

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C02F 9/04
C02F 9/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02100616.4

/(C02F9/14,3 : 02,
3 : 10,
1 : 52,1 : 78,
1 : 28,1 : 50)C02F103 : 38

[43] 公开日 2003 年 8 月 6 日

[11] 公开号 CN 1433976A

[22] 申请日 2002.1.25 [21] 申请号 02100616.4
[71] 申请人 中国石油天然气股份有限公司
地址 100011 北京市东城区安德路 16 号洲际大厦
共同申请人 城市污染控制国家工程研究中心
[72] 发明人 陈洪斌 庞小东 齐庆利 李建忠
周光霞 唐贤春 高廷耀 周增炎

[74] 专利代理机构 北京市中实友专利代理有限公司
代理人 金 杰

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 2 页

[54] 发明名称 炼化污水再生处理工艺

[57] 摘要

本发明涉及一种炼化、石化等行业污水的再生处理工艺。工艺系统由悬浮填料生物接触氧化深度处理、絮凝沉淀、石英砂过滤、臭氧部分氧化、生物活性炭以及消毒等处理单元组成，工艺的适用范围广，运行稳定性好、抗冲击能力强，污染物的去除效率高。不仅能彻底去除外排水的 SS、浊度，有效降低 COD_{Cr}、NH₃-N、BOD₅、油、硫化物、酚等，而且对大分子有机物也有显著的去 除效果，彻底消除了水的颜色，细菌灭活率好，能耗低，微生物的活性高，管理十分方便；填料不堵塞、毋需反冲洗，投配率可灵活调节，能有效减少生物处理池的停留时间，总出水的水质好，可作为工业新鲜水、生活杂用水使用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、炼化污水再生处理工艺，其特征在于采用如下步骤：

(1)、首先进水，进水为经过二级处理的达标外排污水；

(2)、以悬浮填料生物接触氧化深度处理；

(3)、经过絮凝沉淀和石英砂过滤，在絮凝反应区，生化出水和絮凝剂在此混合，机械搅拌后，反应并生成矾花，经过絮凝和沉淀，出水过滤；

(4)、臭氧生物活性炭深度处理：利用低浓度的 O_3 将难生物降解的大分子物质氧化成中间产物，同时， O_3 分解成 O_2 ；活性炭表面培养微生物，臭氧化出水进入生物活性炭柱过滤；

(5) 液氯经气化和计量后由此加入，投加量以余氯浓度为 $0.5\sim 1.0\text{mg/l}$ 作为控制指标。

2. 根据权利要求1所述的炼化污水再生处理工艺，其特征在于：悬浮填料为悬浮状生物载体填料，又称悬浮填料、浮动粒子、悬浮载体填料，外观上呈球状、圆柱状、方形、海绵状、泡沫状或者网格状，可以由聚丙烯或聚氯乙烯材质加工而成。

3. 根据权利要求1所述的炼化污水再生处理工艺，其特征在于：悬浮填料为悬浮状生物载体填料，密度与水接近，为 $0.9\sim 1\text{g/cm}^3$ 。

4. 根据权利要求1所述的炼化污水再生处理工艺，其特征在于：曝气方式为穿孔管曝气。

5. 根据权利要求1所述的炼化污水再生处理工艺，其特征在于：投加的絮凝剂为无机高分子复盐聚合物，可以为含铁、铝的硫酸盐、氯化物和硅酸盐等的聚合物；絮凝剂与生化出水的混合与反应采用机械搅拌方式，也可以是水力混合方式。

6. 根据权利要求1所述的炼化污水再生处理工艺，其特征在于：经过絮凝和沉淀，出水过滤，如果生物处理池出水的悬浮物浓度低，絮凝剂与水混合、反应后可直接进入石英砂过滤罐去除悬浮物和浊度。

7. 根据权利要求1所述的炼化污水再生处理工艺，其特征在于：砂滤采用下向流单滤料过滤方式，滤料层的厚度为 $1.0\sim 1.5\text{m}$ ，底层放置 $30\sim 40\text{cm}$ 的卵石承托层，反冲洗采用气水结合反冲洗方式；

8. 根据权利要求1所述的炼化污水再生处理工艺, 其特征在于: 臭氧深度处理的投加剂量低于10mg/l;

9. 根据权利要求6所述的炼化污水再生处理工艺, 其特征在于: 臭氧与污水的混合采用逆流接触反应或管道混合方式;

10. 根据权利要求7所述的炼化污水再生处理工艺, 其特征在于: 采用逆流接触反应时, 砂滤出水从混合器的上部进入, 臭氧化空气从混合器的底部流入, 混合与反应的时间为5~15分钟。

11. 根据权利要求1所述的炼化污水再生处理工艺, 其特征在于: 活性炭采用吸附能力强、孔系发达的炭种。

12. 根据权利要求9所述的炼化污水再生处理工艺, 其特征在于: 炭层底部配置石英砂和天然卵石作为支撑层, 厚度为30~40cm;

13. 根据权利要求9所述的炼化污水再生处理工艺, 其特征在于: 活性炭柱培养微生物的过程需要5~7周, 进水来自臭氧化出水, 采用接种培菌方式, 培菌阶段炭滤柱正常进出水, 待进出水的DO相差2mg/l以上后可认为生物膜基本形成, 可以转入正常的运行阶段, 水在生物活性炭柱的停留时间可根据需要而调节。

14. 根据权利要求1所述的炼化污水再生处理工艺, 其特征在于: 生物活性炭滤柱的出水经过消毒后回用。消毒剂为液氯或臭氧, 氯的用量以剩余活性氯为0.5-1.0mg/l为准, 采用臭氧消毒时, 投加的剂量低于5.0mg/l。

炼化污水再生处理工艺

技术领域

本发明适用于炼化、石化及轻工等行业的污水深度处理与再生,具体地说,是炼化污水再生处理工艺。

背景技术

近年来,我国缺水的现象日益严重,已经威胁到企业的正常生产和生活。污水回用是企业解决缺水、提高水资源的利用率、降低生产成本、减少环境污染、促进企业可持续发展的必由之路。炼化企业污水的污染物种类多、浓度高,主要有油、 COD_{cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 BOD_5 、硫化物、酚、SS、氰化物以及微量大分子有机物等,目前,污水的处理一般采用“隔油—浮选—生化”的工艺,而且以二级处理为主,外排水基本可以达到国家排放标准。但是,外排水仍然有一定数量的污染物,且细菌数、浊度和色度很高,如回用到工业生产,将导致给水管网或循环水系统的微生物大量生长,引起微生物腐蚀、粘泥和结垢等问题,甚至导致生产装置停车等事故。为了安全回用,必须将污水深度处理。

近二十年来,炼化污水的再生探索方兴未艾,主要表现在以下几个方面:

- 某些炼化企业的污水处理的工艺流程长,污水的总停留时间长,具备三级处理的功能,外排水的 COD_{cr} 、 BOD_5 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、油等浓度较低,颜色浅,污水再生时直接过滤或活性炭吸附、消毒后回用于工业循环冷却水、绿化、景观等领域,具有一定的效果。但绝大多数企业的污水处理场工艺简单,构筑物少,只有二级处理能力。

- 外排水在达到排放标准的基础上,简单地絮凝沉淀、过滤等深度处理后直接回用到工业循环冷却水系统、绿化、生活杂用等领域,通过投加大剂量的缓蚀、阻垢剂和杀生剂来控制微生物的生长、管线结垢和腐蚀等问题。由于污水再生工艺仅对SS、浊度的去除有效,溶解性污染物特别是还原性物质未能有效去除,污水回用一段时间后微生物仍出现了大量生长的现象,循环冷却水系统的水质下降很快。

- 有研究者开发出膜过滤系统深度处理炼化污水,回用到多种需水途径,虽然对悬浮物、浊度、部分COD、细菌等有好的去除效果,但是 BOD_5 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、

硫化物、TOC等还原性污染物无法去除，而且运行的费用较高，回用中仍存在微生物大量生长等问题。

可见，炼化企业外排污水的污染物较多，污水再生存在诸多不足，目前，污水回用的范围还很窄，难以实现长期回用，必须开发有效的污水再生工艺。

发明内容

本发明的目的在于开发一种低能耗、高效率的污水再生工艺，达到安全、稳定和可靠地实现污水回用的炼化污水再生处理工艺。

本发明是这样实现的：

(1)、首先进水，进水为经过二级处理的达标外排污水；

进水的 COD_{Cr} 不大于 150mg/l 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为 $15\sim 40\text{mg/l}$ ， BOD_5 为 $10\sim 40\text{mg/l}$ ，油浓度为 10mg/l 左右，SS(悬浮物)一般为 100mg/l 左右；外排水的pH一般为 $6.5\sim 9.0$ ，进水流入调节罐，调节罐设置拌热管线，水在调节池停留后，调节罐出水自流或通过泵送入悬浮填料生物接触氧化深度处理池；

(2)、悬浮填料生物接触氧化深度处理：

本工艺采用的悬浮填料为悬浮状生物载体填料，外观上呈球状、圆柱状、方形、海绵状、泡沫状或者网格状，可以由聚丙烯或聚氯乙烯材质加工而成，其直径为 $0.5\sim 10\text{cm}$ ，比表面积大，密度与水接近，为 $0.9\sim 1.0\text{g/cm}^3$ ，生物处理池池内控制水中的DO浓度为 $3\sim 5\text{mg/l}$ ；

(3)、絮凝沉淀和石英砂过滤

在絮凝反应区，生化出水和絮凝剂在此混合、反应并生成矾花。本工艺投加的絮凝剂为无机高分子复盐聚合物。这种含铁、铝的硫酸盐、氯化物和硅酸盐等的聚合物，反应区设机械搅拌桨，低速转动；

沉淀池的反应区也可接收反冲洗出水罐的来水；

混合液进入沉淀区，定期排放积泥，排泥的周期根据生化出水的SS浓度和池底的泥斗容积而确定。污泥经过浓缩、干化处理后填埋或者焚烧。

经过絮凝和沉淀，出水过滤；如果生物处理池出水的悬浮物浓度低，絮凝剂与水混合、反应后可不经过沉淀区而直接进入石英砂过滤罐去除悬浮物和浊度。

沉淀出水通过离心泵提升至石英砂过滤罐的顶部入口。砂滤采用下向流单滤料过滤方式，柱顶进水口设置布水器，保证滤料表面均匀布水，此外，罐

的上部有反冲洗出水管。滤料层的厚度一般为1.0~1.5m，底层放置30~40cm的卵石承托层，以防止滤料穿透支撑板而进入底部集水区。在滤柱的底部分别布置了集水管、反冲洗水管和反冲空气管。滤柱运行时的滤速可灵活控制，以达到最佳的过滤效果，每运行一段时间必须反冲洗。

(4)、臭氧生物活性炭深度处理

砂滤出水除了大分子有机物、色度和细菌数较高外，其余污染物的去除十分彻底，可以作为绿化、景观等用水。因此，砂滤出水分为两路：(1)、流入绿化水罐，进入全厂的绿化水管网，直接用于企业的绿化、景观等途径；(2)、大部分滤出水进入后续深度处理阶段。

臭氧部分氧化，是利用低浓度的 O_3 将难生物降解的大分子物质氧化成中间产物而不必彻底氧化成 CO_2 和 H_2O ，臭氧几乎被消耗干净而不产生尾气；同时， O_3 分解成 O_2 提高了水中的DO。

臭氧生物活性炭处理是利用臭氧的强氧化能力、活性炭的吸附以及微生物分解充分结合的污水深度处理工艺。臭氧的氧化能力仅次于氟，断裂大分子有机物的苯环、不饱和键的能力很强，氧化速度快、无二次污染物出现，因此，臭氧常用于各种水处理过程。目前，许多污水深度处理的生产应用中臭氧的投加浓度很高，但是 COD_{cr} 、有机物的去除效率不明显，TOC或 UV_{254} 的降幅不大，而且产生大量的尾气，总的处理费用很高。臭氧部分氧化，是利用低浓度的 O_3 将难生物降解的大分子物质氧化成中间产物而不必彻底氧化成 CO_2 和 H_2O ，臭氧几乎被消耗干净而不产生尾气；同时， O_3 分解成 O_2 提高了水中的DO。生物活性炭技术是利用活性炭强大的表面自由能有效吸附各种大分子物质，并通过在其表面培养微生物，借助细菌的胞内酶或胞外酶来氧化、分解去除这些中间产物，促进活性炭的再生。臭氧生物活性炭技术的结合，一方面可以利用两者之间的优势，达到好的去除效果，有效降低污水再生的费用，另一方面，臭氧所具有的充氧效果有助于生物活性炭表面好氧微生物的生长和代谢，提高活性炭的使用周期。

本发明中，臭氧深度处理的投加剂量不高于10mg/l，臭氧发生器的气源采用空气也可以是纯氧气体，臭氧与污水的混合采用逆流接触反应或管道混合方式。采用逆流接触反应时，砂滤出水从混合器的上部进入，臭氧化空气从混合器的底部流入，混合与反应的时间为5~15分钟。

臭氧化出水自流入生物活性炭滤柱。炭滤柱采用下向流过滤形式，在柱顶设置布水器，活性炭的选择和布置是生物活性炭处理的关键。炼化、石化污水的色度高，大分子的种类和数量多，致色物质大多含一个或多个苯环或不饱和键，本工艺采用的活性炭是具高吸附能力和发达孔系构造的活性炭，炭层的高度可以灵活调节。炭层底部配置以不同粒径的石英砂和天然卵石作为支撑层，厚度为30~40cm。柱底部为集水区，布置集水管兼反冲洗水管。

无定形炭的表面粗糙，比表面积大，容易培养细菌。活性炭柱培养微生物的过程一般需要5~7周。进水来自臭氧化出水，采用接种培菌方式，培菌阶段炭滤柱正常进出水，待进出水的DO值相差2mg/l以上后可认为生物膜基本形成，可以转入正常的运行阶段，水在生物活性炭柱的停留时间为0.5~1.0小时。活性炭培养微生物后使用周期可以延长40%以上，大大地降低了活性炭的消耗量。

滤出水经过生物活性炭深度处理，绝大多数有机物被彻底去除，TOC和UV₂₅₄下降幅度均很大，总出水的BOD₅低，微生物稳定性好，仅有细菌总数超标。本工艺采用液氯或臭氧杀灭细菌和病原体。炭滤出水到清水罐的管线上设置管道混合器，液氯经气化和计量后由此加入，投加量以余氯浓度为0.5~1.0mg/l作为控制指标；臭氧产生后通过管道混合器与水接触，臭氧的投加剂量很小即可杀灭微生物。

砂滤柱和炭滤柱运行一段时间后，矾花和悬浮物将堆积在滤料表面，引起滤料的结团或堵塞，导致过滤时出现短流的现象，影响处理效果，为此，需要定期反冲洗。反冲洗水来自清水罐，由泵打入。砂滤柱的反冲洗采用气水联合反冲洗方式，流态均为上向流，反冲洗水和空气的强度与一般砂滤池的冲洗强度相同，冲洗的工况条件为先气、水同时冲洗3~5分钟，然后，单独水冲洗2分钟。反冲洗出水经出水管流入反冲水罐。生物活性炭柱的冲洗方式采用单独水冲洗，由于其表面粘附和截流的悬浮物不多，因此，冲洗的周期长，一般为3~7天。反冲洗出水也进入反冲洗水罐。这部分水重新流入絮凝沉淀池，进入深度处理流程回用。

本发明由以下几部分组成：悬浮填料生物接触氧化深度处理池、絮凝沉淀池、石英砂过滤罐、臭氧氧化和生物活性炭柱、消毒与清水罐等处理单元，适用于炼化、石化、轻工及市政等污水的再生。污水再生系统接受企业的外

排污水，深度处理后的总出水清澈、无色，各种污染物的浓度很低，回用的领域广泛。

本发明具有以下特色和优点：

1、采用生物分解、化学氧化和物理分离等组合技术除污染，尤其是先进的悬浮填料生物接触氧化和臭氧部分氧化、生物活性炭技术深度处理外排水，工艺的适用范围广，运行稳定性好、抗冲击能力强。

2、污染物的去除效率高。不仅能彻底去除外排水的SS、浊度，有效降低 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 BOD_5 、油、硫化物、酚等，而且对大分子有机物也有显著的去除效果，彻底消除了水的颜色，细菌灭活率好。

3、本发明首次将悬浮填料生物反应器工艺用于污水的再生处理，能耗低，微生物的活性高，管理十分方便；填料不堵塞、毋需反冲洗，投配率可灵活调节，能有效减少生物处理池的停留时间。臭氧的部分氧化和生物活性炭组合使用，既降低了能耗，也提高了活性炭的使用寿命。因此，本发明具有良好的新颖性。

4、本发明用于工业污水的再生，优势突出，总出水的水质好，可作为工业新鲜水、生活杂用水使用；基建和运行费用低，可操作性好，有利于炼化、石化等企业的环保和长期发展。外排污水经过本工艺处理后可以达到工业新鲜水的水质，满足多种回用需要。本工艺再生处理的进水来自炼油厂、石化企业等经过常规二级处理的外排污水，其 COD_{Cr} 、 BOD_5 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、油、SS、硫化物、色度等无法满足回用的水质要求，经过悬浮填料生物接触氧化深度处理、絮凝沉淀和石英砂过滤、臭氧部分氧化和生物活性炭深度处理后，再经过消毒，各种污染物被彻底去除，总出水清澈、无色，可以作为新鲜水用于循环冷却水、机泵冷却水系统、办公、生活杂用，绿化、灌溉、景观等多种需水途径。

附图说明

图1为本发明的流程图；

图2为本发明的装置流程图。

具体实施

本发明主要用于炼化、石化污水的深度处理和再生过程。工艺由几个处理单元组成，流程如图1所示：

(1)、进水和调节：

本工艺的进水来自炼油厂、石化公司经过二级处理的外排污水。正常状况下,外排水的 COD_{Cr} 一般不超过 150mg/l 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为 $15\sim 40\text{mg/l}$, BOD_5 为 $10\sim 40\text{mg/l}$,油浓度为 10mg/l 左右,SS一般为 100mg/l 左右;外排水的pH一般为 $6.5\sim 9.0$,不必中和预处理。进水流入调节罐,以保持水量和水质的相对稳定,调节罐设置拌热管线,用于冬季水温过低时适当提高温度,防止管线结冰堵塞以及提高生物处理的微生物代谢活性。水在调节池的停留时间较短。调节罐出水自流或通过泵送入悬浮填料生物接触氧化深度处理池。

(2)、悬浮填料生物接触氧化深度处理:

由于外排水的污染物浓度相对较低,活性污泥法难以培养足够的微生物,而且污泥的流失严重,因此,污水的深度处理中一般采用生物膜法除污染。悬浮填料生物接触氧化法本质上是一种生物膜法,具有活性污泥法的优点,适用于不同的污水再生处理规模,该法用于污水再生是本发明的特色之处。本工艺采用的悬浮填料(又称悬浮载体填料、生物浮动粒子、生物载体)充分吸收了半软性填料和硬质填料的优点,外观上呈球状、圆柱状、方形、海绵状、泡沫状或者网格状,直径为 $0.5\sim 10\text{cm}$,比表面积大,密度与水接近,一般为 $0.9\sim 1\text{g/cm}^3$,能自由浮动于池内任何位置而无需填料支架;挂膜和脱膜的速度快,填料不会出现堵塞的现象,填料的投配率可依据进水的污染物浓度而调整。悬浮填料生物接触氧化工艺用于污水的深度处理和再生,可以有效降低池体的容积、缩短污水的停留时间,同时保持良好的污染物去除效率。

生物处理池的池体可设置为推流式或者圆形,进出水采用堰流方式,穿孔管曝气,由于填料对气泡的切割和分散,充氧效率比无填料时高50%以上,池内控制水中的DO浓度为 $3\sim 5\text{mg/l}$ 。在正常的曝气条件下填料就能够形成流化,泥沙和过厚的生物膜被冲刷而脱落,因而生物膜很薄且活性高,污水中的可生物氧化性物质如 BOD_5 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、油、硫化物、酚及部分大分子有机物在有氧的条件下被附着在填料上的好氧细菌氧化、分解成 CO_2 、 H_2O 、 NO_3^-N 等小分子化合物;同时,在微生物分泌的胞外多聚物的絮凝作用下,污水中的胶体脱稳形成悬浮颗粒,并与脱落生物膜结合成较大的颗粒随水流出。虽然SS在生物处理池没有去除效果,但十分容易在沉淀池下沉。

生物膜是污水再生的主要承担者。悬浮填料深度处理炼化污水,挂膜过程

简单，生物膜的形成速率快。一般，水温20℃左右的条件下约4个星期就可以形成稳定、成熟的生物膜，膜上的微生物种类多，有细菌、原生动物、后生动物等，细菌主要是好氧细菌，有球状、杆状等。由于炼化、石化污水的污染物成分复杂，本工艺主要利用土著细菌来去除污染物，它们适应这种环境条件，在处理过程中，池内的不同区段分别形成某些占优势的细菌群，发挥去除不同污染物的功能，故没有必要再向处理池投加优势微生物菌种，也可达到很好的去除效果。

(3)、絮凝沉淀和石英砂过滤

生化出水总的污泥量少，且SS（悬浮物）颗粒大、密实，极易沉降。沉淀池的前部设置有絮凝反应区，生化出水和絮凝剂在此混合、反应并生成矾花。本工艺投加的絮凝剂为无机高分子复盐聚合物。这种含铁、铝的硫酸盐、氯化物和硅酸盐等的聚合物，通过压缩胶体的双电层以及聚合物的架桥作用，生成的矾花大，适应pH的范围广，絮凝能力强，故投加浓度低。本工艺投加的剂量仅为10~20mg/l即可保持良好的絮凝效果，不必添加助凝剂。反应区设机械搅拌桨，低速转动，提供矾花生成和长大所需的能量。除了生化出水外，沉淀池的反应区也接收反冲洗出水罐的来水，一并处理。

混合液进入沉淀区，沉淀区可设置为多种池型，池的底部成60°倾斜以收集污泥，通过排泥阀定期排放积泥，排泥的周期根据生化出水的SS浓度和池底的泥斗容积而确定。污泥经过浓缩、干化处理后填埋或者焚烧。

经过絮凝和沉淀，水中的绝大部分悬浮物被去除，仅残余少量细小的矾花和颗粒很小的悬浮物，为此，出水过滤后可以彻底去除SS。

如果生物处理池出水的悬浮物浓度低，絮凝剂与水混合、反应后可不经过沉淀而直接进入石英砂过滤罐去除悬浮物和浊度。

沉淀出水通过离心泵提升至石英砂过滤罐的顶部入口。砂滤采用下向流单滤料过滤方式，柱顶进水口设置布水器，保证滤料表面均匀布水，此外，罐的上部有反冲洗出水管。滤料层的厚度一般为1.0~1.5m，底层放置30~40cm的卵石承托层，以防止滤料穿透支撑板而进入底部集水区。在滤柱的底部分别布置了集水管、反冲洗水管和反冲空气管。滤柱运行时的滤速可灵活控制，以达到最佳的过滤效果，每运行一段时间必须反冲洗。

(4)、臭氧生物活性炭深度处理

砂滤出水除了大分子有机物、色度和细菌数较高外，其余污染物的去除十分彻底，可以作为绿化、景观等用水。因此，砂滤出水分为两路：(1)、流入绿化水罐，进入全厂的绿化水管网，直接用于企业的绿化、景观等途径；(2)、大部分滤出水进入后续深度处理阶段。

臭氧生物活性炭处理是利用臭氧的强氧化能力、活性炭的吸附以及微生物分解充分结合的污水深度处理工艺。臭氧的氧化能力仅次于氟，断裂大分子有机物的苯环、不饱和键的能力很强，氧化速度快、无二次污染物出现，因此，臭氧常用于各种水处理过程。目前，许多污水深度处理的生产应用中臭氧的投加浓度很高，但是 COD_{Cr} 、有机物的去除效率不明显，TOC或 UV_{254} 的降幅不大，而且产生大量的尾气，总的处理费用很高。臭氧部分氧化，是利用低浓度的 O_3 将难生物降解的大分子物质氧化成中间产物而不必彻底氧化成 CO_2 和 H_2O ，臭氧几乎被消耗干净而不产生尾气；同时， O_3 分解成 O_2 提高了水中的DO。生物活性炭技术是利用活性炭强大的表面自由能可有效吸附各种大分子物质，并通过在其表面培养微生物，借助细菌的胞内酶或胞外酶来氧化、分解去除这些中间产物，促进活性炭的再生。臭氧生物活性炭技术的结合，一方面可以利用两者之间的优势，达到好的去除效果，有效降低污水再生的费用，另一方面，臭氧所具有的充氧效果有助于生物活性炭表面好氧微生物的生长和代谢，提高活性炭的使用周期。

本发明中，臭氧深度处理的投加剂量不高于 $10mg/l$ ，臭氧发生器的气源采用空气也可以是纯氧气体，臭氧与污水的混合采用逆流接触反应或管道混合方式。采用逆流接触反应时，砂滤出水从混合器的上部进入，臭氧化空气从混合器的底部流入，混合与反应的时间为5~15分钟。

臭氧化出水自流入生物活性炭滤柱。炭滤柱采用下向流过滤形式，在柱顶设置布水器，活性炭的选择和布置是生物活性炭处理的关键。炼化、石化污水的色度高，大分子的种类和数量多，致色物质大多含一个或多个苯环或不饱和键，本工艺采用的活性炭是具高吸附能力、具发达孔系构造的活性炭，炭层的高度可以灵活调节。炭层底部配置以不同粒径的石英砂和天然卵石作为支撑层，厚度为30~40cm。柱底部为集水区，布置集水管兼反冲洗水管。

活性炭的表面粗糙，比表面积大，容易培养细菌。活性炭柱培养微生物的过程一般需要5~7周。进水来自臭氧化出水，采用接种培菌方式，培菌阶段

炭滤柱正常进出水，待进出水的DO值相差2mg/l以上后可认为生物膜基本形成，可以转入正常的运行阶段，水在生物活性炭柱的停留时间为0.5~1.0小时。活性炭培养微生物后使用周期可以延长40%以上，大大地降低了活性炭的消耗量。

滤出水经过生物活性炭深度处理，绝大多数有机物被彻底去除，TOC和UV₂₅₄下降幅度均很大，总出水的BOD₅低，微生物稳定性好，仅有细菌总数超标。本工艺采用液氯或臭氧杀灭细菌和病原体。炭滤出水到清水罐的管线上设置管道混合器，液氯经气化和计量后由此加入，投加量以余氯浓度为0.5~1.0mg/l作为控制指标；液氯消毒的杀灭效果好，操作方便，而且运行的费用低。当采用臭氧消毒时，投加的剂量依据现场具体情况而确定，但一般不超过3mg/l，采用管道混合方式。

砂滤柱和炭滤柱运行一段时间后，矾花和悬浮物将堆积在滤料表面，引起滤料的结团或堵塞，导致过滤时出现短流的现象，影响处理效果，为此，需要定期反冲洗。反冲洗水来自清水罐，由泵打入。砂滤柱的反冲洗采用气水联合反冲洗方式，流态均为上向流，反冲洗水和空气的强度与一般砂滤池的冲洗强度相同，冲洗的工况条件为先气、水同时冲洗3~5分钟，然后，单独水冲洗2分钟。反冲洗出水经出水管流入反冲水罐。生物活性炭柱的冲洗方式采用单独水冲洗，由于其表面粘附和截流的悬浮物不多，因此，冲洗的周期长，一般为3~7天。反冲洗出水也进入反冲水罐。这部分水重新流入絮凝沉淀池，进入深度处理流程回用。

炼油厂、石化等行业的外排水经过本工艺深度处理后主要污染物的去除效率很高。总出水的COD_{Cr}降到40mg/l以下，BOD₅低于5.0mg/l，NH₃-N小于5.0mg/l，SS小于10mg/l，油的浓度小于1.0mg/l，硫化物、酚难以检测出来，色度和浊度也很低。本工艺对大分子有机物也有显著的去除效果：TOC被去除90%以上，UV₂₅₄低于0.150，出水的大部分有机物没有检测到；总出水的总细菌数可以控制到100个/l以下，彻底杀灭了病原细菌，具有良好的安全性。

总之，总出水的绝大多数指标达到了工业新鲜水的要求，能够回用到工业生产用水、循环水系统、机泵冷却水和生活杂用领域。该工艺用于炼化、石化、轻化工等行业的污水再生处理具有突出的优势，而且由于絮凝剂、臭氧的投加浓度低、活性炭的使用周期长，本工艺的运行费用不到1.0元，特别适

合我国许多缺水地区的企业污水再生处理。

本工艺的进水来自炼化污水处理场的外排水，也可以是石化、轻工和食品等行业经过常规二级处理的外排水。主要污染物是 COD_{Cr} 、 BOD_5 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、油、SS、浊度、色度、大分子有机物，此外有少量的硫化物、酚等物质。来水首先流入污水调节罐1，在此调节水量和水质，保证生物深度处理的稳定性，调节罐内设置拌热器，便于冬季水温过低时适当提高温度。

如图2所示：

- 1、进水调节罐 2、悬浮填料生物接触氧化处理池 3、絮凝反应区
4、絮凝沉淀区 5、石英砂过滤罐 6、臭氧混合器 7、活性炭过滤柱
8、氯气消毒混合器 9、清水

调节罐出水通过泵 I 抽入悬浮填料生物接触氧化处理池2（简称生化池），当调节罐的水位较高时也可自流到生化池2。泵的出口管设置流量计以调节进入生化池的水量，生化池的入口呈溢流堰结构，堰口水平以保证均匀布水。生化池采用穿孔管曝气方式，压缩空气经干管到池内各段的支管设置阀门，调节不同段的曝气强度，保证填料的流化和最优化利用空气；曝气总量与进水的污染物浓度有关。悬浮填料的密度与水接近，形状多样，如球状、圆柱状、圆环状等，可以在池内自由浮动，在适当的曝气强度下，填料处于流化状态，可以有效防止填料的堵塞和促进生物膜的脱落。填料的投配率与进水的污染物浓度、处理效果和水力停留时间等因素有关。

生化出水通过出流堰、出水管进入絮凝沉淀池4。絮凝沉淀池分成三部分，前段分隔成絮凝反应区3，在这里，絮凝剂与生化出水混合、反应生成矾花，絮凝剂为无机高分子复盐聚合物，不需助凝剂，絮凝剂在储罐10溶解、稀释，通过计量泵送入絮凝反应区，药剂与污水的混合、反应由机械搅拌桨完成。矾花与水的混合物通过折板上行，穿过布水花墙进入沉淀区4。沉淀区底部呈60度倾斜，做成泥斗，水中的脱落生物膜、悬浮颗粒、矾花等沉积到泥斗，积泥通过排泥管和排泥阀定期排放。沉淀池的上清液流入集水区，通过水泵 II 打入石英砂过滤罐5。

当生化出水的SS浓度较低时，可以在絮凝反应区与絮凝剂接触、反应后直接通过泵 II 打入石英砂过滤罐而不设沉淀区。

砂滤采用下向流方式过滤，在罐的上部，进水口处连接布水器①，均匀向石英砂滤料布水，砂滤料的底层放置天然卵石或者大颗粒的石英砂作为承托

层，防止滤料穿透到柱的底部。此外，在柱的顶部还有反冲洗出水管。在罐的底部，布置有穿孔集水管、反冲洗水管和反冲洗空气管。正常运行时反冲洗进水管的阀门关闭，砂滤柱进水阀门和出水管阀门开启，砂滤出水由此进入臭氧生物活性炭处理单元；反冲洗时关闭进水阀和出水阀，打开反冲洗管阀门，同时气、水反冲洗，反冲洗水来自清水罐9，通过泵Ⅱ打入柱底部，水上向流，冲出水经过反冲洗出水管流入反冲洗水罐，待悬浮物沉淀后上清液打回絮凝沉淀池，进入深度处理流程。

砂滤出水共分为两路：(1)、出水管连接绿化用水管线，进入绿化水罐供全厂的绿化用水；(2)、大部分水进入臭氧生物活性炭处理单元。

砂滤出水进入生物活性炭柱之前，先臭氧氧化处理。臭氧可以由空气制造，也可采用纯氧气体。臭氧与滤出水混合、反应的装置6可以是管道混合器也可以是鼓泡反应器。反应后臭氧化出水进入生物活性炭滤柱7，通过布水器②均匀分配到活性炭表面。生物活性炭柱的结构类似于砂滤柱，活性炭为无定形炭，炭层底部为卵石或石英砂承托层。正常运行时，水的流态为下向流，净化水通过柱底集水管流入清水罐9。生物活性炭柱反冲洗时，关闭进、出水管的阀门，打开反冲洗阀门，反冲水逆流从柱底上行，反冲出水通过反冲洗出水管进入反冲洗储水罐。

炭滤出水进入清水罐之前必须先消毒。消毒剂为氯气或臭氧，管道混合器8位于炭滤出水管和清水罐之间，消毒剂与水的混合后进入清水罐，杀灭细菌和病原生物后就可以回用到多种途径。

实施例

2000年某炼化公司采用本发明工艺建立了日处理水量为12~24吨外排水的运行装置，连续8个月稳定运行的结果表明，工艺的去污能力强，污水再生处理后的水质优良，主要污染物的去除效果见表1。

表1，污水再生前后的污染物浓度变化 (多月平均值)

种类 \ 位置	进水 (mg/l)	出水 (mg/l)	去除率 (%)
COD _{cr}	98.4	39.0	60.4
BOD ₅	17.8	4.89	72.5
TKN	10.1	1.11	89.0
NH ₃ -N	9.09	0.93	89.8
浊度 (NTU)	14.9	1.3	91.3
TOC	23.3	3.10	86.7
油	2.10	0.13	93.8
色度 (CTU)	70	0	100
阴离子洗涤剂	0.198	0	100
酚	0.12	0	100
硫化物	0.06	0	100
总细菌数(个/1)	3.5×10^5	2.1×10^2	99.9

可见，本工艺对外排水的污染物有很好的去除效率，污水再生后清澈、无色，污染物的浓度很低，细菌数量少，可以用做工业用新鲜水和生活杂用水。

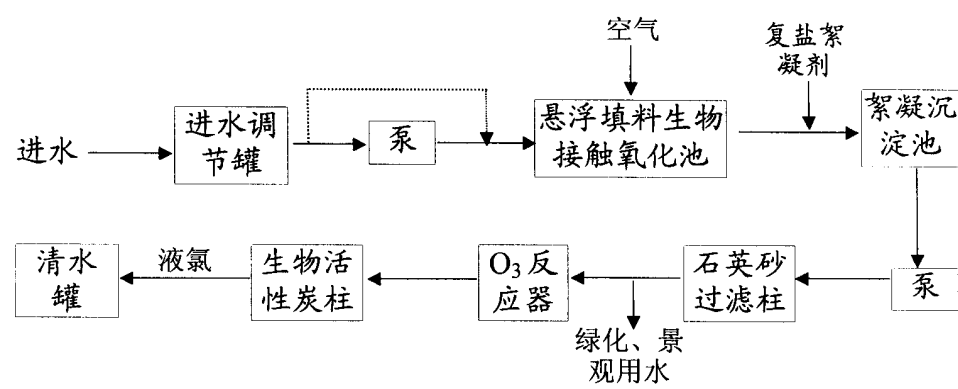


图1

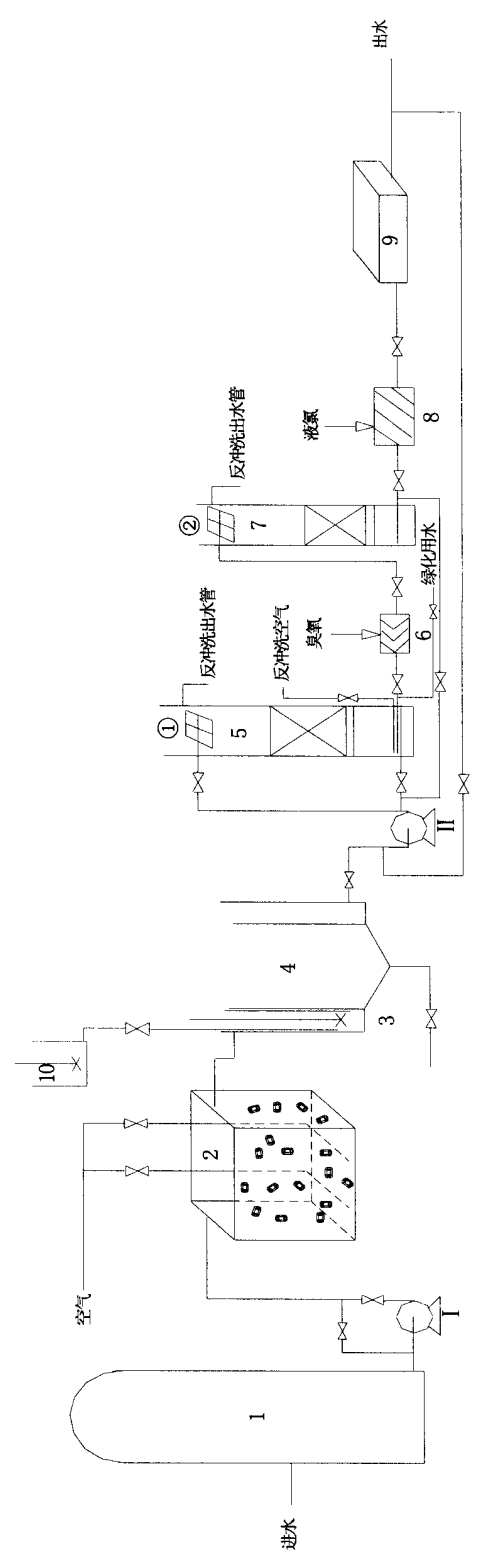


图 2