

医药原料药中间体废水处理

董志义¹， 尤建平²， 杨天雄²

(1. 国家环境保护总局 南京环境科学研究所，江苏 南京 210042；2. 黄岩区环保局，
浙江 台州 318020)

摘 要： 针对甲砒霉素和盐酸环丙沙星等原料药中间体工艺废水的特点，采用渗金属床除铜/臭氧氧化预处理后，进一步采用 A²/O 工艺进行生化处理，运行结果表明，系统工艺及设计参数选择合理，运行稳定，出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准。

关键词： 医药中间体废水； 渗金属床； 臭氧氧化； A²O 工艺

中图分类号：X703.1 **文献标识码：**C **文章编号：**1000 - 4602(2005)01 - 0082 - 03

Treatment of Wastewater from the Processing of Pharmaceutical Intermediate

DONG Zhi-yi¹， YOU Jian-ping²， YANG Tian-xiong²

(1. *Nanjing Institute of Environmental Science, National Environmental Protection Administration, Nanjing 210042, China*; 2. *Huangyan District Environmental Protection Bureau, Taizhou 318020, China*)

Abstract: In response to the characteristics of wastewater from the processing of pharmaceutical intermediate, A²O process was used for biochemical treatment after the pretreatment by the metal exchange bed for copper removal / ozonization pretreatment process. The practical operation proves that the process and design parameters are reasonable with steady operation, and the effluent quality comes up to I-class criteria of *Integrated Wastewater Discharge Standard* (GB 8978—1996).

Key words: pharmaceutical intermediate wastewater; metal exchange bed; ozonization; A²/O process

1 废水水量、水质

某化学厂排放综合废水约 260 m³/d,包括:甲砒霉素铜盐工艺废水 20 m³/d,甲砒霉素强酸工艺废水 60 m³/d,3 - 氟 - 4 - 氯苯胺、盐酸环丙沙星工艺废水 80 m³/d,水冲泵池更换水 20 m³/d,其他废水(地面冲洗水、蒸汽水、生活污水)80 m³/d,废水处理站上马后还要排放冷却水 100 m³/d,故废水处理站设计处理能力为 360 m³/d,设计进水水质及排放标准见表 1。

2 工艺流程

该厂采用化学原料直接进行合成生产,生产过

程中未反应完的原料、中间产物及产品不可避免地会进入废水中,这大大增加了处理难度。经过近 2 个月的小试,最后确定采用物化预处理 + 生化的方法进行处理。工艺流程见图 1。

表 1 设计进水水质及排放标准

Tab. 1 The water quality of design effluent and wastewater discharge standard

项目	pH	COD/ (mg · L ⁻¹)	NH ₃ - N/ (mg · L ⁻¹)	Cu ²⁺ / (mg · L ⁻¹)
综合废水		16 000	300	2 000
排放标准	6 ~ 9	≤100	≤15	≤0.5

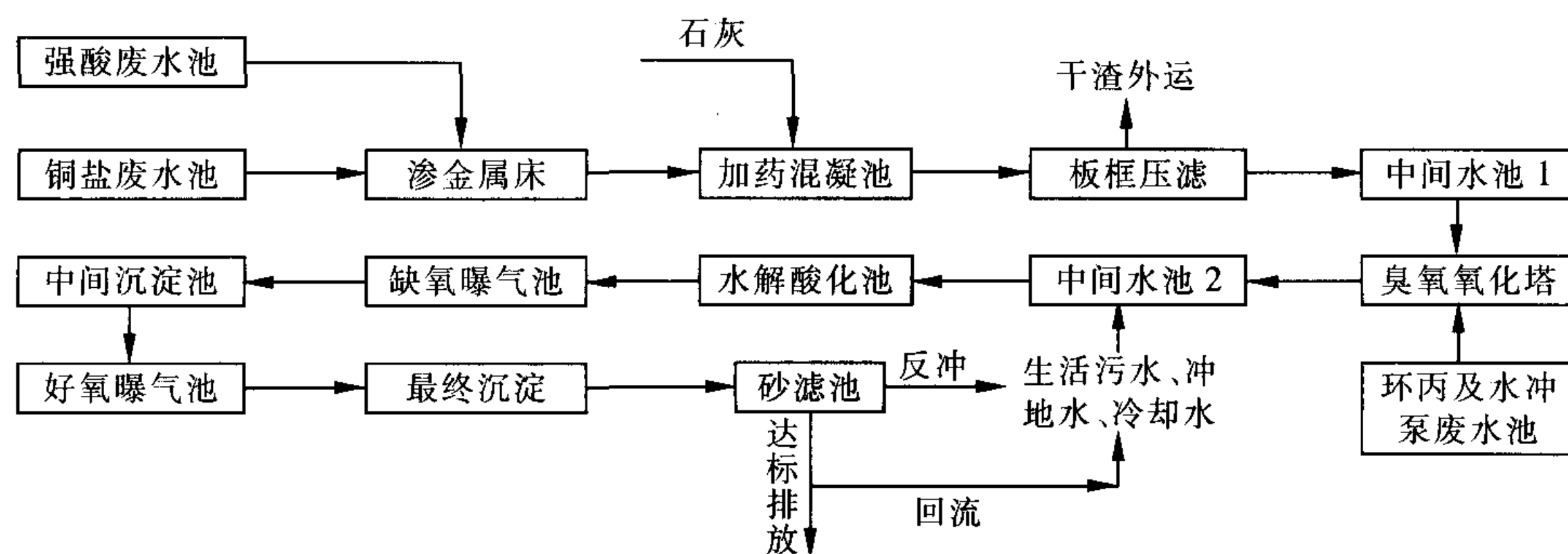


图1 工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of treatment process

2.1 物化预处理

① 铜盐废水的铜主要以铜氨络合物形态存在,稳定性极好,采用碱中和法不起作用,采用硫化钠或硫化钾处理除铜不彻底,且硫化钠或硫化钾用量过大,大量 S^{2-} 进入废水中还会严重抑制后续的生化处理。采用渗金属铁床处理,通过置换反应使络合铜变成单质铜后,加石灰混凝压滤处理达到去除铜及脱色的目的,废水中不增加新的无机盐,有利于后续生化处理,可确保出水中铜离子达标。可利用强酸废水对渗金属床体进行再生处理,解决了铜饱和后床体再生酸水的来源问题。

② 甲砒霉素和盐酸环丙沙星均为抗生素类药物,其生产废水的可生化性极差。其中工艺废水混合后 Cl^- 含量为 9 600 ~ 11 400 mg/L,所有废水混合后总盐含量约 8 000 mg/L。经比较,认为采用臭氧预处理方法最合适,通过臭氧氧化作用使废水中难降解的有机物开环、断链,既可脱毒又提高了废水的可生化性,为下一步生化处理创造了条件。

2.2 生化处理

因生产过程中以氨水为原料,工艺废水中含有较高的氨氮(约 400 mg/L),故考虑采用具有脱氮功能的 A^2/O 工艺。

A_1 段为水解酸化,利用厌氧与兼性微生物把大分子有机物断裂成小分子有机物,进而使这些小分子有机物转变成有机酸。水解酸化池采用升流式进水方式,滤床采用组合填料。

A_2 段为缺氧曝气,利用兼性微生物在缺氧条件下去除绝大部分的有机物和氨氮。缺氧曝气池采用氧化沟型式,曝气设备采用转刷曝气机。

O 段为好氧曝气,利用好氧微生物和硝化菌去除剩余的有机物和氨氮。好氧曝气池采用氧化沟型

式,曝气设备采用转刷曝气机。向好氧曝气池定期投加粉末活性炭可有效地抑制丝状菌的生长和繁殖,提高难降解有机物的去除效果和硝化反应效率。

3 调试运行与验收

3.1 调试运行

废水处理工程于 2000 年 10 月竣工,随即进行调试,此间 3-氟-4-氯苯胺产品停产,转产甲砒霉素,致使甲砒霉素产品废水量大幅增加,仅铜盐废水排放量就达到 $50\text{ m}^3/\text{d}$ 。

① 铜盐废水的处理:铜盐废水呈深蓝色,经渗金属铁床处理 120 min 后废水呈棕红色,再加石灰混凝压滤处理达到去除铜及脱色的目的。当铁床附着铜接近饱和、置换反应时间增加时,采用强酸废水进行反洗再生(再生反应为 120 min/次)。

② 臭氧氧化处理:采用连续进水方式,控制氧化塔进水量为 $7.5\text{ m}^3/\text{h}$ 左右,全天运行,以解除毒性、提高可生化性为目的,不单纯强调 COD 去除率。

③ 菌种驯化培养:取杭州四堡污水厂的干污泥分别投入水解酸化池、曝气池,10 d 共投入干污泥 200 t,同时进少量预处理后的废水和营养物质,定期换水进行定向驯化。半个月后水解酸化池池面有密集气泡出现,曝气池污泥沉降比为 10% ~ 15%。30 d 后缺氧曝气池、好氧曝气池内污泥 SV 值分别达到 30% 和 15%,通过镜检发现污泥中有大量菌胶团,之后陆续加大进水量,减少营养物加入量。45 d 后好氧曝气池 COD 去除率 > 95%,预处理后废水全部进入生化处理部分,同时停加营养物,废水处理设施正常运行 30 d 后出水各项指标达到设计要求。

3.2 验收监测

2001 年 1 月该工程进行了验收监测,历时 3 个月,此间生产正常进行,验收监测结果见表 3。

表 3 验收监测结果

Tab. 3 The monitoring data in the examination reached the standard

项目		水量/($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	pH	COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_3 - \text{N}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Cu}^{2+}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
废 水	强酸废水	40	0.15 ~ 0.36	8 670 ~ 9 050	249 ~ 286	
	铜盐废水	50	8.92 ~ 9.12	8 490 ~ 8 600		1 860 ~ 1 960
	环丙及水冲泵废水	100	5.90 ~ 7.69	12 100 ~ 17 400	232 ~ 292	
	生活污水、冲地水、冷却水等	110	5.90 ~ 6.79	265 ~ 350	13	
处 理 单 元	渗金属床	90	9.11	8 660		423
	氧化塔	190	8.76 ~ 8.82	4 840	257	
	水解酸化池	300	6.9	2 510	202	
	最终沉淀池	300	7.59 ~ 7.70	92	2.37	< 0.05
	砂滤池	300	7.35 ~ 7.70	80	1.48	< 0.05

4 技术经济分析

该工程投资为 269 万元,占地 1 800 m^2 ,总装机容量为 137.28 kW。砂滤出水可回用于厂内冷却系统(取代自来水补水)。

按综合废水量为 300 m^3/d 计,电耗为 1 147 ($\text{kW} \cdot \text{h}$)/ d [电价为 0.7 元/($\text{kW} \cdot \text{h}$)],则电费为 268 元/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$);编制为 4 人[1 000 元/(人·月)],则人工费为 0.44 元/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$);投药:石灰为 240 kg/d (200 元/t),铁屑为 180 kg/d (1 500 元/t),粉末活性炭为 50 kg/d (5 000 元/t),则药剂费分别为 0.16 + 0.90 + 0.83 元/ m^3 ;折旧费(20 年折旧)为 1.49 元/ m^3 ;维修费为 0.10 元/ m^3 ,以上合计为 6.60 元/ m^3 。

5 存在的问题

① 由于实际运行时铜盐废水量增加很多,4 个月后发现渗金属床内铁屑基本耗尽,由于更换铁床工作量较大,不利于日常操作,故建议改用活动床进行处理。目前,铜盐废水已改为间歇活动床设备处理,同时回收金属铜(100 kg/d),降低了废水处理费用。

② 当初为降低工程投资,缺氧曝气池、好氧曝

气池仅各配备 1 台曝气设备,不利于设备的运行维护,应考虑增加备用设备。

③ 调试过程中发现,该厂甲砒霉素水解工段的废水含有毒溴化氢 35 kg/t ,具有较高的回收价值。建议厂方立即上马一套溴素回收装置,可回收溴素 600 kg/d ,创造直接经济效益达 5 100 元/ d 。溴化氢被去除后,废水 COD 也降至 2 570 mg/L ,更有利于后续处理。

6 结论

采用渗金属床/臭氧氧化/ A^2O 工艺处理医药中间体废水,运行结果表明,系统工艺及参数选择合理、运行稳定,出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准。砂滤出水可部分回用于全厂冷却水循环系统,减少了自来水消耗量。特别是采用臭氧氧化作为预处理措施,效果较好。

电话:(025)85474805
传真:(025)85411611
E-mail:xinweinanjing@sina.com
收稿日期:2004-08-05

· 工程信息 ·

汕头市潮阳引韩供水工程

该工程是广东省“十五”规划地方建设重点项目,属跨区域、跨流域的大型引水工程。一期供水规模:10 $\times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ (2006 年完成),二期供水规模:10 $\times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ (2010 年完成),三期供水规模:20 $\times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ (2015 年完成)。一期工程包括市区输水主干管、牛田洋过海管、加压泵站、潮阳区管网改造和榕江片输水主干管工程;二、三期工程包括敷设潮南输水主管线,潮阳练江片区的和平、铜盂、谷饶、贵屿 4 镇的输水干管。工程总投资额:3.7 亿元。

(汕头市自来水总公司 纪传伟 供稿)