



化工园区废水处理原理及优化技术

任洪强 著



科学出版社

化工园区废水处理 原理及优化技术

任洪强 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书以“基础研究—原理解析—技术开发”为主线,全面、系统地阐述了化工园区典型废水处理的原理、技术和工艺。全书共6章,主要内容包括化工园区废水特征及处理技术概况,高氨氮、高色度、高盐度、高毒性废水预处理原理及优化技术研究和化工园区废水生物强化处理方法及技术研究,是本研究项目组十多年从事化工园区废水处理的大量研究成果与工程实践的系统总结。

本书可供从事环境工程研究的科研人员、设计人员、工程技术人员及大专院校环境保护专业的教师和学生阅读、参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工园区废水处理原理及优化技术/任洪强著. —北京:科学出版社,2015. 10
ISBN 978-7-03-043692-4

I. ①化… II. ①任… III. ①化学工业-工业园区-工业废水处理
IV. ①X780.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 048034 号

责任编辑:周 炜 李嘉佳 / 责任校对:郭瑞芝
责任印制:张 倩 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年10月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015年10月第一次印刷 印张:17

字数:329 000

定价:118.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

化学工业园区(简称化工园区)建设是我国化工产业集群发展的新模式。近年来,我国化工园区的发展呈现出数量持续增多、规模不断扩大的良好态势。截至2013年年底,我国已形成上海化学工业区、南京化学工业园区、惠州大亚湾石化工业区、福建泉港石化工业园区等一批年产值突破千亿元的大型化工园区。根据《国务院安委会办公室关于进一步加强危险化学品安全生产工作的指导意见》的要求,新建危险化学品生产企业必须进入园区,现有生产企业也要有计划地迁入化工集中区域和化工园区,化工园区的建设带来了化工行业跨越式发展。随着化工园区的发展,水污染和水资源问题已成为制约化工园区发展与建设的瓶颈。

目前国内众多的化工园区入驻的企业大多为中小型企业,主要产品为染料、医药、农药中间体及助剂等精细化工产品。化工园区化工企业排放的废水水质复杂,大多具有高酸度、高色度、高氨氮、高盐度、有毒物质含量高、水质水量变化大、可生化性差等特点,属典型的有毒难降解的工业废水。园区内企业排放的废水经厂内预处理达到接管标准后排入化工园区污水处理厂进行集中处理,这是目前所提倡的工业废水集中处理方法。由于化工园区废水的来源不同、水质差异较大,同时含有量多、种类复杂的有毒有害物质,常规的物化和生化处理一般效果较差,难以达到排放要求。因此,研究和开发有效、经济的预处理及集中处理技术是成功实现化工园区废水稳定达标排放的关键。

通过实施化工园区工业废水处理技术应用及工程示范研究,可最大限度地获取影响化工园区工业废水处理效能的多种关键参数,加速该领域的技术成果应用研究进程,开发出在系列化、标准化方面具有中国特色技术优势的关键水处理装备,促进化工园区废水处理及资源化技术的集成和创新,培育出具有自主知识产权的相关环保产业。

本书基于作者从事化工园区废水处理研究的大量成果与工程实践,针对化工园区废水具有高氨氮、高盐度、高色度、高毒性等典型水质特征,以“基础解析—技术开发”为主线,全面、系统和深入地阐述了化工园区典型废水处理的原理、技术和工艺,为进一步研究、探索和应用节能高效的化工园区废水处理新工艺、新装备做出贡献。本书是本研究项目组历时十多年辛勤研究的结晶,每章的内容都是一些直接参与研究开发的研究生的论文。衷心感谢直接参与研究工作的研究生及参与本书撰写的研究生。

本书通过基础理论研究和工程技术应用,得到了以化工园区废水减排和资源

化利用为核心的化工园区废水治理系列工业实用高新技术,相关技术研究内容为国内外化工园区废水处理技术领域的前沿热点。作者依据新技术思想、理论及成果应用实例撰写本书,兼顾技术性和通用性,使本书具有良好的学术参考价值。本书内容新颖,实用性强,对化工园区废水的综合治理及提标排放、废水处理技术的应用、化工行业的健康可持续发展及大幅度提高生态效益和环境效益等方面,具有较好的指导作用。

限于作者水平,书中难免存在疏漏和不妥之处,敬请读者批评指正。

目 录

前言

第 1 章 化工园区废水特征及处理技术概况	1
1.1 化工园区发展现状	1
1.2 化工园区废水污染特征分析	1
1.3 化工园区废水预处理技术	3
1.3.1 物理法	3
1.3.2 化学法	4
1.3.3 物理化学法	7
1.3.4 生物化学法	7
1.4 化工园区废水生物强化处理技术	8
1.4.1 悬浮生长微生物强化技术	9
1.4.2 附着生长微生物强化技术	13
参考文献	18
第 2 章 高氨氮废水预处理原理及优化技术研究	21
2.1 概述	21
2.2 化学法预处理高氨氮废水	21
2.2.1 磷酸铵镁结晶法回收氨氮参数优化研究	21
2.2.2 磷酸铵镁结晶法的热力学建模评估研究	29
2.2.3 磷酸铵镁碱促热解循环沉氨技术研究	42
2.2.4 一体化新型磷酸铵镁结晶器的研制	47
2.3 生物法预处理高氨氮废水	54
2.3.1 SBR 处理高氨氮废水研究	54
2.3.2 悬浮填料 SBR 反应器处理高氨氮废水研究	61
2.3.3 SBR 反应器处理含酚高氨氮废水的机理研究及生物多样性分析	69
2.4 小结	79
参考文献	80
第 3 章 高色度废水预处理原理及优化技术研究	83
3.1 废水中有色物质特征解析	83
3.1.1 发酵制药废水有色物质特征解析	83
3.1.2 影响维生素 C 废水色度因素分析	104

3.2	化学法预处理高色度废水	110
3.3	生物法预处理高色度废水	115
3.3.1	生物脱色机理	115
3.3.2	厌氧污泥脱色性能优化研究	128
3.3.3	生物脱色反应器	135
3.4	小结	137
	参考文献	137
第4章	高盐度废水预处理原理及优化技术研究	140
4.1	化学法预处理高盐度废水	140
4.2	生物法预处理高盐度废水	147
4.2.1	盐度对厌氧污泥的驯化及产甲烷活性与EPS和SMP的关系	147
4.2.2	盐度对厌氧污泥EPS和SMP的影响	155
4.2.3	高盐废水生物处理系统中EPS和SMP动力学模型	166
4.3	小结	174
	参考文献	174
第5章	高毒性废水预处理原理及优化技术研究	179
5.1	电催化絮凝预处理高毒性废水	179
5.1.1	废水来源、组成及特性	179
5.1.2	电催化絮凝对高浓度甲胺磷废水的预处理	179
5.1.3	甲胺磷高浓度废水现场反应器装置	181
5.1.4	实验结果与讨论	182
5.1.5	工程应用运行结果及讨论	191
5.2	电解法预处理高毒性废水	192
5.2.1	实验试剂与装置	192
5.2.2	结果与分析	193
5.3	小结	195
	参考文献	195
第6章	化工园区废水生物强化处理方法及技术研究	196
6.1	概述	196
6.2	废水生物处理指标体系研究	196
6.2.1	理化指标体系	196
6.2.2	生物指标体系	221
6.2.3	小结	229
6.3	外源基质调控增强微生物活性方法	230
6.3.1	稀土元素强化厌氧颗粒污泥活性	230

6.3.2 磁场强化活性污泥微生物适冷性能	238
6.4 高效载体固定化增强微生物活性方法	246
6.4.1 MBBR 对不同水质影响的特性研究	246
6.4.2 MBBR 对 COD 去除的特性研究	247
6.4.3 MBBR 对 NH_4^+ -N 去除的特性研究	252
6.4.4 MBBR 对特征有机污染物去除的特性研究	253
6.4.5 MBBR 中不同载体填料的微生物挂膜情况	254
6.4.6 MBBR 对 pH 影响的特性研究	255
6.4.7 MBBR 对溶解氧影响的特性研究	256
6.5 小结	258
参考文献	258

第 1 章 化工园区废水特征及处理技术概况

1.1 化工园区发展现状

随着我国改革开放的推进和世界化工行业的集聚化发展,从 20 世纪 80 年代开始,全国各地掀起了兴建化工园区的热潮,并在国民经济中发挥着重要作用。据 2010 年第五届中国化工园区安全发展高级研讨会的消息,我国化工园区和带有独立化工板块的工业园区已超过 1200 个,成为世界之最(许铭等,2014)。“十一五”期间(自 2006 年)以来,省级以上化工园区(指列入国家开发区名录的化工园区,或者涉及化工、医药等产业的工业园区、开发区以及化工产业聚集区等)的数量增长近 20 倍。

截至 2012 年,全国省级以上化工园区共计 1185 个,其中国家级化工园区 235 个,省级化工园区 950 个。除港、澳、台地区以外,华东地区省级以上化工园区最多,占 40%,华东、华南、华北地区的省级以上化工园区占全国的 74%;其中,山东省省级以上化工园区最多,达 145 个,占全国的 12.2%。省级以上化工园区数量排在前 15 位的地区依次为:山东、江苏、河北、湖北、江西、浙江、广东、福建、湖南、新疆、安徽、内蒙古、重庆、四川、辽宁,共有省级以上化工园区 892 个,占全国总数的 75.3%(许铭等,2014)。

国家级化工园区中以化工为主的化工园区有 121 个,占 51%;省级以上化工园区中以化工为主的化工园区有 741 个,占 63%(许铭等,2014)。根据《国务院安委会办公室关于进一步加强危险化学品安全生产工作的指导意见》的要求,新建危险化学品生产企业必须进入园区,现有生产企业也要有计划地迁入化工集中区域和化工园区,化工园区的建设带来了化工行业跨越式的发展。

除部分石油、石化企业规模较大外,目前国内众多的化工园区入驻的企业大多为中小型企业,主要产品为染料、医药、农药中间体及助剂等精细化工产品。从发展趋势来看,医药等高产值化工已成为化工园区的重要发展方向。

1.2 化工园区废水污染特征分析

在化工园区蓬勃发展的过程中,部分园区在环保基础设施配套建设方面严重滞后,导致违法排污等行为时有发生;还有些化工园区为吸引外来投资,甚至在化

工业企业没有配套环保设施时就允许其开工生产,严重影响了环境安全和群众健康。水污染问题已成为制约化工园区发展与建设的瓶颈(周家艳等,2012;肖波等,2013)。

化工园区一般位于沿江、沿海地区,同时远离居民区,能接入的生活污水量极少,加之园区内工业企业种类众多,因此,化工园区废水最明显的特点是成分复杂,水质、水量波动较大(冯粒克等,2010)。虽然不同行业废水的成分和污染程度不同,但总体上看,化工园区废水水质具有以下特征。

(1) 高氨氮。如钢铁、化肥、无机化工、医药、铁合金、玻璃制造等生产过程,均会排放大量的高氨氮废水。

(2) 高色度。如染料生产和印染行业会排放高色度废水:在以苯、甲苯及萘等为原料经硝化、碘化生产中间体,然后再进行重氮化、偶合及硫化反应制造染料、颜料的生产过程中,会产生染料废水($30\sim 100\text{m}^3/\text{t}$ 染料),且具有“三高一低”的特点(高COD^①、高色度、高含盐量、低BOD₅/COD^②)。印染废水水量较大,每印染加工1t纺织品耗水100~200t,其中80%~90%成为废水,据不完全统计,全国印染废水每天排放量为 $3\times 10^6\sim 4\times 10^6\text{m}^3$,印染废水具有水量大、有机污染物含量高、色度深、碱性大、水质变化大等特点,属难处理的工业废水。

(3) 高盐度。印染、造纸、化工和农药行业排放大量的高浓度盐废水,含盐量一般在15%以上。

(4) 高毒性。如染料生产废水含有酸、碱、盐、卤素、烃、胺类、硝基物和染料及其中间体等物质,有的还含有吡啶、氰、酚、联苯胺及重金属汞、镉、铬等,这些废水成分复杂,具有毒性,较难处理。

化工园区的废水特征说明即使少量废水排放也会对环境或后续处理造成严重的危害,这一类废水应建设独立的废水预处理装置,通过企业内部对有毒有害污染物质的适度预处理后,再接入化工园区污水处理厂,其技术攻关的重点是发展适应不同类型化工产品生产排水水质特征的共性预处理技术与配套设备,开发以长效稳定运行为目标的园区废水管网收集和输送过程关键污染源强参数监控与特征污染因子筛选等综合技术,建立以经济可行为核心目标的点源分散适度处理与混合污水集中强化处理相结合的高效水务管理机制,开发以满足人性化操作控制的科学运行管理为核心的废水系统处理工艺过程的程序化控制管理技术,创建以适应市场化运营机制为核心的化工园区点源控制标准与市场化运营收费相适应的水务机制,研制以支撑化工园区废水系统处理工程化为核心的高效系列化、标准化、模块化核心反应器和生物强化处理装备等,最终实

① COD为化学需氧量。

② BOD₅/COD指标是5日生化需氧量与化学需氧量的比值,是污水可生化降解性的指标。

现化工园区废水系统处理技术高产能集成和关键成套设备的产业化,支撑化工园区废水处理技术的产业化推广应用,为促进我国工业集中区的高速、健康、有序发展,实现国家或区域污染物减排目标作出贡献。化工园区废水处理系统构架如图 1.1 所示。

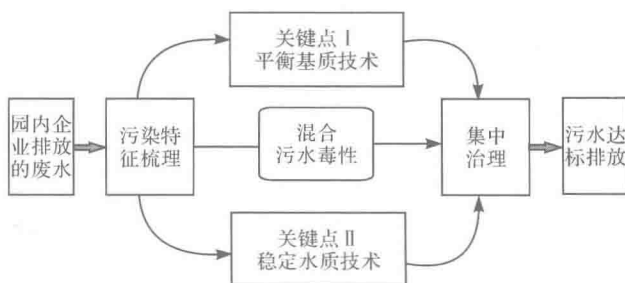


图 1.1 化工园区废水处理系统构架

1.3 化工园区废水预处理技术

废水处理按对污染物实施的作用不同,大体上可分为两类:一类是通过各种外力作用,把有害物从废水中分离出来,称为分离法;另一类是通过化学或生物的作用,使其转化为无害的物质或可分离的物质。后者再经过分离予以除去,称为转化法。习惯上也按处理原理不同,将处理方法分为物理法、化学法、物理化学法和生物化学法四类。

1.3.1 物理法

化工生产工艺复杂,高浓度难降解的有机化工废水中含有的有机无机盐更为复杂并且量大,但对该类污水处理离不开有效的物理处理方法。物理处理的目的主要是:①高浓度污水的物理处理可促使某些物质结构发生变化,有利于进一步的氧化或后续的生化处理;②有机物在不同酸碱条件下的溶解状况不同,从而改变其存在环境,由此改变溶解度达到减少有机物污染的目的;③根据一些物质的特殊性,在特定条件下使其缩合成不溶于水的有机高分子物,从而降低污染。

化工废水处理常用的物理法包括过滤法、重力沉淀法和气浮法。过滤法是具有孔粒状结构的料层截留水中杂质,主要是降低水中的悬浮物;重力沉淀法是利用水中悬浮颗粒的可沉淀性能,在重力场的自然沉降作用下,达到固液分离的一种过程;气浮法是通过生成吸附微小气泡附裹携带悬浮颗粒而带出水面的方法。这三种物理方法工艺简单,管理方便,但不适用于可溶性废水成分的去除,具有很大的局限性。

国内外对物理法新技术处理化工废水开展了如下研究。

(1) 磁分离法。通过向化工废水中投加磁种和化学混凝剂,利用磁种的剩磁,在化学混凝剂同时作用下,使颗粒相互吸引而聚结长大,加速悬浮物的分离,然后用磁分离器除去有机污染物。磁分离水处理技术将化学絮凝反应和高能物理场的吸附分离技术巧妙结合使得水中多种污染物(悬浮物、有色分子基团、藻类、乳化物及油、有机物、磷酸盐、病毒、重金属离子等能形成絮凝团的固体)快速反应生成絮团并在水中瞬间被分离(而不必等到沉淀或气浮再分离),全程处理时间仅几分钟。与传统工艺相比,磁分离技术由于占地面积小(1/10)、投资少(1/2)、运行费低(4/5)、易管理等优点,具有取代工程路线的极大优势,特别适用于现有污水处理厂的一级 A 提标改造、污泥脱水液及污泥消化液除磷,以及污水一级强化、应急工程和移动式污水处理。

(2) 声波技术。通过控制超声波的频率和饱和气体,降解分离有机物质,其主要原理是瞬态空化作用,即在一个周期内,在较大的声强作用下发生的空化现象。此时,在声波负压相内,空化泡迅速扩大,随之在声波正压相作用下,被迅速压缩至溃破,这时形成的温度可达 5000K 以上,压力达到 50MPa 的局部“热点”,持续数微秒以后,“热点”冷却。对于均相液体媒质会伴有强大的冲击波,而非均相媒质会产生时速高达 400km 的射流,在空化核内,有机污染物在这些极端条件下会发生自由基反应、化学键断裂或高温裂解反应等,难降解高分子有机物因此裂解为小分子有机物或相应的无机物(丁元娜等,2014)。该技术反应条件温和、污染物降解速度快、应用范围广、可以单独处理污水或与其他污水处理技术联合降解废水。

1.3.2 化学法

利用化学反应的作用去除水中的有机物、无机物杂质。化学混凝法的作用对象主要是水中微小悬浮物和胶体物质,通过投加化学药剂产生的凝聚和化学絮凝作用,使胶体脱稳形成沉淀而去除。该方法受水温、pH、水质、水量等变化影响大,对某些可溶性好的有机、无机物质去除率低;化学氧化法通常是以 O_2 、 Cl_2 、 O_3 等为氧化剂对化工废水中的有机污染物进行氧化去除的方法,如湿式氧化法、臭氧氧化法等,其废水处理效果好,但是能耗大,成本高,不适合处理水量大和浓度低的化工废水;电化学氧化法是在电解槽中,将废水中的有机污染物在电极上发生氧化还原反应而去除。近年来,在电解氧化和电还原方面发现了一些新型电极材料,取得了一定成效。

国内外在先进化学氧化技术处理化工废水方面的研究较多。

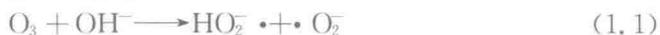
(1) 光催化氧化技术。利用光激发氧化将 O_2 、 H_2O_2 等氧化剂与光辐射相结合。所用光主要为紫外光,包括 UV- O_2 、UV- H_2O_2 等工艺,可以用于处理污水中

CHCl₃、CCl₄、多氯联苯等难降解物质。另外,在有紫外光的 Fenton 体系中,紫外光与铁离子之间存在着协同效应,使 H₂O₂ 分解产生羟基自由基的速率大大加快,促进有机物的氧化去除(李炳焕等,2002)。

(2) 臭氧氧化技术。该技术在难生物降解污染物的生物处理中用作预处理氧化,使其转变成容易降解的有机化合物,这一途径发展较快,但由于臭氧的发生和处理装置还存在低效、价高问题,对于高浓度的废水处理很不经济。

臭氧(O₃)一般在高压电场中通过放电产生,臭氧和废水中有机物反应主要是自由基反应:臭氧经水中某些溶解物质诱发,产生一系列自由基,如·O₂⁻、·O₃⁻、HO₂[·]、·OH等。自由基与水中有机物发生反应的速度很快,且无选择性。

OH⁻ 诱发 O₃ 产生羟基自由基的过程如下:



生成的·O₃⁻,通过质子化反应分解产生羟基自由基:



反应过程中产生的·OH是最活跃的氧化剂之一。在已知的氧化剂中,其氧化能力仅次于氟,是一种非选择性的氧化剂,能从各种不同位置攻击有机分子,形成易氧化的中间产物,对各种有机物均有很高的氧化性,反应速率很快。·OH能置换有机分子上的一H、—NH₂和—NO₂,形成易于生物降解的羟基取代衍生物,也能取代有机分子上的一SO₃⁻,消除其对芳环的钝化作用,改变有机分子的水溶性,提高传统物理化学处理的效率。

研究中发现,臭氧氧化预处理工艺的脱色效果明显,可以达到96%以上。臭氧氧化预处理脱色的主要原因是:废水中的染料发色存在着发色基团,如偶氮基—N=N—、羰基 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ 、乙烯基 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ 、硝酸基—NO=C、氧化偶氮基—N=NO—,这些基团中均含不饱和键,臭氧将不饱和键断开,使染料氧化成相对分子质量较小的有机酸、醛类,从而失去发色能力。另外,此过程使废水 COD_{Cr} 增加,印证了研究中发现的对 COD_{Cr} 基本无去除的现象。

(3) 电化学氧化技术。在弱电解槽中用循环伏安法把废水中的难降解有机化合物电化学氧化为可生化降解的物质,高热值或高度危险的废液用电化学氧化也取得了较好效果。

电化学氧化的原理是利用电解氧化、电解还原、电解化学絮凝或电解上浮等作用破坏分子结构或存在状态,实质就是直接或间接地利用电解的作用,把水中的污染物去除,或把有毒物质变成无毒或低毒的物质(郭鹤桐等,2000)。其优点主要有:①过程中产生的·OH无选择地直接与废水中的有机物反应,将其降解为

二氧化碳、水和简单有机物,没有或很少产生污染;②化学过程一般在常温常压下就可进行,能量效率高;③既可进行单独处理,又可以与其他处理方法相结合,如作为前处理,可以提高废水的可生物降解性;因此,在国外电解法水处理技术被称为“环境友好”技术。

电化学方法去除有机物的机理相当复杂,概括起来有两种途径:①废水中的悬浮物通过电化学产生的絮凝剂形成絮凝体而被电化学产生的微小气泡带走,实验研究过程中,有浮渣产生印证了此条途径;②废水中的有机物直接在极板上被氧化还原或通过电化学产生的强氧化剂(如氯气、次氯酸等)被氧化(何夏清,2011)。在惰性电极电解氯化物溶液中,电极上的反应如下:



OH^- 离子扩散到阳极周围的液层中和次氯酸反应生成 ClO^- :



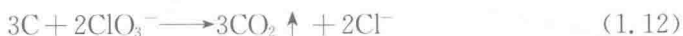
在 ClO^- 逐渐积聚时的下一步过程,可看作是获得氯酸和氧气的电化学过程:



OH^- 离子直接在阳极失去电子,同时放出氧气:



由此可见,阳极上可以发生两种电化学反应——析出氯和氧(有刺激性气体逸出印证了析氯反应的进行),氯的电流效率取决于消耗在析出氯和氧的电流份额的比值上,析出氯越多,水溶液就能形成更多的强氧化剂次氯酸,电氧化的效果越显著。另外,在实验中发现,石墨阳极有轻度损耗,为化学损耗,其过程如下:



(4) 超临界法。在水的超临界状态下,通过氧化剂氧气、臭氧等完全氧化有机物,反应温度高,速度快,可在几秒钟内将有机物氧化成二氧化碳和水,效率高。但对反应器材料要求也高,目前还未能找到一种理想的能长期耐腐蚀、耐高温和耐高压的反应器材料。

(5) 非平衡等离子体技术。通过高压脉冲放电法(high-voltage pulse discharge)、辉光放电法(glow discharge)、滑动弧放电法(gliding arc discharge)及介质阻挡放电法(dielectric barrier discharge)等产生的等离子体对水中的有机污染物进行氧化降解,其作用机理是通过产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基,诱发一系列自由基链反应,攻击废水中各种污染物,最终将污染物降解为二氧化碳和水。等离子体高级氧化技术在放电时产生大量的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,具备大规模链式反应能力(曹志荣

等,2011)。该技术是一种兼具高能电子辐射、臭氧氧化、紫外光分解三种作用于一体的废水处理技术,具有适用性广、有机物去除率高和无二次污染等特点。

1.3.3 物理化学法

物理化学法是利用物理化学作用去除废水中溶解性物质或胶体物质。常见的有混凝、浮选、吸附、离子交换、膜分离、萃取、汽提、吹脱、蒸发、结晶、焚烧方法等(冯粒克等,2010)。物理化学法只适用于某一类物质的分离,具有较强的选择性,且成本较高。

(1) 膜分离方法。膜分离是在20世纪初出现,20世纪60年代后迅速崛起的一门分离新技术,包括微滤(microfiltration, MF)、超滤(ultrafiltration, UF)、纳滤(nanofiltration, NF)、反渗透(reverse osmosis, RO)等,兼有分离、浓缩、纯化和精制的功能,具有无相变、常温操作、能耗低、设备简单、卫生程度高、自动化程度高等优点,在工业水处理领域具有广泛的应用。但由于工业废水往往含有酸、碱、油等物质,处理条件苛刻,因此需要开发出廉价、高效,能够在强酸、强碱等苛刻条件下使用的新型膜材料。另外,其投资和运行费用比传统处理设备高。

(2) 吸附法。废水处理中的吸附处理法,主要是指利用固体吸附剂的物理吸附和化学吸附性能,去除废水中多种污染物的过程,处理对象为剧毒物质和生物难降解污染物,如重金属离子、废水中的染料、酚类、油类、磺胺、硝基化合物等。常用的吸附剂包括活性炭、天然矿物(膨润土、蒙脱石、海泡石、海绵铁、凹凸棒石等)、树脂吸附剂(如大孔吸附树脂)、壳聚糖、固体废弃物吸附剂(炉渣、煤渣、粉煤灰、植物秸秆焚烧后的粉末等)等(姚日鹏等,2009;孟范平等,2009;李琛,2013)。在实际废水处理过程中,吸附剂的再生、二次污染的规避、重金属等资源的回收是应该着重考虑的问题。

1.3.4 生物化学法

废水生化处理包括厌氧处理工艺及好氧处理工艺。厌氧工艺包括完全厌氧(产甲烷)及不完全厌氧(不产甲烷或少产甲烷),常用的完全厌氧工艺主要有升流式厌氧污泥床反应器(UASB)、内循环反应器(IC)、膨胀颗粒污泥床反应器(EGSB)等;不完全厌氧工艺主要有水解酸化、兼氧处理工艺等。目前在工程上应用较广的主要有UASB工艺、水解酸化、兼氧工艺。好氧处理工艺主要有活性污泥法、氧化沟、生物接触氧化法、序批式活性污泥床反应器(SBR)、厌氧/好氧工艺(A/O)、厌氧/缺氧/好氧工艺(A²/O)、曝气生物滤池(BAF)、膜生物反应器(MBR)等。对于化工废水等难降解有机废水,生化预处理工艺常采用水解酸化工艺,此外,还有将生物处理与化学处理相耦合的工艺,如生物铁法、生物活性炭等。

(1) 水解酸化。水解酸化即把厌氧反应控制在酸化阶段,将某些大分子难降

解有机物转化为较易降解的小分子有机物,改善废水的可生化性,为后续处理创造有利的条件。水解酸化可在常温下运行,适应性强,耐 COD 负荷变化,pH 适应广,启动快,运行稳定。国内学者采用厌氧水解与活性污泥法对经预处理的含有酚类、苯类和萘醌类的混合化工废水进行了处理研究(蓝梅等,2002),结果表明,当厌氧水解的水力停留时间为 9h 时,经水解酸化,废水的 $mBOD/mCOD$ 可提高 34.2%。当上流式厌氧滤池进水 COD 的质量浓度为 700~900mg/L,总水力停留时间为 36h 的条件下,经厌氧水解—好氧处理,出水 COD 去除率达 56.8%,色度、悬浮物质(SS)和 BOD 去除率分别为 93.8%、55.9%和 87.6%。此外,对厌氧水解—好氧活性污泥法处理后的出水采用混凝沉淀、Fenton 试剂进一步处理,COD 可下降为 124mg/L。

(2) 生物铁法。生物铁法技术是一种通过在曝气池加入氢氧化铁或三氯化铁,逐步驯化形成具有特殊的生物铁污泥的强化活性污泥法。这种结构紧密的团粒状活性污泥的比重远大于普通活性污泥,具有良好的沉降性能,因而曝气池可以维持很高的活性污泥浓度,从而提高单位池容的处理能力。据报道,当印染废水进水 COD 浓度高于 1000mg/L, $BOD_5/COD < 0.2$ 时,生物铁法对 COD 的去除率比普通活性污泥法高出将近 20%。国内学者在一体式膜生物反应器(SMBR)中加入氢氧化铁絮体,提出了生物铁 SMBR 法。利用生物铁 SMBR 法处理模拟印染废水,取得了较好的效果(梁威等,2004)。

(3) 生物活性炭法。生物活性炭(biological activated carbon,BAC)技术以粒状活性炭为载体,通过富集或人工固定化微生物,在活性炭外表构成生物膜,使用活性炭的吸附效果和生物膜的生物降解效果协同去除污染物。与常规活性炭技术相比,由于生物膜对活性炭表面吸附污染物的生物降解,活性炭的使用寿命得到延长。近年来,国内外学者对生物活性炭应用于印染废水、造纸废水、焦化废水、制革废水、炼油废水等进行了研究,取得了较好的效果(胡顺莹等,2014)。在实际废水处理过程中,应注意防止活性炭的流失,并考虑其再生问题,以进一步降低运行成本。

1.4 化工园区废水生物强化处理技术

随着现代合成工业的发展,大量异生化合物(xenobiotics)进入了废水中,由于其本身具有结构复杂性和生物陌生性,因此很难在短时间内被常规生物处理系统中的微生物分解氧化。为了解决难降解有机废水的处理问题,国外学者提出了生物强化处理技术(bioaugmentation)的概念。生物强化处理技术是现代微生物培养技术在废水处理领域的良好应用和扩展,该技术的核心原理是废水处理的优势微生物来源于废水处理系统自身,优势微生物的数量及活性大小决定废水处理系

统的处理效果。所以,生物强化处理技术的主要工作内容是选择原废水处理系统中的优势微生物并使其迅速增殖,增加活性,进而返回原废水处理系统中增加系统的处理效果。目前,生物强化技术在医药、焦炭、造纸、石化、印染、橄榄油等行业的废水生物处理中均有研究,并且有些研究已进入全规模实验阶段(王建芳等,2007;李久安等,2011)。

根据微生物生长方式的不同,生物处理技术可分成悬浮生长型和附着生长型两大类,前者代表性的工艺为活性污泥法,后者为生物膜法。近年来,兼有两者特点的颗粒污泥法得到广泛关注,并在废水的好氧及厌氧处理中得到研究与应用。

1.4.1 悬浮生长微生物强化技术

1. 功能微生物选育

根据菌株筛选或构建途径不同,微生物强化技术主要可分为以下三种:①利用常规的微生物学手段,通过长期驯化得到具有一定降解能力的微生物菌群或从特定环境中分离纯化得到某些具有特定降解性能的微生物强化;②含有代谢功能的可移动基因组分的菌株强化;③通过基因工程手段改造得到具有特定功能的微生物强化(王建芳等,2007;李久安等,2011)。

1) 利用常规微生物学手段筛选高效菌株

在长期驯化或受污染环境,通过选择性培养基分离具有特定降解性能的微生物,再通过富集培养、多次分离纯化得到高效微生物用于生物强化,具体流程如图1.2所示。目前,利用此方法筛选高效菌仍是生物强化技术的主流。



图1.2 利用常规微生物学手段筛选和生产高效菌株流程(王建芳等,2007)

2) 含有代谢功能的可移动基因组分的菌株强化

接种可移动基因组分(catabolic mobile genetic elements)可为微生物引入特