

厌氧生物技术在中国农业和工业领域的应用前景

王凯军

(北京市环境保护科学研究院)

摘要: 厌氧生物技术在工业废水处理、禽畜废物处理和固体废弃物处理等领域已经应用多年了。本文主要介绍传统的消化反应器、UASB 反应器对酒精废水分别进行厌氧处理的技术，并且对生产性规模的设施进行了技术和经济的比较；分析与讨论 EGSB 系统在淀粉废水处理领域的应用前景。本文还指出了牲畜废物是农业和地表水的主要污染源，也是中国最大的环境问题，介绍了传统的局限于家用废物处理的沼气罐和沼气净化技术的应用情况和基本信息，并且指出牲畜废物处理将成为厌氧技术在中国的一个重要市场和应用领域。

关键词: 厌氧技术；酒精废水；沼气净化罐；EGSB；农业环境

0 前言

厌氧消化是一个伴随有能量的产生的废水处理工艺。工业规模的厌氧消化技术在过去的 20 年里得到飞速的发展，并且成为了中国废水处理领域最有前景的技术。与其主要的替代工艺—好氧工艺相比，厌氧消化技术不仅减少废水处理设施的体积，并且能产生能量。因此厌氧技术被广泛的应用于工业废水处理，特别是酒精和淀粉废水处理、牲畜废物和城市污水消化等领域。

表 1 所示为厌氧工艺对不同工业废水的应用情况。从国内外的经验来看，厌氧技术最为成功的应用领域是在农产品加工工业。在中国，厌氧工艺主要应用于发酵废水、屠宰废水和制药工业废水处理等领域。厌氧工艺在酒精、淀粉和酿酒工业领域的应用大约占有 71%。在中国，厌氧技术应用第一位的是在酒精工业上，而在其他国家则是酿酒工业排在第一位。与欧洲和北美不同的是，造纸废水的厌氧处理则仅仅占有中国市场一小部分。

表 1 厌氧工艺在中国工业废水中的应用

序号	工业类型	工程数量	% 百分比
1	酒精废水	156	38.4
2	淀粉和葡萄糖行业废水	73	18.0
3	酿酒废水	47	11.6
4	屠宰废水	23	5.7
5	柠檬酸废水	21	5.2
6	制药废水	20	4.9
7	饮料废水	16	3.9
8	糖蜜酒精废水	15	3.7
9	味精废水	14	3.4
10	石化废水	12	3.0
11	造纸废水	9	2.2
	合计	406	100

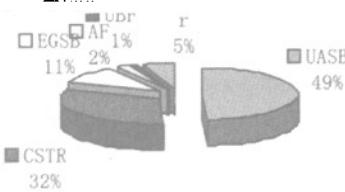


图 1 各种反应器类型在中国厌氧处理中的利用

从图 1 可知，最受欢迎的技术是 UASB，其大约占有所有应用的 51%。这个比例比较接近于整个世界的平均水平(即 55%)。然而，在中国仍然有大约 32% 的消化反应器或接触工艺在使用，这些主要用于酒精

废水处理。但是酒精工业所产生的含有高浓度 SS 的废水将会引起 UASB 反应器的操作问题(这个将在下面讨论)。EGSB(或 IC)工艺在近几年已经得到快速的发展, 其大约占有总厌氧应用的 11%, 相当接近于世界的平均水平。大约一半的 EGSB(或 IC)主要是由荷兰厌氧技术公司—Paques 公司设计和建造; 而山东济南十方公司设计和建造了另外的一半的厌氧处理设施(EGSB)。

从调查中可以获得如下结果:

- (1) 全国厌氧项目的总数超过了 600 个
- (2) 处理设施总体积大约有 $1,500,000\text{m}^3$
- (3) 每年处理的废水量为 $150 \times 10^6\text{m}^3$
- (4) 每年的沼气产量为 $1.0 \times 10^8\text{m}^3$

2 酿酒废水

从上面的讨论可知, 酒精废水处理是中国厌氧应用领域非常重要的部分。1997 年, 酿酒厂每年产生 $300 \times 10^6\text{m}^3$ 的废水(相当于 2.2×10^6 吨的 COD), 同时产生 $40 \times 10^6\text{m}^3$ 酒糟废渣(相当于 1.15×10^6 吨的 BOD)。在中国有 930 个酒精厂, 其中有 420 个采用淀粉作为基本原料(玉米或土豆), 510 个采用糖蜜作为基本原料。酿酒工业目前非常关注其企业的污染控制和资源回收, 特别是关注以玉米为原料的酒精 DDG(酿酒干颗粒)或 DDGS 工艺和厌氧处理工艺的关键部分。

2.1 实例研究 A: 厌氧消化反应器的应用

南阳将军酒精厂在 1998 年的年产量是 76000 吨的无水乙醇、20000 吨的食用酒精以及其他的产品。这个工厂在 1964 年建造了其第一个消化反应器(水平的), 目前已经没有使用。现在使用的消化反应器是在 1985 年建成的, 这个消化反应器每天能够处理大约 $1300 \sim 1500$ 吨的酿酒废水。废水通过固体分离器去除其中的 DDG(DDG 可以以牛饲料卖掉), 固体分离器出来的液流大约还有 $1000 \sim 1100\text{t/d}$, 这股废水进入传统的厌氧消化反应器。由于这股废水的温度高达 80°C , 所以需要冷却到 55°C , 此时其 COD 为 $25 \sim 30\text{g/l}$, SS 为 3.5%, pH 为 4.5~5.0。这里有 2 个平行运行的厌氧消化反应器(5000m^3), 其水力停留时间为 10 天。酒精废水的整体处理工艺见图 2。

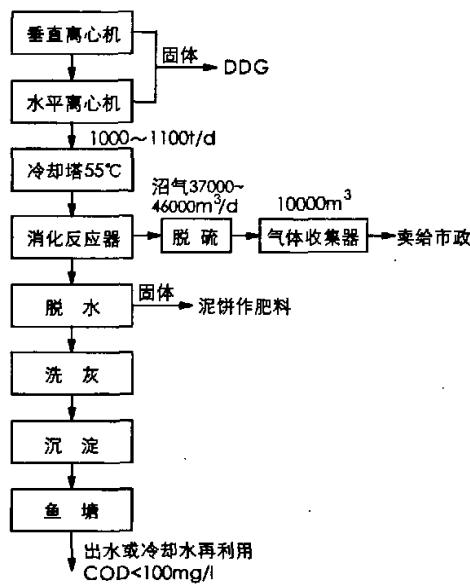


图 2 南洋将军酒厂的厌氧处理

该厂每天的沼气产量为 40000m^3 , 并且气体的产量受 DDG 产量增减的影响。这里使用一个 10000m^3 的流动气体收集容器来贮存沼气。气体收集容器通过 13km 的铸铁管线与南洋气体分散设施相连, 通过这些分散设施将气体卖给这里的 21000 个家庭用户。添加设置的贮存罐安装在城市, 其与用户比较接近。沼气净化设施包含有脱硫系统, 改系统将管线中气体的硫含量从 380mg/m^3 减少到不到 20mg/m^3 。

2.2 实例研究 B: UASB 工艺的应用

江苏省的徐州房亭酒厂每年要生产 30000~40000 吨的酒精。酒厂每天大约会产生 2400m³ 的废水需要处理。经过固体分离和去除 DDG 后, 废水的体积减少到大约 2000m³/d。到达废水处理设施的废水具有以下特点:

$$\text{COD}=40\sim50 \text{ g/l}$$

$$\text{BOD}=25 \text{ g/l}$$

$$\text{SS}=35 \text{ g/l}$$

根据废水的特点, 在该厂建造了 UASB 反应器以及好氧后处理设施来处理高浓度的有机物, UASB 反应器为 2 个平行运行的 3000m³ 的罐体, 其水力停留时间为 3 天。气体贮存在一个 6000m³ 流动的气体收集容器, 通过管线输送到锅炉与煤一起燃烧。

但是处理过程中最大的问题是如何去除细的固体颗粒。起初, 该厂设计的是采用水平的离心分离机来去除 DDG。但是这种离心分离机由于农民为了增加土豆重量而携带的砂和尘的存在会产生一些问题。因此, 水平分离机被垂直离心分离机所代替。由于垂直离心分离机相对比较差的固体去除率, 所以导致许多固体进入到 UASB 反应器, 引起污泥的流失和操作运行效果差。该厂又不得不加一个水平分离器, 通过去除 SS 后, UASB 会运行的比较好一些, 但也不是最好。

2.3 厌氧消化器和 UASB 系统的经济比较

这两个比较大的企业(南阳和房亭)都是采用 DDG+厌氧+好氧后处理的工艺来处理其生产过程中所产生的废水。对于厌氧部分则是一个采用 UASB 技术, 而另外一个则是采用厌氧消化反应器。这两个厂处理后的废水都是满足当地的排放标准。两种系统运行的经济比较见表 2。

表 2 两个系统的废水特性、运行费用和经济产出的比较

	工厂	徐州房亭酒厂	南阳将军酒厂
	离心分离前,m ³ /d	2400	1300~1500
	离心分离后,m ³ /d	2000	1000~1100
废水水量水质	BOD(mg/l)	25000	
	COD(mg/l)	50000	30000
	SS(mg/l)	35000	3.5%
	pH	5	5
	电能	1.58	0.99
	化学药剂	0.60	0.72
运行费用 (百万元)	人工费用	0.40	1.12
	折旧费	2.02	0.86
	水费	—	0.086
	管理费	—	0.53
	小计	2.58	4.32
	(m ³ /a)	6,000,000	12,000,000
产量	(m ³ /d)	20,000	40,000
	Domestic(m ³ /d)	20,000	32,000
沼气 使用量	Factory(m ³ /d)	/	8000
	(million RMB/a)	1.44	2.45
DDG 收入	回收量, t/a		80,000
	年收入(百万元/年)	3.50	46.0
	环境费用(百万元/年)	2.16	2.80

2.4 处理淀粉废水的 UASB 和 EGSB 工艺

如上所述, 十方公司是国内在再生能源和污染控制方面极有活力的一个公司。其在中国淀粉废水厌氧处理的市场(采用 UASB 或 EGSB)中占有最大的市场份额。在近几年, 至少建造了 40 个与淀粉废水有关的工程, 处理淀粉废水的 UASB 和 EGSB 的总体积分别达到 80100m³ 和 8650m³。UASB 和 EGSB 的平均负荷率分别达到 7~8 kgCOD/m³.d 和 15 kgCOD/m³.d 以上, 处理废水总量达到 83000m³/d, 每年产生的沼气达到 130,000,000m³。图 3 是山东滨州某淀粉厂含有 UASB(一期)和 EGSB(二期)的处理工程图片。大多数的 UASB 反应器都可以获得颗粒污泥, 这些颗粒污泥可以为新的 UASB 或 EGSB 的启动提供种泥。

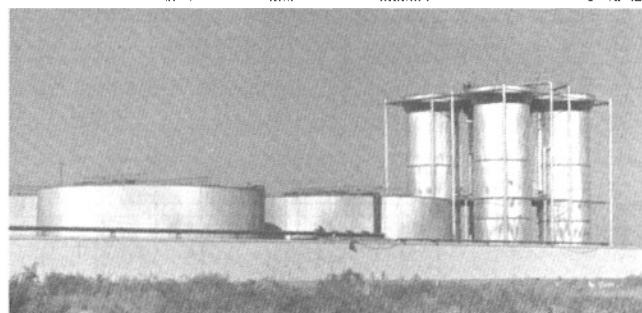


图 3 山东滨州某淀粉厂含有 UASB(一期)和 EGSB(二期)的处理工程

然而,由于工艺水的节约和回流,氨氮浓度、钙离子浓度和磷浓度急剧的增加。这对于处理设施的放大和颗粒污泥存在严重的问题。而且发现反应器运行一年后其负荷速率会降低。通过电子显微镜观察,发现 EGSB 底部的颗粒污泥具有固体核(见图 4A 和 C)。外层和核心之间有明显的边界(图 4A 和 B),并且外层有新生长的细菌(图 4B)。

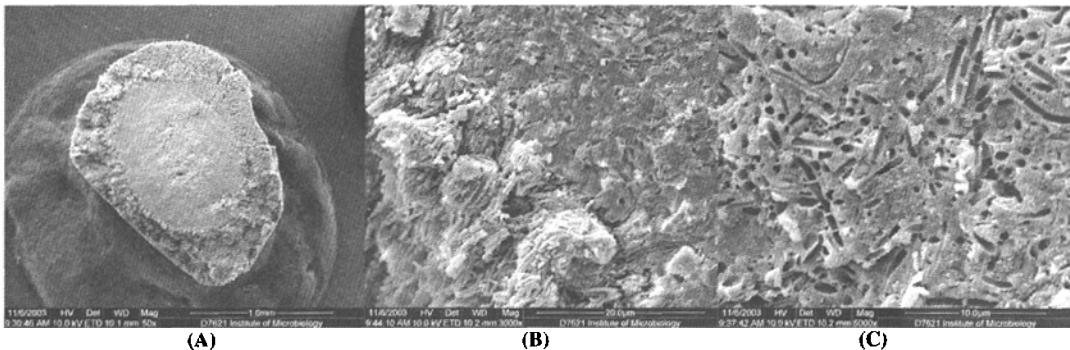


图 4 EGSB 反应器中颗粒污泥和处理淀粉废水的 UASB 反应器中种泥的电子显微镜照片

从图 4C 可以看出,细菌死亡所形成的空洞。通过元素分析发现颗粒污泥内部含有 93.7% 的钙, 2.83% 的磷和 1.12% 的硅。因此可以假设放大问题可能是由于 Ca 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。

2.5 厌氧技术在工业领域的应用展望

工业有机废水开发沼气工程的进展与全国环保达标要求密切相关,全国“十五”环保规划要求 2005 年 COD 比 2000 年少 10%,到 2020 年要作到全部治理达标。因此预计在 2020 年全国厌氧技术处理的工业废水量达 20 亿 m^3 ,全国沼气工程数量达 6000 多个,年产沼气达 100 亿 m^3 。

3 农业领域的厌氧生物技术

由于历史的原因,促进牲畜废水处理,家用沼气罐和小规模的现场厌氧处理等的职责是属于农业部(MOA)。工业废水处理是输入国家环境保护总局(NEPGA)的职责,并且城市污水处理是输入建设部的职责。农业部已经建立好了基于推进沼气罐、沼气净化罐和牲畜废水处理的能源办公室和沼气办公室的网络。这些应用领域将在下面进行阐述。

3.1 沼气罐和沼气净化罐的应用

沼气罐技术是中国传统的厌氧工艺。本文将不在做详细的介绍,因为好几个人对于沼气罐技术在中国的发展、经济状况和应用情况做了详细的阐述。下面将仅仅提供一些比较新的数据:2002 年年初,中国总共有 9570000 个家庭拥有沼气罐,其中新建和丢弃的沼气罐分别为 1790000 家和 260000 家。因此,仍然有 11,100,000 个沼气罐在运行,这些罐体每年可以产生 $3.70 \times 10^9 \text{ m}^3$ (沼气),也就是说,平均每个家庭每年产生 361 m^3 的沼气。

根据消化池和上流式厌氧反应器的原理,城市污水沼气净化罐在中国已经得到很好的发展。沼气净化罐的构造见图 5。废水首先流入沼气净化罐(BFT)的 A 区,这是按着 UASB 反应器的原理进行设计的。污染物的去除率占整个工艺的 40%。这个区域的功能主要是去除和消化 SS。经过 A 区处理之后,废水流入

B 区(厌氧滤池)。

B 区是密封性的，通常分为 3~4 个隔间。B 区的前面 2 个隔间安装有软性的滤料，其他隔间则为沉淀池。这个区域的功能是进一步减少和降解污染物。沉淀的污泥则回流到 A 区，去除率达到 30%。C 区是开口的，其功能是剩余污染物的过滤和沉降。

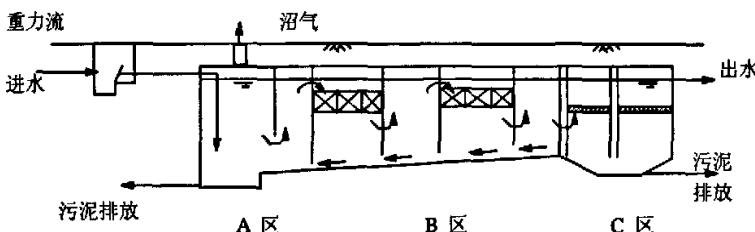


图 5 沼气净化罐的构造

近几年，污水沼气净化罐已经得到迅速的发展和利用。其主要用于分离的建筑物、公共厕所、医院和旅游场所等。沼气罐应用的统计数据见表 3。

表 3 2002 年全国沼气净化罐的应用情况

项目	合计	公共厕所	医院	建筑大厦	其他公用设施
数量	115184	6727	1219	101693	5545
体积($10^6 m^3$)	4.49	0.32	0.11	3.68	0.38
废水	384.7	22.2	6.71	327.4	28.4

利用沼气净化罐具有几大优点。如果不考虑污水提升所需要的能量，那么这个工艺只是需要消耗非常低、甚至不消耗能量。这个工艺的运行非常简单和低耗，不需要操作人员，并且每年只需要排放一次剩余污泥。对于体积为 20, 40, 60, 80, 100m³ 的沼气净化罐工艺设计已经标准化，并且几乎是免费的。这也是工艺很快被普及的原因之一。

3.2 牲畜废物污染和厌氧处理

近几年来，随着经济的发展和生活水平的提高，在中国几个主要大中城市，为市民提供食品(如肉、鸡蛋和牛奶)的牲畜饲养行业已经得到迅速的发展。根据 1999 年国家环境保护总局所作的调查报告，全国大约有 30000 多个大中型的饲养牛、猪和鸡等类型牲畜的农场，其中有 9653 个猪场，1367 个奶牛和肉牛场、20000 多个肉鸡和蛋鸡农场(表 4)。而且，还有大量的养鸭、养羊和其他动物的农场。全国和主要大城市的牲畜农场和饲养动物农场的数量。根据这些农场的估计，1999 年所排放的肥料超过 19 亿吨。牲畜饲养所排放大量的废物和废水是引起中国一些地区环境污染的主要原因。

1999 年全国和主要大城市的排放废物的数量和牲畜饲养工业、工业废物和废水的当量 COD 见表 5。表 6 给出了 1999 年以上污染物排入地表水的数量。由表 4 和表 5 可知，牲畜饲养业的污染负荷远远高于工业污水和城市污水。如果考虑牲畜废物的泄漏，COD 污染负荷与工业废水和城市污水具有同样的数量级。牲畜饲养业的污染不仅对农业环境造成一定的影响，而且是地表水污染的第一原因。

表 4 1999 年牲畜肥料、工业废弃物和城市污水的排放数量

地点	牲畜肥料总量(10^6 吨/年)		大规模的牲畜肥料(10^6 吨/年)		工业污染(10^6 吨/年)		污水(10^6 吨/年)
	肥料	COD	肥料	COD	固体废弃物	COD	
全国	1900	71.18	215.36	8.05	784.41	6.92	6.97
北京	6.38	0.28	1.95	0.085	11.61	0.03	0.014
天津	3.04	0.12	0.63	0.025	4.07	0.047	0.012
上海	5.88	0.28	2.33	0.11	12.11	0.089	0.026

表 5 1999 年向地表水排放的牲畜肥料、工业废水和市政污水的数量(单位: * 10^6 吨/年)

地点	牲畜饲养业					工业 (COD)	市政(COD)
	COD	BOD	NH ₄ -N	TP	TN		
全国	7.97	5.81	1.56	0.47	4.07	6.92	6.97
北京	0.033	0.027	0.0049	0.0022	0.00136	0.030	0.139
天津	0.014	0.011	0.0024	0.0009	0.0065	0.047	0.118
上海	0.033	0.0295	0.0043	0.0024	0.00125	0.089	0.261

从农业部(MOA)的信息中得出,总共有 1351 个、总容积为 425100 m^3 的厌氧反应器来处理畜牧的废水,他的总处理能力为 $22.86 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{a}$ 的废弃物(或废水)和产生 $50.6 \times 10^6 \text{ m}^3$ (biogas)/a 的废气。所产生的废气中大部分都农业利用了(作为肥料),处理畜牧废弃物所产生的废气为 37413 各家庭提供了肥料。仅仅很小一部分被用来发电,因为缺乏高质量(能高效利用的)的发电机。然而,近年来把废气应用来发电的能力开始提高,到 2002 年已经应用来发电的已经达到 4000kW,这能产生 $4.02 \times 10^6 \text{ kW}$ 的电流。

3.3 厌氧技术在农业领域的应用展望

综上明显可以看出,我国农村的沼气工程发展缓慢,目前农村用户沼气普及率仅占 8.9%;大中型养殖场沼气工程仅占适宜发展沼气工程的养殖场总数的 10.4%。

根据党中央在今年明确提出了“加快农村能源建设,继续推进农村沼气建设”的要求,结合全国环保“十五”规划,预计在今后几年,我国农村家用的沼气罐将以每年 200 万户的增长速度增加,而养殖场的沼气工程也将以每年增加 30%的速度发展。

4 污泥处理中的厌氧消化技术

随着大量污水处理厂投产运行,污泥产量也大幅度增加。一些城市和地区城市污水处理率达到 50%,在污水得到初步处理的同时,污泥处理不足的问题开始初步显现。2004 年我国城市污水处理厂大约有 825 座,总处理能力为 5185 万 m^3/d ,按污水的污泥产量(干质)估计为 1.5t/万 m^3 ,则干质污泥产量为 7778t/d。按总污泥量的 30%用于消化处理,则用于消化的污泥量为 $7778\text{t}/\text{d} \times 30\% = 2333.4\text{t}/\text{d}$,按 VSS/SS=0.75,则用于消化的污泥中的生物量为 $2333.4 \times 0.75 = 1750.05 \text{ t}/\text{d}$ 。因此,消化污泥所产生的沼气为 $1.33 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

根据远景国家的规划,2010 年预测新增污水处理能力 2500 万 m^3/d ,按污水的污泥产量(干质)估计为 1.5t/万 m^3 ,则干质污泥产量为 3750t/d,折合含水率 80% 污泥为 12500t/d。因此,到 2010 年,全国污泥总产量为 11528t/d。同样按总污泥量的 30%用于消化处理,则用于消化的污泥量为 $11528\text{t}/\text{d} \times 30\% = 3458.4\text{t}/\text{d}$,按 VSS/SS=0.75,则用于消化的污泥中的生物量为 $2333.4 \times 0.75 = 2593.88 \text{ t}/\text{d}$ 。因此,消化污泥所产生的沼气为 $1.98 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

5 结论

通过以上的讨论,可以得出以下结论:

5.1 厌氧微生物学已经到了广泛的应用,并且继续在中国的废水处理中得到应用。尽管 UASB 反应器也是一种比较普通的工艺,但仍然有很多消化系统应用在酒精废水处理中。而 EGSB 反应器仅仅被少数的几个公司所掌握。

5.2 在农村简易沼气池仍然在大量的增加,并且为净化家庭的、公共厕所和公社等的废水处理所产生的废气所建的废气净化系统也发展的很快。

5.3 畜牧废水是农村以及地表水主要的污染源,政府的各级管理部门已经采取了措施(来处理它)。畜牧废水问题在农村环境和水污染的问题中将变成最大的问题之一,它也将成为厌氧生物学最重要的研究领域和市场。

参考文献

- [1] Franklin, R.J. Full-scale experience with anaerobic treatment of industrial wastewater, Water Science and Technology, 2001,44(8): 1-6.
- [2] National Environmental General Bureau. The survey and control strategy of pollution of large and middle scale livestock husbandry farms, China Environmental Press, Sept. 2002
- [3] Jin Dongxia , Wang Kaijun . The Pollution Control Strategy of large scale livestock husbandry, Environmental Protection, 2002 (12)
- [4] Wang Kaijun et al . The large scale livestock pollution control of Beijing City, Urban Management and Scientific, 2002 (1)
- [5] Wang Kaijun . Anaerobic Treatment of Municipal Wastewater Treatment in China. In: Proc. of the Regional Seminar for South-East Anaerobic Technology for Waste and Wastewater Management and its Economic, Social and Ecological Impacts, Ho Chi Minh City, Vietnam, 1997: 84-102.