

# 制药废水深度处理工艺技术研究

王姗姗

(桂林南药股份有限公司, 广西 桂林 541004)

**摘要** 废水是现代生活“三废”之一,与废气、废渣相似,均会持续破坏生态环境、带来多样化的破坏,包括制药废水在内,这要求加强制药废水的处理,以合适的技术方法降低其破坏性。本文以制药废水特点为切入点予以简述,在此基础上分析制药废水深度处理的必要性,给出各类深度处理工艺技术方法和基本流程,最后简述当前制药废水深度处理的困境与建议,服务未来的制药废水处理工作,提升综合管理成效。

**关键词** 制药废水;深度处理;膜分离法;Fenton 试剂法

中图分类号: X7

文献标识码: A

文章编号: 1007-0745(2023)01-0051-03

制药废水属于常见工业废水之一,是指在药品制作过程中产生的各类废水,包括制造抗生素、抗菌素、抗血清及有机无机医药等工厂排出的废水。与其他废水相比,制药废水的危害更大,也更有必要进行处理,消除、减少其危害。我国以《污水综合排放标准》(GB8978—1996)对制药废水进行管理,收获了较理想的效果<sup>[1]</sup>。然而我国药企数目众多,制药行业仍在持续发展,有必要进一步对制药废水深度处理工艺技术研究,以促进其进一步运用,使制药废水的危害得到更有效的控制。

## 1 制药废水特点及其处理必要性

### 1.1 制药废水特点

制药废水特点集中于三个方面:一是有毒物质较多;二是成分复杂;三是硫酸盐、SS 浓度和 COD 浓度高。如酚类药物,苯酚、甲酚、氯代酚均可对环境和人体产生一定危害。大部分药企制药废水中的成分是复杂的,可能含有金属元素、培养基、酚类物质等,这些物质的破坏性各有不同,有可能威胁微生物、人体以及水生动植物<sup>[2]</sup>。COD 即化学需氧量,该指标反映了水体污染程度,COD 含量越高,水体污染越严重,治理花费也越高<sup>[3]</sup>。SS 浓度是指混合液中活性污泥浓度,也是反映水体污染的指标<sup>[4]</sup>。硫酸盐是一类物质的总称,其破坏性比较多样,对人体皮肤和呼吸系统均可造成损害,在制药废水中较多见。

### 1.2 制药废水深度处理的必要性

制药废水的深度处理,可以保护生态环境、保证居民健康,也有助于药企获取经济回报。生态方面,通过废水中有害物质的清除,其对自然的直接破坏作

用得到控制,如制药废水对水体的破坏等<sup>[5]</sup>。制药废水对人体的危害是间接的,加以控制、深度处理后,制药废水对人体的影响降低,其少许危害也可被人体免疫系统消除。经济回报方面,很多制药废水中还有金属和其他有用物质,通过过滤和电解等方式,可将其自废水中分离,进而二次利用,改善药企的经济效益。

## 2 制药废水深度处理工艺技术

### 2.1 悬浮法

悬浮法也称气浮法,该方法能够处理一些制药废水中质地比较均匀、重量和构成相似的固体。从原理上看,悬浮法主要强调利用气泡的浮力,将固体颗粒自制药废水的各部分携带至废水表面,以便集中处理。

从工艺流程上看,悬浮法下需要首先根据药企生产规模,建设较大的废液处理池,以抗腐蚀性较强的材料(如复合物、橡胶等),进行制药废水的收集,集中到废水池中,处理工作开始前,以致密性较高的材料对其进行覆盖,以免有毒有害物质挥发。完成废水收集后,选取弱酸类、钙类化合物,将其放置于废液池底部,使其自由反应或加入催化剂加快反应速度,使大量微小气泡产生,并在浮力的作用下浮向废液池顶部,在此过程中,微小气泡上浮搅动水体内部结构,形成较多的小漩涡,且气体也会导致水体表面张力变化,导致水体中各类固体颗粒在此作用下向微小气泡周围靠拢,被吸附于气泡表面,并随气泡一共被携带至废水池上部,也即废水表面,此时对废水表面进行处理即可去除大部分固体废物,实现废水的处理。通常微小气泡的数目越多,废水处理的效果越好。悬浮法的工作成本较低,且能够无差别处理各类制药废水,

得到了较普遍的应用和重视。

## 2.2 膜分离法

膜分离法是传统滤膜法的一种加强,属于较多见的制药废水深度处理技术之一。可大致分为微滤、超滤、纳滤三种形式,从原理上看,微滤、超滤、纳滤都强调借助滤膜的可选择性特点,截留固体废物,以氰化金废水的处理为例,可选用疏水性材料制备为滤膜,其大小应能够允许氰基通过,在膜的另一侧则通过NaOH进行处理,使剩余液体中的金属自其化合物(即氰化物)中得到分离,通过二次化合的方式得到置换、收集。微滤主要发挥机械截留固体废物的作用,效果比较一般,纳滤则面临开支较高的困扰,也不符合制药废水有用物质回收的处理目标,目前各制药企业多以超滤的方式进行废水处理<sup>[6]</sup>。

工艺流程方面,超滤模式下,需要以压差推动废水的流动,并提升滤膜的工作效率。结合制药废水的一般规律,滤膜的孔径可控制在1mm到0.055m之间。要求药企建设至少两个处理池,其一为原始废液池,即收集制药废水的处理池,其二为滤水池,两个处理池之间放置两道闸门,以闸门的启闭控制处理池之间液体的流动。滤膜放置在闸门之间,以便更换、控制其使用。实际工作中,滤膜的选取是重点环节,同时还应重视渗透压力的选取和控制,超滤模式下,分离物的组分直径通常减少,在5nm到10m之间,各类分子质量在500以上的胶体、大分子均可被滤除。滤膜包括两个部分,一是表面处理层,主要进行固体废物的晒出,二是多孔层,起到支撑表面处理层的作用,以免其被损坏。在完成制药废水的初步收集后,可根据本企业废水的特点,选取合适的滤膜,此时封闭两个处理池之间的闸门,将选定的滤膜放置在两道闸门之间,之后依次开启两个闸门,并在原始废液池一端提供一定的渗透压,一般不宜低于0.1MPa,也不宜高于0.5MPa,以加快废水的流动。通常处理池的处理效率应在 $0.5\text{m}^3$ 到 $5.0\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{m})$ 之间,定期进行滤膜更换,即可比较有效地完成废水处理和有用物质的截留和回收。此方式的流程固定、方式简单,应用也比较普遍。

## 2.3 电解法

电解法主要强调通过氧化还原基本原理进行废水处理,可清除制药废水中的金属离子,对其他物质的处理能力不强。从原理上看,电解法下需要对废水池进行通电,以直接电直接对废水池中的废水进行放电,刺激废水中带电金属离子的迁移,一般正价离子在直

流电的作用下会向阴极迁移,进而发生还原反应,使电离子被剥离,获取金属离子,负价离子会在直流电的作用下向阳极迁移,进而发生氧化反应,获取金属离子,形成化合物。本质上电解法是利用电能实现电离子的交换,将其转化为化学能的一个过程。

此工艺的技术流程相对简单,一般在完成废水的收集后,集中借助直接电放电处理废水,收集其合成产物,由于合成物的单位质量大于水,多会形成一些无害的沉淀,沉积于废水池的底部,便于处理。就制药废水的深度处理而言,电解法的应用带有一定局限性,并非所有药物均带有金属元素和化合物,使用时也应根据实际情况酌定技术。电解法的污染较小,属于绿色技术,且处理效果比较良好,这是其优势所在。

## 2.4 Fenton 试剂法

Fenton 试剂法,也称芬顿试剂法,主要以强氧化性试剂处理有害废水,制药废水中酚类物质含量较高,可通过Fenton试剂法予以处理,效果良好且生成物的处理较为简单。

原理方面,以含有酚类物质的制药废水为例,Fenton试剂法可借助催化剂加快试剂与酚类物质的反应,以氧化作用破坏其基本结构,使其形成其他无害化合物,一般为二氧化碳、水等。

工艺流程方面。废水池建设等工作常规进行即可,在室温条件下,向废水池中投入适量的Fenton试剂,之后以硫酸亚铁为催化剂,加快过氧化氢(芬顿试剂的两种核心组成物之一)的反应速度,使其与酚类物质发生化学反应,分离酚类物质中的各类元素,产生水和二氧化碳等生成物,再对二氧化碳进行收集和压缩处理,即可实现制药废水中酚类物质的处理和整体净化。已经Fenton试剂法可以处理苯酚、甲酚、氯代酚等物,改善废水的处理效果、降低其破坏性、毒性。Fenton试剂法的优势在于处理针对性强,但不能全面处理所有有毒有害物质,因此一般专用于含酚类废水的处理。

## 2.5 混凝沉淀法

混凝沉淀法简称混凝法,主要利用化合方式,借助混凝物质加速一些有毒有害物质的反应过程,使其形成沉降,再对沉淀进行处理的一种技术,在制药废水的处理中,混凝沉淀法的应用最为广泛,尤其是抗生素类的废水。通常大部分抗生素的生产需要借助培养基,培养基在废水中的形式则多为胶体,这为其混凝处理提供了基础。

工艺流程方面,除常规的废水收集外,该应准备加速剂,一般以硫酸亚铁、氯化铁等化合物等为主。将适量硫酸亚铁投入处理池中,使废水中的胶体在其作用下加快反应速度,主要提升废水中培养基内微生物的活性,使其能够快速进行培养基的分解,使絮状的胶体能够形成一些其他化合物,如氨基化合物等,硫化物则能够被进一步分解,形成无害的化合沉淀。此过程无需人工干预,本质上混凝沉淀法只是借助催化剂(即硫酸亚铁)刺激胶状物的生物活性,加快其分解速度,并使有害物质出现化学变化,形成无害物质,再对沉淀物进行处理,从而简化处理过程、降低废水的处理难度。值得注意的是,混凝沉淀法一般用于抗生素类制药废水的处理,其他废水的处理效果不强或不适用。

## 2.6 其他方法

其他深度处理制药废水的方法还包括生物处理法、混合技术处理法等。其主要特点在于强调根据待处理物的特点,通过氧化还原反应、微生物降解作用等方式,处理废水中的有害物质。如好氧生物处理法,很多制药废水中还有有机物,这些有机物可通过好氧微生物进行降解,实际工作中可首先对废水进行收集和充分稀释,之后投入培养物和好氧微生物,加快后者的分裂速度,使其快速进行废水中有机物质的处理,从而净化废水,使其达到排放标准。总体来看,不同技术的应用条件各有区别,应根据具体需求选用。

## 3 制药废水深度处理的困境与建议

### 3.1 制药废水深度处理的困境

制药废水深度处理的困境,主要受到两个因素影响,一是资金,二是管理。很多中小型药企缺乏足够资金进行废水处理,如上文所述的芬顿试剂法、膜分离法,均需要一定的投资,往往不能得到中小型药企的青睐,后者更愿意采用低成本方法进行废水处理,处理效果并不理想。管理方面,我国以《污水综合排放标准》(GB8978—1996)进行排污管理,其中规定废水(包括制药废水)中的 COD 含量应在 100mg/L 以下,SS 含量在 70mg/L 以下,酸碱性的在 6 到 9 之间,挥发性酚类物质含量在 0.5mg/L 以下,标准明确但仍不够严格,这就限制了药企对废水的处理,使其缺乏优化废水深度工艺技术的迫切性。

### 3.2 制药废水深度处理的建议

实际工作中,可首先完善管理标准,以西方发达

国家为参考,适当提高废水的处理要求,使其更趋严格化,同时加强对中小制药企业的资金扶持,提供必要的贷款服务,使其拥有进行制药废水深度处理的基本条件。如欧盟要求制药企业排放的废水应达到饮用水标准,对不能遵行法律规定的企业,则会给予重罚,我国可逐步进行法律调整,逐步提升 COD、SS、挥发性酚类物质含量、酸碱性的标准,利用 5 年到 10 年时间达到国际先进水平,以此约束药企的废水处理工作。在此基础上,允许药企申请排污处理贷款,尤其是中小型药企,当其能够提供材料证明贷款用于废水深度处理时,当地金融部门可予以一定的资金扶持,从财政方面提供帮助,辅助药企优化制药废水深度处理工艺技术。

综上所述,制药废水深度处理工艺技术作用多样,应予以积极运用。制药废水中有毒物质较多、成分复杂,硫酸盐、SS 浓度和 COD 浓度高,从保护生态环境、民众健康和获取经济回报的角度出发,需要加强处理技术。目前多见的制药废水处理技术包括悬浮法、膜分离法、电解法、Fenton 试剂法、混凝沉淀法、生物处理法以及混合技术等。不同方法各有特点,适用性也略有差异。当前制药废水深度处理面临资金、管理的制约,未来工作中也应予以关注,设法向药企提供帮助、扶持,促进制药废水深度处理工艺技术的全面运用。

## 参考文献:

- [1] 沈晓铃. 生物制药废水深度处理工程设计实例 [J]. 工业用水与废水, 2021, 52(06): 57-60.
- [2] 卢毅明, 李坤, 徐祖武. 芬顿高级氧化技术深度处理青霉素制药废水的工程案例探讨 [J]. 四川环境, 2021, 40(03): 45-49.
- [3] 赵平, 王振, 张月萍, 等. MBR 对膜法深度处理综合性制药废水效果的影响 [J]. 应用化工, 2021, 50(05): 1287-1291.
- [4] 杨文玲, 王坦. 催化臭氧氧化-MBR 工艺深度处理制药废水实验研究 [J]. 应用化工, 2021, 50(03): 708-711, 717.
- [5] 卢钧, 陈泉源. 制药废水生化出水的强化混凝——高级氧化深度处理组合工艺比较 [J]. 化工环保, 2021, 41(02): 161-167.
- [6] 韩志远. 高盐制药废水深度处理回用电站锅炉补给水案例分析 [J]. 电力科技与环保, 2020, 36(06): 42-44.