

水解酸化-两级厌氧废水处理工艺的研究与实践

SHUIJIE SUANHUA - LIANGJI YANYANG FEISHUI CHULI GONGYI DE YANJIU YU SHIJIAN

“十二五”国家重点图书出版规划项目



环境科学与技术系列图书

马文成 钟 丹 韩洪军 著



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

“十二五”国家重点图书出版规划项目
环境科学与技术系列图书

水解酸化-两级厌氧废水处理工艺的研究与实践

马文成 钟 丹 韩洪军 著



哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书以稳定、高效处理高浓度有机废水为目标,以自主研发的外循环厌氧反应器为处理单体,以两相厌氧原理和分级多项厌氧理论为基础,介绍了作者研发的水解酸化-两级厌氧废水处理工艺,深入论述了废水厌氧处理过程中的一系列科学问题。书中首先全面探究了水解酸化-两级厌氧废水处理工艺中各反应单元的处理效能,并剖析了对工艺稳定运行产生重要影响的生态因子,如温度、pH、容积负荷、水力停留时间等;详细论述了水解酸化-两级厌氧废水处理工艺在抗冲击负荷方面所表现出的优越性,并对各反应器的种群演替规律进行阐述;介绍了如何控制运行参数以实现水解酸化反应和乙醇型发酵,并对其内酸化颗粒污泥的形成机理进行阐述;最后以甲醇废水中试研究为例,阐述了水解酸化-两级厌氧反应工艺的实用性。

本书是一部具有较强实用性的图书,可作为市政及环境专业工程技术人员及高校教师、学生的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

水解酸化-两级厌氧废水处理工艺的研究与实践/马文成,钟丹,韩洪军著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2018.6

ISBN 978-7-5603-7108-5

I. ①水… II. ①马…②钟…③韩… III. ①厌氧处理-甲醇废水 IV. ①X703.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 292758 号

策划编辑 王桂芝 张凤涛

责任编辑 范业婷 庞 雪

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨圣铂印刷有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 7.5 字数 153 千字

版 次 2018 年 6 月第 1 版 2018 年 6 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-7108-5

定 价 38.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

能源合理利用和环境污染治理是关乎我国可持续发展的两个关键问题。发展以生物沼气为代表的生物质能源,改变以化石能源为主的能源结构是解决能源问题的有效途径;发展低能耗、高效率的环境污染治理技术,实现资源的高效回收利用是环保领域的工作重点之一。厌氧废水处理作为将环境治理、能源回收与生态良性循环相结合的综合方法,在实现低能耗、高效降解有机物的同时可产生大量的 CH_4 、 H_2 等生物质能,因此具有良好的环境效益、经济效益和发展前景。

从 1881 年法国 *Cosmos* 杂志报道应用厌氧生物工艺处理市政污水中的大量易腐败有机物起,厌氧处理工艺已经有 130 余年的发展历史。其显著的优点使得人们越来越关注于将其应用范围扩大到多段温度区间和多种质量浓度范围,且倾向于将厌氧消化由预处理阶段变成主要的处理阶段,并以追求稳态下的高去除率为最终目标,由此推动了厌氧反应工艺不断推陈出新。

本书共由 7 章组成,以两相厌氧原理和分级多相厌氧理论为基础,介绍了作者研发的水解酸化-两级厌氧工艺,对其处理效能和运行稳定性进行深入研究;对影响工艺运行的生态因子进行探讨,并通过控制主要生态因子来实现反应器运行的优化;以研究结果为指导,建立处理高浓度甲醇废水的中试工程,在实践中不断优化设计和运行参数。

本书所采用的厌氧工艺单体为哈尔滨工业大学韩洪军教授课题组自主研发的外循环厌氧反应器,该反应器已成功应用于肉制品加工、啤酒生产、纺织印染、煤化工产业等的废水处理。因此,本书是编者多年教学、研究与实践的积淀,也是编者所在课题组全体师生研究成果的集成。

由于编者水平和精力有限,试验也有局限性,因此书中的论述与分析亦可能有疏漏之处,敬请读者指正。

作 者

2017 年 10 月 27 日

于哈尔滨工业大学

目 录

第1章 废水厌氧生物处理概论	1
1.1 厌氧生物处理理论的发展	2
1.2 参与厌氧消化过程的微生物菌群	4
1.3 厌氧处理工艺的发展	7
1.3.1 第一代厌氧反应器	8
1.3.2 第二代厌氧反应器	8
1.3.3 第三代厌氧反应器	9
第2章 两相厌氧工艺和分级多相厌氧工艺	11
2.1 两相厌氧工艺	11
2.2 分级多相厌氧工艺	14
2.2.1 分级多相厌氧工艺及其特点	14
2.2.2 基于分级多相厌氧工艺研发的新型厌氧反应器	15
2.2.3 分级多相厌氧工艺的研究及应用现状	18
第3章 水解酸化-两级厌氧工艺及其处理效能	20
3.1 试验装置	20
3.1.1 动态试验装置	20
3.1.2 静态试验装置	21
3.2 试验用水及接种污泥	22
3.2.1 试验用水	22
3.2.2 接种污泥	22
3.2.3 试验条件	22
3.3 水解酸化反应器的运行控制策略分析	23
3.3.1 废水厌氧产酸发酵的主要类型	23
3.3.2 适宜的液相末端产物分析	25
3.3.3 发酵类型的运行稳定性分析	26
3.3.4 最佳发酵类型的选择	28
3.4 水解酸化反应器的处理效能	28
3.4.1 接种污泥的选择	29
3.4.2 容积负荷及负荷提高方式	29
3.4.3 pH 调节	29

3.4.4	液相末端产物的变化情况	30
3.4.5	pH 的变化情况	34
3.4.6	ORP 的变化情况	35
3.4.7	COD 去除率的变化情况	35
3.4.8	污泥的变化情况	36
3.4.9	酸化度的变化情况	37
3.5	两级厌氧反应器的处理效能	38
3.5.1	水解酸化反应器的处理效能	38
3.5.2	两级厌氧反应器的处理效能	41
3.5.3	pH 和 VFA 的质量浓度的变化情况	45
3.5.4	产气量的变化情况	48
第 4 章	水解酸化-两级厌氧工艺中的颗粒污泥	51
4.1	水解酸化反应器中的酸化颗粒污泥	51
4.1.1	酸化颗粒污泥的表观特性	52
4.1.2	酸化颗粒污泥形成的控制条件和形成途径	52
4.2	两级厌氧反应器的颗粒污泥性质	53
4.2.1	颗粒污泥的颜色变化情况	53
4.2.2	颗粒污泥的粒径变化情况	53
4.2.3	颗粒污泥沉降性能的变化情况	55
4.2.4	颗粒污泥活性的变化情况	56
第 5 章	水解酸化-两级厌氧工艺的微生物群落组成及演替规律	58
5.1	水解酸化反应器微生物群落组成	58
5.2	两级厌氧反应器中微生物群落组成	59
5.3	水解酸化-两级厌氧工艺种群演替规律	61
第 6 章	水解酸化-两级厌氧工艺的影响因素及动力学	64
6.1	温度对于工艺处理效能的影响	64
6.2	pH 对工艺处理效能的影响	66
6.3	容积负荷对工艺处理效能的影响	68
6.4	水力停留时间对工艺处理效能的影响	70
6.5	上升流速对工艺处理效能的影响	71
6.6	水解酸化-两级厌氧工艺动力学研究	76
6.6.1	厌氧甲烷化动力学研究现状	76
6.6.2	水解酸化反应器动力学模型	77
6.6.3	两级厌氧反应器动力学模型	80

第7章 水解酸化-两级厌氧工艺的中试研究 85

7.1 高浓度甲醇废水处理工程概况 86

7.1.1 废水来源与水质特点 86

7.1.2 工艺流程 86

7.1.3 主要设计参数和关键设备 86

7.2 水解酸化-两级厌氧工艺的启动 87

7.2.1 水解酸化反应器的污泥驯化 87

7.2.2 两级厌氧反应器的污泥驯化 89

7.2.3 水解酸化-两级厌氧工艺负荷提高阶段 90

7.2.4 水质波动对水解酸化-两级厌氧工艺的影响 95

参考文献 97

名词索引 107

第 1 章 废水厌氧生物处理概论

厌氧生物处理是利用微生物的代谢过程,在无须提供氧气的情况下将有机物转化为 CH_4 、 CO_2 、 H_2O 和少量细胞产物。经过各国学者的不断研究,厌氧处理工艺不仅可以处理高浓度的有机废水,而且能处理中等浓度的有机废水,甚至实现了低浓度有机废水的处理,为废水的处理提供了一条高效率、低能耗且符合可持续发展原则的有效途径。

厌氧处理工艺自问世以来应用范围不断拓展,其主要特点有:

(1) 废水厌氧处理作为将环境保护、能源回收与生态良性循环结合起来的综合系统,具有较好的环境与经济效益。厌氧工艺非常经济,在处理成本上与好氧工艺相比要便宜得多,特别适合中高浓度废水的处理。厌氧工艺的能耗仅为好氧工艺的 20% 左右,同时能产生大量的清洁能源,每去除 1 kg COD 产生甲烷的能量为 12 660 kJ。

(2) 设施占用空间少,剩余污泥处置费用低。厌氧反应器容积负荷为 $3.2 \sim 32 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$,比好氧工艺 $0.5 \sim 3.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 的负荷率要高得多,反应器体积小,占地少。此外,由于厌氧微生物增殖缓慢,厌氧工艺的剩余污泥产量少,其污泥处理费用仅相当于好氧处理工艺的 1/10。

(3) 厌氧工艺减少了补充营养物的费用。一般认为,好氧工艺的 N、P 需求量为 $c_{\text{COD}} : c_{\text{N}} : c_{\text{P}} = 200 : 5 : 1$,而厌氧工艺为 $(350 \sim 500) : 5 : 1$ 。有机废水一般已含有一定量的 N 和 P 及多种微量元素,因此厌氧工艺可以不添加或少量添加营养物。

(4) 厌氧工艺可以处理季节性废水,如处理酒厂、糖厂等的季节性废水。厌氧颗粒污泥可以在中止供给废水与营养的情况下保留其生物活性与良好的沉淀性能至少一年以上。这一特性为其间断的或季节性的运行提供了有利条件,厌氧颗粒污泥因此可作为新建厌氧处理厂的种泥。

(5) 厌氧系统工艺稳定,运行简化,规模灵活,设备简单,无须昂贵的设备。污泥颗粒化、固定生物膜等手段极大地提高了厌氧系统的稳定性,不会发生二沉池运行失调,从而使运行简单化。

(6) 厌氧系统不存在好氧工艺过程中表面活性物质的起泡问题。对于处理含表面活性剂的废水,这也是厌氧处理工艺的一个很有实际意义的优点。例如,废水的 BOD 为 2 000 mg/L,好氧处理时曝气所需空气量约为废水体积的 70 倍,而采用厌氧工艺时其产气量仅为废水体积的 1.6 倍,较小的产气量不会造成严重的气泡问题。

1.1 厌氧生物处理理论的发展

废水厌氧处理是由多种不同类型的微生物所完成的代谢过程,是一个相互影响、相互制约、同时进行的极其复杂的生物化学过程。1930 年, Buswell 和 Neave 肯定了 Thumm、Reichie 和 Imohff 的看法,将有机物厌氧消化过程分为酸性发酵和碱性发酵两个阶段,即两阶段理论。

1. 两阶段理论

(1) 第一阶段:复杂的有机物(如糖类、脂类、蛋白质等)在产酸菌的作用下被分解成低分子的中间产物,主要是一些低分子的有机酸(如乙酸、丙酸、丁酸和醇类等),并有 H_2 、 CO_2 、 NH_4^+ 和 H_2S 等产生。因为该阶段有大量脂肪酸产生,使发酵液的 pH 降低。所以,此阶段被称为酸性发酵阶段,或称为产酸阶段。

(2) 第二阶段:产甲烷菌将第一阶段所产生的中间产物继续分解为 CH_4 和 CO_2 等。由于有机酸不断地在第二阶段转化为 CH_4 和 CO_2 ,同时系统内还有 NH_4^+ 的存在,使发酵液的 pH 不断升高,所以此阶段被称为碱性发酵阶段,也称为产甲烷阶段。图 1.1 表达了复杂有机物的两阶段厌氧消化过程。

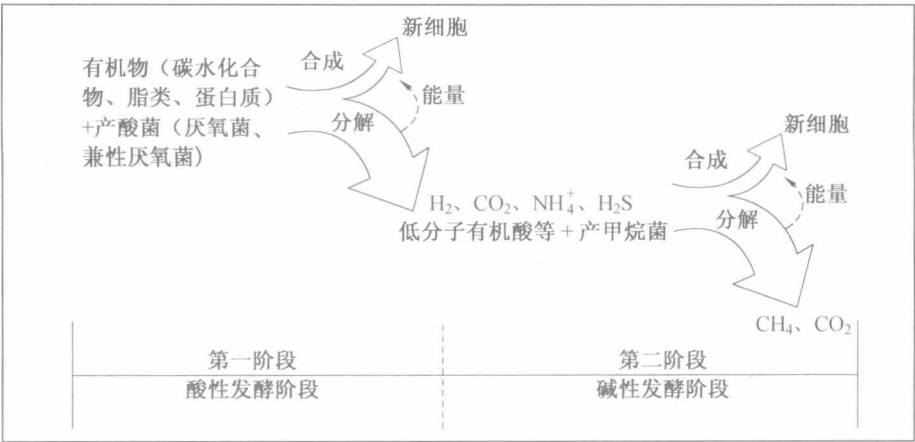


图 1.1 两阶段厌氧消化过程示意图

2. 三阶段理论

1979 年, M. P. Bryant 提出了厌氧消化的三阶段理论。

(1) 水解发酵阶段:在该阶段,复杂的有机物在厌氧菌胞外酶的作用下,首先被分解成简单的有机物,如纤维素经水解转化为较简单的糖类;蛋白质转化为较简单的氨基酸;脂类转化成脂肪酸和甘油等。继而这些简单的有机物在产酸菌的作用下经过厌氧发酵和氧化转化成乙酸、丙酸、丁酸等挥发性脂肪酸和醇类。参与该阶段的水

解发酵菌主要是厌氧菌和兼性厌氧菌。

(2) 产氢产乙酸阶段:产氢产乙酸菌把除乙酸、甲酸以外的第一阶段产生的中间产物(如丙酸、丁酸等脂肪酸和醇类等)转化成乙酸和 H_2 。例如:

丙酸的转化反应为



丁酸的转化反应为



乙醇的转化反应为



(3) 产甲烷阶段:在该阶段中,产甲烷菌把第一阶段和第二阶段产生的乙酸、 H_2 和 CO_2 转化为 CH_4 。一组是 H_2 和 CO_2 转化为 CH_4 ,即



另一组是乙酸脱羧转化为 CH_4 ,即



此外,厌氧发酵过程中还存在一个横向转化过程,即在产氢产乙酸菌的作用下把 H_2 、 CO_2 和有机基质转化为乙酸。图 1.2 表达了三阶段理论关于复杂有机物的厌氧消化过程。

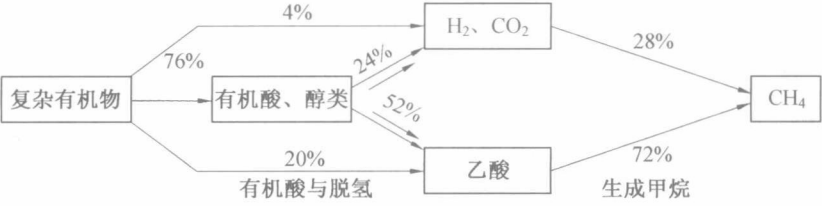


图 1.2 三阶段理论厌氧消化过程示意图

3. 四种群学说

几乎在三阶段理论提出的同时,J. G. Zeikus 又根据代谢差异将厌氧消化过程中的微生物划分为 4 类菌群,即水解发酵细菌群、产氢产乙酸细菌群、同型产乙酸细菌群和产甲烷细菌群。在三阶段理论的基础上增加了同型产乙酸过程,即由同型产乙酸细菌把 H_2/CO_2 转化为乙酸,但这类细菌所产生的乙酸往往不到乙酸总量的 5%。图 1.3 表达了四种群学说关于复杂有机物的厌氧消化过程。

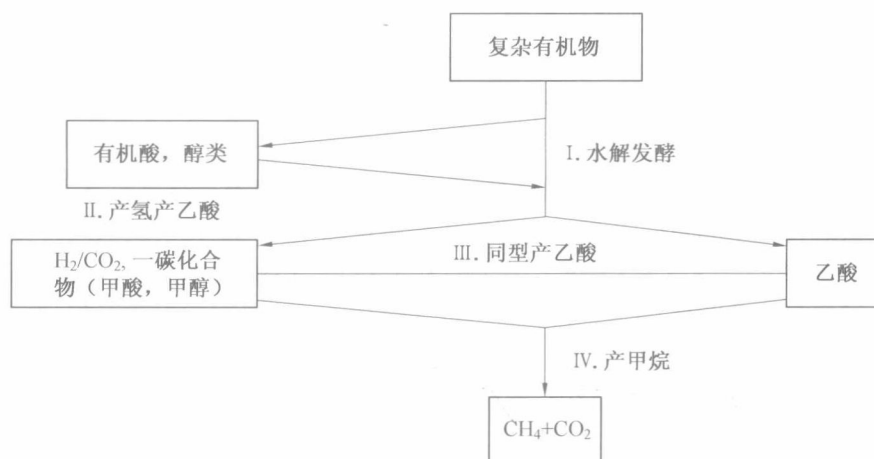


图 1.3 四种群学说关于复杂有机物的厌氧消化过程示意图

1.2 参与厌氧消化过程的微生物菌群

1. 水解发酵细菌群

水解发酵细菌群包括细菌、真菌和原生动物。在厌氧消化系统中,水解发酵细菌的功能主要有两个:

(1) 将大分子不溶性有机物水解成小分子的水溶性有机物。水解作用是在水解酶的催化作用下完成的,水解酶是一种胞外酶,因此水解过程是在细菌细胞的表面或周围介质中进行的。发酵细菌群中仅有一部分细菌种属具有分泌水解酶的功能,而水解产物一般可被其他发酵细菌群吸收利用。

(2) 发酵细菌将水解产物吸收进细胞内,经细胞内复杂酶系统的催化转化,将一部分有机物转化为代谢产物,排入细胞外的水溶液里,成为参加下一阶段生化反应的细菌群吸收利用的基质。

2. 发酵细菌群

发酵细菌群根据其代谢功能主要包括纤维素分解菌(*Cellulose decomposing bacteria*)、碳水化合物分解菌(*Carbohydrate decomposing bacteria*)、脂肪分解菌(*Fat decomposing bacteria*)、蛋白质分解菌(*Proteolytic bacteria*)等。发酵细菌大多数为异养型,对环境条件变化有较强的适应性。此外发酵细菌的世代期短,数分钟到数十分钟即可繁殖一代。在中温消化过程中,较为常见的有梭状芽孢杆菌属(*Clostridium*)、拟杆菌属(*Bacteroides*)、丁酸弧菌属(*Butyivibrio*)、真菌属(*Fungal*)、双歧杆菌属(*Bifidobacterium*)和螺旋体等菌属。研究表明,在中温发酵的下水污泥中,每毫克发

酵细菌的数量为 $10^8 \sim 10^9$ 个。利用特异的含碳底物对发酵细菌进行的计数研究表明,每毫克下水污泥中含有蛋白质分解菌 10^7 个、纤维素分解菌 10^5 个。

3. 产氢产乙酸细菌群

产氢产乙酸细菌群是把第一阶段的发酵产物脂肪酸等转化为乙酸、 H_2 、 CO_2 等产物的一类细菌,如沃林互营杆菌 (*Syntrophobacter wolinii*)、沃尔夫互营单胞菌 (*Syntrophomonas wolfei*) 等。产氢产乙酸细菌的代谢产物中有分子态氢,所以体系中氢分压的高低对代谢反应的进行起着重要的调控作用。由于各反应所需自由能不同,进行反应的难易程度也就不一样。以标准大气压为单位时,当氢分压小于 0.15 时,乙醇即能自动进行产氢产乙酸反应,而丁酸则必须在氢分压小于 2×10^{-3} 下进行,丙酸则要求更低的氢分压 (9×10^{-5})。因此,通过控制产甲烷细菌对分子态氢的利用速率,以降低氢分压对产氢产乙酸细菌的生化反应。一旦产甲烷细菌因受环境条件的影响而放慢对分子态氢的利用速率,其结果必然是降低产氢产乙酸细菌对丙酸、丁酸和乙醇的利用,这也说明了厌氧发酵系统一旦出现问题时,经常出现有机酸积累的原因。

4. 同型产乙酸细菌群

在厌氧消化系统中能产生乙酸的细菌有两类:一类是异养型厌氧细菌,能利用有机基质产生乙酸;另一类是混合营养型厌氧细菌,既能利用有机基质产生乙酸,也能利用 H_2 和 CO_2 产生乙酸,反应如下:



前者归属于发酵细菌,后者则称为同型乙酸细菌。最常见的有伍德乙酸杆菌 (*Acetobacterium woodi*)、威林格乙酸杆菌 (*Acetobacterium wieringae*)、乙酸梭菌 (*Clostridium acetium*) 等。由于同型产乙酸菌能利用氢以降低氢分压,对产氢的发酵细菌有利,同时对利用乙酸的产甲烷菌也有利。

5. 产甲烷细菌群

产甲烷菌 (*Methanogens*) 是一类能够将无机或有机化合物厌氧发酵转化成 CH_4 和 CO_2 的古细菌,属绝对的厌氧菌。产甲烷菌的能源和碳源物质主要有 H_2/CO_2 、一碳化合物和乙酸,主要代谢产物是 CH_4 。产甲烷菌的分类随着 Hungate 无氧分离技术的普及和现代生化技术的发展逐渐细化。从系统发育来看,产甲烷菌分成 5 个目,分别为甲烷杆菌目 (*Methanobacteriales*)、甲烷球菌目 (*Methanococcales*)、甲烷八叠球菌目 (*Methanosarcinales*)、甲烷微菌目 (*Methanomicrobiales*) 和甲烷超高温菌目 (*Methanopyrales*)。分离鉴定的产甲烷菌已有 200 多种,其中在污水、污泥及消化反应器中较为常见的主要包括以下几种:产甲烷杆菌 (*Methanobacterium formicicum*)、布氏甲烷杆菌 (*Methanobacterium bryantii*)、万氏甲烷球菌 (*Methanococcus vanielii*)、亨氏甲烷螺菌 (*Methanosporollum hungatei*)、巴氏甲烷八叠球菌 (*Methanosarcina barkeri*)、索氏甲烷丝菌 (*Methanothrix soehngenii*) 等。产甲烷菌的一般特征包括:

(1) 代谢产物。所有产甲烷菌的最终代谢产物都是 CH_4 和 CO_2 , 这是产甲烷菌与其他任何细菌相区别的主要特征。

(2) 基质。所有产甲烷菌利用基质的范围均很窄, 用以生成 CH_4 的基质只有 H_2/CO_2 、甲酸、甲醇、甲胺等少数几种有机物和无机物。

(3) 辅酶因子。产甲烷菌体内有 7 种辅酶因子, 它们是辅酶 M、辅酶 F_{420} 、辅酶 F_{430} 、辅酶 F_{842} 、B 因子、CDR 因子和运动产甲烷杆菌因子, 这些因子经数十次的检查和分析, 均是其他原核生物或真核生物中不存在的物质。

(4) 电子传递。产甲烷菌在电子传递磷酸化作用中, 辅酶 F_{420} 、辅酶 F_{430} 、辅酶 F_{842} 是产甲烷菌特有的电子传递系统。已经证实, 辅酶 F_{420} 参与 CO_2 传递反应, 它是一种色素, 有类似于动植物体内的一些色素的作用, 参与低水平的无氧磷酸化反应。

(5) DNA 结构。产甲烷菌的核酸链比其他细菌短得多, 结构也简单得多, 如 Klotz 对嗜热自养产甲烷菌的 DNA 分子进行测定结果表明, 它们的 DNA 分子长度只有大肠杆菌 DNA 分子的 $1/3$, 不同产甲烷菌的 DNA 中 G + C 百分含量也有一定的区别, G + C 百分含量不同是区别不同种的重要标志。

产甲烷菌生长时要求有适宜的环境条件, 除常见的生态因子(如氧化还原电位、温度、pH)以外, 微量元素和硫酸盐也对产甲烷菌的代谢作用有着重要的影响。

(1) 微量元素的影响。厌氧消化的产甲烷阶段对无机营养的缺乏十分敏感。许多废水厌氧生物处理中, 由于缺乏微量金属元素均出现了出水中挥发性脂肪酸偏高, 气体产率下降的现象。Takashima 和 Speece 发现微量金属元素与无机营养液中其他物质混合后加入反应器内, 当 SRT 为 20 d 时, 只能达到 $4 \sim 8 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的乙酸利用率; 但如果微量金属元素直接加入反应器内, 则当 SRT 为 5 d 时乙酸利用率即可高达 $30 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。另外, 李亚新等发现微量金属元素对毒性物质具有拮抗作用, 可缓解毒性物质对产甲烷菌的限制作用, 使乙酸利用率提高数倍。在厌氧消化过程中补充微量金属元素是提高厌氧消化过程效率和稳定性的重要途径。

(2) 硫酸盐的影响。研究者普遍认为在厌氧处理中硫酸盐还原作用影响产甲烷作用的进行, 然而对于硫酸盐对产甲烷菌的致害浓度存在较大争议。Karhadkar 等指出硫化物对产甲烷菌有抑制作用, 但经过驯化的产甲烷菌可提高对硫化物的抵抗力。Parking 等认为硫化氢对未经驯化的产甲烷菌的致害浓度为 50 mg/L 。Isa 等的研究表明硫化物对产甲烷菌的致害浓度从未经驯化时的 20 mg/L 提高到驯化后的 500 mg/L 。施华均等发现硫酸盐对于批量试验的影响并不大, 对于连续运行试验的冲击则很大。因此, 根据不同浓度的底物和不同的厌氧消化试验, 均需进行相关的硫酸盐抑制产甲烷菌的研究。

6. 厌氧微生物种群间的关系

废水的生物处理系统存在着种群繁多、关系复杂的微生物区系, 甲烷的产生是这个微生物区系中各种微生物相互平衡、协调作用的结果。在厌氧消化过程中, 不产甲烷细菌和产甲烷细菌相互依赖, 互为对方创造良好的环境条件并相互构成共生关系,

相互支持又相互制约。高效的厌氧消化效果正是这种共生关系调节在最佳状态时的外在表现结果。

(1) 不产甲烷菌为产甲烷菌提供生长和产甲烷所必需的基质。不产甲烷菌把各种复杂的有机物(如碳水化合物、脂肪、蛋白质)进行降解,生成游离氢、二氧化碳、氨和乙酸等。这样,不产甲烷菌通过其生命活动为产甲烷菌提供了合成细胞物质和产甲烷所需的碳前体和电子供体、氢供体和氮源。产甲烷菌充当厌氧环境有机物分解中微生物食物链的最后一个生物体。

(2) 不产甲烷菌为产甲烷菌创造适宜的厌氧环境。在一个厌氧消化器的启动初期,由于废水和接种物中均带有溶解氧,这时的氧化还原电位不利于产甲烷菌的生长。其氧化还原电位的降低依赖于不产甲烷菌中的好氧微生物及兼性厌氧微生物的活动,它们在开始阶段都会以氧作为最终电子受体,使环境中的氧被消耗而使氧化还原电位下降,同时它们以及厌氧微生物本身在代谢过程中还会产生有机酸类、醇类等还原性物质。各种厌氧微生物对氧化还原电位的适应也不相同,通过它们有顺序的交替生长和代谢活动,使发酵液氧化还原电位不断下降,逐步为产甲烷菌生长代谢创造适宜的氧化还原条件。

(3) 不产甲烷菌为产甲烷菌清除有毒物质。在处理工业废水时,其中可能含有酚类、苯甲酸、抗菌素、氰化物、重金属等对产甲烷菌有害的物质。不产甲烷菌中有许多种类能裂解苯环,并从中获得能量和碳源,有些能以氰化物为碳源,这些作用不仅解除了对产甲烷菌的毒害,而且给产甲烷菌提供了养分。此外,不产甲烷菌代谢所生成的硫化氢,可与重金属离子作用生成不溶性的金属硫化物沉淀,从而解除一些重金属的毒害作用。

(4) 产甲烷菌为不产甲烷菌的生化反应解除反馈抑制。在厌氧条件下,由于外源电子受体的缺乏,不产甲烷菌只能将各种有机物发酵而生成 H_2 、 CO_2 及有机酸、醇等各种代谢产物,这些代谢产物的积累所引起的反馈作用对不产甲烷菌的代谢会产生抑制作用。而作为厌氧消化食物链末端的产甲烷菌,则像清洁工一样将不产甲烷菌的代谢产物加以清除,使不产甲烷菌得以继续生长和代谢。

(5) 不产甲烷菌和产甲烷菌共同维持环境中适宜的 pH。在厌氧发酵初期,不产甲烷菌首先降解原料中的糖类、淀粉等物质,产生大量的有机酸和 CO_2 ,使发酵液的 pH 明显下降。而此时,一方面不产甲烷菌中的氨化细菌迅速进行氨化作用,产生的氨中和部分酸;另一方面,产甲烷菌利用乙酸、甲酸、氢和 CO_2 形成 CH_4 ,消耗酸和 CO_2 ,两个类群的共同作用使 pH 稳定在一个适宜范围内。

1.3 厌氧处理工艺的发展

从 1881 年法国 *Cosmos* 杂志报道应用厌氧生物工艺处理市政污水中的大量易腐

败有机物起,厌氧处理工艺已经有 130 余年的发展历史。近三四十年是工艺发展的高潮期,其代表是下面两个杰出的研究成果。一个是 1969 年 J. C. Young 和 P. L. McCarty 开发研究的厌氧生物滤池,这是现代厌氧处理工艺发展的一个里程碑,开创了在常温下对中等浓度有机废水的厌氧生物处理,拓展了厌氧处理工艺的应用范围。另一个是 Lettinga 等人在 20 世纪 70 年代开发的上流式厌氧污泥床反应器,生物固体的颗粒化开辟了全新的生物固定化途径,从而提高了厌氧反应器的有机负荷,极大地推动了厌氧处理工艺的工业应用。厌氧反应器按照其发展年代和工艺特点分为三代。

1.3.1 第一代厌氧反应器

化粪池和隐化池(双层沉淀池)主要用于处理生活污水下沉的污泥。传统消化池与高速消化池用于处理城市污水厂初沉池和二沉池排出的污泥,其特点是污泥龄(sludge retention time, SRT)等于水力停留时间(hydraulic retention time, HRT)。为了使污泥中的有机物达到厌氧消化稳定,必须维持较长的污泥龄,即较长的水力停留时间,所以反应器的容积很大且处理效能较低。

1.3.2 第二代厌氧反应器

在 20 世纪 70 年代末期,人们成功地开发了以提高厌氧微生物浓度和停留时间、强化传质作用、缩短液体停留时间为基础的一系列高速厌氧反应器,主要有厌氧滤器、厌氧流化床反应器和上流式厌氧污泥床反应器等。这些反应器的一个共同特点是可以将固体停留时间与水力停留时间相分离,固体停留时间可以长达上百天。这使得厌氧处理高浓度污水的停留时间从过去的几十天或几天可以缩短到几天或几小时。

(1) 厌氧滤器(anaerobic filter, AF)。1969 年 Young 和 McCarty 研发的厌氧滤器开创了常温下对中等浓度有机废水的厌氧处理。AF 采用生物固定化技术延长 SRT,把 SRT 和 HRT 分别对待,其结构和原理类似于好氧生物滤床,厌氧菌在填充材料上附着生长形成生物膜。厌氧滤器一般采用上流式,在负荷较低时,能够取得良好的处理效果。AF 内厌氧污泥浓度可达到 $10 \sim 20 \text{ g/L}$,其处理溶解性废水时的容积负荷为 $10 \sim 15 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。以 AF 工艺处理高蛋白含量的鱼类加工废水时,负荷为 $10 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,COD 去除率可达 90%。另外,AF 也被用于处理乳清废水和高浓度硫酸盐废水。

(2) 厌氧流化床(anaerobic fluidized bed, AFB)反应器。AFB 反应器依靠在惰性填料微粒表面形成的生物膜来保留厌氧污泥。填料在较高的上升流速下处于流化状态,克服了 AF 中易发生的堵塞,且能使厌氧污泥与废水充分混合,提高了处理效率。采用 AFB 反应器处理酒厂废水,有机负荷可达到 $38 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。AFB 反应器对易降解有机毒物的去除有较大潜力,采用 AFB 反应器处理质量浓度高达 $1\,000 \sim$

1 400 mg/L 的含酚废水,在负荷为 $4.5 \sim 5.9 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,出水酚的质量浓度不到 1 mg/L。尽管如此,至今也很少有生产规模的厌氧流化床反应器,原因还在于其工艺控制较难,投资和运行成本高。

(3) 上流式厌氧污泥床(up-flow anaerobic sludge blanket, UASB)反应器。荷兰农业大学环境系 Lettinga 等人在 20 世纪 70 年代开发了 UASB 反应器。其中的生物固体颗粒化技术开辟了全新的生物固定化途径。据报道,全球至少有 1 000 家各种生产规模的 UASB 反应器已投入运行。到 1999 年,国内外所建立的厌氧工艺中 UASB 反应器约占全部项目的 59%。Kato 使用 UASB 反应器在 30°C 的条件下处理 COD 的质量浓度为 422 ~ 943 mg/L 的乙醇废水,COD 去除率大于 95%。荷兰 PAQUES 公司为加拿大建造的处理造纸废水的 UASB 反应器容积为 $15\,600 \text{ m}^3$,日均 COD 处理量为 185 t。同时 UASB 反应器也在复合系统中应用广泛。

第二代厌氧反应器的典型代表还包括下行式固定膜反应器(DSFF)和厌氧附着膜膨胀床反应器(AAFEB)等,其结构如图 1.4 所示。

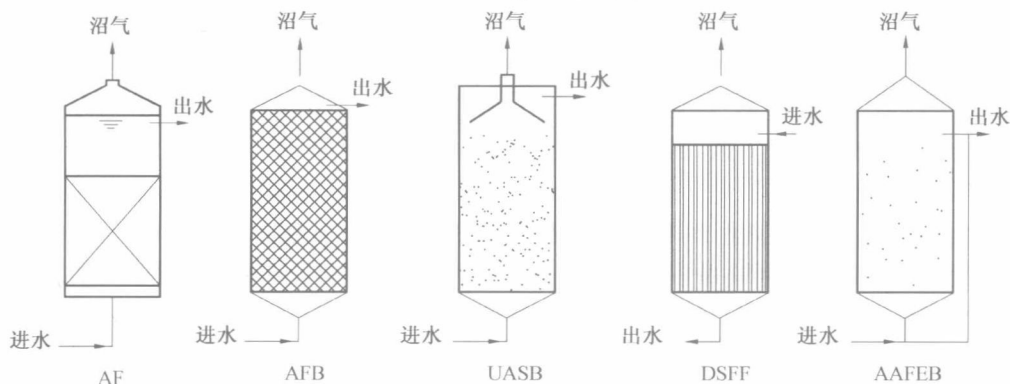


图 1.4 第二代厌氧反应器结构示意图

1.3.3 第三代厌氧反应器

高效厌氧处理反应器不仅要分离污泥停留时间和平均水力停留时间,还应使进水和污泥之间保持充分的接触。厌氧反应器中污泥与废水的混合,首先取决于布水系统的设计,合理的布水系统是保证固液充分接触的基础。与此同时,反应器中液体表面流速、产生沼气的搅动等因素也对污泥与废水的混合起着极其重要的作用。

为解决第二代反应器的不足,20 世纪 90 年代初在国际上以厌氧膨胀颗粒污泥床(EGSB)、内循环(internal circulation, IC)反应器、升流式厌氧污泥床过滤器(up-flow anaerobic sludge bed filter, UBF)为代表的第三代厌氧反应器相继出现。第三代厌氧反应器的共同特点是:微生物均以颗粒污泥固定化方式存在于反应器中,反应器单位容积的生物量更高;能承受更高的水力负荷,并具有较高的有机污染物净

化效能;具有较大的高径比,一般在5 ~ 10 以上;占地面积小;动力消耗小。图 1.5 为第三代厌氧反应器的结构示意图。

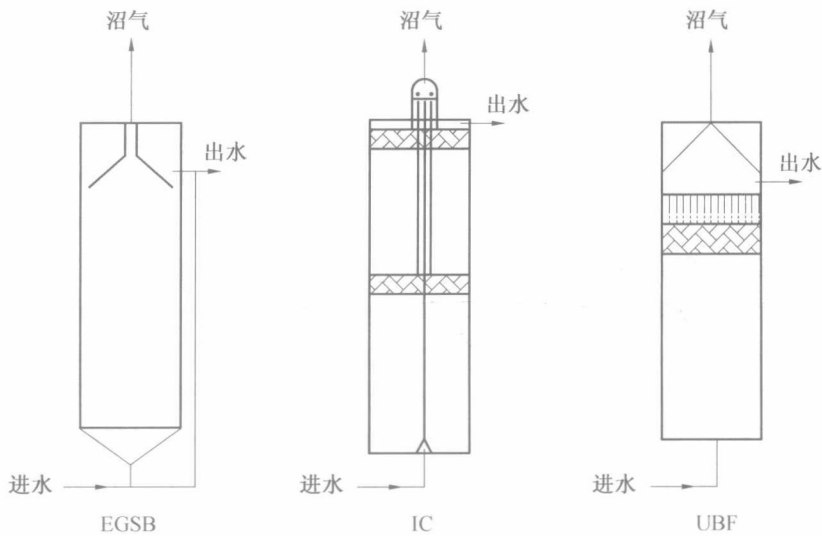


图 1.5 第三代厌氧反应器结构示意图