

香兰素废水处理技术研究及工艺设计

陈立波^{1,2}, 李风亭¹

(1. 同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 吉林化工学院环境科学与工程系, 吉林 吉林 132022)

摘要 采用预处理-加压曝气生物氧化工艺处理香兰素生产废水。反应器在 200 kPa 压力条件下, COD 容积负荷率达 5.5~8.0 kg/m³·d, 进水 COD 质量浓度为 2 000~2 500 mg/L, 反应时间为 8~10 h 时, 处理后的出水 COD 质量浓度小于 100 mg/L, 达到污水综合排放一级标准。还对加压曝气生物反应器原理、工艺流程、运行参数、工艺设计等方面进行了介绍。

关键词 香兰素废水; 加压曝气生物反应器; 工艺设计

中图分类号: X703 文献标识码: B 文章编号: 1004-693X(2007)00-0067-03

Treatment method of vanillines wastewater and technological design

CHEN Li-bo^{1,2}, LI Feng-ting¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Institute of Environmental Science and Engineering of Tongji university, Shanghai 200092, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering of Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

Abstract: The vanillines wastewater was treated by pretreatment-pressurized aeration bioreactor process. When the aeration pressure of the bioreactor was 200 kPa, the volume load of COD was 5.5-8.0 kg/m³·d, the COD concentration in influent was 2 000-2 500 mg/L, and the aeration time was 8-10h, the concentration of COD in effluent was less than 100mg/L, which reached the first grade of wastewater discharge standard. And the principle of pressurized aeration bioreactor, the process of treatment, the parameters of the process and the technological design were discussed in this paper.

Key words vanillines wastewater; pressurized aeration bioreactor; technological design

香兰素是应用十分广泛的香料,主要应用于食品的加香剂、香精、减臭剂、定香剂、肥皂和烟草中的香味剂,可作为化学和医学工业的中间体、无氰电镀中的光亮剂,还是一种紫外线吸收剂。早期香兰素是从天然植物中提取的。在 19 世纪 70 年代,人们首次化学合成香兰素实验获得成功。目前,我国主要采用希夫碱法制取香兰素,愈创木酚和甲醛在盐酸存在下,用对亚硝基二甲基苯胺处理,再经精制可得香兰素成品。此工艺成熟、稳定,成本较低,但所排放的废水种类多、成分复杂、污染物浓度高。

1 水量与水质

直接以愈创木酚、乌洛托晶为原料生产香兰素,工艺中只排出亚硝化废液、对氨基废液、水洗罐废

水,水质水量见表 1。

表 1 设计水量、水质及排放标准

废水	排水量/ (t·h ⁻¹)	pH 值	ρ(COD)/ (mg·L ⁻¹)	ρ(BOD ₅)/ (ρ(COD))	组合成分(比例/%)
亚硝化	4.50	0.15	5 万~7 万	0.01	亚硝基(4.4), NaCl(10.2) 盐酸(5.1), 少量有机物
对氨基	11.50	0.15	10 万~14 万	0.20	对氨基(0.60), 甲醚(4~8) NaCl(14.0), 盐酸(0.50)
水洗罐	4.0	2.50	0.5~0.6	0.35	对氨基(0.10), 苯(0.01) 盐酸(0.05), 香兰素微量
排放标准		6~9	100		

2 预处理试验研究

由表 1 可知 3 种废水含盐量较高、可生化性均较差。为使废水可以进行好氧生化处理,达标排放,必须对废水进行预处理。

影响废水可生化性的主要原因:废水中盐分较高、pH 值较低及废水中含有难生化物质,因此必须对废水中和、脱盐处理等预处理;采用蒸馏法回收对氨基废水中的甲醇,萃取回收对氨基二甲苯胺;用吸附剂(膨润土)吸附亚硝化废水中的有机物;蒸馏法脱盐(回收盐)。预处理后废水水质见表 2。

表 2 预处理后水质情况

废水	pH 值	$\rho(\text{COD})(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{BOD}_5)(\text{COD})$
亚硝化	6.5	1800~2000	0.30
对氨基	7.0	1500~2500	0.40
水洗罐	6.8	5000~6000	0.35

经上述预处理后,两种废水 COD 质量浓度在 2500 mg/L 以下, $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 为 0.38 左右,可生化性得到改善。

3 加压曝气生化试验

好氧生物处理是利用微生物的新陈代谢过程,经过一系列的生物化学反应,使废水中的有机物最终被降解为 CO_2 、 H_2O 及其他无机物,从而使废水得到净化。微生物在降解有机物的代谢过程中所需氧通过曝气方式供给,供氧速率越大,系统中微生物浓度可相应提高,活性亦越大,则降解有机物的速率越快。目前国内普遍采用的生化处理方法,由于采用常压曝气方法供氧,供氧速率有限,从而使反应器内的污泥浓度和系统处理效率受到限制。根据亨利定律,提高系统压力,可使氧传递速率大为增加,从而使供氧成倍增加。由于供氧充足,反应器内的菌胶团处于良好的好氧状态,微生物具有分解有机物的高活性,同时系统可保持较高浓度的微生物,从而使设备容积负荷、进水浓度及处理效率的提高成为可能。加压曝气生物反应器就是根据该原理研制而成的^[1]。

3.1 曝气压力与出水 $\rho(\text{COD})$ 关系

为了探索香兰素废水处理的最佳曝气压力、曝气量、水量停留时间等各项工艺参数,本文对预处理后的香兰素废水进行加压曝气生化处理试验。试验条件^[2]水温 20℃,进水量 0.20 m³/h,曝气量 7.5 m³/h,微生物悬浮固体 $\rho(\text{MLSS})$ 为 4000 mg/L^[3],出水 $\rho(\text{COD})$ 与曝气压力之间关系见图 1。

由图 1 可知,微生物对有机物的降解速度随着曝气压力的提高而增大,出水 COD 质量浓度随曝气压力的增加及水力停留时间的增长而降低。由试验结果确定,在进水 COD 质量浓度为 2500 mg/L 左右时,曝气压力采用 0.2 MPa 较为合理,最佳水力停留时间 t 为 8~10 h。

3.2 容积负荷率与出水 $\rho(\text{COD})$ 的关系

加压曝气生物反应器的容积负荷率直接影响处

理出水的 COD 质量浓度。试验中以 COD 质量浓度为 2500 mg/L 的预处理后的废水进行试验,曝气压力分别为 0.10 MPa、0.15 MPa、0.20 MPa 分别考查反应器的容积负荷率对处理出水 COD 质量浓度的影响,试验结果见图 2。

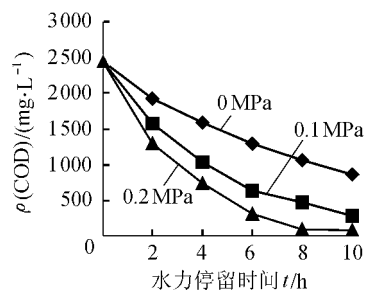


图 1 曝气压力及 t 对出水 COD 质量浓度的影响

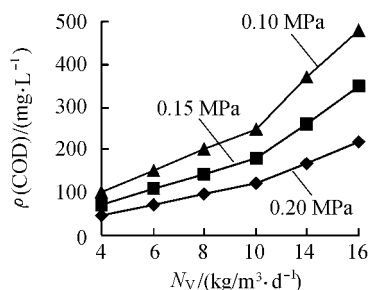


图 2 容积负荷率对出水 COD 质量浓度的影响

由图 2 可知,处理出水 COD 质量浓度随反应器容积负荷率的增加而增大,在相同容积负荷率条件下,曝气压力越高出水 COD 质量浓度越低。但由于压力增高,设备造价及处理运行费用也相应增高,根据工程实际情况,曝气压力不宜超过 0.25 MPa。

通过小试及中试研究确定香兰素废水生化处理最佳工艺条件 $\rho(\text{MLSS})$ 为 3500~4000 mg/L,水温 15~30℃,曝气压力为 0.15~0.20 MPa,曝气量/废水量为 30~35, t 为 8~10 h, COD 容积负荷率为 5.5~8 kg/m³·d。在此操作条件下,进入加压曝气生化处理设备的废水 COD 质量浓度为 2500 mg/L 时,处理出水 COD 质量浓度为 80~95 mg/L,可以达标排放。

4 香兰素废水处理工艺

4.1 预处理工艺

对氨基废水系统进行改造,将香兰素废液用碱中和,调节 pH 值,萃取回收对氨基二甲苯胺后,将萃取过程中的废水用吸附剂(膨润土)吸附其中有机物后,压滤,固废外运,将滤液蒸馏回收甲醇,并返回生产系统再利用,蒸馏冷凝液,一部分套用到生产系统,剩余部分送往生化系统处理,浓缩液经降温冷却可分离出盐,母液返回废水预处理系统中再次处理,回收的甲醇废液中含 4% 以上的甲醇,效益抵消处理

费用后,仍有盈余。对氨基废水预处理工艺见图 3。

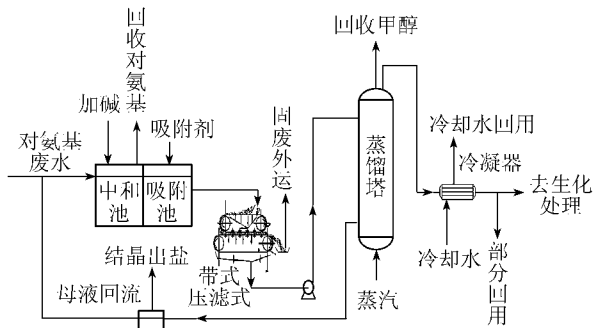


图 3 对氨基废水预处理工艺流程

亚硝化废水以石灰中和至适当 pH 值,并进行压滤,固废外运;滤液曝气氧化 10 h 后,用吸附剂 膨润土 吸附其中的有机物,压滤得到清液,将滤液进行蒸馏,冷凝液大部分套用生产系统,剩余部分进入生化处理系统处理。浓缩液降温除盐,母液返回到氧化吸附池中,循环处理。亚硝化废水预处理工艺见图 4。

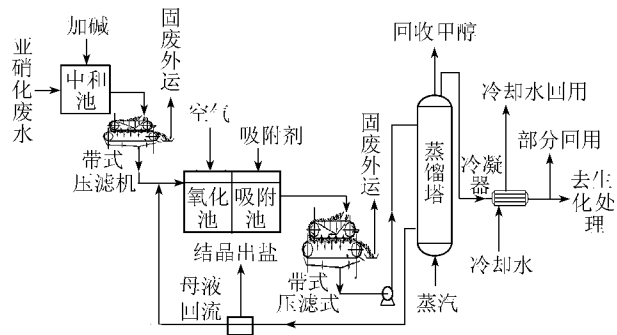


图 4 亚硝化废水预处理工艺流程

4.2 加压曝气生物氧化工艺

经预处理后的废水用水泵打入加压曝气生物反应器内,采用加压曝气,污水中的有机污染物在反应器内高活性微生物的氧化分解作用下,生成 CO_2 、 H_2O 等,废水中的有机胺、无机氨被氧化成 NO_2^- 、 NO_3^- 。处理后的泥水混合物在加压曝气生物反应器内进行静止泥水分离,澄清的水排放到消毒池,采用 ClO_2 消毒处理,达标排放。剩余污泥在浓缩池中浓缩,经压滤机压滤后外运。香兰素废水加压生化处理工艺流程见图 5。

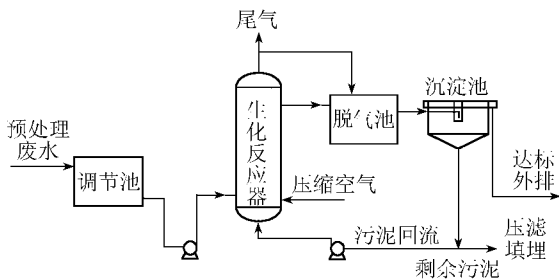


图 5 香兰素废水处理工艺流程

5 系统构筑物(设备)规格及投资概算

5.1 系统构筑物(设备)规格

预处理-加压生物氧化处理香兰素废水系统构筑物、处理设备规格及投资概算见表 3。

表 3 系统构筑物(设备)规格及工程概算

设备及其他	数量	规格	费用/万元	备注
中和-吸附池	2	4 m × 2 m × 2.5 m	1.50	钢制
中和池	1	2 m × 1 m × 2 m	0.24	钢制
蒸馏塔	2	∅1 m × 3 m	5.00	钢制
冷凝器	2		1.50	钢制
母液回收池	2	1 m × 1 m × 1.5 m	0.30	钢制
调节池	1	6 m × 4 m × 3 m	4.50	混凝土
加压生化塔	2	∅3 m × 11 m	12.00	钢制
脱气池	1	4 m × 4 m × 2.5 m	1.00	钢制
沉淀池	1	∅8 m × 3 m	5.00	钢制
水泵	6	$Q = 30 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 30 \text{ m}$	1.80	
空压机	1	$Q = 10.0 \text{ m}^3/\text{min}$ $P = 0.7 \text{ MPa}$	12.0	
水流量计	4	$Q = 30 \text{ m}^3/\text{h}$	3.20	涡街
气流量计	2	$Q = 300 \text{ m}^3/\text{h}$	1.60	涡街
压滤机	3	$Q = 10 \text{ m}^3/\text{h}$	24.00	带式
管线、阀门			6.00	
安装费			10.00	
工程设计费			8.00	
税费			6.30	
不可预见费			5.00	
费用合计			108.94	

5.2 处理成本估算

- 蒸气费:采用三联法蒸馏废水,蒸馏废水 384 t/d,吨废水蒸气用量 0.75 t,消耗蒸气 288 t/d,蒸气费用 15840 元/d。
- 电费:总装机容量为 55 kW,按 0.5 元/kW·h 计,每天运行 24 h,动力费 660 元/d。
- 吸附剂(膨润土):废水耗吸附剂量 25 kg/t,吸附废水 384 t/d,耗量 9.60 t/d,费用 960 元/d。
- 工资及福利:工资及福利按照 30 元/人·d,污水处理装置管理人员 8 人,费用为 240 元/d。
- 回收盐:废水平均含盐 12%,每天回收盐 46.08 t,建筑用盐 280 元/t,每天回收盐获利 12902 元。
- 回收甲醇:每天回收甲醇 0.90 t,获利 2250 元/d。
- 处理成本:处理费用为 5.30 元/t。

参考文献:

- [1] 桥本奖,须藤隆一.新活性污泥法[M].北京:学术书刊出版社,1992:117-179.
- [2] 陈立波.加压生物氧化法处理乙醛废水的中试研究[D].哈尔滨:哈尔滨建筑大学,1997.
- [3] 张自杰.环境工程手册,水污染防治卷[M].北京:高等教育出版社,1996:600-604.

(收稿日期 2005-10-08 编辑 舒建)