

2003 (第三届) 中国水污染防治与
废水资源化技术交流会

(2003 年 7 月 · 武夷山)

论 文 集

《环境工程》编辑部

中国环境科学学会环境工程分会

目次

综 述

国家水污染物排放标准体系调整思路与当前工作重点	陈艳卿	(1)
纳米 TiO_2 光催化材料的制备及其固定化技术的研究进展	邵庆辉 洪 伟 刘倩愉	(5)
炼油废水回用技术的现状与展望	潘爱芹 严莲荷 沈培新 周申范	(10)
纳米 TiO_2 光催化材料的表面改性及其在环境保护中的应用研究	邵庆辉 洪 伟 刘倩愉	(17)
难生物降解有机废水处理现状与展望	周海峰	(22)
城市污泥重金属去除技术研究现状	黄 明 张学洪 许立巍等	(26)
SBR 工艺经济效益探析	辛建湖 牟文春 李文达	(31)
东平湖水环境现状及其保护	孙五继 李党生 朱惠斌	(33)
水——人民利益之所系	范向东	(38)
滇池流域污染现状及控制对策	张蔚萍	(41)
对水污染治理技术的几点思考	杜竹兰 余承烈	(45)

实验与研究

悬浮填料生物膜移动床反应器处理污水研究	柳丽芬 石利军 杨凤林等	(49)
动电修复铅污染土壤和地下水的初步研究	时文歆 于水利 邱晓霞等	(53)
基于 BP 神经网络 A/O 脱氮系统的建模与仿真研究	王之晖 彭澄瑶 高春娣等	(57)
厌氧污泥对四氯乙烯的吸附解吸实验研究	李惠娣 杨 琦 尚海涛	(61)
COD 浓度对反硝化除磷的影响	李勇智 彭永臻 高景峰等	(66)
有机物污染土壤的动电—Fenton 联合修复技术	梁 雨 于水利 时文歆	(71)
黄土区污水土地处理技术研究	唐 薇 唐森本	(76)
纳米 TiO_2 膜光催化降解有机物的研究	宋来洲 林万杰	(81)
微氧水解酸化工艺改善难生物降解废水可生化性研究	祁佩时 丁 雷 黄华山等	(87)
碳源和硝态氮对反硝化吸磷的影响	王亚宜 彭永臻 曾 薇等	(91)
生物处理海水冲刷污水	崔有为 王淑莹 宋学起等	(98)
微波催化氧化处理甲基橙溶液的研究	严莲荷 王剑虹 潘爱芹等	(104)

工业污水处理技术

漂染废水处理研究	杨玉杰 赵 颖 黄广道等	(109)
工业污水两级 A/O 生化处理技术的应用	刘晓林	(112)
糖蜜酒精废水厌氧脱硫的实验研究	解庆林 张 萍 李丽芳等	(118)
阳离子聚合物处理油田采油污水研究	屈撑囤 谢 娟 王新强	(124)
二步中和法处理稀土矿冶炼废水的试验研究	许立巍 张学洪 朱义年	(128)
新生态 MnO_2 在浆粕废水处理中的应用	马子川 张素坤	(134)
一体化活性污泥法处理工业废水新工艺	王海东 王淑莹 张永利等	(138)
含胍废水的净化与回收	王煊军 吴利刚 王克军等	(142)
橡胶厂污水达标排放改造	潘咸峰 邓建利 万志强等	(145)
好氧 SBR 法处理氯霉素生产废水的研究	李甲亮 姜 军 杨 静	(150)
制革工业含硫废水处理的研究	王三反 唐玉霖 傅剑锋	(154)
啤酒混合废水处理利用的生态工程系统实验研究	许为义	(160)
微生物在重金属离子废水处理中的研究和应用	谢可蓉	(165)
炼油废水的微波催化氧化处理	潘爱芹 严莲荷 周申范	(169)
化学破乳絮凝与 SBR 二段法处理采油污水的试验研究	董晓丹 王恩德	(172)

偶氮染料生产废水处理工艺实验研究	薛少华	(177)
高聚铁复合混凝剂强化处理钢铁废水研究	许国仁 张彦平	(184)
酸化水解与接触氧化治理洗水废水	江静杰 马作同 於建琴	(189)
白腐菌在造纸漂白废水处理中的应用	李艳红 游少鸿 陆燕勤等	(192)
热轧油环废水处理技术的探讨	李仲文	(196)
生化-过滤工艺处理综合制药废水	陈明辉 肖尊东 李雁秋等	(199)
混凝沉淀-水解酸化-好氧生化法处理制革工艺废水研究	王亚卿 李杰妹 赵仁兴	(202)
食品加工废水处理工程实例	孟志国 张寿通 张兴文等	(206)

市政水处理技术

生活污水短程硝化的启动方法研究	陈 滢 王臻倬 彭澄瑶等	(209)
PAC-膜生物反应器系统处理饮用水试验研究	张捍民 张 威 王宝贞	(214)
中小城镇污水处理工艺优化研究	王成端 蒋光明	(218)
典型中小城镇污水处理厂的实例分析	林伟华 蔡昌达	(221)
硅藻土在市政污水处理中的应用研究	白明华 宋来洲	(225)
城市污水生物处理出水总磷超标问题浅析	王洪涛 曾鸿鹄 张 华	(229)
采用百乐克 (BIOLAK) 工艺处理市政废水实例	赖胜辉 陈 栋	(233)
膜生物反应器组合工艺处理餐饮废水试验研究	刘晓东 田爱军 王连军	(238)

资源化及回用技术

福建炼化公司污水回用方案	邹 智	(242)
超滤法进行大豆蛋白废水处理与资源回收的技术研究	祁佩时 吕斯濂	(248)
三聚磷酸钠生产中含磷废水的全过程控制与回用	汪爱民	(252)
生物法制氢——有机废水资源化新途径	游少鸿 李艳红 黄月群等	(255)
西北地区污水资源化技术的研究与应用	王 刚 史建华	(259)
利用粉煤灰及氧化塘处理采油废水	师祥洪 王志强	(264)
城市污水厂污泥资源化新途径——污泥制活性炭的可行性探讨	任爱玲 王启山 贺 君	(268)
麦草浆蒸汽压缩加热黑液浓缩碱回收新工艺探讨	刘晓莉 顾兆林 刘宗宽等	(273)
中水回用技术浅谈	曾鸿鹄	(277)
化肥厂工艺冷凝液和尿素水解水回用技术研究	李伟光 时文歆 赵庆良	(281)

经验交流

枣庄万源生化有限公司废水综合治理工程体会	张广元 张守健 冯 雷	(286)
污水中总磷的微波消解测定	宋延博	(290)
高铁酸盐溶液制备条件的优化与测定	李党生 李桂敏 朱惠斌等	(293)
自动控制化学分类沉淀法处理电镀废水	张 华 王洪涛 黄海啸	(297)
“3R”在医用纱布生产中的应用实践与思考	樊天洪 孙志余	(300)
投菌法应用讨论	刘德君 孟昭霞	(303)
聚硅氯化铝铁的研制及其在印染洗水中的应用	晏永祥 刘其海	(308)
CASS 污水处理系统中污泥回流泵的国产化改造	王 冰	(311)
印染废水处理新技术探讨	李 玲 王 瑾 李文丹等	(313)
浅议山谷型垃圾填埋场渗滤液水量计算方法	陆燕勤 张学洪 许立巍等	(316)
预处理-厌氧-好氧-气浮过滤工艺处理马杜霉素铵废水	刘振钢 马红磊	(320)

国家水污染物排放标准体系调整思路 与当前工作重点

陈艳卿

(中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要 本文回顾了国家水污染物排放标准的发展历程, 对现行水污染物排放标准体系的特点与问题进行了剖析, 介绍了国家水污染物排放标准体系调整的基本思路和“十五”期间的工作重点。

关键词 水污染物 排放标准 标准体系

1 引言

国家水污染物排放标准是国家环境法规的重要组成部分, 是根据国家水环境质量标准以及适用的水污染控制技术, 并考虑经济承受能力, 对排入水环境的有害物质和产生污染的各种因素所作的限制性规定, 是对污染源进行控制的标准, 它直接或间接地影响着我国水资源的可持续利用战略的实现。

2 国家水污染物排放标准的发展历程

国家水污染物排放标准是与环境保护事业同步发展起来的。1973年8月, 第一次全国环境保护工作会议审查通过了我国第一个环境标准——《工业“三废”排放试行标准》(GBJ 4-73), 该标准奠定了我国污染物排放标准的基础, 为我国刚刚起步的环境保护事业提供了管理和执法依据。

1984年5月, 国家颁布了《中华人民共和国水污染防治法》(1996年5月15日进行了修正), 明确规定了水污染物排放标准的制(修)订、审批和实施权限, 使水污染物排放标准工作有了法律依据和保证。

80年代中期, 我国开始制订钢铁、化工、轻工等20多个行业的水污染物排放标准。80年代末, 原国家环保局制订颁布了《污水综合排放标准》(GB 8978-88), 替代了《工业“三废”排放试行标准》中的废水部分。该标准的突出特点是: 根据水域功能确定了分级排放限值, 即排入不同的功能区的废水执行不同级别的标准; 并强调了区域综合治理, 提出了排入城市下水道的排放限值, 对行业排放标准进行了调整, 统一制订水质浓度指标和水量指标, 体现了水质和排污总量双重控制。

1991年12月, 在广州召开的环境标准工作座谈会上, 对排放标准体系进行了调整, 提出了新的环境标准体系, 进一步明确了实行综合标准与行业标准相结合但二者不交叉及排放标准分级的体制, 推出了排放标准的时限制。在此之后, 依据3000家重点污染源, 着手制订了12项行业性的时限制排放标准, 并重新修订了《污水综合排放标准》。同时替代了80年代制订的一批工业企业水污染物排放标准。

到目前为止, 共有18项国家水污染物排放标准(其中综合类1项, 行业类17项), 涉及到造纸、钢铁、纺织印染、合成氨、海洋石油开发、肉类加工、磷肥、烧碱、聚氯乙烯、船舶、兵器、航天推进剂、畜禽养殖、污水处理等10多个行业。此外, 北京、上海、广东、辽宁、四川、厦门等省市还制订了地方水污染物排放标准。目前已逐步形成了包括综合与行业两类、国家和地方两级的水污染物排放标准体系。

3 现行水污染物排放标准体系的特点与问题分析

3.1 水污染物排放标准分级与水环境质量各类功能区类别相对应

原则上讲,水污染物排放标准与水环境质量标准有密切的联系,即水污染物排放标准规定的浓度(或数值)经过扩散与稀释,不致破坏水环境质量功能区所规定的要求,因此最初制订水污染物排放标准时采用与水环境质量各类功能区类别对应进行分级的方式,旨在体现“高功能区高保护、低功能区低保护”的思想。在70年代至80年代初经济不发达时期,水污染物排放量远远小于水环境容量,水污染物排放标准分级与区域水环境质量功能区类别对应,可简化环境管理工作,具有一定的可操作性,能够满足当时环境管理的需要。但是随着社会经济的发展以及污染源所在地区的环境条件、其它污染源的分布情况的变化,往往是即使所有污染源能够达到水污染物排放标准要求,也不能保证区域水环境质量达标,因为水污染物排放总量已大大超过水环境承载力。尤其在目前经济发展迅猛、大部分地区水污染物排放总量超过水环境容量的情况下,只有采取综合整治措施,通过产业结构调整、工业布局、排污总量控制等手段来实现水环境质量功能目标,而国家水污染物排放标准与区域水环境质量功能直接对应分级已明显失去现实意义,不能适应目前水环境管理的需要。

3.2 综合性水污染物排放标准覆盖面较广,行业性水污染物排放标准较少,二者不交叉执行

80年代中期制订了大量行业水污染物排放标准,到80年代末颁布了各行业通用的《污水综合排放标准》。该标准与行业水污染物排放标准不同,它根据《地面水环境质量标准》对不同类别功能区的要求,分级规定了水污染物排放限值,这样确立了综合标准与行业标准并存的格局,但二者关系不够协调,排污收费依赖于综合排放标准,造成实施过程中出现交叉。制订综合排放标准没有考虑各行业生产工艺、处理技术的差异和污染物的特点,执行中经常出现标准值偏严或偏松的情况。而根据行业特性确定行业排放标准相关排放指标的限值,一般控制指标较少。到目前为止,行业水污染物排放标准只有17项,很难满足我国开展环境管理依法行政、推行清洁生产和总量控制的环境管理要求。

3.3 排放标准以浓度指标为主

由于我国各地的监测经费有限,监测仪器设备相对落后,监测人员缺乏,中小企业较多,污染物排放波动性较大,产品产量难以准确统计以及现行的排污收费制度等因素的影响,目前虽然部分行业水污染物排放标准规定了排放浓度、吨产品允许排水量和吨产品水污染物排放量指标,但对污染源的监督管理仍以浓度指标为主。以浓度指标考核难以避免稀释达标行为的存在,从而造成资源的浪费,同时这种方式也不适应目前水污染物排放总量控制的要求。

3.4 地方水污染物排放标准较少

1996年修订的水污染防治法规定,对国家水污染物排放标准中未作规定的项目可制订地方标准,对已作规定的项目可制订严于国家标准的地方标准。当执行以技术为基础的国家水污染物排放标准不能达到区域水环境质量或总量控制要求时,地方可以针对污染源和当地环境的特点,制订地方水污染物排放标准。

我国是一个幅员辽阔、人口众多的大国,各地自然条件、经济发展水平等因素极不均衡,水环境容量资源各不相同,水环境问题的地域性特征极强,为适应不同地区对水环境保护的不同要求,需要在国家水污染物排放标准的基础上,制订适用于某一特定区域的地方性水污染物排放标准。由于我国地方标准制订的技术储备不够和人员素质等原因,地方水污染物排放标准制订工作比较滞后,到目前为止全国各地制订的地方排放标准较少,且制订和发布程序不规范,实施机制不健全,难以满足我国环境保护工作的需要。

3.5 按时间段制订污染物排放限值,体现标准的“超前性”

90年代以后制订的排放标准,按建设项目的时间段划分为新污染源和老污染源,分别制订宽严不同的排放限值。新污染源从严,要求采用先进的生产工艺和污染物处理技术,要保

证足够的污染治理费用，给企业一个足够的准备时间将污染消除在工艺设计过程中。今后标准制订仍要体现这一“超前性”思想。

4 国家水污染物排放标准体系调整的基本思路

针对国家现行水污染物排放标准体系的特点和存在的问题，结合当前水环境管理工作的需要，目前国家对水污染物排放标准体系进行适当调整，主要思路如下：

4.1 国家水污染物排放标准以清洁生产工艺、经济可行的污染物控制技术为依据，而不再与水环境质量功能区类别对应

根据不同行业的清洁生产工艺、污染物产生量水平及经济可行的污染物处理技术等因素来确定水污染物排放标准的标准值。改变水污染物排放标准分级与水环境质量功能区类别对应的做法，不分级别，以污染物处理技术为依据，制订单一排放限值，以利推行清洁生产和推进总量控制，这样才能在实施过程中对所有排污单位做到公正、公平。

4.2 水污染物排放标准主要按行业制订，甚至按工艺类型、产品种类制订

在一些发达国家，如美国，一般按行业和产品类别有针对性地制订水污染物排放标准，即行业排放标准。分行业制订水污染物排放标准有利于促进行业生产工艺和治理技术的不断进步，合理有效地控制该行业的特征性水污染物，而综合排放标准则很难做到。因此我国今后将根据环境管理需要，将制订水污染物排放标准的重心转向行业标准，扩大行业覆盖面，增加重点行业水污染物排放标准的数量，使综合排放标准成为行业排放标准的补充。增强行业排放标准的针对性与合理性，制订一批具体的按生产工艺过程或产品种类划分的水污染物排放标准，以提高企业治理污染的积极性。这样既能保证标准的科学性，又能保证标准的可操作性。

4.3 加强地方水污染物排放标准的制订力度，协调地方排放标准和国家标准的关系

国家水污染物排放标准代表全国平均控制水平，是一个基准控制水平，企业经过一定努力都能够达到，而将进一步削减污染物排放的权力下放到地方政府主管部门。国家主要通过环境质量标准实施间接控制，同时通过发布行业环保技术政策和污染控制技术指南引导和支持地方政府实施更严格的控制。地方省级人民政府可针对当地水环境管理工作的需要，制订地方水污染物排放标准。

4.4 从浓度标准逐步过渡到以负荷标准为主，规定日、月或年均排放限值

目前部分水污染物排放标准规定了三个指标，即水污染物排放浓度、吨产品允许排水量和水污染物排放量。但是，行业水污染物排放量超标没有相应的收费标准，且目前的监督监测力量较为薄弱，因此，实际上主要起作用的还是浓度标准。控制浓度难以避免以稀释方式达标的行为，难以有效地控制进入水环境的水污染物总量。另外，随着目前企业改组和改制，某一企业跨多个行业，生产多种产品，以浓度标准控制则难以客观准确评价企业的排污行为。因此，在标准的表达方式上，要逐步过渡到以负荷法排放标准为主，规定日、月、年均吨产品排放限值，即体现出总量控制的要求，推动清洁生产技术的开发和推广，避免目前浓度标准实际操作中的一些弊端。

但是为防止水污染物大量排放对水环境造成急性意外危害，部分指标仍要规定一次最大浓度值。鉴于目前监测经费不足、监测手段和统计手段明显落后难于实施，目前多数标准仍采用浓度标准与负荷标准共存的方式。

4.5 排放标准强调以经济可行的处理技术为依据

制订国家水污染物排放标准时，明确以水污染物处理技术为依据，采用水污染物达标技术，即现阶段所能达到的最佳控制技术为标准的制订依据，根据不同行业的工艺技术、污染物产生量水平、处理技术等因素确定各种水污染物排放限值。水污染物排放标准应以减少单

位产品或单位原料消耗量的水污染物排放量为目标,根据行业工艺技术的进步、污染治理技术的开发,适时地对水污染物排放标准进行修订,逐步达到减少水污染物排放总量、改善水环境质量的目标。国家水污染物排放标准以行业最佳实用技术为依据,这样制订的排放标准才有针对性,才能得到企业界的支持与合作。

4.6 水污染物排放标准要体现超前性,按年限制滚动

在制订水污染物排放标准时,应有超前意识,对新污染源应从严要求,以体现技术的进步;同时适用于新污染源的排放标准应保持一定的稳定性。因为新污染源经过环境影响评价、“三同时”验收,配置了项目建设时较为先进的污染治理设施。如果排放标准调整频繁,就会导致企业相应更新污染治理设施,造成资金和设施的浪费。因此在制订水污染物排放标准时,应对标准的超前程度及其延续性有所考虑,标准执行一段时间要向前滚动。

4.7 水污染物排放标准包含合理的污染控制项目

由于我国的经济实力、治理技术等方面的限制,尚不能完全禁止某些水污染物的排放。另外,相当一部分地区制订、出台地方性水污染物排放标准难度较大。因此在水污染物排放标准制订过程中,近期仍要包括尽可能多的水污染物控制项目,水污染物控制项目因行业不同而定,水环境质量标准中包括的项目应在相关的水污染物排放标准中得以体现。

5 水污染物排放标准当前工作重点

《国家环境保护“十五”计划》明确提出煤炭、电力、冶金等行业是污染防治的重点行业,我国目前或者缺少这些行业中的某些行业的水污染物排放标准,或者这些行业中的某些行业的水污染物排放标准急需修订。因此,“十五”期间行业水排放标准的制(修)订工作将成为环境标准工作中的重中之重。2002年国家环境保护总局已下达了煤炭、有色金属、石油、化工、制药、水泥等行业排放标准的制(修)订计划。

为了加快环境保护标准的制订进程,尽快建立和完善环境保护标准体系,广泛吸收社会各界参与环境保护标准的编制工作,以提高环境标准的科学性、合理性和适用性,2003年3月国家环境保护总局在全国范围内公开征集2003年度国家环境标准项目的编制单位,第一批共31项,其中包括多个行业如电镀、橡胶、制糖、纺织印染、陶瓷、沥青、日用化工等行业的水污染物排放标准。凡符合条件的科研、监测、大专院校、行业协会、大型企业等单位均可报名参加应征。

参考文献

- 1 国家环境保护总局 国家发展计划委员会 国家经济贸易委员会 财政部,国家环境保护“十五”计划,中国环境科学出版社,2001。
- 2 国家环境保护总局规划与财务司,国家环境保护“十五”计划读本,中国环境科学出版社,2002。
- 3 国家环境保护总局科技标准司,“十五”期间环境标准制、修订计划,内部资料,2002。
- 4 国家环境保护总局科技标准司编,最新中国环境标准汇编:水环境分册,中国环境科学出版社,2001。
- 5 国家环境保护总局,关于下达2002年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知,环办[2002]106号,2002。
- 6 国家环境保护总局,关于公开征集环境保护标准编制单位的公告,环函[2003]68号,2003。
- 7 周扬胜、安华,美国的环境标准,环境科学研究,1997,10(1):57~62。
- 8 汪云岗、周军英、钱毅,美国水环境标准及其实施体系述评,农村生态环境,1999,15(3):49~53。

作者简介 陈艳卿(1962-),女,山东荣成人,硕士,副研究员。自1986年起一直在中国环境科学研究院工作,目前在环境标准研究所工作,主要研究工作方向是水环境质量标准和水污染物排放标准。共出版论著17篇。

纳米 TiO_2 光催化材料的制备及其固定化技术的研究进展

邵庆辉 洪伟 刘倩愉

(广东省佛山市顺德区环境科学研究所, 广东佛山市顺德区 528300)

摘要 纳米 TiO_2 作为一种新的光催化剂, 目前在废水、废气中有机污染物的处理方面得到广泛的应用, 本文综述了 TiO_2 的制备、固定化技术的研究进展, 为开发新型、高效、实用、经济的光催化材料提供一点启示。

关键词 二氧化钛 光催化 制备 固定化

目前, 全球性的环境污染以及生态失衡迫使人们对环境问题的关注越来越密切, 全球各国不断投入大量资金于环境治理领域, 研究和开发了一系列污染治理的新技术和新方法, 光催化技术作为一种新的环境净化技术, 其实用化的研究和开发得到了广泛的重视。用于光催化技术净化污染物的催化剂多为 N 型半导体材料, 如 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 WO_3 、 SnO_2 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 ZnS 、 PbS 等^[1], 其中 TiO_2 因其催化活性高、稳定性好、无二次污染、对人体及其它生物无害而受到更多的研究、开发和应用。进入 20 世纪 90 年代, 科学工作者报道了许多关于 TiO_2 光催化剂将环境中的有害物质分解为无害物质的研究成果^[2]。本文针对 TiO_2 的制备方法、催化剂的固定化技术进行了系统阐述。

1 纳米 TiO_2 光催化剂的制备技术

研究表明, 晶粒尺寸对半导体的光催化氧化效率有很大的影响。当 TiO_2 粒子的尺寸大于 $1\mu\text{m}$ 时, 电子被氧转化的机会受到限制, 导致量子化效率的降低。纳米 TiO_2 具有较高的光催化活性主要是因为: 当 TiO_2 粒子的粒度接近 10nm 时, 量子效应出现, 即半导体导带和价带能级变为分立的能级, 能隙变宽, 导带电位更负, 价带电位更正, 使其获得更高的氧化还原能力; 粒子尺寸的量子化也使得半导体获得更大的电荷迁移速率, 当半导体粒径小于其空间电荷层厚度时, 光生载流子可以通过简单的扩散从粒子内部迁移到表面, 从而提高电子、空穴的扩散速率; TiO_2 粒子粒径的减小使得表面原子数和比例增加, 光吸收效率增高, 不易达到饱和状态, 同时光的漫反射减少, 提高了太阳光能的利用效率。

我们认为, 制备一种高效、高活性纳米 TiO_2 光催化剂的关键是控制 TiO_2 晶粒的尺寸。 TiO_2 有 3 种晶型, 锐钛矿型、金红石型和板钛型, 锐钛矿型和金红石型属于正方晶系, 板钛型属于斜方晶系, 用作光催化剂的主要是锐钛矿型和金红石型, 其中以锐钛矿型的催化活性最高。为了得到粒度均匀、颗粒细小、催化活性高的锐钛型 TiO_2 纳米粉体, 科研工作者结合纳米材料的制备技术开发了多种纳米 TiO_2 制备的方法。

1.1 溶胶-凝胶法^[3]

溶胶-凝胶法又称为胶体化学法, 以 TiOSO_4 或者有机钛盐为原料, 与酸、水、水解抑制剂等以适当的比例混合, 形成透明的胶体, 经过陈化、干燥形成半干的胶体, 再选用阴离子型表面活性剂进行适当温度下的热处理得到锐钛型 TiO_2 纳米超细晶体。由于醇盐水解速度太快而不容易控制胶体颗粒尺寸的大小, 因此本方法工艺条件的优化是关键。

溶胶-凝胶法与其它方法相比, 具有以下优点: (1) TiO_2 颗粒的均匀度高, 尤其是多组分的产物, 其均匀度可以达到分子或者是原子尺度; (2) 产物的纯度高, 因为选用的原材料纯度高, 而且溶剂在处理过程中容易除去, 所以杂质含量少; (3) 反应过程容易控制, 可以大幅度减少副反应的发生。

近年来,利用金属醇盐的水解和缩聚作用进行溶胶-凝胶过程,已经成为制备超细粉体的一种有效方法。由于 TiO_2 的晶型和粒径对其光催化活性有决定性影响,应当注意控制反应条件来控制 TiO_2 颗粒的晶型和粒径。资料表明, TiO_2 干凝胶分别经过 373K~1073K 的不同恒温焙烧,得到的 TiO_2 的晶型是不同的。当焙烧温度低于 323K 时,得到的 TiO_2 为非晶态结构;当温度为 523K~723K 时,得到的 TiO_2 为锐钛矿型结构;当温度为 823K 时,开始发生晶型转变,出现金红石相;当热处理温度为 1023K 时, TiO_2 样品完全转化为金红石型结构。

古国榜等^[4]人用溶胶-凝胶法,采用乙醇作为溶剂,用钛酸丁酯为原料,制得了粒径介于 8~20nm 的超微细 TiO_2 颗粒。

刘双怀等^[5]人研究发现,热处理气氛、升温速率、水与钛酸丁酯的摩尔比、以及溶剂的选择,都对晶型的种类、颗粒大小有影响。该研究中得到了粒径为 7nm 的球形锐钛矿型、四方形 (40nm×10nm)、球形 (44nm) 的金红石型 TiO_2 粉体。

罗菊等^[6]人发现,经 250℃ 热处理的 TiO_2 粉末开始出现锐钛矿衍射峰;热处理温度低于 500℃ 时,样品中的 TiO_2 颗粒均为锐钛矿型,且微粒的平均粒度低于 20nm;当热处理温度高于 550℃ 时,粉末中开始出现金红石型 TiO_2 颗粒,当热处理温度为 800℃ 时,样品中的 TiO_2 颗粒全为金红石型颗粒。

孙康等人研究发现,在 500℃ 氧气中热处理干凝胶时,产物颗粒的粒径随着处理时间的延长而增大,热处理 3h,可得到粒径为 20nm 左右的颗粒,为锐钛矿型和金红石型 TiO_2 的混合物,两者质量比约为 1:1;当热处理时间大于 3.5h,粒径明显增大。

王晓慧等人以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 为原料用溶胶-凝胶法合成了单分散的 TiO_2 超细粒子。研究发现 200℃ 处理的产品为无定型 TiO_2 颗粒;400℃ 时产品由无定型向结晶型转变;550℃ 时得到了锐钛矿型 TiO_2 超微细粒子,平均粒度为 8.5nm;700℃ 时得到的是金红石型 TiO_2 超微细粒子,平均粒度为 33.0nm。

目前,溶胶-凝胶法由于其工艺简单、设备费用低的特点,已经成为纳米材料制备的重要方法,制备过程中的诸多因素,比如水量、溶剂类型、热处理气氛,热处理的升温频率等,都会对产物的晶型以及分散度产生影响。此方法的不足之处在于形成凝胶后需要进行热处理才能生成纳米粉体,而且在热处理过程中不可避免的会使纳米粒子团聚,导致比表面下降。

1.2 气相沉积法^[7]

气相沉积法是以 TiCl_4 或 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 为原料,将母体气化与相应的反应介质混合,在高温、高压反应釜中发生气相反应,经过均相成核等一系列过程直接形成 TiO_2 纳米晶体的过程。该方法能直接得到锐钛型、金红石型或者是混合型 TiO_2 产物,不需要进行退火后处理、生产速度快、连续化程度高;而且所得的纳米 TiO_2 具有粒度均匀、单分散性好等优点。但此法设备费用高、技术难度大、操作复杂,所以不如液相法用的普遍。根据所用原材料的不同,气相沉积法又包括如下几种类型。

1.2.1 TiCl_4 氢氧火焰水解法

该方法是将 TiCl_4 气体导入高温 (700℃~1000℃) 的氢氧火焰中进行气相水解,化学反应式为:

$$\text{TiCl}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{TiO}_2(\text{g}) + 4\text{HCl}(\text{g})$$

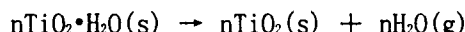
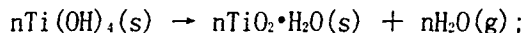
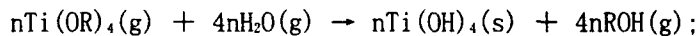
该种工艺制备的粉体一般是锐钛型和金红石型的混晶型,产品纯度高 (99.5%)、粒径小 (20nm)、表面活性大、分散性好、团聚程度较小,产品主要用于电子材料、催化剂和功能陶瓷等方面。特点是制备过程较短、自动化程度高,但因其过程温度较高,设备腐蚀严重,对工艺参数控制要求精确,所以产品成本较高。

1.2.2 TiCl_4 气相氧化法

该方法所应用的的反应方程式为: $\text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{TiO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
工艺具有控制条件复杂和精确等特点,目前还处于实验室小试阶段。

1.2.3 钛醇盐气相水解法

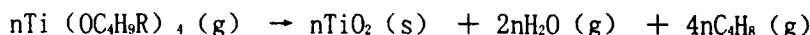
该工艺最早是由美国麻省理工学院开发成功的,可以用来生产单分散的球形 TiO_2 , 化学反应式是:



该种制备工艺可以获得平均原始粒径为 $10 \sim 150\text{nm}$, 比表面积为 $50 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 的非晶型纳米 TiO_2 。其特点是操作温度较低、能耗小,对材质要求不是很高,并且可以连续化生产。

1.2.4 钛醇盐气相分解法

该工艺以钛醇盐为原料,将其加热气化,用氮气、氦气或者氧气作为载气把钛醇盐蒸气经预热后导入热分解炉,进行热分解反应,以钛酸丁酯为例:



该方法生产的纳米 TiO_2 可以用作吸附剂、光催化剂、催化剂载体和化妆品等。

1.3 高温热水解法^[8]

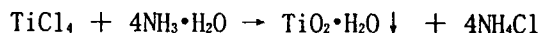
该方法是将有机钛的溶液在高温、高压下水解形成沉淀,然后洗涤、干燥后便得到 TiO_2 纳米晶催化剂的过程。赵立宽等人将高温热水解法与结晶技术结合起来,成功制备了稳定性很好的锐钛型 TiO_2 纳米催化剂,其对甲基橙光催化脱色的效果与 Degussa- $\text{P}_{25}\text{TiO}_2$ 的光催化活性相当。Maira 等人用热处理与水热处理相结合的方法制备不同尺寸初级粒子和次级粒子,在水解过程中通过控制水的浓度来制备 TiO_2 胶体粒子,这样得到的 TiO_2 粒度均匀,分散性好。该方法制备过程避免了高温煅烧的程序,有效地控制了纳米 TiO_2 微粒之间的团聚和晶粒长大,但是设备要经历高温、高压,因而对材质和安全要求高,成本较高。

1.4 均匀沉淀法^[9]

该方法是以 TiCl_4 或者 TiOSO_4 等无机盐为原料,经过水解、陈化、洗涤、过滤、热处理等步骤制得 TiO_2 的过程。例如:采用 TiCl_4 作为前驱体,在冰水浴下强烈搅拌,将一定量的 TiCl_4 滴入蒸馏水中,将溶有硫酸盐和浓盐酸的水溶液滴加到所得的 TiCl_4 水溶液中,搅拌、混合过程中温度控制在 15°C 以下,然后将混合物升温至 95°C 保温 1h,用浓氨水调节 pH 值到 6 左右,冷却至室温,陈化 12h,过滤后用蒸馏水洗涤 Cl^- ,再用乙醇洗涤、过滤、真空干燥、不同温度下煅烧,得到不同形貌的 TiO_2 粉体。该方法原料价廉易得,设备费用低,但是制备过程复杂,产物纯度易受影响。

1.5 微乳液法^[10]

微乳液法又称为 W/O 反胶团法,是近年来发展起来的制备纳米粉体的新的方法。微乳液是由水、油、表面活性剂、以及助剂组成的一种透明、均匀的热力学稳定体系。微乳颗粒大小可以根据需要(通过调节 $W = (\text{H}_2\text{O}) / (\text{表面活性剂})$)控制在 $1 \sim 100\text{nm}$ 之间,该方法可以用来制备多种单质、合金、无机化合物、有机化合物。该方法具有实验装置简单、操作容易,所制纳米颗粒粒径可控等优点,受到越来越多的重视。当含有反应物 TiCl_4 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的两个微乳液混合后,由于胶团颗粒的碰撞,发生了水核内物质交换或传递,发生的化学反应为:



最终水合 TiO_2 在 650°C 、 1000°C 下煅烧得到了粒径分别为 $20 \sim 35\text{nm}$ 、 $20 \sim 55\text{nm}$ 之间的锐钛型和金红石型纳米 TiO_2 粉体。

此外,还有其它制备 TiO_2 纳米粒子的方法,如光化学沉积法,溶胶-萃取法等,但是由于技术、成本、或者是资金方面的原因,没有得到广泛的应用。

2 纳米 TiO_2 光催化剂的固定化

纳米 TiO_2 作为一种新的光催化剂,在废水处理过程中由于要和有机污染物充分接触,所以其在废水中的分散度要求较高。由于其颗粒细小,回收再用就显得非常困难,所以光催化

剂的固定化是 TiO_2 能够工业化应用的关键。光催化剂的固定化总体上可以分为物理法和化学法,物理法是将制备好的 TiO_2 纳米粉体通过粘结剂加载在载体上,化学法是在纳米 TiO_2 生成过程中在载体上直接成膜。

2.1 纳米 TiO_2 直接加载固化技术^[11]

纳米 TiO_2 微粒直接加载,就是先制备好 TiO_2 粉体,然后用物理法加载到各种载体上,该方法不仅实现了催化剂的固定化,而且又保持了粉末催化剂的高活性。研究表明,不同的载体和加载工艺对负载型光催化剂的催化活性有很大影响。

2.1.1 固定化所用载体

负载 TiO_2 纳米粉体的载体种类很多,对 TiO_2 的光催化活性影响差异很大。前泽昭礼等人用玻璃、硅胶、金属载体负载 TiO_2 作对比试验,发现采用硅胶作为载体,光催化的效果较好,可见选择适当的载体对制备高催化活性负载型催化剂具有重要意义。

用各种玻璃制品作为催化载体是光催化剂固定化的一个主要研究方向,例如采用玻璃纤维、多孔玻璃珠、玻璃片、石英玻璃、钠钙玻璃等。由于各种玻璃载体的组成、结构、外部形态不同,所制备催化剂也各有特点。

硅胶由于吸附性好,比表面大,一直是各种催化剂负载的主要载体,光催化剂固定化以硅胶作为载体的研究报道很多,研究表明硅胶是一种很有开发前景的光催化剂载体。

Takenori 等人在钢板上制备了 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 薄膜,空气气氛中经过 673K 的退火处理,形成了 1011 晶面取向的 ZnO 晶须,光催化结果表明 $\text{TiO}_2\text{-ZnO/steel}$ 催化活性大于 $\text{TiO}_2\text{-Zn/steel}$ 的光催化活性。其它还有用陶瓷、活性炭、耐火材料作为 TiO_2 光催化剂载体的报道。

2.1.2 负载型催化剂的加载工艺

研究表明,加载工艺对催化剂的实际应用也是非常关键的,目前研究较多的 TiO_2 粉末的加载方法有两种。

其一是浸涂法,将 TiO_2 粉末分散在粘结剂中形成悬浊液,将载体浸在悬浊液中混合均匀后,再经过烘干、热处理、超声清洗等步骤实现光催化剂的固定化。

其二是直接负载法,就是将 TiO_2 粉体通过离心附着在载体表面形成物理吸附,此方法操作简单,保持了纳米 TiO_2 粉体的高催化活性,但是寿命较短,稳定性较差。

2.2 纳米 TiO_2 薄膜化技术^[12]

TiO_2 纳米粒子膜在水中有有机污染物的光催化降解过程中,可以重复使用,易于回收,薄膜型 TiO_2 催化剂和直接加载的相比具有稳定性好、寿命长、粒子分布均匀等优点,因此是光催化剂固定化的一个主要研究方向。

2.2.1 溶胶-凝胶法

该方法具有操作简单、易于控制、成本低、容易大面积成膜等特点。为了得到不同特性、不同组成的 TiO_2 粒子膜,还可以在溶胶的形成过程中方便地加入各种物质。溶胶制备的一般过程如下:醇盐 + 乙醇 + 水 + 成膜物质 + 水解抑制剂 $\rightarrow$ 溶胶物质

薄膜型 TiO_2 的制备就是在形成溶液后,通过各种工艺让其在处理好的基片上成膜,有以下几种方法:

(1) 浸渍提拉法:是将预处理的基片浸入到制备好的溶胶中,然后以 $1\sim 2\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度提拉基片,经过干燥、热处理得到 TiO_2 薄膜。

(2) 旋转涂膜法:将处理好的基片固定在旋转盘上,在基片上滴加溶胶控制转盘的速度,使溶胶分布在基片上。该工艺使得薄膜表面起伏不平,粗糙度及粒子间空隙较大,使得膜上的 TiO_2 粒子与有机物的接触机会增多,光催化活性较高。

(3) 喷射涂膜法:该方法是将制备好的溶胶用喷枪喷射在预先处理好的高温基片上,此方法不用进行热处理,所得薄膜中 TiO_2 分散度高,但膜厚不均匀,稳定性较差。

2.2.2 化学气相沉积法^[13]

化学气相沉积法是将前驱体(钛醇盐)、水蒸发,用氮气作为载体将蒸气带到预热的基片上,然后在基片上充分水解,Ti以TiO₂的形式沉积在基片上。该方法制备的TiO₂粒度小且均匀、光催化活性较高,但是工艺复杂、技术难度大、费用高。

2.2.3 液相沉积法^[14]

液相沉积法是以无机钛酸盐为原料,加入能使反应向生成TiO₂方向移动的物质如硼酸,将预先处理好的基片浸入溶液中,反应物在基片上发生配位体的交换平衡反应,生成的TiO₂沉积在基片上,此方法制得的薄膜均匀致密,成膜过程不需要热处理,设备简单,可以在复杂的基片上成膜。其它还有电沉积法、反应离子溅射法等TiO₂成膜过程。

3 展望

纳米TiO₂光催化是一项前景广阔的有机废水、废气处理的新技术。目前对TiO₂光催化剂的制备、表征、固定化方面的研究已经非常广泛和深入,并取得了很大成果,为纳米TiO₂的工业化应用打下了很好的基础。随着研究工作的逐步深入,纳米TiO₂光催化技术在以下方面将会有更大的突破:①光催化制备过程中机理的研究以及新的表征手段的应用;②通过对光催化过程机理的研究,光催化剂的表面改性将会使得太阳光能的利用率大大提高,从而节能降耗;③通过制备不同特性的纳米TiO₂光催化剂,其应用领域将会获得更大的拓展。

参考文献

- 1 Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis[J]. Chem Rev, 1995, 95(1): 69~96.
- 2 孙晓君, 蔡伟民, 周德瑞等. 二氧化钛半导体光催化技术研究进展[J]. 哈尔滨工业大学学报. 2001, 33(4): 534~541.
- 3 吴立群, 黄培, 须南平等. 溶胶-凝胶法制备TiO₂负载超滤膜[J]. 高校化学工程学报. 1999, 13(3): 205~209.
- 4 李芳柏, 古国榜, 黎永律. WO₃/TiO₂复合半导体的光催化性能研究[J]. 环境科学. 1999, 20(4): 75~78.
- 5 刘双怀等. 单分散二氧化钛超微粒子的制备[J]. 应用化学. 1994, (5): 36~40.
- 6 罗菊等. 溶胶-凝胶法制备的纳米TiO₂的结构[J]. 材料科学进展. 1993, 7(1): 52~55.
- 7 施利毅, 李春忠. 气相合成TiO₂超细粒子的形态及其光催化活性[J]. 环境科学学报. 2000, 20(2): 134~138.
- 8 赵文宽. 高温热水解法制备高活性纳米TiO₂微晶光催化剂[J]. 物理化学学报. 1998, 14(5): 424~428.
- 9 张汝冰. 均匀沉淀法制备纳米TiO₂及其在环保方面的应用[J]. 环境化学. 1999, 18(6): 579~583.
- 10 邵庆辉, 古国榜, 章莉娟. 微乳反胶团体系在纳米超微颗粒制备中的应用[J]. 化工进展. 2002, 21(2): 136~139.
- 11 张龙力. TiO₂光催化载体加载工艺研究[J]. 化工新材料. 2000, (8): 20~23.
- 12 朱永法, 张利, 姚文清. 溶胶-凝胶法制备薄膜型TiO₂光催化剂[J]. 催化学报. 1999, 20(3): 362~364.
- 13 Byun D, Jin Y, et al. Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition[J]. J Hazard Mater. 2000, 73(2): 199~206.
- 14 高萍, 高源. TiO₂薄膜的液相沉积法制备及其性能表征[J]. 无机材料学报. 2000, 15(3): 573~576.

第一作者 邵庆辉, 男, 1977年生, 工学硕士, 籍贯河南省, 在材料科学领域发表论文10多篇。

通讯地址 广东省佛山市顺德区大良新宁路55号 邮编 528300 电话 0765-2231799(0)

E-mail shaoqh@shunde.gov.cn

炼油废水回用技术的现状与展望

潘爱芹 严莲荷 沈培新 周申范

(南京理工大学水处理研究所, 南京 210094)

1 引言

我国是一个贫水国家, 水资源总量约为 27×10^4 亿 m^3 , 居世界第六位。人均水资源为 2670m^3 , 只相当于世界人口平均占有量的 $1/4$, 位于世界各国的第 88 位。因此, 我国的水资源并不丰富, 并且, 水资源在空间和时间上分布极不均衡, 许多城市和地区严重缺水。在西部干旱地区, 污水实现回用便成了宝贵的资源。目前, 我国 600 多个城市中, 300 多个是缺水的, 32 个百万以上人口的城市中有 30 个是水资源贫乏的。可见, 节水和回用技术的开发和研究, 对保护水环境和缓解水质水资源短缺问题具有重要的作用^[1-6]。在城市废水中, 工业废水所占比重最大。而石化企业是中国的支柱产业, 炼油的污水排量相当大, 所以炼油污水的回用便成了解决地区缺水的一条重要途径。本文总结了近年来炼油废水处理与回用的研究进展以及一些具体实例。

2 工业废水污染危害及处理技术概述

炼油工业的污染物, 归纳起来, 主要有、有机物、酸、碱、富营养物等。不论是陆地、海上钻探或采油, 还是石油加工或储存运输, 由于溢油、跑油、排放含油污水等原因, 使油污染成为最为严重的危害。世界上由于各种原因进入海洋的油量, 每年高达 600 万 t 以上^[7]。炼油废水中的有机化合物如酚、氰、胺、有机酸、有机硫、有机氯等, 一般毒性大, 有些还有剧毒, 危害也较严重, 且在水中的溶解性大, 一般难以去除。此外, 在生产过程中加入的乳化剂、水质稳定剂、浮选剂、防腐剂等, 都会造成水质成分的复杂化, 增加了废水治理的难度。特别是由于与工艺物料油品及化工原料等直接接触排出的有机废水, 其 COD 浓度高, 难于降解, 目前许多废水治理效果差, 都是由于这些污染物造成。

废水处理是指通过各种技术方法, 将工业或生活废水中的污染物分离出来, 或将其转化为无害物质, 从而使废水得到净化, 达到排放或回用标准。

由于废水处理的目的是不同, 可按照沉淀均质、达标排放、循环回用等不同要求来确定不同的处理深度。根据废水处理深度的不同可分为一级、二级、三级处理。不同的废水采用不同的处理方法, 主要为物理处理方法、化学处理方法、物理化学处理方法、生物处理方法。废水的深度处理可将不同的处理工艺合成一定的处理系统, 以便达到预定的处理效果。具体见表 1。

现在, 大多数工厂都有污水处理设施, 废水经过一级处理或二级处理就排入附近水体^[8]。在这些处理水中, 还含有一定量的污染物, 并有可能有细菌和重金属等有毒有害物质。为了使这种处理排放水变为中水能够回用, 必须进一步进行深度处理。目前, 国内外对于中水回用有如下几中途径: (1) 回用于农田灌溉、市政杂用; (2) 居民小区中水回用于冲洗厕所; (3) 作为冷却水和工艺用水的补充用水, 回用于工业企业; (4) 排放到缓流水体, 补充地面水源。

注: 江苏省社会发展基金项目。项目编号: KR03066

3 炼油废水处理技术的研究现状

3.1 生物技术

在炼油厂和石化厂污水中，工艺污水或含油排水通常是处理的对象。炼油厂废水处理按流程处理深度可分为二级处理，三级处理（深度处理）。很早的二级处理用活性炭、磺化煤等吸附。由于这些材料的再生和回用成本高，处理工艺复杂，渐渐不再采用。19 世纪末出现了废水生物处理方法，由于生物法成本低，工艺简单，在废水处理领域中

表 1 炼油废水治理的一般技术^[7]

分类	处理方法	功能	适用范围
物理法	格栅	去除粗大杂物	一级处理
	沉淀	去除可沉固体	一级处理
	隔油	浮油和粗分散有油	一级处理
	聚结除油	将油粒聚结成油珠并分离	一级处理
	浮选	去除乳化油、相对密度为 1 的悬浮物	二级处理
	过滤	三级处理的预处理	二级处理或三级处理
	萃取	液体混合物的分离	二级处理
	气提	处理含硫、含氮高的废水	二级处理
化学法	中和	调节含酸或含碱废水的 pH 值	二级处理或三级处理
	混凝	去除水中的浊度、色度、某些无机物或有机污染物	二级处理或三级处理
	氧化	溶解性有害物质，如 CN、S ²⁻ 、染料等	三级处理
生物法	活性污泥法	去除胶体状和溶解性有机物	二级处理或三级处理
	生物膜法	去除胶体状和溶解性有机物	二级处理或三级处理
	氧化塘	去除胶体状和溶解性物质	三级处理
	厌氧生物处理	降解污水中的有机物，并对氨氮有明显的去除效果	二级处理或三级处理

占有很重要的地位，成了废水处理的核心。生物技术不仅用于二级处理，而且也用于污水的深度处理。现应用较多的生物处理法有活性污泥法、生物膜法以及厌氧生物处理。最早的生物处理法为活性污泥法，第一家活性污泥法试验厂于 1914 在英国建成。现炼油厂的生物处理常采用好氧曝气活性污泥法，对 BOD 和 COD 的去除有效，但无法除磷脱氮，且容易出现污泥膨胀或流失现象，导致外排水的水质不稳定^[9]。为达到更高的排放要求，一些新的工艺和技术被研究并用于生产中，如：1995 年石家庄炼油厂建成了一套污水处理能力为 600t/h 的泥法 A/O 推流式脱氮工艺^[10]。又有在此基础上同时能脱氮除磷的 A²/O 法和 Phoredox 法等^[11]。Guan Wei-sheng^[12]等人采用上流式厌氧污泥床和好氧曝气池中试处理含高浓度挥发酚和乳化油的炼油废水，现该组合工艺比单独的好氧曝气处理的去除率高 20%—30%。于得爽、凌云^[13]等人利用 A/O² 工艺中试探讨了处理废水的效果并用于生产，发现此工艺具有完整的除 COD、NH₃-N 和 NO₃-N 流程。80 年代兴起了 SBR 法和 AB 法，1985 年，上海市政设计院为上海吴淞肉联厂设计投产建成了我国第一个 SBR 污水处理站，设计处理水量 2400t/d。AB 技术在国外受到越来越多的重视，我国也已进入实用阶段，如山东省青岛市海泊河污水处理厂等在引进德国 AB 工艺技术的基础上，已建成了有一定处理规模的 AB 法污水处理厂。活性污泥法的另一种改型为氧化沟，在我国也有广泛应用。如抚顺石化公司二厂污水处理氧化沟工程，广州石油化工总厂等^[14]。近来，发展了膜生物反应器技术，El maleh S, Ghaffof N^[15]等人利用一种新的超滤膜材料过滤炼油厂的外排水，完全可以达到回用效果。由于膜的高截留效率并将浓缩液

回流到生物反应器内,膜生物反应器的出水水质很高,而且膜生物反应器占地面积小,但是膜材料价格昂贵,一次性投资成本很高,普遍推广有一定的难度^[16]。

3.2 物理处理技术

目前,国内外所应用的物理处理技术主要有混凝、砂滤、微絮凝、吸附、离子交换等。

在这些处理技术中,混凝法需要加入混凝剂,混凝剂的选择便需要花一定的时间去研究,且混凝后需要沉淀,工艺流程较长,基建投资大,另外混凝剂的加入也回带来新的污染。絮凝沉淀技术于19世纪后期在英、美等国曾广泛应用作为二级处理,我国四川省遂宁市污水厂也曾采用投加化学药剂的絮凝沉淀法,但这种方法出水难以达标,尚未广泛采用^[17]。而砂滤技术,对于溶解性污染物的去除效果很差,而且反冲洗很困难。

在物理处理法中应用最多的是吸附法,这种方法是将活性炭、粘土等多孔性物质的粉末或颗粒与水处理混合,或让处理水通过这些颗粒状物组成的滤床,使水中的污染物被吸附在多孔性物质表面上或被过滤除去。目前工业上多用活性炭吸附,活性炭吸附是以物理吸附为主,能够除去有机污染物、色度、重金属和余氯等,是一种优良的吸附剂^[18]。在污水处理过程中,活性炭吸附往往作为二级处理,但更多的应用是三级处理^[19]。60年代初^[20],欧美各国开始大量使用活性炭吸附法处理城市饮用水和工业废水。我国也在60年代末期开始将活性炭技术用于污染水源的除臭除味。现今我国活性炭产量在60kt以上,居世界第四位,仅次于美国、俄罗斯和日本。80年代中期我国已有30多套活性炭吸附处理有机工业废水的工业装置,90年代我国水处理炭的应用更加广泛。活性炭吸附法可单独使用,也可组合使用。在石化厂污水中,BOD或BOD/COD值往往较高,通常用活性炭吸附法和活性污泥法等生化处理法配合使用。如我国某炼油厂一套大型污水处理装置主要包括隔油池、浮选、生化处理、砂滤和活性炭吸附处理等设施。处理后水中挥发酚 $<0.01\text{mg/L}$,氰化物 $<0.05\text{mg/L}$,油含量 $<0.3\text{mg/L}$,主要水质指标达到地面指标。70年代迅速发展了一种新型的吸附分离材料——活性炭纤维,它具有吸附容量大、吸附速度快、解吸快、可制成毡、布、纸多种形式等特点。中山大学材料科学研究所从70年代开始ACF的制备工艺、碳化活化机理、结构与性能关系以及吸附理论,取得了许多新成果。辽宁省安全科学研究院于1984年研制生产了活性炭纤维。肖月竹等^[21]、路光杰等^[22]分别用活性炭纤维(ACF)处理有机化工废水,都取得了良好的效果。只是目前活性炭纤维价格较贵。

此外,膜技术也已用于工业的废水处理。膜的种类主要有微滤、超滤、反渗透和电渗析等。其中反渗透法是以动力驱动溶液的膜分离方法。在常温、高压下工作,通过反渗透膜可将溶质(分子、离子)与水分离,达到处理工业废水的目的^[23]。反渗透在我国最早应用于天津大港电厂水处理系统^[24]。反渗透主要去除无机盐类和一些残余有机物。如上海灯泡厂于1991年引进的CHW反渗透装置,除盐率可大95%^[25]。另一种膜技术是电渗析技术,主要用于发酵、人造纤维和造纸等工业废水净化工艺的脱盐和酸碱回收。反渗透和电渗析处理工艺具有设备简单、操作方便和无需化学药剂等优点,而且反渗透(RO)常用来除去重金属离子以及贵重金属的浓缩回用^[26]。近年来,国外对陶瓷膜在处理含乳化油废水中的应用进行了广泛的研究^[27-29]。张国胜^[30]等人用 ZrO_2 陶瓷膜对乳化液进行过滤处理,达到了很好的效果。但膜处理消耗功能和电能,而且膜需再生并有消耗,基建投资较高。而离子交换只能用于小水量,且需进行频繁的再生处理,设备费和再生药剂费都较高。最近,孙晓慰研制了EST水处理系统,就是利用带电电极表面吸附水中离子/带电粒子的现象,使水中溶解盐及其他带电物质在电极表面富集浓缩而实现水的净化。

3.3 化学处理技术

化学处理技术就是运用化学方法,去除工业废水处理水中残余污染物,使之达到回用要求。比较常用的是药剂法。

近 20 年来^[31], 兴起了水处理高级氧化技术, 如湿式氧化法、臭氧氧化、催化氧化、光化学氧化、光化学催化氧化、电催化、超声波催化氧化等。

其中臭氧 (O_3) 是目前使用最多的一种技术。 O_3 长期以来一直是一种十分有效的氧化剂和消毒剂^[32]。早在本世纪初就被用于饮用水的消毒。俄罗斯聚醚生产废水用活性污泥法降解率不超过 52%, 但用臭氧化过程处理实验便具有良好的效果。美国用臭氧化方法处理废水中的有机物, 速度较快, 效果较好。清华大学 1992 年研究了焦化废水中难降解高分子有机物的去除, 采用 O_3 氧化的方法。证明了 O_3 改变了高分子污染物的分子结构, 使长链分子部分断裂, 大分子降解为小分子, 从而使该废水利于传统的生化处理, 但单独使用此方法效果不明显。大庆石油化工总厂炼油厂利用 O_3 氧化反应器对炼油污水进行回用, 深度处理后的水用做工业循环冷却水的补充水^[33]。由于 O_3 杀菌速度快、效果好、无残留物, 对环境不会造成二次污染, 同时还能分解水中的污染物, 采用 O_3 杀菌还可就地取材, 生产原料主要是空气和电能, 不需要运输和储存。但是 O_3 具有很强的腐蚀性, 不宜储存, 臭氧发生器制造费用也较高。

湿式氧化法 (WAO) 是由美国 AMPRO 公司开发, 是将污水中固体悬浮物或有机污染氧化分解的方法, WAO 法适合处理高浓度、重污染、高毒性废水。早在 50 年代^[34], 美国 STERNG.DRUG 公司就采用湿式氧化法处理纸浆废液, 70 年代开始用于化工污水处理。据文献报道^[35,36], 采用湿式氧化法处理有机磷污水, 再经活性污泥处理, 出水可达标。而湿式催化氧化 (CWAO) 是在传统的湿式氧化处理工艺中加入适宜的催化剂已降低反应所需的温度和压力, 提高氧化分解能力、缩短时间、防止设备腐蚀和降低成本^[37]。80 年代后, 我国对此项技术开展了实验研究, 采用炭黑吸附-湿式催化氧化再生处理印染工业废水, 取得了较好的效果^[38]。湿式催化氧化法对污染具有较高的去除率, 但因其需要高温、高压设备及配套设施、催化剂损耗大, 容易中毒, 且投资大, 运行费用高, 因此国内很少用此项技术进行污水治理。目前, 国外环保者希望能研究出适合温和条件下的、具有广谱催化活性的催化剂。催化氧化过程主要有常温常压下的催化氧化和高温高压下的湿式催化氧化、光催化氧化等。光催化氧化法是一种新型的水污染处理技术, 对水中的大分子物质有很好的去除作用^[8,32]。现多利用悬浮物项光催化氧化法进行光催化降解有害物质^[39], 即利用紫外光照射半导体催化剂, 在水中产生氧化能力很强的羟基自由基氧化水中污染物, 最终生成 CO_2 、 H_2O 和其他无机离子^[40]。1917 年, 科学家们便开始了光催化特性的研究, 近十几年来半导体光催化氧化法才开始用于废水处理领域。由于催化剂难以回收、活性成分损失大、催化剂易凝聚等缺点, 很难成为一项适用的水处理技术。但这项技术已成了人们研究的热点。如: 何杰^[41]等人考察了 UV/H_2O_2 系统对硝酸盐氮和氨氮的去除。结果表明, NO^- 能被 H_2O_2 有效地氧化, 而 NH_4^+ 不能被 NO^- 和 H_2O_2 氧化, UV 的加入有助于反应进行使反应速率加快。以上催化反应均需产生羟基自由基 ($\cdot OH$), 因为羟基自由基氧化能力仅次于氟的氧化能力^[42]。现许多人对光催化臭氧法的氧化机理作了探讨, Peyton 等人提出了较好的解释^[43], 他认为羟基自由基 ($\cdot OH$) 是 O_3/UV 氧化法中的最主要的氧化剂。 UV/O_3 系统, 不仅能对有毒的、难降解的有机物、细菌、病菌进行有效的氧化和降解, 而且还可用于造纸工业废水的褪色。但由于此技术需要专门配备臭氧发生装置, 无疑增加了设备和操作的复杂性, 增加了投资。与光催化类似, 电催化氧化法同样是水分子在半导体表面失去电子生成强氧化性的羟基自由基 ($\cdot OH$), 从而使许多难分解的有机物氧化分解。同时, 半导体催化剂和电极产生的 H_2O_2 等活性氧化物质也具有协同作用^[44]。尽管对电化学氧化技术处理难降解有机物的研究从 20 世纪 80 年代便开始, 但电催化氧化法的研究正处于起步阶段。超声波催化氧化技术则是属于声化学范畴的处理技术。声化学是利用超声空化能量来加速和控制化学反应, 提高反应效率和引发新的化学反应的一门新的边缘交叉学科。超声波 (US) 具有与辐射化学类似的作用, 但超声辐射的催化机制与紫外辐射有许多不同之处。利用 US-UV 可净化处理纺织染料废水^[45]。P.C.Fung^[46]等利用 $UV/US/H_2O_2$ 对染料废水进

行处理,使染料废水得到有效的降解,从而达到了很好的脱色效果。超声技术目前尚属于探索阶段,还有许多问题待解决。陈卫国^[47]等人利用声电联用技术对单一组分模拟物系进行研究,对有机物的去除率比单纯用ECS降解提高了10%~20%。但目前用超声降解的水中污染物仅有数十种,而声电联用技术更属空白。近年来,在环境保护方面发展了微波处理技术及其与其他技术相结合的处理方法。微波是一种电磁能^[48],通过离子迁移和偶极子转动引起分子运动,但不引起分子结构的改变和非离子化的辐射能。微波加热与传统加热相比,微波加热没有热传递过程的热损失,热效率比传统加热法高^[49]。微波技术起源于20世纪30年代,最早应用于通讯领域^[50]。在通讯以外领域的使用则从50年代开始,而在环保方面的探讨,是近十几年的事情。近年来,人们开始注意到微波技术应用在环境保护领域的潜力,现已成功地用于废气、废水、固体废弃物的处理及环境监测等方面。如土壤中多氯联苯^[51]、有机农药^[52]、邻苯二甲酸酯^[53]等有机物的消除;处理废电路板回收贵金属、富油淤泥中废油的回收^[54];处理烟气中的SO₂^[55];制取环保材料^[56-58];污水厂污泥的微波处理^[49]等等。不仅如此,在有机合成方面,微波也占有一定的优势。徐衡^[59]等人发现,利用微波辐射合成酚醛树脂,与文献工艺相比,反应时间缩短至560-600s,游离酚质量分数低于1%,反应基本完全,有很好的应用价值。所以微波技术在化学领域具有广泛的应用前景。

4 展望

(1) 生物技术成本低廉,处理工艺简单,易于操作,降解效率高,是最经济和最有效的方法。但一些炼油废水、焦化废水、塑料废水、合成纤维废水等,很难直接被生物降解。而且生物法运转周期长,占地面积大。如果能将生物膜与反渗透膜分离技术结合使用,可提高废水处理效率和回用的可行性。

(2) 在物理技术上可加强第三代的活性炭材料——活性炭纤维的使用,其吸附能力具有很大的优越性,不仅吸附容量大、吸附速度快,而且容易脱附,可作为废水的深度处理,如果结合微波再生,使其反复使用,不仅操作简单,而且大大降低了废水的处理成本。

(3) 在化学技术上如果能够将电催化氧化与电吸附结合起来,利用电催化氧化去除有机物,再利用电吸附去除无机盐。不仅耗能低,而且使整个处理工艺简单、处理时间缩短,还加快了整个处理工艺的循环。该法无论在理论还是实践上还处于研究阶段,一旦试验成功,其应用的前景是无法估量的。

(4) O₃长期以来是一种氧化剂和消毒剂,如果能在废水中加入臭氧的同时,利用紫外光照射废水,使O₃产生更多的氧化性自由基、以及一些激发态的离子等。这样一些不易被臭氧氧化的分子有机物可以很好地被去除。O₃/UV法目前已有实际应用的报道,但是实验设备和操作都比较复杂,而且成本较高。如果能在实验设备上有所改进,使整个装置生产化,将会是一种很好的实用技术。

参考文献

1. 上海环境保护局编. 废水生化处理. 同济大学出版社, 1999年11月第一版: 3
2. 张国民. 21世纪中国水供求[M]. 北京: 中国水利出版社, 1999: 20-51
3. Tekashi Asano. Waster water reclamation and reuse. Water quality management library volume 10[c]. USA; Technomic publishing company, Inc., 1998: 917-940
4. 朱溶基. 中国国民经济和社会发展第十个五年计划纲要[N]. 羊城晚报, 2001: 03-18
5. 高兆前等. 中国西部地区的水系统与环境问题[J]. 甘肃环境研究与监测, 1996, 9(3): 35-41
6. 玛丽·伯德曼. 水是开发中国广袤中西部关键[N]. 参考消息, 2000: 06-30
7. 水处理技术及药剂大全. 陈复主编, 一北京: 中国石化出版社, 2000. 9: 430-432
8. 方战强, 朱又春. 工业废水处理水回用技术的研究进展. 环境保护, 1999, 7: 16-20