

国外沼气

第六集

科学技术文献出版社重庆分社

国外沼气

第六集

农牧渔业部沼气办公室	
中国沼气协会	编辑
中国科学技术情报研究所重庆分所	
科学技术文献出版社重庆分社	出版
重庆市市中区胜利路132号	
新华书店重庆发行所	发行
科学技术文献出版社重庆分社印刷厂	印刷

开本: 787×1092毫米1/16 印张: 4.75字数: 12万

1987年1月第一版

1987年1月第一次印刷

科技新书目: 137—285

印数: 2000

书号: 16176·128

定价: 1.05元

国外沼气

一九八六

第六集

目 录

- 纸浆和造纸工业废水的厌氧处理..... L. J. Webb (1)
- 在控制pH的上流式固定膜循环反应器中高酸度乳清的厌氧消化F. X. Wildenauer等 (14)
- 苧麻精炼废水的甲烷发酵.....S. Oi., T. Tanaka等 (20)
- 用固定化微生物的厌氧处理.....马岛刚等 (27)
- 食品工业废水的厌氧处理.....青井 透 (32)
- 在纤维素富集培养中丙酸降解菌和产甲烷菌互营培养物的
固定化作用.....A. W. Khan等 (37)
- 乙酸-丙酸混合培养基上pH 6时上
流式厌氧污泥层反应器中甲烷的发生.....E. ten Brummeler等 (41)
- 过筛乳牛粪便二步高温厌氧消化.....P. H. Liao等 (47)
- 处理稀猪粪水的卧式折流厌氧反应器.....P. Y. Yang, C. Y. Chou (51)
- 游离氨对产甲烷的抑制作用.....A. G. Hashimoto (58)
- 农村规模沼气池冬季农场示范, 可行性试验的研究.....朴永大等 (65)
- 农业废物和杂草的中温和高温甲烷发酵.....G. Dhavasis等 (69)
- 糖甜菜废渣用规定的细菌混合培养物高温发酵形成甲烷.....B. Ollivier等 (73)
- 流出液再循环对两阶段厌氧处理性能的影响.....W. A. Jouber等 (75)

纸浆和造纸工业废水的厌氧处理

L. J. Webb

引言

人们在习惯上用物理方法(如沉淀作用)和氧化法(如浓纸浆液的燃烧和用于处于稀的废水的各种好气生物系统)处理纸浆和造纸工业废水。虽然这些方法控制污染是有效的,但是对它们简单地把污染物从一种形式变为另一种形式还有争议。例如:

——在纸浆液的燃烧中,将种种恶臭的硫化物放入大气。

——在好气生物处理中,给地面处理产生了大量的剩余生物量。

用内部污染去除法(所谓“干净”或“低的/无废物”技术),已证明关闭工厂水系统对于减少流出物的容量/负荷是有益的,并改善了含能原料的保存。但是,因封闭系统中实际的循环水的温度和浓度较高,带来了与厌氧微生物有关的种种问题:包括硫酸盐还原菌引起的侵蚀和硫化物及有机酸造成的厌人气味。现在,对于这些厌氧菌的阴暗面,比起它们在更有价值的有效控制污染和用废物产能的潜在效益方面更为人知。

纸浆和造纸工业有机废水不同于大多数其他废水处理的一个重要方面——除了与常规好气法同样产生没有价值的剩余固体外,还产生一种有价值的副产物——沼气。厌氧法还有其它效益,但是它们又在某种程度上被一些可能发生的操作上的弊病所抵消。

本文将根据以往厌氧处理纸浆和造纸工业废水的实验室、中试和生产试验的经验进一步讨论这些优缺点。

优点	缺点
净产能	对毒物和冲击负荷敏感
产生少量的剩余污泥	
低营养需求	启动缓慢
可高负荷	缺少已证实的经验和可靠性
可间断操作	

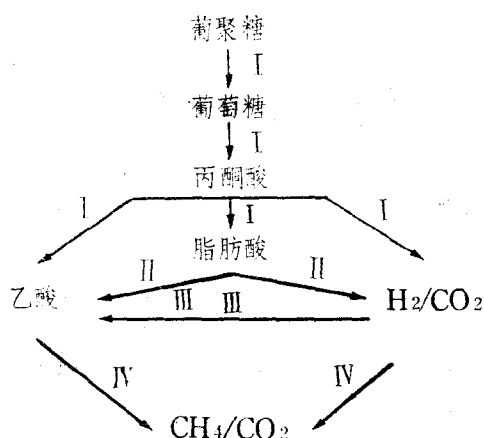
背景: 科学和工程方面

微生物学和生物化学

只要有适当的无机营养和微量的有机物,好气菌的纯培养能分解如葡萄糖那样的简单有机底物成二氧化碳和水。这种异化作用可以提供能量以维持生命活动和合成新细胞物质。据计算在好气降解中大约葡萄糖能量的40%转化成生物量,其余以热的形式释放。

与完全厌氧的葡萄糖裂解成甲烷和二氧化碳的情况相比较,这种好气条件下的转化是比较简单的。厌氧转化不能由一个单一的菌种完成,至少要有两个菌种,在某些情况要有四个不同功能的菌群(图1)。因为,酸(如丙酸)转化成乙酸和氢要求很低的氢分压,所以产氢产乙酸细菌与产甲烷细菌之间的互养关系对整个过程的性能是非常重要的。尽管乙酸转化成甲烷产生的自由能很少,但已清楚地确定了产生的甲烷中约有70%来自乙酸,其余的来自氢还原二氧化碳。

水解和产乙酸的细菌的生化途径已研究得相当清楚。然而,除了涉及的两种酶(辅酶M和辅酶F₄₂₀)以外,对乙酸转化成甲烷的途径仍不清楚。这两种酶似乎是产甲烷菌所独有的。据估计,葡萄糖90%的能量被转化



- 第一类细菌 酵解细菌从原始底物形成各种代谢产物。
 第二类细菌 产氢产乙酸细菌把二碳以上的挥发酸转化成乙酸和氢。
 第三类细菌 同型乙酸细菌可利用很多一碳或多碳的化合物产生乙酸但不产氢。
 第四类细菌 产甲烷菌可从乙酸、甲醇、甲酸和氢、二氧化碳形成甲烷。

图1 葡聚糖多糖生化转化成甲烷

成产物甲烷，其余能量等分为生物量和热量。而且，这一推算假定葡萄糖转化成甲烷只产生很低的ATP（2克分子ATP/克分子葡萄糖），它比更广泛引用的5.5克分子ATP/克分子葡萄糖的值低。尽管如此，预计的低生物量产量（约0.05公斤生物量/公斤葡萄糖去除）与观察到的甲烷产量完全一致，且甲烷产量通常接近理论值（350升/公斤COD去除）。

过程动力学

对于大多数可溶性底物，厌氧发酵中的限速阶段是由中间产物乙酸形成甲烷的最后阶段。对于固体底物，特别是木质纤维的原料，开始水解成可溶性化合物的阶段可能是限速的，通常界限不明确的异质性的木质纤维素可以呈现互相矛盾的证据（限速的究竟是开始的水解作用还是最终的甲烷还原作用）。

根据莫诺特动力学模型，产甲烷菌的最大比生产率取决于底物的性质和产甲烷菌的种。与好气细菌的最大比生长率（典型的0.1—0.2/小时）相比较，中温产甲烷菌为0.01

—0.06/小时（利用 H_2/CO_2 生长）——0.003—0.03/小时（利用乙酸生长）。为了在连续的过程中保持可生存的活性菌群，生长最慢的细菌的生长速度必须超过该系统清除它们的速度。为了生物处理系统的设计和操作，现已完全确定了固体物滞留期或平均细胞滞留期的概念。用这种方法可表明，在稳定态条件下，固体物滞留期必须超过“限速细菌”的净比生长率的倒数。在常规的全混合消化器中（其固体物滞留期等于水力滞留期），中温条件下简单的碳水化合物底物（如葡萄糖）的固体物滞留期最少可为4—5天。设计任何生物处理系统都要考虑安全因素（为了适应冲击负荷、温度的变化或抑制物的存在），为了稳定操作，固体物滞留期至少需要10—30天。研制新的反应器构型，以低的水力滞留期达到了高固体物的滞留期，因而缩小了反应器的体积（见过程工程）。这样就促使传统消化器必须以高固体物滞留期运行。

环境因素

除了有机底物厌氧发酵的内在原因外，有四个主要的因素影响全过程的活力。

底物浓度 假定厌氧细菌能利用底物转化成甲烷，那么底物浓度决定新产生的生物量浓度和（与废水的温度一起）单位容积废水可能产生的能量。与好气系统相比较，厌氧系统只产生很少生物量。为了避免活性生物量被清除出去，底物浓度较低时（<1000毫克COD公升⁻¹），对悬浮固体要求很高的分离效率或滞留作用（≥99%）（图2）。

温度 厌氧过程可以在低温（<20℃）到高温（50—55℃）的任何温度下进行，但是通常是在30—35℃的中温下进行。实质上，这是高温过程对于在低温下缓慢处理的潜在的加热需求与敏感性的调和。废水温度和底物浓度还决定任何操作温度下可能的净能产量（图3）。

碱度 厌氧反应器内的液体碱度是重要指标，因为产酸阶段产生相当多的有机酸和二氧化碳，而产甲烷菌缺乏对pH变化的耐

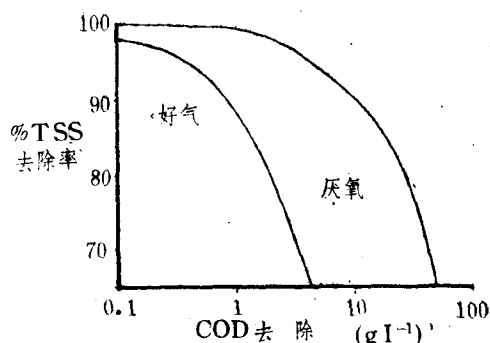


图2 在好气和厌氧处理装置中临界沉淀/滞留效率。

假 定	好 气	厌 氧
MLSS (g/l) 产量	1.0	10.0
kg TSS/kg COD 去除	0.4	0.1

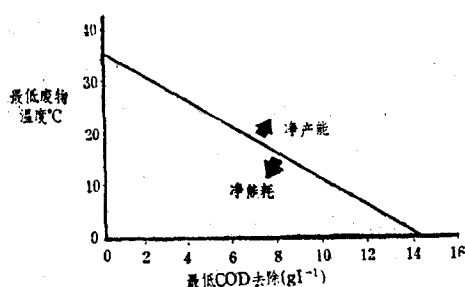


图3 COD 去除率和废水温度对净能量平衡的影响(假定在35℃操作和70%甲烷对能量转化效率)。

性。在厌氧处理蛋白质类废物时,以碳酸氢铵形式的碱度在处理中被释出,而碳水化合物废物必须依赖进料液本身的缓冲能力。为了过程的稳定,碳酸氢盐碱度至少得超过有机酸碱度,最好为2.5—5.0克 CaCO_3 /升。应当用石灰或者甚至碳酸氢钠来增加低碱度液体的缓冲能力。

毒性物质 所有生物学过程都会受到毒性物质的影响,但是厌氧系统对这类干扰无疑比好氧系统更为敏感。最普遍的毒性问题是由氢离子积累、随之pH下降所致,那是因为挥发酸的产生与消耗不平衡。以前曾认为在pH7.0—7.2,高的乙酸浓度对产甲烷菌是有毒的,现已弄清楚一个平衡良好的厌氧系统可以处理有机酸浓度很高的废物(10—20克/升)。主要的直接毒性化合物有氯化烃类,阴离子去垢剂,游离氨,低浓度重金属阳离子,高浓度碱/碱土金属以及含硫化合物。与

毒物或有机物质相关的硫酸盐浓度高,对于硫酸盐还原菌与产甲烷菌竞争氢的作用是不适宜的,这样使电子脱离产甲烷作用。产生的硫化氢同样是不受欢迎的,它是气体产物或者水相中的污染物。产甲烷菌生长要求低的硫化物浓度(约30毫克硫/升),较高的浓度(>200毫克硫/升)可能是抑制性的。

过程工程

传统的厌氧消化法多年来已用于处理下水污泥,但是因要求的滞留期长在工业废物的处理上受到限制。三十多年来设计的一些反应器已解开了这一约束(图4略)

厌氧接触法 五十年代,研究了类似常规好气活性污泥法的厌氧工艺,且已有肉类加工厂、淀粉厂和糖厂废水厌氧处理的生产装置。因液体中活跃产气使固体物不易沉降的问题,已可用真空脱气、Lamella板分离器和“热冲击”解决。商品化的计划是可行的。

厌氧过滤器 六十年代研制了上流式厌氧过滤器,用以处理只含少量悬浮物的工业废水,但是至少这种工艺很少发展到生产规模。商品化的设计是有用的。也评价了旋转式生物接触反应器在厌氧条件下的应用。

上流式厌氧污泥层反应器 这种工艺是由Lettinga及其同事在七十年代研制的,这种处理取决于紧密的颗粒污泥床,它不需要厌氧过滤器的内部表面附着或者厌氧接触法外部的沉淀装置。UASB的概念现正由遍布全世界的各种公司作商业上的宣扬,已

建立了一些生产装置,主要处理制糖废物(Campaign sugar wastes)。UASB反应器也构成比利时开发的二段法的第二阶段,且有市售。

流化/膨胀床 七十年代对流化床系统已有很多研究,主要在好气处理方面,而七十年代末和八十年代在厌氧处理方面。已建的生产装置不多,但是像Dorr-Oliver的Anitron反应器等商品化的设计是可行的。

用于处理纸浆和造纸工业废物

背景

与其他工业(食品制造和农业)废物处理相比较,至少到最近2—3年,纸浆和造纸工业废物的厌氧处理研究还是相当少的。这些研究大多涉及纸浆工业的各种废液,而不是造纸和制板废水。除了一、二个可能的典型消化器实例以外,现在还没有高速厌氧系统的生产装置能处理纸浆或造纸厂的废物。然而,今年欧洲正在建厌氧处理装置的四个工厂,其中之一将是至今建造的最大的工业废水处理系统之一。除了很早以前进行的相当少的研究外,已有一些论文评论了厌氧处理纸浆和造纸厂废物的技术发展水平。现在的技术发展水平(到1983年5月)将综述如下;已发表的研究资料的年序目录见表1,性能资料见表2。

机械纸浆/纤维板废水

也许是对这些流出液的生物降解可能性有疑虑和了解到木材提取液的毒性,很少在这方面进行研究。负荷和性能(50—80% BOD去除)因废水的特殊类型和使用的厌氧反应器而不同,但是甲烷产量似乎都低于理论上的最大值。根据Helsinki技术大学的研究,估计具有厌氧废水处理的封闭水系统(15米³吨⁻¹)的投资与常规好气装置相同,但因产生的甲烷有价值(此例中每年30万美元)而操作费用为零。在这个综合性的机械纸浆/新闻纸厂的中试正在取得进展。

亚硫酸纸浆废水

对纸浆废液和半化学亚硫酸纸浆的混合废水进行了一些研究,只有两个是完全的亚硫酸废液。实际上,NSSC纸浆液是最早厌氧处理研究的纸浆和造纸工业废水之一,四十年代末在北美的Virginia Polytechnic进行的。在任何“一次通过”的反应器系统的允许限度内,研究表明可以成功地处理含有难处理有机物和可能的毒物(硫酸盐/亚硫酸盐和钠、钙离子)的浓废水,但有机负荷较低。最近在西班牙的一个大型综合性纸浆和造纸厂里,用AC生物技术在“中试研究”中也使之得到验证。该研究合理的甲烷产量(310升/公斤COD去除)恰与其他研究报告的很低的值(110—120升/公斤COD去除)相反。中试成功后,现在建造一个生产规模的Anamet装置,用来每天处理4550米³的废水(含150吨COD和50吨BOD)。该装置成本约四百万美元,每年将生产相当于7000吨燃料油的甲烷。

在加拿大的研究中,表明了,在35℃和3天滞留期条件下厌氧过滤的费用仅为常规亚硫酸废液(SSL)蒸发/焚化系统的25%左右,或与好气氧化塘相同。但占地面积不到氧化塘的5%。该研究也证明了有效的厌氧处理必须有长的驯化期(150—200天);其他研究不太成功的原因可能是没有充分地驯化。当然,对脱糖的臭氧化的SSL的新研究,去除率很低,这可能是驯化期短(30天)、滞留期也短(3.3天)和钙浓度高所致。甲烷产量低,这可能是因可发酵的有机物含有高的亚硫酸盐/硫酸盐浓度所致(例如4.3克总硫/升和8克BOD/升)。

牛皮纸浆废水

至今牛皮纸黑液没有研究,或对很多稀废水进行了研究,目前已有三个研究的结果发表。其中二个研究用传统的“一次通过”消化器低负荷进行,BOD去除仍然低(35—55%)。最令人感兴趣的实例是用UASB反应器厌氧处理相当稀的本色牛皮纸厂废水(500毫克BOD/升)。13小时滞留期,BOD去除很

表 1

纸浆和造纸工业废弃物厌氧处理年表

时 间	废物类型	运行规模	国 家	参考资料
1909—1915	草纸板废物	生产	荷 兰	26
1932	草纸板废物污泥	实验室	美 国	66
1936	亚硫酸纸浆废液	实验室	美 国	71
1947—1954	草纸板废水污泥	实验室, 中试	美 国	31, 60
1948	纤维板废水	实试验, (生产)	美 国	43
1949	秸秆纸浆废物	中试	西 德	72
1952	造纸废水	实验室	美 国	61—63
1952	造纸污泥	实验室	美 国	67
1952	Rag, Rope, Jute纸浆液	实验室	美 国	59
1958	中性亚硫酸纸浆废液	实验室	美 国	31
1962	造纸污泥	实验室	英 国	68
1966	秸秆纸浆液	生产	法 国	27
1973	亚硫酸废液	实验室	加拿大	50
1977	机械纸浆废水	实验室	瑞 典	39
1977	牛皮纸黑液蒸馏冷凝液	实验室	瑞 典	39
1978	纤维板废水	生产	西 德	44
1979	脱糖亚硫酸废液	实验室	美 国	51, 52
1979—1983	纸浆和造纸混合废水	实验室, 中试 生产	西班牙	28, 29 45, 46
1981	牛皮纸漂白液	中试, 生产	芬 兰	73, 74
1981	造纸厂废水	中试, 生产	美 国	64
1981	纸浆和造纸厂污泥	中试	日 本	55
1981	纤维板废水	实验室 中试	瑞 典	45
1981	造纸污泥	实验室	意大利	69
1981—1982	TMP 废水	实验室	美 国	33, 36
1981—1982	牛皮纸黑液	实验室	美 国	33, 36
1981	NSSC纸浆和造纸废水	中试	美 国	48
1981—1982	亚硫酸液蒸馏冷凝液	实验室, 中试	瑞 典	45, 54
1981	亚硫酸液蒸馏冷凝液	实验室	美 国	56
1981	亚硫酸液蒸馏冷凝液	实验室	西 德	57
1981	亚硫酸液蒸馏冷凝液	中试	日 本	55
1982	亚硫酸液蒸馏冷凝液	实验室	英 国	32, 34
1982	造纸和纸板厂废水和污泥	实验室, 中试	芬 兰	40—42
1982	机械纸浆和新闻纸厂废水	实验室	加拿大	37, 49
1982	NSSC纸浆和造纸废水	实验室	美 国	53
1982	本色牛皮纸厂废水	实验室 中试	美 国	36
1983	牛皮纸和亚硫酸冷凝液	中试, 生产	瑞 典	29
1983	三个造纸厂废水	中试	荷 兰	30, 65
1983	亚硫酸液蒸馏冷凝液	实验室	西 德	58

表 2

纸浆和造纸废物的厌氧处理性能

废物类型	废物特征 (g/l)	反应器 规模 类型	温 度 (°C)	负 荷 (kg/m ³ ·d)	性 能 (%去除)	产 甲 烷 (l/kg·COD去除)	参 考 资 料
机械纸浆/纤维板厂							
TMP 废水	1.5—3.4 COD	实验室、滤器	38	0.4—0.6 COD	73—50% COD	260	39
综合的纸浆/新闻纸厂废水	—	实验室、—	30—38	5—6小时 滞留	60—70% COD	—	40
TMP Pressate	—	实验室、—	—	2.1 BOD	50—80% BOD	—	33, 36
纤维板废水	8.8 BOD	实验室、消化器	—	2.2 BOD	80% BOD	—	43
纤维板废水	6.0 BOD	— — —	30—32	1.5 BOD	50% BOD	—	44
纤维板废水	20—37 COD	中试、接触法	35—37	1—2 COD	65% COD	200	45
	10—19 BOD				79% BOD		
亚硫酸纸浆厂							
NSSC 纸浆液	—	实验室、消化器	—	0.2 BOD	70—80% BOD	—	31
NSSC 纸浆液	31 BOD, 1.9SO ₄	实验室、消化器	20—25	1.9 BOD	40—75% BOD	—	31
NSSC 秸秆/硬木	18 COD, 6 BOD	中试、接触法	35—37	5 COD	50% COD	310	45, 46
纸浆/造纸废水	1.2 SO ₄				85% BOD		
NSSC/废水	1.1	中试、消化器	30—32	0.1	67% BOD	—	48

续表2

废物类型	废物特征 (g/l)	反应器 规模 类型	温 度 (℃)	负 荷 (kg/m ³ ·d)	性 能 (%去除)	产 甲 烷 (l/kg·COD 去除)	参 考 资 料
BOD							
纸浆/造纸废水							
NSSC 纸浆/造纸废水	7.5, 1.9 COD BOD	实验室、消化器	27	1.1 COD	49% 70% COD BOD	110	49
亚硫酸废液	—	实验室、滤器	—	—	75—85% BOD		50
脱糖、臭氧化废液	58, 8 COD BOD	实验室、消化器	35	2.4 BOD	19% 36% COD BOD	120	51, 52
亚硫酸废液	4.3 总硫						
牛皮纸纸浆厂 稀释的黑液	1.8 BOD	实验室、消化器	35	0.08 BOD	40% COD	—	33
本色废水	0.5, 1.9 BOD COD	实验室, 上流式厌 氧污泥床	37	3.4 COD	78—86% 38% BOD COD	50	53
仿制废水	—	实验室、—	—	0.5—4.7 COD	55—35% BOD	—	36
漂白液	—	生产型、流化床	30—40	1.5—2.5 BOD	60—70% BOD	—	73, 74
制纸浆冷凝液							
牛皮纸液蒸发	0.5—1.8 COD	实验室、滤器	38	0.32 COD	90% COD	可变	39
SSL 蒸发	20 COD	实验室、消化器	35	1.0 COD	95% 可溶COD	320	45
SSL 蒸发	10—15, 4—5 COD BOD	中试、接触法	35—37	4—5 COD	32% 85% COD BOD	300	54
SSL 蒸发/酵母液	12—13, 6.3	中试、接触法	52—54	3.5—4.0	82% 91%	360	55

续表2

废物类型	废物特征 (g/l)	反应器 规模 类型	温 度 (℃)	负 荷 (kg/m ³ ·d)	性 能 (%去除)	产 甲 烷 (l/kg·COD去除)	参 考 频 料
SSL 蒸发	COD 5.0	实验室、滤器	35	COD 3.2—16	COD 90—79%	330	56
Magnifite/牛皮纸蒸发	—	实验室、滤器	—	—	76% BOD	—	35
SSL 蒸发	10—20 COD	实验室、接触法	37	5.0 COD	95% COD	—	57
SSL 蒸发	4.5 COD	实验室、滤器	—	3.0 COD	90% COD	—	58
SSL 蒸发	4.5 COD	实验室、消化器	35	0.3 COD	90% COD	—	58
非木质纸浆/造纸厂 Rag 纸浆液	2.6 BOD	实验室、消化器	35	0.43 BOD	83% BOD	—	59
Rope 纸浆液	2.3 BOD	实验室、消化器	35	0.58 BOD	77% BOD	—	59
Jute 纸浆液	1.8 BOD	实验室、消化器	35	0.90 BOD	72% BOD	—	59
草板废水	0.6—0.9 BOD	实验室、接触法	30	0.4 BOD	87% BOD	—	60
草板废水	3.0 BOD	中试、消化器	—	0.6 BOD	75% BOD	—	31
草纸浆液	40 BOD	生产型、消化器	—	2.4 BOD	—	—	27
造纸/制板厂废水							

续表2

废物类型	废物特征 (g/l)	反应器 规模 类型	温 度 (℃)	负 荷 (kg/m ³ d)	性 能 (%去除)	产 甲 烷 (l/kg·总VS去除)	参考资料
蒸发过的白水	BOD			BOD	BOD		
蒸发过的白水(加酵母膏)	2.1	实验室、消化器	30	0.7	71%	420	61
	2.1	实验室、消化器	30	1.4	68%	—	63
废纸原料沟槽厂	BOD			BOD	BOD		
	1.9—2.3	生产型、氧化塘	45	0.4	80—84%	—	64
废纸原料棉纸厂	BOD			BOD	BOD		
	1.0	中试、上流式	33	4	52% 69%	—	65
	COD	厌氧污泥床		COD	COD BOD		
工厂淤泥							
草板, 一级	10	实验室、批量	20	—	50—54%	—	66
	DS				VS		
制板厂, 一级	20	实验室、消化器	36	0.16	56%	530	67
	DS			VS	VS		
			50		39%	690	
					VS		
造纸厂, 一级	25	实验室、消化器	35	3.1	43%	600	68
	VS			VS	VS		
一级/二级(1:1)	44	实验室、接触法	52	4.2	50—55%	270	55
	32			VS	VS		
筛除物/二级(1:1)	TS	中试、接触法	52	3.0	71%	314	55
	VS			VS	VS		
造纸厂, 一级	30—38	实验室、消化器	35	1.0—1.9	60—48%	220—280	69
	VS			VS	VS		

高(78-86%),但是甲烷产量低(50公升/公斤COD去除)。后者至少部分归因于硫酸盐/硫化物的存在,但硫化物浓度未加说明。

纸浆冷凝液

化学纸浆冷凝液呈现出令人注目的厌氧处理的原料,当存在的有机物主要是简单化学物如甲醇(硫酸盐纸浆)或乙酸(亚硫酸纸浆)时,它们可被产甲烷菌直接转化成甲烷。已进行的牛皮纸黑液蒸发冷凝液的详细研究只有一个;在适当的负荷下,COD去除和甲烷产量一般是良好的,但是有含硫有机物(硫醇、甲硫醚)时显著减少。

从报导的SSL蒸发冷凝液的各种研究资料看,要达到高的COD去除,似乎必须添加某些微量营养物,即添加微量金属的中温处理和用其他废物的高温处理都得到80%以上的COD去除,而不添加微量物质的中温处理只有32%的COD去除。最近的中试研究添加氯化铁来沉淀硫化物,但是仍观察到沼气中的硫化氢高达4.6%。在SSL冷凝液的汽化中二氧化硫积累,可导致处理效率和甲烷产量的改变,但是已测的大多数浓度似乎在0.5—1.0克·总硫·公升⁻¹。

据日本的一个成功的高温处理中试结果,对于一个300吨/天的亚硫酸盐厂的经济比较证明,高温厌氧处理接着一个小型活性污泥装置,比一个完全的好气系统,每年可节约50万英镑。

非木质纸浆/造纸厂废水

除了NSSC秸秆厂(秸秆纸浆的有机负荷是流出液COD的主要部分)上述的研究(亚硫酸盐纸浆废水部分)外,对非木质纸浆和造纸厂还进行了少数研究。除此以外,在六十年代中,法国似乎建了一个处理秸秆纸浆液的大规模厌氧消化器。草板(Straw board)废水在低负荷下(0.4—0.6公斤·BOD/m³/天)已获得高的BOD去除(75—87%)。

纸/板制造厂废水

除了最近的两个研究(一个未发表)外,自三十年代初Rutgers大学的Rudolfs和

Amberg对纸/板制造厂废水进行了研究以来还没有其他研究。由于模拟的(浓缩的)白水中硫酸盐浓度高(1.5克/升,以SO₄计),在某些细节方面研究了硫酸盐还原作用对过程性能的影响。在消化时逐渐增加硫化物浓度,发现对产乙酸阶段没有多大影响,但是硫化物浓度为150—200毫克硫/升时产气完全停止。用喷射氮/二氧化碳以去除硫化氢和添加酵母膏(作辅助物)的方法,可以改善白水的可处理性。

一个北美的工厂用二级纤维生产波纹中号纸。它提出了一个极好实例,即现有高速的好气处理设备里蕴藏着厌氧处理过程。随着成功的中试实验,现有的一个好气氧化塘系统的50%改用厌氧操作。在平均5.5天滞留期,达到80—85%的BOD去除。按允许排放的条件,作进一步的好气处理,使BOD从2000减少到60毫克/升。与原有完全好气的系统相比较,每年平均节约运转费10万美元。

荷兰的许多工厂现正研究UASB法处理造纸厂(废纸为原料)沉淀废水的适宜性。在相当稀的废水(低于1克COD/升)上已获良好结果,至少有二个厂在建生产装置。

工厂污泥

厌氧分解纤维素原料是一种普通的自然过程,发生在水沉积物、坑填废物处理的场所和瘤胃动物的胃里。在下水污泥的消化中,纤维素的分解已表明不是产甲烷的限速阶段,因高达70%的纤维素在5天里就被除去。在中温范畴,对纸浆和造纸厂的一级澄清的污泥的专门研究表明,40—60%的挥发性固体降解。中温与高温系统的比较表明,与36℃下消化相比,50℃下消化的比甲烷产量较高,而挥发性固体的去除较低。根据接触法系统在实验室和中试的性能,日本的一个经济研究表明,高温厌氧污泥处理与现行的脱水/焚化系统(在一个100吨/天的综合性纸浆和造纸厂)相比较,每年可节约70万英镑。

前 景

废物原料

似乎应用厌氧法的最大潜力是用于处理纸浆/造纸厂废水,而不是污泥或其他固体残渣。污泥处理而言,其过程的经济性不仅取决于有机物含量和纤维素类型,而且取决于坑填处理占地的费用。至少在英国,1980年每吨干固体物(含水70—75%的脱水饼)的坑填占地费平均16英镑,难以合意地回收建设厌氧反应器的资本投资。厌氧污泥消化也必须与其他技术竞争,后者用工厂的固体残渣生产有价值的产品,如单细胞蛋白、能量或肥料。

由于机制纸浆中散失相当少,为了产生一种对厌氧处理具有适当浓度和温度的混合废水,纸浆和造纸厂系统可能要完全关闭(水系)。这样也会浓缩毒性的木质提取物(如树脂酸),最适水耗用量可能是最大浓度/温度(低水耗用量)和最小毒性(高水耗用量)之间的折衷。对机械纸浆/造纸厂,当悬浮固体含木质素(厌氧降解很慢)高时,处理未经沉淀(而不是沉淀了的)的废水似乎没有效益。

在处理化学纸浆的废水中,有硫化物是一普遍可能发生的问题;因它也能影响造纸/制板厂废水的可处理性,这个主题将单独加以讨论(见硫化物部分)。对任何综合性的化学纸浆厂,处理纸浆和造纸的混合废水(而不是分别处理)均有可能的效益,即:

i) 稀释纸浆厂废水中潜在的毒性化合物。

ii) 造纸厂流出液的比例增加。

这种可能性特别是与没有液体燃烧设备的综合性亚硫酸盐厂有关,而且厌氧处理不得不再次与可产生有价值副产物的其他生物系统(如Pekilo Process)竞争。厌氧处理的脱色可能比不上好气系统,正常的BOD去除远远高于COD的去除。冷凝液的有机成份

完全适于高速厌氧处理,然而挥发性硫化物的积聚会限制可处理性,微量营养的添加可能是必需的。

对非综合性的造纸/制板厂废水,在一级沉淀之前应当考虑使用厌氧处理的可能性。与厌氧处理澄清的废水相比较,其效益取决于悬浮固体的浓度、性质和可沉降性能。现有厌氧系统对废水浓度/温度的要求,似乎在废纸原料工厂用实际上关闭水系统($<10\text{米}\cdot\text{吨}^{-1}$),最易得到满足。开发厌氧处理 30°C 以下稀废水的实用可行的方法,实际上可以扩大可处理的工厂废水的范畴。废纸原料工厂的废水中溶解的有机碳(DOC)是大量的碳水化合物,其中很多是由淀粉衍生的。由于关闭水系统,碳水化合物经厌氧转化成挥发酸,后者占可溶性有机碳的50%。当采用明矾/树脂填料系统时,封闭水系统中的硫酸盐浓度超过3000毫克/升(以 SO_4 计),但是使用合成的中性填料可以减少到500毫克/升以下。

在这些工厂里建立厌氧处理部门,这可能是一种技术,它使完全关闭的水系统(即零级排放)里不致发生有机物增加的问题。这些高浓度(高达2000毫克COD/升)和高温(高达 50°C)废水的化学成份是厌氧系统极好的原材,去粘剂可能造成的毒性问题可得到有效的控制。

含硫化化合物

纸浆废水的处理中,含硫化化合物会给运行带来困难。值得注意的是,牛皮纸和亚硫酸纸浆以及广泛使用硫酸铝的造纸厂的废水也遇到同样的麻烦。硫酸盐还原菌在对氢和乙酸的利用上超过产甲烷菌,这在热力学上是适宜的。因此,高水平的硫酸盐能完全抑制甲烷的产生,还原硫酸盐的和产甲烷菌能在广泛的硫酸盐浓度范围里共存。产生硫化氢将从产甲烷中转移电子,降低产气量,然而对过程的效率(从BOD/COD的去除看)没有多大影响。至少对造纸厂废水,在高水平的有机和无机化学物质污染的水中成功地

使用无硫酸盐的填料系统,可能是全过程经济性的的重要因素。实际上,指望在厌氧反应器中选择性地抑制硫酸盐还原菌是困难的,但是在处理含有高达7500毫克/升硫酸盐(以 SO_4 计)的糖蜜蒸馏液中,已作到成功的控制。

随着硫酸盐还原菌的活动,硫化物毒性的严重程度将取决于反应器的pH、温度和混合状态。消化器中硫化物水平是通过自然存在的铁盐形成硫化亚铁沉淀减至最低的。添加铁化合物已成功地应用于中试处理亚硫酸盐蒸发器冷凝液中。硫化物原位沉淀比以硫化氢经沼气释出更为可取,因为气体燃烧中硫化氢会加快腐蚀。浓度超过1%v/v的硫化氢应当净化去除。

产 能

理论上厌氧发酵碳水化合物,可产生含甲烷和二氧化碳各50%的气体。实际上,因二氧化碳在液体中的溶解作用,甲烷含量常为60—70%。因一些底物转化成生物量和废热,结果在厌氧处理中的甲烷产量是325公升/公斤COD去除(忽略生物量产生的理论值为350升/公斤COD去除)。在能量术语中,这与1300万焦耳/公斤COD去除是等价的,假定1.1公斤COD/公斤有机固体和3美元 $\cdot 10^{-9}$ ·焦耳 $^{-1}$ (以天然气计),那么每吨有机废物转化成甲烷时的价值约为43美元。对于生产每吨纸的比COD负荷为35公斤和COD厌氧处理去除达80%的工厂,甲烷产量为9.8米³/吨或约4亿焦耳/吨。对35℃以下的废水,尽管这一能量只有纸浆/造纸生产用能的一小部分,但用以补偿需购买的能量还是有用的。对低于35℃的废水,若有废热给废水加热,产生的能量仍然可用。

在纸浆和造纸厂使用沼气的方式取决于已使用的燃料,即:

i) 厂里原使用气体燃料(如天然气),那么现有锅炉系统可以改用沼气或天然气与沼气的混合物。

ii) 使用固体或液体燃料的工厂,设置一个专烧沼气的锅炉,产生的蒸汽和热水用以满足本厂的需要(如空间加热)。

烧沼气适宜于使用天然气的工厂,但是炉具装配需略加调整(因含的二氧化碳量不同)。

过程的经济性

上述研究很少详细提供了厌氧处理与其他处理系统的费用比较。最近已发表了用厌氧过滤法处理SSL蒸发器冷凝液的综合装置费用,但是用另外技术处理的费用没有提供。PIRA研究规划评价了造纸/制板工厂(主要是那些使用废纸原料和具有完全封闭水系统的厂)废水处理的可能性。在这一结果还没有什么用时,设计前的可行性研究所作的经济评价结果,提供了一个厌氧与其他(好气)处理系统总的比较,这是有用的。四种处理的选择,对具以下特征的沉淀废水估计费用:

平均流量	1600米 ³ /天
最大流量	100米 ³ /小时
总COD	2500毫克/公升
温度	35—40℃

尽管这些工厂的未沉淀废水中的纤维素固体物可厌氧降解,但是实践表明对工厂来说,循环一级污泥固体物仍然更为经济。处理的选择和费用归纳在表3。在厌氧处理的实例中,都假定COD的去除达80%,且产生的甲烷对过程的需要都有剩余。择例4中的产气量比择例3大得多(由于最后的好气阶段的剩余固体物被循环到厌氧装置里)。厌氧处理费用的效益,不仅来自产气的价值,而且来自操作费用的减少(营养物和能量)。财政分析表明,择例3和4在净现值(NPV)或现金折扣流量(DCF)返还方面,都比常规的择例1和2更有吸引力。但是,应当说明不包括任何设置沼气管道或改装现有燃气设备的费用。该费用较大,但是在数量上与各个厂现场的大小和设计有关。

表3.

沉降的工厂废水的处理费用 (1981价格)

(a) 单独费用的组成

费 用	选择 1	选择 2	选择 3	选择 4
资本 (千英镑)	0	700	400	700
操作 (千英镑每年):				
下水	192	0	79	0
化学物	0	30	6	10
能量	0	33	0	5
劳动	0	8	12	15
污泥处理	0	0	0	0
总操作 (千英镑每年)	192	71	97	30
气体价值 (千英镑每年)	0	0	37	46

(b) NPV*和 DCF**的分析

方 案	资本 (千英镑)	操作 (千英镑每年)	净现值二十年以上的折扣率			现金折扣流率的返还增 量(与选择1比较)
			5%	10%	20%	
选择 1	0	-192	-2390	-1640	-930	—
选择 2	700	-71	-1580	-1300	-1050	16.5
选择 3	400	-60	-1150	-900	-690	33.0
选择 4	700	+16	-500	-840	-780	29.7

选择1: 沉淀废水的下水排放

选择2: 沉淀和好气处理废水的河流排放。

选择3: 沉淀和厌氧处理废水的下次排放

选择4: 沉淀和厌氧——好氧处理废水的河流排放

*NPV——净现值 (Net Present Value)

**DCF——现金折扣流量 (Discount Cash Flow)

结 论

长时期以来, 尽管厌氧处理纸浆和造纸厂废水很少被考虑为可行的选择, 但是最近5年来, 由于污染控制和产能双重目的驱使, 已加强了研究。对纸浆和造纸的流出液, 主要的忧虑在于含硫化物造成潜在的困难。

尽管如此, 1983年至少建了四个厌氧反应器的生产装置, 用于处理各种纸浆和造纸厂废水, 它们应当为将来要建的许多其他装置确立充分的可靠性和可信赖性。(参考文献84篇从略)

徐洁泉译自《Biotech. Advcs.》, 1984, Vol.2, pp273—299

在控制pH的上流式固定膜循环反应器中高酸度乳清的厌氧消化

F.X. Wildenauer等

为使未稀释的酸乳清稳定化, 研制了固定膜循环反应器, 利用多孔陶土粒固定菌群, 用 pH 滴定器自身维持发酵系统。二个月内, 负荷自动提高到它的最大值, 即每天14公斤 COD (化学耗氧量)/米³。与此同时, 菌膜在支持材料表面形成。为达到pH6.7的稳定状态, 需水力滞留时间5天 (每天等量负荷为14公斤 COD/米³)。每米³消化器内含物一天产生5.6米³沼气并还原95%的 COD。当发生超负荷或氧化时, 添加控制pH的乳清只引起较少的影响, 并且还观察到甲烷产生迅速恢复。厌氧乳清消化与常规乳清利用的经济效益比较, 用简单的成本/利润计算进行评价。

前 言

在乳品工业的干酪加工时, 一个副产品产生5—10升酸乳清(Hickey和Owens1981), 乳清含有诸如大约5%乳糖、若干蛋白质和无机盐及不同数量的乳酸盐等主要成分, 这些成分将取决于预处理的情况。在德国, 大部分乳清进行喷雾干燥并作为牛的添加饲料, 用超滤法从部分乳清分离出有价值的蛋白质成分作为人的食品添加剂, 然而, 食品市场过饱和以及同其它来源食品的竞争是尖锐的。因此要考虑乳清的用途可能性。在理论上, 乳清可生产气体蛋白或单细胞蛋白(SCP), 但这不能解决最终处理问题。乳清本身或以乳清为主的加工废水将进行好氧或厌氧处理。

好氧消化要耗掉很大能量, 导致大量剩余污泥最终处置和排除; 而厌氧消化则是有利的, 因为乳清中蕴藏着大量沼气能量, 其中仅少部分能量用于细菌生长, 并只产生少量的剩余污泥。在乳品厂中, 沼气可取代乳加工需要的相当部分的煤或天然气。因此,

我们研制了控制pH的填充床反应器, 用厌氧消化法以使未稀释的酸乳清稳定化。本文报导了一年多运行结果, 并讨论了在乳品厂能量平衡方面实现厌氧处理方法。

材料和方法

分析 用常规法测定总固体、挥发固体、灰分含量、氨、化学耗氧量(COD)、蛋白质和碳水化合物。酶促测定乳酸, 气相色谱测定乙酸、丙酸、丁酸以及挥发酸。用氮分析仪测定全氮(Antek法773型热反应器和720型氮测定仪)。用本实验室制作的用排水气量计法测定产气量, 用气相色谱法分析气体成分(Winter等 1984)。

底物和成分 从Milchwerke Regensburg GmbH取自农舍干酪生产的酸乳清, 这种酸乳清的成分见表1。未稀释的乳清含4.5%乳糖、一些蛋白质、乳酸盐和乙酸盐。pH4.5和COD 79克/升。

反应器的装置 消化过程的流程图见图1。一般用于水培植物的, 直径在1—2厘米的多孔陶土粒, 作为微生物在填充床柱状消