

制药行业高盐高有机废水处理技术研究

廖义勇

中国测试技术研究院, 四川 成都 610021

[摘要] 制药工业生产过程中排放出的高盐高有机废水成分复杂且处理难度极大, 该类废水往往具有无机盐含量很高、较难进行生物降解的有机物等特点, 对常规的废水处理方法来说是个巨大的难题, 文中旨在系统梳理与探讨针对此类废水的处理技术研究现状与发展方向。论文首先深入剖析了制药行业高盐高有机废水的主要来源及其独特的水质特征, 并明确指出了其核心处理难点。进而, 论文全面综述了物理化学法、生物处理法以及膜分离法等各类主流处理技术的原理、应用进展及其存在的局限性。

[关键词] 制药废水; 高盐废水; 有机污染物; 组合工艺; 技术进展

DOI: 10.33142/nsr.v2i4.18713

中图分类号: TQ028

文献标识码: A

Research on the Treatment Technology of High Salt and High Organic Wastewater in the Pharmaceutical Industry

LIAO Yiyong

National Institute of Measurement and Testing Technology, Chengdu, Sichuan, 610021, China

Abstract: The high salt and high organic wastewater discharged during the production process of the pharmaceutical industry is complex in composition and extremely difficult to treat. This type of wastewater often has high inorganic salt content and organic matter that is difficult to biodegrade, which is a huge challenge for conventional wastewater treatment methods. This article aims to systematically review and explore the research status and development direction of treatment technologies for this type of wastewater. The paper first deeply analyzes the main sources and unique water quality characteristics of high salt and high organic wastewater in the pharmaceutical industry, and clearly points out its core treatment difficulties. Furthermore, the paper comprehensively reviews the principles, application progress, and limitations of various mainstream treatment technologies such as physical and chemical methods, biological treatment methods, and membrane separation methods.

Keywords: pharmaceutical wastewater; high salt wastewater; organic pollutants; combination process; technical progress

医药工业是我国国民经济发展的快速增长产业之一, 随之带来的是医药生产过程产生的高浓度、高盐分有机废水大量增多, 这类废水不仅组成成分复杂、COD 浓度高、含盐量大, 还含有大量的难以被生物降解的化合物以及有毒有害的微生物抑制物, 对于传统的废水生物处理工艺来说是一个巨大的考验, 因此研究开发高效稳定的处理技术来解决制药行业的高盐高有机废水的达标排放或者回用问题就成为目前环境保护工程迫切需要解决的问题之一。

1 制药行业高盐高有机废水的特性与处理难点

1.1 废水来源与水质特征

医药行业高盐与高有机废水源于原料药加工时发生的反应结晶分离、洗涤等一系列的操作, 尤其是有酸碱反应步骤或者用到较多无机盐充当反应物或辅助剂的阶段。

比如在合成抗生素、维生素、各类型中间体时常利用盐酸、硫酸、氢氧化钠等进行 pH 值调整, 会投入大量的氯化钠、硫酸钠等无机盐来进行盐析萃取或是促使原料结晶, 这就造成了废水中盐分含量大幅度上升。而且废液中含有有机成分非常复杂, 有未消耗完的原料、生成的中间产品、副产品以及残留下来的反应溶剂等, 其中有很多分子结构稳定并且含有生物毒害性或者生物抑制性的如酚类、苯胺类、卤代烃和杂环化合物等, 导致了废液内 COD 浓度往往在每升几千乃至几万毫克左右, 这种高盐与高的有机物共存的特点是这种废水最为本质的水质特点, 无机盐离子引起的巨大渗透压力与离子活度影响再加上有毒有机物质对于细菌生长起着抑制的效果, 双重的影响致使废水的治理难度系数非常高。

1.2 主要处理难点分析

处置制药工业高盐高有机废水遇到的关键难题第一个方面就是生物处理环节极易崩溃的风险。传统的活性污泥系统中的微生物在高盐条件下会出现细胞失水及酶活性受到抑制以至于死亡的现象,使得污泥活性迅速衰减甚至崩溃,污水处理效率大幅下降甚至为零。其次是废水中含有的难以分解的有毒有机物质会对微生物造成直接的毒性或抑制作用,更增加了生物处理难度。另外高的盐浓度还会对废水处理的物理化学单元带来不良的影响,在对废水使用混凝沉淀法的时候盐离子的存在会影响胶体粒子不稳定的以及絮结过程从而让混凝的效果变差。对于蒸发浓缩工艺中废水含有的大量有机物又会造成起泡结垢和沸点上升的问题,加大能量消耗以及操作成本。

2 高盐高有机废水处理技术研究进展

2.1 物理化学处理技术

物理化学处理技术是应用在高盐含高有机废水预处理和深度处理过程中,常用的处理技术主要有混凝沉淀吸附及各类高级氧化工艺等。其中混凝沉淀法可通过加入铁盐铝盐等混凝剂对废水中悬浮物、胶体物质以及大分子有机物进行较为彻底的去除,但是对高盐条件下水中溶解态的小分子有机物并不适用,而且会产生大量的化学污泥。吸附法尤其是活性炭吸附其表面结构特性使其具有很强的吸附能力可以用于废水的深度净化,但由于吸附剂再生费用高同时高盐度的存在也会影响其再生。高级氧化技术主要通过 Fenton 氧化、臭氧氧化及其他催化氧化体系产生的强氧化性的羟基自由基来将难降解大分子有机物氧化成小分子或者直接氧化成 CO_2 , 以达到提高废水的可生化程度,为后续的生物处理创造有利条件,但是这类方法往往运行费用相对较高同时可能会带来一定的二次污染问题。

2.2 生物处理技术

生物法由于其低成本、可彻底去除有机污染物的特点一直是处理有机废水的主流方法。但是针对高盐环境则需要作出相应的调整。驯化或者培养得到可在一定程度的盐度生存并分解有机物的耐盐菌和嗜盐菌来构建耐盐的生物处理装置为研究的主要趋势。比如使用序批式活性污泥法以及膜生物反应器等模式通过逐渐提升盐浓度的方式来让微生物群体进行适应从而适用于高盐的环境下。但如此驯化的微生物时间长,系统承受冲击负荷的能力较弱并且过高的盐浓度即百分之三以上的盐浓度就会导致其处理效率极不理想。此外研发厌氧型生物法例如上向流式厌

氧污泥床等对于处理一些高浓度的含氮量大的有机废水会有较好的效果,但是在高盐浓度的情况下也会使厌氧微生物活性受阻而降低产气效率甚至还会出现系统酸化。

2.3 膜分离技术

膜分离技术作为一种高效的物理分离方法应用于处理含高盐、高有机废水时表现出明显的优势。微滤与超滤常用于去除悬浮固体、胶体物质作为前处理步骤来保护后面精细处理单元。而纳滤与反渗透可以有效的截留溶解性的有机物以及二价或多价盐离子实现了水与污染物的高度分离产水质量优可以直接回用于生产系统。但是膜法的应用也存在两个问题:第一个问题是膜污染的问题,在运行过程中,废水中的有机物、无机盐以及微生物等非常容易附着在膜的表面并形成凝胶层,使得膜的透过流量下降,必须经常进行化学清洗。增加了更换的成本并且缩短了使用寿命。第二个问题是由于其具有较高的含盐量,从而会产生较大的渗透压,使得像反渗透等过程必须提供更大的操作压力,消耗更多的能量。

3 组合工艺与集成技术应用

3.1 预处理与生物处理组合

由于单项技术的不足,组合工艺的应用成为解决制药高盐高有机废水问题的有效方法。合理的预处理是保证后端生物处理单元稳定运行的基础。比如说使用混凝或者气浮作为预处理的方式,先除去部分的悬浮物质以及胶体状态的有机物,减轻下一段的负担^[1],更重要的是通过臭氧催化氧化与电化学氧化等高级氧化法作为预处理手段,先将废水中难以被分解的大分子有机物打断、开环转换为可以被微生物进一步利用的小分子中间产物,同时部分的减少了其对微生物的毒害作用进而大幅度提高其可生化性。通过预处理之后再进入经过特殊训练的耐盐生物反应器比如好氧膜生物反应器、厌氧氨氧化反应器等就可以高效的稳定的将水中的有机污染物去除掉,这种工艺路线也是被证实了一种成功的技术方法。

3.2 膜技术与蒸发结晶组合

针对含盐量特别高并具备资源再利用价值的污水,膜工艺+蒸发结晶联动工艺具有巨大的应用前景。该技术流程一般是首先通过纳滤或者反渗透将废水进行深度浓缩,将大部分的水分分离出来产出高品质回用水,同时将有机物以及无机盐浓缩在浓水端,所得的浓水再进入到蒸发结晶系统,比如多效蒸发及机械式蒸汽再压缩蒸发,进一步分离水分,使得溶液过饱和,进而析出结晶无机盐,诸如氯化钠、硫酸钠等。分离出的结晶体经过分离脱水后,有望

可作为化工原料予以综合利用,变废为宝。此联动工艺既做到了近零排放,也进行了水资源以及盐分的回收利用,契合循环经济理念,不过此工艺的投资和运行耗能都大,经济性很大程度上取决于可回收产品价格及能源成本。

3.3 高级氧化与生化处理组合

高级氧化技术和生化处理的有效集成,是解决高毒难降解制药污水处理关键技术。通常在生化处理系统之后还会有部分难以被微生物降解的顽固性有机物存在,此时采用高级氧化技术进行深度处理或者保险处理,以保证出水水质达标排放,比如在生物处理出水中设置臭氧氧化或非均相催化湿式过氧化氢氧化过程,可以进一步将剩余的一些有毒有害有机物氧化分解掉,完全消除它的生物毒性等。同样高级氧化处理也可以布置在生化处理前面,即前面所说的破毒增溶,给后续的生物处理提供好的环境,一前一后相互配合,这样的工艺流程,既发挥了高级氧化技术氧化强度高的特点又利用了生物法运行费用低廉的优点,形成了解决复杂难降解有机污水完整可靠的处理技术路线。

3.4 资源化利用技术路径

除达标排放外,资源化利用才是对这类高盐高有机废水更高的追求目标。除了有前面提到过的膜浓缩-蒸发结晶,用来回收其中的盐和水之外,更应该考虑的是废水中有机物的自身资源化,例如一些特殊的组分比较单一的高浓度有机废水就可通过溶剂萃取法和吸附分离法等方式来回收有用原辅料或者中间产品。而在厌氧生物处理过程中的有机物转化成产生的沼气主要成分为甲烷,就是一种能源的回收再利用^[2]。虽然现在对成分极其复杂的制药废水做完全高附加值资源化还存在较大的技术性和经济性问题,然而相信在未来随着分离技术和生物技术以及材料学的不断发展,会研究出来一些更加精细化高效的资源化回收技术,使得废水由传统意义上的“污水处理厂”变为“资源化工厂”,这也是今后的发展趋势所在。

4 技术挑战与发展趋势

4.1 现有技术局限性分析

尽管组合工艺取得了很好的效果,但是目前的技术还存在着许多不足之处,高级氧化技术氧化能力强,但是普遍存在着处理费用较高、易生成有害中间体、氧化剂利用率低等问题;生物处理技术对于盐度、水质波动的承受力还不够强,系统启动缓慢、不稳定的问题也时常出现。膜技术中的膜污染及能耗过高的难题也还未彻底解决,膜材质本身的稳定性及耐污染能力有待提高。而蒸发结晶则存在设备投入费用高,能耗过高、混合盐难以分质、结晶盐纯度低导致回收利用价值不高的现状。

4.2 抗盐高效菌种开发

未来生物处理技术的进步,在很大程度上取决于高效功能微生物菌剂的研发和使用。借助包括宏基因组学以及代谢组学等当前一些先进的分子生物学技术,进一步探究高盐环境下微生物群落的代谢途径及其调节规律,据此,再采用基因工程技术针对性地对微生物进行改良或者重新设计出具有优异耐盐性、高降解速率能够联合降解多种毒性有机污染物的工程菌株等,是一个重要研究趋势^[3]。与此同时,研发新式生物强化技术和固定化微生物技术,使得从自然界筛选出来或者人工创制出来的高效菌种能够稳定的投放到反应器内部,增强其自身在恶劣环境条件下存活和定居的能力,是为加强整个生物修复系统活性及稳定性的必要措施。

4.3 膜材料与工艺优化

膜技术的发展依赖于膜材料本身的创新和工艺流程的改进。研制新型的、具有特殊的表面特性例如超亲水性、抗蛋白吸附性、抗微生物粘附特性的功能化膜材料,以及机械稳定性更好、pH 适用范围更广的复合型膜材料是解决膜污染问题的根本方法。而在工艺层面,则应改进膜组件的水力学结构设计,发展新的湍动增强技术如气液两相流、优化膜反洗及化学清洗方式,都属于有效控制膜污染、保持较高膜通量的方法。另外把膜分离技术与其他单元过程相结合,例如膜—高级氧化、膜-吸附、膜反应器等一系列耦合技术,是提升系统工作效率,减少能量消耗的趋势所在。

4.4 智能化控制与系统集成

应对复杂的废水水质以及处理工艺,引入智能化控制以及系统集成的理念,是提升污水处理装置运行效率和稳定性的必然选择。基于在线水质监测仪表随时获取废水水质 pH 值、含盐量、COD 浓度、特定污染物质含量等重要指标,结合大数据、人工智能等方式构建工艺过程的预测模型及最优化控制方案,从而对药剂投加量、曝气强度、回流量、膜清洗频次等一系列操作变量作出精确调整,使系统始终保持在最佳工况^[4]。另外,将预处理、主体处理、深度处理及资源回收各个单元高度集成化、模块化的设计,构成小型化、集约型、自动化的整体设备,从而节省占地空间,减少人力投入,更适合应用于制药企业。

5 结束语

医药行业的高盐高有机工业废水处理是一项跨学科的复杂的系统工程,它具有技术壁垒高、投资大的特点,但也正是实现医药行业绿色化转型及可持续发展的必经之路。目前,单一处理技术手段已经无法达到日益严格排放标准 and 资源化回用目标的需求,因而发展以组合工艺、

集成技术为核心的工程技术路线,利用物理化学方法、生物方法或膜分离技术之间的优势互补和协同效应来实现对废水的有效处理将成为发展趋势,在分子层面探究污染物降解过程以及盐抑制机制也将是未来研究的重点方向,开发具有高效性能且经济适用的耐污染膜材料及高效的功能微生物菌剂并充分融合智能控制技术以建立高效可靠,智能且资源化的废水处理与循环利用工艺将是今后研究的重点方向。

[参考文献]

[1]邓超翰,周伟健,周勇波,等.制药行业高浓高盐有机废水

综合处理现状[J].工业用水与废水,2025,56(6):7-13.

[2]曾光荣,李健.MBR 工艺在制药行业高盐高浓度有机废水中的应用案例[J].净水技术,2023,42(1):153-159.

[3]于望.制药行业废水中的难降解有机物处理技术研究[J].皮革制作与环保科技,2025,6(11):139-141.

[4]刘益荣.制药行业环境保护中树脂吸附法的应用[J].清洗世界,2022,38(7):98-99.

作者简介:廖义勇(1970.6—),毕业院校:电子科技大学,所学专业:计算机应用,当前就职单位:中国测试技术研究院电子所,职务:工程师,职称级别:中级。