

焚烧法处理氯霉素生产废水

徐扣珍 陆文雄

(上海大学化学与化学工程学院, 上海 200072)

宋平 刘协民

(上海第六制药厂, 上海 200333)

摘要 采用焚烧法处理占氯霉素废水总量的60%、COD浓度为 $11.6 \times 10^4 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓废水, 被充分焚烧后的排气符合排放要求; 对COD浓度为 $1.09 \times 10^4 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀废水, 自然稀释后浓度为500—1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 再经还原-氧化二级物化处理, 其水质符合上海市工业废水排放标准

关键词 氯霉素废水, 焚烧法, 还原-氧化二级物化法, 废水处理.

Treatment of Wastewater from Producing Chloromycetin by Burning

Xu Kouzhen Lu Wenxiong

(Chemistry & Chemical Eng. College, Shanghai Univ., 200072)

Song Ping Liu Xiemin

(Shanghai Sixth Pharmaceutical Factory, 200333)

Abstract Burning high concentration wastewater which makes up 60 per cent of the wastewater from producing chloromycetin with $11.6 \times 10^4 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ COD was carried out in the test. Smoke and gases produced by efficiently burning wastewater record with emission standard. It was found that the COD concentration of wastewater reached 500—1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ when low concentration influent with $1.09 \times 10^4 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ COD was naturally diluted, then, the wastewater was treated by two-step of reduced-oxidized physico-chemical method, the quality of effluent is in keeping with Shanghai emission standard of industrial wastewater.

Keywords chloromycetin, burning method, reduced-oxidized method, wastewater treatment.

目前国内外传统处理氯霉素生产废水的工艺有生化法、物化法等, 存在COD去除率不高, 停留时间长, 占地面积大, 投资大, 处理成本昂贵, 工艺复杂等问题. 而采用焚烧法处理该生产废水达到了较好的效果.

1 氯霉素废水水质与排放量

1.1 废水水质

氯霉素生产废水主要由8种废水组成(表1). 由表1可见, 8种浓废水日排放量为 25.32m^3 , 但总排口水量达500—700 m^3 , 浓废水经稀释后COD浓度在3000—5000 mg/L 之间.

1.2 废水中污染物质的化学成分

氯霉素废水中的污染物质为乙苯、氯苯、硝基苯、对硝基苯乙酮、6次甲基四胺、甲醇、甲醛、乙醇、甲醛酯以及它们的副反应中生成的

表1 8种浓度水的水质和水量

| 编号 | 废水名称 | COD / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | pH | 日排放量 / m^3 |
|----|---------|--|-----|------------------------|
| 1 | 溴缩胺盐母液 | 287212 | 2 | 2.20 |
| 2 | 甲醛酯洗涤液 | 302702 | 10 | 0.10 |
| 3 | 溴缩水解母液 | 151674 | 2 | 4.42 |
| 4 | 溴缩酰化洗涤液 | 51763 | 4 | 8.00 |
| 5 | 溴缩合洗涤液 | 9681 | 7.2 | 3.20 |
| 6 | 还原亚胺母液 | 3405 | 12 | 1.80 |
| 7 | 拆分亚胺母液 | 14310 | 12 | 5.10 |
| 8 | 成品盐酸盐母液 | 23320 | 2 | 0.50 |
| 总计 | 排口混合废水 | 3000—5000 | 2—3 | 500—700 |

各种衍生物. 这些有机化合物是可溶的, 其化合物的颗粒直径为 10^{-6} — 10^{-7} mm, 具有很强的惰性, 采用传统的水处理工艺不能进行深度降解.

1.3 工厂综合废水水质

工厂总排放口的废水水质和上海市排放达标水质如表2所示。

2 焚烧法处理氯霉素浓废水

将表1中编号为1, 2, 3, 4, 8的废水混合处理, 其COD按算术平均值计算为116000mg·L⁻¹, 日排放量: 15.22m³·d⁻¹, pH: 1—2。

表2 废水水质及达标水质 / mg·L⁻¹

| 项目 | pH | COD | BOD ₅ | —NO | NH ₃ -N | ST/倍 | SS | 排放量 / m ³ ·d ⁻¹ |
|------|-----|-----------|------------------|---------|--------------------|-------|-------|---------------------------------------|
| 废水水质 | 2—3 | 3000—5000 | 600—1000 | 300—400 | 300—500 | < 128 | < 250 | 500—700 |
| 达标水质 | 6—9 | ≤ 100 | ≤ 30 | ≤ 5 | ≤ 15 | ≤ 100 | < 250 | 500—700 |

表3 废水焚烧过程中的理论热平衡 / kJ

| 废水有机物的放热量 | 焚烧过程的吸热量 |
|---|--|
| 放热量 Q ₁ = 7.39 × 10 ⁷ | 废水吸热量 Q ₁ = 5.10 × 10 ⁶ |
| | 废水汽化潜热 Q ₂ = 3.44 × 10 ⁷ |
| 烟气回收余热 Q ₂ = 7.24 × 10 ⁶ | 过热蒸汽吸热量 Q ₃ = 1.63 × 10 ⁷ |
| 总放热量 Q ₁ + Q ₂ = 8.11 × 10 ⁷ | 总吸热量 Q ₁ ' + Q ₂ ' + Q ₃ ' = 5.58 × 10 ⁷ |

有机物燃烧放出的热量足以补偿废水焚烧所需要的热量和焚烧炉自身的热损失。仅在焚烧炉点火升温时需要300—400kg工业原煤提供热量。但在设计中考虑焚烧炉为连续运行, 每月点火操作仅需作1—2次考虑。因此在处理成本中原煤的消耗量是很小的。

2.2 工艺流程

焚烧法处理流程见图1。

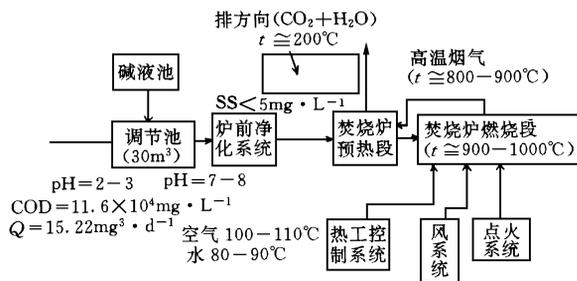


图1 工艺流程

2.3 焚烧法处理排出的烟气组成

废水中有机物经焚烧后, 将以烟气的形式排入大气。将氯霉素焚烧后的烟气成分及典型的锅炉烟气成分同时列于表4。

表4表明, 焚烧炉排出的烟气与典型的锅炉烟气组成基本相似, 其浓度比锅炉烟气浓度低,

2.1 理论热平衡

利用高温下化学燃烧反应, 将废水中的有机物经过燃烧反应后生成对环境影响甚微(在国家规定的排放标准之内)或无害物质, 从而达到深度处理的目的。

浓废水在焚烧炉焚烧过程中的热平衡计算结果列于表3。

表3表明: 废水在焚烧过程中, 由废水中有

都在排放标准之内。

3 还原-氧化二级物化法处理氯霉素稀废水

3.1 稀废水处理前的水质

除将5种浓废水引出进行焚烧法处理外, 还有3种废水。其水质按算术平均值计算为: COD = 10900mg·L⁻¹, 日排放量: 10.10m³·d⁻¹。

假定全厂的车间排水量仍为500—700m³·d⁻¹, 则全厂的总排放口的浓度如表5所示。根据表5中2种不同的水质、浓度, 决定稀废水处理的不同方案。

3.2 稀废水处理工艺的选择

表6数据表明, 好氧生物法、好氧生物-物化法二级处理、二级物化法等3种工艺流程的试验结果都达不到排放标准。还原-氧化二级处理工艺却达到了深度处理的要求, 各项指标均达到了国家或上海市排放标准。为此, 对还原-氧化二级处理工艺进行研究和讨论。

以铁粉作为还原剂, 以氯气作为催化剂, 反应方程式如下:

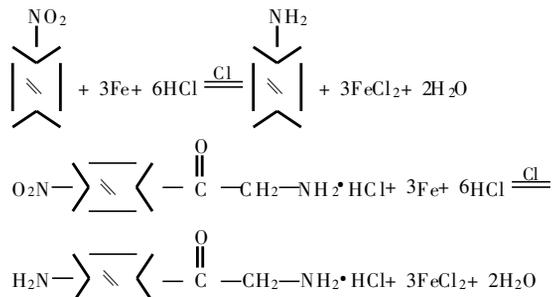


表4 烟气组成/ %

| 名称 | CO ₂ | H ₂ O | CO | O ₂ | SO ₂ | NO _x | P ₂ O ₅ /mg·m ⁻³ | SS/mg·m ⁻³ |
|--------|-----------------|------------------|-------|----------------|-----------------|-----------------|---|-----------------------|
| 焚烧炉烟气 | 5—6 | 85—90 | ≤ 0.1 | ≤ 1.0 | | < 100 | | < 1.2 |
| 典型锅炉烟气 | 12—13 | 7—10 | ≤ 0.1 | ≤ 1.0 | 0.5—1 | 100—200 | < 0.2 | < 2.0 |

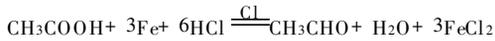
表5 稀废水的水质(总排口)/mg·L⁻¹

| 水源 | COD | BOD ₅ | NH ₃ -N | —NO ₂ | pH | 日排放量/m ³ ·d ⁻¹ |
|----|----------|------------------|--------------------|------------------|-----|--------------------------------------|
| 1# | 800—1000 | 200—250 | 30—50 | 20—30 | 2—3 | 300 |
| 2# | 450—600 | 120—150 | 20—30 | 12—20 | 3—4 | 700 |

表6 稀废水处理工艺的选择

| 工艺 | pH | COD/mg·L ⁻¹ | | | BOD ₅ /mg·L ⁻¹ | | | NH ₃ -N/mg·L ⁻¹ | | —NO ₂ /mg·L ⁻¹ | |
|----------|---------|------------------------|-------|------|--------------------------------------|------|------|---------------------------------------|----|--------------------------------------|-----|
| | | | | 去除率 | | | 去除率 | | | | |
| | | 进口 | 出口 | / % | 进口 | 出口 | / % | 进口 | 出口 | 进口 | 出口 |
| 生物好氧法 | 7—8 | 1000 | 750 | 25 | 250 | 80 | 68 | 30 | 24 | 20 | 20 |
| 生物好氧-物化法 | 7—8 | 1000 | 550 | 45 | 250 | 60 | 70 | 30 | 4 | 20 | 20 |
| 二级物化法 | 7.5—8.5 | 1000 | 250 | 75 | 250 | 40 | 84 | 30 | 4 | 20 | 10 |
| 还原-氧化法 | 7.5—8.5 | 1000 | ≤ 100 | ≥ 90 | 250 | ≤ 20 | ≥ 92 | 30 | 4 | 20 | ≤ 1 |

在此还原过程中,同样也存在有机酸类被还原,以乙酸为例的化学反应方程式为:



有机酸类(含—COOH)的稳定性很强,难处理,但被还原成醛类,则具有化学性能很活泼的醛基和酮基(R—CHO 或 R— $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}$ —H),稳定性很差,极易使其分解而达到去除的目的。

经过上述还原反应后的废水,采用钙型凝聚剂(W300型水处理系列药剂)进行处理。硝基苯乙酮经过还原反应后,已基本上转换成苯胺的衍生物,硝基去除率达到95%以上,剩余硝基含量小于1mg·L⁻¹,COD的去除率达到38%左右。废水的pH在1左右,属于强酸性废水。

第二步,采用W324药剂对强酸性废水进行中和和化学沉淀反应,然后再进行混凝。所用的药剂属于复合配方,并在同一设备中完成。在稀废水的处理中,COD的去除率为76%左右,

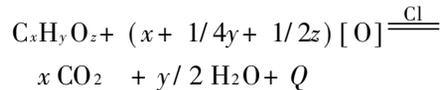
表7 还原-氧化二级物化处理结果/mg·L⁻¹

| 处理工艺 | pH | COD | BOD ₅ | ST | NH ₃ -N | —NO ₂ | SS |
|---------|-------|------|------------------|------|--------------------|------------------|--------|
| 原稀废水 | 2—3 | 964 | 241 | 64 | 463 | 20 | 50 |
| 一级还原处理 | 8—8.5 | 230 | 46 | 8 | 4.0 | < 1.0 | < 10 |
| 二级氧化处理 | 8—8.5 | 70 | 18.6 | 1—2 | 4.0 | < 1.0 | 5 |
| 总去除率/ % | | 92.7 | 92.0 | 96.8 | 99.0 | > 97.0 | ≥ 90.0 |

4 结论

(1) 浓废水有机物平均含量为11.6%, 占总废水量的60%, 经焚烧处理后其烟气组成与锅炉烟气基本相似, 在排放标准内。理论分析有机物燃烧放出的热量为焚烧时吸收热量的1.32

BOD₅的去除率为80%左右, 硝基的去除率为95%, NH₃-N的去除率为98%。这表明所处理的水质已完全满足排放的要求。如果中心污水处理厂接受进行最终处理, 则工厂的处理工作到此为止。如果工厂需要进行达标直接排放, 尚需进行扫尾的终极处理。这时可采用化学氧化法处理, 其化学反应方程式为:



为了增加在液相中的反应速度, 需选用适当的催化剂。当COD在300mg·L⁻¹左右时, 其处理费用一般工厂尚能承受。常用的氧化剂有液氯, 次氯酸钙和双氧水等, 其中液氯最便宜, 次氯酸钙和双氧水的费用略高, 但使用方便。

采用还原-氧化二级物化处理分段效果如表7所示。表7数据表明, 氯霉素稀废水经处理后, 各项控制指标全部达到国家和上海市规定的排放标准。

倍, 如果利用烟气余热则增加到1.45倍。

(2) 低浓度废水有机物含量为1.09%, 占总废水量的40%, 采用还原-氧化二级物化法处理可达到废水排放标准。并具有工艺简单、占地小、投资省的优点。