

甲磺胺制药废水废气处理工艺研究及设计

段云霞^{1,2}, 曾 猛¹, 石 岩², 吕晶华², 侯 冀²

(1. 天津市环境保护科学研究院, 天津 300191; 2. 天津市联合环保工程设计有限公司, 天津 300191)

摘 要: 甲磺胺制药废水属于高含盐、难降解有机废水, 具有成分复杂、水质波动大、可生化性差、有生物毒性等特点。采用超强絮凝沉淀/三效蒸发/水解酸化/接触氧化/炭滤塔组合工艺处理该类废水, 运行结果表明, 该工艺运行稳定且出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 的一级标准。废气通过喷淋系统洗涤后, 洗涤废水回到废水处理系统中, 洗涤后尾气则通过吸附塔达到《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996) 后高空排放。

关键词: 甲磺胺制药废水; 三效蒸发; 接触氧化池; 炭滤塔

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)12-0083-05

Research and Design of Methyl-sulfamoylbenzoate Pharmaceutical Wastewater and Waste Gas Treatment Process

DUAN Yun-xia^{1,2}, ZENG Meng¹, SHI Yan², LYU Jing-hua², HOU Ying²

(1. Tianjin Academy of Environmental Science, Tianjin 300191, China; 2. Tianjin United Environmental Protection Engineering Design Co. Ltd., Tianjin 300191, China)

Abstract: The pharmaceutical wastewater from methyl-sulfamoylbenzoate production is a kind of refractory organic wastewater characterized by high salinity, complicated pollutants composition, drastic water quality fluctuation, poor biodegradability and biological toxicity. The combined process of enhanced flocculation, three-effect evaporator, hydrolysis acidification, contact oxidation and carbon filter was used to treat the wastewater. The results showed that the performance of the combined treatment process was stable and reliable, and the effluent quality could steadily meet the requirements of the first level criteria specified in the *Integrated Wastewater Discharge Standards* (GB 8978 - 1996). After treatment by the spray tower and adsorption tower, the exhaust gas was discharged at high altitude. While the washing wastewater returned to the combined treatment process for further purification. The exhaust gas could meet the standard specified in *Integrated Emission Standard of Air Pollutants* (GB 16297 - 1996).

Key words: methyl-sulfamoylbenzoate wastewater; three-effect evaporator; contact oxidation tank; carbon filter

宁夏某精细化工有限公司年产1万吨甲磺胺、2万吨精萘和1万吨氯磺酸。甲磺胺等物质是生产樟脑、除草剂苯磺隆的主要原料, 同时还是糖精、染料

及医药生产的中间物。在生产过程中排放的废水色度深, 成分复杂, 含有多种芳香烃类化合物和有毒的有机溶剂, 如邻氨基苯甲酸甲酯、邻苯甲酰磺酰亚

胺、甲醇、邻氯苯甲酸甲酯、苯酐等。除此之外,废水中还含有大量的铜离子和硫酸盐、亚硫酸盐、硝酸盐等无机盐,盐含量高达12%,属典型的高含盐难降解有机废水。此类废水采用传统的厌氧、好氧等生化处理工艺很难有效降解,膜技术也不适用^[1]。鉴于此,提出先通过物化方法将废水中悬浮物质和部分有机污染物去除^[2],然后采用三效蒸发技术去除废水中盐分,再进行传统生化处理的组合工艺,并将该组合工艺应用到实际工程中,建设了400 m³/d的废水脱盐及污染物去除工程,使出水水质达到了《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准。整个废水处理系统密闭,收集的尾气和工业废气通过碱性喷淋塔洗涤后,进一步通过活性炭吸附塔吸附处理,在20 m高空达标排放。

1 废水处理系统

1.1 废水来源及进、出水水质

在生产甲磺胺、精萘时,其工艺是将邻苯二甲酸酐酰氨化制成邻氨基甲酸甲酯,经过重氮、置换、氯化、氨化、环化而成,产生的废水分酯化废水、置换废水和洗料废水三部分,首先对废水进行预处理。将含铜离子的置换废水和酯化废水混合,通过碱溶、酸提分步获得氢氧化铜沉淀和邻氨基苯甲酸甲酯物质^[3,4]。多余的置换废水投加铁刨花,在60℃时析出单质铜^[5]。

通过以上预处理措施,将废水中的邻氨基苯甲酸甲酯和铜离子进行资源回收,预处理后出水和洗料废水混合后进入废水处理系统。废水排放量为400 m³/d,考虑可能产生不可预见的废水量,设计处理量确定为20 m³/h。混合后废水水质及设计出水指标见表1。

表1 进、出水水质

Tab. 1 Quality of influent and effluent

项 目	进水	出水
pH 值	6~9	6~9
COD/(mg·L ⁻¹)	11 500	≤50
BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	3 200	≤20
SS/(mg·L ⁻¹)	200~300	≤50
TN/(mg·L ⁻¹)	93.9	≤35
氨氮/(mg·L ⁻¹)	32.5	≤15
TDS/(g·L ⁻¹)	12.3	—
氯化物/(mg·L ⁻¹)	60 800	—
磷酸盐/(mg·L ⁻¹)	0.13	≤0.5
色度/倍	1 000	≤50

1.2 废水处理工艺流程

该厂废水来自不同的生产工段,废水水质、水量随时间波动很大。通过配水装置可使水量得以调节,水质得以均化,水质变为中性,以保证后续处理过程正常进行。

调节池出水通过提升泵进到气浮设备,通过加入特殊的强化絮凝剂去除SS和部分COD,出水进行三效蒸发,去除盐分后进入水解酸化池,将其中难生物降解的有机物转变为易生物降解的有机物,提高废水的可生化性,以利于后续的好氧处理。出水进入到接触氧化池,通过活性污泥降解水中大部分污染物,出水通过炭滤塔过滤后回到清水池暂存后再外排。

整个废水处理系统密闭,收集系统的尾气和工业废气通过吸风机吸入喷淋塔进行洗涤,洗涤废水通过中间水池进到生化反应池,尾气进一步通过活性炭吸附塔吸附处理,在20 m高空达标排放。

废水、废气处理系统工艺流程见图1。

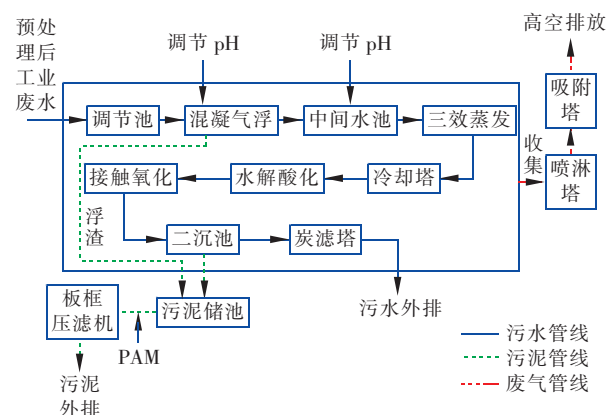


图1 废水废气处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater and exhaust gas treatment process

1.3 主要构筑物及设备

① 调节池。钢筋混凝土结构,有效容积为120 m³,停留时间为7 h,穿孔管曝气起搅拌作用,使废水混合均匀。池内设置2台提升泵(1用1备, $Q=20\text{ m}^3/\text{h}$, $H=100\text{ kPa}$, $N=1.5\text{ kW}$),通过液位浮球可自动控制提升泵的启停。

② 混凝气浮池。加压溶气气浮一体化装置,碳钢防腐材质,分为加药反应池和气浮池。设备整体含溶气系统、加药系统、刮渣系统,置于中间水池上方。停留时间约为30 min,设置加药系统4套,分别投加氧化剂、碱、助凝剂,主要去除废水中的悬浮

物和溶解态 COD。

③ 中间水池。中间水池为钢筋混凝土结构,有效容积为 308 m^3 ,停留时间为 18 h,起过渡缓冲作用。设置 2 台提升泵(1 用 1 备, $Q=20 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=350 \text{ kPa}$, $N=7.5 \text{ kW}$),通过液位浮球自动控制提升泵的启停。

④ 三效蒸发单元。地上结构成套装置,设计蒸发量为 $20 \text{ m}^3/\text{h}$ 。由于废水中氯离子含量较高会对设备产生腐蚀作用^[6],所以蒸发设备热交换器选用耐腐蚀钛材制作。为了防止废水蒸发过程中盐分结晶沉积,设备采用强化浓缩搅拌和强制循环,以提高系统传热和蒸发效率,避免管道堵塞。该单元对盐度去除率达到 98%~99%,蒸发后出水釜残有白色结晶析出,结晶体积占浓缩母液体积的 50%,釜残离心后废水回到处理前端,混合盐为硫酸钠和氯化钠,渣滓按照危险废弃物交有资质单位处置。冷凝出水浅黄色,有异味,蒸馏水中含分子质量较小的有机物,可生化性较好。经过冷却塔降温,废水温度 $<35 \text{ }^\circ\text{C}$ 后进入后续处理工艺进一步去除 COD。蒸发系统设置有进水泵、中间循环泵、强制循环泵、搅拌机、出料泵、冷凝水泵等装置。

⑤ 水解酸化池。水解酸化池为钢筋混凝土结构,有效容积为 308 m^3 ,停留时间为 18 h。池内设弹性填料,填料片间距为 200 mm,既可以增大废水与污泥的接触面积,有利于水解酸化反应的进行,又可对污泥起固定作用,增强悬浮物去除效果。池底铺设穿孔曝气管,通入压缩空气起到搅拌作用,使废水混合均匀,出水溢流到接触氧化池,运行时 $\text{DO} \leq 0.4 \text{ mg/L}$ 。

⑥ 接触氧化池。钢筋混凝土结构,分成 4 个单元,有效容积为 880 m^3 ,停留时间为 54 h,池内设有聚氨酯组合填料,填充体积为 240 m^3 ,池底铺设微孔曝气系统,内部留有溢流口,废水通过溢流进入二沉池。

⑦ 炭滤塔。尺寸为 $\varnothing 1.8 \text{ m} \times 3.0 \text{ m}$,内衬防腐。二沉池出水通过炭滤塔进入清水池,达到综合排放标准后排放。

⑧ 污泥储池。设置污泥浓缩池 2 座,一座储存化学污泥泥渣,有效容积为 45 m^3 ;另一座储存生物污泥泥渣,有效容积为 58 m^3 。化学污泥泥渣和多余的生物污泥泥渣进入污泥浓缩池,排出上清液,浓缩污泥经过板框压滤机脱水,泥饼外运。

⑨ 碱喷淋塔。尺寸为 $\varnothing 1.2 \text{ m} \times 2.2 \text{ m}$,内衬防腐。分塔体、塔板和填料。工业废气总收集管的管径为 DN80,百米压降按纯空气 $0.01 \text{ kPa}/100 \text{ m}$ 来计。设引风机 2 台(1 用 1 备, $Q=400 \sim 500 \text{ m}^3/\text{h}$, $N=0.75 \text{ kW}$)。

⑩ 吸附塔。尺寸为 $\varnothing 1.6 \text{ m} \times 2.5 \text{ m}$,内衬 3 mm 厚耐酸碱玻璃钢,外部二度防锈底漆,二度面漆。

⑪ 其他。综合设备间位于厂区车间内,设有混凝气浮 1 座、加药系统 4 套、污泥罐 1 套、气动隔膜泵 2 台(1 用 1 备)、板框压滤机 1 套、就地电控 1 套。配电控制室内设有电控柜 1 套。风机房内设罗茨风机 2 台(1 用 1 备, $Q_s=11.23 \text{ m}^3/\text{min}$, $P=63.7 \text{ kPa}$, $N=22 \text{ kW}$)。

2 系统运行情况

该废水处理设施正式运行后,系统出水水质一直稳定达标。部分水质优于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准。表 2 为多个单元多次取水检测的平均值。

表 2 各单元处理效果

Tab. 2 Treatment effect of each unit

项目	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	BOD ₅ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氨氮/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总磷/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TDS/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
废水调节池	11 500	2 000 ~ 2 880	32.5	1.2	300	12.3
气浮池	5 800 ~ 8 000	1 600 ~ 2 240	32.5	0.84	50	11.98
三效蒸发	2 150	660	26.2	0.68	15	<0.3
水解酸化	1 000 ~ 1 540	340 ~ 520	13.2	0.25	20	<0.3
接触氧化池	110 ~ 120	20 ~ 24	3.1	0.04	13	<0.3
炭滤塔	<45	<15	<5	<0.4	<5	<0.3

该项目采用碱液喷淋塔,喷淋液采用 30% 的氢氧化钠溶液,废气和吸收液在塔内逆向运动,废气由塔底进入,吸收液从塔顶进入,采用喷淋方式分散成小液滴,可有效增大废气和吸收液的接触面积,确保吸收效率。

废气经处理后 SO_2 、氯化氢和氯气的排放浓度分别为 43、5 和 2 mg/m^3 ,排放速率分别为 0.19、0.02 和 0.01 kg/h ,污染物排放浓度、排放速率和排气筒高度均满足《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)。

2.1 强化絮凝

通过加入聚合硫酸铁(PFS)和特殊的絮凝剂(羟乙基田菁胶溶液)去除SS和部分有机污染物,强化絮凝能够除去大部分芳香类化合物,避免废水蒸发时发泡发粘,减少堵塞和喷液现象。尽管采用CaO、MgO作助凝剂时^[2], Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与带正电的多核聚铁离子协同作用,促进细小颗粒及一些大的有机分子的絮凝和凝聚的速度更快,但是考虑到后续废水要进入三效蒸发,钙、镁离子对容易结垢的蒸发设备影响较大,因此选用NaOH作助凝剂。试验表明,PFS投加量为800 mg/L,投加NaOH作助凝剂、羟乙基田菁胶溶液作絮凝剂进行强化絮凝,COD平均去除率为30%~50%。

2.2 三效蒸发^[7]

三效蒸发进水为棕黄色液体,蒸发后的釜残为棕红色,有白色结晶,结晶体积占母液体积的50%,蒸发量为90%。冷凝出水为浅黄色溶液,略浑浊,有异味,温度为60℃,通过冷却塔降温后将废水排放到冷却池,出水温度≤35℃时可以进入水解酸化池。

蒸发过程中的沸点、pH值和COD变化情况如表3所示。

表3 蒸发过程中的沸点、pH及COD变化

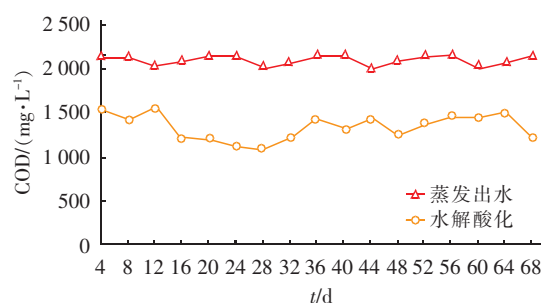
Tab.3 The change of the boiling point, pH and COD in the process of evaporation

馏出液体积/mL	沸点/℃	馏出液pH值	母液pH值	馏出液出水COD/(mg·L ⁻¹)
0	102	7	—	—
500	104	7	—	6 300
1 000	106	6~7	—	2 810
1 800	110	6~7	7~8	2 150

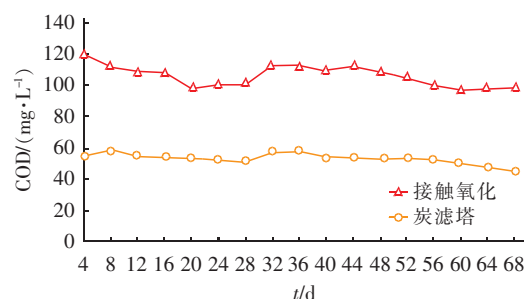
2.3 生化池

废水进入水解酸化池后,其中的难生物降解有机物可转变为易生物降解的有机物,废水的可生化性提高,有利于后续的好氧处理。当这些缺氧水解的产物进入接触氧化池进行好氧处理时,因池内复合聚氨酯填料具有亲水性和疏水性表面,能够有效截留微生物,提高池内微生物浓度,加强抗冲击负荷能力,同时,填料还能截留大分子有机物,增加其停留时间,使有机物降解更彻底^[8]。出水通过炭滤塔过滤后回到清水池暂存后外排。通过水解酸化和接触氧化,对COD的去除率分别为30%和92%。具

体数据见图2。



a. 水解酸化的COD去除效果



b. 炭滤的COD去除效果

图2 不同单元对污染物的去除效果

Fig.2 Treatment effect of different units

由以上数据可以看出:该工艺系统对有机物、TDS等均具有非常理想的去除效果。系统出水COD稳定在50 mg/L以下,出水水质良好。经过活性炭滤塔后出水COD达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准。

3 经济分析

根据运行数据,每蒸发1 m³废水需要0.4~0.5 m³蒸汽,按照当地蒸汽费用,折合后每蒸发1 m³废水需要50元。

整个工艺药剂费为1元/m³,生化曝气电费为1.46元/m³,人工费约0.4元/m³,不计设备折旧费,则直接运行费用为52.86元/m³。

4 结论

以强化混凝/三效蒸发/水解酸化/接触氧化/炭滤塔为主体的废水处理工艺对难降解、高浓度甲磺胺制药废水具有良好的处理效果,其中,接触氧化/炭滤塔对COD的去除率达到92%。通过组合工艺处理后出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准。尾气通过喷淋塔和吸附塔处理后达到《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)后高空排放。

(下转第90页)