5.1.2	测定废水中有机物组成的气相色谱-质谱联用法	(122)
5.1.3	焦化废水常规生物处理效果	(123)
5.1.4	农药废水常规生物处理效果	(130)
5.1.5	城市废水生物处理效果	(135)
5.2	采用共基质条件改善难降解有机物去除效果	(137)
5.2.1	共基质条件改善难降解有机物去除效果机理	(138)
5.2.2	氯代芳香化合物在易降解有机物共基质条件下的降解性能	(139)
5.2.3	共基质条件下氯代芳香化合物好氧生物降解性能比较	(146)
5.2.4	氯代芳香化合物生物降解性能和用共基质条件改进其降解特性的	

总结 .....	(148)
5.3 优化污泥驯化方法提高对难降解有机物去除能力 .....	(149)
5.3.1 用不同氯苯化合物驯化的污泥对同类化合物的降解效果 .....	(149)
5.3.2 污泥驯化的酶学基础 .....	(158)
5.3.3 氯苯类化合物驯化污泥对同类有机物的降解性总结 .....	(162)
5.3.4 选用特定化合物进行污泥驯化的指导原则 .....	(162)
5.4 采用厌氧预处理改善有机物生物降解性能 .....	(162)
5.4.1 厌氧预处理的理论基础 .....	(162)
5.4.2 厌氧酸化对杂环化合物和多环芳烃的去除效果 .....	(163)
5.4.3 杂环化合物与多环芳烃厌氧酸化反应动力学 .....	(165)
5.4.4 共基质中易降解有机物对难降解有机物厌氧降解的作用 .....	(166)
5.4.5 杂环化合物和多环芳烃经厌氧酸化后好氧降解性能的改善 .....	(168)
5.4.6 采用厌氧预处理改善杂环化合物和多环芳烃生物降解性能总结 .....	(171)
5.5 提高常规生物处理对难降解有机物去除效果的其它措施 .....	(172)
参考文献 .....	(172)
<b>第六章 生物处理新工艺及其处理难降解有机物的机理</b> .....	<b>(174)</b>
6.1 厌氧-好氧生物处理工艺及其机理 .....	(174)
6.1.1 厌氧预处理 .....	(174)
6.1.2 染料厌氧降解机理 .....	(177)
6.1.3 厌氧-好氧工艺处理染料废水及其机理 .....	(178)
6.2 固定化生物催化剂技术及其应用研究 .....	(183)
6.2.1 固定化生物催化剂概述 .....	(183)
6.2.2 固定化微生物的应用 .....	(189)
6.2.3 固定化微生物降解邻苯二甲酸酯类化合物 .....	(194)
6.2.4 固定化微生物的作用机理 .....	(197)
6.3 膜生物反应器工艺及其机理 .....	(197)
6.3.1 概述 .....	(197)
6.3.2 膜生物反应器的组成 .....	(198)
6.3.3 膜生物反应器工艺的特点 .....	(198)
6.3.4 膜生物反应器的分类 .....	(199)
6.3.5 影响膜通透量的主要因素 .....	(200)
6.3.6 膜生物反应器工艺处理废水的应用研究 .....	(202)
6.4 生物工程新技术及其应用前景 .....	(208)
6.4.1 降解质粒的研究和应用 .....	(208)
6.4.2 基因工程菌的构建 .....	(212)
6.4.3 工程菌在活性污泥中的行为与作用 .....	(215)
6.4.4 工程菌应用的安全性 .....	(216)



---

参考文献 .....	(217)
<b>第七章 难降解有机物及其处理技术数据库</b> .....	<b>(218)</b>
7.1 前言 .....	(218)
7.2 数据库系统开发的方法和过程 .....	(218)
7.3 难降解有机物相关数据库 .....	(220)
7.4 化学物质毒性数据库 .....	(220)
7.4.1 国际潜在有毒化学品登记中心(IRPTC)数据库管理系统 .....	(220)
7.4.2 美国化学物质毒性登录 RTECS 数据库系统 .....	(221)
7.4.3 中国国家有毒化学品基础数据库(NRPTC).....	(221)
7.5 难降解有机物生物降解性及其处理技术数据库 .....	(223)
7.5.1 数据库系统用户的特点及范围 .....	(223)
7.5.2 数据库系统的功能 .....	(223)
7.5.3 数据库系统的数据与数据流 .....	(226)
7.5.4 数据库基础子库概述 .....	(228)
7.5.5 数据库操作系统及输入输出 .....	(229)
7.5.6 数据库系统的安装与应用 .....	(230)
参考文献 .....	(232)

# 第一章 难降解有机物的特性

对于难降解有机物的控制,是水污染防治领域中面临的新挑战。20世纪中叶以来,合成化学工业飞速发展,大量自然界本不存在的有机化合物被发明和生产出来。这类有机物被统称为无生命有机物,或非生命有机物(Xenobiotic organic chemicals)。他们为人类社会带来了许多方便和利益,但生物圈对其甚感陌生,不能有效地使其降解,因此他们又被称为难降解有机物。难降解有机物容易在环境中积累,而且其中有很多是对人体健康有害的。为了防止无生命有机物对环境和人体的危害,对这类有机物的控制成了水污染防治中的新课题。本章将着重介绍难降解有机物的特性,包括其一般特性,生物降解特性,对人体健康的危害等。

## 1.1 合成有机物的种类及特性

有机物是指含碳化合物的总称,其中绝大多数是碳氢化合物,也常含有氧、氮、卤素、硫、磷等元素。自然界中分布着大量有机化合物,它们是生命体的主要构成部分。有机化合物与无机化合物在性质上的差异,主要是由于其分子中化学键的特性不同而造成的,一般有机物以共价键结合而成,而典型的无机物则以离子键结合而成。有机物通常以气体、液体或低熔点固体的形式存在,具有挥发性和可燃性,其化学反应速率一般较低。当然也有的有机物具有与上述一般特性不同的个性。

随着工业技术,特别是有机合成工业如农药、石油化工、染料、塑料等的发展,人工合成无生命有机物不断出现。人工合成的有机物是相对于自然界固有的有机物而言的。它们除了具有一般有机物共同的特性外,也具有一些不同于一般有机物的特性。例如分子量大,结构复杂,有的对生命体具有毒害作用,有的不易被生物所降解等。按照合成有机物的化学结构及其特性,一般可将其分为以下几类<sup>[1,2]</sup>:

(1) 卤代脂肪烃,如氯代或溴代的烷烃和氯代或溴代的烯烃,这类化合物的分子量在50~300之间,在水中溶解度的log值为0~4 mg/L。大多数卤代脂肪烃排入地表水后易通过挥发逸出水面,然后可能被光解。卤代脂肪烃能在生物或化学作用下被降解,但其降解速率要比挥发速率慢得多。

(2) 卤代酯,如氯代酯和氯苯基酯等,其中芳香族化合物的分子量为200~250,在水中溶解度的对数值为0~1 mg/L;脂肪族化合物的分子量为100~200,在水中的溶解度的对数值为3~5 mg/L。

(3) 单环芳香化合物,如氯代苯,烷基苯,硝基苯,硝基甲苯和苯胺,其分子量范围为

100~200, 在水中的溶解度的对数值则为 2~3 mg/L。这类化合物也易挥发和光解, 其生物降解速率则较低。氯苯, 1, 2-二氯苯, 1, 3-二氯苯, 1, 4-二氯苯, 1, 2, 4-三氯苯和六氯苯可以被生物所富集, 已被列入优先污染物名单。

(4) 酚和甲酚类, 包括氯代酚, 硝基酚。烷基酚和含取代基的甲酚, 这类化合物的分子量为 100~200, 在水中的溶解度较高, 其对数值为 3~5 mg/L。在一定浓度范围内酚类化合物能被生物降解, 但当浓度很高或具有某些取代基时, 其生物降解性会降低甚至会对生物有毒性。

(5) 邻苯二甲酸酯, 含二烷基邻苯二甲酸酯, 其分子量为 200~400, 在水中溶解度的对数值为 0~4 mg/L。

(6) 多环芳香烃, 如萘, 蒽, 苯并(a)芘等, 其分子量随着苯环数量的增多而增加, 从二环化合物的 100~150, 到四环以上化合物的 250~275, 在水中的溶解度则随着苯环数目的增多而减少, 其相应的对数值为 0~2 mg/L(二环化合物)和 -4~3 mg/L(具有四环以上的化合物)。由于此类化合物的水溶性极差, 它们在水环境中主要滞留于沉积物中和生物体内。

(7) 氮代化合物, 如烷基胺, 亚硝胺和卤代苯胺, 烷烃类的氮代化合物在水中的溶解度较大, 其对数值为 4 以上, 分子量为 30~125, 芳香族的氮代有机化合物分子量为 175~250, 在水中溶解度的对数值为 0~3 mg/L。

(8) 多氯联苯, 包括其各种同分异构体, 分子量较大, 为 200~275, 在水中溶解度很小, 其对数值为 -3~1 mg/L。因此易在水环境中积累, 或被吸附到沉积物中, 生物降解速率也极其缓慢。

(9) 有机氯杀虫剂, 如艾氏剂, 滴滴涕(DDTs), 硫丹, 七氯, 氯丹。甲氧氯和毒杀芬等, 分子量为 300~400, 在水中溶解度很小, 其对数值为 -3~0 mg/L。多数有机氯农药难以被化学降解或生物降解, 因此在环境中滞留时间很长, 多存在于沉积物、生物体或土壤中。由于其持久性和易在生物体内积累的特性, DDT 已被禁止生产和使用。

(10) 有机磷杀虫剂, 如对硫磷, 马拉硫磷, 二嗪农等, 其分子量为 275~375, 在水中溶解度的对数值为 1~2 mg/L。这类农药比有机氯农药易降解, 因此在环境中滞留时间较短, 由于其水溶性较好, 其沉积物吸附和生物体积累过程较不显著。

(11) 氨基甲酸酯杀虫剂和除草剂, 包括涕灭威, 西维因等农药和 2, 4D(2, 4, 5-三氯苯氧基)丙酸, 2, 4, 5-T, 苯甲酸和麦草畏等酸性除草剂, 分子量范围为 175~275, 在水中溶解度相对较高。其对数值为 1~5 mg/L, 因此通常不易发生生物体累积, 沉积物吸附和从溶液中挥发等现象, 而是存留于地表水体或土壤中。

根据有机物是否具有生物毒性, 以及是否容易被微生物所降解, 通常有机物可分为以下几类:

- ① 无生物毒性, 易降解的, 包括大多数有机物;
- ② 无生物毒性, 难降解的, 有: 木质素、纤维素、烷基苯磺酸钠、聚乙烯醇等;
- ③ 有生物毒性, 可生物降解的, 有: 邻氯酚、甲醛、苯酚、硝基化合物等;
- ④ 有生物毒性, 难生物降解的, 有: 多氯联苯、喹啉、吡啶等。

显然, 对于第四类有机物的研究和控制是最重要的。

如前所述,美国出于保护环境不受化学品危害的目的,于1977年颁布的“清洁水法”(P.L.92-500)修正案中明确规定了65类129种优先控制的污染物,其中114种为人工合成有机物,且多为有生物毒性,不易生物降解的。表1-1列出了这114种优先控制的有机物的名单,可供读者参考。

表 1-1 美国 EPA 规定的优先控制的合成有机物名单

编 号	中文名称	英文名称
1.	二氢萘	Acenaphthene
2.	丙烯醛	Acrolein
3.	丙烯腈	Acrylonitrile
4.	苯	Benzene
5.	联苯胺	Benzidine
6.	四氯化碳	Carbon tetrachloride
	<b>氯代苯类</b>	Chlorinated benzencs
7.	氯苯	Chlorobenzene
8.	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene
9.	六氯苯	Hexachlorobenzene
	<b>氯乙烷类</b>	Chlorinated ethanes
10.	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane
11.	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane
12.	六氯乙烷	Hexachloroethane
13.	1,1-二氯乙烷	1,1-Dichloroethane
14.	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane
15.	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-tetrachloroethane
16.	氯乙烷	Chloroethane
	<b>氯烷基醚类</b>	Chloroalkyl ethers
17.	二(氯甲基)醚(1981.2.4.取消)	bis(Chloromethyl)ether
18.	二(氯乙基)醚	bis(Chloroethyl)ether
19.	2-氯乙基乙烯基醚	2-Chloroethyl vinyl ether
	<b>氯萘类</b>	Chlorinated naphthalenes
20.	2-氯萘	2-Chloronaphthalene
	<b>氯苯酚类</b>	Chlorinated phnols
21.	2,4,6-三氯苯酚	2,4,6-trichlorophenol
22.	对氯间甲酚	p-Chloro-m-Cresol
23.	氯仿	Chloroform
24.	2-氯苯酚	2-Chlorophenol
	<b>二氯苯类</b>	Dichlorobenzenes
25.	1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene

续表

编 号	中文名称	英文名称
26.	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene
27.	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene
	<b>二氯联苯胺类</b>	Dichlorobenzidine
28.	3,3'-二氯联苯胺	3,3'-Dichlorobenzidine
	<b>二氯乙烯类</b>	Dichloroethylenes
29.	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichloroethylene
30.	反 1,2-二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethylene
31.	2,4-二氯苯酚	2,4-Dichlorophenol
	<b>二氯丙烷和二氯丙烯类</b>	Dichloropropane and Dichloropropene
32.	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane
33.	反 1,3-二氯丙烯(注 1)	trans-1,3-Dichloropropene(note 1)
34.	2,4-二甲基苯酚	2,4-Dimethylphenol
	<b>二硝基甲苯类</b>	Dinitrotoluene
35.	2,4-二硝基甲苯	2,4-Dinitrotoluene
36.	2,6-二硝基甲苯	2,6-Dinitrotoluene
37.	1,2-二苯肼	1,2-Diphenylhydrazine
38.	乙苯	Ethylbenzene
39.	萤蒽	Fluor-anthene
	<b>卤代醚类</b>	Halogenethers
40.	4-氯苯基苯醚	4-Chlorophenylphenyl ether
41.	4-溴苯基苯醚	4-Bromophenylphenyl ether
42.	双(2-氯异丙基)醚	bis(2-Chloroisopropyl)ether
43.	双(2-氯乙氧基)甲烷	bis(2-Chloroethoxy)methane
	<b>卤甲烷类</b>	
44.	二氯甲烷	Methylene chloride
45.	氯代甲烷	Methyl chloride
46.	溴代甲烷	Methyl bromide
47.	溴仿	Bromoform
48.	二氯二溴甲烷	Dichlorodibromomethane
49.	三氯氟甲烷(1981.1.8 取消)	Trichlorofluoromethane
50.	二氯二氟甲烷(1971.1.8 取消)	Dichlorodifluoromethane
51.	氯溴甲烷	Chlorobromomethane
52.	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene
53.	六氯环戊二烯	Hexachlorocyclopentadiene
54.	异佛尔酮	Isophorone

续表

编 号	中文名称	英文名称
55.	萘	Naphthalene
56.	硝基苯	Nitrobenzene
	<b>硝基苯酚类</b>	Nitrophenosl
57.	2-硝基苯酚	2-Nitrophenol
58.	4-硝基苯酚	4-Nitrophenol
59.	2,4-二硝基苯酚	2,4-Dinitrophenol
60.	4,6-二硝基-邻-甲酚	4,6-Dinitro-o-cresol
	<b>亚硝胺类</b>	Nitrosamines
61.	N-亚硝基二甲胺	N-Nitrosodimethylamine
62.	N-亚硝基二苯胺	N-Nitrosodiphenylamine
63.	N-亚硝基-二正-丙胺	N-Nitrosodi-n-propylsamine
64.	五氯苯酚	Pentachlorophenol
65.	苯酚	Phenol
	<b>邻苯二甲酸酯类</b>	Phthalate esters
66.	邻苯二甲酯双(2-乙基乙基酯)	bis(2-Ethylhexyl)phthalate
67.	邻苯二甲酸丁基卞酯	ButylBenzylphthalate
68.	邻苯二甲酸二正丁酯	Di-n-butyl phthalate
69.	邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl phthalate
70.	邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate
71.	邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate
	<b>多环芳烃类</b>	Polynuclear Aromatic Hydrocarbons
72.	苯并(a)蒽	Benzo(a)anthracene
73.	苯并(a)芘	Benzo(a)pyrene
74.	3,4-苯并萤蒽	3,4-Benzofluoranthene
75.	苯并(k)萤蒽	Benzo(k)fluoroanthene
76.	屈	Chrysene
77.	芴	Acenaphthylene
78.	蒽	Anthracene
79.	苯并(g. h. i)芘	Benzo(g. h. i)perylene
80.	芴	Fluorene
81.	菲	Phenanthrene
82.	二苯并(α, b)蒽	Dibenzo(α, b)anthracene
83.	茚并(1, 2, 3-cd)芘	Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene
84.	芘	Pyrene
85.	四氯乙烯	Tetrachloroethylene
86.	甲苯	Toluene

续表

编 号	中文名称	英文名称
87.	三氯乙烯	Trichloroethylene
88.	氯乙烯	Vinylchloride
	<b>农药和代谢物</b>	<b>Pesticide and Metabolites</b>
89.	艾氏剂	Aldrin
90.	狄氏剂	Dieldrin
91.	氯丹	Chlordane
	<b>DDT 和代谢物</b>	<b>DDT and Metabolites</b>
92.	4,4'-DDT	4,4'-DDT
93.	4,4'-DDE	4,4'-DDE
94.	4,4'-DDD	4,4'-DDD
	<b>硫丹和代谢物</b>	<b>Endosulfan and Metabolics</b>
95.	$\alpha$ -硫丹	alpha-Endosulfan
96.	$\beta$ -硫丹	beta-Endosulfan
97.	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate
	<b>异狄氏剂和代谢物</b>	<b>Endrin and Metabolites</b>
98.	异狄氏剂	Endrin
99.	异狄氏醛	Edrin aldehyde
	<b>七氯和代谢物</b>	<b>Heptachlo and Metabolites</b>
100.	七氯	Heptachlor
101.	七氯环氧化物	Heptachlor epoxide
	<b>六氯环己烷类</b>	<b>Hexachlorocyclohexanes</b>
102.	$\alpha$ -六六六	alpha-BHC
103.	$\beta$ -六六六	beta-BHC
104.	$\gamma$ -六六六	gamma-BHC(Lindane)
105.	$\delta$ -六六六	delta-BHC
	<b>多氯联苯(PCB)</b>	<b>Polychlorinated biphenyls</b>
106.	PCB-1242	PCB-1242
107.	PCB-1254	PCB-1254
108.	PCB-1221	PCB-1221
109.	PCB-1232	PCB-1232
110.	PCB-1248	PCB-1248
111.	PCB-1260	PCB-1260
112.	PCB-1016	PCB-1016
113.	毒杀芬	Toxaphene
114.	2,3,7,8-四氯二苯并-对-二恶英	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzop-dioxin

显然,绝大多数上述合成有机物都是现代工业生产的产物,表 1-2<sup>[3]</sup>列出了某些工业行业及其排放的有机污染物种类。

表 1-2 某些工业行业排放的有机污染物

工业行业	有机污染物
石油加工	苯、甲苯、乙苯、多环芳烃、苯酚等
焦化	苯、甲苯、乙苯、多环芳烃、间甲酚等
塑料制造	苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、酞酸、脂类
化学纤维	苯、甲苯、二甲苯、苯酚等
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

## 1.2 去除人工合成有机物的途径和机理

从控制环境污染的目标出发,人们往往十分重视去除难降解有机污染物的可能途径,例如,有机物可以通过挥发进入大气,吸附附着于固体表面,由于难降解有机污染物可能对环境造成危害,应当避免这些现象的发生。但另一方面,也可以利用这些机理来处理含难降解有机物的废水。本节介绍几种可能去除合成有机物的途径及其机理<sup>[4,5]</sup>。

### (1) 吹脱

即在常温常压或减压,或升温减压等条件下,通过吹脱去除有机物,一般来说,低沸点、高挥发性的有机物易被吹脱,但应注意不能造成对周围大气环境的污染或引起爆炸,应利用冷凝法回收吹脱的污染物。在采用活性污泥法处理废水时,有机物也可能因为曝气而被吹脱去除。

吹脱是有机物从液态向气态的传质过程,可以用下式表示:

$$r = -K_{La}(S_0 - S_e)V \quad 1-1$$

式中: $r$ ——有机物由于吹脱而去除的速率,mg/h;

$K_{La}$ ——有机物的总传质系数, $h^{-1}$ ;



$S_0$ ——有机物的初始浓度, mg/L;

$S_e$ ——达到平衡后的有机物浓度, mg/L;

$V$ ——反应器体积, L。

化合物在液相与气相之间的平衡浓度可以认为由描述稀释溶液的亨利定律决定:

$$S_e = \frac{c_o}{H_c} \quad 1-2$$

式中:  $c_o$ ——该有机物在气相中的浓度;

$H_c$ ——该有机物的无量纲亨利定律常数, 代表达到平衡时, 该化合物在气相中的浓度与在液相中的浓度之比。

$$H_c = \frac{\text{气相中的浓度, mg/L}}{\text{液相中的浓度, mg/L}} \quad 1-3$$

此值与传统的亨利定律常数有关, 并可以下式计算:

$$H_c = \frac{H}{R T} \quad 1-4$$

式中:  $R$ ——气体常数[ =  $82.06 \times 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K})$ ];

$T$ ——绝对温度, K。

## (2) 化学氧化

即在强氧化剂, 如臭氧、过氧化氢等的作用下使有机物氧化分解, 有时需要投入催化剂以加速其氧化分解过程。这类净化方法一般需要较大的运行费用。近年来对于化学氧化, 特别是高级化学氧化的研究工作十分活跃, 取得了较大进展。所谓高级氧化过程, 是指利用复合氧化剂, 或在光催化的条件下, 或通过非均相催化途径不断产生氧化能力极强的  $\text{OH}\cdot$  自由基,  $\text{OH}\cdot$  氧化电位为 2.80 V, 仅次于氟的 2.87 V。  $\text{OH}\cdot$  自由基几乎可以无选择地与任何有机物发生反应, 并将其直接氧化为二氧化碳、水和矿物盐, 不会产生任何中间产物。

以下是几类主要的高级氧化过程:

A. 均相催化氧化过程: 利用  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  可诱发自由基, 使有机物的氧化速率比采用单一氧化剂臭氧或过氧化氢显著加快。

利用 Fenton 试剂, 使  $\text{Fe}^{2+}$  与过氧化氢反应生成自由基, 对有机物进行氧化, 此外, Fenton 试剂中  $\text{Fe}^{2+}$  还可在一定的 pH 条件下形成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 产生一定的絮凝作用。

B. 光催化氧化过程: 过氧化氢溶液被紫外线光照射时, 会产生  $\text{OH}\cdot$  自由基, 臭氧在紫外线照射下也可激发  $\text{OH}\cdot$  自由基和其它某些激态物质的生成。

C. 非均相催化氧化过程: 作用原理是在装有固体催化剂的反应器中, 使污染物、氧化剂扩散到催化剂表面的活性中心被吸附, 在催化剂表面发生催化氧化反应, 最后产物再从催化剂表面脱附返回溶剂主体。在湿式氧化工艺中加入固体催化剂, 可构成非均相湿式催化氧化过程。

采用活性炭纤维电极, 可使电化学过程成为产生自由基的反应过程, 活性炭纤维还具有导电、吸附和催化的综合性能, 是一种新型的催化电极。

## (3) 吸附