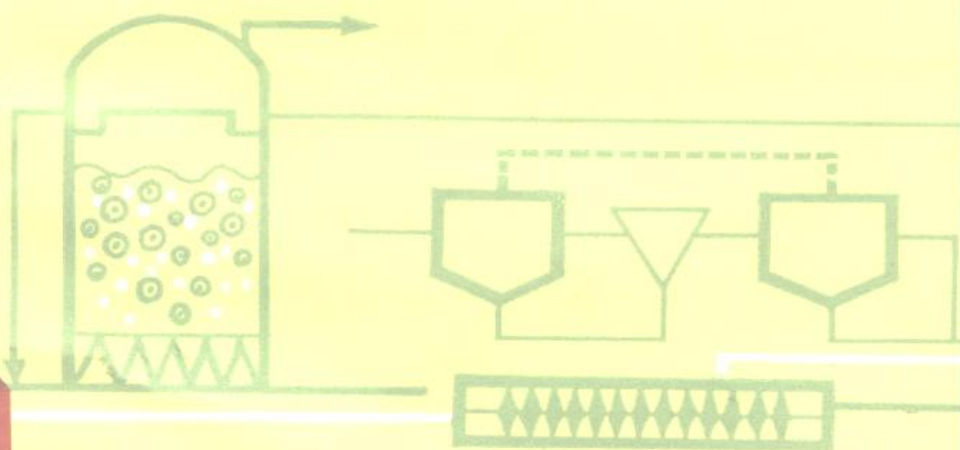


工业废水处理的厌氧消化过程

S.M.斯特罗纳奇

[英] T. 拉 德 著

J.N.莱 斯 特



中国环境科学出版社

工业废水处理的 厌氧消化过程

〔美〕 S.M. 斯特罗纳奇 T. 拉德 J.N. 莱斯特 著
李敬 金增林 译
钱 易 校

中国环境科学出版社

1989

内 容 简 介

本书全面综述了厌氧消化的理论基础,包括微生物学、生物化学基础,环境因素的影响,有毒物质的影响及最新研究成果;论述了各种不同的厌氧消化新工艺及其应用于工业废水处理中的特性、优点与局限性;并讨论了各种类型的厌氧反应器的成本-效益和效率问题,有助于推广和应用。

本书可供从事环境工程的科技人员及有关大专院校师生参考。

S. M. Stronach T. Rudd J. N. Lester
**Anaerobic Digestion Processes
in Industrial Wastewater Treatment**

Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1986

工业废水厌氧消化过程

~~作者~~ S. M. 斯特罗纳奇

T. 拉德 著

~~作者~~ J. N. 莱斯特

~~作者~~ 金德利

校 房 校

责任编辑 杨吉林

中国环境科学出版社出版

北京崇文区东兴隆街69号

新城县书刊商标印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1989年2月第 一 版 开本 787×1092 1/32

1989年2月第一次印刷 印张 7 1/2

印数 1—3100 字数 158千字

ISBN 7—80010—469—9/X · 251

定价: 2.50元

译 者 的 话

近30年来,厌氧消化过程微生物学、生物化学的研究工作取得了很大进展,涌现出一系列厌氧消化新工艺,并日益广泛地应用于废水处理,特别是工业废水处理方面。厌氧消化过程与好氧生物处理法相比较,具有不消耗能源和能产生能源的突出优点,有着十分广阔的应用前景。本书较全面地综合了在厌氧消化过程微生物学、生物化学等方面的最新研究成果,介绍了各种不同的厌氧消化新工艺及其应用于工业废水处理的特性,包括其优点与局限性。在我国急需大力发展厌氧消化技术以控制水环境有机污染的今天,本书的出版必将起积极的作用。它对于我国环境保护科学技术界的科学工作者、工程技术人员、有关大专院校师生,都是一本极好的参考书。

本书1—5章由李敬翻译,6—11章由金增林翻译,全书由钱易校订。由于译者水平有限,译文中难免有错,请读者批评指正。

在翻译过程中曾得到俞毓馨、竺建荣和张忠祥同志的热情帮助,在此一并表示感谢。

译者

1987.12

前 言

在对工业废水和生活废水处理的厌氧消化过程的了解与具体应用中，已在生物、生化和技术方面取得了许多进展，阐明厌氧降解的机理使人们对废水转化的生物学参数能有更好的控制，技术上所取得的进步大大减少了需要的时间与土地面积，同时也增加了目前使用的各种工艺的效益和效率，以能使用的甲烷气的形式回收副产品日益可行。新的先进的厌氧反应器设计的进展，以及它们对高浓度废水的冲击负荷及毒性的越来越大的耐受性，已经使处理很多难分解的工业废水有了可能。本书讨论主要的厌氧生物反应器系统及其应用与局限性，以及厌氧废水处理过程中的微生物学和生物化学方面的有关问题。

S. M. 斯特罗纳奇

T. 拉德

J. N. 莱斯特

1986.9. 伦敦

目 录

1.	厌氧消化生物化学.....	(1)
1.1	基质利用与细菌生长动力学.....	(3)
1.1.1	COD通量和平均碳氧化态.....	(3)
1.1.2	细菌生长和生物动力学.....	(4)
1.1.2.1	细菌生长与单一基质的动力学.....	(4)
1.1.2.2	多基质系统.....	(9)
1.2	水解的动力学和生物化学.....	(10)
1.3	发酵和 β -氧化的动力学与生物化学.....	(13)
1.4	产甲烷动力学.....	(20)
	参考文献.....	(26)
2.	厌氧消化微生物学.....	(28)
2.1	厌氧消化池中的营养平衡.....	(28)
2.2	消化细菌的起源与性质.....	(30)
2.3	水解细菌.....	(33)
2.3.1	水解期间的终产物抑制.....	(38)
2.4	中间代谢.....	(38)
2.4.1	发酵细菌.....	(38)
2.4.2	β -氧化细菌.....	(42)
2.5	产甲烷细菌.....	(44)
2.6	其它细菌转化.....	(46)
2.7	厌氧生活.....	(47)
	参考文献.....	(48)
3.	生物体的形成.....	(51)

3.1	附着.....	(52)
3.1.1	DVLO理论	(55)
3.1.2	界面自由能和附着.....	(55)
3.1.3	与附着有关的变形.....	(56)
3.2	生物膜形成.....	(57)
3.3	絮体的形成.....	(61)
3.4	颗粒的形成.....	(66)
3.5	天然多聚物的截留作用.....	(69)
3.6	微生物量和活性的估计.....	(70)
	参考文献.....	(73)
4.	环境因素的影响.....	(76)
4.1	温度.....	(76)
4.2	氢离子浓度 (pH值)	(80)
4.3	物理参数.....	(82)
4.4	营养素.....	(85)
	参考文献.....	(90)
5.	厌氧消化中的有毒物质.....	(91)
5.1	挥发酸抑制.....	(91)
5.2	硫化物抑制.....	(94)
5.3	氨-氮抑制.....	(95)
5.4	重金属.....	(97)
5.4.1	厌氧消化中形成重金属络合物的影响	(97)
5.4.2	重金属对厌氧消化器细菌种群的影响	(99)
5.5	氰化物的影响.....	(102)
5.6	厌氧消化中的人工合成化合物与难分解	

	化合物·····	(103)
5.6.1	细菌系统对复杂有机物的反应·····	(105)
5.6.2	厌氧细菌对有害有机分子的反应·····	(112)
	参考文献·····	(117)
6.	单级非附着生物体反应器·····	(120)
6.1	连续搅拌反应池·····	(120)
6.1.1	设计和运行·····	(120)
6.1.2	工艺效率·····	(123)
6.2	接触法·····	(125)
6.2.1	设计和运行·····	(125)
6.2.2	工艺效率·····	(128)
6.3	升流式厌氧污泥床反应器·····	(130)
6.3.1	设计和运行·····	(130)
6.3.2	工艺效率·····	(133)
	参考文献·····	(136)
7.	单级固定膜滤池和接触工艺·····	(138)
7.1	厌氧滤池·····	(138)
7.1.1	设计和运行·····	(138)
7.1.2	工艺效率·····	(142)
7.2	生物转盘·····	(146)
7.2.1	设计和运行·····	(146)
7.2.2	工艺效率·····	(148)
7.3	有载体的接触反应器·····	(150)
7.3.1	设计和运行·····	(150)
7.3.2	工艺效率·····	(152)
7.4	混合的反应器·····	(153)
	参考文献·····	(154)

8.	单级固定膜膨胀工艺	(156)
8.1	膨胀床反应器	(157)
8.1.1	设计和运行	(157)
8.1.2	工艺效率	(161)
8.2	流化床反应器	(164)
8.2.1	设计和运行	(164)
8.2.2	工艺效率	(168)
	参考文献	(171)
9.	反应器设计的发展	(173)
9.1	改进	(173)
9.2	多级运行	(178)
9.3	两相消化	(182)
	参考文献	(188)
10.	厌氧生物反应器的起动	(189)
10.1	起动时养料的平衡和抑制	(189)
10.2	接种和负荷状态	(199)
10.3	流失	(194)
10.4	紊流和剪力	(200)
	参考文献	(202)
11.	经济问题	(204)
11.1	反应器类型和效率的比较	(204)
11.1.1	超负荷及间歇运行	(204)
11.1.2	对有毒物质冲击的耐受性	(208)
11.2	废水特性	(209)
11.3	费用分析	(215)
	参考文献	(221)
	缩略语表	(223)

1. 厌氧消化生物化学

尽管人们对厌氧降解各阶段的生化反应还没有完全弄清，但厌氧消化过程却已广泛地应用于污水和污泥的处理中。最初人们认为，可生物降解的有机固体转化成最终产物 CH_4 和 CO_2 的整个厌氧过程分三步进行，这三步是在消化器中同时发生的，即：

- 1) 不溶性的可生物降解多聚物的水解；
- 2) 由较小的可溶性有机分子生成酸；
- 3) 生成 CH_4 。

根据上述考虑，可认为可溶性有机物质消化中的限速步骤是由脂肪酸降解生成 CH_4 这一步。而对于污泥的整个厌氧消化来说，总的限速步骤决定于细菌的胞外酶对不溶性多聚物的水解。霍布森 (Hobson)^[1]描述了四种相互作用微生物反应：

- 1) 水解；
- 2) 发酵；
- 3) 产乙酸发酵过程的产物转化成 CH_4 ；
- 4) 气体发酵产物转化成 CH_4 。

消化过程期间在系统中发生的其它中间的相互有关的反应包括：类微生物形成、分泌对其它种类微生物的生长所必需的生长因子，以及由对另一种有抑制的物质将其与介质分离。古杰 (Gujer) 和曾德 (Zehnder)^[2]提出了高分子可降解有机物在厌氧条件下转化成 CH_4 和 CO_2 的六步系统

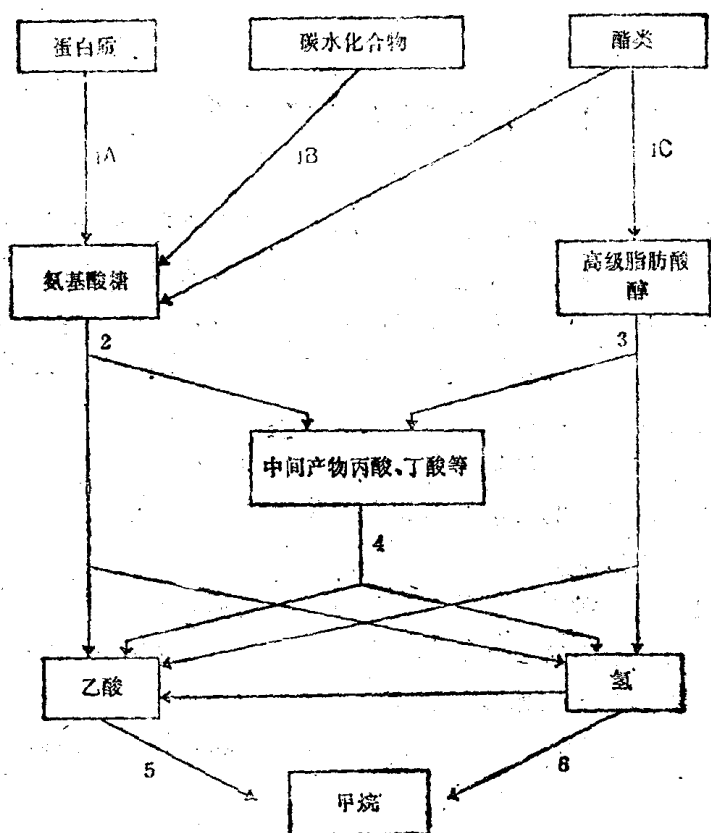


图 1-1 厌氧生物降解途径 (根据古杰和普德^[2]等人)

1. 水解; 2. 发酵; 3. 厌氧 (β) 氧化; 4. 厌氧氧化; 5. 乙酸脱羧
 $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$; 6. 氢氧化 $\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

(见图 1-1), 这些步骤是:

- 1) 蛋白质、脂类和碳水化合物的水解;
- 2) 糖和氨基酸的醇解;
- 3) 长链脂肪酸与醇类的厌氧氧化;
- 4) 挥发性脂肪酸等中间产物的厌氧氧化 (乙酸除

外);

5) 乙酸转化成 CH_4 ;

6) H_2 转化成 CH_4 。

根据伊斯特曼 (Eastman) 和弗格森 (Ferguson)^[13] 的看法, 脂类不能在消化过程的第一步, 而是在挥发酸发酵这一步中得到水解。

要确定复杂的不溶性可生物降解分子进行厌氧消化的限速步骤是很难的, 这种生物多聚物的降解速率不仅取决于它们的结构及取代基团, 而且也取决于消化池中存在的细菌种类以及它们在一定的进水流量及反应器的温度和pH值条件下进行基质转化的效率。卡斯帕 (Kaspar) 和沃尔曼 (Wuhrmann)^[14] 提出, 当可溶性基质占优势时并在稳态条件下, 限速反应将是由乙酸而不是由脂肪酸形成 CH_4 。这些作者得出结论说, 巨大的过剩的耗 H_2 能力减缓了溶解 H_2 的分压, 以致在足以使脂肪酸迅速氧化的很低的 pH_2 值下使产甲烷生态系统得到稳定。

1.1 基质利用与细菌生长动力学

1.1.1 COD通量和平均碳氧化态

在厌氧消化器中, 各种细菌群体的大小与这种反应器系统中其特定基质的量成比例; 在每一种生物媒介反应中, 细菌或微生物群体为催化剂。然而, 催化剂的量不会限制反应的速率, 基质或营养物的浓度则是限制速率的因素。

降解过程中生成的主要气体是 CH_4 和 CO_2 , 各种基质或中间产物的通量表示为COD。如果电子 (或 H_2) 的主要汇点是碳 (与硫或氮相反), 那么COD的减少将导致 CH_4 的生成^[2]。与此有关的 CO_2 体积难于定量化, 因为用任一种方法测定从气体生成的碳酸氢盐的量都很复杂。这种转化取

决于氮的浓度和在消化器液体中溶解气体的比例。如果基质完全矿化，那么在该系统的有机物质中碳的平均氧化态将决定沼气中各组分的相对比例。然而，降解物质中氮的含量和反应器介质中 CO_2 的饱和度也将在一定程度上影响沼气的组成。

古杰和曾德报道说，消化污泥的平均氧化态能按如下关系估算：

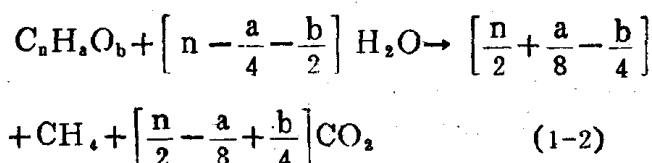
$$\overline{\text{OS}} = 1.5 \frac{\text{COD}}{\text{TOC}} - 4 \quad (1-1)$$

式中： $\overline{\text{OS}}$ ——降解碳的平均氧化态；

COD——降解COD的量（质量单位）；

TOC——降解有机碳的量（质量单位）。

如果已知基质的组成，而且基质全部转化成了沼气，则 CH_4 的理论产率可由西蒙斯（Symons）和巴斯韦尔方程来估算^[4]：



这里应该对厌氧消化系统中废水与污泥这两个术语加以区别。在废水中，细菌作用的基质主要呈溶解态，而污泥却含有很多颗粒状有机物，需要在细菌同化以前由胞外酶来水解。

1.1.2 细菌生长和生物动力学

1.1.2.1 细菌生长与单一基质的动力学

消化器中发生的厌氧转化阶段已由某些作者使用一些分离的方程来分析和表达，例如在一种基质是有限的、氮却为过

量情况下的连续培养^[1, 6]。基质的利用可用在纯培养恒化器中细菌生长的简单莫诺特 (Monod) 动力学来描述。假定生物量生长率与生物量浓度有关:

$$\frac{dX_B}{dt} = \mu X_B \quad (1-3)$$

式中: X_B ——生物量浓度;

μ ——比生物量增长率。

比生物量增长率不是常数, 而与系统中残留的基质浓度 S_2 有关。莫诺特提出用半经验方程估计:

$$\mu = \frac{\mu_{max} S_2}{K_s + S_2} \quad (1-4)$$

式中: μ_{max} ——最大比生物量增长率;

K_s ——半速系数。

K_s 为比生物量增长率在最大速率一半时的基质浓度, 它表示基质被生物同化的难易程度 (见图 1-2)。

在涉及一种限制性可溶性基质的情况下, 消化器中降解过程的基本模型依据完全混合态的连续培养方程可描述不同停留时间下的残留基质。在稀释比为 D 的稳态条件下, 残留的限制性基质浓度 S_2 (见图 1-3) 由下式给出:

$$S_2 = \frac{DK_s}{\mu_{max} - D} \quad (1-5)$$

在消化器稳态条件下, 细菌生长率等于稀释率, 即:

$$\frac{dX_B}{dt} = 0 \quad (1-6)$$

$$\mu = D = \frac{\mu_{max} S_2}{(K_s + S_2)} \quad (1-7)$$

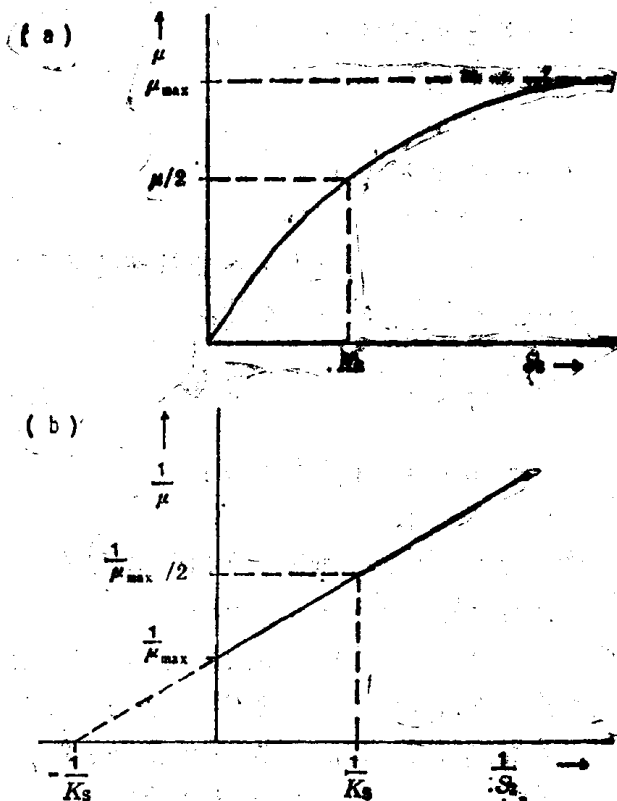


图 1-2 生长率随基质浓度的变化

(a) $\mu = f(S_2)$

(b) 莱恩威弗 (Lineweaver) - 伯克 (Burk) 图, 在 $\mu = \mu_{\max}/2$ 处, 饱和常数 $K_s = S_2$

当以 μ 的倒数和 S_2 的倒数作图时, 得到的直线斜率是 $K_s/\mu_{\max}$, 在 $1/\mu$ 轴上的截距是 $1/\mu_{\max}$, 在 $1/S_2$ 轴上的截距是 $-1/K_s$. 这一双倒数图可更精确地确定 $\mu_{\max}$; 而从 μ 对 S_2 的简单图 (即 (a)) 上, 则只能以基质浓度无限大时的一个极限值来近似地求得。

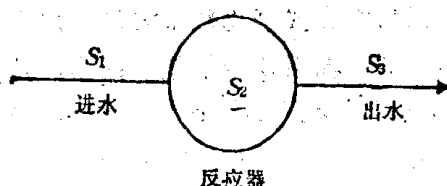


图 1-3 消化器中的基质浓度

用于细菌同化的基质浓度在一定程度内支配着系统中细菌的生长率；因此， S_2 随受稀释率 D 影响的生长率的增加而增加。当 D 值接近 $\mu_{\max}$ 时，生物量开始被冲洗出容器，式(1-5)和(1-7)中不包括进料中基质浓度项 S_1 ，被微生物所利用的基质 $(S_1 - S_2)$ 只支配着细菌生长的量。然而，基质去除或利用的速率则与进料的基质浓度有关，可由类似于式(1-7)的一个方程式表示：

$$k = \frac{r_{x, \max} S_2}{K_s + S_2} \quad (1-8)$$

式中： k ——基质利用率 $[(S_1 - S_2)/T]$ ；

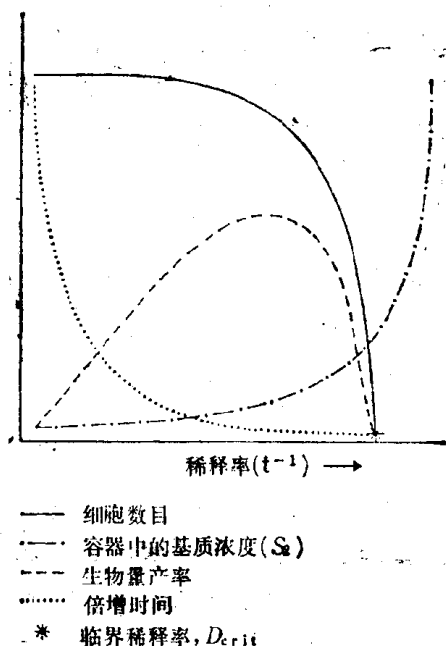
$r_{x, \max}$ ——最大基质利用率。

人们还发现在产生的细菌量与被利用的基质量之间也存在着恒定的关系^[7]：

$$Y = \frac{\text{形成的细菌量}}{\text{去除的基质量}} \quad (1-9)$$

式中 Y 是生物量产率常数。生物量产率在具体处理过程的经济考虑中有重要意义，因为它表明了将要产生、并需要处理和处置的剩余污泥的体积。低的产率系数是有利的，因为它表明进料中的碳大部分可被转化成 CH_4 气体，污泥累积量则很小。然而，生物量产率太低也可使反应器变得对冲击负荷的影响很敏感。

基质浓度以每升克或毫克数来表示, 因为在对实验消化器的描述中, 通常都用这些单位。因此, 基质利用速率 r_x 可表示作 $\text{kg COD}/(\text{kg VSS} \cdot \text{d})$, 产率系数 Y 表示为 $\text{kg VSS}/\text{kg COD}$ 。稀释比是泵的流量 $F(\text{l/h})$ 与消化器体积 $V(\text{l})$ 的比值, 为单位体积的流量, 即 V/F ; 在比较理论与实验结果时, 此参数的倒数 $(1/C)$, 即停留时间更便于使用。图1-4表示了主要的消化器特性随稀释比而变化的情况, 表1-1给出了适用于某些厌氧培养物的生长常数。



在一定的稀释比范围内, 细胞数维持不变, 在基质进水速率超过细胞增长速率(D_{crit})的一点, 微生物呈指数冲击, S_2 迅速增加。

图 1-4 消化器主要特性随稀释比的变化