

化学合成类制药废水处理技术及应用探讨

曹明涛 孔 腾 蔡 娇

山东鲁抗中和环保科技有限公司 山东济宁 272000

摘 要: 化学合成类制药过程复杂,产生的有机废水具有量大、浓度高的特点,且有机废水中含有较多的有毒、有害物质,若没有经过及时、彻底处理,将难以达到污水排放标准。化学合成类制药废水处理技术的不断创新是推动制药行业发展的关键,为制药行业的发展带来了新的挑战和机遇。化学合成类制药废水处理技术的创新应根据工程设计标准要求对制药废水的处理方案进行分析、借鉴和改良,结合制药废水处理的具体情况完善处理流程,选用适当的废水处理方式,提高废水处理的效果和效率。

关键词: 化学合成; 制药废水; 技术应用

Discussion on Treatment Technology and Application of Pharmaceutical Wastewater from Chemical Synthesis

Mingtao Cao, Teng Kong, Jiao Cai

Shandong Lukang Zhonghe Environmental Protection Technology Co., Ltd., Jining, Shandong 272000

Abstract: Chemical synthesis pharmaceutical process is complex, the organic wastewater has the characteristics of large amount and high concentration, and the organic wastewater contains more toxic and harmful substances, if not through timely and thorough treatment, it will be difficult to reach the sewage discharge standard. Continuous innovation of chemical synthesis pharmaceutical wastewater treatment technology is the key to promote the development of pharmaceutical industry, which brings new challenges and opportunities for the development of pharmaceutical industry. The innovation of chemical synthesis pharmaceutical wastewater treatment technology should be analyzed, referenced and improved according to the requirements of engineering design standards, combined with the specific conditions of pharmaceutical wastewater treatment to improve the treatment process, choose appropriate wastewater treatment methods, improve the effect and efficiency of wastewater treatment.

Keywords: Chemical synthesis; Pharmaceutical wastewater; Technology application

目前,我国制药行业的发展较为迅速,制药企业的数量和规模也在逐渐扩大,这也意味着化学合成类制药废水的增多,如果没有达标相关标准要求进行过度的排放必将危害到生态环境的安全和稳定。虽然我国对制药废水的排放标准制定了明确要求,但是由于技术水平等因素的限制,部分制药企业在处理化学合成类制药废水时会受到工艺方面的制约,落后的生产和处理工艺将会造成排放的废水达不到排放标准,从而不利于制药行业的整体发展和自然环境的和谐。因此,积极推动化学合

成类制药废除处理技术的创新和改良,是制药行业健康发展的保障。

1、化学合成类制药废水的来源及特点^[1, 2]

化学合成类药物的生产工艺一般采取间歇生产,生产过程中涉及到多个反应和步骤,主要原料的回收率控制在60%~80%之间,而其他原料则以“废气、废水、废物”的形式排放到环境中。其中,工艺废水、洗涤废水和其他废水是化学合成类制药废水主要来源。

工艺废水主要是指工艺过程中产生的废水,如离心机甩滤废水、萃取机分层废水等,这类废水的组成复杂、污染物浓度大、毒性强、降解性差。

洗涤废水主要指清洗各种生产设备和仪器后所产生

作者简介: 曹明涛,1989,男,汉,山东省济宁市,大专,助理工程师。

的废水,如清洗反应釜、管道、拖把等产生的废水。这类废水的排放没有固定的规律且浓度变化较大。

其他废水主要是设备运行产生的污水,如真空机组排水、废气吸收喷淋塔置换排水等,这类废水的排放量大但浓度较小。

化学合成类制药废水中的有害物质种类多且浓度大,主要是盐类、有机溶剂、重金属、高磷/氮/硫物质,针对不同的种类的废水应采取针对性的废水处理技术。其中,萃取分层废水和洗涤废水等废水中含有较多的有机溶剂;还有一些离心甩滤废水可能还含有催化剂;由于制药过程中会用到 PBr_3 、 POCl_3 等化学试剂,部分废水中还存在着较高浓度的磷化物。由于不同流程的废水成分不同,在对其进行处理时,要根据其特点选择合理的处理工艺。

2、化学合成类制药废水的预处理技术

2.1 分质分类收集

化学合成类制药过程中,每个生产流程产生的废水量、有害物质含量又不相同,在废水的预处理过程中,工作人员要对各个生产流程的废水进行分类、分质收集,然后对这些收集到的废水在根据其不同选择相应的处理技术。制药企业还要根据废水中同种物质的含量将其分别排放到高浓度、高盐分、低浓度等废水收集池中,合理设计并安装液位自动控制设施,在制药的各个环节中产生的各种废水能够在第一时间输送到相应的废水收集池中进行预处理。同时,各个废水收集池务必要做好防渗与防腐处理,避免出现二次污染。

2.2 MVR 浓缩

利用蒸汽机械再压缩法(MVR法)处理化学合成类制药废水时,废水在进行浓缩蒸发过程中产生的蒸汽将会在机械机械压缩机的作用下进行再次压缩,压缩后的蒸汽可以作为热能供加热室使用,从而提高了资源的利用率。当处理的废水含盐量大于3.5%时,首先需要借助MVR法进行除盐预处理,每吨高盐废水的耗电量仅为15~20KWh,因此,MVR法除盐预处理工艺具有高效节能的优势^[3]。

2.3 芬顿氧化^[4]

芬顿氧化也是化学合成类制药废水预处理中十分重要的预处理工艺,该处理方法能够有效降解富含有机物的废水。 H_2O_2 和 Fe^{2+} 之间发生氧化还原反应,生成羟基自由基,该自由基的氧化性较强,能够有效破坏大分子有机物的结构,这对于含有难降解有机物的制药废除预处理具有十分积极作用。

2.4 氨氮吹脱法

氨氮吹脱法是利用了吹托和吸附的原理进行制药废水预处理,通过风机的作用,制药废水中的 NH_3 能够全

部分离出来,从而降低了废水中的氨氮含量^[5]。当含氮废水的 $\text{pH} > 10$ 时,然后将含氮废水输送到吹托系统中,从而实现水相的吹托分离,最后在风机的作用下进行 NH_3 的吹托处理,在该系统中加入一定量的水与98%的硫酸进行吸附,在这个过程中将会反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液,在经过回收再处理工艺提升 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的利用率。

3、化学合成类制药废水处理进展

3.1 物化法

目前,物化法是化学合成类制药废水处理应用较多的工艺之一,往往适用于处理高浓度且具有生物毒性的制药废水,物化法能够很好的去除其生物毒性,有助于后续处理工艺的顺利进行。此外,物化法还适用于部分处理之后仍不达标的制药废水进行深化处理,直至达到排放标准之后才能排放。

吸附、混凝沉淀、焚烧和高级氧化法等是常见的物化法废水处理工艺。在实际的化学合成类制药废水处理过程中,高级氧化法备受关注。与生物处理法相比,该方法在处理难降解有机废水的效果将为优异,这是因为化学合成类制药废水中含有较多的有机物和抗生物成分,而该技术能够深度处理难降解的有机物质,从而提升制药废水的可再生性,也为后续工艺的顺利进行提供方便。高级氧化技术又可以分为光催化氧化、电化学氧化、Fenton法和高级氧化联用等技术,我国在高级氧化技术方面的研究要远远落后于其他发达国家,应积极学习和借鉴其他国家的应用经验。现阶段,国外处理化学合成类制药废水所用的高级氧化技术有Fenton法和高级氧化联用技术。

(1) Fenton 法^[6]

Fenton法能够大幅度提升化学合成类制药废水的可再生能力,推动后续工艺流程的顺利进行。在适宜的氧化条件、最佳 pH (3.5 ~ 7.0)下,将 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的摩尔比控制在150~250的范围内,能够取得较好的COD去除效果;当 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的摩尔比为155时,COD的去除率能够达到45%~65%之间。根据以往的实践经验分析,利用Fenton法处理化学合成类制药废水时,当 $C(\text{H}_2\text{O}_2)=0.3\text{mol/L}$ 和 $C(\text{Fe}^{2+})=3\text{mol/L}$ 时,COD的去除率高达56.4%。有些研究人员将Fenton法和生物法联合使用,化学合成类制药废水的处理效果得到了大幅度提升,优于两种方法单独使用。Fenton法单独使用时,当 $C(\text{H}_2\text{O}_2)=66\text{mol/L}$ 时,能够将废水中的萘啶酮酸有机物全部降解。将生物法单独使用时,难以完全降解掉废水中的有机物,而Fenton法作为预处理工艺能够有效提升化学合成类制药废水的可生化性。

(2) 高级氧化联用技术

高级氧化联用技术对于化学合成类制药废水的处理

效果也较为优异。采用多相催化湿式过氧化法处理化学合成类制药废水时^[7]，通过添加一定量的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SNA}-15$ 催化剂，在适宜的pH、温度和氧化剂含量的情况下，废水中的有机物去除率能够高达60%，该方法能够在一定的时间内保持较高的活性。利用电凝和 TiO_2 光催化法处理化学合成类制药废水时^[8]，在 763Am^{-2} 的电流密度下，pH=6.0的条件下反应1.5h，能够去除废水中86%的COD。采用湿式空气氧化法预处理化学合成类制药废水时^[9]，能够大大降低废水中的生物毒性，不仅能够强化废水中的生物活性，还能保障后续深化处理的顺利进行。

3.2 好氧处理工艺

好氧处理工艺多运用在抗生物制药的废水处理中，并取得了优异的废水处理效果，之后越来越多的制药企业也建设了生物滤池进行抗生物废水处理，从而大大提高了制药废水处理的效果。随着科技的不断发展，发达国家逐渐研发了大量曝气充氧和混合稀释等活性污泥技术对化学合成类制药废水进行处理，并结合接触氧化、生物转盘、纯氧曝气等工艺进行联合处理。随着化学合成类制药废水工艺的不断改良和创新，SBR法、循环曝气活性污泥工艺也得到了广泛的应用并取得了良好的处理效果。

好氧工艺最早出现在19世纪中期，现已经成为我国处理化学合成类制药废水的核心技术，主要有深井曝气、接触氧化法和活性污泥法等方法，经过不断的实践和创新，已经大大提升了化学合成类制药废水的处理效果。虽然有许多制药企业利用深井曝气工艺进行制药废水处理并取得了良好的处理效果，但是由于该工艺存在易发生渗漏、运行成本高等缺陷，已经逐渐被制药行业所淘汰。

氧化沟工艺最早出现在20世纪末期，多应用于抗生素制药废水的处理过程中，该工艺的运行用地面积广、负荷能力低，因此没有得到广泛的应用。而接触氧化法具有负荷能力强的优势，适用于污泥膨胀的有机废水处理过程，同时具备生物膜法和活性污泥的优点，因此，化学合成类制药废水处理效果好且适用性强。虽然接触氧化法具有较为优异的预处理效果，但只适用于进水的COD浓度低于 $1000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，在过高的负荷下将会造成处理效果不理想。随着化学合成类制药废水的处理难度的持续提升，该技术该需要进行不断的改进和优化，以适应更高负荷的制药废水处理工作。

21世纪以来，CASS和SBR等废水处理工艺的应用效果大幅度降低，而MSBR和UNITANK等工艺已经逐渐得到推广并取得了良好的效果。但是，MSBR和UNITANK等工艺也具有其局限性，就是进水的COD浓度不能过高，但是可以采取先对其进行稀释的方法后预处理的方

式进行废水处理，因此，也具有较强的适用性。

3.3 厌氧处理工艺

厌氧处理技术在20世纪就已经得到了广泛的应用，推动了技术的不断发展和改进，因此，该工艺的实践和应用经验较为丰富。和其他废水处理技术相比，该技术能够有效处理高浓度的化学合成类制药废水。UASB反应装置是厌氧处理工艺的核心，也是大多数化学合成类制药企业进行废水处理的核心设备，在此基础上进行不断的改良和创新，研发出了厌氧折流板反应器、厌氧流化床等许多先进的厌氧处理技术。而厌氧处理反应装置的研究主要集中在其设计优化和运行管理方面，充分融合先进的废水处理技术，提升厌氧处理技术的发展水平。

4、结语

综上所述，随着国家对生态环境的重视程度不断提升，污染较为严重的化学合成类制药行业面临着重大的改革和生存压力，同时，这也意味着新的发展机遇。采用绿色生产工艺，优化和改进合成方案，引进先进的生产设施，从根本上降低化学合成类制药废水的产量，减少废水中有毒、有害物质的含量是降低制药废水处理难度的重点和难点。借助先进的科学技术手段，强化环保意识 and 资金投入，改良和提高废水处理水平和质量是化学合成类制药行业长远发展的保障。

参考文献：

- [1]刘亮.合成制药废水处理技术与进展[J].化工管理, 2021(23): 11-12.
- [2]谢秀榜, 刘永权, 郭梅岚, 张丽丽, 许国伟.化学合成类制药废水处理技术的现状与展望[J].化工管理, 2020(34): 104-105.
- [3]陈林青, 杨兰兰, 戴娟娟.化学合成制药工业废水处理难点分析及对策[J].化工管理, 2018(31): 89-90.
- [4]简浩宇.化学合成类制药废水处理工艺的研究[J].科技与创新, 2017(01): 114-115.
- [5]何松, 刘帅霞, 齐延山.化学合成类制药废水分质处理工艺设计[J].中原工学院学报, 2016, 27(03): 69-74.
- [6]王金保, 邹义龙, 万莉, 王建永, 杨会玲, 黄学平.化学合成制药废水处理工艺设计实例[J].中国给水排水, 2014, 30(24): 133-136.
- [7]钱伟.化学合成制药综合废水的处理[J].科技风, 2012(20): 272.
- [8]岳强, 白永刚, 涂勇, 刘广兵, 胡伟.化学合成类制药废水处理工程的工艺设计[J].中国环保产业, 2012(08): 37-41.
- [9]王海霞, 陶永庆, 仲伟华.化学合成制药综合废水的处理[J].化学工程师, 2009, 23(04): 41-42.