

废水厌氧生物处理理论与技术

编著 胡纪萃 主审 顾夏声 编著者 胡纪萃 周孟津 左剑恶 周琪 何苗

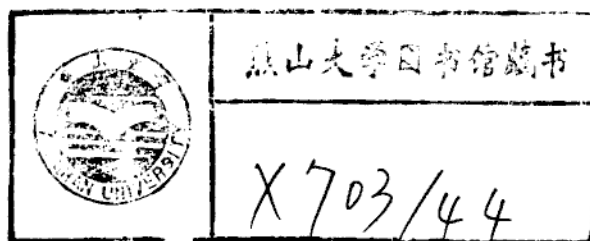
WATER

中国建筑工业出版社

China Architecture & Building Press

废水厌氧生物处理理论与技术

编 著 胡纪萃
主 审 顾夏声
编著者 胡纪萃 周孟津 左剑恶
周 琪 何 苗



中国建筑工业出版社



0752190

图书在版编目 (CIP) 数据

废水厌氧生物处理理论与技术/胡纪萃编著. —北京:
中国建筑工业出版社, 2002
ISBN 7-112-05373-0

I. 废... II. 胡... III. 厌氧处理 IV. X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 081968 号

本书系统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、厌氧反应动力学和厌氧消化过程的控制等; 全面论述了目前国内外现有废水厌氧生物处理技术的工艺原理、运行特性、设计方法和应用实例等; 详细介绍了含硫酸盐有机废水和难降解有机废水的厌氧生物处理技术。本书可供环境科学、环境工程、给水排水工程专业的研究生、本科生及相关专业的教师、研究人员和工程技术人员参考和使用。

责任编辑 姚荣华 俞辉群

废水厌氧生物处理理论与技术

编 著 胡纪萃

主 审 顾夏声

编著者 胡纪萃 周孟津 左剑恶

周 琪 何 苗

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

有色曙光印刷厂印刷

开本: 880×1230 毫米 1/16 印张: 19 $\frac{1}{4}$ 字数: 632 千字

2003 年 5 月第一版 2003 年 5 月第一次印刷

印数: 1—2000 册 定价: 45.00 元

ISBN 7-112-05373-0
X·37 (10987)

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)

本社网址: <http://www.china-abp.com.cn>

网上书店: <http://www.china-building.com.cn>

前 言

随着我国工农业的迅速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,出版了大量的有关废水好氧生物处理技术方面的专著,而废水厌氧生物处理技术的专著相对较少。及时系统地介绍国内外有关废水厌氧生物处理的理论与技术研究的成果与工程实践,是本专著作的编写宗旨。

人类开始寻求采用厌氧技术处理生活废水可上溯至1881年,但直到20世纪50年代厌氧生物处理的理论与技术的发展仍相对较慢。至20世纪70年代,为了解决日益加重的能源短缺问题,人们又开始把目光投向废水厌氧处理技术,展开了大量的科学研究,使废水厌氧生物处理的理论与技术取得了突破性的进展,在解决高浓度有机废水和废弃物的处理与利用方面发挥了不可替代的作用。厌氧生物技术又一次受到国内外科技工作者的青睐。

本专著就废水厌氧生物处理的基本理论、工艺机理、设计计算和运行性能等方面作了较系统、全面的论述,以供读者参考。由于编者水平有限,有不妥之处,敬请读者批评指正。

本书由中国工程院院士顾夏声教授担任主审,在编写过程中得到他的热情指导和关怀,谨此表示衷心的感谢。

本书第1、5、8和10章由胡纪萃教授编写,第2、3和4章由周孟津教授编写,第6、11和13章由左剑恶副教授编写,第7、9和12章由周琪教授编写,第14章由何苗副教授编写。

由于作者精力和水平所限,书中难免有不足之处,敬请广大读者批评指正。

胡纪萃

2002年8月2日

序 言

从 1881 年法国 *Cosmos* 杂志上登载了介绍 Mouras 创造的处理生活污水污泥的自动净化器的文章至今 (2001 年), 废水厌氧生物处理技术的研究与开发已经经历了 120 年的历史。回顾 19 世纪末到 20 世纪 50 年代前, 厌氧生物处理技术主要应用于处理城市生活污水污泥, 如化粪池、隐化池 (双层沉淀池) 和传统厌氧消化池等。废水厌氧生物处理工艺的发展速度相对较慢。随着发达国家工业化和城市化的进程, 为了处理工业生产产生大量工业废水和农牧业废水, 1955 年人们开发了高效的厌氧接触法工艺, 这标志着现代废水厌氧生物处理工艺的诞生, 至 20 世纪 70 年代, 由于能源问题突出, 人们认识到开发高效节能废水厌氧生物处理技术的重要性, 研究工作取得重大进步, 厌氧消化新工艺层出不穷, 科技工作者先后开发成功了厌氧滤池 (1967)、升流式厌氧污泥层 (UASB) 反应器 (1974)、厌氧膨胀床 (1978)、厌氧流化床 (1979)、厌氧生物转盘 (1980) 和厌氧折流板反应器 (1982) 等高效节能的新工艺, 并在 UASB 高效厌氧反应器的基础上进一步开发成功了具有更高效能的厌氧膨胀颗粒污泥床 (EGSB) (1981) 和厌氧内循环 (IC) 反应器 (1985)。现代废水厌氧生物处理技术与好氧生物处理技术相比, 由于其具有 (1) 能耗少, 且可回收生物能沼气, 是产能型废水生物处理工艺; (2) 剩余污泥量少, 且生成的污泥是稳定的; (3) 反应器效能高, 体积小, 占地面积小, 可降低基建投资和 (4) 运行费用低甚至有盈余等优点, 越来越受到人们的重视。由于厌氧生物处理技术不仅在处理高浓度有机废水方面是好氧生物处理技术所不能比拟的, 而且可处理低浓度有机废水, 并在处理难降解有机废水方面具有独特的功效。因此, 厌氧生物处理技术具有广阔的发展和前景, 在废水生物处理领域发挥着越来越大的作用。

厌氧生物处理技术的发展是以厌氧生物处理基础理论的发展为先导, 而新型现代厌氧反应器的开发进一步促进了厌氧生物处理理论的完善。自 20 世纪 70 年代以来, 在厌氧微生物, 厌氧生物化学和厌氧反应动力学等方面取得了重大进展。如关于有机物厌氧发酵产甲烷过程的进展, 1914 年至 1930 年人们认识到这一过程可划分为产酸菌群和产甲烷菌群这两个主要代谢菌群参与的酸性发酵和产甲烷发酵两个阶段。这一观念延续了 50 年之久, 而且至今仍被国内外主要废水生物处理著作作为经典理论所引用。然而现在, 人们研究已经发现, 参与厌氧发酵过程的厌氧微生物包括了水解菌群、产氢产乙酸菌群、同型产乙酸菌群和产甲烷菌群。并分离获得了许多特性各异、硫酸盐还原菌, 还分离得到了能利用芳香族化合物、长链脂肪酸等为基质的新属新种不产甲烷菌。大大丰富和提高了人们对厌氧消化生物过程的认识。目前对产甲烷的分离鉴定已从 1979 年的 3 科 7 属 13 种至 1991 年迅速增至 3 目 7 科 19 属 65 种。

近年来在有机物的厌氧发酵, 特别是由 H_2/CO_2 和乙酸形成甲烷代谢途径的研究方面取得了许多新的进展。20 世纪 70 年代还在产甲烷菌体内发现了辅酶 M, 并发现了辅酶 F_{420} 和 F_{430} 等, 并初步弄清了这些辅酶的生理生化作用, 提高了人们对产甲烷菌代谢过程的认识。

近年来人们对厌氧过程反应动力学进行了深入研究, 发现, 在微生物生长动力学和基质代谢动力学模型方面, 厌氧生物处理与好氧生物处理有十分相似之处。根据对完全混合厌氧反应器数学模型的分析, 认为一个高效、稳定的厌氧反应器的基本特点是具有较长的污泥龄和在反应器内滞留大量的微生物。这个结论为 UASB 反应器、厌氧滤池和 IC 反应器等新型高效厌氧工艺的开发起到了理论指导作用。由于新型高效厌氧反应器内可滞留比传统好氧反应器多几倍甚至几十倍的生物量, 所以现代高效厌氧反应器的容积负荷率远高于常规好氧反应器。

20世纪80年代以来,我国在废水厌氧生物处理的研究开发方面取得了很大进展,在厌氧微生物、厌氧生物化学和高效厌氧反应器机理的研究方面都有长足的进步,大大缩小了与国外同类研究领域的差距。尤其是经过“七五”“八五”“九五”等科研攻关项目的研究,建立起了许多高效厌氧反应器,并在环境保护中发挥重要作用。

全书共分14章,分别对厌氧生物处理过程微生物、厌氧过程的能量代谢、厌氧生物处理生化机理、厌氧生物处理反应动力学和厌氧消化过程的控制等进行了全面论述和介绍,并与厌氧处理技术有机地结合在一起。本书不仅具有较深的厌氧消化基础理论,而且较全面地论述了目前国内外现有的废水厌氧生物处理工艺的工作原理、运行特性、设计方法和应用实例;并详细地介绍了含硫酸盐有机废水和难降解有机废水的厌氧生物处理技术。我们相信,本书的出版,将为推动我国的废水厌氧生物处理技术的进展起积极作用。

顾夏声

2002年8月20日

目 录

第1章 废水厌氧生物处理概论 1	
1.1 厌氧消化的基本原理及其研究进展 1	
1.2 厌氧微生物学的发展概况 4	
1.2.1 国外的发展概况 4	
1.2.2 我国学者的研究简况 5	
1.3 厌氧处理工艺的发展概况 6	
1.4 厌氧生物处理工艺的分类 11	
1.4.1 按发展年代分类 11	
1.4.2 按厌氧反应器的流态分类 11	
1.4.3 按厌氧微生物在反应器内的生长情况 不同分类 12	
1.4.4 衍生的厌氧反应器 12	
1.4.5 按厌氧消化阶段分类 12	
1.5 厌氧生物处理技术在废水处理中 的地位 12	
1.5.1 有机废水处理的技术路线 12	
1.5.2 厌氧生物处理的技术评估 13	
第2章 厌氧生物处理微生物学 19	
2.1 厌氧生物处理过程的微生物 19	
2.1.1 甲烷的生成是一个微生物学过程 19	
2.1.2 富集培养物的研究证明厌氧消化由 两群菌完成 19	
2.1.3 Hungate 严格厌氧菌培养技术 20	
2.1.4 产氢产乙酸菌和种间氢转移的发现 22	
2.1.5 氢营养型细菌和耗氢产乙酸菌的发现 23	
2.1.6 甲烷生产的碳流 23	
2.2 不产甲烷菌及其作用 24	
2.2.1 发酵性细菌 24	
2.2.2 产氢产乙酸菌 27	
2.2.3 耗氢产乙酸菌 28	
2.3 产甲烷菌及其作用 31	
2.3.1 产甲烷菌的分类 31	
2.3.2 产甲烷菌的代表种 32	
2.3.3 产甲烷菌的细胞结构特性 35	
2.3.4 产甲烷菌的营养特征 36	
2.4 不产甲烷菌与产甲烷菌微生物之间 的关系 37	
2.4.1 不产甲烷菌为产甲烷菌提供生长和产 甲烷所必须的基质 38	
2.4.2 不产甲烷菌为产甲烷菌创造适宜的 厌氧环境 38	
2.4.3 不产甲烷菌为产甲烷菌消除有毒 物质 39	
2.4.4 产甲烷菌为不产甲烷菌的生化反应解 除反馈抑制 39	
2.4.5 产甲烷菌在厌氧消化过程中的调节 作用 39	
2.5 硫酸盐还原细菌 40	
2.5.1 硫酸盐还原菌的类群 40	
2.5.2 硫酸盐还原菌的生长条件 41	
第3章 厌氧过程的能量代谢 43	
3.1 厌氧过程的高能磷酸化合物 43	
3.1.1 厌氧微生物细胞中的能量库 43	
3.1.2 厌氧微生物的 Y_{ATP} 43	
3.2 厌氧过程热力学 44	
3.2.1 微生物的产能代谢 44	
3.2.2 厌氧微生物 ATP 的生成方式 47	
3.2.3 厌氧微生物能量代谢的热力学效率 48	
3.2.4 沼气发酵的热能转换 48	
3.3 厌氧过程生化反应中的自由能 48	
3.3.1 厌氧消化中 H_2 调节第一位点的热 力学 49	
3.3.2 有机物降解中 H_2 调节第二位点 的热力学 50	
3.3.3 甲烷形成中的能量释放 51	
3.4 厌氧过程的氧化还原电位 51	
3.4.1 氧化还原电位对微生物生长的 影响 51	
3.4.2 微生物生长对氧化还原电位的 影响 52	
3.4.3 厌氧消化过程中的氧化还原电位 52	
第4章 厌氧生物处理生化机理 54	
4.1 葡萄糖的厌氧降解生化途径 54	
4.1.1 单糖酵解为丙酮酸的途径 54	
4.1.2 丙酮酸的厌氧去路 58	
4.1.3 丙酮酸的发酵产物 58	

4.2 有机物厌氧降解途径	66	建立	115
4.2.1 纤维素的厌氧降解	66	6.1.7 模型的验证	118
4.2.2 淀粉的厌氧降解	68	6.1.8 厌氧生物处理过程中 pH 值的控制	
4.2.3 果胶的厌氧降解	69	技术	120
4.2.4 木质纤维素的厌氧降解	69	6.2 温度对厌氧生物处理的影响	121
4.2.5 脂肪酸的厌氧降解	70	6.2.1 温度对厌氧微生物宏观活性的	
4.2.6 蛋白质和氨基酸的厌氧降解	71	影响	121
4.3 甲烷形成的生化机理	72	6.2.2 温度对厌氧反应过程中动力学参数	
4.3.1 由 H_2/CO_2 形成甲烷	72	的影响	123
4.3.2 由甲醇和甲胺类物质形成甲烷	74	6.2.3 温度突变对厌氧消化的影响	125
4.3.3 由乙酸形成甲烷	74	6.2.4 厌氧生物处理反应温度的选择与	
4.4 产甲烷菌的营养及特有的辅酶	76	控制	126
4.4.1 产甲烷菌的营养	76	6.2.5 高温厌氧生物处理工艺	127
4.4.2 产甲烷细菌特有的辅酶	77	6.3 厌氧污泥活性的测试	128
第 5 章 厌氧生物处理动力学	83	6.3.1 厌氧污泥活性测试的原理	128
5.1 概述	83	6.3.2 测试装置及方法	129
5.2 微生物动力学基础	84	6.3.3 厌氧污泥活性测试的其他方法	131
5.2.1 Monod 动力学	84	6.4 厌氧消化过程中的营养物质	133
5.2.2 Contois 动力学	86	6.4.1 厌氧微生物的碳源和能源	134
5.2.3 抑制动力学模型	86	6.4.2 厌氧微生物对氮、磷、硫的需求	134
5.2.4 动力学限速步骤的概念	91	6.4.3 微量元素	135
5.3 厌氧子过程动力学	92	6.4.4 维生素	136
5.3.1 颗粒有机物水解	92	6.5 厌氧消化过程中的抑制物质	136
5.3.2 水解产物的厌氧发酵与厌氧氧化	92	6.5.1 概论	136
5.3.3 产甲烷过程	94	6.5.2 无机抑制性物质	137
5.4 厌氧总过程动力学	96	6.5.3 天然有机抑制性物质	140
5.5 悬浮生长厌氧反应动力学	96	6.5.4 人工合成有机抑制性物质	141
5.5.1 悬浮生长完全混合厌氧反应器		6.5.5 厌氧污泥对抑制性物质的适应与	
动力学	96	驯化	143
5.5.2 悬浮生长活塞流式厌氧反应器动		6.6 厌氧生物处理过程中的监测和	
力学	102	控制	144
5.6 附着生长厌氧反应动力学	104	6.6.1 工艺控制条件	144
5.6.1 平面形生物膜反应动力学	104	6.6.2 厌氧生物处理系统的监测与控制	
5.6.2 球形生物膜反应动力学	106	对策	144
第 6 章 厌氧消化过程的控制	111	6.6.3 厌氧系统的早期警示物	145
6.1 厌氧消化过程的酸碱平衡及 pH		第 7 章 厌氧接触法	147
值控制	111	7.1 厌氧接触法工艺原理	147
6.1.1 厌氧微生物的适宜 pH 值	111	7.2 厌氧接触法工艺系统设计	148
6.1.2 厌氧缓冲体系	111	7.2.1 按有机容积负荷率设计	149
6.1.3 厌氧消化体系中的酸碱平衡	112	7.2.2 按动力学关系式计算	149
6.1.4 厌氧体系中的碱度	113	7.2.3 沉淀池的设计	150
6.1.5 厌氧消化体系中的生化反应及其对酸碱		7.3 厌氧接触法工艺系统的应用	151
平衡的影响	114	第 8 章 升流式厌氧污泥层反应器	154
6.1.6 厌氧消化过程 pH 值控制数学模型的		8.1 升流式厌氧污泥层反应器的构造	

特点	154	9.2.3 流化床上升流速的控制	207
8.1.1 进水分配系统	154	9.3 厌氧生物转盘	210
8.1.2 反应区	154	9.3.1 厌氧生物转盘的构造和工作原理	210
8.1.3 气、固、液分离器	154	9.3.2 厌氧生物转盘的计算	211
8.1.4 出水系统	155	第 10 章 其他厌氧生物反应器	213
8.1.5 排泥系统	155	10.1 内循环厌氧反应器	213
8.2 UASB 反应器厌氧颗粒污泥的形成及其性质	155	10.1.1 IC 反应器的基本构造与工作原理	213
8.2.1 概述	155	10.1.2 IC 反应器的运行特性	214
8.2.2 厌氧颗粒污泥形成的条件	156	10.1.3 IC 反应器的国内外应用情况及发展前景	218
8.2.3 厌氧颗粒污泥的形成机理	157	10.2 膨胀颗粒污泥床	218
8.2.4 颗粒污泥的形成过程	158	10.2.1 EGSB 反应器的构造特点	218
8.2.5 厌氧颗粒污泥的基本性质	159	10.2.2 EGSB 反应器的运行性能	219
8.3 UASB 反应器处理废水的数学表达式方法	167	10.2.3 EGSB 反应器的应用实例	219
8.3.1 UASB 反应器的流态模型	167	10.3 升流式厌氧污泥床——滤层反应器	222
8.3.2 UASB 反应器的数学表达式	168	10.3.1 UBF 反应器的构造特点	222
8.4 UASB 工艺处理系统的选择	171	10.3.2 UBF 反应器的运行性能特点	222
8.4.1 不复杂溶解性废水	171	10.3.3 UBF 反应器试验研究和生产性应用	223
8.4.2 不完全溶解的复杂废水	172	10.4 厌氧折流板反应器	224
8.5 UASB 反应器的设计	172	10.4.1 ABR 的构造及工艺特点	224
8.5.1 反应器所需容积及主要尺寸的确定方法	173	10.4.2 ABR 的动力学模型	225
8.5.2 反应器进水分配系统的设计	178	10.4.3 ABR 的运行特性	226
8.5.3 三相分离器的设计	179	10.4.4 国内外试验应用情况	228
8.5.4 排泥系统的设计	184	10.5 升流式厌氧固体反应器	228
8.5.5 其他设计考虑	184	10.5.1 USR 的构造及工艺特点	228
8.5.6 设计实例	184	10.5.2 USR 的运行特性	229
8.6 UASB 反应器的启动与运行	186	10.5.3 国内研究与应用情况	229
8.6.1 处理工业废水 UASB 反应器的启动与运行	187	10.6 管道厌氧消化器	230
8.6.2 处理生活(或城市)废水 UASB 反应器的启动运行	189	10.6.1 管道厌氧消化器的构造特点	230
第 9 章 厌氧生物膜法	192	10.6.2 管道厌氧消化器的运行特性	231
9.1 厌氧滤池	192	10.6.3 生产性推广应用情况及前景	231
9.1.1 厌氧滤池工艺系统	192	10.7 垂直折流厌氧污泥床反应器	232
9.1.2 工艺参数与运行效率	194	10.7.1 反应器的构造特点	232
9.1.3 填料的选择及水力特性	196	10.7.2 垂直折流厌氧污泥床反应器的运行特点	233
9.1.4 几种不同类型的厌氧滤池	199	第 11 章 两相厌氧生物处理工艺	235
9.1.5 厌氧滤池的工艺设计	201	11.1 两相厌氧工艺的基本概念	235
9.1.6 厌氧滤池的运行及影响因素	202	11.2 两相厌氧工艺中相的分离	236
9.2 厌氧膨胀床及流化床	203	11.2.1 相分离的方法	236
9.2.1 厌氧膨胀床和流化床的研究现状	204	11.2.2 相分离对中间代谢产物的影响	237
9.2.2 固体流态化的原理	206	11.2.3 相分离的实现对整个工艺的影响	239
		11.2.4 相分离后两相反应器之间的相互	

关系	240	第 14 章 难降解有机物的厌氧生物	
11.3 两相厌氧工艺的微生物学与动		处理技术	282
力学	241	14.1 难降解有机物的分类及来源	282
11.3.1 两相厌氧工艺中的微生物学	241	14.1.1 多环芳烃类 (PAH) 化合物	282
11.3.2 两相厌氧工艺中的动力学	242	14.1.2 杂环类化合物	283
11.4 两相厌氧工艺的应用实例	247	14.1.3 有机氰化物	283
11.4.1 两相厌氧工艺的主要流程	247	14.1.4 有机合成高分子化合物	283
11.4.2 两相厌氧工艺处理普通的有机		14.2 难降解有机物的生物降解基本	
废水	247	原理	284
11.4.3 两相厌氧工艺处理含高悬浮物的		14.2.1 难降解有机物及生物降解性能的	
有机废水	248	定义	284
11.4.4 两相厌氧工艺处理固体有机废		14.2.2 影响有机物生物降解性能的	
弃物	249	因素	285
11.4.5 两相厌氧工艺处理其他有机废水	249	14.2.3 难降解有机物生物降解机理	286
11.4.6 抑制性物质对两相厌氧工艺的		14.2.4 难降解有机物厌氧生物降解性能	
影响	250	评价方法	287
11.5 温度两相厌氧工艺简介	251	14.3 杂环化合物和多环芳烃的厌氧	
第 12 章 污泥厌氧消化处理	253	生物处理	288
12.1 污泥的分类及性质	253	14.3.1 厌氧酸化对杂环化合物和多环芳烃	
12.1.1 污泥的分类	253	转化去除效果	288
12.1.2 污泥的性质指标	253	14.3.2 杂环化合物和多环芳烃厌氧酸化反	
12.2 污泥厌氧消化工艺流程及消化池		应动力学	290
的构造	257	14.3.3 共基质中易降解有机物对难降解有	
12.2.1 污泥厌氧消化工艺流程	257	机物厌氧转化降解的作用	290
12.2.2 消化池的分类及构造	258	14.3.4 杂环化合物和多环芳烃经厌氧酸化后对	
12.3 污泥消化工艺设计	261	后续好氧生物降解性能的改善	291
12.3.1 消化池的容积计算	261	14.4 含氯有机化合物的厌氧生物	
12.3.2 加温设备及计算	263	处理	292
12.3.3 热交换器的设计	264	14.4.1 含氯有机化合物厌氧生物降解的机理	
12.4 污泥消化池的运行管理	265	及降解性能评价	293
12.4.1 消化池的启动	265	14.4.2 氯代烃类化合物厌氧降解	294
12.4.2 厌氧消化池的运行控制	265	14.4.3 氯代酚类化合物厌氧降解	294
第 13 章 含硫酸盐有机废水的厌氧		14.4.4 氯代苯及多氯联苯类化合物厌氧	
生物处理	269	降解	295
13.1 硫酸盐还原菌的代谢过程	269	14.5 硝基取代有机物的厌氧生物	
13.1.1 典型的硫酸盐还原菌的代谢反应	269	处理	296
13.1.2 硫酸盐还原菌的代谢过程	269	14.6 合成染料的厌氧生物处理	297
13.1.3 硫酸盐还原的可能途径	270	14.6.1 合成染料的厌氧生物降解性能	297
13.2 硫酸盐还原作用对厌氧消化的		14.6.2 厌氧-好氧组合工艺处理染料	
影响	271	废水	298
13.2.1 基质竞争性抑制作用	271	14.6.3 高效脱色菌强化染料废水厌氧	
13.2.2 溶解性硫化物对产甲烷菌的毒害		生物处理	299
作用	272	14.7 焦化废水的厌氧生物处理	299
13.3 含硫酸盐有机废水的处理技术	274	14.8 制药废水的厌氧生物处理	300
13.3.1 物理化学法	274	14.9 造纸废水的厌氧生物处理	301
13.3.2 生物法	276		

第 1 章 废水厌氧生物处理概论

随着工业的飞速发展和人口的不断增加,能源、资源和环境等问题日趋严重,近 30 年来,能源的短缺变得更加突出。采用传统的好氧生物处理方法处理废水要消耗大量能源,发达国家用于废水处理的能耗已占到了全国总电耗的 1% 左右。废水好氧生物处理方法的实质是利用电能的消耗来达到改善废水品质使其符合水域环境质量要求的一种技术措施。所以,废水好氧生物处理是耗能型的废水处理技术。世界各国尤其是第三世界国家,已日益感到为了解决环境问题所需付出大量能耗的沉重负担,正在不断研究和探索采用高效率低能耗的新型废水处理技术。在众多的废水生物处理工艺中,人们又重新认识采用厌氧生物处理工艺处理有机废水和有机废物的重要性,企图把厌氧生物法作为好氧生物法的一种可替代的处理工艺。这不仅可把好氧生物法过高的能耗节省下来,而且厌氧生物法可把有机物转化为生物能—沼气。由此可知,厌氧生物法是一种既节能又产能的废水生物处理工艺。经过各国学者的不断研究和所取得的进展,厌氧生物法不仅可处理高浓度有机废水,而且能处理中等浓度的有机废水,还成功地实现了处理低浓度有机废水的可行性,为废水处理方法提供了一条既是高效能的,又是低能耗的,且符合可持续发展原则的治理废水途径。

因能源短缺和生产发展的要求,促使废水厌氧生物处理技术在近 20 多年来有了迅速发展,通过各国环境工程专家和微生物工作者的潜心研究,在厌氧微生物学和生物化学等基础研究方面取得了很大的进展,同时开发成功了一批新型废水厌氧生物处理新工艺。彻底改变了过去人们认为厌氧生物法只能处理高浓度废水,废水厌氧生物处理是低效能的,需要对废水进行增温等过时的观念。新开发的现代废水厌氧生物处理反应器不仅是高效能的,并可在常温下进行;不仅可处理高浓度有机废水,而且可以处理中低浓度有机废水。

本专著所讨论厌氧生物处理方法的对象只限于有机物在厌氧条件(无分子氧存在)下通过厌氧菌的厌氧发酵被降解成最终产物 CH_4 、 CO_2 等。在厌氧条件下通过反硝化菌作用把 $\text{NO}_x\text{-N}$ 转化为 N_2 的生物脱氮只作一般介绍。不讨论在厌氧条件下通过磷细菌的作用把多磷酸盐转化为磷酸盐问题。由于有机废水中,或多或少存在着硫酸盐,而在厌氧消化过程伴随着发生硫酸盐还原作用,不仅会与产甲烷菌发生基质竞争,而且会因硫酸盐还原作用产生的 H_2S 对厌氧消化产生抑制作用。因此,本专著就硫酸盐还原作用对厌氧消化的影响作了专门的讨论。

本专著将尽最大努力向读者介绍近年来世界各国学者在废水厌氧生物处理领域所取得的理论与实践的成果。本专著的主要内容包括:厌氧生物处理的基本理论,如厌氧微生物学、厌氧过程化学、厌氧反应动力学和厌氧过程控制等;各种厌氧生物处理工艺的原理和设计计算基本方法及应用实例等;并将向读者介绍硫酸盐还原作用对厌氧消化的影响以及难降解有机物的厌氧生物降解等内容。

1.1 厌氧消化的基本原理及其研究进展

有机物厌氧消化产甲烷过程是一个非常复杂的由多种微生物共同作用的生化过程。1930 年 Buswell 和 Neave 肯定了 Thumm 和 Reichie (1914) 与 Imhoff (1916) 的看法,有机物厌氧消化过程分为酸性发酵和碱性发酵两个阶段。两阶段学说可用图 1-1 表示。

在第一阶段,复杂的有机物,如糖类、脂类和蛋白质等,在产酸菌(厌氧和兼性厌氧菌)的作用下被分解成为低分子的中间产物,主要是一些低分子有机酸,如乙酸、丙酸、丁酸等,和醇类,如乙醇

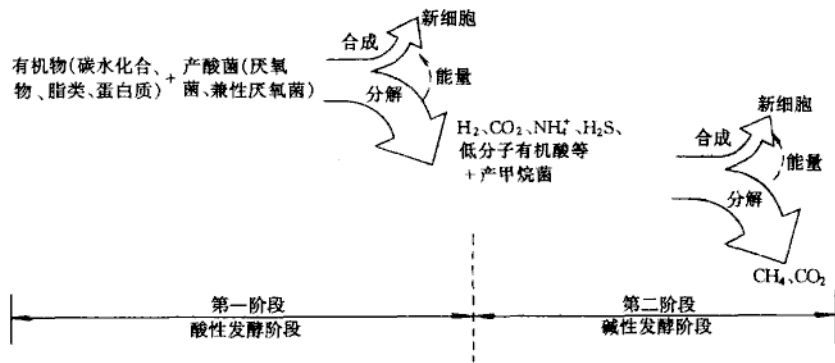


图 1-1 两阶段厌氧消化过程示意图

等，并有氢、二氧化碳、 NH_4^+ 和 H_2S 等产生。因为该阶段中，有大量的脂肪酸产生，使发酵液的 pH 降低，所以，此阶段被称为酸性发酵阶段，或称产酸阶段。

在第二阶段，产甲烷菌（专性厌氧菌）将第一阶段产生的中间产物继续分解成甲烷和二氧化碳等。由于有机酸在第二阶段的不断被转化为甲烷和二氧化碳，同时系统中有 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，或称产甲烷阶段。

在不同的厌氧消化阶段，随着有机物的降解，同时存在新细菌的生长。细菌生长与细胞的合成所需的能量由有机物分解过程中放出的能量提供。

因为有机物厌氧消化的最终产物主要为 CH_4 和 CO_2 ，而 CH_4 仍含有很高的能量，所以有机物厌氧降解过程放出的能量较少，即可提供给厌氧菌用于细胞合成的能量就较少，这一点恰好与厌氧菌尤其是产甲烷菌世代期较长和生长缓慢的特点相对应。

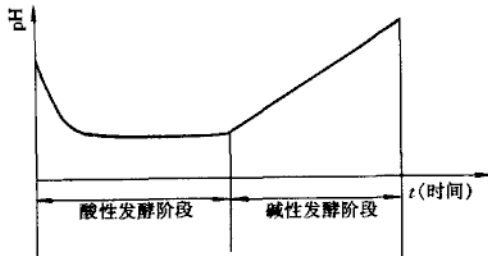


图 1-2 有机物厌氧消化过程 pH 的变化

对于一个间歇厌氧消化反应器，消化过程中，发酵液的 pH 变化可用图 1-2 表示。

厌氧消化过程两阶段理论这一观点，几十年来一直占统治地位，在国内外有关厌氧消化的专著和教科书中一直被广泛应用。

随着厌氧微生物学研究的不断进展，人们对厌氧消化的生物学过程和生化过程认识不断深化，厌氧消化理论得到不断发展。

M. P. Bryant (1979) 根据对产甲烷菌和产氢产乙酸菌的研究结果，认为两阶段理论不够完善，提出了三阶段理论。三阶段理论如图 1-3 所示。该理论认为产甲烷菌不能利用除乙酸、 H_2/CO_2 和甲醇等以外的有机酸和醇类，长链脂肪酸和醇类必须经过产氢产乙酸菌转化为乙酸、 H_2 和 CO_2 等后，才能被产甲烷菌利用。三阶段理论包括：

第一阶段为水解发酵阶段。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成较简单的糖类；蛋白质转化成较简单的氨基酸；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、丁酸等脂肪酸和醇类等。参与这个阶段的水解发酵菌主要是厌氧菌和兼性厌氧菌。

第二阶段为产氢产乙酸阶段。在该阶段，产氢产乙酸菌把除乙酸、甲酸、甲醇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氢，并有 CO_2 产生。

第三阶段为产甲烷阶段。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 等转化为甲烷。

几乎与 Bryant 提出三阶段理论的同时，J. G. Zeikus (1979) 在第一届国际厌氧消化会议上提出了四种群说理论，该理论认为复杂有机物的厌氧消化过程有四种群厌氧微生物参与，这四种群即是：水解

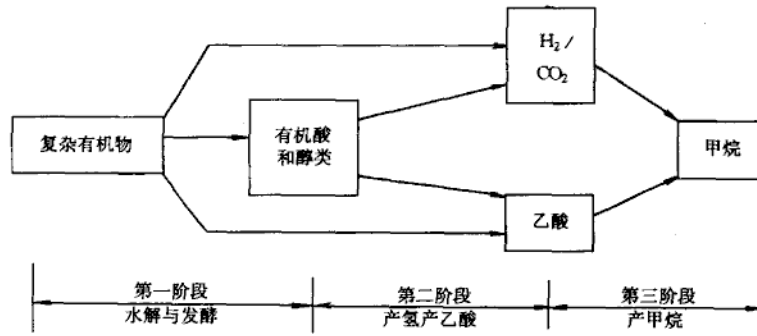


图 1-3 三阶段厌氧消化过程示意图

发酵菌、产氢产乙酸菌、同型产乙酸菌（又称耗氢产乙酸菌）以及产甲烷菌。图 1-4 表达了四种群说关于复杂有机物的厌氧消化过程。

由图 1-4 可知，复杂有机物在第 I 类种群水解发酵菌作用下被转化为有机酸和醇类。第 II 类种群产氢产乙酸菌把有机酸和醇类转化为乙酸和 H_2/CO_2 、一碳化合物（甲醇、甲酸等）。第 III 类种群同型产乙酸菌能利用 H_2 和 CO_2 等转化为乙酸，一般情况下这类转化数量很少。第 IV 类种群产甲烷菌把乙酸、 H_2/CO_2 和一碳化合物（甲醇、甲酸）转化为 CH_4 和 CO_2 。

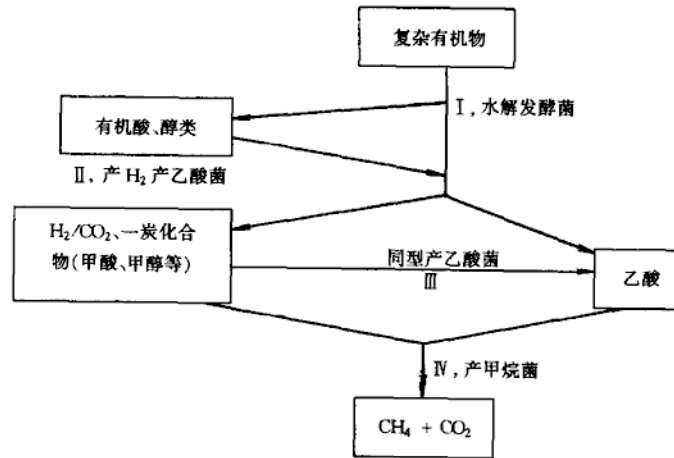


图 1-4 四种群说有机物厌氧降解示意图

在有硫酸盐存在条件下，硫酸盐还原菌也将参与厌氧消化过程。图 1-5 示出了含硫酸盐的葡萄糖水溶液在有硫酸盐还原菌参与下的厌氧消化过程原理图。

由图 1-5 可知，在厌氧条件下葡萄糖通过产酸菌的作用被降解为中间产物如丙酸、丁酸和乙醇等，并有少量乙酸和 H_2/CO_2 产生。由于有 SO_4^{2-} 的存在，有部分的中间产物被产氢产乙酸菌转化为乙酸、 H_2/CO_2 ，而另一部分中间产物在硫酸盐还原菌作用下也被转化为乙酸并有 H_2S 产生。硫酸盐还原菌也能利用乙酸或氢使 SO_4^{2-} 还原而产生 H_2S 。同型产乙酸菌可把 H_2/CO_2 转化为乙酸。最后乙酸裂解产甲烷菌把乙酸和利用 H_2/CO_2 产甲烷菌把 H_2/CO_2 转化为 CH_4 和 CO_2 。有关硫酸盐还原作用对厌氧消化的影响将在第 13 章讨论。

从两阶段说发展到三阶段说和四种群说过程，是人们对有机物厌氧消化不断深化认识的过程。这也从侧面反映出，有机物厌氧消化过程是一个由许多不同微生物菌群协同作用的结果，是一个极为复杂的

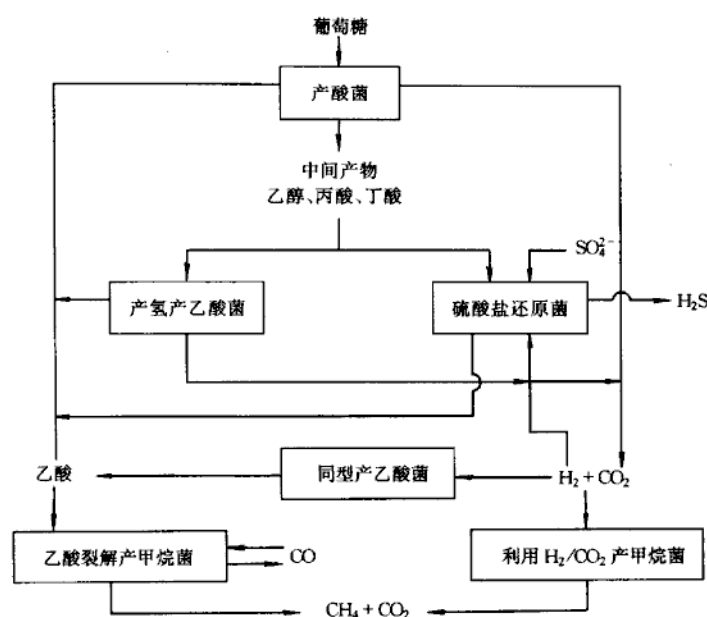


图 1-5 在有硫酸盐存在条件下葡萄糖的厌氧消化示意图

生物化学过程。这些深入涉及厌氧微生物，厌氧生物化学和能量代谢等问题将在第 2 ~ 第 4 章专门进行讨论。

1.2 厌氧微生物学的发展概况

前已述及，从厌氧消化原理的认识过程可知，从两阶段理论发展到三阶段理论到四种群说，是人们对厌氧消化过程所参与的各种厌氧微生物的认识过程。以下将简要的介绍一下厌氧消化微生物学形成过程的简况。

1.2.1 国外的发展概况

早在 1630 年 Vam Helmeut 第一次发现由生物质厌氧消化产生可燃的甲烷气体。1776 年意大利物理学家 Volta 认为甲烷气体产生与湖泊沉积物中植物体的腐烂有关。1868 年 Becbamp 首次指出甲烷形成过程是一种微生物学过程。1875 年俄国学者 Popoff 也发现了沼气发酵是由微生物所引起的。1901 年荷兰的 N. L. Soehngen 对产甲烷菌的形态特性及其转化作用提出了一个比较清楚的概念，观察到低级脂肪酸可转化为甲烷和二氧化碳，氢和二氧化碳发酵可形成甲烷。1902 年 Maze 获得了一种产甲烷的微球菌，后命名为马氏甲烷球菌。1916 年 V. L. Omeliansky 分离一株不产芽孢、发酵乙醇产甲烷菌，后被命名为奥氏甲烷杆菌，现证实它不是一个纯种。1934 年 Van Niel 提出了二氧化碳还原为甲烷的理论。

1936 年 Barker 采用化学合成培养基培养阴沟污泥，获得了能很好的发酵乙醇、丙醇和丁醇的有机体。同年 Heuke Velekian 和 Heinemann 提出了一个计算甲烷菌近似数目的技术。

1950 年 R. E. Hungate 发明了厌氧培养技术，为厌氧微生物的分离培养转化提供了一种有效的方法，为以后对甲烷菌的研究创造了条件。

1967 年 M. P. Bryant 采用改良的 Hungate 技术将共生的 Omeliansky 甲烷杆菌分纯。证明了它是甲烷杆菌 MOH 菌株和“S”有机体的共生体，使长达 51 年来一直认为是纯种的经典甲烷菌得以弄清楚其本来的面目。使产甲烷菌和产氢菌之间的相互关系得到了证实。揭示了种间分子氢转移的理论，为正确认识厌氧消化过程中氢的产生、消耗和调节规律奠定了基础。

1977 年 Thaner 等全面阐述了关于厌氧化能营养型细菌中的能量转化的生物力能学。

70 ~ 80 年代中 Widdel 等分离得到了多种性能各异的硫酸盐还原菌，命名了多个新属，开阔了人们

对硫酸盐还原菌的认识。

至1989年,已分离获得的产甲烷菌有3目16科13属43种。至1991年已收集了产甲烷菌65种。并阐明了产甲烷菌的基质、辅酶、培养条件、能量代谢以及与不产甲烷厌氧菌之间的关系。

1.2.2 我国学者的研究简况

近20多年来,我国科技工作者在厌氧微生物学的研究方面取得了可喜进展。由于厌氧消化细菌的生长繁殖要求极其严格的厌氧条件,研究厌氧消化细菌工作较为困难。直至1978年我国才开始这方面的研究工作,1980年美国著名微生物学家,厌氧操作技术的发明者Hungate教授被应邀来华讲学,对我国厌氧消化微生物的研究工作起到了指导和推动作用。随后我国学者结合我国蓬勃开展的大办沼气事业和废水厌氧处理,对厌氧发酵微生物学进行了大量的研究工作,取得很大进展。

1. 厌氧消化中产甲烷菌的研究

1980年以来我国学者对厌氧消化产甲烷菌进行了深入的研究,钱泽澍和边文华等(1990)分别给出了研究成果如表1-1和表1-2所示。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,也使我们对产甲烷菌的生活习性有了深入的了解。

我国学者分离到的产甲烷菌

表 1-1

产甲烷菌名	分离者	分离年份	产甲烷菌名	分离者	分离年份
巴氏八叠球菌 BTC 菌株	周孟津、杨秀山	1980	亨氏甲烷螺菌 JZ1	钱泽澍、竺建荣	1987
嗜树木甲烷短杆菌 TC713	钱泽澍	1984	活动甲烷微菌 CC81	陈革、钱泽澍	1987
甲酸甲烷杆菌 TC708 PC03, PC25	钱泽澍	1984	布氏甲烷杆菌 CS	刘光焯、赵一章等	1987
	凌代文	1987	嗜热甲烷八叠球菌 CB	张辉、赵一章	1987
马氏甲烷八叠球菌 C-44 LYC	赵一章、尤爱达、 刘聿太	1984	甲烷杆菌 G-86. 1	马光廷	1987
		1985	嗜热自养甲烷杆菌 TH-6	陈美慈、钱泽澍	1988
史氏甲烷短杆菌 H13 HX	赵一章、张辉、 许宝孝	1985	球状产甲烷菌 SN	倪水松、钱泽澍	1987
		1985	拉布雷微粒甲烷菌 Z	赵一章等	1989
嗜热甲酸甲烷杆菌 HB12	赵一章、张辉	1986			

我国学者分离到的产甲烷菌的生理生化特性

表 1-2

菌株名称	发酵原料	形态	革兰氏染色	运动性	发酵底物	最适生长温度(°C)	最适生长pH	作者
甲烷八叠球菌 8505、 MM 菌株	猪粪	球形、8个或更多 个细胞包于1个囊 内	+	-	甲醇、乙酸 盐、甲胺、 H ₂ /CO ₂	35	7.4	周孟津、杨秀山、 高亚、赵一章、 张辉、刘聿太、 王大相
嗜热产甲烷杆菌 CB-12	常温沼气池 污泥	长杆形	+	-	甲酸、 H ₂ /CO ₂	60~65	7.0~7.5	张辉、 赵一章
史氏甲烷短杆菌 H-13	成都狮子山 污水厂污泥	矢状短杆菌	±	-	甲酸、 H ₂ /CO ₂	35~40	7.5 左右	赵一章、张辉
马氏甲烷球菌 C44、8503	成都狮子山 污水厂污泥	球形大小不等多个 菌包于1个囊内	±	-	甲醇、乙酸 盐、三甲胺、 H ₂ /CO ₂	30~40	7.0 左右	赵一章、尤爱达、 刘聿太、王大相
嗜热甲烷杆菌 TH-6	酒精厂发酵 底部污泥	长杆形	-	-	H ₂ /CO ₂	60	7.0	陈美慈、钱泽澍
甲烷短杆菌 HX 菌株	沼气池污泥	短杆形	+	-				许宝孝、奚明权、 金秀其

续表

菌株名称	发酵原料	形态	革兰氏染色	运动性	发酵底物	最适生长温度(°C)	最适生长pH	作者
亨氏甲烷螺菌 8504	豆制品废水	弯杆和波状螺旋长丝状	-	+	甲酸、 H_2/CO_2	35	7.0	刘聿太、王大帮
甲酸甲烷杆菌 8601、PC03、PC25、 H-6 菌株	豆制品废水、猪粪、 玉米秸	长杆形	-	-	甲酸、 H_2/CO_2	35	7.0	刘聿太、王大帮、 凌代文
甲烷杆菌 G-86	哥廷根污水厂污泥	杆状两端常不规则 勾起	-	-	甲酸钠、乙酸钠、 甲醇、三甲醇、 H_2/CO_2	37	6.8~7.2	马光廷、 G. Gottschalk (联邦德国)

2. 厌氧消化中非产甲烷菌的研究

1980年以来,我国学者在厌氧消化非产甲烷菌研究方面也取得了可喜的成果,近年来对厌氧发酵过程中其他微生物类群和产甲烷菌的相互关系也进行了有益的探索。

刘克鑫,徐洁泉等(1980)分离出肠杆菌科和芽孢杆菌科中6株产氢细菌,廖连华(1986)从污水处理厂污泥中分离出1株中温性纤维素分解菌,纤维二糖梭菌。谭蓓英(1987)从猪粪玉米秸作原料的甲烷发酵液中分离出了1株C菌株的纤维分解细菌。凌代文等(1987)从豆制品废水发酵液中分离出水解发酵性细菌。

对专性互营的产氢产乙酸菌和产甲烷菌共培养物的研究也取得了进展,刘聿太(1987)分离到了氧化丁酸盐的沃氏互营单胞菌和产甲烷菌的互营培养物,钱泽澍、马晓航(1989)详细研究了丁酸盐降解菌沃氏互营单胞菌和氢营养菌共培养物的组成和互营联合条件。赵宇华、钱泽澍(1990)研究了能降解20个碳的硬脂酸的产氢产乙酸菌和产甲烷的互营培养物。闵航(1990)获得了1株嗜热性苯甲酸厌氧降解菌和产甲烷菌共培养物,并分离到1株能从 H_2/CO_2 形成乙酸又能利用乙酸的硫酸盐还原菌新种嗜热氧化乙酸脱硫肠状菌。

对厌氧微生物及其对有机物代谢过程研究的不断深入,使人们对有机物的厌氧消化过程的内在规律有了深刻的认识,为厌氧消化工艺的不断革新和厌氧消化过程的控制提供了理论依据。

1.3 厌氧处理工艺的发展概况

人类对厌氧生物处理法的研究首先是从处理人类粪便开始的,人类早就有利用粪便作为农家肥料施于农田中的经验。随着工业的发展,人口不断向城镇集中,粪便数量不断增多,流入河流引起了水体的污染问题,再加上工业废水的排入,有毒有害物不断增加,使处理更难进行,西方在18世纪50年代已引起了重视。当时曾企图用化学法去除有害物质,但未取得令人满意的结果。于是,人们开始探索采用生物处理方法解决污染问题。以下将简要的回顾一下国内外废水厌氧生物处理工艺的发展历史。

废水厌氧生物处理技术发展至今,已有120多年了。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构筑物使用。1881年法国Cosmos杂志上登载了介绍Mouras创造的处理污水污泥的自动净化器(Automatic Scasenger)。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。

1890年,Scott-Moncrieff第一个初步的厌氧滤池(Anaerobic Filter)建造了一个底部空,上边铺一层石子的消化池。石子的作用是拦截废液中的固体,这种装置长期未受重视,没有发展,直到现在处理工业废水时,才又被人们所认识。

1894年 A. N. Talbot 设计了一个与 Mouras 自动净化器相似的罐，主要是中间多了一些垂直挡板，阻挡流过的废水。

1895年 Donald 设计了世界上第一个厌氧化粪池 (Septic Tank)，见图 1-6。厌氧化粪池的创建，是厌氧处理工艺发展史上的一个重要里程碑。从此，厕所等家庭用生活污水可通过化粪池得到较好的处理，减轻了粪便对河流的污染。Cameron 并重视对沼气的利用，两年后沼气被利用于加热和照明。

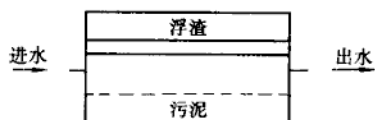


图 1-6 化粪池

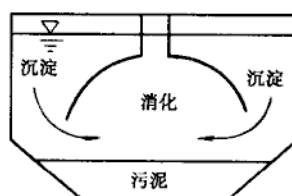


图 1-7 Travis 池

1899年 Harry W. Clark 设计了一个分离的消化器 (Separate Digester)，先把污水沉淀后再厌氧发酵。

1903年 Travis 发明了 Travis 池，如图 1-7 所示。废水从一端流入，从另一端流出，两侧沉淀区分离出的污泥，在池中间的中下部分消化，产生的沼气从中间上部分排出，不会影响两侧的沉淀区。

1906年德国人 Imhoff 对 Travis 池作了改进，设计了 Imhoff 池，又称隐化池，我国也称双层沉淀池，其构造如图 1-8 所示。这种池型构造把污水的沉淀与污泥的消化完全分开，彼此不发生干扰。这种装置在本世纪 20 年代被广泛应用与欧美各国。化粪池和双层沉淀池至今在排水工程中仍占有重要地位。

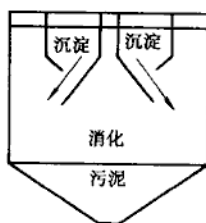


图 1-8 Imhoff 池

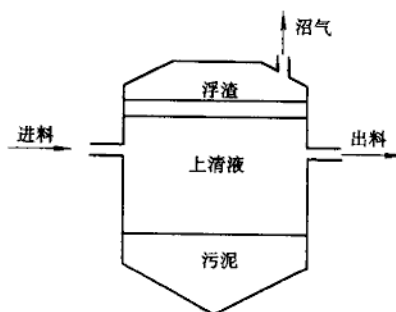


图 1-9 传统消化池

1912年在英国伯明翰市建成一个用土堤围起来的露天敞开式的厌氧消化池，由于不加热，消化时间长约 100d 左右。由于池子不加盖，污泥消化效果不好，并向周围环境散发恶臭。德国人 Kremer 提出了加盖的密闭式消化池，如图 1-9 所示。这种池形一般称为传统消化池 (Conventional digester)，又称普通消化池，而且也是最早采用的二级消化池。

1920年英国的 Watson 将 Kremer 的二级消化池加以改进，采用沼气作为动力用泵对消化池的污泥进行机械搅拌，应用于科尔-霍尔污水处理厂。

1925年德国的 Ruhrverbandn 在埃森市，1926年美国多尔-奥利佛公司在威斯康辛州安替哥市，都建成了安装有加热设备和集气装置的密封式消化池，其处理效果很快超过了 Imhoff 池。

为了提高传统消化池的产气率和缩小装置的体积，人们不断对传统消化池作了改进，其措施有两种：一是加热，使消化池内温度适应细菌快速繁殖。据研究发现，厌氧菌适宜的温度范围有中温 35℃ 左右和高温 50~55℃ 两种；二是增设搅拌设备，使有机物与微生物良好接触。经加热和安装搅拌设备后，传统厌氧消化池就演变成了效能较高的高速消化池 (High Rate Digester)，见图 1-10。