



制药废水处理技术研究进展

李 彬¹,张晨阳²,陶伟伟¹

(1.南京中医药大学中医学学院·中西医结合学院,江苏南京 210023;

2.中南大学资源加工与生物工程学院,湖南长沙 410083)

[摘要] 制药废水因有机物含量高、毒性强、污染物组分复杂而成为难降解工业废水之一。未经处理或者未处理达标即排放的制药废水会通过多种途径对生物体健康和环境构成潜在威胁,引起如生物蓄积、广泛耐药性等问题,如何对其进行有效处理已成为水处理领域的研究热点。从物理法、化学法、生物法 3 个方面,系统地总结了目前制药废水单项处理技术及其联用技术的研究进展,结合本领域最新的研究报道及应用实例,指出了目前制药废水处理技术多存在成本高、效率低、处理效果不佳等问题,并根据目前存在的问题对未来技术发展进行了前景展望,指出短流程-分类处理、有价值组分回收再利用、工艺单元以及企业之间废水处理的协同优化是实现制药废水低碳、高效治理的有效途径。

[关键词] 制药废水;难降解;多技术联用;资源化利用

[中图分类号] X787 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)11-0007-11

Research progress of pharmaceutical wastewater treatment technology

LI Bin¹,ZHANG Chenyang²,TAO Weiwei¹

(1. School of Traditional Chinese Medicine·School of Integrated Traditional Chinese and Western Medicine,

Nanjing University of Traditional Chinese Medicine,Nanjing 210023,China; 2. School of Minerals

Processing and Bioengineering,Central South University,Changsha 410083,China)

Abstract: Pharmaceutical wastewater has become one of the refractory industrial wastewater due to its high organic content, strong toxicity and complex pollutant components. The discharge of pharmaceutical wastewater without treatment or not up to standard after treatment will pose a potential threat to organism health and environment through a variety of ways, causing problems such as bioaccumulation and widespread drug resistance. How to effectively treat it has become a research hotspot in the field of water treatment. In this paper, the current research progress of pharmaceutical wastewater treatment technology and the combination of multiple technologies was systematically summarized from three aspects of physical method, chemical method and biological method. Combined with the latest research reports and application cases in this field, it was pointed out that the current wastewater treatment technology had many problems, such as high cost, low efficiency and poor treatment effect, and made a prospect for the future technology development according to the existing problems. At last, it was pointed out that the short process-classification treatment, separate-quality-recovery and utilization of valuable component, and collaborative optimization of wastewater treatment in process units and enterprises were effective ways to achieve low-carbon and efficient treatment of pharmaceutical wastewater.

Key words: pharmaceutical wastewater; refractory; multi-technology combination; resource utilization

制药废水通常会有一定的药物残留,长期接触药物污染物会严重危害生命健康。近年来,未经处理或未处理完全的制药废水排放所引发的生物累积

及抗生素耐药性问题日益严峻,如何对其进行有效处理已成为水处理领域研究热点。笔者对目前常用的制药废水处理技术进行了综述,对未来制药废水

[基金项目] 国家重点研发计划资助项目(2019YFC0408303);长沙市杰出创新青年培养计划项目(kq2009005)

处理技术的发展进行了展望,旨在为未来生物医药废水高效、清洁的新型处理技术的开发及废水中有价组分的资源化利用提供参考和借鉴。

1 制药废水概况

1.1 制药废水来源及分类

制药废水主要来源于各种药物生产机构,如生物制药厂、化学制药厂、中药厂、制剂生产厂等。目前按照生产工艺可将制药废水分为生物制药废水、化学制药废水、植物提取类制药废水、生物制品废水、制剂生产废水;按照生产流程大体上可以将其分为主生产过程排水、辅助过程排水、冲洗水、生活污水、母液类废水、回收残液等。从生产流程角度来讲,主生产过程排水是制药废水主体,其污染物浓度高、COD贡献比大,且具有药物残留,是目前最难处理的废水之一。表1给出了各生产工艺所涉及的生产流程中的废水。

表1 制药废水来源及分类

Table 1 Source and classification of pharmaceutical wastewater

	生物制药废水	化学制药废水	植物提取类制药废水	生物制品废水	制剂生产废水
主生产过程排水	☑		☑	☑	
辅助过程排水	☑	☑		☑	
冲洗水	☑	☑	☑	☑	☑
生活污水	☑	☑	☑	☑	☑
母液类废水	☑				
回收残液		☑			

1.2 制药废水的特点、危害性及处理的难点与挑战

制药废水往往含有大量的悬浮物、残留药物、无机盐、添加剂等污染物,具有成分复杂、有机物含量高(中药废水尤其明显)、生物毒性强、间歇性排放、水质水量波动大、排放量大、可生化性差等特点,部分发酵类药物工业废水还含有高浓度的重金属离子,属于难处理的工业废水,有较大的环境安全隐患^[1]。

制药废水具有较大的危害性。制药厂往往在提取部分目标成分后,会将剩余目标物、副产物连同废弃物溶液等一同排出成为废水,废水中部分难生物降解的废弃物如抗生素等生物制品会通过食物链富集并最终进入人体,极有可能导致新型抗药性的出现^[2];一些废水中的污染物如汞、砷化物等还可以通过呼吸道、皮肤接触进入生物体,造成致畸、致突变

等毒害作用;部分药物生产过程中所用到的有机溶剂及催化剂由于没有合适的回收工艺也被直接当作废弃物,如酚类化合物、苯系物、卤代烃、苯胺类化合物、重金属离子(铬、镉、铜等离子^[3])、无机盐、有机盐等,在造成资源极大浪费的同时,还对环境造成了不可逆转的损害。

表2是2019年我国废水排放情况统计^[4]。

表2 我国废水排放情况统计

Table 2 Statistics of wastewater discharge in our country

	全国工业(废水)	制药工业(废水)
COD排放量/万t	77.200	9.624
COD排放量占比/%	100.000	12.000
总氮排放量/万t	3.500	0.763
总氮排放量占比/%	100.000	21.800
总磷排放量/万t	0.800	0.148
总磷排放量占比/%	100.000	8.300
工业生产总值占比/%	100.000	1.700

由表2可以看出,目前我国的医药工业总产值仅占全国工业总产值的1.700%,但却贡献了工业废水中12.000%的COD、21.800%的总氮及8.300%的总磷排放量,制药废水导致的环境污染问题十分严峻。制药废水含有高浓度有机物和氮、磷,以及具有细胞毒性的抗生素等,成分复杂,常规生化处理困难,目前面临处理流程长、处理成本高、废水中有价资源浪费等难点和挑战,亟需开发低成本、短流程的高效处理方法及有价组分资源化处理技术。

2 制药废水处理技术研究现状

制药废水处理技术按照原理可大致分为物理法、化学法和生物处理法,这些方法都有各自的特点^[5],在可行性和技术成本方面都大不相同。一般来说,传统技术都有一定的缺陷,先进的技术往往又会耗费大量能源。

2.1 物理法

物理法即通过物理手段去除废水中部分污染物的方法,其成本相对较低,但仅可用于分离废水中的宏观颗粒,多用于预处理。目前常用的方法主要有吸附法、膜分离技术、气浮法等^[6]。

2.1.1 吸附法

狭义的物理吸附法是指利用多孔性固体吸附废水中的污染物,具有操作简单、成本低廉、一般不会造成二次污染等优点^[7]。吸附剂是吸附法的关键,

常用的主要有活性炭、黏土、金属骨架、高分子、壳聚糖等^[8]。许淑青等^[9]利用活性炭废炉渣较好地处理了中药废水中的氨氮、悬浮物、总磷等;辛莹娟等^[10]的研究发现,在50 mL废水中投加4 g经 H_2O_2 处理的活性炭,2 h内废水COD下降了94.52%;S. I. MUSTAPHA等^[11]在活性炭上掺杂纳米级 AgO 和 TiO_2 制备改性活性炭纳米材料吸附剂,其对制药工业废水中苯酚的最佳去除率可达99.86%;赵文金等^[12]通过在活性炭上原位合成聚硫代酰胺,成功制备了一种聚硫代酰胺修饰的活性炭基吸附材料,其对多金属离子共存溶液中的 Au(III) 表现出优异的选择吸附性,吸附容量最高可达2 018 mg/g。然而,普通吸附剂面临回收难、处理效果不理想等问题,因此很少单独用于废水处理,多作为预处理手段,其未来发展方向主要是开发新型吸附剂,如各类低成本可循环利用的矿物吸附剂、可回收的磁性吸附剂等。

广义的物理吸附法还包括生物吸附法,即通过细菌对金属离子进行富集沉淀,其主要用于处理含重金属的废水。制药废水中重金属浓度相对较低,采用化学手段较难分离,细胞表面蛋白、多糖等能很

好地吸附重金属离子。例如,姚静华等^[3]研究发现通过微生物絮凝及吸附处理后的重金属废水达标率会有明显提高,其原因在于微生物的生物吸附和絮凝作用使重金属从离子状态被转化成难溶性化合物或稳定的螯合物并最终进入污泥中。

2.1.2 膜分离技术

膜分离技术可利用半透膜并借助外界能量或者化学电位差来分离去除污染物,在温和、低成本条件下实现物质分子水平的“高效、低耗”分离^[13]。膜分离技术在中药废水处理领域应用较为普遍,代表方法为反渗透法,其对药物分子的去除机理如图1(a)所示,半透膜两侧分别放置淡水和一定浓度的制药废水,利用半透膜只能选择性透过溶剂分子的特性,在制药废水侧施加大于渗透压的压力,使得制药废水侧(高渗透压侧)的水分子向淡水侧(低渗透压侧)反向移动,从而实现水分子与制药废水中大部分有机、无机和胶体颗粒污染物的分离。实际应用时为了防止固体颗粒污染物阻塞膜系统,废水一般都需经隔栅、砂滤、微滤、超滤处理后才能进行反渗透处理[图1(b)]^[14]。

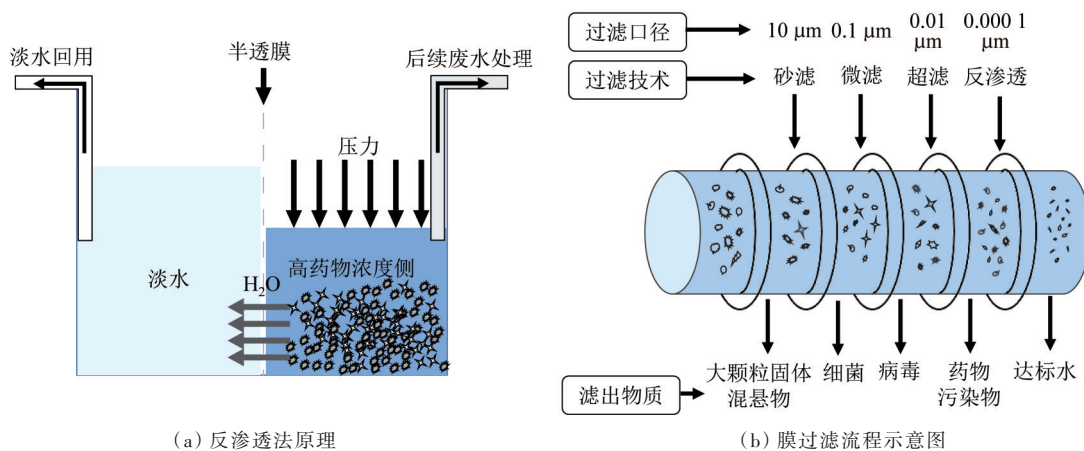


图1 反渗透法处理制药废水

Fig. 1 Treatment of pharmaceutical wastewater by reverse osmosis

聂林峰等^[15]将超滤、微滤和反渗透结合起来处理中药络宁注射液废水,废水中COD、TN去除率均达98%以上。膜分离技术主要的缺点是膜易污染和阻塞^[16],其中微生物造成的半透膜污堵问题最为复杂,对半透膜的性能影响也最大^[17],所以在利用反渗透法处理制药废水之前要先进行预处理。M. AHSANI等^[18]用 SiO_2 和 Ag-SiO_2 纳米颗粒分别制

备出聚氟化乙烯(PVDF)/ SiO_2 和PVDF/ Ag-SiO_2 纳米复合膜,二者均具有卓越的抗生物性能,有助于反渗透法预处理的潜力。

2.1.3 气浮法

气浮法是指高度分散的微小气泡黏附于废水中污染物上利用浮力达到固液分离的技术,其可大致分为化学气浮法、诱导气浮法、溶气气浮法、生物气

浮法^[19],一般用于在化学混凝后做固液分离处理,也可以用于含悬浮物较多的中成药废水的预处理。气浮法具有操作简单、能耗低、投资少等优点^[20]。张亮等^[19]采用铁碳微电解耦合过氧化氢+絮凝+气浮+水解酸化+厌氧/好氧(A/O)+曝气生物滤池(BAF)的组合工艺处理制药废水,出水COD由23 000 mg/L下降至<120 mg/L,色度≤10倍。但气浮法局限性在于其不能去除可溶性有机污染物,多用于处理含固体废弃物较多的废水,所以仅适合预处理或者扫尾阶段处理。

2.2 化学法

化学法即通过化学反应改变废水中污染物的化学性质或者物理性质,从而实现去除污染物的废水处理。大部分化学法处理效率高,可在短时间内处理大批量废水,但其缺点是难以深度去除污染物。目前,常用的化学处理法包括混凝法和高级氧化法。

2.2.1 混凝法

混凝法作为一种广泛应用于废水治理的水处理技术,其工作原理是利用混凝剂与胶体粒子相互作用破坏胶体稳定性^[21],使胶粒聚集沉淀^[22]。传统混凝剂包括铝盐、铁盐,如氯化铝、硫酸铁、氯化铁等,新兴的混凝剂包括PAC(聚合氯化铝)、PAM(聚丙烯酰胺)等。混凝法具有操作简单、经济高效等优点,可以有效地降低废水的色度和浊度,因此尤其适用于处理悬浮物高、色度高的中药废水。余登喜等^[23]利用强化混凝法对毒性强、色度高的中药废水进行预处理时发现,混凝法可以降低废水的半数致死量,且500 mg/L的PFS(聚合硫酸铁)与8.0 mg/L的PAM配合使用时,在pH=7.0条件下对中药废水的COD、SS去除率分别达到38.6%、98.9%。尤筱璐^[24]以聚合氯化铝作为混凝剂,阳离子型聚丙烯酰胺(离子度30%)作为助凝剂处理发酵类制药废水,SS去除率为79.99%,COD去除率为33.01%。路洪涛等^[25]研究发现,混凝法在预处理含有重金属离子的废水时,可以通过将金属离子转化为金属氢氧化物沉淀而将金属离子有效去除,并且沉淀物可以进一步回收利用。但混凝法的处理效率容易受实际处理废水的温度、pH等因素制约,因此很少单独使用。王元芳等^[6]采用光催化与混凝法联合处理印染废水,在pH=6、聚合氯化铝投加质量浓度920 mg/L、联合处

理时长2 h条件下,废水脱色率可达78.92%。陈雷等^[26]采用混凝法分别联合Fenton和臭氧氧化法深度处理焦化废水的生化尾水,相较于单独混凝法,2种联合处理方法对生化尾水中的难降解有机物(氮杂环、酚类、多环芳烃等物质)起到了良好的氧化降解作用。此外,电絮凝法是一种综合了化学混凝和电化学技术的方法^[27],与其他废水处理技术相比,该方法具有操作简单、消耗材料成本较低、对废水污染物含量变化不敏感等优点,可以显著提高废水的可生化性^[28],通常用于高悬浮物、高色度、高浓度的中药废水的预处理。孙兆楠^[29]采用铝/铁双电极周期换向电絮凝技术处理黄连素模拟制药有机废水,脱色率和COD去除率分别达到99%和95%。

2.2.2 高级氧化

高级氧化法主要包括臭氧氧化法、Fenton法、电化学氧化法、光催化法、超声波氧化法等。高级氧化法通过产生高活性的 $\cdot\text{OH}$ 来降解污染物,从而提高制药废水的可生化性^[30],其作用机制如图2所示,有机药物污染物被羟基自由基转化为烷基自由基进而引起链式反应,经链生成、链终止反应,最终污染物被转化为 CO_2 和 H_2O ^[31]。

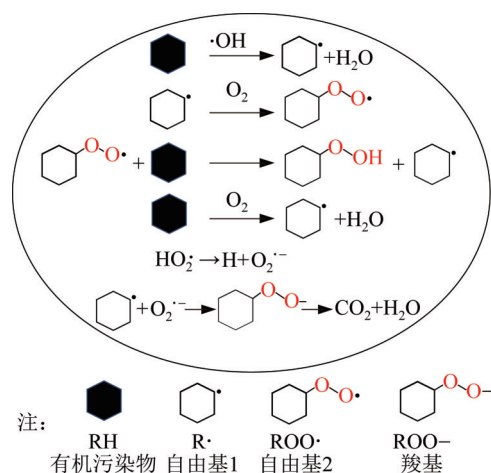


图2 高级氧化法的作用机制

Fig. 2 Action mechanism of advanced oxidation method

在臭氧氧化法中,臭氧多采用电解法制备,氧化过程中常添加催化剂以提高对污染物的氧化降解效率。黄元星等^[32]研究出新型催化剂45#硅铁作为非均相催化臭氧氧化反应的催化剂以降解水中的IBP(布洛芬),IBP去除率达到75%。臭氧氧化技术常与其他技术联用,F. HAJAR等^[33]分别利用氯化、臭氧化、臭氧/过氧化氢($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)氧化处理药物废

水,结果显示废水经 O_3/H_2O_2 联合工艺处理, COD 去除率近乎 100%。A. DE WILT 等^[34]设计的生物-臭氧-生物三步法在单位 TOC 的 O_3 投加质量为 0.2 g/g 的低剂量下, 经 1.46 h, 对咖啡因、吉非罗齐、布洛芬等 8 种药物的去除率均超过 85%, 极大地提高了处理效率。杨文玲等^[35]将臭氧氧化与 MBR 生物反应器结合起来对制药废水进行处理, 在 COD 处理负荷为 $1.2 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 条件下, 连续运转 50 d 仍能维持 45% 以上的 COD 去除率。未来可开发新型催化剂以提高臭氧利用率, 也可以考虑开发新的臭氧氧化联合处理工艺。

Fenton 法是在酸性条件下 H_2O_2 被亚铁离子催化产生 $\cdot OH$ 和 $HO_2\cdot$ 等自由基, 引发自由基链式反应, 进而氧化有机污染物的方法。M. ZOUANTI 等^[36]采用 Fenton 法降解土霉素, 在 pH 为 3~4 时, 土霉素降解率可达 90.63%~90.82%。随技术发展, 当前催化剂已不仅仅限于亚铁离子, B. JAIN 等^[37]合成了氧化锌纳米粒子, 经验证其可以作为非均相催化 Fenton 反应的催化剂, 并且可以循环使用达 6 次之久。Fenton 法可与多种技术耦合, 大庆油田有限公司采用电解-Fenton 法对中药废水进行处理, 其 COD 去除率可达 90% 以上^[38]; B. KORDESTANI 等^[39]发现在 Fenton 系统中耦合紫外线辐射可以在 60 min 内分别降解 99% 的美罗培南和 96.2% 的头孢曲松, 且处理后废水可生化性显著提高。总体而言, Fenton 法具有反应条件温和、操作方便、反应产物无污染等优点^[40], 在制药污水处理中发挥着重要作用。

电化学氧化法指污染物在电极上发生电化学反应, 转化成无害物质的方法, 具有能效高、反应条件温和、设备简单等优点^[41]。常用的电极材料有 Fe/C、Pt 等, 其用于处理中药类废水效果显著。王忠泉^[42]采用微电解工艺预处理中药煎制废水, 废水中 COD 的去除率达到 35%~40%, 色度去除率达到 80%, 同时大大降低了废水毒性, 提高了其可生化性。肖书虎等^[43]研究发现, 在不添加电解质和氧化剂、不调节废水 pH 的条件下, 采用电化学双极法可降解废水中 93.3% 黄连素, 同时还可回收废水中 99.9% 的铜。R. SRINIVASAN 等^[2]将生物法与电化学法结合起来处理复杂制药废水, 结果显示此系统不仅可以去除复杂制药废水中的有机污染物, 还能杀灭废水中的有害菌。

光催化氧化法的原理是, 半导体光催化材料可以吸收紫外线和可见光产生“电子-空穴对”, 使其氧化端产生具备强氧化性的 $\cdot OH$ ^[44], 用于分解有机物。光催化法耗能低, 对于高色度废水处理效果较好, 同时可以实现有机物的完全矿化^[45]。针对大部分的材料仅能吸收紫外光, K. AMIT 等^[46]制备了一种 p-n 型硅酸盐玻璃基体 $@Cu_2O/Cu_2V_2O_7$ 异质结材料, 其能够在可见光下高效去除磺胺甲噁唑。光催化法常与超声法联用以获得最佳处理效果, S. MORADI 等^[47]合成了氧化镁-氧化锌/碳纳米管 ($MgO-ZnO/G$) 三元纳米复合物, 其在“声光催化”协同作用下对磺胺甲噁唑废水中 COD 和 TOC 的去除率分别达到 94% 和 81%。目前还出现了一类可回收能源的光催化材料, 如刘静超等^[48]使用氟掺杂的核壳光电电极 ($BiVO_4@NiFe-LDH$) 为阳极, 通过光催化技术成功地实现了从废水中去除抗生素的同时回收得到纯 H_2 , 即在处理污染物的同时还回收了清洁能源。此外, 研究还发现 H_2O_2 辅助的光电氧化法有良好的脱色效果, 在提高废水可生化性方面表现更佳, 且成本较低^[49]。综上, 光催化氧化法是一种环境友好的制药废水高效处理方法, 开发低成本、可回收、可吸收可见光的光催化材料是本领域的研究热点。

超声波氧化是指利用“超声波的空化效应”对污染物进行降解的技术。液体在超声波的冲击下产生大量气泡, 其在吸收超声波的能量后, 炸裂并释放能量产生局部高温高压, 此即“超声波的空化效应”^[50]。超声波能量利用率低, 一般会联合其他技术耦合作用。A. A. ISARI 等^[51]制备了氧化钨/碳纳米管 (WO_3/CNT) 声光降解纳米复合材料, 其对含四环素废水的 COD 去除率达到 90.6%; 逯延军等^[52]利用超声-Fenton 联用技术处理含对硝基苯酚的废水, 结果显示超声空化作用提高了 Fenton 试剂对污染物的降解效果; S. CHANDAK 等^[53]还发现在超声波/氧化铜/臭氧 ($US/CuO/O_3$) 协同作用下, 污水 COD 降低了 92%, 远远高于单一使用臭氧或者超声波的处理效果。以上实例说明超声波具备与各种技术耦合的潜力, 需要在此方面做进一步的开发以降低成本、提高效率。

2.3 生物处理法

2.3.1 好氧、厌氧技术

好氧法以活性污泥法 (CAS) 为代表, 常用的活

性污泥法主要有间歇曝气活性污泥法(SBR)、循环曝气活性污泥工艺(CASS)、间歇循环曝气活性污泥法(ICEAS)和氧化沟法^[54-55]。传统的活性污泥法由于耐冲击负荷低、容易发生污泥膨胀、好氧细菌活性易被污水中的药物污染物抑制等缺点已不常用, A. S. ABOUHEND 等^[56]发现新型的基于含氧光颗粒(OPG)的活性污泥系统可以通过光颗粒的尺寸影响附着于其表面的丝状蓝细菌活性, 进而影响废水处理效率, 这可能是传统活性污泥法改良发展的方向之一。活性污泥法还可结合微生物强化技术提高其污染物处理效果, 于洋洋^[57]通过培养特定细菌群, 结合移动床生物膜反应器(MBBR)和总回流污泥反应器工艺(STR)系统处理制药废水, 大大提高了活性污泥抵抗难处理污染物影响的能力。

厌氧法以上流式厌氧污泥床(UASB)技术为代表, 还有基于 UASB 开发出的如折流板反应器(ABR)等技术。王红梅等^[58]研究发现以硅藻土为厌氧颗粒污泥支撑材料的 UASB 系统相比于传统 UASB 对中药废水具有更高的有机物去除能力; 刘琪等^[59]采用电解—水解酸化—ABR 厌氧—接触氧化—絮凝沉淀联合工艺处理中药废水, 废水中 COD 去除率可达 99.1%。

研究发现好氧活性污泥系统不耐受高浓度药物废水, 但对 COD 的去除较为彻底, 厌氧工艺则正好相反。采用单一厌氧或好氧法处理制药污水往往无法达到所要求的排放标准, 因此“废水预处理-厌氧-好氧”组合工艺被提出, 其可更为高效彻底地处理制药废水, 节省能源消耗。江西东风药厂青霉素生产废水就采用“厌氧-好氧”相结合的工艺处理, 使得废水经处理后 COD 下降 97% 以上^[31]。

2.3.2 微生物燃料电池法

微生物燃料电池(MFC)是一种能够同时实现废水治理与产电的新型技术, 其机理如图 3 所示, 通过 MFC 阳极微生物的催化作用, 厌氧槽内被微生物分解的有机物释放电子, 电子在外电路形成电流, 质子则通过质子膜与正极氧气反应, 在处理废水中有机污染物的同时将化学能转化为电能^[60]。

王佳瑜等^[61]利用 MFC 在处理中药与电镀废水中污染物的同时, 还通过将金属离子 Ag^+ 、 Cr^{4+} 分别转化成单质 Ag 和低价金属氧化物 Cr_2O_3 , 回收了废水中的 Ag^+ 和 Cr^{4+} 。但 MFC 法有发电效率低、容易受到污染物

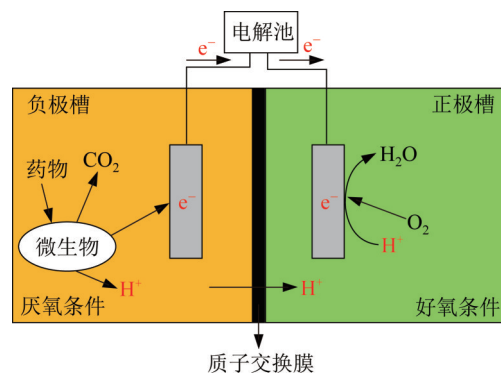


图 3 MFC 机理图

Fig. 3 MFC mechanism diagram

浓度影响、质子膜成本较高等缺点^[62], 对此未来可以采用的解决手段主要有: (1) 开发新的质子膜分隔材料^[63]; (2) 采用铂电极或者碳纳米管修饰的其他电极; (3) 合理地与其他技术耦合。例如, 高畅宇等^[64]采用 Fenton 法联合 MFC 法处理含噁草酮的废水, 处理后废水可生化性较仅用 MFC 法处理时大大提高。

2.3.3 MBR 法

MBR 又称膜生物反应器, 是活性污泥法和膜分离技术的结合^[65]。MBR 的“膜”具有十分出色的分离性能, 取替了传统的二沉池和过滤单元; 在此基础上 MBR 又能维持超高浓度的活性污泥, 可以更加彻底地降解污染物^[66]。但 MBR 法具有膜造价高、能耗高、长时间运行后容易出现膜污染等缺点, 这限制了它的推广应用^[65, 67]。对此, 研究人员将生物反应器与正渗透膜结合在一起开发了一种新型反应器——正渗透膜生物反应器(OMBR), 相比于传统 MBR, OMBR 具有抗膜污染、无需外压、能耗低等特点。陈晓青^[68]采用 OMBR 法处理抗生素生产废水, 在药物质量浓度为 2 mg/L, COD 为 2 000 mg/L, 污泥质量浓度为 3 000 mg/L 条件下, 系统对 COD、药物的去除率分别可达 84.21%、93.7%。此外, 为了防止挥发性有机药物挥发, P. KUNLASUBPREEDEE 等^[69]使用了膜曝气生物膜反应器(MABR), 其将传统 MBR 法与膜曝气的供氧方式相联合, 采用无泡曝气方式提高了氧气利用率, 同时增加了含多挥发性成分的制药废水中乙腈的回收利用率。这些改进手段在一定程度上拓宽了 MBR 法的应用范围。

厌氧膜生物反应器(AnMBR)是基于 MBR 开发出的一种新技术^[70], 其主要优点是可以耐受高浓度废水, 但是也容易出现半透膜污染的问题^[71]。此外

J. SVOJITKA 等^[72]的研究发现不同的废水成分对 AnMBR 法的处理效果有明显影响,如有机溶剂会抑制反应器的厌氧降解效果,这些缺点限制了 AnMBR 法的应用。Linlin CHEN 等^[71]将可吸附生物高聚物的生物炭添加到 AnMBR 中,有效去除了可吸附有机卤素,并使更多的药物污染物转化为甲烷,显著改善了膜污染问题。这些手段大大拓宽了 MBR 法的应用范围。未来,解决膜污染问题依然是提高 AnMBR 法处理效率的重要途径。

2.3.4 其他生物处理技术

其他生物处理技术主要包括固定化微生物和微生物强化技术。

固定化微生物将微生物固定在载体上或者某一限定的空间区域内,并保持其生物功能,一般都会与生物膜法联用。如 S. MURSHID 等^[73]使用好氧固定膜生物反应器(AFFBR),采用固定化微生物联合体(由4个细菌菌株组成)处理制药废水,可实现废水中 COD、酚类和悬浮物的高效去除。

微生物强化技术是一种利用强化过的工程菌进行废水处理的生物处理技术。广义上的工程菌是包括在某种特殊环境下专门培养的具有某种特殊功能的菌群、从一般环境中筛选出的菌群^[74]和通过基因改造获得的菌群^[75],目前比较常见的是前2种。Donghui LIANG 等^[76]分离得到的无色杆菌属的 JL9 菌在高总氮含量的制药废水中对 COD 和氮素分别具有高效的降解和转化作用。改良的工程菌也可以与 AnMBR 法联合应用,P. DALAEI 等^[77]开发出紫光敏细菌厌氧膜生物反应器(PAnMBR)用于处理含药废水,在低辐射条件下该系统的厌氧消化率可与废弃活性污泥媲美,而且与光照有关的能耗降低了 97%。微生物强化技术具有广阔的前景,未来可以与生物膜法和微生物固定法相耦合,最大化发挥其具有的高度专一性、较强分解能力等优点。

3 制药废水处理技术存在的主要问题

在“双碳”战略的大背景下,高效率、低能耗、低碳排放地处理制药废水,实现制药废水的低碳近零排放及资源化利用是制药行业可持续发展的必由之路。但受制于技术、资金、场地等因素,我国的制药废水处理还面临如下几个问题:

(1)含药废水成分极其复杂,很难用一套万能的处理手段来处理,合适的处理技术又常常会受制于

场地、资金等而无法实现完整的处理流程,且目前我国对于制药废水重视程度不够,未处理即排放或者处理未达标即排放现象严重。

(2)目前,制药企业内部的水处理没有充分考虑各个工艺单元的废水特点分而治之,而是各工艺单元废水混合后统一处理,这会导致废水有价组分浪费严重、污泥量大、水资源回用率低等问题,同时落后的、缺乏联动性的技术,也使得制药废水处理只能通过延长处理流程、增加处理次数来提高处理效果,这会增加能源消耗、提高处理成本,与国家的“双碳”战略要求不符。

(3)目前各个企业均以各自废水的达标排放为主,没有从整体上充分考虑集群企业废水水质和水量的特点,从而不能实现企业间废水处理技术的高效协同,导致废水有价组分浪费严重及水资源回用率低,缺乏低碳高效的制药废水整体解决方案。

4 总结与展望

当前,制药废水污染问题日益凸显。未来一段时间内制药废水处理需要聚焦于源头管控、资源回收及工艺用水的优化配置,具体措施如下:

(1)优化药物生产工艺,源头减排。面向绿色生态园区建设的需求,开发和推广“低碳排”,甚至“零碳排”的药物生产方法,优化生产工艺,提高“原子”利用率,从源头上减少含药废水的产出,降低原料药、催化剂等废弃率。

(2)短流程分类处理-分质回收利用。将废水中药物浓缩后提取,进行分类,回用于化工生产等,提高药物回收利用率,同时开发低能耗、高选择性的集成浓缩工艺,实现药物废水的“近零排放”。

(3)企业内各工艺单元及企业间废水处理的协同优化。建立并共享园区企业废水数据库,通过智能控制系统实现企业各工艺单元以及企业之间废水处理的协同优化,实现废水的适度处理和分级利用,达到废水处理的整体优化,从而降低能耗,提高废水处理效率。

综上所述,制药废水短流程-分类处理及有价组分分质回收利用、工艺单元以及企业之间废水处理的协同优化是实现制药废水低碳、高效治理的关键途径。加快制药行业制药工艺优化以控制源头产出、把好制药废水减量排放的关口、增强生产过程中有价组分的回收利用,实现各工艺单元废水处理的

协同优化,形成制药废水低碳处理新技术和新方案,对于医药行业的健康持续发展和国家生态环境保护具有重要的战略意义和实践价值。

参考文献

- [1] GUO Xinyan, YAN Zheng, ZHANG Yi, et al. Behavior of antibiotic resistance genes under extremely high-level antibiotic selection pressures in pharmaceutical wastewater treatment plants [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 612: 119-128.
- [2] SRINIVASAN R, NAMBI I M. Liquid crystal display electrode-assisted bio-electroperoxone treatment train for the abatement of organic contaminants in a pharmaceutical wastewater [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27(24): 29737-29748.
- [3] 姚静华, 连霞, 齐珺, 等. 制药废水的重金属排放特征及去除效果分析 [J]. *中国给水排水*, 2020, 36(13): 83-88.
- YAO Jinghua, LIAN Xia, QI Jun, et al. Discharge characteristics and removal efficiency of heavy metals in pharmaceutical wastewater [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(13): 83-88.
- [4] 中华人民共和国生态环境部. 中国生态环境统计年报 [R]. 北京: 中国环境出版集团, 2021: 8-10.
- Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. *China eco-environmental statistics annual report* [R]. Beijing: China Environment Publishing Group, 2021: 8-10.
- [5] 汪春霞. 医药废水处理技术研究进展 [J]. *四川化工*, 2018, 21(5): 28-30.
- WANG Chunxia. Research progress in pharmaceutical wastewater treatment technology [J]. *Sichuan Chemical Industry*, 2018, 21(5): 28-30.
- [6] 王元芳, 尹孟华, 钱佳丽, 等. 混凝与光催化联用处理水体中的复合染料 [J]. *化工进展*, 2020, 39(12): 5290-5298.
- WANG Yuanfang, YIN Menghua, QIAN Jiali, et al. Color removal of composite dye by coagulation-photocatalysis [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(12): 5290-5298.
- [7] 王建龙. 废水中药品及个人护理用品 (PPCPs) 的去除技术研究进展 [J]. *四川师范大学学报: 自然科学版*, 2020, 43(2): 143-172.
- WANG Jianlong. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review [J]. *Journal of Sichuan Normal University: Natural Science*, 2020, 43(2): 143-172.
- [8] 卜庆伟, 张鑫, 余刚. 吸附法去除水中典型药物及个人护理用品的研究进展 [J]. *环境工程*, 2021, 39(2): 1-9.
- BU Qingwei, ZHANG Xin, YU Gang. Research progress in removal of typical pharmaceuticals and personal care products by adsorption method [J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(2): 1-9.
- [9] 许淑青. 物理吸附法处理制药废水的研究 [J]. *甘肃科技*, 2013, 29(20): 32-35.
- XU Shuqing. Study on the treatment of pharmaceutical wastewater by physical adsorption method [J]. *Gansu Science and Technology*, 2013, 29(20): 32-35.
- [10] 辛莹娟, 蒋绪, 于雪. 过氧化氢改性活性炭及在焦化废水中的应用研究 [J]. *当代化工*, 2020, 49(7): 1285-1289.
- XIN Yingjuan, JIANG Xu, YU Xue. Application of hydrogen peroxide modified activated carbon in coking wastewater treatment [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2020, 49(7): 1285-1289.
- [11] MUSTAPHA S I, ADERIBIGBE F A, ADEWOYE T L, et al. Silver and titanium oxides for the removal of phenols from pharmaceutical wastewater [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 38: 816-822.
- [12] 赵文金, 张顺, 安晓强, 等. 聚硫代酰胺修饰活性炭对 Au(Ⅲ) 的选择性吸附效果与机制 [J]. *环境科学*, 2022, 43(3): 1521-1528.
- ZHAO Wenjin, ZHANG Shun, AN Xiaoqiang, et al. Selective adsorption of Au(Ⅲ) by activated carbon supported polythioamides and adsorption mechanism [J]. *Environmental Science*, 2022, 43(3): 1521-1528.
- [13] 朱华旭, 唐志书, 郭立玮, 等. 中药挥发油膜法高效富集的油水分离原理研究及其新型膜分离过程的探索实践 [J]. *南京中医药大学学报*, 2019, 35(5): 491-495.
- ZHU Huaxu, TANG Zhishu, GUO Liwei, et al. Study on oil-water separation principle and practical application of new membrane process for high efficiency enrichment of traditional Chinese medicine volatile oil [J]. *Journal of Nanjing University of Traditional Chinese Medicine*, 2019, 35(5): 491-495.
- [14] 杨建华, 王立国. 正渗透膜的原理及应用 [J]. *城镇供水*, 2013(5): 18-22.
- YANG Jianhua, WANG Ligu. The principle and application of forward osmosis membrane [J]. *City and Town Water Supply*, 2013(5): 18-22.
- [15] 聂林峰, 黄佳云, 何成华, 等. 膜技术富集络络宁注射液生产废水中小分子药效成分的工艺优化研究 [J]. *中草药*, 2019, 50(8): 1804-1810.
- NIE Linfeng, HUANG Jiayun, HE Chenghua, et al. Membrane technology for optimizing process optimization of small bioactive compounds in Mailuoning Injection factory effluene [J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2019, 50(8): 1804-1810.
- [16] 朱华旭, 唐志书, 李博, 等. 中药制药废水膜法处理的“零排放”技术方案及其实现途径探讨 [J]. *南京中医药大学学报*, 2020, 36(5): 579-583.
- ZHU Huaxu, TANG Zhishu, LI Bo, et al. Discussion on technical scheme and realization approaches with membrane technology treatment for zero discharge of Chinese medicine pharmaceutical wastewater [J]. *Journal of Nanjing University of Traditional Chinese Medicine*, 2020, 36(5): 579-583.
- [17] 孙浩, 于童, 殷豪帅, 等. 反渗透膜生物污垢监测及其控制的研究进展 [J]. *环境工程*, 2021, 39(7): 62-72.
- SUN Hao, YU Tong, YIN Haoshuai, et al. Research progress on biofouling of reverse osmosis and its monitoring and control [J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(7): 62-72.
- [18] AHSANI M, HAZRATI H, JAVADI M, et al. Preparation of antibi-

- ofouling nanocomposite PVDF/Ag-SiO₂ membrane and long-term performance evaluation in the MBR system fed by real pharmaceutical wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 249: 116938.
- [19] 张亮. Fe/C 耦合 H₂O₂+絮凝+气浮+水解酸化+A/O+BAF 组合工艺处理制药废水[J]. 广东化工, 2020, 47(18): 124-125.
- ZHANG Liang. Fenton oxidation+coagulation+air floatation+anaerobic aerobic process to treat antibiotic pharmaceutical wastewater [J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(18): 124-125.
- [20] 周敏君. 化混-气浮法预处理 TFT-LCD 产业 TMAH 废水的实验研究[J]. 资源节约与环保, 2018(8): 73-74.
- ZHOU Minjun. Experimental study on pretreatment of TMAH wastewater from TFT-LCD industry by chemical mixing-air floatation process [J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2018(8): 73-74.
- [21] 李红莲, 邱如斌, 卢廷万. 季铵型阳离子脱色剂与 PAC 混凝深度处理印染废水[J]. 印染, 2017, 43(7): 39-41.
- LI Honglian, QIU Rubin, LU Tingwan. Tertiary treatment of dyeing wastewater by using quaternary ammonium type cationic decolorizing agent combined of PAC [J]. Dyeing & Finishing, 2017, 43(7): 39-41.
- [22] CARDOSO J C, BESSEGATO G G, BOLDRIN ZANONI M V. Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization [J]. Water Research, 2016, 98: 39-46.
- [23] 余登喜, 丁杰, 刘先树, 等. 强化混凝预处理削减中药废水的毒性[J]. 环境工程学报, 2016, 10(11): 6133-6138.
- YU Dengxi, DING Jie, LIU Xianshu, et al. Toxicity reduction on pretreatment of traditional Chinese medicine wastewater by enhanced coagulation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(11): 6133-6138.
- [24] 尤筱璐. 发酵类制药废水的高效处理技术研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2018.
- YOU Xiaolu. Study on efficient treatment technology of fermentation pharmaceutical wastewater [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2018.
- [25] 路洪涛, 李燕, 赵红梅. 化学合成类制药项目废水预处理工艺分析与研究[J]. 资源节约与环保, 2016(10): 187-188.
- LU Hongtao, LI Yan, ZHAO Hongmei. Analysis and research on wastewater pretreatment technology of chemical synthesis pharmaceutical projects [J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2016(10): 187-188.
- [26] 陈雷, 朱四琛, 徐炎华, 等. 混凝法联合 Fenton 或 O₃ 氧化法深度处理焦化废水生化尾水[J]. 南京工业大学学报: 自然科学版, 2020, 42(1): 62-66.
- CHEN Lei, ZHU Sichen, XU Yanhua, et al. Treatment biochemical wastewater effluent from coke plant by coagulation combined with Fenton or O₃ [J]. Journal of Nanjing Tech University: Natural Science Edition, 2020, 42(1): 62-66.
- [27] NIDHEESH P V, KUMAR A, BABU D S, et al. Treatment of mixed industrial wastewater by electrocoagulation and indirect electrochemical oxidation [J]. Chemosphere, 2020, 251: 126437.
- [28] 周乃亮. 中药废水深度处理与综合利用分析[J]. 化工设计通讯, 2020, 46(7): 218.
- ZHOU Nailiang. Analysis of advanced treatment and comprehensive utilization of traditional Chinese medicine wastewater [J]. Chemical Engineering Design Communications, 2020, 46(7): 218.
- [29] 孙兆楠. 铝/铁双电极周期换向电凝聚处理印染及制药废水研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
- SUN Zhaonan. Study on electro-coagulation treating dyeing and pharmaceutical wastewater with Al/Fe periodically reversing [D]. Shenyang: Northeastern University, 2013.
- [30] 宋怡明, 徐少伟, 宋昊, 等. 高级氧化法污水处理技术综述[J]. 山东化工, 2019, 48(24): 211-213.
- SONG Yiming, XU Shaowei, SONG Hao, et al. Summary of advanced oxidation wastewater treatment technology [J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48(24): 211-213.
- [31] 胡晓东. 制药废水处理技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 19.
- HU Xiaodong. Pharmaceutical wastewater treatment technology and engineering examples [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 19.
- [32] HUANG Yuanxing, LIANG Manli, MA Luming, et al. Ozonation catalysed by ferrosilicon for the degradation of ibuprofen in water [J]. Environmental Pollution, 2021, 268: 115722.
- [33] FARZANEH H, LOGANATHAN K, SATHTHASIVAM J, et al. Selectivity and competition in the chemical oxidation processes for a binary pharmaceutical system in treated sewage effluent [J]. Science of the Total Environment, 2021, 765: 142704.
- [34] DE WILT A, VAN GIJN K, VERHOEK T, et al. Enhanced pharmaceutical removal from water in a three step bio-ozone-bio process [J]. Water Research, 2018, 138: 97-105.
- [35] 杨文玲, 王坦. 催化臭氧氧化-MBR 工艺深度处理制药废水实验研究[J]. 应用化工, 2021, 50(3): 708-711.
- YANG Wenling, WANG Tan. Advanced treatment of pharmaceutical wastewater by catalytic ozonation-MBR combined process [J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(3): 708-711.
- [36] ZOUANTI M, BEZZINA M, DHIB R. Experimental study of degradation and biodegradability of oxytetracycline antibiotic in aqueous solution using Fenton process [J]. Environmental Engineering Research, 2020, 25(3): 316-323.
- [37] JAIN B, SINGH A K, BANCHHOR S, et al. Treatment of pharmaceutical wastewater by heterogeneous Fenton process: An innovative approach [J]. Nanotechnology for Environmental Engineering, 2020, 5(2): 1-13.
- [38] 孙满, 赵淑婷, 王永广. 电解-Fenton 法处理中药废水[J]. 油气田地面工程, 2004, 23(12): 28.
- SUN Man, ZHAO Shuting, WANG Yongguang. Treatment of traditional Chinese medicine wastewater by electrolysis-Fenton method [J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2004, 23(12): 28.

- [39] KORDESTANI B, TAKDASTAN A, JALILZADEH YENGEJEH R, et al. Photo-Fenton oxidative of pharmaceutical wastewater containing meropenem and ceftriaxone antibiotics: Influential factors, feasibility, and biodegradability studies[J]. *Toxin Reviews*, 2020, 39(3):292-302.
- [40] 袁晓莉. 饮用水活性氧自由基消毒方法及应用实验研究[D]. 大连:大连海事大学, 2016.
- YUAN Xiaoli. Research on active oxygen radicals method and application in drinking water disinfection[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2016.
- [41] 章益焘. 电化学氧化法处理化肥废水工艺研究[J]. *资源节约与环保*, 2020(6):91.
- ZHANG Yitao. Study on the treatment of fertilizer wastewater by electrochemical oxidation method[J]. *Resources Economization & Environmental Protection*, 2020(6):91.
- [42] 王忠泉. 微电解在中药煎制废水预处理中的应用[J]. *能源环境保护*, 2017, 31(6):9-10.
- WANG Zhongquan. Application of micro electrolysis in the pre-treatment of wastewater from traditional Chinese medicine[J]. *Energy Environmental Protection*, 2017, 31(6):9-10.
- [43] 肖书虎, 张国芳, 宋永会, 等. 电化学双极法处理高浓度含铜黄连素制药废水[J]. *环境工程技术学报*, 2011, 1(4):295-299.
- XIAO Shuhu, ZHANG Guofang, SONG Yonghui, et al. Treatment of berberine pharmaceutical wastewater containing copper by bipolar-electrochemical process[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2011, 1(4):295-299.
- [44] 靖阳. 高级氧化技术在水处理应用中的研究[J]. *科技风*, 2017(5):120-121.
- JING Yang. Research on the application of advanced oxidation technology in water treatment[J]. *Technology Wind*, 2017(5):120-121.
- [45] 周鹏, 楚金喜, 贾双庆. 光催化与生物法耦合深度处理栀子黄色素生产废水[J]. *工业水处理*, 2020, 40(7):91-93.
- ZHOU Peng, CHU Jinxi, JIA Shuangqing. Photocatalytic coupled biological method for deep treatment of gardenia yellow pigment production wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(7):91-93.
- [46] KUMAR A, SHARMA S K, SHARMA G, et al. Silicate glass matrix@Cu₂O/Cu₂V₂O₇ p-n heterojunction for enhanced visible light photo-degradation of sulfamethoxazole: High charge separation and interfacial transfer[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402:123790.
- [47] MORADI S, SOBHGOL S A, HAYATI F, et al. Performance and reaction mechanism of MgO/ZnO/Graphene ternary nanocomposite in coupling with LED and ultrasound waves for the degradation of sulfamethoxazole and pharmaceutical wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 251:117373.
- [48] LIU Jingchao, LI Jianming, LI Yanfei, et al. Photoelectrochemical water splitting coupled with degradation of organic pollutants enhanced by surface and interface engineering of BiVO₄ photoanode[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278:119268.
- [49] RAMOS R O, ALBUQUERQUE M V C, LOPES W S, et al. Degradation of indigo carmine by photo-Fenton, Fenton, H₂O₂/UV-C and direct UV-C: Comparison of pathways, products and kinetics[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37:101535.
- [50] 周鹏. 低强度超声波强化厌氧氨氧化工艺的机理及研究进展[J]. *科学技术创新*, 2020(1):53-54.
- ZHOU Peng. The mechanism and research progress of low-intensity ultrasonic enhanced anammox process[J]. *Scientific and Technological Innovation*, 2020(1):53-54.
- [51] ISARI A A, MEHREGAN M, MEHREGAN S, et al. Sonophotocatalytic degradation of tetracycline and pharmaceutical wastewater using WO₃/CNT heterojunction nanocomposite under US and visible light irradiations: A novel hybrid system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 390:122050.
- [52] 逯延军, 赵平歌, 董艳慧. 超声波强化 Fenton 试剂法降解对硝基苯酚废水[J]. *应用化工*, 2019, 48(4):857-859.
- LU Yanjun, ZHAO Pingge, DONG Yanhui. Degradation of *p*-nitrophenol by ultrasonic enhanced Fenton reagent[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(4):857-859.
- [53] CHANDAK S, GHOSH P K, GOGATE P R. Treatment of real pharmaceutical wastewater using different processes based on ultrasound in combination with oxidants[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 137:149-157.
- [54] 海兆和, 李泽宣, 刘岩. 常见污水处理法及消毒、除磷工艺设计[J]. *化工设计通讯*, 2020, 46(1):51-52.
- HAI Zhaohe, LI Zexuan, LIU Yan. Common sewage treatment method and design of disinfection and phosphorus removal process[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2020, 46(1):51-52.
- [55] 秦松岩, 李杭, 山丹, 等. 四环素类抗生素生产废水处理现状与研究进展[J]. *天津理工大学学报*, 2016, 32(2):50-54.
- QIN Songyan, LI Hang, SHAN Dan, et al. The present situation and research progress in the treatment of tetracycline antibiotic manufacturing wastewater[J]. *Journal of Tianjin University of Technology*, 2016, 32(2):50-54.
- [56] ABOUHEND A S, MILFERSTEDT K, HAMELIN J, et al. Growth progression of oxygenic photogranules and its impact on bioactivity for aeration-free wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(1):486-496.
- [57] 于洋洋. 生物强化活性污泥工艺处理制药废水吡啶与萘的特性研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2017.
- YU Yangyang. Characteristics of indole and naphthalene in pharmaceutical wastewater treatment by bio-enhancement activated sludge process[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [58] 王红梅, 张亮, 杨丽英, 等. 厌氧颗粒污泥反应器处理中药废水性能[J]. *工业水处理*, 2020, 40(4):76-79.
- WANG Hongmei, ZHANG Liang, YANG Liying, et al. Performance of anaerobic granular sludge reactor for treatment of tradi-

- tional Chinese medicine wastewater [J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(4): 76-79.
- [59] 刘琪, 刘泽航. 中药废水处理工程应用研究[J]. *环境科学与管理*, 2016, 41(6): 92-95.
- LIU Qi, LIU Zehang. Application of treatment project for Chinese medicine wastewater[J]. *Environmental Science and Management*, 2016, 41(6): 92-95.
- [60] 毛羽丰, 崔颖, 赵亚楠, 等. 微生物燃料电池处理染料废水的研究进展[J]. *广东化工*, 2021, 48(24): 91-92.
- MAO Yufeng, CUI Ying, ZHAO Yanan, et al. Research progress in the treatment of dye wastewater by microbial fuel cells [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2021, 48(24): 91-92.
- [61] 王佳瑜, 刘哲, 曾庆博, 等. MFC双向处理中药与电镀废水的研究[J]. *山东化工*, 2016, 45(7): 133-138.
- WANG Jiayu, LIU Zhe, ZENG Qingbo, et al. The research of treating herbal medicine wastewater and metal ions in microbial fuel cell [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2016, 45(7): 133-138.
- [62] BAGCHI S, BEHERA M. Evaluating the effect of the antibiotic ampicillin on performance of a low-cost microbial fuel cell [J]. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 2020, 24(3): 04020011.
- [63] 赵阳, 宋永会, 段亮. 微生物燃料电池降低活化内阻和欧姆内阻技术研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(2): 343-353.
- ZHAO Yang, SONG Yonghui, DUAN Liang. Technical research progress of reducing activation internal resistance and ohmic internal resistance in microbial fuel cells [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(2): 343-353.
- [64] 高畅宇. 物化处理联用微生物及生物燃料电池法降解噁草酮生产废水[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- GAO Changyu. Degradation of oxadiazon wastewater by physico-chemical method combined with microbe and biofuel cell [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2013.
- [65] 赵鹏飞, 赵小轩, 赵红刚, 等. MBR处理生活污水的研究[J]. *广东化工*, 2020, 47(11): 181.
- ZHAO Pengfei, ZHAO Xiaoxuan, ZHAO Honggang, et al. Domestic wastewater treatment study by MBR [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2020, 47(11): 181.
- [66] 曾立夫, 刘翌. 膜生物反应器(MBR)工艺应用研究[J]. *资源节约与环保*, 2020(8): 64-65.
- ZENG Lifu, LIU Yi. Research on Membrane Bioreactor (MBR) process application [J]. *Resources Economization & Environmental Protection*, 2020(8): 64-65.
- [67] SANTOS A V, LIN A R A, AMARAL M C S, et al. Improving control of membrane fouling on membrane bioreactors: A data-driven approach [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131291.
- [68] 陈晓青. 用正渗透膜生物反应器处理典型抗生素废水的工艺及膜污染研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2019.
- CHEN Xiaoqing. Treatment of typical antibiotics wastewater by forward osmosis membrane bioreactor and the membrane fouling research [D]. Xiamen: Xiamen University, 2019.
- [69] KUNLASUBPREEDEE P, VISVANATHAN C. Performance evaluation of membrane-aerated biofilm reactor for acetonitrile wastewater treatment [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2020, 146(7): 04020055.
- [70] HU Dongxue, XU Jiao, CHEN Zhaobo, et al. Performance of a pilot split-type anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) treating antibiotics solvent wastewater at low temperatures [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 325: 502-512.
- [71] CHEN Linlin, CHENG Peijin, YE Lu, et al. Biological performance and fouling mitigation in the biochar-amended anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) treating pharmaceutical wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 302: 122805.
- [72] SVOJITKA J, DVOŘÁK L, STUDER M, et al. Performance of an anaerobic membrane bioreactor for pharmaceutical wastewater treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 229: 180-189.
- [73] MURSHID S, DHAKSHINAMOORTHY G P. Application of an immobilized microbial consortium for the treatment of pharmaceutical wastewater: Batch-wise and continuous studies [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 29: 391-400.
- [74] 张超, 李静, 宋志斌, 等. 微生物-石墨烯联合强化畜禽养殖废水处理研究[J]. *工业水处理*, 2020, 40(5): 65-69.
- ZHANG Chao, LI Jing, SONG Zhibin, et al. Enhanced treatment of livestock wastewater by microbe and graphene [J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(5): 65-69.
- [75] 刘易平. 浅谈生物强化技术及其在水污染治理中的应用[J]. *资源节约与环保*, 2019(4): 150.
- LIU Yiping. Discussion on bioaugmentation technology and its application in water pollution control [J]. *Resources Economization & Environmental Protection*, 2019(4): 150.
- [76] LIANG Donghui, HU Yongyou, HUANG Ruzhen, et al. Effects of various antibiotics on aerobic nitrogen removal and antibiotic degradation performance: Mechanism, degradation pathways, and microbial community evolution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126818.
- [77] DALAEI P, BAHREINI G, NAKHLA G, et al. Municipal wastewater treatment by purple phototropic bacteria at low infrared irradiances using a photo-anaerobic membrane bioreactor [J]. *Water Research*, 2020, 173: 115535.

[作者简介] 李彬(1999—), 硕士。E-mail: 20200479@njucm.edu.cn。

通讯作者: 张晨阳, 副教授, 博士生导师。E-mail: zhangchenyang@csu.edu.cn。

[收稿日期] 2022-07-12(修改稿)