

# 树脂吸附法处理头孢 G 酸生产废水

李丽娟<sup>1</sup>, 王晓欣<sup>1</sup>, 陈慧<sup>1</sup>, 王捷<sup>2</sup>, 马丽锋<sup>1</sup>

(1. 河北化工医药职业技术学院, 河北 石家庄 050026; 2. 华北制药倍达有限公司, 河北 石家庄 050031)

**摘要:** 为了降低头孢 G 酸生产废水的 COD 并回收可用物质, 采用大孔吸附树脂和离子交换树脂串联吸附的方法进行处理, 考察了不同吸附剂对处理结果的影响。结果表明, 在吸附速率  $2.0 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ 、解吸速率  $0.8 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ 、体积分数 60% 的丙酮水溶液为解吸剂的条件下, 以 BD-1 型大孔树脂先行处理; 之后在吸附速率  $2.5 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ 、解吸速率  $0.8 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ 、质量分数 5% 的 NaOH 水溶液为解吸剂条件下, 以 HT-008 离子交换树脂处理, 废水中 COD 平均去除率达 90%, 可降低三废处理的成本, 并回收吡啶、丙酮等原料及溶剂。将试验结果用于头孢 G 酸的实际生产, 取得了较好地效果。

**关键词:** 头孢 G 酸, 吡啶, 树脂, 吸附, 废水处理

**中图分类号:** X787

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-3770(2010)07-0089-003

头孢 G 酸是头孢拉定、头孢(羟)氨苄、头孢克肟等常用半合成头孢菌素中间体, 由青霉素 G 经氧化、扩环和重排而得, 国内年需要量约  $2 \text{ kt}^{[1-2]}$ 。在其生产过程中产生大量的废水(生产 1 kg 头孢 G 酸产生 240 kg 废水), 废水中含有多种有机溶剂和有毒物质, 抑止好氧微生物生长, 降低废水生化处理的效率。如果在“三废”处理前, 进行有效预处理, 去除其中的溶剂和有毒物质, 降低废水 COD, 不但可以降低三废处理的成本, 还可回收溶剂、原料等, 实现资源循环利用。

国内大多采用化学法预处理该头孢 G 酸生产废水, 但处理成本高、易产生二次污染物<sup>[3-5]</sup>。本研究参考文献<sup>[6]</sup>, 并结合经验, 采用大孔树脂和离子交换树脂串联 2 级吸附的方法处理头孢 G 酸生产废水, 对比了不同树脂对废水处理结果的影响, 确定了吸附与解吸工艺条件, 并将该法应用于工业化生产。

## 1 试验部分

### 1.1 水质

废水是指青霉素 G 经氧化、扩环、重排后所得的头孢 G 酸经结晶、过滤后所剩的母液, 来自某制药公司的头孢 G 酸生产工段, 所含各物质及质量分数为: 头孢 G 酸 0.15%, 有机硅类 0.3%, 尿素 0.5%, 吡啶( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) 0.19%, 甲苯 0.4%, 其它未知杂质及色素, pH 为  $3\pm 0.1$ , COD 为  $80\sim 90 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 1.2 试剂和仪器

丙酮、乙醇、氢氧化钠, 工业级; BD-1、XAD-2、CAD-40、CAD-47 型大孔吸附树脂, 工业一级品; HT-008、强酸 A、强酸 B 型离子交换树脂, 工业一级品。

$\phi 200 \text{ mm}\times 1.5 \text{ m}$  大孔树脂吸附柱 12 组,  $\phi 300 \text{ mm}\times 2.0 \text{ m}$  离子交换柱 6 组, 自行设计。Waters 2685 型高压液相色谱仪, Delta 320-S 型 pH 计。

### 1.3 工艺流程

废水成分复杂, 单一使用一种树脂, 难以达到较好效果, 故采用多种树脂多级串联的方法进行试验探索, 并设计了如图 1 的流程:

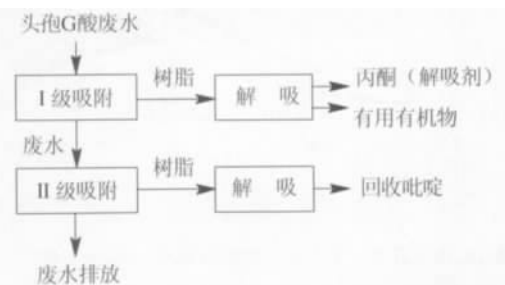


图 1 二级串联吸附废水工艺流程  
Fig.1 Two series wastewater adsorbed process

### 1.4 试验方法

级吸附: 将不同种类的大孔树脂湿法装柱, 分别定量装入相同的玻璃吸附柱中, 废水控制一定流速从上而下通过树脂床层, 定时取样测定床层流出

收稿日期 2009-10-12

作者简介: 李丽娟(1966—), 女, 硕士, 教授, 从事制药工程领域教学与科研工作

联系电话 0311-85110204, E-mail lilijuansjz@tom.com

液 COD。树脂吸附饱和后,用解吸剂以一定流速分别对树脂柱进行解吸。解吸时,树脂柱吸附时产生的色带会随解吸剂向下移动,色带完全脱离树脂时,收集解吸液计量、检测,用工艺水洗涤树脂,解吸完成。

级吸附装柱方法同一级吸附。将经过一级吸附的料液,控制一定流速从上而下通过不同的离子交换树脂床层,定时取样,测定床层流出液吡啶的含量和 COD。树脂吸附饱和后,用稀碱水溶液以一定流速分别对树脂柱进行解吸。收集解吸液计量检测。

定义“倍 = 树脂处理料液体积 / 树脂体积”表示树脂的处理能力。

### 1.5 分析方法

COD 用重铬酸钠法测定<sup>[7]</sup>。头 G 酸含量用高效液相法(HPLC)测定。条件:色谱柱为  $\phi 4.6 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$  的十八烷基硅烷键合硅胶填充剂色谱柱,流动相为乙腈与水按体积比 1:1 配制的混合液,检测波长为 230 nm,流速为  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 大孔吸附树脂的筛选

料液经大孔树脂处理后,其中头孢 G 酸残量变化可由 HPLC 法定量检测,但其它组分全部定量检测,就显繁杂,因此,考察树脂的吸附效果主要依据吸附后料液 COD 的降低值,以及树脂解吸再生能力。试验测得废水在相同流速下经不同型号的大孔树脂吸附后实测的 COD 见图 2。

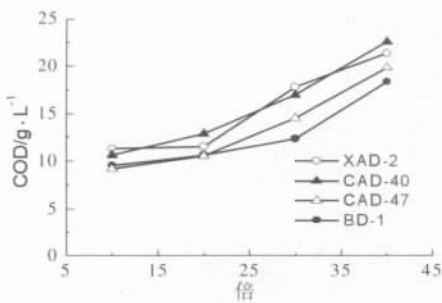


图 2 相同流速下不同大孔树脂对废水 COD 的影响

Fig.2 The effect of different macroporous resins on the wastewater COD at the same flow

由图 2 可见,在相同工艺条件下,经 BD-1 树脂吸附处理后,废水的 COD 最低,且随着处理倍数的增加,其 COD 均较低,即该树脂对杂质的去除率最高,处理废水量大。

### 2.2 级吸附条件

丙酮对废水中各种杂质的溶解能力均较强,所以选用丙酮体积分数为 60% 的水溶液为解吸剂,考

察不同工艺条件下的解吸效果、树脂利用率等指标。解吸剂用量少,解吸时色带集中且树脂柱上无残留者为佳。由表 1 可见,解吸速率为  $0.8 \text{ BV} \cdot \text{h}^{-1}$  时解吸效果最好,此时树脂利用率高(达 98%),解吸倍数大,解吸剂用量少。

表 1 不同工艺条件对 BD-1 型大孔树脂吸附及解吸效果的影响  
Tab.1 the effect of different process conditions on the adsorption and desorption of BD-1 macroporous resin

吸附速率 / $\text{BV} \cdot \text{h}^{-1}$	漏点 平衡 / 倍	树脂 利用率 / %	解吸速率 / $\text{BV} \cdot \text{h}^{-1}$	解吸 效果
1.0	40	98	0.8	++++
1.5	38	95	1.0	+++
2.0	35	91	1.2	+++
2.5	30	86	1.5	++
3.0	25	64	2.0	+

### 2.3 树脂筛选与条件确定

料液经一级吸附后 COD 明显降低,但经过 HPLC 分析,其中仍含吡啶、尿素等杂质。吡啶对 COD 影响不大,但具有毒性和致畸变性,且难降解;尿素 COD 相对较高,但在废水处理中容易分解。因此,选择离子交换树脂主要考察其对吡啶的吸附性,同时检测其对 COD 的降低效果。

由吡啶的亲核性质,需要在酸性条件下用阳离子交换树脂进行交换吸附。根据预试验结果,最终选择 3 种树脂进行对比。图 3 显示了在相同流速下不同离子交换树脂对废水吡啶含量和料液经过大孔树脂、离子交换树脂后的 COD 减少的影响。

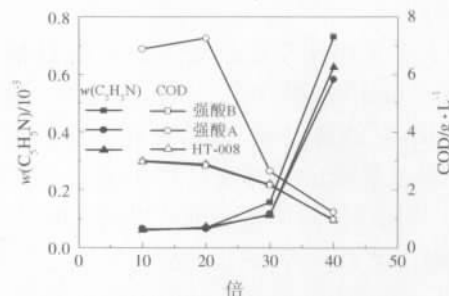


图 3 不同离子交换树脂对废水吡啶含量和 COD 的影响

Fig.3 The effect of different ion exchange resins on pyridine content and COD of wastewater

由图 3 可见,在相同工艺条件下,采用 HT-008 树脂处理后的废水中吡啶含量最低,且随处理量的增大,吡啶含量均较低,表明 HT-008 阳离子交换树脂对吡啶有较强的吸附性;同时,采用 HT-008 树脂处理后的废水 COD 减少最大,表明采用该树脂可使废水 COD 大幅度降低,处理效果较好。

用质量分数 5% 的 NaOH 水溶液以不同流速分别对树脂柱进行解吸。解吸时树脂柱内树脂会随着

解吸剂移动产生颜色变化,流出液由无色变为有色时开始收集,待树脂柱内树脂颜色完全改变(床层流出液与解吸剂含量相同),流出液颜色消失,收集解吸液计量检测,用工艺水洗涤树脂,解吸完成。结果见表 2。

表 2 不同工艺条件对 HT-008 离子交换树脂吸附及解吸效果的影响  
Tab.2 the effect of different process conditions on the adsorption and desorption of HT-008 ion exchange resins

吸附速率 / BV·h <sup>-1</sup>	漏点 平衡 / 倍	树脂 利用率 / %	解吸速率 / BV·h <sup>-1</sup>	解吸 效果
1.0	45	98	0.8	+++
1.5	40	95	1.0	+++
2.0	30	90	1.2	+++
2.5	28	80	1.5	++
3.0	25	60	2.0	+

分析表 2 数据可以得出,用稀碱作解吸剂,解吸速率为 0.8 BV·h<sup>-1</sup> 时解吸效果最好,且树脂利用率高。

### 3 生产应用

依据试验结果将此工艺应用于头孢 G 酸生产车间,项目总投资近 200 万元。大孔吸附树脂总用量约 9 t,分装在 12 个树脂柱内,离子交换树脂总用量为 4.5 t,分装在 6 个树脂柱内。使用时 18 个树脂分为若干组多级串联,分别处在使用周期的吸附、解吸、再生、待用阶段。可在 24 h 以内处理完车间每天产生的全部 90 t 废水。废水处理前后效果对比见表 3。

表 3 废水处理前、后效果对比

Tab.3 the effect contrast before and after wastewater treatment

处理	色泽	COD/ g·L <sup>-1</sup>	w/%				废水 体积 /m <sup>3</sup>
			头孢 G酸	吡啶 盐	有机 硅	溶媒	
前	黄褐色	90	0.150	0.19	0.30	0.40	90
后	无色透明	<10	0.001	0.02	0.04	0.06	3

由表 3 可见,处理后废水 COD 的平均去除率

达 90%,头孢 G 酸、吡啶盐、有机硅及溶媒的平均去除率达 99.0%、98.7%、86.7% 及 85.0%。浓缩后的废水一部分通过精馏回收解吸剂和有机溶媒,另一部分用于回收吡啶,进而生产出 C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N·HBr 重新应用于头孢 G 酸生产。在达到环保效果的同时,实现了资源循环利用。经过处理后的废水可循环套用于系统中,实现 0 水耗,且运行工作量较小。

### 4 结论

通过试验确定了用大孔树脂和离子交换树脂串联的方法对头孢 G 酸生产废水进行处理的工艺方案,选择了 BD-1 大孔树脂、HT-008 离子交换树脂为吸附剂,确定了相应的工艺条件。处理后废水 COD 平均去除率达 90%,减轻了三废中心的压力,并可回收部分原料与溶剂,实现资源循环利用。

经过多次试验和 1 a 的生产验证,该方法技术可靠,树脂利用率较高、运行成本较低、处理效果好,在达到环保效果的同时,实现了较好的经济效益。

### 参考文献:

- [1] 国家发展和改革委员会.2008 年中国医药统计年报:综合分册[M].中国化学制药工业协会.2009.
- [2] 沈正. 7-ADCA 生产发展与市场前景[J].医药中间体及其化工原料,2004(1):10-12.
- [3] 黄海峰,王晖.专家系统在污水处理中的应用[J].环境与可持续发展,2006(2):60-62.
- [4] 林禾.浅谈药企废水处理技术[J].浙江化工,2007,38(11):18-22.
- [5] 墙方娅.难降解制药废水处理新技术及其应用[J].医药工程设计,2007,28(5):67-69.
- [6] Antonio De Lucas, Ovejero G, Antonio D, et al, Separation Science and Technology[J].1999,34(3):525-530.
- [7] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4 版.北京:中国环境科学出版社,1997:164-165.

## STUDY ON THE WASTEWATER TREATMENT OF CEPHALOSPORIN G ACID PRODUCTION BY THE METHOD OF RESIN ADSORPTION

Li Lijuan<sup>1</sup>, Wang Xiaoxin<sup>1</sup>, Chen Hui<sup>1</sup>, Wang Jie<sup>2</sup>, Ma Lifeng<sup>1</sup>

(1.Hebei Chemical & Pharmaceutical Vocational Technology College, Shijiazhuang 050026, China;

2.NCPC Beta Co., Ltd, Shijiazhuang 050031, China)

**Abstract:** The method based on the series adsorption macroporous resin and ion exchange resin has been used for the wastewater treatment of cephalosporin G acid production process. The influence of different adsorbents on the worked result is discussed. The result shows: the wastewater is treated at adsorption rate 2.0 BV·h<sup>-1</sup>, analysis speed 0.8 BV·h<sup>-1</sup>, 60% acetone-water solution as analytical agent by the HT-1600 macroporous resin firstly, and then at adsorption rate 2.5 BV·h<sup>-1</sup>, analysis speed 0.8 BV·h<sup>-1</sup>, 5% NaOH solution as analytical agent by the HT-008 ion exchange resin. The average removal rate of COD can reach 88.9% in the wastewater. Therefore, the costs of the wastewater treatment is markedly reduced, the recycled materials and agents as pyridine, actone et al is used in the production of cephalosporin G acid and the cycular economy is realized.

**Keywords:** resin; adsorption; cephalosporin G acid; wastewater treatment