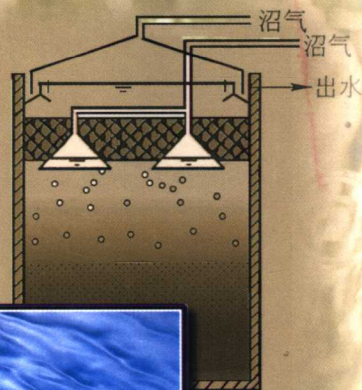




高浓度有机废水 处理技术与工程应用

王绍文 罗志腾 钱雷 编著

冶金工业出版社

高浓度有机废水 处理技术与工程应用

王绍文 罗志腾 钱 雷 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2003

内 容 简 介

本书是一本专门论述高浓度有机废水治理技术与工程应用的专著。

全书共分五篇。第一篇论述高浓度有机废水特性与防治对策;第二篇论述有机污染物特别是有毒有害的有机物的生物降解原理及其性能评价;第三篇介绍高浓度有机废水厌氧生物处理技术、工艺选择与设计,各种新型的高效反应器与运行控制;第四篇论述高浓度难降解有毒有害有机废水预处理的高新技术以及为达标排放、废水资源化应选择的各种先进的脱氮除磷工艺;第五篇介绍六种高浓度与有毒有害难降解的有机工业废水处理的工艺选择与工程应用。

本书可供科研、设计与开发单位、厂矿、企业从事水处理的设计人员、科研人员及管理干部使用,也可供大专院校师生、研究生、科研人员与环境保护的决策者参考。

图书在版编目(CIP)数据

高浓度有机废水处理技术与工程应用/王绍文等编著.

—北京:冶金工业出版社,2003.7

ISBN 7-5024-3228-0

I. 高… II. 王… III. 有机废水—废水处理 IV. X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 014676 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 王之光 朱华英 章秀珍 美术编辑 李 心

责任校对 王永欣 责任印制 李玉山

北京鑫正大印刷有限公司印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2003 年 7 月第 1 版,2003 年 7 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 28.75 印张; 800 千字; 444 页; 1-3000 册

69.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

当今,水环境的有机污染是一个全球性的问题。20世纪特别是20世纪50年代以来,化学工业等新型工业的发展,使人工合成有机物种类和数量与日俱增。目前,已知的有机物种类约700多万种,并仍以每年数以千计的速度在增加。全球合成有机物总量已达2.5亿t,这些有机物已经并正在通过各种途径进入环境,引发一系列水体污染、生态环境恶化,威胁人类生存和阻碍相关工业的发展与社会进步,特别是发展中国家尤为严重。人类癌症的发生80%~90%与环境因素有关,而在已发现致癌化学物质中,80%以上为有机污染物。因此,高浓度有机废水特别是有害有毒有机废水的治理,已成为现阶段国内外环境保护领域亟待解决的一个难题。

对有机废水的研究,20世纪50年代已逐步开始,至今已取得了巨大的成就,进入了第三发展阶段。为此,编(著)者根据近50年国内外有机废水治理技术进步与发展,编著《高浓度有机废水处理技术与工程应用》一书,希望对从事有机废水治理与研究的工作者,起到参考与互助的作用。

本书由王绍文编写第一篇,第三篇第一至三章及四章第一节、五至七节、九至十一节,第四篇,第五篇第一至二章及四至六章;罗志腾编写第二篇;钱雷编写第三篇第四章第二至四节、八节及第五章,第五篇第三章。天津大学林荣忱教授、南开大学张振家教授以及齐龙武、赵金华、王春玲、李新一等为本书相关章节提供或收集大量技术资料,进行校核、审核等大量技术工作。中冶建筑研究总院环保分院院长岳清瑞教授、杨景玲教授、天津建工学院等同志为本书的出版给予积极支持。书中引用我院多年来研究的有关成果;硕士、博士论文中部分有关内容;引用中国环境科学学会环境工程分会、中国金属学会环境保护专业委员会出版的会议论文集集中部分有关内容;对一些公开出版的书刊、发表的论文,也作了相应的引用,在此一并表示感谢。

由于我们水平与实践经验有限,书中难免有些不足与欠缺之处,敬请专家与读者指正。

编 著 者

2002年10月20日于北京



第一篇 高浓度有机废水特性与处理对策

第一章 高浓度有机废水的来源与

特性 1

第一节 废水来源与污染概况 1

一、有机废水来源 1

二、有机废水污染概况 3

第二节 有机废水的特性与危害 4

一、有机污染物的毒性 4

二、有机废水的危害性 4

第二章 废水中常见的有毒物质 7

第一节 无机毒性物质 7

一、氨 7

二、硫化物 7

三、重金属 7

第二节 有机毒性物质 8

一、天然有机毒性物质 8

二、人工合成有机毒性物质 8

第三章 废水处理技术路线与对策 13

第一节 选择废水处理工艺基本

要求与尺度 13

第二节 厌氧生物处理技术在高

浓度有机废水处理中的

作用与意义 13

一、厌氧生物处理是一种低成本

的废水处理技术 13

二、厌氧生物处理工艺的作用与

意义 15

三、有机污染物的生物可降解性与

提高净化能力的途径 16

第二篇 有机污染物的生物降解原理 及其性能评价

第一章 生物降解的基本途径 18

第一节 新陈代谢和生物降解 18

一、微生物的新陈代谢 18

二、什么叫生物降解 19

三、生物降解的化学反应类型及

反应条件 20

四、生物降解的微生物类群 22

第二节 糖类发酵——有机物厌氧

生物降解的最基本途径 23

一、己糖二磷酸途径(EMP) 23

二、单磷酸己糖途径(HMP) 25

三、2-酮-3 脱氧-6-磷酸葡萄糖酸

途径(ED) 26

四、磷酸戊糖途径(PK) 27

五、各种途径的比较 28

六、糖的厌氧降解产物 30

第三节 好氧微生物降解的基本

途径 31

一、糖类的有氧降解 31

二、有机酸的有氧降解 33

第四节 产甲烷的基本途径 39

一、产甲烷菌的重要酶类 39

二、利用氢和二氧化碳产甲烷的

途径 41

II 目 录

三、利用甲基化合物产甲烷的途径	45
四、利用乙酸产甲烷的途径	46
第二章 营养型有机物的生物降解	49
第一节 蛋白质和氨基酸的生物降解	49
一、蛋白质的结构与性质	49
二、蛋白质的酶促水解	50
三、氨基酸的好氧生物降解	51
四、氨基酸的厌氧生物降解	54
第二节 多糖类化合物的生物降解	57
一、淀粉的降解	57
二、纤维素的降解	59
三、半纤维素的降解	60
第三节 脂类及脂肪酸的生物降解	63
一、脂类的生物降解	63
二、甘油的氧化降解	65
三、脂肪酸的氧化降解	66
第四节 核酸和核苷酸的生物降解	69
一、核酸的生物降解	69
二、核苷酸的生物降解	71
三、嘌呤和嘧啶的生物降解	71
第五节 尿素和尿酸的生物降解	73
一、尿素的降解	73
二、尿酸的降解	73
第三章 有害有毒有机物的生物降解	75
第一节 烃类化合物的生物降解	75
一、烃类化合物的好氧生物降解	75
二、烃类化合物的厌氧生物降解	83
第二节 卤代烃化合物的生物降解	85
一、卤代烃化合物的好氧生物降解	85
二、卤代烃化合物的厌氧生物降解	90
第三节 含氮有害有毒化合物的生物降解	93
一、含氮有害有毒化合物的好氧生物降解	93
二、含氮有害有毒化合物的厌氧生物降解	95
第四节 其他有害有毒有机物的生物降解	98
一、烷基苯磺酸类化合物的生物降解	98
二、对硫磷硝基苯化合物的生物降解	99
三、杂环化合物的生物降解	99
第四章 有机氮有机磷的生物降解	101
第一节 有机氮化物的生物降解	101
一、氮循环与有机氮化物的生物降解	101
二、氨化作用	101
三、硝化作用	102
四、反硝化作用	105
第二节 有机磷化合物的生物降解	108
一、能量代谢中主要的有机磷化合物	108
二、生物除磷的机理	109
三、生物除磷的细菌类群	112
四、生物除磷的环境条件	112
第五章 有机污染物可生物降解性能评价	114
第一节 有机污染物生物降解性的特点	114
一、有机污染物生物降解性能多样性	114
二、有机污染物的生物降解性能与微生物种类的相关性	115
三、有机物生物降解性能与物质结构的相关性	115
第二节 比较有机污染物总量变化作为其降解性能评价	115
一、比较 COD 去除率做性能评价	116
二、BOD ₅ ²⁰ 与 COD _{Cr} 比值做性能评价	116

第三节 比较微生物生理生化指	评价	120
标作为降解性能评价	三、比较 ATP 产量表征作为性能	
一、比较耗氧量作为性能评价	评价	121
二、比较产 CO_2 的量作为性能		

第三篇 废水厌氧生物处理

第一章 厌氧处理技术发展进程与应用	123
第一节 厌氧生物处理技术发展进程	123
一、厌氧生物处理技术的发展概况与进程	123
二、厌氧反应器的分类	124
三、厌氧处理工艺的新问题、新动向	130
第二节 厌氧处理技术的优缺点与应用	131
一、厌氧处理技术的优点	131
二、厌氧处理技术的缺点	132
三、厌氧处理工艺应用情况	133
第二章 厌氧生物处理的影响因素与控制要求	135
第一节 厌氧处理工艺有关名词解释	135
一、上流速度	135
二、水力停留时间	135
三、反应器中的污泥量	135
四、反应器的有机负荷	136
五、污泥容积指数	136
六、反应器内的污泥停留时间	136
第二节 环境因素	137
一、温度的选择与控制	137
二、pH 值及酸碱度	139
三、氧化还原电位	141
第三节 工艺条件	142
一、废水水质与特性	142
二、无机物质的毒性与抑制作用	143
三、有机物的毒性与抑制作用	146
四、促进剂的影响	148
五、有机负荷与污泥负荷	149
六、水力停留时间	150
第三章 厌氧生物处理工艺流程选择与设计	151
第一节 复杂废水与非复杂废水的处理	151
一、复杂废水与非复杂废水	151
二、复杂废水处理的技术措施	151
三、非复杂废水	152
第二节 复杂废水与非复杂废水的厌氧处理	152
一、复杂废水的厌氧处理	152
二、非复杂废水的厌氧处理	153
第三节 预处理与后续处理	154
一、预处理的需要	154
二、后续处理的需要	155
第四节 厌氧处理工艺的设计	156
一、反应器	156
二、进液系统	157
三、三相分离器	159
四、水封高度设计	161
五、加热与保温	162
六、气体收集与防止臭气释放	163
第五节 各种类型废水的有关设计参数	164
一、低浓度废水	164
二、中、高浓度废水	165
第六节 沼气的收集与利用	166
一、沼气的组成与理化特性	166
二、厌氧生物处理沼气产气量的	

估算	167	第七节 厌氧膨胀床与厌氧流化床	
三、沼气收集与利用系统	169	反应器	244
第四章 厌氧生物处理工艺与反应器 ...	171	一、厌氧流化床的工作原理与	
第一节 普通厌氧消化池	171	特性	244
一、消化池的类型与构造	171	二、流化床载体的特性与要求	245
二、消化池的设计	173	三、流化床反应器的设计与启动 ...	245
三、消化池的应用情况	181	四、厌氧膨胀床和流化床的研究与	
第二节 厌氧接触工艺	183	应用	246
一、基本原理与工艺流程	184	第八节 厌氧折流板反应器	251
二、厌氧接触工艺的特点与问题 ...	185	一、厌氧折流板反应器工艺流程	
三、厌氧接触工艺的设计	186	与原理	251
四、厌氧接触工艺的类型	187	二、ABR 反应器工艺的改进	252
五、厌氧接触工艺应用情况	188	三、ABR 反应器工艺性能与	
第三节 厌氧生物滤池(器)	190	特点	254
一、AF 的原理与特点	191	四、ABR 反应器试验与应用	
二、AF 的工艺特征	192	研究	255
三、AF 的主要影响因素	194	第九节 复合厌氧法技术设备	257
四、AF 的工艺设计	196	一、无三相分离器的上流式厌氧	
五、AF 的应用	197	污泥床过滤器(UBF)	257
第四节 两相厌氧消化工艺	200	二、带三相分离器的上流式厌氧	
一、两相厌氧消化原理与相分离 ...	200	污泥床过滤器(UASB+AF)	258
二、两相厌氧消化工艺特点	201	第十节 水解反应器	261
三、两相厌氧消化工艺的研究与		一、水解工艺原理与特点	261
应用	202	二、水解反应器的设计	263
第五节 厌氧生物转盘	205	三、水解反应器的应用	264
一、厌氧生物转盘的构造及特点 ...	205	第十一节 高温厌氧处理工艺	265
二、厌氧生物转盘的影响因素	206	一、高温厌氧处理工艺的优势	265
三、厌氧生物转盘的试验研究		二、高温厌氧反应器	266
概况	208	三、高温厌氧处理的研究情况	267
第六节 上流式厌氧污泥床与厌氧		第五章 厌氧生物处理的运行管理	270
膨胀颗粒污泥床反应器	208	第一节 厌氧生物处理装置的	
一、反应器的工作原理与特征	209	启动	270
二、UASB 反应器的外形与组成	211	一、污泥消化池投产	270
三、UASB 反应器的设计与计算	219	二、升流式厌氧污泥床反应器的	
四、各种类型废水设计参数	230	投产	272
五、UASB 反应器的运行及控制		第二节 正常与异常时的运行	
要点	234	管理与对策	273
六、UASB 反应器应用情况	242	一、正常时的运行管理	273
		二、异常时的运行管理对策	274

第三节 EGSB 反应器调试运行	
方案	275
一、污泥接种	275

二、调试	275
三、运行结果	277

第四篇 高浓度有机废水的预处理与后续处理技术

第一章 高浓度难降解有机废水的	
预处理技术	278
第一节 溶剂萃取法	278
一、萃取剂与稀释剂的选择	278
二、染料工业废水萃取资源化	
工艺与应用	280
三、高浓度含酚废水萃取资源化 ..	282
第二节 膜分离技术	283
一、膜分离技术的特点与应用	
范围	283
二、电渗析法	284
三、反渗透法	286
四、超滤法	289
第三节 湿式氧化法	291
一、湿式空气氧化的原理	291
二、湿式氧化法的影响因素	292
三、湿式氧化工艺流程与应用	293
第四节 催化湿式氧化法	294
一、催化湿式氧化法常用的	
催化剂	294
二、评价催化剂性能的主要指标 ..	295
三、催化湿式氧化法在高浓度	
有机废水处理中的应用	295
第五节 超临界水氧化技术	299
一、超临界流体与超临界水的	
特性	299
二、超临界水氧化技术的工艺与	
应用	300
第六节 臭氧氧化法	302
一、臭氧氧化法在工业废水处理	
中的应用	302
二、臭氧-过氧化氢组合工艺	303
第七节 光化学氧化法	303

一、光化学氧化原理	304
二、光化学氧化系统与应用	304
第八节 二氧化氯催化氧化技术	305
一、二氧化氯催化氧化的原理	305
二、二氧化氯催化氧化技术的	
应用	306
第九节 预处理技术对改善废水中	
难降解有毒有害有机物的	
作用	307

第二章 高浓度有机废水厌氧处理的	
后续处理工艺	309
第一节 后续处理的目标与工艺	
要求	309
一、后续处理的目标	309
二、后续处理的工艺要求	309
第二节 废水生物脱氮工艺	310
一、废水生物脱氮技术特征	310
二、废水生物脱氮工艺	314
三、废水生物脱氮工艺的运行控制	
要点	317
第三节 废水生物除磷工艺	318
一、生物除磷过程原理	319
二、废水生物除磷工艺	320
三、废水生物除磷工艺的运行	
控制	322
第四节 废水同步除磷脱氮工艺与	
选择	322
一、废水同步除磷脱氮工艺	322
二、废水生物除磷脱氮工艺	
选择	325
三、废水生物脱氮除磷应用	
实例	327

第五篇 各类工业废水处理工艺与工程应用

第一章 食品与发酵工业废水	330	第三章 制糖废水	355
第一节 食品与发酵工业废水的 特性与治理途径	330	第一节 制糖生产废水特征与水质 水量	355
一、食品与发酵工业废水的特性 ...	330	一、甘蔗制糖废水特征与水质 水量	355
二、食品与发酵工业的废渣水的 综合利用途径	332	二、甜菜制糖生产的废水特征与 水质水量	356
第二节 食品与发酵工业废渣水的 综合利用与处理工艺	333	第二节 制糖副产品的综合利用与 废水处理技术	357
一、综合利用是处理工艺的首 要选择	333	一、甘蔗制糖副产品的综合 利用	357
二、食品与发酵工业废渣水的 处理工艺与设备	334	二、甜菜制糖副产品的综合 利用	358
第二章 味精废水	339	三、制糖废水的处理技术	359
第一节 味精生产废水特征与水质 水量	339	第三节 制糖废水处理与工程实例 ...	360
一、味精生产废水的特征	339	一、甘蔗制糖废水	360
二、味精废水的水质水量	339	二、甜菜制糖废水	362
第二节 味精废水的综合利用与 处理技术	340	第四章 柠檬酸废水	367
一、发酵废母液制作有机复合 肥料	341	第一节 柠檬酸生产废水特征与 水质水量	367
二、发酵废母液提取菌体蛋白	341	一、柠檬酸生产废水特征	367
三、发酵废母液生产单细胞蛋白 或饲料	342	二、柠檬酸废水的水质水量	368
四、絮凝沉淀法回收发酵废母液 的蛋白质	343	第二节 柠檬酸废水处理与废渣 综合利用	369
五、味精废水处理技术	344	一、柠檬酸废水的处理技术	369
第三节 味精废水处理与工程实例 ...	348	二、柠檬酸废渣水的综合利用与 治理	370
一、河南莲花味精废水综合利用 与治理	348	第三节 柠檬酸废水处理工程实例 ...	374
二、桂林味精厂废水的厌氧-好氧 处理	350	一、UASB-接触氧化法处理工程	374
三、厌氧-好氧与制药废水混合 处理	351	二、厌氧-好氧法处理工程	378
四、两段活性污泥法处理味精 废水的中试试验	353	三、UASB-UASB-接触氧化法 处理工程	382
		第五章 农药工业废水	385
		第一节 农药工业废水特征与水质 水量	385

一、农药废水特征	385	组成	402
二、农药废水的水质水量	385	一、焦化废水特征与水质水量	402
第二节 农药废水的处理技术与 发展	386	二、焦化废水中有机物组成与 类别	403
一、农药废水处理技术	386	第二节 焦化废水处理技术及其 改进与发展	404
二、国外农药废水处理新技术	387	一、焦化废水处理技术	405
三、国内农药废水处理现状与 进展	389	二、焦化废水处理存在的问题 与解决途径	408
第三节 农药废水处理与工程 实例	394	三、焦化废水处理技术的改进与 发展	412
一、有机磷农药废水常规生物处理 效果	394	第三节 工程应用与实例	423
二、有机磷农药废水处理的设计 参数	395	一、生物铁法处理焦化废水	423
三、活性污泥法处理有机磷农药 废水	396	二、A-O法和A-O-O法处理焦化 废水	425
四、A-O法处理农药生产综合 废水	398	三、利用烟道气处理焦化剩余 氨水(或焦化废水)	427
五、臭氧氧化-混凝过滤-紫外光 氧化-反渗透工艺处理农药 废水	400	四、焦化厂空气颗粒物中PAH 的测定与分析	432
第六章 焦化废水	402	参考文献	437
第一节 焦化废水的特征与有机物		缩略语	443

第一篇 高浓度有机废水特性与处理对策

自从人类发展煤焦油加工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、农药等给人类文明带来了新的光彩,但与此平行的是有机物对环境污染也日益加剧,给人类健康带来严重的威胁。

目前,含有高浓度有机污染物、氨氮化合物、悬浮物的各种工业废水净化处理问题,越来越受到社会各界和各级政府环保部门的重视。高浓度有机废水具有污染物含量高、危害严重、处理工艺复杂、投资运行成本高等特点。由于高浓度有机废水引发的一系列水体污染、生态环境恶化、威胁人体健康以及阻碍相关工业发展等问题,目前世界各国特别是包括中国在内的发展中国家尤为严重。由于采用常规的废水处理方法难以净化或无法满足净化处理的技术和经济要求,使得这类高浓度有机废水或工业废水的净化处理已成为现阶段国内外环境保护技术领域亟待解决的一个难题。

第一章 高浓度有机废水的来源与特性

第一节 废水来源与污染概况

一、有机废水来源

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而不断发展和变化的。20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。据资料介绍,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,并仍以每年数以千计的速度在上升。全球合成有机物总量已达2.5亿t。这些有机物已经并正在通过各种途径进入环境,现已发现的就有数十万种,对人类生活环境造成种种影响。

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,如致畸、致癌、致突变作用,已构成对人类健康的严重威胁。据报道,我国某河流曾检测出有毒有机物26种。有的地区因有机废水污染,造成鱼虾绝迹、土地荒芜、人民健康受损的现象。

废水中的有机物始终是造成水污染最重要的污染物,它是水质变坏、发黑、发臭的主要罪魁祸首。废水中有机物的来源,主要为工业废水和城市污水。1999年全国废水排放总量为401.1亿t,其中,工业废水排放量为197.3亿t,生活污水排放量为203.8亿t;废水中COD^①排放总量为1388.9万t,其中工业废水中COD排放量为691.7万t,生活污水中COD排放量为697.2万t。上述数据尚不包括乡镇工业排污和未统计在内的城镇生活污水的排放。

食品、发酵、化工、炼焦、医药、农药、造纸、制革等行业排出的有机物,不仅数量多、废水量大,而且浓度高,有些还含有有害、有毒物质,对环境造成极大的危害。

① COD:化学需氧量。COD测定根据所用氧化剂不同,有高锰酸钾法,简称锰法,记为COD_{Mn};有重铬酸钾法,简称铬法,记为COD_{Cr}。我国地面水质标准规定COD测定统用铬法,本书在未标明时即指COD_{Cr}。

如以食品工业为例,1998年全国酒精产量达300万t以上(每生产1t酒精约排放 $13\sim 16\text{m}^3$ 废液),年排放废水总量达3.0亿 m^3 以上,COD浓度高达 $(5\sim 7)\times 10^4\text{mg/L}$,年排放COD约220万t,BOD^①约115万t。1998年年产味精达59万t,每生产1t味精产生 $15\sim 20\text{m}^3$ 高浓度有机废水,COD浓度 $30000\sim 70000\text{mg/L}$,BOD浓度 $20000\sim 42000\text{mg/L}$ 。年排放高浓度味精废水总量约1000万t,年排放BOD $20\sim 42$ 万t,COD $30\sim 70$ 万t。1998年我国年产啤酒1860万t,以生产1t啤酒产生 20m^3 废水计算,年排放啤酒废水约3.72亿 m^3 ,年排放BOD为 $18.6\sim 33.5$ 万t,COD为 $37.2\sim 55.8$ 万t。1998年年产糖826万t,年排放制糖废水1.26亿t,年排放BOD约24万t。石油、化工、制药等行业排出的废水,更是十分惊人。如石油化纤排出高浓度有机废水COD平均值高达 $13\times 10^4\text{mg/L}$,而且成分十分复杂。某些农药废水COD可高达 450000mg/L ,并含有大量生物难降解有机物,对环境污染是极其严重的。

表1-1-1列出了某些工业行业及其排放的有机污染物质,表1-1-2列出我国食品工业1998年所排放的高浓度有机废水污染状况。从表1-1-1和表1-1-2充分说明,研究和解决高浓度有机废水的治理,既是环境保护的重要课题,又是水污染领域中面临的新挑战。

表 1-1-1 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

表 1-1-2 食品与发酵主要行业废渣水排放量及污染负荷

行 业	1998 年		主要废渣水污染负荷及排放量					年排废水总量	
	产量 /万 t	企业 /个	废渣水 名 称	吨产品排 放量/ m^3	COD / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	排废渣水量 / $\text{万 m}^3\cdot\text{a}^{-1}$	排有机物量 / $\text{万 m}^3\cdot\text{a}^{-1}$	吨产品排 放量 ^① / m^3	排废水量 / $\text{万 m}^3\cdot\text{a}^{-1}$
粮薯酒精	218	500	酒精糟	15	40~70	3270	180	80	17440
糖蜜酒精	90	430	酒精糟	15	80~110	1350	128	60	5400

① BOD生化需氧量,国内外普遍采用 20°C 培养5天测定,其结果记作 BOD_5 或简称BOD。 BOD_7 表示培养7天的BOD测定结果。

续表 1-1-2

行 业	1998 年		主要废渣水污染负荷及排放量					年排废水总量	
	产量 /万 t	企业 /个	废渣水 名 称	吨产品排 放量/m ³	COD /g·L ⁻¹	排废渣水量 /万 m ³ ·a ⁻¹	排有机物量 /万 m ³ ·a ⁻¹	吨产品排 放量 ^① /m ³	排废水量 /万 m ³ ·a ⁻¹
味 精	59	48(全) ^②	米 渣	3		177			
		29(半) ^③	废母液	20	60~70	1180	77	400	23600
柠 檬 酸	20	95	薯干渣	3		60			
			中和液	10	10~40	200	5	300	6000
淀 粉	400	600	浸泡水	25	30~50	10000	400	50	20000
			黄 浆	10	7~9	4000	32		
			皮 渣	10	1.5~3.0	4000	32		
淀粉糖	50	300	玉米浆渣	0.3		90	15		
啤 酒	1987	600	麦 糟	0.2	40~60	397	19.8	20	39740
			废酵母	0.01	60~90	19.9	2.0		
白 酒	300 固态	2000	白酒糟	3	30~50	900	36	60	18000
黄 酒	150		黄酒糟	3	30~50	450	18	4	600
甜菜制糖	276	120	甜菜粕	6.7		1849		100	27600
			甜菜泥	1		276			
甘蔗制糖	550	420	甘蔗渣	10		5500		20	11000
			甜菜泥	1		550			
乳制品	54							8	432
罐 头	156	2200						100	15600
软饮料	958	2000						100	95800
合 计						34268.9	944.8		281212

① 吨产品排放废水总量除主要废渣水外,尚包括洗涤水、冲洗水以及大量的冷却水。

② 指包括味精全部生产过程的生产厂。

③ 指只生产谷氨酸或外购谷氨酸制造味精的生产厂。

二、有机废水污染概况

我国水污染情况严重。全国七大水系近一半的河段污染严重,86%的城市河段水质超标。海河、辽河、松花江和淮河流域的污染相当严重。尽管长江、黄河、珠江等干流水质污染较轻,但都存在严重污染河段。其中某些地区环境,特别是水域环境的污染已严重威胁人民的身体健康和工农业生产。以淮河流域为例,全流域 191 条支流中,80%的支流水体呈黑绿色,一半以上河段已完全丧失使用价值,工厂被迫停产,一些地区农作物绝收。1994 年 7 月淮河发生特大污染事故,2 亿 t 废水注入干流,形成 70km 长污染带,使苏、皖两省 150 万人饮水发生困难,蚌埠市自来水需深加工处理方可饮用,自来水成本增加 7 倍;盱眙县 30 万人近两个月没有水喝,靠部队和政府运水供群众饮用,有 3.1 万人患肠胃和皮肤病。尽管在淮河流域治理中实施了关停和达标排放,干流水质有了好转,但因支流排放的有机废水,特别是造纸和酿造业排放的废水 COD 很高,2001 年 7 月洪峰时,又发生与 1994 年相似的特大污染事故。又如安徽省奎河流域水污染严重,当地居民癌症发病率高达 1.024%,超过全国平均水平 10 多倍。近年来,各地由于水污染导致的停工、停产事件频频发生,为水污染的纠纷逐年增加,有的甚至酿成流血冲突、人员

伤亡,成为影响社会稳定的重要因素。目前,全国七大水系干流有 13.8% 的断面属劣 V 类水质,全国 36% 的城市河段丧失使用能力,75% 以上湖泊富营养化加剧,多数城市地下水受到点状和面状污染,近岸海域海水污染严重,尤其河口地区和城市附近污染严重。三峡工程和南水北调工程东线和中线水质均已受到有机废水污染,富营养化问题将成为重大的水环境隐患,将严重制约我国国民经济与工农业的发展。

第二节 有机废水的特性与危害

一、有机污染物的毒性

目前造成环境污染的化学物质有数十万种,其中大量存在着种类繁多的有机物。

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。

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,通常可将有机物分为:

- (1) 无生物毒性,易降解的;大多数有机物均属此类。
- (2) 无生物毒性,难降解的;如: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;如:甲醛、苯酚、邻氯酚、硝基化合物等。
- (4) 有生物毒性,难生物降解的。如:吡啶、喹啉、多氯联苯等。

人类癌症 80% ~ 90% 与环境因素有关,而在已发现的致癌化学物质中,80% 以上为有机污染物。目前业已证实与人类肿瘤有因果关系的有机化合物有:黄曲霉素、苯胺、苯、联苯胺、双氯甲醚、氯霉素、环磷酰胺、芥子气、苯丙氨酸氮芥、4-氨基联苯、2-萘胺等。另一类有机物属于可疑的致癌物,这一类有机物虽经动物试验证实有致癌性,但缺乏足够的流行病学证据。属于这一类有机化合物的有:亚硝胺类化合物、芳香胺类染料等。第三类化合物是对人类有潜在致癌性的化合物,它们包括大量在动物致癌实验中呈阳性,但同人类肿瘤的发生的关系尚未得到充分证实,如六六六、DDT、四氯化碳、氯仿、二乙基胂等。

有机污染物对人类的毒性作用是多种多样的,人们已经认识到的大致有如下几种:干扰人类机体的代谢功能,影响机体免疫功能,对细胞组织结构的损伤作用,对机体酶体系的干扰,抑制机体对氧的吸收、输运和利用,以及直接对机体的物理性刺激和化学性损伤作用等。对有机物特别是人工合成的有毒有机物的控制与防治,已成为当今世界的热点。

二、有机废水的危害性

有机废水主要来源是工业生产排出的废水,表 1-1-1 已列出了某些工业行业排放的有机污染物情况。有机废水的危害性可归纳为以下几个方面:

(1) 需氧性污染危害。凡含有碳水化合物、蛋白质、脂肪等有机物的工业废水、生活污水,可在微生物作用下最后分解成简单的无机物、二氧化碳和水,同时,在分解过程中要消耗大量的水中溶解氧。像造纸、皮革、制糖、印染、食品以及石油化工等工业所排放的废水和生活污水,多含有各类碳水化合物、蛋白质、脂肪、木质素等。这些废水排入水体,主要为在生物转化过程中消耗水环境中的溶解氧,

危害需氧性水生物的生长繁殖,如鱼类要求溶解氧浓度不低于 4mg/L 才能生存。当溶解氧耗尽时,有机物在厌氧菌作用下分解,放出甲烷、硫化氢、氨等,多数水生物死亡,并产生恶臭,恶化水质与环境。需氧性污染是有机物普遍存在的污染危害。反映有机污染物数量多少的综合性指标有生化需氧量(BOD)、化学需氧量(COD)、总需氧量(TOD)和总有机碳(TOC)等。上述数值越高,水中需氧有机物越多,水质就越差,水体污染越严重。

(2) 酸、碱污染危害。工业废水成分复杂,酸、碱、盐类众多,如化工厂、化纤厂、造纸厂、味精厂等都排出大量酸、碱、盐类污染废水。因酸碱盐类废水腐蚀性强,一旦排入水体后可改变其 pH 值,恶化水体生态环境,干扰水体自净能力,对渔业和水生生物生长不利。这些污染物包括众多的有机酸和有机碱等。

(3) 感官性污染危害。工业废水造成感官性污染极其严重,一个小型造纸厂,可使一条河流水质变黑、发臭;一个小型染料厂,可使一条河流水体变色失去使用价值。通过水体的颜色、味道、臭味、透明度或混浊度等感官指标,可判定水体受污染的严重程度。

(4) 致毒性污染危害。工业废水中含有大量有毒性有机物,特别是人工合成的有机物,这些有机物常不易被微生物所降解,它们必然不易被生物处理工艺所去除,排放到水体等自然环境中也不易通过天然的生物自净作用而降解。因此,它们会在水体、土壤等自然环境中不断累积、储存,然后通过食物链作用进入生物体并逐渐富集,最后进入人体,危害人体健康。其危害有以下不同类型:

1) 急性中毒。与污染物接触后,很短时间即能产生明显的致毒作用,如合成有机磷农药的毒性即属此类。

2) 慢性中毒,或称蓄积毒性,即指生物体必须与此类有机物反复接触,使体内此类有机物的浓度蓄积到某一阈值,才能显示出其毒性,如有机磷脂类需在接触一段时间后才显示出迟发性的神经毒性作用。氯仿、四氯化碳、溴苯等进入人体后,会对肝细胞引起化学损伤,从而使肝脏组织出现变性坏死。

3) 潜在毒性。某些人工合成的有机物可能导致长远的遗传影响,对生物体细胞产生不可逆的改变,诱发致癌、致畸、致突变效应,对人类产生严重的危害。

以多氯联苯类有机化合物和有机氯杀虫剂为例,多氯联苯类化合物是 20 世纪 20 年代开始使用的一类人工合成化合物,常被用做增塑剂、润滑剂和电解液。由于它难以被生物所降解,因此他们被发现广泛地残留在大气、水和土壤环境中,特别容易在生物体的脂肪内大量富集。从北极海生哺乳动物到南极的鸟蛋,以及人们食用的牛奶、鱼类中,都发现了多氯联苯的痕量。据统计,全世界已生产和使用多氯联苯近百万吨,在环境中的累积量估计为 $25\sim 30$ 万 t 左右。在工业区附近的环境中多氯联苯累积浓度很高。1968 年日本曾发生多氯联苯污染米糠油而造成中毒与死亡的公害事件。

有机氯杀虫剂具有很强的生物毒性,它们对生态系统带来的破坏是十分严重的。在世界各地都发现了有机氯化合物的残留物,特别在生物体内,如美洲鳗鲡、南极洲鸟类和水生生物的机体内,都发现了有机氯杀虫剂。当然,在人类活动频繁的地区的生物体内,有机氯杀虫剂更要高得多。

食物链是有机污染物入侵生物体与在生物体内得到富集的重要途径。当今环境污染已遍及全球,使环境遭到污染的有机物种类繁多,绝大多数污染物都是通过食物链侵入生物体的。举世闻名的八大公害之一的日本水俣事件,就有力地证明了这一点。含汞的废渣进入水俣湾,无机汞转化为毒性更大的有机汞,生活在水俣湾中的鱼,因吞食了被有机汞污染的浮游动物,有机汞便侵入到了鱼体。人食用了此鱼,有机汞又转入人体,导致了疾病的发生。由此可见,浮游植物→浮游动物→鱼→人这条食物链就是有机汞入侵生物体的途径。科学家们还做了定量的测定,所得数据充分说明污染物不仅通过食物链入侵生物体,而且还通过食物链在生物体内富集。

经测定发现,弥散在大气层中的滴滴涕的浓度约为 3×10^{-12} 。一旦出现了降雨过程,大气中的滴

滴滴涕就随同雨水一起降落至海洋。海洋里的浮游动物因饮用了含滴滴涕的海水,它体内滴滴涕的浓度就上升到 4×10^{-8} 。小鱼食用了浮游动物,体内滴滴涕的浓度上升为 5×10^{-7} 。大鱼吞食了小鱼,体内滴滴涕浓度上升至 2×10^{-6} 。海鸟捕食了大鱼,海鸟体内滴滴涕浓度上升为 2.5×10^{-5} 。由计算可知,处于食物链末端的海鸟体内滴滴涕浓度为大气层中滴滴涕浓度的 833 万倍,足以使海鸟及残食海鸟的动物致害、致死。富集程度之大是十分惊人的。