

高浓度食品添加剂废水中试研究

陈志伟, 汪晓军*

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006)

摘要:根据食品添加剂废水水质变化大,成分复杂特点,提出了“水解酸化—接触氧化—臭氧催化氧化—曝气生物滤池(BAF)”的组合工艺。废水 COD 从进水 2000~7000mg/L 降到 100mg/L 以下,最低为 33mg/L,排放水质达到国家排放标准。水解酸化系统使废水平均 COD 从 5290mg/L 降到 2323mg/L,并使大颗粒难降解分子部分转化为小颗粒可降解分子,为后续的联系氧化系统处理提供良好的条件,接触氧化出水平均 COD 为 268mg/L。接触氧化出水含较多难生物降解有机物,经 O₃ 氧化预处理后在 COD 下降 45%的情况下其 BOD₅/COD 由 0.3 升为 0.44,更易于生化降解。废水经曝气生物滤池平均出水 COD 为 66mg/L。中试研究表明,水解酸化系统和臭氧催化氧化(负载 MnO₂ 的陶粒为催化剂)—曝气生物滤池深度处理系统是该工艺处理高浓度废水稳定达标的关健。

关键词:食品添加剂废水; 水解酸化; 接触氧化; 臭氧催化氧化; 曝气生物滤池

中图分类号:X703 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1003-6504.2010.01.043 **文章编号:**1003-6504(2010)01-0174-04

Pilot Study on High Concentration Food Additives Wastewater

CHEN Zhi-wei, WANG Xiao-jun*

(School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: According to characteristics of food additives wastewater with great variety of quality and complicated composition, the combined process of hydrolysis acidification—contacting oxidation—catalytic ozonization—biological aerated filter (BAF) was proposed. Results showed that the effluent COD can fall below 100mg/L from about 2,000~7,000mg/L of influent, with the minimum effluent COD as 33mg/L and quality of effluent satisfactory to integrated wastewater discharge standard. After the treatment of hydrolysis acidification system, COD of wastewater decreased from 5,290mg/L to 2,323mg/L, and the molecular structure of compounds which are nonbiodegradable was changed into smaller molecules, which can make the wastewater easier treated by contacting oxidation system. Average effluent COD of contacting oxidation system was 268mg/L. Catalytic ozonization preoxidation could improve the biodegradability of wastewater, whose BOD₅/COD rate from 0.3 up to 0.44 when COD removed 45%. The pilot study showed that hydrolysis acidification system and system with catalytic ozonization using ceramsite enwrapped by MnO₂ as catalyst—BAF process are the key elements of process for treating high concentration food additives wastewater which can stably satisfy the water quality of discharging limit.

Key words: food additive wastewater; hydrolysis acidification; contacting oxidation; catalytic ozonization; biological aerated filter (BAF)

广东某食品添加剂公司产品种类丰富,包括蛋糕油、色素色香油、酵母、乳化稳定剂等。因此,其车间排放废水水质复杂,有机物浓度高,浓度波动幅度大,COD 值在 2000~7000mg/L,含大量的油脂如甘油、乳化油、矿物油等和其他一些可溶性难降解的污染物,具有一定生物毒性。该公司处理食品添加剂废水的原有工艺流程是:混凝气浮→一级接触氧化→二级接触氧化。但是,混凝气浮存在大量物化污泥需要处理的缺点,且费用较高。而气浮出水 COD 浓度仍然很高,直接进入接触氧化系统会使其有机负荷过大,造成污

泥膨胀,出水无法达到排放标准。针对该废水的特点,采用“水解酸化—接触氧化—臭氧催化氧化—曝气生物滤池(BAF)”的组合工艺进行中试研究,取得良好的效果,使出水达到排放标准。本文对该中试系统的工艺流程与运行数据进行分析总结。

1 试验材料与方法

1.1 工艺流程

因生产废水水质水量变化较大,因此设置调节池调节水质水量。废水表面浮有较多油脂,设置隔油池

收稿日期:2008-11-13;修回 2009-01-31

作者简介:陈志伟(1986-),男,硕士研究生,主要从事水污染控制方向的研究,(手机)13560129303(电子信箱)scutczw@yahoo.com.cn;* 通讯作者,教授,(手机)13312800348(电子信箱)cexjwang@scut.edu.cn。

去除,然后进行生化处理。由于该类废水水质水量波动极大,含有甘油等有一定的生物毒性,不宜采用 UASB 的厌氧处理。生化系统采用水解酸化-接触氧化联合处理工艺,为了保证高质量的出水,接触氧化出水沉淀后再进行臭氧催化氧化-曝气生物滤池的深度处理。工艺流程图见图 1。

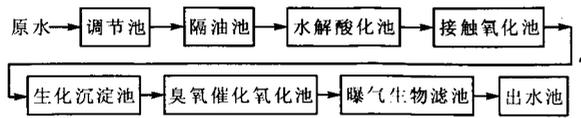


图1 组合工艺流程图

Fig.1 Flow sheet of combined system technology

1.2 系统反应器和主要设备

废水中试系统反应器及主要设备的具体情况见表 1。

表 1 中试用反应器及主要设备
Table 1 Reactor and main equipment for pilot study

反应器	主要设计参数	HRT(h)
水解酸化池	1.2m×0.4m×1.3m	54
接触氧化池	1m×0.4m×1 m	36
生化沉淀池	1.6m×0.3m×0.8m	35
臭氧反应池	0.6m×0.3m×0.6m(有效体积为 60L)	6
上流式 BAF 柱	Φ200mm×1500mm	6
缓冲池	0.8m×0.4m×1.3m	36

1.3 分析方法

废水的色度、pH 值、COD、BOD₅、NH₃-N 的检测均参照标准检测方法,臭氧浓度的测量采用碘量法^[1]。试验所用药品均为分析纯。

2 结果与讨论

2.1 常规生化系统

针对食品添加剂废水有一定的生物毒性,水质波动大的特点,生化系统采用“水解酸化-接触氧化”联合处理工艺。由于废水 COD 浓度可达 7000mg/L,如果直接进入接触氧化系统,系统负荷太高,难以取得较好的处理效果,同时能耗大,污泥量多,因此要在接触氧化系统前设置水解酸化系统。水解酸化系统的与完全厌氧系统相比,最大的优点是抗冲击负荷的能力较强,且具有一定的厌氧处理效果;另外,水解酸化菌利用水解酶把大分子和难降解有机物分解成小分子和可生物降解有机物,不但降低废水的 COD,更为重要的是,大大提高了废水的可生化性,为后续的处理提供良好的条件。接触氧化系统具有耐冲击负荷强,处理效果稳定的优点。废水经过水解酸化处理后,进入接触氧化系统进行生化处理,COD 浓度进一步降低,再经过生化沉淀池去除悬浮物,使废水水质得到极大的改善。

2.1.1 挂膜启动阶段

在启动驯化阶段,分别在水解酸化池和接触氧化池中加入某污水厂的剩余污泥、清水、面粉和其它营养物质,连续培养驯化,当填料表面微生物生长情况良好时,改用废水混合清水进水,按 10%,20%,30%如此类推慢慢调高进水中废水的比例,直到细菌适应了食品添加剂废水,驯化完成。

2.1.2 调试运行阶段

表 3 是中试系统在 2008 年 1 月和 4 月的运行情况。本试验在工厂现场进行,中试的装置,因体积较小,对环境温度变化比较敏感。1 月份时,气温低于 10℃。受温度的影响和装置启动时间较短的限制,该水解酸化系统对废水可生化性的改善没有达到理想的效果。后续的处理也受到影响,出水达不到排放标准。

表 2 1 月和 4 月系统运行状况
Table 2 The operational state of the system in January and April

COD 浓度 (mg/L)	进水	厌氧出水	好氧出水	臭氧出水	BAF 出水	
1 月	3505	2485	771	472	295	
4 月	5290	2323	268	136	66	
COD 去除率(%)		厌氧 COD	好氧 COD	常规生化 COD	BAF 的 COD	系统 COD
1 月		20.5	68.8	75.6	38.09	90.71
4 月		49.8	87.7	94.5	51.6	98.6

4 月份时,气温在 24~32℃之间,系统运行情况良好。该时期平均进水 COD 为 5290mg/L,比 1 月份的 3505mg/L 高出 1785mg/L,说明水解酸化系统受到的有机负荷更高。但水解酸化系统出水 COD 能维持在较低水平,平均 COD 去除率达到 49.8%,比起 1 月份的 20.5%有很大的提高。废水经过接触氧化处理后,平均出水 COD 为 268mg/L,平均 COD 去除率达到 87.7%,原因有二,一是水解酸化系统所处的温度较适宜,对废水的可生化性改善较大,二是接触氧化系统在较适宜的温度下处理效率更高。4 月份常规生化系统的平均 COD 去除率为 94.5%,整个系统的平均 COD 去除率为 98.6%,平均出水 COD 为 66mg/L,最高出水 COD 为 93mg/L,满足国家排放标准。

通过 1 月份和 4 月份的运行情况可以看出,在不同的环境温度下,系统的运行效果有很大的差别。由此说明温度是影响该系统运行的重要因素。如果能够“水解酸化-接触氧化”中加上保温设备,使水温保持在 20℃以上,系统的处理效果就能保持稳定。在工程实践中,由于食品添加剂生产过程中会产生大量水蒸气,因此可以收集水蒸气加热水解酸化进水,并利用自动控温系统使进水水温保持在 20℃以上,这是冬季系统稳定运行的保证。

2.2 深度处理系统

废水经过“水解酸化-接触氧化”处理后,水质虽

然得到很大的改善,但水中仍残留难生物降解物质,达不到排放要求。寻求一种高效可靠的深度处理工艺势在必行。

臭氧以其氧化能力强、反应速度快、不产生污泥、和二次污染少的优点,在废水处理方面的应用越来越受到重视。Lecheng Lei^[2]研究表明,臭氧氧化和活性炭吸附结合工艺能把高浓度工业废水的 COD 降低 92%。但生产臭氧的费用昂贵,单独使用臭氧来处理废水会使处理成本大幅增加,而生物处理技术具有处理费用低、对多种有机污染物均有处理效果等优点。臭氧或羟基自由基被用于把难降解有机物转化为可降解有机物,再用廉价的生物处理用于进一步降低 COD 浓度,两者结合达到高效性和经济性统一^[3]。本文采用“臭氧催化氧化-BAF”系统是化学氧化和生物技术联合的具体实践。

2.2.1 臭氧催化氧化系统

为了进一步降低处理成本,提高臭氧的氧化利用效率,中试利用金属氧化物催化臭氧氧化。 MnO_2 、负载 MnO_2 的陶粒均属于非均相催化臭氧氧化。 MnO_2 具有价格低廉,无毒,对臭氧的催化氧化活性高等优点,但其粉末状态,投入到废水后会分散在废水中,容易流失并造成二次污染。针对 MnO_2 的缺点,本课题组设计了负载 MnO_2 的陶粒。

(1) 臭氧催化氧化的主要影响因素包括:催化剂投加量、pH 值、通臭氧时间。前期的大量实验表明, MnO_2 和负载 MnO_2 的陶粒的最佳投加量分别为 0.02g 和 2g。现通过改变废水 pH 值和通臭氧时间探索负载 MnO_2 的陶粒的性能特点。

在室温条件下,取生化沉淀池废水体积为 200mL,分别在不加催化剂,负载 MnO_2 的陶粒和 MnO_2 投加量分别为 2g 和 0.02g 的情况下,废水初始 pH 对 COD 去除率的影响见图 2。由图 2 可以说明:负载 MnO_2 的陶粒催化效果最佳,臭氧的氧化效率明显提高;在该类废水中,臭氧在酸性条件下去除 COD 能取得更佳的效果。

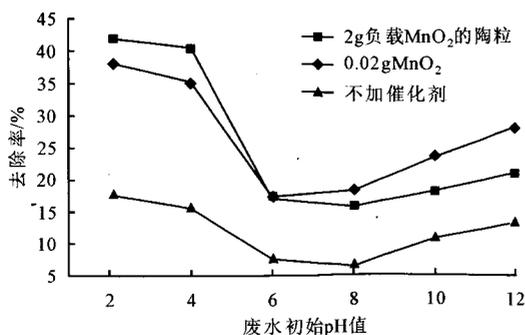


图2 废水初始pH值对COD去除率的影响
Fig.2 Effect of pH value on COD removal

在 pH=4,其他条件不变,通臭氧时间对 COD 去除率的影响见图 3。在 5min 时,负载 MnO_2 的陶粒取得最佳效果,其原因可能是在反应初始阶段,催化剂大量吸附有机物,宏观上表现为液相中有机物的减少,随着反应的进行,吸附在催化剂表面上未被氧化的有机物逐渐脱附出来,使溶液中的有机物增加。而陶粒由于吸附能力比较强,有机物较多地聚集在其周围,催化效率会比较高。通过实验表明,负载 MnO_2 的陶粒性能优于 MnO_2 。因此选择它为臭氧催化氧化系统的催化剂。

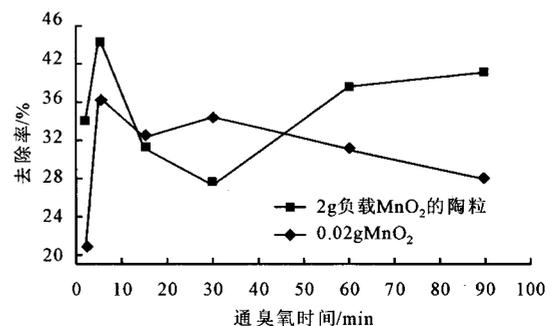


图3 通臭氧时间对COD去除率的影响
Fig.3 Effect of oxidation time on COD removal

(2) 臭氧处理废水对可生化性的改善。一般情况下,化学氧化能改变难生物降解有机物的结构,使其断裂成更小的分子,这些中间产物一般比原有机物更易被微生物降解^[4]。试验对经臭氧处理后的废水可生化性的改变进行了研究,臭氧氧化前后的 COD 生物降解曲线见图 4。实验结果说明,经过催化臭氧氧化后,废水的可生化性得到明显改善。不但适应期明显缩短,而且在预处理后 COD 下降 45% 的情况下其最终 COD_B/COD 由 0.5 上升到 0.73 (COD_B 为经生物经驯化后最终可降解的 COD),根据 COD_B 与 BOD_5 的换算关系^[4], BOD_5/COD 由 0.3 升为 0.44,易于生物降解。

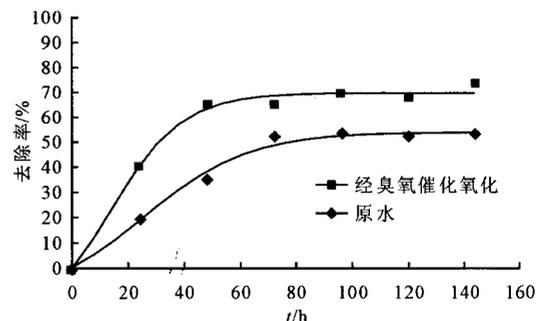


图4 经臭氧催化氧化前后的COD生物降解曲线
Fig.4 Biodegradation curve of influent and effluent catalytic ozonization

2.2.2 曝气生物滤池(BAF)系统

BAF 容易挂膜,启动迅速。本中试采用活性污泥接种,通气闷曝 4d 后排出上清液,然后连续进水、进

气,水中投加营养液(按 C : N : P=100 : 5 : 1 加入氯化铵和磷酸二氢钠的水溶液)进行培养,连续运行 8d 后,再连续 4d 取样测定进出水 COD。经过培养,营养液的 COD 去除率已经保持在 80%以上,可认为生物膜已成熟,挂膜完成。

利用 BAF 处理臭氧出水,在不同停留时间下对 COD 去除率的影响见图 5。在系统正常运行的情况下,臭氧氧化后出水平均 COD 为 136mg/L。在 HRT=6h 时,COD 去除率达到 51.6%,BAF 平均出水 COD 为 66mg/L,最高低于 93mg/L,达到国家排放标准。综合经济成本和处理效果,HRT=6h 为最佳停留时间。

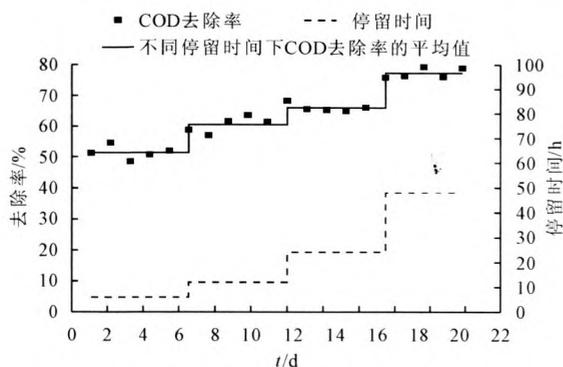


图5 BAF在不同停留时间下的COD去除率
Fig.5 COD removal of BAF in different HRT of BAF

2.3 总体运行情况分析

经过“水解酸化-接触氧化-臭氧催化氧化-曝气生物滤池(BAF)”组合工艺处理后,废水水质有了极大的改善。达到当地废水排放标准。图 6 为系统整体的运行情况,表 3 为经过系统处理后的出水水质。

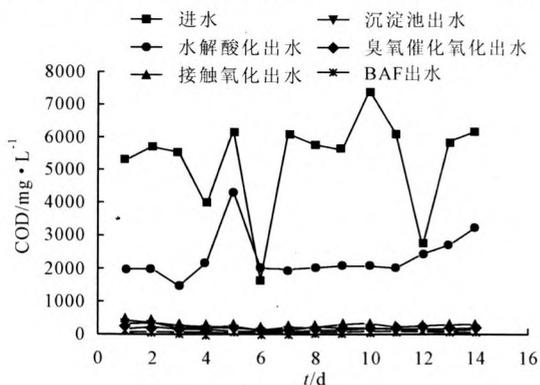


图6 系统整体运行情况
Fig.6 The operation condition of the system

表 3 进出水水质

Table 3 The quality of influent and effluent

	COD(mg/L)	氨氮(mg/L)	色度(倍)	浊度(NTU)	pH
进水	2000~7000	37~40	120	33~40	8
出水	100 以下	2 以下	8~10	7	7
排放标准	100	15	40		6~9

3 结论

(1)“水解酸化-接触氧化-臭氧催化氧化-曝气生物滤池(BAF)”组合工艺能有效处理高浓度食品添加剂废水,使废水 COD 从 2000~7000mg/L 降到 100mg/L 以下,达到排放标准。

(2)温度是影响水解酸化系统运行的重要因素,适宜的温度是系统稳定运行的保证。在温度为 24~32℃ 时,平均进水 COD 为 5290mg/L,出水为 2323mg/L,平均 COD 去除率达到 49.8%,为后续的系统正常运行创造良好的条件。

(3)经臭氧催化氧化预处理后废水的可生化性得到明显改善,经预处理 COD 下降 45%的情况下其 BOD₅/COD 由 0.3 升为 0.44。经 BAF 后,在 HRT=6h,平均出水 COD 为 66mg/L,最高低于 93mg/L,处理效果良好。

(4)本课题组研制的负载 MnO₂ 的陶粒,催化效率和吸附能力均优于 MnO₂,不随废水一起排出,可以重复利用,使用方便,减少二次污染,能在工程实践中发挥重要作用。

[参考文献]

[1] 徐新华,赵伟荣.水和废水的臭氧处理[M].北京:化学工业出版社,2003:126.
Xu Xin-hua, Zhao Wei-rong. Ozone Treatment of Water and Wastewater[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 126.(in Chinese)

[2] Lecheng Lei, Li Gu. Catalytic oxidation of highly concentrated real industrial wastewater by integrated ozone and activated carbon[J]. Applied Catalysis A:General, 2007, (327): 287-294.

[3] 顾晓扬,汪晓军.Fenton 试剂-曝气生物滤池处理酸性玫瑰红印染废水[J].工业水处理,2006,26(11):28-31.
Gu Xiao-yang, Wang Xiao-jun. Treatment of acidity rose red dyeing wastewater by Fenton reagent-biological aerated filter process[J]. Industrial Water Treatment, 2006,26(11): 28-31.(in Chinese)

[4] 汪晓军,林德贤,顾晓扬,等.臭氧-曝气生物滤池处理酸性玫瑰红染料废水[J].环境污染治理技术与设备,2006,27(7):43-46.
Wang Xiao-jun, Lin De-xian, Gu Xiao-yang, et al. Treatment of dye containing wastewater by ozonizing-biological aerated filter process[J]. Techniques and Equipment for Environment Pollution Control, 2006, 27(7):44-46.(in Chinese)