

医药化工高盐废水处理的技术研究与应用

曾祥军（江苏慧聚药业有限公司，江苏 南通 226123）

摘要：在实际的医药化工生产中，会产生大量的高盐废水，高盐废水具有某些特性，导致此类废水在实际处理过程中难度颇大，因此需要结合高盐废水的实际特性进行综合分析。依赖于单一的处理技术无法促使高盐废水处理达标。因此需要选择多项技术，来提升实际的高盐废水处理能力。本文围绕医药化工高盐废水处理的技术进行应用层面的探讨。

关键词：医药化工；高盐废水；技术研究；应用探讨

0 引言

高盐工业废水含有的盐类物质涵盖很多种类，其中包括氯离子、钠离子、钙离子和四氧化二硫离子等，并且含有一定量的有机物和超过 1% 含量的盐类。正是这种复杂的构成造成医药化工高盐废水难以降解，并且其中有毒污染物浓度相对较高，不及时处理不仅会造成严重的环境污染，还会因为氧化还原作用腐蚀设备，这些废水排放到土壤中会造成土壤盐碱化。针对高盐工业废水的处理难度较大，处理流程较为复杂，并且处理成本一直居高不下。

1 医药化工高盐废水的来源与特点

1.1 来源与构成

高盐工业废水，是指富含有机物和至少 3.5%（质量浓度）的总溶解性固态物（TDS）的工业废水。

这些工业废水源头甚广：①在化学、医药、石化、造纸、乳塑料制品出产、食物罐装加工等各类工业流程中，会产生大量废气，水中不仅存在许多高浓度的有机合成废物，而且伴随钙、钠、溴、硫酸根的等电离物；②为了充分利用自然资源，不少海滨城市直接使用海水作为农业产品用水或者冷却水，也有些地区直接将海水用作消防、冲洗的公厕或者路面，尽管这些污染物中不存在大规模的毒性化合物，但数量大、含盐量高，而且难以解决。

1.2 主要特点

高含盐量有机工业废水中的有机质随着制造流程不同，所含有机质的类型和特性也差别很大，但含有盐类的物质多是 Cl^- 、 S_4O_2^- 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等盐类化合物。这些离子都是微生物细胞繁殖所必须的重要营养元素，在细菌繁殖过程中起着促进蛋白质反应，保持内膜平衡和调整细胞渗透压的主要功能，但如果上述离子含量过高，会对细菌生长形成控制和有害的效果。而高盐工业废水中，盐浓度高、渗透力高、微生物细胞的脱水处理引起细菌原生质分解；盐析作用使脱氢酶的活力下降；氯化物离子高对细胞有毒害作用；盐浓度高，污染物的密度增大，比传统活性污泥法更容易上浮流失，因此严重影响生物处理体系的净化效率。

某知名专家团队研究了工业废水中一些常用的无机盐种类及其对微生物处理体系的危害，试验结果显示无

机盐过量会使活性的污泥体系中细菌逐渐消亡，排水悬浮物含量较高，而水溶性无机盐含量过高则会减少 COD 去除率。所以，该类的浓盐废水必须单独处理。

2 化工医药废水治理难点

2.1 废水含有多种化学物质

在药品化工生产中，需要使用多种原材料，这些原材料都富含化工元素，因此排放的废水中含有多种来自药品化工的副产品和原材料的分解物质。排放的污染物主要以有机物和一些化学离子形式构成，一些染料工厂排放出的污染物则富含酸性离子和高铬离子，在发酵的过程中会产生大量化工废水。

2.2 处理工艺相对落后

如今的医药化工高盐废水的处理方式大多情况下还在沿用传统处理方法，但是传统处理方式效果不佳，并且运转周期中稳定性较低，就算经过严格的操作，污水处理效率偏低，无法满足国家相关的环保工程要求。在对污染较为轻微的工业废水处理中，传统的处理方式能够满足相关标准，但是实际上，大部分的医药化工高盐废水的污染程度都较高。

大部分的医药化工高盐废水中还有的 COD 量较多，通过相关研究表明，在一般的医药化工高盐废水中含有的 COD 量至少有 10000mg/L。如今能够满足排放标准的医药化工或者其他化工公司非常少，排放不符合标准导致后续的废水处理和废水回收工作程序较为繁琐。

3 高盐工业废水的主要性质以及处理工艺

高盐工业废水不仅存在于医药化工中，还来源于发电、造纸、食品加工等生产型工业中，目前处理高盐工业废水的主流做法是利用浓缩技术，浓缩技术处理高盐工业废水有两种做法，一种是热浓缩技术，另一种是膜浓缩技术。其中热浓缩技术主要包括多级闪蒸式脱盐法、多效蒸发式脱盐法和机械蒸汽式脱盐法，膜浓缩技术则主要包括反渗透法、正渗透法、膜蒸馏法等。浓缩脱盐技术与其他高盐工业废水处理技术相比，其具体操作较为简便，并且脱盐成本较低，除盐过后会促使绝大部分盐粒子沉降或者结合成无害物质，不会产生二次污染，这些特点促使浓缩脱盐技术是高盐工业废水的主要处理方式，并且也是高盐工业废水研究领域的热点手段之一。

4 生物电化学处理法

生物电化学系统处理方式主要分为两大类，一类是微生物燃料电池，另一类是微生物电解电池。生物电化学系统主要利用微生物催化的方式来将工业高盐废水中的有机物质转换成电能和其他无机能量，转化的方式是通过电化学反应来完成的，在进行电化学反应的过程中能够产生能源，因此这种废水处理系统在处理工业高盐废水方面具备巨大潜力。

近些年，电化学处理法处理工业高盐废水拥有极高的处理效率，并且经济性较强，因此在业界内受到广泛关注。在工业高盐废水中富含氨根离子和氮化物离子，对这两类离子的去除需要通过阳离子转换来完成，膜迁移过程能促使其中的氨根离子发生反应并挥发，硝状态的氮离子则主要是通过硝化反应产生沉积，最终化为一种能够降解的硝化物，还有一部分氮离子则通过反硝化反应生成氮气，利用氮气去除技术则能够使其挥发。

生物电化学系统的阴极中，水会被电解成氢离子和氢氧离子，氢离子能够被高效利用，而氢氧离子占比的增加则会导致该区域内的 pH 值逐渐升高，最终在碱性条件下，无机磷和镁离子、氢氮根离子发生反应并生成一种坚硬的化合物（鸟粪石），最终得以回收。

目前工业高盐废水处理的电化学方式主要是应用微生物燃烧电池系统来完成，利用微生物中的生物电催化活性来将工业高盐废水中有机物质或者无用物质通过化学反应方式转化为电能。近些年，Tender 等工业高盐废水处理公司针对盐水条件下运行的 MFC 进行开放式研究，在阴极上覆盖的盐水中，MFC 集中展示了利用盐水中沉积物来进行阳极发电的可能性。该公司针对这项研究生成了初始报告和后续的相关报告，报告中的阐述集中证实 MFC 在高盐环境中能够切实运行，并且在工业高盐废水的处理中能够使用。

相关研究者对人工湿地以及微生物燃烧电池系统融合处理工业高盐废水进行相关研究，就目前研究成果看，当 MFC 系统中含盐量达到 5g/L 时，反应器具能够在稳定状态下运行，并且在这个过程中，工业高盐废水的一些高盐离子平均去除率高达 80% 左右。盐度对于工业高盐废水中的 TP 和 COD 去除率并没有明显影响，但是其他一些高盐离子在 MFC 高盐状态中的去除率要明显低于无盐状态下的去除率。还有一部分研究工作者利用自缓冲生物阴极生物燃烧电池来处理高盐废水时，实现生物阴极能够同时去除多种废水离子，例如 N、S、P 等，对于 N 类离子的去除率高达 90% 以上，其他废水离子去除率也能维持在 70-80% 之间。

5 物化、生化组合处理法

综合看目前医药化学高盐废水的各类处理技术，若仅单独使用单一技术处理高盐废水，要促使废水质量达标的难度较大。在实际的医药化学高盐废水处理中，大多都将几种处理方式联合使用，其中物化-生化组合处理法就是一种联合使用的医药化学高盐废水处理方式，

这种融合处理技术能够促使废水的处理能够达到标准。

在江苏盐城某医药化工厂主要以生产头孢类消炎药中间产物为主体，该化工厂的医药工业高盐废水中盐度高达 10%，并且其中 COD 含量高达 5 万 ppm。该厂医药化工高盐废水处理过程中，使用新型 PSB 物化-生化组合处理法取得良好处理效果，因此 PSB 处理法也被当地当做一种全新的医药化工高盐废水处理法推广，并且业内相关学者和专家也对此处理方式展开深入研究。PSB 物化-生化组合处理法与传统的铁碳装置处理法相比，主要是将铁碳装置优化改造，并优化铁碳的填料流程，采用最新的高碳扁状生铁块解决填料存在的一些问题。该装置优化中还设置内外筒体这种全新的筒体方式，并在内外筒体间增设特殊的导流装置，促使医药化工高盐废水在铁碳装置中停留时间更长，达到更良好的脱盐处理效果。在新型的铁碳装置中，医药化工高盐废水 COD 去除率高达 40% 以上，色度去除率高达 80% 以上，这是传统物化-生化组合处理法无法达到的去除效果。PSB 物化-生化组合处理系统主要原理在于利用原始光能合成体系，在厌氧条件下进行不放氧的光合作用，促使光合细菌组成生化处理系统。在实际处理效果中，如果医药化工高盐废水的进水浓度为 6000-10000mg/L，盐分为 40000mg/L，则该处理系统 COD 去除率能达到 70% 左右。此外，该系统生化处理过程中，其性能也具备一定优势，例如负荷较高，能承受较大浓度的医药化工高盐废水处理，抗冲击性较强、总能耗较低等，这些优势都能够促使该技术拥有良好实际应用效果，并且该装置的占地面积较小，适合于在任何场地安置，因此是一种极为便利的医药化工高盐废水处理装置。

6 间歇性处理高盐废水

先将 900kg 高盐污水送入冰冻结晶塔中，启动离心泵二和特种加压冰冻机完成换热冷却循环系统，循环系统降温。

当观测到顶层有冰晶析出时，表明系统处于共晶点高温，记下塔底和塔顶水温；持续循环系统降温，使氯化钠晶体和冰晶大部分析出。顶层冰晶由刮刀间歇采集至冰水采集槽中，记下单位时刻冰晶产出量。待冰水采集槽中冰晶全数溶化为水相后，测定 COD 与盐浓度。

当利用塔下端视镜观测到底层有大面积固态，且底层气温近乎于 -21.5℃ 时，立即终止冷却循环系统，使底层固态进入离心机中并离心出盐，在视镜中无固态存在后终止放料。接着启动循环泵二，再重复以上过程循环降温并冷冻结晶。

当结晶塔液位下降至上端面次除冰的最低位置后，立即停机并运行系统。清除塔中残余液，重新取样后，再取离心母液槽中的硫酸母液，与在冰水回收槽中熔化的液体分别测定 COD 值和盐浓度。

7 分盐技术

7.1 冷冻法分盐

运用 NaCl 和 Na₂SO₄ 在各种高温下水解度的差异，

采取“冷冻析十水硝—热法析纯盐—热法析杂盐”方法,使绝大部分 Na_2SO_4 先晶体分离,获得初级芒硝(十水硫酸钠),需干燥处理获得纯净的硫酸钠,其余母液(少部分 NaCl 和 Na_2SO_4)再结晶出杂盐。相比于热法分盐,结晶流程更容易掌控,产物纯度高且操作更平稳。这些办法在制盐行业中早已成熟使用了。

7.2 热处理法分盐

由于 NaCl 和 Na_2SO_4 在各种高温下溶解性的差异,所以采取“高温热法析纯硝—降温热法析纯盐—热法析杂盐”工艺流程,由于控制水温的微小差别,使 NaCl 和 Na_2SO_4 可以分别利用高温的各种结晶方式分解,余下经减量化后的母液则结晶出杂盐。热法的分盐技术投入时间和操作成本相对较小,但受水质波动影响很大,对作业技术人员要求较高。实际测试中,当冷冻结晶设备的工作环境温度在 0°C ,而经过冰冻结晶后析出的硫酸钠晶体盐,硫酸钠(干基)品质得分可达 90% 以上,满足 GBT6009—2021 工业所有山无水硫酸钠规范中的甲级一等品国家标准。

8 其他医药化工高盐废水处理技术

8.1 SBR 法

SBR 技术简称就是间歇式的活性污泥法,这个医药化工高盐废水处理技术主要是对医药化工高盐废水中的有机物进行处理,有机物是医药化工高盐废水中较为重要的有害成分,应用 SBR 技术使医药化工高盐废水中的成分发生化学反应,然后反应过后的有害物质会集合下沉,然后再通过排污系统进行排放,能有效的处理有机物含量较高的废水,同时排除水中得到氮,磷等污染物质。

8.2 AB 法

这是一种较为新型的技术,简称就是活性污泥技术,应用这项技术处理医药化工高盐废水主要分为两个阶段,前一阶段的负荷较高,能够对医药化工高盐废水的 pH 值进行缓冲并且降低水中有害有毒物质的影响,应用 AB 技术进行医药化工高盐废水处理的**最大优势是这种技术所耗费的投资成本较低,经济适用性较强,因此适合经济发展水平较差的城市,但是这项技术在应用时也存在明显缺陷,就是污泥的产量相对较高,对排污系统要求较为严格。

8.3 MSBR 法

MSBR 法是融合了 AB 法和 SBR 法的一种新型的医药化工高盐废水处理技术,这种技术因其复合型的特质所以对医药化工高盐废水处理的效果最为良好,且处理后的水质较为稳定,MSBR 法处理医药化工高盐废水系统运行稳定且成本较低,能够有效的节约城市用地,是一种集成化程度较高的医药化工高盐废水处理技术。

8.4 生物医药化工高盐废水处理技术

生物医药化工高盐废水处理技术是一种非常环保的医药化工高盐废水处理手段,主要是用生态观念作为生物医药化工高盐废水处理技术的核心原则,保证水的生

态不遭到破坏,实现无公害的医药化工高盐废水处理,该技术因其环保性应用前景比较好。生物医药化工高盐废水处理技术的主要技术特点是利用生物自身的特点进行医药化工高盐废水处理,发挥生物的最大潜能,对医药化工高盐废水中的污染进行自然条件的分解,相较于其他医药化工高盐废水处理方式,此项处理技术的环保性非常强,能够使得医药化工高盐废水处理不会污染其他水质,并且处理的效果也非常好。

目前相对常见的生物医药化工高盐废水处理技术包括自然生物医药化工高盐废水处理技术和活性污泥医药化工高盐废水处理技术等。最为常见的技术是活性污泥医药化工高盐废水处理技术,因为自然生物医药化工高盐废水处理技术相对投入成本要比其他技术高很多,不是一种经济性较强的技术,一些经济条件较差的城市地区这种技术的投资无疑会给市政财务造成压力,所以较为经济适用的活性污泥医药化工高盐废水处理技术就被普遍使用。此技术主要是将医药化工高盐废水引入曝气池,再用曝气池对医药化工高盐废水进行转化分解,在转化过程中活性污泥会不断下沉,使得医药化工高盐废水的水质逐渐清澈,达到再利用的标准。

自然生物医药化工高盐废水处理技术主要是应用自然界的生物对医药化工高盐废水进行处理,例如在西葫芦泛滥的医药化工高盐废水地区,在水中投入适于这种生存环境的鱼类生物或者其他水生生物,这些生物以西葫芦为食,在长期的生存中会对水质进行净化。但是也要注意自然生物医药化工高盐废水处理技术的弊端,例如清道夫这种鱼类就是用来治理医药化工高盐废水所引进的鱼类,但是这种鱼类的繁殖能力非常强且生命力顽强,因此在长期的医药化工高盐废水清理工作中这种鱼类大肆泛滥,最终只能以捕捞掩埋这种方法来进行处理,从而保证当地水域的生态系统平衡。

9 结束语

综上所述,医药化工高盐废水的有效处理是一项长期任务,在对高盐废水处理技术的革新方面不可能一蹴而就。

因此,想要促使环境保护工程能够长效开展,需要相关技术研究者和学者针对医药化工高盐废水的处理技术进行深入研究,并在其应用层面进行集中探讨,促使制药工业的废水处理方式能够得到进步。

参考文献:

- [1] 邱宁,郝景润.医药化工高盐废水的处理技术研究与应用[J].化工管理,2021(1):2.
- [2] 谢长振.医药化工高盐废水的处理技术研究与应用探究[J].百科论坛电子杂志,2020.
- [3] 淡玄玄,陈占江,杨海霞,等.高含盐废水处理技术研究现状及应用[J].氯碱工业,2020,56(6):5.
- [4] 唐林,缙可贞,陈肖平,等.水合肼高盐废水处理和回用技术研究进展[J].中国氯碱,2020(9):4.