

生物絮凝剂 与絮凝技术

● 郑怀礼 等编著



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

生物絮凝剂与絮凝技术

郑怀礼 等编著



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

生物絮凝剂与絮凝技术/郑怀礼等编著. —北京:
化学工业出版社, 2003.11
ISBN 7-5025-4881-5

I. 生… II. 郑… III. 生物絮凝剂 IV. TQ47.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 096956 号

生物絮凝剂与絮凝技术

郑怀礼 等编著

责任编辑: 董琳

责任校对: 李林 王素芹

封面设计: 关飞

*

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

中国纺织出版社印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 11 1/4 字数 278 千字

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4881-5/X·345

定 价: 35.00 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

近年来，水处理技术发展十分迅速，涌现出各种各样的处理方法和理论。水的处理技术和方法中，絮凝法是最常用、最省钱、最重要的方法之一。在理论上，絮凝过程的研究已成为一门独立的新学科——絮凝科学。

在生活污水和各种工业废水中，常含有不同种类和数量的悬浮体和胶体。如采矿废水中含有大量无机矿物质悬浮体；炼焦煤气废水中含有焦油及悬浮体；机械加工废水中含有油脂及大量固体悬浮物；而造纸、制糖、染料行业和生活污水中则含有大量的有机微粒。这些悬浮物和胶体的大小在 $10^{-3} \sim 10^{-9} \text{ m}$ 范围内。由于这些微粒不是以分子状态分散在水中，所形成的体系具有很大的界面，属热力学不稳定体系。但这些颗粒自动凝聚成大颗粒并在水中沉淀出来的速度很慢，原因之一是水中的悬浮体及胶体表面大多带有电荷，颗粒间由于同性电荷的相斥而分散稳定，不互相聚集。对于这些废水的处理，一般都要先使这些溶胶和悬浮体脱稳，进而凝聚——絮凝成大颗粒而沉淀出来。它是给水与废水处理中广泛应用的方法。在给水处理中，凡地表水源的水厂，絮凝方法几乎是不可缺少的处理方法之一。在污水处理中，根据污水种类和性质，絮凝水处理方法可在任一处理阶段，与其他处理方法配合使用。在一些工业废水的三级处理中，也经常采用絮凝处理方法。絮凝处理方法主要是去除水体中的溶胶和悬浮体，包括无机物和有机物，同时也能部分地去除一些溶解性的杂质；此外，絮凝处理过程还可改善污泥的脱水性能。

近年来工业和生活污水的处理及沉渣的处置，更显著地扩大了絮凝剂的应用。从前生活污水几乎只进行机械和生物处理，现

在，作为这些方法的补充，絮凝法得到成功的采用。在新建的装置中，物理化学处理方法其中包括絮凝法，有的已完全取代了生物处理方法。在水处理方法中，絮凝法已成为最常用的重要方法之一。

由于絮凝在水处理中的重要作用，絮凝科学日渐发展成为一门重要的学科，围绕絮凝剂的制备、优化及使用产生了一系列的成就与问题。从最早使用的天然絮凝剂到初级合成 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 AlCl_3 及硅系列絮凝剂，再到现今聚合类絮凝剂如聚合氯化铝（PAC）、聚合硫酸铁（PFS）、聚丙烯酰胺（PAM）等以及即将到来的生物絮凝剂，人类使用絮凝剂的过程也会经历一个从天然到合成再到天然的循环。絮凝方法也由简单的搅拌发展到精确控制搅拌的各种边界条件，进而形成许多的絮凝理论。

在絮凝处理过程中，絮凝剂的种类、性质、品种的好坏是关系到絮凝处理效果的关键因素，是絮凝污染控制技术的关键部分和核心基础。因此，研究和开发高效低耗、安全无害的絮凝剂是实现絮凝过程优化的核心技术之一。

目前，絮凝剂用量极大（我国仅聚合氯化铝年用量就达 50 多万吨），并且每年以很高的百分比递增。因此研究和应用高效低耗、安全无害、无二次污染的絮凝剂是提高水环境质量和水污染控制科学技术水平的重要途径。目前所用的絮凝剂主要为无机絮凝剂和人工合成有机絮凝剂两大类。无机絮凝剂由于用量大、易产生二次污染，而且目前无机高分子絮凝剂又主要集中在无机铝盐絮凝剂方面，而 Al^{3+} 的环境问题日益突出，如老年痴呆症就与铝系絮凝剂的广泛使用有很大关系。大多数人工合成有机高分子絮凝剂的残留单体对人体健康有害，如目前广泛使用的聚丙烯酰胺。因此，絮凝剂的研究与应用水平都有待提高和创新。目前絮凝剂的研究、开发与应用应该向着高效低耗、安全无害、无二次污染的方向发展。当前新兴的第三代絮凝剂——生物絮凝剂具有絮凝性好、效果稳定、可生物降解、无二次污染、安全无害

等特性，可以克服无机絮凝剂和人工合成有机高分子絮凝剂本身固有的缺陷，最终实现无污染排放。生物絮凝剂是利用生物技术，通过细菌、真菌等微生物培养方法生产的，不存在二次污染，使用安全、方便。自 20 世纪 70 年代初，国外就对生物絮凝剂进行了研究，并在市场上有多种牌号的生物絮凝剂粉末制品和生物活性液销售，用于废水处理、快速清除下水道淤塞和解决污泥膨胀问题等。目前，生物絮凝剂的研究、开发与应用已成为当今世界絮凝剂领域的前沿和热点，其应用和研究的前景十分广阔。在水处理剂家族中，生物絮凝剂日益引人注目。随着生物技术的发展，在不远的将来，生物絮凝剂有可能廉价地大量生产和应用。因此，很有必要将生物絮凝剂的理论及相关技术完整化、系统化，以便指导生物絮凝剂的研究、开发和应用。但迄今为止，国内外还没有一部完整的、系统的关于生物絮凝剂的专著。因此，出版一本关于生物絮凝剂的专著，不论是对于生物絮凝剂的研究开发，还是对于生物絮凝的生产应用，都是一件极有意义和极富紧迫感的工作。

根据以上的宗旨，笔者尽可能全面地收集了国内外生物絮凝剂及其相关知识的资料，同时结合自己多年研究絮凝科学与技术的体会和经验，在此基础上，笔者撰写了本书。本书涉及生物絮凝剂的研究基础、开发应用、发展前景等各个方面。在撰写本专著过程中，作者力求理论联系实际和系统完整。但愿本书能对从事水处理事业的同行有所裨益。由于生物絮凝剂是一种全新的絮凝剂，相关资料相对不足，而且目前处于快速发展中，撰写生物絮凝剂的专著是一项崭新的工作。限于笔者的水平和学识，书中难免有缺陷和不足，敬请专家和读者批评指正。

本书既包括与生物絮凝剂相关的一些基本知识、基本原理和基本技术，也包括生物絮凝剂及其相关絮凝科学与技术的最新进展和前沿动态。

本书编著者有郑怀礼、钱力、张海彦、张峻华、相欣奕等，

全书由郑怀礼教授和钱力先生统一修改定稿。

本书若能起到抛砖引玉的作用，笔者将甚感欣慰。希望有更多、更好的水处理书籍、环境保护书籍出版。

编著者

2003 年 7 月于重庆大学

内 容 提 要

本书对生物絮凝剂及相关知识做了较全面的介绍,内容既包括与生物絮凝剂相关的一些基本知识、基本原理和基本技术,也包括生物絮凝剂及其相关絮凝科学与技术的最新进展和前沿动态。全书共分12章。第1章绪言。第2章水,内容包括水的结构,水的循环,废水的物理性质、化学性质。第3章絮凝技术,内容包括絮凝技术中的各种重要概念。第4章絮凝科学基础理论。第5章微生物学基础,内容包括细菌学、放线菌和真菌。第6章生物絮凝剂概况。第7章生物絮凝剂的制备。第8章生物絮凝剂产生菌的培养及其培养基。第9章生物絮凝剂的培养控制及其理化性质。第10章生物絮凝剂絮凝性质遗传学研究。第11章生物絮凝剂加工工程。第12章生物絮凝研究及应用现状。

本书内容丰富、取材新颖,很好地反映了生物絮凝剂的历史、现状和发展趋势,可供水处理、环境保护、给排水、水利工程、化学工程、应用化学等专业的研究人员、工程技术人员、管理人员、高校师生参考,也可作为环境科学、环境工程、市政工程、给排水、应用化学、化学工程等相关专业的研究生、本科生选作教学用书或教学参考书。

目 录

1 绪言	1
1.1 我国水资源概况与水环境污染现状	1
1.2 水处理方法简述	2
1.3 絮凝法——重要的水处理方法之一	5
1.4 絮凝剂的发展历史	6
1.5 絮凝剂品种分类	7
1.5.1 无机絮凝剂	8
1.5.2 有机高分子絮凝剂	9
1.6 我国絮凝剂的开发工作	12
1.7 我国絮凝剂发展中存在的问题	13
1.8 絮凝剂发展的新动向	14
2 水	16
2.1 水	16
2.1.1 水的结构和性质	16
2.1.2 水的循环	18
2.1.3 天然水系的组成和性质	20
2.2 废水的物理性质	24
2.2.1 温度	24
2.2.2 嗅和味	24
2.2.3 电导率	26
2.2.4 水的其他物理性质指标	26
2.3 废水的化学性质	29
2.3.1 酸度和碱度	29
2.3.2 水中的硬度	30

2.3.3	水中的氯化物·····	31
2.3.4	水的耗氧量·····	31
2.3.5	化学需氧量·····	32
2.3.6	水中的溶解氧·····	32
2.3.7	水的生化需氧量·····	33
2.3.8	水的其他化学性质指标·····	33
3	絮凝技术·····	34
3.1	絮凝技术中的重要概念·····	34
3.1.1	混凝·····	34
3.1.2	凝聚·····	34
3.1.3	絮凝·····	35
3.1.4	浑浊度·····	36
3.1.5	助凝剂·····	36
3.2	影响絮凝效果的因素·····	37
3.2.1	温度的影响·····	37
3.2.2	水体 pH 值的影响·····	38
3.2.3	絮凝剂的性质和结构的影响·····	39
3.2.4	絮凝剂投加量的影响·····	39
3.2.5	水力条件的影响·····	39
3.2.6	水中共存盐类的影响·····	39
3.3	絮凝剂的研究进展·····	40
3.3.1	无机高分子絮凝剂的研究进展·····	40
3.3.2	有机阳离子絮凝剂的研究进展·····	45
3.4	絮凝理论的研究进展·····	50
3.4.1	絮凝作用机理·····	50
3.4.2	絮凝效果·····	52
3.4.3	絮凝形态学·····	54
3.5	絮凝控制技术的研究进展·····	58
3.5.1	研制高效率混合反应器·····	58

3.5.2 智能化絮凝控制系统·····	59
4 絮凝科学基础理论 ·····	60
4.1 胶体化学基础·····	60
4.1.1 胶体分散体系·····	60
4.1.2 胶体的光学性质·····	61
4.1.3 胶体的动力学性质·····	62
4.1.4 胶体的电学性质·····	63
4.2 混凝作用机理·····	66
4.2.1 压缩双电层作用机理产生凝聚·····	69
4.2.2 吸附桥架作用产生絮凝·····	70
4.2.3 网捕作用产生絮凝·····	70
4.2.4 生物絮凝剂的作用机理·····	71
4.3 絮凝动力学·····	72
4.3.1 颗粒沉降特性·····	72
4.3.2 絮凝动力学·····	73
4.3.3 GT 值·····	75
5 微生物学基础 ·····	79
5.1 细菌学·····	79
5.1.1 细菌的形态和结构·····	79
5.1.2 细菌的生理·····	84
5.2 放线菌·····	88
5.3 真菌·····	89
6 生物絮凝剂概况 ·····	91
6.1 简介·····	91
6.2 生物絮凝剂的特点·····	93
6.3 生物絮凝剂的研究背景·····	95
6.4 絮凝微生物的种类·····	98
6.4.1 细菌·····	100
6.4.2 放线菌·····	101

6.4.3	真菌	101
6.5	絮凝微生物和生物絮凝剂的类型	102
6.5.1	生物絮凝剂类型	102
6.5.2	絮凝微生物的种群	103
6.5.3	培养条件与生物絮凝剂絮凝性能的关系	104
6.6	生物絮凝剂的成分结构分析和生物学研究	104
6.6.1	生物絮凝剂的主要组成	104
6.6.2	生物絮凝剂产生菌的遗传基因控制	105
6.7	生物絮凝剂的合成	106
6.7.1	生物絮凝剂的合成	106
6.7.2	影响生物絮凝剂合成的因素	107
6.8	生物絮凝剂的絮凝机理和絮凝效果	109
6.8.1	生物絮凝剂絮凝性能实验研究	109
6.8.2	生物絮凝剂的絮凝机理简介	109
6.8.3	生物絮凝剂的絮凝效果	111
6.8.4	阳离子对生物絮凝剂絮凝性能的影响	111
6.8.5	影响生物絮凝剂絮凝能力的因素	112
6.8.6	可被生物絮凝剂絮凝的物质	114
7	生物絮凝剂的制备	115
7.1	絮凝微生物的来源	116
7.1.1	活性污泥	116
7.1.2	土壤	120
7.1.3	直接购买	122
7.2	生物絮凝剂产生菌的筛选	122
7.2.1	生物絮凝剂产生菌种类	122
7.2.2	微生物纯种分离	125
7.3	微生物的生长特性	129
7.3.1	细胞生长特性	129
7.3.2	细胞培养过程动力学	129

7.4	微生物的营养	137
7.4.1	无机营养型	138
7.4.2	异养微生物	139
7.4.3	混合营养微生物	140
7.5	营养物进入细胞	144
7.5.1	单纯扩散	144
7.5.2	促进扩散	144
7.5.3	主动运输	145
7.5.4	基团转位	146
7.6	微生物与环境因素的关系	146
7.6.1	微生物与温度的关系	146
7.6.2	微生物与 pH 值的关系	147
7.6.3	氧化还原电位对微生物的影响	148
7.6.4	辐射对微生物的影响	148
7.7	生物絮凝剂的制备	153
7.8	生物絮凝剂的提取纯化	155
8	生物絮凝剂产生菌的培养及其培养基	159
8.1	培养基的组成	159
8.2	培养基的配制原则	164
8.3	培养基的种类和应用	166
8.3.1	培养基种类	166
8.3.2	培养基配制	169
8.4	培养介质的灭菌	171
9	生物絮凝剂的培养控制及其理化性质	176
9.1	影响生物絮凝剂合成的因素	176
9.1.1	培养基	176
9.1.2	培养基初始 pH 值	178
9.1.3	培养温度	179
9.1.4	水活度	180

9.1.5	通气量	180
9.1.6	培养时间	181
9.1.7	培养体积	181
9.2	影响生物絮凝剂絮凝能力的因素	182
9.2.1	絮凝率	182
9.2.2	生物絮凝剂絮凝性质的影响因素	183
9.3	生物絮凝剂检测方法	188
9.3.1	生物絮凝剂的微观结构	188
9.3.2	菌种的观察和鉴定	189
9.3.3	生物絮凝剂的生物学研究	192
9.3.4	生物絮凝剂的理化性质	194
10	生物絮凝剂絮凝性质遗传学研究	202
10.1	遗传转化——酵母菌遗传控制研究	202
10.2	基因突变和诱变育种	205
10.3	原生质体融合技术简介	211
11	生物絮凝剂加工工程	216
11.1	微生物细胞反应器——发酵罐工艺	216
11.2	生物絮凝剂的分离提纯	222
11.3	遗传学方法在生物絮凝剂生产中的应用	227
11.3.1	生物絮凝剂研制开发中的重点	228
11.3.2	生物絮凝剂的开发应用前景	228
12	生物絮凝剂研究及应用现状	230
12.1	水处理	232
12.1.1	废水中悬浮物 (SS) 的去除	232
12.1.2	废水脱色与除生化、化学需氧量	246
12.2	物质分离提纯	257
12.2.1	食品工业	257
12.2.2	重金属离子分离与选矿	267
12.3	絮凝工艺	278

12.4 生物絮凝剂的发展前景和趋势.....	281
附录一 国内外部分生物絮凝剂统计表.....	283
附录二 部分常用专业名词及简写中英文对照.....	292
附录三 部分微生物种属名词中英文对照.....	296
附录四 我国现行部分水标准.....	300
参考文献.....	339

1 绪 言

1.1 我国水资源概况与水环境污染现状

水，尤其是淡水，是维持生物生命的根本。水是资源的资源。地球表面绝大部分被水所覆盖，总量近 $1.38 \times 10^9 \text{ km}^3$ ；但有 97% 的水是海水，既不能饮用也不能用于灌溉。另外只有 3%（总量约为 $3.5 \times 10^7 \text{ km}^3$ ）的水是淡水；而淡水却只有 0.29%（总量约为 $1 \times 10^5 \text{ km}^3$ ）存在于河流和湖泊之中，只有这部分水才是目前人类赖以生存的根本。因此，水是基础性自然资源，又是战略性经济资源。

长期以来，人们认为水“取之不尽，用之不竭”。近几十年来，人们开始认识到地球水资源的匮乏已经到了不容忽视的程度。

我国是水资源短缺和污染比较严重的国家之一。1993 年全国总取用水量与 1980 年相比增加 18.43%，达到 $5.255 \times 10^{11} \text{ m}^3$ ，人均用水量为 450 m^3 。用水结构发生很大转变，自 1980 年以来，全国农业灌溉和农村生活用水（统称农村用水）基本持平，而工业用水和城镇生活用水则有较大的增长。

1993 年黄、淮、海河三流域人均占有水资源量分别为 543 m^3 、 500 m^3 和 351 m^3 ，而人均用水量为 393 m^3 、 301 m^3 和 347 m^3 。国外学者认为，人均占有水资源量 1000 m^3 是实现现代化的最低标准，从现状和未来发展来看，我国北方黄、淮、海河三流域要达到人均占有水资源量 1000 m^3 是极其困难的，即使要达到 500 m^3 也需进行很大的投入。

从全国情况看，目前城市缺水严重，已造成严重的经济损失和社会环境问题。缺水城市分布将由目前集中在三北（华北、东

北、西北)地区及东部沿海城市逐渐向全国蔓延。

我国长年平均降雨量为 $2.67 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{km}$, 是世界平均值的 81%, 但每年以约 12.7mm 的速度在减少。人均水资源仅为世界的 1/4, 列世界第 109 位。我国 600 多个城市中, 有 300 个城市缺水, 50 多个城市严重缺水。有 180 个城市平均日缺水 $1.2 \times 10^7 \text{ m}^3$, 相当于全国城市公共自来水供水能力的 1/5。我国年用水量每年以 10% 的速度增长, 而国家投资的增长速度仅为 7%, 只能满足 60%。随着人口的增加, 我国水资源承载能力还将面临更为严峻的考验。据估计, 到本世纪中叶, 我国总用水量将由目前的 5000 多亿立方米增加到 8000 多亿立方米, 占我国可利用水资源的 28%。水危机将是 21 世纪影响我国经济可持续发展的第一制约因素。

一方面是水资源的严重匮乏; 另一方面水环境却又受到严重的污染。据 2000 年中国环境状况公报显示: 2001 年, 我国工业和城市生活废水排放总量为 428.4 亿吨, 其中工业废水排放量为 200.7 亿吨, 城市生活污水排放量 227.7 亿吨。废水中化学需氧量 (COD) 排放量 1406.5 万吨, 其中工业废水中 COD 排放量 607.5 万吨, 生活废水中 COD 排放量 799 万吨。1999 年, 我国工业废水处理率为 85.6%。我国主要河流有机污染普遍, 面源污染日益突出。松花江水质尚可, 珠江、长江水质总体良好, 辽河、海河污染严重, 淮河水质较差, 黄河水质不容乐观。主要湖泊富营养化严重。全国多数城市地下水受到一定程度的点状和面状污染, 地下水水质污染有逐年加重的趋势。

水资源的匮乏和水环境污染已成为我国乃至全球所面临的危机之一。要解决水资源短缺问题, 除节约用水外, 加强对污水的处理是目前亟待解决的问题。

1.2 水处理方法简述

现代水处理技术按原理可分为物理处理法、化学处理法和生