

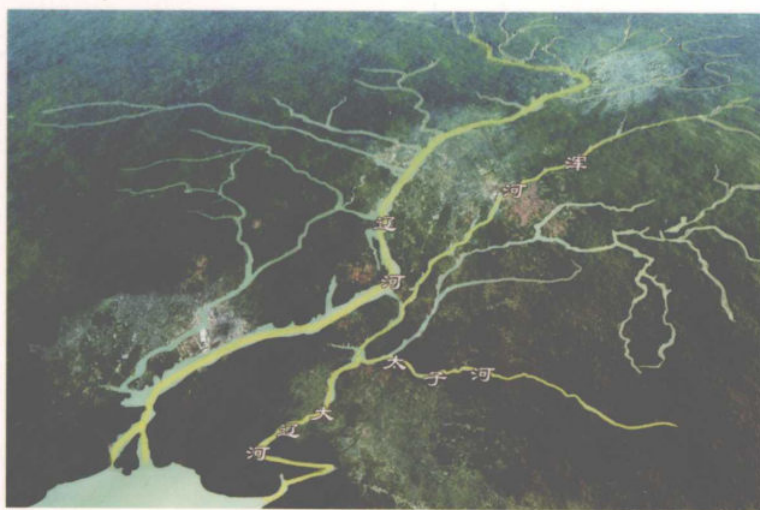


辽河流域水污染综合治理系列丛书

辽河 流域制药废水处理 与资源化技术

曾 萍 宋永会 / 编著

Pharmaceutical Wastewater Treatment and
Resource Technology in Liao River Basin





辽河流域水污染综合治理系列丛书

辽河流域 制药废水处理与资源化技术

Pharmaceutical Wastewater Treatment and Resource
Technology in Liao River Basion

曾 萍 宋永会 编著

中国环境出版集团·北京

图书在版编目（CIP）数据

辽河流域制药废水处理与资源化技术/曾萍，宋永会编著. —北京：中国环境出版集团，2019.11

ISBN 978-7-5111-4208-5

I. ①辽… II. ①曾…②宋… III. ①辽河流域—制药工业—工业废水处理—研究 IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2019）第 289786 号

出 版 人 武德凯
责任编辑 葛 莉
责任校对 任 丽
封面设计 彭 杉

出版发行 中国环境出版集团
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2019 年 11 月第 1 版
印 次 2019 年 11 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 16.25
字 数 316 千字
定 价 65.00 元

【版权所有。未经许可，请勿翻印、转载，违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题，请寄回本集团更换

中国环境出版集团郑重承诺：

中国环境出版集团合作的印刷单位、材料单位均具有中国环境标志产品认证；
中国环境出版集团所有图书“禁塑”。

本书编委会

主 编：曾 萍 宋永会

编 者：段 亮 肖书虎 魏 健 都基峻 李 娟

崔晓宇 向连城 钱 锋 王良杰 韩 璐

张临绒 任越中 刘诗月 于华中 成璐瑶

涂 响 颜秉斐

序

辽河流域是全国著名的老工业基地，集中了以化工、石化、制药、冶金、印染等为核心的产业集群。辽河是中国七大河流之一，辽河流域经济快速增长将带来更大的水环境压力，水环境形势十分严峻。辽河流域水污染发展趋势体现了污染物排放总量降低，水环境质量不高且面临较大风险，结构型污染物排放特征依旧明显，氨氮污染加剧，区域特征污染物排放量大等特点。

“十二五”期间，国家水体污染控制与治理科技重大专项（简称“水专项”）在辽河流域针对制药行业废水开展了大量的技术攻关和研发，并取得了显著的成效和技术突破。《辽河流域制药废水处理与资源化技术》一书，以流域制药行业污染问题的解决和行业污染治理技术体系构建为导向，分析了我国和辽河流域制药行业概况和污水排放特征，报道了水专项针对流域制药行业污染开展的最新技术研发成果，同时也介绍了我国制药行业废水常用的处理和资源化技术，以及这些技术在辽河流域制药废水处理中的应用。该书是编著者多年在辽河流域开展水污染防治技术研发和工程示范基础上完成的，内容具有很强的科学性、针对性和实用性，将有力支撑辽河流域制药行业废水污染治理和水环境质量改善。

辽河流域制药行业废水污染控制技术的研发及工程应用，将进一步提升辽河流域制药行业废水污染治理的技术水平，而且还可为国内其他流域水污染治理提供重要参考，推动提升我国流域水污染治理技术的整体水平。

中国工程院院士



前 言

制药行业是国民经济发展的支柱产业之一，自 2009 年开始我国已成为世界上最大的原料药出口国。我国生产的常用药物达 2 000 种左右，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。不同种类的药物采用原料的种类和数量各不相同，生产工艺及合成路线区别也较大，导致不同品种药物生产工艺产生的废水水质和特点也存在较大的差异。制药工业废水按对应的生产工艺和水质特点可分为化学合成制药废水、生物发酵制药废水、中成药生产废水及各类制剂生产过程中的洗涤水及冲洗水。其中最难处理的是化学合成制药废水和生物发酵制药废水。制药废水的水质特点是废水组成复杂，除含有抗生素残留物、抗生素生产中间体、未反应的原料外，也含有少量合成过程中使用的有机溶剂，还含有氰化物及挥发酚等有毒有害物质，处理难度极大，该类废水的处理一直是当前的研究热点。

辽河流域是全国著名的老工业基地，传统的工业产业发展有近 60 年的历史，集中了以化工、石化、制药、冶金、印染等为核心的产业集群。制药废水的排放给辽河流域水环境和水生态带来了很大压力。近年来，国家“水体污染控制与治理科技重大专项”在辽河流域针对制药行业废水开展了大量的技术攻关和研发，并取得了显著的成效和技术突破。本书主要取材于国家水专项“浑河中游工业水污染控制与典型支流治理技术及示范研究（2008ZX07208-003）”课题和“辽河流域有毒有害物污染控制技术与应用示范研究（2012ZX07202-002）”课题的研究报告、设计文件和发表的论文，课题主要承担和参加单位包括中国环境科学研究院、东北制药股份有限公司、大连理工大

学等。在全书的编著过程中得到了中国化学制药协会张道新高级工程师、东北制药股份有限公司刘峰高级工程师、郭晓春处长、杨楠工程师、杨洋工程师和大连理工大学杨凤林、张捍民、徐晓晨等老师的无私帮助和大力支持。中国环境科学研究院的曾萍、崔晓宇、魏健、段亮、吕纯剑等同志在现场试验和设备运行调试过程中发挥了重要作用，曾萍、魏健、崔晓宇、肖书虎、都基峻、李娟、涂响、任越中、王良杰、刘诗月、符昊等同志在本书的文字编辑、插图处理、版式编排等方面做了大量工作。在此，对以上同志表示衷心的感谢！

同时向矢志不渝奋战在制药废水处理一线的工作者和科研人员表示崇高的敬意！

基于本人水平和时间有限，书中难免有疏漏和不足之处，恳请广大读者批评指正。

编 者

2017 年 10 月

目 录

第 1 章 制药废水的来源与特性	1
1.1 制药业概况	1
1.2 制药行业水污染特征	8
1.3 制药废水的危害	11
1.4 制药行业特征污染物及污染状况分析	11
参考文献	12
第 2 章 制药废水处理概况与技术发展趋势	13
2.1 制药行业废水处理技术简况	13
2.2 制药行业废水处理的发展历程	14
2.3 制药行业废水处理的发展趋势	15
2.4 辽河流域制药行业废水处理现状	27
2.5 制药废水处理相关法律、法规	28
2.6 基于全生命周期的典型制药行业水污染全过程控制体系构建	29
参考文献	30
第 3 章 制药废水物化处理技术	33
3.1 常规物化处理技术	33
3.2 高级氧化处理技术	60
3.3 其他物化处理新技术	97
参考文献	125
第 4 章 制药废水生物处理技术	130
4.1 厌氧生物处理技术	130
4.2 好氧生物处理技术	133

4.3 组合生物处理技术	136
4.4 生物强化处理技术	174
参考文献	188
第 5 章 制药废水处理组合工艺及工程应用	192
5.1 黄连素制药废水的 Fenton 氧化-UASB-MBR 组合处理技术研究	193
5.2 湿式氧化-磷酸盐固定化处理磷霉素废水的研究	211
参考文献	222
第 6 章 高浓度制药废水资源化回收利用技术	225
6.1 铁碳微电解处理黄连素含铜废水及铜的回收	225
6.2 “沉淀结晶-树脂吸附”回收制药废水中的铜	229
6.3 金刚烷胺制药废水萃取分离资源化技术	236
参考文献	247

第 1 章 制药废水的来源与特性

1.1 制药业概况

我国的制药业是在新中国成立以后发展起来的,经过 60 多年的发展,目前已基本形成了化学药品、中成药、中药饮片、生物生化制品、医疗仪器设备及器械、卫生材料及医药用品、制药专用设备比较配套且较为完善的制药业体系,数量规模已跻身世界前列,在发展中国家中占有明显优势。我国制药业的发展具有鲜明的特点,可概括为“一小、二多、三低”,即规模小,数量多、产品重复多,产品技术含量低、新药研发能力低、经济效益低。我国制药企业竞争力差,环境污染严重,资源和能源浪费严重。制药废水已成为一种严重的污染源^[1]。

1.1.1 制药业发展状况

制药业是我国国民经济的重要组成部分,在保障人民群众身体健康和生命安全方面发挥着重要作用。进入 21 世纪以来,我国医药业一直保持着较快的发展速度,产品种类日益增多,技术水平逐步提高,生产规模不断扩大,已成为世界医药生产大国。

在国内,医药业是发展最快的行业之一。工业和信息化部统计数据显示,2012 年我国医药工业总产值为 18 148 亿元,与 2005 年的 4 628 亿元相比,年均增长率达 22%(图 1-1)。

2011 年,我国医药工业企业共计 6 440 家,其中化学药品制剂、化学药品原药、生物药品、中成药及中药饮片的工业企业共计 4 943 家,工业总产值达 13 309.94 亿元;医疗仪器设备及器械、卫生材料及医药用品和制药专用设备共计 1 497 家。

在 4 943 家药品生产企业中,大型企业共计 211 家,所占比重为 4.27%;中型企业共计 967 家,比重为 19.56%;小型企业共计 3 661 家,比重为 74.06%;微型企业共计 104 家,比重为 2.10%。我国医药工业企业数量多、小型企业比重大的特点依然存在。2011 年我国化学药品制剂、化学药品原药、生物药品、中成药及中药饮片的工业总产值构成及其企业数量分布见图 1-2 至图 1-6。

从图 1-2 可以看出,在我国化学药品制剂工业中,中小型企业共计 974 家,占总企业数的 90.94%;大型企业只有 75 家,但其工业总产值达 2 019.48 亿元,占化学药品制剂工业总产值的 47.39%。我国化学制品制剂工业主要以中小型企业为主,但是工业总产值主要集中在大型企业。

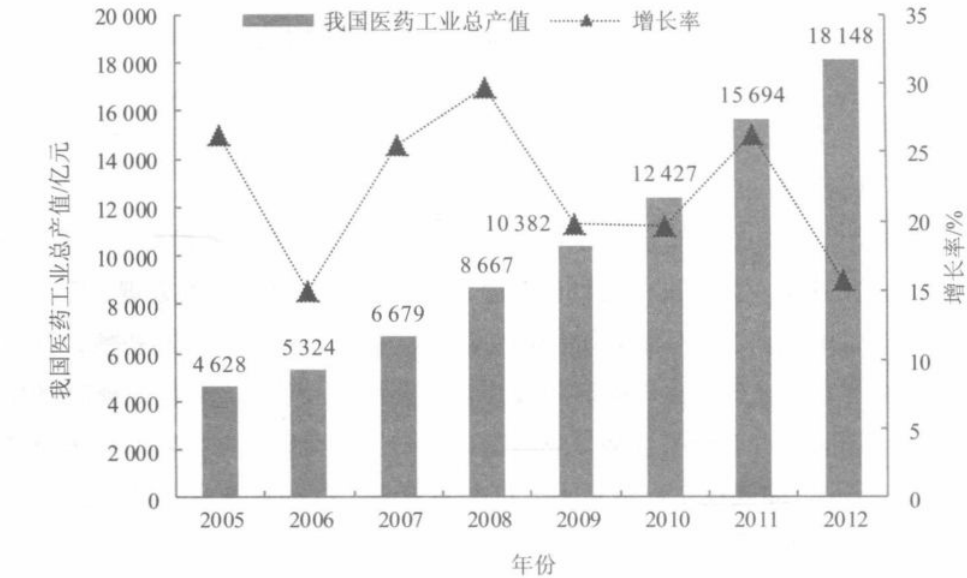


图 1-1 我国医药工业产值及增长率

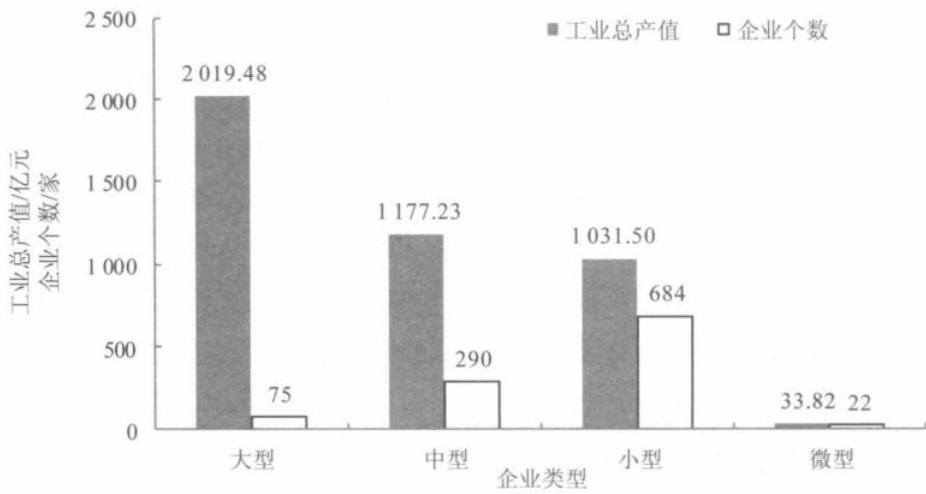


图 1-2 2011 年化学药品制剂工业总产值构成及其企业数量分布

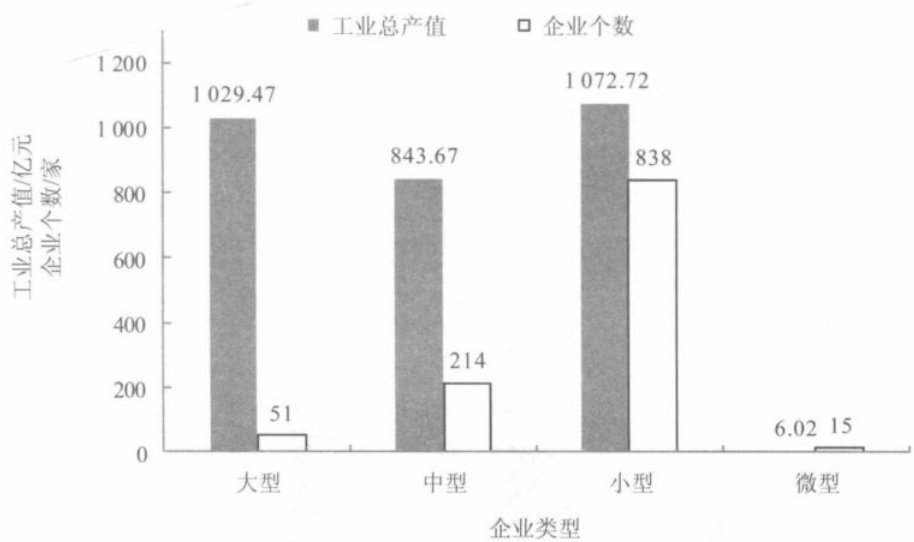


图 1-3 2011 年化学药品原药工业总产值构成及其企业数量分布

由图 1-3 可看出，我国化学药品原药工业小型企业共 838 家，占其总企业数的 74.96%，工业产值占工业总产值的 36.34%。大型企业只有 51 家，但是工业产值占工业总产值的 34.88%。

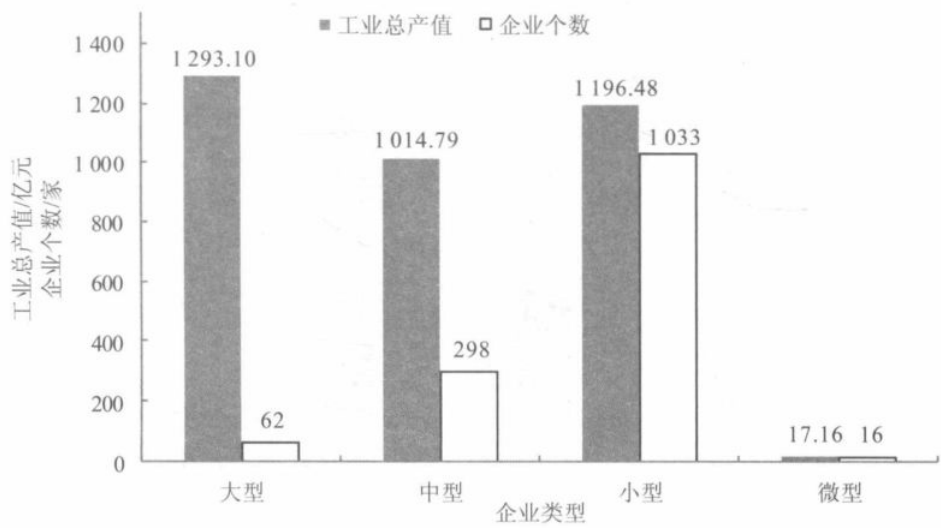


图 1-4 2011 年中成药工业总产值构成及其企业数量分布

由图 1-4 可以看出，2011 年，我国中成药工业共有 1 409 家企业，主要以小型企业为主，共有 1 033 家，占 73.31%，但是其工业总产值只占中成药工业总产值的 33.98%。

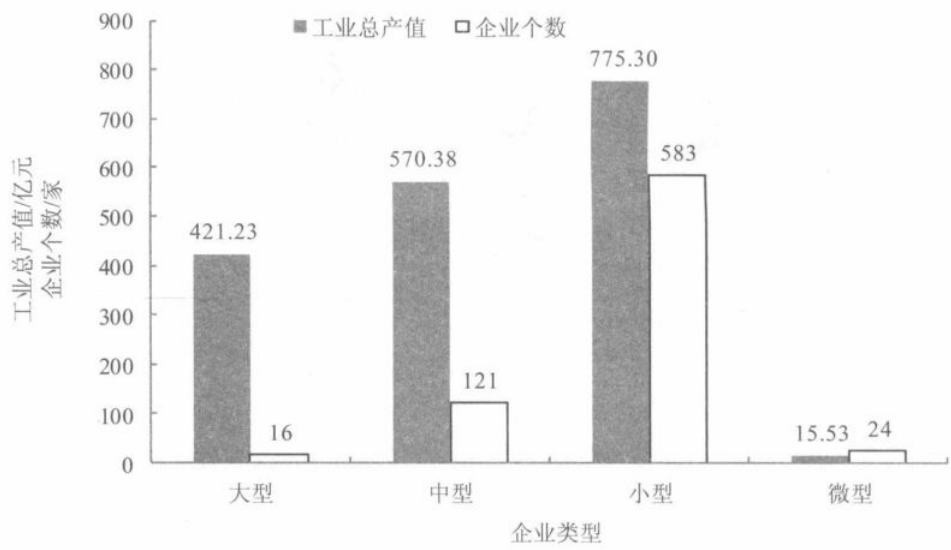


图 1-5 2011 年生物药品工业总产值构成及其企业数量分布

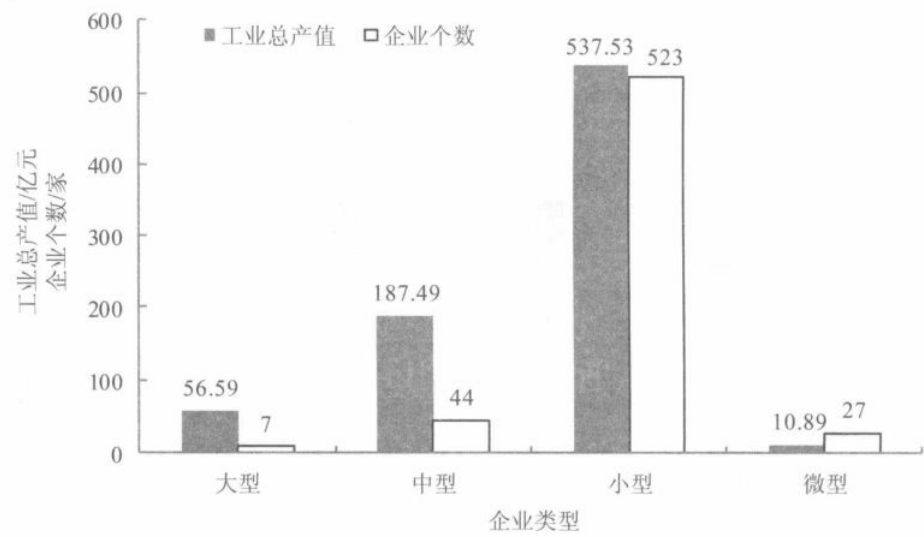


图 1-6 2011 年中药饮片工业总产值构成及其企业数量分布

由图 1-5 和图 1-6 可以看出,我国生物药品和中药饮片企业集中在小型企业,其工业总产值的比重较大,分别占对应工业总产值的 43.49%和 67.83%。

目前我国已生产的化学原料药品种达 1 600 多种,化学制剂品种达 4 500 多种,2011 年总计实现原料药生产 289.87 万 t,化学药品原药制造和化学药品制剂两个子领域合计完成我国医药工业总产值的 45.96%以上。可见,化学药品原药制造和化学药品制剂依然是我国医药工业的主要组成部分。我国医药行业以小型企业为主,但是为数不多的大型企业的工业产值占工业总产值的比重较大。

1.1.2 我国制药行业的分布

我国化学药品原药生产企业(包括发酵类和化学合成类)主要分布在山东、浙江、江苏、河南、河北等省,化学药品原药工业总产值和企业数量地区分布情况见图 1-7。

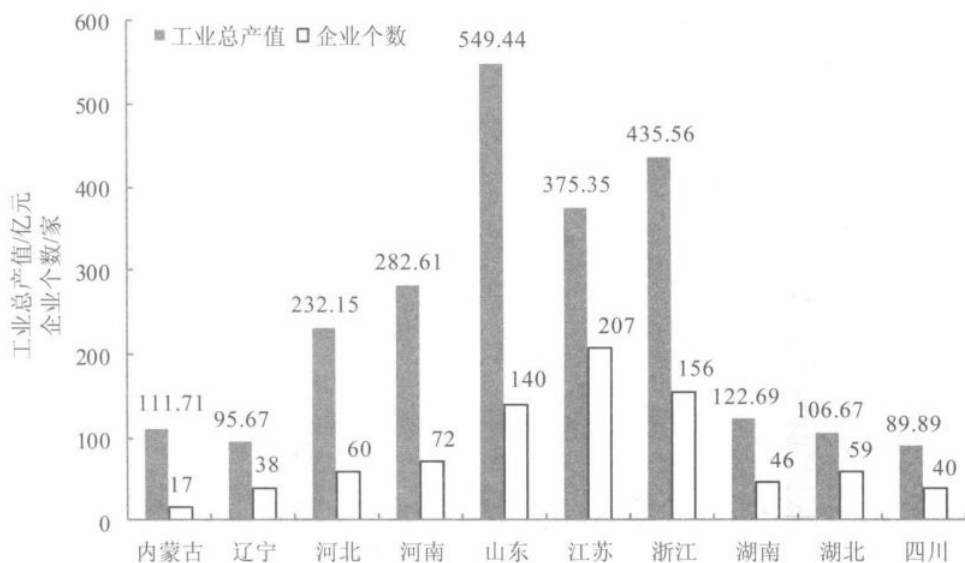


图 1-7 2011 年我国化学药品原药工业总产值和企业数量地区分布

我国化学药品制剂生产企业主要分布在江苏、山东、广东等省,化学药品制剂工业总产值和企业数量地区分布情况见图 1-8。

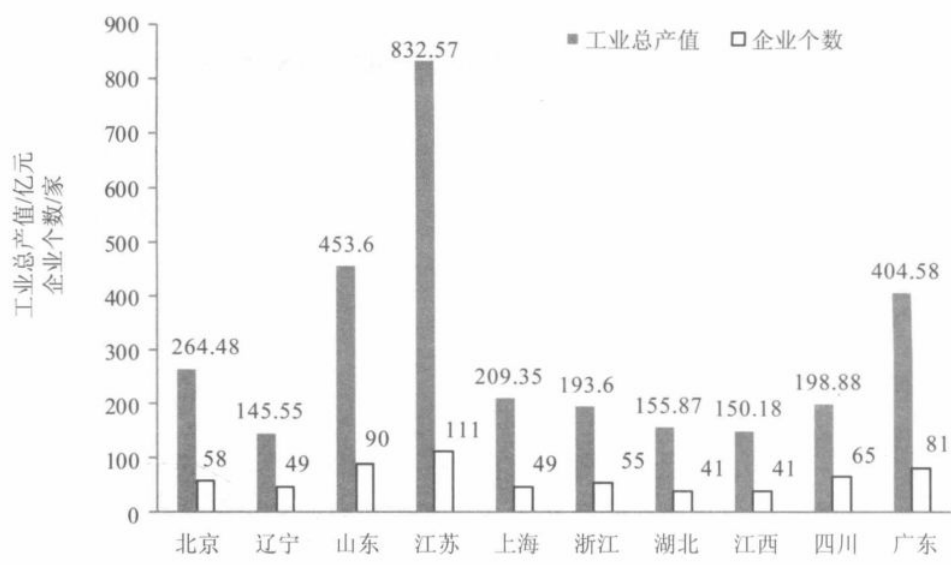


图 1-8 2011 年我国化学制剂工业总产值和企业数量地区分布

我国中成药生产企业主要分布在吉林、四川、山东等省，我国中成药工业总产值和企业数量地区分布情况见图 1-9。

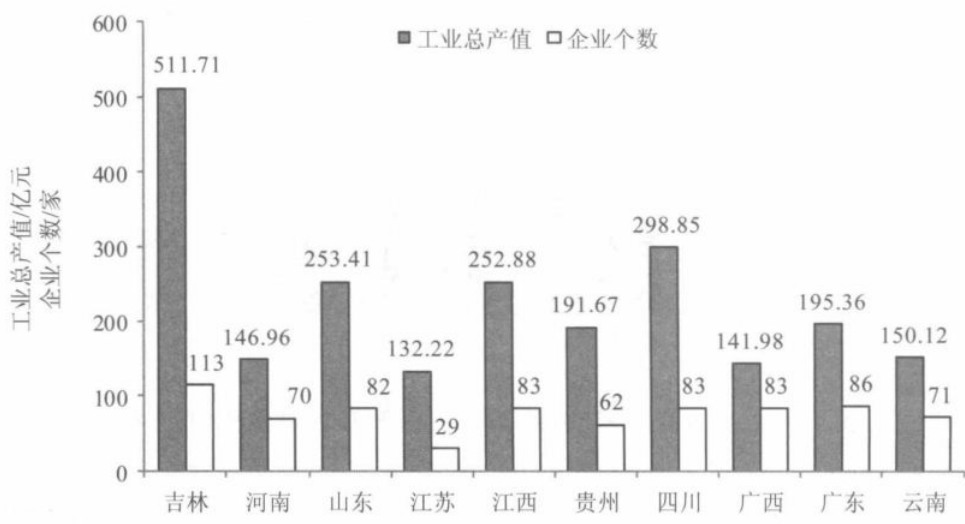


图 1-9 2011 年我国中成药工业总产值和企业数量地区分布

2010 年 10 月 9 日，工业和信息化部、卫生部、国家食品药品监督管理局三部门联合印发了《关于加快医药行业结构调整的指导意见》（工信部联消费〔2010〕483 号）^[2]，通过产品结构、技术结构、组织结构、区域结构、出口结构的调整，形成分布合理的综

合性医药生产基地。

1.1.3 制药行业分类

美国国家环保局根据制药行业的生产工艺特点和产品类型,将企业分为五个类别:发酵类(A类)、天然产品提取类(B类)、化学合成类(C类)、混装制剂类(D类)、研发类(E类)^[3]。中国原环境保护部也根据制药工业污染特点将其分为6类:发酵类、化学合成类、混装制剂类、生物工程类、提取类以及中药类^[4]。

(1) 发酵类制药

发酵类制药是指通过发酵的方法产生抗生素或其他活性成分,然后经过分离、纯化、精制等工序生产出药物的过程,按产品种类分为抗生素类、维生素类、氨基酸类和其他类^[5]。其中,抗生素类按照化学结构又分为 β -内酰胺类、氨基糖苷类、大环内酯类、四环素类、多肽类和其他。

(2) 化学合成类制药

化学合成类制药是指采用一个化学反应或者一系列化学反应生产药物活性成分的过程,包括完全合成制药和半合成(主要原料来自提取或生物制药方法生产的中间体)制药^[6]。化学合成类制药的生产过程主要通过化学反应合成药物或对药物中间体结构进行改造得到目的产物,然后经脱保护基、分离、精制和干燥等工序得到最终产品。

化学合成类制药产生较严重污染的原因是化学合成工艺比较长、反应步骤多,形成产品化学结构的原料只占原料消耗的5%~15%,辅助性原料占原料消耗的绝大部分。

(3) 混装制剂类制药

混装制剂类制药是指用药物活性成分和辅料通过混合、加工和配制,形成各种剂型药物的过程^[7]。

(4) 生物工程类制药

目前生物工程类制药的概念在业内也互有交叉,有关联的概念有生物药物、生化药物、生物制品、生物技术药品、微生物生化药品等。

生物药物是利用生物体、生物组织或其成分,综合应用生物学、生物化学、微生物学、免疫学、物理化学和药学的原理与方法进行加工、制造而成的一大类预防、诊断、治疗制品^[8]。广义的生物药物包括从动物、植物、微生物等生物体中制取的各类天然生物活性物质及其人工合成或半合成的天然物质类似物。但抗生素类由于发展迅速,已经成为制药工业的独立门类,所以生物药物主要包括生化药品与生物制品及其相关的生物医学产品。

(5) 提取类制药

提取类药物是指运用物理、化学、生物化学的方法,将生物体中起重要生理作用的各种基本物质经过提取、分离、纯化等手段制造出的药物^[9]。提取类药物按药物的化学本质和结构可分为氨基酸类药物、多肽及蛋白质类药物、酶类药物、核酸类药物、糖类药物、酯类药物以及其他类药物。

(6) 中药类制药

中药分为中药材、中药饮片和中成药^[10]。其中,中药材是生产中药饮片、中成药的原料;中药饮片根据辨证施治及调配或制剂需要,对经产地加工的净药材进一步切、炮制而成;中成药则是用于传统中医治疗的任何剂型的药品。

1.1.4 小结

对我国制药行业的现状分析表明,化学药品原药制造、化学药品制剂和发酵类药品生产依然是我国医药工业的主要组成部分。其中,淮河流域和辽河流域为主要的原料药产地,行业产值高但同时排污量大。研发针对该类制药废水的处理技术,对流域污染的防治具有重要意义。

1.2 制药行业水污染特征

制药废水是工业废水中最难处理的废水之一,以发酵类和化学合成类废水处理难度最大,其污染特征如下。

1) 水质成分复杂:制药生产过程中,通常使用多种原料和溶剂,生产工艺复杂,生产流程较长,反应复杂,副产物多,废水成分十分复杂。

2) COD 含量高:有些制药废水中 COD 含量高达几万到几十万毫克/升。这是由生产过程中原料反应不完全产生的大量副产物和大量溶剂排入水体引起的。

3) 有毒有害物含量高:废水中含有大量对微生物有毒害作用的有机污染物,如硝基化合物、卤素化合物、有机氮化合物、具有杀菌作用的分散剂或者表面活性剂等。

4) 生化性能差:制药废水中含有大量难生物降解的物质,包括抗生素及结构复杂的多环、杂环类芳香族化合物,导致废水生化性能差。

5) 色度高:由于生产原料或产物含有如甾体类化合物、硝基类化合物、苯胺类化合物、哌嗪类物质,多数物质色度较高。有色废水阻截光线进入水体,影响水生生物生长。

6) 盐分高:制药废水的盐度变化从几千到几万毫克/升,盐度的剧烈变化对废水生