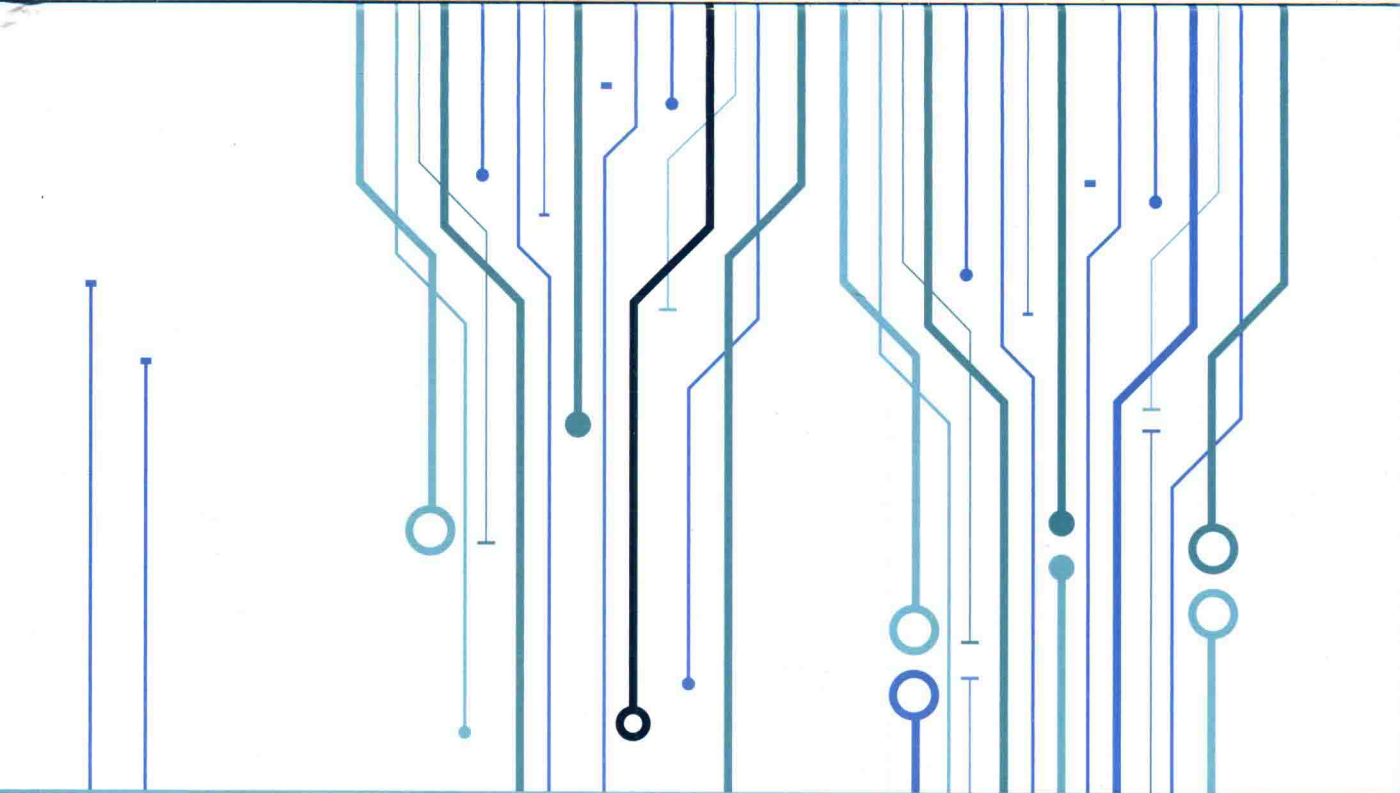


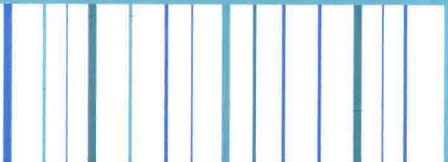


WEIDIANJIEFA CHULI NANJIANGJIE
YOUJI FEISHUI DE LILUN YU SHILI FENXI

微电解法 处理难降解有机废水的 理论与实例分析

曾郴林 刘情生 编

中国环境出版社



微电解法处理难降解有机废水的 理论与实例分析

曾郴林 刘情生 主编

中国环境出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

微电解法处理难降解有机废水的理论与实例分析/
曾郴林, 刘情生主编. —北京: 中国环境出版社,
2017.6

ISBN 978-7-5111-3276-5

I. ①微… II. ①曾… ②刘… III. ①电解法—
应用—有机废水处理 IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 172512 号

出 版 人 王新程
责任编辑 沈 建 郑中海
责任校对 尹 芳
封面设计 宋 瑞

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67113412 (教材图书出版中心)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2017 年 10 月第 1 版
印 次 2017 年 10 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 21.75
字 数 529 千字
定 价 85.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

本书编委会

主 编：曾郴林 刘情生

副 主 编：邓辅商

参编人员：邓辅唐 钟世民 胡娜妮

普世祥 易艳梅 李江燕

前 言

随着国家工农业飞速发展,其所面临的环境污染问题日臻严重,经过环境科技工作者几十年的不懈努力,常见的污水得到了有效处理,开发出了行之有效的处理工艺,但高浓度难降解废水,特别是一些有毒有害的人工合成生物难降解物质的处理技术仍然是摆在我们面前的难题,难降解废水治理技术的研究开发是我国该领域科技工作者的一个重要和迫切的课题。

难降解有机废水主要产品为医药、染料、农药中间体及助剂等精细化工产品。这些企业所排放的废水共同点是水质水量变化大,水中含氨氮、盐分、色度、有毒物质都异常的高。可生化性差,属典型的有毒有害物质,对这种复杂的有毒有害物质采用常规的物化、生化处理效果较差,难以达到排放要求。因此,研究和开发有效、经济的处理工艺是实现成功稳定达标排放的关键。

本书是以多年微电解处理废水实践案例为基础,总结概括出几种常见的难降解有机物的废水处理方法,希望对从事废水处理工程技术和相关教学工作者有所启迪。

全书共分为 11 章,第 1 至第 5 章为理论部分,为理解微电解法的实例打下理论基础。第 6 至第 11 章为实例部分,通过案例的形式,对各类水质特征、主要污染及工程实施方案进行了阐述,为读者呈现了包括印染废水、化工废水、制药废水、糠醛废水、农药废水、制膜及硝基苯类废水的处理技术及工程方案设计。主要作者从事水处理工作 30 余年,设计的工程项目类型多,处理的故障多,所精选的实例均由作者亲自设计或参与指导设计,不仅覆盖面广,而且得到了实际实施,运行效果良好,突出了其创新性、实用性、成熟性和代表性。同时,书中还汇集了常用的工业废水处理系统、设备结构设计概算等专业数据、图表和专业设计规程、规范条文等资料,是有关水处理设计方面的实用书籍。本书适用于从事水处理工作方面的专业人员及相关专业的高校师生阅读参考,也可作为水处理设备经营人员的参考资料。

在编写过程中参考了大量的专著和相关的资料，在文中难以一一注明出处，在此对这些著作的作者表示感谢。

本书在编写过程中对某些论点虽经反复推敲核证，仍难免有不妥甚至疏漏之处，真诚欢迎有关专家和广大读者批评指正。

作 者

2017 年 10 月 1 日

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 难降解有机物的认定	1
1.2 废水中难降解有机物的分类	8
1.3 难降解有机物的危害	21
1.4 微电解难降解有机物的生化意义	23
第 2 章 微电解法处理难降解有机物的作用机理	26
2.1 难降解有机物化学结构分析	26
2.2 电化学法原理	33
2.3 微电解法用于硝基苯类化合物解构	47
2.4 微电解法应用于染料有机物脱色	54
2.5 微电解法用于氯代有机物脱氯	65
第 3 章 难降解有机废水的微电解处理技术	79
3.1 微电解法概况	80
3.2 微电解法基础	82
3.3 微电解法的影响因素	92
3.4 微电解法存在的问题及解决措施	96
3.5 微电解法的强化方式	99
3.6 微电解填料的类型	102
3.7 微电解反应器	109
3.8 微电解法的其他类型	116
3.9 微电解法在处理难降解有机废水中的应用	120
3.10 微电解法与其他电化学法的区别	121

第 4 章 微电解与 Fenton 氧化法耦合的废水处理技术	137
4.1 Fenton 氧化法的作用机理	138
4.2 Fenton 法的影响因素	141
4.3 Fenton 法的工业应用	143
4.4 微电解与 Fenton 氧化法的耦合	146
4.5 微电解-Fenton 氧化法处理难降解有机废水	151
第 5 章 微电解与其他水处理法的耦合技术	154
5.1 微电解与臭氧氧化法的耦合工艺	154
5.2 微电解与生物处理法的耦合工艺	167
5.3 微电解与其他水处理法耦合技术处理难降解有机废水的工程应用	183
第 6 章 微电解法处理印染废水工程实例	193
6.1 印染废水的水质特征	193
6.2 微电解法处理印染废水分析	195
6.3 工程应用实例一	196
6.4 工程应用实例二	199
6.5 工程应用实例三	203
6.6 工程应用实例四	206
第 7 章 微电解法处理化工废水工程实例	211
7.1 化工废水的水质特征	212
7.2 微电解法处理化工废水分析	213
7.3 工程应用实例一	213
7.4 工程应用实例二	219
7.5 工程应用实例三	223
7.6 工程应用实例四	228
第 8 章 微电解法处理制药废水工程实例	232
8.1 制药废水的水质特征	232
8.2 工程应用实例一	234
8.3 工程应用实例二	242
8.4 工程应用实例三	246

8.5 工程应用实例四	251
第 9 章 微电解法处理糠醛废水工程实例	257
9.1 糠醛废水的水质特征	258
9.2 工程应用实例一	259
9.3 工程应用实例二	261
9.4 工程应用实例三	265
9.5 工程应用实例四	268
第 10 章 微电解法处理农药废水工程实例	272
10.1 农药废水的水质特征	272
10.2 工程应用实例一	274
10.3 工程应用实例二	277
10.4 工程应用实例三	282
10.5 工程应用实例四	285
第 11 章 微电解法处理制膜及硝基苯类废水工程实例	289
11.1 制膜及硝基苯类废水的水质特征	289
11.2 微电解法处理制膜废水的实例分析	292
11.3 微电解法处理硝基苯类废水的实例分析	302
附录 A 有机化合物环境数据一览表	315
附录 B 标准氧化-还原电位 φ^0 (25℃)	321
参考文献	323

第1章 绪 论

水环境问题是中國乃至整个世界最为重要的环境问题之一，而水环境问题的核心无疑要归结为日益严重的水污染。处理废水中易降解有机污染物已有了较成熟的技术，而有毒难降解有机污染物仍然是水处理的难点。导致部分有毒难降解废水直接排放，除资金和管理的原因外，更主要的还是没有找到最佳的治理技术。本章将介绍难降解有机物的特性、难降解有机污染物的危害及微电解处理难降解有机物的可生化意义。

1.1 难降解有机物的认定

废水排放引起的水体污染的基本类型有：

(1) 需氧型污染：大多数有机物被水体中的微生物吸收利用时，需要消耗水体中的溶解氧。溶解氧降低到一定程度，水中的生物就无法生活。溶解氧耗尽后，水质就腐败，发臭变黑，恶化水质。这种由废水中的有机物而引起的水体污染，称为需氧型污染或有机型污染。

(2) 毒物型污染：废水中的有机毒物、无机毒物以及放射性物质等排入水体后，就会使水生生物受害中毒，并通过食物链危害人体健康。当饮用或接触含有这类污染物的废水时，能直接危害人体健康。这种因毒物排入而造成水体污染，称为毒物型污染。

(3) 富营养型污染：含氮和磷的废水一旦排入水环境，就会使水中的需氧量猛增，危害水生生物的生长。

(4) 感官型污染：废水中的许多污染物能使人感到不愉快，颜色、臭味、泡沫、浑浊就属于此类污染现象。

(5) 其他污染：浮油、酸碱、病原体、热水等污染物能引起别具特色的水体污染，造成不同的污染和生态危害。

废水中的污染物按种类大致可分为：固体污染物、营养性污染物、需氧污染物、酸碱污染物、有毒污染物、油类污染物、生物污染物、感官性污染物、热污染物等。水环境中污染物的大致分类见表 1-1。

表 1-1 水环境中的污染物

分类	污染物质类别	主要来源
无机无害物	水溶性氯化物, 硫酸盐, 酸、碱等无机酸、碱, 盐中无毒物质, 硫化物	采矿、化纤、造纸和酸洗等工厂的排水
无机有毒物	铅、汞、砷、镉、铬、氟化物、氰化物等重金属元素及无机有毒化学物质	汞开采、与汞相关工厂, 铬矿开采冶炼、颜料、铅蓄电池、电镀、冶金 砷矿的开采, 化肥, 电镀、塑料、冶金等工厂排放的废水
好氧有机物	碳水化合物、蛋白质、油脂、氨基酸等	生活污水, 食品、造纸、石油化工、化纤、制药、印染等工业排放的废水
植物营养物	铵盐、磷酸盐和磷、钾等	农田排水、生活污水和化肥工业产生的废水
有机有毒物	酚类、有机磷农药、有机氯农药、多氯联苯、多环芳烃、苯等	炼油、焦化、石化、农药、印染等行业的排水
病原微生物	病菌、病毒、寄生虫等	生活污水, 畜牧、医疗、生物制品等工厂的排水
放射性污染物	铀、镭、钴、锶、铯等	核医疗、核试验等产生的废水
热污染	含热废水	核电站、热电站等工厂排放的热水

1.1.1 难降解有机物的内涵

废水中的有机污染物按生物降解的难易程度, 一般可分为 3 类:

- (1) 不含有毒有害物质且易生物降解的有机污染物, 指该有机污染物进入水体后能在较短时间内被生物降解。
- (2) 含有毒有害物质且可生物降解的有机污染物, 指该有机污染物进入水体后能被降解到一定程度, 但所需时间较长或降解不够彻底。
- (3) 含有毒有害物质且难以生物降解的有机污染物, 指该有机污染物进入水体后几乎不能被微生物所降解, 或降解所需时间较长, 对环境的危害难以控制。

所谓难降解(难生物降解)有机物是指微生物在任何条件下不能以足够快的速度降解的有机物。难降解有机物主要包括含有双键和(或)三键的烃类、卤素化合物、醚类化合物、硝基偶氮类化合物、水溶性高分子化合物、具有杀菌作用的化合物等, 这些不但是难降解的化合物, 而且也是难降解的因素, 一个分子中一旦引入了这些因素, 均会引起生物降解的困难。废水中有机物难以生物降解的原因除了在处理时的外部环境条件(如温度、pH 等)没有达到生物处理的佳条件外, 还有两个重要的原因: ①化合物本身的化学组成和结构(如分子中所含碳原子数、环的数目、偶键数目、偶氮基团、单取代基、取代基位置、取代基数目、结构复杂性等), 在微生物群落中, 没有针对要处理化合物的酶, 使其具有抗降解性; ②在废水中含有对微生物有毒或能抑制微生物生长的

物质（有机物或无机物），从而使得有机物不能被快速地降解。难降解有机物主要来自农药、染料、塑料、合成橡胶、化纤等工业废水及农田废水排放，如有机氯化物、多氯联苯及多环有机化合物等。

生物降解性能即有机污染物被生物降解的难易程度，是指通过微生物的呼吸代谢消化作用，使某一物质改变其最初的物理化学性质，在该物质结构上引起变化所能达到的程度。实际上难生物降解是相对于易生物降解而言的，所谓“难”“易”是根据有机物所在的体系而确定的：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，被认为是难生物降解；对于人工处理系统而言，如果某种化合物通过一定的处理，还不能被活性污泥微生物分解或去除，则同样被视为是难生物降解。理论上，几乎所有的有机物均能被微生物矿化，但在实际水处理过程中，因受到许多环境因素的限制，一些有毒物质可能会导致微生物群落向不利的方向转变，最终破坏污水处理厂的正常运行。生物毒性是指废水中的化学物质抑制微生物的代谢作用，降低其活性，甚至使微生物中毒死亡的性质。一些有机物毒性虽然不大，但对微生物的分解作用有很高的阻抗和持久性，生物降解速度非常缓慢，被称为难生物降解污染物，而有些有机化合物通常二者兼有，且常是其生物毒性抑制了其生物降解性。

1.1.2 特点

有毒难降解有机污染物能在生态环境中长期滞留和积累，并随水体等在自然环境中扩散，通过食物链对人类健康和动植物生存造成负面影响。有毒难降解物质的大量进入，会对传统的生化处理构筑物带来很大的冲击作用：一方面，这类物质自身难以为微生物所利用，去除率低；另一方面，这类物质的存在会影响其他化学物质的生物降解，主要表现为抑制活性污泥微生物的活性，使微生物不能充分发挥降解性能，有时甚至会造成活性污泥微生物的中毒、死亡。

有毒难降解有机污染物具有以下四种基本特性：

（1）长期残留性。一旦进入环境中，它们很难被降解，因此可以在水、土壤等环境中滞留长达几年或更长时间。

（2）生物蓄积性。难降解有机物一般都有低水溶性、高亲脂性的特性，能够在大部分生物脂肪中出现生物蓄积现象。

（3）半挥发性。有的难降解有机物具有半挥发性，可以在大气环境中随气流远距离漂移，它们对人畜具有毒性作用，有的可以导致生物体内分泌失调，有的甚至能够引起癌症等严重疾病。

（4）高毒性。有的随工业废水进入城市污水处理厂，抑制生物处理系统中微生物的活性，甚至使微生物中毒死亡。

1.1.3 与水环境中其他污染物的对比

废水中的污染因素除难降解有机物外,还有 pH、植物营养元素、无机盐类及重金属离子等。

1.1.3.1 pH

pH 主要表示水体的酸碱性。pH 等于水溶液中 H^+ 离子浓度的负对数,即 $pH = -\lg \alpha_{H^+}$, 是污水化学性质的重要指标。pH=7 时,水溶液呈中性; pH<7 时呈酸性,数值越小,酸性越强; pH>7 时呈碱性,数值越大,碱性越强。当废水的 pH 超出 6~9 时,会对人、生物造成危害,并会对水的物理、化学及生物处理产生不利影响。特别是废水的 pH 小于 6 时,还会对管道、污水处理构筑物(如曝气池)及设备(如水泵)产生腐蚀作用。一般要求废水经处理后 pH 保持在 6~9。天然水体的 pH 一般维持在 6~9,当受到酸、碱污染时,水体的 pH 发生变化,破坏了其自然缓冲能力,消灭或抑制了水体中生物的生长,妨碍水体自净功能,使水质恶化、土壤酸化或盐碱化。化工、制酸、电镀、炼油及金属加工厂的酸洗车间等会产生酸性废水,而造纸、印染、制革、金属加工等生产过程中会产生碱性废水,大多数情况是无机碱,部分污水也含有机碱。

碱度是指废水中含有的能与强酸发生中和反应的物质,即 H^+ 离子受体。形成碱度的物质能分为 3 类:能全部解离出 OH^- 的强碱(如 NaOH、KOH)、部分解离出 OH^- 的弱碱(如 NH_3 、 $C_6H_5NH_2$)和强碱弱酸组成的盐(如 Na_2CO_3 、 K_3PO_4 、 Na_2S)。废水中的碱度可用以下的方程式表达: $[碱度] = [OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] - [H^+]$ 。

废水的酸度和碱度的测定方法有酸碱指示剂滴定法和电位滴定法,通常都折合成 $CaCO_3$ 来计算,单位是 mg/L。

1.1.3.2 植物营养元素

废水中除大部分是含碳有机物外,还包含氮、磷的化合物及一些其他的物质,它们是植物生长、发育的养料,称为植物营养元素。同时,氮、磷是污水进行生物处理时微生物所必需的营养物质,主要来源于某些工业废水、动物排泄物和生物残体。从农作物生长角度看,植物营养元素是宝贵的养分,但过多的氮、磷进入天然水体会导致富营养化,从而引起各种藻类的大量繁殖,使水生动物的空间越来越小,且藻类的种类逐渐减少,而个体数则迅速增加,藻类过度生长繁殖还将导致水中溶解氧的急剧变化。藻类在有阳光时,通过光合作用产生氧气;夜晚无阳光时,藻类的呼吸作用和死亡藻类的分解作用所消耗的氧能在一定时间内使水体处于严重缺氧状态,从而影响水生生物的生存。水体中氮、磷含量的高低与水体富营养化程度密切相关,就对水体富营养化的作用而言,

磷的作用远大于氮。

废水中的含氮化合物有 4 种：有机氮、氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮。4 种含氮化合物的总量称为总氮（TN，以 N 计）。有机氮很不稳定，容易在微生物的作用下分解成其他的 3 种：在无氧的条件下，分解为氨氮；而在有氧的条件下，先分解为氨氮，再分解为亚硝酸盐氮与硝酸盐氮。凯氏氮（KN）是有机氮与氨氮之和。凯氏氮指标可以用来判断废水进行生物处理时，营养是否充足的依据。氨氮在废水中的存在形式有游离氨（ NH_3 ）与离子状态铵盐（ NH_4^+ ）两种。废水在进行生物处理时，氨氮不仅向微生物提供营养，同时对废水的 pH 起到缓冲作用。但是氨氮过高时（如超过 1 600 mg/L，以 N 计），会对微生物的活动产生抑制作用。

废水中的含磷化合物可分为有机磷与无机磷两类。有机磷的存在方式有：磷肌酸、葡萄糖-6-磷酸及 2-磷酸-甘油酸等；无机磷都以磷酸盐的形式存在，包括正磷酸盐（ PO_4^{3-} ）、偏磷酸盐（ PO_3^- ）、磷酸氢盐（ HPO_4^{2-} ）和磷酸二氢盐（ H_2PO_4^- ）等。

1.1.3.3 无机盐类

人类活动产生的生活污水中的氯化物主要来自人类的排泄物，而工业废水（制革工业、漂染工业等）以及沿海城市采用海水作为冷却水时，都会产生含有高浓度氯化物的废水。水中氯化物的浓度高时，对管道及设备有腐蚀作用；当氯化钠的浓度超过 4 000 mg/L 的限度时，会抑制微生物对废水进行生物处理。

废水中的硫酸盐用 SO_4^{2-} 表示，生活污水中的硫酸盐主要来源于人类排泄物；而工业废水中较高浓度的硫酸盐来源于洗矿、制药、化工、发酵及造纸等。硫酸盐（ SO_4^{2-} ）分布范围很广。天然水中，它主要来源于石膏、硫酸镁、硫酸钠等矿岩的淋溶、硫铁矿的氧化、含硫有机物的氧化分解及某些含硫工业废水。废水中的硫化物主要来源于工业废水（硫化染料废水、人造纤维废水等）和生活污水。硫化物在废水中的存在形式有硫化氢（ H_2S ）、硫氢化物（ HS^- ）及硫化物（ S^{2-} ）。硫化氢有强烈的臭味，每升水中只要含有零点几毫克就会引起不愉快。硫化物属于还原性物质，会消耗废水中的溶解氧，且会与废水中的重金属离子反应生成黑色的金属硫化物沉淀。

1.1.3.4 重金属离子

重金属是指原子序数在 21~83 的金属或相对密度大于 4 的金属。废水中的重金属主要是汞（Hg）、铬（Cr）、镉（Cd）、铅（Pb）、锌（Zn）、镍（Ni）、铜（Cu）、锰（Mn）、锡（Sn）、钴（Co）等，特别是它们中的汞、铬、镉、铅及其化合物危害最大，它们与砷（As）并称为“五毒”。当然轻金属中，铍（Be）及其化合物也是一种重要的毒物。

重金属污染物的特点：①因其某些化合物的生产与广泛的应用，在局部地区可能出

现高浓度的污染。②重金属污染一般具有潜在的危害性。重金属在水体中难以被微生物分解消除，它们会在食物链中逐级积累富集，摄入人体后会在人体内积累，并引起慢性中毒。在生物体内的某些重金属又可被微生物转化成毒性更大的有机化合物（如无机汞可转化为有机汞）。③重金属污染物的毒性不仅与其摄入人体内的数量有关，而且与其存在的化学形态有密切的关系，不同形态的同种重金属化合物其毒性可以有很大的差异。元素的价态不同，其毒性也不一样，如六价铬毒性大于三价铬毒性，三价砷毒性大于五价砷毒性，高价钒毒性大于低价钒毒性等。④毒性大。甲基汞能大量积累于大脑中，会引起乏力、神经末梢麻木、动作失调、精神错乱、痉挛等。六价铬中毒时能使鼻隔穿孔，皮肤及呼吸系统溃疡，引起脑膜炎和肺癌。镉中毒时引起全身疼痛、腰关节受损、骨节变形，有时还会引起心血管病。铅中毒时会引起贫血、肠胃绞痛、知觉异常、四肢麻痹。镍中毒时会引起皮炎、头疼、呕吐、肺出血、虚脱、肺癌和鼻癌。锌中毒时会损伤肠胃等内脏，抑制中枢神经、引起麻痹。铜中毒时会引起脑病、血尿和意识不清等。铍中毒会引起急性刺激，导致结膜炎、溃疡、肿瘤和肺部肉芽肿大。

作为毒物的重金属毒性以离子状态存在时最严重，故通常又称为重金属离子毒物；不能被生物降解，有时还可被生物转化为更毒的物质；能被生物富集于体内，既危害生物，又可以通过食物链危害人体。生活污水中的重金属离子主要来源于人类排泄物；工业废水中都含有不同的重金属离子，如电镀、玻璃、陶瓷、电池、制革、造纸、塑料及氯碱等。

1.1.3.5 无机非金属有毒物

水溶液中的无机非金属有毒污染物主要有氰化物（ CN^- ）、砷（As）等。

元素砷不溶于水，几乎没有毒性，但在空气中极易被氧化为剧毒的三氧化二砷，即砒霜。砷的化合物很多，固体的有 As_2O_3 、 As_2S_2 、 As_2S_3 和 As_2O_5 等，液态的有 AsCl_3 ，气态的有 AsH_3 。砷化物在水中以无机砷化物（如亚砷酸盐 AsO_2^- 、砷酸盐 AsO_4^{3-} ）及有机砷（如三甲基砷）的形式存在。砷化物对人体的毒性排序为有机砷 > 亚砷酸盐 > 砷酸盐。砷会在人体内积累，属于致癌（如皮肤癌）物质之一。废水中的砷主要来自化工、焦化、造纸、火力发电及皮革等工业。

氰化物是指含有一CN基的一类化合物的总称，分为简单氰化物、氰络合物和有机氰化物。其中最常见简单氰化物是氰化氢、氰化钠和氰化钾，且它们易溶于水。废水中的氰化物主要有无机氰（如氢氰酸 HCN 、氰酸盐 CN^- ）及有机氰化物（称为腈，如丙烯腈 $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$ ）。氰化物是剧毒物质，人体摄入 0.05~0.12 g 后会出现呼吸困难、全身细胞缺氧，甚至导致死亡。天然水体中一般不含有氰化物，且水中的氰化物往往来源于工业废水，如电镀、焦化、制革、塑料、农药、选矿、化纤及高炉煤气等工业废水，含

氰浓度在 20~80 mg/L。

与其他环境污染物相比，有机污染物始终对水环境的污染最严重，它是导致水质变坏、发黑、发臭的罪魁祸首。废水中有机物的来源，主要为城市污水和工业废水。生活污水所含的有机物主要来源于人类排泄物及生活活动产生的废弃物、动植物残片等，其主要成分是碳水化合物、蛋白质与尿素及脂肪。它们的组成元素是碳、氢、氧、氮和少量的硫、磷、铁等。随着近代工业，尤其是有机、石油化工和农药等工业的飞速发展，有机化合物的种类和数量有增无减，成分更加复杂。据统计，目前有机物的种类已达 700 多万种，且每年仍以 1 000 多种的速度在增加。这些有机化合物中有很大部分难生物降解并且对微生物具有毒害作用，其污染程度和污染范围令人吃惊。当这些难降解有机污染物排放到自然环境后，如果不能被微生物有效降解，便会长期存在和积累，因此会导致一连串的环境问题，对人类健康和生态环境造成严重的危害，能够导致急性、慢性及潜在性的伤害；尤其是一些有机合成物质，可产生长远的遗传影响，对各种细胞产生不可逆的“突变”作用，引发致癌、致畸、致突变的“三致”效应。在发达国家和地区，有毒难降解有机污染物对环境的污染和破坏已成为世界上“三大环境问题”之一。

工业废水是造成环境污染的主要污染源，尤其是有机工业废水，不仅数量大、分布面广，而且由于大量有机物及有毒物质的存在，给环境带来严重的污染和危害。如石油化纤排出的高浓度有机废水，其 COD 平均值高达 13×10^4 mg/L，而且成分十分复杂；某些农药废水的 COD 可高达 45×10^4 mg/L，并含有大量生物难降解有机物，其对环境的污染是极其严重的。一些工业行业排放的有机污染物如表 1-2 所示。

表 1-2 一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、酚酸、酯类等
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、对硝基苯酚等
医药制造	苯、萘、三氯苯、苯酚、苯胺、硝基苯、对硝基氯苯等
染料制造	苯、萘、三氯苯、苯酚、苯胺、硝基苯、对硝基氯苯等
造纸	苯酚、氯苯酚、有机氯等
化学行业	苯、甲苯、苯酚、卤代烃等
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
有色金属冶炼加工	苯酚、甲酚、苯、甲苯、乙苯、多环芳烃等
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
皮革	苯、甲苯、有机氯等

由表 1-2 可知，工业废水中显然以苯类、酚类居多，这样的物质都具有较大的生物毒性，会对生化处理的微生物造成毒害和抑制作用，不易被微生物降解，当它们随污水进入环境中，会在水体、土壤等自然介质中积累，然后经食物链进入生物体内并富集，最后进入人体内，危害健康。以酚基化合物为例，它是一种原生质毒物，可经皮肤黏膜、呼吸道及消化道进入体内，低浓度可引起蓄积性慢性中毒，高浓度可引起急性中毒以致昏迷死亡。

1.2 废水中难降解有机物的分类

水环境中的有机污染是一个全球性的问题，其严重程度、性质和危害随着工业的发展而不断发展和变化。特别是 20 世纪 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 年达到 40 万种，1978 年剧增至 500 万种，目前已知的有机物种类 700 多万种，并仍以每年数以千计的速度增加。

各国对难降解有机污染物的评价不尽相同。1977 年美国国家环境保护局（EPA）根据有机物的毒性、生物降解性以及在水体中出现的概率等因素，从 7 万种污染物中筛选出 65 类 129 种优先控制的污染物（US preferred controlled pollution in water），其中有机化合物有 114 种，占 88.4%。这些优先控制的污染物包括 21 种杀虫剂、26 种卤代脂肪烃、8 种多氯联苯、11 种酚、7 种亚硝酸及其他化合物。美国 EPA 规定的 114 种优先控制有机污染物的名单如表 1-3 所示。

表 1-3 美国国家环境保护局规定的 114 种优先控制有机污染物名单

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、三氯乙烯、氯苯、氯甲烷、氯乙烯等），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、联苯胺、N-亚硝基二苯胺、多环芳烃（茚、荧、蒽、苯并[a]芘）
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、对氯间甲苯酚等
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、七氯、氯丹、毒杀酚、多氯联苯、4,4'-滴滴涕等

1989 年 4 月，国家环境保护局提出了适合中国国情的“水中优先控制污染物”（China preferred controlled pollution in water）名单，俗称“黑名单”（black list），包括 14 类 68 种有毒化学污染物，其中 58 种有机物，主要为挥发性氯代烃、苯系物、氯代苯类、酚