

张利民 夏明芳
吴海锁 王志良

著



工业有机毒物废水治理 及饮用水微量有机毒物处理 技术研究



河海大学出版社

责任编辑: 毛积孝
封面设计: 杭永鸿

工业有机毒物废水治理 及饮用水微量有机毒物处理 技术研究



ISBN 7-5630-2187-6



9 787563 021871 >

ISBN 7-5630-2187-6/X·3

定价: 28.00元

工业有机毒物废水治理 及饮用水微量有机毒物处理 技术研究

张利民 夏明芳 著
吴海锁 王志良

河海大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

工业有机毒物废水治理及饮用水微量有机毒物处理
技术研究/张利民著. —南京:河海大学出版社, 2005. 11
ISBN 7-5630-2187-6

I. 工... II. 张... III. ①工业废水—废水处理—研究 ②饮用水—给水处理—研究 IV. ①X703
②TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 127477 号

书 名/工业有机毒物废水治理及饮用水微量有机毒物处理技术研究

书 号/ISBN 7-5630-2187-6/X·3

责任编辑/毛积孝

责任校对/袁 铭

封面设计/杭永鸿

出 版/河海大学出版社

地 址/南京市西康路 1 号(邮编:210098)

电 话/(025)83737852(总编室) (025)83722833(发行部)

经 销/江苏省新华书店

印 刷/南京捷迅印务有限公司

开 本/850 毫米×1168 毫米 1/32

印 张/8.375

字 数/218 千字

版 次/2005 年 11 月第 1 版 2005 年 11 月第 1 次印刷

定 价/28.00 元

前 言

有机毒物污染是现代社会面临的严峻挑战,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,已知的有机物种类超过 700 万种,全球合成有机物总量已达 2.5 亿 t。近二十年来随着我国工业经济的迅猛发展,我国的化工、医药、农药、染料及其中间体等生产废水每年的排放量超过十亿吨。大量有机毒物(尤其是“三致”物质和“持久性有机污染物”)进入环境,对人类健康和生态环境构成严重威胁。世界卫生组织和国际癌症病研究机构通过大量的数据和材料证实,80%~90%的癌症与环境因素有关,其中由化学性因素引起的肿瘤占 90%。目前对于高浓度、高盐含量、难降解有机毒物废水的治理或技术不成熟,或经济上不可行,缺少高效、经济、适合我国国情的治理技术;而绝大多数给水处理厂仍采用传统的混凝沉淀、砂滤、投氯消毒处理工艺,几乎没有针对有机毒物的处理单元。因此,加快有机毒物治理技术开发与应用,加强有机毒物污染控制管理,已成为环境保护领域亟待解决的难题。

自 20 世纪 90 年代以来,我们先后承担了多项有机毒物污染治理技术领域的课题,重点开展了超声波技术、光催化氧化技术、电催化氧化技术、膜生物反应器技术、化学催化氧化技术等工业污染源有机毒物治理技术及饮用水原水微量有机毒物处理技术研究,部分技术实现了工业化应用。本书就是这些研究的总结,概括了我们近年来的研究成果,可供专业人员参考。

本研究由张利民研究员主持完成。第一、三章由夏明芳、吴海锁完成;第二章由郑正完成;第四章由蔡乃才、王志良、李国平完成;第五章由沈树宝、张利民完成;第六章由吴志超、王志良完成;第七章由邹敏、张利民完成;第八章由于鑫、夏明芳、高蓉菁完成。参加研究工作的还有靳强、陆继来、姜伟立、喻学敏、梁志冉、范俊、王子银等。

本研究是在江苏省环保厅史振华厅长倡导下启动的,他在课题的立项、技术路线、实施和应用推广等方面给予了悉心的指导和帮助,为本研究工作倾注了大量心血,课题组在此深表谢意!本研究还得到江苏省科技厅和环保厅的专项资助,在此一并表示感谢!

因作者学术水平与实践经验所限,时间仓促,书中缺点和错误在所难免,敬请读者及同行专家批评指正。

作 者

2005 年 9 月

目 录

第一章 水环境有机毒物污染及控制现状	1
1.1 国内外有机毒物污染现状	1
1.2 工业污染源有机毒物主要来源	2
1.3 国内外水环境有机毒物控制现状及存在问题.....	19
1.4 有机毒物控制实用技术及发展趋势.....	21
第二章 超声波技术处理有机毒物废水的研究	26
2.1 概述.....	26
2.2 超声波降解硝基苯废水的研究.....	27
2.3 超声吹脱降解氯苯废水的研究.....	35
2.4 小结.....	40
第三章 复合二氧化钛纳米材料光催化氧化降解有机氟化物的研究	42
3.1 概述.....	42
3.2 光催化涂料的制备.....	49
3.3 光催化降解有机氟化物的研究.....	58
3.4 小结.....	70
第四章 光电催化反应器的开发及其处理工业有机废水的研究	71
4.1 概述.....	71
4.2 光电反应器的结构.....	73
4.3 高比表面三维粒子群电极的制造和特性.....	75
4.4 多相电化学催化电极的制备.....	76

4.5	负载型 TiO_2 光催化电极制备及其性能	78
4.6	最佳反应参数(技术参数).....	79
4.7	模拟工业污水中有机毒物的去除.....	79
4.8	活性炭粒子群电催化技术处理氯苯和硝基苯废水中 试研究.....	81
4.9	其他几种实际工业污水的处理效果	110
4.10	小结.....	113
第五章 仿生膜生物反应器处理高浓度有毒农药废水的应用 研究.....		
5.1	概述	115
5.2	试验方法	115
5.3	研究内容	116
5.4	装置开发与设计	116
5.5	结果与讨论	118
5.6	小结	129
5.7	改进建议	130
第六章 膜生物反应器应用过程中膜污染与膜清洗技术的 研究.....		
6.1	概述	131
6.2	研究内容、试验装置和测试指标.....	132
6.3	分置式毛细管膜组件污染过程及污染控制	133
6.4	分置式中空纤维膜组件污染过程及污染控制	142
6.5	一体式平片膜组件污染过程及污染控制	147
6.6	膜清洗技术的研究	155
6.7	污染清洗的进一步研究	164
6.8	膜生物反应器处理高浓度有机废水应用实例	169
6.9	小结	177



第七章 化学催化氧化法处理高浓度有机废水的中试研究..... 179

7.1 概述 179

7.2 含酚废水的中试研究 179

7.3 农药废水处理应用实例 185

7.4 小结 188

第八章 饮用水源有机毒物处理中试平台及相关技术研究..... 189

8.1 概述 189

8.2 中试平台设计与建设 196

8.3 生物预处理—常规组合工艺 210

8.4 生产规模沉淀池出水—生物活性滤池组合 216

8.5 生物预处理—混凝—沉淀—生物活性滤料滤池 220

8.6 生物预处理—混凝—沉淀—砂滤—O₃—BAC—GAC—
NF 组合 223

8.7 生产规模滤后水(混凝—沉淀—砂滤)—O₃—BAC—
GAC—NF 组合工艺 228

8.8 以光催化氧化技术为核心的工艺组合 241

8.9 各工艺运行成本分析 251

8.10 小结..... 252



第一章 水环境有机毒物 污染及控制现状

1.1 国内外有机毒物污染现状

有机毒物是指对生物体生命或人体健康造成危险的有机化合物。如“三致”物质和“持久性有机污染物”。“三致”物质具有致癌、致畸、致突变特性；持久性有机污染物可造成内分泌混乱、生殖系统和免疫系统破坏、发育异常及癌症等。

有机毒物的数量成千上万，合成有机化学品的不断问世，使这类污染物的种类还在不断增加。自 20 世纪 70 年代 Simmon 发现自来水中存在致突变性有机污染物以来，在自来水及其水源水中先后发现多种遗传毒性物质。美国 EPA 水质调查发现供水系统中有机污染物 2110 种，饮用水中含 765 种。1994 年以来，美国在饮用水中发现了 100 多种合成有机物，如多氯联苯、多环芳烃等，具有“三致”作用。美加五大湖是北美乃至全世界重要湖泊群之一，1999 年的监测数据表明其中首要污染物就是包括有机物在内的毒性物质。由于有毒污染物的高残留性，目前五大湖鱼类体中仍能检测出 1970 年以来已禁止使用的有毒污染物，如多氯联苯、滴滴涕、二恶英、狄氏剂。亚洲湖泊普遍存在的问题除氮磷以外也是有机污染问题。

随着工业的迅速发展，目前我国不仅面临由传统污染物引起的水环境富营养化和好氧有机污染，而且还面临水环境有机毒物污染的严峻挑战。近几年来，我国不少水体已遭到不同程度的有机毒物污染，甚至在某些饮用水原水中检出众多的有机毒物。水利部门对珠江、长江等 14 个典型河段进行了有机物污染状况调查检测，共检

出 197 种有机化合物“三致”物质 25 种，被美国环保局列出的优先污染物达 53 种。据统计，在我国的 7 大水系 110 个重点河段中，不适合作饮用水源的河段已接近 40%，城市水域中 78% 的河段不适合作饮用水源，约 50% 的城市地下水受到污染，水源污染加剧了我国水资源短缺的矛盾。

江苏是我国经济发展最快的省份之一，近二十年来各个行业得到迅猛发展，为全国的经济发展作出了重要贡献，但同时也加剧了我省水域的环境污染，特别是使水体中增加了种类繁多的有机毒物。长江水系 11 个测点中检出率大于 50% 的有机物有 23 种，其中主要为苯系物、卤代脂肪烃、多环芳烃等。

1.2 工业污染源有机毒物主要来源

(1) 钢铁工业

钢铁工业废水对环境的影响主要是由于未经处理或处理不达标就渗透而污染地下水、或排放至河道污染河流。钢铁工业用水量大、污染程度高，污染物存在于清洗煤气、高炉水渣、冲轧钢铁屑等的洗涤水中，其中含有固体悬浮物、氧化物、酚、氨和铁屑以及酸洗的酸性废水，有机毒物主要种类有酚、氰化物、醛、吡啶等。

(2) 化学工业

化工原料及化学品制造业包括化学矿山、基本化工原料、化学肥料、无机盐、氯碱、农药、染料、有机原料、合成材料、助剂、添加剂、化学试剂、涂料及无机颜料、橡胶加工和感光材料等多个行业，按废水中所含主要污染物分包括含氰废水、含酚废水、含硫废水、含氨废水、含铬废水、含砷废水、含有机磷废水、含有机氯废水及有机氟废水。化工污染物大多是在生产过程产生的，主要有化学反应不完全所产生的废料、副反应所产生的废料、设备和管道的泄露和残留等。化工行业废水排放量大，废水中污染物成分复杂且污染物含量高，主要有有机毒物有氰化物、挥发酚、有机酸类、有机氟化物、有机氯化物、有机

磷化物、醛类、酮类、酯类、醚类、环氧化合物、芳香化合物、含氮杂环化合物、硝基化合物、胺基化合物，这些污染物毒性较大。化学工业排出的废水中含有的氰、酚、有机氟及有机氯、有机磷、蒽醌、萘系及硝基化合物 均为致毒、致癌、致突变的物质 对人类环境和生态都会造成危害和破坏；含有酚、氰的废水对生物和微生物有剧毒性；含有机氯化物的废水不易生物降解，会在生物体内积累而造成中毒；含有多环烃基化合物、芳香族胺以及含氮杂环化合物等的废水可致癌。

（3）造纸工业

造纸工业是污染较严重的行业，排放的主要污染物有纤维和纤维细料悬浮物 半纤维素、甲醇、醋酸、蚁酸、糖类 等低分子量的易生物降解有机物；木素和大分子碳水化合物等难降解的有机物；黑液中含有的松香酸和不饱和脂肪酸和硫化氢、甲基硫、甲基醚、多种含氮有机物（包括二恶英）等有毒物质。在制浆造纸过程中，排出大量带色废水，生化需氧量高，还排放恶臭和刺激性气体及大量的固体废物，其中以废水的危害最大。有机毒物主要包括酚类、氰化物、甲基硫、甲基醚、含氮化合物、多糖类、有机胶体物质等 这些化合物在水中较难生物降解。

（4）制革工业

制革过程中的准备和鞣制工段的许多工序，如浸水、浸灰、脱毛、软化、浸酸、铬鞣或植鞣、中和、染色、加油等 都是在水或水溶液中进行的，在加工过程中有大量废液排出。制革废水的特点是碱性大，色度浓、耗氧量高、悬浮物多 其中有机毒物主要有有机硫、有机氯、甲酸、醛等。

（5）纺织印染工业

纺织印染工业是苏南地区主要污染源之一，特别是印染加工，几乎每道印染加工工序都产生大量废水。在印染工业中，废水的污染程度和排放量，随着加工纤维品种和加工工艺的不同而有很大差异，而且不同季节和时间也有很大的波动，规律性较难掌握。在一般印染厂中 废水可分为三类 即淀粉浆料废水 废碱液 其他染整加工废

水。废水中主要含有三氯苯、邻苯基苯酚、甲醛以及 PVA 浆料、人造丝碱解物(主要是邻苯二甲酸类物质)、新型助剂等难生物降解的有机毒物。

(6) 石油化工

石油化工产品种类繁多，应用各种反应和复杂的单元操作增加了废水的复杂性。例如裂解过程排放的工艺废水就有低分子烃类、胶质、有机酸、醛类、氟类等。在丙烯腈合成过程中常见的污染物有丙烯腈、丙烯酸、乙腈、氢氰酸等等。石油化工厂排放废水水量大、水质变化多，废水中悬浮物少，水溶性和挥发性物质多，含有以硫化氢为主的还原性物质及不饱和化合物；废水浓度一般较高，常含有对生物有毒的有机化合物，其中有机毒物有氰化物、吡啶、酮类、芳烃等。

除上面介绍的主要污染源外，还有一些有机毒物污染源，例如农药厂排出的各种农药、苯、氯醛、氯仿、氯苯等，合成橡胶厂排出的氯丁二烯、二氯丁烯、丁二烯、二甲苯、乙醛、二甲苯等，树脂厂排出的甲醛、苯乙烯、氯乙烯、苯脂类等等。主要有机毒物的工业来源见表 1-1。

表 1-1 主要有机毒物的工业来源

化 合 物	工业来源	浓 度 /($\mu\text{g/L}$)	
		平 均	范围
多环芳香烃:(PAH)			
1. 二氢苊	纺织厂	8.7	0~12
	木材产品加工	170	0~55 000
	炼油	280	37~522
	制药	12	0~100
	铸造	21	0~200
	有色金属	7.4	0~100
	钢铁	9	0~53
20. 2-氢萘	自动及非自动洗衣业	1	0~17
	蒸汽发电厂	10	—
	钢铁	22	—

(续表)

化 合 物	工业来源	浓 度/($\mu\text{g/L}$)	
		平 均	范 围
39. 茚 萘	采煤	4	—
	木材产品加工	1600	0~35 000
	炼油	270	—
	自动及非自动洗衣业	7	0~14
	盘管涂膜	20	0~130
	铸造	40	0~390
	钢铁	110	0~3 100
	有色金属	55	0~3 000
55. 萘	采煤	57	0~402
	纺织厂	44	0~110
	炼油	400	0~1000
	木材产品加工	3 500	0~45 000
	油漆及油墨制造	1 500	0~18 000
	自动及非自动洗衣业	240	0~4 800
	制药	2.8	0~14
	铸造	27	0~160
	皮革鞣及修整	26	0~67
	有色金属	110	0~5 000
	钢铁	2 300	0~29 000
	采煤	9.2	0~35
72. 苯并茚	木材产品加工	157	0~7 700
	自动及非自动洗衣业	120	0~160
	铸造	3 300	—
	钢铁	90	0~2 000
	有色金属	13	0~180
73. 苯并芘	采煤	4.6	0~12
	木材产品加工	420	2 700
	铸造	16	0~57
	有色金属	17	0~570
	钢铁	21	0~510
74. 3,4-苯并茚	采煤	3.6	0~12
	木材产品加工	87	0~1 680
	铸造	14	0~36
	盘管涂膜	18	0~35
	有色金属	19	0~260

(续表)

化 合 物	工业来源	浓 度 /(μg/L)	
		平 均	范 围
75. 11,12-苯并荧蒽	钢铁	28	0~200
	采煤	3.6	0~12
	木材产品加工	27	0~3 900
	盘管涂膜	18	0~35
	有色金属	20	0~210
76. 屈	钢铁	40	0~360
	采煤	9.2	0~35
	木材产品加工	98	0~4 700
	盘管涂膜	17	0~160
	铸造	1 100	0~13 000
77. 芴	有色金属	160	0~10 000
	钢铁	94	0~2 200
	木材产品加工	930	0~2 060
	炼油	46	4~87
	铸造	15	0~62
78. 蒽	有色金属	8.2	0~120
	钢铁	290	0~6 400
	采煤	23	0~132
	炼油	170	0~1 100
	自动及非自动洗衣业	23	0~470
	制药	1.8	0~7
	盘管涂膜	28	0~1 400
	铸造	64	0~470
	皮革鞣及修整	62	0~140
	有色金属	43	0~3 000
79. 1,12-苯并芘	钢铁	91	0~2 800
	采煤	3.6	0~12
	木材产品加工	6	0~315
	有色金属	12	0~150
	钢铁	16	—
80. 芘	采煤	8	0~47
	木材产品加工	2 300	0~48 000
	炼油	270	—
	制药	3.5	0~14
	铸造	66	0~800

(续表)

化 合 物	工业来源	浓 度/($\mu\text{g/L}$)	
		平 均	范 围
81. 菲	有色金属	5	0~94
	钢铁	85	0~2 500
	木材产品加工	3 800	0~39 000
	自动及非自动洗衣业	28	0~470
	制药	1.8	0~7
	盘管涂膜	28	0~1 400
	铸造	63	0~470
	皮革鞣及修整	62	0~140
	有色金属	46	0~3 000
	钢铁	99	0~2 800
82. 1,2,5,6-二苯并蒽	钢铁	8	0~16
	有色金属	8.2	0~110
83. 2,3-O-亚苯并茚	木材产品加工	130	0~5 500
	有色金属	18	0~350
	钢铁	7	—
84. 茚	采煤	4	0~19
	木材产品加工	1 000	0~22 000
	炼油	35	30~40
	自动及非自动洗衣业	6	0~11
	铸造	44	0~1 100
	盘管涂膜	13	0~50
含氮化合物			
3. 丙烯腈	纺织厂	1 600	—
	橡胶加工	23 000	—
	钢铁	6 900	—
5. 4,4'-二氨基联二苯	皮革鞣制及修整	4	—
	有色金属	1.2	0~6
37. 1,2-二苯胍	纺织厂	22	—
	制药	2	0~10
62. N-亚硝基二苯胺	采煤	3.8	0~72
	橡胶加工	35	0~53
	自动及非自动洗衣业	95	0~1 800
	制药	12	0~30
	铸造	250	0~1 400
	皮革鞣制及修整	36	—

(续表)

化 合 物	工业来源	浓 度 / ($\mu\text{g/L}$)	
		平 均	范 围
63. N-亚硝基二丙胺	铸造	60	0~210
芳香化合物			
4. 苯	采煤	2.6	0~15
	纺织厂	<5	0~200
	木材产品加工	350	0~2 800
	炼油	>100	—
	油漆及油墨制造	1 200	0~9 900
	树胶及木材化学品	180	0~710
	橡胶加工	610	0~3 400
	自动及非自动洗衣业	840	0~23 000
	制药	220	0~2 100
	采矿及选矿	2.1	0~4.2
	蒸汽发电厂	45	—
	铸造	200	—
	皮革鞣制及修整	19	0~150
	有色金属	11	0~160
	钢铁	2 000	0~43 000
7. 氯苯	纺织厂	25	0~300
	自动及非自动洗衣业	6	0~12
	制药	67	0~600
	皮革鞣制及修整	1.4	—
	有色金属	3.0	0~40
	钢铁	<10	—
8. 1,2,4-三氯苯	纺织厂	410	0~2 700
	蒸汽发电厂	10	—
	铸造	7	—
	有色金属	22	0~260
9. 六氯苯	纺织厂	1.3	0~5 000
	有色金属	220	0~5 000
25~27. 二氯苯	采煤	< 1.2	0~10
	纺织厂	2	0~280
	自动及非自动洗衣业		
	蒸汽发电厂	20	10~26
	皮革鞣制及修整	69	0~200
35. 2,4-二硝基甲苯	制药	12	0~49