

马承愚 彭英利 主编



高浓度难降解有机废水 (的) 治理与控制 第二版

GAONONGDU
NANJIANGJIE YOUJI FEISHUI
DE ZHILI YU KONGZHI



化学工业出版社

马承愚 彭英利 主编



高浓度难降解有机废水 (的) 治理与控制

第二版

GAONONGDU
NANJIANGJIE YOUJI FEISHUI
DE ZHILI YU KONGZHI



化学工业出版社

· 北京 ·

高浓度难降解有机废水控制是当今废水处理的难点之一,本书较为系统地介绍了治理该类废水的新技术,许多是21世纪出现并应用的新工艺,并论述了其基本理论。书中介绍了适用于处理高浓度难降解有机污染物、特别是治理持久性有机污染物的方法,并介绍了制药行业废水、农药行业废水、轻工行业废水、食品行业难降解废水、石化行业废水、特殊行业废水的治理方法及工程实例。

本书内容丰富、资料翔实、实用性强,可供相关专业工程技术人员、研究人员及大、中专院校相关专业师生参考使用。

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. —2版. —北京:化学工业出版社,2010.10

ISBN 978-7-122-09413-1

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(2010)第170115号

责任编辑:徐娟
责任校对:宋玮

装帧设计:史利平

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:北京市振南印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张18 $\frac{3}{4}$ 字数498千字 2011年1月北京第2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:68.00元

版权所有 违者必究

第二版前言

为适应水污染治理形势的迫切需要，我们于 2007 年编写了《高浓度难降解有机废水的治理与控制》一书，深受广大读者的喜爱，这是对我们的鞭策和鼓励。根据读者的要求，为了将近年来国内外在高浓度难降解有机废水控制的一些新理论、新技术和新研究成果介绍给读者，我们对第一版进行了如下修改。

(1) 去掉第一版中的第 10 章，将其中的内容调至其他章节中。

(2) 将第一版第 1 章中的高浓度有机废水难降解的原因内容部分删除，在第 2 章中详细介绍，重点介绍近年来对高浓度难降解有机废水研究的理论，以指导读者能够对其难降解的机理进行了解。

(3) 对第一版第 1 章中清洁生产的内容进行精炼压缩，补充了近年来有关高浓度难降解有机污染物危害的新理论和污染治理新技术思路。

(4) 对第一版第 2 章的内容进行补充，增加蒸馏的内容并介绍该技术在废水处理中的应用实例。同时删掉化学沉淀部分。

(5) 对第一版第 3 章进行修改，增加等离子体技术内容，并介绍研究现状。

(6) 对第一版第 4 章进行修改，增加废水处理制氢技术和微生物燃料电池技术，并介绍研究现状。

(7) 对第一版第 5 章进行修改，完善好氧生物处理高浓度难降解有机废水最新技术内容。

(8) 对第一版第 6 章进行修改，增加难降解废水处理工程实例内容。

(9) 对第一版第 7 章进行修改，删减并补充农药生产废水处理工程实例内容。

(10) 对第一版第 11 章进行修改，增加了石油化工有机废水难降解影响因素分析的内容，从理论上进一步充实；同时删减并补充石油化工生产废水处理工程实例内容。

(11) 对其他章节的内容适当进行了删减和补充。

由于某些原因，参编作者也有部分调整。本书由马承愚、彭英利主编，参编人员还有王勇军、陈平、刘俊建、孔惠。最后由马承愚定稿。哈尔滨工业大学姜安玺教授主审。

本书第一版发行后，得到了广大读者的关心和厚爱，国内一些著名高校将该书定为环境工程专业博士生入学考试指导书及硕士研究生的教材；不少读者也对本书给予较高的评价，并提出希望和要求，这些都为本书的再版提供了帮助，在此一并致谢。

本书再版还得到了东华大学环境科学与工程学院的领导和老师们的关心和支持，在此表示深深的感谢。

限于学识和文学水平，不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

2010 年 5 月

第一版前言

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、王勇军、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 特殊难降解有机污染物——持久性有机污染物	2
1.2 高浓度难降解有机污染物的分类	5
1.2.1 多环芳烃类化合物	5
1.2.2 杂环类化合物	6
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 氨基化合物	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
1.3.5 环境激素造成的危害	9
1.4 难降解有机污染物废水的治理对策	10
1.4.1 实施清洁生产工艺	10
1.4.2 针对不同水质情况分类处理	11
1.4.3 加强预处理并开发各类组合工艺	11
1.4.4 强化常规生化处理法	12
1.4.5 增加常规生物处理的后处理工艺	12
参考文献	13
第 2 章 有机污染物难降解理论及降解过程	14
2.1 有机物难降解的理论	14
2.1.1 难降解有机物化学结构式分析	14
2.1.2 自由基反应原理	16
2.1.3 芳香族有机污染物结构分析	17
2.1.4 偶氮染料结构分析	17
2.1.5 有机污染物结构式取代基的影响	18
2.1.6 含氯有机废水零价金属降解理论	20
2.1.7 有机化合物周围水环境分析	22
2.2 高浓度难降解有机污染物降解步骤	24
2.2.1 生物法降解溴氨酸分解途径	24
2.2.2 偶氮染料降解途径	25
2.2.3 氯化芳香化合物的降解过程	26
2.2.4 苯胺降解途径	27
2.2.5 氯苯类化合物降解机制	27

参考文献	28
第3章 高浓度难降解有机废水分离法处理技术	30
3.1 萃取法	30
3.1.1 液-液萃取及超临界萃取	30
3.1.2 液-液萃取剂	31
3.1.3 液-液萃取过程及操作流程	32
3.1.4 萃取设备	33
3.1.5 萃取法在高浓度难降解有机废水中的应用	35
3.2 吸附法	36
3.2.1 吸附原理	36
3.2.2 影响吸附的因素	36
3.2.3 吸附剂	37
3.2.4 吸附工艺和设备	39
3.2.5 吸附法在高浓度难降解有机废水处理中的应用	40
3.3 膜分离法	40
3.3.1 反渗透法	40
3.3.2 超滤法	42
3.3.3 膜分离法在高浓度难降解有机废水处理中的应用	42
3.4 浮上法	43
3.4.1 基本原理	43
3.4.2 浮上法流程与设备	44
3.5 化学沉淀法	45
3.5.1 基本原理	46
3.5.2 化学沉淀法在高浓度难降解有机废水处理中的应用	46
3.6 蒸馏法	47
3.6.1 基本原理	47
3.6.2 蒸馏法在高浓度难降解有机废水处理中的应用	48
参考文献	49
第4章 高级氧化技术	50
4.1 湿式氧化法	50
4.1.1 概述	50
4.1.2 基本原理	50
4.1.3 湿式氧化技术特点	51
4.1.4 湿式氧化的影响因素	51
4.2 超临界水氧化技术	53
4.2.1 概述	53
4.2.2 基本原理	54
4.2.3 超临界水氧化的特点	55
4.2.4 超临界水氧化氧气量及反应热	55
4.2.5 超临界水氧化工艺	56
4.2.6 超临界水氧化法的应用	56
4.3 Fenton 试剂法	60
4.3.1 Fenton 试剂简介	60
4.3.2 Fenton 试剂的催化机理及氧化性能	60
4.3.3 Fenton 试剂类型	61
4.3.4 影响 Fenton 反应的因素	63

4.3.5 Fenton 试剂在处理难降解有机废水中的应用	64
4.4 焚烧	65
4.4.1 有机废液焚烧处理技术	65
4.4.2 焚烧炉分类	65
4.4.3 有机废液热值	68
4.4.4 焚烧的应用	69
4.5 光化学氧化	70
4.5.1 概述	70
4.5.2 光化学氧化的分类	71
4.5.3 光化学氧化工艺在难降解废水处理中的研究及应用	72
4.6 超声氧化	73
4.6.1 概述	73
4.6.2 超声氧化的基本原理	73
4.6.3 超声降解水中有机污染物效果的影响因素	74
4.6.4 超声降解水中难降解有机污染物的研究及应用	75
4.7 等离子体技术	76
4.7.1 等离子体的概念	77
4.7.2 等离子体的分类	77
4.7.3 等离子体技术降解高浓度难降解有机污染物的研发	78
参考文献	80
第 5 章 高浓度难降解有机废水厌氧生化处理技术	84
5.1 厌氧生化处理技术的特点	84
5.1.1 厌氧消化机理简介	84
5.1.2 厌氧过程的主要影响因素	84
5.1.3 厌氧工艺的优缺点	87
5.2 高浓度难降解有机废水厌氧处理工艺	88
5.2.1 厌氧生物接触工艺	88
5.2.2 厌氧生物滤池	90
5.2.3 上流式厌氧污泥床(层)反应器	92
5.2.4 其他厌氧反应器	94
5.3 高浓度难降解有机废水厌氧处理新技术	96
5.3.1 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	96
5.3.2 两相厌氧与水解酸化处理技术	98
5.3.3 废水处理厌氧发酵生物制氢技术	99
5.3.4 微生物燃料电池处理高浓度难降解有机废水技术	101
参考文献	103
第 6 章 高浓度难降解有机废水好氧生化处理技术	105
6.1 有机废水好氧处理原理	105
6.1.1 有机物生物降解	105
6.1.2 废水好氧生物净化	107
6.2 常见好氧生物处理工艺	108
6.2.1 SBR 法	108
6.2.2 AB 法	113
6.2.3 氧化沟法	115
6.2.4 膜生物反应器	119
6.2.5 其他好氧生物处理方法	123

6.3 高浓度难降解有机废水好氧处理新技术	125
6.3.1 高效工程菌的开发和利用	125
6.3.2 酶处理技术	129
6.3.3 基因工程菌的应用	129
6.3.4 组合工艺的应用	129
6.3.5 完全混合流态的利用	130
参考文献	130
第7章 制药废水处理技术	131
7.1 制药行业生产废水特性	131
7.1.1 发酵类生物制药废水的特点	131
7.1.2 化学制药废水的特点	133
7.1.3 其他制药废水的特点	133
7.2 制药废水处理技术概况	134
7.2.1 制药废水生物处理技术	134
7.2.2 制药废水物化处理技术	138
7.2.3 其他处理方法的研究及应用情况	141
7.3 制药废水处理技术的发展	144
7.3.1 高浓度难降解制药废水处理技术的探索	144
7.3.2 制药废水厌氧生物处理技术关键	147
7.3.3 高效可行的制药废水生物处理技术	150
7.4 制药废水处理工程实例	151
7.4.1 发酵制药废水处理工程实例	151
7.4.2 合成制药废水处理工程实例	152
7.4.3 植物提取制药废水处理工程实例	155
7.4.4 难降解制药废水处理改造工程	158
参考文献	160
第8章 农药行业难降解有机废水的处理	162
8.1 农药行业难降解废水的性质	162
8.1.1 敌敌畏废水	162
8.1.2 甲胺磷废水	163
8.1.3 久效磷废水	165
8.1.4 三唑磷废水	167
8.1.5 马拉硫磷废水	168
8.1.6 辛硫磷废水	169
8.1.7 毒死蜱废水	171
8.1.8 氧乐果废水	172
8.1.9 乐果废水	173
8.1.10 抗蚜威废水	176
8.1.11 啉蚜威废水	177
8.1.12 丙烯菊酯废水	179
8.1.13 十三吗啉废水	180
8.1.14 氯磺隆废水	180
8.1.15 草甘膦废水	181
8.1.16 2,4-滴与2,4-滴丁酯废水	181
8.1.17 三环唑废水	182
8.2 农药行业高浓度难降解废水处理工程实例	183

8.2.1 氧乐果废水处理工程	183
8.2.2 十三吗啉农药废水处理工程	185
8.2.3 有机磷农药废水处理工程	186
8.2.4 涕灭威农药废水治理技术研究及工程应用	188
参考文献	190
第9章 轻工业难降解有机废水的处理	191
9.1 造纸黑液的性质及处理实例	191
9.1.1 造纸黑液废水性质	191
9.1.2 造纸黑液处理技术	192
9.1.3 黑液处理工程实例	199
9.2 制革废水性质及处理实例	201
9.2.1 制革废水性质	201
9.2.2 制革废水处理技术	204
9.2.3 制革废水处理工程实例	208
9.3 洗涤剂生产废水性质及处理实例	212
9.3.1 洗涤剂生产废水性质	212
9.3.2 洗涤剂废水处理技术	213
9.3.3 洗涤剂生产废水处理工程实例	215
参考文献	218
第10章 食品行业高浓度难降解有机废水的处理	221
10.1 味精废水的性质及处理工艺	221
10.1.1 味精废水的性质	221
10.1.2 味精废水处理工艺	221
10.1.3 味精废水处理工程实例	224
10.2 淀粉废水	230
10.2.1 淀粉废水的特性	230
10.2.2 淀粉废水处理工艺	231
10.2.3 淀粉废水处理工程实例	232
10.3 柠檬酸废水	236
10.3.1 柠檬酸生产废水来源及其水质特征	236
10.3.2 柠檬酸生产废水处理工艺	237
10.3.3 柠檬酸废水处理工程实例	238
10.4 酱油生产废水	243
10.4.1 酱油生产废水的特点	243
10.4.2 酱油生产废水处理工艺	244
10.4.3 酱油生产废水处理工程实例	245
参考文献	250
第11章 石油化工行业难降解有机废水的处理	252
11.1 石油化工行业难降解废水的性质	252
11.1.1 油田废水	252
11.1.2 海洋石油开发废水	253
11.1.3 石油炼制废水	253
11.1.4 石油化工废水	254
11.1.5 化纤废水	255
11.2 石油化工废水微生物降解影响因素分析	256
11.3 石油化工行业难降解废水处理工程实例	257

11.3.1 炼制废水处理实例	257
11.3.2 化纤废水处理实例	259
11.3.3 湖北荆门炼化有限公司废水资源化工程	262
参考文献	265
第 12 章 其他行业难降解有机废水的处理	266
12.1 炸药行业难降解废水污染特性及处理方法	266
12.1.1 炸药废水的性质及其危害	266
12.1.2 炸药废水处理方法	266
12.1.3 炸药废水处理实例	270
12.2 芥子气的污染特性及其处理	272
12.2.1 芥子气的污染特性	272
12.2.2 芥子气的处理方法	273
12.3 火箭推进剂的处理	273
12.3.1 火箭推进剂的性质及其危害	273
12.3.2 火箭推进剂的污水处理方法	274
12.4 垃圾渗滤液的处理	277
12.4.1 垃圾渗滤液的特性	277
12.4.2 垃圾渗滤液处理的研究	278
12.4.3 垃圾渗滤液处理工程实例	284
参考文献	288

第 1 章 绪 论

经过环境科学工作者长期的努力，废水中易降解的有机污染物治理有了成熟的技术，但难降解的有机污染物处理仍困惑着人们，导致部分高浓度难降解废水直接排放，除了资金和管理的原因之外，更主要的还是没有寻找到最佳对路的治理技术。对这类有机污染物的控制成为当今水污染防治的新课题。本章着重介绍难降解有机物污染的特性、难降解有机物对人体健康的危害以及难降解有机污染物的控制对策。

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长期累积的化合物，主要含难降解有机物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。有机污染物的组成比较复杂，要想测定各种有机污染物的结构和含量比较困难，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，实际上是间歇表示废水中有机物的含量，用 COD (Chemical Oxygen Demand) 表示，由于废水中有机污染物成分不同，故可以分为可生物降解的有机物的 COD 部分（用 COD_B 表示）和不可生物降解的有机物的 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, 缩写为 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，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：

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

目前普遍认为，当 $BOD_5/COD_{Cr} > 0.45$ ，表示生化性较好； BOD_5/COD_{Cr} 在 $0.3 \sim 0.45$ ，表示可以生化； BOD_5/COD_{Cr} 在 $0.2 \sim 0.3$ ，表示较难生化； $BOD_5/COD_{Cr} < 0.2$ ，表示不宜生化。有研究表明该比值越高，表明废水采用好氧生物处理所达到的效果越好。虽然此法运用最为广泛，但该判定方法有诸多偏颇之处。首先，BOD 本身是一个经验参数，因环境因素不同而不同，再如 COD 容易因六价铬的强氧化性使有机悬浮物成为 COD 值等。

国内外已建立了多种评估难降解有机物的测试法，主要方法见表 1-1。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 这个比值作为有机物评价指标。如果 $BOD_5/COD \times 100\% < 30\%$ ，则认为该废水体系有机物可生化性差，属难降解有机废水体系。另外还有其他一些评估方法，如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，则此有机物属于难降解有机物。

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	水质指标法和瓦氏呼吸 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，美国环境保护局（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%。美国 EPA 规定的 114 种优先控制的有机物污染物名单见表 1-2。

表 1-2 美国 EPA 规定的优先控制的 114 种有机污染物名单

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、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(苊、荧、蒽、萤、苯并[a]芘)、联苯 胺、N-亚硝基二甲胺
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 杀酚、2,3,7,8-四氯二苯并对二噁英、多氯联苯

1989 年 4 月我国国家环保局提出了适合中国国情的“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。

1.1.3 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，简称 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 多年，在土壤中半衰期更长，可以长达 200 多年），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。持久性有机物除具有环境持久性、生物累积性、高毒性外，还具有长距离迁移的能力。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，在没有多氯联苯排放的北极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 1-3。持久性有机污染

物的半衰期见表 1-4，持久性有机污染物的分子结构见图 1-1。由表 1-4 可见，持久性有机污染物的半衰期较长，最长的达到上百年。由图 1-1 可见，持久性有机污染物基本为环状结构，有的碳原子不在一个平面上属于椅形或船形构象，而且每个分子上均链接有若干个氯原子。

表 1-3 POPs 公约优先控制的 12 种有机污染物

中文名称	英文名称	分子式、相对分子质量、颜色与形态	化学文献号、熔点(℃)、沸点(℃)	溶解性
艾氏剂	Aldrin	$C_{12}H_8OCl_6$ 380.912 白色结晶(浅黄褐色片状固体)	60-57-1 熔点:176~177	水:难溶 普通有机溶剂:易溶 甲醇:溶 脂肪烃:溶
滴滴涕	DDT	$C_{14}H_9Cl_5$ 354.50	50-29-3 熔点:108.5~109	水:难溶 乙醇:溶 乙醚:溶 苯:溶
氯丹	Chlordane	$C_{10}H_6Cl_8$ 409.781 黄色透明黏液(棕褐色黏液)	57-74-9 熔点:239~241 沸点:155~160	水:不溶 乙醚:溶 苯:溶
狄氏剂	Dieldrin	$C_{12}H_8OCl_6$ 380.912 白色结晶(浅黄色片状固体)	60-57-1 熔点:176~177	水:难溶 普通有机溶剂:易溶 甲醇:溶 脂肪烃:溶
异艾氏剂	Endrin	$C_{12}H_8OCl_6$ 380.912 白色结晶(浅褐色粉末)	72-20-8	水:不溶 乙醇:微溶 四氯化碳:溶 苯:溶 正己烷:溶
七氯	Heptachlor	$C_{10}H_5Cl_7$ 373.321 白色结晶(白色蜡状固体)	76-44-8 熔点:95~96	水:不溶 乙醇:溶 苯:易溶 四氯化碳:易溶
灭鼠灵	Mirex	$C_{10}Cl_{12}$ 545.54 白色无味晶体	2385-85-5	水:难溶 甲基乙基酮:溶 苯:溶 四氯化碳:溶
毒杀芬 (八氯苝烯)	Toxaphene	$C_{10}H_{10}Cl_8$ (近似) 162.234 黄色蜡状固体	8001-35-2 熔点:65~90	水:微溶 可以任何比溶溶于芳香族有机溶剂中
六氯苯 (HCB)	Hexachlorobenzene	$C_6H_6Cl_6$ 285 无色针状或片状晶体	118-74-1 熔点:231 沸点:323	水:不溶 乙醇:微溶 乙醚:溶 苯:溶
多氯联苯 (PCB)	Polychlorinated biphenyls	油状物质	多种	水:难溶 脂类:易溶
二噁英 (PCDDs)	Dioxins	$C_{12}H_4O_2Cl_4$	多种	水:难溶 苯:易溶 甲苯:易溶 二甲苯:易溶
呋喃类 (PCDFs)	Furans	$C_{12}H_4OCl_4$ 350.92	多种	水:难溶 脂类:易溶

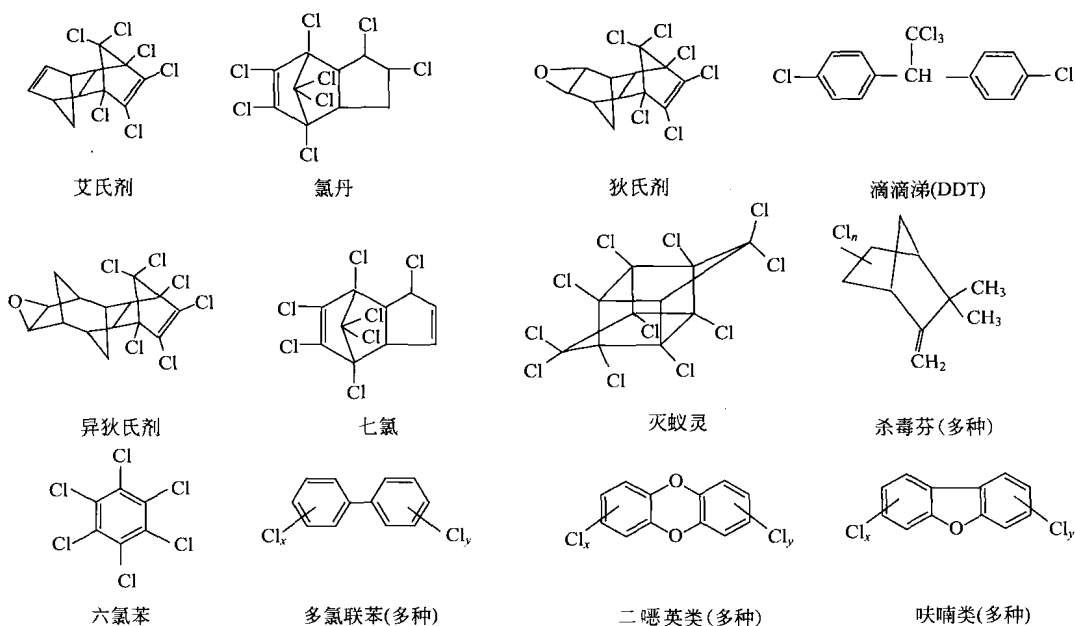


图 1-1 12 种首批控制持久性有机污染物结构

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，中国政府签署 POPs 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 POPs 公约；2004 年 8 月 13 日，中国政府向联合国交存了批准、接受、核准和加入书。按照 POPs 公约规定，该公约于 90 天后的 2004 年 11 月 11 日正式对中国生效。

表 1-4 持久性有机污染物的半衰期

中文名称	半衰期/年	中文名称	半衰期/年
氯丹	4	毒杀芬	12(在土壤中)
滴滴涕	10~15	六氯苯	2.7~22.9(在土壤中)
狄氏剂	4.8	多氯联苯	1.5
异艾氏剂	11.8	二噁英	0.5~27.3(水中)
七氯	0.75~2(土壤中)	呋喃类	17~273(土壤中)
灭鼠灵	9.8		11.8

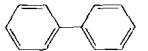
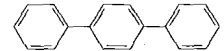
POPs 公约中首批控制的 12 种持久性有机污染物中，有 9 种是有机氯农药，在我国除艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂和灭鼠灵没有生产外，曾大量生产和使用过滴滴涕 (DDT)、毒杀芬、六氯苯、氯丹和七氯 5 种农药。1982 年开始实施农药登记制度以来，已陆续停止了上述农药的生产和使用，我国累计生产 DDT 农药 80 多万吨，占世界产量的 20%。我国自 1952 年开始生产多氯联苯，总量累计达到万吨以上，现仍有大量多氯联苯没有处理，存放在厂房和仓库内。如此大量的持久性有机污染物长期存在于环境中，很难降解。DDT 和六氯苯曾经是我国几十年长期使用的主要农药，由于很难自然降解，也通过各种食物链最终进入人体内，滞留于脂肪中，哺乳期的妇女又通过母乳传递给婴儿。因此，在我国开展对持久性有机污染物治理研究是一项极其紧迫和重要的任务。

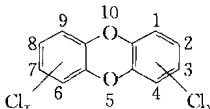
1.2 高浓度难降解有机污染物的分类

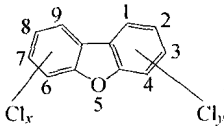
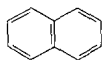
按照有机化合物的结构和特性,可将难降解有机污染物废水分为以下几类:多环芳烃类(PAH)化合物、杂环类化合物、氯化芳香族化合物、有机氰化物、有机合成高分子化合物等。

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。多环芳烃类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、二苯并[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,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,多环芳烃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,根据苯环连接的方式可以分为三类:第一类是联苯类,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

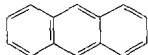
()。多环芳烃类化合物是一种惰性极强的碳氢化合物,由于这种化合物比较稳定,能广泛存在于水环境、土壤和动植物体内,许多国家将其列入优先检测控制的污染物中,美国 EPA 规定 16 种为优先控制污染物(见表 1-5),我国第一批优先控制的 68 种污染物中也将 7 种多环芳烃列入其中。

表 1-5 美国环保局优先控制的 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 ^①	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 ^①	Fluoranthene	$C_{16}H_{10}$	4	228	384
芘	Pyrene	$C_{16}H_{10}$	4	228	394
屈	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 ^①	Benzo[b]anthracene	$C_{20}H_{12}$	5	252	481
苯并[k]荧蒽 ^①	Benzo[k]anthracene	$C_{20}H_{12}$	5	252	481
苯并[a]芘 ^①	Benzo[a]pyrene	$C_{20}H_{12}$	5	252	500
苯并[1,2,3,c,d]芘 ^①	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]芘 ^①	Benzo[g,h,i]perylene	$C_{22}H_{12}$	6	276	542
亚二氢萘	Acenaphthylene	$C_{12}H_8$	3	152	275
二氢萘	Acenaphthylene	$C_{18}H_{10}$	3	154	279

① 为我国优先控制的有机污染物。

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 $5 \times 10^{15} \text{ t}$ 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，环数有一元环、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是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。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。

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，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。主要用于电力容器的浸渍剂，这些电容器在使用过程中往往出现浸渍剂直接泄漏污染环境的情况。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。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（以焦化或含烟煤为原料），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

这类化合物包括氯化酚、硝基酚、烷基酚和含取代基的甲酚，这类有机化合物的相对分子质量一般为 100~200，在水中的溶解度较高，COD 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，在水中溶解度较高，其 COD 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的不断加大，农药的生产逐渐转移到发展中国家，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类。

（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