

西南资源开发及环境灾害控制工程
教育部重点实验室

资助出版

李东伟 尹光志 编著

废水厌氧生物处理技术 原理及应用

FEISHUI YANYANG SHENGWU CHULI JISHU
YUANLI JI YINGYONG



重庆大学出版社

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

2022 年 12 月 15 日 星期四

第 100 期

第 100 期 第 100 期 第 100 期

应用环境微生物学技术

应用环境微生物学

应用环境微生物学技术



应用环境微生物学

废水厌氧生物处理技术

FEISHUI YANYANG SHENGWU CHULI JISHU
YUANLI JI YINGYONG

原理及应用

李东伟 尹光志 编著

重庆大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

废水厌氧生物处理技术原理及应用/李东伟,尹光志
编著. —重庆:重庆大学出版社,2006.12

ISBN 7-5624-2660-0

I. 废... II. ①李... ②尹... III. 厌氧处理
IV. X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 135261 号

废水厌氧生物处理技术原理及应用

李东伟 尹光志 编 著

责任编辑:何 明 郭一之 版式设计:李长惠

责任校对:方 正 责任印制:赵 晟

*

重庆大学出版社出版发行

出版人:张鸽盛

社址:重庆市沙坪坝正街174号重庆大学(A区)内

邮编:400030

电话:(023) 65102378 65105781

传真:(023) 65103686 65105565

网址:<http://www.cqup.com.cn>

邮箱:fxk@cqup.com.cn (市场营销部)

全国新华书店经销

自贡新华印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:12.25 字数:220千 插页:1页

2006年12月第1版 2006年12月第1次印刷

印数:1—1 000

ISBN 7-5624-2660-0 定价:45.00元

本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换

版权所有,请勿擅自翻印和用本书

制作各类出版物及配套用书,违者必究

内 容 提 要

本书在介绍废水厌氧生物处理的基础上,详细阐明了废水厌氧生物处理技术的影响因素、常用的厌氧反应器原理与结构,重点研究了新型厌氧反应器(二相厌氧、IC反应器)的原理、结构、运行特性等,并详细介绍了厌氧反应器应用工程实例。

本书可作为从事环境微生物学、环境科学、环境工程学、市政工程专业的本科生、研究生及高等学校教师的教学参考书,也可供相关学科科研人员参考。

NEIRONG TIYAO

当今,水环境的污染是一个全球性的问题。随着工农业的发展和城市化水平的提高,排放到环境中的工农业废水和城市生活废水不断增加,对环境造成严重污染,使可利用的水资源遭到了破坏。为了使国民经济可持续发展,必须采取相应的对策,保护水环境。

废水生物处理技术在解决水污染对策中具有重要地位。但以往人们比较重视废水好氧生物处理技术,而对废水厌氧生物处理技术关注比较少。本书系统地介绍了国内外废水厌氧生物处理的理论和技术研究的成果以及工程实践,尤其是对近年来国内新兴的二相厌氧技术进行了详细的介绍,希望能对读者有所启发。

本书第1章对整个厌氧生物处理的发展史进行了全面而系统的回顾;第2章则介绍了废水厌氧生物处理的基本理论,包括厌氧微生物学、厌氧过程的能量代谢、厌氧生化机理和厌氧反应动力学等;第3章着重阐述了厌氧生物反应的影响因素;第4章和第7章介绍了厌氧反应器的原理和具体设计;第5章和第6章为本书的特色章节,详尽地介绍了二相厌氧反应器和内循环厌氧反应器(IC)的原理、影响因素、反应动力学、反应器的设计和反应器的控制运行,理论联系实际,会让读者受益匪浅;第8章为废水厌氧生物处理技术的实际工程应用。

本书共8章。第1、2、3、4、7章由李东伟编写;第5章由李东伟、尹光志编写;第6章由尹光志、张姗姗编写;第8章由硕士研究生李斗、王克浩整理。

本书主要作为高等院校的环境类研究生、本科生教学用书,也可供从事市政工程及环境工程方面的设计、施工、运行管理以及科研工作的技术人员参考使用。

由于作者水平有限,书中难免有错误和疏漏之处,敬请有关专家和广大读者批评指正。

前 言

QIANYAN

编者

2006年2月8日

目 录

第1章 概述	1
1.1 厌氧生物处理技术发展简史	1
1.2 厌氧生物处理技术现状	3
第2章 厌氧技术基本原理	5
2.1 废水厌氧生物处理的基本原理	5
2.2 厌氧生物法反应过程中的微生物	8
2.3 生物组分大分子水污染物降解的机理及途径	14
2.4 厌氧反应器的生物动力学原理	16
2.5 厌氧生化法的优点与缺点	19
第3章 厌氧生物法的影响因素	21
3.1 温度	21
3.2 pH 值	22
3.3 氧化还原电位	23
3.4 容积有机负荷	24
3.5 厌氧活性污泥	24
3.6 搅拌与混合	25
3.7 废水的营养比	26
3.8 有毒物质的抑制	27
第4章 厌氧反应器	29
4.1 厌氧处理工艺的发展历程与应用	30
4.2 第一代厌氧反应器	35
4.3 第二代厌氧反应器	40
4.4 第三代厌氧反应器	58
第5章 二相厌氧生物处理技术	69
5.1 二相厌氧生物处理技术的发展	69
5.2 实验设计	72

1 5.3	二相厌氧反应器启动	74
1 5.4	二相厌氧启动期运行分析	81
8 5.5	二相厌氧系统运行实验结果分析	87
2 5.6	二相厌氧的几个专项问题研究	90
2 5.7	系统生物相研究	94
8 5.8	二相厌氧工艺的反应动力学研究	100
第6章 内循环(IC)厌氧反应器 105		
8 6.1	IC反应器的基本构造及原理	105
9 6.2	IC反应器设计工艺思想	106
15 6.3	IC反应器核心——内循环技术	108
15 6.4	IC反应器处理有机废水的实验设计	110
22 6.5	IC厌氧反应器工艺实验研究	112
25 6.6	IC厌氧反应器基质降解动力学模型研究	125
第7章 厌氧反应器设计 139		
24 7.1	普通厌氧反应器的设计	139
25 7.2	UASB的设计	142
第8章 厌氧生物处理技术工程应用 149		
25 8.1	中药废水处理工程	149
29 8.2	屠宰废水处理工程	156
30 8.3	苧麻废水处理工程	161
23 8.4	乳制品废水处理工程	164
40 8.5	柠檬酸废水处理工程	169
22 8.6	啤酒废水处理工程	173
40 8.7	淀粉废水处理工程	175
参考文献 181		
57		

第1章

概述

1.1 厌氧生物处理技术发展简史

1630年海尔蒙(Van Helment)记述了15种气体,其中有一种为有机物腐烂过程中出现的可燃气体,并且发现在动物肠道中也存在这种气体。这是第一次发现生物物质厌氧消化产生可燃的甲烷气体。

1868年路易斯·巴斯德(Louis Pasteur)的学生贝张柏(Bechamp)第一个指出甲烷形成的过程是一种微生物学的过程。

1875年俄国学者波波夫(Popoff)也发现沼气发酵是由微生物所引起的。

1883—1884年巴斯德的学生盖恩(Gayon)记录了动物粪便产生沼气的试验情况。

1901年荷兰学者索琴(N. L. Soehngen)对产甲烷菌的形成特征及它们的转化作用提出了比较清楚的概念。观察到低级脂肪酸可转化为甲烷和二氧化碳,氢和二氧化碳的混合气能转化成甲烷。

1901—1903年巴斯德研究所马泽(Maze)找到一种产甲烷的微生物,后命名为马氏甲烷球菌(Methanococcusmazei)。

1916年俄国学者奥梅梁斯基(V. Lomeliansky)分离出第一株

不产生孢子,由发酵乙醇产生甲烷的细菌,后来称为奥氏甲烷杆菌(*Methanobacterium omelianskii*),现在证实它不是一个纯种。

1934年范尼尔(CB. Vanniel)提出二氧化碳还原形成甲烷的理论。

1936年巴克(H. A. Barker)发现在合成培养基上能发酵乙醇、丙醇和丁醇的有机体,并指出发酵分成产酸和分解酸形成甲烷的两个阶段。同时他还获得两个产甲烷的纯培养物:一个为八叠球菌,命名为甲烷八叠球菌(*Methanosarcinamethanica*);一个球菌命名为马氏甲烷球菌。后来这两个杆菌分别被命名为宰氏甲烷杆菌(*Methanobacteriumsoehngeni*)和奥氏甲烷杆菌。1940年巴克发现奥氏甲烷杆菌能形成孢子,因此改名为奥氏甲烷芽孢杆菌(*Methanobacillusomelianskii*)。

1947年荷兰学者施纳伦(Schnellon)在克勒佛实验室工作时,从下水道的污泥和河流的污泥中分离出两个产甲烷细菌的纯培养物,分别命名为甲酸甲烷杆菌(*Methanobacteriumformicicum*)和巴氏甲烷八叠球菌(*Methanosarcinabarkeri*)。

1950年亨盖特(R. Hungate)提出了厌氧培养技术,为产甲烷菌的研究创造了条件。他早期研究白蚁消化道中纤维素的消化作用,后转入研究瘤胃中纤维素的消化作用。

1951年斯坦德曼(Stadtman)和巴克(Barker)分离出能利用甲酸的、运动的球菌,命名为范尼甲烷球菌(*Methanococcusvannielii*)。同时获得另外两种甲烷菌的纯化培养物(后来证实不是纯化培养物):一种细菌是能利用丁酸、戊酸和乙酸,并产生丙酸、乙酸和甲烷,命名为弱氧化甲烷杆菌(*Methanobacteriumsuboxydans*);另一种细菌是利用丙酸盐形成乙酸和甲烷,命名为丙酸甲烷杆菌(*Methanobacteriumpropionium*),现命名为瘤胃甲烷短杆菌(*Methanobrevibacteriumruminantium*)。

1967年布赖恩特(M. P. Bryant)应用改良的亨盖特技术,将奥氏甲烷芽孢杆菌分离纯化,指出奥氏甲烷杆菌为两种细菌的互营联合作用,揭示了产氢细菌和产甲烷细菌之间的关系。

1980年中国学者周孟津、杨秀山等在国内首次分离获得了甲烷八叠球菌的纯培养物,后定名为巴氏甲烷八叠球菌BTC菌株。以后其他学者先后分离到的产甲烷菌如表1.1所示。

中国学者郑中华等(1987年)还发表了几种产甲烷菌的超微粒结构的研究成果。以上产甲烷菌纯培养的获得和研究,开发了我国产甲烷菌的资源宝库,也使得我们对产甲烷菌的生活习性有了深入的了解,认识到产甲烷菌的生长繁殖在沼气发酵中起着决定性作用。

表 1.1 中国学者分离到的产甲烷菌汇总表

产甲烷菌菌名	分离者	年份
嗜树木甲烷短杆菌 TC713	钱泽澍	1984
甲酸甲烷杆菌 TC70S	钱泽澍	1984
PC03, PC25	凌代文	1987
马氏甲烷八叠球菌 C-44	赵一章, 尤爱达	1984
LYC	刘章太	1985
史氏甲烷短杆菌 H13	赵一章, 张辉	1985
HX	许宝孝	1985
嗜热甲酸甲烷短杆菌 HBI2	赵一章, 张辉	1986
亨氏甲烷螺菌 JZI	钱泽澍, 竺建荣	1987
活动甲烷微菌 CC81	陈革, 钱泽澍	1987
布氏甲烷球菌 CS	刘光焯, 赵一章等	1987
嗜热甲烷八叠球菌 CB	张辉, 赵一章	1987
甲烷杆菌 G-86.1	马光廷	1987
嗜热自养甲烷杆菌 TH-6	陈美慈, 钱泽澍	1988
球状产甲烷菌 SN	倪水松, 钱泽澍	1987
拉布雷微粒甲烷菌 Z	赵一章等	1989

1.2 厌氧生物处理技术现状

废水厌氧生物处理技术发展至今,已有 120 多年的历史。早在 1860 年法国人 Louis Mouras 把简易沉淀池改进作为污水污泥处理的构筑物使用。美国学者 McCarty 建议把 1881 年作为人工厌氧处理废水的开始,称 Mouras 是第一个应用厌氧消化处理的创始人。

厌氧生物处理技术经过 100 多年的研究和发展,被证明具有处理能力大、效率高、成本低等优点,尤其与好氧生物处理技术相比,更具有以下优势:

①节省动力消耗。在厌氧处理过程中,细菌分解有机物因无分子氧呼吸,故无需向系统提供氧气,从而可节省大量电能。

②可产生生物能。污泥消化和有机废水的厌氧发酵能产生大量沼气,而沼气的热值很高,可作为能源利用。

③污泥产量少。有机物在好氧降解时,如碳水化合物约有 2/3 被合成为细胞,1/3 被氧化分解提供能量。厌氧降解时,只有少量有机物被同化为细胞,而大部分被转化为 CH_4 和 CO_2 。所以,好氧处理产污泥量高,而厌氧处理产污泥量低,且污泥已稳定,可降低污泥处理费用。

④对氮、磷的需要量较低。氮、磷等营养物质是组成细胞的重要元素。厌氧生物处理去除 BOD_5 所合成的细胞量远低于好氧生物处理,因此可减少 N 和 P 的需要量。对于缺乏 N, P 的有机废水采用厌氧生物处理可大大节省 N, P 的投加量,使运行费用降低。

⑤厌氧消化对某些难降解的有机物有较好的降解能力。实践证明,一些难降解的有机工业废水,如炼焦废水、煤气洗涤废水、农业废水、印染废水等,采用常规的好氧生物处理工艺不能获得满意的处理效果,而采用厌氧生物处理则可获得较好的处理效果。近年来,经研究发现厌氧微生物具有某些脱毒和降解有害有机物的功效,而且还具有某些好氧微生物不具有的功能,如多氯链烃和芳烃的还原脱氯,芳香环还原成烷烃环结构或环的断裂等。

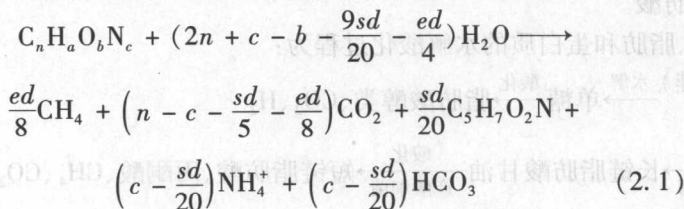
第2章

厌氧技术基本原理

2.1 废水厌氧生物处理的基本原理

废水厌氧生物处理是环境工程与能源工程中的一项重要技术,是有机废水强有力的处理方法之一。它是指在无分子氧条件下通过厌氧微生物(包括兼氧微生物)的作用,将废水中的各种复杂有机物分解转化为甲烷和二氧化碳等物质的过程,也称厌氧消化。它与好氧过程的根本区别在于不以分子态氧作为受氢体,而以化合态氧、碳、硫、氮等为受氢体。

有机物($C_nH_aO_bN_c$)厌氧消化过程的化学反应通式可表达为:



式(2.1)中,括号内的符号和数值为反应的平衡系数,其中:

$$d = 4n + a - 2b - 3c \quad (2.2)$$

s 值代表转化成细胞的部分有机物所占的比例, e 值代表转化

成沼气的部分有机物所占的比例。设：

$$s + e = 1 \quad (2.3)$$

s 值随有机物成分、厌氧反应器中污泥泥龄 θ_c (d) 和微生物细胞的自身氧化系数 k_d ($1/d$) 而变化：

$$s = a_e \frac{1 + 0.2k_d\theta_c}{1 + k_d\theta_c} \quad (2.4)$$

式中, 0.2 为细胞不可降解的系数, a_e 为转化成微生物细胞的有机物的最大值。

厌氧生物处理是一个复杂的微生物化学反应过程, 依靠 3 大主要类群的细菌, 即水解酸化细菌、产氢产乙酸细菌和产甲烷细菌的联合作用完成。可将厌氧过程分为如下 3 个阶段, 即水解酸化阶段、产氢产乙酸阶段和产甲烷阶段, 如图 2.1 所示。

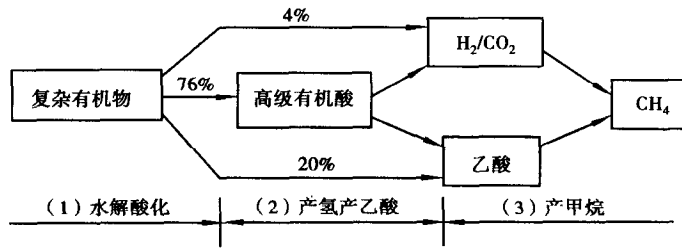
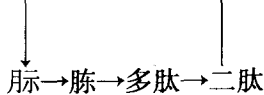
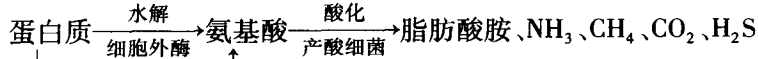
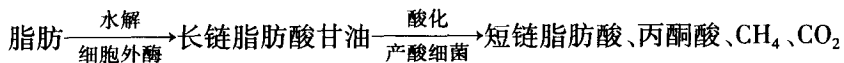
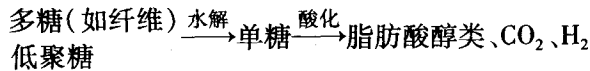


图 2.1 厌氧生化反应过程图

1) 水解酸化阶段

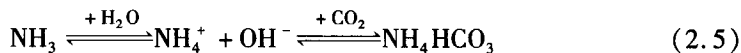
复杂的大分子、不溶性有机物先在细胞外酶的作用下水解酸化为小分子、溶解性有机物, 然后渗入细胞体内, 分解产生挥发性有机酸、醇类、醛类等。这个阶段主要产生较高级脂肪酸。

碳水化合物、脂肪和蛋白质的水解酸化过程为：



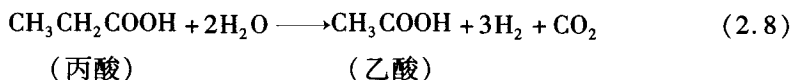
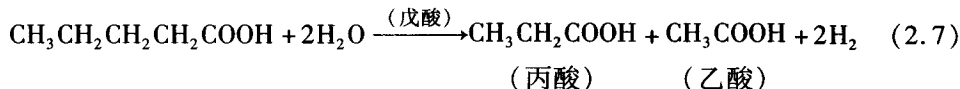
由于简单碳水化合物的分解产酸作用,要比含氮有机物的分解产氨作用迅速,故蛋白质的分解在碳水化合物分解后发生。

含氮有机物分解产生的 NH_3 除了提供合成细胞物质的氮源外,还在水中部分电离,形成 NH_4HCO_3 ,具有缓冲消化液 pH 值的作用,故有时也把继碳水化合物分解后的蛋白质分解产氨过程称为酸性减退期,反应为:



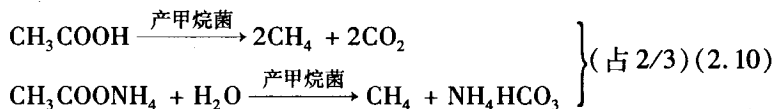
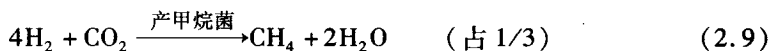
2) 产氢产乙酸阶段

在产氢产乙酸菌的作用下,第一阶段产生的各种有机酸被分解转化成乙酸和 H_2 ,在降解奇数碳素有机酸时还形成 CO_2 。如:



3) 产甲烷阶段

产甲烷细菌将乙酸、乙酸盐、 CO_2 和 H_2 等转化为甲烷。此过程由两组生理上不同的产甲烷菌完成,一组把氢和二氧化碳转化成甲烷,另一组从乙酸或乙酸盐脱羧产生甲烷,前者约占总量的 1/3,后者约占 2/3,反应为:



上述 3 个阶段的反应速度依废水的性质而异。在含纤维素、半纤维素、果胶和脂类等污染物为主的废水中,水解难易程度成为速度限制步骤;简单的糖类、淀粉、氨基酸和一般的蛋白质均能被微生物迅速分解,对含这类有机物为主的废水,产甲烷易成为限制阶段。

从理论上讲,虽然厌氧消化过程分为上述的 3 个阶段,但在常规的厌氧反应器中,3 个阶段是同时进行的,并保持某种程度的动态平衡。这种动态平衡一旦被 pH 值、温度、有机负荷等外加因素所破坏,则首先将使产甲烷阶段受到抑制,其结果会导致低级脂肪酸的积存和厌氧进程的异常变化,并导致整个厌氧消化过程停滞。

2.2 厌氧生物法反应过程中的微生物

在有机物消化过程中,参与厌氧生物处理的主要微生物是细菌,可分为产酸细菌与产甲烷细菌两大类。工业废水中的大分子有机物首先由产酸细菌将其转化为小分子的有机酸、醇等物质。在厌氧消化池中,真菌与微型动物也能生长。Cooke曾把丝状细菌和酵母菌加到消化池实验模型的分解物中,发现接种的细胞不死亡,个别种类的数量甚至还增加,因此认为真菌参与消化池中有机物发酵过程,而不是以休眠细胞状态存在。除细菌以外的其他微生物在厌氧消化过程中均不起主要作用。

2.2.1 厌氧产酸细菌的种类及特征

第一阶段细菌大多数为专性厌氧菌,主要包括梭菌属(*Clostridium*)、拟杆菌属(*Bacteroides*)、丁酸弧菌属(*Butyrivibrio*)、真细菌属(*Eubacterium*)和双歧杆菌属(*Bifidobacterium*)等。这类细菌对有机物的水解过程相当缓慢,pH和 θ 等因素对水解速率影响很大。不同的有机物水解速率也不同,如类脂的水解就很困难。因此,当处理的废水中含有大量类脂时,水解就会成为厌氧消化过程的限速步骤。但产酸的反应速率较快,并远高于产甲烷反应。

第二阶段细菌可能是绝对厌氧菌或是兼性厌氧菌,主要包括互营单胞菌属(*Syntrophomonas*)、互营杆菌属(*Syntrophobacter*)、梭菌属(*Clostridium*)和暗杆菌属(*Pelobacter*)等。

以上这些细菌虽然大量存在于消化池中,但被消化的有机物不同,优胜种群也有区别。这主要是因为各类细菌的酶系统及其他生物学性质不一样,而所利用的有机物也不同造成的。一些资料表明,在富含纤维素的消化池内,可以分离出蜡状芽孢杆菌(*Bacillus cereus*)、巨大芽孢杆菌(*Bacillus megatherium*)、粪产碱杆菌(*Alcaligenes faecalis*)、普通变形菌(*Proteus vulgaris*)、铜绿色假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)、食爬虫假单胞菌(*Ps. reptilivora*)、核黄素假单胞菌(*Ps. riboflavina*)、溶纤维丁酸弧菌(*butyrivibrio fibrisolvens*)以及栖瘤胃拟杆菌(*Bacteroides ruminicola*)等。在富含淀粉物质的消化池内,可以分离出变形微球菌(*Micrococcus varians*)、尿素微球菌(*M. ureae*)、亮白微球菌(*M. candidus*)、巨大芽孢杆菌、蜡状芽孢杆菌以及某些假单胞菌属。在富含蛋白质的消化池内,可以分离出蜡状芽孢杆菌等。

从同一消化池内分离出来的细菌,其作用各不相同。产酸细菌在有机物厌氧

分解过程中的主要作用是将大分子有机物转变为乙酸、丙酸、丁酸、乳酸、琥珀酸和甲醇、乙醇等小分子中间产物以及 CO_2 , H_2 , H_2S , NH_3 等无机物。

产酸细菌由于大多数属于异养型兼性细菌群,故对 pH 值、有机酸、温度、氧气等环境条件的适应性较强。与产酸细菌同时存在于消化池内的产甲烷菌对上述环境条件的要求则很苛刻。

2.2.2 厌氧产甲烷细菌的种类及特征

1) 产甲烷菌的种类

产甲烷细菌大致可分为两类,一类主要利用乙酸产生甲烷,另一类利用 H_2 和 CO_2 合成甲烷(数量较少)。也有极少量细菌,既能利用乙酸,又能利用 H_2 产生甲烷。它们都是绝对厌氧细菌。

按照产甲烷细菌的形态和生理生态特征分类,如表 2.1 所示。

表 2.1 产甲烷菌分类表

目	科	属	代表种
产甲烷杆菌目	产甲烷杆菌科	产甲烷杆菌属 产甲烷杆菌属	产酸产甲烷杆菌 瘤胃产甲烷短杆菌
产甲烷球菌目	产甲烷球菌科	产甲烷球菌属	范氏产甲烷球菌
产甲烷微菌目	产甲烷微菌科	产甲烷微菌属 产甲烷菌属 产甲烷螺菌属	运动产甲烷菌 黑海产甲烷菌 亨氏产甲烷菌
	产甲烷八叠球菌科	产甲烷八叠球菌属 产甲烷丝菌属	巴氏产甲烷八叠球菌 索氏产甲烷丝菌

2) 产甲烷细菌的形态与生理性状

产甲烷细菌种类虽然不多,但却具有多种形态。图 2.2 是 4 种产甲烷细菌的细胞形态及其排列方式。图 2.2(a) 所示的巴氏甲烷八叠球菌,其球状细胞呈现规则的八叠状;图 2.2(b) 所示为热自养甲烷杆菌;图 2.2(c) 所示为甲烷杆菌,一个个卵圆形的短杆状细胞形成链状;图 2.2(d) 所示为反刍甲烷杆菌,箭头所示浅色物为细胞内的 DNA。