

高浓度香料香精废水处理工程实例

张妮妮¹, 黄涛²

(1. 浙江海拓环境技术有限公司, 浙江杭州 311121;

2. 浙江省工业环保设计研究院有限公司, 浙江杭州 310012)

[摘要] 香料香精广泛应用于食品与日用品行业, 是重要的添加剂之一。其生产过程中产生的废水具有水质复杂、有机物浓度高、可生化降解性差等特点。香料香精废水的传统处理工艺为隔油+气浮+水解酸化+接触氧化工艺。采用此工艺处理香料香精废水时具有一定局限性: 停留时间长、占地面积大、出水水质较不稳定; 同时, 由于缺少深度处理工艺, 在现行环保标准提高的形势下, 传统工艺已很难达到最新排放标准的要求。为此, 针对香料香精废水的特点, 提出在常规废水处理工艺的基础上, 增加分质预处理、厌氧、纯氧曝气和深度处理等工艺。工程实践表明, 分质预处理、厌氧、纯氧曝气和深度处理等工艺联合可很好地处理此类废水, 并能在较高的污染负荷下稳定运行。香料香精废水经过处理后可达到《污水综合排放标准》(GB8978—1996) 中的二级标准要求, 同时符合污水厂的相关纳管标准要求。

[关键词] 香料香精; 废水处理; 厌氧; 纯氧曝气

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-829X(2022)12-0174-05

A project on treatment of high concentration flavors and fragrances wastewater

ZHANG Nini¹, HUANG Tao²

(1. Zhejiang Hi-tech Environmental Technology Co., Ltd., Hangzhou 311121, China; 2. Zhejiang Province Industrial EP Design & Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 310012, China)

Abstract: Flavors and fragrances are widely used in food and daily necessities industry, and is one of the important additives. The wastewater produced in production is characterized by complex water quality, high COD and poor biodegradability. The traditional treatment process of flavors and fragrances wastewater is oil removal, air flotation, hydrolysis acidification, contact oxidation process. The process has the limitations of long time, large area and unstable effluent quality when treating flavor and fragrance wastewater. Due to the lack of advanced treatment, it has been difficult for the conventional process to meet requirements of emission standards under the situation of current environmental protection standard improvement. In view of the characteristics of flavor and fragrance wastewater, processes of component-based pretreatment, anaerobic, oxygen aeration and advanced treatment were integrated into conventional treatment process. The results showed that the combined processes could treat wastewater of flavors and fragrances well and operate stably under high load. After treatment, the effluent quality could meet the requirements of the secondary standard in the Integrated Wastewater Discharge Standard (GB8978—1996), and also met the requirements of admission standard for sewage plants.

Key words: flavors and fragrances; wastewater treatment; anaerobic; oxygen aeration

1 工程概况

香料香精广泛应用于食品、日用品中, 是重要的添加剂之一^[1]。某香料香精企业生产的产品用于日

化、食品等行业, 使用的原、辅材料近百种, 包含多种短链醇类、烯类、醛类、酮类、酸类及其钠盐、石蜡油、植物提炼油、甲苯、呋喃、氢氧化钠(钾)、磷酸、硫酸、硫酸钠、对甲苯磺酸、氟硼酸等, 且生产工艺复杂, 产

生的废水成分复杂、时节性变化大,整体污染物浓度高,处理难度大^[2-4]。

为满足地方环保要求,该企业规划建设一座总处理规模为1 000 t/d的废水处理站,其中一期处理规模450 t/d。项目为废水处理站一期工程,设计进水水质

见表1。废水经处理后排入市政管网,需达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的二级标准和下游污水厂的纳管标准要求:pH为6~9,SS≤150 mg/L,COD≤200 mg/L,石油类≤10 mg/L,氨氮≤25 mg/L,磷酸盐≤1.0 mg/L,氟化物≤10 mg/L。

表1 设计进水水质
Table 1 Designed influent quality

废水种类	水量/(t·d ⁻¹)	pH	COD/(mg·L ⁻¹)	石油类/(mg·L ⁻¹)	氨氮/(mg·L ⁻¹)	其他污染物/(mg·L ⁻¹)
高浓高盐废水	30	2~5	100 000	2 000	<15	Na ₂ SO ₄ :20 000; F ⁻ :16 000; PO ₄ ³⁻ :7 500; 对甲苯磺酸:3 500
其他废水	290	3~6	6 000	1 000	<15	—
生活污水	30	6~9	300	—	30~40	—
初期雨水	100	5~10	400	<100	<15	—

2 废水处理工艺

2.1 工艺流程

香料香精废水具有以下特点:(1)生产废水中石油类物质浓度高;(2)高浓高盐废水中含有大量SO₄²⁻、F⁻(以BF₄⁻为主)、PO₄³⁻等污染物;(3)废水COD高,含有大量难降解有机物(甲醛、甲苯、对甲苯磺酸、蒽、醌等),可生化性较差^[5-6];(4)废水的总盐含量高。针对该类废水的特点,工程实践中常采用隔油、气浮、水解酸化、接触氧化等常规处理工艺^[7-10],同时高级氧化技术^[11-12]也在探索应用中。

根据该工程的进水水质及出水排放标准,选用生产废水分质预处理+综合废水物化处理+生化处理+终端深度处理的三级组合工艺对废水进行处理,工艺流程如图1所示。

2.2 工艺流程说明

高浓高盐废水自车间集水池泵送至污水站内的隔油池,初步去除表面浮油,出水自流入气浮设备进一步破乳、深度除油。气浮出水储存于出水储池-1内,充分调节水质水量后定量打入预处理反应池中。预处理反应池采用序批式,可有效应对原水水质的波动。预处理的主要目的是降低废水中BF₄⁻、F⁻及PO₄³⁻的浓度,其中BF₄⁻、F⁻的去除采用钾盐沉淀BF₄⁻→铝盐水解剩余BF₄⁻→钙盐沉淀F⁻的工艺路线,PO₄³⁻采用钙盐沉淀工艺去除。预处理出水中的BF₄⁻、F⁻、PO₄³⁻降至100 mg/L以下后储存于出水储池-2内,定量泵入综合调节池。

其他生产废水自车间集水池泵送至污水站内的隔

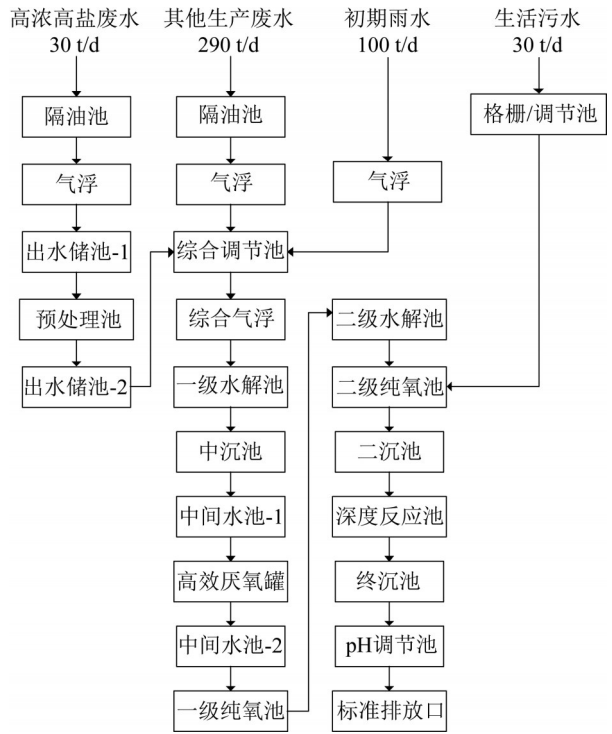


图1 工艺流程

Fig. 1 Technological process

油池,初步去除表面浮油,出水自流入气浮设备进一步破乳、深度除油;气浮出水储存于综合调节池内。

初期雨水自厂区初期雨水池泵送至污水站内的气浮设备,降低石油类物质浓度后出水自流入综合调节池。

生活污水自园区管网集水池泵送至污水站内的格栅/调节池,再定量打入二级纯氧池。

所有进入综合调节池的废水在池内完成水质水

量调节,核心是控制高浓高盐预处理出水的兑入量,将综合调节池的水质稳定在设计浓度范围内。综合调节池出水提升至综合气浮设备进行破乳、深度除油,调节pH后自流入水解酸化池。

水解酸化池利用厌氧/兼氧菌的水解酸化作用,将废水中的有毒难降解大分子有机物降解为低毒或无毒易降解的小分子有机物,提高废水的可生化性。出水在中沉池中完成泥水分离,上清液自流入中间水池-1,再用泵打入高效厌氧罐。

在高效厌氧罐内,产甲烷菌将水解酸化产物彻底分解为甲烷、水和 CO_2 ,大幅降低废水中的有机物浓度。高效厌氧罐出水自流进入中间水池-2,然后泵入一级纯氧曝气池;一级纯氧曝气池出水自流进入二级水解池进行深度水解,对废水中残留的难降解有机物进行深度水解酸化,出水自流进入二级纯氧曝气池,出水在二沉池进行泥水分离。二沉池出水自流入深度反应及终沉池,根据二沉池水质选择投加Fenton试剂或活性炭粉吸附剂,灵活管理,确保出水稳定达标的前提下运营成本最低。最终出水调节pH后排入市政管网。

纯氧曝气为核心工艺,其优点在于:(1)氧利用率达到90%以上,是常规空气曝气的数倍;(2)单位池容的污染物去除负荷是常规空气曝气的数倍;(3)大幅减少臭气;(4)噪音低。

3 主要设计参数

3.1 预处理系统

(1)高浓高盐废水。设隔油池1组2座,钢砼结构,串联运行,尺寸 $2.0\text{ m}\times 22.5\text{ m}\times 2.5\text{ m}$,水平流速 0.54 mm/s ,配套刮油机、撇油器各2套。高效气浮设备1套,处理水量 $10\text{ m}^3/\text{h}$ 。预处理反应池1组3格,钢砼结构,单格尺寸 $3.0\text{ m}\times 3.0\text{ m}\times 5.5\text{ m}$,单格有效容积 30 m^3 。出水储池-1,钢砼结构,尺寸 $13.5\text{ m}\times 6.5\text{ m}\times 4.5\text{ m}$,有效容积 330 m^3 。出水储池-2,钢砼结构,尺寸 $6.5\text{ m}\times 4.5\text{ m}\times 4.5\text{ m}$,有效容积 100 m^3 。

(2)其他生产废水。设隔油池1组2座,钢砼结构,串联运行,尺寸 $3.0\text{ m}\times 22.5\text{ m}\times 2.5\text{ m}$,水平流速 2.0 mm/s ,配套刮油机、撇油器各2套。高效气浮设备1套,处理水量 $30\text{ m}^3/\text{h}$ 。

(3)初期雨水。高效气浮设备1套,处理水量 $20\text{ m}^3/\text{h}$ 。

3.2 综合废水物化处理系统

综合调节池1座,钢砼结构,尺寸 $16.5\text{ m}\times 8.5\text{ m}\times 4.5\text{ m}$,有效容积 520 m^3 ;高效气浮设备1套,处理水量 $30\text{ m}^3/\text{h}$ 。

3.3 综合废水生化处理系统

一级水解酸化池1座,钢砼结构,尺寸 $11.0\text{ m}\times 5.0\text{ m}\times 6.5\text{ m}$,有效容积 315 m^3 ,水力停留时间 18 h ,采用水力循环搅拌。中沉池1座,钢砼结构,尺寸 $4.0\text{ m}\times 5.0\text{ m}\times 6.5\text{ m}$,表面负荷为 $1.0\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。中间水池1座,钢砼结构,尺寸 $2.0\text{ m}\times 5.0\text{ m}\times 6.5\text{ m}$,有效容积 45 m^3 。

高效厌氧罐2座,钢结构,单罐尺寸 $D\ 6.5\text{ m}\times 15\text{ m}$,有效容积 900 m^3 ,水力停留时间 2 d ,COD容积负荷 $5.00\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,配套沼气收集与脱水脱硫系统。

一级纯氧曝气池1组2格,钢砼结构,单格尺寸 $11.5\text{ m}\times 10.0\text{ m}\times 6.5\text{ m}$,有效容积 $1\ 275\text{ m}^3$,水力停留时间 68 h ,COD容积负荷 $2.00\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,采用纯氧曝气系统。二级水解酸化池1组2格,钢砼结构,单格尺寸 $11.5\text{ m}\times 5.0\text{ m}\times 6.5\text{ m}$,有效容积 600 m^3 ,水力停留时间 32 h ,采用水力循环搅拌。二级纯氧曝气池1组2格,钢砼结构,尺寸 $11.5\text{ m}\times 10.0\text{ m}\times 6.5\text{ m}$,有效容积 $1\ 200\text{ m}^3$,水力停留时间 64 h ,COD容积负荷 $0.50\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$;纯氧曝气系统气源空压机采用变频调节,纯氧供气管上装有调节阀,纯氧池内安装在线溶氧仪,变频器、调节阀和溶氧仪进行联锁控制,保持池内溶解氧在 $4\sim 6\text{ mg/L}$ 。二沉池1座,钢砼结构,尺寸 $6.0\text{ m}\times 6.0\text{ m}\times 6.5\text{ m}$,表面负荷 $0.6\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

3.4 综合废水应急及保障处理系统

应急事故池1座,钢砼结构,尺寸 $13.5\text{ m}\times 7.0\text{ m}\times 4.5\text{ m}$,有效容积 320 m^3 。深度反应池1组4格,钢砼结构,单格尺寸 $2.5\text{ m}\times 2.5\text{ m}\times 6.5\text{ m}$,有效容积 100 m^3 ,水力停留时间 5 h 。终沉池1座,钢砼结构,尺寸 $6.0\text{ m}\times 4.8\text{ m}\times 6.5\text{ m}$,表面负荷 $0.78\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

3.5 其他系统

(1)浮油及污泥处理系统。浮油储池4格,钢砼结构,单格尺寸 $3.0\text{ m}\times 4.5\text{ m}\times 4.5\text{ m}$,有效容积 180 m^3 ;浮油浓缩池3格,钢砼结构,单格尺寸 $3.0\text{ m}\times 3.0\text{ m}\times 5.5\text{ m}$,有效容积 100 m^3 ;生化污泥池1座,钢砼结构,尺寸 $5.0\text{ m}\times 4.0\text{ m}\times 6.5\text{ m}$,有效容积 100 m^3 ;污泥调理罐1个,钢结构,有效容积 20 m^3 ;板框压滤系统1套;污泥真空干燥机1套。

(2)加药系统。石灰溶药池1座,钢砼结构,尺寸2.0 m×2.0 m×2.0 m;其他溶药池1组7格,钢砼结构,单格尺寸2.0 m×1.5 m×2.0 m。单独设置酸加药间,配套10 t酸储罐1个;单独设置碱加药间,配套20 t碱储罐1个。配套相应的安全防护设施,如洗眼器等。

(3)冬季加温及夏季降温系统。厌氧罐进水加温系统1套,采用蒸汽加热;纯氧池降温系统1套,采用水冷换热器机组降温。

(4)臭气收集及处理系统。污水站臭气接至厂区焚烧炉焚烧处理。

(5)生产辅助用房。生产辅助用房1座,框架结构,尺寸31.0 m×19.0 m×13.5 m(2层)。

(6)管理用房。管理用房1座,框架结构,尺寸15.0 m×13.5 m×8.0 m(2层)。

4 工程难点及对策

(1)水质波动大。该企业的产品随订单而变化,水质差异很大,导致废水的时节变化性很大。最可靠的解决办法是增加特征高浓废水的调节池容积,通过定量混兑保障生化系统进水的水质条件,确保后续处理系统的稳定。

(2)高 SO_4^{2-} 对厌氧系统的抑制。综合废水中的 SO_4^{2-} 高达1 000~2 000 mg/L,在厌氧环境中,碳硫比例较低时,硫酸盐还原菌较产甲烷菌更具生存优势,且其产生的硫化物会对产甲烷菌产生毒害作用。该工程采用两相厌氧消化工艺,使水解酸化和产甲烷阶段分别在不同反应器中进行,通过调整反应器的环境条件,保障产酸菌和产甲烷菌各自处于最优生长环境。

(3)高COD下纯氧曝气带来的生物放热问题。生化进水COD最高可达12 000 mg/L,其中约6 000 mg/L的COD需纯氧曝气系统去除。与空气曝气相比,纯氧曝气带入水中的气量较少,仅能带走10%左右的生物产热;夏季气温渐高时,池体接触散热的效率进一步降低,生物放热会使池内水温上升10℃左右,甚至达到45℃,导致生化系统全面崩溃。故需要根据总产热量并结合当地夏季气温、空气散热、池体接触散热等,进行适当的废水降温设计。该工程所在地夏季最高气温可达40℃,结合工程实际,采用管式换热装置,并用水冷机组降温。

(4)废水中存在较多难降解有机物。工程设计前的水质理论分析及小试都证实综合废水中存在较多难生化降解的有机物,工艺设计中需考虑难生化

降解有机物的去除。故设计Fenton和活性炭吸附工艺作为该工程的末端保障工序,通过灵活管理,在确保出水稳定达标的前提下使运营成本最低。

5 工程运行情况

废水处理站于2016年10月建设完成,2016年11月进水调试,2017年5月进行环保竣工验收。其间,以下设计参数有所出入,根据现场情况进行适当调整:

(1)厌氧系统去除率。调试后的厌氧系统COD去除率长期徘徊在30%,低于50%的设计值;重新更换接种污泥,缓慢提升污泥负荷,对pH、VFA进行跟踪检测,投加适量 NaHCO_3 后,厌氧罐的沼气产量有一定提升,日产气量维持在数百立方米,但仍无法达到理论去除率。试验后发现产甲烷工段的厌氧负荷降到2 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)后,厌氧系统的COD去除率可达到50%~60%。

(2)纯氧曝气去除率。厌氧系统出水水质不理想,超出纯氧曝气系统设计进水水质;但纯氧曝气系统的COD去除率超过设计预期,总去除率达到95%,二级纯氧曝气系统出水COD可稳定在300 mg/L左右。鉴于纯氧曝气系统对COD有较高的去除率,厌氧系统可保持现有容积负荷和COD去除率。

(3)深度处理系统的工艺调整。运行中发现单一Fenton反应对COD的去除率不佳,Fenton与活性炭吸附组合联用可以达到较好效果。

该工程至今运行稳定。2017年5月至2019年12月各工艺段实际进出水水质见表2。

表2 各工艺段进出水水质

处理单元	COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
生化进水	8 500~10 500
一级水解酸化池	7 300~9 450
厌氧罐	5 000~6 140
一级纯氧池	1 070~1 350
二级水解酸化池	920~1240
二级纯氧池	240~280
保障沉淀池	160~190
排放限值	200

6 技术经济分析

该工程总投资约2 500万元,其中土建工程约1 000万元,设备费用约1 500万元,废水直接处理成本为46.0元/t(不含浮油/污泥处置费)。

7 结论

采用分质预处理+综合物化处理+生化处理+深度处理工艺,对香料香精生产废水进行处理,达到相应的排放标准要求。

(1)气浮设备对香料香精废水具有较好的除油效果。

(2)厌氧工艺中的水解酸化效果较好,两相厌氧工艺适于此类废水的处理,但产甲烷工段的厌氧负荷建议 $<4\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,该工程最优负荷为 $2\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。

(3)纯氧曝气系统的COD总去除率达到95%,优于传统的接触氧化法,且出水水质波动较小,出水水质稳定;同时,纯氧曝气系统可在大幅提高单位池容污染物去除率的情况下,减少构筑物的占地面积。

(4)香精香料废水中难生化降解的COD较高,应根据不同排放标准选择合适的高级氧化、吸附工艺等作为出水保障工艺。

参考文献

- [1] 田红玉,陈海涛,孙宝国.食品香料香精发展趋势[J].食品科学技术学报,2018,36(2):1-11.
TIAN Hongyu, CHEN Haitao, SUN Baoguo. Advances and trends in study on flavors and flavorings[J]. Journal of Food Science and Technology, 2018, 36(2): 1-11.
- [2] 王巍,马月云.南通某香精香料企业生产废水处理工艺运行实例研究[J].中小企业管理与科技(下旬刊),2020(3):160-161.
WANG Wei, MA Yueyun. A case study on the operation of wastewater treatment process in a flavor and fragrance enterprise in Nantong[J]. Management & Technology of SME, 2020(3): 160-161.
- [3] 胡大镛.高浓度香料香精废水处理工程设计[J].给水排水,2011,47(6):46-51.
HU Daqiang. Design of the high concentration spices and essence production wastewater treatment[J]. Water & Wastewater Engineering, 2011, 47(6): 46-51.
- [4] 谷晓娟,许海亮,胡婷芳.高浓度香料香精废水处理工程改造[J].给水排水,2007,33(7):62-65.
GU Xiaojuan, XU Hailiang, HU Tingfang. High concentration flavor and fragrance wastewater treatment project renovation[J]. Water & Wastewater Engineering, 2007, 33(7): 62-65.
- [5] 巨拓山,陈庆祥.香精香料生产废水处理站运行实例[J].化学工程与装备,2018(3):284-286.
JU Tuoshan, CHEN Qingxiang. Example of operation of wastewater treatment station for flavor and fragrance production[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2018(3): 284-286.
- [6] 黄佳,张俊怡.某香精香料工业园区废水处理站工程工艺设计[J].广东化工,2018,45(4):127-128.
HUANG Jia, ZHANG Junyi. Engineering design of wastewater treatment station for an essence and spice industrial park[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(4): 127-128.
- [7] 吴金武.隔油—混凝—气浮—CAST工艺在香精香料综合废水处理中的应用[J].工业水处理,2009,29(5):85-86.
WU Jinwu. Application of oil separation-coagulation-air floating-CAST combined process to the treatment of flavors & fragrances integrated wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2009, 29(5): 85-86.
- [8] 蒋岸,倪宁,高中方,等.气浮+水解酸化+接触氧化等组合工艺处理卷烟厂废水[J].工业水处理,2015,35(6):89-92.
JIANG An, NI Ning, GAO Zhongfang, et al. Combined process of air flotation+hydrolysis acidification+contact oxidation, etc. for the treatment of wastewater from cigarette factories[J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(6): 89-92.
- [9] 段云霞,曾猛,许丹宇,等.香精香料废水废气处理工艺研究及设计[J].工业水处理,2017,37(6):100-103.
DUAN Yunxia, ZENG Meng, XU Danyu, et al. Flavors and fragrances wastewater waste gas treatment process research and design[J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(6): 100-103.
- [10] 刘德进,杨国红.香精香料废水废气处理工艺的设计分析[J].中国化工贸易,2017,9(27):23.
LIU Dejin, YANG Guohong. Design and analysis on waste water and waste gas off flavors and fragrances[J]. China Chemical Trade, 2017, 9(27): 23.
- [11] 胡晓勇,蒋尊芳,宋乐山.混凝沉淀-微电解-Fenton组合工艺预处理香精香料废水[J].环境科学导刊,2021,40(3):62-64.
HU Xiaoyong, JIANG Zunfang, SONG Leshan. Pretreatment of perfume waste-water by coagulation sedimentation-micro-electrolysis-Fenton process[J]. Environmental Science Survey, 2021, 40(3): 62-64.
- [12] 陈金华,马春燕,奚旦立,等.超临界水氧化技术处理香料废水研究[J].水处理技术,2011,37(5):73-76.
CHEN Jinhua, MA Chunyan, XI Danli, et al. Supercritical water oxidation process for treating the perfume wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(5): 73-76.

[作者简介] 张妮妮(1985—),工程师,E-mail:gjmzg@126.com。

[收稿日期] 2022-10-15(修改稿)