

China Architecture & Building Press

工业废水的 厌氧生物技术

[美]R.E.斯皮思 著

李亚新 译

马志毅 校

**ANAEROBIC
BIOTECHNOLOGY**

FOR

INDUSTRIAL

WASTEWATERS

中国建筑工程出版社

工业废水的厌氧生物技术

[美]R.E. 斯皮思著

李亚新 译 马志毅 校

中国建筑工程出版社

版权登记图字:01-2000-4001号

图书在版编目(CIP)数据

工业废水的厌氧生物技术/[美]R.E. 斯皮思
著;李亚新译. —北京:中国建筑工业出版社,2001.4
ISBN 7-112-04544-4

I. 工… II. ①R.E. 斯…②李… III. 工业废水-厌氧
处理-生物技术 IV. X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 85114 号

Copyright © 1996 by R.E. Speece

Published by Archae Press

本书由 Archae Press 及 R.E. Speece 正式授权翻译出版

工业废水的厌氧生物技术

[美]R.E. 斯皮思著

李亚新 译 马志毅 校

*

中国建筑工业出版社出版、发行(北京西郊百万庄)

新华书店经销

北京云浩印刷厂印刷

*

开本: 850×1168 毫米 1/32 印张: 14½ 字数: 386 千字

2001 年 4 月第一版 2001 年 4 月第一次印刷

印数: 1—25 000 册 定价: 29.00 元

ISBN 7-112-04544-4

X·21(9994)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题,可寄本社退换

(邮政编码 100037)

本书总结了有关工业废水厌氧生物技术理论的前沿研究成果,详尽地讨论了工业废水厌氧生物技术的原理、设计原则和运行管理经验。对厌氧生物技术中的许多重要问题,如工业废水的厌氧可处理性、生物固定化、碳酸氢盐碱度、甲烷菌的微量金属营养需求、毒性反应、硫化物和难降解有机物的厌氧生物降解等都有详尽的论述。该书理论与实践并重,除理论阐述外,尚有例题、习题、工程实例分析。本书可供环境工程和给水排水专业本科生、研究生、教师及相关专业的工程技术人员和研究人员使用。

作者简介

R.E. 斯皮思教授出生于 1933 年。1956 年获克利夫兰大学学士学位,1958 年获耶鲁大学硕士学位,1961 年获麻省理工学院博士学位。是 P.L.McCarty 的第一个博士研究生。曾在几所美国名校任终身教授(依利诺伊大学厄巴内-尚佩恩分校,新墨西哥州立大学,德克萨斯大学奥斯汀分校,Drexel 大学)。现在是美国万德比尔特大学的百年教授(centennial professor)。他的主要研究领域是:厌氧生物技术,河流湖泊水体的充氧技术,污染物的结构和生物降解性关系。

R.E. 斯皮思教授曾在工业、市政、咨询公司和政府部门等 50 多个单位担任顾问。

R.E. 斯皮思教授四十多年一直致力于厌氧生物技术研究,成为厌氧生物技术方面国际知名学者。斯皮思教授已发表论文 100 余篇,著作 7 本,并在美国、英国、加拿大和日本等国家取得了 11 项专利。他曾获得多项学术奖励:1966 年水污染控制学会的 Harrison Prescott Eddy 奖,1970 年杰出教职奖,1982 年环境工程教授协会的杰出博士导师奖,1983 年美国土木工程学会的 J.James R.Cross 奖,1991 年国际水污染研究和控制学会奠基奖等。

译者序

从 1881 年法国“Cosmos”杂志报道应用厌氧生物技术处理从市政污水中所去除的大量易腐败的有机物起,厌氧生物处理技术已经有百余年的发展历史。特别是近三、四十年是厌氧生物处理技术发展的高潮期。这一高潮期的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,这是现代厌氧生物处理技术发展的一个里程碑,开创了在常温下对中等浓度有机废水的厌氧生物处理,大大拓展了厌氧生物技术在工业废水处理和城市污水处理的应用范围。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,从而大大提高了厌氧生物反应器的有机负荷,极大地推动了厌氧生物处理技术的工业应用。由于厌氧生物处理技术节能的优点,以及剩余生物污泥量少、可以处理高浓度和好氧条件下生物难降解有机物等特点,工业废水的厌氧生物技术始终是各国环境工程界关注研究的热点。我国从 70 年代末开始介绍和引进国外的研究与应用成果,并开始了我国对厌氧生物技术的广泛研究。目前,除理论研究外,我国在工业废水厌氧生物技术的应用上也积累了相当的工程经验。我国水污染的严峻形势和可持续发展的战略要求都需要把国内关于厌氧生物技术的理论研究和工程应用提高到一个新水平。

斯皮思教授(R. E. Speece)从 20 世纪 50 年代末在美国麻省理工学院师从麦卡蒂教授(P. L. McCarty)的博士论文研究厌氧过程中不同基质的生物合成产率开始,致力于厌氧生物技术研究四十余年,在厌氧生物技术的许多方面都曾进行了深入的研究,特别在甲烷菌的无机营养需求方面进行了开创性的研究,具有重要的工程意义。

《工业废水厌氧生物技术》一书总结了厌氧生物技术理论研究

的前沿成果。该书理论与实践并重,书中用相当的篇幅论述厌氧生物处理工艺的设计、运行管理以及工程实例。就理论的高度和完整性及工程实用性而言,该书无疑是当前国内外最好的一本关于厌氧生物技术的专著。希望该书的翻译出版将有助于提高国内厌氧生物技术的研究和工业应用水平。

斯皮思教授也是译者 1992~1994 年在美国万德比尔特大学作访问学者时的导师,在他的指导下完成了微量金属在厌氧过程中对钠离子拮抗作用的研究。在此期间使译者可以深入了解、研究和学习他的学术成果,为完成本书的翻译创造了一定的学术基础,但是限于译者的水平,译文不妥之处还希望指正。

李亚新

2000 年 8 月

中译本前言

值得称道的是中国长期以来一直对厌氧处理保持着兴趣。中国也许是建成了比其它国家规模更小的厌氧系统并在利用甲烷气方面居于世界领先地位。1985 年中国作为东道主召开了第四届国际厌氧消化学术会议,会议不仅吸引了该领域的各国科学家,也向国际上展示了中国对于该领域广泛研究和发展所作的努力。

对于耗能的好氧处理工艺来说,由于厌氧生物技术提供了一个经济的替代技术,并可以提供一个替代的能源,因此厌氧生物技术对于水污染这一环境问题有着巨大的有益影响。有些技术,正如像厌氧生物技术一样,如此广泛应用并对国家的环境质量和政府产生着有益的影响。希望中文译本提供一些从已经发表的大量文献中精炼出来的有价值的材料。特别是希望本书对于想专门从事环境专业的年轻的中国专业技术人士的知识提高有所贡献。

特别要感谢李亚新教授将本书译成中文所作的大量工作。这是一个需要大量投入的工作,为此我深表谢意。

万德比尔特大学土木与环境工程系百年教授

(Centennial professor) R.E. Speece

2000 年 6 月 29 日于美国田纳西州纳什维尔

目 录

第1章 引言	1
1.1 本书范围	2
1.1.1 目的	2
1.1.2 内容	2
1.2 广泛的应用范围	3
1.3 厌氧生物技术的优越性	3
1.3.1 工艺的稳定性	4
1.3.2 剩余污泥处置费用和设施所占空间的减少	4
1.3.3 与生态和经济上的优点相关连的节能优点	4
1.3.4 简化运行	4
1.3.5 消除尾气污染	5
1.3.6 无好氧过程中表面活性物质的起泡问题和有效处理好氧 生物处理中生物不可降解物质	5
1.3.7 降低氯化有机物毒性程度	5
1.3.8 处理季节性废水	6
1.4 厌氧处理的缺点	6
第2章 生物处理总论	7
2.1 引言	7
2.2 生物内部转化产生难降解的生物污泥	7
2.2.1 生物污泥处置的窘境	8
2.2.2 好氧处理中的剩余生物量	9
2.3 情况的变化影响处理工艺的选择	9
2.3.1 对好氧工艺缺点的逐渐了解	10
2.3.2 替代技术的优点	10
2.3.3 厌氧工艺减少了剩余生物污泥量	11
2.4 对停留时间的要求	11
2.4.1 反应器中的水力停留时间(HRT)和固体停留 时间(SRT)	12
2.4.2 好氧与厌氧两种工艺中停留时间的比较	12

2.4.3 较小的反应器容积和生物污泥体积	13
2.5 厌氧与好氧生物技术的比较	13
2.5.1 厌氧生物技术的费用效益	13
2.5.2 厌氧处理进水 BOD 最小值的设计原则	14
2.5.3 有机负荷率(OLR)	15
2.5.4 污染物生物降解速率	16
2.5.5 固有碱度	16
2.5.6 出水水质	17
2.5.7 反应器的构型	17
2.5.8 生物体固定化方式	17
2.5.9 生物固体的合成	17
2.5.10 废水温度和其它经济因素的考虑	18
2.6 厌氧处理废水进水 BOD 的最小值	19
2.6.1 经济因素的考虑	19
2.6.2 厌氧生物处理出水能达到二级出水标准	19
2.6.3 进水和出水水质关系	21
2.7 厌氧反应器设计与 K_s 值	22
2.7.1 分级处理的优点	23
2.7.2 推流式反应器与连续搅拌式(CSTR)反应器	23
2.8 微量金属与硫化物的生物有效度	24
2.9 工艺可应用性的评价参数	25
第3章 厌氧处理原理	26
3.1 引言	26
3.2 生成甲烷的串联代谢	27
3.2.1 微生物共生体生物降解的复杂性	27
3.2.2 串联代谢	27
3.3 COD 和甲烷的当量关系	28
3.4 生物系统的安全系数	28
3.5 最小世代时间	29
3.6 pH 值范围	30
3.7 动力学	33
3.7.1 厌氧系统中的细胞合成	33

3.7.2	各种有机物的生物合成产率	34
3.7.3	温度对动力学的影响	35
3.7.4	Lawerence 和 McCarty 的阿伦尼乌斯温度方程	39
3.7.5	Henze 和 Harremoës 的温度系数	39
3.7.6	Pavlostathis 和 Giraldo-Gomez 关于温度的概要	39
3.8	自由能的释放	41
3.8.1	释放的标准自由能	42
3.8.2	标准状态与环境条件	43
3.8.3	氢分压对转化自由能的影响	44
3.9	化学计量学	45
3.9.1	产气预测和生物体的合成	45
3.9.2	由碳源和氮源合成细胞需要的能量	47
3.10	氮与产甲烷作用	52
3.11	硫与产甲烷作用	54
3.11.1	厌氧与好氧微生物细胞组成的比较	54
3.11.2	厌氧系统的硫平衡	54
3.12	产甲烷菌的竞争和超优势度	55
3.12.1	乙酸盐代谢因子	55
3.12.2	甲烷丝菌属、梅氏甲烷八叠球菌和巴氏甲烷八叠球菌 的最小浓度阈值	57
3.13	生物膜和颗粒污泥	58
3.13.1	McCarty 和 Smith 的基质浓度模型	58
3.13.2	传质限制	59
3.14	厌氧处理优化条件清单	60
3.14.1	适宜的 pH 值	60
3.14.2	充足的常量营养	60
3.14.3	微量金属的存在与生物有效度的区别	61
3.14.4	专性微量营养需要	62
3.14.5	温度	62
3.14.6	对毒性的适应	63
3.14.7	污染物向微生物共生体的传质	63
3.14.8	充足的代谢时间	64

3.14.9 用于合成的碳源	64
3.14.10 电子供体	64
3.14.11 电子受体	65
3.15 复习题	65
3.16 习题	65
第4章 厌氧工艺的运行	71
4.1 引言	71
4.1.1 生物化学需氧量/化学需氧量(BOD/ COD)	72
4.1.2 生物化学甲烷势(BMP)测定	72
4.1.3 BMP 测定方法	73
4.1.4 厌氧毒性测定(ATA)方法	75
4.2 对出水中高 VFA 含量及高 BMP/BOD 值的补救	77
4.3 控制负荷率的因素	78
4.4 生物体对毒性的驯化	79
4.4.1 醛、酮和酚驯化时的毒性特点	79
4.4.2 对毒性驯化时的时间因素	79
4.5 厌氧运行时的温度影响	80
4.5.1 厌氧生物转化的温度影响	80
4.5.2 温度影响的研究实例	80
4.6 高温厌氧处理工艺	83
4.6.1 高温厌氧处理的问题	83
4.6.2 高温厌氧反应器稳定性研究	83
4.7 厌氧生物体对饥饿的反应	84
4.7.1 自发的冬眠保存	85
4.7.2 影响颗粒污泥贮存的因素	85
4.7.3 内源分解速率	85
4.7.4 饥饿或贮存对活性的影响	86
4.8 挥发酸中间产物	88
4.8.1 乙酸盐	88
4.8.2 丙酸盐	88
4.8.3 甲酸	91
4.9 中间代谢产物 H_2	91

4.9.1	H_2 扩散距离方程	93
4.9.2	特殊菌种间传递的球式扩散传递模型	95
4.9.3	在生物膜中、液体主流区和气相中 H_2 的浓度	95
4.9.4	H_2 和毒性抑制	96
4.9.5	产 H_2 控制的几种选择	96
4.10	两相厌氧消化	97
4.10.1	在产酸相维持最佳 pH 值范围	97
4.10.2	预酸化准则	98
4.11	丝状菌膨胀	99
4.11.1	丝状菌膨胀的成因及防治	99
4.11.2	选择器的优越性	100
4.12	厌氧反应器中的化学沉淀	101
4.12.1	钙盐沉淀	101
4.12.2	鸟粪石的形成	102
4.13	生成泡沫	103
4.14	变更最小残留基质浓度	103
4.14.1	S_{min} 阈值的定义	104
4.14.2	低于 S_{min} 阈值时的诱导代谢技术:共基质和偶发代谢	105
4.15	可溶性微生物产物(SMP)的形成	105
4.16	监测和控制	106
4.16.1	负荷率和对监测的要求	106
4.16.2	碱度的监测和控制策略	107
4.16.3	厌氧工艺的监测参数	107
4.16.4	为保证顺利运行的可靠的早期警示物	108
4.17	可能的监测策略	109
4.17.1	文献中已报道的监测策略	109
4.17.2	Switzenbaum 和他的同事们对监测方法的综述	112
4.18	复习题	113
4.19	习题	114
第 5 章	可处理性规程	116
5.1	引言	116

5.2	测定技术	117
5.2.1	生物化学甲烷势(BMP)	117
5.2.2	充足的驯化时间对 BMP 测定的重要性	119
5.2.3	厌氧毒性测定(ATA)	120
5.3	可处理性参数	121
5.3.1	COD 转化为甲烷	121
5.3.2	COD 转化为甲烷所需时间	121
5.3.3	对出水水质的要求	122
5.3.4	硫化物生成势	122
5.3.5	处理出水回流	122
5.3.6	碱度生成势	123
5.3.7	生物体的驯化和毒性物质的生物降解	123
5.4	中试厂研究	124
5.5	可处理性研究注意要点	125
5.5.1	中试厂研究	125
5.5.2	4 种表征出水中有机物的分析项目	125
5.5.3	驯化	126
5.5.4	碱度和挥发酸积累	126
5.5.5	难降解 COD	127
5.5.6	防止出水中挥发酸浓度高的条件	127
5.5.7	去除废水中抑制物质的措施	127
5.5.8	生产性反应器所需的温度	128
5.5.9	厌氧可处理性研究注意要点	128
5.5.10	毒性评价	129
第 6 章	生物体固定化	130
6.1	引言	130
6.2	好氧生物技术的前例	131
6.2.1	重力沉淀池:好氧处理的困境	131
6.2.2	好氧工艺固有的低有机负荷率	132
6.3	厌氧工艺设计进展	132
6.3.1	厌氧生物技术中生物体固定化反应器构型	133
6.3.2	高浓度厌氧生物体固定化的有利条件	134

6.3.3	高浓度厌氧生物体固定化的不利条件	134
6.3.4	复杂的生物体固定化的改进使厌氧工艺有了 经济效益	134
6.4	防止生物体流失的措施	135
6.4.1	注意重力沉淀对厌氧处理的适用性	135
6.4.2	关于高剪力构型的告诫	136
6.4.3	启动过程	137
6.4.4	启动示例	138
6.5	生物膜和颗粒污泥	140
6.5.1	厌氧生物体的集群协同	140
6.5.2	厌氧群聚体结构	140
6.5.3	最佳附着表面研究	141
6.6	厌氧滤池	143
6.6.1	早期厌氧滤池的工业应用	143
6.6.2	二十年间化学厂使用氮气周期吹扫	144
6.6.3	酒厂降流式厌氧滤池的运行	144
6.6.4	关于厌氧滤池填料的建议	145
6.6.5	流量分配和去除生物体的方法	145
6.6.6	串联运行厌氧滤池	146
6.7	厌氧滤池启动因素	146
6.7.1	厌氧滤池启动的控制参数	146
6.7.2	启动研究的观察报告	146
6.8	上流式厌氧污泥床反应器(UASB)	148
6.8.1	UASB 的优点	148
6.8.2	UASB 必要的外部固体澄清系统	149
6.8.3	组合型反应器	149
6.8.4	膨胀颗粒污泥床	149
6.8.5	开普敦研究小组关于密实颗粒污泥形成的假说	150
6.8.6	碱度在 UASB 中的作用	153
6.9	颗粒污泥生成参数	153
6.9.1	微量金属的补充	153
6.9.2	氮和钙的补充	154

6.9.3	补充微量金属、氮和钙的对比研究	154
6.9.4	甲烷菌的类型	155
6.9.5	颗粒污泥固体通量率和基质类型	155
6.10	关于 UASB 运行的一些发现	157
6.10.1	回流的缺点	157
6.10.2	基质对颗粒污泥形成的影响	157
6.10.3	脂类的成分和颗粒污泥的流失	158
6.10.4	Moosbrugger 对可沉降性的监测	158
6.10.5	有机负荷率和水力停留时间对 UASB 运行的影响	159
6.10.6	UASB 中传质的限制	160
6.10.7	漂浮的颗粒污泥	161
6.10.8	K^+ 、 N 、 P 和 Mg^{2+} 的影响	162
6.10.9	中温启动的几点建议	162
6.10.10	高温 UASB 的启动	162
6.11	厌氧序批式反应器(ASBR)	163
6.11.1	构型的实况	163
6.11.2	Dague 研究小组对 ASBR 的评价结果	164
6.12	上流式厌氧污泥床和厌氧滤池的组合型反应器	165
6.12.1	早期组合型 UASB 处理剩余好氧污泥热处理液	165
6.12.2	组合型反应器处理天冬苯丙二肽酯废水	166
6.12.3	组合型反应器中 UBF 等填料的研究	167
6.12.4	主反应器外的完全填充固体澄清器(FPSC)	168
6.12.5	外部澄清器泥渣层	169
6.13	流化床	170
6.13.1	流化介质的理想特性	170
6.13.2	粒状活性炭反应器的优点	171
6.13.3	粒状活性炭机制	173
6.13.4	流化介质的比较	176
6.13.5	流化床反应器启动策略	177
6.14	悬浮生长反应器	179
6.15	膜固体固定化	179
6.15.1	厌氧消化超滤的工业应用	180

6.15.2 管式聚醚砜超滤膜 ADUF	180
6.16 第一个示范上流式厌氧滤池的实例:Centennial 淀粉 面筋厂上流式厌氧滤池的运行	181
6.17 问题	183
第7章 反应器构型比较	184
7.1 引言	184
7.2 附着生长和悬浮生长系统	185
7.2.1 上流式和降流式厌氧滤池的对比	186
7.2.2 废水产生中间产物 H_2 时的特殊保障	186
7.3 比较评价研究	186
7.3.1 初步比较评价研究的项目	186
7.3.2 长期工艺评价原则	187
7.4 比较研究的史例	187
第8章 碳酸氢盐碱度	194
8.1 引言	194
8.1.1 有利于厌氧生物转化的碱度条件	195
8.1.2 推流式系统和高 COD	195
8.2 CO_2 和气体吹脱	196
8.2.1 高效好氧工艺中高 CO_2 浓度	197
8.2.2 CO_2 对 pH 值的影响	197
8.2.3 反应器深度的重要性	198
8.3 碳酸氢盐化学	198
8.3.1 离子强度	199
8.3.2 不同温度下 CO_2 、碳酸氢盐、水电离度和水蒸气压的平衡 常数	199
8.3.3 pH 值测定注意事项	200
8.4 碱度来源	200
8.4.1 代谢产生的碱度	200
8.5 总碱度和碳酸氢盐碱度	202
8.5.1 储备碳酸氢盐碱度	203
8.5.2 挥发脂肪酸浓度与总碱度之比(VFA/TA)	204