

红霉素生产中碳元素衡算剖析

安强华 卢君佳 俞杭 孙齐鸣 胡怀修

(南通市环保监测站)

(南通生化厂)

摘 要

本文采用元素衡算的方法,对南通生化厂红霉素生产进行了碳元素的衡算。导出了生产中各种流失物质的排放系数。为发展红霉素生产、减少原材料损失、治理三废污染提供了依据。

红霉素(Erythromycin)是1952年从红色链霉菌(*S. erythreus*)培养液中分离出来的一种碱性多组分抗生素,其中红霉素A为主要有效成份,其分子式为 $C_{37}H_{67}O_{13}N$,分子量为733.91,碳元素占分子量的60.50%。

碳元素既是红霉素产生菌生命活动的能源,又是构成菌体细胞抗生素和其他代谢产物的物质基础。不同的微生物由于酶系统有差别,对碳源的利用选择性,其分解程度和代谢途径也有差异。红色链霉菌以葡萄糖作为主要碳源,其次是淀粉。但是,在特殊情况下(如碳源物质贫乏时)蛋白质水解产物也可作为碳源。

一、红霉素生产流程及流失物状态

红霉素生产工艺包括微生物发酵和化工提取两大过程。

1. 发酵工艺

发酵工艺可以分为一级种子罐培养、二级种子罐扩大培养和大罐发酵三个工段。流失物有一级种子罐、二级种子罐、发酵罐洗水和发酵排气。洗水中有红霉素单位、菌丝体、蛋白质、糖等流失物,排气中主要是二氧化碳和少量挥发性有机酸、 NH_3 等。

2. 提炼工艺

提炼工艺分为板框压滤、丁酯萃取、成盐、转化结晶、烘干包装、回收六个工段。板框压滤工段的流失物有滤渣和板框洗水;丁酯萃取工段的流失物有丁抽废水和醋酸丁酯气体;转化工段的流失物有转化废水、丙酮废水、丙酮气体;烘干包装工段的流失物有红霉素粉尘;回收工段的流失物有跑、冒、滴、漏流失的醋酸丁酯及丙酮,以及回收后的废水。以上各工段流失的滤渣、洗水、废水中均含有红霉素单位、菌丝体蛋白质、糖等物质。

二、衡算原理及方法

以一定时间内投入红霉素生产系统的原材料总消耗为基础,根据定组成定律,对投料进行二折(折纯、折元素),算出投料中碳元素总量。依据物质不灭定律计算碳元素的流失量。

$$C_B = C_A + C_{pa} \quad (1)$$

式中

C_A —流失物中碳元素总量

C_B —投料折碳元素量

C_{pa} —进入红霉素成品的碳元素量

$$C_A = C_{Aa} + C_{Ab} \quad (2)$$

式中

C_{Aa} —有组织排放物中碳元素量

C_{Ab} —无组织排放物中碳元素量

$$C_{Aa} = C_{A\text{废气}} + C_{A\text{废水}} + C_{A\text{废渣}} + C_{A\text{粉尘}} \quad (3)$$

式中

$C_{A\text{废气}}$ —排放废气中碳元素量

$C_{A\text{废水}}$ —排放废水中碳元素量

$C_{A\text{废渣}}$ —排放废渣中碳元素量

$C_{A\text{粉尘}}$ —红霉素包装粉尘中碳元素量

$$C_{Ab} = C_{A\text{跑}} + C_{A\text{冒}} + C_{A\text{滴}} + C_{A\text{漏}} \quad (4)$$

式中

$C_{A\text{跑}}$ 、 $C_{A\text{冒}}$ 、 $C_{A\text{滴}}$ 、 $C_{A\text{漏}}$ 为跑、冒、滴漏中碳元素量

1. 红霉素生产投入—产出一流失量的总衡算

1) 总碳投入量

生产红霉素的原料计十九余种,其中含碳化合物有15种,作为主要碳源的有葡萄糖和淀粉二种。

1982年红霉素生产中消耗含碳原料2217.1068吨,根据二折原理实际投入碳元素1066.4996吨(见表1)。

2) 进入红霉素成品中的碳元素量

全年生产红霉素9.1416吨(十亿单位),按60.50%折率计算,进入成品中碳元素的量为5.5307吨,占投料碳元素总量的0.52%。

3) 总碳流失量

按(1)式计算,得全年总流失量折碳1060.9689吨,占投料中碳元素总量的99.48%。

表 1 红霉素生产系统投料含碳量统计表

原料名称	年消耗量 (吨)	折 率*(%)	折碳元素量(吨)
淀 粉	632.3100	27.14	171.6163
葡 萄 糖	14.1700	29.75	4.2159
黄豆饼粉	159.4900	41.07	65.5025
花生饼粉	33.7300	38.61	13.0232
豆 油	11.8800	78.24	9.2949
玉 米 浆	8.5000	24.20	2.0570
酵 母 粉	18.2800	40.46	7.3961
蛋 白 脲	9.5830	41.43	3.9702
丙 酸	23.4000	48.65	11.2703
丙 酮	83.4240	60.36	50.3547
601 洗涤剂	8.7759	50.29	4.4134
乳 酸	3.9100	33.38	1.3052
碳 酸 钙	29.0703	11.71	3.4041
丁 酯	1192.1100	60.26	718.3364
泡 敌	0.6033	51.43	0.3103
合 计	2217.1068		1066.4996

* 另文论述。

其中回收醋酸丁酯 1019.8300 吨, 折碳 633.0085 吨; 回收丙酮 31.7735 吨, 折碳 19.7218 吨。故实耗原料折碳 407.6025 吨, 占投料总碳的 38.24%(见表 2)。

表 2 红霉素生产中碳元素衡算表

投入量 (吨/年)	成 品		流 失				
	成品量	占投料	总流失	回	收	实 际 流 失	
	(吨/年)	(%)	(吨/年)	回收量 (吨/年)	回收率 (%)	流失量 (吨/年)	占投料 (%)
1066.4996	5.5307	0.52	1060.3328	652.7303	61.56	407.6025	38.24

2. 碳元素流失总量的测算

1)、产品中碳元素流失量

根据红霉素车间提供数据, 代入下式:

$$P = \mu V_n \quad (5)$$

式中

P—红霉素产出量

μ —发酵单位

V—平均放罐体积

n—一年放罐数

从计算结果可知,1982年红霉素产出量为13.9117吨,而实产成品9.1416吨,故流失量为4.7701吨,折碳元素2.8859吨(表3)。

表3 红霉素产品的投入——产出——流失的衡算表

工 段 \ 项 目		红霉素投入量及收率		产 品 流 失		
				形态及排放量		平均效价
		(吨/年)	(%)	形 态	(吨/年)	(u/ml)
发 酵		13.9117	99.02	发酵罐洗水	1424.0000	90.00
提 炼	板框过滤	13.7750	86.87	滤 渣	1424.0000	1190.00
	醋酸丁酯萃取	11.9665	87.16	丁抽废水	6984.5380	*219.99
	乳酸盐结晶	10.4300	98.52	丁抽分水	71.2000	2030.00
	转化	10.2754	99.56	转化废水	21.3600	1964.00
	回收	10.2306	90.23	丙酮废水	250.0000	*4000.00
炼	烘干包装	9.2306	99.04	红霉素粉尘	356批	*0.2500kg
	红霉素商品	9.1416				
总 收 率			65.71			
合 计						

工 段 \ 项 目		产 品 流 失				
		校正系数	校 正 值	折 碳 元 素 量		占产品流失量
				(吨/年)	折率(%)	
发 酵		1.0662	0.1367	60.50	0.0827	2.86
提 炼	板框过滤	1.0662	1.8085	60.50	1.0941	37.91
	醋酸丁酯萃取	1.0000	1.5365	60.50	0.9296	32.21
	乳酸盐结晶	1.0662	0.1546	60.50	0.0935	3.28
	转化	1.0662	0.0448	60.50	0.0271	0.93
	回收	1.0000	1.0000	60.50	0.6050	20.96
炼	烘干包装	1.0000	0.0890	60.50	0.0538	1.86
	红霉素商品					
总 收 率						
合 计			4.7701		2.8859	100.01

* 理论推算值,不校正。

2)、非产品中碳元素流失量

$$C_{A非} = \sum_{i=1}^n (C_{Ai} - C_{pbi}) + C_{A气} + C_{A回} + C_{A无机} \quad (6)$$

式中

$C_{A非}$ —非产品中碳元素流失量

$C_{A气}$ —气态流失的碳元素量

C_{Ai} —各排口流失物中碳元素量(不包括气态及无机碳流失)(见表4)

C_D —回收物质折碳元素量

C_{pbi} —各排口流失产品中碳元素量

$C_{A无机}$ —无机碳流失量

表4 红霉素生产中碳元素流失量衡算表

工 段	流失物形态及数量		COD 测 算				
	形 态	(吨/年)	平均浓度 (毫克/升)	折碳 (%)	折净量 (吨/年)	校正 系数	校正值 (吨/年)
发 酵	一级种子培养一级罐洗水	178.00	659.4	0.0279	0.0497	1.2320	0.0612
	二级种子培养二级罐洗水	712.00	301.4	0.0127	0.0904	1.2320	0.1114
	发 酵 发酵罐洗水	1424.00	2647.8	0.1120	1.5949	1.2320	1.9649
提 炼	板框过滤 滤 渣	1424.00	168900.00	7.1445	101.7377	1.2320	125.3408
	板框洗水	7120.00	1428.00	0.0604	4.3005	1.2320	5.2982
	醋酸丁酯萃取 泡罩塔废水	7055.7380	22446.7	0.9495	66.9942	1.2320	82.5369
	乳酸盐结晶 丁抽分水	71.2000	(进入泡罩塔)				
	转 化 转化废水	21.3600	224200	9.4837	2.0257	1.2320	2.4957
	回 收 丙酮废水	250.00			(6.6870)*	1.0000	6.6870
	烘干包装 红霉素粉尘	365批	0.25kg		(0.0538)*	1.0000	0.0538
	无机碳				1.2870	1.2320	1.5856
合 计					178.0801		226.1355

* 理论推算值, 不必校正。

$$C_{Ai} = 0.423 C_i Q_i R_i \quad (7)$$

式中

0.423—COD 折碳系数(根据16种有关有机物计算得)。

C_i —各排口废水废渣实测 COD 浓度(重铬酸钾法)

Q_i —各排口废水和废渣量

R_i —各排口废水中碳实测值校正系数

$$C_{pbi} = 0.605 \mu_i Q_i R_i \quad (8)$$

式中

μ_i —各排口废水废渣中实测红霉素单位

R_E —各排口实测红霉素值校正系数

①菌体蛋白流失量的测算(表5)

表5 红霉素生产中蛋白质流失量衡算表

项 目 工 段		流失形态及数量		全 氮			
		形 态	(吨/年)	实测浓度 (%)	折总氮 (吨/年)	校正系数	校正值 (吨/年)
发 酵	一级种子培养	一级罐洗水	178.00	0.0008	0.0014	1.1717	0.0016
	二级种子培养	二级罐洗水	712.00	0.0008	0.0057	1.1717	0.0067
	发 酵	发酵罐洗水	1424.00	0.0077	0.1090	1.1717	0.1277
提 炼	板框过滤	滤 渣	1424.00	1.0660	15.1798	1.1717	17.7862
		板框洗水	7120.00	0.0150	1.0680	1.1717	1.2514
	醋酸丁酯萃取	泡罩塔废水	7055.7380	0.0295	2.0814	1.1717	2.4388
	乳酸盐结晶	丁抽分水	71.2000	(进入泡罩塔)			
	转 化	转化废水	21.3600		0.0009*	1.0000	0.0009
	回 收	丙酮废水	250.00		0.0191*	1.0000	0.0191
	烘干包装	红霉素粉尘	356批		0.0017*	1.0000	0.0017
合 计					18.4676		21.6341

项 目 工 段		氮 流 失 形 态 及 数 量					
		蛋 白 质				NH ₃ —N	红霉素氮
		占总流失氮 (%)	氮 (吨/年)	折蛋白质 (吨/年)	折 碳 (吨/年)	吨 年	(吨/年)
发 酵	一级种子培养	0.01	0.0013	0.0081	0.0041	0.0003	0.0000
	二级种子培养	0.03	0.0065	0.0406	0.0207	0.0002	0.0000
	发 酵	0.59	0.1227	0.7669	0.3911	0.0024	0.0026
提 炼	板框过滤	82.30	17.7517	110.9481	56.5835	0.0000	0.0345
		5.79	1.2514	7.8213	3.9889	0.0000	0.0000
	醋酸丁酯萃取	11.28	2.2472	14.0450	7.1630	0.1623	0.0293
	乳酸盐结晶						0.0030
	转 化	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0009
	回 收	0.09	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0191
	烘干包装	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0017
合 计		100.09	21.3808	133.6300	68.1513	0.1652	0.0911

* 理论推算值, 不校正。

$$C_{N\text{蛋}} = (N_{\text{总}} - N_{\text{NH}_3} - N_E) \times 3.1875 \quad (9)$$

式中

$C_{N\text{蛋}}$ —菌体蛋白流失的碳元素量

$N_{\text{总}}$ —用凯氏法测废水废渣中的总氮量

N_{NH_3} —纳氏比色法测废水中的氨态氮量

N_E —流失产品中的氮量

3.1875—以菌体蛋白中的氮折碳元素量的折碳系数。

②总糖的测算

总糖采用费林氏法(加酸水解)进行测定。主要包括单糖、双糖和少量的纤维素。

1982年总糖流失量 106.2333 吨,折率 40.00%(以葡萄糖计)折碳 42.4933 吨(表6)。

③酯酸丁酯、丙酮流失、回收量的测算

由于缺乏测定手段,只能根据工艺流程,采用理论推算方法。

酯酸丁酯:投入量 1157.3004 吨(已折纯),折碳 718.3364 吨;回收 1019.8300 吨,折碳 633.0085 吨;总流失 137.4700 吨,折碳 85.3276 吨;其中气态流失 68.6000 吨,折碳 42.5800 吨;液态流失 68.8700 吨,折碳 42.7476 吨。

丙酮:投入量 81.1298 吨(已折纯),折碳 50.3573 吨;回收 31.7735 吨,折碳 19.7218 吨;总流失 49.3563 吨,折碳 30.6355 吨;其中气态流失 36.2419 吨,折碳 22.4953 吨;液态流失 13.1145 吨,折碳 8.1401 吨。

④无机碳的测算: 发酵排气中碳元素流失量的测算: 发酵排气中碳元素主要以 CO_2 排出。根据发酵排气标准状况下的总体积 104720 米³。废气中 CO_2 实测浓度 0.5% 与本底浓度 0.03% 之差值 0.47%、 CO_2 的折碳系数 27.27% 以及年生产罐批数 356 计算得 1982 年发酵排气中碳元素流失总量为 93.8665 吨。

发酵放罐液无机碳的测算: 按工艺要求,为使发酵液 pH 值保持在 6.6~7.2,需加入碳酸钙作缓冲剂,其排放物一部分以 CO_2 排出,剩余部分从各排口和滤渣中流失。由于发酵放罐液中有色素干扰,用比色法或容量法测定比较困难,因此选用气量法进行测定。



根据实测的 CO_2 体积计算得 1982 年废水、废渣中流失的无机碳为 1.2870 吨、折合碳酸钙 10.7245 吨。

3. 求校正系数

$$R_c = \frac{C_B - C_{pA} - C_D - C_F}{C_{A1} + C_{A2} + C_{A3} + C_{A4}} \quad (10)$$

式中

R_c —碳元素实测值校正系数

C_B —投入碳元素量

C_{pA} —进入成品碳元素量

C_D —回收物质折碳元素量

C_F —理论推算值(丁酯、丙酮气态流失量、红霉素粉尘流失量等)

C_{A1} —发酵排气中实测碳元素流失量

C_{A2} —废水中实测碳元素流失量

C_{A3} —废渣中实测碳元素流失量

C_{A4} —放罐样中无机碳实测总量

同理,用(10)式,可求得其他各实测值的校正系数。利用校正系数,可消除衡算中的误差,求得校正值。

三、衡算结果及剖析

1. 流失物总量剖析

红霉素生产中,碳元素的流失量占投碳量的 99.48%。回收碳元素 652.7303 吨,回收率 61.56%,实际流失量为 407.6025 吨,占投料的 38.24%。流失物中分产品流失、非产品流失两类。非产品流失中有糖、菌体蛋白质、醋酸丁酯、丙酮、乳酸、无机盐等。现分别剖析如下:

1) 产品流失

1982 年发酵罐生成红霉素 13.9117 吨,实际出厂成品红霉素 9.1416 吨,流失 4.7701 吨。其中滤渣带走 1.8050 吨,占 37.91%;丁抽废水带走 1.5365 吨,占 32.21%;废丙酮中带走 1.0000 吨,占 20.96%;不足 10%的产品由其余各排口流失。流失产品折碳 2.8859 吨,分别占总流失和实际流失碳的 0.27%和 0.71%。

2) 非产品流失

红霉素生产中非产品流失折碳 1057.4469 吨,占总流失的 99.73%。

①菌体蛋白质流失量

红霉素生产中,流失的含氮化合物主要是菌体蛋白质。经衡算全年流失 133.6300 吨,折碳 68.1513 吨。其中滤渣带走的量最大为 110.9481 吨,占 83.03%;泡罩塔废水带走 14.0450 吨,占 10.51%;板框洗水带走 7.8213 吨,占 5.85%;其他排口的流失量极微,仅占 0.6% 左右。

②总糖流失量

红霉素生产中流失的糖类主要是葡萄糖,少量的双糖和纤维素等。经衡算糖的流失总量为 106.2333 吨,折碳 42.4933 吨,其中以泡罩塔废水带走的最多,计 86.7886 吨,占 81.70%;滤渣带走 14.2400 吨,占 13.40%;板框洗水带走 4.2627 吨,占 4.01%;其余 0.89%由其他排口流失。

③其他流失物质

醋酸丁酯、丙酮、乳酸等流失物。由于监测手段限制,采用理论推算。醋酸丁酯液态流失主要从泡罩塔废水中流失;丙酮的液态流失主要从转化废水中流失;乳酸全年流失 3.91 吨,折纯 3.2629 吨,主要从转化废水中流失;另外泡敌、601 洗涤剂作为消泡剂不参加反应,均由各排口废水中排出。

2. 流失物形态及去向剖析

1) 废气流失

以废气形式流失的含碳物质 CO_2 、醋酸丁酯、丙酮、红霉素粉尘及极少量的有机酸等,年流失量折碳 180.7726 吨,占总流失的 17.05%,占实际流失量的 44.35%。其中从发酵废气中排出的 CO_2 每年 424.0686 吨,折碳 115.6435 吨,占总流失的 10.91%,占实际流失量

的 28.33%。从提炼各工段挥发醋酸丁酯 68.60 吨,折碳 42.5800 吨;从转化工段和红霉素湿粉烘干工段挥发的丙酮有 36.2419 吨,折碳 22.4953 吨;在烘干包装过程中以粉尘形式或从空气中流失的红霉素 0.0889 吨,折碳 0.0538 吨。

2) 废水流失

废水年排放量 106.095 万吨,其中碳流失 107.0197 吨,占总流失的 10.09%,占碳元素实际流失量的 26.26%(表 7)

3) 废渣流失

红霉素渣年排放量 1424 吨。含水量 73.50%,折干渣 377.3600 吨,折碳 120.4155 吨,占总流失量的 11.36%;占碳元素实际流失量的 29.54%。大部分送厂外填沟(表 8)

表 7 红霉素生产废水中含碳物质(吨/年)

名 称	基准物质	折碳量
蛋 白 质	22.6819	11.5678
总 糖	91.9933	36.7973
醋酸丁酯	68.8700	42.7476
601洗涤剂	8.3371	4.4134
丙 酮	13.1145	8.1401
乳 酸	3.2629	1.3052
泡 敌	0.5731	0.3103
红 霉 素	2.8726	1.7379
合 计	211.7054	107.0196

表 8 红霉素滤渣中含碳物质种类(吨/年)

名 称	基准物质	折 碳 量
蛋 白 质	110.9811	56.5835
总 糖	14.2400	5.6960
脂 肪	37.7400	29.4598
碳 酸 钙	13.2133	1.5856
红 霉 素	1.8052	1.0941
核 酸	2.1132	0.7396
其 它		25.2568
合 计		120.4155

四、红霉素生产中含碳物质的排放系数(表 9)

实际流失量与成品量之比则为该流失物的排放系数(吨/吨成品)。

$$K_c = \frac{C_H}{P_s} = \frac{407.6025}{9.1416} = 44.5877$$

式中

K_c —碳元素排放系数

C_H —碳元素实际流失量

P_s —红霉素成品量

$$K_{COD} = \frac{G_G}{0.423 \times P_s} = \frac{107.0197}{0.423 \times 9.1416} = 27.6759$$

式中

K_{COD} —COD 排放系数

C_c —废水中有机碳流失量

0.423—COD 折碳常数

$$K_E = \frac{4.7701}{9.1416} = 0.5218$$

式中
K_E—红霉素排放系数

表 9 红霉素生产中各种流失物质和流失物折碳的排放系数(吨/吨成品)

流失物名称	流失物 排放系数	流失物折 碳排放系数	流失物名称	流失物 排放系数	流失物折 碳排放系数
碳 元 素	44.6572	／	丙 酮	5.3991	3.3512
红 霉 素	0.5218	0.3157	乳 酸	0.4277	0.1428
蛋 白 质	14.6178	7.4551	脂 肪	4.1284	3.2226
总 糖	11.6209	4.6484	601洗涤剂	0.9120	0.4828
碳 酸 钙	1.4454	0.1734	泡 敌	0.0627	0.0339
二氧化碳	46.3889	12.6502	红霉素渣	41.2794	13.7110
醋酸丁酯	15.0083	9.3157	液相COD	27.6759	11.7069

在单罐产量不变、增加罐批产量时，排放系数是一个常数。在不增加罐批产量，提高单罐产量时，排放系数明显变小，反之则增大。

五、流失物毒性及环境影响剖析

1. 废气

红霉素生产所排废气中的 CO₂、醋酸丁酯、丙酮等，据报道，当空气中含有 300mg/m³ 醋酸丁酯或400mg/m³ 的丙酮浓度时，对人的气管、眼、鼻、喉部产生严重刺激。长期吸入会产生呼吸道萎缩，贫血、嗜睡、头痛等中毒性症状。从衡算剖析可见，红霉素提炼车间空气中的醋酸丁酯、丙酮浓度，已远远超过国家规定的最高允许浓度，必然导致厂区附近空气的污染。

2. 废水

红霉素生产年排出的 106.095 万吨废水，含有大量的醋酸丁酯、丙酮、蛋白质、脂肪、糖等。污染物质折碳 107.0197 吨，折 COD（铬法）253.0017 吨，废 水 COD 浓度达 238.47 mg/L，其量超出地面水标准 24 倍左右，对纳污河道造成严重污染。

3. 废渣

红霉素滤渣没有回收利用，填入厂外沟坑等，对环境造成污染。

六、结 语

本文通过对红霉素生产中碳元素衡算，分析了含碳流失物的形态、数量、分布和去向，为发展红霉素生产，控制产品流失，提高资源利用率和综合防治环境污染提供了依据。因此本衡算对实行和加强现代化的企业管理和环境管理有一定的参考价值。

本工作承南通市环保局局长陈猷翔和周锦明、吴伏龙、马雪莉、王瑞青等工程师指导和帮助，特此致谢！

参 考 文 献

- [1] 《抗生素工业生产》中国医药公司《抗生素工业生产》编写组 1981.9.
- [2] 《水和废水标准检验法》中国建筑工业出版社 1978.12.
- [3] 《土壤农化分析》[美]捷克逊著.李庆逵等译 科学出版社 1964.4.
- [4] 《饲料学》[日]森本宏著 常瀛生译 农业出版社出版 1981.1.
- [5] 《家畜饲料标准与饲料营养价值表》内蒙古农牧学院畜牧系编 1981.3.
- [6] Sung Kyun Kim, et. al. "Enexgy Intensity of the Japanese Economic Activities in 1975 and Analysis of Energy Flow through the Industries", The Journal of Earth Sciences Vol. 28. Dec 1980

An Analysis of the Carbon Balance Calculation in the Erythromycin production System

An Qinghua, Lu Junjia, Yu Hang, Sun Qiming and Hu Huixiu

ABSTRACT

The method of element balance calculation was applied in the case of the element carbon in the process of erythromycin production in Nantong Biological Biochemical Factory, and so the drainage coefficients of various materials leaking in the process were deduced. The data, when further developing the production of erythromycin desired, can be well relied on for the purpose of reduction of the expenditure of raw materials and prevention or control of the pollution caused by waste gas, waste water and industrial residue.