

环境工程实例丛书

生物化工废水处理技术 及工程实例

买文宁 编

化学工业出版社
环境科学与工程出版中心
·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

生物化工废水处理技术及工程实例/买文宁编.
北京: 化学工业出版社, 2002.5
(环境工程实例丛书)
ISBN 7-5025-3833-X

I. 生… II. 买… III. 生物化学-化学工业-有机废水-废水处理 IV. X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 032924 号

环境工程实例丛书
生物化工废水处理技术及工程实例

买文宁 编

责任编辑: 徐 蔓 王秀鸾

责任校对: 郑 捷

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 20 $\frac{3}{4}$ 字数 504 千字

2002 年 7 月第 1 版 2002 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3833-X/X·204

定 价: 42.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

生物化工是生物技术和化学工程技术相互融合的学科，生物化工产品是指由生物生产的产品及生物机体，目前主要的产品有 1 500 多种。生物技术是高技术领域最重要的三大技术之一，它是在生物化学、分子生物学、细胞生物学等基础上发展起来的，是由基因工程、细胞工程、酶工程和发酵工程四大先进技术所组成的新技术。生物化工的任务不仅要使生物科学的上游技术发展转化为新产品，而且在创造新物质、新材料、新技术、新装备中也将发挥关键作用，21 世纪将是生物化工技术与产品快速发展的时期。

淀粉工业、啤酒工业、酒精工业、味精工业、柠檬酸工业和抗生素工业是生物化工的主要行业，在我国这些行业分布广、产量大，在生产过程中产生大量的高浓度有机废水，水体污染严重，受到广泛关注。目前高浓度有机废水处理经济有效的方法是生物处理技术。根据近年来国内外在这一领域的研究成果和工程实践。全面系统的阐述了有机废水生物处理技术，重点介绍了这些废水的处理技术和工程实例，同时结合工程实例介绍了工业废水处理工程的可行性研究、初步设计、工程设计计算以及废水生物处理工程的调试运行，旨在为这些工业废水的处理提供实用的工程技术资料，同时对性质相近的其他工业废水的处理也有参考价值。

作者致力于有机废水生物处理技术及抗生素工业废水处理工艺的研究开发，已成功地把先进实用的废水生物处理技术 ABR、UBF、CASS 应用于抗生素废水处理工程中，取得了显著的环境效益和经济效益，有关的研究成果本书作了详细介绍。

环境问题已经成为世界性的难题之一，严重的环境问题已构成了对人类生存的威胁，人们已开始认识到经济发展和环境保护是不可分割的整体，只有切实有效地保护环境，才能确保可持续发展。水是地球上惟一不可替代的自然资源，我国人均水资源占有量仅为世界平均水平四分之一，水源不足、水体污染和水环境生态恶化已成为经济发展的制约因素，保护水资源、防治水污染、改善水环境是实施可持续发展的必由之路。水污染的防治和水环境的改善主要是由经济和技术因素决定的，在我国现有的经济条件下，研究开发高效低耗的废水处理技术以及新技术、新工艺、新材料、新设备在废水处理工程中的应用是解决水体污染的有效途径，也是我们科技工作者的努力方向。

为了本书的系统性和完整性，作者在编写过程中引用了其他作者的工程实例和文献资料，这是他们为环境保护事业所做的巨大工作，正是他们的卓越贡献才使水处理技术得到发展和推广，在此作者表示诚恳的谢意和敬意。

本书在编写过程中得到了马新春、黄普选、应一梅、王锴、王晓慧、张丽丽、柳江华、李民敬、葛晓燕、杨安邦、瞿芬等同志的大力支持和帮助，在此作者表示衷心的感谢。

由于作者的理论水平和实践经验有限，本书中难免存在不足和错误之处，热忱希望读者批评指正。

编者

2002 年 6 月

目 录

第一章 概述	1
第一节 生物化工的发展与环境污染.....	1
第二节 工业废水处理的基本方法.....	6
第二章 有机废水好氧生物处理技术	12
第一节 活性污泥法的基本原理	12
第二节 活性污泥系统处理工艺	16
第三节 氧化沟法生物处理技术	27
第四节 AB法生物处理技术	32
第五节 SBR法生物处理技术	35
第六节 ICEAS与CASS法生物处理技术	41
第七节 生物膜法的基本原理	45
第八节 生物接触氧化法处理技术	47
第九节 有机废水生物脱氮除磷技术	52
第三章 有机废水厌氧生物处理技术	65
第一节 有机废水厌氧处理微生物学	65
第二节 厌氧处理的影响因素	71
第三节 普通厌氧消化池	79
第四节 厌氧接触工艺	81
第五节 厌氧生物滤器 (AF)	82
第六节 上流式厌氧污泥床反应器 (UASB)	85
第七节 膨胀颗粒污泥床反应器 (EGSB)	90
第八节 厌氧内循环反应器 (IC)	91
第九节 厌氧复合床反应器 (UBF)	93
第十节 厌氧折流板反应器 (ABR)	100
第十一节 两相厌氧处理系统.....	103
第四章 淀粉工业废水处理技术及工程实例	111
第一节 淀粉工业废水处理技术.....	111
第二节 淀粉工业废水处理工程实例.....	118
实例一 UASB-SBR工艺处理淀粉废水	118
实例二 UASB-接触氧化工艺处理淀粉废水.....	120
实例三 UASB-好氧工艺处理淀粉废水.....	122
第五章 啤酒工业废水处理技术及工程实例	124
第一节 啤酒工业废水处理技术.....	124
第二节 啤酒工业废水处理工程实例.....	134
实例一 生物接触氧化-气浮法处理啤酒废水	134

实例二	水解酸化-生物接触氧化工艺处理啤酒废水	136
实例三	水解酸化-生物接触氧化-混凝气浮法处理啤酒废水	137
实例四	厌氧酸化-加压接触氧化法处理啤酒废水	140
实例五	水解酸化-曝气生物滤池工艺处理啤酒废水	141
实例六	水解酸化-四级接触氧化工艺处理啤酒废水	143
实例七	高浓度活性污泥法处理啤酒废水	145
实例八	生物滤池-活性污泥工艺处理啤酒废水	147
实例九	混凝沉淀-水解酸化-活性污泥工艺处理啤酒废水	148
实例十	AB工艺处理啤酒废水	151
实例十一	SBR法处理啤酒废水	152
实例十二	缺氧-SBR-接触过滤工艺处理啤酒废水	154
实例十三	CASS工艺处理啤酒废水	157
实例十四	UASB-生物接触氧化工艺处理啤酒废水	159
实例十五	UASB-接触氧化-斜板沉淀工艺处理啤酒废水	161
实例十六	UASB-接触氧化-气浮法处理啤酒废水	163
实例十七	UASB-新型生物接触氧化工艺处理啤酒废水	166
实例十八	UASB-A/O工艺处理啤酒废水	168
实例十九	UASB-氧化沟工艺处理啤酒废水	172
实例二十	UASB-CASS工艺处理啤酒废水	174
实例二十一	IC-CIRCOX工艺处理啤酒废水	176
实例二十二	IC反应器处理啤酒废水及启动运行	177
第六章	酒精工业废水处理技术及工程实例	180
第一节	酒精工业废水处理技术	180
第二节	酒精工业废水处理工程实例	185
实例一	酒精废水处理工程可行性研究	185
实例二	UASB-接触氧化-物化工艺处理酒精废水	189
实例三	固液分离-厌氧-好氧工艺处理酒精废水	191
实例四	固液分离-UASB-生物接触氧化工艺处理酒精废水	193
实例五	固液分离-厌氧发酵-好氧工艺处理酒精废水	196
实例六	厌氧发酵-二级UASB-接触氧化工艺处理酒精废水	199
实例七	二级厌氧-二级好氧工艺处理酒精废水工程改造	201
实例八	固液分离-厌氧-好氧工艺处理酒精废水设计	204
第七章	味精工业废水处理技术及工程实例	207
第一节	味精工业废水处理技术	207
第二节	味精工业废水处理工程实例	214
实例一	加压生物氧化工艺处理味精废水	214
实例二	高效好氧-生物接触氧化工艺处理味精废水	216
实例三	多效蒸发-喷雾干燥工艺处理味精废水	219
实例四	固定化红螺菌生物转盘反应器处理味精废水	221
第八章	柠檬酸工业废水处理技术及工程实例	223

第一节	柠檬酸工业废水处理技术	223
第二节	柠檬酸工业废水处理工程实例	230
实例一	UASB-生物接触氧化工艺处理柠檬酸废水	230
实例二	UASB-接触氧化-气浮工艺处理柠檬酸废水	233
实例三	厌氧-兼氧-好氧工艺处理柠檬酸废水	236
实例四	UASB-H/O 工艺处理柠檬酸废水	239
实例五	IC 反应器-兼氧-好氧工艺处理柠檬酸废水	241
实例六	厌氧-好氧工艺处理柠檬酸废水	243
第九章	抗生素工业废水处理技术及工程实例	245
第一节	抗生素工业废水处理技术	245
第二节	抗生素工业废水处理工程实例	254
实例一	抗生素废水处理工程初步设计	254
实例二	ABR-UBF-CASS 工艺处理抗生素废水	257
实例三	厌氧-好氧-气浮工艺处理抗生素废水	261
实例四	深井曝气-ICEAS 工艺处理抗生素废水	264
实例五	水解-厌氧-好氧法处理抗生素废水工艺改造	267
实例六	低氧-好氧工艺处理抗生素废水	270
实例七	两相厌氧-好氧工艺处理制药有机废水	272
实例八	水解酸化-二级接触氧化工艺处理制药有机废水	274
实例九	厌氧-好氧-混凝工艺处理抗生素废水	276
第十章	工业废水处理工程设计与运行	280
第一节	工业废水处理工程的设计	280
第二节	某啤酒工业废水处理工程设计实例	283
第三节	工业废水生物处理工程的调试运行	296
第四节	厌氧生物反应器启动运行实例	302
附录一	《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)	307
附录二	英汉名词对照及英文缩略语	315
参考文献		320

第一章 概 述

第一节 生物化工的发展与环境污染

生物技术是探索生命现象和生物物质的运动规律，并利用生物体的机能或模仿生物体的机能进行物质生产的技术。现代生物技术是高新技术领域中最重要三大技术之一。它是在生物学、分子生物学、细胞生物学和生物化学等基础上发展起来的，是由基因工程、细胞工程、酶工程和发酵工程四大先进技术所组成的新技术群。它将促进医药、农牧渔业、食品、化学等工业的发展，因而已日益受到各国的重视。有人预测，21世纪将是“生物学技术的世纪”。

面对新技术革命的兴起，化学工业作为传统的基础工业，不可避免地面临着生物新技术的挑战。随着生物技术的高度发展而诞生的生物化工技术，已成为当今世界高技术竞争的重要焦点之一。

生物化工是以应用基础研究为主，将生物技术与化学工程相结合的学科。生物化工是生物技术的重要分支。与传统化学工业相比，生物化工有某些突出特点：(a) 主要以可再生资源作原料；(b) 反应条件温和，多为常温、常压、能耗低、选择性好、效率高的生产过程；(c) 投资小；(d) 能生产目前不能生产或用化学法生产较困难的性能优异的产品。由于这些特点，生物化工已成为化工领域重点发展的行业。

一、生物化工行业的现状

生物化工发展至今已经历了半个多世纪。最早主要是生产抗生素，随后，是为氨基酸发酵、甾体激素的生物转化、维生素的生物法生产、单细胞蛋白生产及淀粉糖生产等工业化服务。自20世纪80年代起，随着现代生物技术的兴起，生物化工又利用重组微生物、动植物细胞大规模培养等手段生产药用多肽、蛋白、疫苗、干扰素等。而且，生物化工的应用已涉及到人民生活的方方面面，包括农业生产、化轻原料生产、医药卫生、食品、环境保护、资源和能源的开发等各领域。随着生物化工上游技术——生物工程技术的进步以及化学工程、信息技术(IT)和生物信息学(bioinformatics)等学科技术的发展，生物化工将迎来又一个崭新的发展时期。

生物化工行业经过50多年的发展，已形成了一个完整的工业体系，整个行业也出现了一些新的发展态势。下面简要描述生物化工行业的现状。

(一) 工业结构

由于生物化工涉及面广，涉及的行业多，所以从事生物化工的企业较多。据报道，20世纪90年代中期，美国生物化工企业有1000多家，西欧有580多家，日本有300多家。近年来，虽然由于行业竞争日趋激烈，生物化工企业有较大幅度减少，但与生命科学（主要指医药和农业生化技术）诸侯割据的局面相比，生物化工行业依然是百花齐放，百家争鸣。既有像诺华、捷利康等从事生命科学的世界性大公司，也有像DSM、诺和诺德等大型的精细化工公司，当然也有在某一方面有专长的小公司如Altus等。而且，由于世界大公司正把注意力向生命科学部分转移，生物化工行业百花齐放的局面在很长一段时间内不会有什么

改变。

(二) 产品结构

传统的生物化工行业主要是指抗生素（如青霉素等）、食品（如酒精、味精等）等行业，而在目前，它已几乎渗透到人民生活的各方面如医药、保健、农业、环境、能源、材料等。同时，生物化工产品也得到了极大的拓展：医药方面有各种新型抗生素、干扰素、胰岛素、生长激素、各种生长因子、疫苗等；氨基酸和多肽方面有赖氨酸、天冬氨酸、丙氨酸、苏氨酸、脯氨酸等以及各种多肽；酶制剂有 160 多种，主要有糖化酶、淀粉酶、蛋白酶、脂肪酶、纤维素酶、青霉素酶、过氧化氢酶等；生物农药有 Bt、春日霉素、多氧霉素、井冈霉素等；有机酸有柠檬酸、乳酸、苹果酸、衣康酸、延胡索酸、己二酸、脂肪酸、 α -酮戊二酸、 γ -亚麻酸、透明质酸等。还有微生物法 1,3-丙二醇、丙烯酰胺等。

目前，全球生物化工年销售额在 400 亿美元左右，每年约以 7%~8% 的速率增长。从产品结构来看，生物化工领域生产规模范围极广，市场年需求量仅为千克级的干扰素、促红细胞生长素等昂贵产品（价格可达数万美元/g）与年需求量逾万吨的抗生素、酶、食品与饲料添加剂、日用与农业生化制品等低价位产品（部分价格不到 1 美元/g）几乎平分秋色。高价位的产品市场份额在 50%~60%，低价位的产品市场份额在 40%~50%。而且，根据近年来生物化工的发展趋势及人们对医药卫生的重视来看，高价位产品的发展速率高于低价位产品。

(三) 技术水平

生物化工经过 80 年代以后的蓬勃发展，不仅整个行业技术水平有大幅度提高，而且许多新技术也得到广泛应用。

1. 发酵工程技术已见成效 据估计，全球发酵产品的市场有 120 亿~130 亿美元，其中抗生素占 46%，氨基酸占 16.3%，有机酸占 13.2%，酶占 10%，其他占 14.5%。发酵产品市场的增大与发酵技术的进步分不开。现代生物技术的进展推动了发酵工业的发展，发酵工业的收率和纯度都比过去有了极大的提高。目前世界最大的串联发酵装置已达 75 m³。许多公司对发酵工艺进行了调整，从而降低了生产成本。如 ADM (Archer Daniels Midland) 和 Cargill 公司在 20 世纪 90 年代初对其发酵装置进行改造，将以碳水化合物为原料的生产工艺改为以玉米粉为原料，从而降低了生产成本，ADM 公司生产的赖氨酸成本比原先降低了一半。

2. 酶工程技术有了长足的进步 酶工程技术包括酶源开发、酶制剂生产、酶分离提纯和固定化技术、酶反应器与酶的应用。目前世界酶制剂从酶源开发到酶的应用都已进入了良性发展阶段，各阶段生产企业和用户关系密切，合作广泛。据报道，1998 年全球工业酶制剂的销售额为 13 亿美元，预计到 2010 年将增长到 30 亿美元，每年以 6.5% 的速率增长。其中食用酶占 40%，洗涤用酶占 33%，其他（主要是纺织、造纸和饲料等用酶）占 27%。

3. 分离与纯化技术也有很大进步 影响生化产品价格的因素，首当其冲的是分离与纯化过程，其费用通常占生产成本的 50%~70%，有的甚至高达 90%。分离步骤多、耗时长，往往成为制约生产的“瓶颈”。寻求经济适用的分离纯化技术，已成为生物化工领域的热点。已大规模应用的分离纯化技术有：双水相萃取、新型电泳分离、大规模制备色谱、膜分离等。

4. 上游技术广泛应用于下游生产 利用基因工程技术，不但成倍地提高了酶的活力，

而且还可以将生物酶基因克隆到微生物中，构建基因菌产生酶。利用基因工程，使多种淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、氨基酸合成途径的关键酶得到改造、克隆，使酶的催化活性、稳定性得到提高，氨基酸合成的代谢流得以拓宽，产量提高。随着基因重组技术的发展，被称为第二代基因工程的蛋白质工程发展迅速，显示出巨大潜力和光辉前景。利用蛋白质工程，将可以生产具有特定氨基酸顺序、高级结构、理化性质和生理功能的新型蛋白质，可以定向改造酶的性能，从而生产出新型生化产品。

5. 新技术在生物化工中也得到了极大的应用 比如，在超临界液体状态下进行酶反应，从而大大降低酶反应过程的传质阻力，提高酶反应速率。超临界 CO₂ 无毒、不可燃、化学惰性、易与反应底物分离。利用超临界 CO₂ 取代有机溶剂进行酶反应，具有极大的发展潜力。又比如，微胶囊技术已被广泛用于动物细胞的大规模培养、细胞和酶的固定化以及蛋白质等物质的分离方面。

二、生物化工行业的发展趋势

(一) 工业结构

行业与行业间的划分将日趋模糊，企业间的合作将加大。目前，许多从事医药、农业、环境、能源等方面生产的企业，正在从事生物化工生产。特别是某些从事传统化工行业的生产厂家，也纷纷涉足生物化工领域。如杜邦公司，长期以来主要从事有机化工和聚合材料的生产，现在正加大生物化工的开发力度，已开发成功了生物法生产1,3-丙二醇工艺，并正在开发用改性大肠杆菌生产己二酸工艺。DSM 公司以前主要从事抗生素方面的生产，现也加大了生物化工的投资力度。

由于生物化工涉及面广，许多生化公司都有自己的专长，它们之间为了商业利益的合作也非常活跃。此外，随着从事传统行业的生产厂家的加入，由于技术与生产方面的原因，它们与从事生物化工开发与生产的企业合作也很频繁。所有这一切，都使生物化工行业的合作越来越广泛。如杜邦公司与杰宁科乐公司合作开发用生物法生产1,3-丙二醇，进一步生产 PTT 树脂。荷兰的 PURAC 公司与美国 CAGILL 公司合资建设年产 3.4 万吨 L-乳酸装置，并计划进一步发展到 6.8 万吨/a。DSM 公司与美国 Maxygen 公司签订了 3 年的研究合同，以利用 Maxygen 的 DNA 重排和分子培养技术，开发在 7-ADCA 和其他青霉素生产中使用的酶和菌种。

(二) 产品结构

生物化工产品正向专业化、高科技含量、高附加值方向发展。传统的低价位产品受到冷落，而高价位产品如生化药物、保健品、生化催化剂等则备受青睐。许多公司为了追求较高利润，都将低附加值的产品剥离。如日本武田药品工业公司不再生产味精，转而生产其他高附加值的调味品如肌苷酸二钠 (IMP) 和鸟苷酸二钠 (GMP)。另外，生物化工将涉足它以前很少涉足的领域如高分子材料和表面活性剂等。

生化药物由于附加值高而成为今后生物化工领域发展的重点。1997 年生化药物市场销售额达 130 亿美元，其中细胞分裂素 80 亿美元，激素 30 亿美元，其他 20 亿美元；就具体药物而论，促红细胞生长素 35 亿美元，人胰岛素 18 亿美元，粒性白细胞克隆刺激因子 16 亿美元，人生长激素 15 亿美元， α -干扰素 11 亿美元。预计今后其市场销售额还将以 8% 的速率增长。

在氨基酸方面，虽然用于药物合成氨基酸的量相对较小，但其发展潜力很大。据报道，500 种主要药物中，有 18% 含有氨基酸或其衍生物的合成。在药物合成中，使用最广泛的是

L-脯氨酸、D-苯甘氨酸和 D-对羟基苯甘氨酸。L-脯氨酸用于血管紧张素转化酶 (ACE) 的合成, D-苯甘氨酸和 D-对羟基苯甘氨酸用于抗生素的合成。另外, 多肽也是今后的发展重点之一。多肽是指有 2 以上氨基酸用肽键组成的化合物, 在临床上使用非常广泛, 主要用于治疗癌症、HIV 病毒和免疫系统功能减退、对传统抗生素产生抗体的感染以及疫苗等。全球合成多肽原药的产量在 100 kg 左右, 但销售额达 2.5 亿~3 亿美元, 而做成制剂的销售额则达 25 亿~30 亿美元。多肽原药需求量的年增长率在 10% 以上。

碳水化合物方面, 用于临床的碳水化合物受到人们越来越多的关注。但是, 用于临床的碳水化合物结构复杂, 如一对单糖, 其不同的化学键就多达 22 种。因此, 用化学法合成复杂的碳水化合物比较困难, 难以实现工业化, 而用酶法合成则是一条切实可行的途径。

作为生化催化剂的酶, 也将是今后发展的重点。1997 年, 生化用催化剂销售额约 1.3 亿美元, 在过去的 3~5 年间, 每年增长速率在 8%~9%, 预计在未来的 3~5 年间, 将以同样速度增长。生化催化剂主要用于手性药物的合成。当前, 手性药物已成为国际新药研究与开发的新方向之一。1997 年手性药物制剂世界市场的销售额为 879 亿美元, 占药品市场的 28.3%, 到 2000 年将达到 900 亿美元。在未来的 25 年内, 约有一半的手性药物要通过生化催化合成, 因此, 生化催化剂无论从需求量和需求种类来看, 都具有很大的发展潜力。

生化表面活性剂由于具有无毒、生物降解性好等优点, 今后可能成为表面活性剂的升级换代产品, 但目前还处于探索阶段。

生物化工在 高分子材料、特殊化学品、生物晶片、环保等方面也将有极大的发展潜力。

(三) 技术水平

不断提高菌株活力、发酵水平、生化反应过程、分离纯化水平, 依然是生物化工面临的课题。

在菌种开发方面, 由于从 20 世纪 70 年代以来从自然界中筛选菌种以获得新的代谢产物的机会明显减少, 人们便考虑利用已知菌种经适当改变其代谢特性后生产新的产品。如日本协和发酵公司已成功地把生产谷氨酸的菌种改为生产色氨酸。

在生化反应器方面, 反应器放大一直是一个老大难的问题。因此, 利用计算机技术对整个生化反应过程进行数字化处理, 从而优化反应过程, 是今后的发展方向之一。

在分离纯化方面, 亲和层析受到广泛重视, 并有人研制了一种综合专家系统软件包, 可在几分钟内告知对方被分离物系的分离方法和顺序, 以便根据产品所需进行取舍。

另外, 在生化过程的在线检测和控制方面, 利用生物传感器和计算机监控, 依然是今后的发展方向。

在酶催化反应中将发展有机溶剂中的催化反应。

生物上游技术的发展, 将对生物化工产生深远影响。人们对从病毒、细菌、植物、动物到人类基因组顺序测定工作十分重视, 并在此基础上形成了基因组学 (genomics)。近年来又在信息学 (informatics) 的基础上建立了生物信息学 (bioinformatics)。信息学的内容包括信息科学 + 生物技术 + 生物工程 + 生物动力学等的综合信息系统。可以预见, 基因组学和生物信息学在生物化工中应用的商业前景极为可观。

另外, 其他行业的新技术如分子蒸馏技术、组合化学 (combinatorial chemistry) 等, 也将在生物化工中得到应用。

三、生物化工的污染问题

我国生物化工行业经过长期发展，已有一定的基础。特别是改革开放以后，生物化工的发展进入了一个崭新的阶段。目前生物化工产品已涉及医药、保健、农药、食品与饲料、有机酸等几个方面。但是，随着生物化工的发展，其环境污染问题也日趋严重，已成为我国的环境污染大户。

在生物化工的各个行业中，由于淀粉、啤酒、酒精、味精、柠檬酸、抗生素的产值较大，环境污染严重，尤其引起人们重视。因此，本书将着重介绍这六种工业废水的处理技术和工程实例。

我国淀粉行业有 600 多家企业。该行业 1979~1992 年的 13 年中，年产量从 28 万吨增加到 149 万吨，平均年递增率 14%。1998 年淀粉产量为 300 多万吨。淀粉加工工艺的主要污染源来自以下几个方面：(a) 工艺废水，如葡萄糖加工工艺中的蒸发冷凝水、高麦芽糖浆加工工艺中的离子交换系统的再生废水；(b) 各种设备的冲洗水、洗涤水；(c) 糖化、液化工艺的冷却水等。

我国的啤酒产业发展迅速，啤酒产量较过去有了大幅度提高，我国已成为世界五大啤酒生产国之一。我国啤酒企业约有 600 多家，遍布全国各地，以山东、浙江两省产量最大。啤酒企业中年产 10 万吨以上的有 36 家，占总产量的 35.8%；年产 5 万吨到 10 万吨的有 150 家左右，占总产量的 50%；年产 5 万吨以下的企业约 400 多家。到 1998 年全国啤酒产量已达 1987 万吨。以生产每吨啤酒产生 20 m³ 废水计算，我国啤酒工业排放的废水量每年将达到 4.0 亿立方米。啤酒厂排放的废水超标项目主要是 COD、BOD₅、SS 三项。其废水主要来自于两个方面，一是大量的冷却水（糖化、麦汁冷却、发酵等），二是大量的洗涤水、冲洗水（各种罐洗涤水、瓶洗涤水等）。由此可见，啤酒废水的特点是水量大，无毒有害，属高浓度有机废水。

我国的酒精生产企业已达 900 多个，遍布各省、市、自治区（除西藏外），其中山东省、四川省为最多。据不完全统计，我国酒精生产能力已达 450~500 万吨。酒精工业的污染以水的污染为最重。生产过程的废水主要来自蒸馏后排出的酒精糟，生产设备的洗涤水、冲洗水，以及蒸煮、糖化、发酵、蒸馏工艺的冷却水等。1998 年全国酒精年排放废水总量达 3 亿多立方米，年排有机污染物 BOD 约 115 万吨，COD 约 220 万吨。

我国的味精生产量逐年上升，1987~1992 年的 5 年，味精平均年递增率为 22%，年产量已达世界第一。1996 年、1997 年、1998 年味精产量分别为 55.0 万吨、56.64 万吨、59.03 万吨。味精生产工艺的主要废水来自以下几方面：(a) 原料处理后剩下的废渣液；(b) 发酵液经提取谷氨酸后废母液或离子交换尾液；(c) 生产过程中各种设备的洗涤水；(d) 离子交换树脂洗涤与再生废水；(e) 液化（95℃）至糖化（60℃）、糖化（60℃）至发酵（30℃）等各阶段的冷却水；(f) 各种冷凝水。发酵废母液或离子交换尾液虽占总废水量的比例较小，但是 COD 负荷高达 30 000~70 000 mg/L，废母液 pH=3.2，离子交换尾液 pH=1.8~2.0，是味精行业亟待解决的高浓度有机废水。而属于中浓度有机废水的洗涤水，冲洗水排放量大，其 COD 负荷为 1 000~2 000 mg/L，相当于啤酒行业的废水污染负荷，也是应该设法治理的有机废水。

我国约有 95 家柠檬酸生产企业，其中年产万吨以上的有 6~8 家，年产 0.5 万吨的有 10~15 家，年产 0.3 万吨以下的有 70~80 家。到目前为止，我国的柠檬酸年产量达到 56.4 万吨，生产与出口均居世界第一。柠檬酸生产废水主要污染物浓度及排放量见表 1-1。

表 1-1 柠檬酸废水主要污染物浓度及排放量

性质	污染物名称	COD /mg·L ⁻¹	BOD ₅ /mg·L ⁻¹	SS /mg·L ⁻¹	总糖/%	还原糖/%	排放量 (产品) /m ³ ·t
废水	废中和液	10 000~40 000	6 000~25 000		0.5~2	0.1~0.5	10~15
	离子交换废水	800	400				20~22
	洗糖废水	2 000~4 000	1 000~2 400	1 000~1 500			50~100
	冲洗水	2 500	1 500				6~7
	冷却水等	100~200	50~100				100~400
废渣	菌体渣 (含水 70%, pH=5~6)			20 000~30 000			
	硫酸钙 (含水 50%)			50 000			

我国抗生素的研究从 20 世纪 20 年代开始, 而生产则于 50 年代初。近年来, 逐渐采用电脑控制发酵以及基因工程技术, 来提高发酵效果。但是, 目前在抗生素的筛选和生产, 菌种选育等方面仍存在许多难点, 出现原料利用率低提炼纯度低, 废水中残留抗生素含量高等诸多问题, 造成严重的环境污染和不必要的浪费。

第二节 工业废水处理的基本方法

废水处理的基本方法, 就是采用各种技术与手段, 将废水中所含的污染物质分离去除、回收利用, 或将其转化为无害物质, 使水质得到净化。

现代废水处理技术, 按原理可分为物理处理法、化学处理法和生物化学处理法等。

物理处理法, 即是利用物理作用分离废水中呈悬浮状态的固体污染物质。方法有: 筛滤法, 沉淀法, 上浮法, 气浮法, 过滤法和反渗透法等。

化学处理法, 即是利用化学反应的作用, 分离回收废水中处于各种形态的污染物质 (包括悬浮的、溶解的、胶体的等)。主要方法有中和、混凝、电解、氧化还原、萃取、吸附、离子交换和电渗析等。

生物化学处理法, 即是利用微生物的代谢作用, 使废水中呈溶解、胶体状态的有机污染物转化为稳定的无害物质。主要方法可分为两类, 即利用好氧微生物作用的好氧法和利用厌氧微生物作用的厌氧法。前者广泛用于处理城市污水及有机性工业废水, 其中有活性污泥法和生物膜法两种; 后者多用于处理高浓度有机废水与废水处理过程中产生的污泥。

由于废水中的污染物是多种多样的, 往往需要采用几种方法的组合, 才能处理不同性质的污染物, 达到净化的目的与排放标准。

本节将重点介绍生物化工废水的物理处理法、化学处理法和物理化学处理法, 关于生物处理法, 本书的第二、三章将有详细的介绍。

一、物理处理

1. 格栅 格栅由一组平行的金属栅条或筛网制成, 安装在废水渠道、泵房集水井的进口或废水处理厂的端部, 用以截留较大的悬浮物或漂浮物, 以便减轻后续处理构筑物的处理负荷。被格栅截留的物质称为栅渣。栅渣的含水率约为 70%~80%, 容重约为 750 kg/m³。

按形状, 格栅可分为平面格栅与曲面格栅两种。按格栅栅条的净间隙, 可分为粗格栅 (50~100 mm)、中格栅 (10~40 mm)、细格栅 (3~10 mm) 3 种。按清渣方式, 可分为人工清渣和机械清渣两种。

2. 调节池 从工业企业和居民区排出的废水，其水量和水质都是随时间而变化的，工业废水的变化幅度一般比城市污水大。为了保证后续处理构筑物或设备的正常运行，需对废水的水量和水质进行调节。调节水量和水质的构筑物称为调节池。

3. 离心分离 离心机是利用离心力以使悬浮液中固体颗粒与液体分离的一种设备，特别适用于粒状物料以及纤维物料与液体的分离，如酒精糟和酵母母液的分离等。离心机的构造形式颇多，其主要部分为一快速旋转的鼓，鼓安装在直立或水平轴上。鼓壁可为有孔或无孔式，从而分为离心过滤、离心沉降和离心分离。当鼓壁有孔，以约 1 000 r/min 的高速旋转时，鼓内液体依赖离心力的作用由滤孔迅速甩出，固体颗粒则留于滤布上，完成固体与液体的分离，这一种分离方法称为离心过滤；鼓壁无孔，则物料受离心力的作用时，按密度的大小分层沉淀，密度最大、颗粒最粗的物料直接附于鼓壁上，密度最小、颗粒最细的物料则靠近鼓的中央，这种分离方法称为离心沉降；鼓壁无孔而物料为乳浊液，则在离心力作用下，液体按密度的大小分层，这种分离方法称为离心分离。

目前，部分酒精厂采用各种型号离心机分离粮薯酒精糟，收到良好效果，一般地说，一台离心机价格为 8 万~13 万元，可处理 8~10 t/h 酒精糟，得到 1~2 t 滤渣（含水分 75%~80%）。滤液含悬浮物 0.8%~1.2%（稍经处理，可返回拌料），将滤渣直接销售（依原料、地方不同，每吨价格为 50~100 元）。扣去成本，一年左右可收回收购置离心机投资。但由于国内工业基础较薄弱，加上原料质量差，含有较多砂石，使用不当，离心机需每隔一段时间（1 年左右）维修调试。

4. 过滤 过滤也是分离悬浮液中所含固体微粒的有效方法。过滤操作的基本原理系利用一种具有众多毛细孔的物体作为介质，使液体由小孔通过而将悬浮固体截留。此种介质称为过滤介质（如粒状、织状、多孔陶质等）。

过滤操作中，通常称原有的悬浮液为滤浆，滤浆中的固体粒子被截留聚于过滤介质上的称为滤渣或滤饼，透过滤饼与过滤介质的澄清液体则称为滤液。

过滤用的介质，须具有众多的滤孔。凡固体微粒大于滤孔的，固然不能通过而为介质所截留；微粒小于滤孔的，因其为粒状，可能在滤孔中发生架桥现象，亦足以将细小的颗粒截留，而只允许液体通过。至于扁平胶状的固体，因其形状易为压力所改变，滤孔往往为此类物质所堵塞。此时，不仅悬浮的固体颗粒不能通过，液体的流通亦受到阻碍，甚至堵塞。为避免堵塞可在滤布上涂一层坚硬、不为普通压强所能变形的粒状物质，如硅藻土、活性炭、纸粕等，这类物质即称为助滤剂。

若以 V 为滤液的体积 (m^3)， τ 为过滤时间 (h 或 s)， F 为过滤面积 (m^2)，则过滤速度为 $U = \frac{dV}{F d\tau}$ 。即过滤操作中，过滤速度为单位时间内，每单位过滤面积的滤液体积流量，其单位为 m^3/s 。而过滤速率为过滤推动力与过滤阻力之比，其单位为 (m^3/s)，即 $\frac{dV}{F d\tau} \cdot F = \frac{dV}{d\tau}$ (m^3/s)。过滤推动力通常以作用于悬浮液的压强表示之。按推动力的不同来源，过滤操作可分为：①重力过滤；②加压过滤；③真空过滤；④离心过滤。

一般地讲，过滤的阻力主要决定于滤饼的厚度及其特性。应指出的是滤饼的特性十分复杂。滤饼可分为两种：不可压缩的与可压缩的。前者为不变形的颗粒所组成，后者为无定形的颗粒所组成。酒精糟就属于后者。

过滤机的分类，可按过滤的操作方法，分为间歇式和连续式。间歇式过滤机的特点为操

作的间歇性，滤浆的进入和滤饼的卸除均间歇地进行。连续式过滤机是所有操作环节，包括进料、过滤、洗涤以及去饼等，均连续不断地且同时进行。

过滤机的另一分类方法，系根据过滤介质的性质，分为：(a) 粒状介质过滤机；(b) 滤布介质过滤机；(c) 多孔陶瓷介质过滤机；(d) 半渗透介质过滤机。其中滤布介质过滤机应用最为广泛，该机以滤布为介质，滤渣截留于滤布上成为滤饼。在此着重介绍一下板框式压滤机。

板框式压滤机多由多块滤板与滤框交替排列而组成。每机所用滤板与滤框的数目，需视过滤的生产能力和滤浆而定。框的数目可从 10~60 个。如果过滤物料的数量不多，可取一无孔道的隔板插入压滤机中，使后部的框板失去作用。组装时，将板框交替排列，而后转动机头螺旋使板框紧密接合。滤板和滤框的右上角，均有小孔，互相连结成为一条孔道。操作时滤浆经此孔道入滤框，滤液透过滤板上的滤布，沿板上沟渠自下端小管排出。滤渣被留在框内即为滤饼。可见，板框压滤机的间歇式操作系由安装、过滤、去饼、洗净四个步骤构成一个循环周期。板框压滤机的操作压强为 0.2~0.3 MPa。它的特点是构造简单，过滤面积大，其缺点是处理量大的含滤渣较多的滤浆（如年排放量大的酒精糟）时，板框的装卸太费人工。

除上所述，过滤机还可根据过滤推动力的产生方法分为重力过滤机、加压过滤机和真空过滤机。

过滤机的选择需根据许多因素，其中最重要的为滤浆的化学特性，过滤的操作压强，滤浆中悬浮颗粒大小、性质以及工业的生产规模等。

二、化学处理

1. 中和 用化学法去除废水中的酸或碱，使其 pH 值达到中性左右的过程称为中和。

在工业废水处理中，中和处理常用于以下几种情况：(a) 废水排入水体之前，因为水生生物对 pH 值的变化非常敏感，即使 pH 值与 7 略有偏离，也会产生不良影响；(b) 废水排入城市排水管道之前，因为酸或碱会对排水管道产生腐蚀作用，废水的 pH 值应符合排放标准；(c) 化学处理或生物处理前，因为有的化学处理法（例如混凝）要求废水的 pH 值升高或降低到某一个最佳值，生物处理要求废水的 pH 值应在某一范围内。

(1) 中和方法。酸性废水的中和方法可分为酸性废水与碱性废水互相中和、药剂中和及过滤中和 3 种方法。碱性废水的中和方法可分为碱性废水与酸性废水互相中和、药剂中和等。选择中和方法时应考虑下列因素：①含酸或含碱废水所含酸类或碱类的性质、浓度、水量及其变化规律；②接纳废水的水体性质，城市下水道能容纳废水的条件，后续处理对 pH 值的要求等。

(2) 中和剂。酸性废水中和处理采用的中和剂有石灰、石灰石、白云石、苏打、苛性钠等。碱性废水中和处理通常采用盐酸和硫酸。

2. 氧化还原 利用溶解于废水中的有毒有害物质，在氧化还原反应中能被氧化或还原的性质，把它转化为无毒无害的物质，这种方法称为氧化还原。

根据有毒有害物质在氧化还原中能被氧化或还原的不同，废水的氧化还原法又可分为氧化法和还原法两大类。在废水处理中常用的氧化剂有：空气中的氧、纯氧、臭氧、氯气、漂白粉、次氯酸钠、三氯化铁等；常用的还原剂有硫酸亚铁、亚硫酸盐、氯化亚铁、铁屑、锌粉、二氧化硫、硼氢化钠等。

3. 电解 电解质溶液在电流的作用下，发生电化学反应的过程称为电解。与电源负极

相连的电极从电源接受电子，称为电解槽的阴极，与电源正极相连的电极把电子转给电源，称为电解槽的阳极。在电解过程中，阴极放出电子，使废水中某些阳离子因得到电子而被还原，阴极起还原剂的作用；阳极得到电子，使废水中某些阴离子因失去电子而被氧化，阳极起氧化剂的作用。废水进行电解反应时，废水中的有毒物质在阳极和阴极分别进行氧化还原反应，结果产生新物质。这些新物质在电解过程中或沉积于电极表面或沉淀下来或生成气体从水中逸出，从而降低了废水中有毒物质的浓度。像这样利用电解的原理来处理废水中有毒物质的方法称为电解法。

电解槽的形式多采用矩形。按水流方式可分为回流式和翻腾式两种。回流式电解槽内水流的路程长，离子能充分地向水中扩散，电解槽容积利用率高，但施工和检修困难。翻腾式的极板采取悬挂方式固定，防止极板与池壁接触，可减少漏电现象；更换极板较回流式方便，也便于施工维修。

三、物理化学处理

1. 混凝 混凝是水处理的一个重要方法，用以去除水中细小的悬浮物和胶体污染物质。

混凝法可用于各种工业废水的预处理、中间处理或最终处理。它除用于去除废水中的悬浮物和胶体物质外，还用于除油和脱色。

各种废水都是以液体为分散介质的分散系。按分散相粒度的大小，可将废水分为：粗分散系（浊液），分散相粒度大于 100 nm；胶体分散系（胶体溶液），分散相粒度 1~100 nm；分子-离子分散系（真溶液），分散相粒度为 0.1~1 nm。粒度在 100 μm 以上的浊液可采用自然重力沉淀或过滤处理，粒度 0.1~1 nm 的真溶液可采用吸附法处理，1 nm~100 μm 的部分浊液和胶体可采用混凝处理法。

废水中的胶体物质可能是憎水的或亲水的。憎水性胶体物质（如粘土等）对液体介质没有亲和力，在有电解质存在时缺乏稳定性，对混凝很敏感。亲水性胶体物质（如蛋白质等）对水有明显的亲和力，吸收上去的水会阻止絮凝，一般需作特殊处理才能有效地产生混凝反应。

胶体颗粒带有电性，能产生斥力避免集结和沉淀。胶体物质内部的固定层带有电荷，其性质随所吸附的离子的价数和数目不同而异。稳定离子被紧紧吸附其上，该层之外是靠静电力吸引相反离子而形成的外部扩散层。胶体界面与溶液之间的电位叫做 ψ 电位，滑动表面与溶液之间的电位称 ζ 电位。 ζ 电位与颗粒电荷及双电层厚度有关。因为胶体颗粒的稳定主要由于静电力的作用，所以为了产生絮凝和沉降，就必须中和这种电荷。 ψ 电位不能量度，但 ζ 电位却可以测定，测定 ζ 电位可确定电荷大小以及稳定程度。 ζ 电位是用显微镜观察胶体颗粒穿过测试小室的迁移率来测定的，市场上有多种类型的仪器可供选用。水和废水的 ζ 电位大小平均为 -16 ~ -22 mV，变化范围在 -12 ~ -40 mV 之间。pH 值为 5.5~9.5 时， ζ 电位不受 pH 值影响。

当 ζ 电位为零时，凝聚效果最佳，称作等电点。一般 ζ 电位在 ± 0.5 mV 的范围内，都能有效地发生凝聚反应。 ζ 电位可以通过下列途径降低：① 降低决定电位的粒子浓度；② 投加相反电荷的离子；③ 增加溶液中离子浓度，压缩双电层中的扩散层。

由于工业废水中的胶体物质颗粒大多数都带有负电荷，所以加入高价阳离子可以降低 ζ 电位并导致产生凝聚作用。

凝聚是两种基本机制的结果：一是异向凝聚或叫做电动凝聚，即通过投加相反电荷的离子或胶体使 ζ 电位降至小于范德华引力的程度；二是同向凝聚，即胶态分子集结成团而聚

合成胶体颗粒。投加高价阳离子可以减小颗粒电荷和双电层的有效距离，因此可以降低 ζ 电位。混凝剂溶解后，其中的阳离子就与胶体颗粒带有的负电荷中和。这一过程发生在可见的絮凝体形成之前。这时候快速搅拌，对去除胶体外之包裹物很有效。接着就形成无数微小絮凝体。若在酸性介质中，这些微小絮凝体就吸附 H^+ ，从而带有正电荷，它也能中和并包裹胶体粒子。同向凝聚往往又简称絮凝。絮凝是使絮状胶体集结起来的过程。在这个阶段，表面吸附也起作用，起初未被吸附的胶体物质，此时被裹挟入絮团中。

2. 吸附 废水中含有一些难降解的有机物，这些有机物很难或根本不能用常规的生物法去除，例如ABS和某些杂环化合物。这些物质可用吸附法加以去除。

在相界面上，物质的浓度自动发生累积或浓集的现象称为吸附。吸附作用虽然可发生在各种不同的相界面上，但在废水处理中，主要利用固体物质表面对废水中物质的吸附作用。

吸附法就是利用多孔性的固体物质，使废水中的一种或多种物质被吸附在固体表面而去除的方法。具有吸附能力的多孔性固体物质称为吸附剂，而废水中被吸附的物质则称为吸附质。

根据固体表面吸附力的不同，吸附可分为物理吸附和化学吸附两种类型。

(1) 物理吸附 吸附剂和吸附质之间通过分子间力产生的吸附称为物理吸附。物理吸附是一种常见的吸附现象。由于吸附是由分子力引起的，所以吸附热较小，一般在 41.9 kJ/mol 以内。物理吸附因不发生化学作用，所以低温时就能进行。被吸附的分子由于热运动还会离开吸附剂表面，这种现象称为解吸，它是吸附的逆过程。物理吸附可形成单分子吸附层或多分子吸附层。由于分子间力是普遍存在的，所以一种吸附剂可吸附多种吸附质。但由于吸附剂和吸附质的极性强弱不同，某一种吸附剂对各种吸附质的吸附量是不同的。

(2) 化学吸附 化学吸附是吸附剂和吸附质之间发生的化学作用，是由于化学键力引起的。化学吸附一般在较高温度下进行，吸附热较大，相当于化学反应热，一般为 $83.7\sim 418.7\text{ kJ/mol}$ 。一种吸附剂只能对某种或几种吸附质发生化学吸附，因此化学吸附具有选择性。由于化学吸附是靠吸附剂和吸附质之间的化学键力进行的，所以吸附只能形成单分子吸附层。当化学键力大时，化学吸附是不可逆的。

物理吸附和化学吸附并不是孤立的，往往相伴发生。在水处理中，大部分的吸附往往是几种吸附综合作用的结果。由于吸附质、吸附剂及其他因素的影响，可能某种吸附是主要的。例如有的吸附在低温时主要是物理吸附，在高温时主要是化学吸附。

3. 膜分离法 利用隔膜使溶剂（通常是水）同溶质或微粒分离的方法称为膜分离法。用隔膜分离溶液时，使溶质通过膜的方法称为渗析，使溶剂通过膜的方法称为渗透。

根据溶质或溶剂透过膜的推动力不同，膜分离法可分为3类：(a)以电动势为推动力的方法有电渗析和电渗透；(b)以浓度差为推动力的方法有扩散渗析和自然渗透；(c)以压力差为推动力的方法有压渗析和反渗透、超滤、微孔过滤。其中常用的是电渗析、反渗透和超滤，其次是扩散渗析和微孔过滤。

膜分离法的特点是：

- ① 在膜分离过程中，不发生相变化，能量的转化效率高；
- ② 一般不需要投加其他物质，这可节省原材料和化学药品；
- ③ 膜分离过程中，分离和浓缩同时进行，这样能回收有价值的物质；
- ④ 根据膜的选择透过性和膜孔径的大小，可将不同粒径的物质分开，这使物质得到纯

化而又不改变其原有的属性；

⑤ 膜分离过程，不会破坏对热敏感和对热不稳定的物质，可在常温下得到分离；

⑥ 膜分离法适应性强，操作及维护方便，易于实现自动化控制。

四、其他方法

生物化工废水的处理技术，除了上述以外，还有气浮法、离子交换法、电渗析、反渗透、超滤等。

生物化工废水处理的主要方法和有效方法为生物处理法，本书第二章和第三章将对废水的生物处理法进行详细的介绍。