

制药废水的处理及近零排放技术探讨

中国电子系统工程第二建设有限公司

江苏中电创新环境科技有限公司

环境工程技术研究所

罗嘉豪 博士

0510-81180118-4246

目录

CONTENTS



1

公司介绍

2

制药废水处理技术

3

典型案例



|| 公司介绍



一. 公司介绍-组织架构



Share hold 100%



Share hold 51%



hold 100%



- 隶属：中国电子信息产业集团有限公司（CEC）
- 位置：江苏省无锡市 新吴区具区路88号



一. 公司介绍-服务行业



电子行业

微电子、半导体、平板显示

医疗行业

医院手术室、实验室、疾控防治中心

新能源行业

太阳能光伏、锂电池

食品行业

乳制品、发酵制品、饮料、保健品

医药行业

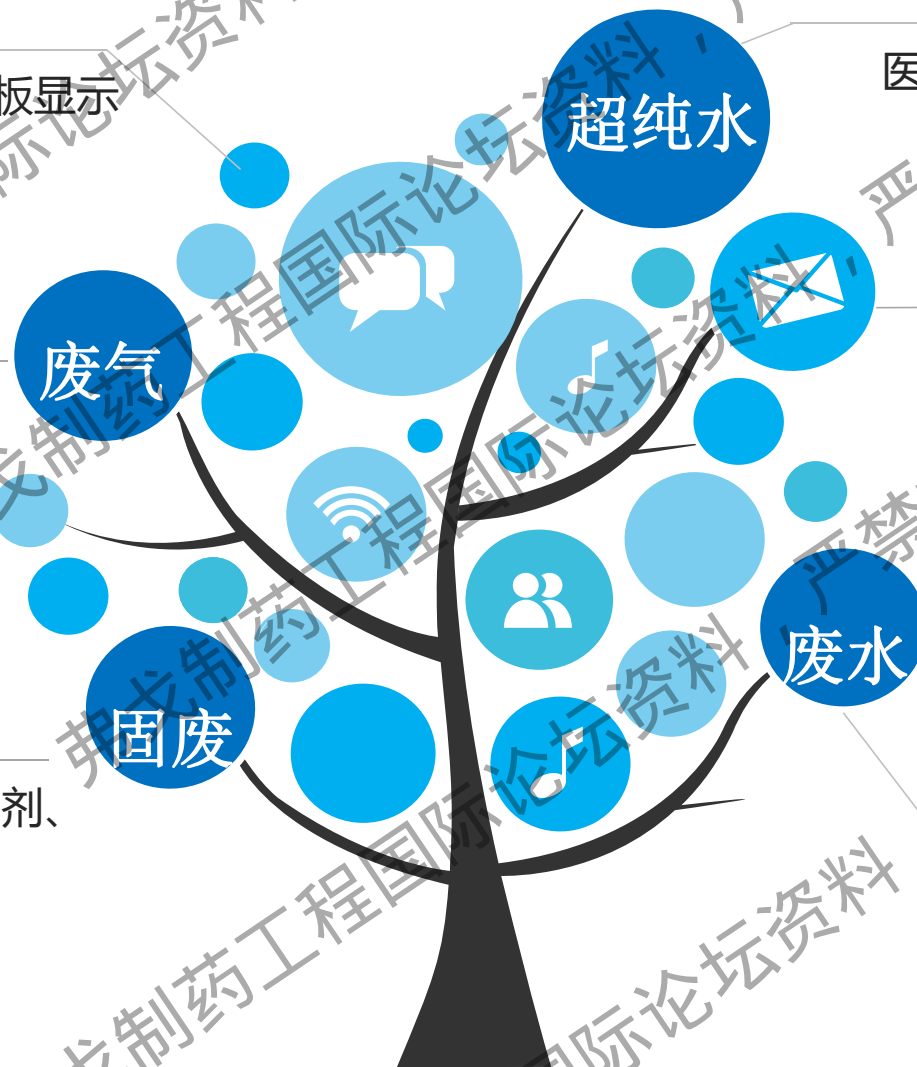
原料药、生物制药、固体制剂、
针剂、大输液

印染行业

天然纤维类、化学纤维类

造纸行业

工业用纸、生活用纸、文化
用纸、特种纸



一. 公司介绍-服务内容



- 工程项目前期、中期、后期实施全方位服务，为客户提供**一体化解决方案**。

工程咨询

- 前期立项、勘察设计、施工管理等阶段咨询
- 投产或交付使用后评价

施工管理

- 施工组织、质量、进度、安全、交验收等全过程管理

调试检测

- 从设计、安装、运行到性能确认
- 从验证文件、文件审批、检测计划等全过程检测服务



一. 公司介绍-研发平台



技术研发中心

- ◆ 工业给水处理技术研究室
- ◆ 工业废水处理及资源化研究室
- ◆ 工业废气处理研究室
- ◆ 环保药剂研发及制备研究室

企业研发平台

- ✓ 江苏省企业院士工作站
- ✓ 江苏省环境保护工业水处理工程技术中心
- ✓ 江苏省重点企业研发机构



一. 公司介绍-研发平台



技术研究院目前专职研发人员15人，其中3位博士，11位硕士。建有1000余平米实验室：

1. **工艺实验室**：烧杯小试实验和相关验证实验。
2. **设备实验室**：有高密度沉淀反应装置、臭氧氧化设备、树脂塔、汽提蒸发设备、超滤膜系统、反渗透膜系统、蒸发设备等。
3. **分析检测室**：ICP、紫外可见分光光度计、原子火焰吸收分光光度计、离子色谱仪等主要分析仪器，具备实验操作的条件。

一. 公司介绍-典型业绩



食品制药

涵盖：医疗医药、设备制造等，提供从施工设计、设备安装、智能化控制、系统检测调试、维护运行等一站式服务。



前沿生物制药 (山东、四川)
公司废水处理系统 (EPC)



兴盟生物医药(苏州)有限
公司废水处理系统 (EPC)



江苏创英医疗器械有限公司
废水处理系统 (EPC)



江苏悦智生物医药有限公司
废水、废气处理系统 (EPC)

一. 公司介绍-典型业绩



集成电路

涵盖：材料设备、芯片制造、封装测试等，行业经验丰富。淮安时代芯存、西安三星半导体、无锡海力士半导体、无锡力特半导体、武汉长江存储、上海华力半导体、无锡华虹半导体、大连英特尔、中芯国际(上海)、上海华虹NEC等现场，无不活跃在中电环境人的身影。



江苏时代芯存年产10万片12
英寸相变存储器芯片项目
(EPC)



江西兆驰半导体项目 (EPC)

南昌高新微电子科技园
(诺思) 水处理项目
(EPC)



金瑞泓 (衢州) 科技有限
公司水处理项目 (EPC)



一. 公司介绍-典型业绩



平板显示

涵盖：纯废水、废气等，中电环境凭借先进的环保工业水处理技术，赢得业务广泛赞誉，承建的工业环保项目多次荣获中国安装工程优质奖、年度中国安装协会科学技术进步奖。（业绩涵盖京东方纯废水系统处理系列、中电熊猫（南京、成都）纯废水项目、超视界（广州）纯水处理项目、旭友电子超纯水项目、乐金显示超纯水项目、华星光电纯水项目等）

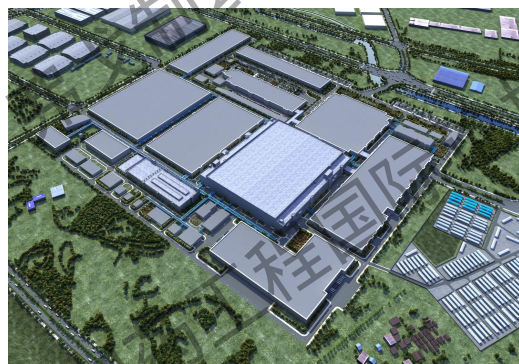


京东方系列纯废水项目
(绵阳BOE、武汉BOE、成都BOE、福清BOE、合肥BOE等)



滁州惠科液晶面板第8.6代线超
纯水系统项目 (EPC)

超视界第10.5代TFT-LCD显
示器生产线纯水处理系统项目



成都中电熊猫第8.6代薄膜晶
体管UPW/回用水工程

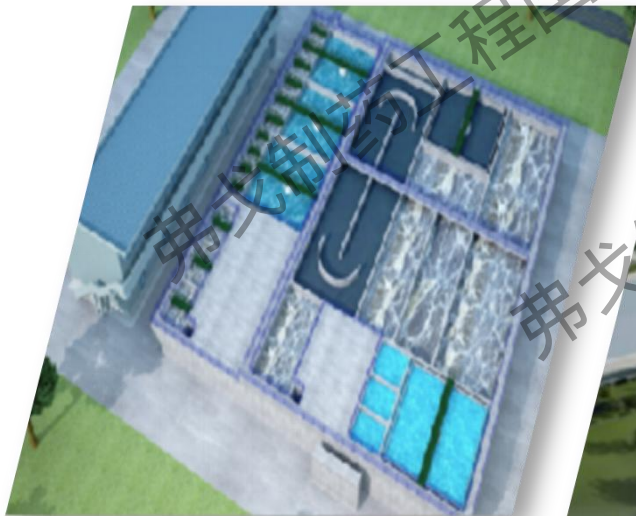


一. 公司介绍-典型业绩



新能源

涵盖：锂电相关、光伏相关等，中电环境立足中国光伏产业发展的发源地——无锡，参与了众多家知名新能源企业建设。



盐城天合国能光伏科技有限公司废水项目 (EPC)



天合光能 (常州) 科技有限公司废水处理 (EPC)



新日光能源科技(南昌)有限公司纯废水项目 (EPC)



泰州锦能新能源有限公司废水、废气处理项目 (EPC)

弗戈制药工程国际论坛资料，严禁转作他用

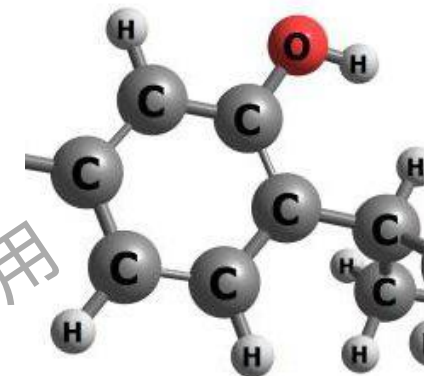
|| 制药废水处理技术

二. 制药废水处理技术

2.1 制药废水来源及分类

制药废水主要是来自于制药工业过程中的**生产废水**、**洗涤水**、**冲洗废水**以及**循环冷却水**等

特点：组分复杂、有机污染物种类多、有**生物毒性**、**色度深**、**含盐量高**



根据《**制药工业水污染物排放标准**》（2010.7.1起实施）将制药废水分为以下**六大类**：



01 发酵类



02 化学合成类



03 提取类



04 中药类



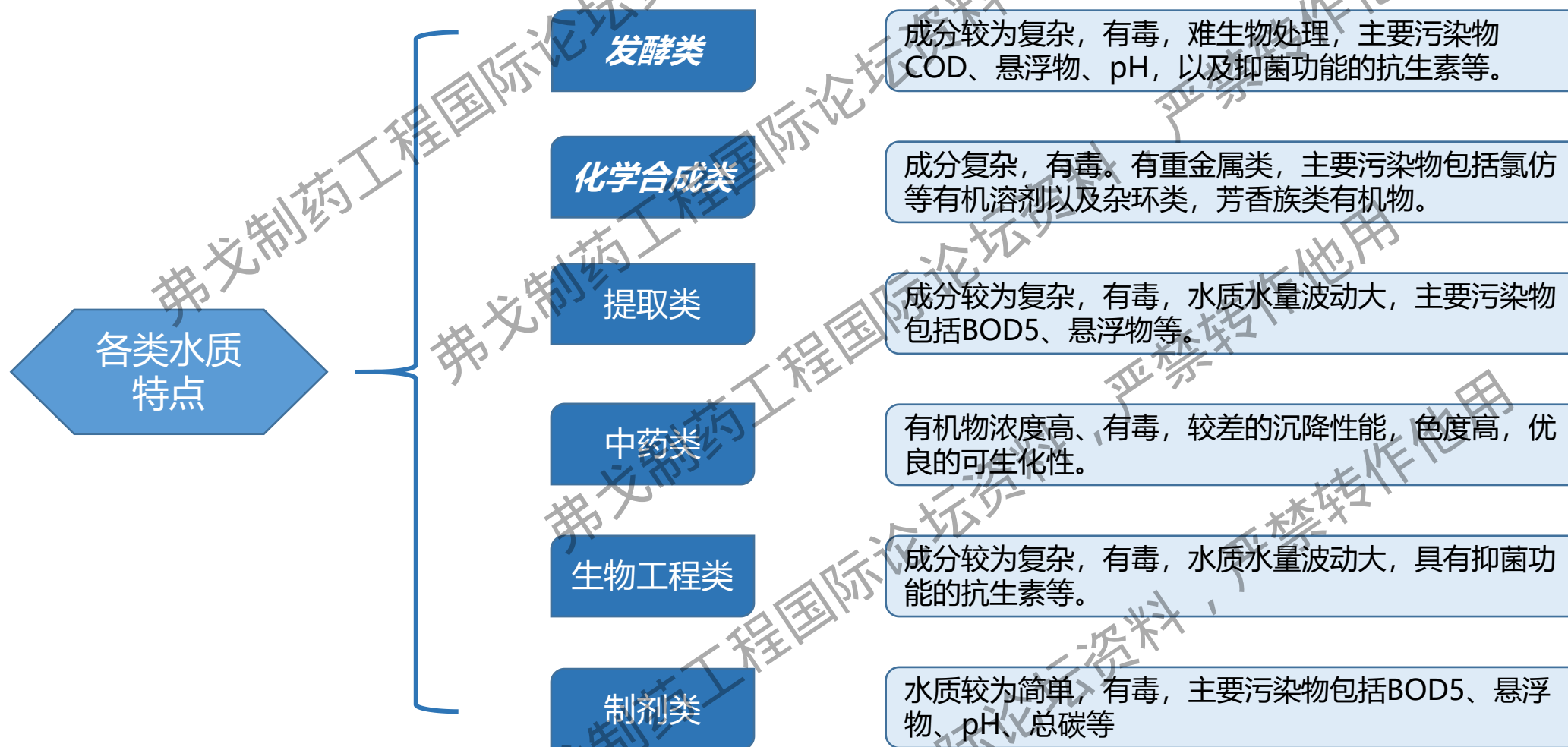
05 生物工程类



06 混装制剂类

二. 制药废水处理技术

2.1 制药废水来源及分类



二. 制药废水处理技术

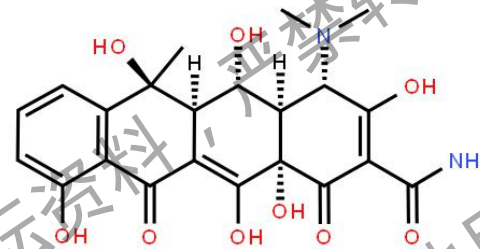
2.2 处理难点

发酵类 → 抗生素

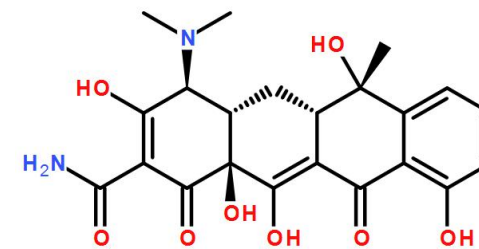
抗生素：是由某些微生物在生长繁殖过程中产生的，在低浓度下具有抑制病原体和杀死其他微生物的作用。

机理：通过干扰细菌细胞壁的合成而产生抗菌作用。

对微生物的抑制作用：使好氧细菌中毒，好氧处理困难。



土霉素 (C₂₂H₂₄N₂O₉)



四环素 (C₂₂H₂₄N₂O₈)

化学/生物特性	分子量	水中溶解度 g/L	生物毒性EC50 mg/L
土霉素 (OTC)	460.43	0.2	1.11
四环素 (TC)	444.44	微溶	0.83

生物毒性强，少量的抗生素就能对活性污泥产生抑制！

《发酵类制药工业水污染物排放标准》 单位：mg/L

污染物	pH	色度	BOD	COD	氨氮	总氮
	6~9	60	40	120	35	70
总磷	总有机碳	急性毒性	总锌	总氰化物	悬浮物	
1	40	0.07	3	0.5	60	

二. 制药废水处理技术

2.2 处理难点

化学合成类

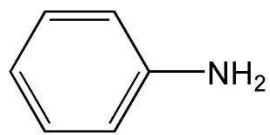
芳香族与杂环类

化学合成类:

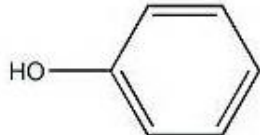
组成: 苯酚、苯胺、硝基苯、吡啶等通过化学合成制成的芳香族和杂环类。

特点: 有机物组分多, 毒性高, 难生物降解。

难点: 生化处理效率低, 很难达标排放



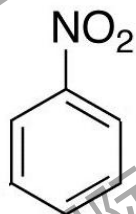
苯胺类



酚类



吡啶类



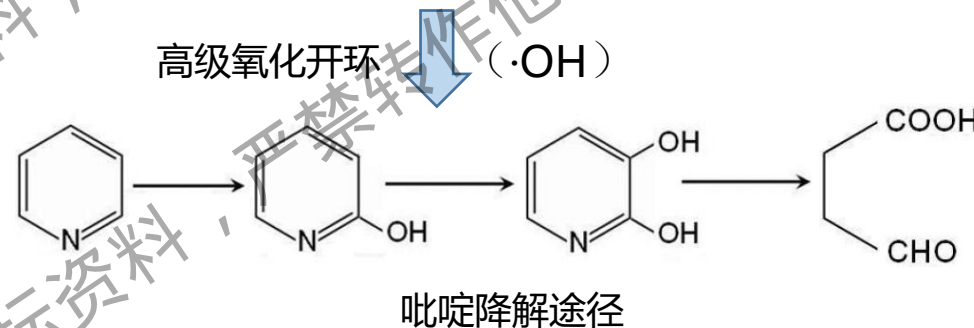
硝基苯类

难降解有机物共同特点: 都带**环**!

《化学合成类制药工业水污染物排放标准》 单位: mg/L

污染物	pH	色度	BOD	COD	氨氮	总氮
	6~9	50	25	120	25	35
总磷	总有机碳	急性毒性	挥发酚	苯胺类	硝基苯	二氯甲烷
1	35	0.07	0.5	2	2	0.3

COD动辄几万, 甚至几十万, 达标太难!



二. 制药废水处理技术

2.2 处理难点

化学合成类

有机溶剂

有机溶剂：是化学合成反应中的介质

主要有：二氯甲烷、氯仿、乙腈、甲苯、二甲基甲酰胺

特点：沸点低，微溶于水，致癌物，易挥发

难点：浓度高，有生物毒性，难生物降解。

化学/生物特性	沸点 °C	水中溶解度 g/L	生物降解 h	生物毒性 EC50 mg/L
二氯甲烷	39.8	微溶	672	224
氯仿	61.3	不溶	4320	28.9
乙腈	81.6	与水混溶	易降解	3600
四氢呋喃	65.4	与水混溶	难降解 (B/C=0.092)	382

化学合成制药工艺使用到的有机溶剂

丙酮	苯胺	甲醛	二甲基亚砜	苯酚
氰化甲烷	丁醛	甲酰胺	二甲基甲酰胺	甲苯
氨(含水)	2-丁酮	糠醛	二甲基乙酰胺	嘧啶
正戊酸	异丙醇	正庚烷	2-甲基嘧啶	甲醇
戊醛	异丙酸	正己烷	1,2-二氯乙烷	氯苯
乙酸正丁酯	四氢呋喃	异丙醚	二氯苯(1,2-二氯苯)	苯
正丁醇	二甲基苯胺	乙烯基乙二醇	1,4-二氧杂环乙烷	甲胺
二甲苯	三乙胺	二甲胺	甲基异丁基酮	氯仿
正丙醇	环己胺	二氯甲烷	甲基溶纤剂	氯甲
二乙胺	甲酸甲酯	乙酸乙酯	聚乙二醇 600	乙醇
二乙醚	石脑油	三氯氟甲烷		

处理策略：分质分流+高级氧化+生化



二. 制药废水处理技术

2.2 处理难点

分质分流的原则

引自：王勇军 华北制药

高盐

- 高盐废水宜进行除盐处理后，再进污水处理系统。

高浓度

- 高浓度易降解、含有药物活性成分的废水应进行常规预处理；难降解的进行强化预处理。

有特征污染物

- 涉及到烷基汞、总镉、六价铬、总铅、总汞、总砷的废水应单独收集，车间内达标再进污水处理系统。

有药物活性成分

- 有药物活性成分的废水，应进行预处理灭活。

难降解、有毒

- 毒性大、难降解的废水单独收集，消除生物毒性后再与其他废水混合。

高氨氮

- 含高氨氮的废水宜进行物化预处理，回收氨氮后再进行生物处理。



二. 制药废水处理技术

2.2 处理难点

高N/P物质

废水：不定期排放、污水成分复杂

特点：有机物组分多，氨氮含量高，含量甚至过千。

不易生物降解。

难点：氮磷的零排放。

第四十五条 太湖流域一、二、三级保护区禁止下列行为：

(一) 新建、改建、扩建化学制浆造纸、制革、酿造、染料、印染、电镀以及其他**排放含磷、氮等污染物的企业**和**项目**。

江苏省太湖水污染防治条例

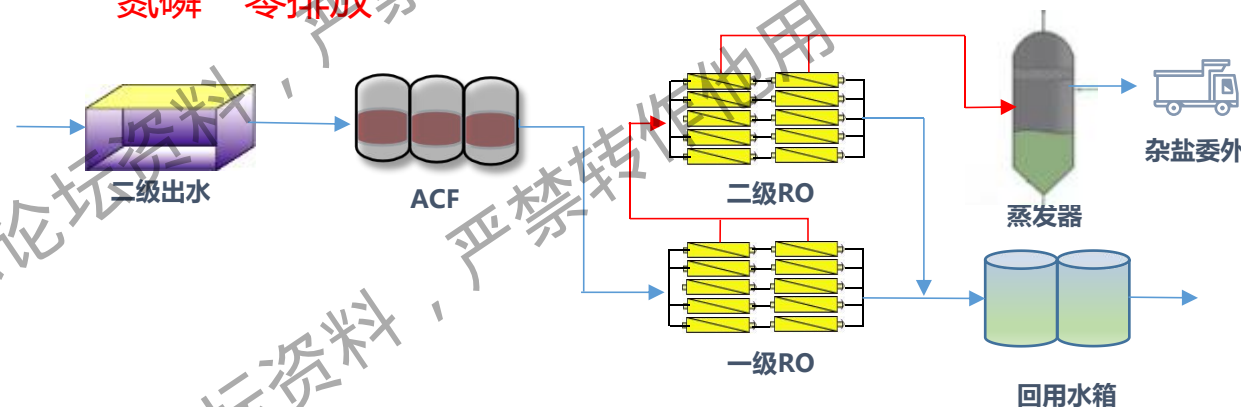
该如何解决不能排放N/P的要求？

“氮磷”零排放

某中药企业加工废水水质

单位：mg/L

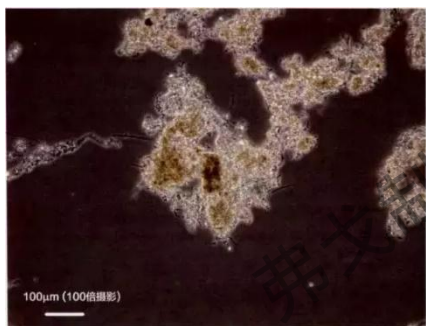
水质 (mg/L)	COD	SS	pH	NH ₃ -N	TN	TP
高浓度加工废水	8000	936	5-14	450	2343	19
低浓度加工废水	2450	220	5-14	25	50	2



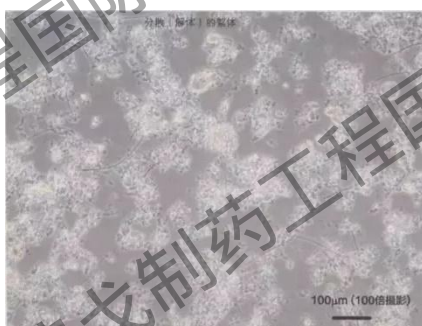
二. 制药废水处理技术

2.3 典型处理工艺

难降解有机物直接进行生化处理:



良好的絮体



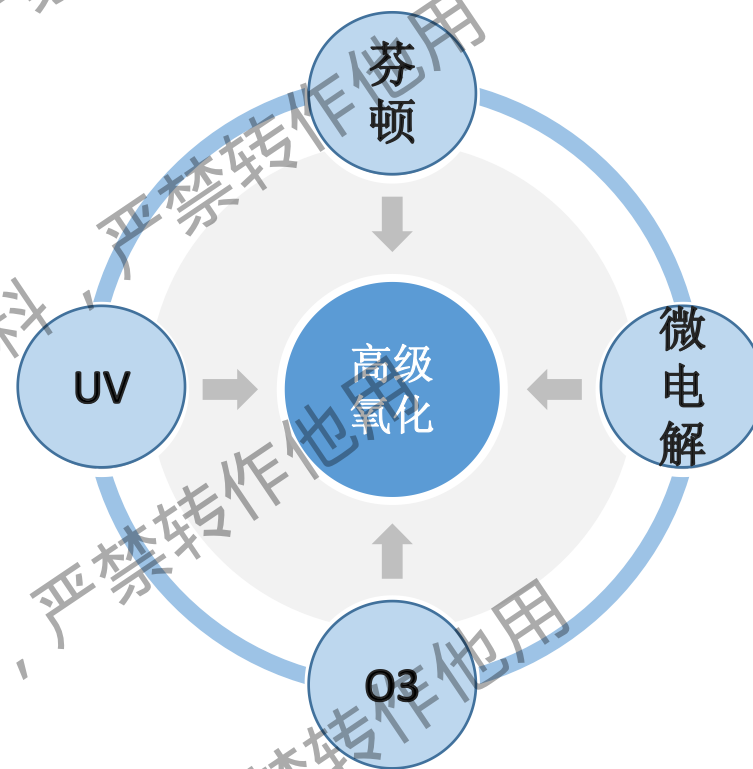
导致絮体解体



单独的生物反应不能降解

原因: 难降解有机物生物**毒性高**; **B/C比极低**。
解决方法: **高级氧化**产生**羟基自由基 (·OH)**使大分子有机物氧化成低毒或者无毒的小分子物质甚至完全矿化。

物化+生化组合工艺



高级氧化工程化应用的技术

注: 1.芬顿反应包括类芬顿。
2.以上高级氧化技术可以组合使用。

二. 制药废水处理技术

2.3 典型处理工艺

➤ 发酵废水典型处理工艺

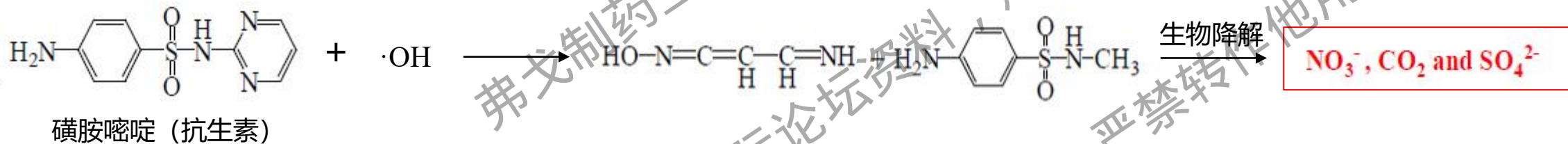


- 混凝
- 气浮

- 芬顿
- 芬顿+微电解
- 臭氧+双氧水
- 微电解+双氧水
- UV+臭氧

- 硫酸盐的影响 < 1000-1500

UV+O3+生物降解磺胺嘧啶途径:



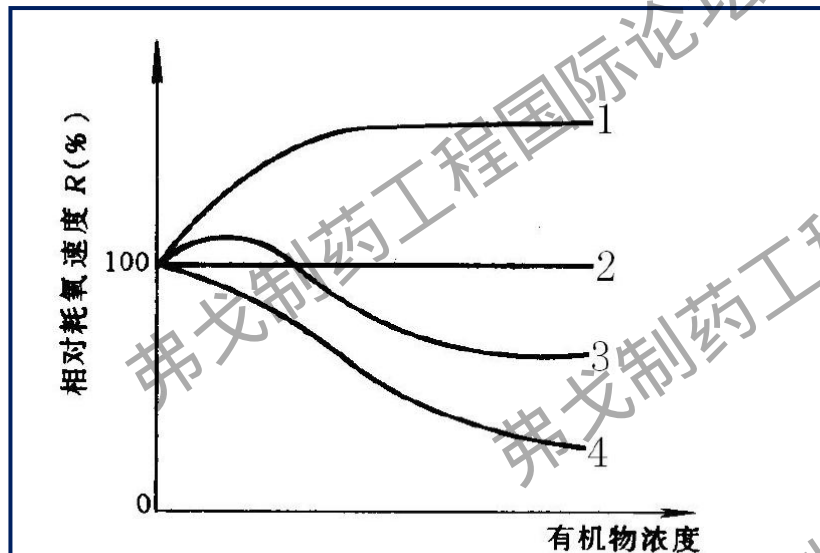
优点:

- ◆ 产生强氧化性·OH使难降解物质降解为小分子物质，降低来水毒性;
- ◆ 提高B/C比

二. 制药废水处理技术

2.4 制药废水近零排放方案

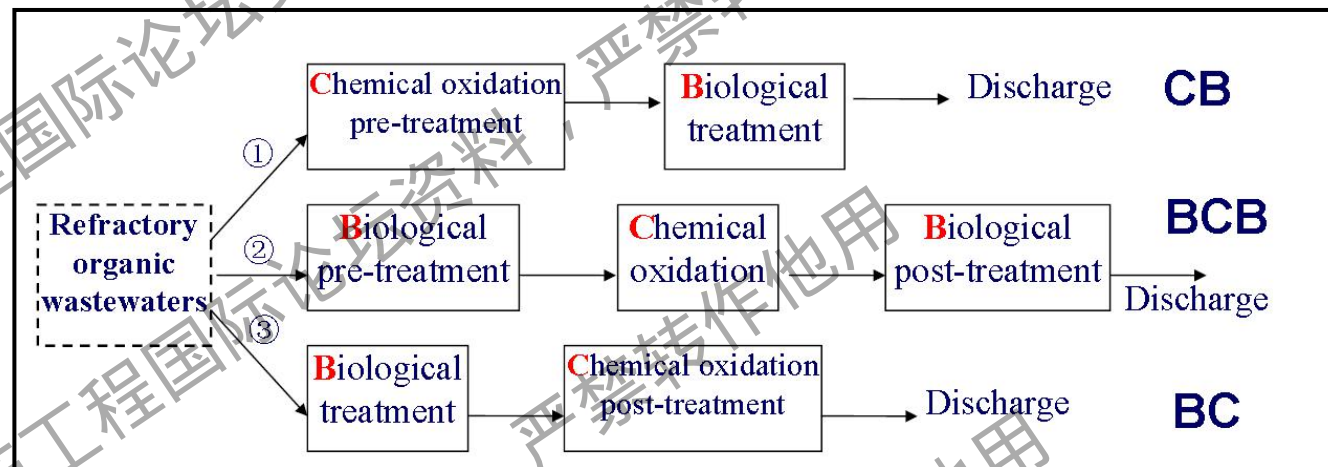
废水中有机物的分类



不同有机物的相对耗氧曲线

- 1-无毒，可生化性好的有机物；
- 2-无毒，可生化性差的有机物；
- 3-有毒，低浓度可被降解，高浓度抑制微生物活性；
- 4-有毒，低浓度抑制微生物活性。

物化+生化组合工艺



- 对于第2,4和较高浓度的第3类有机污染物，“CB”组合工艺可能是唯一的选择。
- 对于第1和较低浓度的第3类有机污染物，可以采用“BC”组合工艺或者单纯的生化处理工艺。

二. 制药废水处理技术

2.4 制药废水零排放方案

废水排放日趋严格

- 《上海市生物制药行业污染物排放标准》(DB31/373-2006):
特殊保护水域标准**COD**≤60mg/L;
一级标准**COD**≤100mg/L
- 《提取类制药工业水污染物排放标准》(GB21905-2008):
COD≤50mg/L 水污染物特别排放限值
- 江苏省太湖水污染防治条例:
苏州、无锡等地新建项目的原材料如果含有N、P, 就必须做到**N、P “零排放”**。

零排放工艺!



二. 制药废水处理技术

2.4 制药废水近零排放方案

物化工艺

- ◆ 混凝沉淀法
- ◆ 芬顿法
- ◆ 铁碳微电解法
- ◆ 臭氧催化氧化
- ◆ 光催化氧化 (UV/H₂O₂、UV/过硫酸盐、UV/O₃等)

生化工艺

- ◆ 厌氧+好氧
- ◆ 水解酸化+好氧
- ◆ 膜生物反应器
- 厌氧工艺: UASB、UASB+AF、EGSB等
- 好氧工艺: 活性污泥法、生物接触氧化法、SBR等

膜系统

- ◆ RO浓缩

蒸发器

- ◆ 三效蒸发



物化+生化组合工艺

制药废水水质特点

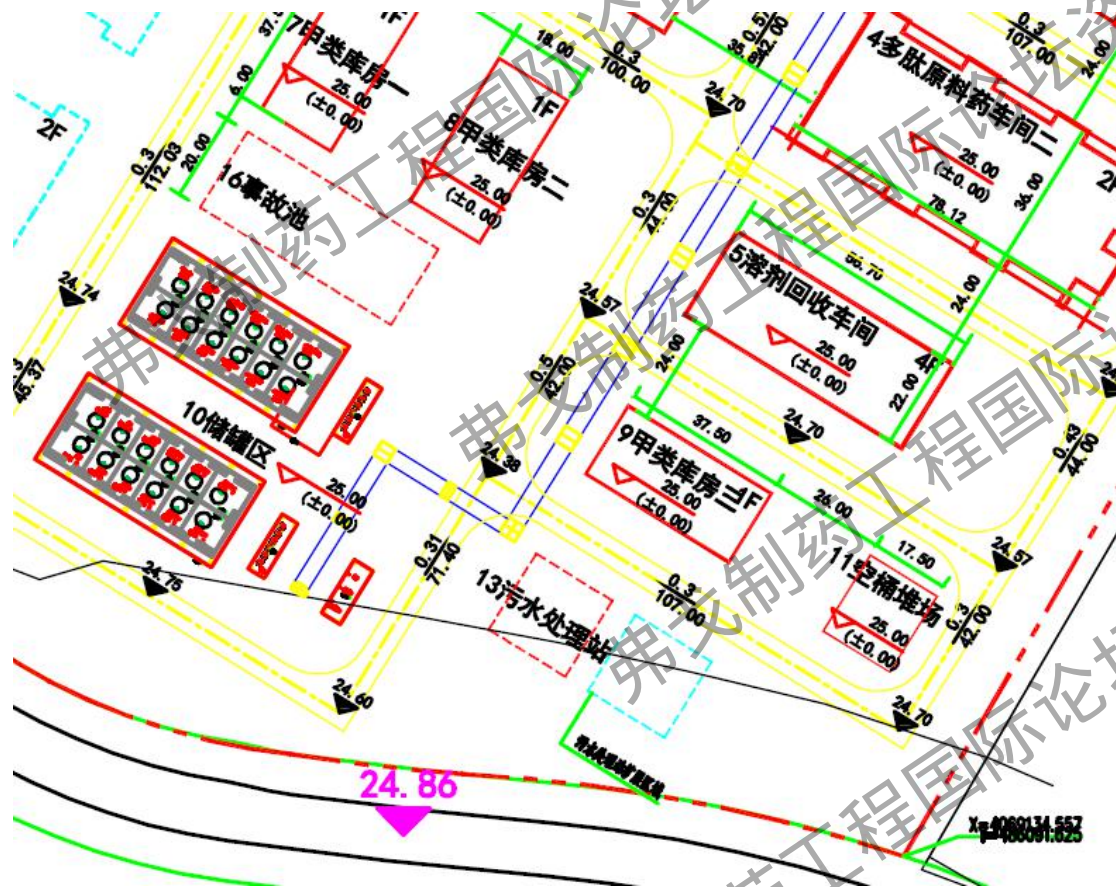


弗戈制药工程国际论坛资料，严禁转作他用
弗戈制药工程国际论坛资料，严禁转作他用
弗戈制药工程国际论坛资料，严禁转作他用
弗戈制药工程国际论坛资料，严禁转作他用
弗戈制药工程国际论坛资料，严禁转作他用

|| 典型案例

三. 典型案例-某制药

项目背景



废水来源 (设计量300CMD)

- ❑ 质检分析实验排水 (3CMD) 二氯甲烷 < 0.3mg/L
- ❑ 生活污水 (50CMD)
- ❑ 原料车间地面清洗废水 (7CMD)
- ❑ 原料车间生产设备清洗废水 (50CMD)
- ❑ 制剂生产设备清洗废水 (25CMD)
- ❑ 制剂生产地面清洗废水 (25CMD) 乙腈 < 3mg/L
- ❑ 制剂生产废水 (40CMD)
- ❑ 溶剂回收车间生产废水-乙腈回收 (8CMD)
- ❑ 溶剂回收车间设备及地面冲洗水 (1CMD)
- ❑ 溶剂回收车间废气水洗塔排水 (0.5CMD)
- ❑ 溶剂回收车间循环冷却水系统排水 (3.5CMD)

三. 典型案例-某制药

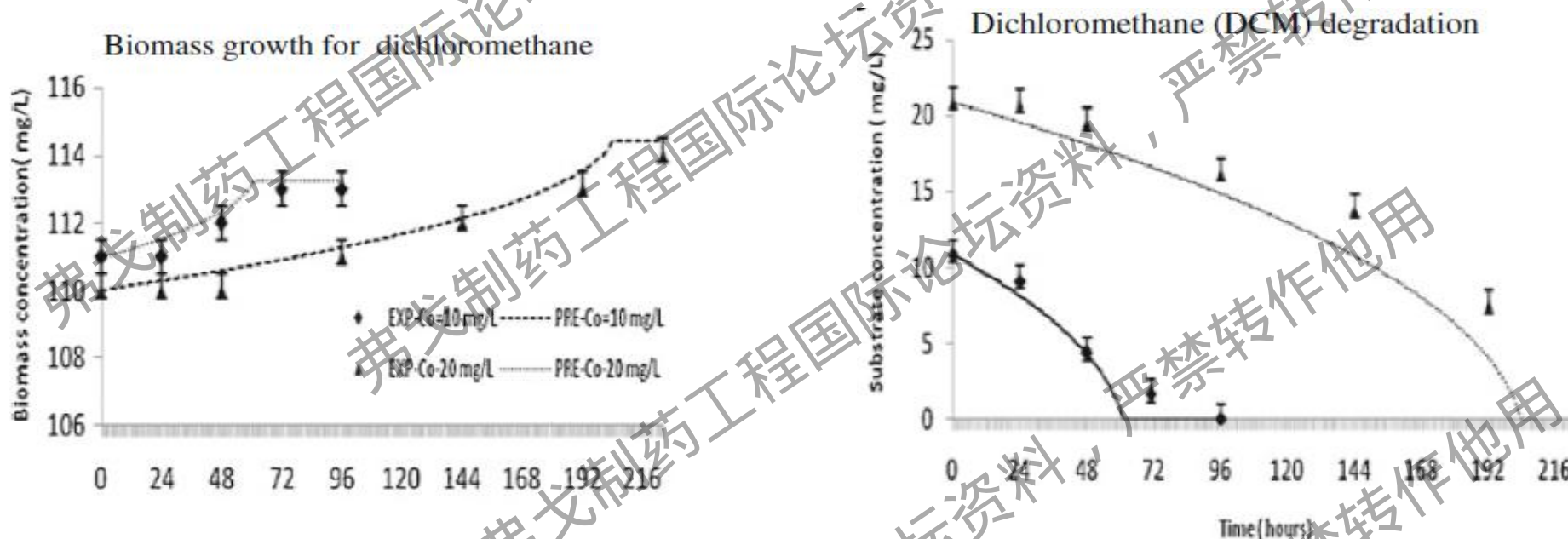


进出水水质

序号	单体	废水名称	COD _{Cr} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	SS (mg/L)	氨氮 (mg/L)	TP (mg/L)	总有机碳 (mg/L)	乙腈 (mg/L)	二氯甲烷 (mg/L)	总氮 (mg/L)	日处理量 (m ³ /d)
1	质检	分析实验用水	3,000	1,100	500	100	/	/	/	/	/	3
2	生活污水	生活污水	500	150	300	35	3	/	/	/	55	50
3	原料车间	地面清洗废水	1,500	700	500	80	1	500	/	/	/	7
		生产设备清洗废水	6,500	3,200	1,800	200	1	1,000	5	3.5	/	50
		设备清洗废水	1,200	500	200	10	1	250	/	/	/	25
4	制剂生产	地面清洗废水	500	200	150	/	/	120	/	/	/	25
		制剂生产废水	1,250	760	450	100	1	/	/	/	/	40
5	溶剂回收车间	装置生产废水-乙腈回收	3,700	1,900	/	/	150	/	5.3	/	170	8
		设备及地面冲洗水	350	/	500	/	/	/	/	/	/	1
		废气水洗塔排水	1,500	800	/	/	/	/	/	/	/	0.5
		循环冷却水系统排水	/	/	/	/	/	/	/	/	/	3.5
合计			2,313	1,123	644	79	7.0	295	1.4	0.8	19	213 (300)
排放标准			120	25	50	25	1	35	3	0.3	35	

三. 典型案例-某制药

处理重难点



众多文献表明:

1. 废水中所含二氯甲烷具**生物毒性**, 需先经预处理才能达到满足生化处理的要求;
2. 二氯甲烷经预处理至**30mg/L**以下, 再进入综合调节池与其他废水混合后方可保证系统稳定。

三. 典型案例-某制药

物化实验论证

降解效率尚可√
改善可生化性√
运行成本低√



铁碳微电解



铁碳+芬顿



臭氧氧化

双氧水易制爆!
芬顿污泥量大!

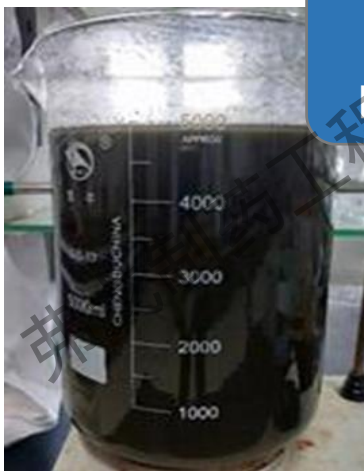
电耗高!
尾气处理!

人工配水	原水	铁碳出水	铁碳+芬顿	臭氧
CODcr (mg/L)	460	120	64.6	99.4
COD去除率 (%)	—	74	86	78

三. 典型案例-某制药



生物实验论证



改善废水特性√
吸附降解大分子√

水解酸化



有效除总氮√
无需外加碳源√

反硝化反应



深度除COD√
深度去除氨氮√

硝化反应

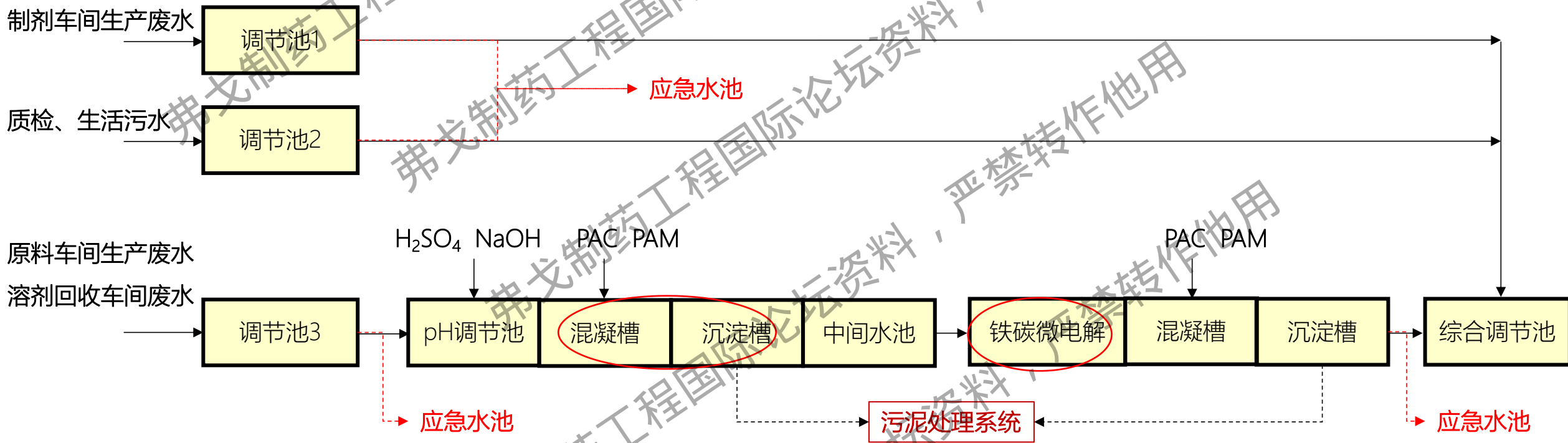
水样名称	生物段进水	水解酸化出水	AO出水
COD _{Cr} (mg/L)	304	224	32
各段COD去除率 (%)	—	26	85



三. 典型案例-某制药



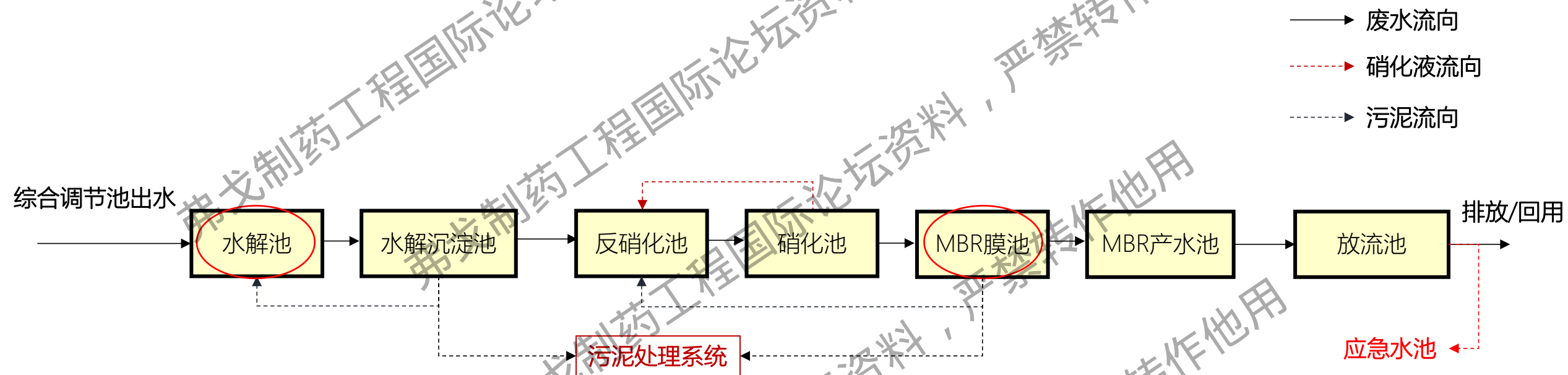
预处理工艺



三. 典型案例-某制药



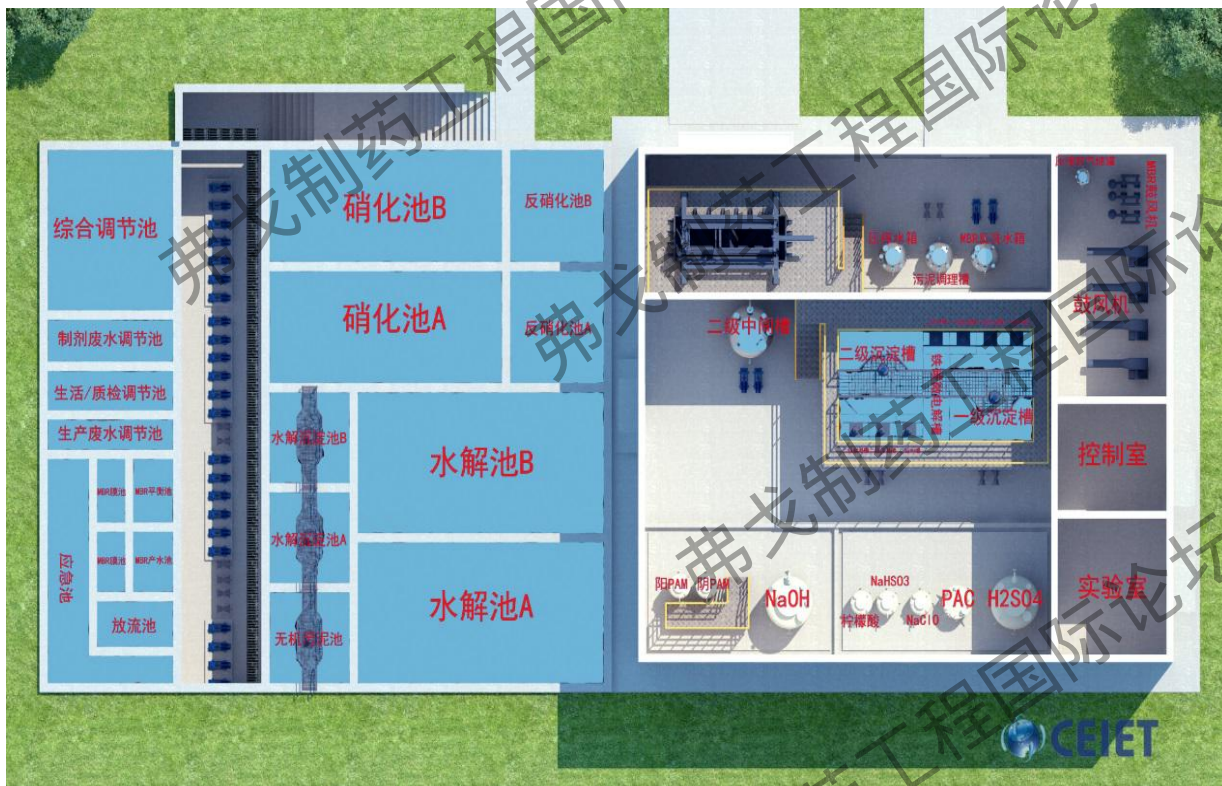
生物处理工艺



三. 典型案例-某制药



平面布置与运行成本



成本项目	费用,	单位	
化学药剂	303,203.1	元/年	
动力	213,019.2		
水	6,279.8		
人工	72,000		
总计	594,502.2		
吨水处理费用	5.5		元/吨水

三. 典型案例-某生物制药



项目概况

工程规模： 50m³/d

废水组成： 发酵废水、提纯废水和清洗废水

排放要求： 氮、磷零排放，出水回用

名称	水量 (m ³ /d)	COD (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	TN (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	pH (mg/L)	TP (mg/L)
发酵废水	3.1	5000-10000	4000	2000	200	7	390
提纯废水	6.7	2000-3000	<100	200		11	40
清洗废水	40.2	250	120	60	6	7	3
排放标准		500		0	0	6~9	0

三. 典型案例-某生物制药

水质分析及基本策略

排水特点

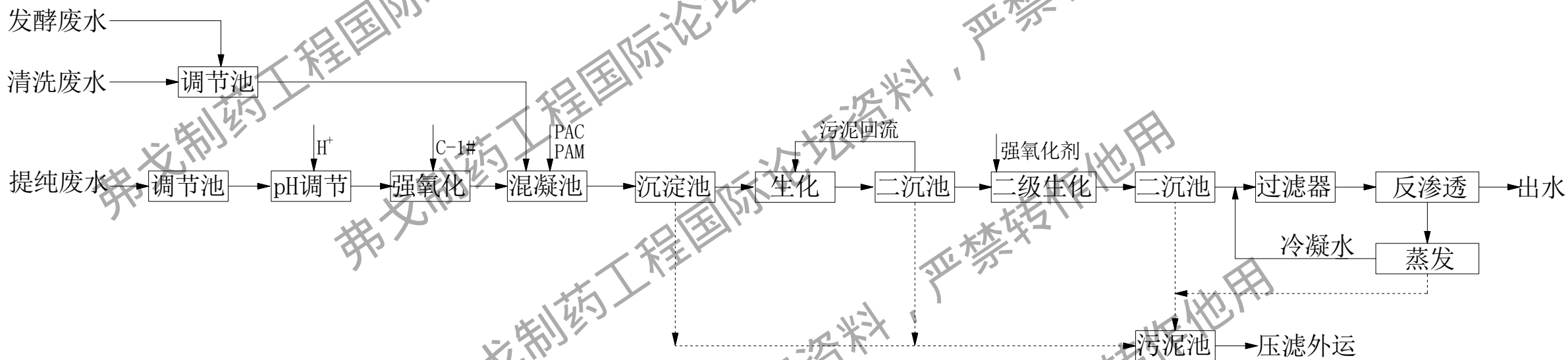
- 1、间歇性排水，瞬时排水量大；
- 2、发酵废水可生化性好，水量小；
- 3、清洗废水水量大、浓度低
- 4、提纯废水难生物降解；

处理策略

- 1、增大调节池容积；
- 2、发酵废水与清洗废水混合处理；
- 3、提纯废水强氧化预处理后与其他废水混合处理；

三. 典型案例-某生物制药

工艺流程



- 1、混合废水初沉去除大部分SS，经两级生化后，去除大部分有机物、悬浮物，满足进反渗透要求；
- 2、生化出水经过砂滤和活性炭过滤后，进入反渗透，产水回用；
- 3、反渗透浓水（0.55t/h）进行蒸发处理，冷凝液回流，残渣外运；
- 4、各沉淀池污泥经压滤后，外运处置。

三. 典型案例-某生物制药

工艺优化

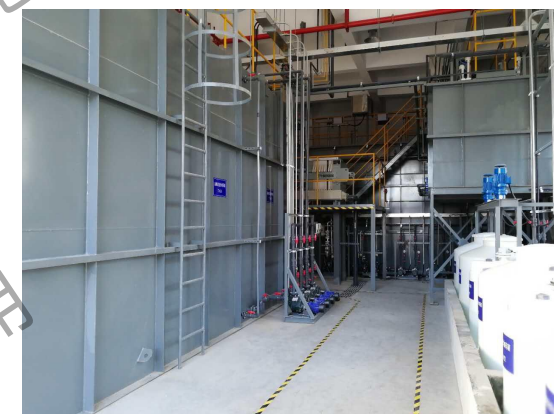


序号	强氧化手段	进水	强氧化后	生化后
1	臭氧氧化	1740	2145	1619
2	微电解	1740	1481	875
3	芬顿	2050	2010	/
4	中电C-1#技术	2050	840	230

三. 典型案例-某生物制药

运行成本

序号	项目	费用 (元/吨污水)	备注
1	新增电费	4.2	
2	药剂费用	2.3	
3	人工费用	1.0	
4	污泥费用	0.5	
5	浓水蒸发费用	14.6	浓水0.55t/h
	合计	22.6	总水量2.1t/h



弗戈制药工程国际论坛资料，严禁转作他用

弗戈制药工程国际论坛资料，严禁转作他用

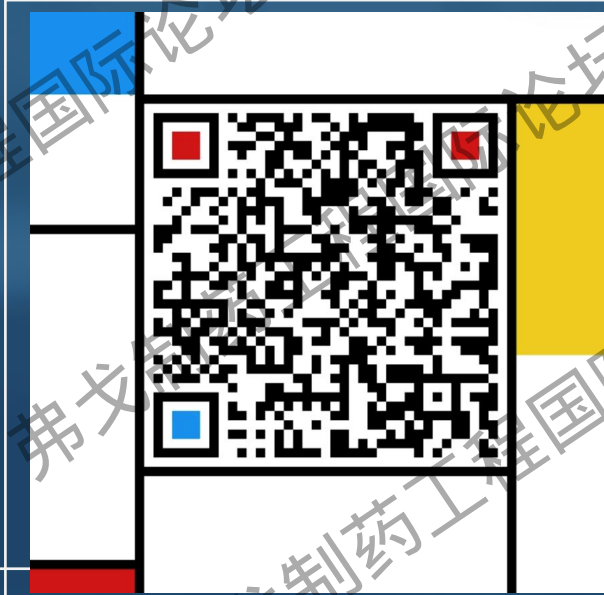
弗戈制药工程国际论坛资料，严禁转作他用

弗戈制药工程国际论坛资料，严禁转作他用

弗戈制药工程国际论坛资料，严禁转作他用

弗戈制药工程国际论坛资料，严禁转作他用

感谢您的聆听



罗嘉豪

139-21141730

luojiahao@cese2.com