

摘 要

本文首先对我国石化行业的水处理情况进行了简单介绍,对国内外废水深度处理及回用情况进行了总结,介绍了轻污染水回用技术的研究进展,并评价了其特点。

本研究主要以 $\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 100\text{mg/L}$ 、油 $\leq 10\text{ mg/L}$ 、挥发酚 $\leq 0.5\text{ mg/L}$ 、硫化物 $\leq 1\text{ mg/L}$ 、氨氮 $\leq 20\text{ mg/L}$ 的广州乙烯厂生化出水为研究对象。通过对这种轻污染水水质与广州乙烯处理流程分析,提出了采用循环曝气生物滤池(CBAF)-活性炭过滤(ACF)组合工艺对乙烯废水进行深度处理,使处理出水达到工业回用水水质标准,并确定最佳的工艺运行参数,为深度处理乙烯废水的工业化提供了基本的数据及理论依据。

试验装置安装在污水处理车间,直接泵入现场废水进行试验研究。通过试验研究发现 T-1*陶粒填料是 CBAF 工艺理想的填料,采用充氧自然挂膜的方式,挂膜速度快。乙烯废水生化处理出水通过 CBAF 处理后,各项污染物得到了良好的降解: COD_{Cr} 达到了 42.5% 的平均去除率, SS 的平均去除率为 56.9%; 氨氮、石油类达到了乙烯水回用标准; 挥发酚、硫化物在较小进水指标的境况下达到了 100% 的去除。CBAF 处理效果优于乙烯厂废水处理现有砂滤-活性炭工艺。CBAF 出水经活性炭过滤后,出水 COD_{Cr} 30mg/L 以下,悬浮物 10mg/L 以下,系统出水完全达到工业回用水水质标准。试验结果表明, CBAF-ACF 工艺是一种非常高效的乙烯废水深度处理方法。CBAF 工艺具有占地面积小、停留时间短、处理效率高、反冲洗周期长、操作简单等优点,值得推广应用。

通过试验得到了影响乙烯废水深度处理的主要因素,确定了系统适宜的运行参数和工艺条件, CBAF-工艺: 气水比 3: 1, 停留时间 1.0~1.5hr, 反冲洗周期 3~5d; ACF 工艺: 停留时间 10~15min, 反冲洗周期 1~3d。为国内石化系统利用 CBAF 技术处理轻污染水及实现工业化处理提供了宝贵的经验。

关键词: 轻污染水、乙烯废水, CBAF 工艺, 隔离曝气技术, 活性炭

ABSTRACT

The situation of wastewater treatment at chemical and petrochemical plant in China was briefly introduced, and the current situation of advanced treatment and reuse of wastewater at home and overseas was summarized. Then, technology advances of low level polluted wastewater reuse were also reviewed in this thesis, and their characteristics were also evaluated.

In this paper, the low level polluted ethene wastewater with $\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 100 \text{mg/L}$, oil $\leq 10 \text{ mg/L}$, volatilize phenol $\leq 0.5 \text{ mg/L}$, Sulfide $\leq 1 \text{mg/L}$, Ammonia-nitrogen(NH_4^+-N) $\leq 20 \text{ mg/L}$ was chosen as target pollutants. By analyzing ethene wastewater compositions and the treatment system of Guangzhou ethene plant, we put forward to circulated biological aeration filter (CBAF) followed by active carbon filter (ACF) to treat ethene wastewater, and make sure the effluent can reach the standards of industrial recycle water. We obtained the optimum operation parameters, and thus provided basic data and theoretical predication for industrialization of ethene wastewater advanced treatment for reuse.

Experimental facility was placed in the wastewater treatment plant. The wastewater was fetched from the ethene wastewater of bio-chemical treatment. The following conclusions were obtained based on the experimental study: The type of T-1 # ceramic filling is feasible. The effect of fast membrane formation can be achieved by means of natural oxygen charging. After ethene wastewater was treated by CBAF, concentrations of contaminants in wastewater were reduced greatly. The average degradation rate of COD_{Cr} was as high as 42.5%. The removal rate of SS(Suspended Solids) is on the average of 56.9%. Concentrations of NH_4^+-N and oil of CBAF outlet water meet the recycle-water criterion. When the concentrations of phenol and sulfide of inlet water were low, they can be removed completely. The result of CBAF was better than that of sand filter-activated carbon treatment which is present in the plant. The wastewater of CBAF outlet is followed by active carbon filtration, the final effluent COD_{Cr} is below 30mg/L, and SS is small that 10 mg/L, respectively. Thus effluent totally can meet the standards of industrial recycle water. The experimental results indicate that the technology of CBAF-ACF process is an efficient ethene wastewater treatment technology. The advantages of BAF are as follows: smaller field occupied, shorter retention time, higher treatment efficiency, longer backwashing cycle and simpler operation. Therefore, the technology is feasible in

industrial wastewater treatment.

By the experiments of ethene wastewater treatment, optimum operation parameters, technology conditions and primary factors on advance treatment were obtained. The technology of CBAF: the suitable ratio of gas to water is 3:1, the retention time is 1~1.5hr and the cycle of backwashing is 3~5d, respectively. The technology of ACF: the retention time is 10~15min and the cycle of backwashing is 1-3d. These all provide experiences for realizing industrialization of ethene wastewater advanced treatment using the technology of CBAF at domestic chemical and petrochemical system.

Key Words: Low level polluted wastewater; Ethene wastewater; CBAF process; isolated aeration method; active carbon

华南理工大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：朱运伟 日期：2003年6月5日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权华南理工大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密，在 3 年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：朱运伟 日期：2003年6月5日

导师签名：郑理 日期：2003年6月5日

第一章 绪论

1.1 水资源的问题

1.1.1 我国的水资源问题

我国是世界上 13 个贫水国之一，年平均降水量 630mm，低于全球陆地面积（800mm）和亚洲陆地面积的年均降水量。我国年均水资源总量为 2.81 万亿 m^3 ，居世界第六位，但按 1998 年 12.48 亿人口计算，人均水量才为 2251 m^3 ，仅为世界人均水平的四分之一，居世界 149 个国家的第 110 位。

我国水资源短缺主要包括资源性短缺、宏观工程性短缺和污染性短缺。按国际上的通行标准，人均拥有水资源 2000 m^3 为严重缺水边缘，人均拥有水 1000 m^3 为起码的要求线。到 2030 年，我国人口将达 16~17 亿，若以 16.5 亿计算，届时我国人均水量 17001 m^3 。也就是说，从长期趋势来看，我国是世界上人均资源严重缺乏的国家之一。这种短缺被称为“资源性短缺”。而且我国水资源分布严重不平衡：降水东南多、西北少，山区多、平原少，雨量大致由东南向西北递减。东南沿海正常年份降雨量大于 1200 mm，西北广大地区少于 250mm。水资源南北分布极不均衡。降水年内分配也不均，冬春少雨，夏秋多雨。汛期雨量过于集中，利用难度很大，非汛期又往往缺乏水量。另外，降水量的年际波动也大，丰水年与枯水年的水量相差悬殊，致使水、旱灾害频繁发生。上述这种水资源短缺，称为“宏观工程性短缺”。这种短缺导致我国的人均可用水量降低约 140 m^3 ，使我国在工农业和生活诸方面用水上处于更加艰难的境地。由于缺水每年影响工业产值 2000 多亿元，天津、长春、大连、青岛、唐山和烟台等城市已受到水资源短缺的严重威胁^[1, 2]。缺水和水资源分布的严重不平衡，已成为制约我国经济社会进一步发展和人民生活不断改善的重要因素。

更为严峻的是：在缺水的同时，我国水资源的污染十分严重，而且有逐渐加剧的趋势。据统计，我国有监测的 1200 多条河流中已有 850 多条受到污染，水资源质量日益恶化，由此更加剧了水资源的短缺强度。这就是人们通常所说的“污染性短缺”。如果不对此予以极大的重视和治理，将会对中国二十一世纪的发展产生重大的负面影响。

为了解决水资源日益紧张问题，人们在寻找新水源的同时，已把节约用水和废水重新利用视为与寻找新水源同等重要。据统计，1993 年全国的废水排放总量为 355.6 万 m^3 ，其中工业废水量占 70%。我国是一个淡水资源严重短缺和供需矛盾突出的国家，废水的重复利用更为迫切；但国内和工业废水回用率与发达国家

相比差距很大, 1994 年才达到 45%^[3]。因此提高工业废水的回用率是工业节水以缓解我国水资源紧张局面的重要途径。

1.1.2 石化行业的用水和水处理状况

在总耗水量中工业用水量仅次于农业用水排第二位, 且石化工业用水量大。在化工企业中, 根据水的不同用途, 可分为生产性用水和非生产性用水。

生产性用水主要由冷却水、锅炉给水和工艺用水组成。在化工生产中, 冷凝冷却仍是用水量最大的单元过程, 约占化工企业的 60%~95%, 如炼油厂的循环冷却水用量一般占全厂总用水量的 90%左右。工艺物料与冷却水之间只有热量交换, 在正常情况下, 冷却下水仅仅提高了温度而化学成分不变, 因此可以利用循环水技术将换热后的冷却下水收集起来, 在凉水设备中经强制引风或自然通风降温后重复使用; 对于锅炉给水, 与冷凝冷却过程一样, 化工生产 80%~95%都是通过换热界面将热量传给工艺物料的, 从疏水器排出的是高温、洁净的冷却水, 将它回收重新作为锅炉给水不但可以节能、节约水处理费用, 而且从其数量上看, 也是一项重要的节水措施。工艺用水是指为完成工艺过程必须加入工艺系统内的那部分水, 使用完后排出的水含有一定量的污染物, 污染程度较重, 须经处理达标后才能排放。

非生产性用水主要由冲洗用水、消防用水、生活用水等组成。非生产性用水的特点是使用不连续, 用量不定, 用后一般直接进入地沟排放并带有污染, 其污染物的组成也不稳定。

化工厂所排放的污水主要为工艺用水和非生产性用水, 若将其按成份分类处理, 将污染较轻的污水处理后回用或将污水深度处理后回用于工业生产, 尽可能做到“少排放”甚至“零排放”。对于节水减污, 保护环境具有重大的意义。

石化行业不仅是用水的大户, 而且也是废水排放的大户。从炼油、化工、化肥、化纤、油田和热电六个专业来看, 无论是新鲜水用量, 还是废水排放量, 炼油企业在石化系统中都占有较高比例。化工废水回用率很低, 仅为废水处理量的 17.05%, 还达不到集团公司平均水平的一半。因此, 中石化集团公司已把节水计划纳入“十五”总体发展计划, 要求各企业要制定节水减排计划, 清污分流, 提高用水效率, 保护有限的水资源。

尽管国内企业的污染控制在世纪之交取得了可喜的进展, 但与发达国家相比, 仍然存在着较大的差距。以日本为例, 日本石化企业水消耗量仅为 0.05t/t 原油, 外排水化学耗氧量 (COD_{Cr}) $\geq 30\text{mg/L}$, 远非我国现有水平可比。造成如此巨大差距有两方面的原因, 其一, 发达国家凭借其资金与技术优势, 广泛采用了低污染和无污染生产工艺, 削减了污染物的总量和污水总量; 其二, 在排水管理上采

用了“清污分流、污污分流”的污水分类治理策略，在用水系统中采用了“中水道技术”，即严格控制企业中高质水的使用，通过利用净化低污染水获得的中水，取代新鲜水使用，逐步扩大企业内部水的循环利用率，从而降低新鲜水的需求量。

1.2 国内外净化污水回用现状

“中水道”技术，其名称源于日本，也称中水回用技术。中水主要是指生活污水或工业污水经处理后达到一定的水质标准，可在一定范围内重复使用的非饮用水，其水质介于上水（饮用水）和下水（污水）之间。并配以专用管道进行输送，这种供水系统名为“中水道”系统，这种技术被称为“中水道”技术^[6]。

考虑到人们的心理承受能力和安全，目前中水主要用于不与人体接触的杂用水或工业生产用水，国内外对于中水回用主要有以下几种途径：（1）回用于农田灌溉、市政杂用，如浇灌城市绿地、冲洗街道、车辆、景观用水等；（2）居民小区中水回用于冲洗厕所；（3）作为冷却水和工艺用水的补充水，回用于工业企业；（4）排放到缓流水体，补充地面水源。

污水回用在发达国家已有几十年的历史，而且规模很大，技术上已相当成熟。在美国、日本、以色列等国得到了广泛的应用。据统计美国 155 个城市水源中每 30m³ 的水中就有 1 是上游的污水，40% 的美国人口所用的水是上游用过 1 次以上的污水^[4]。美国城市中水回用量达每年 9 亿 m³，其中农灌和景观回用水占 62%，工业回用水占 31%，其余的或回灌地下控制海水入侵或供娱乐、养鱼等。洛杉矶地区早在 1972 年就建成了当时世界上最大的深度处理水厂（21 水厂），处理水量 56800 吨/天。当地的经济严重依赖于污水回用的继续发展^[5]。日本是较早研究污水回用的国家之一，其主要以处理后的污水作为生活杂用水和工业用水。

在我国，国家“七五”、“八五”科技攻关计划都把污水回用作为重大课题加以研究和推广。目前大连、太原、天津、北京等城市在污水回用解决水荒上已初见成效。《污水回用设计规范》已颁布实施，全国十几个大型污水回用工程正在建设中。如 1992 年建成的大连市春柳河污水处理厂回用示范工程，采用混凝-沉淀-过滤-消毒技术将城市二级出水进行深度处理，回用于工业冷却用水。回用量为 1 万 m³/d，售价 0.3 元/m³。而大连 1993 年工业水价每吨 0.6 元，污水回用比从碧流河引水节约投资 2/3。回用水的成本（加上城市污水厂处理费用）不超过每吨 0.4 元，比自来水便宜近一半。大庆乘风污水处理厂是我国第一座利用处理后的城市污水作为油田回注水的污水处理厂，设计规模为 3 万 m³/d。采用的工艺流程为沉淀-生化处理-过滤，水质达到油田回注水的水质要求，缓解了油田对回注水需求量大的矛盾。这一工程的成功运行，为在我国北方及内地油田地区推行城市污水处理与回注提供了经验^[7]。但总体来看，中水回用在我国仍处于起步阶段。

回用工程的回用量愈大,其吨水投资越小,吨水成本越低,经济效益越显著。比较而言,中水回用比远距离引水便宜,比海水淡化经济,而且既节约水资源又可消除环境污染。因此,中水回用具有广泛的推广应用价值,它是我们积极开辟第二水源,实现污水资源化的一条有效途径。

1.3 课题的来源与目的意义

广州乙烯厂是 90 年代建成投产的新型企业,污水处理系统与主体工程同步建成,污水处理能力为 160t/h,采用了隔油—气浮—生化曝的“老三套”传统工艺与深度处理组合进行污水处理,净化出水排入珠江。广州石化厂各级领导十分重视水污染控制问题,广州乙烯厂的污水处理也一直走在同行业的前列。然而,随着 21 世纪的到来,环境治理日益为社会所重视,污染物排放的标准更加严格,国家部门及各行业都相继出台了配套的法规,严格本行业和本区域的污染控制标准,尤其是广东等经济较发达地区环境污染控制、生态保护与经济发展现状的不协调问题日益突出,现有污水处理状况已不令人满意,周边环境也已经不能再容纳更多的污染排放。为此,广石化各级领导决心在现有污水处理的基础上进行优化改造,力求使污水处理出水达到回用水的要求,使水污染控制在同行业乃至全国率先实现污染零排放。

广石化乙烯厂工艺过程的污水主要含油、有机污染物 ($\text{COD}_{\text{Cr}} = 800 \sim 1000\text{mg/l}$) 和色度,这部分水量达 100~160t/h。目前经过气浮、生化、沙滤和活性炭吸附后(正常操作时 COD_{Cr} 约为 40~60mg/l)直接排入珠江,而没有加以回用。这样不仅增加了单位产品的耗水量,而且污水中的持久性难降解污染物 POP 还对环境造成了污染。原来的废水处理工艺采用生物活性污泥法,抗干扰性差,外界条件改变或受到冲击后出水无法达标 ($\text{COD}_{\text{Cr}} = 100\text{mg/l}$ 以上)或者要经过相当长一段时间(约一个月)才能重新达到排放标准。若能对原有的装置进行改造,在沙滤后引入 BAF 生物曝气滤池工艺、高级氧化技术以深度处理,则可进一步提高出水的水质,使出水满足循环水的回用标准,作为循环水及补水回用。每年可节约用水 720000~1152000 吨,还减少了缴纳排污费,其经济与社会效益是十分显著的。因此,有必要进行乙烯污水厂二沉池出水回收利用试验,优化处理工艺和工艺参数,为上述污水净化利用的实施提供可靠的方案。

本项目将以广石化乙烯厂工艺循环废水为背景,在原来处理工艺基础上(不改变原工艺)采用新型生物处理技术与活性炭过滤(ACF)技术相耦合,对原处理工艺的废水进行深度处理,使之满足循环水及补水的标准,作为补水及循环水回用。本项目的成功将为广石化乙烯厂、以及我国石油行业废水深度处理及工艺水的回用提供一种经济可行的处理技术,为实现“零”排放提供示范。

因此，广石化公司决定进行乙烯厂污水深度处理及回用试验，并由华南理工大学化工学院和广石化安全环保处共同进行相关研究，以寻求一种合适的工艺路线。

1.4 国内外污水回用的工艺技术现状与进展

污水是指在使用过程中丧失了使用价值而废弃外排的水^[9]，它是生活污水、工业废水、被污染的雨水及其它形式污水的总称。按其污染程度的不同，污水可分为轻污染水和重污染水。对于炼油污水，根据化工厂实际情况，其所有生产装置的工艺废水，其污染物浓度高，组成较复杂，属重污染水。而其他非工艺废水，例如：灌区喷淋水、机泵冷却水等，其污染物仅为油和悬浮物，污染物单一而且污染程度轻，这类污水都可称为轻污染水。

不同的污水所含污染源种类和数量各不相同，就是同一污水，其杂质成分与含量也是随着空间和时间而发生变化。一般来说，受污染江河水体中主要包括石油烃、挥发酚、氨氮、农药、COD、重金属、砷、氰化物等，这些污染物种类繁多，性质较复杂，但浓度比较低微，尤其是那些难于降解、易于生物积累和具有三致作用（致突变、致畸、致癌）的优先控制有毒有机污染物，对人体健康毒害很大。特别是对微污染饮用水的处理过程中，自来水厂常规净水工艺（即混凝、沉淀或澄清、过滤和消毒）又很难去除，且不能满足安全、优质的水质要求，已经引起人们的高度重视。

1.4.1 污水深度处理

深度处理是指在常规处理工艺以后，采用适当的处理方法，将常规处理工艺不能有效去除的污染物或消毒副产物加以去除，提高和保证用水水质。对于工业废水的深度处理常用的物理处理技术有混凝、沙滤、微絮凝、吸附、超滤、反渗透、离子交换等。

一 吸附技术

目前用于水处理的吸附剂有粒状活性炭（GAC）、硅藻土、二氧化硅、活性氧化铝、沸石及离子交换树脂等，其中用的最多是粒状活性炭。活性炭是一种多孔物质，其中用微孔（孔径 $<4\text{nm}$ ）构成的内表面约占总面积的95%以上，过滤孔和大孔仅占5%左右。活性炭对污染物的去除主要靠微孔的吸附作用。活性炭能去除水中大多数的有机物和某些无机物，包括可能有毒的痕量金属。活性炭还可以有效地吸附单宁、木质素、醚、蛋白质类物质、氯代烃、有机磷和氨基甲酸酯类杀虫剂，还能吸附苯醚、正硝基氯苯、蔡乙烯、二甲苯酚、DDT及许多

脂类和芳烃化合物^[8]。

在给水处理中，常采用降流重力式活性炭滤池，一般炭层厚 0.7~1.0m，空床接触时间 6~20min，多采用气水反冲洗。在国外，活性炭吸附装置往往较大，以取得规模经济效益。据美国国家环保局多年跟踪研究^[14]，GAC 吸附装置的运行成本为 0.058~0.087\$/m³（一年再生一次），可见 GAC 吸附是一种经济可靠的污水深度处理方法。

在设计上一般有三种使用方式：1) 用粒状炭替换部分砂滤料，构成双层滤料滤池；2) 用粒状炭替换全部砂滤料，即活性炭吸附兼过滤；3) 在砂滤池之后单建活性炭滤池。

二 膜过滤技术

膜过滤法是新兴的高分离、浓缩、提纯、净化技术，是用高分子薄膜作介质，以附加能量为推动力，对双组分或多组分溶液进行表面过滤分离的物理处理方法。按滤膜孔径大小的不同可分为微滤（MF）、超滤、纳滤（NF）和渗透等四种类型。从滤膜法水处理的适用范围来看，反渗透和纳滤为脱盐工艺，而超滤和微滤则属于过滤工艺。

微滤可以去除沉淀不能除去的包括细菌、病毒在内的悬浮物，还可以除磷。超滤已被应用于去除腐植酸等大分子有机物（分子量大于 1000）。反渗透则用于降低矿化度和去除总溶解性固体（TDS）。因此，膜过滤膜技术是一种非常有前途的方法。其优点是具有良好的调节水质能力，去除的污染物范围广，从颗粒杂质到离子、细菌和病毒，不需要加药剂，运转可靠，设备紧凑和容易自动控制。但缺点是基建投资和运行费用高，易发生堵塞，对预处理的要求高和需要定期化学清洗，存在浓缩物处理问题。膜过滤技术在过去广泛地应用于工业给水脱盐、海水淡化，近几年朝饮用水和工业废水深度处理回用方向发展。

三 臭氧氧化技术

臭氧在水处理的应用比活性炭早。本世纪初，法国的 Nice 城就开始使用臭氧，当时它被用作饮用水的消毒剂。美国在水处理中使用臭氧开始于 1940 年，当时的主要目的是去除水中的色度和臭味。由于臭氧能氧化分解水中各种杂质，包括显色有机物（如有机酸、有机染料等），因此能有效地去除水中杂质所造成的色、嗅、味，其脱色效果比氯和活性炭好。由于臭氧具有很强的氧化能力，它可以通过破坏有机污染物的分子结构以达到改变污染物性质的目的：将非极性物质转化为极性物质，将高分子有机物转化为低分子有机物，将亲水性有机胶团转化为疏水性易凝聚过滤的无机物。臭氧对水中的有机物有氧化降解作用，并可导致水中可生物降解物质增多，容易引起细菌繁殖，使出水生物稳定性下降。因此臭氧氧化很少在水处理工艺中单独使用。

四 生物活性炭组合工艺

生物活性炭组合是根据多年来活性炭在饮用水处理应用实践而提出的,利用活性炭中大量的微孔作为微生物生长的载体,此工艺将活性炭的吸附作用和其上附着微生物的生物氧化结合了起来。通常,生物活性炭的前提条件是应避免预氯化处理,否则微生物就不能在活性炭上生长,因而失去生物活性炭的生物氧化作用。根据欧洲一些国家给水处理的运行结果,采用生物活性炭比单独采用活性炭吸附具有以下优点:1)提高了出水水质,可以增加水中溶解性有机物的去除效率;2)延长了活性炭的再生周期,减少了运行费用;3)水中的氨氮可以被生物转化为硝酸盐,从而减少了后氯化的投氯量,降低了三卤甲烷的生成量。目前,生物活性炭已得到广泛的应用。

五 臭氧活性炭耦合工艺^[10]

臭氧活性炭耦合采取先臭氧氧化后活性炭吸附,在活性炭中又继续氧化,这样可以扬长避短,充分发挥各自所长,克服各自之短,这一工艺可以使活性炭的吸附作用发挥更好。目前国内水处理使用的粉末活性炭能比较有效地去除小分子有机物,难以去除大分子有机物,而水中通常大分子有机物较多,所以活性炭的比表面积得不到充分利用,势必加速饱和,缩短反冲洗再生周期。但在活性炭前或炭层中投加一定量臭氧后,一方面可破坏大分子化合物的分子结构,使其转化为小分子化合物,提供了有机污染物进入微小孔隙的可能性,使大孔内与炭表面的有机物得到氧化分解,减轻了活性炭的负担,使活性炭充分发挥其吸附未被氧化有机物的作用,从而达到水质深度净化之目的。哈尔滨炼油厂^[11]在进行炼油废水净化回用试验中,采用预臭氧和活性炭吸附过滤等技术,成功地将炼油废水深度处理后回用于循环冷却水和锅炉给水。

六 臭氧—生物活性炭技术

活性炭是微生物生长繁殖的良好载体,只要合理运作,活性炭上的微生物对提高水处理效果,特别是延长活性炭使用周期都会起到积极作用,这种协同作用技术称为生物活性炭(BAC)。

生物活性炭滤池的首要任务是去除水中的有机物,通常置于普通滤池之后,并与预加臭氧结合使用,形成O₃-BAC工艺。臭氧能使难氧化降解的高分子有机物被氧化成易生物降解的低分子有机物,它不仅为炭柱降解有机物创造了条件,也减轻了活性炭的吸附负担。同时,臭氧氧化使水中有充足的溶解氧,反过来又为好氧微生物的活动提供了优良的条件。其中,生物活性炭则是利用微生物去吸收利用被活性炭吸附的污染物,客观上起到使活性炭再生的作用。因此,正常运行的生物活性炭去除污染物效率高,出水水质好,运行管理方便,这种工艺技术

正日益受到广泛重视，并已用于生活饮用水的深度处理过程。

七 电化学法^[13]

电化学法是一种利用电化学处理过程中电解氧化、电解还原和电絮凝等作用去除净化废水中残存的有机物及超标金属离子的废水深度处理技术。电化学法最初用于废水二级处理的前处理，以提高废水的可生化性，后来也作为二级处理或深度处理技术。

一般工业废水中残余的 COD 主要是由难生化降解的溶解性有机物造成的，这些有机物在电化学过程中经过直接或间接氧化作用分解为 CO_2 和 H_2O 。影响电化学处理废水效果的主要因素有电极材料、pH 值、电流密度、废水中污染物的性质等。电化学法具有设备紧凑、占地面极少、操作简便灵活、无需添加氧化剂或絮凝剂等优点，因此越来越受到环保工作者的重视。但是电化学法需要消耗大量的电能，选择合适的电极材料和操作条件以减少单位处理废水的耗电量将是电化学处理技术以后研究的重点。

八 土地回灌技术

土地回灌技术是把工业废水的二级处理水用于土地灌溉，使土地成为一个大的生化处理池，工业废水处理水经过土地的净化，经过大自然的水循环系统再重复利用。它是今儿十年才发展起来的，由于污染物经过地下土层和地下包气带产生一系列的物理、化学和生物作用，许多微生物和化学物质通过各种反应被去除。这些过程延迟了某些化学物质进入地下水的速率，使部分污染物降解为无毒无害的组分，部分物质则被植物所吸收，从而使污染物浓度得以降低。因此，土地回用技术要求工业废水处理水中不含有毒物质，或不含对生物特别是人体有害物质。土地回灌技术运行周期长，费用相当低^[8]。

净化污水进行地下水回灌在国外的应用已比较广泛。这种土地回用技术在 1938 年已用于美国的德克萨斯州。英国需用淡水量以每年 2.5% 的比例增长，其给水量的 1/3 不得不取自含有污水处理后排放河流的河段。前联邦德国 70 年代时的地面水污染较为严重，所取河滩渗滤水和人工地下水都是地面水经过不同处理后，再经渗滤和回灌地下的^[15]。目前美国、澳大利亚、俄罗斯、德国、丹麦等国都在大力推行地下水回灌技术。该法投资省，处理效果好，有其对水中的有机氯化物和氨氮，但它有占地面积大，且日常操作运行管理不易的缺点。

1.4.2 预处理技术

预处理是指在常规处理工艺前面，采用适当物理、化学和生物的处理方法，对水中的污染物进行初级去除，同时可以使常规处理更好地发挥作用，减轻常规

处理和深度处理负担，发挥水处理工艺整体作用，提高对污染物的去除效果，改善和提高用水水质。目前常用的预处理方法有化学氧化法、吸附法和生物法等。

① 化学氧化预处理技术

化学氧化预处理技术是指依靠氧化剂的氧化能力，分解破坏水中污染物的结构，达到转化或分解污染物的目的。目前采用的氧化剂有氯气(Cl_2)、高锰酸钾(KMnO_4)、紫外光氧化和臭氧等。

预氯化氧化是应用最早和目前应用最广泛的方法。在水源水输送和进入常规处理工艺构筑物之前，投加一定量的氯气可以控制因水源污染生成的微生物和藻类在管道内和构筑物的生长，同时也可以氧化一些有机物和提高混凝效果并减少混凝剂的使用量。

化学氧化能有效减少水中有机污染物数量，但可能化学氧化预处理的各种技术使出水氯化后的致突变性或多或少地增加，且这些致突变物质在常规处理中不易被去除，因此使用已越来越谨慎^[16]。

② 吸附预处理技术

吸附预处理技术主要是去除水源水中的色度和嗅味，常用的吸附剂有活性炭、粘土等。国内利用粉末活性炭去除污染物正处在研究之中，目前实际工程应用较少。清华大学^[10]在对山西大同市册田水库中污染物去除的研究中发现，当粉末活性炭投加 50mg/L 时，水中有机物（COD_{Cr}）的去除率在 60%~70%之间。但粉末活性炭目前无很好的回收再利用方法，只能作一次性使用，由此造成预处理费用相对较高，目前还难推广应用。粘土特别是一些改性粘土，往往也是较好的吸附材料。粘土颗粒对水中有机物有吸附和交换作用。同时，通过投加粘土也改善和提高了后续混凝沉淀效果。但大量的粘土投入混凝池中，也增加了沉淀池的排泥量，给生产运行带来一定的困难。

③ 生物氧化预处理技术

生物预处理是指在常规净水工艺之前，增设生物处理工艺，借助于微生物群体的新陈代谢活动，去除水中的污染物，使废水中的有机物等物质被降解并转化为无害的物质。其实质是利用微生物新陈代谢的作用，将废水中有机物的一部分转化为微生物的细胞物质，另一部分转化为比较稳定的化学物质（无机物或简单有机物）的方法^[9]。其处理对象主要是废水中的悬浮态和溶解态有机物、氮和磷、铁和锰等，而且处理成本经济合理。

目前常用的生物反应器大多数是生物膜类型的。研究成果表明，生物预处理技术是去除微污染水中氨氮和有机污染物的一种行之有效的方法，在环境温度适

宜的条件下, 氨氮的去除率可达 80% 以上, 对 COD、铁、锰和酚等也有较好的去除效果^{[17]~[20]}。

好氧生物处理是在有氧的条件下, 由好氧菌和兼氧菌的分解作用来处理废水中的污染物。在好氧生物处理中, 生物反应的氧需要量约为 $1.5\text{kgO}_2/\text{kgBOD}_5$, 其大小随负荷而变化。若要使生物过程具有最佳的性能, 除了微量金属(如 Zn、Fe)外, 还必须提供充足的 N 和 P (见表 1-1), 这些营养物对微生物的生长是相当重要的。

按照微生物的生长方式, 好氧生物处理可分为悬浮生长工艺和附着生长工艺, 前者以活性污泥为代表, 微生物在曝气池内以呈悬浮状态的活性污泥形式存在;

表 1-1 生物处理的营养需求^[23] (mg/L)

Table 1-1 Nutritious demand of biological treatment

工艺名称	BOD ₅	N	P
传统活性污泥法	100	5.00	1.00
延时曝气	100	0.83	0.17

而后者则以生物膜法等为代表, 包括生物滤池、生物接触氧化池、生物转盘和生物流化床等, 微生物以膜状固着在某种载体的表面上。生物膜法是藉生物膜来处理废水, 生物膜是依附在固定表面上的一层黏膜。因此生物膜法所有构筑物都有固定介质, 或是滤料、板材等。生物膜法具有容积负荷高、停留时间短、有机物去除效果好等优点, 因此应用广泛。现将主要的好氧生物处理方法简述如下。

1. 活性污泥法

活性污泥法是利用人工培养的生物絮凝体吸附和分解废水中污染物从而净化废水。活性污泥主要由好氧微生物群体组成, 经过驯化后能对某些特定的污染物显示出生物化学活性。该方法是对废水和活性污泥的混合物进行曝气, 使它们充分接触, 废水中溶解态和胶体态的有机污染物被生物细胞所吸附和吸收, 通过微生物的新陈代谢作用, 使有机物分解, 废水得到净化。同时, 新的细胞物质不断合成, 活性污泥的数量也不断增多。传统的活性污泥法一般在活性污泥工艺之后设二沉池以进行泥水分离。

在传统的活性污泥法(如推流式和完全混合式)的基础上又发展出延时曝气法(如氧化沟)、SBR 法、A/O 工艺、A-B 工艺(吸附+传统活性污泥法)、纯氧和深井曝气工艺等。活性污泥法可以说是当前使用最广泛的一种生物处理法, 已广泛应用于食品加工、造纸、化工、含金属、农药等废水处理^[21]。在台湾, 炼油废水的生物处理普遍采用好氧曝气及 SBR 技术^[22]。它不但能去除废水中的有机物, 还能利用活性污泥吸附悬浮物和其它一些物质(如 N 和 P 等), 无机盐也能部分被去除。对水量很大的城市污水或工业废水来说, 活性污泥法是运行稳定而

费用较低的方法。但活性污泥法对水质、水量要求较高，负荷低，不耐冲击，且具有占地面积大，投资高等缺点。

2.生物滤池

生物滤池法是在砂滤池基础上发展起来的一种生物处理方法。该方法是利用滤料表面形成的一层薄生物膜的生物氧化作用和吸附作用来净化废水。在滤池内，废水连续流经滤料，使被吸附和吸收的有机物在氧气的作用下被氧化。同时，生物膜上的微生物以有机物为营养进行自身繁殖，保证生物膜的厚度。靠近滤料的一层由于缺氧而形成厌氧层（内层），进入厌氧层的有机物在厌氧菌的作用下生成有机酸和甲烷等物质而排入水中，而外层仍为好氧层。当厌氧层过厚，厌氧代谢产物过多，两层膜间失去平衡，好氧层上的生态系统遭到破坏，生物膜老化而脱落，使介质表面更新，又会逐渐形成新的生物膜。

生物滤池可以分为普通生物滤池和高负荷生物滤池，在新型高负荷的生物滤池（如生物滤塔）中，由于 BOD 负荷高，生物膜生长迅速，但在较高的水力负荷下，又使生物膜受到强烈的水力冲刷，从而使生物膜不断脱落、更新。在生物滤池中，氧的扩散和吸收，微生物新陈代谢，有机物分解等过程是一个复杂的物理化学、生物化学的综合过程。塔式生物滤池占地少，投资省，操作管理比较方便，因此应用广泛。特别是对高浓度工业废水有较强的抗冲击负荷能力，常用作高浓度废水二级生化处理的预处理，以保证后续二级生化处理有稳定的处理效果和良好的出水水质。例如，焦化厂的煤气终冷水的处理，多采用塔式生物滤池作预处理。茂名石化炼油厂和长岭炼油厂采用塔式生物滤池来处理炼油污水，取得了良好的效果^[23]。

3.生物接触氧化法

生物接触氧化法就是在曝气池中填充填料，使填料表面长满生物膜，下侧同时曝气。当废水流经填料层时，废水在曝气条件下和生物膜相接触，污水中的溶解氧由生物膜的表面从外向内传递，污水中的有机物被生物膜吸附，在生物酶的作用下，氧化分解成为二氧化碳和水，同时微生物进行同化合成，进行生长繁殖，生物膜逐渐增厚，当达到一定厚度时，靠近填料的内层由于缺氧形成厌氧层，厌氧层的加厚，使生物膜出现老化脱落，但很快又生成新的生物膜。就这样，生物膜不断进行着新陈代谢，也使废水中有机物氧化分解而得到净化^[24]。

生物接触氧化池又称为浸没式生物滤池，是一种具有活性污泥法特点的生物膜法。选用的填料，如焦炭、木料、碎石上散堆木料及混凝土块等，目前使用的填料多是蜂窝式或列管式填料以及软性填料，近年陶瓷填料的使用也日趋广泛。

生物接触氧化池的优点是废水流动的水力条件好，能很好地向生物膜供应营养及氧；填料表面全为生物膜所布满，具有很高的生物量，净化效果好；抗冲击

负荷强，污泥生成量少，易于维护管理。主要缺点是填料间水流缓慢，水力冲刷小，生物膜只能自行脱落，更新速度慢，而且易于堵塞。

郑均华等^[25]将该工艺用于炼油废水的处理，采用纤维素半软性填料，取得了良好的效果。微生物在纤维素上极易生长，运行中不会出现堵塞现象。由于纤维素给空气无数次切割，氧的利用率较其它类型的填料要高，同时还可以提高对 COD 的去除率^[26]。

4.生物转盘

生物转盘法是在生物过滤法基础上发展起来的一种高效处理技术，通过长满生物膜的盘面转动，使生物膜交替地与废水和空气接触从而使废水得到净化。转盘利用人工方法挂膜后，转盘表面就形成了类似生物滤池滤料上那样的生物膜。转盘转动时，浸入废水部分表面的生物膜吸附有机污染物，并吸收生物膜外水膜中的溶解氧（DO），在微生物的作用下，分解有机物，微生物在这一过程中以有机物为营养进行自身繁殖。转盘露出水面部分，空气不断地溶解到水膜中去，增加其溶解氧（DO）。生物膜交替地与废水和空气接触，变成一个连续的吸氧、吸附、氧化分解过程。该方法具有运行简单、耗电少及适合于小规模废水处理等优点。其缺点是盘材昂贵，基建投资大；占地面积大；处理含易挥发有机物的废水时，对大气污染严重。

5.生物流化床

生物流化床以砂、焦炭、活性炭一类的颗粒材料为载体，水流由下向上流动，使载体处于流化状态。在载体表面生长、附着生物膜，由于载体颗粒小，总表面积大（每 m^3 载体的表面积可达 $2000\sim 3000m^2$ ），因此能附着生长较大的生物量。由于载体处于流化状态，污水从其周围流过，广泛地和载体上的生物膜相接触，从而强化了传质过程，并且由于载体不停地流动，能够有效地防止其被生物膜堵塞。生物流化床法可使反应器内生物膜保持高密度状态，在向反应器内曝气的同时使空气和生物膜保持良好的接触，从而提高处理效率。该法兼具活性污泥法和生物膜法的优点，是当今一种污水生物处理新技术。因此生物流化床具有 BOD（生化需氧量）容积负荷高、处理效果好、效率高、占地少以及投资省等优点。

近年来，生物流化床在工业废水的处理方面已呈现良好的发展前景。在生物流化床法中出现的“三相流化床生物反应器”是将生物技术、化工技术及水处理技术有机结合的一种新型生化处理装置。它的特点是反应器结构简单、流体混合性能良好、低剪切、生物浓度高、传热、传质效果好，加上生物膜颗粒的剧烈运动及碰撞，生物膜表面不断更新，因而具有单位体积负荷大、反应时间短、处理能力大、运行成本低、操作方便等优点。该装置可节省曝气池、减少占地面积、降低设备制作与运行费用以及节能。国内外在该领域的研究已有报道^[27]。

6. 生物曝气滤池 (BAF)

生物曝气滤池 (Biological Aerated Filter or Aerated Bio-filter, 又称曝气生物滤池, 简称 BAF) 是 20 世纪 80 年代出现的新型污水处理技术, 由法国 OTV 公司^[28]率先发展应用起来的。BAF 是一种新型高负荷淹没式固定膜三相处理工艺, 它兼有活性污泥法和生物膜法两者优点, 并将生化反应与吸附过滤两种处理过程 (即生物降解去除有机物、氨氮乃至总氮、磷等^[29], 过滤去除悬浮物) 合并在同一单元中完成。资料介绍^[28], BAF 工艺可以处理生活污水、含高浓度 COD 的有机工业废水, 也可以用于废水深度处理 (COD 降解、硝化、脱氮) 或饮用水处理。自 1982 年巴黎附近的 Soissons BAF 污水处理厂投产运行以来, 该工艺迅速在欧洲、北美、日本等发达国家广为流行。目前, 全世界已有数百多座大大小小的污水处理厂采用了这种技术, 用于城市污水及工业废水的二级、三级处理, 最大处理规模 $2.4 \times 10^5 \text{m}^3/\text{d}$ 。

BAF 反应池的主体是颗粒介质^[30]填料床, 颗粒状滤料 (如多孔陶粒、活性炭、膨胀页岩、无烟煤、石英砂、轻质塑粒等, 在 2~10mm 范围内选用) 表面比较粗糙, 比表面积大, 上面可附着生长高浓度微生物膜, 能承受较高的污染负荷及冲击负荷。曝气空气从填料床下端进入池内, 与污水及附着的生物膜充分接触, 发生气、液、固三相反应, 完成有机物的降解和氨氮的硝化。同时, 滤料兼起过滤作用, 除了滤料及生物膜的吸附拦截作用外, 随着处理过程的进行, 在滤料缝隙间会蓄积大量的活性污泥, 形成污泥滤层, 亦起到了很好的氧化降解及吸附过滤作用, 因而可获得理想的出水水质, 且其后不需二沉池。随着滤料上生物膜不断增厚、空隙间活性污泥浓度不断增加、滤层内截留物质的不断增多, 到一定时间后, 滤层空隙将逐步堵塞, 水头损失逐渐增大, 此时滤层需进行气水联合反冲洗, 将多余的生物膜、活性污泥及悬浮杂质冲洗出滤池, 使之重新恢复工作。BAF 作为污水二级或三级处理设施, 其进水须经过一级或二级处理。BAF 工艺流程如图 1-1 所示。

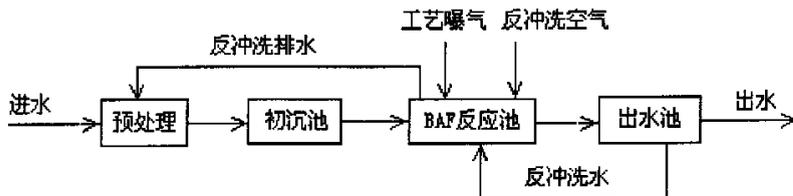


图 1-1 生物曝气滤池 BAF 工艺流程

Fig. 1-1 Process flow of biological aeration filter

BAF 与传统的生物滤池不同, 它采用人工曝气供氧, 与生物接触氧化工艺具有更多的共同点, 不过比传统的生物接触氧化池填料的尺寸更小而已。资料显示

[31-34], BAF 处理工艺具备负荷大、处理时间短、处理效果好、不需要二次沉淀池、所需基建投资少、能耗及运行成本低等突出的优点。生物曝气滤池与生物滤池相比,占地面积小,不易堵塞;与生物接触氧化法相比,生物膜薄,活性相对较高,且无需设置二沉池;与生物流化床相比,动力消耗低,不需要生物膜与载体颗粒的分离和载体颗粒的循环系统,运行操作比较简单。因此,生物曝气滤池工艺技术值得在我国废水处理实践中引进推广。

我国从 90 年代初就已开始对曝气生物滤池工艺进行试验研究和开发,清华大学、中冶集团马鞍山钢铁设计研究总院环境工程公司、北京环境保护科学研究院等是我国研究开发较早的单位,并将曝气生物滤池成功地应用于多个大、中、小型工程。通过进一步的研究证实,该技术不仅可用于水体富营养化研究,而且可广泛用于城市污水、小区生活污水、生活杂排水和食品加工废水、酿造和造纸等高浓度工业废水的处理^[35]。如清华大学王占生、刘文君等将 BAF (生物陶粒)技术用于北京水源六厂、山西大同册田水库、绍兴青甸湖、淮河(蚌埠段)、深圳水库等微污染源饮用水净化生物预处理研究^[11, 36~38]。中冶集团郑俊、程寒飞等将该技术用于城市生活污水、啤酒等工业废水处理研究^[39, 40]。

我国是缺水国家,再加上水资源的分布不平衡,某些炼厂的水源匮乏,在一定程度上已影响到企业的生产和发展。从目前炼厂用水和排水情况分析,各炼厂的用水量都偏大,各装置的用水一般都取用工业水源,生产废水也经集中后进行二级或三级处理排放。废水很少回用或二次利用^[41]。因此,根据炼厂各种废水的水质水量情况,使废水“清污分流,污污分流,分而治之”,做到少排或达标排放,进一步治理使出水达到中水水质标准。既减少了高浓度的污水对污水处理场的冲击,保证污水处理场的平稳运行,又可防止二次污染,并将轻污染的废水经处理后回用于工业生产。

污水的回用处理技术多种多样,根据实际情况,将各种处理方法根据其各自特点有机地结合起来,合理地选择处理方法和处理工艺,进而选定适宜的废水处理流程,使经过适当处理的废水得以再生回用,是节水减污的重要途径,具有良好的社会效益、经济效益和环境效益。

1.5 技术路线选择

通常石化污水的深度处理方法有物理法(活性炭吸附法、膜分离法及人工土层渗滤法)和高级氧化法(臭氧氧化法、液氯消毒法)。目前直接采用这些工艺时,都面临投资成本大或运行费用高的问题,这限制了其实际应用。例如,直接采用活性炭吸附工艺或膜分离工艺,过滤或吸附介质易饱和,设备运行周期短,同时其自身反冲洗所产生的二次污染也较大。而单独的臭氧高级氧化,当水质波动较

大时，臭氧氧化的效果也将大受影响。显然，仅靠物理方式或高级氧化法深度处理石化污水是不够的，将高效的生物处理方式与一般物理法相结合已显得越来越重要。通过深度生物处理和物理法的结合，不但可通过生物相的絮凝和吸附作用使污染物进一步从水中分离，还可利用微生物的氧化作用将污染物分解成简单的无机化合物，再对生物处理出水施以活性炭过滤，从而消除污染。

90年代虽然出现了多种生物处理工艺用于深度处理和污水回用，但得到较为成功推广并为工程技术人员所接受的工艺并不多，从目前的相关研究报道来看，采用BAF工艺进行污水的生物处理具备较好的前景。

1.6 项目研究的主要目的及内容

1.6.1 主要研究目的

在调研和前期研究工作的基础上，确定试验方案拟采用生物曝气滤池（BAF）技术，并在BAF中采用隔离曝气新技术，即循环式曝气生物滤池（CBAF）对广石化乙烯厂净化废水进行深度生化处理，然后在后续处理中采用活性炭过滤（ACF）技术，使处理后的出水水质达到循环水及补水的标准（ $\text{COD}_{\text{Cr}} < 30\text{mg/L}$ 、油 $< 1.5\text{mg/L}$ 、挥发酚 $< 0.01\text{mg/L}$ 、硫化物 $< 0.01\text{mg/L}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N} < 1\text{mg/L}$ 、悬浮物 $< 10\text{mg/L}$ ），以利于最终应用于工业生产。本研究以广石化乙烯厂原生化处理出水作为研究对象，采用CBAF—ACF两种工艺相结合的工艺流程，开展工业化规模的试验研究，探讨CBAF—ACF工艺处理的工业可行性，对比此工艺与乙烯厂原处理工艺的处理效果，确定最佳的运行参数

1.6.2 研究内容

本课题研究内容包括如下几个方面：（1）乙烯厂净化污水的分析和评价；（2）填料的选择和优化；（3）微生物的培养和驯化，装置的启动和耐冲击性能；（4）BAF工艺装置关键相关参数的优化。主要是曝气量、水力停留时间、反冲洗周期和反冲洗方式等。

第二章 乙烯净化污水可生化性研究

废水生物处理的可行性和废水的组成情况及微生物的生活条件,有着密切的联系。研究和考察废水的可生化性的方法有多种:测定废水 BOD_5/COD_{Cr} 的比值法;测定微生物的呼吸好氧过程法;测定废水底物去除效果法;通过微生物培养试验,观察废水底物对微生物生长繁殖的影响;通过脱氢酶或 ATP 的活性测定,观察废水和活性污泥接触后,对微生物活性的影响等方法^[42]。用 BOD_5 与 COD_{Cr} 比值来评价废水的可生化性是广泛采用的一种最为简易的方法。考虑到试验现场的条件和相关影响因素,本试验采用测定 BOD_5/COD_{Cr} 比值法^[43]来判断废水可生物处理性。

2.1 BOD_5/COD_{Cr} 比值法

BOD_5 与 COD_{Cr} 是污水生物处理过程常用的两个水质指标。 COD_{Cr} 由两部分组成,一部分为可生物降解的化学耗氧量(COD_B),另一部分为不可生物降解的化学耗氧量 (COD_{NB})。在微生物代谢的过程中, COD_B 在某些酶的催化作用下,一部分被氧化为 CO_2 和 H_2O , 转化为 BOD; 另一部分则被合成为新细胞,继之在内源呼吸过程中部分转化为 BOD, 但总有一些细胞残骸最终要剩下来,成为不可生物降解的物质。

因此, COD_B 要大于 BOD_u (完全生化需氧量) 和 BOD_5 , COD_B 等于 BOD_u 与细胞残骸相当的需氧量之和。

受生化反应速度的影响,一般情况下, BOD_5 总是小于 BOD_u , 只要在反应速率常数很大的条件下,二者才近似相等。因此, BOD_5 与 COD_{Cr} 的比值大小,不仅与 COD_B/COD_{Cr} 有关,也与生化反应速度的大小有关。

使用 BOD_5/COD_{Cr} 比值法时,可参照表 2-1 中所列出的数据,在考虑上文提到的 BOD_5 和 COD_{Cr}

测试中存在的问题基础上,并注意以下几个问题:

表 2-1 废水可生化性评价参考数据

Table 3-1 Conference of biological treatability for wastewater

BOD_5/COD_{Cr}	>0.45	0.3~0.45	0.2~0.3
可生化性	较好	可以	一般

- (1) 废水中含有的有机悬浮性固体,容易在 COD 的测定中被重铬酸钾氧化,以 COD_{Cr} 的形式表现出来,但在 BOD 反应瓶中受物理形态的限制, BOD_5 数值较低,因而 BOD_5 与 COD_{Cr} 比值减小。而实际上有机悬浮固体可通过生

物絮凝作用去除，继之可经胞外酶水解后进入细胞被微生物氧化，其 BOD_5/COD_{Cr} 比值虽小，可生化处理性并不差。

- (2) 重铬酸钾在酸性条件下的氧化能力很强，所以，在大多数情况下， COD_{Cr} 可以近似地作为废水中全部有机物的含量。但 COD 中如含有某些无机还原性物质， BOD_5 中也含有，在两种测试方法中耗氧不同，影响两值和比值。
- (3) 一般情况下，污水处理厂特有的强生物氧化环境能够氧化比 BOD 培养瓶更多相应比例的有机物。

2.1.1 BOD 测试中可能影响因素

五日生化需氧量测定值通常只反应水体中易被快速氧化的有机物质的碳化过程的耗氧量。碳化过程是生物易降解的有机污染物的稳定化过程，它将易被快速氧化的有机物氧化成二氧化碳、水、氨等。

BOD 测定中可能遇到的最大问题是干扰。如果待测水样，特别是一些工业废水，含有一些抑制微生物生物活性的物质（重金属、氯、氰化物、酚、农药等），则会产生负干扰，使 BOD_5 测定值偏低。水样 pH 偏高或偏低亦可导致微生物活性的降低。与此相反，水样中如含有藻类，一部分藻类死后，其体细胞又作为需氧微生物代谢的基质，因而产生正干扰，使 BOD_5 测定值偏高。二氧化硫、硫化物的氧化产物产生正干扰；亚硫酸盐、硫化物、亚铁盐和硫代硫酸盐会导致瞬时氧需求增高。这样可能降低水样稀释时的初始溶解氧含量，或使 BOD_5 测定值偏高。高盐度水可使测试结果不稳定，重现性差。

如果污水中含有抑制微生物的物质，如过高的 pH 值、消毒剂或重金属盐类，那么需消除这些物质^[45]。

BOD_5 本身是一经验参数，必须在严格一致的测试条件下，才能保证它们的重现性和可比性。

2.1.2 COD 测试中可能影响因素

化学耗氧量的本来定义是表示废水中有机物含量的，是废水有机污染物的综合指标。由于废水中有机组分复杂，种类繁多，很难一一定性和定量。因此，以化学耗氧量作为废水有机污染物的综合指标是很有实际意义的。但是，废水中的某些还原性物质如亚铁盐、氯离子等均能被重铬酸钾氧化，其需氧量也被加到有机污染物的需氧之中，这使得化学耗氧量的定义与实测结果不相符合。

在《水和废水标准检验法》一书中，氯离子和亚硝酸盐的干扰是分别通过加入适量的硫酸汞和氨基磺酸来消除的，而亚铁盐、硫化物等的干扰则需首先测定其原始浓度，然后在假定其定量氧化的基础上，通过计算来加以消除。在重铬酸

钾氧化体系中，亚硫酸盐、硫代硫酸盐的氧化产物也都是硫酸盐。

这种根据初始测得的还原物浓度来计算其需氧量，并从 COD 中扣除以消除对 COD 干扰的做法在理论上是合适的，但在实际测定中就比较困难了。一是必须判明废水中有何种无机还原物，且要逐一进行含量测定，比较麻烦；二是这些还原性无机物大部分在空气中也能被氧化，从而使 COD 和还原性物质的测定结果会因测定或放置时间不同而不同，给 COD 的测定带来误差。

基于上述原因，《水和废水监测分析方法》对化学耗氧量重新定义为：“指在一定条件下，用强氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量，以氧的 mg/L 表示。”在这里被强氧化剂氧化的不仅是有机污染物，也有无机还原性物质，定义和测定方法比较吻合。

氨的干扰问题也不可忽视，研究发现：无氯离子存在时，不管是用低浓度还是高浓度的重铬酸钾溶液，氨都不被氧化，而当有氯离子存在并用较高浓度的重铬酸钾溶液时，氨明显地被氧化，从而会导致 COD 测定结果偏高，使用低浓度重铬酸钾溶液时氨不被氧化。因此，在 COD 测定中要尤其注意消除氯离子的影响，一般加入适量的硫酸汞。

另外，测定 COD 时所用的重铬酸钾溶液的浓度应根据化学耗氧量的大小进行适当的调整，从而减少操作误差。

2.2 试验方法

2.2.1 试验用水

乙烯净化污水：广州石化公司乙烯厂污水处理车间砂滤池进水，即二沉池出水。广州乙烯厂化工污水处理工艺流程如图 2-1 所示。

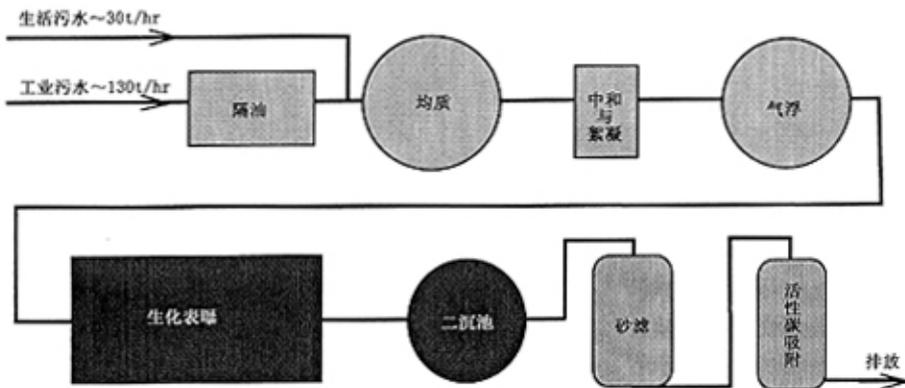


图 2-1 广州乙烯厂污水处理工艺流程图

Fig. 2-1 Process flow diagram of wastewater treatment of Guangzhou Ethylene Plant

2.2.2 分析测试方法

化学耗氧量:

采用标准重铬酸钾回流滴定法 $\text{COD}_{\text{Cr}}^{[44]}$, 测量结果保留三位有效数字。

五日生化需氧量:

采用德国 WTW 公司 OxiTop Control 6/12 型 BOD 快速测试仪 (0-4000mg/L 规格)。

2.3 试验结果及讨论

(1) 广州乙烯厂污水水质特点

广州乙烯厂污水处理系统工业污水的进水水质如下:

BOD_5 : 550mg/L、 COD_{Cr} : 885mg/L、油: ~200mg/L、SS: 160mg/L

可生化性指标 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}=0.62$

生化进水水质为:

BOD_5 : 720mg/l、 COD_{Cr} : 400mg/l、油: ~20mg/l、SS: 200mg/l

可生化性指标 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}=0.56$

工业污水的可生化处理性较差, 这使得工业污水的治理难度较城市生活污水处理更大。一般而言, 石化企业污水的 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 在 0.2~0.3 之间, 以茂石化炼油厂污水为例, 其 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}=0.28$, 而且变化幅度极大 (0.05~0.4), 而广州乙烯厂的 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 值达到了 0.62, 高出茂石化炼油厂污水 1 倍以上, 接近生活污水的可生化性。如此高的可生化性能使得该污水更容易得到快速高效的处理。在广州乙烯厂现有污水处理工艺流程中, 污水已经过传统的活性污泥法进行了 16hr 的曝气氧化处理。据工厂运行操作记录, 现有生化处理系统的负荷达到了 $0.855\text{kgCOD}_{\text{Cr}}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 。后续采用传统的生化处理方式进行后生化处理, 其效率不高, 若采用 BAF 工艺, 利用其强生化氧化性进行处理可达到目的。

表 2-2 净化污水水质指标 (mg/L)

Table 2-2 Water-quality index of purified wastewater

指标	统计平均值	最大值	最小值
COD_{Cr}	62.6	114	29.3
BOD_5	14	21.0	2.6

注: 此统计平均值为将水质测试结果输入程序, 运行程序后得到的结果, 故统计所采用的算法不同, 得到的平均值可能略有差别。

由表 2-2 的试验结果可以得出, BOD_5 、 COD_{Cr} 均不很高, 可将这种废水归于微

污染水之列。其 BOD_5/COD_{Cr} 值约为 0.22。依表 2-1 的可生化性参考评价标准，应归于生化处理一般之列，但实际污水的可生化处理性有待后续试验进一步标定核实。限于试验条件没能用其他更好的方法对废水的可生化性加以评价。

2.4 本章小结

探讨了考察废水可生化性的方法，影响 BOD 和 COD 测定准确性的因素及在实际测定应该注意的问题，决定用 BOD_5/COD_{Cr} 比值法对广州乙烯厂净化污水进行可生化性能评价，由试验数据发现，净化污水的可生化性能从传统的角度来看，生化处理性能一般。但考虑到 BAF 工艺的强生化氧化能力，污水的可生化性还要通过后续工业化试验结果检验。

第三章 CBAF-ACF 工艺深度处理乙烯污水的研究

3.1 试验装置及工艺

3.1.1 试验装置

运行中的主要试验装置如图 3-1 所示。

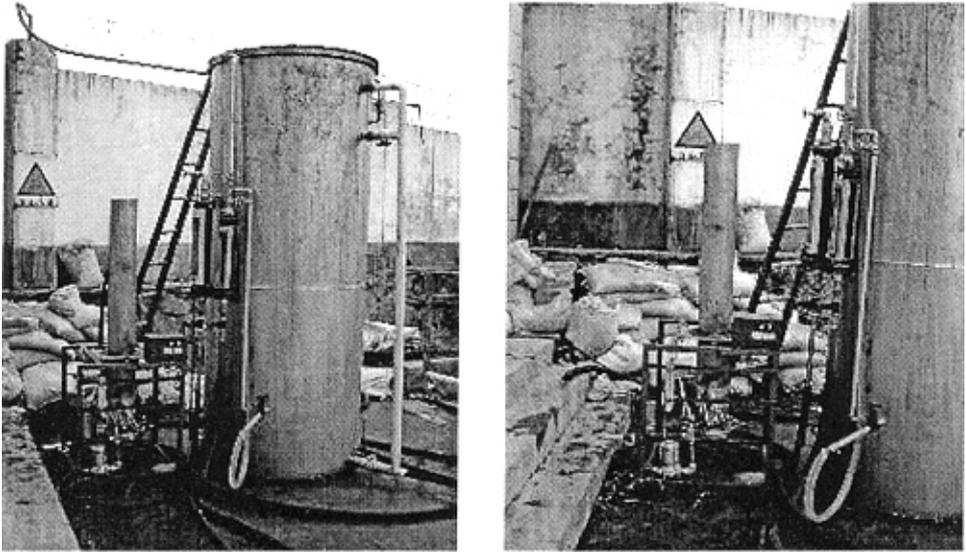


图 3-1 运行中的试验装置

Figure 3-1 Experimental facility in running

在试验中采用了循环式生物曝气滤池 CBAF (Circulated Biological Aerated Filter) 工艺对乙烯污水进行净化降解实验。循环式生物曝气滤池生物床反应器结构示意图见图 3-2。CBAF 工艺采用隔离曝气技术,即将生物反应器分为两个区域——填料区(反应区)和曝气区。本实验采用的生物反应器由两个同心圆筒组成,内筒区域为曝气区域,环形区为填料区,内筒底部开有水回流孔,顶部淹没于水中,曝气头置于内筒并高于回流孔的位置。曝气时对内筒水进行充氧,由气泡提升,使曝气内筒的水自下而上,环形填料区自上而下的大水流循环,使被处理的污水不断经过曝气充氧—反应降解过程。通过曝气量控制,调整水体充氧和生物膜水力冲刷强度,使溶解氧浓度和生物膜的生长得到有效控制。

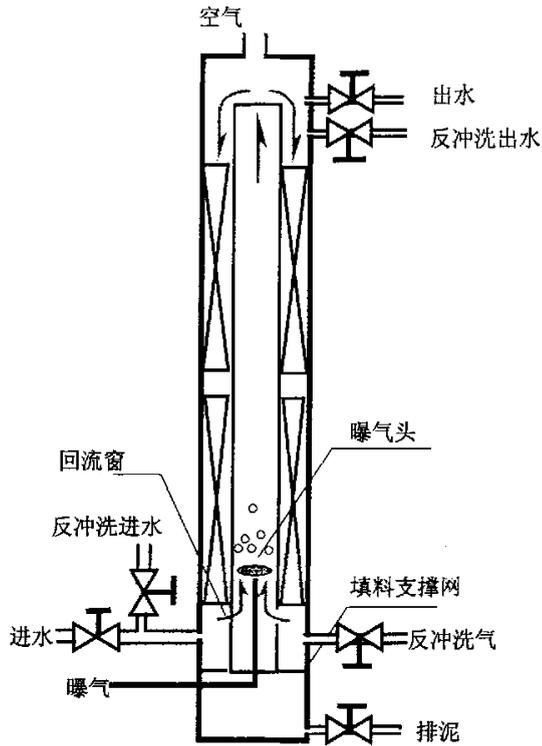


图 3-2 循环式生物曝气滤池反应器

Figure 3-2 Reactor of Circulated Biological Aerated Filter

3.1.2 工艺流程

乙烯废水试验工艺流程如图 3-3 所示。

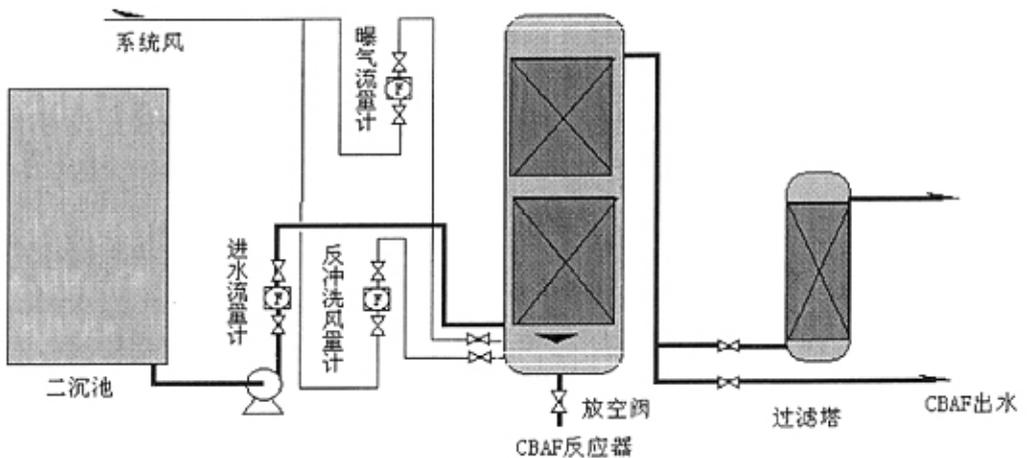


图 3-3 CBAF—砂滤组合工艺流程图

Figure 3-3 Diagram of CBAF-sand filter group technological process

生化出水经二沉池后，泵送至 CBAF 塔底部，处理量为 0.8~1.2t/hr，空气直接利用工厂的系统风经曝气流量计从 CBAF 塔的底部进入，在 CBAF 塔内隔离筒底部通过曝气作用，对内筒水进行充氧，由气泡提升，使曝气内筒的水自下而上，而环形填料区的水自上而下形成大水流循环。被曝气污水在流过填料区时与填料上附着的生物膜充分接触，通过微生物的生化反应而降解，填料区同时起到物理过滤的作用。这样被处理的污水不断经过曝气充氧—反应降解过程，从而达到降解水中污染物的目的。生化处理后的水从塔顶排出，由过滤器底部进入，在过滤器中进一步去除水中的悬浮物，过滤后的水从过滤器顶部排出，得到净化出水。经过 CBAF 生物氧化床氧化后，部分出水（50~100L/hr）再进入砂滤器进一步处理，其余直接排放。

CBAF 塔和过滤器在运行一段时间后，都需要进行反冲洗。这是由于随着处理过程的进行，填料上生物膜不断增厚、空隙间活性污泥浓度不断增加、滤层内截留物质的不断增多，运行一定时间后，滤层空隙将逐步堵塞，CBAF 塔的水头损失急剧增加，出水悬浮物增多，此时滤料层需进行反冲洗，将多余的生物膜、活性污泥及悬浮杂质冲洗出滤池，使之重新恢复工作。

3.1.3 主要试验设备

主要试验设备见表 3-1。

表 3-1 试验设备名称及规格

Table 3-1 Names and specification of experimental equipments

名称	规格	备注
循环曝气生物床 (CBAF)	$\Phi 1000 \times 3000$ (mm)	有效体积 1200L
	$\Phi 300 \times 1700$ (mm)	
CBAF 填料	T-1*陶粒	粒径 $\Phi 3 \sim 5$ mm
	T-2*陶粒	粒径 $\Phi 6 \sim 8$ mm
过滤塔	$\Phi 150 \times 1800$ (mm)	活性炭 有效体积 12L
LZB-40 液体流量计	0.25~2.5m ³ /hr	
LZB-25 气体流量计	1.6~16m ³ /hr	
进水水泵	潜水泵	

3.1.4 工艺原理

乙烯污水 CBAF 生物床处理工艺流程见图 3-2。它的工艺原理为：在生物床

内装填一定粒径范围大小的粒状填料（如塑料多面球、多孔陶粒），它们表面比较粗糙，比表面积大，上面可附着生长高浓度微生物膜，能承受较高的污染负荷及冲击负荷。曝气空气从隔离筒底部进入，经过曝气后的污水与填料上附着的生物膜充分接触，发生气、液、固三相反应，完成油及其它有机物的降解。同时，填料兼起过滤作用，除了填料及生物膜的吸附拦截作用外，随着处理过程的进行，在填料缝隙间会蓄积大量的活性污泥，形成污泥滤层，亦起到了很好的生化降解及吸附过滤作用，因而可获得理想的出水水质。随着 CBAF 工艺的运行，填料上生物膜不断增厚、空隙间活性污泥浓度不断增加、填料层内截留的 SS 也不断增多，运行一段时间后，填料层空隙将逐步堵塞，循环量逐渐减小，此时填料层需进行反冲洗，将多余的生物膜、活性污泥及悬浮杂质冲洗出生物床，使之重新恢复工作。

3.2 试验用水

试验采用乙烯厂现有工艺的生化处理出水，即乙烯厂工业污水经过均质—气浮—生化表曝—二沉池处理流程后的出水（乙烯厂现有污水处理流程可见第二章图 2-1）。

3.3 分析仪器及分析方法

3.3.1 分析仪器

试验中主要分析仪器仪表见表 3-2。

表 3-2 实验仪器名称、型号、规格

Table 3-2 Apparatus name, type, specification

仪器仪表名称	型号	规格	生产厂家
紫外分光光度计	7520 型	160~930nm	上海分析仪器厂
酸度仪	PHS-3C	1.00~14.00	上海雷磁分析仪器厂
电子天平	BS110S		德国 SARTORIUS 公司
生物显微镜	XSP-EMED		上海 LEICA 公司
溶氧仪	OM-1	0~30mg/L	HACH 公司

3.3.2 水质分析方法^[44]

1. COD_{Cr}: 用标准重铬酸钾法测定;
2. 石油类: 用紫外分光光度法测定;

- 3.悬浮物：用重量法测定；
- 4.氨氮：采用蒸馏-酸滴定法测量氨氮 (NH₃-N)；
- 5.挥发酚：采用蒸馏后 4-安替比林光度法测定；
- 6.硫化物：采用分光光度法进行测定；
- 7.pH 值：用玻璃电极法测定，保留三位有效数字；
- 8.溶解氧：用溶氧仪测定。

以上分析方法均选取由国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会编写的《水和废水监测分析方法》(中国环境科学出版社, 1997) 一书。

3.4 CBAF 填料的选择和优化

生物床内的主体是填料，它是固定生长生物膜的固体介质，对生物床工作效率的影响至关重要^[46]。资料显示，日本采用生物膜技术进行污水预处理时，采用了凝胶作为生物床填料。凝胶是一类合成高分子量树脂，与其它树脂不同，凝胶有大量的微孔，其微孔规格还可通过控制树脂合成配比及生产工艺参数得以改变。凝胶机械强度高，比重轻，具备多孔性，容易为微生物附着生长，应为采用生物床工艺的首选填料。然而，国内各大化学制品营销公司都没有经营过该类产品，因此，我们不得不采用了其它类型的填料进行实验。

试验中采用了常规树脂、塑料多面球以及 T 型陶粒填料进行挂膜实验。它们的主要技术参数如表 3-3 所示。

表 3-3 主要技术参数

Table 3-3 Main technical parameters

特性参数	常规树脂	塑料多面小球	T-型陶粒
密度/g·cm ⁻³	1.2~1.4	0.7~0.9	1.2~1.6
直径/mm	1~5	15	T-1*:3~5 T-2*: 6~8
磨损率/%			1.85
总孔隙率/%	70~80	30~50	50~70
盐酸可溶率/%	<1.0	<1.0	2
NaOH 可溶率/%			2
比表面积/cm ² ·g			8×10 ³ ~1.5×10 ³
形状系数			2.0~2.4
渗透系数/cm·s ⁻¹			0.85~3.63
清洁滤料水头损失/cm			10.1~29.4

T 型陶粒填料化学组成如表 3-4 所示。

表 3-4 T 型陶粒填料的化学组成(%)

Table 3-4 Chemical constitution of T style ceramisite filling

型号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	TiO ₂	其它
T-1#:	64.77	15.47	8.99	7.75	0.66	1.5	1.6	/	/	1.89
T-1*:	63.36	16.67	1.67	1.93	1.37	5.10	2.38	1.37	0.72	/

3.4.1 挂膜试验情况

在有机玻璃容器中装入一定量的填料，取数量充足经处理后的活性污泥同轻污染废水一起倒入容器中，进行静态挂膜试验。实验结果如表 3-5 所示。

表 3-5 各种填料静态挂膜情况

Table 3-5 Static forming biofilm condition of the fillings

填料	静态挂膜情况
常规树脂	经 5 天挂膜后，树脂上基本没有生物质出现，生物质以活性污泥的形式存在于有机容器中。
塑料多面小球	经 2 天挂膜后，填料表面上出现了生物膜，7 天后，填料为生物膜包裹，形成了一个生物小球，水质变清（水中 COD<60mg/L）
T-1#陶粒	经 3 天挂膜后，填料表面上出现了明显附着生物膜，5 天后，水质变清
T-2#陶粒	经 3 天挂膜后，填料表面上出现了明显附着生物膜，5 天后，水质变清

从静态挂膜试验的结果来看，常规树脂的挂膜情况不好，塑料多面小球及 T 型陶粒陶粒填料可以作为实验用填料。

对塑料多面小球及 T 型陶粒填料继续进行动态挂膜试验。工艺流程如图 3-4 所示。

取数量充足的活性污泥经处理后同轻污染废水和养料按适当比例混和后喷灌入分别装有塑料多面小球、T-1#陶粒型及 T-2#陶粒型陶粒的生物床，出水进入沉淀器，沉淀器污泥和部分出水、废水、养料混和后再喷灌生物床，如此循环不已。在循环过程中逐步调整轻污染废水和出水的比例，直到不用出水和回流污泥，经 3 天后发现三种填料的生物床明显出现生物膜迹象。此时监测出水 COD 含量 < 50mg/L。

通过上述试验可知，从挂膜情况来看，塑料多面小球及 T 型陶粒填料都可作

为试验用填料，且两者处理效率相差无几。但选用多面球填料时，由于采用塑料材质制作的多面球表面较光洁，生物附着能力不强，生物膜易被因曝气冲刷而随水流失。而采用 T 型陶粒填料时，陶粒填料表面为多孔性无

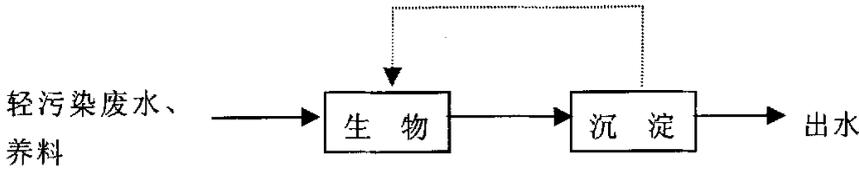


图 3-4 动态挂膜实验流程图

Figure 3-4 Process flow of dynamic forming biofilm

机材质，非常适合生物质的挂膜附着。从机械强度、价格等方面考虑，也是陶粒优于塑料多面球。而 T 型陶粒填料中，由于 T-2[#]陶粒粒径大（ $\Phi 6\sim 8\text{mm}$ ），比重较大，反冲洗较困难。因此在试验时选用了 T-1[#]生物陶粒（ $\Phi 3\sim 5\text{mm}$ ）作填料。

3.4.2 微生物的培养和驯化

微生物的培养和驯化是生物法净化污水处理的关键。因此在污水净化处理之前，首先要培养出高效的生物膜，使适宜该废水生存的微生物大量繁殖生长，形成一定厚度的生物膜（微生物细胞几乎能在水环境中的任何适宜载体表面牢固地附着，并在其上生长和繁殖代谢。），并通过微生物正常代谢活动来降解废水中的有机污染物和其它污染物。

循环式生物曝气滤池采用自然挂膜方式，挂膜时气水比为 12: 1，进水流量为 $0.5\text{m}^3/\text{hr}$ 。生物处理装置挂膜是否成熟由废水中的主要污染物 COD_{Cr} 和石油类的去除率进行判断，当二者的去除率稳定下来时，即认为挂膜成功。从试验期间生物曝气滤池进出水中 COD_{Cr} 和石油类指标的监测数据看，在水温为 $20\sim 35^\circ\text{C}$ 时，仅用一周时间，就完成了生物曝气滤池的启动挂膜过程。现场肉眼观察发现，填料表面有一层薄薄的生物膜，用显微镜观察，该生物膜主要由不连续的菌胶团（细菌）组成，菌胶团呈黄绿色，生长状况良好。原水通过生物填料时，大量的悬浮物被截留，废水中的石油类、COD 等污染物质被吸附，并通过附着在生物填料表面微生物的新陈代谢作用而降解。

3.5 循环式生物曝气滤池工艺原理及特点

3.5.1 生物曝气滤池（BAF）工艺

BAF（Biological Aerated Filter or Up-flow Bio-filtration Reactor，生物曝气滤

池或称上流式生物过滤反应器) 污水处理技术是 20 世纪 80 年代发展起来的污水处理新工艺, BAF 系统结构见图 3-5。

BAF 工艺是在生物接触氧化工艺基础上发展起来的, 其结构与砂滤池相似, 由于增设了曝气设施, 故称之为生物曝气滤池。BAF 摒弃了传统生物接触氧化池采用的低密度、低比表面的塑料弹性填料(密度: $0.05\sim 0.08$ 、比表面 $20\sim 50\text{m}^2/\text{m}^3$), 代之以高密度、高比表面的生物滤料(密度: $0.8\sim 1.2$ 、比表面 $500\sim 2000\text{m}^2/\text{m}^3$)。新型生物滤料采用无机材料烧结而成, 表面层为多孔结构, 表面粗糙(与煤渣相似), 与塑料材质的弹性填料相比, 其生物附着性能得到了彻底的改变, 使生物膜的形成变得非常容易。滤料间隙小, 其所形成的生物膜薄, 水流穿过填料层时, 被填料高度分散, 并与生物膜充分接触, 使滤料中的生物质活性得以充分发挥, 同时填料层中传质速度也得到极大的提高。

BAF 工艺与常规生化工艺相比, 工效提高 $6\sim 12$ 倍, 主要原因是 BAF 的“三高机制”, 即 BAF 池内的高生物量、高生物活性和高传质速度。生物处理速度在一定条件下与参与生物反应的生物质浓度有关, 但只有生物质具有较高的活性、较高的传质速度, 才能使生物处理的速度随生物质浓度增加而增加。BAF 恰恰具备了这样的条件, 这是由于:

第一, 高比表面或大空隙率填料的设置, 为微生物提供了巨大的栖息空间, 使大量微生物得以附着生存;

第二, 填料的设置, 对气泡起到切割和阻挡作用, 使气泡停留时间和气液接触的表面积增加, 使得氧利用率高;

第三, 曝气面积的缩小, 从而使得曝气强度增加, 空气、水流扰动剧烈, 对生物膜表面冲刷加强, 使生物膜更新快, 泥龄短, 因而活性高;

第四, 由于曝气强度大, 池内流体强烈搅动, 生物膜表面代谢物质的流动和更新速度快, 浓度梯度大, 因而加快了传质速度。由于 BAF 的效率高, 在污水处理中生物质生长速度快, 剩余生物质一般通过水—气联合反冲洗从填料层中去除。

资料显示, BAF 处理工艺具备负荷大、处理时间短、出水水质高的特点。采用一段 BAF 工艺, 城市污水处理出水水质可达国家标准($\text{COD}\leq 60\text{mg/L}$ 、 $\text{BOD}_5\leq 20\text{mg/L}$ 、油 $\leq 5\text{mg/L}$ 、氨氮 $\leq 15\text{mg/L}$), 采用二段 BAF 工艺对城市污水进行深度处理, 其出水水质可达生活杂用水的标准(CJ25.1-89)或中水水质标准($\text{COD}\leq 30\text{mg/L}$ 、 $\text{BOD}_5\leq 5\text{mg/L}$ 、油 $\leq 1\text{mg/L}$ 、氨氮 $\leq 1\text{mg/L}$)。可见 BAF 技术在污水回用深度处理中具有重要的作用。

BAF 工艺与其它污水处理工艺比较具备以下优点:

(1) 总体投资省。BAF 污水处理系统占地面积仅为常规处理系统的 $1/5\sim 1/10$, 设备简单, 容易操作控制。

(2) 运行费用低。BAF 工艺流程简单, 污水停留时间短, 氧利用率高, 曝气量

仅为常规处理的 1/6~1/5，运行费用低。

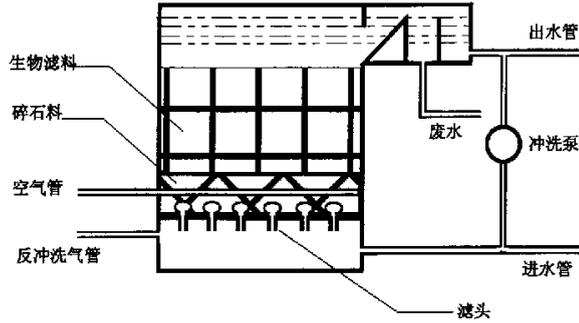


图 3-5 生物曝气滤池结构示意图

Figure 3-5 Structure diagrammatic sketch of BAF

(3)有机负荷较高。BOD 处理负荷可达 $2\sim 8\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ ，是常规活性污泥法的 6~12 倍。

(4)抗冲击性能好，受气温、水量和水质变化影响小。

(5)处理出水水质好，可达生活杂用水水质和中水水质标准。

总之，BAF 是一种高效、低成本、低能耗的污水处理新技术，其经济效益和环境效益远高于其它生化处理工艺，具有广阔的应用前景。

3.5.2 循环式生物曝气滤池（CBAF）工艺

常规 BAF 工艺采用对填料直接进行曝气方式，由于 BAF 处理的时间较短，尽管总的曝气量小，但单位面积的曝气量（曝气强度）并没有减少，因此，当对填料直接进行曝气时，气泡穿过填料层，强烈冲刷作用可不断地使填料表面的生物质脱落而得以更新，这种效应既保持了填料层内微生物的活性，又使得剩余生物质不断地随水而去，延长了系统的运行周期。但在处理轻污染水时，其负面作用却不容忽视。轻污染水的 COD 含量低，在采用生化方式进行处理时，生物质数量增

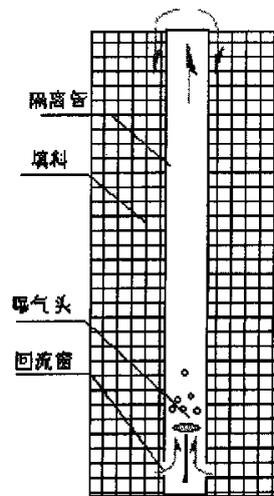


图 3-6 隔离曝气示意图

Figure 3-6 Diagram of isolated aeration

殖慢，而维持生化系统内适量的微生物是保证 BAF 工效的关键。由于营养物质缺乏使得生物质的增殖速度较低，当曝气冲刷所导致的生物质流失速度大于生物质增殖速度时，系统最终失去生化功能

是必然的。另外，常规 BAF 气、液、固三相均匀性差，容易堵塞，易出现曝气不均匀现象，从而影响 BAF 的降解效率和运行周期。因此，本试验方案对传统的 BAF 技术进行了改进，采用了循环式生物曝气滤池（Circulated Biological Aeration Filter 缩写为 CBAF）进行微污染水的处理。

所谓 CBAF 工艺即改变传统 BAF 工艺直接对填料区通气的曝气方式，采用了课题组提出的新型曝气技术——IAM 技术。

IAM 技术（Isolated Aeration Method, 隔离曝气技术，缩写为 IAM），是将 BAF 分隔为两个区：反应区（填料区）和曝气区，如图 3-6 所示，通过曝气形成反应器内部循环流，使被处理的污水不断经过曝气充氧—反应降解过程。采用隔离曝气技术，曝气气泡不经过填料区，生物膜不再受到气泡的冲刷，不会出现“光身”填料，由于气泡的提升作用，在整个氧化池内形成稳定的池内水循环流，这样使扩散层变薄，消除了由于扩散阻力而抑制微生物活性的状况。采用隔离曝气技术，既可降低污染物在生化反应中的扩散阻力，又防止气泡冲刷造成因营养不足或微生物代谢期过长而生长缓慢的生物质流失，使整个氧化池内的填料表面及空隙间都能形成高活性生物膜，达到对污染物进行高效处理的目的。由于全池内水在大水流循环的作用下混合充分，可迅速地稀释进水的污染物浓度，防止局部污染物浓度过高造成的不良后果，使系统具备较强的抗冲击能力。

通过曝气量的控制，调整水体充氧和生物膜水力冲刷强度，使溶解氧浓度和生物膜生长得到有效的控制。显然，这种技术能有效地克服对填料直接曝气所产生的不良影响，达到高效的处理效果。同时也有利于反冲洗的进行。

3.5.3 循环式生物曝气滤池的特点

1) 拥有较高的微生物量。除了滤料表面附着生长的生物膜（这是微生物的大部），在滤料之间的空隙中，还有悬浮生长的微生物。

2) 具有很高的氧利用率。在曝气充氧中，气体分子从气相转移到液相，必须经过气、液两相界面。这个界面的两侧存在着气膜和液膜，氧通过这两层膜的传递过程可以用双膜传质理论来解释。

双膜传质理论基本观点如下（传质示意图见图 3-7）：

①认为气、液两相接触的自由界面附近，分别存在着作层流流动的气膜和液膜。被吸收的组分必须以分子扩散的方式从气相主体连续通过这两层膜而进入液相主体。由于这两层膜系层流膜，故两相主体情况的改变只影响膜的厚度。如气体的流速愈大，则气膜就愈薄；同样，对液膜亦是如此。

②在两层膜以外的气、液相主体中，由于流体的充分湍动（紊流），组分物质的浓度基本上是均匀分布，不存在浓度差，也就是没有任何传质阻力（或扩散阻

力)。组分从气相主体传递到液相主体，所有的传质阻力仅存在于气、液两层滞流层中。

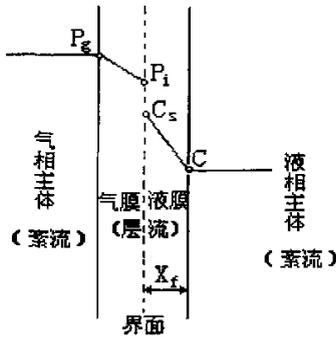


图 3-7 双膜理论模型

Figure 3-7 Model of double membrane theory

③气、液两相界面上，两相的组分物质浓度总是互相平衡，也即界面上不存在传质阻力。

由于采用了新型曝气技术-隔离曝气技术，形成了大的水流，加强了液体的紊流运动，减小了液膜厚度和快速更换气、水界面，再加上采用比表面积大的填料，增大了气、水接触面积。根据双膜理论，这种新型的曝气技术可提高氧从气相向液相的转移速率。

3)生物活性高。由于采用了新型曝气技术，产生了较大的水流量，水的冲刷作用完全达到了脱膜要求的流速，加速了生物膜的脱落更新，从而使生物膜具有较高的活性。

4)具有较强的耐冲击负荷能力。这主要是由于生物床中生物量大，加上曝气充分搅动以及生物床内形成的大水流量循环（循环流量一般可达到进水量的6倍以上），使进入生物床的原水即能较快地得到混和、稀释，故当进水有机负荷突然升高时，床中的各污染物浓度能维持在一个较低的水平，减少了高浓度污水对生物物质造成的冲击，故适应水质变化能力较强，也就是说耐冲击负荷能力较强，所以它的运行比较稳定不易受水质变动影响，保证了处理的平稳进行。

5)没有污泥膨胀问题。主要是由于微生物附着生长，故不存在活性污泥法中常见的污泥膨胀问题。

3.5.4 污染物去除机理

微生物在床内一部分附着生长在填料表面形成生物膜；另一部分蓄积在填料空隙之间，形成活性污泥层。整个反应兼有活性污泥法和生物膜法的反应特点。

1) 活性污泥处理机理

当废水与活性污泥接触时，微生物细胞壁外的粘液层就能将废水中的有机污染物予以吸附，并在生物酶及溶解氧的作用下，进行代谢、转化。在这生化反应过程中，微生物自身得到良好的生长、繁殖，同时废水亦得以净化处理。

2) 生物膜法处理机理^[47]

废水通过生物床时，与填料表面接触过程中，在充分供氧的情况下，微生物就可摄取废水中的有机物并进行降解、代谢有机物的生命活动，与此同时，微生物在填料表面生长繁殖。生物膜表面污染物浓度如图 3-8 所示。随着时间的增长，废水同填料表面微生物不断接触，微生物增殖愈来愈多，并逐渐在滤料表面形成了具有大量微生物群的粘液状膜，即生物膜。当生物膜形成之后，生物床即进入正常运行状态，相应处理效率和出水水质亦可达到预期的要求。

当运行一段时间后，由于微生物的不断增殖和悬浮固体累积，生物膜厚度逐渐增加，随着时间推移，生物膜的构成亦发生变化。膜的表层和废水接触，由于吸取营养和溶解氧比较容易，微生物增殖迅速、形成了由好氧和兼性微生物组成的好氧层。而生物膜内部，则由于缺氧，形成了由厌氧和兼性微生物组成的厌氧层。随着生物膜的增厚和外伸，厌氧层也随着变厚。

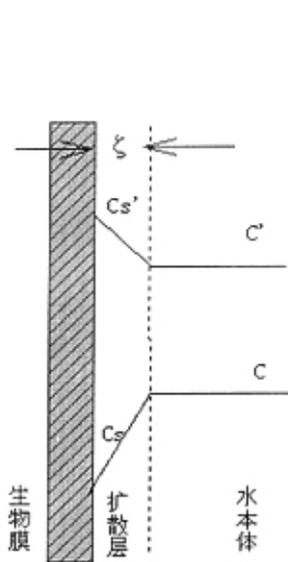


图 3-8 生物膜表面污染物浓度
Figure 3-8 Pollutant concentration on biofilm surface

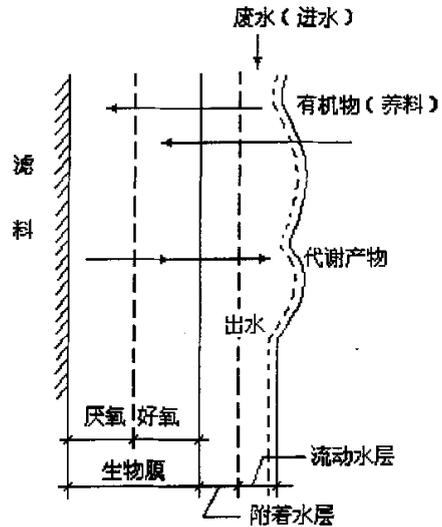


图 3-9 生物膜去除有机物示意图
Figure 3-9 Diagram of dislodge organic substance in biofilm

当厌氧层增加得过厚时，厌氧代谢产物过多，二层膜（好氧、厌氧层膜）间将失去平衡，好氧层膜内的生态系统受到破坏，生物膜呈老化状态而自然脱落，并开始增长新的生物膜。

生物膜是生物床氧化降解、去除油及其它有机物的主要核心部分。在成熟的

滤床中，生物膜具有很强的吸附能力，在它的表面总是有一层薄薄的附着水层（见图 3-9），这层水中的有机物，在微生物作用下，被氧化降解去除，水质同进水相比，有很大改善，稳定得多。故这层附着水对后续进水还可起着（有机物）浓度扩散和稀释的作用。

如图 3-9 所示，当废水从上部进入生物床后（对生物床表面的每一局部来讲，进水是间歇的，进水时间远短于不进水时间），在重力作用下，废水沿填料表面向下流动过程中，一方面与附着水混和稀释；一方面有机物扩散转移入附着水中。与此同时，有机物又被生物膜所吸附、吸收和氧化分解。而空气中的氧亦同时扩散转移进入生物膜好氧层，供微生物呼吸需要。有机物代谢过程的产物则沿着相反方向从生物膜经过附着水层排泄出去。这样，废水通过生物床，与生物膜接触，有机物被微生物氧化分解、稳定，得到去除，使得生物床出水有机物浓度大大降低，达到净化的要求。同时，在下次进水来临之前，附着水层中的有机物浓度又将回到低水平，重新具有对后续进水起着浓度扩散和稀释的作用。如此循环不已，达到净化废水的目的。

此外，在生物膜的里层，由于缺氧，发生厌氧分解，代谢产物（有机酸、氨、硫化氢）亦沿着相反方向通过好氧层排出膜外。当生物床内供氧充足而厌氧层膜并不太厚时，这些代谢产物并不多，亦有可能得到进一步氧化，好氧层膜仍能保持其活性。若厌氧性膜增厚，厌氧代谢产物过多时，则好氧层膜将失去活性，发生脱膜，再开始重新生长新膜。如果床内供氧不足，则整个膜内将由厌氧菌起主导作用，几乎完全失去好氧分解的功能，致使出水水质变差。

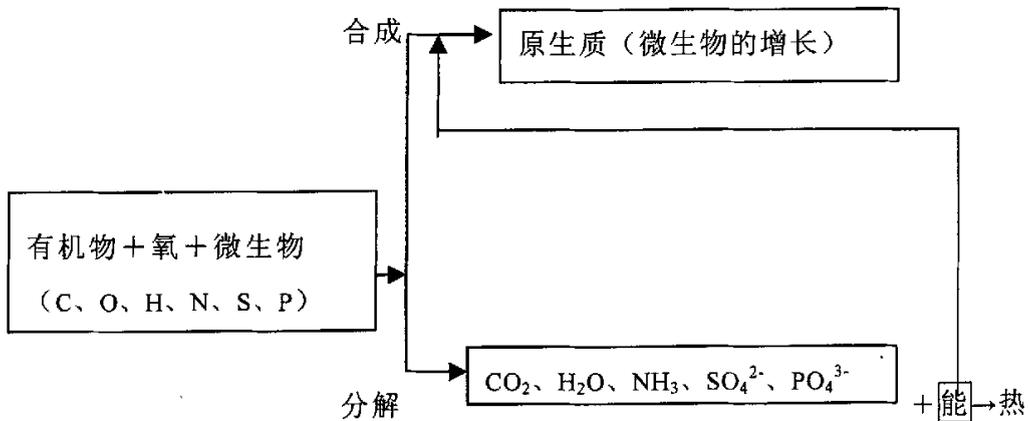


图 3-10 废水好氧生物处理机理

Figure 3-10 Mechanics of sewage aerobic biological treatment

综上所述，废水中的有机物被微生物摄取之后，通过代谢活动，有机物一方面被分解、稳定，并提供微生物生命活动所需的能量，另一方面被转化、合成为新原生质（或称细胞质）的组成部分，微生物自身生长繁殖。这一部分亦就是活

性污泥和生物膜的增长部分。整个反应机理如图 3-10 所示。

3.5.5 CBAF 反应器设计与计算

3.5.5.1 CBAF 塔有关设计

CBAF 塔的设计如图 3-11 所示，它的作用是容纳被处理水量和围挡滤料，并承托滤料的重量。CBAF 塔由滤池池体、滤料、承托层、布水系统、布气系统、反冲洗系统、出水系统、管道和自控系统组成。在本实验中，CBAF 塔内径为 1000mm，隔离筒的外径为 305mm，内径为 300mm，填料层（T-1*型陶粒）高度为 1700mm（经计算 T-1*型陶粒有效容积为 1200L），承托层（塑料多面球或 T-2*型陶粒）高度为 200mm，CBAF 塔总高度 3.0m。曝气头设置在隔离筒底部，由塔底进水，塔顶出水。反冲洗系统由气-水联合反冲洗组成，反冲洗气和反冲洗水系统设置在承托层下部。为了进一步去除 CBAF 出水中的悬浮物，在 CBAF 塔后再设置一过滤器装置，过滤器如图 3-12 所示。过滤器内径为 150mm，采用活性炭滤料（ $\Phi 0.5\sim 1\text{mm}$ ），滤料层高度为 700mm，过滤器总高度 1700mm。由塔底进水，塔顶出水，经计算活性炭滤料有效容积为 12L，水在过滤器中的停留时间为 10~15min。

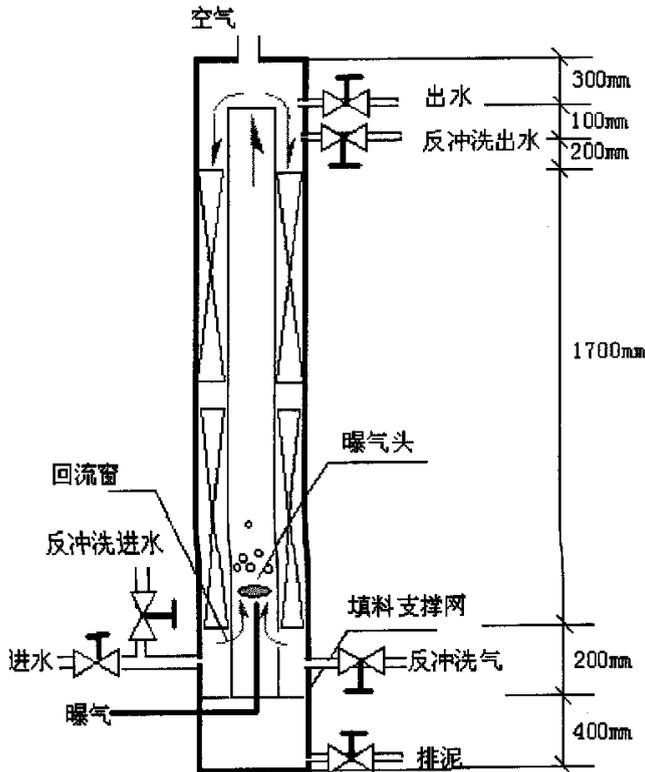


图 3-11 CBAF 生物反应器

Figure 3-11 CBAF bio-reactor

3.5.5.2 相关参数的计算

1) COD 有机负荷计算

曝气生物滤池的 COD 容积负荷 N_w 是指每立方米滤料每天所能接受并降解的 COD 的量, 以 $\text{kgCOD}/(\text{m}^3 \text{滤料} \cdot \text{d})$ 表示。曝气生物滤池的 COD 容积负荷率 N_w 按下式计算:

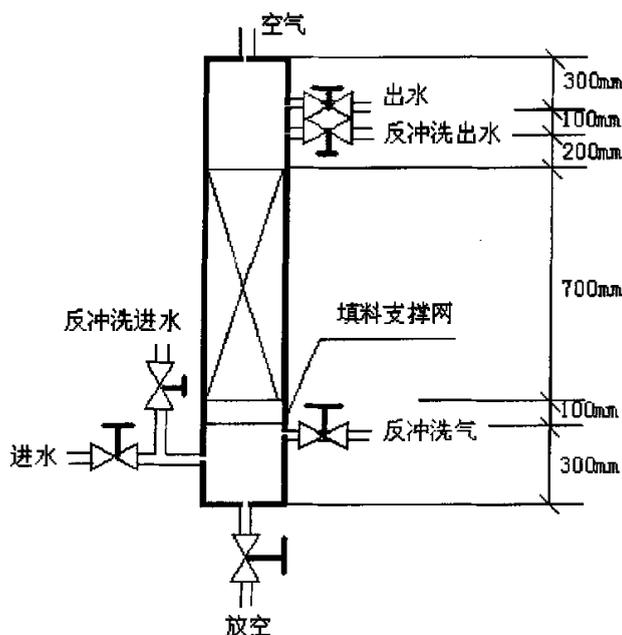


图 3-12 过滤器

Figure 3-12 Filter

$$N_w = \frac{Q \Delta S}{1000 V_e}$$

$$N_w = \frac{Q \Delta S}{1000 V_e}$$

$$N_w = \frac{Q \Delta S}{1000 V_e}$$

- 式中 V_e ——滤料的总有效体积, m^3 ;
 Q ——进入滤池的日平均污水量, m^3/d ;
 ΔS ——进出滤池的 COD 浓度的差值, mg/L ;
 N_w ——COD 容积负荷率, $\text{kgCOD}/(\text{m}^3 \text{滤料} \cdot \text{d})$ 。

则曝气生物滤池进水的 COD 容积负荷 N_{IN} 可按下式计算:

$$N_{IN} = \frac{Q S_{IN}}{1000 V_e}$$

式中 S_{IN} ——进入滤池的 COD 浓度, mg/L;

N_{IN} ——曝气生物滤池进水的 COD 容积负荷, kgCOD/(m³滤料·d)。

2) 空塔停留时间和实际停留时间计算

曝气生物滤池的横截面积为: $A=V_e/H$

式中 A ——曝气生物滤池的横截面积, m²;

V_e ——滤料的总有效体积, m³;

H ——滤料层高度, m。

污水流过滤料层高度的空塔停留时间 $t_1(\text{hr})$:

$$t_1 = \frac{AH}{Q} \times 24$$

污水流过滤料层高度的实际停留时间 $t(\text{hr})$

$$t = \frac{AH}{Q} \times 24e$$

式中 e 为滤料层的空隙率, 对于圆形陶粒滤料, 一般 $e=0.5$ 。

在本实验中, 水力停留时间 (HRT) 的计算采用空塔停留时间。

3.6 CBAF 工艺试验结果与讨论

3.6.1 不同曝气量对乙烯污水处理效果影响

循环式生物曝气滤池工艺是好氧微生物处理工艺, 微生物对废水中有机污染物质的降解和代谢活动需要有充足的溶解氧, 溶解氧不足会使微生物的好氧分解功能丧失, 致使出水水质变差。因此, 在实验过程中保持充足的溶解氧是循环式生物曝气滤池工艺能够有效处理废水的关键。据国内外文献报道, 生物处理出水保持 $DO > 2.0 \text{mg/L}$ ^[48], 就能满足生物体对溶解氧的需要。曝气生物滤池中的溶解氧主要由曝气充氧提供。循环式生物曝气滤池工艺采用隔离曝气技术, 将曝气区与反应区 (填料区) 进行了分隔, 通过曝气形成大水流循环, 使被处理的废水不断经过曝气充氧-反应降解过程。故该工艺既要求废水中有充足的溶解氧, 又要求有足够的循环量, 以达到对废水中污染物质进行高效处理的目的。在本阶段实验中, 进行了不同曝气量对乙烯污水处理效果试验及曝气量和循环量关系的试验,

以得到一个最佳的曝气量（或气水比）。

① 曝气量为 $1.0\text{m}^3/\text{hr}$ 时乙烯污水处理情况

进水量为 $1.0\text{m}^3/\text{hr}$ ，曝气量为 $1.0\text{m}^3/\text{hr}$ 时，乙烯污水中 COD_{Cr} 降解情况见表 3-6 和图 3-13。

表 3-6 曝气量为 $1.0\text{m}^3/\text{hr}$ 时乙烯污水 COD_{Cr} 降解情况

Table 3-6 Ethylene wastewater COD_{Cr} degradation at aeration rate of $1.0\text{m}^3/\text{hr}$

分析批次	1	2	3	4	5	6	7	8
进水 COD_{Cr}	68.2	76.4	91.6	64.5	59.8	56.2	65.6	65.9
出水 COD_{Cr}	48.2	54	57.9	48.6	42.5	40.3	41.1	42
COD_{Cr} 去除率	29.3	29.3	36.8	24.7	28.9	28.3	36.9	36.3
分析批次	9	10	11	12	13	14	15	16
进水 COD_{Cr} (mg/L)	63.9	77.5	88.4	58.4	56.7	49	46.6	70.3
出水 COD_{Cr} (mg/L)	41.2	43.4	56.7	40.7	39.8	35.6	29.6	40.9
COD_{Cr} 去除率 %	35.5	44.0	35.9	30.3	29.8	27.3	36.5	41.8

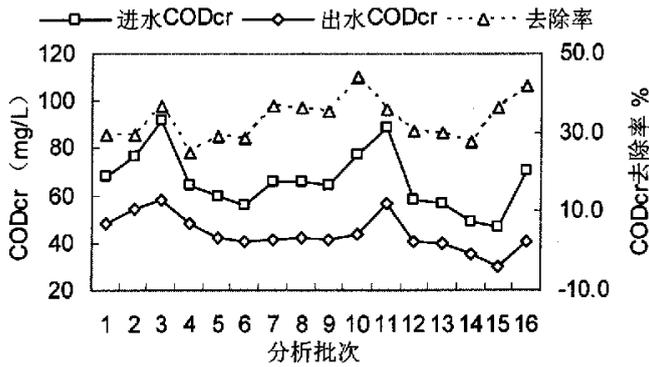


图 3-13 CBAF 出水 COD_{Cr} 降解效果

Figure 3-13 COD_{Cr} degradation e efficiency of CBAF discharge

由表 3-6 和图 3-13 可以看出曝气量为 $1.0\text{m}^3/\text{hr}$ (即气水比为 1:1 时)，乙烯污水 CBAF 处理 COD_{Cr} 的降解效果较好，CBAF 工艺出水 COD_{Cr} 统计平均值为 43.2mg/L ，平均去除率为 33.2% 。在进水 COD_{Cr} 统计平均值仅为 64.9mg/L 的情况下，出水能达到这个水平，充分体现了 CBAF 工艺的强生物氧化和吸附过滤性能。

② 曝气量为 $3.0\text{m}^3/\text{hr}$ 时乙烯污水处理情况

进水量为 $1.0\text{m}^3/\text{hr}$ ，曝气量为 $3.0\text{m}^3/\text{hr}$ 时，乙烯污水中 COD_{Cr} 降解情况见表 3-7 和图 3-14。

表 3-7 曝气量为 $3.0\text{m}^3/\text{hr}$ 时乙烯污水 COD_{Cr} 降解情况

Table 3-7 Ethylene wastewater COD_{Cr} degradation at aeration rate of $3.0\text{m}^3/\text{hr}$

分析批次	1	2	3	4	5	6	7	8
进水 COD_{Cr}	76.7	98.6	78.6	90.1	83	113.8	91.2	76.2
出水 COD_{Cr}	42.2	60.4	40.4	50	48.6	67.3	58.7	43.5
COD_{Cr} 去除率	45.0	38.7	48.6	44.5	41.4	40.9	35.6	42.9
分析批次	9	10	11	12	13	14	15	16
进水 COD_{Cr} (mg/L)	72.2	70	70.7	49.3	55.1	65.3	54.4	53.6
出水 COD_{Cr} (mg/L)	42.3	39.5	40.8	31.2	38.9	40.2	38.3	35.4
COD_{Cr} 去除率 %	41.4	43.6	42.3	36.7	29.4	38.4	29.6	34.0

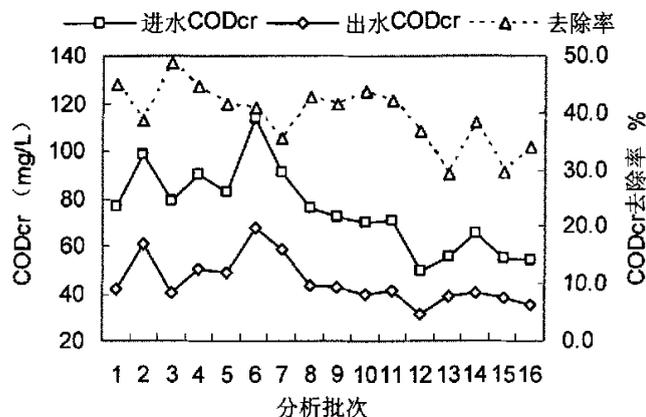


图 3-14 CBAF 出水 COD_{Cr} 降解效果

Figure 3-14 COD_{Cr} degradation efficiency of CBAF discharge

由表 3-7 和图 3-14 可以看出曝气量为 $3.0\text{m}^3/\text{hr}$ (即气水比为 3:1 时)，乙烯污水 CBAF 处理 COD_{Cr} 的降解效果显著改善。在进水水 COD_{Cr} 统计平均值为 68.9mg/L 的情况下，CBAF 工艺出水 COD_{Cr} 统计平均值为 40.9mg/L ，平均去除率为 39.8% ，比曝气量为 $1.0\text{m}^3/\text{hr}$ 时的去除率提高了 6.5 个百分点。

③ 曝气量为 $6.0\text{m}^3/\text{hr}$ 时污水处理情况

进水量为 $1.0\text{m}^3/\text{hr}$ ，曝气量为 $6.0\text{m}^3/\text{hr}$ 时，乙烯污水中 COD_{Cr} 降解情况见表 3-8 和图 3-15。

由表 3-8 和图 3-15 可以看出曝气量为 $6.0\text{m}^3/\text{hr}$ (即气水比为 6:1 时)，乙烯污水 CBAF 处理 COD_{Cr} 的降解效果反而不如曝气量为 3.0 时的降解效果，在进水水

COD_{Cr} 统计平均值为 65.0 mg/L 的情况下, CBAF 工艺出水 COD_{Cr} 统计平均值为 42.8mg/L, 平均去除率为 33.8%。

表 3-8 曝气量为 6.0m³/hr 时乙烯污水 COD_{Cr} 降解情况

Table 3-8 Ethylene wastewater COD_{Cr} degradation at aeration rate of 6.0m³/hr

分析批次	1	2	3	4	5	6	7	8
进水 COD _{Cr}	81.9	68.7	48.4	61.5	53.5	57.5	69.8	59.3
出水 COD _{Cr}	42.2	45.8	35	47.5	35.7	39.7	45.6	40.3
COD _{Cr} 去除率	48.5	33.3	27.7	22.8	33.3	31.0	34.7	32.0
分析批次	9	10	11	12	13	14	15	16
进水 COD _{Cr} (mg/L)	99.9	68.1	55.8	46.1	62	71.9	68.7	67.4
出水 COD _{Cr} (mg/L)	64.2	32.7	34.5	29.4	45.5	52	48.3	46.3
COD _{Cr} 去除率 %	35.7	52.0	38.2	36.2	26.6	27.7	29.7	31.3

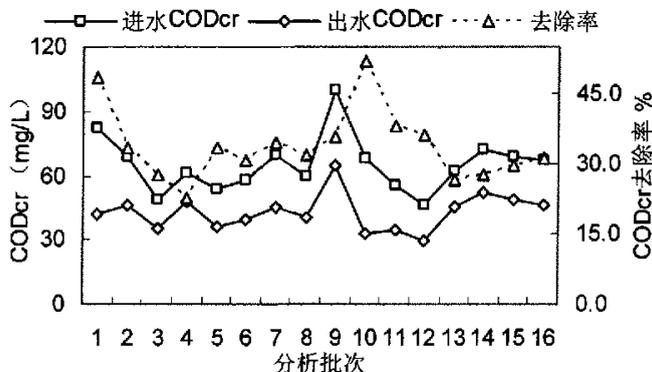


图 3-15 CBAF 出水 COD_{Cr} 降解效果

Figure 3-15 degradation efficiency of COD_{Cr} in BAF

④ 不同曝气量下乙烯污水 COD_{Cr} 降解情况统计与分析

进水量为 1.0 m³/hr, 曝气量分别为 1.0 m³/hr、3.0 m³/hr、6.0 m³/hr 时, CBAF 处理乙烯污水 COD_{Cr} 的降解情况如表 3-9 和图 3-16 所示。

表 3-9 不同曝气量下 COD_{Cr} 的降解情况 (Q_进 = 1.0m³/hr)

Table 3-9 Degradation of COD_{Cr} at different aeration rate

曝气量 m ³ /hr	气水比	进水 COD _{Cr} mg/L			出水 COD _{Cr} mg/L			去除率 %
		平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	
1.0	1.0	64.9	46.6	91.6	43.2	29.6	57.9	33.2
3.0	3.0	68.9	49.3	113.8	40.9	31.2	67.3	39.8
6.0	6.0	65.0	46.1	99.9	42.8	29.4	64.2	33.8

由表 3-9 和图 3-16 可知, 当进水量保持在 $1.0 \text{ m}^3/\text{hr}$, 曝气量分别为 $1.0 \text{ m}^3/\text{hr}$ 、 $2.0 \text{ m}^3/\text{hr}$ 、 $3.0 \text{ m}^3/\text{hr}$ 时, 乙烯污水 COD_{Cr} 的去除率均在 33% 以上, 曝气量为 $3.0 \text{ m}^3/\text{hr}$ 时 COD_{Cr} 的去除率最高。从理论上说, 随着曝气量的增加, CBAF 反应器中的溶解氧浓度越高, 越有利于填料区生物膜的生长。但同时, 若曝气量过大, 则可能在反应器运行中出现气体过度冲刷填料区的情况, 导致生物质的流失速度过快, 从而不利于去除水中的污染物。

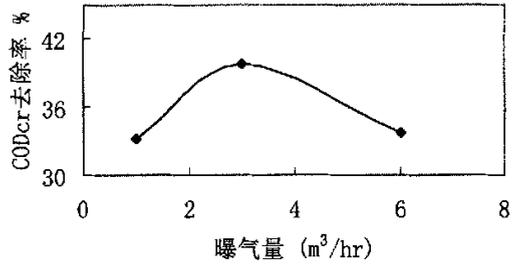


图 3-16 不同曝气量下 COD_{Cr} 去除率情况
Figure 3-16 Removal rate of COD_{Cr} at different aeration rate

三种曝气量状况下 CBAF 塔中溶解氧监测情况见表 3-10。从表 3-10 中数据可知, CBAF 塔中溶解氧均可保持在 3mg/L 以上, 为好氧微生物的新陈代谢提供了充足的溶解氧。分析还发现, 塔底溶解氧与塔顶溶解氧相差 0.5mg/L 以上, 溶解氧的变化说明, 经过曝气区后, 水体中氧溶解充分, 通过填料区后, 填料区生物膜上微生物消耗了部分溶解氧, 氧的消耗正好表明生物膜活性良好, 从而使水中的有机物得到充分的降解。因此在进水量为 $1.0\text{m}^3/\text{hr}$ 的条件下, 采用 $3.0\text{m}^3/\text{hr}$ 曝气量 (即气水比为 3: 1) 即可达到好氧微生物净化废水的要求。

表 3-10 三种曝气量下 CBAF 塔中溶解氧监测情况 ($Q_{\text{进}}=1.0\text{m}^3/\text{hr}$)

Table 3-10 Dissolved oxygen in CBAF column at different aeration rate

曝气量 m^3/hr	气 水 比	溶解氧 mg/L		曝气量 m^3/hr	气 水 比	溶解氧 mg/L	
		CBAF 塔顶	CBAF 塔底			CBAF 塔顶	CBAF 塔底
6	6:1	5.52	4.25	6	6:1	5.28	4.58
6	6:1	6.56	4.40	6	6:1	6.84	5.16
3	3:1	6.78	5.80	3	3:1	5.77	4.98
3	3:1	5.25	4.49	3	3:1	6.00	5.54
1	1:1	5.45	4.60	1	1:1	6.13	5.12
1	1:1	5.78	4.87	1	1:1	5.50	4.92

⑤ 不同曝气量下装置中水循环量监测情况

由于本试验采用了隔离曝气技术, 将曝气区与反应区 (填料区) 分隔开来,

通过曝气形成塔内内循环流，同时大水流循环的混合作用，可迅速地稀释进水的污染物的浓度。故该工艺可达到保持足够的循环量的目的，从而对废水中污染物进行高效处理。在这部分试验中保持进水量为 $1.0\text{m}^3/\text{hr}$ ，曝气量分别在 $1\text{m}^3/\text{hr}$ 、 $3\text{m}^3/\text{hr}$ 、 $6\text{m}^3/\text{hr}$ 、 $8\text{m}^3/\text{hr}$ 条件下，CBAF 装置中循环水量测定结果见表 3-11 和图 3-17。

表 3-11 不同曝气量下循环量情况

Table 3-11 Circulation at different aeration rate

曝气量 m^3/hr	气水比	循环量 m^3/hr	循环量/进水量
1.0	1:1	8.6	8.6
3.0	3:1	12.5	12.5
6	6:1	13.6	13.6
8.0	8:1	14.3	14.3

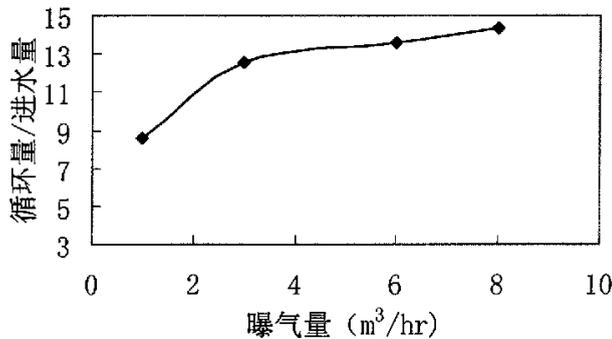


图 3-17 曝气量与循环量的关系

Figure 3-17 Relationship of aeration rate and circulation

由表 3-11、图 3-17 可看出，在一定范围内，循环量随曝气量的增加而增长迅速，且塔内循环量能达到进水的 10 倍以上。这样在 CBAF 塔运行过程中，进入塔底部的乙烯污水能在短时间内被塔内大量的低浓度内循环水所稀释，即可以将整个塔视为一全混式反应器。即使较高浓度废水进入反应器，也立即被高度稀释，使冲击液流的浓度大量降低，从而有效地提高了系统抗冲击负荷的能力。

综合考虑溶解氧浓度、水处理效果、动力消耗（曝气量）等因素，确定本试验的气水比为 3:1。从上述试验数据和结果讨论可看出，在该气水比下，既可保证 CBAF 反应器内中有充足的溶解氧、足够的循环量，能有效地降解废水中的污染物，同时系统能耗又相对较低，节约能源。

3.6.2 不同水力停留时间对乙烯污水处理效果的影响

水力停留时间是生物曝气滤池工艺中的一个重要参数，与处理效果密切相关。为了考察停留时间对轻污染水处理效果的影响，在气水比为 3:1 及 CBAF 反应器稳定运行的情况下，我们分别考察了停留时间为 3hr、1.5hr、1.0hr（即进水分别为 $0.4\text{m}^3/\text{hr}$ 、 $0.8\text{m}^3/\text{hr}$ 、 $1.2\text{m}^3/\text{hr}$ ）时 CBAF 工艺对乙烯污水的处理效果，以找出最优的水力停留时间。这一部分试验数据中的分析批次 1~12、13~24、25~36 分别对应于停留时间为 3hr、1.5hr、1.0hr 时的水处理结果。

① 不同停留时间下 COD_{Cr} 降解情况

不同停留时间下，乙烯污水中 COD_{Cr} 处理情况及 COD_{Cr} 负荷、降解速率见表 3-12 和图 3-18、图 3-19、图 3-20。

表 3-12 COD_{Cr} 处理情况

Table 3-12 Removal efficiency of COD_{Cr}

分析批次	停留时间 hr	进水 COD_{Cr} 平均值 mg/L	出水 COD_{Cr} 平均值 mg/L	COD_{Cr} 去除率 %	COD_{Cr} 进水负 荷 $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$
1~12	3.0	63.2	35.6	42.8	0.51
13~24	1.5	68.4	38.5	41.8	0.98
25~36	1.0	61.5	36.3	40.0	1.64

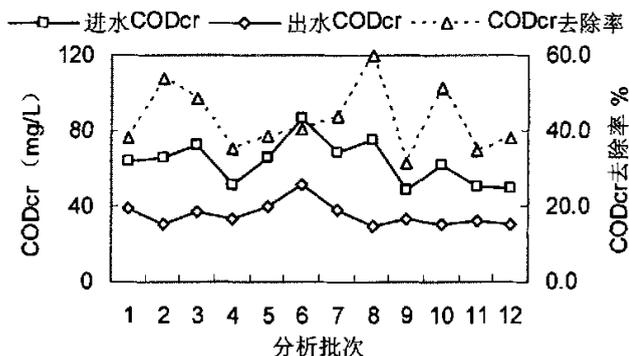


图 3-18 COD_{Cr} 去除率（停留时间=3.0hr）

Figure 3-18 Removal rate of COD_{Cr} (HRT=3.0hr)

由试验数据可以看出，当水力停留时间为 3.0hr、1.5 hr、1.0 hr 时，CBAF 工艺对乙烯污水中 COD_{Cr} 处理效果基本达到预期的目的，其出水 COD_{Cr} 平均值都在 35~40mg/L 之间，但还未达到乙烯厂回用水的标准（ $\text{COD}_{\text{Cr}} < 30\text{mg/L}$ ）。由文献[49, 50]可以看出，COD 的处理效果与水质有较大的关系。这说明乙烯厂生化出水中确实存在部分具惰性的有机物，不宜被生物膜上的生物质所氧化降解。如要出水

COD_{Cr} 指标进一步下降, 达到乙烯厂回用水的标准, 还需要对 CBAF 出水作进一步的处理。CBAF 工艺中进水平均 COD_{Cr} 负荷为 1.04kg/(m³·d)

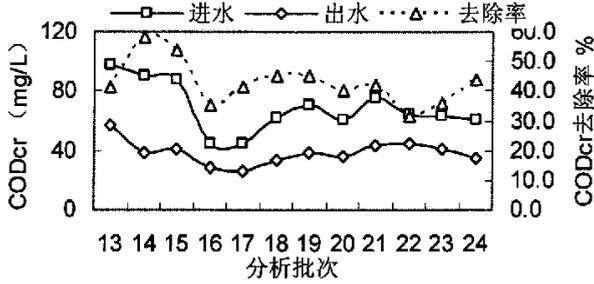


图 3-19 COD_{Cr} 去除率 (停留时间=1.5hr)
Figure 3-19 Removal rate of COD_{Cr} (HRT=1.5hr)

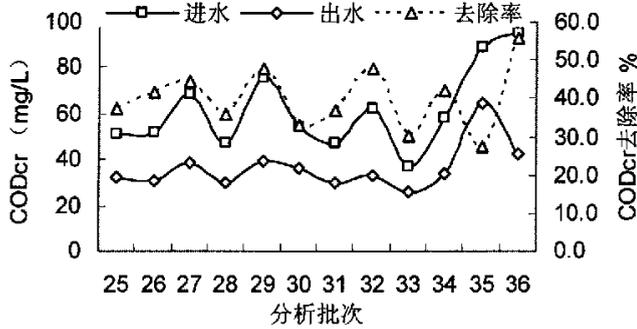


图 3-20 COD_{Cr} 去除率 (停留时间=1.0hr)
Figure 3-20 Removal rate of COD_{Cr} (HRT=1.0hr)

② 不同停留时间下油降解情况

石油类是石化企业生产废水中主要的污染物之一。由图 3-21 和表 3-13 所示的试验结果可以看出, CBAF 的强生物氧化能力能够有效降解乙烯废水中的石油类污染物。在进水的油指标平均值为 1.40mg/L 左右时, 三种停留时间下 CBAF 处理

表 3-13 不同停留时间下油降解情况

Table 3-13 Degradation of oil at different HRT

分析批次	停留时间	进水油	出水油	油去除率
	hr	平均值 mg/L	平均值 mg/L	%
1~12	3.0	1.31	0.29	75.8
13~24	1.5	1.46	0.40	74.6
25~36	1.0	1.38	0.38	74.5

出水的油指标均能保持在 0.40mg/L 以下, 已达到合同规定的油指标 (<1.0mg/L)

要求。平均去除率随停留时间的增加而有所提高，但停留时间为 1.0hr 时油的去除率也有 74.5%。当进水的油指标较低 ($<0.50\text{mg/L}$) 时，乙烯污水经过 CBAF 处理后，其中的石油类污染物几乎被完全降解。

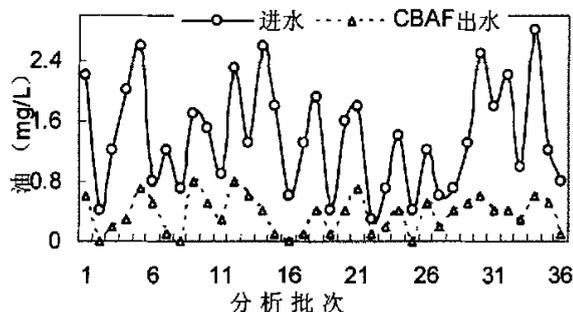


图 3-21 石油类污染物降解情况

Figure 3-21 Degradation of petroleum pollutant

③ 不同停留时间下氨氮降解情况

表 3-14 不同停留时间下氨氮降解情况

Table 3-14 Ammonia-nitrogen degradation at different HRT

分析 批次	停留 时间 hr	进水氨氮指标 mg/L			出水氨氮指标 mg/L			氨氮去 除率 %
		平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	
1~12	3.0	2.48	0.23	7.96	0.57	0.0	2.29	84.6
13~24	1.5	2.80	0.35	9.26	0.66	0.0	1.74	81.4
25~36	1.0	3.08	0.23	9.40	0.60	0.0	2.84	80.5

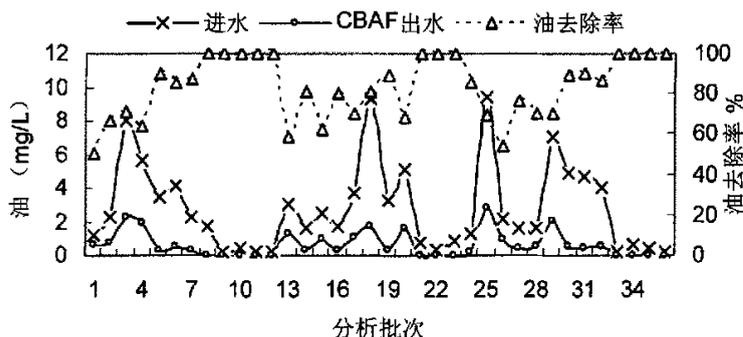


图 3-22 氨氮降解情况

Figure 3-22 Degradation of ammonia-nitrogen

由试验数据结果可以看出，乙烯废水中的氨氮得到了较好的降解。三种停留

时间下, CBAF 出水氨氮浓度均低于 1.0mg/L, 达到了乙烯厂回用水氨氮指标的要求 (<1.0mg/L)。随着停留时间的增加, 氨氮去除率略有提高^[51]。废水生物脱氮的机理具体可见[52]。停留时间的延长增加了氨氮与溶氧接触的时间, 从而有利于硝化反应的进行。当进水的氨氮浓度较低 (<1.5mg/L) 时, 通过 CBAF 工艺基本上能将其完全去除。

④ 不同停留时间下悬浮物去除情况

隔离曝气生物滤池填料区的生物膜在生物氧化降解乙烯废水中的污染物的同时, 填料区也有较强的过滤作用。在试验中对进、出水样的悬浮物进行抽样监测。在试验期间 (分析批次 1~36), 总共抽样分析 12 次, 具体结果如图 3-23 所示。

表 3-15 不同停留时间下悬浮物去除情况表

Table 3-15 Removal efficiency of suspended substance at different HRT

项目	不同分析批次的悬浮物 (mg/L)											
	停留时间 3.0hr				停留时间 1.5hr				停留时间 1.0hr			
分析批次	1	4	7	11	14	17	20	24	26	29	32	36
进水 SS	36	83	69	53	68	34	50	61	60	28	45	32
出水 SS	11	32	17	22	30	13	18	29	21	15	23	14
去除率%	69.4	61.4	75.4	58.5	55.9	61.8	64	52.5	65	46.4	48.9	56.3

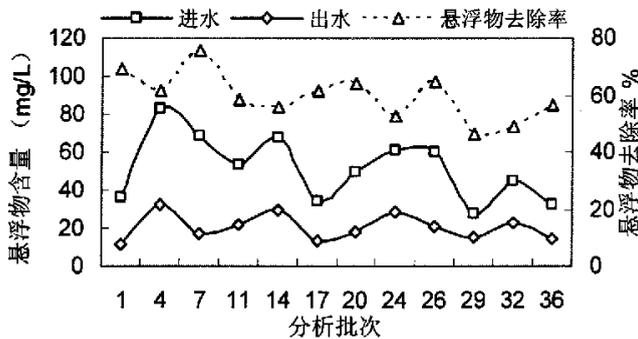


图 3-23 悬浮物去除情况

Figure 3-23 Removal efficiency of suspended substance

进水的悬浮物平均值为 51.6mg/L, 经过隔离曝气生物滤池处理后出水平均值为 20.4 mg/L。从试验数据可以看出, 在不同停留时间下悬浮物的最大去除率达到了 69.4%, 平均去除率也达到了 56.4%, 悬浮物的去除率随着停留时间的增加 (即进水量的减少) 而提高。在三种停留时间下, HRT=3.0hr 时悬浮物的去除率最高, 说明进水量减少, 滤速下降有利于悬浮物被生物膜吸附、过滤。

⑤ 不同停留时间下挥发酚和硫化物的降解情况

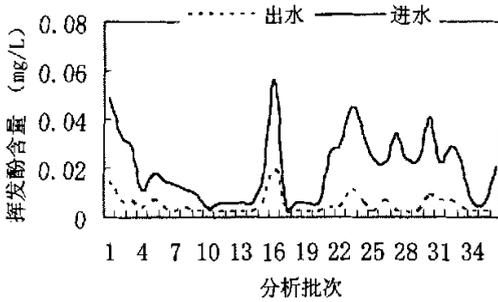


图 3-24 挥发酚去除情况

Figure 3-24 Degradation of volatilize phenol

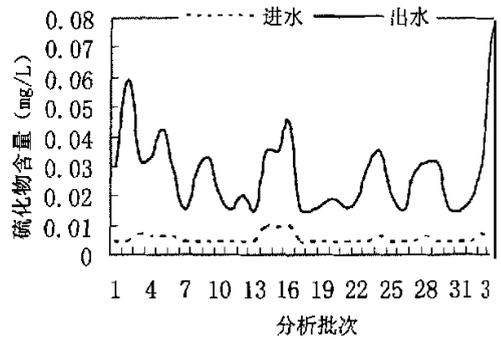


图 3-25 硫化物去除情况

Figure 3-25 Degradation of Sulfide

乙烯污水经循环曝气生物滤池处理后平均挥发酚含量由 0.015mg/L 下降到 0.005mg/L。不同停留时间下挥发酚的降解情况如图 3-24 所示。从图中可以看出，进水挥发酚含量最高为 0.037 mg/L，最低为 0.004 mg/L，经过 CBAF 处理后，出水挥发酚含量最高为 0.019 mg/L，最低含量已低于挥发酚最低检出限（0.002 mg/L），可以认为挥发酚已完全除去，达到 100% 的去除率。在三种停留时间下，出水挥发酚含量统计平均值分别为 0.004 mg/L、0.005 mg/L 和 0.005 mg/L 均已低于 0.01 mg/L，好于 GB3838-88(地表 IV 级水)指标，也达到了乙烯厂回用水对挥发酚的要求。在进水挥发酚的含量低于 0.1 mg/L 的情况下，停留时间对挥发酚的处理效果影响不明显，CBAF 对乙烯废水中挥发酚去除效果明显。

不同停留时间下硫化物的降解情况如图 3-25 所示。试验进水的硫化物平均含量为 0.024mg/L，最高含量为 0.074 mg/L，最低为 0.011 mg/L。经过循环曝气生物滤池处理后，出水硫化物平均含量下降到 0.005mg/L，最大含量也仅为 0.009 mg/L，最低含量小于硫化物最低检出限（0.004 mg/L），此时可认为水中硫化物已完全去除。在三种停留时间下，出水硫化物含量统计平均值均为 0.005 mg/L 左右，已低于 0.01 mg/L，也达到了乙烯厂回用水对硫化物的要求。在进水硫化物的含量低于 0.1 mg/L 的情况下，停留时间对硫化物的处理效果影响不明显，CBAF 对乙烯废水中硫化物去除效果明显。

⑥ 不同停留时间下 pH 变化情况

乙烯废水经过曝气生物滤池处理前、后的 pH 值变化情况如图 3-26 所示。从图中可知，进水 pH 值在 7.30~7.92 之间，出水 pH 值在 7.42~8.31 之间，均处在乙烯厂回用水要求的 pH 值范围（6~9）内；出水 pH 值升高约 0.2。这结果从

侧面也证明了水体中的微酸性物质（如腐殖酸等类物质）为生物膜上的生物质所

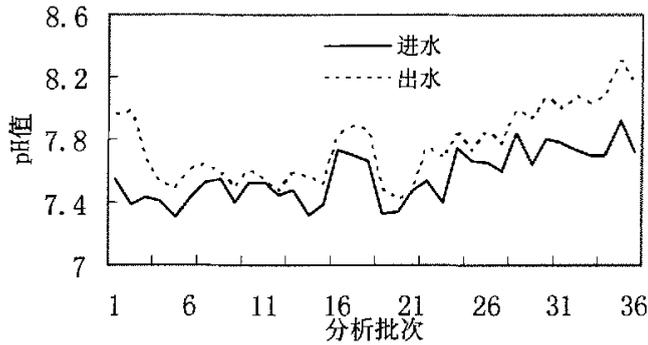


图 3-26 pH 值变化情况

Figure 3-26 Variation of pH-value

氧化。由于该类物质的酸性（即电离平衡常数）大于其被生物氧化后的主要最终产物之一 CO_2 ，使得氧化后水体总体酸性下降，从而导致了 pH 值升高。可以看出，停留时间的变化对 pH 值基本没有影响。

3.6.3 试验结果分析

由表 3-16 可知， COD_{Cr} 去除率随停留时间的延长而提高，但 HRT 增加到 3.0hr 时，其 COD_{Cr} 去除率对比 1.0hr、1.5hr 时的去除率提高幅度不大。相反，其 COD_{Cr} 急剧由 $1.64 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ （HRT=1.0hr）下降到 $0.51 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ （HRT=3.0hr）。

从理论上讲，停留时间的延长相当于生物氧化时间及吸附、过滤时间的延长，有利于水中各种污染物生物降解或被活性生物膜吸附过滤。油、氨氮、悬浮物、挥发酚和硫化物污染物的去除率均随着停留时间的延长而提高。由试验数据可看出，油去除率由 74.5% 提高到 75.8%，氨氮去除率由 80.5% 提高到 84.6%，SS 去除率由 54.1% 提高到 66.2%，挥发酚和硫化物因为进水含量都较低，经过 CBAF 处理几乎能完全去除，所以在这二者的去除率上表现不出停留时间的影响因子。CBAF 出水水质指标中除 COD_{Cr} 和 SS 离乙烯厂回用水要求有一定差距外，其余指标均达到了回用水的水质要求。

增加生化反应时间无疑会提高各污染物的去除率，但是过长的接触反应时间将直接影响装置的处理能力。对于乙烯污水的处理，综合考虑对各种指标的去除效果及工厂配套所要求的水处理能力，CBAF 工艺的水力停留时间 HRT 以 1.0~1.5hr 为宜。

综合上述试验数据，在气水比为 3:1，停留时间在 1.0~1.5hr 内时，CBAF 工艺对乙烯污水中各污染物的处理情况统计结果如表 3-16 所示，即在 13~36 分

析批次的试验数据。

表 3-16 乙烯污水 CBAF 深度处理结果

Table 3-16 Result of ethylene sewage deep treatment

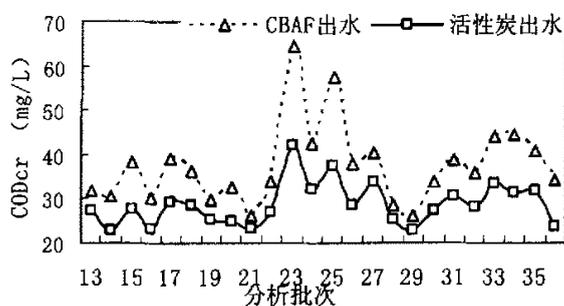
项目平均值	COD _{Cr}	油	氨氮	挥发酚	硫化物	SS	PH 值
进水 (mg/L)	65.0	1.42	2.94	0.015	0.023	47.3	7.62
出水 (mg/L)	37.4	0.39	0.56	0.005	0.005	20.4	7.83
乙烯回用水	30	1.0	1.0	0.01	0.05	<10	6~9
去除率	42.5	72.5	81.0	66.7	78.3	56.9	—

3.7 活性炭过滤工艺试验结果与讨论

3.7.1 试验工艺条件

CBAF 处理的一部分出水 (50~100L) 由压差自流入过滤塔, 经活性炭过滤 10~15 分钟后排出。采用塔底进水, 塔顶出水的上流运行方式。因为 CBAF 处理出水除 COD_{Cr}、SS 外的其余水质指标均达到了乙烯厂回用水的要求, 故在过滤试验中只考察活性炭过滤对 COD_{Cr} 和 SS 的去除效果。

3.7.2 试验结果分析



3-27 COD_{Cr} 去除情况

Figure 3-27 Removal efficiency of COD_{Cr}

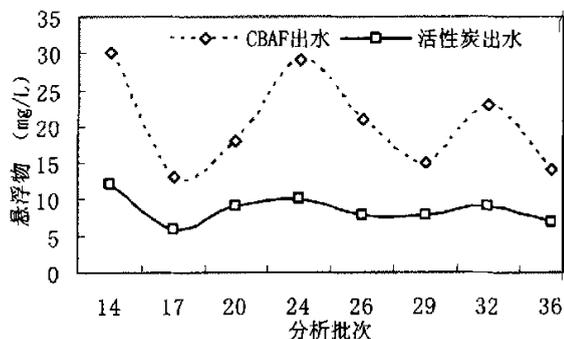


图 3-28 悬浮物去除情况

Figure 3-28 Removal efficiency of SS

由图 3-27、3-28 可以看出, CBAF 出水经过活性炭过滤处理后, 出水 COD_{Cr} 和悬浮物指标有明显改观。COD_{Cr} 平均值由 37.4mg/L 下降到 28.6mg/L, 已经低于 30 mg/L, SS 平均值由 20.4 mg/L 大幅下降到 8.6mg/L, 已低于 10mg/L, 达到了乙烯厂回用水对 COD_{Cr} 和悬浮物的要求。

CBAF 出水中的 COD 可分为溶解性 COD 和悬浮性 COD 两部分^[53], 形成溶

解 COD 的有机物是经过乙烯厂原有表曝池和 CBAF 两级生化处理后, 其废水中仍未能被微生物降解的那部分溶解性有机物。形成悬浮性 COD 的物质包含在 CBAF 出水的悬浮物中, 这些悬浮物可能主要是由于曝气波动, 导致生物曝气滤池中一部分没有能较好地进行固液分离的老化活性污泥碎片而产生的。因此, 利用具有大比表面积的多孔性活性炭作为过滤介质, 能有效地进一步去除水中的悬浮物。在降低 SS 指标的同时, 又能降低出水的 COD 指标。

3.8 系统的运行管理与控制

3.8.1 CBAF 反冲洗周期

反冲洗周期是保证 CBAF 长期稳定运行的关键参数之一。其目的是在较短的反冲洗时间内, 使滤料得到适当的清洗, 恢复其截污功能, 但也不能对滤料进行过分冲刷, 以免冲洗掉滤池正常运行必要的生物膜。反冲洗周期的选择^[54]对出水水质、运行周期、运行状况的影响很大。

在 CBAF 运行过程中, 陶粒上的生物膜逐渐增厚, 同时 CBAF 又具备一定的过滤效应, 进水中 SS 和运行过程中脱落下来的生物膜被截留在滤料间的孔隙中, 在一定情况下, 这些物质起到了截留的作用。但随着处理过程的延续, 填料的孔隙度减少, 水头损失加大, CBAF 塔中循环量急剧降低, 从而使氧的传递速率减小, 导致塔内溶解氧过低, 直接影响好氧微生物繁殖, 抑制微生物的生长, 生物膜活性变差, 导致 CBAF 处理效果下降, 出水水质变坏。因此 CBAF 在运行一段时间后应停止运行并进行反冲洗。

资料介绍, 反冲洗周期的长短与填料的粒径、进水 SS 与 COD_{Cr} 的浓度、滤池的有机负荷高低及污水水温等有关。填料的粒径越小, 水头损失越大, 反冲洗间隔时间越短。对于高负荷的生物滤池, 由于进水中有机物浓度较高, 故其反应速率高, 异养微生物增殖很快, 相对而言老化的生物膜脱落也快, 再加上进水中 SS 和胶体物质也较高, 绝大部分截留在滤床中, 故需要频繁地冲洗。对于用于深度处理的低负荷的生物滤池, 由于微生物代谢较慢, 截留的 SS 和胶体物质质量也较少, 故反冲洗周期较长。有研究表明, 当 COD_{Cr} 的降解速率在 $0.5\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 以下时, 生物膜的生长速率可与其自消耗速率(生物质流失和生物膜的内源消化作用)平衡, 生物反应器内的生物质总量基本维持恒定, 不产生剩余生物质。

在本试验中, CBAF 塔的 COD_{Cr} 降解负荷率约在 $1.0\sim 1.6\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 之间。由于 CBAF 进水是乙烯厂生化出水, 其 COD_{Cr} 和 SS 都较低, 可归于轻污染水, 导致微生物繁殖较慢, 老化的微生物膜脱落量也较少, 故反冲洗周期较长。通过几个月的运行过程, 可得出 CBAF 的反冲洗周期为 $3\sim 5\text{d}$, 过滤池的反冲洗周期为 $1\sim 3\text{d}$ 。水力负荷增加, 反冲洗周期则应相应缩短。试验中曾遇到乙烯厂表曝池污泥

因苯系物中毒而大量死亡造成 CBAF 进水 SS 突然急剧升高, 结果反冲洗周期缩短为 0.5 天才能保证所需的循环量。

曝气生物滤池与一般滤池的反冲洗方式大致相同, 现阶段用于滤池反冲洗的工艺主要有单一水(或气)反冲洗和气-水联合反冲洗两种。本实验采用气-水联合反冲洗, 反冲洗顺序为: 先单独用气反冲洗, 再用气-水联合反冲洗, 最后用清水反冲洗。每次反冲洗耗时 5~10min, 适宜的反冲洗强度范围分别为: 气 5~10L/(m²·s), 水 1~3L/(m²·s)。

通过试验现场观察和测量结果发现, 确定 CBAF 的反冲洗周期依据以下几点: (1) 目视循环量明显减小; (2) CBAF 压头损失突然增大; (3) 测得出水悬浮物含量增加较多; (3) 废水整体净化效果有急剧下降趋势。其中循环量减小是 CBAF 实际运行中最直接也最易观察的判断依据。

3.8.2 高负荷水冲击后处理措施

在 CBAF 实际运行过程中, CBAF 有时遇到高负荷来水的冲击。一方面, 水中的高浓度有毒污染物使很大一部分活性生物膜在短时间内死亡, 会脱落下来大量的死生物质。另一方面, 来水中也含有大量的 SS, 这样直接导致填料区的空隙度下降, 内循环水流量下降, 压头损失增大, 原有的曝气量已不能满足系统对溶解氧的要求。

为了保证出水的水质要求, 一般应采取以下一些措施:

- (1) 缩短反冲洗周期, 将大量的死生物质和被截留吸附的 SS 冲洗出来, 在短期内降低填料床层的阻力, 恢复内循环水流量。
- (2) 增加曝气量。因为高浓度的来水在降解过程中会消耗大量的溶解氧, 增加曝气量能保证 CBAF 反应器内维持生物氧化所需要的一定浓度的溶解氧。
- (3) 如以上两种措施仍未使 CBAF 系统的水处理状况有明显的改观。为了不使整个 CBAF 生化系统彻底瘫痪, 可尝试减少系统进水量, 降低 CBAF 处理负荷。

3.9 本章小结

1. 生物滤池的主体是填料, 填料的物理特性及水力特性对处理效果影响较大。通过对填料的选择和优化实验, 得出 T-1[#]型陶粒填料是 CBAF 工艺处理乙烯净化污水的理想填料。

2. 采用循环曝气生物滤池与活性炭过滤组合工艺对乙烯厂生化出水进行深度处理试验, 考察了该工艺对废水中 COD、油、氨氮、悬浮物、挥发酚、硫化物及 pH 值的处理情况。通过试验结果可知, 所考察的 CBAF 出水水质指标均有明显

的改观： COD_{Cr} 降到了 40mg/L 以下，悬浮物平均值为 20.4mg/L ，油、氨氮、挥发酚和硫化物也得到了很好的去除。当进水的氨氮 ($<1.5\text{mg/L}$)、挥发酚及硫化物浓度较低，三者几乎能被完全去除。活性炭过滤主要是去除悬浮性 COD 和悬浮物，过滤出水 COD_{Cr} 降到了 30mg/L 以下，悬浮物平均值小于 10mg/L ，系统出水所有指标均达到了乙烯厂回用水的标准，试验达到了预期的目的。

3.通过对试验结果的分析，认为 CBAF 运行过程中曝气量、停留时间、反冲洗周期是影响到该工艺对乙烯净化污水处理效果的主要因素，得出以下比较适宜的运行操作条件：进水为 $0.8\sim 1.2\text{m}^3/\text{hr}$ 时，气水比 = 3.0，停留时间 $\text{HRT} = 1.0\sim 1.5\text{hr}$ ，CBAF 反冲洗周期为 $3\sim 5\text{d}$ ；ACF 停留时间 $10\sim 15\text{min}$ ，反冲洗周期为 $1\sim 3\text{d}$ 。二者均采用气-水联合反冲洗。

第四章 CBAF-ACF 深度处理乙烯污水试验的评价

根据第三章的试验结果可以看出，运用 CBAF-AC 工艺处理乙烯厂净化废水，系统出水各项水质指标均明显改观。考虑到本试验是工业规模的试验，最终目的是要将深度处理后的废水作为补水及循环水回用，以及此种方法实现工业化的经济性和可行性。因此必须评价该工艺在工业生产中的经济上和技术上可行性。

4.1 CBAF-ACF 工艺与砂滤-ACF 工艺处理效果的比较

试验采用乙烯厂现有工艺的生化处理出水，即乙烯厂工业污水经过均质-气浮-生化曝气-二沉池处理流程后的出水。对乙烯厂生化处理出水，采用 CBAF-AC 工艺的处理效果与现有工艺砂滤-AC 处理效果的比较如表 4-1 所示。

表 4-1 试验结果与回用标准的比较

Table 4-1 Comparison of experimental results with recycle-water criterion

项 目	污染物浓度 (单位 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)				pH 无单位)		
	COD_{Cr}	酚	硫化物	油	SS	氨氮	pH
CBAF-ACF 出水	28.6	0.005	0.005	0.39	8.6	0.56	7.83
砂滤-ACF 出水	44.2	0.01	0.008	0.42	18	1	7.5
回用水标准	30	0.01	0.05	1.0	10	1	6~9

由表 4-1 可知，CBAF-ACF 出水水质全面优于乙烯厂现有砂滤-ACF 出水的水质，且所考察的指标均达到了乙烯厂补水及循环水回用的标准。

乙烯厂回用水标准比较严格，由第三章的试验讨论可知，单纯依靠 CBAF 工艺要达到回用水所要求的水质标准有一定的难度，故必须将 CBAF 与 AC 过滤相结合才能取得较满意的结果。

试验中所采用的 ACF 工艺虽然与乙烯厂现有 ACF 工艺相同，但二者在过滤时的进水水质有很大差别。乙烯厂现有 ACF 进水是：二沉池出水仅经过简单的石英砂滤处理；而试验中 ACF 进水是：二沉池出水经 CBAF 处理出水。前者进水 COD、SS 含量仍然较高，因此 ACF 的处理负荷过大，在较短时间内活性炭就饱

和、失去了吸附能力，导致其反冲洗周期很短，更换活性炭的频率也较快。这样，直接后果是水处理成本过高，工厂有财政上承受压力：据工厂运行记录，在装置运行平稳时，一般平均四个月更换一次活性炭（4000 元/吨活性炭）。而后者进水已接近地表 V 级水（GB3838-88），承受的负荷较小，能充分发挥其吸附能力，延长了反冲洗周期和更换活性炭的间隔，从而较好地解决了处理成本过高问题。

4.2 经济技术效益初步分析

（一）、社会与环境效益

广州乙烯污水处理系统现有的污水深度处理系统出水，尽管其 COD 较低，但水质整体指标不容乐观，目前尚无法回收利用，只能直接排放。同时，如果遵从原有操作规程，现有的砂滤和活性炭吸附系统运行费用也较高，而且水中含有的大量有毒有机物也随之而去，进入周边水体环境。这些非天然有机物将会长期存在于环境中，并对环境产生深远的影响。因此，就整体社会效益而言，对现有乙烯污水中的残余有机物进行深度处理也显得非常重要。

（二）经济可行性评价

采用 CBAF-ACF 组合工艺不但可以基本解决现有的污染问题，而且可以使乙烯污水达到回用水的标准，实现处理后出水作为补水及循环水回用的目的。

CBAF-ACF 组合工艺简单，目前的中试研究其运行周期可达 120hr，而现有砂滤池和活性炭塔的运行周期则短得多，因此，新工艺操作简单，便于管理运行，无需新增操作岗位。同时，将现有砂滤池改造为 CBAF 工艺后，仍可维持现有的自流流程，可减少更换活性炭所需的费用。初步预算整体改造投资约为 150 万元。而且新系统十分节能，其正常运行所需的消耗仅为曝气用风和反冲洗用风、水而已。

以现有乙烯污水 100t/hr 计，仅以合格出水的 80%回用计，每年可回用乙烯污水量为：

$$Q=100\text{t/hr}\times 24\text{hr}\times 300\text{d/a}\times 80\% = 57.6\times 10^4 \text{ t/a}$$

即每年可节约新鲜水 57.6 万吨，而且同时减少污水排放 57.6 万吨，减少了活性炭的消耗量，相应地可节省新鲜水费、污水排污费及减少更换活性炭等费用。采用 CBAF-ACF 组合工艺的运行成本为 0.10~0.15 元/吨水，新鲜水费用按 1 元 / 吨来计，依此计算，年直接经济效益近 50 万元。

4.3 本章小结

通过经济技术分析，表明 CBAF-ACF 组合工艺对比乙烯污水厂现有的砂滤

-ACF 处理工艺在经济上也有很大的优势。能在保证废水回用的同时实现经济效益和社会效益的双赢。

因此,采用 CBAF-ACF 组合工艺在工业上实现乙烯废水的回用是完全有可能的。大量的试验结果以及试验中得到的操作条件和参数都为实现工业化提供了可靠的依据。

结论与建议

1. 结论

首次运用循环式生物曝气滤池 (CBAF) -活性炭过滤 (ACF) 组合工艺深度处理乙烯净化污水以回用的试验, 验证了该工艺在工业应用上的可行性, 分析了影响水处理效果的关键因素, 归纳出了适宜的操作运行参数。通过整个试验工作, 得到了以下结论:

1) 生物滤池的主体是填料, 填料的物理特性及水力特性对处理效果影响较大, 具有比表面积大, 孔隙率高, 表面性能好, 滤速高, 工作周期长等特点的填料是处理废水的理想填料。通过对填料的选择和优化实验, 得出 T-1[#]型陶粒填料是 CBAF 工艺处理乙烯净化污水的理想填料。

2) 试验中采用隔离曝气技术, 通过曝气形成内循环流, 这样可降低污染物在生化反应中的扩散阻力, 防止气泡冲刷造成因营养不足或微生物代谢期长而生长缓慢的生物质的流失, 使整个氧化池内的填料都能形成高活性生物膜; 同时填料对气泡起到切割和阻挡作用, 使气泡的停留时间和气液接触的面积增大, 提高了氧的利用率, 好氧污泥量相对增多; 由于池内的大循环流, 生物膜表面代谢物质的流动和更新加快, 浓度梯度大, 因而传质速度快。正是 CBAF 工艺的“三高机制”(即高生物量、高生物活性和高传质速度), 使得该工艺有较高的生物反应速度, 缩短了处理时间, 达到对污染物进行高效处理的目的。

3) CBAF 直接利用乙烯净化污水, 采用充氧自然挂膜方式, 在水温为 20℃~35℃时, 只用了一周就完成了启动挂膜过程。挂膜速度快是其典型特征之一。

4) 循环式生物曝气滤池工艺采用隔离曝气技术, 将曝气区与反应区(填料区)进行了分隔, 通过曝气形成内循环流。因此该工艺既要求废水中有充足的溶解氧, 又要求有足够的循环量, 以达到对废水中污染物质进行高效处理的目的。通过不同曝气量对净化污水处理效果及曝气量和循环量关系的试验, 表明适宜的曝气量为 3: 1 的气水比即能满足该工艺的要求。

5) 通过对停留时间的试验研究发现, 停留时间的延长相当于生物氧化时间及吸附、过滤时间的延长, 有利于水中各种污染物生物降解或被活性生物膜吸附过滤。COD_{Cr}、油、氨氮、悬浮物、挥发酚和硫化物污染物的去除率均随着停留时间的延长而提高。综合考虑对水处理效果及工厂配套所要求的水处理能力, 确定停留时间为 1.0~1.5hr 为宜。

在气水比为 3: 1, 停留时间为 1.0~1.5hr 时, CBAF 工艺能稳定、高效地处理乙烯净化污水。主要表现在: COD_{Cr} 去除效果较好, 平均去除率为 42.5%, 在进水 COD_{Cr} 统计平均值仅为 65.0 mg/L 的情况下, 出水 COD_{Cr} 平均为

37.4mg/L, 接近回用水标准; 对 SS 的平均去除率为 56.9%, 出水平均含量为 20.4mg/L。(2) 对油的去除效果稳定, 平均去除率为 72.5%, 出水油的含量平均为 0.39mg/L, 氨氮的平均去除率达到了 81.0%, 出水氨氮含量平均仅为 0.56 mg/L, 达到回用水要求 (油<1mg/L, 氨氮<1mg/L)。(3) 挥发酚和硫化物因为进水含量都较低, 经过 CBAF 处理几乎能完全去除。

6) 在 CBAF 工艺后采用活性炭过滤进行后续处理, 即能去除 CBAF 工艺出水中过高的 SS, 以及残留的悬浮性 COD。经砂滤后, SS 含量大幅下降, 出水平均 SS 含量已低于 10, 仅为 8.6mg/L, 同时 COD_{Cr} 平均值由 37.4mg/L 下降到 28.6mg/L, 已经低于 30 mg/L。

7) CBAF 工艺反冲洗周期较长。通过试验运行可知, CBAF 的反冲洗周期为 3~5d, 砂滤池的反冲洗周期为 1~3d。采用气-水联合反冲洗, 反冲洗顺序为: 先单独用气反冲洗, 再用气-水联合反冲洗, 最后用清水反冲洗。每次反冲洗历时 5~10min, 适宜的反冲洗强度范围分别为: 气 5~10L/(m²·s), 水 1~3L/(m²·s)。

8) CBAF-ACF 工艺推荐运行参数: CBAF 停留时间 1.0~1.5hr, ACF 停留时间 10~15min, CBAF 气水比 3: 1; CBAF 反冲洗周期为 3~5d, ACF 反冲洗周期为 1~3d; 采用气-水联合反冲洗。

9) 采用“CBAF +ACF 工艺”对乙烯净化污水处理是可行的, 该工艺能高效、全面地净化废水中的污染物质, 使处理出水基本达到回用水的要求。

10) 循环式生物曝气滤池集生物膜法和活性污泥法两大生物处理技术的优点于一身, 是一种生物处理与化学两种过程相结合的工艺。它具有占地面积小, 停留时间短, 处理效率高, 反冲洗周期长, 操作简单等优点, 有一定的推广前景。

2. 建议

本试验鉴于时间和仪器的关系, 在一些方面还不够深入或未涉及到, 建议以后可从以下几个方面作进一步的研究:

(1) 研究随着运行时间的延长, CBAF 装置的压头损失变化情况。考虑开发出一种能根据压头损失触发反冲洗装置的自动化控制系统, 从而减少现场的操作, 进一步简化操作。

(2) 具体考察 CBAF 的耐负荷冲击性能, 找出 CBAF 能承受的极限运行负荷, 特别是乙烯厂特有的有毒有机物对 CBAF 处理效果的影响。

(3) 对 CBAF 系统中的菌种进行分离与鉴定, 为污染物的降解提供更深层的依据。

参考文献

- [1]周彤.污水回用决策与技术.北京:化学工业出版社,2001,10:7~91
- [2]张德义.炼化企业必须高度重视节水工作.炼油.2001,6(3):1~5
- [3]方战强,朱又春,宁寻安.工业废水处理回用技术的研究进展.环境保护.1999,7:16~20
- [4] Ruceel L. Culp 等,城市污水高级处理手册.中国建筑工业出版社,1986,
- [5] 蹇兴超,城市污水回用技术现状和发展趋势.环境保护.1996,8:15~17
- [6]栗新鹏.前景广阔的开源节水减污技术——中水道技术.铁道技术监督.1999,(1):17
- [7]尹华,彭辉.我国城市污水工业回用的现状及存在问题的探讨.重庆环境科学.2000,6:46~48
- [8]张智,阳春.城市污水回用技术.重庆建筑大学学报.2000,22(4):103~107
- [9]张希衡主编.水污染控制工程(第二版).北京:冶金工业出版社,1993.4
- [10]王占生,刘文君.微污染源饮用水处理.北京:中国建筑工业出版社,1999,10:57~162
- [11]郭洪明.炼油污水净化回用工业试验综述.油气田环境保护.2001,11(1):24~26
- [12]胡晨.生活饮用水深度处理工程设计的新发展.石油化工环境保护.1998,2:1~7
- [13]方战强,朱又春,宁寻安.工业废水处理回用技术的研究进展.环境保护.1999,7:16~20
- [14]Jik James P S, Ching-ling Chen. Dual role of activated carbon progress for water reuse. Water Environment Research, 1998,70(2):118
- [15]高明远.建筑中水工程.北京:中国建筑工业出版社,1992.200~258
- [16]张燕,王志奇,陈英旭.微污染源水的控制技术.环境污染与防治.2001,2:69~71
- [17]张华,许彬士.上海惠南水厂微污染源水生物预处理工程设计.给水排水.1999,25(8):1~4
- [18]梅翔,陈洪斌.微污染源水生物预接触氧化处理工艺的启动与运行工况的调

- 节. 给水排水. 1999, 25 (4): 8~11
- [19]夏四清, 高延耀. 受污染饮用水源的生物预处理技术. 上海环境科学. 2000, 19 (6) 285~287
- [20]于鑫, 李旭东. 微污染原水的生物流化床预处理技术试验研究. 环境科学. 1999, 17 (5): 13~16
- [21]许晓路, 申秀英. 活性污泥法在工业废水处理中的应用进展. 环境科学进展. 1994, 2(1): 58~65
- [22]许谦, 曾向东, 毕道毅. 台湾中油公司的环保现状. 石油化工环境保护. 1998, 1: 57~62
- [23]W. W. Eckenfelder. al. *Envioromental Process*. 1989, 8(1): 41
- [24]哈尔滨建筑工程学院主编. 排水工程(下册). 中国建筑工业出版社, 1981.
- [25]郑均华. 生物接触氧化法在炼油污水处理中的应用[J]. 工业水处理. 1998, 18(5): 42~43
- [26]原光等. 工业水处理. 1995, 15(3): 10
- [27]王世和, 曾苏. 生物流化床水处理基本特性研究. 中国环境科学, 1991, 11(4): 290~295
- [28]Leglise J P, Gilles P, and Moreaud H. A New Development in the Biological Aerated Filter Bed Technology. Paper presented at the 53rd Annual Water Pollution Conference. Las Vegas Nevada USA, October, 1980. 10: 15~17
- [29]Lubin G R. The Biological Aerated Filter—Progress of Development in the USA. Form Proceedings of the 9th Technical Seminar on Sewage Treatment between the USA and Japan, 1983
- [30]Kent T D et al. Testing of Biological Aerated Filter(Baf). *Media. Wat. Sci. Tech.* 1996, 34(3~4): 363~370
- [31]徐丽花, 李亚新. 一种好氧生物处理有机废水的新工艺设备—生物曝气滤池. 给水排水. 1999, 25 (1): 1~4
- [32]J Condren. Technology Assessment of the Biological Aerated Filter. US EPA/600/S2-90/015, 1990(7)
- [33]H D selensel, R C Brenner, K M Lee, K Rakness. Biological Aerated Filter Evaluation. *ASCE Journal of Environ Eng*, 1988, 3: 655~671
- [34]王凯军, 贾立敏. 城市污水生物处理新技术开发与应用. 北京: 化学工业出版社

- 社, 2001, 9: 323~381
- [35] 郑俊, 吴浩汀, 程寒飞. 曝气生物滤池污水处理新技术及工程实例. 北京: 化学工业出版社. 2002. 5: 18~54
- [36] 刘文君, 王占生等. 淮河(蚌埠段)饮用水源水生物接触氧化预处理生产性试验. 环境科学, 1997, 18(1): 20~22
- [37] 吴为中, 王占生. 水库水源水生物陶粒滤池预处理中试研究. 环境科学研究, 1999, 12(1): 10~14
- [38] 黄晓东, 曹天洪, 王占生等. 生物陶粒处理深圳水库水的试验研究. 环境科学, 1998, 19(6): 60~62
- [39] 郑俊, 程寒飞, 王晓焱. 上流式曝气生物滤池处理生活污水. 中国给水排水. 2001, 17(1)
- [40] 郑俊, 王晓焱. 水解酸化-曝气生物滤池处理啤酒废水. 给水排水. 2001, 27(1): 48~49
- [41] 康守方, 闫光绪, 马学良, 孙铁珩. 炼厂废水的回用及发展趋势. 化学工程, 2001, 29(1): 43
- [42] 秦麟源. 废水生物处理. 第一版. 同济大学出版社, 1989: 108~110
- [43] 郭文成, 吴群合. BOD_5/COD_{Cr} 值评价污水可生化性的可行性分析. 环境科学与技术. 1998, (3)
- [44] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会编. 水和废水监测分析方法(第三版)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [45] (德) 马迪克 (Mudrack, k) Kunst, S. 污水生物处理和水污染控制 王绍芳, 王海译. 第一版. 中国环境科学出版社, 1991
- [46] Rebecca Moore, Joanne Quarmby, Tom Stephenson. The Effects of Media Size on the Performance of Biological Aerated Filters. Water Research. 2001, 35(10): 2514~2520
- [47] (美) Y. C. 伍, Ed D. 史密斯. 城市与工业废水处理固定膜法的理论与实际. 第一版. 龙腾锐等译. 中国建筑工业出版社, 1989, 45~78
- [48] (美) 格雷迪, (美) 利姆. 废水生物处理理论与应用. 第一版. 李献文等译. 中国建筑工业出版社, 1989.
- [49] 孙利平, 候红娟. 改进的 BAF 工艺用于工业废水的处理. 中国给水排水. 2000, 16(8): 55~56

- [50] 刘建广. 水解-气浮-曝气生物滤池在印染废水处理中的应用. 给水排水. 2001, 27 (2): 43~45
- [51] R. Pujol, H. Lemmel and M. Gousaillles. A Keypoint of Nitrification in an Upflow Biofiltration Reaction. Wat. Tech. 1998, 38(3): 43~48
- [52] 沈耀良, 王宝贞. 废水生物处理新技术. 第一版. 中国环境科学出版社. 1999, 196~202
- [53] 姚钟伦. 用高效纤维过滤器深度处理石化废水的工业试验研究. 东北电力学院学报. 1998, 18 (1): 90~93
- [54] 沈耀良, 黄勇, 赵丹等. 固定化微生物污水处理技术. 第一版. 化学工业出版社, 2002, 84~89

攻读硕士学位期间发表的论文

1. 朱运伟, 郭文静, 钟理. 含酚废水的处理方法, 华南理工大学研究生学报, 2003. 2: P134~137
2. 郭文静, 朱运伟, 钟理. 高级氧化法氧化含邻硝基甲苯废水过程的动力学, 上海环境科学, 2002. 2: P79~82
3. 郭文静, 朱运伟, 钟理. 石化废水深度处理用于回用的研究进展, 广东化工, 2002. 10: P34~37

致 谢

本论文的研究工作自始至终都是在导师钟理教授的悉心指导下进行的，在论文的选题、研究方案的设计以及论文的撰写等方面，钟老师都给予了我极大的帮助。钟老师渊博的学识、敏捷的思维、严谨的治学态度都使我受益匪浅。在三年的研究生学习期间，钟老师在学习和生活上给予了我无微不至的关怀和帮助，值此论文完成之际，我向钟老师表示衷心的感谢和崇高的敬意！

论文的实验和分析工作还得到了广州石油化工总厂安环保处、茂名学院、以及乙烯厂公用工程车间、环境监测站的大力支持和协助，特此向以上单位致以诚挚的谢意！

同时，师兄陈建军，同学郭文静对我的论文研究工作一直给予了极大的帮助和支持，提出了许多宝贵建议，在此向他们致以深深的谢意！此外，化工学院伍钦老师，师弟颜世平、万平等人也给予了我无私的帮助。

感谢赵澄海、余灯华、蒋翔、段庭、吴永文等同学，广州石化厂赵文英处长、温勇军主任、张永亮工程师在我论文工作中给予的热情关心和帮助，在此一并致以谢意！

本文所涉及的课题得到了广州石化公司科研项目经费的资助，特此致谢！

最后感谢我的父母，感谢他们在学业上的鼎力支持和生活上无限的关怀！