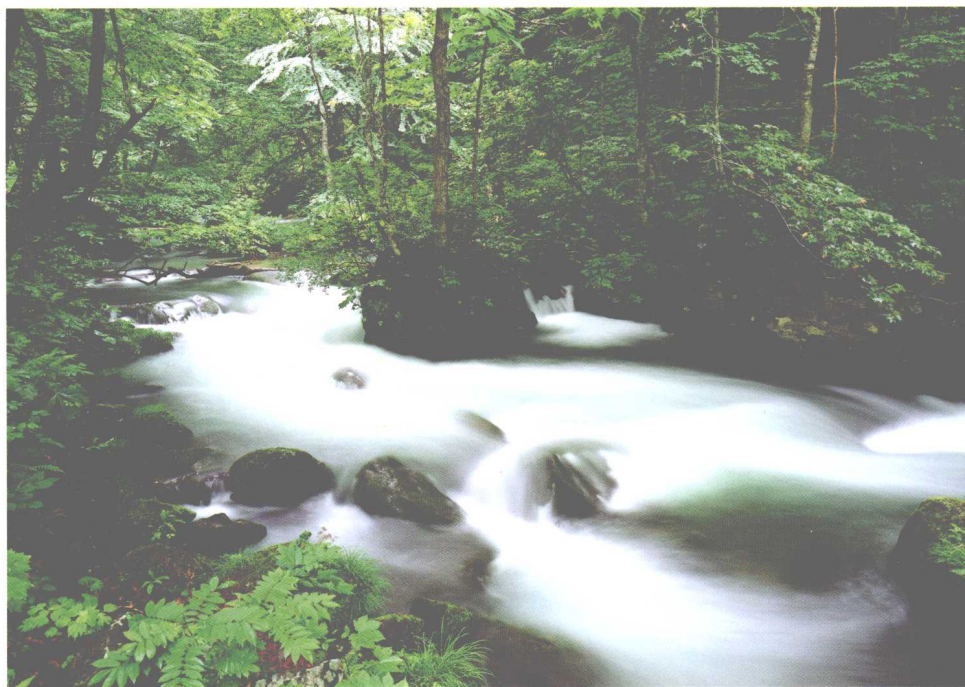


马承愚 彭英利 主编

高浓度难降解 有机废水的治理与控制



Chemical Industry Press



化学工业出版社

马洪强 张瑞利 主编

高浓度难降解 有机废水的治理与控制



Chemical Industry Press

0000000000

X703
M-237

高浓度难降解有机废水的 治理与控制

马承愚 彭英利 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

全书共 12 章,第 1 章论述高浓度难降解有机废水分类以及废水污染预防措施;第 2 章论述了高浓度难降解有机废水物化法处理基本理论;第 3 章论述了针对高浓度难降解有机废水处理的高级氧化技术理论及工艺;第 4 章论述了针对高浓度难降解有机废水治理的近年来发展起来的厌氧生物处理技术;第 5 章论述了处理高浓度难降解的新型好氧化处理技术;第 6 章论述了制药废水特征以及该行业难处理废水治理技术;第 7 章论述了常见农药生产废水处理技术的研究及工程实例;第 8 章论述了几种轻工行业难降解废水特征、污染防治研究以及废水处理工程实例;第 9 章论述了几种食品加工行业难降解废水特征、污染治理开发以及废水处理工程实例;第 10 章简介了几种精细化工行业难降解废水特征以及废水处理工程实例;第 11 章简介了石油化工行业几种难降解废水特征以及废水处理工程实例;第 12 章简介了军工、市政等行业难降解废水的特性、治理研究以及工程治理的实例。

本书适合从事水污染治理的科研人员和工程技术人员阅读,也可供大专院校环境工程专业的师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

高浓度难降解有机废水的治理与控制/马承愚,彭英利主编.

北京:化学工业出版社,2006.8

ISBN 978-7-5025-9356-8

I. 高… II. ①马…②彭… III. ①有机废水-废水处理②有机废水-污染控制 IV. X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 109801 号

责任编辑:徐娟 陈丽

文字编辑:刘莉珺

责任校对:陶燕华

装帧设计:胡艳玮

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)

印刷:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市延风装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 19 字数 477 千字 2007 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686)

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:48.00 元

版权所有 违者必究

前 言

随着社会经济的快速发展、人民生活水平的不断提高,面临的环境污染问题也日臻严重。经过几十年环境科技工作者的不懈努力,常见的污水得到了有效的处理,开发出了大量行之有效的处理工艺,但高浓度难降解废水,特别是持久性有机物的处理仍是摆在我们面前的难题,需要不断探索和研究。

为适应水处理工程中出现的新问题,编者根据近年来科研经验,结合工程设计的实践,并在查阅大量国内外文献基础上,针对当前高浓度难降解废水污染防治与治理技术,介绍了一些废水治理的新理论和新工艺,其中 21 世纪所取得的新成果占有相当大的篇幅,剖析了部分水污染治理技术的机理,并对一些应用实例进行了简述,具体内容如下。

第 1 章论述高浓度难降解有机废水分类以及废水污染预防措施;第 2 章论述了高浓度难降解有机废水物化法处理基本理论;第 3 章论述了针对高浓度难降解有机废水处理的高级氧化技术理论及工艺;第 4 章论述了针对高浓度难降解有机废水治理的近年来发展起来的厌氧生物处理技术;第 5 章论述了处理高浓度难降解的新型好氧生化处理技术;第 6 章论述了制药废水特征以及该行业难处理废水治理技术;第 7 章论述了常见农药生产废水处理技术的研究及工程实例;第 8 章论述了几种轻工行业难降解废水特征、污染防治研究以及废水处理工程实例;第 9 章论述了几种食品加工行业难降解废水特征、污染治理开发以及废水处理工程实例;第 10 章简介了几种精细化工行业难降解废水特征以及废水处理工程实例;第 11 章简介了石油化工行业几种难降解废水特征以及废水处理工程实例;第 12 章简介了军工、市政等行业难降解废水的特性、治理研究以及工程治理的实例。

本书的最大特点是突出高浓度难降解水处理工程的实用性,对理论研究的叙述力求通俗易懂,选取了一些成功运行的高浓度难降解废水处理工程实例进行介绍,其工艺流程和方法具有借鉴意义,能指导工程设计和设备开发。

本书由马承愚、彭英利主编,并负责统稿。哈尔滨工业大学博士生导师姜安玺教授、河北大学申世刚教授主审。参加本书编写的人员还有:梁淑轩、王咏军、陈平、刘俊建、孔惠、李艳华、马承洪、刘丽艳。

在本书的形成及编写过程中,始终得到东华大学环境科学与工程学院、哈尔滨工业大学市政环境工程学院、河北大学化学与环境科学学院的大力支持。河北科技大学的白天雄、白晓勇等也做了大量工作,作者多为高等学校教师,书中不少内容为自己教学积累或撰写的讲义,在此对各位做出的贡献一并表示感谢。

由于编者水平有限,不妥之处在所难免,敬请读者赐教。

编 者

2006 年 10 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 难降解有机物的评价	1
1.1.1 化学需氧量及生化需氧量	1
1.1.2 优先控制污染物	2
1.1.3 难降解的原因	2
1.1.4 特殊难降解有机污染物——持久性有机污染物	4
1.2 高浓度难降解有机污染物的分类	4
1.2.1 多环芳烃类化合物	4
1.2.2 杂环类化合物	5
1.2.3 氯代芳香族化合物	6
1.2.4 有机氰化物	6
1.2.5 酚和甲酚类化合物	6
1.2.6 氮基化合物	6
1.2.7 有机合成高分子化合物	6
1.3 高浓度难降解有机污染物的危害	7
1.3.1 急性中毒	7
1.3.2 慢性中毒	7
1.3.3 潜在毒性	8
1.3.4 危害生态环境	8
1.4 难降解有机污染物治理对策	9
1.4.1 针对不同水质情况分类处理	9
1.4.2 加强预处理并开发各类组合工艺	9
1.4.3 强化常规生化处理法	10
1.4.4 增加常规生物处理的后处理工艺	10
1.5 清洁生产工艺	10
1.5.1 清洁生产	10
1.5.2 几种重污染行业清洁生产的技术	12
参考文献	17
第 2 章 高浓度难降解有机废水物化法处理技术	18
2.1 萃取法	18
2.1.1 液-液萃取及超临界萃取	18
2.1.2 萃取剂	20
2.1.3 液-液萃取过程及操作流程	20
2.1.4 萃取设备	21
2.1.5 萃取法在高浓度难降解有机废水中的应用	23
2.2 吸附法	24
2.2.1 吸附原理	24
2.2.2 影响吸附的因素	25
2.2.3 吸附剂	26

2.2.4	吸附工艺和设备	27
2.2.5	吸附法在高浓度难降解有机废水处理中的应用	28
2.3	离子交换法	29
2.3.1	离子交换原理	29
2.3.2	离子交换剂	29
2.3.3	离子交换工艺及设备	31
2.3.4	离子交换法在高浓度难降解有机废水处理中的应用	31
2.4	膜分离法	32
2.4.1	反渗透法	32
2.4.2	超滤法	34
2.4.3	膜分离法在高浓度难降解有机废水中的应用	34
2.5	浮上法	35
2.5.1	基本原理	35
2.5.2	浮上法流程与设备	37
2.6	化学沉淀法	38
2.6.1	基本原理	38
2.6.2	化学沉淀法在高浓度难降解有机废水中的应用	38
	参考文献	39
第3章	高级氧化技术	40
3.1	湿式氧化法	40
3.1.1	概述	40
3.1.2	基本原理	40
3.1.3	湿式氧化技术特点	41
3.1.4	湿式氧化的影响因素	42
3.2	超临界水氧化技术	43
3.2.1	概述	43
3.2.2	基本原理	44
3.2.3	超临界水氧化的特点	45
3.2.4	超临界水氧化氧气的量及反应热	46
3.2.5	超临界水氧化工艺	46
3.2.6	超临界水氧化法的应用	46
3.3	Fenton 试剂法	50
3.3.1	Fenton 试剂简介	50
3.3.2	Fenton 试剂的催化机理及氧化性能	51
3.3.3	Fenton 试剂类型	52
3.3.4	影响 Fenton 反应的因素	53
3.3.5	Fenton 试剂在处理难降解有机废水中的应用	55
3.4	焚烧	55
3.4.1	有机废液焚烧处理技术	56
3.4.2	焚烧炉分类	56
3.4.3	有机废液热值	59
3.4.4	焚烧的应用	60
3.5	光化学氧化	60
3.5.1	概述	60
3.5.2	光化学氧化的基本原理	61

3.5.3 光化学氧化工艺在难降解废水处理中的应用	62
3.6 超声氧化	64
3.6.1 概述	64
3.6.2 超声氧化的基本原理	64
3.6.3 超声降解水中有机污染物效果的影响因素	65
3.6.4 超声降解水中难降解有机污染的研究及应用	66
参考文献	67
第4章 高浓度难降解有机废水厌氧生化处理技术	71
4.1 厌氧生化处理技术的特点	71
4.1.1 厌氧消化机理简介	71
4.1.2 厌氧过程的主要影响因素	71
4.1.3 厌氧工艺的优缺点	74
4.2 高浓度难降解有机废水厌氧处理工艺	75
4.2.1 厌氧生物接触工艺	76
4.2.2 厌氧生物滤池	78
4.2.3 上流式厌氧污泥床(层)反应器	79
4.2.4 其他厌氧反应器	82
4.3 高浓度难降解有机废水厌氧处理技术发展趋势	83
4.3.1 厌氧处理技术的发展历程与高浓度难降解有机废水的处理	83
4.3.2 两相厌氧与水解酸化处理技术	85
参考文献	87
第5章 高浓度难降解有机废水好氧生化处理技术	89
5.1 有机废水好氧处理原理	89
5.1.1 有机物生物降解	89
5.1.2 废水好氧生物净化	91
5.2 常见好氧生物处理工艺	92
5.2.1 SBR法	92
5.2.2 AB法	98
5.2.3 氧化沟法	100
5.2.4 膜生物反应器	104
5.2.5 其他好氧生物处理方法	108
5.3 好氧生物技术处理高浓度难降解有机废水的研究方向	110
5.3.1 高效工程菌的开发和利用	110
5.3.2 组合工艺应用	111
5.3.3 完全混合流态的利用	111
参考文献	111
第6章 制药废水处理技术	113
6.1 制药行业生产废水特性	113
6.1.1 发酵类生物制药废水的特点	113
6.1.2 化学制药废水的特点	115
6.1.3 其他制药废水的特点	115
6.2 制药废水处理技术概况	116
6.2.1 制药废水生物处理技术	116
6.2.2 制药废水物化处理技术	121
6.2.3 其他处理方法的研究及应用情况	124

6.3 制药废水处理技术的发展	127
6.3.1 高浓度难降解制药废水的处理技术探索	127
6.3.2 制药废水厌氧生物处理技术关键	130
6.3.3 高效可行的制药废水生物处理技术	133
6.4 制药废水处理工程实例	134
6.4.1 发酵制药废水处理工程实例	134
6.4.2 合成制药废水处理工程实例	136
6.4.3 植物提取制药废水处理工程实例	139
参考文献	142
第7章 农药行业难降解废水处理	143
7.1 农药行业难降解废水的性质	143
7.1.1 敌敌畏废水	143
7.1.2 甲胺磷废水	145
7.1.3 久效磷废水	146
7.1.4 三唑磷废水	148
7.1.5 马拉硫磷废水	149
7.1.6 辛硫磷废水	150
7.1.7 毒死蜱废水	152
7.1.8 氧乐果废水	154
7.1.9 乐果废水	155
7.1.10 抗蚜威废水	159
7.1.11 啉蚜威废水	160
7.1.12 丙烯菊酯废水	161
7.1.13 十三吗啉废水	162
7.1.14 氯磺隆废水	163
7.1.15 草甘膦废水	164
7.1.16 2,4-滴与 2,4-滴丁酯废水	164
7.1.17 三环唑废水	165
7.2 农药生产高浓度难降解废水处理工程实例	165
7.2.1 氧乐果废水处理工程	165
7.2.2 十三吗啉农药废水处理工程	168
7.2.3 甲醇废水处理工程	169
参考文献	171
第8章 轻工业难降解有机废水处理工程	173
8.1 造纸黑液的性质及处理运行实例	173
8.1.1 造纸黑液废水性质	173
8.1.2 造纸黑液处理开发	174
8.1.3 黑液处理工程实例简介	182
8.2 制革废水性质及其处理实例	185
8.2.1 制革废水性质	185
8.2.2 制革废水处理	186
8.2.3 处理工程实例	193
8.3 洗涤剂生产废水性质及其处理实例	197
8.3.1 洗涤剂生产废水性质	197
8.3.2 清洗剂废水处理研究	198

8.3.3 工程实例·····	201
参考文献·····	206
第9章 食品行业高浓度难降解废水处理 ·····	208
9.1 味精废水性质及处理工艺·····	208
9.1.1 味精废水的性质·····	208
9.1.2 味精生产废水处理工艺·····	209
9.1.3 味精废水处理工程实例·····	211
9.2 淀粉废水·····	218
9.2.1 淀粉废水特性·····	218
9.2.2 淀粉废水的处理工艺·····	219
9.2.3 淀粉废水处理工程实例·····	220
9.3 柠檬酸废水·····	224
9.3.1 柠檬酸生产废水来源及其水质特征·····	225
9.3.2 柠檬酸生产废水处理工艺·····	225
9.3.3 柠檬酸废水处理工程实例·····	227
9.4 酱油生产废水·····	232
9.4.1 酱油废水的特点·····	232
9.4.2 酱油废水处理工艺·····	233
9.4.3 酱油生产废水处理工程实例·····	235
参考文献·····	240
第10章 精细化工行业难降解废水处理工程及开发 ·····	243
10.1 精细化工行业难降解废水性质·····	243
10.1.1 精细化工废水的来源及分类·····	243
10.1.2 精细化工废水的特点·····	244
10.1.3 精细化工废水处理流程·····	245
10.2 精细化工行业难降解废水处理工程实例·····	246
10.2.1 絮凝—氧化—微电解—吸附处理活性染料废水·····	246
10.2.2 厌氧水解酸化-生物接触氧化法处理含盐高浓度抗生素有机废水·····	248
10.2.3 酵母菌处理赖氨酸生产废水处理工程设计·····	249
10.2.4 二级生化处理加活性炭吸附处理聚酰亚胺生产废水工程设计·····	250
10.3 精细化工行业难降解废水处理开发·····	252
10.3.1 生物处理技术·····	252
10.3.2 物化法处理·····	253
参考文献·····	255
第11章 石油化工行业难降解废水处理工程及开发 ·····	257
11.1 石油化工行业难降解废水性质·····	257
11.1.1 油田废水·····	257
11.1.2 海洋石油开发废水·····	258
11.1.3 石油炼制废水·····	258
11.1.4 石油化工废水·····	260
11.1.5 化纤废水·····	261
11.2 石油化工行业难降解废水处理工程实例·····	262
11.2.1 炼制废水处理实例·····	262
11.2.2 石油化纤废水处理实例·····	263
11.2.3 山东省利津炼油厂废水处理工程实例·····	267

参考文献	269
12 其他行业难降解废水处理工程及开发	270
12.1 炸药行业难降解废水污染特性及处理方法	270
12.1.1 废水的性质及其危害	270
12.1.2 废水处理方法	270
12.1.3 炸药废水的处理实例	275
12.2 芥子气的污染特性及其处理	277
12.2.1 芥子气的污染特性	277
12.2.2 芥子气的处理方法	277
12.3 火箭推进剂处理	278
12.3.1 火箭推进剂性质及其危害	278
12.3.2 火箭推进剂的污水处理方法	278
12.4 垃圾渗滤液处理	281
12.4.1 垃圾渗滤液的特性	282
12.4.2 垃圾渗滤液处理的研究	283
12.4.3 工程实例	288
参考文献	290

第 1 章 绪 论

目前,在国内易降解的有机污染物基本得到了有效治理,而难降解的有机污染物仍未得到根本治理,甚至有部分高浓度难降解废水直接排放。这里除了由于资金和管理的问题之外,其中主要的原因还是没有寻找到适用对路的治理技术。对这类有机污染物的控制成为了水污染防治中的新课题。本章将着重介绍难降解有机物污染的特性、难降解有机污染物特性、难降解有机物对人体健康的危害、难降解有机污染物控制的源头治理——清洁生产工艺及通常处理工艺。

1.1 难降解有机物的评价

1.1.1 化学需氧量及生化需氧量

难降解有机物是指在微生物不能降解,或在任何环境条件下不能以足够快的速度降解而使它在环境中累积的化合物,其所处的废水称为难降解有机废水。可生物降解性是指有机物能被微生物分解成无害化小分子化合物的性能,生物降解也可以认为是微生物将有机物原有的化学结构和物理化学性质进行改变的过程。由于有机污染物的组成比较复杂,要想测定各种有机污染物的浓度比较困难,通常用化学需氧量和生化需氧量来表示。

化学需氧量为氧化有机物所需的氧量,实际上是间接表示废水中有机物的浓度,用 COD (chemical oxygen demand) 表示,由于废水中有机污染物成分不同,可以分为可生化降解的有机物的 COD 部分 (用 COD_B 表示) 和不可生化降解的有机物的 COD 部分 (用 COD_{NB} 表示),其关系式为:

$$COD = COD_B + COD_{NB} \quad (1-1)$$

生化需氧量 (biochemical oxygen demand, BOD) 表示在有氧的情况下,由于微生物 (主要是细菌) 的作用,可降解有机物稳定化所需要的氧量,其中 BOD 值与氧化的时间和环境温度有关,目前世界上大多数国家采用 20°C 、5 天的反应条件作为标准值,通常用 BOD_5 来表示。也就是说 BOD_5 是 COD_B 中的一部分,由于各有机废水中有机物性质存在较大的差异, BOD_5 在 COD_B 中的份额也有差异。因此式 (1-1) 可改写成:

$$COD = COD_{NB} + BOD_5 + \dots \quad (1-2)$$

无论有机物浓度用何种方式表示,但通常用 BOD_5 与 COD 比值来表示有机废水可生化的性能。 BOD_5/COD 称为可生化比。 BOD_5/COD 越高,说明该废水被微生物氧化降解的性能就越好。有机废水中, BOD_5/COD 大于 0.3 时,通常认为该废水是可生化性的,采用生化法进行处理较适宜, BOD_5/COD 越高,往往表示生化法处理效果会越好。

目前,国内外已建立了多种评估难降解有机物的测试法,主要方法如表 1-1 所示。上述方法中最常用的方法主要是水质指标法和瓦氏呼吸仪法。水质指标法是测定 BOD_5/COD 作为有机物评价指标。如果 $BOD_5/COD < 0.3$,则认为该有机物可生化性差,是难降解有机物。瓦氏呼吸仪法是根据有机物好氧生化呼吸线与内源呼吸线的比较,来判断有机物的可生化性。当生化呼吸线与内源呼吸线基本重合或生化呼吸线在内源呼吸线之下,则此有机物为难降解有机物。

表 1-1 难降解有机物的测试方法

分 类	方 法	评 价
根据耗氧量	水质指标法 瓦氏呼吸仪法	比较简单,但精度不高,粗略反映有机物的好氧降解性能 较好地反映微生物好氧氧化分解特性,但试验水量小对结果有影响,且误差大
根据微生物去除有机物的效果	基质去除率法 微生物摇床试验法 间歇式活性污泥法 活性污泥模型试验	操作简单,但在静态条件下混合及充氧不好 生物作用条件好,但吸附对测定有一定影响 试验结果可靠,但不能模拟实际运行条件 结果最为可靠,但方法较为复杂
根据 CO ₂ 产量	斯特姆测试法	系统复杂,可反映有机物无机化程度
根据微生物生理生化指标	ATP 测试法	脱氢酶测试法、细菌标准平板计数测试法

1.1.2 优先控制污染物

各国对难降解有机污染物的评价也不同,美国环境保护署(EPA)率先在 20 世纪 70 年代组织专家对多种污染物的毒性、生物降解性及其在水体中出现的概率进行了系统研究,并于 1977 年提出了 65 类 129 种优先控制的污染物,其中有机物为 114 种,占 88.4%。
114 种优先控制的有机物名单见表 1-2。

表 1-2 美国 EPA 规定的优先控制的有机污染物

类 别	种 类
可吹脱的有机物(31 种)	挥发性卤代烃类 26 种(氯仿、溴仿、氯甲烷、溴甲烷、氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、氯苯等), 苯系物 3 种(苯、甲苯、乙苯)及丙烯醛,丙烯腈
酸性、中性介质可萃取的有机物(46 种)	二氯苯、三氯苯、六氯苯、硝基苯类、邻苯二甲酸酯类、多环芳烃类(芴、荧蒹、苯并[a]芘)、联苯胺、N-亚硝基二苯胺
碱性介质可萃取的有机物(11 种)	苯酚、硝基苯酚、二硝基苯酚、二氯苯酚、三氯苯酚、五氯苯酚、对氯间甲苯酚
杀虫剂和多氯联苯(26 种)	α -硫丹、 β -硫丹、 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、艾氏剂、狄氏剂、4,4'-滴滴涕、七氯、氯丹、毒杀芬、2,3,7,8-四氯二苯并对二噁英、多氯联苯

1989 年 4 月国家环保局提出了适合我国国情的“水中优先控制污染物”(China preferred controlled pollutant in water)名单,俗称“黑名单”(black list),包括 14 类 68 种化学污染物,其中 58 种属有机物,见表 1-3。

1.1.3 难降解的原因

难降解有机物是指微生物不能降解或在任何环境条件下不能以足够快的速度降解以阻止它在环境中积累的有机物。所谓难降解(难生物降解)是相对于易生物降解而言的,所谓的“难”、“易”又是针对所在的系统而言的。对于自然生态环境系统,如果一种化合物滞留可达几个月或几年之久,则被认为是难于生物降解;对于人工生物处理系统,如果一种化合物经过一定的处理,在几小时或几天之内还未能被分解或消除,则同样被认为是难于生物降解的。在自然界中,有机污染物的分解方式可以大体分为光化学分解、化学分解和生物分解三种类型。光化学分解是有机物在紫外至可见光范围波长的辐射下,分子吸收光量子而进行的光化学转化,成为其他化合物。有机物的化学分解包括水中有机污染物的水解作用、氧化还原等作用,改变原有有机污染物的分子结构,发生化学转化。生物分解是水中微生物通过酶催化反应来分解有机物,在微生物代谢时,一些有机物作为食物源提供能量和提供细胞生长所需的碳。其中生物分解起着主要的作用。

表 1-3 我国“水中优先控制污染物”中的有机污染物

类 别	种 类
挥发性氯代烃	二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、三溴甲烷
苯系物	苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯
氯代苯类	氯苯、邻二氯苯、对二氯苯、六氯苯
酚类	苯酚、间甲酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚、对硝基酚
硝基苯类	硝基苯、对硝基苯、2,4-二硝基苯、三硝基苯、对三硝基苯、三硝基甲苯
苯胺类	苯胺、二硝基苯胺、对硝基苯胺、二氯硝基苯胺
多环芳烃类	萘、荧蒽、苯并[<i>b</i>]荧蒽、苯并[<i>k</i>]荧蒽、苯并[<i>a</i>]芘、茚并[1,2,3- <i>c,d</i>]芘、苯并[<i>g,h,i</i>]芘
酞酸酯类	酞酸二甲酯、酞酸二丁酯、酞酸二辛酯
农药	六六六、敌敌畏、乐果、对硫磷、甲基对硫磷、除草醚、敌百虫
丙烯腈	丙烯腈
亚硝胺类	<i>N</i> -亚硝基二乙胺、 <i>N</i> -亚硝基二正丙胺

形成化合物难于生物降解的原因有如下两方面。

一是由废水中化合物本身的化学组成和结构来决定，当某一有机污染物结构相对稳定，很难通过微生物的氧化还原、脱羧、脱氨、水解等作用使其转化为无机物，即完全降解，使其具有抗微生物降解性，如芳香族有机物 C—C 键能为 518kJ/mol，而直碳链有机物 C—C 键能为 330kJ/mol，因此前者化合物 C—C 键断开需较大的能量，芳香族类有机废水一般难处理。而 C=C 直碳链为 611kJ/mol，因此含“C=C”键有机物也较含“C—C”键有机物难处理。

二是水的环境因素，包括废水中物理因素（如温度、化合物的可接近性等）、化学因素（如 pH 值、化合物浓度、氧化还原电位、协同或拮抗效应等）、生物因素（如适合微生物生存的条件、足够的适应时间等）阻止其降解。表 1-4 列出了废水中常见的毒性物质抑制微生物生长的容许浓度。当废水中这些物质的浓度高于或接近该浓度时，水中微生物不易生存或活性下降。

表 1-4 抑制微生物生长的有毒物质的容许浓度

有 毒 物 质	最大浓度/(mg/L)	有 毒 物 质	最大浓度/(mg/L)
三价铬	10	二甲苯	7
铜	1	己内酰胺	100
锌	5	苯胺	150
镍	2	丁酸	500
铅	1	戊酸	3
镉	0.2	甲酸	200
砷	1.2	甲苯	7
焦油和石油	50	二硝基甲苯	12
烷基苯磺酸钠	15	酚	100
拉开粉	100	甲醛	100
硫化物(以 S 计)	40	硫氰酸铵	800
氯化钠	10000	氰化钾	8~9
六价铬	2~8	醋酸铵	600
铁	100	吡啶	400
镉	1~5	硬脂酸	300
氰(以 CN 计)	2	氯苯	10
苯胺	100	间苯二酚	100
苯	100	邻苯二酚	100
甘油	5	苯二酚	15

注：1. 表中的污染物浓度指常规生化处理的抑制浓度，对于专项微生物经过驯化后，可能抑制浓度会有所提高。

2. 表中浓度一般按日平均浓度考虑。

1.1.4 特殊难降解有机污染物——持久性有机污染物

在难降解的污染物中，又将一些极难降解的污染物称为持久性有机污染物（persistent organic pollutants, POPs），这类污染物与常规污染物不同，在环境中不易降解、存留时间较长（在水体中的半衰期大多为几十天至 20 年，个别长达 100 年；在土壤中半衰期大多为 1~12 年，个别长达 600 年），可以通过大气、水的输送而影响到区域和全球环境，并可通过食物链富集（它们的生物富集因子高达 4000~70000），最终严重影响人类健康。这些物质可能造成人体内分泌系统紊乱，生殖和免疫系统受到破坏，并诱发癌症和神经性疾病。研究表明，妇女乳腺癌和多氯联苯污染有关，近年来的男性精子数量大幅下降也与持久性有机污染物污染有关。POPs 除具环境持久性、生物累积性、高毒性外，还具有长距离迁移能力，如持久性有机污染物之一的多氯联苯进入水体后，通过水体中多次“蒸馏”而迁移到地球两极，在北极的哺乳动物体内也检测到了多氯联苯成分。

经过历时 4 年的多轮政府间谈判委员会的艰苦努力，2001 年 5 月 22 日在瑞典斯德哥尔摩召开了全球外交全权代表大会，通过了《关于持久性有机污染物（POPs）的斯德哥尔摩公约》（以下简称 POPs 公约），该公约划分出了 12 种持久性有机污染物（POPs）对人类健康和环境造成威胁污染物。这 12 种物质大多具有高急性毒性和水生生物毒性，其中有 1 种已被国际癌症研究机构确认为人体致癌物，7 种为可能人体致癌物，其具体内容见表 1-5：

表 1-5 斯德哥尔摩公约优先控制的 12 种有机污染物

中文名称	英文名称	中文名称	英文名称
艾氏剂	Aldrin	灭蚊灵	Mirex
氯丹	Chlordane	毒杀芬	Toxaphene
滴滴涕	DDT	六六六	Hexachlorobenzene
狄氏剂	Dieldrin	多氯联苯	Polychlorinated Biphenyls
异艾氏剂	Endrin	二噁英	Dioxins
七氯	Heptachlor	呋喃类	Furans

POPs 公约已在 151 个国家签署、83 个国家批准。它是继 1987 年《保护臭氧层的维也纳公约》和 1992 年《气候变化框架公约》之后第三个具有强制性减排要求的国际公约，是国际社会对有毒化学品采取优先控制行动的重要步骤。2001 年 5 月 23 日，我国政府签署该公约；2004 年 6 月 25 日，我国十届全国人大常委会第十次会议批准该公约；2004 年 8 月 13 日，我国政府向联合国交存了批准、接受、核准和加入书。按照规定，该公约于 90 天后的 2004 年 11 月 11 日正式对我国生效。作为化学品生产和使用大国，我国面临的 POPs 污染形势相当严重。

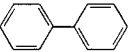
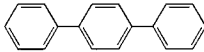
1.2 高浓度难降解有机污染物的分类

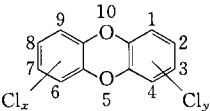
通常，按照有机化合物的结构和特性，可将难降解有机污染物废水分为以下几类：多环芳烃类（PAH）化合物、杂环类化合物、氯化芳香族化合物、有机氰化物、有机合成高分子化合物等。

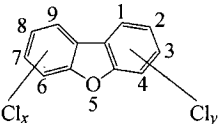
1.2.1 多环芳烃类化合物

多环芳烃类（polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs）属于持久性有机污染物，对人体健康危害极大，具有致癌作用，是至今发现的最多的一类致癌物质，在已发现的 1000 多种致癌物中，多环芳烃类占 1/3 以上，其中，致癌性最强的有苯并 [a] 芘、7,12-二甲基苯

蒽、二苯[a, h]蒽以及3-甲基胆蒽。其次，它又是在环境分布最广的致癌物。近年来的研究表明，多环芳烃不仅存在于水体、土壤中，而且在植物、动物体中都有其成分存在，易与其他有机物结合、稳定性好，不易降解。

多环芳烃类是指两个或两个以上的苯环连在一起的化合物，两个苯环连在一起可以分为三种方式：一类是联苯类，如联苯（）、三联苯（）；第二类

是多苯代脂肪烃，如多氯代二苯并-对-噁英（PCDD、），多氯代二苯并呋

喃（PCDF，），式中 $x + y = 1 \sim 8$ ）；第三类是稠环芳香烃，如萘

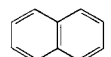
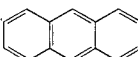
（）、蒽（）。多环芳烃是一种惰性极强的碳氢化合物，由于这种化合物比较稳定，能广泛存在于水环境、土壤和动植物体内，许多国家将其列入优先检测控制的污染物中，美国 EPA 规定 16 种多环芳烃类化合物为优先控制污染物（见表 1-6），我国第一批优先控制的 68 种污染物中也将 7 种多环芳烃列入其中。

表 1-6 美国 EPA 优先控制的 16 种多环芳烃

中文名称	英文名称	分子式	环数	相对分子质量	沸点/℃
萘*	naphthalene	C ₁₀ H ₈	2	128	217
菲	phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	3	178	340
芴	fluorene	C ₁₃ H ₁₀	3	166	298
蒽	anthracene	C ₁₄ H ₁₀	3	178	341
荧蒽*	fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	4	228	384
芘	pyrene	C ₁₆ H ₁₀	4	228	394
苊	chrysene	C ₁₈ H ₁₂	4	228	448
苯并[a]蒽	benzo[a]anthracene	C ₁₈ H ₁₂	4	228	438
苯并[b]荧蒽*	benzo[b]anthracene	C ₂₀ H ₁₂	5	252	481
苯并[k]荧蒽*	benzo[k]anthracene	C ₂₀ H ₁₂	5	252	481
苯并[a]芘*	benzo[a]pyrene	C ₂₀ H ₁₂	5	252	500
苯并[1,2,3,c,d]苊*	benzo[1,2,3,c,d]pyrene	C ₂₂ H ₁₂	6	276	
二苯并[a,h]蒽	dibenz[a,h]anthracene	C ₂₂ H ₁₄	5	278	升华
苯并[g,h,i]苊*	benzo[g,h,i]perylene	C ₂₂ H ₁₂	6	276	542
亚二氢苊	acenaphthylene	C ₁₂ H ₈	3	152	275
二氢苊	acenaphthylene	C ₁₈ H ₁₀	3	154	279

注：带“*”的为我国优先控制的有机污染物。

人为工业生产活动排放进入水体的大量多环芳烃，主要来自石油化工生产企业的石油裂解、煤焦油提炼以及炼焦等。从全球范围来估计，每年排放的多环芳烃类达到 5000t 以上。

1.2.2 杂环类化合物

杂环类化合物是一类其环上由两种或更多种原子构成的有机化合物，环上除碳原子外，其他杂原子通常为硫、氮、氧原子，环数由一元环、二元环及多元杂环，而且环上还可以附有各种取代基，这样就构成了较大的体系组成，杂环化合物占全部有机化合物中的 1/3 以上，是一类重要的有机污染物。

含杂环类化合物的工业废水主要来自石油化工及焦化废水、染料废水、橡胶废水、农药

废水以及制药废水。

1.2.3 氯代芳香族化合物

氯代芳香族化合物从结构上讲是指芳香烃及其衍生物中的一个或几个氢原子被氯原子取代的产物。它们用于化工原料、医药及染料的中间体，作为溶剂、润滑剂、杀虫剂、绝缘材料、传热介质、除草剂、增塑剂等。在工业生产过程中，由于原料生成产品的转化率低，造成大量该类化合物成为废弃物排放，这些污染物大多具有毒性和“三致”的作用，是一类污染面广的难降解有机污染物。在美国 EPA 所列的 114 种优先控制的有机污染物中，氯代芳香族化合物占 22%，含有该类污染物的废水主要为染料废水、农药废水、造纸废水等。

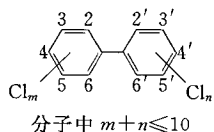


图 1-1 多氯联苯 (PCBs) 母体结构

在氯代芳香族化合物中，多氯联苯 (PCBs) 是典型的毒性较大的一类物质，它是一组由一个或几个氯原子取代联苯分子中氢原子而形成的氯代芳香烃类化合物。根据联苯分子中氢原子取代的不同方式，有 209 种同类物。结构通式如图 1-1 所示。目

前，全世界多氯联苯产量远超过 100 万吨，其中 25%~35% 直接排入环境。我国多氯联苯年产量达到上万吨，主要用于电力容器的浸渍剂，这些生产的电力容器在使用过程中，往往出现浸渍剂直接泄漏，出现污染环境情况。另外，一些油漆厂使用多氯联苯添加剂，生产罩光漆、防腐漆，也会将污染物排入水体。

1.2.4 有机氰化物

最常见的氰化物有丙烯腈、乳腈等，主要存在于石油化工及人造纤维等有机废水中，另外在焦化工业煤气洗涤废水中也含有一定量的有机氰化物。煤气发生炉废水中有机氰化物浓度为 100~500mg/L (以含烟煤为原料)，高炉煤气洗涤废水含氰浓度达到几十毫克每升，有机玻璃单体合成废水含氰浓度则达到数百至数千毫克每升。

1.2.5 酚和甲酚类化合物

该类化合物包括氯化酚、硝基酚、烷基酚和含取代基的甲酚等，这类有机化合物的相对分子质量一般为 100~200 之间，在水中的溶解度较高，COD 浓度可以达到上千毫克每升至几万毫克每升，当这类有机物在水中的浓度较高或含有其他取代基时，其生物降解性会大大降低。

1.2.6 氨基化合物

氨基化合物包括烷基胺、亚硝胺和卤代苯胺等，该类化合物在水中溶解度较高，其 COD 浓度可以达到上万毫克每升。

1.2.7 有机合成高分子化合物

1.2.7.1 合成农药

目前，世界上生产、使用的合成农药达到 1000 多种，全世界化学农药的产量 (以有效成分计) 约 200 万吨，主要是有机氯、有机磷和氨基甲酸酯类等。随着发达国家对环境保护力度不断加大，农药的生产逐渐转移到发展中国家，因此我国的农药产量也不断增加，目前，年产量达到 20 万吨以上。这些农药主要包括以下几种。

(1) 有机氯杀虫剂 如艾氏剂、氯丹、滴滴涕、七氯、硫丹、甲六氯等，相对分子质量一般为 300~400，在水中溶解度较小，多数有机氯杀虫剂难以被化学法和生化法降解，因此在环境中滞留时间很长，存留于水体、土壤、动植物体以及人体内。

(2) 有机磷杀虫剂 该类杀虫剂包括马拉硫磷、二嗪农等，其相对分子质量在 275~