

我国几种工业废水治理技术研究

● 第三分册 高浓度有机废水

● 国家环境保护局科技处
清华大学环境工程系 编

化学工业出版社

我国几种工业废水治理技术研究

第三分册

高浓度有机废水

国家环境保护局科技处 编
清华大学环境工程系

化学工业出版社

内 容 提 要

《我国几种工业废水治理技术研究》有三个分册：《造纸工业废水》、《纺织印染废水》、《高浓度有机废水》。这三类废水的治理技术研究已列为国家科技攻关项目。为了解这项工作的开展情况和研究水平，推动和促进本行业的技术交流，国家环境保护局科技处组织编写了这套书。

《高浓度有机废水》分册收集了我国有关高浓度有机废水治理工作的科研成果，将其研究报告汇编成书。内容归纳为粮食酒精废水、糖蜜酒精废水、啤酒废水、味精废水、制糖废水、苕麻废水、制药废水、化工有机废水及其他。每篇报告包括研究单位、废水类别、废水来源、废水主要水质指标、研究期限及规模、主要研究内容及工艺流程、主要技术经济指标、成果应用范围及推广前景、成果获奖情况、题目负责人及参加人员等项目。形式上类似于论文集，但内容具体、通俗，非常实用。对从事有关工业废水治理技术的科研、设计人员，特别是有关工厂企业的环保管理和工程技术人员以及大专院校有关专业的师生，很有参考价值。

我国几种工业废水治理技术研究

第三分册

高浓度有机废水

国家环境保护局科技处 编
清华大学环境工程系

责任编辑：陈利秋

封面设计：任 辉

化学工业出版社出版发行
(北京和平里七区十六号楼)
北京印刷厂印刷
新华书店北京发行所经销

开本787×1092 1/32 印张55/8 字数126千字

1988年11月第1版 1988年11月北京第1次印刷

印 数 1—8500

ISBN 7-5025-0352-8/TQ·258

定 价：1.90元

《我国几种工业废水治理技术研究》

编 委 会 名 单

主 编：雍永智 张崇华

副主编：周思毅 施家佩 胡纪萃 毕国典

编 委：余贻冀 张 珂 杨书铭 汪凯民
玄以涛 钱 易 秦裕珩

序

工业废水是造成我国水环境污染的主要污染源。据统计, 1986年我国废水排放总量为339亿吨, 其中工业废水的排放量为260亿吨, 约占77%。近年来, 环境监测结果表明, 城市地表水中主要污染物是有机物。造纸废水、纺织印染废水和高浓度有机废水不仅数量大, 分布面广, 而且含有大量有机物及有毒物质, 因而对水环境构成严重威胁。

近一、二十年以来, 这三种废水对环境的危害越来越为人们所认识, 相继开展了各种治理技术的研究。随着生产建设的发展, 有些企业也相应建立了各种废水处理设施。但是由于技术或经济的原因, 这些废水还未能得到根本的治理; 而造纸、纺织、印染、食品、石油化纤、农药等行业的生产规模和生产工艺在不断发展, 废水的数量在逐步增加, 废水的成分也更加复杂, 原有的治理技术也需要不断地发展和改进。更由于近年来乡镇企业的兴起, 在全国各地创办了大量小造纸、小印染和小食品工厂。这些小厂的生产工艺落后, 对排放的废水又缺乏实用的治理技术, 绝大多数废水不经处理就直接排入水体, 由此对环境造成的危害尤应引起我们的高度重视。

为治理污染, 保护环境, 对上述三种废水治理技术的研究已列为国家科技攻关项目。《我国几种工业废水治理技术研究》一书的编者为配合这方面的研究工作开展了广泛的调查, 把我国已经从事过这方面研究的单位、研究课题内容和效果等情况收集起来, 按造纸废水、纺织印染废水和高浓度有机废水分别

编纂成册，出版交流，我认为这是一件十分有益的事。这样做不仅可以了解我们已经做过的科研工作及其水平，使研究工作有较高的起点，也可以促进同行间的学术交流；同时这也是一种有效的宣传方式，以利于科技成果的推广和为工厂企业所采用。

祝贺这套丛书的出版，更希望广大环境科技工作者能取得更多更好的研究成果，以保护环境，造福人民。

金鉴明

1988年3月21日

目 录

高浓度有机废水治理技术科研现状与进展	(1)
--------------------------	-------

一、粮食酒精废水	(30)
----------------	--------

酒精废液罐式厌氧发酵	(30)
------------------	--------

酒精精滤出液厌氧中试研究	(33)
--------------------	--------

厌氧过滤器处理酒糟上清液试验	(35)
----------------------	--------

酒精、溶剂糟液综合治理研究	(37)
---------------------	--------

塔形折流高温厌氧消化

法处理酒精废糟液研究	(40)
------------------	--------

两步厌氧消化法生产性试验研究	(43)
----------------------	--------

酒精废糟液发酵制取沼气与水质净化研究	(44)
--------------------------	--------

酒厂废水处理技术研究	(47)
------------------	--------

厌氧折流板式消化器处理酒厂废醪液	(48)
------------------------	--------

酒精、柠檬酸、味精废水生产酵母的研究	(50)
--------------------------	--------

酒糟的净化与再利用	(53)
-----------------	--------

根治高浓度有机废水酒精液的有效途径	(56)
-------------------------	--------

二、糖蜜酒精废水	(59)
----------------	--------

糖蜜酒精废液厌氧-好氧生化处理研究	(59)
-------------------------	--------

糖蜜酒精废糟两级生化处理中试研究	(61)
------------------------	--------

糖蜜酒精废液两步生化处理中间试验	(63)
------------------------	--------

两段厌氧消化法处理糖蜜酒精废水试验	(66)
-------------------------	--------

以糖蜜酒精废液生产有机复合肥	(68)
----------------------	--------

糖蜜酒精废液用浓缩燃烧法回收热能与钾灰	(70)
---------------------------	--------

厌氧折流板消化器处理高浓度糖蜜酒精废液	(72)
---------------------------	--------

三、啤酒废水	(73)
--------------	--------

升流式厌氧污泥床反应器处理啤酒酵母、糖化废水的试验	(73)
---------------------------------	--------

升流式厌氧污泥床反应器常

温下处理啤酒废水中试研究	(74)
--------------------	--------

啤酒废水两相厌氧处理工艺研究	(76)
----------------------	--------

厌氧流化床处理啤酒废水小试研究	(77)
四. 味精废水	(79)
上流式厌氧消化器处理味精废水中试研究	(79)
两步厌氧消化生产装置快速启动和运行规律研究	(81)
上海天厨味精厂废水处理试验	(82)
垂直折流厌氧污泥床中试研究	(84)
厌氧发酵—藻类法处理有机废水的研究	(86)
厌氧消化高效反应器的研究	(87)
五. 柠檬酸废水	(89)
柠檬酸废水厌氧制沼新工艺的研究	(89)
高浓度有机废水管道厌氧消化工程技术的研究	(91)
六. 制糖废水	(93)
甜菜制糖废水厌氧-好氧法处理试验研究	(93)
上流式厌氧污泥床处理葡萄糖车间废水的试验	(94)
厌氧生物流化床处理葡萄糖车间废水的试验	(96)
玉米浸渍污水综合治理研究	(97)
七. 苕麻废水	(100)
苕麻脱胶废水厌氧消化试验研究	(100)
MF 高温厌氧工艺处理煮麻脱胶废水	(102)
升流式厌氧反应器处理亚麻浸渍废水	(103)
厌氧生化法处理沤麻废水	(105)
八. 制药废水	(107)
升流式厌氧污泥床反应器处理丙丁废醪液中试研究	(107)
升流式厌氧污泥床反应器综合	
治理丙丁废醪液生产性试验	(108)
纤维填料厌氧过滤器处理维生素C 废水	(108)
100m ³ 厌氧消化池处理部分制药工业废水	(110)
深井曝气法处理氯霉素硝基废水	(111)
生物流化床处理黄连素等制药废水	(113)
焚烧法处理高浓度有机废水	(115)
大型厌氧消化池处理利福平菌丝渣	(117)
生物制药废水厌氧发酵技术研究	(117)
土霉素生产废水净化处理的试验研究	(119)

制药废水厌氧-好氧生物处理试验研究.....	(122)
中药厂高浓度有机废水处理研究	(124)
麦迪霉素废水生物处理的研究.....	(125)
九. 化工有机废水.....	(127)
升流式厌氧污泥床反应器处理含醇废水试验	(127)
采用软性填料厌氧消化器处理甲醇废水的研究.....	(129)
高浓度化工有机废水厌氧处理	(131)
升流式厌氧污泥床处理油脂废水的研究	(132)
脂肪酸废水处理工艺的试验研究	(134)
煤加压气化污水处理新技术探讨	(135)
对苯二甲酸生产车间废水治理研究.....	(137)
高效气浮法处理环酯废水.....	(139)
利用“破乳-混凝沉淀”法处理含油乳化废水	(140)
塔式生物滤池处理油页岩干馏废水	(141)
乳胶废水处理技术研究.....	(143)
白油废渣综合利用研究	(144)
溶剂废醪高温厌氧消化中试	(146)
有机磷农药废水的微生物降解.....	(147)
关于乐果生产中的废液——甲基中性油的系列研究.....	(148)
十. 其它	(151)
屠宰废水厌氧滤器沼气发酵处理中试.....	(151)
升流式厌氧污泥床常温处理酿造废水的研究.....	(152)
玉米淀粉废水厌氧生物处理技术的研究	(155)
厌氧生物转盘(或转筒)处理酵母废水小试研究.....	(157)
毛状(软填料盘)生物转盘处理皮毛废水	(159)
生物法处理丝绸厂制丝污水	(160)
厌氧生物转盘小试研究.....	(162)
厌氧流化床小试研究	(164)
双高技术在纤维废水处理中的应用	(164)
深井曝气技术开发与应用	(165)
厌氧生物处理中抑制性物质的研究.....	(168)
厌氧消化过程数学模型辨认及优化控制	(169)
豆制品废水生物处理过程自动控制系统的研制	(169)

高浓度有机废水治理技术 科研现状与进展

胡纪苹

(清华大学环境工程系)

一、我国有机污染的概况

根据原城乡建设环境保护部环境保护局关于“中国部分地区城市环境质量基本状况”资料,1981年,我国44个城市地表水受到的污染中,大量的污染物是有机物,饮水受到的主要污染也是有机污染。有机物对水体的污染是量大面广的主要问题。

根据中国环境监测总站“中国部分地区城市环境质量年报”资料,1983年我国城市地表水普遍受到污染,在评价的42个城市中,受污染的占78.6%,主要污染物是氨氮,挥发酚、化学耗氧量,说明水质污染物仍以有机物为主,并直接影响到江河及饮水水源水质,给工农业生产和人们的生活带来很大威胁。

根据中国环境科学研究院等关于《中国2000年水环境预测与对策研究》报告对我国七大江河2000年水质污染预测结果,主要污染物仍是COD和挥发酚,其中COD的重量负荷比为99.5%,认为目前环境自净能力的利用已经达到甚至超过容许的极限。即使改进工业布局,改进污水排放方式,其潜力也比较有限。要实现环境质量目标的基本途径主要是提高技术、管理和投资水平,以减少污水(污染物)的产生量,增加污水

(污染物)的治理量。

造成有机污染物一方面固然是由于人口的增加和城市化的加速,城市生活污水量不断增加,使有机污染物增加,但有机污染物的主要来源是来自工业排放。据调查,化工、冶金、炼焦、轻工等行业是有机污染物的主要来源。

控制有机物污染的关键是要治理工业污染源。

化工、冶金、炼焦、轻工等行业排出的有机物,不仅数量多,而且浓度很高,有些还含有有害和有毒的物质,对环境造成极大的危害。

如以食品工业为例,我国目前年产酒精约78万吨,每生产1吨酒精排出废液 $12 \sim 15 \text{ m}^3$ 。每年排出的酒精废液约 10^7 m^3 ,COD浓度为 $3 \sim 5 \times 10^4 \text{ mg/l}$,每年排出COD达30万吨。我国年产味精达7.9万吨,每生产1吨味精产生 $25 \sim 30 \text{ m}^3$ 高浓度有机废液,年排出味精废水的总量达 $2 \sim 2.4 \times 10^6 \text{ m}^3$,废水COD浓度为 $4 \sim 5 \times 10^4 \text{ mg/l}$ 、 BOD_5 为 $3 \times 10^4 \text{ mg/l}$ 左右,全年排出COD约8~12万吨, BOD_5 6~7万吨。1986年我国年产啤酒约400万吨,年产1吨啤酒要排出废水 $12 \sim 20 \text{ m}^3$,年排出废水约 $5 \sim 8 \times 10^7 \text{ m}^3$,COD浓度为 $1500 \sim 2000 \text{ mg/l}$,BOD为 $1000 \sim 1500 \text{ mg/l}$ 。每年排出的有机物量也是相当可观的。1985年我国生产糖432万吨,排出废水量约为 $7 \times 10^9 \text{ m}^3$,均属高浓度有机废水。食品工业废水大部分未加处理,可见对环境的污染是十分严重的。石油、化工、制药等行业排放出的废水,更是十分惊人。如石油化纤排出许多高浓度有机废水COD平均高达 $13 \times 10^4 \text{ mg/l}$,而且成分特别复杂。丙烯腈生产废水的COD浓度高达 $37 \sim 46 \text{ g/l}$,氰化物含量为 $400 \sim 900 \text{ mg/l}$ 。某些农药废水的COD可高达 110 g/l ,并含有大量生物难降解的,如多氯联苯,滴滴涕、有机磷及五氯苯酚等物质。对环境的污染是极为

严重的。

综上所述，由于工业废水未经处理而排放，是造成水体有机物污染的主要根源。要控制有机污染，必须重视对有机废水的治理。为了治理高浓度有机废水，“七五”国家科技攻关项目中已专门列题研究，以期能取得突破性进展，为今后对我国高浓度有机废水的治理提供合理的技术路线和治理方法。

二、高浓度有机废水治理的技术路线

高浓度有机废水的治理技术路线取决于废水的性质。高浓度有机废水根据它的性质与来源可分为以下几大类：

1. 易于生物降解的高浓度有机废水，这类废水一般来自以农牧产品为原料的工业废水，如食品工业废水。

2. 高浓度有机废水中的有机物是可以生物降解的，但废水中含有有害物质，这类废水主要来自制药工业和化学工业等。

3. 难于生物降解的和有害的高浓度有机废水。这类废水主要来自有机合成化学工业和农药厂等。

针对以上性质不同的三大类高浓度有机废水，必须采取不同的技术路线进行处理。

对于第一类高浓度有机废水，这类废水的有机组分主要是糖类、蛋白质和脂肪，一般以糖类为主。这类高浓度有机废水实际上是一种宝贵的资源，可以采用现代的生物技术来生产单细胞蛋白和采用厌氧法回收能源，并可采用蒸发浓缩的办法回收固体。这种有机固体是一种优质饲料。

对于第二类高浓度有机废水，通过适当的预处理控制和去除废水中有害物质后仍然可以用现代的生物技术进行处理，微生物可以通过一定程度的驯化培养仍可降解有机物，这样做比物化方法处理经济。如果有害物质浓度较高又难以去除使得采用生物技术不可能，这时可采用物理化学方法进行治理。如采

用湿式氧化或焚烧法等进行处理，可回收一部分能源并达到无害化目的。

第三类高浓度有机废水，由于废水中的有机物主要是生物难以降解且有害的有机物。如有机氰化物、脂肪族和氯化脂肪族化合物、芳烃、芳香族和含非卤代官能团的卤代芳香族化合物等。而且含量又很高。这类高浓度有机废水应先通过焚烧法或湿式氧化等物理化学法进行处理，可以大幅度地降低有害化合物的浓度。并可提高残余有机物的可生化性。如有必要，尚可进行补充生物处理。

三、国内外高浓度有机废水治理技术的主要进展

我国正处在科学技术飞速发展的年代，尤其是生物技术的发展和应用，正在改变传统工业的面貌。如食品工业排出的高浓度废水，过去都当作有害废物任意排放，对环境造成极大的危害。由于把生物技术应用环境保护领域，这些废水不再是累赘，而是十分宝贵的资源。现代化工生产技术的发展为治理高浓度有机废水提供了新的有效的手段。

1. 培养单细胞蛋白

食品工业排出的高浓度有机废物，其主要成分是糖类、蛋白质和脂肪。利用现代生物技术可以对这些废水进行综合利用，如生产饲料酵母等单细胞蛋白。近年来，随着畜牧业和家禽饲养业的迅速发展，我国饲料蛋白严重短缺，年产量只有约1万吨，每年需要耗用大量外汇进口几万吨鱼粉。所以发展饲料蛋白是当务之急。为了扩大能代替动物性蛋白的资源，可利用食品工业的高浓度有机废水生产蛋白饲料。如能把味精、酒精生产排出的高浓度有机废水用来生产饲料酵母，每年可生产约16万吨的干饲料酵母，这是一笔多大的财富。无锡轻工业学院已成功地进行利用酒精、柠檬酸、味精等废水生产饲料酵母的研

究。江苏如东丰利油米厂；苏州味精厂和常州味精厂均已建成了利用废水年产500吨饲料酵母车间。如东丰利油米厂以味精废液为原料，用热带假丝酵母1321菌株研究成功了年产干酵母100吨规模的中间生产工艺。该项研究于1983年3月通过了技术鉴定，干酵母的产率可达1%。酵母的成本为每吨1200元左右，通过生产饲料酵母后废液中的悬浮固体可降低90%以上，COD和BOD₅均能降低50~60%，为废液的进一步处理创造了有利的条件。广西轻工研究所和红河糖厂已完成了以糖密酒精废水为原料日产200kg酵母的中间试验。1983年通过了鉴定。南宁糖厂已投资300多万元筹建年产1000吨的饲料酵母车间。无锡轻工业学院与泉州味精厂合作正在筹建年产1500吨的味精废水酵母工程。

2. 浓缩干燥生产固体饲料

以玉米为原料生产酒精只利用了玉米中的淀粉。玉米中的蛋白和脂肪等营养物均残留在废液中，排入环境造成了严重的环境污染，每生产1吨玉米酒精可得干酒精糟0.99吨。酒精糟是一种营养极丰富的蛋白饲料，在国外酒精糟的价格比玉米还要高，酒精废液的浓缩干燥技术在发达的资本主义国家已有成套设备，通过离心分离把废液分离成滤液和滤渣，滤渣含水率约65%，滤液含固量达6.5~10%，通过多效负压蒸发器把滤液浓缩到含水率为45%左右，蒸发器的二次蒸汽通过压缩后再作为蒸发器的热源。冷凝水用于进料的预热并回用于生产，将滤渣和废液浓缩后的固体与干酒精糟过量混合，经干燥机干燥得到干酒精糟，国外称干酒精糟为DDG-S。据报道，该工艺可获得极大的经济效益，全部投资可在两年内回收，本工艺可从根本上根治对环境的污染，具有明显的经济效益、环境效益和社会效益。

3. 厌氧发酵

七十年代以来,随着工业有机废水造成的污染日趋严重,石油危机和能源短缺促使人们不断探索新的能源,资源。人们又重新引起对厌氧发酵这个古老技术的兴趣。厌氧发酵比好氧处理有以下优点:不需充氧、能耗低、污泥产量少和所需氮磷元素少因而运行费用低。并且可获得大量的生物——沼气。

1955年,Schroeder等提出了厌氧接触法(Anaerobic Contact Process),标志着现代废水厌氧处理工艺的诞生。七十年代以来,随着能源问题的突出,要求发展高效节能的废水处理工艺,许多国家作为开发新能源的措施,也大力研究有机物转换成沼气的技术。同时,厌氧生物处理所涉及的微生物、生物化学和生化工程的研究也取得了重大进展,这就为高浓度有机废水厌氧生物处理技术的快速发展铺平了道路。六十年代末以来,先后出现了厌氧滤池(1967年),升流式厌氧污泥层反应器(1974年),厌氧膨胀床(1978年)和厌氧流化床(1979年)等新工艺。这些厌氧新工艺的出现,改变了过去认为厌氧发酵需要较高的温度,较长的水力停留时间,处理效能低等的传统观念。上述厌氧处理装置的一个共同特点是反应器内能维持足够多的生物量,厌氧污泥的停留时间(SRT)很长。这样上述反应器均可具有较高的客积负荷率和较短的水力停留时间(HRT),从而使反应器具有很高的效能。人们称上述反应器为第二代厌氧反应器。关于上述反应器的研究与应用情况分述如下。

(1) 厌氧滤池 (Anaerobic filter) 厌氧滤池是由美国斯坦福大学Young和McCarty首先研制的。这种装置中填满了砂砾、卵石、塑料或纤维等填料,厌氧微生物附着在填料巨大的表面上,可维持较高的生物量和较高的SRT。废水一般采用上流式(见图1)。

在中温条件下, 容积负荷率可达 $15\text{kgCOD}/\text{m}^3\cdot\text{d}$, 加拿大国家科学院的Van den Berg和Lentz研制了一种下流式厌氧滤池, 称为下行式固定膜反应器 (DSFF), 如图2所示。

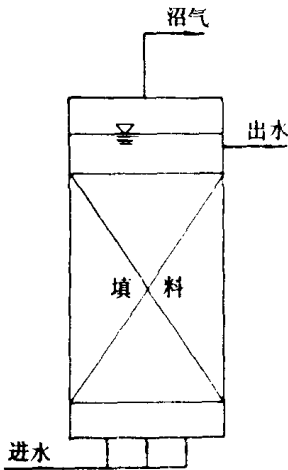


图1 厌氧滤池 (AF)

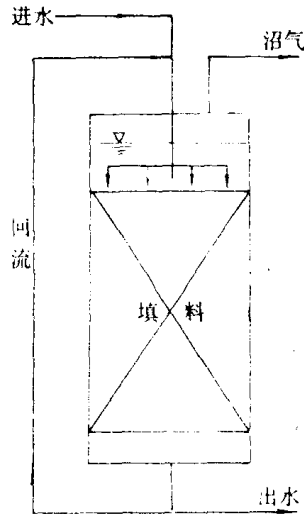


图2 下行式固定膜反应器 (DSFF)

国内外厌氧滤池目前已应用于高浓度有机废水的处理, 在加拿大、法国和波多里各等国家, DSFF反应器已商业应用, 反应器的容积从 $40-13,000\text{m}^3$, 已成功处理粪便、奶酪废水、糖厂废水和酒精废水。

表1和表2分别表示国外部分AF和DSFF处理高浓度有机废水的运行资料。表3为国内部分AF处理高浓度有机废水的试验资料。

河北化工学院1986年完成了国家环境保护局下达的“采用软性填料的厌氧消化器的研究”, 该项研究吸取了国内外先进经验, 采用部分充填纤维填料的厌氧滤池, 下部未充填填料的

表1 国外部分AF处理有机废水运行资料

废水种类	进水浓度 COD (g/l)	去除率 COD (%)	容积负荷率 (kgCOD/ m ³ .d)	产气率 (m ³ / m ³ .d)	温度 (°C)	规模 (m ³)
污冷凝水	7~8	65~80	7~10	2.3~3.3	—	5
污冷凝水	2~10	80	7.7	2.4	30	1700
糖厂阴离子废水	20	55	—	2.3	35~37	1500×2
甜菜糖废水	9~40	70	—	11.5	35	100,50
土豆加工废水	~7.6	60	11.6	1.7	36	205
酒精废液	42~47	70~80	3.4	2.5	55	150,185

表2 国外部分DSFF反应器的运行数据

废 水 种 类	废水浓度COD (g/l)	容积负荷率 (kgCOD m ³ .d)	转化率 (%)	温度 (°C)	规模 (m ³)
奶酪厂	1~3	5	60	30	100
酒厂	70~105	8~10	65~70	37~40	1300
牛奶厂	4	5.8~11.6	72.5~93	30	500
啤酒厂	95	8.9	75	—	生产规模

部分保留一定量的污泥床。另外，在反应器顶部试验采用可拆卸的气罩，以利填料的装卸与维修。试验表明，这种部分充填的厌氧消化器，对于加快反应器的启动，防止堵塞，提高设备负荷等都有明显的作用。该处理装置的容积负荷率达到30kg COD/m³.d以上，COD去除率大于95%。

(2) 升流式厌氧污泥床(Upflow Anaerobic Sludge Blanket)反应器UASB反应器是荷兰Wageningen农业大学的Lettinga教授等在厌氧滤池的基础上发展起来的。当时他们在研究用上流式厌氧滤池处理土豆加工和甲醇废水时注意到大部分净化作用和累积的大部分厌氧微生物均在滤池的下层，便在滤池底部设置了一个不填充填料的区域来积累更多的生物量。后