

新技术

微电解—生化工艺处理化工制药生产废水的试验与实践

The Experiment and Practice on Treatment of Chemical Pharmaceutical Waste by Microcell Electrolysis-Biochemical Process

贺启环 陈立伟 (南京理工大学环境科学与工程系, 南京 210094)

摘要 通过水质分析和处理试验,采用酸析回收对硝基苯甲酸、微电解—混凝作为一级处理技术、厌氧水解—好氧曝气作为二级处理技术的工艺流程,成功地治理了氯霉素中间体生产废水,处理后出水水质指标符合国家有关排放标准。

关键词 微电解 生化处理 化工制药废水

Abstract The technological process consisting of *p*-nitrobenzoic acid recovery from oxidizing waste by acidizing, micro-cell electrolysis-coagulation as primary treatment technique and anaerobic hydrolysis-aerobic oxidation as secondary treatment technique is adopted by waste water-quality analysis and waste treatment experiment. With this process the waste water from chloromycetin intermediate production is treated successfully. The effluent-quality accords very well with national effluent standard concerned.

Keywords Microcell electrolysis Biochemical treatment Chemical pharmaceutical waste

1 前言

高淳县医药化工厂是一家生产氯霉素前体的化工企业,以乙苯为原料经硝化、氧化制得对硝基苯乙酮,再将对硝基苯乙酮经溴化、成盐、水解、乙酰化和缩合等工序制得对硝基- α -乙酰氨基- β -羟基苯丙酮(简称缩合物)这一氯霉素前体。生产过程中间断排放各种生产废水约 100 t/d,废水中含有产品、中间体、原料、助剂及相应的酸碱和多种副产物。废水成分复杂,含硝基苯类物质较多,有较大的毒性。属难生物降解有机化工废水。

微(内)电解法是近几年发展起来的较有成效的处理废水方法,应用范围已由原来的处理无机废水向处理有机废水方向发展。1993 年~1994 年江阴染料厂成功运用“微电解—生化法”处理分散染料生产

废水^[1],并对多种有机化工废水进行了试验。结果表明,微电解法作为有机化工废水生化处理的预处理工艺是十分有前途的。

2 废水污染源

2.1 废水来源

该厂废水主要由硝基乙苯生产废水(硝化废水)、对硝基苯乙酮生产废水(氧化废水)和缩合物生产废水(缩合废水)三种废水组成。为了使试验结果具有实用性,试验用水的采集是在每股废水排放口采取的浓水样品。

2.2 水质水量

三股废水试验样品的测试分析结果如表 1 所示。

表 1 废水水质水量 (mg/L)

废水种类	水量 (t/d)	水质指标			
		pH	COD	BOD ₅	硝基苯类
硝化废水	40	11	2 430	71	437
氧化废水	10	10	11 900		
缩合废水	50	5	4 920	64	125
合计	100				

2.3 废水组成

硝化废水主要含硝基乙苯、乙苯和酸、碱等;氧化废水主要含对硝基苯乙酮与副产物对硝基苯甲酸

等;缩合废水主要含缩合物及其各反应阶段的中间产物和醋酸、醋酸钠、醇、甲醛、甲酸酯、乌洛托品、溴酸、盐酸等。

分析可知,该废水成分复杂,特别是含有较多的硝基苯类化合物;缩合物及其中间产物分子量大,种类多,可生化性较差;另外,废水的酸、碱性变化较大,有机物浓度高。总之,这是一种处理难度较高的有机化工废水。

3 废水处理工艺流程设计

3.1 工艺流程

氧化废水中含有大量的副产品对硝基苯甲酸,这是一种重要的工业原料,可用酸析的方法将其粗品分离回收,不仅可以大大减少有机负荷,而且还有可观的经济效益。

废水中硝基类含量相当高。资料表明^[2],硝基苯类浓度在 50 mg/L 以下才能有效生化降解,因此减少或转化硝基苯是工艺中必不可少的步骤,而微电解作用正具有这种功能。微电解过程中的电极反应及氧化还原作用可将硝基苯类转化成毒性小又易于生物降解的苯胺类化合物,将大分子物质断链成小分子物质,可明显提高废水的可生化性,并且还具有一定的去除 COD 的能力,是一种比较理想的化工废水预处理方法。

考虑到预处理后,废水中仍含有相当数量的难降解物质,因此生化处理采用水解—好氧工艺。通过厌氧水解酸化作用,一方面可去除一部分 COD,另一方面可将难降解物质水解成低级脂肪酸,提高后续好氧处理的效能。好氧曝气工艺除了可采用活性污泥法外,考虑到该种废水处理的难度也可采用粉状活性炭活性污泥法(PACT)或生物接触氧化法,以强化处理功能,提高耐冲击负荷和抗毒能力。

为了保证出水达标,对高浓度废水与部分生活污水或工业冷却水混合稀释常常是必要的。为保险起见,工艺末端也可考虑将现有池塘改造成氧化塘,使出水进一步降解,以保证达标排放。

综上所述,归纳其处理工艺如图 1 所示。

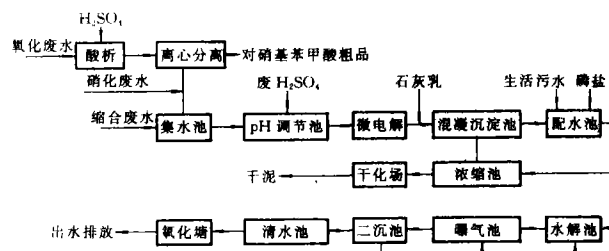


图 1 工艺流程图

3.2 主要工艺参数

3.2.1 酸析: H_2SO_4 用量 12 kg/t 废水, $\text{pH} \leq 1$, 反应时间 30 min, 回收对硝基苯甲酸粗品率 10 kg/t 废水。

3.2.2 微电解: 进水 $\text{pH} = 2.2 \sim 2.5$, 反应时间 4 h, 10% 石灰乳耗量 11 kg/t 废水; 混凝反应时间 20 min, $\text{pH} = 8.5 \sim 9.5$, 沉淀时间 2 h, 干渣量 2.5 kg/t 废水。

3.2.3 配水: 废水: 生活污水(冷却水) = 1: 1~2, 磷盐投加浓度 2 mg/L~3 mg/L。

3.2.4 厌氧水解: 水力停留时间 8 h, 污泥层污泥平均浓度 12 g/L~15 g/L, 水力负荷 $1.0 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h}) \sim 1.8 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 有机容积负荷 $3 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d}) \sim 4 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

3.2.5 好氧曝气: 水力停留时间 8 h, 水气比 = 1: 25, 污泥回流比 50%~60%, $\text{MLSS} = 2.5 \sim 3.5 \text{ g/L}$, $\text{DO} > 2 \text{ mg/L}$, 有机容积负荷 $1.5 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d}) \sim 2.5 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

3.2.6 出水: $\text{COD}_\text{Cr} \leq 200 \text{ mg/L}$, 色度 ≤ 180 倍, $\text{pH} = 6 \sim 9$ 。

4 试验结果

按上述工艺小型试验平均结果如表 2 所示。

表 2 各工序小试平均结果

水 种	进 水		出 水 COD(mg/L)					
	水量 (t/d)	COD (mg/L)	酸析	混合	微电解 混凝	配水 (1: 0.5)	水解	好氧
氧化废水	10	11 900	7 715					
硝化废水	40	2 430		4 100	2 170	1 460	1 150	420
缩合废水	50	4 920						
COD 去除率 (%)			35	2	47		21	63

小试用水按各股废水水量比例配制而成。

小试处理时间依技术经济评估选取。

配水按废水: 冷却水 = 1: 0.5 进行; 如按 1: 1.5 比例配水, 活性污泥经长期驯化后, 则最后好氧

出水 COD 可以达到 200 mg/L 以下, 并有望达到污水排放标准(GB 8978-88)中化学制药新扩改二级标准。

5 工程实践

5.1 废水治理工程监测结果

按上述工艺实施的工程项目于 1996 年 9 月完

工,并开始调试与试运行。1997 年 7 月通过竣工验收。监测分析结果如表 3 所示。

表 3 废水治理工程监测平均结果

类 目	竣工验收项目			参考项目(mg/L)		
	pH	COD(mg/L)	色度(倍)	BOD ₅	NH ₃ -N	硝基苯
进 水	4.36	2 600	177	1 217	454	193
出 水	7.32	120	19	43.8	46.3	2.19
去除率(%)		91	79	93	80	98
验收标准	6~9	≤200	≤180			
GB8978-二级新扩改	6~9	≤150	≤80	≤60	≤25	≤3.0

注:配水比例 1:1

5.2 分析与讨论

5.2.1 由于各类废水全部汇集于集水池内,厂方在新厂区回收部分醋酸钠,因此原水 COD 浓度要比试验水样小,混合水 COD 浓度平均为 2 600 mg/L,而试验水样则代表一种水质较恶劣的情况。

5.2.2 BOD₅ 的测定由于经过集水池的预降解及采用工程驯化活性污泥以及大比例的稀释,因此验收时 BOD₅ 测定值较小试水样大大提高。

5.2.3 由于实际水质状况比小试水样大大改善以及生化处理的长期调试运行,因此经 1:1 配水后,好氧出水主要指标不仅符合验收标准,而且达到国家规定标准,出水无需再经氧化塘进行后处理。

5.2.4 分段检测表明:经微电解—混凝处理后,COD 去除率平均达到 30%左右,较小试为低,其原因是与填料质量与装填状况有关。BOD₅/COD 比值则由 0.46 上升到 0.53,硝基苯转化率平均达到 55%,脱色率平均为 50%左右,并使全流程 COD 去除率达到 91%,可见微电解预处理效果十分明显。

5.2.5 经微电解与配水后,厌氧水解采用上流式污泥床,好氧处理采用普通活性污泥法,生化处理的 COD_{Cr} 平均去除率达到 84%,较小试 71%高,这是

活性污泥经长期驯化的结果。

5.3 主要经济技术指标

工程投资概算 60 万元,吨水投资 6 000 元/吨。

直接运行费用 5.22 元/吨水,回收粗对硝基苯甲酸收益 7 元/吨水,因此从理论上说处理 1 吨废水尚有 1 元左右的经济效益。

6 结论

从理论分析、小型试验以及工程实践多角度来看,“微电解—生化”工艺处理该类化工制药废水无论在机理上、实际效果上、技术经济上以及可操作性上都相当科学合理、切实可行,是一种较为经济有效的处理化工制药和染料生产废水的实用技术,有很大的推广应用价值。

7 参考文献

- 1 贺启环.分散染料废水治理技术述评.江苏省科委水环境与发展学术交流会议论文集,1995
- 2 乌锡康等.有机水污染治理技术.上海:华东化工学院出版社,1989

贺启环 副教授,系主任。发表学术论文 20 余篇。

(收稿日期 1998-01-15)

· 国外动态 ·

印度推动发展风力能源

印度是世界第三风力能源国,拥有生产 900 兆瓦的风力能源生产能力,为了加快风力能源的发展,国家的再生能源开发局决定降低开发风力能源的利率和延长还债期限。据印度再生能源开发局负责人巴克扎阿特萨拉姆博士介绍,政府已发布奖励风力能源部门,刺激企业活动的特别财政综合计划,对利用风力能源企业的还债期限延长 8~10 年,通过这一促进风力能源计划,有望到 1998 年 3 月止,新增能源生产能力 75 万兆瓦。目前印度再生能源开发局除可供利用的世界银行 1992~1993 年提供的 33 亿元资金外,还有丹麦的 18 亿元财政援助和德国的 4 亿元财的援助,并考虑公共机构与民间方面合作,将有关技术信息提供给民间方面的合作者,以推动风力能源的发展。

曹信孚编译自日《环境管理》1997.33(11)