



废水处理技术及工程实例丛书 ◆

制药废水

处理技术及工程实例

ZHIYAO FEISHUI
CHULI JISHU JI GONGCHENG SHILI

胡晓东 编著



化学工业出版社

⇒ 废水处理技术及工程实例丛书

制药废水

处理技术及工程实例

ZHIYAO FEISHUI
CHULI JISHU JI GONGCHENG SHILI

胡晓东 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

内容提要 请见书后

元 99.00 价 定

本书介绍了制药废水特性及制药废水处理技术基本情况,重点介绍了作者亲身经历的关于深井曝气、厌氧发酵、SBR工艺的试验研究、工程设计、工程投产调试工程;最后介绍了高浓度难降解制药废水处理技术及制药废水生物处理技术的发展前景。

本书内容丰富、翔实、可靠、真实,具有较强的实用性,适用于给水排水、环境工程专业试验研究及工程设计人员,也适用于企业从事废水处理运行的工艺人员,还可作为给水排水、环境工程专业在校研究生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

制药废水处理技术及工程实例/胡晓东编

著. —北京:化学工业出版社, 2008. 3

(废水处理技术及工程实例丛书)

ISBN 978-7-122-01897-7

I. 制… II. 胡… III. 制药工业-废水处理
IV. X787.03

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第002227号

责任编辑:刘兴春

文字编辑:李锦侠

责任校对:洪雅姝

装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张15 字数365千字 2008年4月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 40.00 元

版权所有 违者必究

前 言

制药废水水质成分复杂、处理难度大。国外普遍采用稀释进水浓度进行好氧生物处理的方法，其投资大、运行费用高。发达国家更是将污染大的原料药生产转移到发展中国家。国内用于制药废水处理的主导工艺主要有深井曝气、厌氧发酵、SBR。深井曝气法有污染地下水的可能性，已走入低谷。厌氧发酵法虽有众多研究者，但面对水质成分复杂的制药废水，仍难成为可推广使用的实用技术。SBR法已逐步成为制药废水处理的主流工艺，本书作者在进行了大量的试验研究的基础上将SBR法成功应用于制药废水，并在以后不断的工程实践中积累了较丰富的工程经验。此书的出版对今后开展制药废水治理工作有一定意义。

本书内容主要取材于作者在机械部第七设计研究院、广州大学土木工程学院工作期间完成的工艺试验研究报告、工程设计文件、工程投产调试报告。在全书的编著过程中得到了原机械部第七设计研究院杨树汉、胡冠民、廖文坚、吴志伟、向良葵、林盛培、权小平、苏建华、朱海燕、王哲、黑国翔、戴方、张焕东、庞文亮、张军锋、刘琳卡等同志的无私帮助和大力支持，广州大学土木工程学院肖永胜、白利云、梁晓媚、李润祺、黎永坚、郑秋辉等同志不仅在投产调试工作中发挥了重要作用，而且为本书的文字编辑、插图处理做了大量工作，广州大学樊建军教授、张刚博士、何芳高级工程师对本书提出了许多宝贵意见，在此对以上同志一并表示衷心的感谢。

限于本人水平和时间，书中可能会有疏漏和不足之处，恳请读者批评斧正。同时向矢志不移、奋战在制药废水处理第一线的工作者们表示深深的敬意。

编著者

2008年1月

目 录

1 制药废水处理技术概述	1
1.1 制药废水特性	1
1.1.1 制药工业的分类	1
1.1.2 抗生素的生产工艺及其水污染物简介	1
1.1.3 生物制药废水的特点	4
1.1.4 化学制药废水的特点	5
1.1.5 其他制药废水的特点	6
1.2 制药废水处理技术概况	7
1.2.1 制药废水生物处理技术	8
1.2.2 制药废水物化处理技术	17
1.2.3 制药废水化学处理技术	19
1.2.4 其他制药废水处理技术	25
2 制药废水处理试验研究	29
2.1 超深层曝气法处理制药废水试验研究	29
2.1.1 试验概况	29
2.1.2 试验流程、参数及特点	30
2.1.3 活性污泥培训及探索性试验	32
2.1.4 负荷稳定试验	34
2.1.5 试验成果对比及技术经济分析	40
2.1.6 环境效益与市场预测	42
2.1.7 结论	43
2.1.8 几个问题的讨论	44
2.2 厌氧法处理制药废水毒性试验研究	45
2.2.1 试验概况	45
2.2.2 试验条件与方法	46
2.2.3 试验系列安排	46
2.2.4 试验结果及分析	47
2.2.5 结论	51
2.3 制药废水厌氧负荷试验研究	51
2.3.1 试验概况	51
2.3.2 废水来源、成分及试验用水的配制	51
2.3.3 条件及设备	52
2.3.4 试验进程及结果	53
2.3.5 结论	55
2.3.6 问题讨论	55
2.4 瓦勃呼吸仪在制药废水研究中的应用	56

2.4.1	试验概况	56
2.4.2	原理及用途	56
2.4.3	机械调试	57
2.4.4	检压调试	59
2.4.5	几种制药废水的可生化性研究	61
2.4.6	小结及问题讨论	66
2.4.7	反应瓶体积测定	67
2.5	间歇曝气法处理制药废水试验研究	67
2.5.1	试验概况	67
2.5.2	试验装置及废水水质	68
2.5.3	试验情况及讨论	68
2.5.4	试验成果的技术特点及适用范围	72
2.5.5	结论	72
2.6	SBR+接触氧化法处理制药废水试验研究	73
2.6.1	试验概况	73
2.6.2	试验规模和工艺流程	73
2.6.3	试验装置及主要试验参数	73
2.6.4	试验内容及分工	74
2.6.5	微生物的培养与驯化	75
2.6.6	系统的稳定运行	78
2.6.7	结论	84
2.7	水解酸化法处理硫酸黏菌素废水试验研究	85
2.7.1	试验概况	85
2.7.2	试验原水水质	85
2.7.3	试验装置与方法	86
2.7.4	试验过程及结果分析	87
2.7.5	工程中应注意的问题	88
2.8	水解酸化预处理混合制药废水试验研究	88
2.8.1	试验概况	88
2.8.2	设计参数及工艺流程	89
2.8.3	水解酸化池的设计	89
2.8.4	水解酸化池的调试	89
2.8.5	水解酸化的稳定运行	89
2.8.6	问题与讨论	90
2.8.7	结论	91
2.9	普通曝气法、间歇曝气法及 SBR 法处理制药废水对比试验研究	92
2.9.1	试验概述	92
2.9.2	试验装置及废水水质	92
2.9.3	试验情况及讨论	93
2.9.4	试验成果的技术特点及适用范围	100
2.9.5	环境效益与市场预测	101

2.9.6 结论	101
2.10 多品种抗生素废水与单一抗生素废水处理效果对比试验	102
2.10.1 试验概况	102
2.10.2 原水水质	102
2.10.3 试验工艺流程及装置	102
2.10.4 试验运行结果分析	103
2.10.5 结论	104
3 制药废水处理工程设计	105
3.1 间歇曝气法组合工艺处理硫酸黏菌素等混合生产废水工程设计	105
3.1.1 工程概况	105
3.1.2 自然条件	106
3.1.3 废水水质水量及排放标准	106
3.1.4 废水处理工艺流程	107
3.1.5 主要工艺设备及建（构）筑物的设计参数和选型	109
3.1.6 总图	113
3.1.7 土建及公用工程	114
3.1.8 环境保护、安全卫生、消防与节能	116
3.1.9 监测管理与人员编制	117
3.1.10 投资估算	117
3.1.11 主要技术经济指标	118
3.1.12 运行结果	119
3.1.13 建议与结论	120
3.2 间歇曝气法处理庆大霉素及小诺霉素混合生产废水工程设计	121
3.2.1 工程概况	121
3.2.2 自然条件	121
3.2.3 废水水质水量及排放标准	121
3.2.4 废水处理工艺流程	122
3.2.5 主要工艺设备及建（构）筑物的设计参数和选型	122
3.2.6 总图	128
3.2.7 土建及公用工程	129
3.2.8 环境保护、安全卫生、消防与节能	132
3.2.9 监测管理与人员编制	133
3.2.10 投资估算	133
3.2.11 主要技术经济指标	134
3.2.12 建议与结论	135
3.3 间歇曝气法组合工艺处理头孢、土霉素等混合废水工程设计	135
3.3.1 工程概况	135
3.3.2 自然条件	136
3.3.3 废水水质水量及排放标准	136
3.3.4 废水处理工艺流程	137
3.3.5 主要工艺设备及建（构）筑物的设计参数和选型	141

3.3.6	土建及公用工程	142
3.3.7	投资估算	143
3.3.8	主要技术经济指标	145
3.3.9	建议与结论	146
3.4	膜 SBR 法处理混合制药废水工程设计	147
3.4.1	工程概况	147
3.4.2	自然条件	147
3.4.3	废水水质水量及排放标准	147
3.4.4	废水处理工艺流程	147
3.4.5	主要工艺设备及建（构）筑物的设计参数和选型	148
3.4.6	投资估算	149
3.4.7	主要技术经济指标	149
3.4.8	结论	150
3.5	地上式深水曝气法处理抗生素、原料药、制剂混合生产废水工程设计	150
3.5.1	工程概况	150
3.5.2	自然条件	151
3.5.3	废水水质水量及排放标准	151
3.5.4	废水处理工艺流程	152
3.5.5	主要工艺设备及建（构）筑物的设计参数和选型	152
3.5.6	人员编制	154
3.5.7	投资估算	154
3.5.8	经济指标	155
3.5.9	存在的问题和建议	156
3.6	新北江制药股份有限公司废水治理中废气处理工程设计	156
3.6.1	工程概况	156
3.6.2	自然条件	156
3.6.3	设计依据、标准、原则	156
3.6.4	处理工艺流程	158
3.6.5	主要构筑物及设备设计	159
3.6.6	工程投资估算	160
3.7	宁夏启元药业有限公司废水治理中废气处理工程设计	160
3.7.1	工程概况	160
3.7.2	自然条件	161
3.7.3	设计依据、标准、原则	161
3.7.4	处理工艺流程	163
3.7.5	主要构筑物及设备设计	165
3.7.6	工程投资估算	165
4	制药废水处理工程投产调试	167
4.1	调试大纲	167
4.1.1	工程概况	167
4.1.2	调试内容、步骤及计划进度	167

4.1.3	调试前的准备工作	168
4.1.4	清水调试	169
4.1.5	废水处理工艺调试	169
4.1.6	污泥处理工艺调试	170
4.1.7	总结与验收	170
4.2	新北江制药废水处理工程设计投产调试	171
4.2.1	工程概况	171
4.2.2	工艺流程及说明	171
4.2.3	主要构筑物及设计参数	171
4.2.4	调试运行	173
4.2.5	运行过程中出现的问题	177
4.3	西安国药制药废水处理工程投产调试	179
4.3.1	工程概况	179
4.3.2	自然条件	179
4.3.3	废水来源与特点	179
4.3.4	工艺流程及参数	180
4.3.5	主要工艺设备及材料	181
4.3.6	运转管理	181
4.3.7	噪声的测定	183
4.3.8	成本核算	185
4.3.9	结论	186
4.3.10	问题探讨	186
4.4	西安国药制药废水处理工程投产调试优化运行	187
4.4.1	工程概况	187
4.4.2	试验条件与材料	188
4.4.3	试验结果与分析	189
4.4.4	间歇运行参数的控制	191
4.4.5	结论	192
4.4.6	存在的问题	192
4.5	江西东风药厂青霉素制药废水处理工程投产调试	193
4.5.1	工程概况	193
4.5.2	实验室试验简介	193
4.5.3	工程设计简介	193
4.5.4	清水调试	194
4.5.5	废水调试	195
4.5.6	成本核算	200
4.5.7	存在的问题	201
4.6	西安红霉素制药废水处理工程投产调试	202
4.6.1	工程概况	202
4.6.2	废水来源及水质水量	203
4.6.3	废水处理工艺流程、主要设备及设计工艺参数	203

4.6.4	废水处理工艺调试和运行效果	204
4.6.5	运行费用	207
4.6.6	调试工作总结	207
4.6.7	存在的问题与建议	208
4.7	桂林集琦制药废水处理工程投产调试	213
4.7.1	工程概况	213
4.7.2	自然条件	213
4.7.3	废水处理工艺流程	213
4.7.4	主要工艺设备及建（构）筑物的设计参数	213
4.7.5	废水调试	215
4.7.6	动力运转费用	216
4.7.7	问题讨论	217
5	制药废水处理技术的发展	219
5.1	高浓度难降解制药废水生物处理技术	219
5.1.1	含高浓度硫酸盐的制药废水处理技术	220
5.1.2	经济可行的制药废水达标排放及深度处理技术	221
5.2	制药废水生物处理技术	222
5.2.1	采用 UASB 技术处理制药废水时颗粒污泥的培养技术	222
5.2.2	第三代厌氧反应器应用于制药废水处理前瞻	225
5.2.3	实用可行的制药废水生物处理技术	225
参考文献		229

1 制药废水处理技术概述

1.1 制药废水特性

1.1.1 制药工业的分类

药品按其特点可分为抗生素、有机药物、无机药物和中草药四大类。目前我国生产的常用药物达 2000 种左右,不同种类的药物采用的原料种类和数量各不相同。此外,不同药物的生产工艺及合成路线又区别较大,尤其在制药的后一阶段,即提纯和精制的过程中,采用的工艺方法不同。为了提高药物的药性及对疾病的针对性,在医药的生产过程中往往需要将生物、物理和化学等诸多工艺进行综合,如生物发酵法生产的药物(抗生素等),需经后期的化学合成而提高其有效性,因此,造成制药生产工艺及废水的组成十分复杂。

制药工业按生产工艺过程可分为生物制药和化学制药两种。

所谓生物制药是指通过微生物的生命活动,将粮食等有机原料进行发酵、过滤,将药品提炼而成的工艺过程。生物制药又可按生物工程学科范围分为 4 类:(a) 发酵工程制药;(b) 细胞工程制药;(c) 酶工程制药;(d) 基因工程制药。其中发酵工程制药发展历史最为悠久,技术最为成熟,应用最为广泛,它是通过微生物的生命活动,将粮食等有机物原料进行发酵、过滤、提炼成药物产品,此类药物包括抗生素、维生素、氨基酸、核酸、有机酸、辅酶、酶抑制剂、激素、免疫调节物质以及其他生理活动物质。

化学制药是采用化学方法使有机物质或无机物质发生化学反应生成其他物质的合成制药方法。

这两种制药在其生产过程中存在着一定的联系,其中有些化学制药的原料为生物发酵制药的粗产品,也就是说,先进行发酵生产出初步产品,然后再将不同的粗产品进行化学合成,生产出成品;同样,对于生物制药,在发酵、粗产品生成及提纯的过程中有时也采用很多化学方法进行化学反应合成,生产出成品。因此,对于制药工业的分类也有不同的看法。

另外,还有一类采用物理或化学的方法从动植物中提取或直接形成药物的制药生产方式,其药物产品即国内生产厂家众多的中成药,国外也称作天然药物,此类药物近年发展较快,也是我国制药行业优先发展的重点。

1.1.2 抗生素的生产工艺及其水污染物简介

(1) 抗生素的功能简介

在众多的制药产品中,抗生素无论从其作用和影响,还是产品种类、产量以及生产工艺特点等各方面来看,都具有代表意义。抗生素(antibiotics)是微生物、植物或动物在其生命过程中产生(或利用化学、生物或生化方法)的化合物,具有在低浓度下选择性抑制或杀灭他种微生物或肿瘤细胞能力的作用,是人类控制感染性疾病,保障身体健康及防治动植物病害的重要化疗药物。

抗生素种类繁多，生产方式多样，上述制药生产方式都可以生产不同的抗生素，其中以生物发酵形式为最多。同时，在众多发酵工程制药产品中，抗生素也是目前国内外研究和生产最多的药品之一，制药行业生产的废水在工业废水总量中占相当大的比重，而且污染物排放总量也占相当大的比重。

(2) 抗生素的生产简介

① 抗生素的生产原料 抗生素的生产原料主要为粮食产品，在生产过程中，原料消耗大，只有少部分转化为产品以及供微生物生命活动之用，大部分仍留在废水中。废水的来源主要集中在结晶母液中。

② 抗生素的生产方法 抗生素的生产方法主要有以下几种。

a. 生物发酵法，如生产青霉素、链霉素、麦迪霉素、洁霉素、土霉素、四环素、庆大霉素、螺旋霉素、维生素 C 等。

b. 化学合成法，如生产氯霉素等。

c. 半化学合成法，如强力霉素是由土霉素再经过化学合成等方法制成的。

③ 抗生素的生产过程 抗生素的生产过程包括微生物发酵、过滤、萃取结晶、化学方法提取、精制等。此外，为提高药效，还将发酵法制得的抗生素用化学、生物或生化方法进行分子结构改造而制成各种衍生物，即半合成抗生素。其生产过程后的加工工艺中还包括有机合成的单元操作，可能排出其他废水，如氨苄青霉素就是半合成青霉素的一种。而那些虽在低浓度下有效，但只能用化学方法合成的化疗药物，如抗真菌的克霉唑等，则不属于抗生素范围。

④ 抗生素的生产步骤 抗生素的生产主要经过下列步骤：菌种培养—发酵液过滤—从滤液中提炼抗菌物质并精制、产品的干燥与包装。

表 1-1 给出了部分抗生素的提炼和干燥方法。

表 1-1 部分抗生素的提炼和干燥方法

抗生素品种	提炼方法	干燥方法
金霉素盐酸盐	溶媒提炼法、沉淀加溶媒精制	气流干燥、真空干燥
链霉素、庆大霉素等	离子交换法	喷雾干燥
四环素盐酸盐	四环素碱加尿素成复盐、加溶媒精制法	真空干燥
土霉素盐酸盐	沉淀加溶媒精制法	气流干燥
红霉素	溶媒提炼法、大孔树脂加溶媒精制	真空干燥
其他大环内酯类抗生素	溶媒提炼法	真空干燥

(3) 几种抗生素的生产工艺简介

下面对传统青霉素、土霉素、庆大霉素以及采用土霉素初产品合成的强力霉素的生产工艺作简单介绍。

① 青霉素的生产 青霉素和头孢菌素是 β -内酰胺类抗生素的主要代表。

a. 生产过程。种子制备以甘油、葡萄糖和胨组成培养基进行孢子培养，生产时每吨培养基以不少于 200 亿个孢子的接种量，接到以葡萄糖、乳糖和玉米浆等为培养基的一级种子罐内，于 $(27 \pm 1)^\circ\text{C}$ 通气搅拌培养 40h 左右。一级种子培养好后，按 10% 接种量移种到以葡萄糖、玉米浆等为培养基的二级繁殖罐内，于 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 通气搅拌培养 10~14h，便可作为发酵罐的种子。

b. 发酵生产。发酵以淀粉水解糖或葡萄糖为碳源，以花生饼粉、骨质粉、尿素、硝酸

铵、棉籽饼粉、玉米浆等为氮源，无机盐类包括硫、磷、钙、镁、钾等盐类。青霉素发酵以苯乙酸和苯乙酰胺作为发酵液的前体，温度先后为 26℃ 和 24℃，通气搅拌培养。发酵过程中的前期 60h 内维持 pH 值为 6.8~7.2，以后 pH 值稳定在 6.7 左右。

c. 青霉素的提取和精制。从发酵液中提取青霉素，多用溶媒萃取法，经过几次反复萃取，就能达到提纯和浓缩的目的；另外，也可用离子交换或沉淀法。由于青霉素的性质不稳定，整个提取和精制过程应在低温下快速进行，注意清洗，并保持在稳定的 pH 值范围内。

图 1-1 所示为 7-ACA 头孢噻吩的生产工艺。

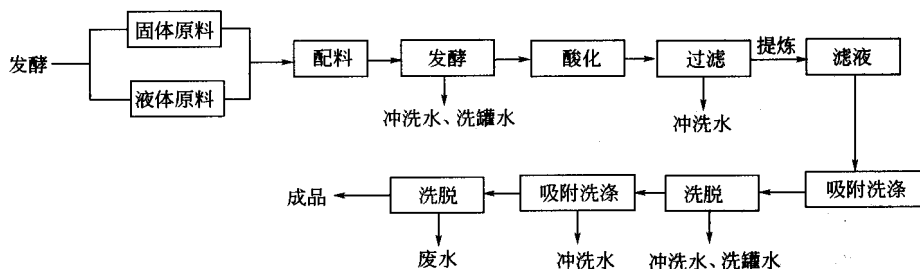


图 1-1 7-ACA 头孢噻吩的生产工艺

② 土霉素的生产 土霉素生产是典型的生物过程，是龟裂链丝菌经发酵提炼而成的，生产过程分三步：

- a. 种子培养；
- b. 发酵将各种培养基及种子放入反应器中，经 170~190h 充氧、搅拌充分反应；
- c. 提取发酵后的物质加入硫酸酸化后，加黄血盐、硫酸锌絮凝去除蛋白质后，经过滤、吸附结晶、离心分离、干燥、包装即成成品。

土霉素生产过程产生的废水主要由结晶母液、过滤冲洗水及其他废水组成。

③ 庆大霉素的生产 庆大霉素是一种碱性水溶性抗生素，发酵液浓度通常是 150μg/mL。它是由绛红小单孢菌和棘孢小单孢菌发酵生产的一种氨基糖类广谱抗生素，生产上采用离子交换法进行分离提取，长期以来，发酵单位较低。发酵后的物质再经两步加工制成成品：

- a. 加盐酸酸化后中和，再加入树脂吸附；
- b. 树脂解吸，解吸液净化后蒸发、脱色、过滤、干燥、包装成成品。

该类药品的生产废水主要是吸附后筛分过程的筛下液。

④ 强力霉素的生产 强力霉素即脱氧土霉素，以土霉素为原料制成，属半合成抗生素，其生产过程分 4 步：

- a. 氯代过程先生成氯代土霉素；
- b. 脱水将氯代物放入氟化氢中去除氢和氧的脱水物质，再加入对甲苯磺酸生成对甲苯磺酸盐；
- c. 对甲苯磺酸盐加入氢氧化物及磺基水杨酸盐，再与盐酸乙醇反应生成半成品；
- d. 半成品经净化、脱色、过滤、结晶、干燥、包装即为成品。

强力霉素生产过程产生的废水主要有两部分：一部分是氯代过程中的原料即氯代乙酰苯胺生产过程中产生的废水；另一部分是各岗位甲醇、乙醇回收产生的废水。

表 1-2 列出了几种主要抗生素废水水质及污染因子。

表 1-2 几种主要抗生素废水水质及污染因子 单位: mg/L⁻¹

抗生素品种	废水产生工段	COD	SS	SO ₄ ²⁻	残留抗生素	TN	其 他
青霉素	提取	15000~80000	5000~23000	5000		500~1000	PPb
氨苄青霉素	回收溶媒后	5000~70000		<50	开环物:0.54%	NH ₃ -N:0.34%	
链霉素	提取	10000~16000	1000~2000	2000~5500		<800	甲醛:<100
卡那霉素	提取	25000~30000	<250		80	<600	
庆大霉素	提取	25000~40000	10000~25000	4000	50~70	1100	
四环素	结晶母液	20000			1500	2500	草酸:7000
土霉素	结晶母液	10000~35000	2000	2000	500~1000	500~900	草酸:10000
麦迪霉素	结晶母液	15000~40000	1000	4000	760	750	乙酸乙酯:6450
洁霉素	丁醇提取回收后	15000~20000	1000	<1000	50~100	600~2000	
金霉素	结晶母液	25000~30000	1000~5000		80	600	

注: 1. 数据为几个厂的出水浓度。
2. PPb 为溴代十五烷基吡啶。

1.1.3 生物制药废水的特点

发酵类生物制药的过程是通过微生物的生命活动, 产生可以作为药物或药物中间体的物质, 再通过各种分离方法将它们分离出来的过程, 此类物质包括抗生素、维生素、氨基酸、核酸、有机酸、辅酶、酶抑制剂、激素、免疫调节物质等。此类物质的生产过程排放的废水可以分为 4 类。

① 主生产过程排水 此类排水是最重要的一类废水, 包括废滤液 (从菌体中提取药物)、废母液 (从滤液中提取药物)、其他母液、溶剂回收残液等, 如图 1-2 所示, 该废水浓度高、酸碱性和温度变化大、药物残留是此类废水最显著的特点, 虽然水量未必很大, 但是其中污染物含量高, 对全部废水中的 COD 贡献比例大, 处理难度大。

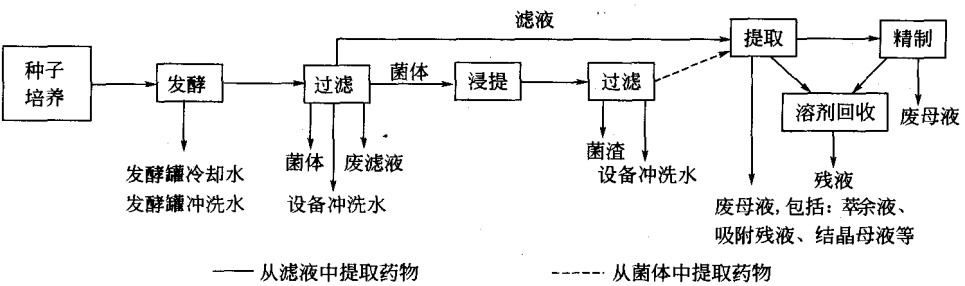


图 1-2 发酵类生物制药工艺流程及水污染物排放点

② 辅助过程排水 包括工艺冷却水 (如发酵罐、消毒设备冷却水)、动力设备冷却水 (如空气压缩机冷却水、制冷机冷却水)、循环冷却水系统排污、水环真空设备排水、去离子水制备过程排水, 蒸馏 (加热) 设备冷凝水等, 此类废水污染物浓度低, 但是水量大, 并且季节性很强, 企业间差异大, 此类废水也是近年来企业节水的目标。需要注意的是, 一些水环真空设备排水含有溶剂, COD 浓度很高。

③ 冲洗水 包括容器设备冲洗水 (如发酵罐冲洗水等)、过滤设备冲洗水、树脂柱 (罐) 冲洗水、地面冲洗水等, 其中过滤设备冲洗水 (如板框过滤机、转鼓过滤机等过滤设备冲洗水) 污染物浓度也很高, 主要是悬浮物, 如果控制不当, 也会成为重要污染源; 树脂柱 (罐) 冲洗水水量也比较大, 初期冲洗水污染物浓度高, 并且酸碱性和变化大, 也是一类重要废水。

④ 生活污水 与企业的人数、生活习惯、管理状态相关，但不是主要废水。

通过以上分析可知，发酵类制药废水中水量最大的是辅助过程排水，COD 贡献量最大的是直接工艺排水，冲洗水也是不容忽视的重要废水污染源，其特点可以归纳为以下几点。

第一，排水点多，高、低浓度废水单独排放，有利于清污分流。

第二，高浓度废水间歇排放，酸碱性和温度变化大，需要较大的收集和调节装置。

第三，污染物浓度高。如废滤液、废母液等高浓度废液的 COD 浓度一般在 10000mg/L 以上，表 1-3 列出了几种发酵类制药废水的水质情况。

表 1-3 几种发酵类制药废水（废母液）的水质情况

废 水 种 类	主要水质指标/(mg/L)				
	COD	BOD ₅	总 N	悬浮物	SO ₄ ²⁻
青霉素废水	约 27800	约 14900	约 3898	约 3469	约 7000
维生素 C 废水	30000				
D-核糖废水	92000	30000	2028		
赖氨酸废水	25600	16800		5220	15000
维生素 B ₁₂ 废水	68500~114000	44200~73500			2500~2900

第四，碳氮比低。发酵过程中为满足发酵微生物次级代谢过程的特定要求，一般控制生产发酵的 C/N 为 4:1 左右，这样废发酵液中的 BOD/N 一般在 1~4 之间，与废水处理微生物的营养要求 [好氧 20:1，厌氧 (40~60):1] 相差甚远，严重影响微生物的生长与代谢，不利于提高废水生物处理的负荷和效率。

第五，含氮量高。主要以有机氮和氨态氮的形式存在，发酵废水经生物处理后氨氮指标往往不理想，并且在一定程度上影响 COD 的去除。

第六，硫酸盐浓度高。由于硫酸铵是发酵的氮源之一，硫酸是提炼和精制过程中重要的 pH 值调节剂，大量使用的硫酸铵和硫酸，造成很多发酵制药废水中硫酸盐浓度高，给废水厌氧处理带来困难。

第七，废水中含有微生物难以降解，甚至对微生物有抑制作用的物质。发酵或提取过程中投加的有机或无机盐类，如破乳剂 PPb（溴代十五烷基吡啶）、消泡剂（聚氯乙烯丙乙炔甘油醚等）、黄血盐(K₄[Fe(CN)₆·3H₂O])、草酸盐、残余溶媒（甲醛、甲酚、乙酸丁酯等有机溶剂）和残余抗生素及其降解物等，这些物质达到一定浓度会对微生物产生抑制作用。资料表明，废水中青霉素、链霉素、四环素、氯霉素浓度低于 100μg/L 时，不会影响好氧生物处理，而且可被生物降解，但当它们的浓度大于 10mg/L 时会抑制好氧污泥活性，降低处理效果。而卡拉皮辛等认为青霉素、链霉素低于 500mg/L 时不抑制好氧活性污泥的呼吸。园田等认为青霉素、链霉素、卡那霉素浓度低于 5000mg/L 时，对厌氧发酵没有影响。张希衡等的研究表明草酸浓度低于 5000mg/L 时，厌氧消化基本未受抑制，超过 12500mg/L 时消化过程完全被抑制。甲醛对厌氧消化的毒物临界浓度为 400mg/L（连续法）等。许多研究者做过各种抑制物容许浓度的试验，结果颇有参差，这与所用微生物的驯化情况和具体试验条件有关。

第八，发酵生物制药废水一般色度较高。

1.1.4 化学制药废水的特点

化学制药是利用有机或无机原料通过化学反应制备药品或中间体的过程，包括纯化学合成制药和半合成制药（利用生物制药方法生产的中间体作为原料之一的生产药品）。由于合

成制药的化学反应过程千差万别，有简有繁，因此排水点不好统一概括，但是也可以笼统地分为4类。

- ① 母液类 包括各种结晶母液、转相母液、吸附残液等。
- ② 冲洗废水 包括过滤机械、反应容器、催化剂载体、树脂、吸附剂等设备及材料的洗涤水。
- ③ 回收残液 包括溶剂回收残液、前提回收残液、副产品回收残液等。
- ④ 辅助过程排水及生活污水。

与发酵生物制药相比，化学制药废水的产生量要小，并且污染物明确，种类也相对较少，但是，化学制药废水也有其自身的特点：

- a. 浓度高，废水中残余的反应物、生成物、溶剂、催化剂等浓度高，COD 浓度值可高达几十万毫克每升；
- b. 含盐量高，无机盐往往是合成反应的副产物，残留到母液中；
- c. pH 值变化大，导致酸水或碱水排放，中和反应的酸碱耗量大；
- d. 废水中成分单一，营养源不足，培养微生物困难；
- e. 一些原料或产物具有生物毒性，或难被生物降解，如酚类化合物、苯胺类化合物、重金属、苯系物、卤代烃溶剂等。

表 1-4 列出了部分化学制药废水的水量与水质。

表 1-4 部分化学制药废水的水量与水质

编号	废水来源名称	水量/(m³/d)	pH 值	COD _{Cr} /(mg/L)	BOD ₅ /(mg/L)	含盐量/(mg/L)
1	SMZ ASC 离心机废水	9.6	1	8000~23000		17~230
2	SMZ 提取废水	2.1	13	20000~35000	14000	250~310
3	SMZ 精制脱色罐水	2.4	11	9000~15000	0	5~12
4	TMP 酰肼化离心机洗水	0.8	9	10000~140000	2100	6~76
5	TMP 甲酯化离心机二机洗水	4	3	110000~120000	2100	250~380
6	TMP 酰甲苯废水	2	3	5000~15000	138	14~21
7	TMP 精制过滤水	3.6	10	38000~48000	30000	3.3~10
8	PAS-N 离心机洗涤水	14	5	2300~2500	26	0.6~1.2
9	PAS-N 母液回收整出水	3	6	17000~34000	26000	1.4~10
10	PAS-N 熔精罐冷凝水	2	5	3000~9000	1877	1.0~1.6
11	PAS-Na 碱雾搜集器排水	150	7	1000~6000	71.5	1.9
12	PAS-Na 减压蒸发冷凝水	14	7	1000~1800	1000	0.5~5
13	医药小产品综合废水	60	1	23000~34000		97

1.1.5 其他制药废水的特点

(1) 植物提取类制药废水

植物提取制药是指从植物中提取具有药效的物质，这些物质可以是明确的单一物质，如奎宁、麻黄素等，也可以是植物中一部分成分，甚至可以是全部成分。图 1-3 所示为典型植物提取制药工艺流程。

植物提取类制药废水污染因品种不同差异很大，图 1-3 所示属于中等污染的工艺过程，废水主要有溶剂回收废水、饮片洗涤水和蒸煮浓缩过程的蒸汽冷凝水，污染物有植物碎屑、

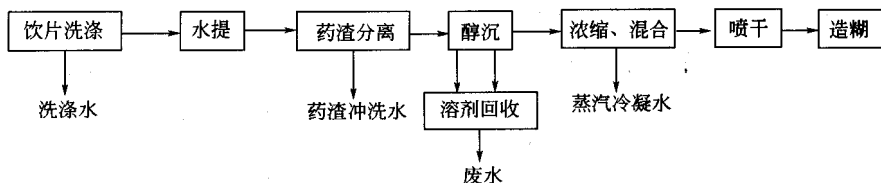


图 1-3 典型植物提取制药工艺流程

纤维、糖类、有机溶剂、产品等，COD 浓度从数百毫克每升至数千毫克每升不等。

部分植物提取制药过程与从菌体中提取产品的发酵类生物制药过程近似，此类过程的污水排放情况也与发酵类生物制药类似。

(2) 生物制品废水

生物制品一般是从动物内脏、组织或血液中培养或提取的，其生产废水中往往混有较多的动物皮毛、组织和器官碎屑，废水中脂肪、蛋白含量较高，有的还含有氮环类及嘧啶环类有机物质。根据不同药物和工艺，含有不同作为培养基或提取药剂的残余有机物。废水的可生化性一般尚可。

近年来，随着基因工程技术的突飞猛进，生物制品中基因技术产品比例不断增加，基因制药产生的废水和污染物很少，但一般需对其进行比较彻底的“灭活”。

(3) 制剂生产废水

各类药物成为最终产品即为制剂生产过程，这类制药废水主要是原料和生产器具洗涤水和设备、地面冲洗水，污染程度不高，但由于这类生产企业的废水排放标准相对严格，一般所含污染物较少，但也需进行适当的处理。

1.2 制药废水处理技术概况

制药工业的特点是产品种类多、生产工序复杂、生产规模差别很大。因此，据前所述，广义上的制药废水种类繁多，而对于制药废水处理技术的研究往往是以其中最具代表性的、污染最严重的发酵、合成以及提取等生产过程产生的高浓度甚至难降解有机废水为主要对象，下面就其研究 and 应用的发展历程进行简要介绍。

随着制药工业的迅速发展，尤其在 20 世纪中叶以后抗生素制药工业的迅速发展，制药废水污染问题受到了欧洲、美国以及日本等发达国家的重视，制药废水的处理技术研究和应用十分活跃，出现了众多处理方法。但是，从 20 世纪 80 年代以后，发达国家将制药工业的重点放在高附加值新药的生产上，大宗常规原料药逐步转移到中国、印度等发展中国家生产，随着生产的转移，发达国家的制药废水处理技术研究和应用逐渐趋于平衡。图 1-4 所示为制药废水处理的基本工艺流程。

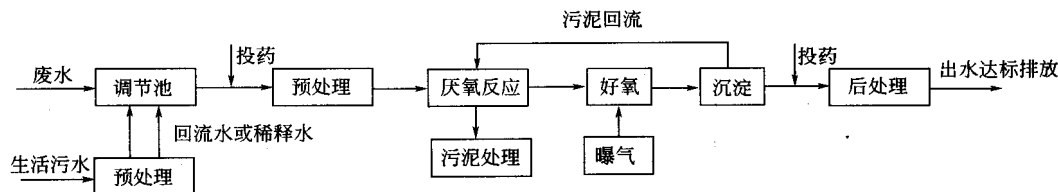


图 1-4 制药废水处理的基本工艺流程