



# 难降解废水 高级氧化技术

全学军 徐云兰 程治良 著

NANJIANGJIE FEISHUI  
GAOJI YANGHUA JISHU

# 难降解废水 高级氧化技术

全学军 徐云兰 程治良 著



化学工业出版社

· 北京 ·

《难降解废水高级氧化技术》重点讲解了TiO<sub>2</sub>光催化、液膜光电催化、电化学氧化、臭氧氧化、类Fenton催化等高级氧化技术。全书分为六章，主要内容包括：高级氧化技术及其应用研究现状、TiO<sub>2</sub>光催化反应技术及其应用、液膜光电催化反应技术及其应用、电化学氧化技术及其在垃圾渗滤液处理中的应用、O<sub>3</sub>/Ca(OH)<sub>2</sub>氧化反应新体系及其应用、类Fenton催化材料的制备及其应用。

《难降解废水高级氧化技术》可供环境、化工、水处理等相关领域从事教学、科研、生产的技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

难降解废水高级氧化技术/全学军,徐云兰,程治良著. —北京:化学工业出版社,2018.8

ISBN 978-7-122-32493-1

I. ①难… II. ①全…②徐…③程… III. ①废水-氧化降解 IV. ①X703

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第138358号

责任编辑:徐雅妮 丁建华  
责任校对:杜杏然

文字编辑:汲永臻  
装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

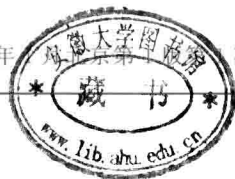
印 装:河北鹏润印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张19 1/2 字数331千字 2019年 次印刷

购书咨询:010-64518888 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。



定 价: 79.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

目前,随着我国社会和经济的不断发展,环境问题也日益突出,水污染问题越发严重,尤其是印染、造纸、制革、电镀、农药、化工、医药等行业排放的工业废水,常含有苯系、硝基苯系、卤代化合物、杀虫剂、偶氮染料、酚类、内分泌干扰物等难降解有机污染物,常规的生化处理无法将其彻底降解或去除。因此,研究人员研发了  $\text{TiO}_2$  光催化、电化学氧化、Fenton 氧化等高级氧化技术,可以有效降解这类有机污染物,甚至能将其彻底矿化为水和  $\text{CO}_2$ 。

多年来,重庆理工大学资源环境化工与新材料团队在难降解废水处理领域开展了探索研究工作,研发了大量的环境催化新材料和新型高级氧化反应器,主要包括臭氧微泡催化氧化技术及装备、液膜光电催化氧化材料及装备、AC/Fe 类芬顿催化氧化新材料、电化学脱胶技术、多通道电化学氧化反应器、稀土掺杂  $\text{TiO}_2$  新材料、 $\text{TiO}_2$  光催化过程超声、超重力强化技术及装备等。

《难降解废水高级氧化技术》是重庆理工大学资源环境化工与新材料团队在该领域多年研究成果的总结,内容涉及  $\text{TiO}_2$  光催化反应技术及其应用、液膜光电催化反应技术及其应用、电化学氧化技术及其在垃圾渗滤液处理中的应用、 $\text{O}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$  氧化反应新体系及其应用,以及类 Fenton 催化材料的制备及其应用。本书可供环境工程、化学工程、水污染治理等相关领域从事教学、科研、生产的技术人员参考。

本书由全学军、徐云兰、程治良著,全学军负责全书的策划、指导和编写,具体编写分工为:第 1 章由程治良编写,第 2 章由程治良、赵清华、王富平、叶长英、周文、桑雪梅、熊彦淇、杨露编写,第 3 章由徐云兰编写,第 4 章由陈波、谭怀琴、葛淑萍编写,第 5 章由罗丹、晏云鹏、程雯编写,第 6 章由周文、程治良编写。秦险峰、叶鹏、黄小雪、成臣等研究生对书稿

进行了校对。本书是集体智慧和辛勤劳动的结晶，值出版之际，我们向为本书出版做出贡献的所有同志表示最诚挚的感谢！

由于编者水平有限，尤其是对一些探索性的问题研究还不够深入、系统，因此本书难免存在疏漏之处，敬请广大读者批评指正。

著 者

2018年3月

# 目录

## 第 1 章

### 高级氧化技术及其应用研究现状 /001

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 1.1 难降解有机废水的产生及污染现状 .....        | 002 |
| 1.1.1 内分泌干扰物废水 .....             | 002 |
| 1.1.2 染料废水 .....                 | 003 |
| 1.1.3 垃圾渗滤液 .....                | 005 |
| 1.2 难降解废水物化处理法及其优缺点 .....        | 006 |
| 1.2.1 吸附法 .....                  | 006 |
| 1.2.2 膜分离法 .....                 | 006 |
| 1.2.3 常规氧化法 .....                | 007 |
| 1.2.4 高级氧化法 .....                | 007 |
| 1.3 高级氧化技术在难降解废水中的应用进展 .....     | 008 |
| 1.3.1 $\text{TiO}_2$ 光催化技术 ..... | 008 |
| 1.3.2 光电催化反应技术 .....             | 010 |
| 1.3.3 电化学氧化技术 .....              | 011 |
| 1.3.4 臭氧氧化技术 .....               | 013 |
| 1.3.5 Fenton/类 Fenton 氧化技术 ..... | 017 |
| 参考文献 .....                       | 018 |

## 第 2 章

### $\text{TiO}_2$ 光催化反应技术及其应用 /021

|  |     |
|--|-----|
| 2.1 稀土掺杂 $\text{TiO}_2$ 光催化剂及其性能 ..... | 022 |
| 2.1.1 材料制备与活性评价方法 .....                | 023 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 2.1.2 | 镧掺杂 TiO <sub>2</sub> 光催化剂性能及表征 .....                  | 026 |
| 2.1.3 | 稀土掺杂 TiO <sub>2</sub> 光催化剂性能及表征 .....                 | 032 |
| 2.1.4 | 稀土掺杂 TiO <sub>2</sub> 光催化剂灭菌性能 .....                  | 039 |
| 2.2   | 微球形稀土掺杂 TiO <sub>2</sub> 光催化剂的制备及其性能 .....            | 040 |
| 2.2.1 | 微球形 TiO <sub>2</sub> 的制备方法及其光催化效率的计算 .....            | 040 |
| 2.2.2 | 制备工艺参数对 TiO <sub>2</sub> 微球光催化活性的影响 .....             | 042 |
| 2.2.3 | 制备工艺参数对 Gd 掺杂 TiO <sub>2</sub> 微球光催化活性的影响 .....       | 045 |
| 2.2.4 | TiO <sub>2</sub> 微球、Gd-TiO <sub>2</sub> 微球性能比较 .....  | 047 |
| 2.2.5 | TiO <sub>2</sub> 微球和稀土掺杂 TiO <sub>2</sub> 微球的表征 ..... | 049 |
| 2.3   | 多层光源内置式流化床光催化反应器的设计及其性能 .....                         | 052 |
| 2.3.1 | 反应器的设计与光量子效率的计算 .....                                 | 052 |
| 2.3.2 | 偶氮染料在新型流化床光催化反应器中降解脱氮 .....                           | 055 |
| 2.3.3 | 双酚 A 在新型流化床光催化反应器中的降解规律 .....                         | 059 |
| 2.4   | 旋转薄膜浆态光催化反应器的设计及其性能 .....                             | 064 |
| 2.4.1 | 旋转薄膜浆态光催化 (RFFS) 反应器的设计与制作 .....                      | 065 |
| 2.4.2 | RFFS 反应器与传统鼓泡浆态反应器光催化性能对比 .....                       | 066 |
| 2.4.3 | 操作参数对苯酚在 RFFS 反应器中光催化降解的影响 .....                      | 067 |
| 2.4.4 | 苯酚在 RFFS 反应器中的降解动力学 .....                             | 067 |
| 2.5   | TiO <sub>2</sub> 光催化反应过程的强化 .....                     | 069 |
| 2.5.1 | 超声强化 TiO <sub>2</sub> 光催化反应器的设计与制作 .....              | 070 |
| 2.5.2 | 超重力强化 TiO <sub>2</sub> 光催化反应器的设计与制作 .....             | 072 |
| 2.5.3 | 超声强化 TiO <sub>2</sub> 光催化降解甲基橙 (MeO) .....            | 073 |
| 2.5.4 | 超重力强化 TiO <sub>2</sub> 光催化降解罗丹明 B (RhB) .....         | 079 |
|       | 参考文献 .....  | 085 |

### 第 3 章

## 液膜光电催化反应技术及其应用 /089

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 3.1   | 液膜光电催化反应器的设计依据 .....                    | 091 |
| 3.1.1 | 目标污染物的分子结构 .....                        | 091 |
| 3.1.2 | 目标污染物的光吸收特性 .....                       | 093 |
| 3.1.3 | 液膜光电催化反应器的设计思路 .....                    | 094 |
| 3.2   | TiO <sub>2</sub> /Ti 光电极的制备方法及其表征 ..... | 094 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 3.2.1 | 直接热氧化法 .....   | 094 |
| 3.2.2 | 阳极氧化法 .....  | 095 |
| 3.2.3 | 溶胶-凝胶法 .....   | 095 |
| 3.2.4 | 溶胶-凝胶法制备 $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ 电极的表征 .....                            | 096 |
| 3.2.5 | N、F- $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ 电极的表征 .....                                | 098 |
| 3.2.6 | $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ 电极的表征 .....               | 100 |
| 3.3   | 阳极转盘液膜光电催化 (ARPEC) 反应器性能 .....   | 102 |
| 3.3.1 | 阳极转盘液膜光电催化反应器装置 .....  | 103 |
| 3.3.2 | 阳极转盘液膜光电催化处理废水的过程 .....  | 104 |
| 3.3.3 | 不同方法制备的 $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ 电极的催化性能的比较 .....                        | 105 |
| 3.3.4 | 溶胶-凝胶法制备 $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ 电极的条件优化 .....                          | 107 |
| 3.3.5 | 对罗丹明 B 的处理 .....   | 108 |
| 3.3.6 | 对诱惑红的处理 .....  | 118 |
| 3.3.7 | 对实际印染废水的处理 .....   | 119 |
| 3.3.8 | $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ 电极稳定性和重现性 .....                                 | 122 |
| 3.4   | 双转盘液膜光电催化 (DRPEC) 反应器性能 .....  | 123 |
| 3.4.1 | 双转盘液膜光电催化反应器装置 .....   | 124 |
| 3.4.2 | 双转盘液膜光电催化反应器处理废水的过程 .....  | 125 |
| 3.4.3 | 对罗丹明 B 的处理 .....   | 126 |
| 3.4.4 | 处理其他染料废水 .....   | 128 |
| 3.4.5 | 实际染料废水的 DRPEC 处理 .....   | 129 |
| 3.4.6 | 双转盘液膜光电催化的降解机理 .....   | 130 |
| 3.5   | 阳极斜板液膜光电催化 (ASPEC) 反应器性能 .....   | 136 |
| 3.5.1 | 阳极斜板液膜光电催化反应器装置 .....  | 137 |
| 3.5.2 | 阳极斜板液膜光电催化反应器处理废水的过程 .....   | 138 |
| 3.5.3 | 光电催化降解 RhB .....   | 139 |
| 3.5.4 | ASPEC 降解其他模拟染料废水 .....   | 148 |
| 3.5.5 | ASPEC 降解实际印染废水 .....   | 150 |
| 3.5.6 | 太阳光源下 ASPEC 降解模拟染料废水 .....   | 151 |
| 3.5.7 | N、F- $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ 阳极斜板液膜光电催化 .....                           | 152 |
| 3.5.8 | $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ 和 N、F- $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ 电极的催化性能比较 ..... | 153 |
| 3.6   | 双极斜板液膜光电催化 (DSPEC) 反应器性能 .....   | 155 |
| 3.6.1 | 双极斜板光电催化反应器装置 .....  | 155 |



|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 3.6.2 | 双极斜板液膜光电催化反应器处理废水的过程 .....   | 155 |
| 3.6.3 | 不同过程处理苋菜红 .....  | 156 |
| 3.6.4 | 苋菜红的脱色和矿化 .....  | 157 |
| 3.6.5 | 自生电场和外加电场的比较 .....   | 157 |
| 3.6.6 | 斜置 Cu 电极的作用 .....  | 158 |
| 3.6.7 | 循环流量的影响 .....  | 159 |
| 3.6.8 | 印染废水处理 .....   | 159 |
| 3.6.9 | $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ 阳极 DSPEC 处理 RBR ..... | 159 |
| 3.7   | MFC 电助双极斜板液膜光电催化 (MPEC) 反应器性能 .....                                  | 161 |
| 3.7.1 | MFC 电助双极斜板液膜光电催化反应装置 .....   | 161 |
| 3.7.2 | MPEC 反应器处理废水的过程 .....  | 161 |
| 3.7.3 | MFC 的启动 .....  | 163 |
| 3.7.4 | MPEC 处理 RhB .....  | 163 |
| 3.7.5 | MPEC 处理苋菜红染料 .....   | 168 |
| 3.7.6 | MPEC 处理实际印染废水 .....  | 170 |
| 3.7.7 | MPEC 与生物法联用的实际应用前景预测 .....   | 171 |
|       | 参考文献 .....   | 171 |

## 第 4 章

### 电化学氧化技术及其在垃圾渗滤液处理中的应用 /175

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 4.1   | 板框式电化学反应器处理焚烧发电厂垃圾渗滤液生化出水 .....                | 176 |
| 4.1.1 | 板框式电化学反应器设计及实验流程 .....                         | 177 |
| 4.1.2 | 电化学氧化脱色效果 .....                                | 179 |
| 4.1.3 | 过程参数对 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除的影响 ..... | 180 |
| 4.1.4 | 电化学氧化去除 COD 的动力学及其机理探讨 .....                   | 183 |
| 4.1.5 | 反应器能耗比较分析 .....                                | 185 |
| 4.2   | 多通道电化学反应器处理垃圾渗滤液生化出水 .....                     | 188 |
| 4.2.1 | 多通道电化学反应器的设计及制作 .....                          | 188 |
| 4.2.2 | 电化学反应器能耗的计算 .....                              | 190 |
| 4.2.3 | 电流密度的影响 .....                                  | 190 |
| 4.2.4 | 表观流速的影响 .....                                  | 192 |
| 4.2.5 | 氯离子浓度的影响 .....                                 | 192 |

|       |                                 |     |
|-------|---------------------------------|-----|
| 4.2.6 | 比电极面积的影响 .....                  | 193 |
| 4.2.7 | 多通道电化学反应器能耗分析 .....             | 195 |
| 4.3   | 电化学法去除生物源有机纳米胶体 .....           | 195 |
| 4.3.1 | 实验流程及膜过滤通量的计算 .....             | 196 |
| 4.3.2 | 电化学处理时间的影响 .....                | 196 |
| 4.3.3 | 比电极面积的影响 .....                  | 197 |
| 4.3.4 | 电化学处理出水静置时间的影响 .....            | 198 |
| 4.3.5 | 电化学处理出水静置过程中 COD 和余氯的变化规律 ..... | 199 |
| 4.3.6 | 电化学处理前后垃圾渗滤液过滤性能的比较 .....       | 200 |
| 4.4   | 电化学降解垃圾渗滤液生化出水中有机污染物的机理 .....   | 201 |
| 4.4.1 | 实验方法及气质测定条件 .....               | 202 |
| 4.4.2 | 垃圾渗滤液生化出水中有机污染物成分分析 .....       | 203 |
| 4.4.3 | 电化学处理不同时间的废水中有机污染物的去除特性 .....   | 205 |
| 4.5   | 垃圾渗滤液生化出水电化学处理出水的环境医学评价 .....   | 207 |
| 4.5.1 | 实验水样水质及斑马鱼实验流程 .....            | 207 |
| 4.5.2 | 电化学处理后出水的毒性分析 .....             | 208 |
| 4.5.3 | 渗滤液生化出水的毒性分析 .....              | 210 |
|       | 参考文献 .....                      | 211 |

## 第 5 章

### $O_3/Ca(OH)_2$ 氧化反应新体系及其应用 /213

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 5.1   | 微泡 $O_3/Ca(OH)_2$ 氧化反应新体系 .....                | 214 |
| 5.1.1 | 催化臭氧氧化反应器的应用现状 .....                           | 214 |
| 5.1.2 | 微纳米气泡在水处理中的应用 .....                            | 215 |
| 5.1.3 | 微泡 $O_3/Ca(OH)_2$ 氧化反应新体系的提出 .....             | 218 |
| 5.2   | 微泡反应器的设计及其传质和产生羟基自由基的性能 .....                  | 218 |
| 5.2.1 | 臭氧微泡反应器的设计与制作 .....                            | 219 |
| 5.2.2 | 臭氧微泡反应器处理废水过程中 $O_3$ 和 $\cdot OH$ 浓度的测定 .....  | 221 |
| 5.2.3 | 臭氧微泡反应器数值模拟分析 .....                            | 222 |
| 5.2.4 | 不同操作参数对微泡反应器液相中 $O_3$ 和 $\cdot OH$ 浓度的影响 ..... | 229 |
| 5.2.5 | 微泡反应器与传统鼓泡反应器的性能比较 .....                       | 232 |
| 5.3   | $O_3/Ca(OH)_2$ 氧化处理垃圾渗滤液生化出水提高膜分离性能 .....      | 234 |
| 5.3.1 | 垃圾渗滤液水质及实验装置 .....                             | 235 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 5.3.2 | Ca(OH) <sub>2</sub> 催化 O <sub>3</sub> 氧化处理生化出水小试实验效果     | 240 |
| 5.3.3 | Ca(OH) <sub>2</sub> 催化 O <sub>3</sub> 氧化处理生化出水中试实验效果     | 245 |
| 5.3.4 | Ca(OH) <sub>2</sub> 催化 O <sub>3</sub> 氧化处理生化出水提高反渗透性能    | 247 |
| 5.3.5 | Ca(OH) <sub>2</sub> 催化 O <sub>3</sub> 氧化处理生化出水提高纳滤性能及机理  | 252 |
| 5.4   | O <sub>3</sub> /Ca(OH) <sub>2</sub> 体系结合微泡反应器处理典型化工废水    | 259 |
| 5.4.1 | O <sub>3</sub> /Ca(OH) <sub>2</sub> 体系结合微泡反应器氧化处理酸性红 18  | 260 |
| 5.4.2 | O <sub>3</sub> /Ca(OH) <sub>2</sub> 体系结合微泡反应器氧化处理苯酚废水    | 268 |
| 5.4.3 | O <sub>3</sub> /Ca(OH) <sub>2</sub> 体系结合微泡反应器氧化处理对硝基苯酚废水 | 274 |
|       | 参考文献   | 279 |

## 第 6 章

### 类 Fenton 催化材料的制备及其应用 /283

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 6.1   | Fe/AC 催化材料的制备及表征   | 284 |
| 6.1.1 | Fe/AC 催化剂的制备   | 285 |
| 6.1.2 | Fe/AC 材料的 DTA 分析   | 286 |
| 6.1.3 | Fe/AC 材料的 XRD 分析   | 286 |
| 6.1.4 | Fe/AC 材料的 FT-IR 分析   | 287 |
| 6.2   | Fe/AC 催化 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 降解双酚 A 的性能                | 288 |
| 6.2.1 | 实验流程及测定方法  | 288 |
| 6.2.2 | AC 对 Fe <sup>3+</sup> 的吸附性能                                      | 290 |
| 6.2.3 | 不同铁源对 Fe/AC 材料性能的影响  | 291 |
| 6.2.4 | 载 Fe <sup>3+</sup> 量对 Fe/AC 催化性能的影响                              | 292 |
| 6.2.5 | 煅烧温度对 Fe/AC 催化活性和稳定性的影响  | 294 |
| 6.2.6 | Fe/AC 催化剂的稳定性  | 295 |
| 6.3   | Fe/AC 催化 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 降解双酚 A 的工艺优化              | 296 |
| 6.3.1 | 反应时间对催化降解 BPA 的影响  | 297 |
| 6.3.2 | 反应温度对催化降解 BPA 的影响  | 297 |
| 6.3.3 | 溶液 pH 值对催化降解 BPA 的影响   | 298 |
| 6.3.4 | Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 摩尔比对催化降解 BPA 的影响 | 299 |
| 6.3.5 | 过氧化氢用量对催化降解 BPA 的影响  | 299 |
| 6.3.6 | Fe/AC 催化降解 BPA 的动力学过程  | 300 |
|       | 参考文献   | 302 |

## 第 1 章

# 高级氧化技术及其应用研究现状

我国的水环境污染问题比较严重，工业废水中含有大量有毒有害难降解有机物，如有机农药、多环芳烃、偶氮染料、内分泌干扰物等，严重危害生态环境和人类健康。

本章主要介绍难降解有机废水的产生及其处理技术、高级氧化技术的原理和优缺点、主要高级氧化技术在废水处理中的应用研究进展。

## 1.1 难降解有机废水的产生及污染现状

据 2016 年中国环境状况公报统计，全国地表水劣 V 类水质断面比例为 8.6%；112 个国家重点监测湖泊、水库中，劣 V 类水质个数为 9 个，占 8.0%。此外，我国地下水污染较严重，2016 年全国 225 个地级市地下水监测点中，水质较差级和极差级分别占 45.4% 和 14.7%。工业废水是我国水体污染的重要源头，具有排放量大、浓度高、毒性大、可生化性差、难降解等特点。2016 年我国共排放工业废水  $1.99 \times 10^6$  万吨，工业源废水中 COD 和氨氮排放量分别达到 293.45 万吨和 21.74 万吨；2015 年我国共排放 461.33 万吨总氮、54.68 万吨总磷、1.52 万吨石油类污染物、988.21t 挥发酚和 146.86t 氰化物等。印染、农药、造纸、制革、电镀、化工、炼油、炼焦、医药、垃圾焚烧发电厂等工业产生的废水中，常常含有苯系、硝基苯系、卤代化合物、偶氮染料、酚类等有机难降解污染物，具有致癌、致畸、致突变“三致”作用，且常规的生化处理，无法将其彻底降解或去除。本节将重点介绍内分泌干扰物废水、染料废水以及垃圾渗滤液的排放与污染现状。

### 1.1.1 内分泌干扰物废水

工业废水排放的有机污染物中有一类被称为内分泌干扰物（endocrine disrupting chemicals, EDCs）的有机污染物。根据美国环保署（US EPA）的定义，EDCs 是指一类通过干扰生物体自身激素的合成、分泌、转运、结合、活性作用、代谢降解，进而影响生物体自身稳定、后代的繁殖和生长以及其他行为的外源性物质。EDCs 的种类较多，一般可分为天然雌雄激素类（雌酮 E1、雄甾酮 A 等）、天然孕激素类（孕酮 P 等）、植物雌激素（大豆异黄酮、香豆雌酚等）、农药类（除草剂，如除草醚、莠去津等；杀虫剂，如氯丹、甲萘威等；杀线虫剂，如呋喃丹、涕灭威等）和化工原料类（双酚

A、烷基酚类、邻苯二甲酸盐类等)。

EDCs 对包括人类在内的生物体健康产生危害，主要表现为以下几个方面毒性作用：①致癌作用，EDCs 可导致乳腺癌、精巢癌、卵巢癌等各种激素依赖性癌症；②对免疫系统产生不利影响；③干扰神经细胞的活动，可能影响其传导能力；④对生殖系统产生危害，导致男性精子数量减少以及女性月经紊乱，不育不孕概率增大等。

化工原料 EDCs 类产量较大，2008 年双酚 A 的全球产量高达 320 万吨，应用也比较广泛，如表 1.1 所示。全国许多水环境中均检出  $\mu\text{g/L}$  至  $\text{mg/L}$  浓度级别的 EDCs。Peng 等在珠江干流水样中检测出了  $\mu\text{g/L}$  级的 BPA、壬基酚等内分泌干扰物。Shi 等对长江三角洲地区的长江、淮河和太湖地表和地下水样进行检测，研究发现在该地区的作为饮用水的 2 级地表水和地下水的水样中检出了 BPA 和辛基酚等内分泌干扰物。通过雌激素活性测试发现，长江和淮河的水样中潜在毒性最高，雌激素当量可达  $2.2\text{ng E}_2/\text{L}$ ，高于无毒性作用的要求的  $1.5\text{ng E}_2/\text{L}$ ，而 BPA 是地表水中雌激素效应的主要来源物质。Lee 团队对中国台湾的 16 条主要河流的水样和河底土样，进行分析检测，绝大部分河流水样和河底沉积土样中检出了 BPA 和壬基酚，水样中两者含量分别为  $0.01\sim 44.64\mu\text{g/L}$ 、 $0.02\sim 3.94\mu\text{g/L}$ ，靠近 8 个工业园区的阿里河中样品 BPA 和壬基酚含量最高。

表 1.1 化工原料类内分泌干扰物应用领域

| 内分泌干扰物种类 | 主要用途                                      | 最终产品   |
|----------|---|--|
| 双酚 A     | 生产聚碳酸酯、环氧树脂、不饱和聚酯-苯乙烯树脂、阻燃剂、抗氧化剂、橡胶化学产品单体 | 电子元件、医疗设备、泵、阀门、管道、食品罐、饮料罐、防老化剂、粉末涂料、汽车透镜、玻璃遮光材料、建筑材料、包装材料等 |
| 烷基酚类     | 可用来生成烷基酚聚氧乙烯醚                             | 洗涤剂、塑料制品、颜料、杀虫剂、化妆品等                                       |
| 邻苯二甲酸盐类  | 主要用来生产塑料制品                                | 化妆品、人造皮革、PVC 塑料、汽车产品、食品包装、医疗设备、玩具、电线电缆等                    |

## 1.1.2 染料废水

纺织工业在印染等过程中会使用大量染料和助剂，产生大量的染料废水，污染也比较严重。据统计，全球每年染料的产量高达  $7\times 10^5\text{t}$  以上，其中 70% 为含有偶氮键 ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) 的偶氮染料，在染料加工和使用过程

中, 约 1%~20% 的染料会流失, 以染料废水的形式排入水环境中。我国每年未有效处理就排入水环境中的染料废水高达  $1.6 \times 10^9$  t 以上, 引起了较严重的环境问题。

随着纺织工业的不断发展, 大量新的染料不断合成, 目前, 染料种类可达数万种。根据染料的用途和化学结构等, 可简单将染料分为如下几类, 如表 1.2 所示。由表可知, 常见染料多为偶氮类、联苯胺类、蒽醌类等, 具有毒性、致癌、致突变等危害。另外, 染料废水还具有如下特点:

表 1.2 染料的分类、特点以及用途

| 染料种类       | 特点   | 主要用途                            |
|------------|--|---------------------------------|
| 酸性染料       | 水溶性较好, 一般为偶氮、蒽醌、三苯基甲烷、吡啶、氧杂蒽、硝基、亚硝基等类染料        | 用于尼龙、羊毛、丝织品、改性聚丙烯树脂、皮革、印刷等      |
| 阳离子染料或碱性染料 | 溶于水后产生带颜色的阳离子, 一般为青色素、氮蒽、噻嗪等类染料                | 用于丝织品、羊毛、棉织品、纸品、聚丙烯腈、改性尼龙、改性聚酯等 |
| 分散染料       | 大多属于水不溶性的非离子型染料, 一般需要分散剂助染, 多含有偶氮键、蒽醌、苯乙烯基、硝基等 | 用于聚酯、尼龙、纤维素、醋酸纤维素、腈纶的染色等        |
| 直接染料       | 水溶性阴离子染料, 大部分属于聚合偶氮化合物, 以及 1,2-二苯乙烯、苯二甲蓝、噻嗪等类  | 可用于棉织品、人造丝、皮革、纸制品、尼龙            |
| 活性染料       | 这类染料可与纤维形成共价键, 一般含有偶氮键、蒽醌等发色基团, 吸收光谱带较窄        | 一般用于棉织品、纤维以及羊毛和尼龙               |
| 含硫染料       | 具有中间体结构, 成本低、着色迅速                              | 用于棉织品、人造丝、聚酰胺纤维、丝织品、皮革、纸制品等     |
| 还原染料       | 属于水不溶性、蒽醌(含多环醌)、靛蓝类染料                          | 用于棉织品、纤维素纤维、人造丝和羊毛              |

#### (1) 废水的色度较高

染料一般均带有偶氮、蒽醌等发色基团, 废水的颜色很深, 色度一般可达 500~500000 倍, 感觉性很差, 并且高色度阻碍阳光和氧气的传递, 污染较重。

#### (2) 结构稳定, 生化降解性差

染料分子一般均含有苯环等基团, 分子结构稳定,  $BOD_5/COD$  值较小, 可生化性差, 此外, 生化处理还可能产生毒性更大的芳香胺。

#### (3) 成分复杂, 盐分、重金属含量高

染料废水一般主要由印染过程中排放, 印染过程中需要加入大量的印染助剂, 导致染料废水除了含有无机盐, 还含有铁、镍、铜、铬、镉、铅、砷等。

#### (4) 水质变动大

纺织工业过程中的工序不同,所排放的废水不同,不同工序在不同时候排放的废水量也不同,从而导致染料废水水质变化很大,成分、pH 等波动也较大,废水需要生物法、物化法多级处理。

### 1.1.3 垃圾渗滤液

2016 年我国城市和县城生活垃圾清运量达到 2.7 亿吨,较 2015 年增加 5%。生活垃圾产量仍在逐年增加。城市生活垃圾中餐厨垃圾所占比例较大,生活垃圾水分含量高,垃圾渗滤液产生量一般为垃圾量的 10%左右,北方由于气候干旱而偏低,在南方瓜果食用的高峰季节,渗滤产量最高可达垃圾量的 20%~30%。过高的含水量导致垃圾热值偏低,一般在 4000~7000 kJ/kg 之间,仅为发达国家的 40%左右,远低于发达国家 8400~17000 kJ/kg 的垃圾热值。为提高热值,垃圾在入炉焚烧前,一般会在贮坑中停留 2~7d,以使垃圾充分发酵脱水,因而产生了大量垃圾渗滤液。垃圾渗滤液是垃圾焚烧处理过程中产生的二次污染物,其具有色度高、水质变化大、成分复杂、有机污染物和重金属含量高、难以生物降解等特点。垃圾渗滤液的水质特征如下:

① 水质复杂。渗滤液中含有多种污染物,有报道称曾在渗滤液中检测到 93 种有机物,其中 22 种被列入我国环境污染物黑名单。

② COD、BOD<sub>5</sub> 和氨氮浓度高。渗滤液中 COD 和 BOD 极高, COD 可高达 90000 mg/L 以上, BOD 达 38000 mg/L 以上,氨氮最高可达 2000 mg/L。

③ 固形物质、盐含量较高。渗滤液中固形物可达 20000 mg/L,重金属含量也非常高,电导率高。

④ 水质、水量变化大。垃圾焚烧厂渗滤液水质水量的变化很大,影响垃圾渗滤液水质和水量的因素主要是垃圾的性质、季节和气象(降雨量等)等。

⑤ 色度深,有恶臭,成分十分复杂,其中含有大量对生态环境和健康有害的难于生物降解的物质,使人体产生恶心、头晕甚至尿血等症状。

垃圾渗滤液中含有很多具有“三致”(致癌、致畸、致突变)作用的有机污染物,其中多种有机污染物被列为我国环境优先污染物,如苯酚类、有机氯农药等。这些化合物会对动、植物的生长造成毒害,对人类的神经、免疫系统也会造成不可修复的损害。另外,垃圾渗滤液如果处理不当会对地表水和地下水造成严重污染,通过水体的传播,毒性有机物会深入环境,破坏生态,进而在更广范围影响动、植物生长及人类健康。



## 1.2 难降解废水物化处理法及其优缺点

垃圾渗滤液、内分泌干扰物废水、偶氮染料废水等难降解废水，毒性较大且采用常规的生化法无法对其进行彻底降解和解毒，需要研究其他物化处理方法来处理这类废水。本节主要对目前常用的物化处理方法的原理、研究进展、优缺点等进行介绍。

### 1.2.1 吸附法

吸附法是指采用吸附剂将废水中的污染物，通过物理、化学等作用转移至吸附剂的表面或孔道内，以达到去除目的的废水处理方法。吸附法因处理效果较好、成本较低等优点常用于废水处理，吸附法适用范围也十分广泛，可用于重金属、染料、EDCs、农药等多种难降解污染物的处理。目前的研究主要集中于开发低成本的吸附剂，除了传统的活性炭、沸石、膨润土等，农业产物如锯末、木质材料、稻壳等；工业废弃物，如飞灰、红泥、活性污泥等；海洋材料，如海草、海藻、海产品加工废弃物等也可用于废水处理。

吸附法的缺点在于处理过程易受到其他离子的影响，不适合复杂废水的处理；另外吸附剂再生成本比较高，有些吸附剂再生困难；此外，吸附只是将污染物从一种体系转移至另一种体系中，并没有降解。所吸附的污染物还需进行额外的降解处理，增加处理成本，且如不及时处理，还会造成二次污染。

### 1.2.2 膜分离法

膜分离技术主要以压力差为推动力，使得水分子可渗透通过膜，而分子量较大的污染物不能通过膜，来实现污染物与水分子的分离。该处理技术具有出水水质高、运行费用低、不添加任何有害物质、操作简单等优点。膜分离法依据膜孔大小以及分离的尺寸不同，可以分为微滤、超滤、纳滤和反渗透，如表 1.3 所示。

分子量较大的有机污染物，膜分离法处理截留率比较高、效果较好。He 等采用超滤膜对活性艳蓝染料废水进行处理，当渗透通量为  $63.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  时，目标污染物的截留率为 99.0%，操作压力、染料浓度和流速