DOI:10.19789/j.1004-9398.2018.01.010

制 药 废 水 处 理 方 法 概 述

罗勇泉 颜雪明*

(南华大学化学化工学院, 湖南衡阳 421001)

摘 要

随着医药行业不断发展,制药废水带来的环境问题也愈来愈严重. 制药废水一般呈现成份复杂、COD、BOD5、TOC 等值过高、色度深和难降解等特点,因此,废水处理一直是制药行业的一大难题. 文章概括了目前国内外处理制药废水所应用的物化法、化学法、生物法以及组合工艺技术,对各种处理方法的应用特点及其处理效果进行了论述,指出了制药废水处理技术目前存在的问题,不断研究新工艺和探索新型、高效的工艺组合将是未来制药废水处理技术的发展方向.

关键词: 制药废水,化学法,生物法,组合工艺.

中图分类号: X878

随着我国医药工业的发展,制药废水已逐渐成为重要的污染源之一. 制药行业属于精细化工,其特点是原料药生产品种多,生产工序多,原材料利用率低. 据食品药品监督管理局数据显示,目前国内有制药生产企业 7 100 多家. 制药废水是国内外较难处理的高浓度有机污水之一,也是我国污染最严重、最难处理的工业废水之一. 制药废水的组成极为复杂,有机污染物的种类繁多,BOD5 和 CODcr 比值低且波动大,SS 浓度高,同时水量波动大. 由于制药废水复杂多变的特性,现有的处理工艺还存在着诸多问题和不足之处,所以目前许多制药废水处理难度很大,或者处理成本居高不下,因此,一些小型的制药企业或多或少存在偷排废水的现象,将未处理或处理未达标的废水直接排放,对环境造成严重的危害.

目前,国内对制药废水处理技术的研究往往是以其中最具代表性、污染最严重的化学制药、生物发酵制药等产生的高浓度、难降解有机废水为主要研究对象. 一般情况下,制药工业废水分为合成药物生产废水、抗生素生产废水、中成药生产废水、各类制剂生产过程的洗涤水和冲洗废水,常用的处理方法有化学法、物化法、生物法以及上述方法组合的处理方法[1].

收稿日期: 2017-04-18

* 通讯作者.

1 制药废水处理的传统技术

1.1 化学法

化学法处理制药废水主要包括铁炭法、化学氧化还原法、电解法和深度氧化技术等. 应用化学方法时,某些试剂的过量使用容易导致水体的二次污染,因此,在设计前应做好相关的实验研究工作.

1.1.1 $KMnO_4$ 氧化法

谭燕宏[2]利用 $KMnO_4$ 氧化法预处理中草药制药废水的优化反应条件为: $KMnO_4$ 投加量 13 mg/L,反应时间为 25 min,pH 值为 6. 预氧化法为后续处理减轻了很大难度,但是由于反应温度过高,给实际应用提出了新的问题.

1.1.2 三维电极法

赵敏等[3]利用三维电极法处理河南郑州某制药厂的维生素制药废水,优化工艺参数: 电解电压为 10 V,极板间距 8 cm,电解时间 20 min,初始 pH 为 4. 此时 COD 值和色度的最大去除率分别为 59.5% 和 93.57%. 但是酸性环境中可能会产生对电极和反应槽的腐蚀作用,所以寻求适合的催化剂,使反应在不调节 pH 或者在稍偏酸的环境中也有较好的处理效果,从而降低运行的成本.

1.1.3 深度氧化技术

深度氧化技术[4]主要包括: Fenton 试剂法、催化湿式氧化、光催化氧化、臭氧氧化等. 这是一种处理

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

难降解制药废水的新技术. Fang 等[5] 利用 Fenton 试剂(铁盐和 H_2O_2) 预处理化学合成制药废水,反应条件温和,但是氧化能力较弱,残留大量铁离子. Melero 等[6] 采用复合型催化剂 Fe_2O_3/SBA-15 湿式氧化法处理制药废水,结果表明,COD 和 TOC 去除率分别为 81%、51%,提高了可生化性,但是,稳定催化剂的制备却是一个难题. 目前,Mohapatra 等[7] 利用 TiO_2 和 ZnO 纳米乳清级光催化剂降解卡马西平制药废水. 实验显示,在 TiO_2 和 ZnO 光催化剂作用下,去除率分别达到 100%、92%. Qin[8] 利用 O_3/UV/H_2O_2 处理盐酸黄连素制药废水,结果表明,黄连素去除率达 94.1% 且可生化性提高. 但是,O_3 的储存和制备增加了设备与操作费用. 因此,目前迫切需要一种高效、低能耗无二次污染的制药废水处理方法.

1.2　物化法

物化法主要根据制药废水的水质特点采用物化处理作为生化处理的预处理或后处理工序. 目前主要包括混凝、气浮、吸附、氨吹脱、电解、离子交换和膜分离法等. 其中混凝处理方法比较成熟,但容易产生二次污染,因此多作为预处理工艺. 膜分离技术能够处理浓度高、生化性差的制药废水,但是存在膜组件价格昂贵、难清洗及膜污染等问题[9]. 吸附法中,虽然吸附剂对水中的 BOD_5、色度、CODcr 和绝大多数有机物有优异的去除能力,但是吸附剂再生能耗大,并且再生后的吸附能力有不同程度的下降,这给吸附法的使用带来了不可忽略的问题.

1.3　生物法

生物处理技术是目前最为成熟的污水处理技术,且其处理效果较为稳定,处理成本低. 生物法主要是通过微生物代谢作用降解污水中的有机污染物,目前应用比较多的是 UASB(Up-flow Anaerobic Sludge Bed/Blanket 的英文缩写,中文名叫上流式厌氧污泥床反应器) 以及 UASB 组合工艺. 杨可成[10] 研究用水解酸化调节池 + UASB + SBR 工艺处理金黄色素废水,进水 COD 为 2.8 ~ 16.5 g/L,SS 的质量浓度为 600 ~ 1 550 mg/L,属高含量制药废水,处理后的出水 COD 小于 1 g/mL,COD 去除率稳定在 80% 以上. Shreeshivadasan 等[11] 介绍了升流式厌氧反应器处理制药废水的工程实例,处理效果较好,但是,由于其有机物成分复杂,限制了反应器的 HRT,而理想的出水效果需要较长的 HRT. 利用微生物的生命活动来代谢废水中的有机物,从而达到净化目的,是目前制药废水广泛使用的处理技术,它包括好氧法、厌氧法及它们组合方法. 由于单独的好氧处理和厌氧处理都有一定的弊端,而厌氧 - 好氧的组合工艺在改善废水的可生化性、耐冲击性、投资成本、处理效果等方面表现出了明显优于单一处理方法的性能,因而在工程实践中得到了广泛应用. 另外,近年发展起来的膜生物反应器(MBR) 为膜分离技术与生化处理有机结合的新型废水处理工艺,通过膜分离技术大大强化了生物反应器的功能,具有容积负荷高、抗冲击能力强、剩余污泥量少、出水质量好、占地面积小等优点,是具应用前途的废水处理新技术之一.

1.4　组合工艺技术

由于单一的工艺在处理效果和处理费用方面已经很难达到预期目标,因此各种工艺技术的有效结合成为主要的废水处理方法. 周俊[12] 采用催化氧化预处理 + 水解酸化 + 接触氧化组合工艺处理合成类制药废水,进水 COD 为 25 g/L 预处理后 COD 去除率为 80%,处理后出水 COD 小于 0.5 g/L, pH 为 6 ~ 9,该系统合理的流程组合充分体现工艺设计的合理性和先进性,并能有效地达到处理制药废水的目的. 宋吉娜等[13] 采用 Fenton 氧化 + 混凝沉淀 + 水解酸化 + 好氧工艺处理 COD 高达 16 ~ 20 g/L 的制药废水,好氧工艺之前去除了部分 COD 并提高了可生化性,再与低 COD 为 1.8 ~ 2.2 g/L 的设备清洗排水和生活污水混合,最后经过好氧工艺处理,出水 COD 达标.

2　制药废水处理的新技术

传统的废水处理技术在处理效果、速率、能耗和二次污染等方面存在一定的局限性. 因此,目前出现了一些新技术在处理制药废水方面的应用. 主要包括: 微波技术和光技术.

2.1　微波技术

微波水处理技术是近年发展起来的新型水处理技术,微波是利用其产生的电磁场使极性分子高速旋转碰撞而产生热效应,同时改变体系的热力学性质,降低反应的活化能和化学键强度[14]. 因此,它们在一定程度上克服了常规废水处理技术的不足,在未来的废水处理领域有较为广阔的应用前景. 微波技术应用于处理常规法难以降解的有机物受到越来越多的关注[15],也取得了一定的成效.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.1.1 微波作用直接处理污水

微波被用来降解聚乙烯醇,在功率 800 W、时间 1 min、H_2O_2 用量 22 g•100 g^{-1} PVA 的条件下,5 mL 7%(体积分数)的聚乙烯醇平均聚合度由 1 700 降到 67. 微波技术被用来降低焦化废水中的 CODcr[16],传统条件加热 10 min 后,去除率 13.0%,微波加热 10 min,去除率 33.2%[17]. 显然,微波辐射提高了处理污水效率.

2.1.2 微波辅助活性炭处理污水

活性炭具有庞大比表面积(500 ~ 1 700 m^2/g)的多孔结构,是一种具有强大的吸附能力和超大吸附容量的材料[18]. 因此,在微波作用下,活性炭表面会产生大量的热点,这些热点的温度比活性炭表面的平均温度高得多,使吸附到活性炭表面的染料分子得到氧化而降解[19]. Hua-Shan Tai 等[20]首次利用微波辅助活性炭吸附苯酚,在 1 h 内将 437 ~ 637 mg/L的苯酚降解到 18 mg/L,而固定化生物细胞反应器却远远达不到这个效率. 微波辅助活性炭负载 TiO_2 光催化降解罗丹明 B 时,20 min 后,矿化率 96%,比单独光催化的 78% 有明显提高,且 30 mg/L 罗明丹 B 在 10 min 内 100% 降解[21]. 由此可见,微波技术与活性炭技术的结合有效地加强了对有机物的降解能力.

2.1.3 微波辅助金属催化剂处理污水

C. J. Jou[22]用微波辅助零价铁处理五氯苯酚,处理 10 s 后,五氯苯酚去除率达到 85%,30 s 后超过 99%. T. L. Lai[23]利用微波辅助纳米氧化镍处理 4-氯酚,结果显示,催化效果良好. 张国宇、王鹏[24]等用微波辅助 Fe_2O_3/Al_2O_3 催化剂处理含酚废水,结果表明,水中苯酚去除率达到 97.98%,且催化剂循环使用 20 次,去除率为 96.34%. 综上表明,微波对金属催化剂催化活性有很大的提高,有机物降解效果有很大提高.

2.2 光催化氧化技术

光催化氧化技术以太阳光为潜在的辐射源,激发半导体催化剂,产生空穴和电子对,具有很强的氧化还原作用. 当用于降解水中有机物时,光生空穴将产生羟基自由基(·OH)等强氧化性自由基,可以成功地将水中包括难降解有机物在内的大多数污染物分解为 CO_2 和 H_2O 等无污染的小分子物质. 因此,光催化氧化法是一种简单、高效且很有前途的废水处理技术. 它在一定的时间里可以将几乎所有的还原性物质氧化,具有能量利用率高、脱色效果好、不产生剩余污泥、无二次污染等特点.

吕静等[25]以天然斜发沸石负载 TiO_2 为光催化剂,紫外光为光源,对制药工业废水进行光催化降解实验. 实验结果表明,经过光催化剂催化降解反应,制药工业废水的 COD 去除率可达 78.2%,脱色率为 94.6%. 田秀英[26]等利用混凝法对制药废水进行降解,处理最佳工艺为: pH 值 7,10 mg/L 的硫酸铁投加量为 0.6 mL,1mg/L 的 PAM 投加量为 2 mL,废水 COD 去除率可达到 70%,SS 去除率可达 90%. 而光催化方式处理制药废水,最佳工艺为: 光催化方式选择曝气,反应温度控制在 20 ~ 30 ℃ 之间,1% 的过氧化氢投加量为 9ml,pH 值为 4,反应时间为 3 h,废水 COD 去除率可达到 96%. 由上述实验数据表明,光催化氧化技术对制药废水的处理效果和处理速率都有很大提高. 因此,高效的光催化剂的制备成为了该方向的研究热点.

3 结束语

尽管制药废水处理的方法有很多,但迄今还没有一种方案能高效、经济、稳定地处理制药污水. 随着制药废水处理量和难降解有机物种类的不断增加,单一的工艺在处理效果和处理费用方面已经很难满足实际要求. 因此,不断探索新工艺和高效的工艺组合将是未来的发展方向. 其中,微波技术和具有高催化活性的新型、复合型催化剂相结合,由于其具有高效、低能耗和无二次污染等特点,将成为未来处理难降解制药废水的新方法.

参 考 文 献

[1] 彭秀霞, 祖格, 杨林, 等. 制药废水处理方法探讨[J]. 环境保护与循环经济,2015, 1(4): 47 -48.

[2] 谭燕宏. $KMnO_4$ 预氧化法处理中草药制药废水技术研究[J]. 工业用水与废水,2012, 43(6): 47 -48.

[3] 赵敏. 三维电极法深度处理制药废水的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2012.

[4] 王大勇, 陈武, 梅平. 制药废水处理技术研究进展[J]. 应用化工,2011, 40(12): 2202 -2205.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[5] Fang J H, Huang M, Ren L Q. Pretreatment of pharmaceutical waste water by microelectrolysis of iron and Fenton reagent[C]. Advanced Materials Research. 2015,1092: 1051 – 1055.
[6] Melero J A,Martinez F,Botas J A, et al. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater [J]. Water Research, 2009, 43(16): 4010 – 4018.
[7] Mohapatra D P, Brar S K, Daghrir R, et al. Photocatalytic degradation of carbamazepine in wastewater by using a new class of whey-stabilized nanocry stalline TiO_2 and ZnO[J]. Science of the Total Environment, 2014, 486: 263 – 269.
[8] Qin W, Song Y, Dai Y, et al. Treatment of berbering hydrochloride pharmaceutical wastewater by $O_3/UV/H_2O_2$ advanced oxidation process[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 73(9): 4939 – 4946.
[9] 刘育婷, 张新庄, 刘小艳, 等. 制药废水处理方法概述[J]. 广东化工, 2012, 39(14): 105 – 106.
[10] 杨可成. USAB-SBR 生化系统处理制药废水的减排运行研究—某药厂污水站运行研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2012.
[11] Shreeshivadasan C, Paul J. Application of anaerobic biotechnology for pharmaceutical wastewater treatment[J]. The IIOAB Journal, 2011, 2(1): 13 – 21.
[12] 周俊. 二氧化氯催化氧化联合生化工艺处理制药废水的研究及工程应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
[13] 宋吉娜, 吴卫军. Fenton 氧化—混凝沉淀—水解酸化—好氧工艺处理制药废水[J]. 给水排水, 2012, 38(5): 51 – 52.
[14] 徐东彦, 程飞, 李美兰. 微波强化氧化处理难降解有机废水研究进展[J]. 现代化工, 2013, 33(10): 42 – 46.
[15] 林亲铁, 刘国光, 刘千钧. 微波强化氧化处理难降解有机废水研究进展[J]. 工业水处理, 2012, 32(2): 1 – 4.
[16] 夏立新, 李坤兰, 庞军, 等. 微波辐射技术在聚乙烯醇降解反应中的应用[J]. 环境化学, 2000, 19(6): 556 – 560.
[17] 张泽志, 吴崇珍, 高霞, 等. 微波辐照降解焦化废水 COD 的研究[J]. 非金属矿, 2008, 31(4): 70 – 71.
[18] 兰淑澄. 活性炭水处理技术[M]. 北京: 中国环境出版社, 1991.
[19] 冯文煊, 施文健, 刘剑青, 等. 微波技术在污水处理中的研究进展和应用[J]. 环境污染与防治, 2014, 36(1): 73 – 79.
[20] Tai H S, Chi G J. Application of granular activated carbon packed-bed reactor in Microwave radiation field to treat phenol[J]. Chemosphere. 1999, 37(11): 2667 – 2680.
[21] He Z, Yang S, Ju Y, et al. Microwave photocatalytic degradation of hodamine B using TiO_2 supported on activated carbon: mechanism implication[J]. J Environ Sci (China), 2009, 21(2): 268 – 272.
[22] Jou C J. Degradation of pentachlorophenol with zero-valence iron coupled with microwave energy[J]. J Hazard Mater, 2008, 152(2): 699 – 702.
[23] Lai T L, Liu J Y, Yong K F, et al. Microwave-enhanced catalytic degradation of 4-chlorophenol over nickel oxides under low temperature[J]. J Hazard Mater, 2008, 157: 496 – 502.
[24] 张国宇, 王鹏, 石岩, 等. 微波诱导 Fe_2O_3/Al_2O_3 催化剂催化氧化处理水中苯酚[J]. 催化学报, 2005, 26(7): 597 – 601.
[25] 吕静, 李春静, 齐广辉, 等. 沸石负载 TiO_2 光催化降解制药废水的研究[J]. 上海化工, 2014, 39(6): 1 – 3.
[26] 田秀英, 彭永强, 祁海龙. 紫外光催化氧化处理制药废水研究[J]. 资源节约与环保,2013(5): 142 – 144.

The Overview Treatment Methods of Pharmaceutical Wastewater

Luo Yongquan　Yan Xueming

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang Hunan　421001)

Abstract

With the development of pharmaceutical industry, pharmaceutical wastewater has lead to serious environmental problem. Pharmaceutical wastewater has some features such as complex component, high COD, BOD5 and TOC,

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

deep colour and difficult degradation. It is one of the most difficult problems. Main methods to deal with pharmaceutical wastewater, such as the chemical method, physicochemical method, biological method and combination process, were studied. The features and the efficiency of these methods were summarized, and problems of these treatments were also proposed. It will be the development direction of the future research field of the pharmaceutical wastewater to strengthen the single process and explore the new and highly efficient combined process.

Key words: pharmaceutical wastewater, chemical method, biological method, combination process.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net