

对羟基苯甘氨酸生产废水的处理工艺研究

郭长虹^{1,2} 潘 峥² 刘怀胜¹

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉 430070;

2. 许昌市环境监测站, 许昌 461000)

摘 要 对羟基苯甘氨酸废水属于高浓度难处理有机废水, 针对生产工艺的特点, 采取了废水分类处理的新路线。试验结果表明, 高浓度废水经过物化处理后, 苯酚的回收率达到 95%, 每日回收硫酸铵约 6 t; 低浓度废水采取水解酸化-接触氧化-沉淀-活性炭吸附工艺是可行的, COD、BOD₅、NH₃-N 及挥发酚的总去除率分别为 95.6%、94.6%、93.7% 和 99%。

关键词 对羟基苯甘氨酸 高浓度有机废水 蒸发 水解酸化 生物接触氧化

中图分类号 TQ460.9 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)02-0064-05

Study on treatment process of D-p-hydroxyphenylglycine wastewater

Guo Changhong^{1,2} Pan Zheng² Liu Huaisheng¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070;

2. Xuchang Municipal Environmental Monitoring Station, Xuchang 461000)

Abstract D-p-hydroxyphenylglycine wastewater is a high concentration organic wastewater difficult to be treated. In accordance with the technological features of D-p-hydroxyphenylglycine production, this experiment adopts a new route for wastewater classification. Experiment shows that the rate of phenol recovery reaches 95% after physico-chemical treatment of high concentration wastewater; about six tons of ammonium sulphate is extracted daily. It is feasible to process the low-concentration organic wastewater by means of hydrolysis acidification-biological contact oxidation-precipitation-activated carbon absorption. The total removal rates of COD, BOD₅, NH₃-N and the volatile phenol are 95.6%, 94.6%, 93.7%, and 99% respectively.

Key words D-p-hydroxyphenylglycine; high concentration organic wastewater; evaporation; hydrolytic acidification; biological contact oxidation

对羟基苯甘氨酸是一种重要的医药中间体, 化学名为 D- α -氨基对羟基苯乙酸, 分子式为 C₈H₉NO₃, 分子量为 167.16, 纯品外观为白色针状结晶, 熔点 240 °C (分解)。作为一种医药中间体, D-对羟基苯甘氨酸主要用于 β -内酰胺类半合成抗生素的生产, 如在羟苄青霉素 (阿莫西林)、头孢羟基苄 (欧意)、头孢氨苄 (先锋 IV) 等广谱抗生素的合成生产中, D-对羟基苯甘氨酸是必不可少的侧链酸^[1]。这些由 D-对羟基苯甘氨酸作为中间体合成得到的抗菌药物抗菌谱广, 在临床上的应用越来越广泛。

对羟基苯甘氨酸的生产技术是有机精细化工中的高新技术, 其基本原理是, 苯酚和乙醛酸在氨化剂的作用下生成 DL-对映体, 将 DL-对映体与拆分剂反应生成结合物盐, 再将 D-对映体和 L-对映体分开^[2]。全部生产过程大体上可分合成、精制、拆分、纯化、氨解、消旋六大单元工序, 生产工艺比较复杂,

产污环节较多, 给废水的处理增加了难度。

1 废水水质特征

对羟基苯甘氨酸废水属于高浓度难处理有机废水, 该废水不仅 COD 高、色度大、无机酸含量多, 而且含有大量苯酚、含氮化合物, 难生物降解, 尚无现成的处理工艺可借鉴^[3]。本文结合河南四通精细化工有限公司现场实际, 对生产对羟基苯甘氨酸产生废水进行了监测分析, 结果如下: pH 为 4.5、COD 为 50 000 mg/L、挥发酚为 7800 mg/L、氨氮为 7600 mg/L。

由此可知, 这类高浓度有机废水有着浓度高、成分复杂、有毒有害的特点, 如未经处理就排放水体,

收稿日期: 2006-06-23; 修订日期: 2006-09-05

作者简介: 郭长虹 (1966~), 男, 博士研究生, 主要从事水污染控制工程设计及环境监测方面的研究。

E-mail: changhong596@126.com

会使水体遭受污染,带来严重的环境问题。另外,废水的可生化性较差,BOD/COD 小于 0.3。高浓度有机废水成分也较为复杂,往往含有生产原料、半成品、副反应产物和多种无机盐,废水散发出刺鼻的恶臭,给周围环境造成不良影响,具有较强的酸性。

2 工艺方案与分析方法

2.1 工艺方案

2.1.1 工艺路线选择

高浓度有机废水的综合治理在我国一直未得到根本解决,特别是对难生物降解的高浓度有机废水的治理更为困难。如果含苯酚、硫酸铵等废液直接排入废水中,其 COD 浓度可高达 55 000 ~ 60 000 mg/L,对于这样的废水,要把 COD 降解到 150 mg/L 以下,其去除率必须在 99.7% 以上;并且,高浓度苯酚对生化处理来讲属于有毒有害基质,会抑制微生物的生长,从而导致处理效率低下。技术上的难度和经济上的负担都比较高,初步概算,仅该项水处理的投資就要达 400 万元左右。另外,处理技术工艺复杂,而且操作上稍有不慎就会造成超标排放^[4]。针对项目生产工艺的特点及各工序产生废水的污染物排放情况,本着清洁生产及废物回收利用的原则,决定采取废水分类处理的新路线,把本项目的废水划分为高浓度有机合成废水和低浓度混合废水,对

这 2 类水进行分别收集、分别处理。

(1)高浓度合成废水:日产生量为 40 m³,这部分废水中含有大量未反应完的苯酚(约 480 kg 酚/d)及副产品硫酸铵(约 6000 kg 硫酸铵/d),主要为合成工段的工艺排放废水。高浓度有机废水处理采取的工艺流程见图 1。

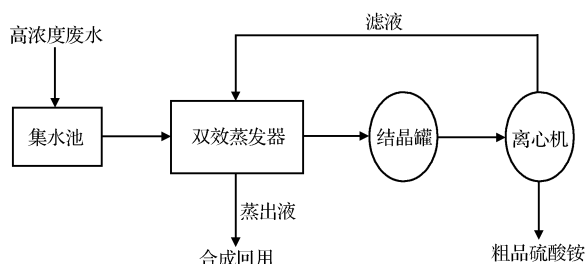


图 1 高浓度有机废水处理的工艺流程

Fig. 1 Technical process for treatment of highly concentrated organic wastewater

(2)低浓度混合废水:日产生量为 30 m³,主要为冲洗设备、地面及检修排放废水,各生产工段均有排放,污染物主要有 COD、BOD、氨氮和 SS 等。为减轻生化处理负荷,对该部分废水预先要进行稀释处理。低浓度混合有机废水处理采取的工艺流程见图 2。

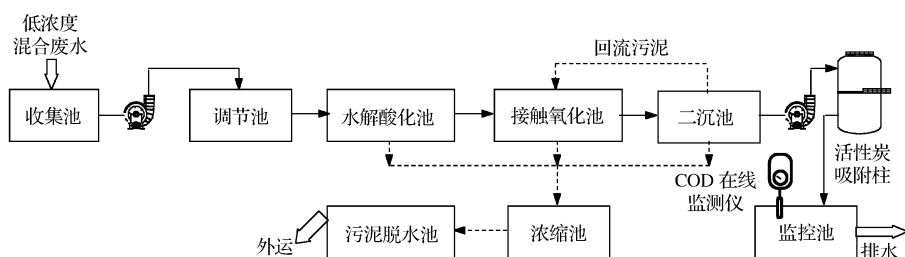


图 2 低浓度混合有机废水处理的工艺流程

Fig. 2 Technical process for treatment of low concentration mixing organic wastewater

2.1.2 主要构筑物及设备参数

双效蒸发器:处理能力 50 m³/d,1 套。搪玻璃结晶罐:容积 5000 L,2 个。离心机:SS1200,2 台。调节池:钢筋混凝土结构,10 m × 5 m × 2.5 m,1 座。水解酸化池:钢筋混凝土结构,5 m × 7 m × 5 m,1 座。接触氧化池:钢筋混凝土结构,内装复合调料,6.8 m × 15 m × 5 m,1 座。二沉池:钢筋混凝土结构,10 m × 3 m × 5 m,1 座。污泥浓缩池:钢筋混凝土结构,3 m × 3 m × 3 m,1 座。活性炭滤柱:处理能

力 $Q = 80 \text{ m}^3/\text{h}$,2 台。

2.2 分析方法和仪器

pH 采用 HANNAHI9025 型 pH 酸度计;COD 采用重铬酸钾法;BOD₅ 采用稀释与接种法;NH₃-N 采用纳氏试剂比色法,723G 型分光光度计;色度采用稀释倍数法。

3 高浓度废水处理试验结果及分析

从 2005 年 12 月 10 日 ~ 29 日连续 10 d 对高浓

度废水处理情况进行监测,对主要项目进行了分析研究。

3.1 苯酚回收效果

废水经过双效蒸发器蒸发浓缩后,蒸发排出液主要以有机酚类杂质为主,这部分排出液约占废水的65%左右,随蒸汽冷凝水直接进入合成工段做为工艺用水回收利用。苯酚回收率曲线见图3。

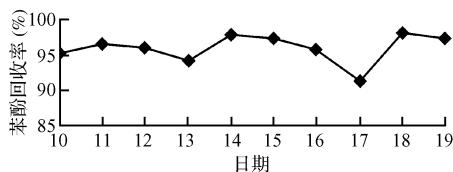


图3 苯酚回收率曲线

Fig.3 Recovery rate curve of phenol

由图3可以看出,通过高浓度废水处理设施后,苯酚的回收率一般为95%左右,剩余部分又与高浓度废水来水进行混合而继续循环处理。

3.2 硫酸铵回收效果

废水经双效蒸发器浓缩蒸发、结晶、离心处理后,回收了大部分的粗硫酸铵(约6000 kg),剩余的含氨浓缩液约为5000 kg,可再次进入蒸发浓缩系统以回收剩余的粗硫酸铵。通过试验,分析废水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效率以及回收硫酸铵的情况,分别见

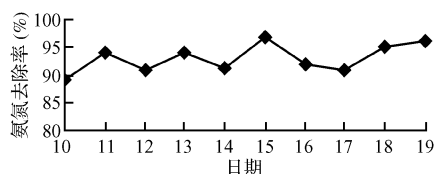


图4 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效率曲线

Fig.4 Removal efficiency curve of $\text{NH}_3\text{-N}$

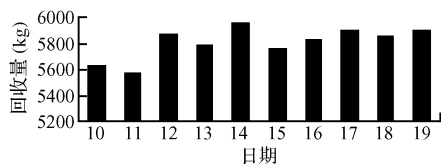


图5 粗品硫酸铵回收情况

Fig.5 Recycling situation of ammonium sulphate

曲线图4和图5所示。从试验结果可知,废水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率平均达到95%左右,大部分都转化为粗品硫酸铵,每天可以回收硫酸铵近6000 kg。经过多次浓缩的废水只剩下极少一部分约 $2 \sim 3 \text{ m}^3/\text{d}$,

这部分废水再次循环与高浓度废水混合进行浓缩。

4 混合有机废水处理试验结果及分析

对低浓度混合有机废水采取了生化处理,即水解酸化-好氧生物接触氧化-沉淀-活性炭吸附工艺。2006年3月10日~4月9日对低浓度混合废水进行主要项目的分析测试及处理情况的研究。混合有机废水的进水水质如下:pH为6~7、COD为2940 mg/L、 BOD_5 为596 mg/L、挥发酚为6.77 mg/L、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为48.6 mg/L。

4.1 生化系统对COD去除效果及结果分析

4.1.1 COD去除率变化分析

图6为COD总去除率变化曲线。

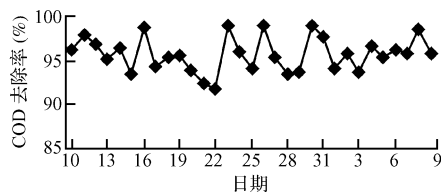


图6 水处理系统COD总去除率曲线

Fig.6 Total removal rate curve of COD of water treatment system

由图6可知:

(1)对COD总的去除率一般在92.4%~96.9%之间波动,平均去除率为95.6%。

(2)因3月15日车间内进行检修以及发生于3月28日和29日进水水质波动较大的现象,从处理情况来看,COD的去除率并没有出现太大的波动,分别为93.4%、93.7%和98.9%,这也证明了该生化处理系统具有较强的抗冲击负荷的能力。

4.1.2 HRT对COD去除效果分析

选择合适的停留时间是保证最佳去除效果的重要参数之一。图7为HRT与COD去除率的关系曲线。

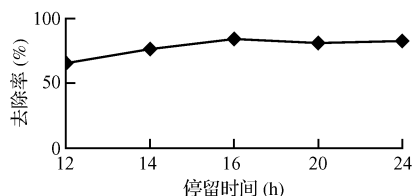


图7 水力停留时间与COD去除率的关系

Fig.7 Relationship between HRT and COD removal rate

从图 7 可知, $HRT < 16\text{ h}$ 时, COD 的去除率均低于 76.9%; 当 $HRT > 16\text{ h}$, 随着时间的延长, COD 的去除率变化并没有太大的变化, 基本在 84.3% 以下。因此, $HRT = 16\text{ h}$ 是 COD 去除率效果最好的水力停留时间, 应作为平常运行管理的基本参数。

4.1.3 主要处理单元 COD 去除率分析

低浓度混合有机废水的主要处理单元有水解酸化池、好氧生物接触氧化池及物理处理单元(包括二沉池和活性炭吸附柱)。图 8 为各主要处理单元的 COD 去除率占水处理系统总去除率的百分数。

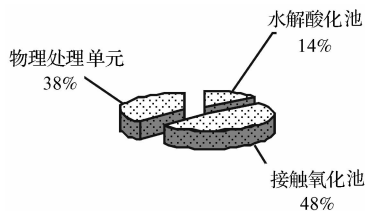


图 8 主要处理单元 COD 去除率

Fig. 8 Removal rate of COD of main processing units

4.2 对 BOD_5 、挥发酚、 NH_3-N 等去除效果分析

图 9 为混合废水处理系统对 BOD_5 、挥发酚及 NH_3-N 的总去除率曲线。

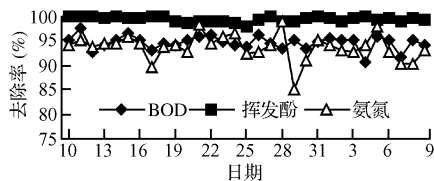


图 9 BOD_5 、挥发酚、 NH_3-N 总去除率曲线

Fig. 9 Total removal rate curves of BOD_5 , volatility phenol and NH_3-N

4.3 水解酸化对废水可生化性影响分析

图 10 为生化系统进水、水解酸化出水及总出水的 BOD_5 、COD 和 BOD_5/COD (B/C) 值的变化情况。

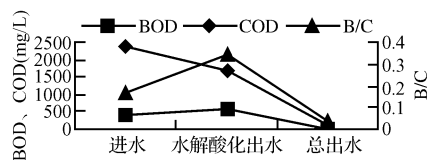


图 10 水解酸化对废水可生化性的提高

Fig. 10 Increasing the biodegradability of hydrolytic acidification situation

经水解酸化预处理后, 运行结果表明, 出水 B/C 值增加, 提高率接近 50%, 说明废水的可生化性能得到较大的改善, 将有利于后续好氧化的处理。水解酸化池去除率并不是很高, 其出水 COD 也并不能达标, 这是酸化发酵过程的特点所致。

4.4 活性炭吸附效果分析

经过二沉池沉淀处理后的水质较排放要求还高, 有必要进行后续的深化处理。采取活性炭吸附过滤后, 其出水的水质有了较大的改善, 图 11 为进出活性炭吸附柱各监测分析项目浓度(平均值)的变化图。

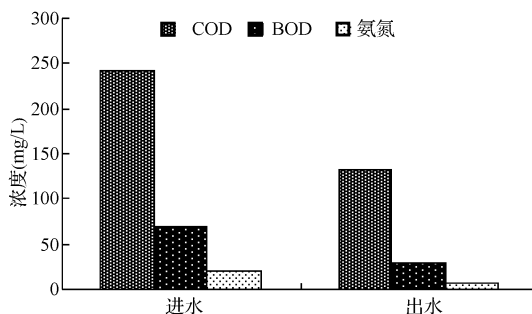


图 11 活性炭吸附柱处理情况

Fig. 11 Processing situation of activated charcoal adsorption column

4.5 废水排放情况分析

对废水的排放水质进行分析监测, 采样地点选择在厂区的总外排口处, 结果见表 1。

表 1 废水排放监测分析结果

Table 1 Analytical result of discharge wastewater

项 目	pH	COD (mg/L)	BOD_5 (mg/L)	NH_3-N (mg/L)	挥发酚 (mg/L)	色度 (度)	悬浮物 (mg/L)
监测结果	8.6	113	13.8	4.81	0.011	75	137
标准限值	6~9	300	30	50	0.5	80	150
达标情况	达标	达标	达标	达标	达标	达标	达标

从分析结果可知,河南四通精细化工有限公司废水总排放口的水质达到《污水综合排放标准》GB8978-1996 中二级标准(医药原料药企业)的要求。

4.6 生化降解动力学分析

4.6.1 动力学模型

根据顾夏声^[5]所提出的接触氧化动力学模型,可得:

$$U = \frac{Q(S_0 - S_e)}{NA} \quad (1)$$

$$U = \frac{U_{\max} S_e}{K_s + S_e} \quad (2)$$

式中: U —单位面积填料基质去除速度($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$);
 $U_{\max}$ —单位面积填料基质最大去除速度($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$);
 S_0 —进水基质浓度(mg/L); S_e —出水基质浓度(mg/L); K_s —饱和常数,也称半速度常数(mg/L); N —曝气池填料体积(m^3); A —填料比表面面积(m^2/m^3); Q —废水流量(m^3/d)。

因基质中存在不可降解物质,设其浓度为 S_n ,而且当基质浓度很低时,(2)式可写为:

$$U = K(S_e - S_n) \quad (3)$$

经整理,可得:

$$\frac{1}{U} = \frac{K_s}{U_{\max}} \cdot \frac{1}{S_e - S_n} + \frac{1}{U_{\max}} \quad (4)$$

根据以上公式,利用图解法,可求得 S_n 、 $U_{\max}$ 及 K_s 。

4.6.2 动力学常数的求定

由试验数据,利用图12和图13求得接触氧化处理混合废水的基质降解动力学参数 $S_n = 90 \text{ mg}/\text{L}$, $U_{\max} = 1.33 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$, $K_s = 1563.7 \text{ mg}/\text{L}$ 。其动力学模型为:

$$U = \frac{1.33(S_e - S_n)}{1563.7 + (S_e - S_n)} \quad (5)$$

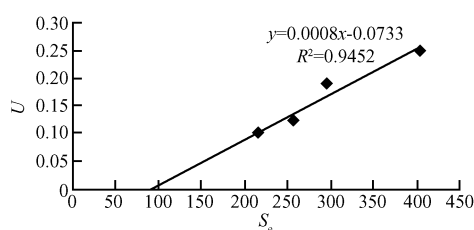


图12 图解法求参数 S_n

Fig. 12 Evaluation of parameter S_n with graphic method

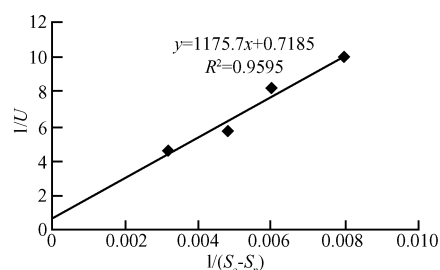


图13 图解法求参数 $U_{\max}$ 及 K_s

Fig. 13 Evaluation of parameter $U_{\max}$ and K_s with graphic method

5 结 论

(1)高浓度有机废水的苯酚回收率达到了95%,并全部回用于对羟基苯甘氨酸生产的合成工段。每天可以提取硫酸铵约6 t,作为副产品进行出售。该水处理工艺不仅具有良好的环境效益,而且具有明显的经济收益。

(2)低浓度混合有机废水的处理采用水解酸化-好氧生物接触氧化-沉淀-活性炭吸附工艺,COD的总去除率达到95.6%, BOD_5 的总去除率为94.6%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 的总去除率为93.7%,挥发酚的总去除率为99.0%。经此水处理设施后,出水达到外排要求。

(3)在本试验中求得低浓度混合废水的动力学模型: $U = \frac{1.33(S_e - S_n)}{1563.7 + (S_e - S_n)}$,可作为同类工程设计的参考依据。

参 考 文 献

- [1] 蔡照胜,李国云. D-对羟基苯甘氨酸的开发应用. 化工科技市场, 2002, 25(11): 23 ~ 26
- [2] Kim Dong-Man, Kim Hak-Sung. Enzymatic synthesis of D-p-hydroxyphenylglycine from DL-p-hydroxyphenylhydantoin in the presence of organic cosolvent. Enzyme and Microbial Technology, 1993, 15(6): 530 ~ 534
- [3] 陆雪梅,邹家庆. D-HPG 废水的预处理. 南京工业大学学报, 2002, 24(4): 94 ~ 96
- [4] Sidwick J. M. Water and wastewater management in the chemical industry. Chemical Age of India, 1985, 36(1): 53 ~ 60
- [5] 顾夏声. 废水生物处理数学模式(第二版). 北京:清华大学出版社, 1993. 158 ~ 164