

分类号\_\_\_\_\_ 密级\_\_\_\_\_

UDC\_\_\_\_\_ 编号\_\_\_\_\_

中国科学院研究生院  
博士学位论文

城市生活有机垃圾厌氧降解的过程机理与工程应用研究

李 东

指导教师\_\_\_\_\_袁振宏 研究员\_\_\_\_\_

申请学位级别\_\_\_\_\_博 士\_\_\_\_\_ 学科专业名称\_\_\_\_\_热能工程\_\_\_\_\_

论文提交日期\_\_\_\_\_2009年10月\_\_\_\_\_ 论文答辩日期\_\_\_\_\_2009年11月\_\_\_\_\_

培养单位\_\_\_\_\_中国科学院广州能源研究所\_\_\_\_\_

学位授予单位\_\_\_\_\_中国科学院研究生院\_\_\_\_\_

答辩委员会主席\_\_\_\_\_杨秀山 教授\_\_\_\_\_



Study on mechanism and application of anaerobic degradation for organic  
fraction of municipal solid waste (OFMSW)

In Partial Fulfillment of the Requirements for  
The Degree of Doctor of Philosophy

Specialty: Thermal Engineering

Submitted by: Li Dong

Directed by: Prof. Yuan Zhenhong

Guangzhou Institute of Energy Conversion

Chinese Academy of Science

Guangzhou, Guangdong, P.R. China

2009.10



## 摘 要

能源供给是经济和社会发展的物质基础，环境保护是实施可持续发展的关键环节。随着我国城市化进程的加快，城市生活垃圾的产生量不断增加，大量的城市生活垃圾对自然和社会环境造成严重的危害，并制约城市的健康发展。城市生活垃圾成分较为复杂，填埋、焚烧和堆肥等处理方法都遇到相应的问题，主要是由垃圾中50%以上的可生物降解有机垃圾造成的，主要为厨余垃圾、水果蔬菜垃圾、绿化垃圾（树叶和草）以及废纸等。厌氧发酵处理是利用厌氧微生物的代谢作用，将有机垃圾转化为清洁能源（氢气和甲烷），发酵残余物作为有机肥料的过程。城市生活有机垃圾的有机质含量大、水分含量高，适合进行厌氧发酵（消化）处理。

本文首先进行城市生活有机垃圾典型组分的厌氧发酵产甲烷和产氢特性研究，在此基础上，设计厌氧发酵联产氢气和甲烷的组合工艺提高能源回收效率，并采用厨余垃圾和废纸联合厌氧消化的方式避免厨余垃圾单独厌氧消化的挥发性脂肪酸抑制。其次，结合国内近年出现的城市生活垃圾分选技术，分别以机械干分选有机垃圾（MS-OFMSW）和水分选有机垃圾（WS-OFMSW）为原料进行厌氧发酵产甲烷实验，并根据实验结果设计日处理500吨城市生活垃圾厌氧沼气工程及进行经济性评价。主要结论如下：

（1）选取葡萄糖、大米（或土豆）、废纸、生菜、瘦肉和猪油（或花生油）作为糖类、淀粉类、纤维素类、粗纤维类、蛋白类和脂类原料进行厌氧发酵产甲烷实验，结果表明：糖和淀粉类的生化产甲烷能力为 260 mL/gVS，纤维素，粗纤维、蛋白类和脂类分别为 244、145、258、757 mL/gVS。淀粉类、粗纤维、蛋白类和脂类原料的中温厌氧降解一级动力学速率常数分别为 0.183、0.147、0.190 和 0.020 d<sup>-1</sup>。蛋白质类原料在厌氧消化过程中，产生的挥发性脂肪酸和氨氮使发酵形成“抑制型稳态”。脂类原料容易导致长链脂肪酸抑制，且高温条件下的抑制性比中温条件下的强。富含淀粉类、蛋白质类和粗纤维类的城市生活有机垃圾中温厌氧消化，完成总累积产甲烷量 80%所需要的时间（ $T_{80}$ ）约为 8 天；富含脂类原料的有机垃圾， $T_{80}$  则需 47 天。

（2）厌氧污泥的不同预处理（酸化、热处理、超声、好氧和冻融）方式的产氢能力结果表明，热处理厌氧污泥是最佳的厌氧发酵制氢接种物；不同类型底物的

产氢实验结果及生化机理分析表明,碳水化合物(糖、淀粉和纤维素)是最佳的厌氧发酵制氢原料,蛋白类、脂类和木质纤维类均不适宜作为厌氧发酵制氢原料。采用厌氧发酵联产氢气和甲烷的组合工艺可以显著提高能源回收率,与单独厌氧发酵制氢相比,采用联产工艺,大米、土豆、生菜、瘦肉、植物油和榕树叶 6 种原料的能源回收效率分别从 7.9%、6.8%、1.9%、0、0.1%和 0 提高到 56.3%、58.4%、28.8%、39.2%、81.2%和 8.8%。

(3) 厨余垃圾和废纸联合厌氧发酵实验结果表明,厨余垃圾单独厌氧发酵容易受到 VFAs 的强烈抑制,阻碍产甲烷的进行,采用厨余垃圾与废纸联合厌氧发酵,能够避免 VFAs 抑制。厨余垃圾与废纸比例(以 VS 计)为 83:17 时的厌氧消化性能较佳,甲烷产率为 313~360 mL/gVS,甲烷含量稳定在 70%~80%。

(4) MS-OFMSW 和 WS-OFMSW 的垃圾成分特性分析及厌氧消化产甲烷实验结果表明,MS-OFMSW 的生物可降解性较差,其筛上和筛下部分的可生物降解挥发性固体分别为 23.64%和 17.12%,在原料 TS 浓度为 30%时的最高产气率分别为 201.6 和 91.7 mL/gVS。WS-OFMSW 的生物可降解性优于 MS-OFMSW,挥发性固体占总固体的 61.6%,在原料 TS 浓度为 11%~16%时的甲烷产率为 273~314 L/kgVS,该原料适合厌氧消化处理。

(5) 以日处理 500 t 城市生活垃圾的厌氧消化与热电肥联产工程为例,日产沼气 27200 m<sup>3</sup>,装机容量 3 MW,年净发电量 21.4×10<sup>6</sup> kWh,同时年产 13000 吨固体有机肥。经济性分析结果表明,国家财政补贴,税收优惠和 CDM 额外收益决定了工程项目的经济可行性。当没有以上有利措施时,项目的内部收益率仅为 6.82%,经济可行性不高。当获得财政补贴和税收优惠后,项目具有投资吸引力,其内部收益率为 19.87%。参与 CDM 项目合作能够大幅提高内部收益率,即使没有国家补贴和税收优惠,该 CDM 项目也能实现 24.34%的内部收益率,如果获得国家补贴及税收优惠,该 CDM 项目可实现最大内部收益率 37.10%。

本文以城市生活有机垃圾典型组分、厨余垃圾、机械干分选有机垃圾和水分选有机垃圾为原料,开展了一系列不同实验规模的厌氧发酵产氢或(和)产甲烷实验,设计了日处理 500 t 城市生活垃圾的厌氧消化与热电联产工艺并进行经济性分析,以上研究为城市生活有机垃圾厌氧消化处理的工程应用奠定了基础。

关键词: 城市生活有机垃圾, 厌氧发酵, 氢气, 甲烷, 经济性

## Abstract

Energy supply is a foundation stone of economic and social development and the environmental protection is a key for sustainable development. The speeding up of Chinese urbanization resulted in the increasing of the production of municipal solid waste (MSW). The MSW will worsen natural and social environment and restrict the healthy development of the city. The landfill, incineration and compost treatments all encountered problems which were mainly resulted from the existence of biodegradable organic fraction (OFMSW). Usually, the OFMSW accounts for more than 50% and consists of kitchen waste, fruit and vegetable waste, green waste (leaves and grass) and paper. Anaerobic fermentation is a biological process where organic matter is converted to clean and renewable energy (hydrogen and methane) and the digested residue can be used as fertilizer. The high organic matter and high water content of the OFMSW is helpful for treatment using anaerobic fermentation (digestion) technology.

In this thesis, the characteristics of anaerobic fermentation production of hydrogen and methane were investigated, the anaerobic co-production of hydrogen and methane was introduced to increase energy recovery efficiency, and the anaerobic co-digestion of kitchen waste and waste paper was adopted to avoid the inhibition of intermediate metabolite on anaerobic degradation. Next, using mechanically sorted and water sorted OFMSW (MS-OFMSW and WS-OFMSW) as substrates, material characteristics were analyzed and the anaerobic methane productions were carried out. Finally, a 500 tons/day treatment process of anaerobic digestion and co-production of heat, power and fertilizer (CHPF) was designed in the light of the bench-scale experimental results. And the economic evaluation was carried out based on the analysis of mass and energy balance. The main conclusions are as follows:

(1) Glucose, rice (potato), paper, lettuce, lean meat and fat (oil) were selected as sugar, starch, cellulose, crude fiber, protein and lipid material respectively, the experimental results of anaerobic fermentation showed that the biochemical methane potentials (BMPs) of sugar and starch are 260 mL/gVS, and the BMPs of cellulose, crude fiber, protein and lipid are 244, 145, 258, 757 mL/gVS respectively. The

degradation rate constants of first-order kinetics were 0.183, 0.147, 0.190 and 0.020  $d^{-1}$  for mesophilic anaerobic digestion of starch, crude fiber, protein and lipid. For the protein material, anaerobic degradation would be inhibited by the high concentrations of volatile fatty acids (VFAs) and ammonia and an “inhibited steady state” without methane production may form. In case of lipid, anaerobic digestion would be inhibited by the long chain fatty acids (LCFAs), especially under thermophilic condition. For the OFMSW with rich starch, protein, and crude fiber, an 8 day of the digestion time was suggested for mesophilic digestion. For the OFMSW with rich lipid, a digestion time of 47 day was necessary.

(2) The hydrogen productions of different pretreated anaerobic sludges (acid, heat, sonication, aeration and freeze/thawing) were compared. The result showed that the heat pretreated anaerobic sludges was the best inoculum for anaerobic hydrogen producing fermentation. The experimental results and biochemical mechanism indicated that carbohydrates (including sugar, starch and cellulose) are the optimal substrate for anaerobic hydrogen production and the protein, lipid and lignocellulose are not suitable to be substrates. The anaerobic co-production of hydrogen and methane could be used to increase energy recovery efficiency. Compared with the only hydrogen production, the energy efficiency improved from 7.9%, 6.8%, 1.9%, 0, 0.1% and 0 to 56.3%, 58.4%, 28.8%, 39.2%, 81.2% and 8.8% for rice, potato, lettuce, lean meat, peanut oil and banyan leaves when the co-production process was adopted.

(3) The experimental results of anaerobic co-digestion of kitchen waste and waste paper showed that anaerobic degradation of kitchen waste was inhibited by the high concentration of VFAs. The anaerobic co-digestion of kitchen waste and waste paper can be adopted to avoid the inhibition of VFAs. The kitchen waste and waste paper proportion of 83:17 (calculated as volatile solid) obtain the best digestion performance with methane yield 313~360 mL/gVS and methane content 70%~80%.

(4) The mechanically sorted and water sorted OFMSW (MS-OFMSW and WS-OFMSW) were selected and their substrate characteristics and methane potential were determined. The results showed that the biodegradability of MS-OFMSW is poor with biodegradable VS of 23.64% and 17.12% for above screen and below screen fractions respectively. The methane yields achieved the highest 201.6 and 91.7 mL/gVS when the TSr was 30%. For the below screen fraction of MS-OFMSW, it



was not advised to treatment by anaerobic digestion. A thermophilic dry process was suggested for anaerobic treatment of above screen fraction. The WS-OFMSW was a good material for anaerobic methane production with VS/TS of 61.6%. The methane yield of WS-OFMSW was 273~314 L/kgVS.

(5) In case of a 500 tons/day treatment project of anaerobic digestion and co-production of heat, power and fertilizer (CHPF), biogas production per day was 27200 m<sup>3</sup> and the installed capacity was 3 MW. The annual net electricity generation was 21.4×10<sup>6</sup> kWh and the organic fertilizer production per year was 13000 tons. The economic feasibility was dependent on financial subsidy, tax incentive and extra revenue from clean development mechanism (CDM). When previous three advantages were not provided, the project was not feasible financially. Otherwise, the project has attractive investment. Introduction of CDM can substantially increase internal rate of return (IRR). Even no financial subsidy and tax incentive provided, 23.34% of IRR can be obtained by trade of certified emission reductions (CERs). If financial subsidy and tax incentive provided were provided, the IRR will achieve 37.10%.

In this study, the typical components of OFMSW, kitchen waste, MS-OFMSW and WS-OFMSW were selected as substrates and a series of anaerobic fermentations were conducted for hydrogen or/and methane production. A 500 tons/day treatment process of anaerobic digestion and CHPF was designed and the economic evaluation was carried. The above work has laid a foundation for the future scaled application.

**Keywords:** organic fraction of municipal solid waste, anaerobic fermentation, hydrogen, methane, economy

## 目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	i
第一章 课题的研究背景及选题.....	1
1.1 课题的研究背景及意义.....	1
1.2 城市生活垃圾处理技术现状.....	2
1.2.1 卫生填埋.....	3
1.2.2 焚烧.....	3
1.2.3 好氧堆肥.....	4
1.2.4 厌氧发酵处理.....	4
1.2.5 综合处理技术.....	5
1.3 厌氧发酵生化原理.....	5
1.3.1 厌氧发酵过程.....	5
1.3.2 厌氧发酵微生物学.....	7
1.3.3 厌氧发酵动力学.....	8
1.3.3.1 厌氧发酵动力学.....	8
1.3.3.2 厌氧发酵一级动力学模型.....	10
1.3.3.3 厌氧发酵ADM1 通用模型.....	13
1.4 城市生活有机垃圾厌氧发酵研究进展.....	16
1.4.1 有机垃圾厌氧发酵影响因素.....	16
1.4.1.1 原料来源.....	16
1.4.1.2 接种物.....	17
1.4.1.3 温度.....	17
1.4.1.4 pH.....	18
1.4.1.5 含水率.....	18
1.4.1.6 有机负荷.....	19
1.4.1.7 停留时间.....	20
1.4.1.8 搅拌.....	20
1.4.2 联合厌氧消化.....	21
1.5 城市生活有机垃圾厌氧发酵工艺类型及应用现状.....	22
1.5.1 工艺类型及实例.....	22
1.5.1.1 单相厌氧消化.....	22
1.5.1.2 两相厌氧消化.....	24
1.5.1.2 间歇式厌氧消化.....	24
1.5.2 城市生活有机垃圾厌氧发酵技术的应用现状.....	25
1.6 论文立题依据和主要研究内容及目的.....	27
1.6.1 论文立题依据.....	27
1.6.2 研究目的和内容.....	27
参考文献.....	29
第二章 有机垃圾典型组分厌氧发酵产甲烷特性及动力学研究.....	38
2.1 材料与方法.....	38
2.1.1 实验原料.....	38

2.1.2 实验装置及操作.....	39
2.1.3 分析测试方法.....	39
2.2 结果与讨论.....	40
2.2.1 生化产甲烷能力.....	40
2.2.2 厌氧发酵产甲烷抑制物分析.....	42
2.2.2.1 挥发性脂肪酸和氨抑制.....	42
2.2.2.2 长链脂肪酸抑制.....	45
2.2.3 中温厌氧发酵动力学.....	46
2.2.3.1 产气动力学.....	46
2.2.3.2 厌氧发酵一级动力学.....	48
2.3 本章小结.....	49
参考文献.....	50
第三章 有机垃圾典型组分厌氧发酵产氢实验研究.....	53
3.1 材料与方法.....	54
3.1.1 不同预处理厌氧污泥的产氢试验.....	54
3.1.1.1 实验原料.....	54
3.1.1.2 厌氧污泥预处理.....	54
3.1.1.3 实验装置及操作.....	55
3.1.1.4 分析测试方法.....	55
3.1.2 不同类型底物的产氢试验.....	55
3.1.2.1 实验原料.....	55
3.1.2.2 实验装置及操作.....	55
3.2 结果与讨论.....	56
3.2.1 厌氧污泥预处理方法对产氢的影响.....	56
3.2.1.1 不同预处理厌氧污泥的产氢能力.....	56
3.2.1.2 不同预处理厌氧污泥的产氢动力学.....	57
3.2.1.3 不同预处理厌氧污泥的产氢副产物分析.....	59
3.2.1.4 厌氧发酵产氢抑制物分析.....	60
3.2.2 底物类型对厌氧发酵产氢的影响.....	61
3.2.2.1 不同类型底物的产氢能力.....	61
3.2.2.2 中间代谢产物分析.....	63
3.2.2.3 不同类型底物厌氧发酵产氢的生化机理.....	64
3.3 本章小结.....	66
参考文献.....	66
第四章 有机垃圾典型组分厌氧发酵联产氢气和甲烷的实验研究.....	69
4.1 材料与方法.....	69
4.1.1 实验原料.....	69
4.1.2 实验装置及方法.....	70
4.2 结果与讨论.....	70
4.2.1 氢气和甲烷生成.....	70
4.2.2 中间代谢产物的浓度变化.....	72
4.2.3 能源回收效率.....	73
4.3 本章小结.....	76
参考文献.....	76

第五章 厨余垃圾和废纸联合厌氧发酵产甲烷的实验研究.....	78
5.1 材料与方法.....	78
5.1.1 实验原料.....	78
5.1.2 实验设计.....	79
5.1.3 实验装置及操作.....	80
5.2 结果与讨论.....	80
5.2.1 pH对厨余垃圾单独厌氧发酵产物分布的影响.....	80
5.2.1.1 气体产物分布.....	80
5.2.1.2 液相产物分布.....	82
5.2.1.3 不同pH条件下VFAs对产氢产酸的抑制.....	83
5.2.2 原料比例和pH对厌氧发酵稳定性的影响.....	85
5.2.3 原料比例和pH对厌氧发酵性能的影响.....	86
5.2.4 厨余垃圾和废纸联合厌氧发酵机理.....	88
5.3 本章小结.....	89
参考文献.....	89
第六章 机械干分选有机垃圾厌氧发酵产甲烷实验研究.....	91
6.1 机械干分选有机垃圾原料分析.....	91
6.1.1 原料来源.....	91
6.1.2 分析过程及内容.....	92
6.1.3 分析仪器和测试方法.....	93
6.1.4 结果与讨论.....	94
6.2 机械干分选有机垃圾厌氧发酵产甲烷实验.....	97
6.2.1 材料与方法.....	97
6.2.1.1 原料及接种剂.....	97
6.2.1.2 实验设计.....	97
6.2.1.3 实验装置及操作.....	98
6.2.2 结果与讨论.....	98
6.2.2.1 产气量以及甲烷浓度的监测.....	98
6.2.2.2 pH值和中间代谢物浓度监测.....	101
6.2.2.3 厌氧消化性能.....	103
6.2.2.4 消化残余物肥效及安全性分析.....	104
6.3 本章小结.....	105
参考文献.....	105
第七章 水分选有机垃圾厌氧发酵产甲烷实验研究.....	108
7.1 材料与方法.....	109
7.1.1 原料及接种剂.....	109
7.1.2 实验设计.....	111
7.1.3 实验装置及操作.....	111
7.2 结果与讨论.....	111
7.2.1 pH值和中间代谢物浓度监测.....	111
7.2.2 产气量以及甲烷浓度的监测.....	113
7.2.3 厌氧发酵残余物特性分析.....	115
7.2.4 厌氧发酵性能.....	115
7.3 本章小结.....	116

---

参考文献.....	117
第八章 日处理 500t城市生活垃圾厌氧沼气发电工程经济性分析.....	118
8.1 工艺参数.....	118
8.2 物料平衡.....	119
8.3 能量平衡.....	120
8.4 经济性分析.....	123
8.5 基于CDM的经济性分析.....	127
8.5.1 CDM项目合格性分析.....	127
8.5.3 CDM项目额外收益及交易成本.....	129
8.5.4 基于CDM项目的经济性分析.....	130
8.6 结论.....	130
参考文献.....	133
第九章 结论与建议.....	134
9.1 结论.....	134
9.2 本研究的主要创新点.....	135
9.3 下一步研究建议.....	136
个人简历与论文发表.....	137
致    谢.....	139



## 第一章 课题的研究背景及选题

### 1.1 课题的研究背景及意义

城市生活垃圾(MSW)是指在城市区划内通过各种形式收集的人类生活和活动中产生的综合废弃物,包括居民垃圾、街道清扫物、市场垃圾、商业垃圾,一般不包括污水处理厂污泥、建筑垃圾和医疗垃圾。随着社会经济的发展,我国城市化进程的加快(见图 1-1),城市人口的增加以及人民生活水平的提高,城市生活垃圾的产生量也不断增加。在 1991~2004 年期间,城市生活垃圾清运量年平均增长率为 6.34%,最近几年的垃圾产量增长有所减缓,见图 1-2。目前中国城市人均年产生生活垃圾 440 千克,已经赶上甚至超过发达国家水平,英国、法国、日本、美国分别为 329, 270, 500, 730 千克<sup>[7]</sup>。

20世纪90年代后期全国10个城市的厨余垃圾平均含量达到48.7%<sup>[8]</sup>。但是,随着经济、技术以及生活水平的上升,我国城市生活垃圾的成分发生了明显的变化,其中一个最为显著的变化是有机成分的增加,无机成分的减少<sup>[9-11]</sup>。马建立等<sup>[12]</sup>于2005年对河北省4大城市进行垃圾成分分析得出,城市生活垃圾中有机物成分约为70%,其中大部分为厨余垃圾。

对于大量的城市生活垃圾,如果处理不当会对自然和社会环境造成严重的危害,例如侵占土地、污染水体和大气、危害农业生态系统、影响环境卫生、传播疾病,甚至引起爆炸事故等,而且还会并发各种社会问题,制约城市的发展<sup>[13-16]</sup>。

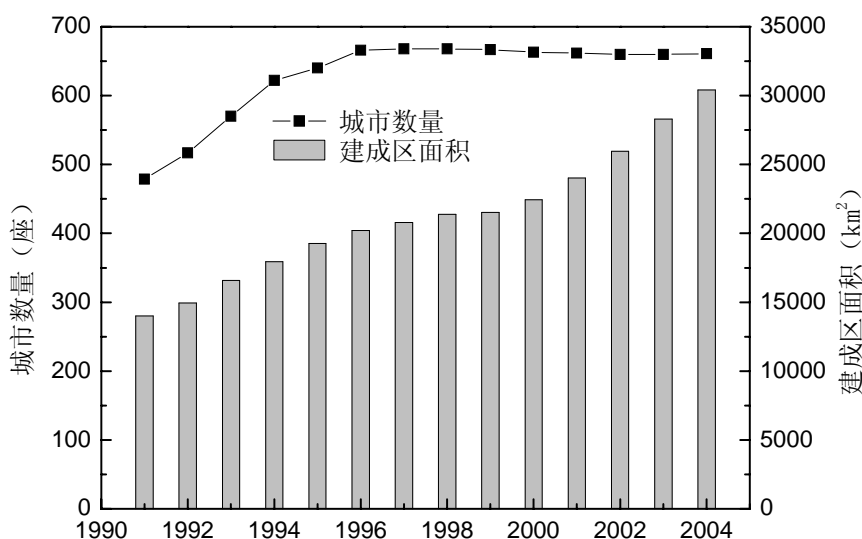


图 1-1 我国城市数量及城市建成区面积变化<sup>[1]</sup>

Fig.1-1 The number of cities and city area in China

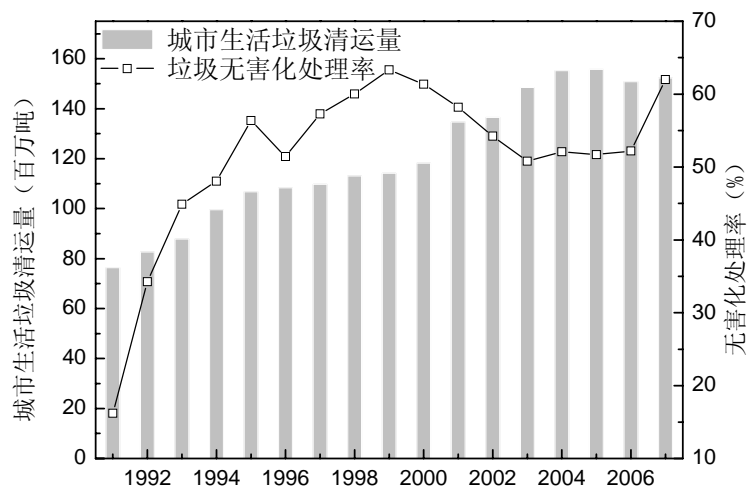


图 1-2 我国城市生活垃圾清运量以及无害化处理率<sup>[1-6]</sup>

Fig.1-2 The annual production of MSW and proportion of harmless treatment in China

## 1.2 城市生活垃圾处理技术现状

我国城市生活垃圾处理起步于 20 世纪 80 年代，在 1990 年前，全国城市垃圾处理率还不足 2%。进入 20 世纪 90 年代后，我国城市生活垃圾处理水平不断提高，2007 年的城市生活垃圾无害化处理率已经达到 62%，以填埋、焚烧和堆肥为主，填埋、焚烧和堆肥处理量分别占总无害化处理量的 80%、15%和 3%，见表 1-1。除以上传统处理方法，一些新型生物处理方法（如蚯蚓堆肥、生产饲料和厌氧发酵处理）和热化学处理方法（如垃圾气化和热解新技术）已经处于研发示范阶段，并在此基础上发展出了综合处理方法。

表 1-1 2003~2007 年我国城市生活垃圾处理情况<sup>[2-6]</sup>

Table 1-1 Treatment of municipal solid wastes in China

	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年	2007 年
无害化处理厂数(座)	575	559	471	419	460
无害化卫生填埋处理厂数(座)	457	444	356	324	366
无害化堆肥处理厂数(座)	70	61	46	20	17
无害化焚烧处理厂数(座)	47	54	67	69	66
无害化处理能力(吨/日)	219607	238519	256312	258048	271791
无害化卫生填埋处理能力(吨/日)	187092	205889	211085	206626	215179
无害化焚烧处理能力(吨/日)	15000	16907	33010	39966	44682
无害化堆肥处理能力(吨/日)	16511	15347	11767	9506	7890



无害化处理量(万吨)	7544.7	8088.7	8051.1	7872.6	9437.7
无害化卫生填埋处理量(万吨)	6404	6888.9	6857.1	6408.2	7632.7
无害化焚烧处理量(万吨)	369.9	449	791	1137.6	1435.1
无害化堆肥处理量(万吨)	716.8	730	345.4	288.2	250
无害化处理率(%)	50.8	52.1	51.7	52.2	62

### 1.2.1 卫生填埋

作为废弃物主要的处理方法，填埋是应用最为广泛的一种技术。填埋法一开始仅是进行简单填埋，从20世纪20年代开始发展成为卫生填埋，并对填埋场选址、防渗、填埋气收集、渗滤液回流等一系列过程进行了研究和分析。填埋处理的优点是投资费用低、操作简单、处理量大、可处理多种废弃物并且封场后可绿化再利用。其缺点主要有：

(1) 占地大，场址选择日益困难。城市规模和人口的扩张，使得没有大片空地作为填埋空间<sup>[17]</sup>。

(2) 资源浪费。如垃圾中的可回收物、可焚烧组分或可生物降解组分等可以实现资源回收的成分被一并填埋。

(3) 造成二次污染。垃圾水分和有机物含量都很高，导致填埋过程产生大量的渗滤液和甲烷气，渗滤液容易污染其周围的土地和水体，甲烷气则是一种温室气体。

(4) 存在爆炸等潜在危险。如果处理不当，会发生火灾和爆炸事故，我国广州郊区、上海扬浦、重庆、兆观山、北京昌平阳坊镇等垃圾场都发生过爆炸。

目前欧盟、日本和美国等国家都提出了进一步限制进入填埋场垃圾有机物含量的规定，其中欧盟限制用于填埋的城市生活垃圾有机物含量不超过5%。在今后处理城市生活垃圾时，填埋处理将不再是主流方向，仅作为最终处置手段。

### 1.2.2 焚烧

焚烧是通过高温热化学处理，在850-1100℃高温下将垃圾燃烧成灰渣，燃烧的热量可用来发电，灰渣再运到填埋场填埋。焚烧处理的减量可达50%-95%，烧后炉渣稳定且灭菌、占地小、处理量大、可回收热量和连续操作。其缺点主要有：

(1) 一次性投资大，运行费用高，在经济欠发达地区难以推广应用。

(2) 对垃圾的热值和成分要求高。我国城市生活垃圾的发热值小，且水份高，尤其象厨余、蔬菜和水果垃圾，往往需要往焚烧炉内补加重油才能燃烧。另一方面，由于我国混合垃圾中厨余较多，含盐量较高，对烟气中氯化物贡献较大，HCl 会腐蚀焚烧炉，也增加了烟气处理的难度和污染控制成本；

(3) 二次污染严重。焚烧释放出的二恶英能溶于人体内脂肪并积累，即使是微量，人类长期摄取也会引起癌症、胎儿畸形、以及影响机体免疫功能等危害。焚烧过程还会释放出几十种乃至上百种的金属、飞灰和酸性气体，影响人体健康。

### 1.2.3 好氧堆肥

将城市垃圾收集成堆、保温储存、发酵，在人工控制条件下，利用好氧微生物的生化作用，将垃圾中有机物降解转化为稳定的腐殖质的生物化学过程称为垃圾的堆肥化处理。高温堆肥可以使生活垃圾中的有机成分成为可供施用的农田肥料，同时消除其环境污染，杀灭垃圾中的病菌，具有无害化和资源化特征。但我国的堆肥厂主要处理混合生活垃圾，其局限性主要表现在：

(1) 好氧堆肥需要氧气和供给，这样将浪费大量的能源。

(2) 堆肥对有机质成分要求比较高。由于我国目前还没有开展普遍的生活垃圾分类收集，因此入厂垃圾中含有石块、金属、玻璃、塑料等多种不可降解组分，这些废弃物必须分拣出来，另行处理，分选工艺复杂，费用很高。

(3) 堆肥对水分控制的要求比较高（最佳范围是50%-60%）。像厨余废弃物、庭院废弃物等高含水量的垃圾（80%以上）就不适合用好氧堆肥来处理。

(4) 堆肥肥料存在肥效不高和毒素残留等问题。受到堆肥产品成本和质量的约束，堆肥产品存在销路不畅的问题。

### 1.2.4 厌氧发酵处理

厌氧发酵处理是利用厌氧微生物的作用，将有机垃圾转化为甲烷、氢气和乳酸等燃料和化学品。氢气和甲烷可以作为气体燃料使用，而乳酸可以通过合成聚乳酸生产降解性塑料<sup>[18,19]</sup>。由于能源危机的影响，厌氧发酵制氢和制甲烷技术尤其备受青睐，该技术不需要太大的能量供给，可以产生清洁能源，消化残余物经过一定处理还可以作为肥料。严格来讲，塑料也属于城市生活垃圾的有机部分，

但从厌氧发酵角度来讲，一般所说的有机垃圾不包括塑料，仅指可生物降解的城市生活有机垃圾（OFMSW），主要为厨余垃圾、水果蔬菜垃圾、绿化垃圾（树叶和草）以及废纸，这类垃圾的有机质含量高、水分含量高，有利于进行厌氧发酵。

### 1.2.5 综合处理技术

综合处理不是单一的处理技术，也不是填埋、焚烧、堆肥和厌氧发酵等几种方法的简单组合，而是将垃圾进行分选，根据分选后的物质的特性来选择适合的处理方法，最大程度地做到资源化综合利用。例如，对于占垃圾总量 50%~60% 的有机部分，可以通过堆肥和厌氧发酵技术获得有机肥和甲烷（或氢）燃料；对于占总量 4%左右的纸和纸板，可以回收由造纸厂再重新制浆造纸；对于占总量 3%左右的玻璃（瓶），可以回收重复使用或是将碎玻璃生产泡沫玻璃、玻璃纤维绝缘材料以及惰性回填材料等；对于占总量 10%的塑料，可以回收再利用或是作为燃料，对于占总量 0.7%的金属则回收后销售，而其余的砂石等无机惰性部分则可以作为路基填料或是进行填埋处理<sup>[20]</sup>。

城市生活垃圾处理趋势在于综合处理和资源化，鉴于厌氧发酵不仅能够处理城市生活有机垃圾消除污染，还能够获得清洁可再生能源，提高垃圾处理的经济可行性，因此，以下对厌氧发酵原理及工艺进行介绍。

## 1.3 厌氧发酵生化原理

### 1.3.1 厌氧发酵过程

有机质厌氧发酵是指在没有溶解氧、硝酸盐和硫酸盐存在的条件下，微生物将有机质（糖、淀粉、纤维素、蛋白质、脂肪和氨基酸等）进行分解并转化为甲烷（或氢）、二氧化碳、微生物细胞，无机营养物质等的过程，包括生物化学过程和物理化学过程，见图 1-3。

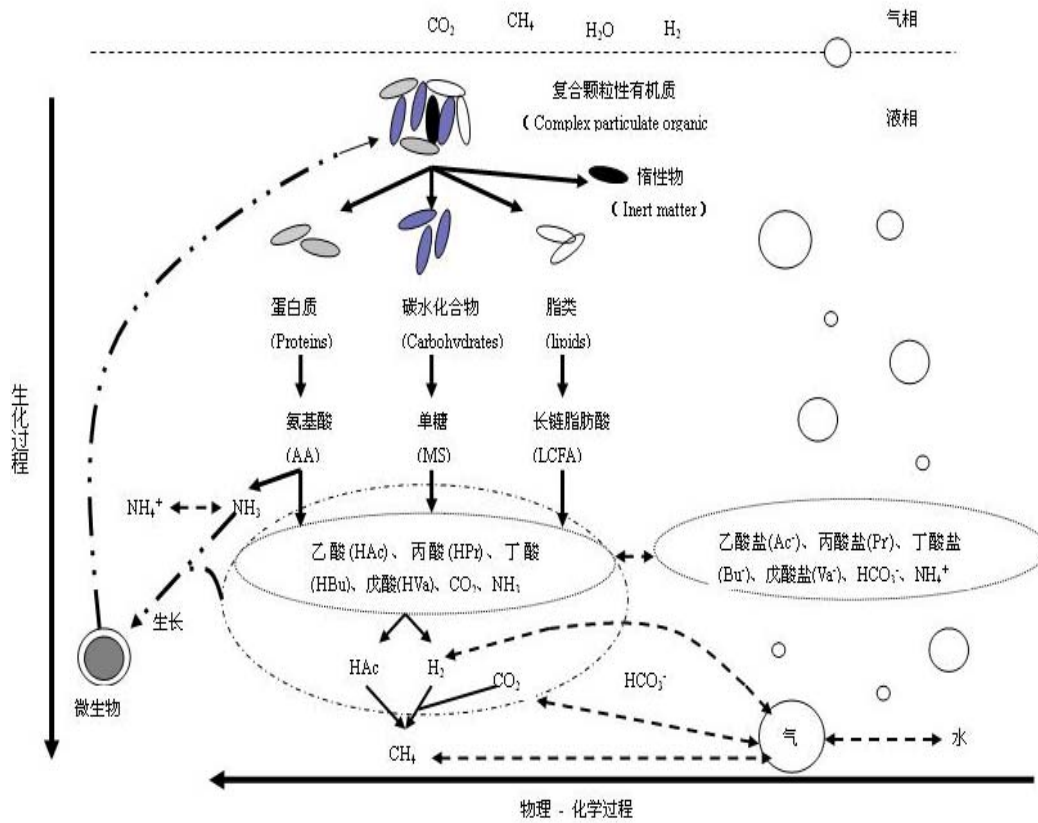


图 1-3 有机垃圾厌氧发酵过程<sup>[21]</sup>

Fig.1-3 The process for anaerobic fermentation of organic waste

图 1-4 为有机质厌氧发酵的生化模型，包括分解、水解、产酸、产乙酸和产甲烷化 5 个阶段：

(1) 胞外分解 (disintegration)：具有多种反应特性的混合颗粒物质的降解，在很大程度上是非生物过程，它把混合颗粒底物转化为惰性物质、颗粒性碳水化合物、蛋白质和脂类。包含溶解、非酶促衰减、相分离和物理性破坏等作用；

(2) 胞外水解(hydrolyzation)：用于描述定义明确、相对较纯的底物降解，即非溶解性颗粒碳水化合物、蛋白质和脂类经胞外酶水解，分别生成单糖（或二糖）、氨基酸和长链脂肪酸（LCFAs），如纤维素被纤维素酶水解为纤维二糖和葡萄糖，淀粉被淀粉酶水解为麦芽糖和葡萄糖；

(3) 产酸步骤(acidogenesis)：指水解阶段产生的小分子化合物在发酵细菌的细胞内转化为更简单的挥发性脂肪酸(VFAs)、醇类、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 和氨等，并分泌到细胞外；

(4) 产乙酸步骤(acetogenesis)：指酸化阶段的末端产物进一步转化为乙酸、H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>，该阶段存在两种产酸过程：产氢产乙酸（hydrogen producing

acetogenesis) 和同型产乙酸(homoacetogenesis);

(5) 产甲烷步骤(methanogenesis): 指乙酸、H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 等转化为甲烷、CO<sub>2</sub> 和新的细胞物质的过程, 包括分解乙酸产甲烷(aceticlastic methanogenesis)和氢还原二氧化碳产甲烷 (hydrogenotrophic methanogenesis)。

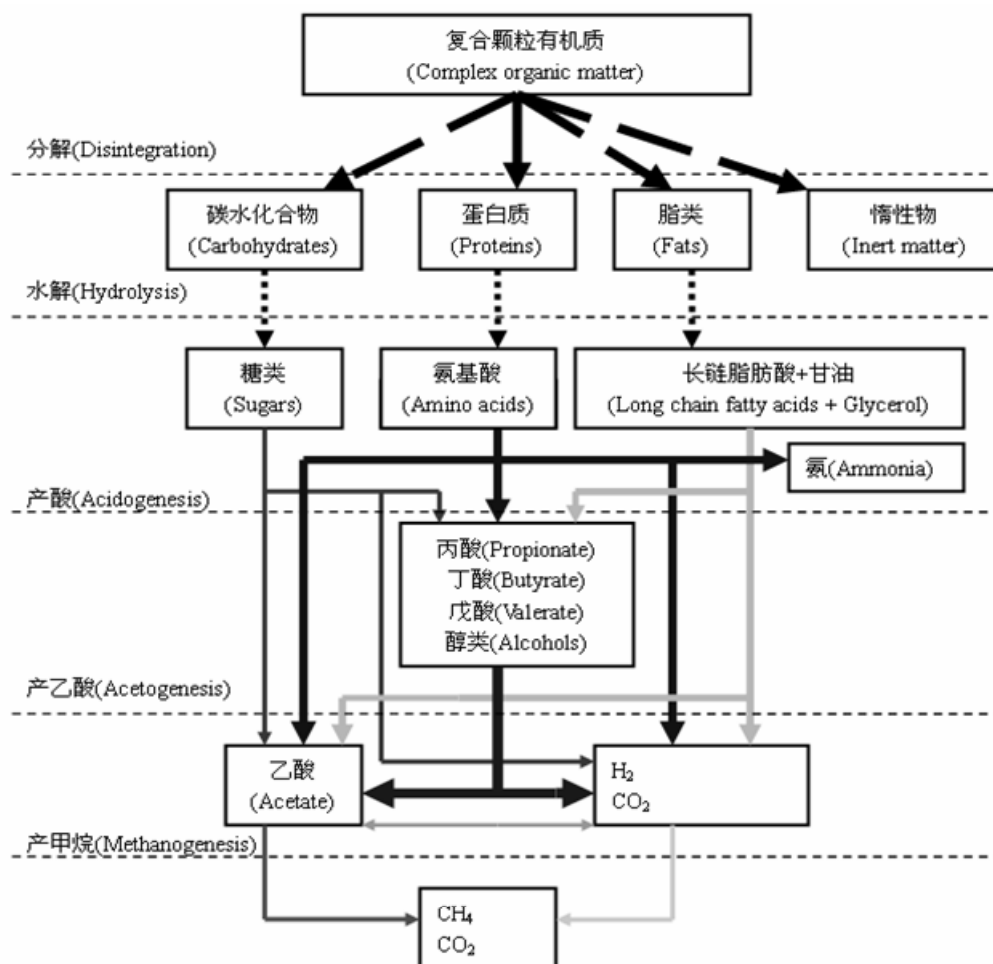


图 1-4 厌氧发酵过程的生化模型

Fig.1-4 Biochemical model of anaerobic fermentation process

### 1.3.2 厌氧发酵微生物学

在厌氧发酵系统中, 存在着种类繁多, 关系复杂的微生物群落, 非产甲烷细菌 (包括水解发酵细菌、产酸细菌、产氢产乙酸细菌、同型产乙酸细菌) 和产甲烷细菌 (乙酸营养型产甲烷菌和氢营养型产甲烷菌) 存在以下关系:

- (1) 非产甲烷细菌为产甲烷菌提供生长繁殖的底物;
- (2) 非产甲烷细菌为产甲烷菌创造适宜的氧化还原电位;
- (3) 非产甲烷细菌为产甲烷菌清除有毒物质;

(4) 产甲烷细菌为非产甲烷细菌解除反馈抑制。

(5) 非产甲烷细菌和产甲烷细菌共同维持环境的适宜pH值。

参与厌氧发酵的微生物种类较多,且群落结构与发酵条件及消化底物有很大关系,研究较为困难,目前在这方面的研究并不多。Solera等<sup>[22]</sup>采用落射荧光显微技术,以联咪二苯吡啶(4,6-Diamidine-2-phenylindole, DAPI)作为荧光染料来测定反应器中的微生物总数量;采用自体荧光显微技术测定自体荧光产甲烷菌数量;再在厌氧培养箱中采用平板技术测定活菌数量。

由于不同微生物细胞壁的磷脂脂肪酸和磷脂醚脂的成分不同,通过对这两类物质的分析可以确定反应器中产酸菌和产甲烷菌的种类和数量。作为机理分析的实际应用, Silvey<sup>[23]</sup>等对渗滤床工艺中的微生物进行研究,结果表明,在消化进行到18~38天时的消化原料是比较好的接种剂,而不是60~90天消化结束时。

McMahon<sup>[24]</sup>等以OFMSW和生活污泥作为联合厌氧底物,采用基于核酮体RNA的寡聚核苷酸探针来确定消化过程中产酸细菌和产甲烷菌数量的变化。结果表明,在不稳定的联合消化中具有较高的乙酸浓度,此时甲烷八叠球菌

(*Methanosarcina* spp.) 是最主要的食乙酸产甲烷菌,在稳定体系中具有较低的乙酸浓度,肯氏鬃毛甲烷菌(*Methanosaeta concilii*)占主要地位。在稳定的联合消化过程中,沃氏互营杆菌(*Syntrophobacter wolinii*)的生长较为旺盛,同时也存在大量甲烷杆菌科中的产甲烷菌,这可能是由于大量的氢营养产甲烷菌增强了丙酸的代谢氧化。当转换到连续搅拌条件后,打破了群落结构的平衡,尽管甲烷杆菌科和甲烷八叠球菌中的产甲烷菌属有所增加,但是总的古细菌数量急剧下降。

通过以上技术,再结合定量实时聚合酶链式反应(PCR)技术<sup>[25]</sup>和变性渐进凝胶电泳分析(DGGE)<sup>[26]</sup>,能够为厌氧消化的微生物生态提供重要的信息,优化和更好的管理城市生活有机垃圾厌氧消化过程。

### 1.3.3 厌氧发酵动力学

#### 1.3.3.1 厌氧发酵动力学

一个高效的厌氧消化模型有利于了解复杂的厌氧消化系统,预测系统的稳定性、消化残余物质量及原料稳定化,并为系统的合理设计、日常运行及维护提供参考依据,提高工艺的稳定性及效率。因此,许多研究者都在坚持不懈地研究厌

氧消化反应动力学，并提出了各种各样的模型。复杂有机物的厌氧消化是一个多阶段复杂过程，为能准确反映复杂的生物化学变化，模型也变得更加复杂多样。目前，针对不同工艺涌现出各种模型，如水解模型<sup>[27]</sup>，批式发酵模型<sup>[28-30]</sup>，高固体厌氧发酵模型<sup>[31]</sup>，序批式渗滤床模型<sup>[32]</sup>，两相厌氧发酵模型<sup>[33]</sup>等，它们都基于不同的假设条件，得出的模型和参数只能应用于特定的条件。

尽管不同的工艺类型有不同的动力学模型，但是从模型的实质以及表达形式来看，有机质厌氧发酵动力学模型主要有以下几种：

- (1) 一级动力学模型 (First order kinetic model) ；
- (2) 非结构无分步模型 (Unstructured nonsegregated model) ；
- (3) 非结构分步模型 (Unstructured segregated model) ；
- (4) 代谢结构模型 (Metabolic structured model) 。

一级动力学模型实质为有机质生物降解幂指数定律<sup>[34]</sup>，是一种不考虑微生物生长的基质降解模型。一级动力学模型主要用于模拟复杂有机质的分解和水解过程，以及有机质产甲烷的整体过程，不考虑其中的各个步骤，只考虑有机质的输入和气体的产出，是一个反映所有微观过程累积效应的经验表达式，是最简单也是最容易实现的模型。但模型采用的假设通常会降低它的准确性，而且该模型未对具体发酵过程及反应器行为进行监控和干预，不能预测最佳的操作条件<sup>[35,36]</sup>。

后面三种模型实质为有机质生物降解双曲线定律<sup>[34]</sup>，是一种考虑微生物生长的基质降解模型。这三种动力学模型都基于Monod或Contois方程：非结构无分步模型仅考虑微生物的生长，但不包括具体的微生物类型和代谢过程，主要用于研究温度和垃圾底物浓度对动力学参数值 $\mu$ 和 $K$ 的影响<sup>[37-42]</sup>；非结构分步模型包括6个方程和10个参数，并把两种不同类型的微生物(如产酸菌和产甲烷菌)都考虑在内<sup>[43-46]</sup>；Angelidaki L 等<sup>[47]</sup>提出了一种代谢结构动力学模型，它是一种对底物消耗的反应解析，有4个反应：酶水解，产酸，产乙酸和产甲烷，同时考虑相应类型的微生物，动力学方程是考虑了不同抑制作用的Monod方程，模型主要用来模拟厌氧消化过程，但是不能够预测微生物浓度。在代谢结构模型的基础上，国际水协会 (IWA) 厌氧消化工艺数学模型课题组历时4年于2002年正式出版了厌氧消化1号模型 (ADM1)，它是一个通用模型，当然也是一个至今为止最复杂最完善的模型。下面对最简单的一级动力学以及ADM 1通用模型作简要介绍。

### 1.3.3.2 厌氧发酵一级动力学模型

前已述及，一级动力学模型主要用于模拟复杂有机质的分解和水解过程，以及有机质厌氧发酵产甲烷的整体过程。

用于描述分解和水解的一级动力学如下：

$$-\frac{ds}{dt} = k_H s \quad (1-1)$$

$s$  为  $t$  时刻可降解的非溶解性底物浓度 (g/L)，可以是混合颗粒底物，也可以使用单一颗粒性碳水化合物、蛋白质和脂类； $k_H$  为水解常数 ( $\text{day}^{-1}$ )。

上式积分后可写作：

$$s = s_0 \cdot e^{-k_H \cdot t} \quad (1-2)$$

$s_0$  为非溶解性底物的初始浓度 (g/L)；

固体颗粒有机物的水解是一表面过程<sup>[48]</sup>，考虑到固体颗粒与水接触的表面积对水解速率的影响，对传统一级水解反应动力学进行了修正。以下是球形颗粒、圆柱形颗粒以及片状颗粒的水解动力学方程：

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{ks^{\frac{5}{3}}}{s_0^{\frac{2}{3}}} \quad (1-3)$$

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{ks^{\frac{3}{2}}}{s_0^{\frac{1}{2}}} \quad (1-4)$$

$$\frac{ds}{dt} = -ks \quad (1-5)$$

由于假定片状颗粒面积为无限大，水解过程中与水接触的面积不变，因此水解速率与面积无关，遵循一级反应动力学，而其它两种形状的水解速率方程实质上都不遵循一级动力学。事实上，在水解过程中颗粒与水接触的表面积会逐渐减小。

Christ 等<sup>[49]</sup>采用一级水解动力学模型确定了脂肪、蛋白质和碳水化合物的水解常数，模型表明水解速率常数取决于温度、pH 值和水力停留时间。Veeken 等<sup>[50]</sup>确定了麦面包、树叶、树皮、秸秆、橘子皮和草等六种生物垃圾的水解速率常数。表 1-2 为各种底物的一级水解动力学常数。Sanders 等<sup>[55]</sup>进行的球形淀粉



颗粒厌氧发酵实验结果表明颗粒底物的表面积大小是水解过程的关键因素，水解速率由颗粒表面对水解酶的吸附决定，并提出了表面积相关水解动力学模型，淀粉颗粒的表面积相关常数为  $4 \text{ mg}/(\mu\text{m}^2\cdot\text{h})$ ，但该模型忽略了颗粒破碎的可能性。

表1-2 不同消化底物的一级水解反应动力学常数

Table 1-2 First order kinetic constant values of hydrolysis for different materials		
底物	水解常数k值/d <sup>-1</sup>	参考文献
脂肪	0.005~0.010	[49]
蛋白质	0.015~0.075	[49]
	0.081~0.177	[51]
碳水化合物	0.025~0.200	[49]
食物垃圾	0.400	[52]
餐厨垃圾	0.083~0.199	[53]
固体垃圾	0.012~0.042	[54]
六种生物垃圾	0.03~0.15 (20°C) ; 0.24~0.47 (40°C)	[50]
OFMSW	0.186	[32]

当分解和水解为整个消化过程的限速步骤时，水解和产甲烷达到平衡（没有中间产物积累），产甲烷速率能够代表颗粒有机质的水解速率，见图 1-5。

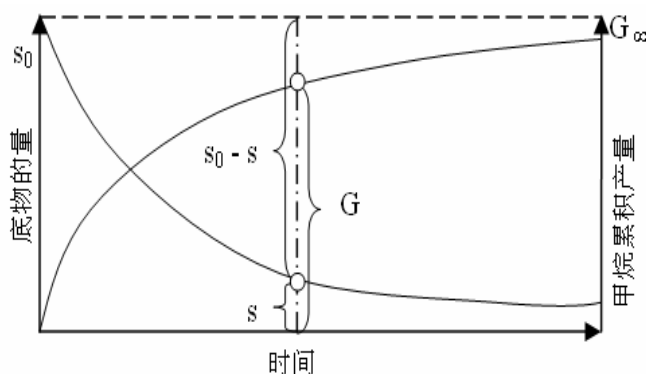


图 1-5 底物的量与甲烷累积产量的关系

Fig. 1-5 The relationship between substrate concentration and methane production

此时，底物浓度与累积甲烷产量之间的关系，可用式 1-6 表示：

$$\frac{G_{\infty} - G}{G_{\infty}} = \frac{s}{s_0} \quad (1-6)$$

$G_{\infty}$  为最终累积甲烷产量， $G$  为  $t$  时刻的累积甲烷产量。当假设颗粒有机质的水解为一级动力学，累积产甲烷量可以用 Gompertz 方程表示：

$$G(t) = G_{\infty} (1 - e^{-k_H t}) \quad (1-7)$$

由于城市生活有机垃圾的总固体（TS）含量较高，一般大于 15%，高于高浓度有机废水（3%左右），无法采用上流式厌氧污泥床（UASB），一般采用连续搅

拌罐式反应器 (CSTR)。为此, 以下着重介绍一级动力学模型在 CSTR 反应器的应用。

对于 CSTR 产气过程的质量平衡方程 (忽略生物气质量) 为:

$$V_R \frac{dc}{dt} = m_0 \cdot c_0 - m_0 \cdot c + V_R \cdot r(c) \quad (1-8)$$

而底物去除速率可用一级动力学表达:

$$-\frac{dc}{dt} = r(c) = -k \cdot c \quad (1-9)$$

假设原料密度为 1 kg/L, 则反应器有效体积为:

$$V_R = m_0 \cdot \text{HRT} \quad (1-10)$$

$V_R$  为反应器有效体积(L),  $m_0$  为进口质量流量(kg/d), HRT 为水力停留时间(天),  $c$  为反应器中的物料 VS 浓度 (g/kg),  $c_0$  为进口物料的 VS 浓度 (g/kg),

$$\text{结合以上 3 式, 且当稳态时 } V_R \cdot (dc/dt) = 0 \quad (1-11)$$

$$\text{可以得到: } \text{HRT} = \frac{1}{k} \left( \frac{c_0}{c} - 1 \right) \quad (1-12)$$

根据式 1-6, 有机质底物的去除 (通常以 VS 计算) 可用累积产甲烷量来表示:

$$\frac{c_0 - c}{c_0} = \frac{y}{y_m} \quad (1-13)$$

$$\text{或 } \frac{c_0}{c} = \frac{y_m}{y_m - y} \quad (1-14)$$

结合式 1-13 或 1-14, 可以获得 CSTR 处于稳态 ( $V_R = m_0 \cdot \text{HRT}$  且  $V_R \cdot (dc/dt) = 0$ ) 时的甲烷产率  $y$  (L/g), 它是最大甲烷产率  $y_m$  (L/g)、反应速率常数  $k$  ( $\text{d}^{-1}$ ) 和 HRT 的函数:

$$y = \frac{\text{HRT} \cdot k \cdot y_m}{\text{HRT} \cdot k + 1} \quad (1-15)$$

通过移项整理, 水力停留时间可以表达为:

$$\text{HRT} = \frac{1}{k} \left( \frac{y}{y_m - y} \right) \quad (1-16)$$

由于稳态时为有机负荷率 (OLR,  $\text{gVS} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ) 为:

$$\text{OLR} = \frac{c_0}{\text{HRT}} \quad (1-17)$$

此时又可以得出式 OLR 和  $y$  的关系:

$$\text{OLR} = \frac{k \cdot c_0}{y / (y_m - y)} \quad (1-18)$$

$$\text{或 } y = y_m \frac{k \cdot c_0}{k \cdot c_0 + \text{OLR}} \quad (1-19)$$

产气率  $y$  可用  $y_m$  的绝对部分  $p$  来表达:

$$\text{HRT} = \frac{1}{k} \left( \frac{p}{1-p} \right) \text{ 或 } p = \frac{y}{y_m} = \frac{\text{HRT} \cdot k}{\text{HRT} \cdot k + 1}, \text{ 从 HRT 和 } k \text{ 值与 } p \text{ 的关系图来看, HRT}$$

随  $k$  值的增加而降低。当  $k=0.1$  时, 为了获得 80% 的  $y_m$ , HRT 需要 40 天。

对于 CSTR 的设计, HRT 或 OLR 是两个重要的参数, 因此必须确定  $y_m$  和  $k$ 。Linke<sup>[56]</sup>利用马铃薯加工废弃物作为原料, 通过高温 CSTR 厌氧消化实验求解模型参数,  $y_m$  和  $k$  值分别为 0.88 L/g 和 0.089d<sup>-1</sup>。然而,  $y_m$  与原料种类有关, 而影响  $k$  的因素更多 (包括原料种类、粒径和温度等), 因此  $k$  通常指某种条件下某一特定底物的一级降解速率常数, 一般通过简单的批式厌氧发酵实验获得, 即对不同发酵时间的累积产甲烷量采用式 1-7 的一级动力学方程拟合后, 求取  $y_m$  和  $k$ 。

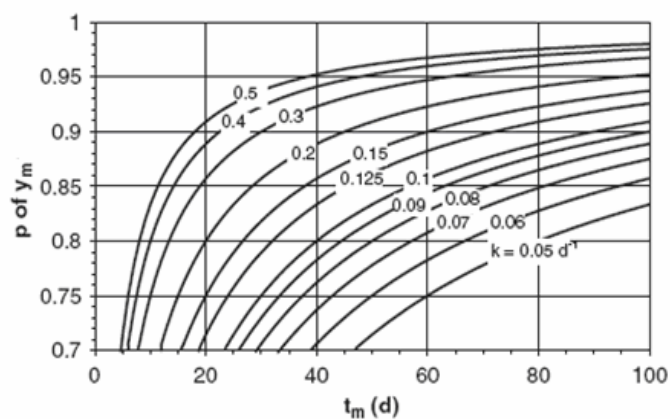


图1-6 HRT和 $k$ 值与 $p$ 的关系图<sup>[56]</sup>

Fig.1-6 Absolute proportion  $p$  of  $y_m$  for different values of HRT and  $k$

### 1.3.3.3 厌氧发酵 ADM1 通用模型

ADM1 是一个结构化模型<sup>[57]</sup>, 包括生化过程和物理-化学过程, 涉及厌氧体

系中的七大类微生物，反映了复合固体有机质转化为甲烷、二氧化碳和惰性组分的主要过程，具有分解、水解、产酸、产乙酸和产甲烷等生化步骤，见图 1-7。ADM1 模型有 4 类主要的参数和变量：化学计量系数、平衡系数和常数、动力学参数，以及动态和代数变量。当描述某个反应系统在  $t$  时刻的状态时，由 26 个动态浓度变量的值来定义，而动态浓度变量的值由输入量和初始条件（即  $t=0$  时刻的动态浓度变量值），以及 19 个生化动力学过程、3 个气-液传质动力学过程和 8 个隐式代数变量来确定。

为了表达这些过程，模型采用状态变量来描述颗粒性组分和溶解性组分的生化行为。所有有机物和分子氢一律采用化学需氧量（COD）（ $\text{kgCOD}/\text{m}^3$ ）作为基本单位，无机氮和无机碳采用摩尔浓度单位（ $\text{kmol}/\text{m}^3$ ）。微生物用经验分子式  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  来表示。能够通过细胞壁的可溶性组分包括聚合体的单体（糖、氨基酸和 LCFAs），挥发性有机酸（丙酸、丁酸和戊酸），氢和甲烷。对于这些溶解性组分用字母“S”代表。除了有机类，模型还包括无机碳（二氧化碳和重碳酸盐）和无机氮（氨和铵离子）。总 VFAs 和总氨包括游离态和离解态两部分，两种形态的比例均是 pH 的函数。模型应用电荷平衡法来描述酸碱平衡，采用的变量包括阴离子和阳离子（包括氢离子），根据溶液中性准则，模型可以计算出 pH。

颗粒性组分包括活性微生物细胞以及不能够直接通过细胞壁的颗粒性底物，对于这类物质，模型用字母“X”代表。模型中包括的微生物种类有糖发酵菌，氨基酸发酵菌，LCFAs 氧化菌，丁酸和戊酸氧化菌，丙酸氧化菌，乙酸营养产甲烷菌和氢营养产甲烷菌。颗粒性底物包括进入厌氧系统得复合颗粒性有机质及其分解后的产物（碳水化合物、蛋白质和脂类），另外，由于死亡和衰退造成的非活性微生物细胞也包括在内。

底物转化过程的速率用一组包括底物浓度和速率常数的动力学方程来描述。复合颗粒性有机质（ $X_c$ ）的分解和碳水化合物（ $X_{ch}$ ）、蛋白质（ $X_{pr}$ ）和脂类（ $X_{li}$ ）的水解过程采用一级动力学来描述。微生物对相应底物的吸收转化通过 Monod 动力学方程表达，而细胞的死亡采用一级衰亡动力学表达。值得注意的一点是，ADM1 模型采用与底物吸收相关的动力学模型，而不是微生物生长相关的动力学模型。对于上面提到的每一个过程，某一组分的生成速率通过化学计量系数与过程速率相关联，例如，某种微生物的生长速率通过微生物对底物的产率系数与底物的吸

收速率相关联。

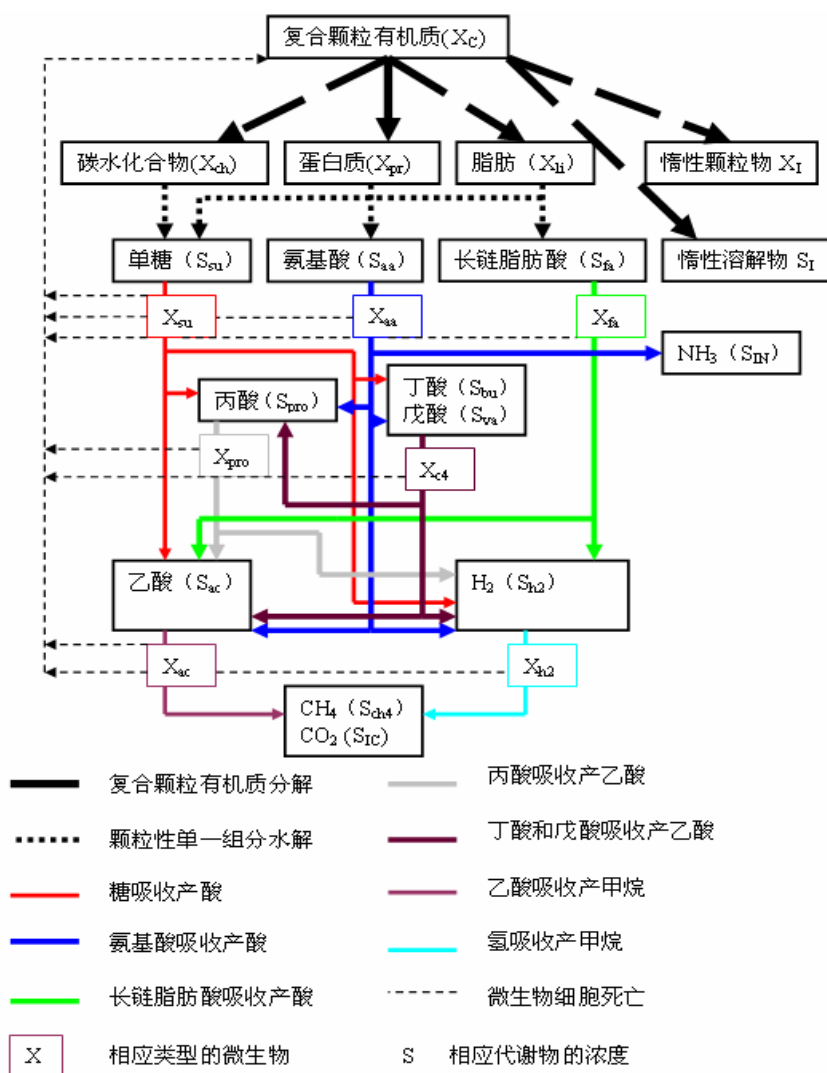


图 1-7 ADM 1 模型结构图

Fig.1-7 Conceptual model for ADM 1

ADM1 模型包括消化过程中可能受到中间产物积累（如氢、氨和极端 pH）的抑制：所有以微生物为媒介的底物转化过程均受极端 pH 的抑制；所有的厌氧氧化过程均受氢积累的抑制；乙酸营养产甲烷过程受高浓度游离态氨的抑制。对于氢和游离氨引起的抑制，ADM1 采用一个反映非竞争性抑制的速率乘数来实现，而对于极端 pH 的抑制，则采用一个经验关系式作为速率乘数来实现。

物理-化学过程包括酸碱反应（用于计算氢离子、游离氨和二氧化碳的浓度）和非平衡的液-气转换。ADM1 通过一组隐式代数方程来表达酸碱平衡，此时的 ADM1 模型实现方法为微分代数方程组。对于气体组分（氢、甲烷和二氧化碳）的液-气传质过程，ADM1 采用基于双膜理论的气液传质动力学来描述。因此模型方程的实现，需要每一种单独气体组分流-气平衡方程来实现。

ADM1 能较好地模拟和预测不同厌氧工艺在不同运行工况下的运行效果,如气体产量、气体组成、出水 COD、VFAs 以及反应器内的 pH 值,因此能为厌氧工艺的设计、运行和优化控制提供理论指导和技术支持。同时 ADM1 还具有良好的可扩展性,在实际应用中,可以经过简化、扩充或修正对不同实例进行模拟和预测<sup>[58,59]</sup>。但是,要采用 ADM1 成功模拟,需要对进料物质的特性(COD 或 VS 含量,及其可生物降解部分)进行详细掌握,在应用中应建立标准程序用于测定可生物降解部分的 COD 或 VS (COD<sub>BD</sub> 或 VS<sub>BD</sub>)。同时,进料中的氨和总凯氏氮浓度需要准确掌握,因为它们对 pH 的缓冲和抑制有重要影响。

由于 ADM1 是建立在 COD 的基础上,仅仅对 COD 浓度进行预测,为了较为准确地预测 VS 去除率,需要建立原料的 COD 与 VS 的关系,这对于固体原料厌氧消化具有实际意义。

## 1.4 城市生活有机垃圾厌氧发酵研究进展

### 1.4.1 有机垃圾厌氧发酵影响因素

#### 1.4.1.1 原料来源

原料可生物降解性是直接影响城市生活有机垃圾产气率的最主要因素<sup>[60]</sup>。城市生活有机垃圾是一种十分复杂的混合垃圾,不同来源有机垃圾的可生物降解性差异很大,因此产气率也大相径庭。表1-3为不同类型有机垃圾的甲烷产率。

表1-3 不同类型垃圾的甲烷产率

Table 1-3 Methane yields for different waste materials

原料	甲烷产率 (L/kg VS)	参考文献
市场垃圾	400	[61]
源头分类收集有机垃圾	300	[61]
原始城市生活垃圾	230	[61]
水果和蔬菜垃圾	420	[62]
食品市场有机垃圾	478	[63]
厨余垃圾	353~373	[64]
源头分类收集有机垃圾	298~573	[65]

### 1.4.1.2 接种物

接种物来源和接种比例对评估有机垃圾的生物降解能力有较大影响,平衡的微生物群落严重依赖于接种物来源和接种比例的选择。Forster-Carneiro 等<sup>[66]</sup>考察了 6 种不同的接种物(青贮玉米、餐厨垃圾消化残余物、牛粪、猪粪、污泥和 1:1 的污泥与猪粪混合物)对食物垃圾厌氧消化的影响。结果表明消化污泥是最好的接种物。Lopes<sup>[67]</sup>以牛粪作为接种物,考察了不同接种量对 OFMSW 厌氧消化的影响,原料与接种剂的比例分别为 100:0、95:5、90:10 和 85:15。经过 365 天的消化后,每转化 1 kgCOD 所得的生物气产量分别为 200L、270 L、510 L 和 600 L。

### 1.4.1.3 温度

温度通过对厌氧微生物和酶的活性改变而影响微生物的生长速率和微生物对基质的代谢速率,最终影响消化性能;温度还会影响有机物在生化反应中的流向和某些中间产物的形成以及各种物质在水中的溶解度。对任何一种微生物,在其温度适宜的范围内,从最低生长温度开始,随着温度的上升,其生长速率逐渐上升,并在最适宜温度区达到最大值,随后生长速率随温度的上升迅速下降。一般来讲,在其温度适宜的范围内(20℃~60℃),温度每升高 10℃,其反应速率提高一倍。从反应动力学的角度来看,温度主要会影响其中的两个参数,即最大比基质去除速率和半饱和常数。Lawerence 和 McCarty 在 1969 年报道几种不同温度下利用厌氧生物工艺处理复杂有机废弃物时反应动力学参数的变化,当温度从 35℃降至 25℃时,反应的半饱和常数从 164mg/L 增加到 930mg/L,而当温度降至 20℃时,常数升高到 2130mg/L。有许多学者研究了温度对基质降解速率的影响,并给出了最大基质降解速率(或细菌最大比增长速率)与温度的关系式<sup>[68]</sup>。

目前,关于中温(37℃)和高温(55℃)消化工艺在有机物处理中的利弊已作了大量的研究,结果表明,驯化良好的高温厌氧细菌的代谢速率可以比中温厌氧细菌的提高 50%~100%。但 Ghosh 等<sup>[69]</sup>使用传统高效反应器,观察到高温比中温处理仅使甲烷产量提高了 7%。Nimmrichter 等的研究表明<sup>[70]</sup>,停留时间为 7d,高温处理比中温处理更稳定,甲烷产量约提高了 10%,不过产生的多余能量与高温加热所需多余能量几乎相当。但张光明的研究结果却表明<sup>[71]</sup>,中温所需热量少,

运行稳定, 便于管理; 高温所需热量多, 运行也不稳定。此外, 高温条件下游离氨的浓度比中温条件下的高, 游离氨的毒性更高, 微生物对于氨氮抑制的耐受力也变差<sup>[72]</sup>。而且, 由于独特的遗传特性, 高温微生物对温度变化较为敏感<sup>[73]</sup>, 尤其在高固体厌氧消化中较为明显, 因此, 目前对两种温度工艺的选择仍处在激烈的辩论之中。但值得一提的是, 高温消化能够有效地杀灭消化原料中的大肠杆菌、沙门氏菌和肠球菌等病原菌, 提高沼肥质量和使用安全性。

#### 1.4.1.4 pH

一般而言, 微生物对 pH 值的变化适应要比其对温度的变化适应慢得多。产酸菌自身对环境 pH 值变化有一定的影响, 而产酸细菌所能适应的 pH 值范围较宽, 其最适宜的 pH 值是在 6.5~7.5 之间, 一些产酸菌可以在 pH 值为 5.5~8.5 范围内生长良好, 有时甚至可以在 pH 值为 5.0 以下的环境中生长。产甲烷菌的最适 pH 值随甲烷菌种类的不同略有差异, 适宜范围大致是 6.5~7.5。如果生长环境的 pH 值过高 (>8.0) 或过低 (<6.0), 产甲烷菌的生长代谢和繁殖就会受到抑制, 导致反应器内有机酸的积累、酸碱平衡失调, 最终导致反应器的运行失败。因此, 在厌氧生物处理过程中, 应特别注意反应器内 pH 值的控制, 一般应维持在产甲烷菌的最适范围内。pH 值还影响有机垃圾的水解速率。Veeken 等<sup>[74]</sup>研究了 pH 值和 VFAs 对有机固体废物水解的影响, 结果表明, 在 pH 值为 5~7, VFAs 浓度低于 30g/L (以 COD 计) 的情况下, 有机物水解主要受 pH 值的影响, 而与 VFAs 浓度无关, 水解速率随 pH 值的增加而增加。张波等<sup>[75]</sup>的实验结果表明, 控制 pH 为 7 时, 餐厨垃圾具有更高的水解和酸化率。

#### 1.4.1.5 含水率

含水率高, 固体含量少, 界面传质阻力小, 反应物和反应产物的扩散速度快, 厌氧消化速度快, 反应器容易实现完全混合, 物料均匀, 抗冲击负荷, 反应器运行稳定。但对含水率为 60%~80% 的城镇有机垃圾来说, 采用湿式厌氧消化, 需要外加大量的水, 这不仅降低有机负荷, 增加了反应器容积, 同时增加消化结束后的固液分离量。此外, 采用湿式厌氧消化, 反应器内易出现分层现象, 形成上部浮渣层, 中部废水层以及下部污泥层, 影响反应器消化效果。若采用低含水率



(高固体浓度)厌氧消化,所需添加的水分少,并避免物料在反应器中结渣分层,反应器负荷高,所需容积小,单位体积的沼气产量大,固液分离简单,固液分离后续处理的废水量少。但高固体厌氧消化,搅拌困难,很难使反应器内物料混合均匀。表 1-4 比较了湿式和高固体厌氧消化的特点。

表 1-4 OFMSW 的湿式和高固体厌氧消化比较分析<sup>[76-79]</sup>

Table 1-4 Comparison between wet and high solid anaerobic digestion for OFMSW

	湿式厌氧消化工艺	高固体厌氧消化工艺
反应器	反应器技术比较成熟,处理相同体积有机垃圾需要较大的反应器体积,容易短路及形成沉降和浮渣层	反应器技术还不完善,处理相同体积有机垃圾需要的反应器体积较小,系统稳定不会短路,但 TS<20%的湿垃圾不能单独处理
预处理	需要添加大量的新鲜水用于稀释,每降解 1t 垃圾需加 1 m <sup>3</sup> 水,且预处理中挥发性有机物损失较大 (15%~25%的 VS);对碎石,木块等杂质的去除要求高	除了 TS>50%以上的垃圾,一般不需要加大量的水稀释,处理同样的垃圾需水量为湿式工艺的 1/10 左右,且预处理中挥发性有机物损失较少;对杂质的去除没有湿式的要求高
生物效应	单位体积内的有机负荷率相对较低,以 Waasa 工艺为例,OLR 为 6 kg VS/(m <sup>3</sup> ·d);对冲击负荷敏感	单位体积内的有机负荷率相对较高,以 Dranco 工艺为例,OLR 为 15 kg VS/(m <sup>3</sup> ·d);抗冲击负荷
产气率	已经报道的最大产气率为实际参加反应的反应器体积的 2 倍	已经实现最大产气率为实际参加反应的反应器体积的 6 倍
毒性问题	经过水稀释,毒性问题不严重	由于盐和重金属的浓度较高,毒性较高,氨毒性是主要问题
工艺成本	垃圾经过预处理后,传送和消化处理设备便宜,但需要大型昂贵的脱水设备。	预处理简单,需要昂贵的传送及搅拌设备,脱水设备较为便宜。

#### 1.4.1.6 有机负荷

有机负荷是指单位容积单位时间内所承受的有机质的量(通常 VS 计),它是反应器设计和运行的重要参数,表征反应器处理性能的优劣。反应器有机负荷的高低与处理物料的性质、操作温度、所采用的工艺等有关。研究表明<sup>[80]</sup>,对于处理蔬菜、水果、厨余等易降解的有机垃圾,有机负荷一般为 1~6.8kgVS/(m<sup>3</sup>·d),两相厌氧消化工艺允许的有机负荷高于单相工艺,单相工艺处理这类型废物时的有机负荷一般不超过 5kgVS/(m<sup>3</sup>·d)。Pavan 等<sup>[81]</sup>采用完全混合反应器,以水果蔬菜等易生物降解的废物为处理对象,比较了单级工艺与两相工艺处理效果,结果表明,单级工艺在有机负荷为 3.3kg/(m<sup>3</sup>·d)时运行失败,而两相工艺在有机负荷为 7.0kg/(m<sup>3</sup>·d)时,系统仍运行稳定。Pavan 等<sup>[82-84]</sup>研究了单相高温半干法厌氧消

化分别处理机械分选与源头分类收集的城市有机垃圾,由于这两种垃圾中有机物所占比例以及容易生物降解的比例不同,导致处理允许的最高有机负荷不同。对于机械分选的有机负荷可以达到  $12 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,有时甚至可达  $20 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,而对于中等程度源头分类收集的有机垃圾 ( $\text{VS}/\text{TS} \leq 0.7$ ),其负荷最高只能为  $6 \text{ kgTVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。对于源头分类收集的有机垃圾的处理,为获得更好的稳定性,宜采用两相消化工艺。张光明等<sup>[85]</sup>采用中温消化,研究了负荷对消化效果的影响,有机负荷为  $2.21 \sim 9.3 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,处理效果均较好,随着负荷的增加,反应器产气速率逐渐增加,但单位固体的产气量和气体中甲烷含量却逐渐降低。Weiland<sup>[86]</sup>比较了易生物降解的工农业固体废物的单相与两相处理,结果表明:对于那些能够产生氨  $5 \text{ g/L}$  的固体废物,由于氨氮的抑制,单相系统在有机负荷达到  $4 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 系统即会失败,而对于两相系统,最大的有机负荷却可以达到  $8 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

#### 1.4.1.7 停留时间

停留时间越长,有机物消化越完全,然而反应速率随着停留时间的增加逐渐降低,因此存在一个最佳的停留时间,使得用最少的成本获得最好的消化效果。这个最佳的停留时间与垃圾的性质、物料的粒径、消化温度、有机负荷、固体浓度以及消化工艺等有关。中温厌氧消化的停留时间为  $10 \sim 40$  天,高温厌氧消化的停留时间比中温短,一般为  $10 \sim 20$  天。张光明等<sup>[71]</sup>的研究结果表明,城市有机垃圾中温消化时间为 1 个月,而高温 ( $55^\circ\text{C}$ ) 消化时间约为 20 天。两相厌氧消化水解相停留时间为  $3 \sim 14$  天,产甲烷相的停留时间为  $10 \sim 14$  天,若处理的是水解酸化液,则停留时间为  $1 \sim 2$  天<sup>[87-90]</sup>。大多数干式消化停留时间为  $14 \sim 30$  天,湿式消化停留时间比干式消化停留时间约短 3 天。最近的研究表明,反应器中挥发性固体在 10 小时内可去除  $64\% \sim 85\%$ ,但实现完全消化至少需 10 天<sup>[91,92]</sup>。

#### 1.4.1.8 搅拌

搅拌能够均匀分布发酵原料,减小粒径,促进气体逸出。但文献关于搅拌对消化稳定性及产气率影响的报道似乎有些矛盾。Kim等<sup>[93]</sup>通过正交实验,分别在中温和高温条件下比较了批式和连续进料以及搅拌和无搅拌工艺的稳定性及产

气率。以pH值和VFAs作为评价指标，在启动阶段，即使增加OLR，无搅拌批式反应器能在较短时间达到稳定。同时，无搅拌反应器具有较高的产气率和VS去除率。这可能是由于搅拌和连续进料破坏了微生物群落结构，进而影响反应器的性能。Stroot等<sup>[94]</sup>的研究结果也表明，连续搅拌不一定能得到较好的消化性能，而且在高负载时连续搅拌容易发生抑制作用，降低搅拌水平可以稳定消化过程。

Karim等<sup>[95]</sup>研究了相同的能量投入 ( $8 \text{ W/m}^3$ ) 下的不同搅拌方式 (气体循环搅拌、机械搅拌和料液循环搅拌) 以及不同的垃圾强度对消化器性能的影响。结果表明，在5%的低固体浓度时，搅拌与未搅拌反应器的产气效果相似，这可能是由于低固体条件下产生的生物气逸出时本身所带来的搅拌已经足够。但在10%的较高固体浓度下，搅拌以及搅拌方式对消化性能就表现出较大影响。料液循环搅拌、机械搅拌和气体循环搅拌时的生物气产量与未搅拌时的相比，分别提高29%，22%和15%。但是10%的高固体浓度时，发酵原料沉积较为明显。对于不同类型的反应器和总固体浓度应该选择相应的搅拌方式、搅拌强度和搅拌时间，美国环保署<sup>[84]</sup>认为合适的搅拌功率为 $5.26\sim 7.91 \text{ W/m}^3$ 。

工艺参数是厌氧消化工程设计和运行的关键技术指标，选择最佳的工艺参数能够提高垃圾处理效果，降低工程投资及运行费用，因此，工艺参数的研究通常是工程设计不可绕过的重要研究内容。对于城市生活有机垃圾厌氧消化，反应器固体浓度是一个重要的工艺参数，因此，本文在研究不同城市生活有机垃圾的厌氧消化时，主要考察这一工艺参数。

## 1.4.2 联合厌氧消化

提高有机垃圾产气效率的另一途径是联合厌氧消化。联合消化能够在消化物料间建立一种良性互补的营养结构 (例如调节C/N)，另外，联合消化也可以调节发酵物料的含水量。对于联合消化，研究最多的是有机垃圾与污泥的联合厌氧消化。Demirekler等<sup>[96]</sup>研究了不同的初级污泥和可生物降解城市生活垃圾的比例对消化性能的影响，结果表明最佳比例为80:20。其它联合消化的研究见表1-5。

表1-5 不同垃圾原料的联合消化研究

Table 1-5 Studies of Codigestion for different waste materials

消化底物	工艺条件及厌氧发酵性能	参考文献
------	-------------	------

海藻污泥+ 废纸	中温半连续厌氧消化, 添加50%的废纸(以VS计)到海藻污泥中, 产甲烷速率从573 ml/(L·d)提高到1170 ml/(L·d), 实验结果表明, 两种原料联合消化的最佳C/N为20~25/1	[97]
橄榄业加 工废水+残 渣	中温半连续管状反应器消化, 研究不同的有机负荷对联合消化的影响, 结果表明较高的有机负荷有抑制作用, 最佳的OLR为4.67 g COD/(L·d), 此时产甲烷速率为950 ml/(L·d)	[98]
OFMSW +生活污水	批式消化, 室温条件(26°C~36°C), 停留时间为25天, 实验结果表明, 添加生活污水到OFMSW后可以提高生物气产量, 最佳有机负荷为2.9 kg VS/(m·d), 此时产气速率高达360 L/(kg VS·d), 最大VS去除率为88.1%, 甲烷含量为68~72%。	[99]
初级污泥+ 水果蔬菜 垃圾	初级污泥占总原料质量的22%, 研究不同的搅拌条件和OLR对产气的影响。结果表明, 联合消化比初级污泥单独消化具有更高的产气率, 低强度的搅拌更有助于产甲烷, 即使消化系统过载, 低强度的搅拌也能保证其稳定性	[100]
剩余活性 污泥+源头 分选垃圾	意大利的一座全规模厌氧消化工程, 两者比例为78:22(以VS计), 添加源头分选垃圾后, 有机负荷从1.02 kg VS/(m·d)提高到1.21 kg VS/(m·d), 产气量提高了50%	[101]
初级污泥+ 浓缩剩余 活性污泥+ OFMSW	三者体积比为37.5:37.5:25, 采用两相消化系统, 酸化相采用高温(56°C)CSTR, 产甲烷相采用中温UASB反应器, C/N为14.19, 酸化相有机负荷为3.084 gVS/(L·d), 总停留时间为28.4天, 生物气产率为532 mL/gVS	[102]
剩余活性 污泥+水果 蔬菜垃圾	两者比例为75:25, 总固体浓度10%, 两相消化系统: 酸化相为CSTR, 产甲烷相为倾斜式管式消化器, 系统总有机负荷为5.7kg VS/(m·d), 总停留时间为13天, 整个消化系统的VS去除率和生物气产率分别为40%和0.37 m <sup>3</sup> /kgVS, 甲烷含量为68%	[103]

## 1.5 城市生活有机垃圾厌氧发酵工艺类型及应用现状

### 1.5.1 工艺类型及实例

#### 1.5.1.1 单相厌氧消化

##### (1) 单相湿式厌氧消化

单相湿式厌氧消化工艺简单, 采用的反应器主要是 CSTR, 以一定的速率进出料, 根据不同的原料类型和消化温度, 停留时间一般为 14~28 天。典型的工艺为芬兰的 Wassa 工艺、德国的 EcoTec 工艺和佛罗里达州的 SOLCON 工艺等。Wassa 工艺的 TS 为 10%~15%, 年处理量为 3 000~8 500 t, 中温厌氧消化的停留

时间为 20 天，高温厌氧消化的停留时间为 10 天。机械分选有机垃圾 (MS-OFMSW) 的有机负荷为  $9.7 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ，而源头分选有机垃圾 (SS-BOFMSW) 的有机负荷为  $6 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ，产甲烷率为  $170 \sim 320 \text{ m}^3/\text{t VS}$ ，VS 去除率  $40\% \sim 75\%$ <sup>[77]</sup>。

## (2) 单相高固体厌氧消化

典型的工艺为比利时 Organic Waste Systems 公司开发的 Dranco 工艺、瑞士 Kom-pogas AG 公司开发的 Kompogas 工艺和法国 Steinmueller Valorga Sarl 公司开发的 Valorga 工艺，见图 1-8。Dranco 的主要单元为单相高温反应器，原料从反应器顶部进入，从底部出料，反应器中一般没有搅拌，垃圾以栓塞流方式垂直移动，一部分消化物作为接种剂再进入到新鲜垃圾中。该工艺进料固体浓度  $15\% \sim 40\%$ ，负荷  $10 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ，温度  $50 \sim 58^\circ\text{C}$ ，消化时间  $15 \sim 20$  天，每吨垃圾生物气产量  $100 \sim 200 \text{ m}^3$ <sup>[77,104]</sup>。

Kompogas 的原理与 Dranco 相似，但垃圾在圆柱形反应器中栓塞流水平移动。处理对象主要是厨余垃圾和庭院垃圾，维持 TS 在  $30\% \sim 45\%$ ，粒径小于  $40 \text{ mm}$ ，pH 值  $4.5 \sim 7.0$ ，C/N 大于 18，消化温度  $54^\circ\text{C}$ ，消化时间  $15 \sim 18$  天<sup>[77, 112]</sup>。

Valorga 的反应器设计独特，为垂直圆柱形，内有一垂直的板将反应器隔开，垃圾从反应器底部的进料口进入，产生的一部分生物气每隔 15 分钟就通过管网从反应器底部以高压注入，从而起到气体搅拌混合垃圾的作用。该工艺要求 TS 为  $25\% \sim 35\%$ ，当 TS 小于  $20\%$  时较重的颗粒会发生沉淀，停留时间  $14 \sim 28$  天，产气量  $80 \sim 180 \text{ m}^3/\text{t}$ 。该工艺比前面两种高固体工艺相对成熟<sup>[77,104]</sup>。

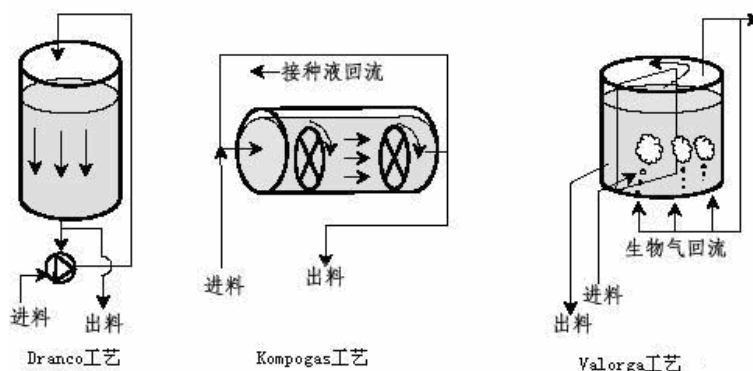


图 1-8 不同的高固体厌氧消化系统设计示意图<sup>[104]</sup>

Fig. 1-8 Schematic of high solid AD system

### 1.5.1.2 两相厌氧消化

#### (1) 两相湿式厌氧消化

荷兰的 Pacques 工艺、德国和加拿大的 BTA 工艺以及德国的 Biocomp 工艺都属于两相湿式厌氧消化。Pacques 是中温工艺，主要处理水果蔬菜垃圾和源头分选有机垃圾。水解反应器 TS 为 10%，采用气流搅拌，消化物经过脱水，液体部分进入到 UASB 产甲烷，固体的一部分加到水解反应器中作为接种物，剩下部分用于堆肥<sup>[84]</sup>。BTA 工艺的 TS 含量要求为 10%左右，中温厌氧消化。产甲烷反应器采用附着式生物膜反应器，保证足够的微生物停留时间。为了防止附着式生物膜反应器的堵塞，仅有液体部分进入到产甲烷反应器。同时，为了维持水解反应器的 pH 值在 6~7 之间，产甲烷反应器中消化后的液体又循环回水解反应器。

#### (2) 两相高固体厌氧消化

典型工艺为德国维尔利公司的 Biopercolat 工艺，它与 Pacques 工艺相似，但水解是在较高 TS 含量以及微好氧条件下完成，微好氧水解反应器以及附着式生物膜产甲烷反应器可以将消化时间缩短为 7 天<sup>[77]</sup>。与单相湿式系统相比，两相系统具有较高的有机负荷。比如 BTA 工艺和 Biopercolat 工艺的有机负荷分别为  $10 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  和  $15 \text{ kg VS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ，这主要由于附着式生物膜能够提高微生物停留时间，增强了产甲烷菌对高浓度氨的耐受作用，提高生物稳定性。但 1999 年 De Baere<sup>[77]</sup> 的统计报道指出，由于两相系统较为复杂，两相工艺的商业化应用只占到城市垃圾处理总量的 10%。

### 1.5.1.2 间歇式厌氧消化

间歇式工艺采用批式进料，最早以城市生活垃圾反应器填埋的形式出现，主要有三种间歇式工艺：单级间歇式、序批式和组合式间歇-UASB 系统，见图 1-9。

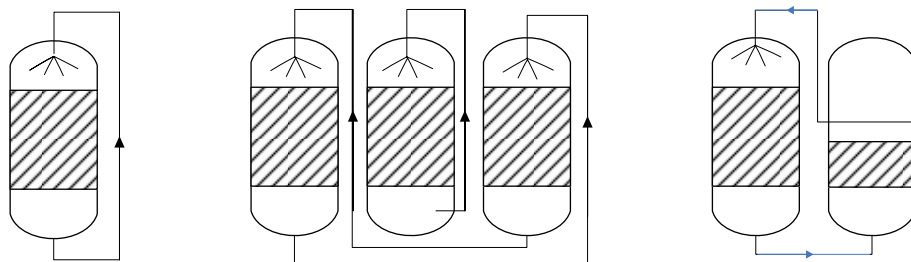




图 1-9 间歇式厌氧消化系统<sup>[77]</sup>

Fig. 1-9 Types of batch anaerobic digestion system

### (1) 单级间歇式

典型工艺为荷兰的 Biocel，每年能处理源头分类收集有机垃圾 3.5 万吨。该工艺采用中温厌氧消化，由 14 个混凝土浇筑的反应器组成，每个反应器的有效容积为 480 m<sup>3</sup>。进入非搅拌反应器的垃圾预先和接种物充分混合。从反应器中收集得到的渗滤液再循环到反应器顶部。垃圾在反应器中停留超过 40 天，直到停止产气。处理相同量的垃圾，Biocel 工艺与单级湿式工艺相比，产气量低 40% 左右<sup>[105]</sup>。

### (2) 序批式系统

序批式工艺由 3 个反应器组成，见图 1-10(b)。首先，将已完成消化的反应器 III 中的渗滤液循环到装有新鲜垃圾的反应器 I 中，为其提供所需的菌种、缓冲剂、水分和营养，而反应器 I 在启动阶段生成的富含 VFAs 的渗滤液被转移到反应器 III 中生成甲烷。反应器 I 经过启动后作为产甲烷稳定的成熟反应器 II，并定期循环渗滤液以维持较高的产甲烷活性，消化即将结束时，反应器 II 又作为反应器 III 开始新一轮的消化。采用这种系统，对于不同的有机原料，甲烷产率为 0.14~0.3 m<sup>3</sup>/kgVS，VS 去除率 50%~68%<sup>[106]</sup>。

### (3) 组合式间歇-UASB 系统

该系统的第一个反应器是简单的间歇式反应器，而第二个反应器是 UASB。

## 1.5.2 城市生活有机垃圾厌氧发酵技术的应用现状

根据国际能源署 (IEA) 的生物质能-厌氧消化技术报告显示，截至 1996 年，年处理量超过 2500 吨的固体有机垃圾厌氧消化工程全世界共有 90 个，另有近 30 个在建设中，参与的厌氧消化工程公司有 40 个，见表 1-6。可以看出，这些工程或公司主要集中在欧洲，尤其德国、丹麦和奥地利是该领域的领跑者。国内在吸收并消化创新国外先进技术的基础上，我国的大型沼气工程发展迅速，涌现出了一批优秀企业，如杭州能源环境工程有限公司、青岛天人环境工程有限公司、北京盈和瑞环保设备有限公司等，并建立起了不同规模的大型沼气示范工程。其中，2008 年由山东民和牧业公司投资并由杭州能源环境工程有限公司设计建设的 3200 × 8 m<sup>3</sup> 的养殖场粪便沼气工程是目前中国规模最大的工程。但是这些工

程,主要是处理养殖场粪便及部分农业垃圾,针对城市生活有机垃圾的沼气工程,目前还未见报道,这主要和城市生活垃圾的复杂性、分类收集制度的缺乏以及垃圾分选技术的落后有关。

表 1-6 年处理能力大于 2500 吨的厌氧消化工程及厌氧消化技术公司

Table 1-6 Anaerobic Plants and Companies supplying AD plants of capacity >2,500 tons/year

国家	运行工程	在建工程	公司数量	国家	运行工程	在建工程	公司数量
奥地利	10	0	2	荷兰	4	0	2
比利时	1	2	1	波兰	0	1	0
中国	0	1	0	西班牙	0	1	0
丹麦	21	1	8	瑞典	7	2	5
芬兰	1	0	2	瑞士	9	1	2
法国	1	0	1	泰国	0	1	0
德国	30	9	10	英国	0	1	1
印度	0	4	0	乌克兰	1	0	0
意大利	4	2	4	美国	1	2	2
日本	0	1	0	总计	90	29	40

2005 年, De Baere<sup>[107]</sup>对欧洲城市生活有机垃圾年处理能力大于 3000 吨的工程进行调查统计,工程包括现有工程以及签订合同预计投资的工程,处理量指实际现有处理量和/或设计处理量。统计结果见图 1-10,到 2006 年底,有城市生活垃圾厌氧消化处理工程 124 个,总处理量 390 万吨/年。1991~1995 年,平均每年新增 2.6 个工程,1996~2000 年,平均每年新增 8.8 个工程,2001~2005 年,平均每年新增 10.4 个工程。从最近 15 年的发展趋势来看,主要采用的是中温、高固体、单相厌氧消化工艺。有将近 10%的处理量采用联合厌氧消化,联合消化的其它原料主要是富含氮的动物粪便和活性污泥。

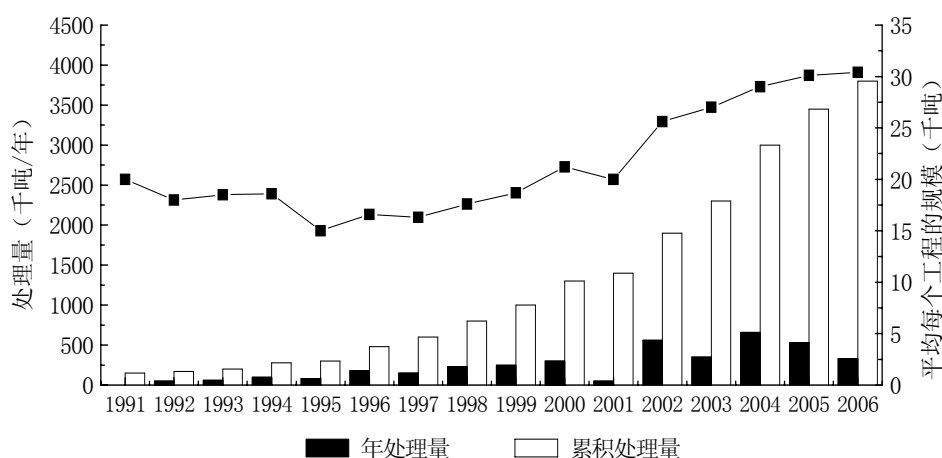


图 1-10 欧洲城市生活垃圾厌氧消化处理情况

Fig.1-10 The capacity of anaerobic digestion for MSW in Europe



## 1.6 论文立题依据和主要研究内容及目的

### 1.6.1 论文立题依据

由于城市生活有机垃圾的复杂性（地域性、季节性等），导致不同季节或时间、来源、收集方式的有机垃圾原料的产甲烷特性不尽相同。但是从生化角度来看，原料主要包括碳水化合物（糖类、淀粉类、纤维素类和木质纤维素类）、蛋白质类和脂肪类，通过对这些原料进行单独厌氧发酵产甲烷特性研究，并辅以垃圾成分的分析，可以了解和预测特定复杂有机垃圾的产气特性及产气能力。厨余垃圾的淀粉和蛋白等易降解物质的含量较高，是一种极易水解和酸化的易腐性有机垃圾，在厌氧发酵过程中容易造成 VFAs 抑制；而废纸是一种较难降解的纤维类原料，水解是厌氧发酵的限速步骤。通过厨余垃圾和废纸联合厌氧消化，可以平衡物料的生物可降解性，避免厨余垃圾单独厌氧发酵时出现的抑制。

由于氢能的环境友好性以及技术可行性（阻断产甲烷过程），可以进行城市生活有机垃圾厌氧发酵产氢。然而，单纯的产氢过程不能实现有机垃圾的能源完全回收，因为始终有一部分能量保留在产氢副产物（酸和醇等）中，如果采用厌氧发酵联产氢气和甲烷的两相工艺，将产氢副产物通进一步转化为甲烷，则可以实现能源的完全回收。

目前，国内以城市生活有机垃圾为原料的沼气工程鲜见报道，对该领域的研究也主要集中在来源较为简单的厨余垃圾和市场垃圾等。这主要是因为，我国既没有像发达国家那样完善的分类收集制度和相应设施，也没有成熟有效的城市生活垃圾分类技术进行后分离。面对这样一种包含了无机、金属和塑料等的原始复杂垃圾，自然是无人问津。值得欣慰的是，目前国人也开始研发各种城市生活垃圾分选技术，一些技术已经开始试运行，如机械干分选技术和水分选技术。针对这些分选技术分离得到的有机垃圾，对其可生物降解特性及产甲烷能力的研究有助于对分类技术的优化及有机垃圾厌氧消化工程的应用提供指导依据。

### 1.6.2 研究目的和内容

针对上述原因，本文首先进行城市生活有机垃圾典型组分的产甲烷能力以及动力学研究，并在厌氧消化抑制因素分析的基础上，开展厨余垃圾和废纸联合厌

氧发酵产甲烷的研究；另一方面，开展城市生活有机垃圾典型组分的厌氧发酵产氢机理及动力学研究，为有机垃圾厌氧发酵联产氢气和甲烷奠定基础。在典型组分厌氧发酵研究的基础上，结合目前中国发展起来的城市生活垃圾机械干分选和水分选技术，分别对这两种分选技术分离得到的有机垃圾进行厌氧发酵产甲烷实验研究。最后，根据实验结果，设计日处理 500 吨城市生活垃圾厌氧沼气工程并进行经济性评价。研究路线见图 1-11，具体研究内容如下：

(1) 城市生活有机垃圾典型组分的产甲烷能力以及动力学研究。选取城市生活有机垃圾的典型组分（糖、淀粉、纤维、蛋白和脂类），通过高温和中温生化产甲烷能力测定实验，确定它们的生化产甲烷能力，并探寻各种类型原料在厌氧消化过程中存在的抑制因素。利用修正 Gompertz 方程对累积产甲烷量进行拟合，并对厌氧降解过程用一级动力学进行分析，以确定各种原料的降解速率常数和最佳停留时间。

(2) 厨余垃圾和废纸联合厌氧发酵产甲烷的研究。在厨余垃圾单独厌氧发酵的基础上，通过厨余垃圾和废纸联合厌氧发酵产甲烷实验，确定最佳原料比例。

(3) 城市生活有机垃圾典型组分的厌氧发酵产氢机理及动力学研究。首先，以天然厌氧消化污泥为初始接种物，考察不同的预处理方式（热处理、酸处理、冻融处理、超声波处理以及好氧处理）对发酵产氢的影响。利用已经确定的最佳厌氧发酵产氢接种物，选取城市生活有机垃圾的典型组分，研究碳水化合物、蛋白质、脂类和木质纤维素类原料的厌氧发酵产氢机理及产氢动力学。

(4) 有机垃圾厌氧发酵联产氢气和甲烷的实验研究。分别以 OFMSW 的典型组分为原料，首先进行厌氧发酵产氢，再利用产氢残余物进行厌氧发酵产甲烷进一步回收能源，通过 COD 和能量平衡确定总有机质去除率和总能量回收率。

(5) 针对机械干分选技术和水分选技术，分别对这两种分选技术分离得到的有机垃圾，对其原料成分及生化特性进行分析，并在此基础上进行厌氧发酵产甲烷实验研究，考察它们的可生物降解特性及产甲烷能力，为分类技术的优化及有机垃圾厌氧消化的工程应用提供指导依据。

(6) 城市生活有机垃圾厌氧沼气工程经济性分析。根据实验结果，选取一种分选有机垃圾，以日处理 500 吨城市生活垃圾为例，确定出适合的工艺类型及工艺参数，并对该工艺进行物料平衡和能量平衡分析，在此基础上进行经济性评价。

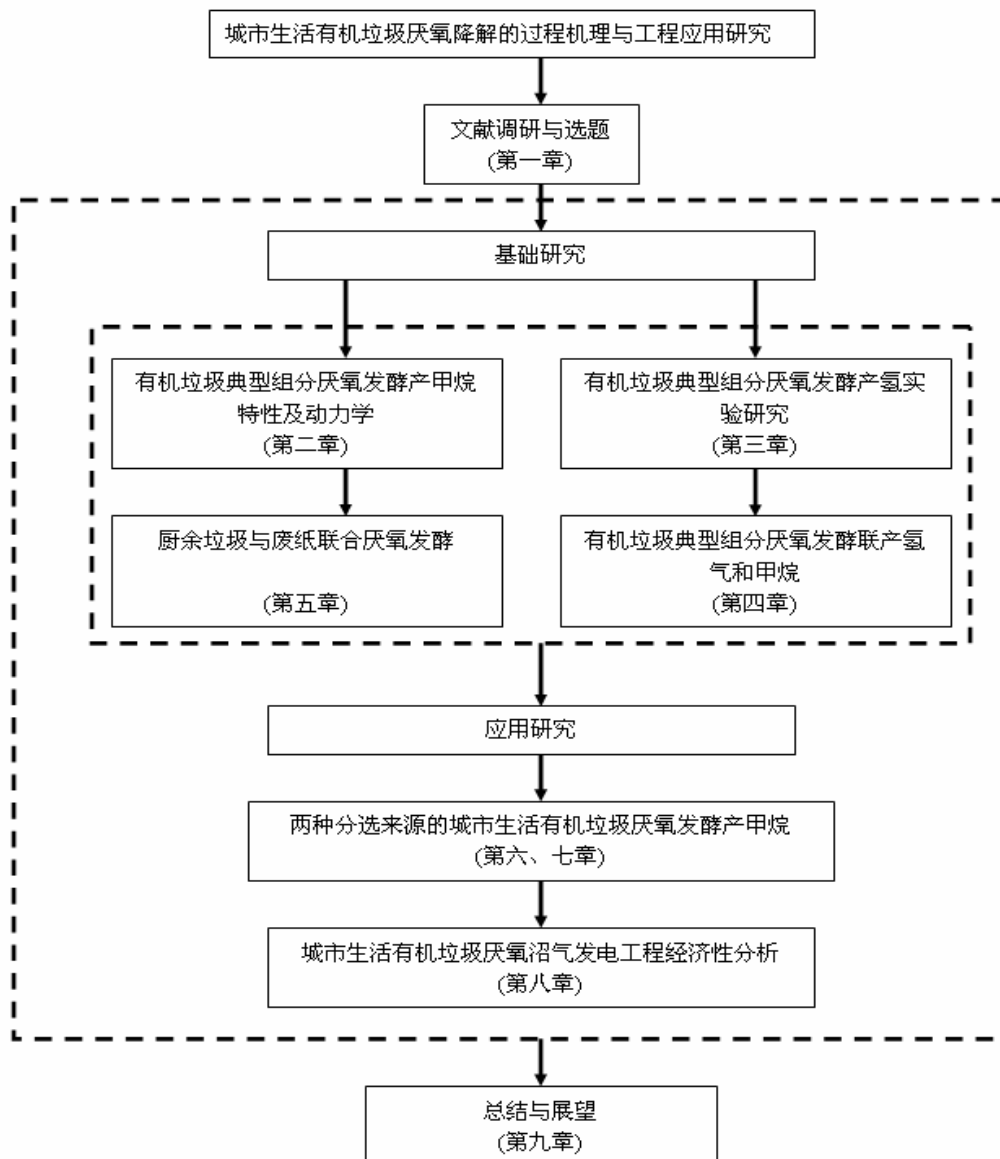


图 1-11 研究工作流程

Fig.1-11 The flow chart of research in this study

## 参考文献

- [1] 国家环境保护总局. 环境服务业发展报告[R]. [www.zhb.gov.cn/image20010518/7588.pdf](http://www.zhb.gov.cn/image20010518/7588.pdf), 2006年7月.
- [2] 国家统计局. 2003年中国统计年鉴[R].北京: 中国统计出版社, 2003.
- [3] 国家统计局. 2004年中国统计年鉴[R].北京: 中国统计出版社, 2004.
- [4] 国家统计局. 2005年中国统计年鉴[R].北京: 中国统计出版社, 2005.
- [5] 国家统计局. 2006年中国统计年鉴[R].北京: 中国统计出版社, 2006.
- [6] 国家统计局. 2007年中国统计年鉴[R].北京: 中国统计出版社, 2007.

- [7] 张于峰, 邓娜, 李新禹, 等. 城市生活垃圾的处理方法及效益评价[J]. 自然科学进展, 2004, 14(8):863-869.
- [8] 乔纬. 城市生活垃圾厌氧消化处理技术研究: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2004.
- [9] 孙英杰, 肖学斌. 城市生活垃圾资源化技术探讨[J]. 青岛建工学报, 2000, 21(1):57-61
- [10] 张颖, 张晓丹. 固体废弃物的资源化和综合利用技术[J]. 环境科学研究, 1998,11(3):49-52.
- [11] 李俊峰, 时曛丽. 城市垃圾管理国家行动方案. 环境导报, 1999,(4):32-34.
- [12] 马建立, 郭斌, 周保华, 等. 河北省城市生活垃圾处理现状及产业化分析[J]. 环境卫生工程, 2006,14(1):4-6.
- [13] 杨玉楠, 熊运实, 杨军, 等. 固体废弃物的处理工程与管理[M]. 北京: 科学出版社, 2004
- [14] Raina M. Maier, Lan L. PePPER, Charles P. Gerba 编著. 张甲耀等译. 环境微生物学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [15] 何晶晶, 邵立明. 固体废物管理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [16] Dowd S E, Widmer K W, Pillai S D. Thermotolerant clostridia as an airborne pathogen indicator during kand application of biosolids [J]. Journal of Environmental Quality, 1997,26:194-199.
- [17] 杨青. 城市生活垃圾综合处理方法[J]. 山西科技, 2002,3:39-40.
- [18] 曾炜, 陈丰秋, 詹晓力. 乳酸的生产技术及其研究进展[J]. 化工进展, 2006,25(7):744-749.
- [19] 汪群慧, 马鸿志, 王旭明, 等. 厨余垃圾的资源化技术[J]. 现代化工, 2004,24(7):56-59
- [20] 徐文龙, 卢云方, Walder R, 等. 城市生活垃圾管理与处理技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006.
- [21] 张亚雷, 周雪飞, 赵建夫. 厌氧消化数学模型[M]. 上海: 同济大学出版社, 2004.
- [22] Solera R, Romero L I, Sales D. Determination of the microbial population in thermophilic anaerobic reactor: Comparative analysis by different counting methods [J]. Anaerobe, 2001, 7(2): 79-86.
- [23] Silvey P, Pullammanappallil P C, Blackall L, et al. Microbial ecology of the leach bed anaerobic digestion of unsorted municipal solid waste [J]. Water Science and Technology, 2000, 41 (3): 9-16.
- [24] McMahon K D, Stroot P G, Mackie R I, et al. Anaerobic codigestion of municipal solid

- waste and biosolids under various mixing conditions II:Microbial population dynamics [J].  
Water Research, 2001, 35 (7):1817-1827.
- [25] Lebuhn M, Effenberger M, Gronauer A, et al. Using quantitative real-time PCR to determine the hygienic status of cattle manure [J]. Water Science and Technology, 2003, 48(4): 97-103.
- [26] Calli B, Mertoglu B, Tas N, et al. Investigation of variations in microbial diversity in anaerobic reactors treating landfill leachate [J]. Water Science and Technology, 2003, 48 (4):105-112.
- [27] Vavilin V A, Rytov S V and Lokshina L Y. A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter [J]. Bioresource Technology, 1996, 56:229-237.
- [28] Rao M S, Singh S P, Singh A K, et al. Bioenergy conversion studies of the organic fraction of MSW: assessment of ultimate bioenergy production potential of municipal garbage [J]. Applied Energy, 2000, 66:75-87.
- [29] Vavilin V A, Lokshina L Y, Jokela J P Y, et al. Modeling solid waste decomposition [J]. Bioresource Technology, 2004, 94:69–81.
- [30] Nopharatana A, Pullammanappallil P C, and William P C. Kinetics and dynamic modelling of batch anaerobic digestion of municipal solid waste in a stirred reactor [J]. Waste Management, 2007, 27: 595–603.
- [31] Kayhanian M, Tchobanoglous G and Mata-Alvarez J. Development of a Mathematical Model for the Simulation of the Biodegradation of Organic Substrates in a High-Solids Anaerobic Digestion Process [J]. J. Chem. Tech. Biotechnol., 1996, 66:312-322.
- [32] Nopharatana A, Pullammanappallil P C, and William P C. A dynamic mathematical model for sequential leach bed anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste [J]. Biochemical Engineering Journal, 2003, 13:21–33.
- [33] Vavilin V A, Rytov S V, Lokshina L Y, et al. Simplified hydrolysis models for the optimal design of two-stage anaerobic digestion [J]. Water Research, 2001, 35(17):4247–4251.
- [34] 张兰英, 刘娜, 王显胜. 现代环境生物技术(第二版). 北京: 清华大学出版社, 2007.
- [35] Eastman J A, Ferguson J F. Solubilization of particulate organic carbon during the acid

- phase of anaerobic digestion [J]. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 1981, 53:352-366.
- [36] Rao M S, Singh S P. Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW: kinetic studies and gas yield–organic loading relationships for process optimization [J]. *Bioresource Technology* 2004, 95:173–185.
- [37] Chen Y R, Hashimoto A G. Kinetics of methane fermentation. In: *Proceedings of the symposium on biotechnology in energy production and conservation*. Scott CD, editor. New York: John Willey and Sons. 1979.
- [38] Hashimoto A G, Varel V H, Chen Y R. Ultimate methane yield from beef cattle manure: effects of temperature, ration constituents, antibiotics and manure age [J]. *Agricultural Wastes*, 1981, 6:175–91.
- [39] Hashimoto A G, Varel V H, Chen Y R. Theoretical aspects of methane production: state of the art. *Proceedings of 4th International Symposium on Livestock Wastes: A Renewable Resource*, ASAE, St. Joseph, MI, 1981. p. 86–91.
- [40] Hashimoto A G. Methane from cattle wastes: effects of temperature, hydraulic retention time and influent substrate concentration on kinetic parameter (K) [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1982, 24:2039 –52.
- [41] Hashimoto A G, Chen YR. Substrate utilization kinetic model for biological treatment processes. Nebraska: Agric Research Service US Department of Agriculture. 1984.
- [42] Hashimoto A G. Methane from swine manure: effect of temperature and influence substrate concentration on kinetic parameters (K) [J]. *Agricultural Wastes*, 1984, 9:299 –308.
- [43] Hill D T. A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis [J]. *Trans ASAE*, 1982, 25: 1374–80.
- [44] Hill D T. Optimum operational conditions design criteria for anaerobic digestion of animal manure [J]. *Trans ASAE*, 1982:25(4):1029 –32.
- [45] Hill D T. Simplified Monod kinetics of methane fermentation of animal wastes [J]. *Agricultural Wastes*, 1983, (5):1–16.
- [46] Fielden E H. The theory and practice of anaerobic digestion reactor design [J]. *Process Biochemistry*, 1983, 10:34 –7.

- [47] Angelidaki L, Ellegaard L, Ahring B K. A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1993, 42:159–66.
- [48] 汤鸿霄. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制原理: 上卷. 北京: 中国环境科学出版社,2000,38-43.
- [49] Christ O, Wilderer P A, Angerhofer R, et al. Mathematical Modelling of the hydrolysis of anaerobic processes [J].*Water Science and Technology*, 2000, 41 (3): 61-65.
- [50] Veeken A H M, Hamelers B V M. Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components [J]. *Bioresource Technology*, 1999, 69 (3): 249-254.
- [51] Zeeman G, Palenzuela A R, Sanders W, et al. Anaerobic hydrolysis and acidification of lipids, proteins and carbohydrates under methanogenic and acidogenic conditions. *Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes*, Barcelona, June, 1999.
- [52] Vavilin V A, Rytov S V, Lokshina L Y, et al. Description of hydrolysis and acetoclastic methanogenesis as the rate-limiting steps during anaerobic conversion of solid waste into methane. *Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes*, Barcelona, June, 1999.
- [53] 张波, 蔡伟民, 何晶晶. pH 调节方法对厨余垃圾两相厌氧消化中水解和酸化过程的影响[J]. *环境科学学报*, 2006,26 (1):45-49.
- [54] Kalyuzhnyi S, Veeken A, Hamelers B. Two-particle model of anaerobic solid state fermentation [J]. *Water Science and Technology*, 2000, 41 (3): 43-50.
- [55] Sanders W T, Geerink M, Zeeman G, et al. Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates [J]. *Water Science and Technology*, 2000, 41 (3): 17-24.
- [56] Linke B. Kinetic study of thermophilic anaerobic digestion of solid wastes from potato processing [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2006, 30(10):892-896.
- [57] Batstone D J, Keller J, Angelidaki I, et al. (IWA Task Group on Modelling of Anaerobic Digestion Processes). *Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)*. IWA Publishing, London, UK, 2002.
- [58] Blumensaat F, Keller J. Modelling of two-stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No.1(ADM1) [J].*Water Research*,2005,39:171-183.

- [59] Parker W J. Application of the ADM1 model to advanced anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96:1832-1842.
- [60] Kayhanian M. Biodegradability of the organic fraction of municipal solid waste in a high solids anaerobic digester [J]. *Waste Management and Research*, 1995, 13(2):123-136.
- [61] Juanga J P. Optimizing dry anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste [D]. M.S. Thesis, Asian Institute of Technology school of Environment, Resources and Development, Thailand. 2005.
- [62] Bouallagui H, Touhami Y, BenCheikh R, et al. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes [J]. *Process. Biochemistry*, 2005, 40(3-4):989-995.
- [63] Mata-alvarez J, Llabres P, Cecchi F, et al. Anaerobic digestion of the Barcelona central food market organic waste: experimental study [J]. *Bioresource Technology*, 1992, 39(1):39-48.
- [64] 付胜涛, 于水利, 严晓菊. 剩余活性污泥和厨余垃圾续批式混合中温消化试验研究 [J]. *环境污染与防治*, 2006, 28 (5):380-383.
- [65] Davidsson A, Gruvberger C, Christensen T H, et al. Methane yield in source-sorted organic fraction of municipal solid waste [J]. *Waste Management*, 2007, 27 (3):406-414.
- [66] Forster-Carneiro T, Pérez M, Romero L I, et al. Dry-thermophilic anaerobic digestion of organic fraction of the municipal solid waste: Focusing on the inoculum sources [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98:3195-3203.
- [67] Lopes W S, Leite V D, Prasad S. Influence of inoculum on performance of anaerobic reactors for treating municipal solid waste [J]. *Bioresource Technology*, 2004, 94(3):261-266.
- [68] 胡纪萃. 废水厌氧生物处理理论与技术. 北京: 中国建筑工业出版社, 2004.
- [69] Ghosh S, Henry M P, Sajjad A, et al. Pilot-scale gasification of municipal solid waste by high-rate and two-phase anaerobic digestion (TPAD) [J]. *Water Science and Technology*, 2000, 41(3):101-110.
- [70] Nimmrichter R, Kuebler H. Biogas yield of thermophilic and mesophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste. *Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes*. Barcelona, 1999, 369-374.



- [71] 张光明, 王伟. 城市垃圾厌氧消化产酸阶段研究[J]. 中国沼气,1996,14(2):11-14.
- [72] 张波, 徐建波, 蔡伟民. 有机废物厌氧消化过程中氨氮的抑制性影响[J]. 中国沼气, 2003, 21(3):26-28.
- [73] Zinder S H. Methanogenesis: Physiological ecology of methanogens. Ecology, physiology, biochemistry, and genetics [J]. Applied environmental microbiology, 1993, 47:1343-1345.
- [74] Veeken A, Kalyuzhnyi S, Scharff H, et al. Effect of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste [J]. Journal of Environmental Engineering, 2000, 126(12):1076-1081.
- [75] 张波, 史红钻, 张丽丽, 等. pH对厨余废物两相厌氧消化中水解和酸化过程的影响 [J]. 环境科学学报, 2005,25(5):665-669.
- [76] De Baere L. Anaerobic digestion of solid waste: State-of-the-art [J]. Water Science and Technology, 2000,41(3):283-290.
- [77] Verma S. Anaerobic digestion of biodegradable organics in municipal solid wastes [D]. Master Thesis, Columbia University, Department of Earth & Environmental Engineering (Henry Krumb School of Mines) Fu Foundation School of Engineering and Applied Science, New York, USA. 2002.
- [78] 余昆朋. 城市生活垃圾厌氧消化技术进展[J]. 环境卫生工程, 2003,11(11):16-20.
- [79] 吴满昌, 孙可伟, 李如燕. 有机生活垃圾高温干式厌氧处理技术探讨[J]. 能源研究与信息,2005,21(4):187-191.
- [80] De Laclos H F, Desbois S, Saint-Joly C, et al. Anaerobic digestion of municipal solid organic waste:Valorga full-scale plant in Tilburg [J]. Water Science and Technology, 1997,36(6-7):457-462
- [81] Pavan P, Battistoni P, Cecchi F, et al. Two-phase anaerobic digestion of source-sorted OFMSW: performance and kinetic study [J]. Water Science and Technology, 2000,41(3):111-118
- [82] Pavan P, Battistoni P, Mata-Alvarez J, et al. Performance of thermophilic semi-dry anaerobic digestion process changing the feed biodegradability [J]. Water Science and Technology, 2000,41(3):75-81.
- [83] Cecchi F, Mata-Alvarez J, Pavan P, et al. Semi-dry anaerobic digestion of MSW:

- influence of process parameters on the substrate utilization model [J]. *Water Science and Technology*, 1992, 25(7):83-92.
- [84] Mata-Alvarez J, Cecchi F, Pavan P, et al. Semi-dry thermophilic anaerobic digestion of fresh and pre-composted organic fraction of municipal solid waste (MSW): Digester performance [J]. *Water Science and Technology*, 1993, 27(2):87-96.
- [85] 张光明, 王伟. 厌氧消化处理生活垃圾工艺研究[J]. *中国沼气*, 1997,15(2):14-16.
- [86] Weiland P. One- and two-step anaerobic digestion of solid agroindustrial residues [J]. *Water Science and Technology*, 1993, 27(2):145-151.
- [87] Nidal M, Grietje Z, Huub G, et al. Anaerobic stabilisation and conversion of biopolymers in primary sludge-effect of temperature and sludge retention time [J]. *Water Research*, 2004, 38:983-991.
- [88] Hamed M E, Grietje Z, Wilko K P, et al. Effect of temperature and temperature fluctuation on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure [J]. *Bioresource Technology*, 2004, 95:191-201.
- [89] Poggi-Varaldo H M, Valdes L, Esparza-Garcia F, et al. Solid substrate anaerobic co-digestion of paper mill sludge, biosolids, and municipal solid waste [J]. *Water Science and Technology*, 1997, 35(2-3):197-204.
- [90] Kuebler H, Hoppenheidt K, Hirsch P, et al. Full scale co-digestion of organic waste [J]. *Water Science and Technology*, 2000, 41(3):195-202.
- [91] Lin J G, Chang C N, Chang S C, et al. Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by alkaline solubilization [J]. *Bioresource Technology*, 1997, 62(3):85-90.
- [92] Vlyssides A G, Karlis P K. Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2004, 91:201-206.
- [93] Kim M, Ahn Y H, Speece R E. Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion: mesophilic vs thermophilic [J]. *Water Research*, 2002, 36(17):4369-4385.
- [94] Stroot P G, McMahon K D, Mackie R I, et al. Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions I. Digester performance [J]. *Water Research*, 2001, 35(7):1804-1816.
- [95] Karima K, Hoffmann R, Klasson T, et al. Anaerobic digestion of animal waste: Waste strength versus impact of mixing [J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(16):1771-1781.

- [96] Demirekler E, Anderson G K. Effect of sewage-sludge addition on the startup of the anaerobic-digestion of OFMSW [J]. *Environmental Technology*, 1998, 19 (8):837-843.
- [97] Yen H W, Brune D E. Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(1): 130-134.
- [98] Boubaker F, CheikhRidha B. Anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a tubular digester at mesophilic temperature [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(4): 769-774.
- [99] Elango D, Pulikesi M, Baskaralingam P, et al. Production of biogas from municipal solid waste with domestic sewage [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(1):301-304.
- [100] Gomez X, Cuetos M J, Cara J, et al. Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes Conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate [J]. *Renewable Energy*, 2006, 31(2):2017-2024.
- [101] Bolzonella D, Battistoni P, Susini C et al. Anaerobic codigestion of waste activated sludge and OFMSW: the experiences of Viareggio and Treviso plants (Italy) [J]. *Water Science and Technology*, 2006, 53 (8): 203-211.
- [102] Sosnowski P, Wieczorek A, Ledakowicz S. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes [J]. *Advances in Environmental Research*. 2003, 7(3): 609-616.
- [103] Dinsdale R M, Premier G C, Hawkes F R, et al. Two-stage anaerobic co-digestion of waste activated sludge and fruit/vegetable waste using inclined tubular digesters [J]. *Bioresource Technology*, 2000, 72 (2):159-168.
- [104] Lissen S G, Vandevivere P, De Bare L, et al. Solid waste digesters: Process performance and practice for municipal solid waste digestion [J]. *Water Science Technology*, 2001, 44(8):91-102.
- [105] Ten B E. Full scale experience with the BIOCEL process [J]. *Water Science Technology*, 2000, 41(3):299-304.
- [106] Chugh S, Chynoweth D P, Clarke W, et. al. Degradation of unsorted municipal solid waste by leached-bed process [J]. *Bioresource Technology*, 1999, 69(2):103-115.
- [107] De Baere L. Will anaerobic digestion of solid waste survive in the future [J]. *Water Science Technology*, 2006, 53(8):187-194.

## 第二章 有机垃圾典型组分厌氧发酵产甲烷特性及动力学研究

目前，国内外的城市生活有机垃圾厌氧发酵处理研究者们对市场垃圾<sup>[1]</sup>、水果蔬菜垃圾<sup>[2]</sup>、庭院垃圾<sup>[3]</sup>、厨余垃圾<sup>[4-6]</sup>、机械分选有机垃圾<sup>[7]</sup>、源头分选有机垃圾<sup>[8-12]</sup>和原始城市生活有机垃圾<sup>[13-14]</sup>的厌氧发酵产甲烷特性和能力进行了大量的研究。但是，有机垃圾的组成成分复杂多变，通常受地域环境、季节变化、经济发展程度、居民生活习惯、垃圾收集方式等诸多因素的影响，其产气特性存在差异，现有的文献资料缺乏普遍的指导意义。从生化角度来看，构成城市生活有机垃圾的主要成分包括碳水化合物（糖类、淀粉类和纤维素类）、蛋白质类和脂肪类，它们的产甲烷特性相对稳定，通过获取这些类型底物的产甲烷特性及能力，并辅以垃圾组成成分的分析，则可以预测某一特定复杂有机垃圾的产甲烷特性及能力。

本研究选取葡萄糖、大米、土豆、生菜、废纸、猪油、花生油和瘦肉作为典型的糖类、淀粉、膳食纤维、木质纤维素、动物源脂类、植物源脂类和蛋白质类原料，通过生化产甲烷测定实验，确定上述类型底物的生化产甲烷能力，并探寻各种原料在厌氧消化过程中存在的抑制，最后采用一级动力学模型对产甲烷过程进行描述。

### 2.1 材料与方方法

#### 2.1.1 实验原料

实验物料及其特性见表 2-1。将大米、土豆、生菜、瘦肉和废纸在 102℃ 条件下烘干后用食物破碎机粉碎备用，猪油和花生油直接用作发酵原料。厌氧消化污泥取自养猪场沼气池，采用食物垃圾逐步驯化 1 个月，停止产气后，将发酵液用孔径 1mm 的筛网过滤后取滤液作为接种物，它的 pH、氨氮、碱度、VFAs 和 VS 分别为 7.8、450 mg/L、1460 mg/L、429 mg/L 和 3750 mg/L。

表 2-1 实验物料的特性

Table 2-1 Characteristics of different materials

原料	热值 (MJ/kg TS)	VS(%TS)	[C](%TS)	[H](%TS)	[O](%TS)	[N](%TS)
葡萄糖	17.10	99.95	40.0	6.7	53.3	0.0
大米	17.05	99.5	42.63	5.74	50.06	0.89
土豆	16.32	99.5	41.36	5.59	51.16	1.17

生菜	16.67	84.6	42.12	4.84	33.66	3.26
纸张	16.20	99.6	42.52	5.48	49.05	2.53
瘦肉	24.08	94.9	50.97	6.10	23.04	13.11
花生油	38.19	100	76.40	7.90	12.90	0.01
猪油	38.92	100	78.20	10.0	9.00	0.01

### 2.1.2 实验装置及操作

高温生化产甲烷能力测定装置见图2-1。反应瓶放入水浴锅中控制温度为55℃。每个反应器中加入接种剂400 mL，蒸馏水100 mL，发酵原料为10 gVS，反应器中有机质浓度为20 gVS/L。加料后调节pH值在7.0~7.5，然后冲入高纯氮气排出反应器顶部的空气并连通导气管路。整个消化过程直到无气体产出为止。实验过程中每天手动搅拌2次。消化结束后测定发酵液的氨和VFAs浓度。

中温生化产甲烷能力测定装置见图2-1。添加接种物约200 ml。土豆、生菜和花生油进料量为8 gVS，为避免氨氮抑制，瘦肉的进料量相对较少，为5 gVS<sup>[15]</sup>。对于土豆和花生油两种贫氮原料，添加5ml 200 g·L<sup>-1</sup>的NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>溶液补充氮源。进料后补充蒸馏水调节进料总体积为400 ml，然后冲入高纯N<sub>2</sub>排出反应器顶部的空气。试验期间每天搅拌2次,整个消化过程直到无气体产出为止。

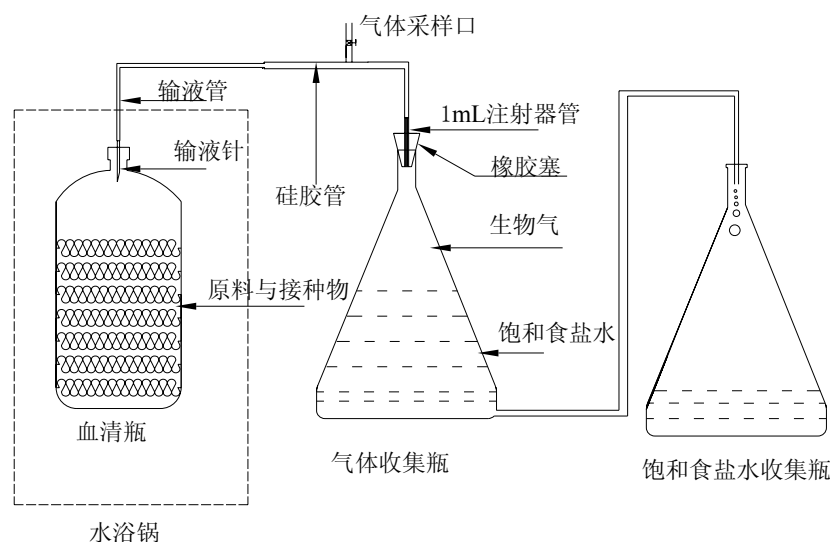


图 2-1 批式厌氧发酵实验装置

Fig.2-1 Laboratory set-up for batch anaerobic fermentation

### 2.1.3 分析测试方法

TS、VS 和 VSS 采用标准方法测定<sup>[16]</sup>;

热值采用 WGR-1 型热值分析仪测定；

C、H、N 和 S 含量采用 Vario EL 元素分析仪测定；

pH 采用雷磁 pHS-3C 型 pH 计测定；

氨氮由 FC-100 型台式氨氮测定仪测定；

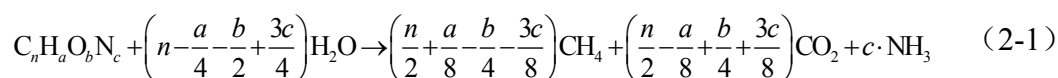
对于液相末端产物，采样后离心（5000 r·min<sup>-1</sup>，0-4℃），取上清液过滤（0.45 μm 过滤器）后采用 HP-6820 型气相色谱测定。色谱柱型号 DB-FFAP（30m × 0.25mm × 0.25μm）；载气 He；进样口温度 250℃，分流比 1:50；FID 检测器温度 300℃；柱箱采用程序升温，初始温度 100℃保持 5min，然后以 10℃/min 的升温速率升到 250℃，保持 12min；

生物气成分（CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub>）由 HP-6890 型气相色谱测定，Porapak Q 不锈钢填充柱，TCD 检测器，载气为 Ar，进样口和检测器温度分别为 100 和 150℃。柱箱采用程序升温，初始温度 40℃，保持 2min，然后以 10℃/min 的升温速率升到 80℃ 并保持 1min。标准气浓度为：CH<sub>4</sub> 60.03%，CO<sub>2</sub> 30.04%，氮气平衡。

## 2.2 结果与讨论

### 2.2.1 生化产甲烷能力

理论产甲烷能力(TMP)指在标准状态下原料完全降解所能获得的最大甲烷体积，通过式 2-1 的 Buswell 方程<sup>[17]</sup>计算得到，每克原料的理论产甲烷能力( $Y_{M,th}$ )可由式 2-2 得到。



$$Y_{M,th} = \frac{1000 \times 22.4 \times \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3c}{8}\right) mlCH_{4STP}}{12n + a + 16b + 14c} \frac{g}{gVS} \quad (2-2)$$

本实验通过原料的 C、H、O 和 N 元素分析求得  $C_nH_aO_bN_c$ ，并结合式 (2-2) 计算出各原料的理论产甲烷率。

通常采用生化产甲烷能力 (BMP) 实验来测定某种有机原料产甲烷能力。生化产甲烷能力指无抑制存在的情况下保证足够长的厌氧消化时间使得垃圾成分中的可生物降解部分全部被降解并转化为甲烷的量。通常，高温 (55℃) 条件下的培

养时间为50天，中温（37℃）条件下的培养时间为100天，无论是高温生化产甲烷能力（TBMP）测定还是中温生化产甲烷能力（MBMP）测定，实验结束依据就是直至产气停止<sup>[18]</sup>。

图 2-2 为高温条件下，接种剂、葡萄糖+接种剂以及扣除接种剂后的实际葡萄糖累积产甲烷量，同理可计算出各种原料的高温和中温生化产甲烷能力，见表 2-2。

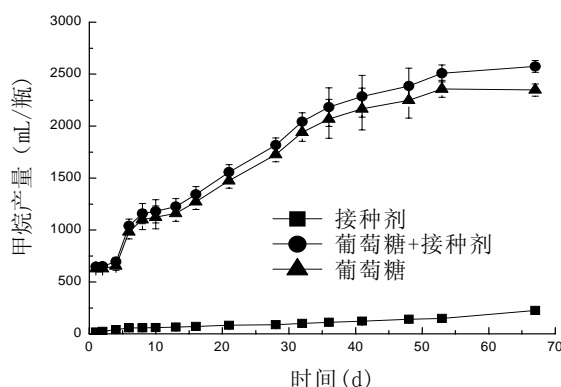


图 2-2 接种剂、葡萄糖+接种剂以及扣除接种剂后的实际葡萄糖累积产甲烷量  
Fig.2-2 Methane production curves for inoculum, glucose +inoculum and only glucose

表 2-2 不同底物的理论产甲烷能力

Table 2-2 Theoretical Methane Potential of different materials

原料	TMP(mL/gVS)	TBMP(mL/gVS)	MBMP(mL/gVS)
葡萄糖	373	241 (64.6%) <sup>a</sup>	-
动物油	960	LCFAs 抑制	-
花生油	879	LCFAs 抑制	698 (79.4%)
瘦肉	505	抑制型稳态	270 (53.5%)
大米	373	210 (56.3%)	-
土豆	351	-	272 (73.3%)
生菜	452	147 (32.6%)	151 (33.4%)
纸张	359	244 (67.9%)	-

<sup>a</sup> 括号内的值为生化产甲烷能力占理论产甲烷能力的百分数

由于在厌氧发酵过程中，微生物的生长代谢会消耗掉一部分有机物；另外，有机物中还会含有惰性物质，该部分不能够微生物降解利用，见图 1-4。因此生化产甲烷能力低于理论产甲烷能力，以本实验中纸张的厌氧消化为例，纸张的理论产甲烷能力为 359mL/gVS，而生化产甲烷能力为 244mL/gVS，仅为理论产甲烷能力的 67.9%。这一结果与 Hansen 等<sup>[19]</sup>以纸袋为原料的实验结果相似，他们测定的生化产甲烷能力约为理论产甲烷能力的 63.1%。Davidsson 等<sup>[10]</sup>的研究结果表明，源头分选的城市生活有机垃圾的生化产甲烷能力为 298~573mL/gVS，为理论产甲烷能

力的 51%~78%。

## 2.2.2 厌氧发酵产甲烷抑制物分析

### 2.2.2.1 挥发性脂肪酸和氨抑制

对于城市生活有机垃圾，厌氧发酵常见的抑制物为 VFAs、氨氮、LCFAs 以及无机盐等<sup>[20]</sup>。VFAs 是水解酸化产物，同时也是产甲烷的底物，长期处于高浓度的 VFAs 会造成“酸中毒”，使发酵液呈明显酸性。氨是含氮原料（如蛋白质和尿素）在降解过程中形成的，高浓度的氨造成“氨中毒”，使发酵液呈明显碱性。Vieitez 等<sup>[21]</sup>指出，当 VFAs 浓度超过 13000 mg/L 时，厌氧消化就停止。在各种挥发性脂肪酸中，丙酸是许多细菌的中间代谢产物，而且被氧化为乙酸的速度最慢，在 VFAs 中毒性最强，产甲烷菌对丙酸的耐受浓度在 1000 mg/L 以下<sup>[22]</sup>。Lay 等<sup>[23]</sup>的实验表明：在 pH 为 6.5~8.5 时，随着氨氮浓度的增加，产甲烷活性降低。产甲烷活性在的氨氮浓度为 1670~3717 mg/L 时明显下降，在 4086~5550 mg/L 时下降 50% ，在 5870~6600 mg/L 时下降到零。

真正起抑制作用的是游离 VFAs 和游离氨，游离 VFAs 和游离氨具有细胞膜自由渗透性，通过被动扩散进入细胞，引起细胞质酸化、质子不平衡以及钾的流失等，从而使细胞功能丧失<sup>[24-26]</sup>。游离 VFAs 和游离氨的浓度均与 pH 有密切联系，见式 2-3 和式 2-4。游离氨占总氨的比例除了与 pH 有关，还与温度有关，温度越高，游离氨占总氨的比例越大。

$$[HA] = \frac{C_T [H^+]}{K_A + [H^+]} \quad (2-3)$$

$$[NH_3] = \frac{K_B C_{Total}}{K_B + [H^+]} \quad (2-4)$$

$[HA]$ 和 $[NH_3]$ 分别为游离 VFAs 和游离氨浓度(mol/L)， $C_T$  和  $C_{Total}$ 分别为总 VFAs 和总氨浓度(mol/L)， $[H^+]$ 为氢离子浓度(mol/L)， $K_A$  和  $K_B$  为 VFAs 和氨的离解平衡常数，温度为 298 K 时的  $pK_A$  和  $pK_B$  分别为 4.8 和 9.25。

由于进行毒性研究的反应器经常在不同的 pH 条件下运行，造成许多作者报道的总 VFAs 和总氨对厌氧消化的抑制浓度不尽相同，因此监测总 VFAs 和总氨时，重点应监测游离 VFAs 和游离氨。游离 VFAs 不仅会抑制产甲烷菌(Methanogens)，



还会抑制产酸菌(Acidogens)，但对产酸细菌的抑制浓度高于对产甲烷菌的抑制浓度。Wang 等<sup>[27]</sup>指出游离 VFAs 的产酸抑制浓度为 2400~3000 mg/L；Kroeker 等<sup>[28]</sup>报道的产甲烷抑制浓度为 30~60 mg/L。游离氨的抑制主要针对产甲烷菌，尤其是乙酸营养型产甲烷菌 (Aceticlastic methanogens)，对氢营养型产甲烷菌 (Hydrogenotrophic methanogens)和产酸菌的抑制作用不明显。游离氨对产甲烷的抑制是可逆和可驯化的，当游离氨稀释到一定程度后产甲烷活性即可恢复；另外，可以通过驯化来提高产甲烷菌对游离氨的耐受浓度。Koster 等观察到游离氨对未驯化产甲烷菌活性 50%的抑制浓度为 50 mg/L<sup>[29]</sup>。根据以上抑制水平，结合式 2-3 和式 2-4，绘制形成厌氧发酵产甲烷抑制区域图，见图 2-3。

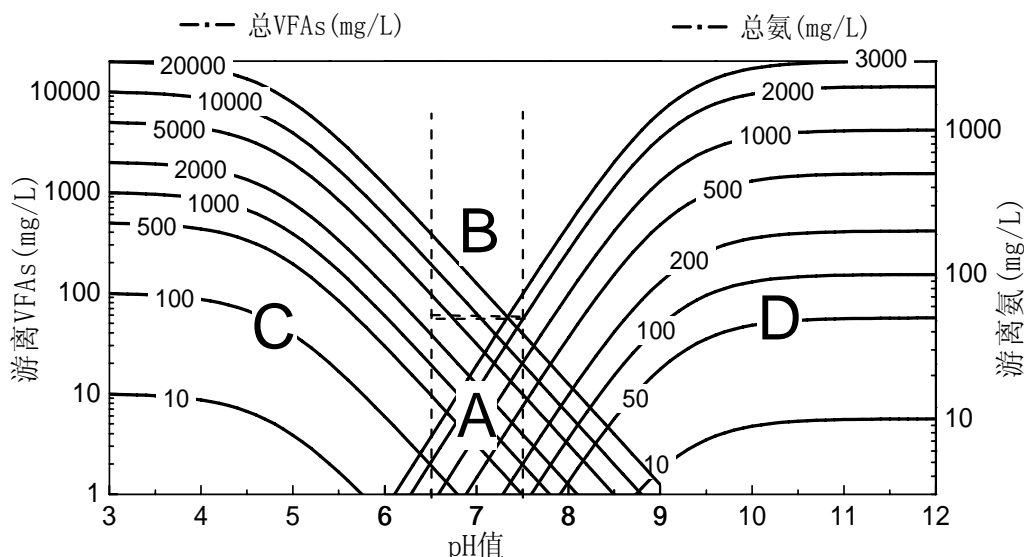


图 2-3 厌氧发酵产甲烷抑制区域图

(A: 产甲烷区域; B: 抑制型稳态; C: 挥发性脂肪酸抑制; D: 氨氮抑制)

Fig.2-3 Inhibitory area for methane production by anaerobic fermentation

(A: Methane production ; B: Inhibited steady state; C: Inhibition of VFAs; D: Inhibition of ammonia)

对于氮含量较高且容易降解的原料，水解酸化过程会同时产生大量的氨和 VFAs，它们和 pH 之间相互作用最终形成一个“抑制型稳态”，此时观察 pH 为中性，处于产甲烷适宜的 pH 范围内，但实际上几乎无甲烷产生，原因在于总氨和总 VFAs 浓度较高，即使 pH 处于中性范围，相应的游离氨和游离 VFAs 浓度也会高于抑制水平，因此，它是一种“亚健康稳态”<sup>[30]</sup>。

表 2-3 为不同原料高温生化产甲烷能力测定结束后的液相产物浓度。在本实验中，葡萄糖、大米、蔬菜和纸张消化结束后，发酵液的总 VFAs 浓度远远低于 13000 mg/L，相应的游离 VFAs 浓度也远远低于 60mg/L。对于毒性最强的丙酸，其浓度

仅为 140~213 mg/L，远远低于 1000 mg/L。氨氮浓度低于 1670 mg/L，相应的游离氨浓度也远远低于 50 mg/L，因此这四种原料的消化没有出现厌氧发酵抑制现象。

表 2-3 TBMP 测定结束后发酵液的 pH、VFA 和氨氮浓度

Table 2-3 pH、VFAs and ammonia concentration of different materials at the end of TBMP tests

发酵原料	pH	乙酸 (%)	丙酸 (%)	异丁酸 (%)	丁酸 (%)	异戊酸 (%)	总 VFAs (mg/L)	氨氮 (mg/L)
空白	7.65	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	389	770
葡萄糖	7.55	23.7	6.3	30.8	31.3	7.9	2545	847
猪油	6.61	19.4	0.0	40.2	30.8	9.7	1879	583
花生油	6.42	20.9	6.3	34.6	28.7	9.3	2207	499
瘦肉	7.32	30.4	15.9	11.9	21.4	17.3	15800	13892
大米	7.97	21.7	9.2	34.6	26.1	8.4	2223	1477
蔬菜	7.78	22.0	9.4	34.1	26.1	8.3	2256	1652
纸张	8.33	21.4	9.0	34.9	26.3	8.4	2196	1171

瘦肉产气结束后，消化液的总 VFA 浓度均超过 15000 mg/L，形成强烈的“酸中毒”。表现出的消化性能为：较高的酸化率（86.6%），但生物气转化率较低（6.5%），VFAs 残余率为 80.1%（见表 2-4）。同时，发酵液中的氨氮浓度高达 13892 mg/L，远远超过 1670 mg/L，相当于 Lay 提出的完全抑制产甲烷活性时最高氨氮浓度的 2 倍，造成严重的氨氮抑制。然而，发酵液的 pH 值仍为 7.32，貌似在正常的产甲烷 pH 范围内，但甲烷产量极低，此时的消化过程处于典型的“抑制型稳态”。因此，在处理城市生活有机垃圾时，应选择合适的 C/N 比，避免形成“抑制型稳态”，厌氧消化适宜的 C/N 为 20:1~30:1。

与高温生化产甲烷能力测定实验相比，在中温生化产甲烷能力测定实验中，瘦肉经过 1.6 天的延滞期后，厌氧发酵能够正常进行。这是由于后者的原料浓度（12.5 gVS/L）低于前者的原料浓度（20 gVS/L），避免形成“抑制型稳态”。

表 2-4 各种原料高温厌氧消化性能

Table 2-4 Anaerobic thermophilic digestion performance of different materials

发酵原料	VS 去除率 (%)	VFA 残余率 <sup>a</sup> (%)	生物气转化率 <sup>b</sup> (%)	酸化率 <sup>c</sup> (%)
葡萄糖	81.8	11.0	61.3	72.3
猪油	22.5	7.6	3.9	11.5
花生油	37.9	9.3	0.7	10.0
瘦肉	67.3	80.1	6.5	86.6
大米	85.6	9.4	55.7	65.1
蔬菜	62.2	9.4	36.3	45.7

纸张	81.5	9.2	68.1	77.3
----	------	-----	------	------

- a: VFA 残余率指消化结束后发酵液的 VFA 总质量占加入的 VS 总质量的百分数;  
b: 生物气转化率指生成的气体质量占加入的 VS 总质量的百分数, 生成的气体以甲烷和二氧化碳计算;  
c: 酸化率为生物气转化率与 VFA 残余率之和。

### 2.2.2.2 长链脂肪酸抑制

从表 2-4 可以看出, 猪油和花生油厌氧消化的酸化率仅为 11.5%和 10%, 且 VS 去除率较低, 说明仅有少部分的原料被微生物降解。结合表 2-3 和图 2-3 可以看出, 游离 VFAs 和游离氨浓度远远低于抑制水平, 说明造成高温厌氧消化受阻的原因不是 VFAs 和氨氮抑制。

脂类及长链脂肪酸类原料的厌氧消化抑制通常是由 LCFAs 造成的<sup>[31-33]</sup>。由于 LCFAs 与厌氧菌的细胞壁很相似, LCFAs 通过吸附到细胞壁或细胞膜上, 影响细胞膜的传输功能, 对厌氧菌形成强烈的抑制, 甚至破坏菌体细胞膜的结构直接杀死厌氧微生物, 因此, 受 LCFA 抑制的产甲烷活性短期内不能恢复, 更不会产生对 LCFA 的适应性。另外, LCFAs 吸附到微生物上形成颗粒污泥薄层并上浮或洗出, 使得微生物不能良好地与底物接触, 从而影响原料的降解。表 2-5 列出了不同的 LCFAs 对来源于上流式厌氧污泥床 (UASB) 和膨胀颗粒污泥床 (EGSB) 厌氧颗粒污泥的最大比产甲烷活性产生 50%抑制的浓度 (IC<sub>50</sub>)。从表 2-5 可以看出庚酸、癸酸和油酸的 IC<sub>50</sub> 值较小, 表明三种 LCFA 的毒性较大。在厌氧微生物群落中, 各厌氧微生物菌群都受到 LCFA 不同程度的抑制。食乙酸产甲烷菌和产氢产乙酸菌受到 LCFA 的抑制较严重, 利用甲酸和利用氢气的甲烷菌受到的抑制程度较小。

表2-5 不同LCFAs对UASB和EGSB反应器厌氧颗粒污泥的IC<sub>50</sub>值<sup>[34]</sup>  
Table 2-5 IC<sub>50</sub> of LCFAs on anaerobic granular sludge from UASB and EGSB

LCFAs	UASB反应器颗粒污泥	EGSB反应器颗粒污泥
庚酸(C <sub>7:0</sub> )	3.9	7.1
壬酸(C <sub>9:0</sub> )	5.8	10.5
辛酸(C <sub>8:0</sub> )	5.6	9.3
癸酸(C <sub>10:0</sub> )	1.9	7.2
月桂酸(C <sub>12:0</sub> )	4.6	6.7
十四烷酸(C <sub>14:0</sub> )	8.8	11.8
油酸(C <sub>18:1</sub> )	3.9	6.5

与高温厌氧消化相比, 花生油的中温厌氧消化, 经过一段延滞期后开始稳定产甲烷, 这说明温度是影响 LCFAs 抑制的重要因素。由于菌体细胞膜中饱和脂肪酸

(SLCFA)和不饱和脂肪酸(ULCFA)的比例受温度的影响,饱和度(SLCFA / ULCFA)是决定细胞膜流动性的关键因素。LCFAs 的存在会降低饱和度而增加细胞膜的流动性和渗透性使细胞分解,而温度的升高会加剧这种毒性作用。大量研究结果均表明高温条件下的 LCFAs 抑制性比中温和低温条件下的抑制性强<sup>[32,36-38]</sup>。因此,在处理含脂类和 LCFAs 的有机垃圾原料时,采用中温厌氧发酵工艺利于系统的稳定运行。

### 2.2.3 中温厌氧发酵动力学

#### 2.2.3.1 产气动力学

对于批式厌氧消化产甲烷过程一般采用修正 Gompertz 方程来拟合累积产甲烷曲线<sup>[35]</sup>,典型的曲线形状为“S”型,即存在拐点,见图 2-5。

$$M = P \times \exp \left\{ - \exp \left[ \frac{R_m \times e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (2-5)$$

$M$  为  $t$  时刻的累积甲烷产量(mL/gVS),  $P$  为最终甲烷产量(mL/gVS),  $R_m$  为最大产甲烷速率(mL/(d·gVS)),  $\lambda$  为延滞期(d)。  $P$ 、 $R_m$  和  $\lambda$  可以通过批式厌氧消化实验数据拟合得到。

方程 2-5 描述的是累积产甲烷动力学,而用于描述产甲烷速率  $v$  的动态动力学则可以通过对方程 2-5 微分得到:

$$v(t) = \frac{dM(t)}{dt} = R_m \exp \left\{ 2 + \frac{R_m e}{P} (\lambda - t) - \exp \left[ \frac{R_m e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (2-6)$$

根据  $\frac{dv}{dt} = 0$  和公式 6, 得到与  $v_{\max}$  相对应的时间  $t_{\max}$  :

$$t_{\max} = \lambda + \frac{P}{R_m e} \quad (2-7)$$

不同原料中温厌氧发酵的甲烷累积产量经修正 Gompertz 方程拟合后见图 2-4, 产甲烷速率曲线见图 2-5, 相应的模型参数见表 2-6, 其中  $T_{80}$  为未经驯化条件下  $M$  达 80%  $P$  的时间,  $T'_{80}$  为经过驯化(即扣除  $\lambda$ )后  $M$  达 80%  $P$  的时间。可以看出, 土豆和瘦肉的最终甲烷产量和最大产甲烷速率相近。花生油的最终甲烷产量远远高于其它三种, 但它的最大产甲烷速率最低。除了土豆, 其它三种原料的拟合曲线均

呈现出“S”型，其中花生油最具典型性。根据  $T_{80}$  和  $T'_{80}$ ，建议淀粉类、纤维类、蛋白质类和脂类原料经过驯化后的中温厌氧消化停留时间分别为 8、9、7 和 47 天。

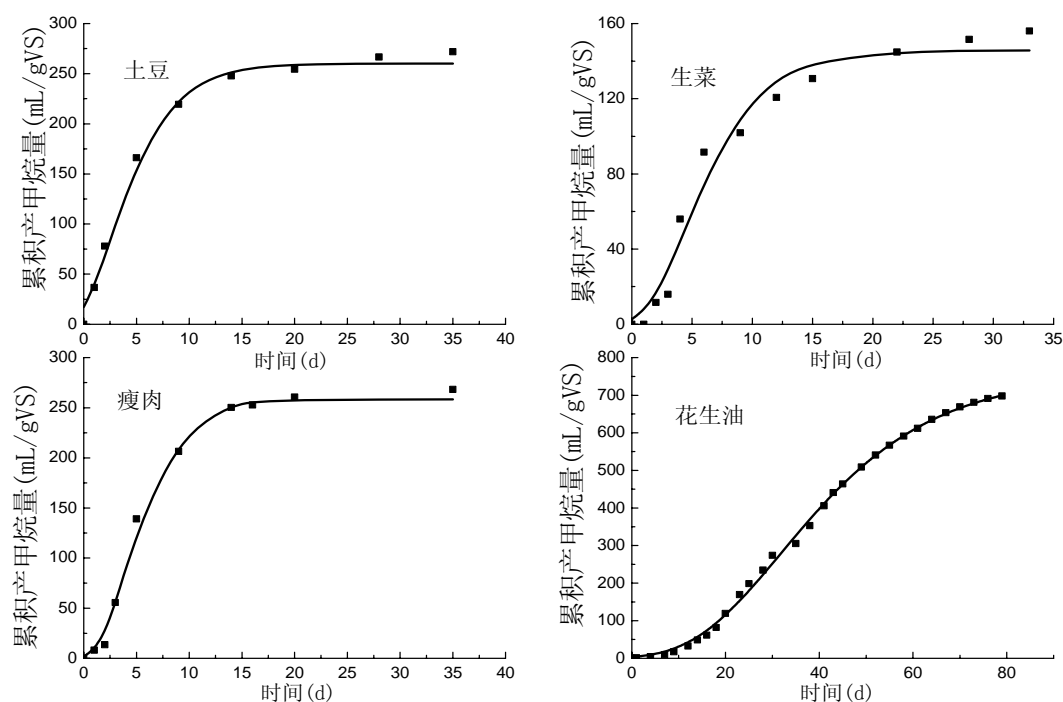


图 2-4 不同原料中温厌氧发酵累积产甲烷量与修正 Gompertz 方程拟合曲线

Fig.2-4 Cumulative methane productions and modified Gompertz equation fit curves for anaerobic mesophilic digestions of different material

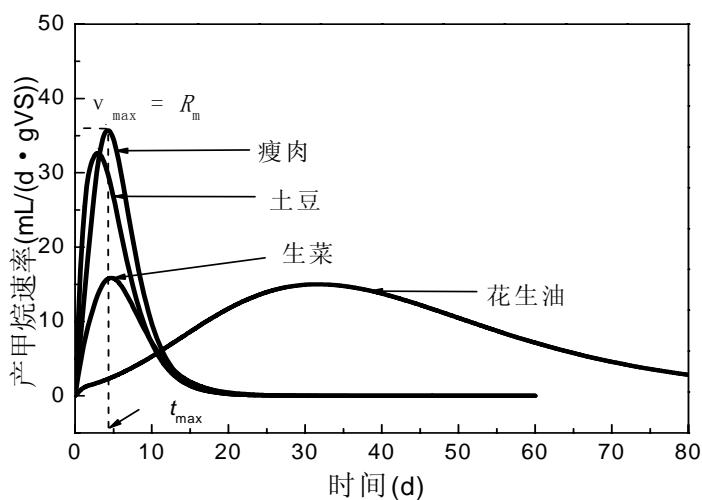


图 2-5 不同原料中温厌氧消化过程的产甲烷速率拟合曲线

Fig.2-5 Methane production rate fit curves for anaerobic mesophilic digestions of different material

表 2-6 修正 Gompertz 方程的模型参数

Table 2-6 Model parameters of modified Gompertz equation

参数	土豆	生菜	瘦肉	花生油
$P(\text{mL/gVS})$	260.1	145.7	258.4	757.2
$R_m(\text{mL}/(\text{d}\cdot\text{gVS}))$	33.3	16.1	36.6	15.0

$\lambda(\text{d})$	0	1.3	1.6	13.1
$R^2$	0.995	0.987	0.997	0.999
$t_{\max}(\text{d})$	2.9	4.6	4.2	31.7
$T_{80}(\text{d})$	7.2	9.6	8.1	59.7
$T'_{80}(\text{d})$	7.2	8.3	6.5	46.6

### 2.2.3.2 厌氧发酵一级动力学

在 1.3.3.3 节中,我们提到一级动力学是用于描述复杂有机质厌氧消化最简单的模型,不仅可以描述水解过程,当底物的降解和产甲烷达到平衡时(即没有中间产物积累)时,还可以描述整个厌氧发酵产甲烷过程:

$$G(t) = G_{\infty} [1 - \exp(-kt)] \quad (2-8)$$

$G_{\infty}$ 为最终甲烷产量,  $G$ 为  $t$ 时刻的累积甲烷产量,  $k$ 为速率常数。

有机垃圾厌氧发酵的主要中间产物是 VFAs 和氢气,对于土豆、生菜和瘦肉三种原料的厌氧消化,启动阶段(0~2天)的总 VFAs 浓度小于  $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,气相中氢气浓度低于 0.2%,随后总 VFA 浓度稳定在  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,气相中无氢气生成;对于花生油,整个厌氧消化过程的总 VFA 浓度始终在  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,且无氢气生成。从以上分析可以说明,所有原料的厌氧消化过程均没有中间产物的积累,产甲烷速率可以直接反映底物的降解(水解)速率。

一级动力学方程是一个上凸曲线函数(见图 1-5),当用该方程求解底物降解速率常数  $k$ 时,不允许将延滞期包含在内。因此,对于没有延滞期的厌氧消化,一级动力学方程完全适用;对于存在明显延滞期的厌氧消化,仅适用于延滞期以后的阶段。因此除土豆外,均从延滞期结束后的时刻作为动力学方程的时间零点,一级动力学方程曲线(见图 2-6)拟合求得的底物降解速率常数见表 2-7。可以看出,淀粉类原料和蛋白质类原料的降解速率相近,纤维素类原料其次,降解最慢的为脂类原料。本实验结果与 Christ 等<sup>[39]</sup>报道的碳水化合物、蛋白质和脂类的水解速率常数相似,可以充分说明,一级动力学方程不仅适用于降解过程的水解阶段,还适用于没有中间产物抑制的整个厌氧发酵产甲烷过程。

表 2-7 一级动力学方程参数

	土豆	生菜	瘦肉	花生油
$G_{\infty} / \text{mL}\cdot\text{gVS}^{-1}$	268.4	154.4	270.6	976.6
$k / \text{d}^{-1}$	0.183	0.147	0.190	0.020

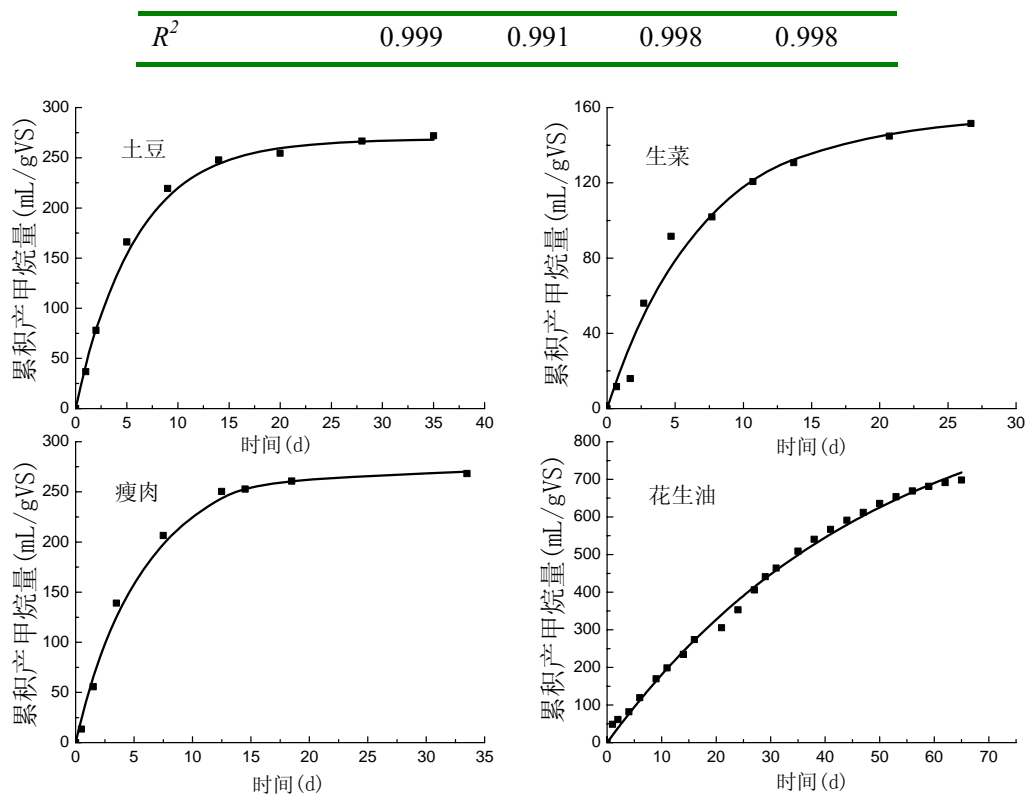


图 2-6 不同原料中温厌氧消化一级动力学方程曲线

Fig. 2-6 First-order kinetics equation curves for anaerobic mesophilic digestions of different material

## 2.3 本章小结

(1) 综合高温和中温厌氧发酵产甲烷实验结果，糖和淀粉类碳水化合物的生化产甲烷能力为 260 mL/gVS，纤维素，粗纤维、蛋白类和脂类分别为 244，145、258、757 mL/gVS。淀粉类、粗纤维、蛋白类和脂类的中温厌氧消化降解速率常数分别为 0.183、0.147、0.190 和 0.020  $d^{-1}$ 。

(2) 氮含量较高的原料在厌氧消化过程中，容易产生大量的挥发性脂肪酸和氨氮，使发酵过程形成“抑制型稳态”，抑制甲烷生成，在实际应用中，应调节适宜的 C/N。

(3) 脂类原料在厌氧消化过程中，容易导致长链脂肪酸抑制，且高温条件下的抑制性比中温条件的强。在处理油脂类含量较高的有机垃圾时，尤其是餐饮业垃圾，降低油脂类物质的含量是必不可少的预处理环节，同时，建议采用中温厌氧消化。

(4) 对于纤维素类、蛋白质类和脂类原料的厌氧消化，接种物必须经过驯化以缩短延滞期。对于富含淀粉类、蛋白质类和蔬菜类的城市生活有机垃圾中温厌氧消化，建议停留时间为 8 天；对于脂类成分较多的有机垃圾，建议停留时间为 47 天。

## 参考文献

- [1] Mata-Alvarez J, Viturtia A, Llabres-Luengo P, et al. Anaerobic digestion of the Barcelona central market organic waste: experimental study [J]. *Bioresource Technology*, 1993, 39:39-48.
- [2] Bouallagui H, Touhami Y, BenCheikh R, et al. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes [J]. *Process. Biochemistry*, 2005, 40(3-4):989-995.
- [3] Krzystek L, Ledakowicz S, Kahle H J et al. Degradation of household biowaste in reactors [J]. *Journal of Biotechnology*, 2001, 92(2):103-112.
- [4] Zhang R, El-Mashad H M, Hartman K, et al. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(4):929-935.
- [5] 王星, 王德汉, 徐菲. 矿物材料对餐厨垃圾厌氧消化的影响研究[J]. *环境科学学报*, 2006,26(2):256-261.
- [6] Rao M S, Singh S P. Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW: kinetic studies and gas yield-organic loading relationships for process optimization [J]. *Bioresource Technology*, 2004, 95(2):173-185.
- [7] Bolzonella D, Pavan P, Mace S, et al. Dry anaerobic digestion of differently sorted organic municipal solid waste: a full-scale experience [J]. *Water Science and Technology*, 2006, 53(8):23-32.
- [8] Jansen J L C, Spliid H, Hansen T L, et al. Assessment of sampling and chemical analysis of source separated organic household waste [J]. *Waste Management*, 2004, 24(6):541-549.
- [9] Hansen T L, Jansen J L C, Davidsson Å, et al. Effects of pre-treatment technologies on quantity and quality of source-sorted municipal organic waste for biogas recovery [J]. *Waste Management*, 2007, 27(3):398-405.
- [10] Davidsson Å, Jansen J L C, Gruvberger C, et al. Methane yield in the source-sorted organic fraction of municipal solid waste [J]. *Waste Management*, 2007,27(3):406-414.
- [11] Bolzonella D, Innocenti L, Pavan P, et al. Semi-dry-thermophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solids waste: focusing on the start-up phase [J]. *Bioresource Technology*, 2003, 86(2): 123-129.
- [12] Bolzonella D, Pavan P, Mace S, et al. Dry anaerobic digestion of differently sorted organic



- municipal solid waste: a full-scale experience [J]. *Water Science and Technology*, 2006,53(8):23-32.
- [13] Silvey P, Pullammanappallil P C, Blackall L, et al. Microbial ecology of the leach bed anaerobic digestion of unsorted municipal solid waste [J]. *Water Science and Technology*, 2000, 41 (3): 9-16.
- [14] Juanga J P. Optimizing dry anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste [D]. M.S. Thesis, Asian Institute of Technology school of Environment, Resources and Development, Thailand. 2005.
- [15] Lay J J, Li Y Y, Noike T, et al. Analysis of environmental-factors affecting methane production from high solids organic waste [J]. *Water Science and Technology*, 1997, 36(6-7): 493-500.
- [16] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998:536-537.
- [17] Buswell A M, Muller H F. Mechanics of methane fermentation [J]. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 195,44 (3):550-559
- [18] Hansen T L, Schmidt J E, Angelidaki I, et al. Method for determination of methane potentials of solid organic waste [J]. *Waste Management*, 2004,24(4): 393-400.
- [19] Hansen T L, Schmidt J E, Angelidaki I, et al. Method for determination of methane potentials of solid organic waste [J]. *Waste Management*, 2004,24(4): 393-400.
- [20] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. et al., Inhibition of anaerobic digestion process: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 4044-4064
- [21] Vieitez E R, Ghosh S. Biogasification of solid waste by two-phase anaerobic fermentation [J]. *Biomass and Bioenergy*, 1999, 16(5):299-309.
- [22] Hanaki K, Hirunmasuwan S, Matsuo T. Protection of methanogenic bacteria from low pH and toxic materials by immobilization using polyvinyl alcohol [J]. *Water Research*, 1994, 28(4):877-885.
- [23] Lay J J, Li Y Y, Noike T, et al. Analysis of environmental-factors affecting methane production from highsolids organic waste [J]. *Water Science and Technology*, 1997, 36 (6-7): 493-500.
- [24] Anderson G K, Donnelly T, Mckeown K J. Identification and control of inhibition in the anaerobic treatment of industrial wastewater[J]. *Process Biochemistry*, 1982, 17(4):28-32.

- [25] Baronofsky J J, Schreurs W J A, Kashket E R. Uncoupling by acetic acid limits growth of and acetogenesis by *Clostridium thermoaceticum* [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1984, 48(6):1134–1139.
- [26] Gallert C, Bauer S, Winter J. Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 50:495–501.
- [27] Wang G, Wang D I C. Elucidation of growth inhibition and acetic production by *Clostridium thermoaceticum* [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1984, 47(2):294–298.
- [28] Kroeker E J, Schultze D D, Sparling A B, et al. Anaerobic treatment process stability [J]. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 1979, 51:718–727.
- [29] Koster I W and Lettinga G. Ammonium toxicity in anaerobic digestion. *Proceeding of Anaerobic Wastewater Treatment Symposium*[C]. The Netherland, Hague, 1983.
- [30] Angelidaki I, Ahring B K. Thermophilic digestion of livestock waste: the effect of ammonia [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1993, 38: 560–564.
- [31] Rinzema A, Boone M, van Knippenberg K, et al. Bactericidal effect of long chain fatty acids in anaerobic digestion [J]. *Water Environment Research*, 1994, 66:40–49
- [32] Hwu C S, Donlon B and Lettinga G. Comparative toxicity of long chain fatty acid to anaerobic sludges from various origins [J]. *Water science and Technology*, 1996, 34(5-6):351-358.
- [33] Cirne D G, Paloumet X, Björnsson L, Alves M M, et. al. Anaerobic digestion of lipid-rich waste—Effects of lipid concentration [J]. *Renewable Energy*, 2007, 32:965–975
- [34] 周洪波, 陈坚, 赵由才, 周琪. 长链脂肪酸对厌氧颗粒污泥产甲烷毒性研究. *水处理技术*, 2002,28(2):93-97.
- [35] Nopharatana A, Pullammanappallil C P , Clarke W P. Kinetics and dynamic modeling of batch anaerobic digestion of municipal solid waste in a stirred reactor [J]. *Waste Management*, 2007, 27(5):595-603.
- [36] Angelidaki I and Ahring B K. Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion [J]. *Applied Microbiology Biotechnology*, 1992, 37:808-812
- [37] Nosrati M, Shojaosadati S A, Sreerishnan T R, et. al. Inhibition of thermophilic anaerobic digestion of waste food by long chain fatty acids and propionate. *Iranian journal of biotechnology*, 2004, 2(4):261-268.
- [38] 周洪波, 陈坚, 周琪, 赵由才. pH、温度和癸酸对厌氧颗粒污泥产甲烷毒性关系的研究. *生物技术*, 2001, 11(1):30-32
- [39] Christ O, Wilderer P A, Angerhofer R, et al. Mathematical Modelling of the hydrolysis of anaerobic processes [J]. *Water Science and Technology*, 2000,41 (3):61-65.

### 第三章 有机垃圾典型组分厌氧发酵产氢实验研究

在上一章中，有机垃圾进行厌氧发酵处理的目标产物为甲烷。与甲烷相比，氢是一种理想的清洁环境友好型可再生替代燃料，它燃烧后只生成水，没有其它温室气体生成，可以通过燃料电池直接高效地转化为电能。尽管许多细菌能够进行产氢代谢，但是没有氢气从厌氧污泥中释放出来，这是因为在天然的厌氧环境中，除了产氢产酸细菌，还存在氢营养型产甲烷细菌（hydrogenotrophic methanogens）、同型产乙酸细菌（homoacetogenic bacteria）、硫酸盐还原菌（sulfate reducing bacteria）和硝酸盐还原菌（nitrate reducing bacteria），而这些细菌以氢作为还原力进行生长代谢从而迅速消耗氢，见图 3-1。当产氢细菌（如梭菌）遭受到细菌压力（如极端温度和 pH、化学抑制剂、好氧、辐射等）<sup>[1, 2]</sup>时，细菌通过形成芽孢进而自我保护；而耗氢产甲烷菌不能够形成芽孢，当遭受细菌压力时这类细菌会受到抑制或被杀死。因此通过对厌氧污泥（AS）进行预处理可以获得厌氧发酵产氢接种物。

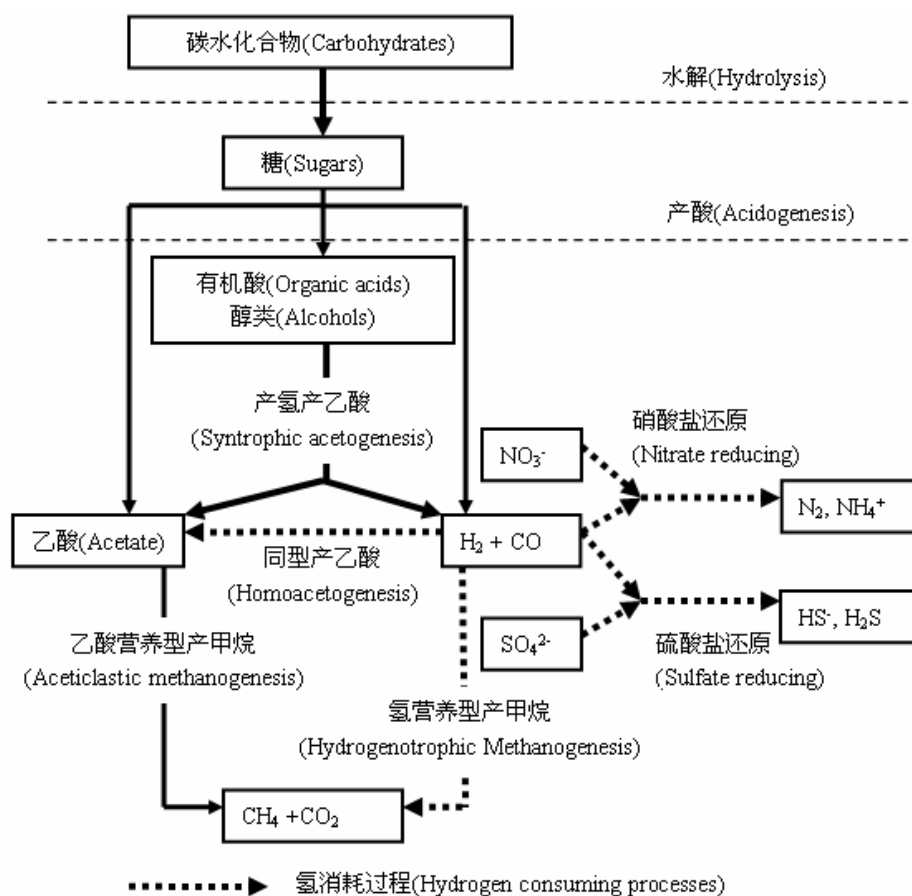


图 3-1 碳水化合物厌氧发酵过程中的氢代谢

Fig. 3-1 Hydrogen role in the anaerobic dark fermentation of carbohydrates

本研究通过中温批式厌氧发酵产氢实验，考察不同预处理方法（酸化、热处理、超声、好氧和冻融）获得的产氢接种物对产氢效率的影响，并确定最佳预处理方法。另外，选取大米、土豆、生菜、瘦肉、猪油、花生油和榕树叶作为淀粉、纤维、蛋白质、动物源和植物源脂类以及木质纤维类原料，考察不同类型底物的产氢特性，并分析不同类型原料厌氧发酵产氢的生化机理。

## 3.1 材料与方法

### 3.1.1 不同预处理厌氧污泥的产氢试验

#### 3.1.1.1 实验原料

采用烘干粉碎后的大米和生菜混合物作为实验原料，原料特性见表 2-1。厌氧污泥来自本实验的有机垃圾厌氧消化反应器。使用前经过孔径 1mm 的筛网过滤以去除碎骨头、砂石等大颗粒难降解物质。过滤后测得厌氧污泥的 pH、TS、VS、氨氮浓度和 VFAs 浓度分别为 7.68, 5.1%, 1.8%, 230 mg/L 和 82 mg/L。

#### 3.1.1.2 厌氧污泥预处理

(1) 酸化 (Acidification): 滴加高氯酸(HClO<sub>4</sub>)到 200mL 厌氧污泥中，直至 pH 降为 3，然后将样品放入 4℃ 冰箱保存 6 h<sup>[3]</sup>。

(2) 加热 (Heating): 将 200mL 厌氧污泥煮沸 30 min<sup>[4]</sup>。

(3) 超声 (Sonication): 利用超声细胞破碎仪进行超声处理 20 min<sup>[5]</sup>。

(4) 好氧 (Aeration): 将 200mL 厌氧污泥放入烧杯中，用空气泵曝气 2 h<sup>[6]</sup>。

(5) 冻融 (Freeze/thawing): 将 200 mL 厌氧污泥放入-17℃ 冰箱冷冻 24 h，然后取出放入 25℃ 水浴锅中解冻 12 h<sup>[7]</sup>。

(6) 原始厌氧污泥: 取 200 mL 厌氧污泥不进行任何处理直接作为产氢发酵接种物。

### 3.1.1.3 实验装置及操作

实验装置同图 2-1。500 ml 的血清瓶作为反应器放入 (37±1) °C 的水浴锅保持恒温。将混合底物(大米粉 5 gVS 和生菜粉 5 gVS)和 200 mL 预处理(或原始)厌氧污泥放入血清瓶中, 添加蒸馏水直至总体积为 400 mL, 反应器原料浓度为 25 gVS/L。进料后向反应器顶部充高纯氮 2 min 以满足厌氧条件。每天手动搅拌两次, 厌氧发酵过程直至停止产气为止。根据产气情况采气样和液样进行分析。

### 3.1.1.4 分析测试方法

分析测试方法见 2.1.3, 用于检测生物气成份的标准气为 H<sub>2</sub> 35.0% CH<sub>4</sub> 15.2%, CO<sub>2</sub> 45.6%, 氮气平衡。

## 3.1.2 不同类型底物的产氢试验

### 3.1.2.1 实验原料

大米、土豆、生菜、瘦肉、植物油和动物油的物料特性见表 2-1, 榕树叶的 VS 为 85.9%, 榕树叶(干重)的[C]、[H]、[O]和[N]含量分别为 45.34%、4.98%、34.48%和 0.36%。将大米、土豆、生菜、瘦肉和榕树叶用食物破碎机粉碎后备用, 猪油和花生油直接用作发酵原料。AS 来自本实验的有机垃圾厌氧消化反应器。使用前经过孔径 1mm 的筛网过滤以去除碎骨头、砂石等大颗粒难降解物质。将过滤液煮沸 30 min 作为厌氧发酵产氢接种物。

### 3.1.2.2 实验装置及操作

实验装置同图 2-1。除瘦肉外所有底物的进料量为 8 gVS, 为了避免氨氮抑制, 瘦肉的进料量为 5 g, 接种量为 200 mL。对于贫氮原料(大米、土豆、猪油、花生油和榕树叶), 添加 5ml 200g/L 的 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 溶液补充氮源。补充蒸馏水调节反应器原料浓度为 20 gVS/L (瘦肉为 12.5 gVS/L)。添加 2 mol/L HCl 调节初始 pH 至 5.5<sup>[8,9]</sup>。进料后向反应器顶部充高纯氮 2 min 以保证厌氧条件。每天手动搅拌两次, 厌氧发酵过程直至停止产气。

## 3.2 结果与讨论

### 3.2.1 厌氧污泥预处理方法对产氢的影响

#### 3.2.1.1 不同预处理厌氧污泥的产氢能力

图 3-2 为不同预处理厌氧污泥的累积产气、产氢和产甲烷量。酸化处理的厌氧污泥几乎没有产生气体,这是因为高氯酸的添加使 pH 降至较低水平(低于 5.0)从而抑制了产氢细菌。加热处理的厌氧污泥产生气体最多,主要为氢气和二氧化碳,在整个厌氧发酵过程中没有检测到甲烷生成,氢气含量为 45%~62%。其它三种预处理和原始未处理厌氧污泥的产气量和气体成分相似,除了有氢气和二氧化碳,还检测到甲烷。反应器中的氢气浓度先增加而后降低,超声处理、好氧处理、冻融处理和原始厌氧污泥的最高氢气浓度分别为 36%、42%、34%和 28%。相反,反应器顶部气相中的甲烷浓度逐步增加。氢气的减少可能与甲烷的生成有直接的联系,因为氢营养型产甲烷菌能够利用氢气生成甲烷,见式 3-1。然而,同型产乙酸菌也能够利用氢产乙酸,见式 3-2,因此,氢消耗的原因还需进一步确认。



5 种预处理和原始厌氧污泥的氢气产率由高到低的顺序依次为:加热处理 (95.7 mL/gVS)、冻融处理 (20.7 mL/gVS)、好氧处理 (18.4 mL/gVS)、超声处理 (18.3 mL/gVS)、原始未处理 (15 mL/gVS)、酸化处理 (0.6 mL/gVS)。冻融处理、好氧处理、超声处理和原始厌氧污泥的甲烷产率为 5.6~6.6 mL/gVS。结果表明,加热处理是厌氧污泥作为产氢接种物的最佳预处理方式,它能够有效杀死或是失活产甲烷菌,同时促进生成并保留产氢细菌的芽孢。

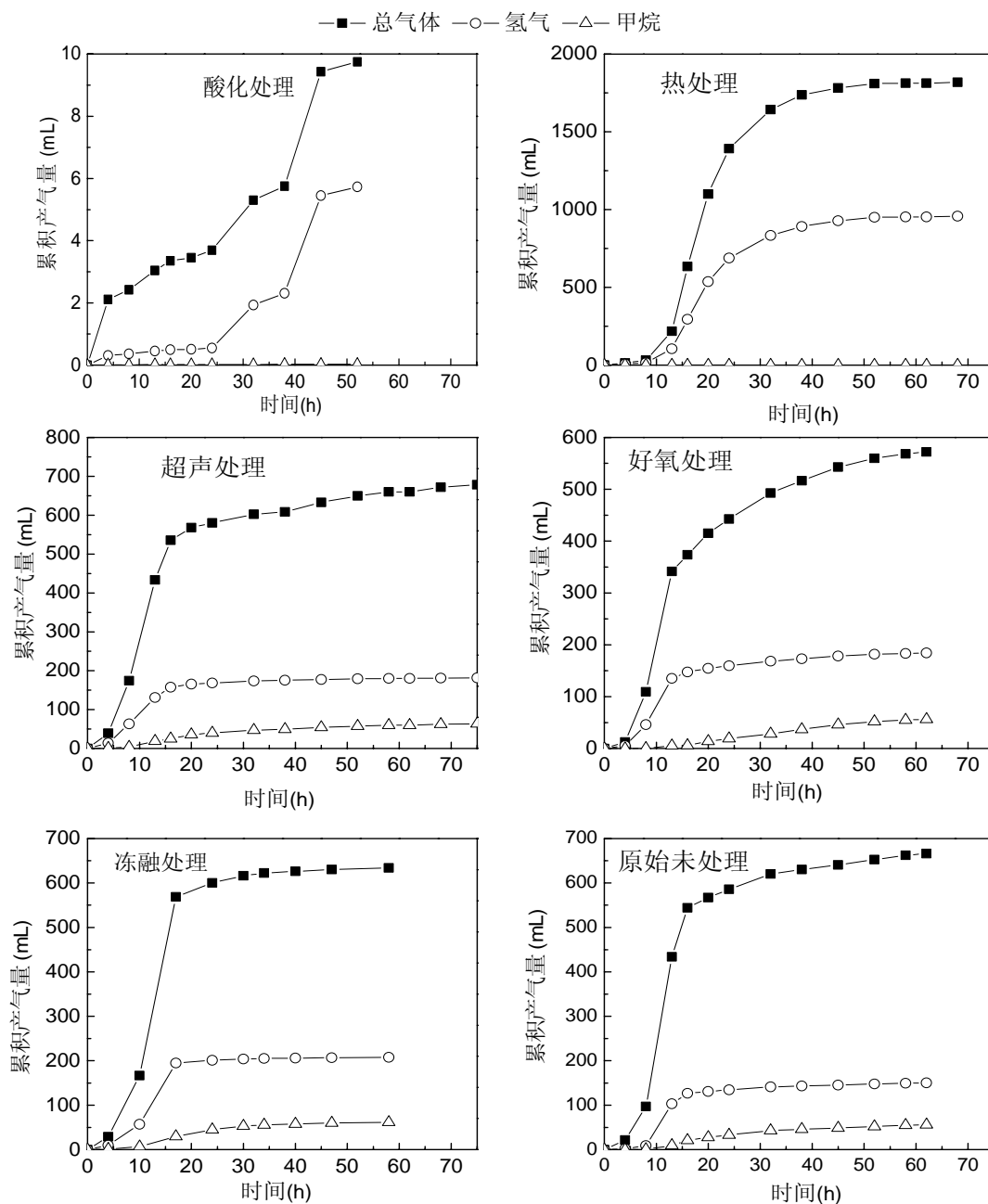


图 3-2 累积产气量、产氢量和产甲烷量

Fig.3-2 Cumulative total gas, hydrogen and methane productions

### 3.2.1.2 不同预处理厌氧污泥的产氢动力学

与批式厌氧发酵产甲烷过程相似，批式厌氧发酵产氢过程也可以用修正 Gompertz 方程来描述<sup>[10]</sup>：

$$H(t) = P \exp \left\{ -\exp \left[ \frac{R_m e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\}, \quad (3-3)$$

$H(t)$  为  $t$  时刻的累积产氢量(mL)， $P$  为最大产氢能力 (mL)， $R_m$  为最大产氢速

率(mL/h),  $e = 2.71828$ ,  $\lambda$  为延滞期(h),  $t$  为时间(h)。  $P, R_m$  和  $\lambda$  的值可以利用实验累积产甲烷数据通过 Curve Expert(version 1.3)进行指数回归分析拟合得到。

同理, 式 3-4 用于描述产氢速率  $v$  的动态动力学:

$$v(t) = \frac{dH(t)}{dt} = R_m \exp \left\{ 2 + \frac{R_m e}{P} (\lambda - t) - \exp \left[ \frac{R_m e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (3-4)$$

以  $v_{\max}$  相对应的时间  $t_{\max}$  为:

$$t_{\max} = \lambda + \frac{P}{R_m e} \quad (3-5)$$

图 3-3 为不同预处理厌氧污泥累积产氢的修正 Gompertz 方程曲线。模型参数  $P, R_m$  和  $\lambda$  见表 3-1。图 3-4 为不同预处理厌氧污泥的产氢速率曲线。加热处理厌氧污泥的产氢发酵延滞期为 11 小时, 大于其它预处理方式的延滞期。这说明加热处理能够有效杀死微生物细胞 (包括产氢细菌和产甲烷细菌), 并促进产氢细菌形成芽孢。当加热处理厌氧污泥用作产氢接种物时, 产氢细菌需要一段时间完成从芽孢到细胞的生长。相反, 由于其它 3 种预处理不能彻底杀死微生物细胞 (包括产氢细菌和产甲烷细菌), 因此延滞期较短, 但是厌氧发酵经过一段延滞期后会生成甲烷。

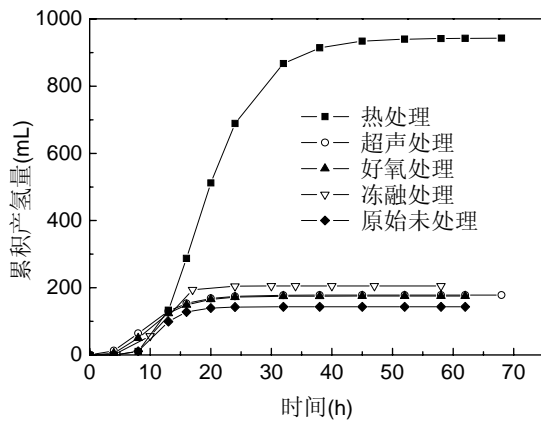


图 3-3 累积产氢量修改 Gompertz 方程曲线  
Fig.3-3 Modified Gompertz equation fitting curves for cumulative hydrogen production

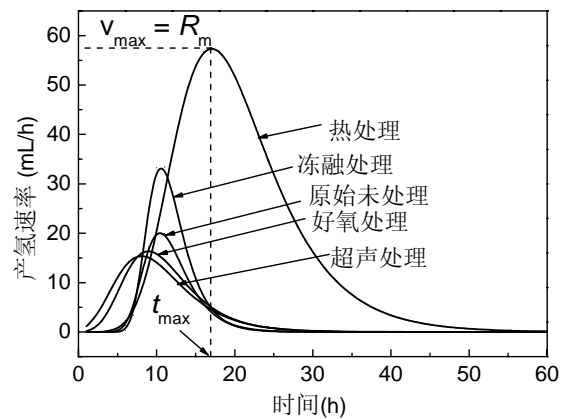


图 3-4 厌氧发酵产氢速率曲线  
Fig.3-4 Hydrogen production rate curves for six anaerobic fermentations

表 3-1 修正 Gompertz 方程参数

Table 1 - Modified Gompertz equation parameters for five anaerobic fermentations

预处理	$P$ (mL)	$P_s$ (mL/gVS)	$R_m$ (mL/h)	$R_{ms}$ [mL/(gVS-h)]	$\lambda$ (h)	$R^2$	$t_{\max}$ (h)
-----	-------------	-------------------	-----------------	--------------------------	------------------	-------	-------------------



加热处理	942.7	94.27	57.6	5.76	11.0	0.9991	17.0
超声处理	178.6	17.86	15.5	1.55	3.8	0.9988	8.0
好氧处理	175.3	17.53	16.5	1.65	5.0	0.9940	8.9
冻融处理	205.1	20.51	34.2	3.42	8.3	0.9991	10.5
原始未处理	143.6	14.36	20.5	2.05	7.8	0.9967	10.4

### 3.2.1.3 不同预处理厌氧污泥的产氢副产物分析

6 组厌氧发酵产氢过程的中间代谢物浓度见图 3-5。所有厌氧发酵过程均没有检测到戊酸的生成。主要代谢产物为乙酸和丁酸，两者之和占总 VFAs 的 90%以上。由于极低 pH 的抑制，酸处理 AS 仅产生了少量的 VFAs。

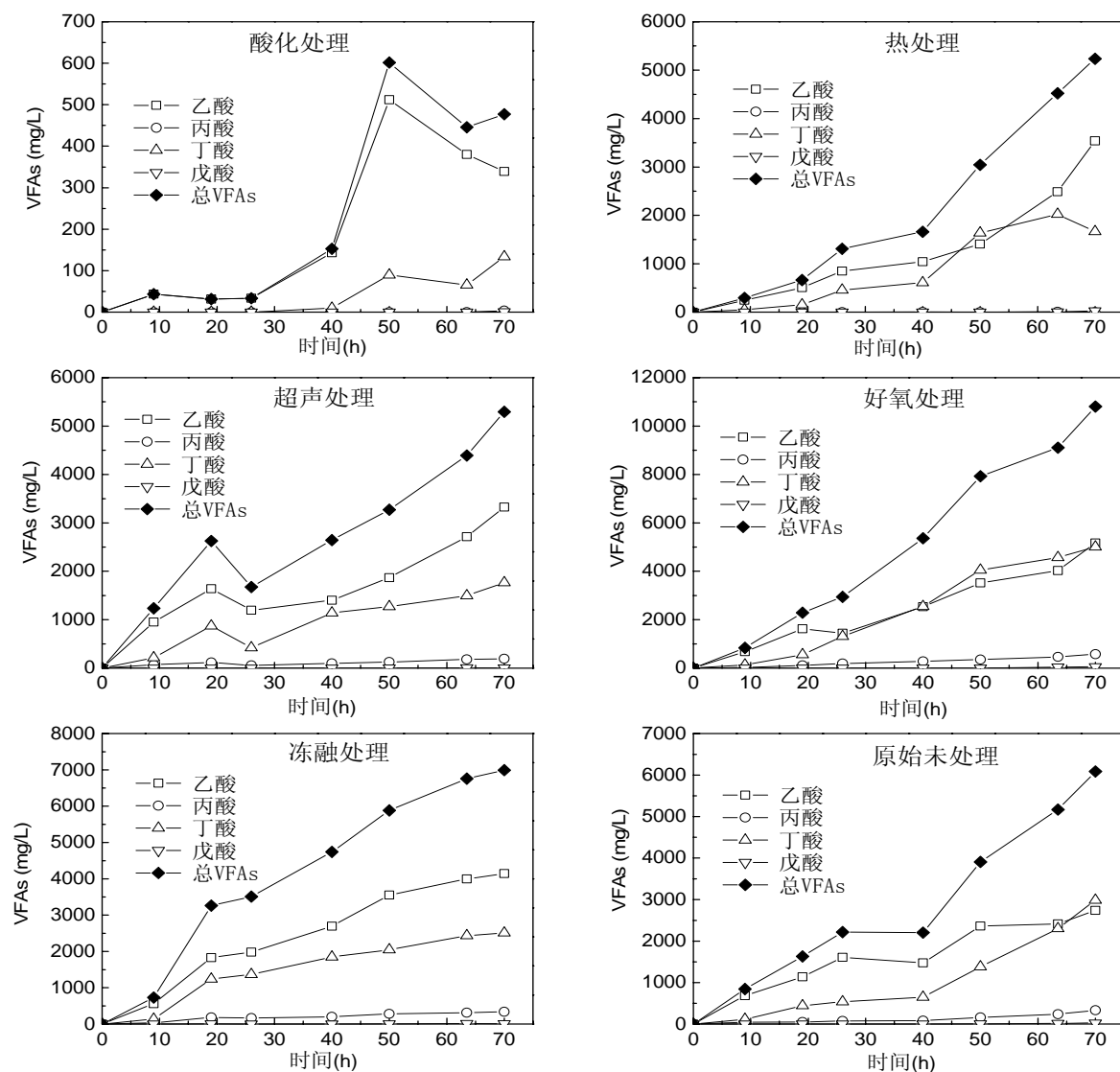


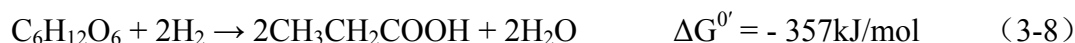
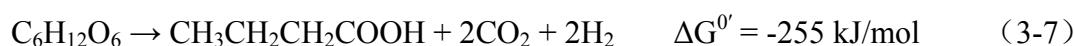
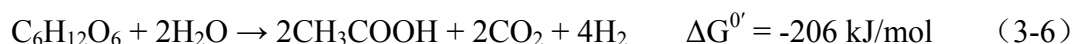
图 3-5 六种接种物厌氧产氢发酵的代谢副产物

Fig.3-5 Intermediate metabolites concentration profiles for six anaerobic fermentations

一般来讲，厌氧发酵产氢伴 VFAs 和醇类等副产物生成，因此，VFAs 的浓

度可以作为产氢量的间接指示剂<sup>[11]</sup>。但在本实验中，加热处理厌氧污泥的氢气产率最高，但是好氧处理 AS 的 VFAs 产量最大，这是由于 6 种产氢接种物的微生物群落以及发酵类型不一样。对于加热处理厌氧污泥，发酵类型是产氢产酸发酵；而对于其它预处理厌氧污泥，微生物群落不仅包括产氢产酸细菌，还包括耗氢细菌（例如氢营养型产甲烷菌和同型产乙酸菌），该类细菌的存在消耗了氢。而对于好氧处理厌氧污泥，本身含有的兼性细菌在微氧环境下会提高生理代谢功能<sup>[12-14]</sup>，因此，观察到好氧处理厌氧污泥的产酸量最大。

从图 3-5 可以看出，加热处理厌氧污泥的产氢发酵没有伴随丙酸的生成，而对于超声、好氧、冻融和原始未处理的厌氧污泥均产生了一定量的丙酸，分别为 194、575、336 和 332 mg/L。式 3-6、3-7 和 3-8 表明，产氢率与代谢途径有关，以葡萄糖为例，当以乙酸作为唯一代谢副产物时，1 mol 葡萄糖可以产生 4 mol 氢；当以丁酸作为唯一代谢产物时，只能产生 2 mol 氢；而以丙酸作为唯一代谢产物时，不仅不产生氢，还要消耗 2 mol 氢。从热力学来看，丙酸型发酵比乙酸型和丁酸型发酵更容易发生。根据式 3-8 可计算出超声、好氧、冻融和原始未处理厌氧污泥发酵过程中由于产丙酸而消耗的氢分别为 23、70、41 和 40 mL。



#### 3.2.1.4 厌氧发酵产氢抑制物分析

VFAs 对产氢产酸细菌和产甲烷菌的抑制，均是由游离态 VFAs 造成，因为它能由透过细菌细胞膜<sup>[15,16]</sup>。但两种细菌细胞结构（细胞膜和细胞质）不一样<sup>[17]</sup>，对游离态 VFAs 的耐受程度也不一样。上一章节讨论了 pH 和游离 VFAs 对产甲烷过程的抑制，本章着重分析 pH 和游离 VFAs 对产氢产酸过程的抑制。图 3-9 为 6 种预处理厌氧污泥产氢发酵过程的 pH 变化曲线，对于加热、超声、好氧、冻融和原始厌氧污泥产氢发酵过程的初始 pH 分别为 8.94、7.81、8.65、7.61 和 7.78，但是产氢停止后的最终 pH 均为 4.9，这说明 4.9 是厌氧发酵产氢的完全抑制值。

根据图 3-5、图 3-6 以及式 2-3 可计算相应得游离态 VFAs 浓度，结果见图 3-7。

加热、超声、好氧、冻融和原始厌氧污泥产氢发酵结束后的游离态 VFAs 浓度分别为 2646、2434、4479、3336 和 2763 mg/L，除好氧处理外，其他 4 种预处理的结果均和 Wang 的结果相似<sup>[18]</sup>。他报道的游离态 VFAs 对 *Clostridium thermoaceticum* 的抑制水平在 pH 为 5.0 条件下是 2400~3000 mg/L。而好氧处理厌氧污泥对游离态 VFAs 表现出的高抵抗能力可能与兼性好氧细菌的存在有关。为了避免 VFAs 抑制而连续产氢，VFAs 应及时从系统中排除。

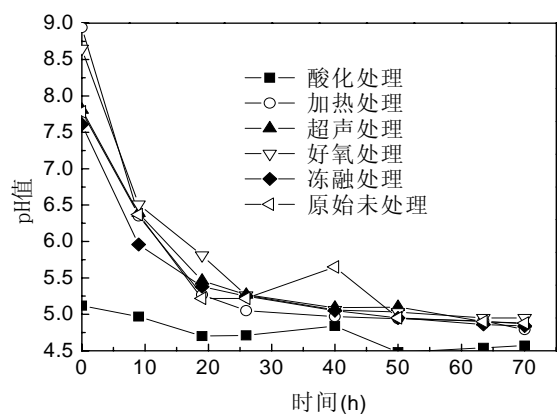


图 3-6 六种接种物厌氧产氢发酵的 pH 变化

Fig.3-6 The pH profiles for six anaerobic fermentations

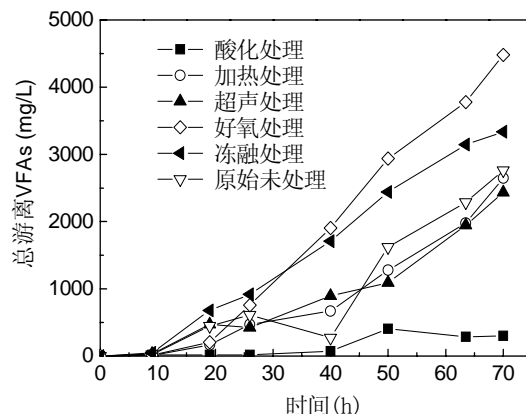


图 3-7 厌氧产氢发酵的总游离态 VFAs 浓度

Fig.3-7 Total undissociated volatile fatty acids concentration profiles for six pretreated NAS

### 3.2.2 底物类型对厌氧发酵产氢的影响

#### 3.2.2.1 不同类型底物的产氢能力

图 3-8 显示了累积产气量、产氢量以及氢气含量。对于所有原料的整个发酵过程，均没有检测到甲烷生成。对于碳水化合物底物（包括大米、土豆和生菜），接种后立即开始产气，气体成分为  $H_2$  和  $CO_2$ 。在发酵的前 24 小时基本完成了产氢过程，反应器顶部气体的  $H_2$  含量快速增加，3 种原料的  $H_2$  浓度分别于第 72、24 和 36 小时达到 70%、55%和 67%，但是随后开始下降，直至 26%、22% 和 17%。 $H_2$  含量的减少可能与  $H_2$  的消耗有关，但是由于对接种物进行了热处理抑制了产甲烷活性，而且整个发酵过程没有发现形成  $CH_4$ ，因此， $H_2$  可能是被其它种类的细菌消耗掉，例如同型产乙酸菌<sup>[19,20]</sup>。大米、土豆和生菜的氢气产率分别为 134、106 和 50 mL/gVS。对于蛋白质原料，仅产生了 18 mL 气体，且主要成分为  $CO_2$ ，没有检测到  $H_2$  生成。对于脂类原料，气体产量较低，以花生油为例，氢气产率仅为 6.25 mL/gVS，意为着只有 0.1%的原料（以 COD 计）转化氢。对于木质纤维原料（结果未列出）的产氢量几乎可以忽略（1.75 mL/gVS）。

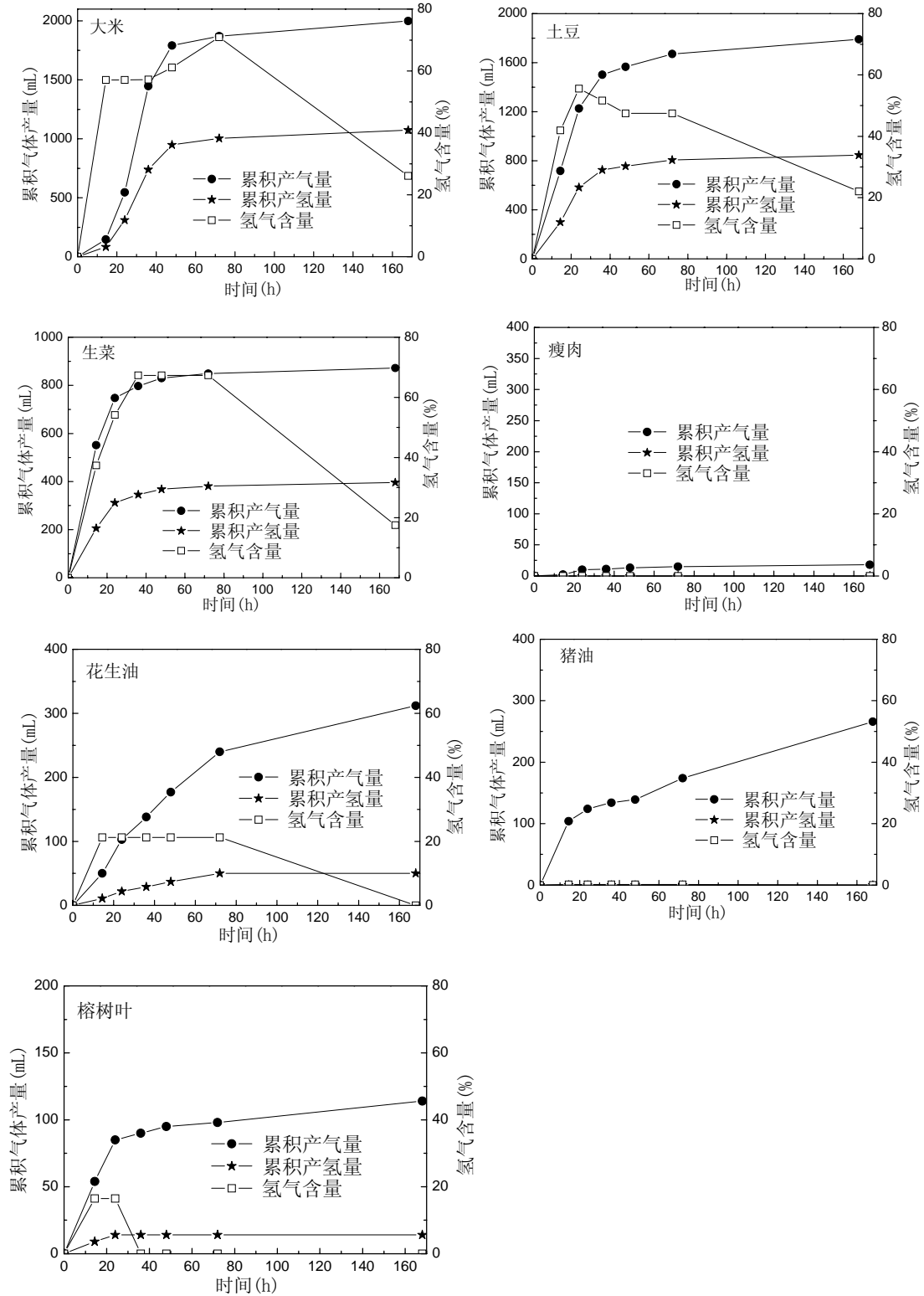


图 3-8 不同原料的累积产气、产氢量以及氢气含量的变化

Fig. 3-8 Cumulative hydrogen productions and hydrogen contents

图 3-9 和图 3-10 分别修正 Gompertz 方程产氢拟合曲线和产氢速率方程曲线, 相应的方程参数见表 3-2。



图 3-9 修正 Gompertz 方程产氢拟合曲线  
Fig.3-9 Modified Gompertz equation fitting curves for rice, potato and lettuce

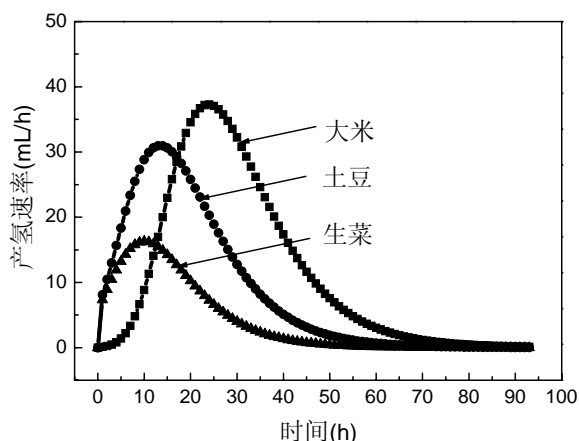


图 3-10 不同原料的产氢速率方程曲线  
图 3-10 Hydrogen production rate for different substrates

表 3-2 修正 Gompertz 方程参数

Table 3-2 Modified Gompertz equation parameters for rice, potato and lettuce

原料	$P$ (mL)	$P_s$ (mL/gVS)	$R_m$ (mL/h <sup>1</sup> )	$R_{m,s}$ [mL/(gVS-h)]	$\lambda$ (h)	$R^2$	$t_{max}$ (h)
大米	1056	132	37.3	4.7	14.4	0.9990	24.8
土豆	816	102	31	3.9	4.8	0.9979	14.5
生菜	384	48	16.3	2.0	2.4	0.9960	11.0

### 3.2.1.2 中间代谢产物分析

产氢发酵后的液相产物分析见表 3-3，主要副产物为 VFAs，仅有少量醇类。可以看出，瘦肉、动物油、植物油和榕树叶的降解是极为有限的。由于 VFAs 的产生，大米、土豆、生菜、动物油和植物油的厌氧发酵降低了系统的 pH；而瘦肉的发酵过程却升高了 pH，这是氨氮的产生造成的；而榕树叶也观察到同样的现象，但是没有高浓度的氨氮产生，这可能是由于榕树叶在发酵过程中释放出了某些碱性物质。产氢代谢副产物（VFAs 和醇类）分布见图 3-11，主要代谢副产物为乙酸和丙酸，对于碳水化合物原料，这两种酸占总副产物的 75%以上，这表明产氢发酵是一种混合酸发酵。从表 3-3 可以看出，产氢过程伴随大量的副产物生成，例如 VFAs 和醇类，而这些副产物还蕴藏较多的能量有待进一步回收。

表 3-3 厌氧产氢发酵结束后液相产物分析结果

Table 3-3 Liquid products analysis at the end of anaerobic hydrogen producing fermentation

原料	初始 pH	最终 pH	VFAs <sup>a</sup> (mg/L)	Alcohols <sup>b</sup> (mg/L)	SMP <sup>c</sup> (mg/L)	氨 (mg/L)
大米	5.5	4.56	14405±79	198±18	14603±98	810±16

土豆	5.5	4.81	5288±49	473±20	5761±69	780±7
生菜	5.5	5.14	5013±36	182±8	5195±45	850±13
瘦肉	5.5	5.74	2324±11	42±10	2366±21	1600±43
猪油	5.5	5.28	1019±8	106±10	1125±18	510±13
花生油	5.5	5.48	2212±10	118±16	2330±25	420±17
榕树叶	5.5	5.72	2181±16	141±4	2322±20	730±21

a: VFAs 包括乙酸、丙酸、异丁酸、丁酸、异戊酸、戊酸; b: Alcohols 包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇  
c: SMP 包括 VFAs 和 Alcohols

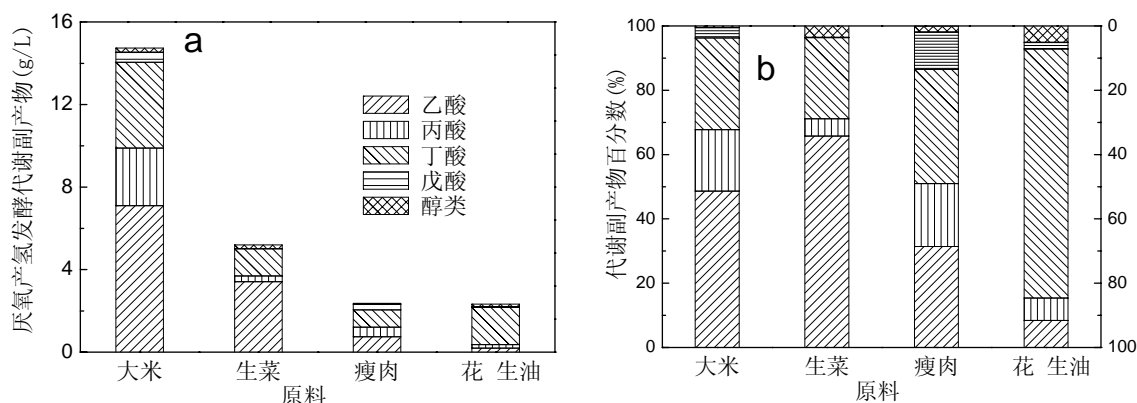


图 3-11 产氢代谢副产物分布

(a: 各种 VFAs 和醇类的浓度, 其中丁酸包括异丁酸, 戊酸包括异戊酸; b: 各种 VFAs 和醇类占总代谢副产物的百分数)

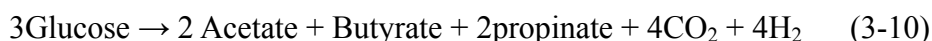
Fig.3-11 Byproducts distribution of hydrogen producing metabolism

(a: concentration of individual VFAs and Alcohols; b: percentage of individual VFAs and Alcohols among SMP)

### 3.2.2.3 不同类型底物厌氧发酵产氢的生化机理

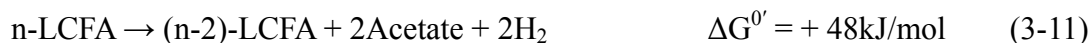
#### 碳水化合物

碳水化合物厌氧发酵产氢通常从糖酵解开始, 然后是丙酮酸的厌氧代谢, 产氢代谢副产物有乙酸、丙酸和丁酸 (式 3-6 至 3-8), 以及少量的丙乙醇等。理论上, 当以乙酸为唯一代谢副产物时的氢气产率最高, 1 mol 葡萄糖产 4 mol 氢, 这一最高值称为“Thauer 极限”<sup>[21]</sup>。但是, 大量研究表明, 产氢过程实际上是一个混合酸发酵过程 (式 3-9), 此时的氢气产率为 2 mol。在本实验中还发现有丙酸生成, 而丙酸发酵不仅不产氢, 还会消耗氢, 见式 3-8, 此时的氢气产率仅为 1.33 mol, 见式 3-10。以本实验的大米为例, 假设挥发性固体完全是由淀粉构成, 则每摩尔葡萄糖的氢气产率为 1.06mol。



## 脂类

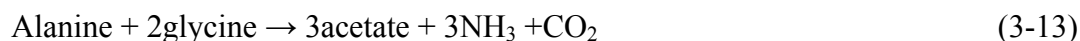
脂类水解后生成甘油和长链脂肪酸。从热动力学角度来看，长链脂肪酸的降解（ $\beta$ -氧化）很难进行，除非氢分压维持在极低水平，见式 3-11，只有当氢分压低于  $10^{-3}$  atm 时，吉布斯自由能才为负。然而，这么低的氢分压只有存在氢营养细菌（如氢营养产甲烷菌）时才能获得，此时产生的氢立即被消耗掉以保证较低的氢分压。但是本实验采用的产氢接种物不含有氢营养产甲烷菌，无法满足极低氢分压的条件，因此产氢不能继续，同时也抑制了脂类的降解。另外，脂类水解生成的甘油会转变为丙酮酸，而在厌氧条件下丙酮酸会以氢作为还原力被还原为丁酸，见式 3-12。它是一个热动力学有利的反应，通过这个反应消耗乙酸和氢并生成丁酸，因此，在本实验中发现，植物油厌氧发酵结束后，丁酸占总代谢副产物的 77%，而乙酸仅占 8%。综上所述，脂类不能作为厌氧发酵产氢原料。



## 蛋白类

胞外蛋白酶首先将蛋白质水解为各种氨基酸，而在厌氧条件下，氨基酸降解通过以下 3 种途径进行：

### 1) Stickland 反应



### 2) 氨基酸氧化脱氨反应



### 3) 氨基酸还原脱氨反应



氨基酸降解产物包括有机酸和氨，氨的浓度可以反应氨基酸（蛋白质）的降解程度。本实验中，瘦肉产氢发酵结束时氨的浓度高于其它原料，为 1600 mg/L，说明蛋白质已经部分被降解，但是没有氢气生成，这是因为以下 3 种原因：首先，Stickland 反应为不产氢反应，而 90%的氨基酸降解通过该途径<sup>[22]</sup>；其次，氨基酸氧化脱氨是热动力学不可行的反应；最后，像甘氨酸的还原脱氨反应是一个耗氢反应，它以氢作为还原力。因此，蛋白质类不能作为厌氧发酵产氢原料。

## 木质纤维类

由于复杂的木质纤维结构<sup>[23]</sup>，限制了水解，因此，对于未进行预处理的该类原料，仍然不适合作为厌氧发酵产氢原料。

### 3.3 本章小结

(1) 以厌氧污泥作为厌氧发酵产氢接种物时，在本研究采取的酸化、加热、超声、好氧、以及冻融等 5 种预处理中，热处理能够有效杀死氢营养产甲烷细菌，并保留产氢细菌的芽孢。以大米和生菜的混合原料作为厌氧发酵产氢底物(25 gVS/L)时，加热处理的厌氧污泥能够获得最高的氢气产率(95.7 mL/gVS)，产生的气体中没有甲烷生成。其它预处理均不能有效杀死氢营养产甲烷细菌，在产氢过程中同时伴随甲烷的生成，得到的氢气产率较低。

(2) 从实验结果及生化机理分析，在各种类型的有机垃圾组分中，碳水化合物是最佳的厌氧发酵产氢原料，蛋白类、脂类和木质纤维类均不适宜作为厌氧发酵产氢原料。以热处理厌氧污泥作为厌氧发酵产氢接种物，测得大米、土豆和生菜的氢气产率分别为 134、106、50 mL/gVS。

(3) VFAs 作为一种厌氧发酵产氢代谢副产物，同时也是产氢过程的一种反馈抑制物，而且有机垃圾的大部分能量还蕴藏在如 VFAs 这种副产物中，能源没有得到最大限度的回收。可采用联产氢气和甲烷的两级厌氧发酵来解决厌氧发酵产氢存在的上述两种不足。

### 参考文献

- [1] Sylvia D M, Fuhrmann J J, Hartel P G, et al. Principles and applications of soil microbiology Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall; 1999.
- [2] Setlow P. Resistance of bacterial spores. In: Storz G, Hengge-Aronis R, editors. Bacterial stress responses. Washington, DC: ASM Press; 2000. p.217-30.
- [3] Jean D S, Chang B V, Liao G S, et al. Reduction of microbial density level in sewage sludge through pH adjustment and ultrasonic treatment [J]. Water Science and Technology, 2000, 42(9):97-102.
- [4] Li D, Yuan Z H, Sun Y M, et al. Hydrogen production characteristics of the organic fraction of municipal solid wastes by anaerobic mixed culture fermentation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(2):812-20.
- [5] Chu CP, Lee DJ, Chang BV, et al. Observations on changes in ultrasonically treated waste



- activated sludge [J]. *Water Research*, 2001, 35:1038-46.
- [6] Shi X X, Song H C, Huang Z X, et al. Fermentative hydrogen production from sweet sorghum stalks by mixed anaerobic sludge at mesophilic temperature[C]. *International Conference on Biomass Energy Technology*, Guangzhou China, 878-84.
- [7] Hung W T, Feng W H, Tsai I H, et al. Unidirectional freezing of waste activated sludge: radial freezing versus vertical freezing [J]. *Water Research*, 1997, 31:2219-28.
- [8] Van Ginkel S, Sung S, Lay J J. Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(24):4726-30.
- [9] Fan Y, Li C, Lay J J, et al. Optimization of initial substrate and pH levels for germination of sporing hydrogen-producing anaerobes in cow dung compost [J]. *Bioresource Technology*, 2004, 91(2):189-93.
- [10] Lee Y J, Miyahara T, Noike T. Effect of iron concentration on hydrogen fermentation [J]. *Bioresource Technology*, 2001, 80(3):227-31.
- [11] Chen C C, Lin C Y, Lin M C. Acid-base enrichment enhances anaerobic hydrogen production process [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2002, 58(2):224-8.
- [12] Ward A, Stensel H D, Ferguson J F, et al. Effect of autothermal treatment on anaerobic digestion in the dual digestion process [J]. *Water Science and Technology*, 1998, 38(8-9):435-442.
- [13] 祁佩时, 丁雷, 刘云芝, 等. 微氧水解酸化工艺处理高浓度抗生素废水[J]. *环境科学*, 2005, 26(3): 106-111
- [14] 董春娟, 吕炳南. EGSB 反应器在微氧条件下的运行特性[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(2): 220 - 224
- [15] Gottschalk G. *Bacterial Metabolism*, second ed. Springer, New York; 1986.
- [16] Zoetemeyer R J, Matthijse A J C M, Cohen A, , et al. Product inhibition in the acid forming stage of the anaerobic digestion process [J]. *Water Research*, 1982, 16(5): 633-9.
- [17] 周德庆. *微生物学教程 (第二版)* [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [18] Wang G, Wang D I C. Elucidation of growth inhibition and acetic production by *Clostridium thermoaceticum* [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1984, 47(2):294-298.
- [19] Logan B E, Oh S E, Kim I S, et al. Biological hydrogen production measured in batch anaerobic respirometers. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(11):2530-5.
- [20] Oh S E, van Ginkel S, Logan B. The relative effectiveness of pH control and heat treatment for enhancing biohydrogen gas production [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(22):5186-90.
- [21] Thauer R, Jungerman K, Decker K. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria [J]. *Bacteriological Reviews*, 1977, 41(1):100-180.
- [22] Nagase M. and Matuo T. Interactions between amino-acid degrading bacteria and

- methanogenic bacteria in anaerobic digestion [J]. *Biotechnology and Bioengineering* , 1982, 24(10):2227-39.
- [23] Lynd L R, Weimer P J, Van Zyl W H, et al. *Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology* [J]. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 2002, 66(3):506-77.

## 第四章 有机垃圾典型组分厌氧发酵联产氢气和甲烷的实验研究

利用有机垃圾进行厌氧发酵制氢是一种很有潜力的可再生能源获取手段<sup>[1-3]</sup>，利用的原料包括纯碳水化合物<sup>[4-7]</sup>，有机废水<sup>[8,9]</sup>，废水污泥<sup>[10]</sup>和城市生活有机垃圾<sup>[11,12]</sup>。另外，许多作者对提高产氢效率进行了研究：碳氮比的选择<sup>[13]</sup>、微量金属元素的添加<sup>[14]</sup>、无机盐的影响<sup>[15,16]</sup>、发酵参数的优化<sup>[17]</sup>、向反应器中冲入氮气降低氢分压<sup>[18]</sup>、从反应器中去除 CO<sub>2</sub> 降低 CO<sub>2</sub> 分压<sup>[19]</sup>等等。尽管氢气产率有所提高，但是厌氧发酵产氢总是伴随着中间产物的生成（见图 1-4），包括 VFAs 和醇类，这一生化机理决定了厌氧发酵产氢不能完全回收有机质中的能量，而且 VFAs 还是产氢过程的一种反馈抑制物，这在上一章已经指出。

表4-1为葡萄糖不同发酵反应的理论能源回收效率。当产氢代谢副产物被产甲烷菌利用生成甲烷时，可以大幅提高能源回收效率，见式4-4。理论上，厌氧发酵联产氢气和甲烷的总能源回收效率不仅远远高于单独厌氧发酵产氢的效率，而且也高于传统的厌氧发酵产甲烷的能源回收效率，见式4-3。

表 4-1 葡萄糖不同发酵反应的理论能源回收效率

Table 4-1 Energy efficiency of various fermentation reactions using glucose as substrate

编号	厌氧发酵过程	能源回收效率 <sup>a)</sup>
(4-1)	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$	33.5%
(4-2)	$4C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3COOH + 3CH_3CH_2CH_2COOH + 8CO_2 + 8H_2$	16.8%
(4-3)	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CH_4 + 3CO_2$	83.2%
(4-4)	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_4 + 4CO_2 + 4H_2$	89.0%

a): 能源回收效率基于以下热值计算: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> 2 888 kJ/mol; H<sub>2</sub> 242 kJ/mol ; CH<sub>4</sub> 801 kJ/mol

因此，在本研究中，利用厌氧发酵联产氢气和甲烷的方式来提高能源回收率：在产氢阶段（HPS），产氢细菌发酵生活有机垃圾生成氢气和中间代谢产物（醇类和 VFAs）；在产甲烷阶段（MPS），产甲烷细菌利用中间产物以及产氢阶段未被降解的残余物进一步生成甲烷。

### 4.1 材料与amp;方法

#### 4.1.1 实验原料

实验物料及其特性见表 2-1。将大米、土豆、生菜、瘦肉、废纸和榕树叶用食

物破碎机粉碎后备用，猪油和直接用作发酵原料。除瘦肉外的所有厌氧发酵实验进料量均为 8 gVS，为避免氨氮抑制，瘦肉的进料量为 5 gVS。

厌氧污泥取自本实验室厌氧发酵罐，用孔径 1mm 的筛网过滤后取滤液作为产甲烷接种物 (MPI)，它的 pH、氨氮、碱度、VFAs 和 VS 分别为 7.3、480 mg/L、1800 mg/L、210 mg/L 和 4000 g/L。将滤液煮沸 30 min 后作为产氢接种物(HPI)，它的 pH、氨氮、碱度、VFA 和 VS 分别为 9.5、310 mg/L、900 mg/L、150 mg/L 和 3700 mg/L。

#### 4.1.2 实验装置及方法

实验装置见图 2-1，实验设计见表 4.2。首先向反应器中添加产氢接种物，并调节 pH 为 5.5 以启动产氢发酵，当产氢结束时于第 7 天添加产甲烷接种物，并调节 pH 为 6.5 以启动产甲烷发酵。

表 4-2 有机垃圾厌氧发酵联产氢和甲烷实验设计

Table 4-2 Experimental design for anaerobic fermentative co-production of hydrogen and methane

原料	HPS					MPS		
	进 料 量 (gVS)	加水量 (mL)	HPI (mL)	初始 pH <sup>a</sup>	时 间 (d)	MPI (mL)	初始 pH <sup>b</sup>	时间 (d)
大米	8	250	150	5.5	0-7	100	6.5	7- finish <sup>d</sup>
土豆	8	250	150	5.5	0-7	100	6.5	7- finish
生菜	8	250	150	5.5	0-7	100	6.5	7- finish
瘦肉	5	250	150	5.5	0-7	100	6.5 <sup>c</sup>	7- finish
花生油	8	250	150	5.5	0-7	100	6.5	7- finish
榕树叶	8	250	150	5.5	0-7	100	6.5	7- finish

a: 用 2mol/L HCl 来调节 pH; b: 用 2.5mol/L NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 来调节 pH;

c: 为避免氨抑制, 用 5 mol/L KOH 来调节 pH; d: 厌氧发酵过程直至产气停止。

## 4.2. 结果与讨论

### 4.2.1 氢气和甲烷生成

图 4-1 为不同底物在产氢阶段的累积产氢量和氢气浓度变化。碳水化合物(大米、土豆和生菜)的产氢在发酵前 3 天完成, 在产氢阶段没有检测出甲烷, 反应器顶部气体中的氢气浓度分别为 34%~59%、41%~56%和 37%~70%, 产氢率分别为 125、103 和 35 mL/gVS, 最大产氢速率为 119、94 和 43 mL/(gVS·d)。对于蛋白

质、脂类和木质纤维类的氢产量可以忽略。

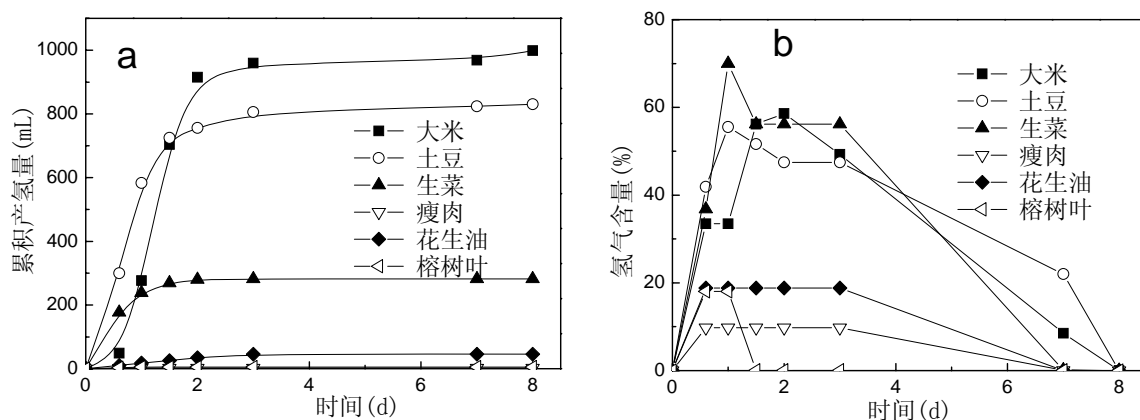
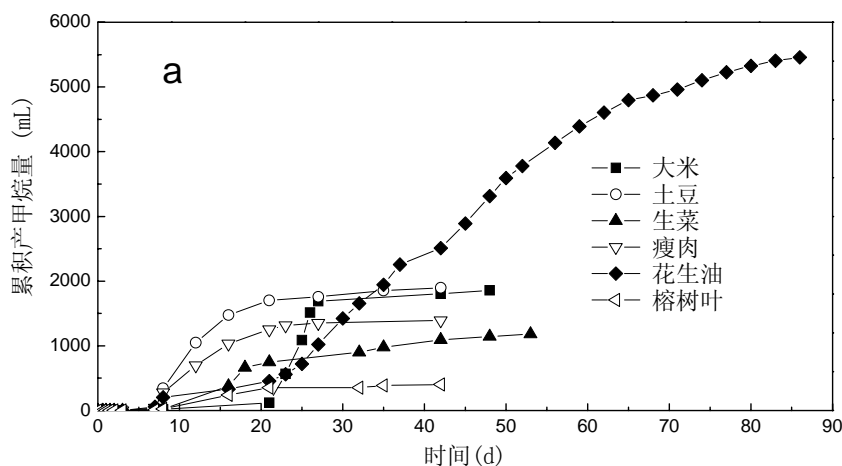


图 4-1 不同原料在产氢阶段的累积产氢量(a)和氢气浓度(b)

Fig.4-1 Cumulative hydrogen productions (a) and hydrogen contents (b) during HPS

累积产甲烷量以及甲烷含量见图 4-2。大米、土豆、生菜、瘦肉、植物油和榕树叶的甲烷产率分别为 232、237、148、278、886 和 50 mL/gVS (以进料 VS 计)，当产甲烷稳定后，甲烷浓度分别为 42%~70%、57%~71%、73%~77%、59%~73%、68%~80% 和 54%~74%。由于较低的水解速率 (见表 2-7)，植物油的消化周期远远大于其它类型的原料。但是由于较高的 $([C]+[H])/[O]$ ，它的甲烷产率较高。由于复杂的木质纤维类结构限制了榕树叶的水解速率和水解程度，产生的气体较少。



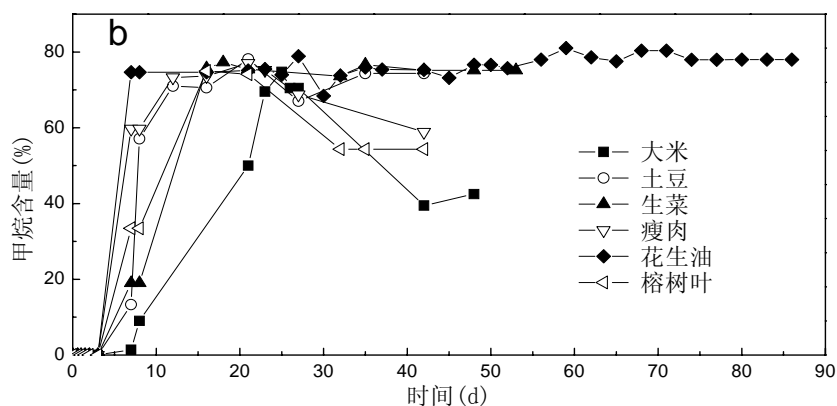


图 4-2 累积产甲烷量(a)和甲烷浓度(b)

Fig.4-2 Cumulative methane productions (a) and methane contents (b)

#### 4.2.2 中间代谢产物的浓度变化

在产氢阶段，大米、土豆、生菜、瘦肉、植物油和榕树叶厌氧发酵的 pH 从初始值 5.5 分别变为 4.68、4.99、5.2、5.91、5.43 和 5.24，见图 4-3。较高的氢气产率伴随着较高的中间代谢物（包括 VFAs 和醇类）浓度。对于碳水化合物，随着产甲烷阶段的开始，中间代谢物浓度急剧下降，pH 也随之升高。在产甲烷稳定阶段，大米、土豆和生菜的中间代谢物浓度分别为 2260、1300 和 2200 mg/L，乙酸和丁酸仍然是主要的中间代谢物。

对于瘦肉原料，产甲烷阶段的启动并没有降低中间代谢物浓度，反而使之升高。这可能是由于产甲烷作用解除了氨基酸的降解抑制物。例如亮氨酸的氧化脱氨：  

$$\text{Leucine} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Iso-valerate} + \text{HCO}_3^- + \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2 \quad \Delta G^0 = +4.2\text{kJ/mol} \quad (4-5)$$
 当氢分压较高时，该反应是一个热力学不可行的反应，而添加 MPI 后，产甲烷细菌消耗氢进而降低氢分压，解除产酸反应的产物抑制，因此产甲烷启动后有机酸浓度增加，尤其是戊酸浓度，见图 4-3。尽管有机酸浓度增加，但是 pH 并没有降低，这与氨基酸的降解产生了大量的氨有关。

在 3.2.2.3 节中，我们对脂类原料厌氧发酵产氢的生化机理已经做了详细分析。从热力学来看（式 4-6 和 4-7），厌氧发酵产氢的副产物主要为丁酸（占总中间代谢物的 70%以上），而乙酸低于 10%。但是，添加产甲烷接种物后，随着氢营养型产甲烷菌对氢的消耗，一方面解除了 LCFA 的降解抑制，另一方面，由于氢的缺乏使得反应 4-7 不能进行，因此，产甲烷反应启动后，丁酸浓度降低，而乙酸浓度升高。

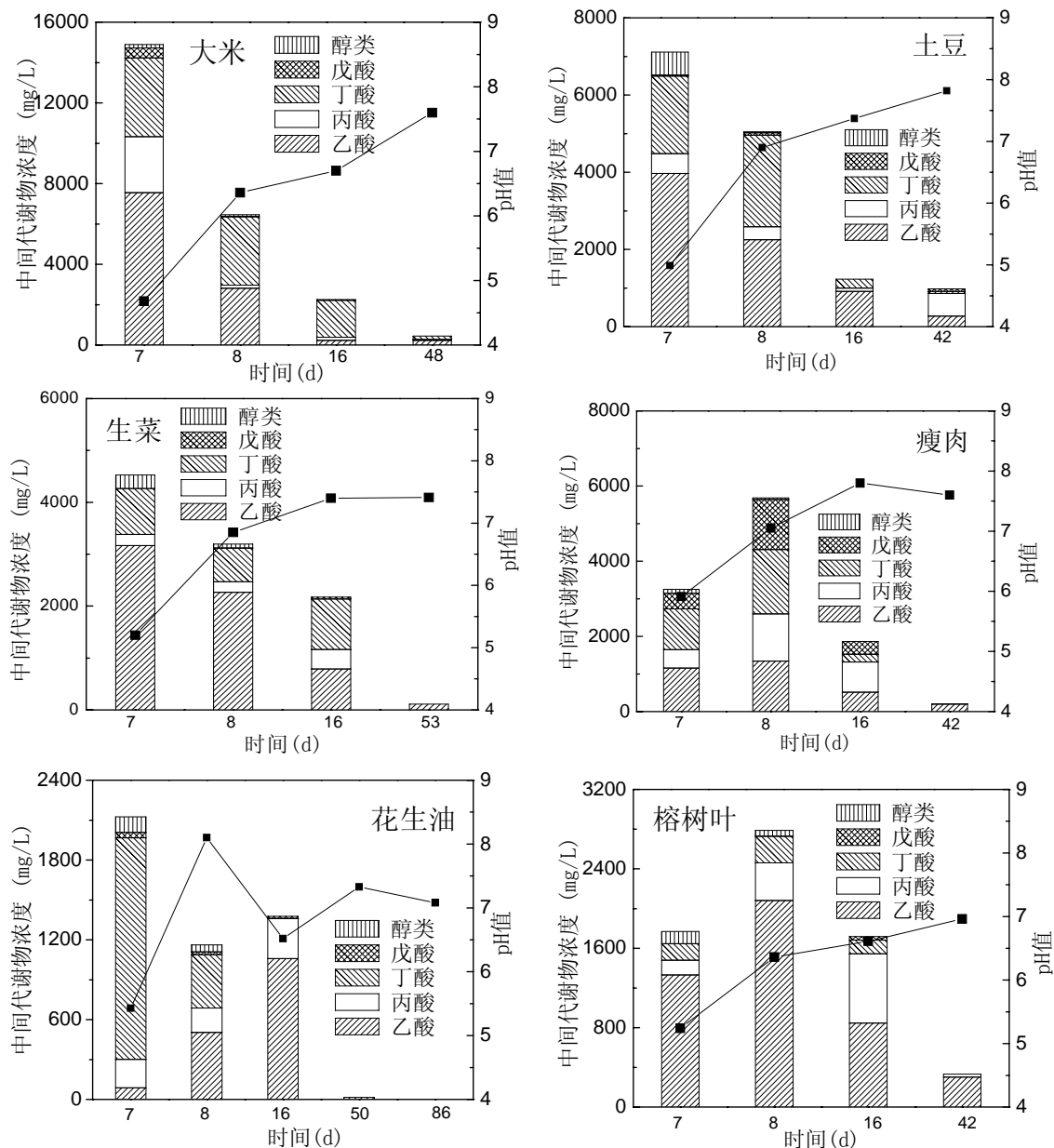
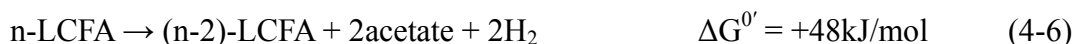


图 4-3 厌氧发酵产氢和产甲烷过程的 pH 和中间代谢产物浓度

(丁酸包括正丁酸和异丁酸, 戊酸包括正戊酸和异戊酸, 醇类包括甲醇、乙醇、丙醇和丁醇)

Fig 4-3. intermediate metabolites and pH during the fermentation process

Note: Butyrate includes n-butyrate and iso-butyrate; Valerate includes n-valerate and iso-valerate; Alcohols includes methanol, ethanol, propanol and butanol

### 4.2.3 能源回收效率

表 4-3 为不同原料厌氧发酵联产氢气和甲烷过程的 COD 平衡分析。在产甲烷阶段, 大米、土豆、生菜、瘦肉、植物油和榕树叶降解率(以 COD 计)分别为 99.36%、

56.92%、23.20%、24.32%、8.21%和 7.58%，然而降解掉的有机质主要转化为中间代谢产物（如乙酸、丁酸和丙酸），仅有少量的有机质转化为氢，分别为 8.14%、7.08%、1.79%、0、0.14%和 0。在产甲烷阶段，中间代谢物以及未降解的有机质进一步转化为甲烷，从而大大提高了原料利用率。

表 4-3 不同原料厌氧发酵联产氢气和甲烷过程的 COD 平衡分析

Table 4-3 COD balance for hydrogen and methane production with the six substrates

COD	大米	土豆	生菜	瘦肉	花生油	榕树叶
初始进料 <sup>a)</sup> (mg)	8770	8310	11160	8580	20340	11760
初始进料 (%)	100	100	100	100	100	100
未降解 <sup>b)</sup> (%)	0.64	43.08	76.80	75.68	91.79	92.42
产氢副产物 (%)	89.72	49.84	21.41	24.32	8.07	7.58
乙酸 (%)	33.27	20.36	12.10	5.74	0.18	4.83
产氢阶段						
丙酸 (%)	19.15	3.77	1.18	3.47	0.63	0.76
丁酸 (%)	32.46	19.32	6.33	10.01	6.55	1.14
戊酸 (%)	4.67	0.30	0	3.93	0.16	0
醇类 (%)	1.67	6.09	1.80	1.17	0.54	0.85
氢 (%)	8.14	7.08	1.79	0	0.14	0
产甲烷阶段						
最终副产物 (%)	3.69	9.43	0.53	1.28	0	1.57
甲烷 (P%)	60.47	65.19	30.31	46.31	97.32	9.72
发酵残余物 <sup>c)</sup> (P%)	27.70	18.30	67.37	52.41	2.54	88.71

a): 初始进料 COD 基于以下公式计算:  $TS_{\text{added}} \times [C] \times 2.67 + TS_{\text{added}} \times [H] \times 8 - TS_{\text{added}} \times [O]$ ; b): 未降解 COD=初始进料 COD-产氢副产物 COD-氢 COD; c): 发酵残余物 COD=初始进料 COD-最终副产物 COD-氢 COD-甲烷 COD, 包括未降解和转化为细胞的 COD。

表 4-4 为不同原料厌氧发酵联产氢气和甲烷过程的能源回收效率。与单独厌氧发酵产氢过程相比, 采用厌氧发酵联产氢气和甲烷过程, 6 种类型原料的能源回收效率分别从 7.9%、6.8%、1.9%、0、0.1%和 0 提高到 56.3%、58.4%、28.8%、39.2%、81.2%和 8.8%。以碳水化合物(土豆)为例, 提高后的能源回收效率为 58.4%, 与最大理论能源回收效率 83.2%还有一定的距离, 这主要是因为有一些惰性成分不能被降解利用, 另外, 微生物的生长和代谢也会消耗一部分能量。

表 4-4 不同原料厌氧发酵联产氢气和甲烷过程的能源回收效率

Table 4-4 Energy efficiency for hydrogen and methane production with the six substrates

原料	大米	土豆	生菜	瘦肉	花生油	榕树叶
能量输入 (kJ/gVS) <sup>a)</sup>	17.14	16.41	19.7	25.37	38.2	20.45
HPS	(mL/gVS)	125	103	35	0	5
	(kJ/gVS) <sup>b)</sup>	1.35	1.11	0.38	0	0.05
MPS	(mL/gVS)	232	237	148	278	866
	(kJ/gVS) <sup>c)</sup>	8.3	8.47	5.29	9.94	30.97
能源回收效率						
H <sub>2</sub> (%)	7.9	6.8	1.9	0	0.1	0
CH <sub>4</sub> (%)	48.4	51.6	26.9	39.2	81.1	8.8



$H_2+CH_4$ (%)	56.3	58.4	28.8	39.2	81.2	8.8
----------------	------	------	------	------	------	-----

a): 原料热值通过热值测定仪直接测定; b): 基于氢气热值  $242 \text{ kJ/mol}^{-1}$ ; c): 基于甲烷热值  $801 \text{ kJ/mol}$  .

从生化机理以及实验结果, 我们认识到只有碳水化合物原料才能进行厌氧发酵产氢, 蛋白类和脂类原料均不能通过厌氧发酵产氢, 因此, 对于同时包含碳水化合物、蛋白类和脂类的复杂混合有机垃圾, 在厌氧发酵产氢后, 通过随后的厌氧发酵产甲烷过程能够最大限度地回收贮藏在混合有机垃圾中的能量。

另一方面, 对于易腐性有机垃圾 (如厨余垃圾), 如果采用单级厌氧发酵, 当反应器原料处理浓度较高时, 产氢产酸步骤产生的大量 VFAs 容易抑制产甲烷过程造成酸积累, 从而抑制有机垃圾的降解 (详见第五章)。因此, 对于这种原料采用两级厌氧发酵, 不仅可以避免 VFAs 抑制, 而且可以提高反应器原料的处理浓度。在第一级产氢产酸反应器中, 通过控制厌氧发酵产氢产酸的最佳条件, 提高产氢和产酸速率, 同时, 为了避免产物抑制而阻碍垃圾的进一步降解, 产氢代谢副产物 (有机酸等) 及时地从第一级反应器中转移到第二级反应器。在第二级产甲烷反应器中, 通过稀释有机酸浓度或调节 pH, 并控制产甲烷最佳条件, 将有机酸等碳水化合物的产氢代谢副产物以及未降解的惰性物质、蛋白类和脂类, 无抑制且高效地转化为甲烷, 最终实现有机垃圾的完全降解和能源回收最大化。图 4-4 为有机垃圾厌氧发酵联产氢气和甲烷的示意图。

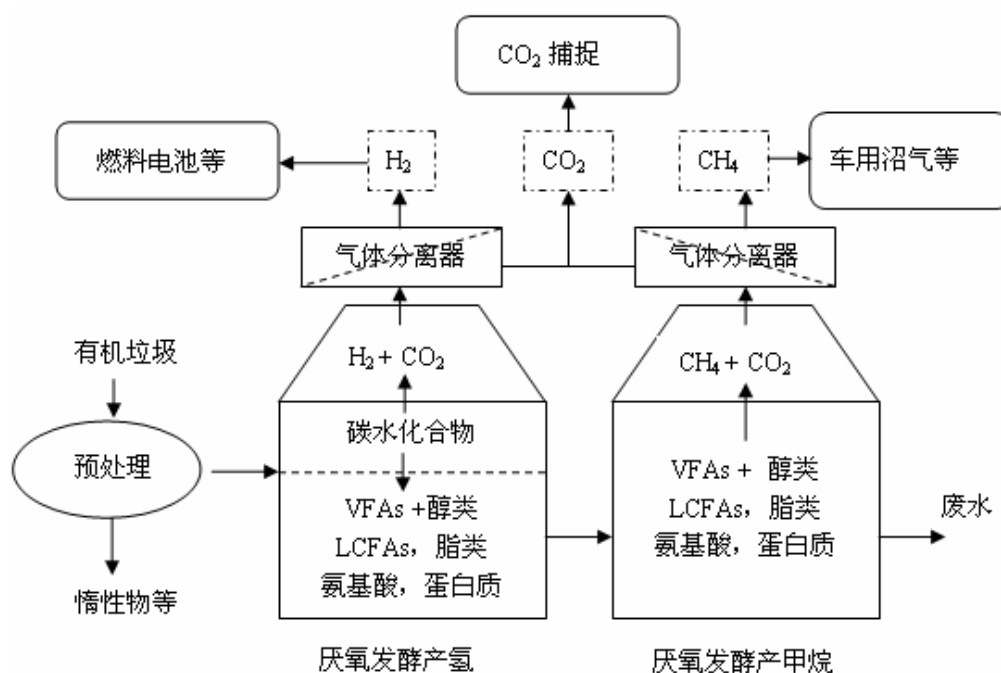


图 4-4 有机垃圾厌氧发酵联产氢气和甲烷示意图

Fig.4-4 A proposed sequential fermentation process for co-production of hydrogen and methane

from organic waste

### 4.3 本章小结

与单独厌氧发酵产氢相比,采用厌氧发酵联产氢气和甲烷过程,大米、土豆、生菜、瘦肉、植物油和榕树叶等6种类型原料的能源回收效率分别从7.9%、6.8%、1.9%、0、0.1%和0提高到56.3%、58.4%、28.8%、39.2%、81.2%和8.8%。对于同时包含碳水化合物、蛋白类和脂类的复杂混合有机垃圾,当采用厌氧发酵产氢时,通过随后的厌氧发酵产甲烷过程能够完全利用有机质,最大限度地回收贮藏在混合有机垃圾中的能量。

### 参考文献

- [1] Momirlan M, Veziroglu T. Current status of hydrogen energy [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2002, 6(1-2):141-79.
- [2] Dunn S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, 27(3):235-64.
- [3] Benemann J. Hydrogen biotechnology: progress and prospects [J]. *Nature Biotechnology*, 1996, 14 (9):1101-1103.
- [4] Kraemer J T, Bagley D M. Continuous fermentative hydrogen production using a two-stage reactor system with recycle [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(10):3819-3825.
- [5] Lin C Y, Cheng C H. Fermentative hydrogen production from xylose using anaerobic mixed microflora [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(7):832-840.
- [6] Lee K S, Lin P J, Chang J S. Temperature effects on biohydrogen production in a granular sludge bed induced by activated carbon carriers [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(4):465-472.
- [7] Collet C, Adler N, Schwitzguebel J P, Peringer P. Hydrogen production by *Clostridium thermolacticum* during continuous fermentation of lactose [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(14):1479-1485.
- [8] Ren NQ, Li J, Li B, et al. Biohydrogen production from molasses by anaerobic fermentation

- with a pilot-scale bioreactor system [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(15):2147-2157.
- [9] Mizuno O, Ohara T, Shinya M, et al. Characteristics of hydrogen production from bean curd manufacturing waste by anaerobic microflora [J]. *Water Science and Technology*, 2000, 42(3-4):345-350.
- [10] Wang C C, Chang C W, Chu C P, et al. Producing hydrogen from wastewater sludge by *Clostridium bifermentans* [J]. *Journal of Biotechnology*, 2003, 102(1):83-92
- [11] Okamoto M, Miyahara T, Mizuno O, et al. Biological hydrogen potential of materials characteristic of the organic fraction of municipal solid wastes [J]. *Water Science and Technology*, 2000, 41(3):25-32
- [12] Li D, Yuan ZH, Sun YM, et al. Hydrogen production characteristics of the organic fraction of municipal solid wastes by anaerobic mixed culture fermentation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(2):812-20.
- [13] Lin C Y, Lay C H. Carbon/nitrogen-ratio effect on fermentative hydrogen production by mixed microflora [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2004, 29(1):41-45.
- [14] Wang J L, Wan W. Effect of  $Fe^{2+}$  concentration on fermentative hydrogen production by mixed cultures [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(4):1215-1220.
- [15] Lin C Y, Lay C H. Effects of carbonate and phosphate concentrations on hydrogen production using anaerobic sewage sludge microflora [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(3):275-281.
- [16] Chiu Y L, Chen H P. Sulfate effect on fermentative hydrogen production using anaerobic mixed microflora [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(7): 953-960.
- [17] Mu Y, Wang G, Yu H Q. Response surface methodological analysis on biohydrogen production by enriched anaerobic cultures [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2006,38(7):905-913.
- [18] Mizuno O, Dinsdale R, Hawkes F R, et al. Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas Sparging [J]. *Bioresource Technology*, 2000, 73(1):59-65.
- [19] Tanisho S, Kuromoto M, Kadokurata N. Effect of CO<sub>2</sub> removal on hydrogen production by fermentation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1998, 23(1):559-563.

## 第五章 厨余垃圾和废纸联合厌氧发酵产甲烷的实验研究

在第二章，已经对有机垃圾厌氧发酵过程中可能存在的抑制进行了分析，VFAs 抑制普遍存在于以碳水化合物和蛋白为原料的厌氧消化过程中。厨余垃圾主要含有碳水化合物（如大米）和蛋白（如瘦肉），属于易腐有机垃圾，水解酸化速度较快，容易积累 VFAs，进而抑制产甲烷菌，因此 VFAs 抑制是阻碍厨余垃圾厌氧发酵的一个主要因素。纤维类原料是城市生活垃圾中的另一主要有机成分，在厌氧发酵过程中水解是限速步骤，整个降解过程较慢。Clarkson 等<sup>[1]</sup>利用报纸和办公纸进行了实验室规模的厌氧发酵研究，用于产甲烷的 COD 转化率分别为 32%~41%和 71%~85%，但是所需的时间较长，分别为 300 天和 165 天；Yen 等<sup>[2]</sup>研究了海藻污泥和废纸的联合中温厌氧消化，与单独采用废纸相比，添加海藻污泥可以提高产气速率。但目前为止，食物垃圾和废纸的联合厌氧消化鲜见报道。另外，鉴于 pH 对厌氧发酵的影响较大，它能够影响酶活性<sup>[3]</sup>、代谢途径<sup>[4]</sup>以及微生物群落结构<sup>[5]</sup>，尤其是在启动阶段，合适的 pH 有利于产甲烷微生物的生长代谢，并建立产酸与产甲烷微生物群落之间的平衡。因此，本研究以厨余垃圾和废纸为原料，考察原料比例和酸化阶段 pH 值对厌氧消化产甲烷稳定性及性能的影响，同时考察了 pH 对厨余垃圾单独厌氧发酵产物分布的影响，以期获得两种原料联合厌氧消化的最佳参数。

### 5.1 材料与方法

#### 5.1.1 实验原料

厨余垃圾取自某单位公共食堂，主要包括米饭、蔬菜、肉、蛋和土豆等，其中米饭和土豆含量大于总50%，新鲜厨余垃圾经过小型搅碎机破碎后搅拌均匀备用；将超市售卖的餐巾纸放入某单位垃圾箱存放1天经过破碎作为模拟废纸原料。厌氧消化污泥来自本实验室有机垃圾厌氧发酵反应器，将污泥用孔径1mm的筛网过滤后取滤液作为接种剂。厨余垃圾、废纸和接种剂的主要特性见表5-1。

表 5-1 原料及接种剂的特性  
Table 5-1 Characteristic of wastes and inoculum

项目	食物垃圾	废纸	接种剂	项目	食物垃圾	废纸	接种剂
粒径(mm)	< 2	< 4	< 1	pH	4.5	-	7.4
TS(g/kg)	234	576	13.2	C(%TS)	48.3	41.4	-
VS(g/kg)	203	575	9.5	H(%TS)	6.4	6.2	-
热值(kJ/g)	22.0	16.2	-	O(%TS)	29.4	51.9	-
氨氮 (mg/L)	62	-	1531	N(%TS)	1.95	0.01	-
VFAs ( mg/L)	4190	-	156	C/N	24.8	3264	-

### 5.1.2 实验设计

pH是厌氧发酵的一个重要影响因素，通常产甲烷的最佳pH值为6.5~7.2，但Chugh等<sup>[6]</sup>认为产甲烷阶段pH稳定在7.2~8.2。而对于产氢产酸阶段，Ghosh等<sup>[7]</sup>以活性污泥作为原料，考察了pH对产酸过程的影响，结果表明pH5.0~6.0有利于产酸。因此，本研究首先考察pH（未调节，5.1，5.8，6.5，7.2和7.9）对厨余垃圾单独厌氧发酵产物分布的影响。然后进行厨余垃圾和废纸联合厌氧发酵产甲烷实验。上海等大城市的厨余垃圾和废纸分别约占总城市生活垃圾的60%和13%(湿基)<sup>[8]</sup>，而全国的废纸平均含量较低，约为4%<sup>[9]</sup>。根据表5-1的垃圾特性，计算出相应实验处理的TS和VS比例，同时调节酸化阶段pH为6.5, 7.2和7.9，另外，将厨余垃圾单独厌氧发酵的实验结果与联合厌氧发酵的实验结果并列以作比较，实验设计见表5-2。

表 5-2 厨余垃圾和废纸联合厌氧发酵实验设计

Table 5-2 Experimental design of anaerobic fermentation of kitchen waste and waste paper

实验编号	食物垃圾:废纸 (湿基质量比)	食物垃圾:废纸 (TS 质量比)	食物垃圾:废纸 (VS 质量比)	总进料量 (g VS)	酸化阶段 pH 调节值
1	60:0	100:0	100:0	32.48	未调节
2	60:0	100:0	100:0	32.48	6.5
3	60:0	100:0	100:0	32.48	7.2
4	60:0	100:0	100:0	32.48	7.9
5	60:4	85:15	83:17	29.36	未调节
6	60:4	85:15	83:17	29.36	6.5
7	60:4	85:15	83:17	29.36	7.2
8	60:4	85:15	83:17	29.36	7.9
9	60:13	65:35	62:38	26.24	未调节
10	60:13	65:35	62:38	26.24	6.5
11	60:13	65:35	62:38	26.24	7.2
12	60:13	65:35	62:38	26.24	7.9

### 5.1.3 实验装置及操作

实验装置见图2-1。按实验原料与接种剂10:1（以TS计）的比例接种。进料后补充蒸馏水调节进料总固体浓度约为80g/L，然后充入高纯N<sub>2</sub>排出反应器顶部的空气。实验期间每天手动搅拌2次，根据实验设计采用注射器添加2 mol/L HCl或5 mol/L KOH调节pH，整个消化过程到无气体产出为止。

## 5.2 结果与讨论

### 5.2.1 pH 对厨余垃圾单独厌氧发酵产物分布的影响

#### 5.2.1.1 气体产物分布

本文定义调节之前测得的 pH 为实际 pH，调节后的 pH 为调节 pH。由图 5-1 看出，在发酵前 3 天，实际 pH 为 4.2~5.2。第 5 天以后，实际 pH 开始变化，未调节 pH 的厌氧发酵，实际 pH 继续保持在 4.5~5.0；调节 pH 为 5.1 和 5.8 的两组，其实际 pH 为 5.0~5.5，而调节 pH 为 6.5、7.2 和 7.9 的三组，其实际 pH 为 6.0~7.0。

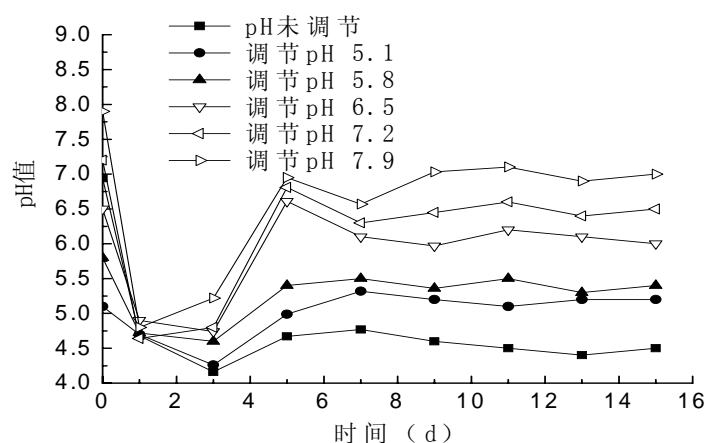


图 5-1 厨余垃圾厌氧发酵过程的实际 pH 变化

Fig.5-1 Actual pH level during anaerobic digestion of kitchen waste

图 5-2 为不同 pH 条件下反应器气相中的氢气和甲烷含量。发酵前 5 天，所有厌氧发酵的主要气体产物为 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>，只有微量的 CH<sub>4</sub>，其中氢气含量约为 22%~46%。这是由于产甲烷细菌的代时大于产氢产酸细菌的代时，前者一般为 4~6 天，而后者仅需 10~30 分钟<sup>[10]</sup>。第 5 天后，根据 pH 选择不同的发酵方式，调节 pH 为 5.1 和 5.8 的气体产物以 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 为主，没有 CH<sub>4</sub> 生成。其中调节 pH 为 5.8（实际 pH 为 5.5 左右）的氢气含量最高（40.9%）。调节 pH 为 6.5、7.2

和 7.9 这 3 组厌氧发酵,  $H_2$  含量逐渐降低, 分别于第 7、9 和 11 天降为零, 相反,  $CH_4$  含量逐渐升高, 调节 pH 值越高,  $CH_4$  含量升高越快, 且最终  $CH_4$  含量也越高, 其中调节 pH 为 7.9 (实际 pH 为 7.0 左右) 的甲烷含量最高 (73.4%)。以上结果说明: 在本实验条件下, 厨余垃圾厌氧发酵的前 5 d 为产氢产酸阶段, 此后根据 pH 的不同, 选择不同的发酵方式, 当反应器中的实际 pH 低于 5.5 时, 为产氢发酵, 当实际 pH 高于 6.0 时, 为产甲烷发酵。

图 5-3 为不同 pH 条件下厌氧发酵累积产氢和产甲烷曲线。对于未调节 pH 的厌氧发酵, 于第 5 天停止产气 (包括甲烷和氢气), 这是由于较低的 pH (小于 4.5) 不仅抑制了产甲烷过程, 同时也抑制了产氢产酸过程<sup>[4]</sup>。从产氢来看, 调节 pH 为 5.1 (实际 pH 约为 5.2) 的累积产  $H_2$  量最高。这与 Fang 等<sup>[5]</sup>的研究结果相似, 他以葡萄糖为原料确定的最佳产氢发酵 pH 为 5.5。从产甲烷来看, 调节 pH 为 7.9 (实际 pH 约为 7.0) 的累积产  $CH_4$  量最高。

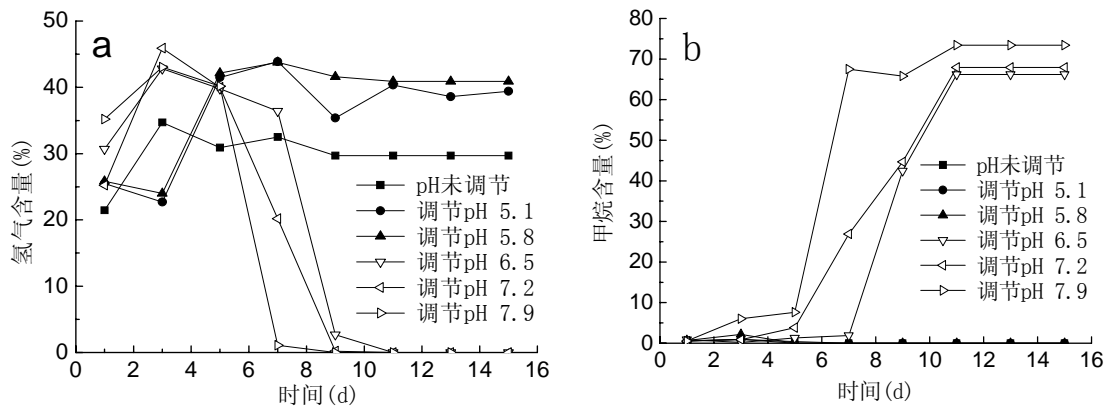


图 5-2 pH 对厨余垃圾厌氧发酵气体产物中氢气 (a) 和甲烷 (b) 含量的影响  
Fig.5-2 Effect of pH on hydrogen (a) and methane (b) contents for anaerobic fermentation of kitchen waste

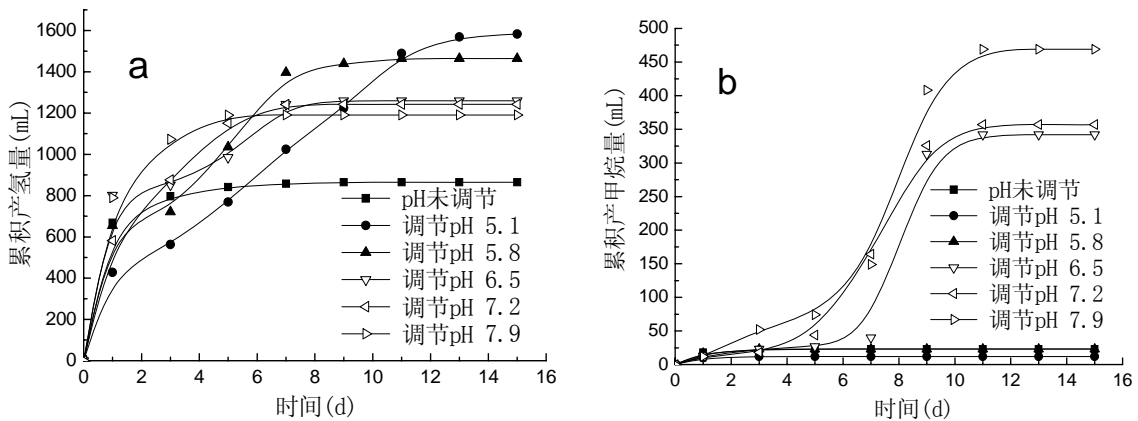


图 5-3 pH 对厨余垃圾厌氧发酵累积产氢量 (a) 和累积产甲烷量 (b) 的影响  
Fig.5-3 - Effect of pH on cumulative hydrogen (a) and cumulative methane (b) production for

## anaerobic fermentation of kitchen waste

## 5.2.1.2 液相产物分布

停止产气后，分析了反应器中的液相产物，包括氨氮、VFAs 和醇类，结果见表 5-3。所有厌氧发酵的总氨和游离浓度均低于抑制水平<sup>[11,12]</sup>。从表 5-3 可以看出，较低的操作 pH（实际 pH）获得较高的醇类浓度，未调节 pH 的厌氧发酵，其发酵结束后的 pH 最低（4.5），相应的醇类浓度最高（9426 mg/L），乙醇是主要的醇类产物，甲醇、丙醇和丁醇含量可以忽略。较高的操作 pH 获得较高的 VFAs 浓度，调节 pH 为 7.9 的厌氧发酵，其发酵结束后的 pH 最高（7.0），相应的 VFAs 浓度最高（28386 mg/L），丁酸、乙酸和丙酸是主要的 VFA，还有少量的戊酸。本实验得到的产酸最佳 pH 与 Zhang 等<sup>[13]</sup>报道的相同。但是与 Ghosh 等<sup>[6]</sup>报道的不相符合，他们认为最佳产酸 pH 为 5.0~6.0。这可能是由于产酸原料不相同的原因，前者用的是厨余垃圾这种容易水解的底物，而后者采用的是活性污泥这种较难水解的底物，而酸性条件有利于污泥的水解。

表 5-3 不同 pH 条件下厨余垃圾厌氧发酵结束时的液相产物浓度

Table 5-3 Concentrations of liquid end-products for six anaerobic digestions of kitchen waste

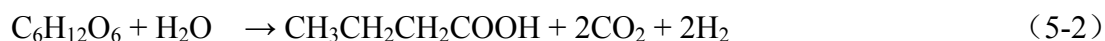
pH 调节值	氨 (mg/L)	VFAs (mg/L)	醇类 <sup>a</sup> (mg/L)	乙醇 (%) <sup>b</sup>	乙酸 (%) <sup>b</sup>	丙酸 (%) <sup>b</sup>	丁酸 <sup>c</sup> (%) <sup>b</sup>	戊酸 <sup>d</sup> (%) <sup>b</sup>
unadjusting	1247	11138	9426	43.8	14.4	10.4	9.4	8.6
5.1	1094	4157	3523	52.5	8.8	6.7	19.9	5.5
5.8	1275	5720	2771	37.4	10.3	12.8	25.8	6.8
6.5	1320	16454	218	2.2	24.3	23.2	41.9	8.4
7.2	1580	23505	0	0	32.4	25.3	36.5	5.8
7.9	1418	28386	0	0	37.5	22.4	36.1	4.0

a: 醇类包括甲醇、乙醇、丙醇和丁醇；b: 乙醇和各种酸占总 VFAs 和醇的摩尔百分数；  
c: 包括正丁酸和异丁酸；d: 包括正戊酸和异戊酸

根据副产物不同，细菌产氢产酸反应分为乙酸型（式 5-1）、丁酸型（式 5-2），丙酸型（式 5-3）和乙醇型（式 5-4）。乳酸型较为少见，因为它是一种不稳定的中间代谢产物，很容易降解为乙酸或丙酸<sup>[20]</sup>。从式 1~5 可以看出， $\text{NAD}^+/\text{NADH}$ 、氢分压和 pH 值（氢离子浓度）均会通过代谢产物的反馈抑制作用而影响细菌代谢途径和最终产物的浓度。







在微生物细胞内， $\text{NAD}^+$ 和  $\text{NADH}$  是基本保持平衡的<sup>[10]</sup>。当产氢产乙酸代谢过度而使  $\text{NADH}$  的产生速率高于消耗速率时，细菌需要通过产丙酸或是产乙醇反应，甚至是  $\text{NADH}$  的直接放氢反应（式 5-5）来维持  $\text{NAD}^+$ 和  $\text{NADH}$  的平衡。丁酸型反应能够维持  $\text{NAD}^+$ 和  $\text{NADH}$  的平衡，因为它本身不产生也不消耗  $\text{NADH}$ 。

从氢分压的角度来分析，当细菌代谢产生的氢不能及时地从系统内移出时，会形成氢的反馈抑制，此时细菌代谢会从产氢产乙酸和产氢产丁酸途径转变为产乙醇途径，甚至是产丙酸途径，从而避免进一步增加系统内的氢分压，这种转变尤其是在  $\text{pH}$  低于 5.7 的条件下容易发生<sup>[15]</sup>。

从氢离子浓度来分析，当反应器操作  $\text{pH}$  处于较低水平时，为了减少有机酸的生成而避免进一步降低系统得  $\text{pH}$ ，细菌代谢会选择乙醇型反应。

在本研究中，对于调节  $\text{pH}$  为 5.1 和 5.8 的厌氧发酵，由于操作  $\text{pH}$  较低（实际  $\text{pH}$  低于 5.5），而且系统内存在较大的氢分压（见图 5-2），因此，液相产物中的乙醇含量高于 VFAs 含量。而对于调节  $\text{pH}$  为 6.5、7.2 和 7.9 的厌氧发酵，由于操作  $\text{pH}$  相对较高（实际  $\text{pH}$  高于 6.0），而且系统内的氢分压极低（氢被产甲烷菌利用，见图 5-2），因此，VFAs 是主要的液相产物，几乎没有乙醇生成。

因此，中性环境（操作  $\text{pH}$  为 7.0 左右）并及时移出系统内的氢（或是降低氢分压）对于发酵产氢是极为重要的。然而在本实验中，最佳的产氢  $\text{pH}$  约为 5.5，而非 7.0，这是因为本实验的接种物没有经过预处理，里面含有产甲烷菌，当系统  $\text{pH}$  高于产甲烷菌的完全抑制值（6.0）时，产甲烷菌开始消耗氢气生成甲烷。

### 5.2.1.3 不同 $\text{pH}$ 条件下 VFAs 对产氢产酸的抑制

将 32.5g VS 的进料量换算为 COD 为 56.5g，COD 平衡分析结果见表 5-4。从表 5-4 可以看出，所有条件下的厨余垃圾降解都不完全，VS 去除率较低，不足 3%，去除的 VS 主要转化为液相产物（VFAs 和醇类），仅有极少的一部分转化

为氢或甲烷，这是由于 VFAs 抑制了厌氧降解的继续进行。

表 5-4 不同 pH 条件下厨余垃圾厌氧发酵的 COD 平衡分析

Table 5-4 COD balance for anaerobic digestion of kitchen waste

COD	未调解 pH	5.1	5.8	6.5	7.2	7.9
进料 VS(g COD)	56.5	56.5	56.5	56.5	56.5	56.5
残余 VS(g COD)	41.1	48.5	48.5	45.1	42.6	39.1
去除 VS (g COD)	15.4	8.0	8.0	11.4	13.9	17.4
H <sub>2</sub> 生成(g COD)	0.6	1.1	1.1	0.9	0.9	0.9
CH <sub>4</sub> 生成(g COD)	0.1	0.1	0.1	1.0	1.0	1.4
VFAs 生成(g COD)	4.9	3.0	3.9	9.2	12.0	15.1
醇类生成(g COD)	9.8	3.8	2.9	0.3	0	0

进料 COD 基于以下公式计算： $TS_{\text{added}} \times [C] \times 2.67 + TS_{\text{added}} \times [H] \times 8 - TS_{\text{added}} \times [O]$

关于 pH 和 VFAs 对产甲烷的抑制，已在第二章进行了深入的讨论；关于 VFAs 在自然 pH 条件下（整个发酵过程没有调节 pH）对产氢产酸的抑制在第三章进行了分析；本节着重讨论 VFAs 在控制 pH 条件下（调节 pH 以控制在某一范围）对产氢产酸的抑制，进一步完善 pH 和 VFAs 对厌氧发酵的抑制理论。

根据厌氧发酵结束时的 pH 和总 VFAs 浓度（见表 5-3），通过式 2-3 计算出相应的游离 VFAs 浓度，见图 5-5。对于调节 pH 为 5.1、5.8、6.5、7.2 和 7.9 的厌氧发酵，最终 pH 分别为 5.2、5.4、6.0、6.5 和 7.0，相应的游离 VFAs 分别为 1185、1150、979、460 和 178 mg/L，这一系列浓度正是游离 VFAs 对产氢产酸细菌的抑制水平。这些浓度远远高于 Kroeker 等<sup>[16]</sup>提出的游离 VFAs 对产甲烷菌的抑制浓度（30~60mg/L）。因此，即使调节 pH 为 7.9（实际 pH 为 7.0）也未能实现正常的产甲烷过程，而一般来讲，7.0 正是产甲烷的最佳 pH 值<sup>[17]</sup>。

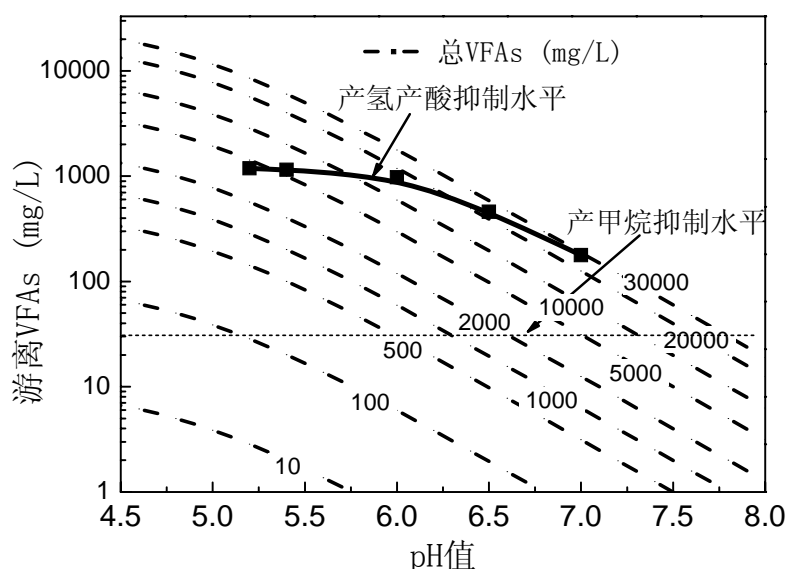


图 5-5 不同 pH 条件下游离态 VFAs 对产氢产酸细的抑制水平  
Fig.5-5 Inhibition level of undissociated VFAs on acidogenesis at various pH

### 5.2.2 原料比例和 pH 对厌氧发酵稳定性的影响

关于原料比例（厨余垃圾/废纸）为 100:0 的厌氧发酵（即厨余垃圾单独厌氧发酵），在上一节已经进行了说明，由于强烈的 VFAs 抑制，即使调节 pH 为 7.9，也未能形成稳定的产甲烷过程。

对于原料比例 83:17 的联合厌氧发酵，未调节 pH 的发酵，实际 pH 始终低于 6.0，产气结束时测得的总 VFAs 浓度高于 6000 mg/L，根据图 5-5 可以看出相应 FVFAs 浓度远远高于 30 mg/L，形成严重的 VFAs 抑制；从产气来看，未能形成稳定的产甲烷过程。而调节了 pH 的发酵，pH 经过酸化阶段的下降后逐步上升并在产甲烷阶段稳定在 7.4~8.0，见图 5-6(a)。调节酸化阶段 pH 为 7.9 厌氧发酵过程中的液相产物浓度见图 5-7(a)，酸化阶段（前 5 天）的总 VFAs 和丙酸浓度分别为 3000~7000 mg/L 和 700~1000 mg/L，而且还有乙醇生成；而在产甲烷阶段两者浓度分别稳定在 400~900 mg/L 和 100~550 mg/L，且没有检测到乙醇生成。

对于原料比例为 62:38 的联合厌氧发酵，未调节 pH 的发酵仍然存在 VFAs 抑制，未能形成稳定产甲烷过程。而调节了 pH 的发酵，pH 经过酸化阶段的下降后逐步上升并在产甲烷阶段稳定在 7.1~8.0，见图 5-6(b)。调节酸化阶段 pH 为 7.9 厌氧发酵过程中的液相产物浓度见图 5-7(b)，酸化阶段总 VFAs 与丙酸浓度分别为 1800~4600 mg/L 和 400~700 mg/L，而且还有乙醇生成；产甲烷稳定后，总 VFAs 为 500~1000 mg/L，其中丙酸浓度为 100~300 mg/L，且没有检测到乙醇生成。由于在产甲烷阶段产酸作用与产甲烷作用已经达到平衡，前者生成的 VFAs 能够及时地被后者消耗掉，不会形成 VFAs 的累积，而且 pH 处于偏碱性范围，此时的产酸微生物代谢为产酸途径，因此产甲烷阶段没有乙醇产生。

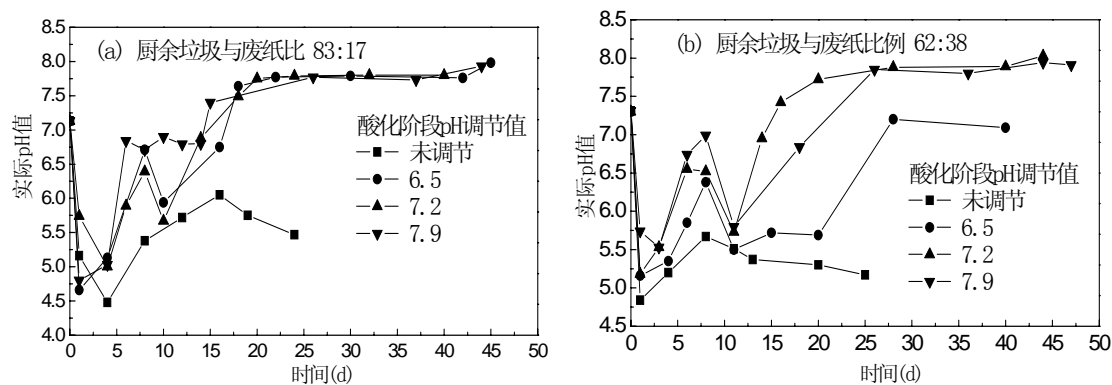


图 5-6 不同厨余垃圾和废纸比例厌氧联合发酵的 pH 变化曲线

Fig.5-6 pH value for anaerobic co-digestion at various ratios of kitchen waste and waste paper

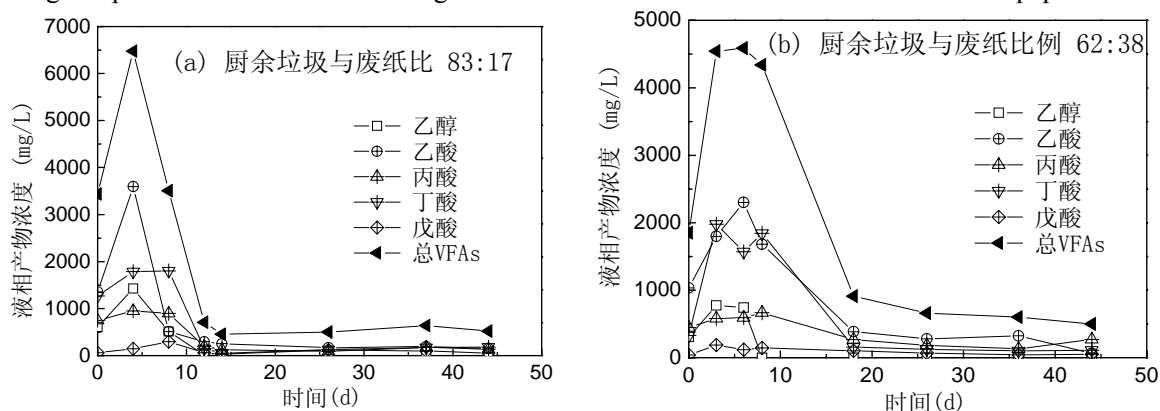


图 5-7 酸化阶段调节 pH=7.9 的不同原料比例厌氧联合发酵的 VFAs 和乙醇的浓度变化

图 5-7 Variations of individual VFAs and ethanol in anaerobic co-digestion at various ratios of Kitchen waste to waste paper with adjusting pH 7.9 in acidification stage

### 5.2.3 原料比例和 pH 对厌氧发酵性能的影响

对于原料比例为 100:0, 以及原料比例为 83:17 和 62:38 但是未进行 pH 调解的厌氧发酵, 由于严重的 VFAs 抑制, 未能形成稳定的产甲烷过程。

原料比例为 83:17, 酸化阶段调节 pH 为 6.5, 7.2 和 7.9 三组厌氧消化的甲烷产率分别为 313, 346 和 360 mL/g, 产甲烷阶段的甲烷含量稳定在 70%~80%, 累积产甲烷曲线和甲烷含量变化曲线分别见图 5-8 和 5-9。COD 去除率分别为 58.37%, 63.04%和 64.38%, 见表 5-5。原料比例为 62:38, 产甲烷稳定后, 酸化阶段调节 pH 为 6.5 的甲烷含量为 60%~70%, 而调节 pH 为 7.2 和 7.9 的甲烷含量为 70%~80%, 三者的甲烷产率分别为 97, 247 和 279 mL/gVS, COD 去除率为 24.40%, 60.29%和 65.04%。酸化阶段调节 pH 为 7.2 和 7.9 的厌氧消化的甲烷产率和 COD 去除率相差不大, 但高于 pH 为 6.5 的结果, 这说明控制酸化阶段 pH 偏碱性可以提高厌氧消化性能。

比较图 5-9 可以看出, 在水解酸化的前 6 天, 原料比例为 83:17 的 CH<sub>4</sub> 含量比 62:38 时的 CH<sub>4</sub> 含量高。这是由于有机底物在产酸过程中会产生大量的 CO<sub>2</sub>, 而厨余垃圾的水解产酸作用比废纸容易进行, 所以厨余垃圾比例较大的厌氧消化将产生更多 CO<sub>2</sub>, 导致生物气中甲烷含量较低。在本实验的前 6 天, 原料比例为 62:38 的 CO<sub>2</sub> 含量确实比 83:17 时的 CO<sub>2</sub> 含量高(实验数据未列出)。

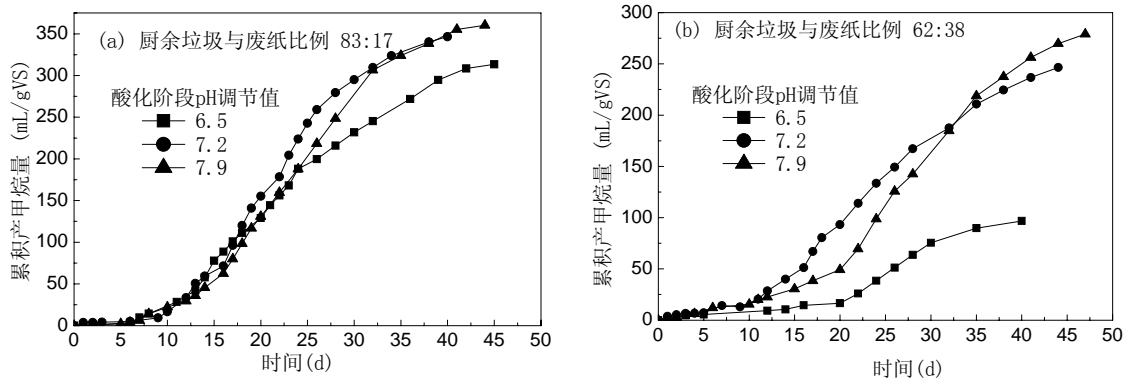


图 5-8 不同厨余垃圾和废纸比例厌氧联合发酵的累积产甲烷曲线

Fig.5-8 Cumulative methane production in anaerobic co-digestion with different ratios of kitchen waste to waste paper

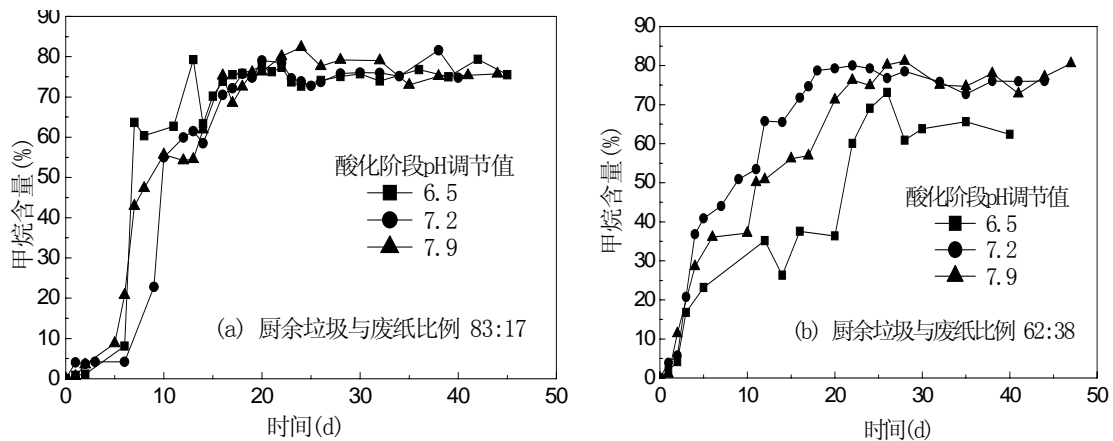


图 5-9 不同厨余垃圾与废纸比例的甲烷含量变化曲线

Fig.5-9 Profiles of methane content in anaerobic co-digestion with different ratios of kitchen waste to waste paper

表 5-5 厌氧发酵的 COD 平衡分析

Table 5-5 COD balance for different anaerobic digestions

	厨余垃圾与废纸比例 83:17			厨余垃圾与废纸比例 62:38		
	pH=6.5	pH=7.2	pH=7.9	pH=6.5	pH=7.2	pH=7.9
进料 (g COD)	47.75	47.75	47.75	38.53	38.53	38.53
	100%	100%	100%	100%	100%	100%
原料去除 (g COD)	27.87	30.10	30.74	9.4	23.23	25.06
	58.37%	63.04%	64.38%	24.40%	60.29%	65.04%
H <sub>2</sub> 生成(g COD)	0.69	0.75	0.86	0.80	0.94	0.55

	1.45%	1.57%	1.80%	2.08%	2.44%	1.43%
	26.29	29.07	30.23	7.24	18.48	20.91
CH <sub>4</sub> 生成(g COD)	55.06%	60.88%	63.31%	18.79%	47.96%	54.27%
	0.49	0.53	0.65	0.56	0.52	0.60
VFAs 生成(g COD)	1.03%	1.11%	1.36%	1.45%	1.35%	1.56%
	4.43	2.20	1.6	19.46	5.63	3.8
残余物(g COD)	2.15%	2.32%	2.85%	3.77%	3.50%	4.04%

进料 COD 基于以下公式计算： $TS_{added} \times [C] \times 2.67 + TS_{added} \times [H] \times 8 - TS_{added} \times [O]$

#### 5.2.4 厨余垃圾和废纸联合厌氧发酵机理

淀粉质原料(大米和土豆)含量大于 50%的厨余垃圾的水解和酸化速度较快,在酸化阶段产生大量的 VFAs,但产甲烷菌的生长速率较慢,产甲烷菌不能及时有效地将 VFAs 转化为甲烷,相对于酸化步骤,产甲烷是限速步骤。因此在本实验中,完全为厨余垃圾(原料比例为 100:0)的厌氧消化水解和酸化较容易进行,总 VFAs 和丙酸浓度远大于产甲烷菌所能接受的浓度,造成不可逆的挥发性脂肪酸抑制,即使调节 pH 为 7.9 也不能从根本上解除抑制。

对于主要由纤维素构成的废纸原料,纤维素酶水解是限速步骤<sup>[24]</sup>,可溶性底物(如葡萄糖)的生成量有限,限制了产纤维素酶细菌的生长,降低了溶液中纤维素酶的浓度。同时,较低的水解速率限制了酸化的进行,因此对于纤维类原料一般不会发生 VFAs 抑制。在本实验中,添加了废纸(厨余垃圾/废纸为 83:17 和 62:38)的厌氧消化,由于加入了难水解原料,降低了总原料的水解与酸化速率,整个厌氧发酵产甲烷稳定阶段的游离 VFAs 浓度均低于 30 mg/L 以下,没有造成 VFAs 抑制。

在处理相同质量有机质原料的前提下,厨余垃圾和废纸联合厌氧消化不仅避免出现挥发性脂肪酸抑制,而且,厨余垃圾的快速水解为产纤维素酶微生物的生长提供了丰富的可溶性底物,微生物的大量生长能够分泌出更多的胞外纤维素酶。根据 South 等<sup>[19]</sup>提出的酶吸附动力学模型(ABK 模型),提高酶的浓度能够提高纤维素类原料的水解速率。因此,调节适当的原料比例,既可控制水解酸化阶段的 VFAs 产量,避免酸抑制,又可缩短废纸原料的降解时间;同时,适当调节 pH 值即可保证产甲烷稳定性和提高消化性能。

### 5.3 本章小结

(1) 当以厌氧污泥作为接种物时, pH 是影响厨余垃圾厌氧发酵代谢产物分布的重要因素。当系统 pH 低于 5.5 时, 厌氧发酵气体产物为氢气和二氧化碳, 液相产物中有乙醇生成, 且 pH 越低乙醇浓度越高; 当 pH 为 6.0~7.0 时, 厌氧发酵气体产物为甲烷和二氧化碳, 液相产物为 VFAs, 且 pH 越高 VFAs 浓度越高。对于反应器浓度为 80 gTS/L 的厨余垃圾单独厌氧发酵, 厨余垃圾的降解受到强烈的 VFAs 抑制, 不能形成稳定的产甲烷过程。

(2) 对厨余垃圾进行厌氧发酵处理时, 建议采用厨余垃圾与废纸(包括造纸废液)联合厌氧发酵, 这样能够避免厨余垃圾单独厌氧发酵时极易发生的 VFAs 抑制, 并提高消化性能。在本实验范围内, 厨余垃圾与废纸比例(以 VS 作为比较依据)为 83:17 时的厌氧消化性能较佳, 酸化阶段 pH 为 6.5, 7.2 和 7.9 的 3 组厌氧消化甲烷产率(以 VS 计)分别为 313、346 和 360 mL/g, 甲烷含量稳定在 70%~80%。

#### 参考文献

- [1] Clarkson W W, Xiao W. Bench-scale Anaerobic Bioconversion of Newsprint and Office Paper [J]. *Water Science and Technology*, 2000, 41(3): 93–100.
- [2] Yen H W, Brune D E. Anaerobic Co-digestion of Algal Sludge and Waste Paper to Produce Methane [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(1): 130–134.
- [3] Dabrock B, Bahl H, Gottschalk G. Parameters affecting solvent production by *Clostridium pasteurianum* [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1992, 58(4):1233-1239.
- [4] Lay J J. Modeling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2000, 68(3):269-278.
- [5] Fang H H P, Liu H. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture [J]. *Bioresource Technology*, 2002, 82(2):87-93.
- [6] Chugh S, Chynoweth D P, Clarke W, et al. Degradation of Unsorted Municipal Solid Waste by Leached-bed Process [J]. *Bioresource Technology*, 1999, 69(2): 103–115.
- [7] Ghosh S. Pilot scale demonstration of two-phase anaerobic digestion of activated sludge [J]. *Water Science and Technology*, 1991, 23: 1179-88.
- [8] 吕凡, 何晶晶, 邵立明, 等. 易腐性有机垃圾的产生与处理技术途径比较[J]. *环境*

- 污染治理技术与设备, 2003, 4(8): 46–50.
- [9] 徐文龙, 卢云方, Walder R, 等. 城市生活垃圾管理与处理技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006. 70–71.
- [10] 任南琪, 王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [11] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10):4044-64.
- [12] Koster I W and Lettinga G. Ammonium toxicity in anaerobic digestion. *Proceeding of Anaerobic Wastewater Treatment Symposium*[C]. The Netherland, Hague, 1983.
- [13] 张波, 史红钻, 张丽丽, 等. pH 对餐厨废物两相厌氧消化中水解和酸化过程的影响 [J]. *环境科学学报*, 2005, 25(5):665–669.
- [14] Skiadas I V , Gavala H N , Lyberatos G. Modelling of the periodic anaerobic baffled reactor (PABR) based on the retaining factor concept [J]. *Water Research*, 2000, 34(15):3725-36.
- [15] Gottwald M, Gottschalk G. The internal pH of *Clostridium acetobutylicum* and its effect on the shift from the acid to solvent formation. *Archives of Microbiology*, 1985, 143(1):42-46.
- [16] Kroecker E J, Schultze D D, Sparling A B, et al. Anaerobic treatment process stability [J]. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 1979, 51:718–27.
- [17] Lettinga G, Haandel A C. Anaerobic digestion for energy production and environmental protection, in *Renewable energy; Sources for fuels and electricity*, T.B. Johansson, et al., Editors. 1993, Island press, California: London. p. 817-839.
- [18] Lynd L R, Weimer P J, Van Zyl W H, et al. Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology [J]. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 2002, 66(3): 506–577.
- [19] South C R, Hogsett D A L, Lynd D L R. Modeling Simultaneous Saccharification and Fermentation of Lignocellulose to Ethanol in Batch and Continuous Reactors [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1995, 17: 797–803.



## 第六章 机械干分选有机垃圾厌氧发酵产甲烷实验研究

在上述研究中,主要以典型单组分以及成分相对简单的厨余垃圾为原料进行厌氧发酵实验研究。在接下来的研究中,将结合国内近年出现的城市生活垃圾分选技术,以实际的城市生活有机垃圾为原料进行厌氧消化研究,为其大规模应用奠定基础。实际上,厌氧发酵处理城市生活有机垃圾的研究与应用在欧洲已有多年。2006年,年处理能力大于3000 t的工程共124个,年处理量近400万t,2001~2005年间平均每年新增工程10.4个<sup>[1]</sup>。在瑞典和丹麦等垃圾源头分类收集较普遍的国家,原料主要为源头分类有机垃圾(SS-OFMSW),对SS-OFMSW的特性<sup>[2,3]</sup>、预处理<sup>[4]</sup>、产气潜力<sup>[5]</sup>、厌氧消化启动<sup>[6]</sup>的研究以及示范工程<sup>[7]</sup>均有报道。在意大利和西班牙等源头分类收集尚不普遍的国家,处理原料还包括机械分选有机垃圾(MS-OFMSW)<sup>[7]</sup>。而中国等不发达国家的垃圾分类投放设施较为简单,相关制度不完善,目前源头分类收集难以实现。正因如此,不发达国家目前对该领域的研究主要集中在收集较为方便、成分较为简单的水果蔬菜垃圾<sup>[8]</sup>和厨余垃圾<sup>[9,10]</sup>的厌氧发酵。

然而,国内对混合收集的城市生活垃圾分类技术已经进入快速发展阶段,涌现出一批针对城市生活垃圾处理的环保企业,一些新的城市生活垃圾分类技术相继问世,其中一些技术已经处于试运行阶段。本研究结合深圳德润环保投资有限公司开发的机械干分选技术(MDST)和明日环保科技控股有限公司开发的水分选技术(WST),分别以广西梧州垃圾处理厂的机械干分选有机垃圾(MS-OFMSW)和广东博罗垃圾处理厂的水分选有机垃圾(WS-OFMSW)作为发酵原料,进行厌氧发酵产甲烷实验,评估厌氧发酵处理这两种有机垃圾的可行性,旨在为今后的厌氧消化工程应用提供初步的指导依据。本章主要以MS-OFMSW为原料进行研究,对WS-OFMSW的研究将在下一章进行。

### 6.1 机械干分选有机垃圾原料分析

#### 6.1.1 原料来源

机械干分选有机垃圾来自于深圳德润环保投资有限公司在广西梧州投资建

设的垃圾处理场,进场的原始垃圾通过一系列配套的机械设备分选出富含有机物的部分。该部分再被孔径为 4mm 的筛网筛分为筛上部分 (Above screen of MS-OFMSW, AS-MS-OFMSW) 和筛下部分 (Below screen of MS-OFMSW, BS-MS-OFMSW)。

### 6.1.2 分析过程及内容

筛上部分的分析过程见图 6-1,相应的分析内容如下:

- (1) 通过手工分拣,将垃圾样品分为 6 类,包括厨余部分、废纸、树叶、木竹、塑料、无机金属部分,通过称量各部分考察垃圾样品的湿基组成。
- (2) 将分拣后的各部分置于 102℃烘箱烘至恒重,置于干燥器中冷却后称量,考察垃圾样品的干基组成,并确定垃圾样品的含水率和 TS,称量后将各部分垃圾样品粉碎并均匀混合后装入样品袋备用。
- (3) 从厌氧发酵的角度来分类,厨余部分、废纸和树叶是可降解部分,木竹和塑料虽然热值较高,但是不可生物降解,因此将烘干后厨余部分、废纸和树叶均匀混合备用。
- (4) 取少量的可降解部分(厨余+废纸+树叶)、木竹和塑料粉末放入瓷坩埚,置于马弗炉于 550℃灼烧 2 h,降温冷却后称重,测定各部分原料的灰分(Ash)和 VS。
- (5) 取 120g 的可降解部分(厨余+废纸+树叶)进行生化成分分析,测定项目包括:碳水化合物、总糖、淀粉、粗纤维、蛋白质、凯氏氮、脂类。
- (6) 分别取少量的可降解部分(厨余+废纸+树叶)、木竹和塑料,进行元素(C、H、N、S)分析,并测定其热值。
- (7) 分别取 6 部分垃圾(干基粉末)按干基比例均匀混合,测定 AS-MS-OFMSW 的金属元素含量。
- (8) 进行实验室规模的厌氧发酵产甲烷实验,考察 AS-MS-OFMSW 的产甲烷特性,详见 6.2 节。
- (9) 对发酵残余物进行分析测定,考察厌氧消化性能。
- (10) 将发酵残余物离心进行固液分离。
- (11) 对沼液和沼渣进行肥效及安全性分析。

由于筛下部分属于粒径较小（小于 4 mm）且较为均质的颗粒物，基本没有塑料和木竹等块状物，因此对该垃圾没有进行手工分选等操作。

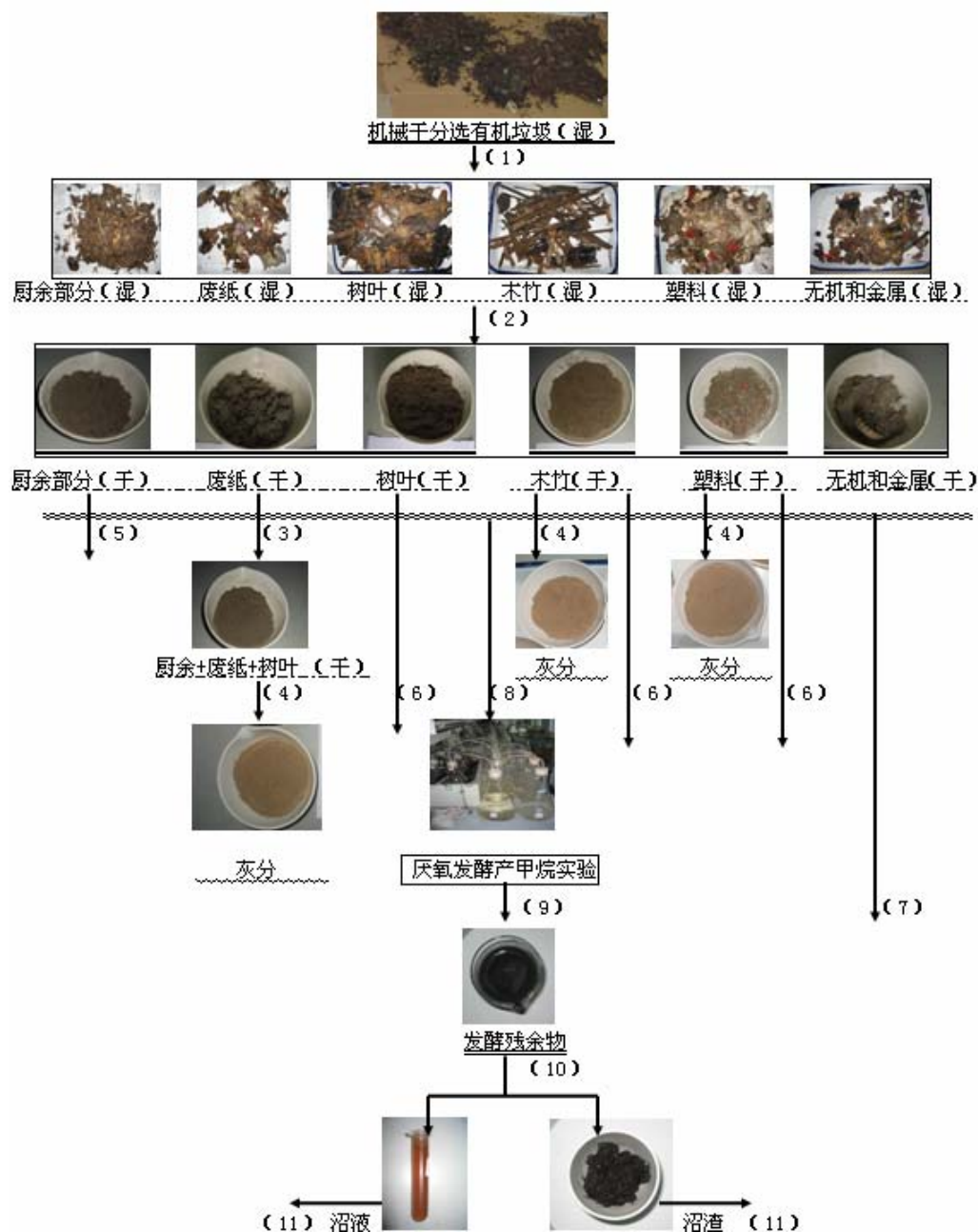


图 6-1 筛上部分的分析过程

Fig.6-1 Analytical process for AS-MS-OFMSW

### 6.1.3 分析仪器和测试方法

TS、VS 和 Ash 采用烘干法测定；热值采用 WGR-1 型热值分析仪测定；元素

分析 (C、H、N 和 S) 采用 Vario EL 元素分析仪测定; 金属元素含量分析采用 Thermo Jarrell Ash 公司的 IRIS 1000 ER/S 全谱直读型等离子体耦合发射光谱仪 (ICP) 进行分析; 生化成分分析采用国标法测定<sup>[11-15]</sup>, 其中, 总碳水化合物=100-(水分+灰分+蛋白质+脂类)。总 N、P、K 以及可溶性 N、P、K 依据行业标准进行测定<sup>[16]</sup>。采用哈希公司生产的 DR2700 分光光度计和 DRB200 消解器, 同时利用该公司提供的专用试剂进行可溶性 COD 测定。

理论产甲烷能力(TMP)根据表 2-2 的不同典型组分的理论产甲烷能力及生化成分分析间接求得, 本研究选取碳水化合物(糖类、淀粉和纤维素)的理论产甲烷能力为 373 L/kgVS, 蛋白质和脂类的分别为 560 和 879 L/kgVS。

生化产甲烷能力(BMP)根据第二章实验结果及生化成分分析计算得到, 本研究选取糖和淀粉类碳水化合物的生化产甲烷能力为 260 mL/gVS, 纤维类、蛋白类和脂类分别为 145、258、757 mL/gVS。

#### 6.1.4 结果与讨论

VS 是衡量固体垃圾有机质含量的指标, 从分析测试方法来看, 它是指能够在 550℃ 条件下燃烧挥发掉的那部分, 不仅包括了易生物降解部分 (Biodegradable Volatile Solid, BVS), 例如, 糖、淀粉、有机酸、纤维素、脂肪和蛋白质等物质, 还包含难生物降解部分 (Refractory Volatile Solid, RVS), 例如木质素和塑料<sup>[17]</sup>。对于厌氧发酵来讲, 仅有 BVS 能有效地评估垃圾的生物降解能力、生物气产率、有机负荷和碳氮比 (C/N), 显然, 具有高 VS 低 RVS 含量特征的垃圾比较适合厌氧消化。在本研究中, 将木竹和塑料部分的 VS 视为 RVS; 由于树叶所占比例较少, 且具有一定的可生物降解性 (见第四章), 因此, 将树叶、废纸和厨余三种进行混合处理, 并将该混合物的 VS 视为 BVS。根据表 6-1 的组成及特性结果和表 6-2 的元素及生化成分分析结果, 对筛上部分的构成作图 6-2。

表 6-1 筛上部分的组成及特性

Table 6-1 Composition and characteristics of AS-MS-OFMSW

项目	厨余	废纸	树叶	木竹	塑料	无机金属	总原料
湿基组成 (%)	73.17	1.68	4.40	3.77	6.04	10.92	100
干基组成 (%)	68.57	1.38	3.38	2.86	5.79	18.01	100
含水率 (%)	57.88	63.07	65.52	66.00	56.94	25.85	55.06
TS (%)	42.11	36.92	34.47	33.99	43.06	74.15	44.94
Ash (%TS)		67.77		26.71	50.06	100	71.38

VS (%TS)	32.23	73.29	49.94	0	28.62
VS 分布(%TS)	23.64 (BVS)	2.09(RVS)	2.89 (RVS)	0	28.62

表 6-2 筛上部分各组成部分的元素及生化成分分析

Table 6-2 Elemental and biochemical composition analysis for different fractions of AS-MS-OFMSW

项目	混合部分 <sup>a</sup>	木竹	塑料	总原料	混合部分贡献率 <sup>b</sup>
碳水化合物 (%TS)	22.3	-	-	-	16.35
总糖 (% TS)	1.56	-	-	-	1.14
淀粉 (% TS)	3.32	-	-	-	2.43
纤维素 (% TS)	5.7	-	-	-	4.18
蛋白质 (% TS)	8.2	-	-	-	6.01
总凯氏氮 (% TS)	1.3	-	-	-	0.95
脂类 (% TS)	2.1	-	-	-	1.54
碳(C) (% TS)	17.84	35.53	33.48	16.04	13.08
氢(H) (% TS)	4.14	4.36	4.05	3.39	3.03
氧(O) (% TS)	9.06	32.23	7.08	7.97	6.64
氮(N) (% TS)	0.84	0.91	4.14	0.88	0.62
硫(S) (% TS)	0.35	0.25	1.19	0.33	0.25

<sup>a</sup> 混合部分包括：厨余+废纸+树叶；<sup>b</sup> 混合部分贡献率是指混合部分的相应成分占总原料 TS 的比例。

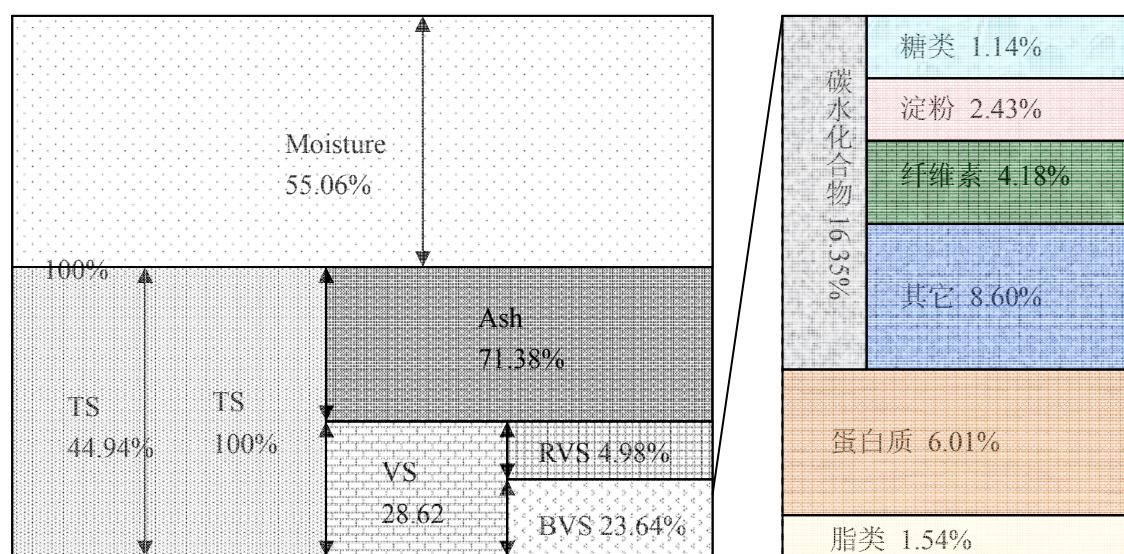


图 6-2 筛上部分的成分构成图

Fig.6-2 Component chart of AS-MS-OFMSW

筛下部分的原料特性见表 6-3，该表同时还列出了欧洲国家采用源头分类收集得到的有机垃圾原料特性。从表 6-3 可以看出，本研究中机械干分选有机垃圾的生物可降解性远远低于源头分类有机垃圾的生物可降解性，筛上部分和筛下部分的 BVS 含量仅为源头分类有机垃圾的 27%和 20%。机械干分选有机垃圾的一个最大特点就是灰分较多，造成可生物降解性差，在手工分拣过程中可以看到大量

的沙土。

表 6-3 机械干分选有机垃圾和源头分类有机垃圾的原料特性比较

Table 6-3 Comparison for characteristics of the MS-OFMSW and SS-OFMSW

	筛上 部分	筛下 部分	SS-OFM SW <sup>a</sup>	SS-OFM SW <sup>b</sup>	SP-SS-OF MSW <sup>c</sup>	DS-SS-O FMSW <sup>d</sup>
总干物质(%)	44.9	71.7	-	-	27.3	29.2
热值(MJ/kgTS)	6.3	2.7	20.1	20.1	21.5	20.3
BVS(%TS)	23.64	17.12	86.57	88.2	92.3	88.8
Ash+RVS(%TS)	76.36	82.88	13.19	11.8	7.7	11.2
总碳水化合物(%TS)	16.35	11.2	55.8	59.4	58.7	59.5
总糖(%TS)	1.14	0.79	8.24	-	8.1	9.5
淀粉(%TS)	2.43	1.55	13.32	-	22.5	14.5
纤维素(%TS)	4.18	3.90	14.5	18.6	12.2	17.4
蛋白质(%TS)	6.01	4.90	16.5	14.9	17.0	15.8
脂类(%TS)	1.54	1.30	14.2	13.9	16.6	13.8
碳(C) (%TS)	13.08	9.79	46.8	48.0	50.5	48.3
氢(H) (%TS)	3.03	3.99	7.1	7.1	7.7	7.1
氧(O) (%TS)	6.64	2.93	29.3	30.0	30.8	30.1
氮(N) (%TS)	0.62	0.22	2.7	2.5	2.8	2.6
硫(S) (%TS)	0.25	0.21	0.2	0.2	0.2	0.2
TMP (L/kgVS)	456	471	-	-	530	530
TMP (L/kgTS)	129	79	-	-	489	471
BMP (L/kgVS)	159	196	-	-	461	428
BMP (L/kgTS)	50	34	-	-	425	380

注：<sup>a</sup> 源头分类有机垃圾<sup>[2]</sup>；<sup>b</sup> 源头分类有机垃圾<sup>[3]</sup>；<sup>c</sup> 经螺旋挤压(Screw press)处理后的源头分类有机垃圾<sup>[4]</sup>；<sup>d</sup> 经圆盘筛分(Disc screen)处理后的源头分类有机垃圾<sup>[4]</sup>；另外，筛上部分和筛下部分的生化成分和元素含量仅包括 BVS 中的相应部分。

机械干分选有机垃圾的理论和生化产甲烷能力见表 6-3。生化产甲烷能力远远低于源头分类有机垃圾，这是因为机械干分选技术不够完善，分选出的有机垃圾不仅 VS 含量低，而且 VS 中还含有相当数量的 RVS，从图 6-2 可以看出，在 BVS 中的碳水化合物部分，除了糖类、淀粉和纤维素，还含有其它物质，在计算生化产甲烷能力时，该部分和 RVS 产气能力均假定为 0，而计算理论产甲烷能力时，仅假定 RVS 的产气能力为 0。

机械干分选有机垃圾的金属元素分析结果见表 6-4，结果表明金属元素中的 Ca、Al、Fe 和 Ni 可能会对厌氧发酵造成抑制，然而这是基于所有金属元素都溶解成离子态这样一种假设得出的结论，实际上仅有部分金属元素呈离子态。金属离子对厌氧发酵的抑制将在下一节的厌氧发酵产甲烷实验中得到验证。

表 6-4 机械干分选有机垃圾的金属元素含量(mg/kgTS)

Table 6-4 Metal element contents of MS-OFMSW(mg/kgTS)



金属元素	筛上部分 (干基 mg/kg)	筛下部分 (干基 mg/kg)	筛上部分(湿基 mg/L) <sup>a</sup>	筛下部分 (湿基 mg/L) <sup>a</sup>	厌氧发酵抑制 浓度(mg/L) <sup>b</sup>
Na	3662.5	2586.4	1098.75	775.92	3500~5500
K	6803.3	4425.8	2040.99	1327.74	2500~4500
Ca	29003.9	20320.7	8701.17	6096.21	2500~4500
Mg	2445.3	2348.4	733.59	704.52	100~1500
Al	21251.6	23484.4	6375.48	7045.32	1000
Fe	21354.7	19584.1	6406.41	5875.23	1750
Zn	157.7	455.0	47.31	136.5	160
Cu	85.6	221.0	25.68	66.3	170
Cd	4.9	7.0	1.47	2.1	180
Cr	770.7	467.2	231.21	140.16	450
Pb	43.5	177.6	13.05	53.28	-
Ni	5036.5	2549.1	1510.95	764.73	250
Mn	419.9	1233.4	125.97	370.02	-
Hg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-
As	7.9	10.8	2.37	3.24	-

a: 以反应器总固体浓度 30% 计算, 并假设所有的金属元素都溶解成离子态; b: 中等抑制浓度<sup>[18-19]</sup>

## 6.2. 机械干分选有机垃圾厌氧发酵产甲烷实验

### 6.2.1 材料与方法

#### 6.2.1.1 原料及接种剂

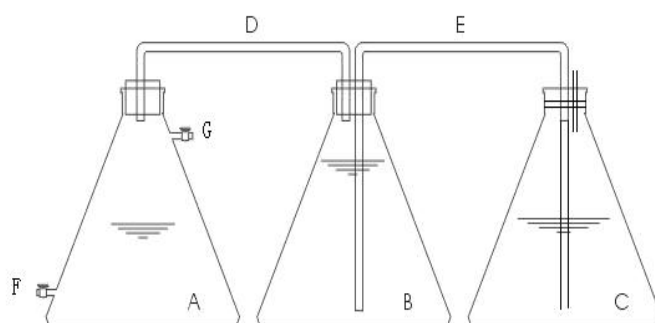
厌氧发酵产甲烷实验原料分别为筛上部分和筛下部分两种。厌氧污泥来自本实验的有机垃圾厌氧消化反应器, 使用前经过孔径 1mm 的筛网过滤以去除碎骨头、砂石、纤维等大颗粒难降解物质, 过滤后的滤液作为本实验的艳阳发酵接种剂。接种剂的 pH、TS、VS 分别为 7.19, 6.2%和 1.7%。

#### 6.2.1.2 实验设计

对于筛上部分, 设计 6 组厌氧发酵实验, 反应器总固体浓度 (Total solid in reactor, TSr) 分别为 5%、10%、15%、20%、25%和 30%。对于筛下部分, 由于有机质含量较低, 因此间隔幅度较大, 反应器总固体浓度分别为 10%、20%和 30%。

### 6.2.1.3 实验装置及操作

厌氧发酵实验装置见图 6-3。1.6 L 的上下嘴抽滤瓶作反应器，上嘴为气体采样口，下嘴为液体采样口。产气量采用排饱和食盐水法测量。反应器放入水浴锅中控制发酵温度( $37\pm 2$ ) $^{\circ}\text{C}$ ，每天手动搅拌 2 次。进料后封罐并通氮气吹扫 2 min 以驱除反应器顶部的空气。每天测定产气量，并根据产气量间歇测定其生物气中甲烷和二氧化碳含量以及液相中间产物挥发性脂肪酸的含量（乙酸，丙酸，丁酸和戊酸）。整个厌氧发酵实验直到基本停止产气为止。



A:反应器 B:生物气收集瓶 C:饱和食盐水收集瓶 D:气体导管 E:饱和食盐水导管 F:液体采样口 G:气体采样口

A:Reactor B:Gas collector C:Saturated brine collector D:Gas pipe E: Saturated brine pipe  
F:Liquid sampling port G:Gas sampling port

图 6-3 机械干分选有机垃圾厌氧发酵产甲烷实验装置

Fig.6-3 Experimental set-up for anaerobic fermentation of MS-OFMSW

## 6.2.2 结果与讨论

### 6.2.2.1 产气量以及甲烷浓度的监测

本文对 6 组筛上部分厌氧发酵过程的产气量及甲烷浓度均进行了监测，但为了图示清晰，此处仅对 TSr 为 10%、20% 和 30% 的 3 组厌氧发酵产气量和甲烷浓度数据进行作图。池容产气速率和原料产气速率见图 6-4。较高的 TSr 能够获得较高的最大池容产气速率，TSr 为 10%、20% 和 30% 的最大池容产气速率分别为 0.4、0.7 和 1.0 L/(L·d)。对于 TSr 为 30% 的厌氧发酵，产气速率出现两个峰值，第一个峰值可能是易降解部分产生的，当易降解部分被消化完以后，产气逐渐降低，随着微生物的繁殖代谢不断进行，胞外水解酶的不断增加，使得难降解部分（如纤维素）的水解加强，因此出现第二次产气高峰，这一点可由图 6-10



解释，总 VFAs 浓度也有两个峰值。与池容产气率相反，较低的 TSr 能获得较高的最大原料产气速率，TSr 为 10% 的最大原料产气速率为 19 L/(kgVS·d)。TSr 为 10%、20% 和 30% 的厌氧发酵主要产气期间为 0~10 天、0~14 天和 0~22 天。

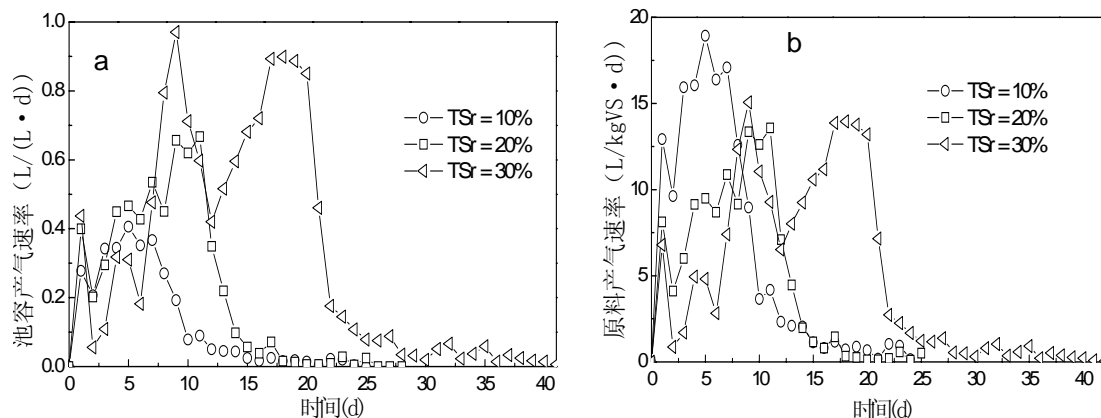


图 6-4 筛上部分厌氧发酵池容产气速率 (a) 和原料产气速率 (b)

Fig.6-4 Reactor (a) and substrate (b) biogas production rate for anaerobic fermentation of AS-MS-OFMSW

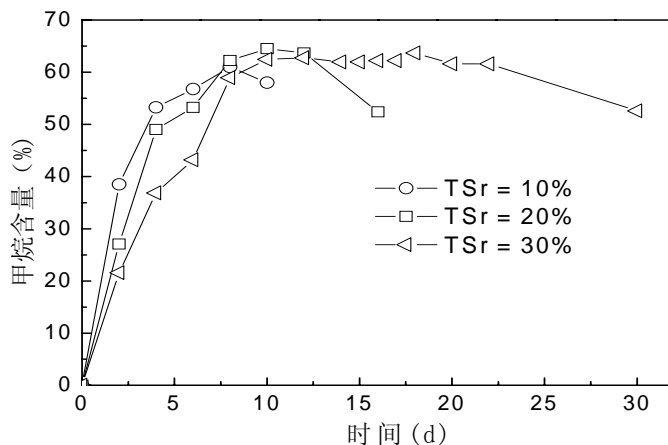


图 6-5 筛上部分厌氧发酵生物气中的甲烷含量

Fig.6-5 Methane content for anaerobic fermentation of AS-MS-OFMSW

图 6-5 为生物气中甲烷含量的变化。厌氧发酵启动以后，TSr 越低，甲烷含量上升越快。产气稳定后，3 组厌氧发酵的甲烷含量稳定在 60%~65%。图 6-6 为累积产气量和累积产甲烷量。TSr 为 10%、20% 和 30% 的 3 组厌氧发酵的累积产气量分别为 151、168 和 202 L/kgVS，相应的累积产甲烷量为 82、93 和 117 L/kgVS。修正 Gompertz 方程对 6 组厌氧消化的累积产甲烷曲线的拟合结果见表 6-5，其中  $T_{80}$  和  $T_{90}$  分别为累积产甲烷量达最终甲烷产量 80% 和 90% 所需的时间。TSr 为 30% 的厌氧发酵需要较长的延滞期，且最大原料产气速率较低，但是能够获得较大的甲烷产率。

表 6-5 筛上部分厌氧发酵修正 Gompertz 方程的模型参数

Table 6-5 Model parameters of modified Gompertz equation for anaerobic digestion of AS-MS-OFMSW

TSr	5%	10%	15%	20%	25%	30%
$P$ (L/kgVS)	58.4	80.7	86.7	94.6	106.8	119.3
$R_m$ (L/(d·kgVS))	12.6	10.6	9.0	10.9	8.4	8.1
$\lambda$ (d)	0.4	1.5	3.0	3.3	5.6	6.2
$R^2$	0.998	0.999	0.997	0.997	0.998	0.997
$T_{80}$ (d)	4.6	8.5	11.8	11.3	17.3	19.7
$T_{90}$ (d)	5.9	10.6	14.4	13.7	20.8	23.8

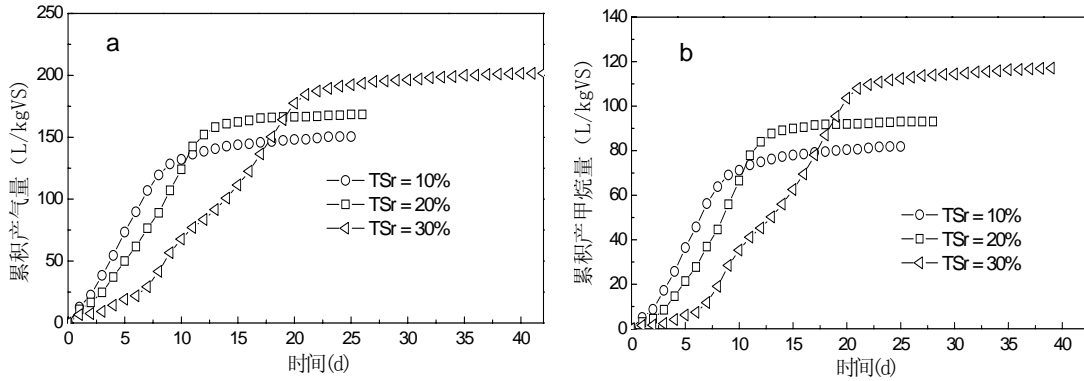


图 6-6 筛上部分厌氧发酵的累积产气量 (a) 和累积产甲烷量 (b)

Fig.6-6 Cumulative biogas (a) and methane (b) production for anaerobic fermentation of AS-MS-OFMSW

筛下部分厌氧发酵过程的池容产气率和原料产气率见图 6-7。最大池容产气速率仅为 0.35 L/(L·d)，远远低于筛上部分的最大池容产气速率。产气稳定后生物气中甲烷含量为 50%~60%，见图 6-8。TSr 为 30% 的厌氧发酵获得最大的累积产气量和累积产甲烷量分别为 92 和 43 L/kgVS，见图 6-9，但是延滞期小于筛上部分的延滞期，见表 6-6。

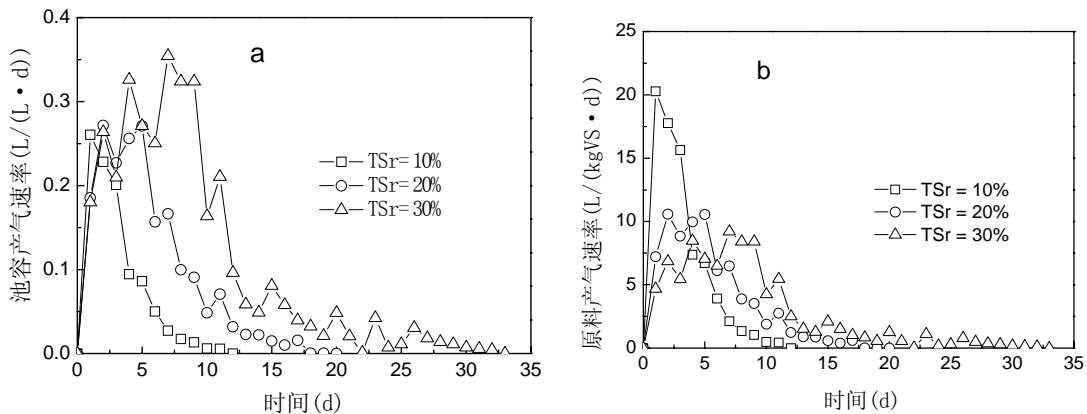


图 6-7 筛下部分厌氧发酵池容产气速率 (a) 和原料产气速率 (b)

Fig.6-7 Reactor (a) and substrate (b) biogas production rate for anaerobic fermentation of BS-MS-OFMSW

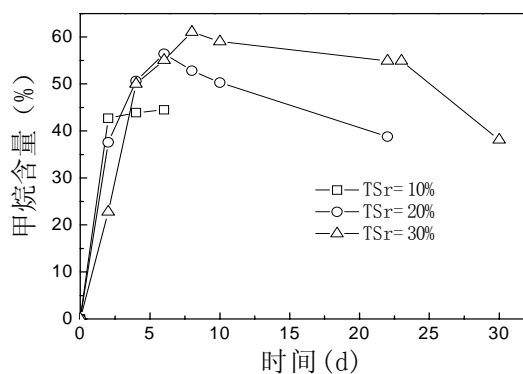


图 6-8 筛下部分厌氧发酵生物气中的甲烷含量

Fig.6-8 Methane content for anaerobic fermentation of BS-MS-OFMSW

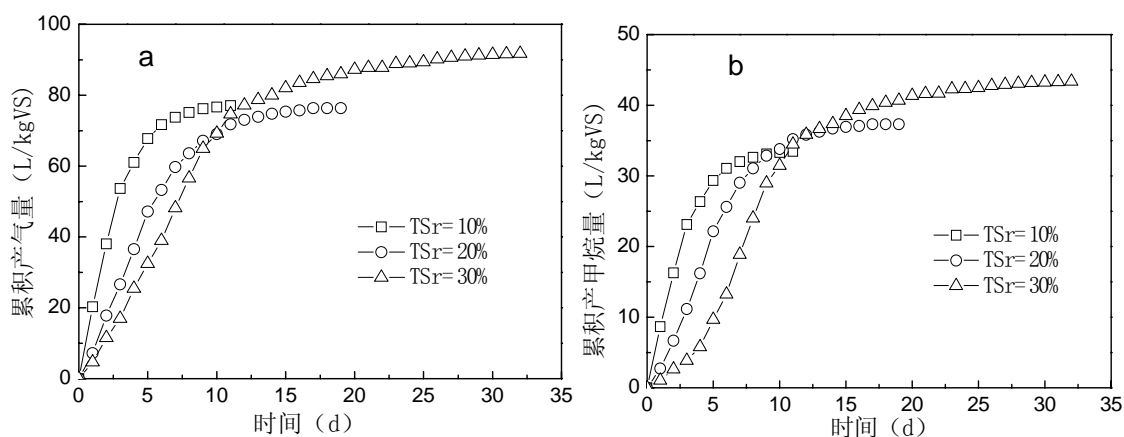


图 6-9 筛下部分厌氧发酵的累积产气量 (a) 和累积产甲烷量 (b)

Fig.6-9 Cumulative biogas (a) and methane (b) production for anaerobic fermentation of BS-MS-OFMSW

表 6-6 筛下部分厌氧发酵修正 Gompertz 方程的模型参数

Table 6-6 Model parameters of modified Gompertz equation for anaerobic digestion of BS-MS-OFMSW

TSr	10%	20%	30%
$P$ (L/kgVS)	33.0	37.3	42.6
$R_m$ (L/(d·kgVS))	8.2	5.3	4.6
$\lambda$ (d)	0.1	0.9	2.8
$R^2$	0.997	0.999	0.998
$T_{80}$ (d)	3.8	7.3	11.5
$T_{90}$ (d)	4.9	9.1	14.3

### 6.2.2.2 pH 值和中间代谢物浓度监测

本研究在监测气体产物的同时,对 pH 和液相产物也进行了监测,例如 VFAs 和氨的浓度。限于篇幅,本文主要图示筛上部分的结果。筛上部分厌氧消化过程中总 VFAs 浓度和相应的游离 VFAs 浓度变化见图 6-10。TSr 为 10%、20% 和

30%的 3 组厌氧发酵过程中最高游离 VFAs 浓度分别为 17、66 和 249 mg/L，尽管后两个数值高于产甲烷菌的抑制浓度(60mg/L)<sup>[21]</sup>，但是随着产甲烷的进行，以及氨的不断产生，系统 pH 逐步上升，进而降低游离 VFAs 的浓度，8 天后稳定在 50mg/L 以下。图 6-11 为 VFAs 中各种有机酸的浓度变化，即 VFAs 的浓度分布变化。对于 TSr 为 10%的厌氧发酵，VFAs 主要为乙酸和丙酸，以及微量的丁酸，没有戊酸生成；对于 TSr 为 20%和 30%的厌氧发酵，VFAs 中不仅丁酸含量增加，而且还有一定量的戊酸生成，且 TSr 越高，丁酸和戊酸浓度越高。从各有机酸所占百分比来计算，主要有机酸为乙酸和丙酸，且在发酵前期 (0~8d)，乙酸占主要地位，在发酵后期，丙酸占主要地位。这是由于在产甲烷稳定阶段，主要产甲烷底物为乙酸，丙酸、丁酸和戊酸等首先要降解为乙酸才能被产甲烷菌利用，而丙酸氧化为乙酸的速率相比于丁酸氧化为乙酸得速率较慢<sup>[22]</sup>，因此观察到的主要液相中间产物为丙酸。

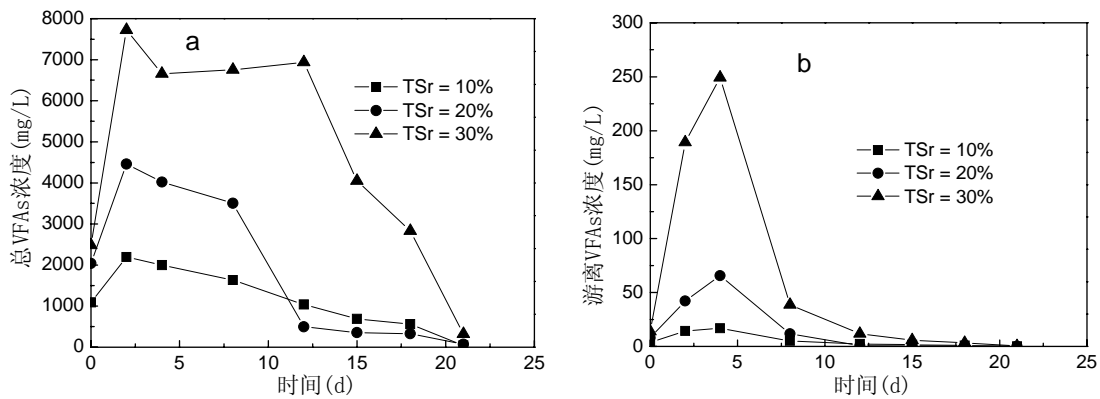


图 6-10 筛上部分厌氧消化过程中的 VFAs (a)和游离 VFAs (b)的浓度变化

Fig.6-10 The total VFAs (a) and free VFAs (b) profiles for anaerobic digestion of AS-MS-OFMSW

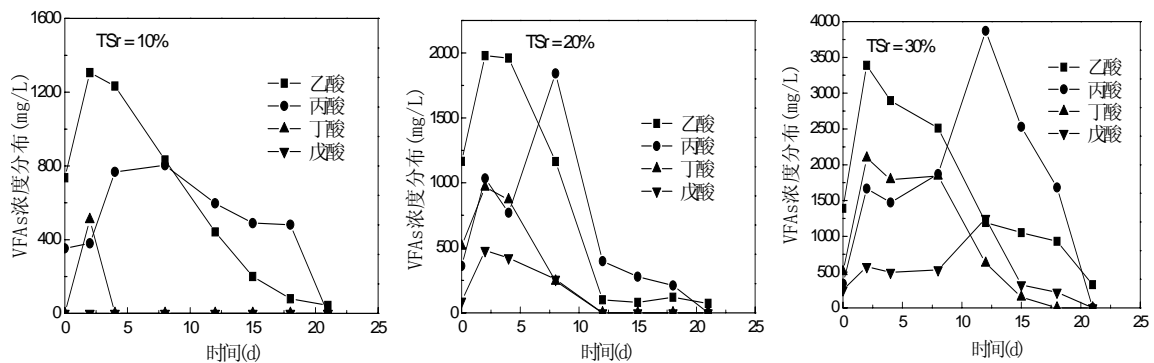


图 6-11 筛上部分厌氧消化过程中的 VFAs 浓度分布

Fig.6-11 The distribution of VFAs for anaerobic digestion of AS-MS-OFMSW

图 6-12 为筛上部分厌氧消化过程中的总氨浓度和 pH 的变化。发酵液中的氨

来自于有机垃圾中含氮原料的降解，但同时氨也是细胞生长繁殖的重要氮源，监测到的氨浓度是氨的形成和消耗的综合结果。在厌氧发酵前期，有机垃圾的降解速率大于细胞合成速率，因此氨浓度持续增加，但到发酵后期，有机垃圾的降解基本结束，但是细胞的生长繁殖仍在进行，此时细胞的合成速率大于有机垃圾的降解速率，因此发酵液中氨的浓度开始下降。

pH 变化实际上是 VFAs 和氨浓度变化的综合反映。图 6-13 为 pH 变化曲线，呈“∞”变化。厌氧发酵启动后，随着水解酸化的进行，pH 逐渐降低，且 TSr 越高 pH 越低；产甲烷菌经过一段时间适应以及生长繁殖后，开始进入对数生长期，此时产甲烷稳定进行，由于产甲烷作用大量消耗 VFAs，另外，由于原料降解不断地产生氨，因此 pH 逐渐升高，且 TSr 越高 pH 峰值越大；当 pH 达到最大值以后开始下降，这是因为发酵到后期时，产酸量大幅减少，但是细胞生长仍在进行，而细胞的生长利用氨作为氮源，氨浓度的减少导致 pH 降低。

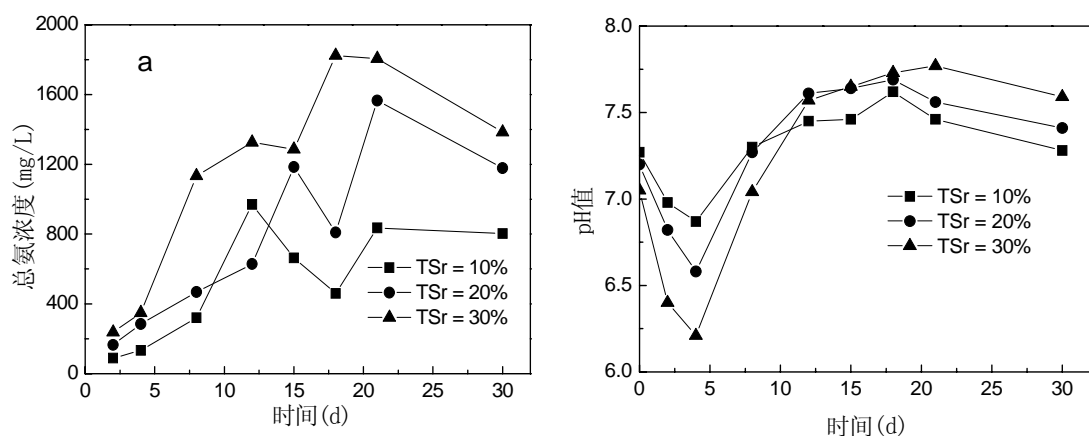


图 6-12 筛上部分厌氧消化过程中的总氨浓度 (a)和 pH (b)变化

Fig.6-12 The total ammonia (a) and pH (b) profiles for anaerobic digestion of AS-MS-OFMSW

### 6.2.2.3 厌氧消化性能

从厌氧发酵产气情况来看，筛上和筛下部分均没有出现重金属抑制的现象。表 6-7 比较了机械干分选有机垃圾和欧洲源头分类有机垃圾的厌氧发酵性能。机械干分选有机垃圾的 VS 去除率、甲烷产率、产气率和甲烷浓度均远远低于源头分类有机垃圾。对于本研究的筛上和筛下部分而言，提高 TSr 能够获得较高的消化性能和产气效率。尽管如此，由于原料本身的原因，筛下部分的产气能力极为低下，在实际应用中，不建议进行厌氧消化处理。对于筛上部分，建议采用高温干法工艺，即发酵温度 55℃，反应器总固体维持在 40%左右，还需对原料进行

简单破碎，粒径大约为 4cm，消化时间约 20 天，可参考瑞士 Kom-pogas AG 公司开发的 Kompogas 工艺。另外，即使是筛上部分，产气能力也较为低下，主要是由于灰分含量较大，要实现厌氧消化和垃圾分选技术的有效结合，需要进一步优化机械干分选工艺，降低无机成分，提高分选后有机垃圾的有机质含量。

表 6-7 不同固体浓度机械干分选有机垃圾厌氧消化性能的比较

Table 6-7 Comparison of anaerobic digestion performance for MS-OFMSW

原料	筛上部分			筛下部分			源头分类有机垃圾
	TSr	10%	20%	30%	10%	20%	
总进料(gTS)	120	240	360	120	240	360	-
总进料(gVS)	34.3	68.6	103	20.5	41.1	61.5	-
TS 去除率(/%)	5.1	5.7	6.6	1.7	1.6	2.0	70
VS 去除率(/%)	17.7	19.7	22.9	10.0	9.5	11.5	81
产气率(mL/gVS)	150.5	168.4	201.6	77.1	76.4	91.7	595
产气率(mL/gTS)	43.1	48.8	57.7	13.2	13.1	15.7	504
产气率 <sup>a</sup> (m <sup>3</sup> /t Wet)	19.4	22.0	26.0	9.5	9.5	11.3	130
甲烷产率(mL/gVS)	81.8	93.1	117.2	33.5	37.3	43.3	369
甲烷产率(mL/gTS)	23.4	27.0	33.6	5.7	6.4	7.4	313
甲烷产率 <sup>a</sup> (m <sup>3</sup> /t Wet)	10.5	12.1	15.1	4.1	4.6	5.3	81
平均甲烷含量 <sup>b</sup> (%)	54.3	55.3	58.1	43.4	48.9	47.3	62
产甲烷效率 <sup>c</sup> (%)	45.7	52.6	65.7	17.1	19.2	22.1	73
发电量(kWh/t Wet) <sup>d</sup>	33.7	38.8	48.4	13.2	14.8	17.0	259.9

a: 以湿 MS-OFMSW 计算的产气率或产甲烷率 b: 平均甲烷含量=累积产甲烷量/累积产气量  
c: 产甲烷效率=产甲烷率/生化产甲烷能力×100%; d: 以湿 MS-OFMSW 计算的发电量，发电效率 33%。

#### 6.2.2.4 消化残余物肥效及安全性分析

从表 6-8 可以看出，沼渣中的 N、P、K 均基本能够满足肥料的要求，但是从重金属分析结果来看，沼渣中的铬 (Cr) 和镍 (Ni) 这两种重金属严重超标。要想实现消化残余物制有机肥，首先应分析确定铬和镍的主要来源，然后根据来源物的物理或化学特性，有针对性地去掉该类物质。

表 6-8 机械干分选有机垃圾厌氧消化残余物的营养成分和金属含量

Table 6-8 Nutrients and metal contents of digested residue of AS- and BS-MS-OFMSW

Parameters	筛上部分		筛下部分		参考值 <sup>[23,24]</sup> (mg/kgTS)
	沼渣	沼液	沼渣	沼液	
	(mg/kgTS)	(mg/L)	(mg/kgTS)	(mg/L)	
pH	7.6	7.8	7.3	7.4	6.5~8.5
TN (N)	5680	530	5520	352	≥5000
TP (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	9420	158	9840	120	≥3000

TK (K <sub>2</sub> O)	12 180	1970	12 130	1634	≥10 000
Na	2858.9	706.6	4058.6	863.1	—
K	5785.7	1049.0	6606.4	1098.0	—
Ca	30 483.9	74.9	40 503.9	52.9	—
Mg	2833.5	100.4	3731.2	120.6	—
Al	30 710.1	1.3	38 229.7	<0.1	—
Fe	13 262.5	20.1	15 335.1	14.2	—
Zn	298.3	<0.1	444.8	<0.1	≤500
Cu	118.3	0.1	189.4	<0.1	≤250
Cd	5.5	<0.1	7.4	<0.1	≤3
Cr	887.4	0.2	895.1	<0.1	≤300
Pb	66.2	<0.1	136.9	<0.1	≤100
Ni	6467.2	99.7	7541.9	123.2	≤100
Mn	462.6	0.2	942.4	<0.1	—
Hg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	≤5
As	14.5	<0.1	18.7	<0.1	≤30

### 6.3 本章小结

(1) 机械干分选有机垃圾的生物可降解性较差，无机成分较多。筛上部分和筛下部分的可生物降解挥发性固体分别为 23.64%和 17.12%。当反应器总固体浓度达到 30%时，池容产气速率最高，分别为 1.0 和 0.35 L/(L·d)，两者的产气率最高分别为 201.6 和 91.7 mL/gVS，以湿原料计算，两者产气率最高分别为 26.0 和 11.3 m<sup>3</sup>/t，平均甲烷浓度分别为 58%和 47%。

(2) 对于筛下部分，不建议进行厌氧消化处理；对于筛上部分，建议采用高温干法工艺，即发酵温度 55℃，反应器总固体维持在 40%左右，还需对原料进行简单破碎，粒径大约为 4cm，消化时间约 20 天。

(3) 厌氧消化残余物（沼渣和沼液）中的 N、P、K 均基本能够满足肥料的要求，但是沼渣中的 Cr 和 Ni 严重超标。

### 参考文献

- [1] De Baere L. Will anaerobic digestion of solid waste survive in the future [J]. Water Sci. Technol.,2006,53(8):187–194.
- [2] Jansen J L C, Spliid H, Hansen T L, et al. Assessment of sampling and chemical analysis of source separated organic household waste[J]. Waste Manag.,2004,24(6):541–549.

- [3] Hansen T L, Jansen J L C, Spliid H, et al. Composition of source-sorted municipal organic waste collected in danish cities[J]. *Waste Management*, 2007,27(4):510—518.
- [4] Hansen T L, Jansen J L C, Davidsson Å, et al. Effects of pre-treatment technologies on quantity and quality of source-sorted municipal organic waste for biogas recovery[J]. *Waste Manag.*,2007,27(3):398–405.
- [5] Davidsson Å, Jansen J L C, Gruvberger C, et al. Methane yield in the source-sorted organic fraction of municipal solid waste[J]. *Waste Manag.*,2007,27(3):406–414.
- [6] Bolzonella D, Innocenti L, Pavan P, et al. Semi-dry-thermophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solids waste: focusing on the start-up phase[J]. *Bioresour. Technol.*,2003,86(2): 123–129.
- [7] Bolzonella D, Pavan P, Mace S, et al. Dry anaerobic digestion of differently sorted organic municipal solid waste: a full-scale experience[J]. *Water Sci. Technol.*, 2006,53(8):23–32.
- [8] Bouallagui H, Touhami Y, BenCheikh R, et al. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes[J]. *Process. Biochemistry*, 2005,40(3-4):989—995.
- [9] Rao M S, Singh S P. Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW: kinetic studies and gas yield-organic loading relationships for process optimization[J]. *Bioresource Technology*, 2004,95(2):173–185.
- [10] 李东, 孙永明, 袁振宏, 等. 原料比例和 pH 值对厨余垃圾和废纸联合厌氧消化的影响 [J]. *过程工程学报*, 2009,9(1):53—58.
- [11] GB/T 21270-2007, 食品馅料/附录 B—食品馅料中总糖含量的测定方法(斐林氏容量法) [S].
- [12] GB/T 5009.9-2003, 食品中淀粉的测定(第二法) [S].
- [13] GB/T 5009.10-2003, 植物类食品中粗纤维的测定[S].
- [14] GB/T 5009.5-2003, 食品中蛋白质的测定(第二法) [S].
- [15] GB/T 5009.6-2003, 食品中脂肪的测定(第一法) [S].
- [16] NY 525-2002, 有机肥料国家行业标准[S].
- [17] Kayhanian M. Biodegradability of the organic fraction of municipal solid waste in a high solids anaerobic digester[J]. *Waste Management and Research*,1995,13(2):123-136
- [18] 徐文龙, 卢云方, Rudolf Walder, 等. 城市生活垃圾管理与处理技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006.



- [19] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. et al. Inhibition of anaerobic digestion process: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 4044—4064
- [20] Juanga J P. Optimizing dry anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste [D]. Thailand: Asian Institute of Technology school of Environment, Resources and Development, 2005.
- [21] Kroeker E J, Schultze D D, Sparling A B, et al. Anaerobic treatment process stability[J]. *J. Water Pollut. Control. Fed.*, 1979, 51: 718—727.
- [22] Hanaki K, Hirunmasuwan S, Matsuo T. Protection of methanogenic bacteria from low pH and toxic materials by immobilization using polyvinyl alcohol[J]. *Water research*, 1994, 28(4): 877-885.
- [23] GB8172-87, 城镇垃圾农用控制标准[S].
- [24] GB4284-84, 农用污泥中污染物控制标准[S].

## 第七章 水分选有机垃圾厌氧发酵产甲烷实验研究

上一章我们简要介绍了城市生活垃圾机械干分选技术，并对机械干分选有机垃圾的原料特性及产甲烷能力进行了分析和评估，最后对厌氧发酵结束后的沼渣和沼液进行了肥效分析。本章我们介绍城市生活垃圾水分选技术。近年，由明日环保科技控股有限公司开发的垃圾水分选系统已经进入试运行阶段，该系统的特点是以水作为分类介质，并在一系列机械设备的协助下，将复杂的混合垃圾分选成有机部分、金属、重物质、塑料和可燃物部分，见图 7-1。分类后的水分选有机垃圾(Water sorted OFMSW, WS-OFMSW)包括固体有机部分和气浮污泥，前者指粒径较大的块状有机物（如果皮和羽毛等），后者是指从垃圾分选后产生的污水中利用气浮作用获得的污泥部分（粒径一般小于 2 cm）。

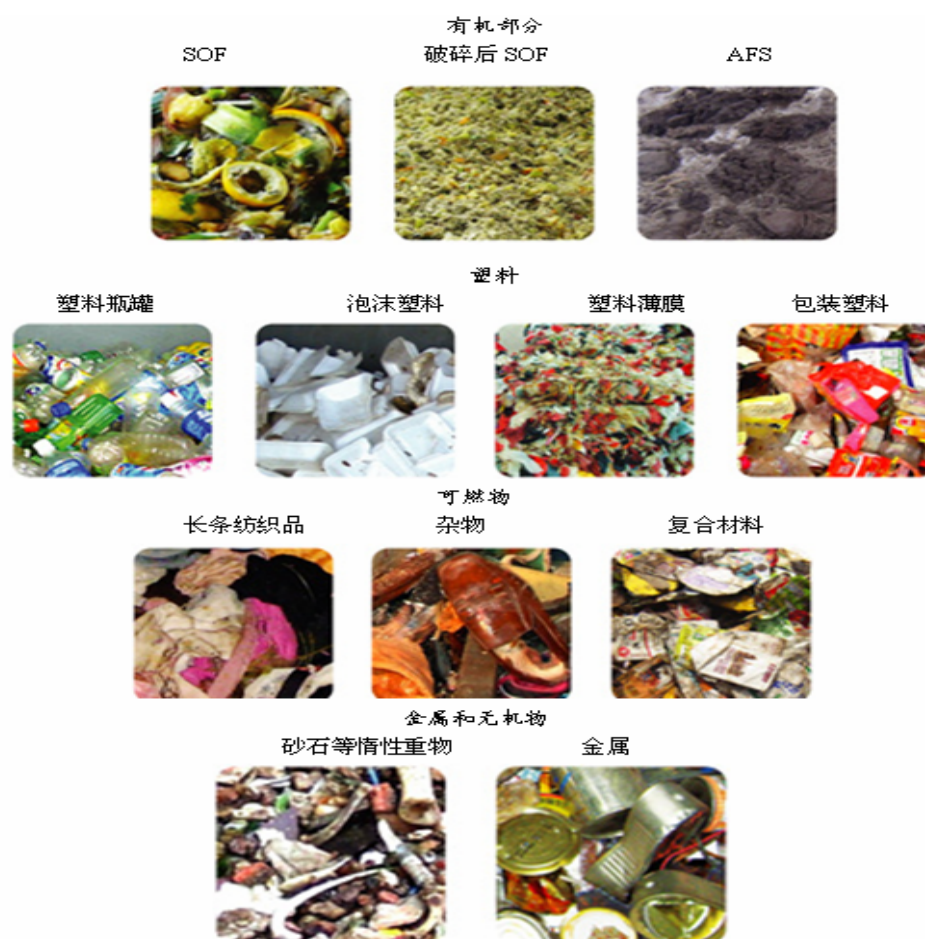
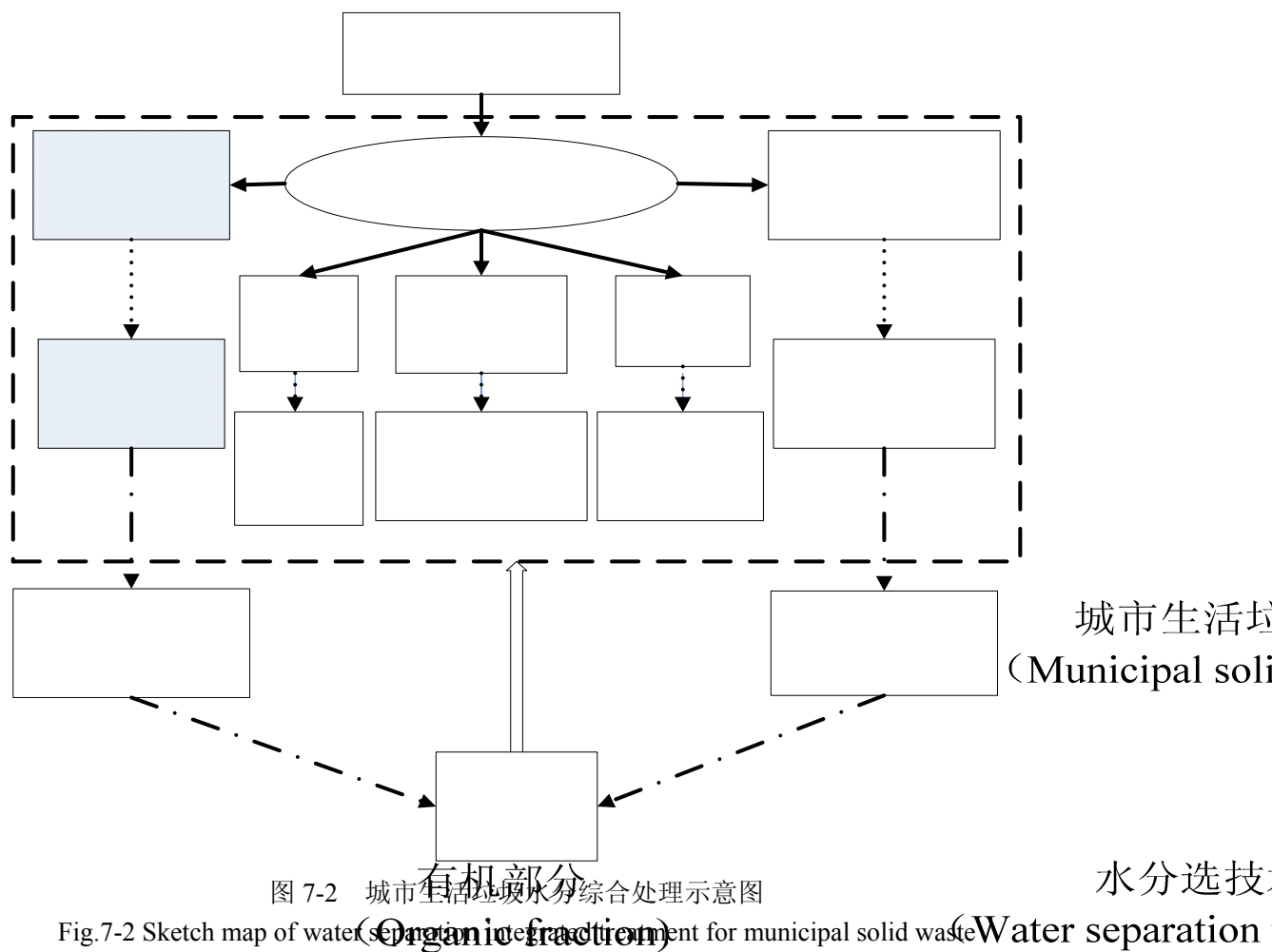


图 7-1 城市生活垃圾水分选产物

Fig.7-1 Products of municipal solid waste by water separation

图 7-2 为与水分选相对应的城市生活垃圾综合处理设想。可以看出，有机部

分的厌氧发酵处理是整个城市生活垃圾的综合处理的关键步骤，它为整个系统提供电能，而电力消耗通常是垃圾综合处理运行成本的一个重要组成。然而，关于水分选有机垃圾的原料特性以及产甲烷能力缺乏相关的数据，为此，本研究根据厌氧消化的原理及影响因素，对水分选有机垃圾作为厌氧消化原料的成分及生化特性进行分析，并在此基础上进行厌氧发酵产甲烷实验，评估厌氧发酵技术处理水分选有机垃圾的可行性，旨在为今后的厌氧消化应用提供初步的指导依据。



## 7.1 材料与方方法

### 7.1.1 原料及接种剂

为了统一处理固体有机部分和气浮污泥，增加破碎工序，将固体有机部分进行破碎，粒径减小到1 cm。破碎后的固体有机部分和气浮污泥在储料池中搅拌混合。本实验原料取自储料池，原料特性及金属元素含量见表7-1和7-2。水分选有机垃圾

的生物可降解性远远高于机械干分选有机垃圾的，BVS含量占61.6%，但是与欧洲源头分类有机垃圾相比，仍有一定的差距。为能够较快地启动，本实验采用正在运行中的水分选有机垃圾厌氧消化污泥为接种物，其TS为11.26%，VS为4.77%，pH 6.89，VFAs为5983 mg/L和氨氮 113 mg/L。

表 7-1 水分选有机垃圾的特性

Table 7-1 Characteristics of WS-OFMSW

项目	WS-OFMSW	AS-MS-OFMSW	SP-SS-OFMSW <sup>a</sup>	DS-SS-OFMSW <sup>b</sup>
总干物质(%)	18.4	44.94	27.3	29.2
热值(MJ/kgTS)	21.0	6.20	21.5	20.3
VS(%TS)	61.6	23.64	92.3	88.8
Ash(%TS)	38.4	76.36	7.7	11.2
碳水化合物(%TS)	37.8	16.35	58.7	59.5
总糖(%TS)	-	1.14	8.1	9.5
淀粉(%TS)	-	2.43	22.5	14.5
纤维素(%TS)	8.4	4.18	12.2	17.4
蛋白质(%TS)	14.2	6.01	17.0	15.8
脂类(%TS)	9.6	1.54	16.6	13.8
碳(C) (%TS)	37.7	13.08	50.5	48.3
氢(H) (%TS)	5.7	3.03	7.7	7.1
氧(O) (%TS)	14.9	6.64	30.8	30.1
氮(N) (%TS)	3.3	0.62	2.8	2.6
硫(S) (%TS)	0.1	0.25	0.2	0.2
TMP (L/kgVS)	508	450	530	530
TMP (L/kgTS)	313	129	489	471
TMP (L/kgWet)	57.6	58	133	138
BMP (L/kgVS)	320	159	461	428
BMP (L/kgTS)	197	50	425	380
BMP (L/kgWet)	36	23	116	111

注：<sup>a</sup>经螺旋挤压(Screw press)处理后的源头分类有机垃圾<sup>[1]</sup>；<sup>b</sup>经圆盘筛分(Disc screen)处理后的源头分类有机垃圾<sup>[1]</sup>

表 7-2 水分选有机垃圾的金属元素含量(mg/kgTS)

Table 7-2 Metal element contents of WS-OFMSW(mg/kgTS)

参数	数值	参数	数值	参数	数值
Na	1061.5	Zn	660	Ni	29.6
K	3656.8	Fe	13987.0	Mn	79.6
Ca	2106.1	Cu	94.1	Hg	1.2
Mg	2301.2	Cd	2.0	As	10.1
Al	12108.8	Pb	80.7		

## 7.1.2 实验设计

水分选有机垃圾的总固体浓度为 18.4%，在不脱水的条件下，该原料只能进行湿式和中固体厌氧消化，然而湿式厌氧消化的池容产气率较低，因此本研究考察中固体厌氧消化。根据有机垃圾原料和接种物的特性，以及 20%接种比例（以 TS 计），加水调节成三种反应器总固体浓度（Total solid in reactor, TSr），分别为 11.0%、13.5%和 16.0%。

## 7.1.3 实验装置及操作

实验装置采用本实验室设计加工的 35 L 有机玻璃厌氧反应器，物料装填量约 75%，该反应器装有自动控温系统，自动机械搅拌系统和 pH 实时监测仪，见图 7-3。发酵温度控制在 $(30\pm 2)$  °C，每天搅拌 5 次，每次 10 min，转速为 20 rpm。产气量采用 LML-1 型湿式气体流量计测定。进料后封罐并通氮气吹扫 5 min 以驱除反应器顶部的空气。整个厌氧发酵实验直到其中一组基本停止产气为止。

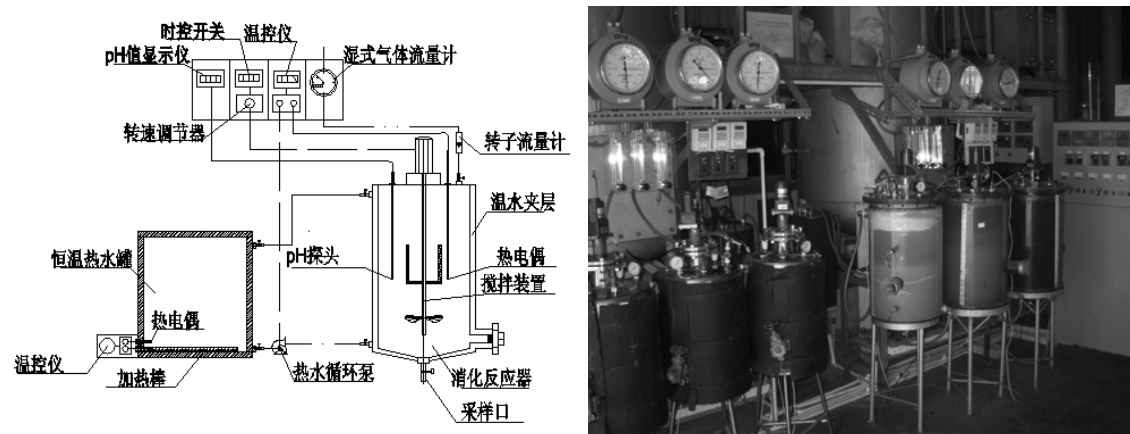


图 7-3 35 L 厌氧发酵实验装置示意图和实物图

Fig.7-3 sketch drawing and practical picture of 35 L anaerobic fermentation experimental set-up

## 7.2 结果与讨论

### 7.2.1 pH 值和中间代谢物浓度监测

图 7-4 为 3 种 TSr 厌氧发酵 pH 值的变化。TSr 为 16.0%、13.5%和 11.0%的初始 pH 值分别为 5.33、5.63 和 5.73。发酵前 17 d，较低的 TSr 可以形成较高的 pH，此后 pH 维持在中性范围。

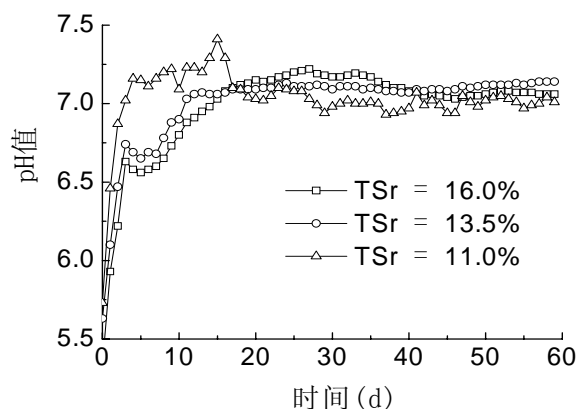


图 7-4 水分选有机垃圾厌氧消化过程中 pH 的变化

Fig.7-4 The pH profiles for anaerobic digestion of WS-OFMSW

图 7-5 为总挥发性脂肪酸 (VFAs) 和游离 VFAs 浓度的变化。TSr 为 16.0%、13.5%和 11.0%的初始 VFAs 浓度分别为 12364、4574 和 3716mg/L, 在发酵的第 3 天, TSr 为 16.0%和 13.5%的 VFAs 浓度有所增加, 分别升至 18281 和 5632mg/L, 此后才逐步降低。而 TSr 为 11.0%的 VFAs 浓度随着厌氧消化的开始就一直下降。这说明, 在较高的总固体浓度条件下的, 产甲烷菌需要的生长适应期较长, 该菌在启动初期(前 3 天)的生长较为缓慢, 而原料易降解部分的水解产酸较快, 产生的酸不能及时转化为甲烷, 因此 VFAs 浓度呈上升趋势; 而较低总固体浓度有助于产甲烷菌的快速适应, 随着产甲烷菌的生长以及产甲烷代谢的进行, VFAs 浓度逐步下降。在产甲烷稳定以后, VFAs 浓度稳定在 600mg/L。尽管启动初期的游离 VFAs 浓度远高于产甲烷菌的抑制浓度(60mg/L), 三组厌氧消化的初始游离 VFAs 分别为 2817、589 和 390mg/L, 但是随着产甲烷的进行, 以及氨的不断产生, 系统 pH 逐步上升, 进而降低游离 VFAs 的浓度, 10 d 后稳定在 20mg/L 以下。

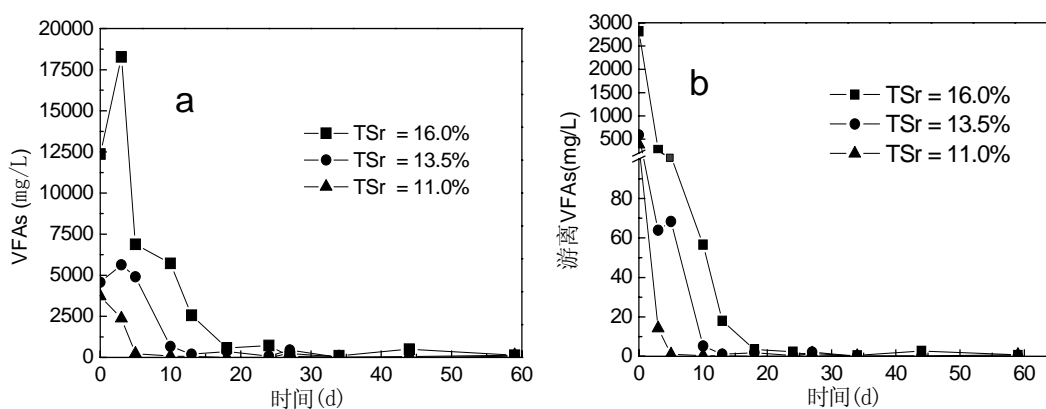


图 7-5 水分选有机垃圾厌氧消化过程中的 VFAs (a)和游离 VFAs (b)的浓度变化

Fig.7-5 The total VFAs (a) and free VFAs (b) profiles for anaerobic digestion of WS-OFMSW

图 7-6 为总氨和游离氨浓度的变化,有机质的不断降解使总氨浓度持续增加,三种 TSr 的总氨最高分别达 747、577 和 516mg/L。产甲烷菌经过一段适应期后进入指数生长期,而细胞的生长需要氨作为氮源,因此氨氮浓度达到峰值后开始下降。游离氨浓度更低,最高仅为 5.7mg/L,远远低于产甲烷抑制浓度(50mg/L)。虽然实验所用原料的 C/N 比较低(11.4),但是没有出现瘦肉厌氧发酵出现的“抑制型稳态”,这是因为水分选有机垃圾中的部分氮来源于羽毛、头发和少量皮革等较难降解物质,而并非完全来自于厨余垃圾中较易降解的蛋白质。

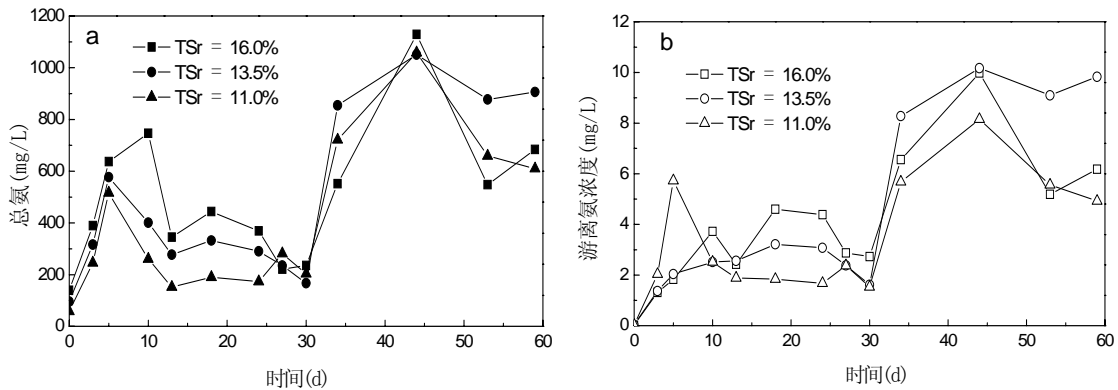


图 7-6 水分选有机垃圾厌氧消化过程中的总氨(a)和游离氨(b)浓度变化  
Fig. 7-6 The total ammonia (a) and free ammonia (b) profiles for WS-OFMSW

### 7.2.2 产气量以及甲烷浓度的监测

图 7-7 为产气速率和甲烷浓度。较低的总固体浓度能够实现较早的产气高峰,且峰值相对较大。TSr 为 16.0%、13.5%和 11.0%的三种厌氧消化分别于 32、25 和 12 天达到产气高峰,峰值的产气量分别为 19.0、31.4 和 31.0 L/kgVS。在发酵前 15 天,总固体浓度越低,甲烷含量越高。TSr 为 11.0%的厌氧消化在这一阶段的甲烷含量为 65%~70%,其它两种 TSr 的甲烷含量低于 65%。TSr 为 13.5%的甲烷含量最高,为 75%。甲烷含量开始下降的时间与产气峰时有一定的关系,三种 TSr 厌氧消化的甲烷含量分别于 30、18 和 15 天开始下降。

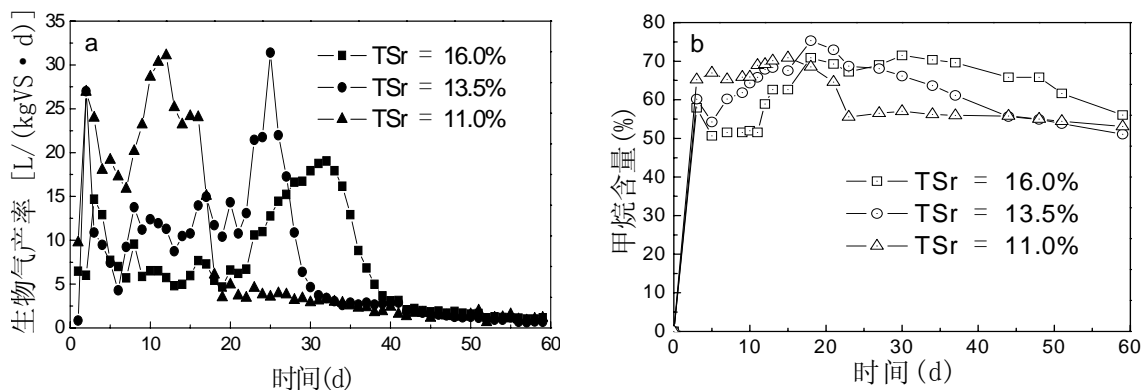


图 7-7 水分选有机垃圾厌氧发酵的产气速率(a)和甲烷浓度(b)

Fig.7-7 The biogas production rate (a) and methane contents (b) for anaerobic digestion of WS-OFMSW

图 7-8 为累积产气和累积产甲烷曲线。TSr 为 16.0%、13.5%和 11.0%的累积产气量分别为 422.7、427.0 和 477.6 L/kgVS，相应的累积产甲烷量为 273.1、283.0 和 313.7 L/kgVS。修正 Gompertz 方程对 3 组厌氧消化的累积产甲烷曲线的拟合结果见表 7-5，其中  $T_{80}$  为累积产气量达最终甲烷产量 80%所需的时间， $P_{24}$  为第 24 天的累积产甲烷量，括号中的百分数为该累积产甲烷量占最终甲烷产量的比例。表 7-5 可以看出，较低的 TSr 有助于快速启动并缩短厌氧消化周期。

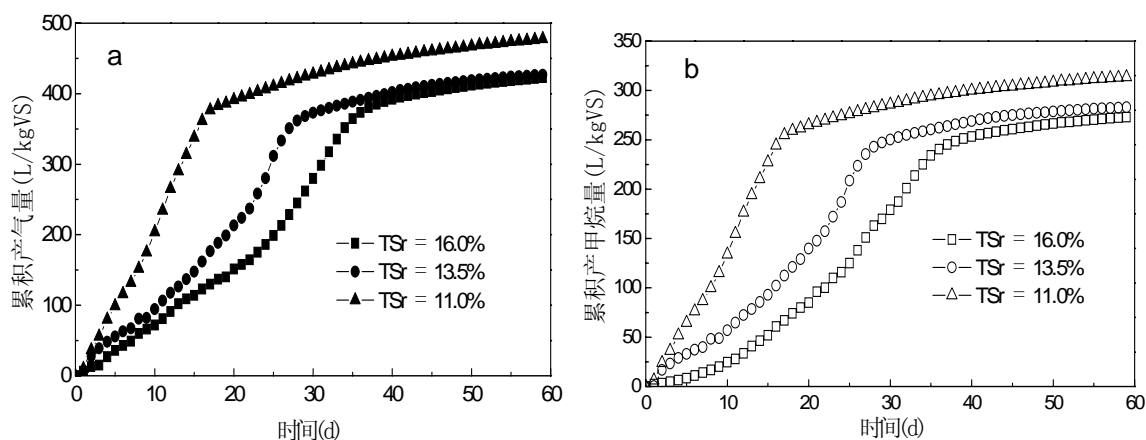


图 7-8 水分选有机垃圾厌氧发酵累积产气量和累积产甲烷量

Fig.7-8 The cumulative biogas and methane production for anaerobic digestion of WS-OFMSW

表 7-5 水分选有机垃圾厌氧发酵修正 Gompertz 方程的模型参数

Table 7-5 Model parameters of modified Gompertz equation for anaerobic digestion of WS-OFMSW

TSr	16.0%	13.5%	11.0%
$P$ (L/kgVS)	289.2	291.1	304.0
$R_m$ (L/(d·kgVS))	10.0	11.0	17.9
$\lambda$ (d)	10.8	5.6	1.9
$R^2$	0.997	0.994	0.997
$T_{80}$ (d)	37.4	29.5	17.5



$T_{90}$ (d)	44.6	35.9	23.7
$P_{24}$ (L/kgVS)	116(42%)	187(66%)	274(87%)

### 7.2.3 厌氧发酵残余物特性分析

本研究对厌氧发酵后残余物的特性进行了测定分析,结果见表 7-6。较低的总固体浓度能够更有效地去除有机质。TSr 为 16.0%、13.5%和 11.0 的厌氧消化对原料热值的去除率分别为 39.5%、42.4%和 46.2%。[C]去除率分别为 27.06%、28.685 和 34.22%; [H]去除率分别为 28.07%、29.82%和 40.35%。脂类去除率高于其它成分的去除率,分别为 45.8%、46.9%和 53.1%。碳水化合物去除率为 11.1%、13.0%和 23.8%; 粗纤维去除率为 26.2%、28.6%和 36.9%; 蛋白质去除率为 10.6%、12.7%和 23.2%。碳水化合物去除率较低的原因在于其含有筷子、树枝和木棍等较难降解的木质类,而蛋白质去除率较低的原因在于其含有羽毛、头发和少量皮革等较难降解物质,而并非完全是来自于厨余垃圾的蛋白类。正因如此,产气效率较低,最高仅为 62%。因此,要获得较高的产气效率,可以对原料进行预处理(如高温处理)以提高原料的可生物降解性。

表 7-6 水分选有机垃圾厌氧消化残余物特性

Table 7-6 Characteristics of digested residue of WS-OFMSW

TSr	原料	16.0%	13.5%	11.0%
热值(MJ/kg TS)	21.0	12.7	12.1	11.3
VS (%TS)	61.6	51.5	50.9	44.3
碳水化合物 (%TS)	37.8	33.6	32.9	28.8
蛋白质 (%TS)	14.2	12.7	12.4	10.9
脂类 (%TS)	9.6	5.2	5.1	4.5
粗纤维 (%TS)	8.4	6.2	6	5.3
[C] (%TS)	37.7	27.5	26.9	24.8
[H] (%TS)	5.7	4.1	4.0	3.4
[O] (%TS)	14.9	17.5	17.7	14.6
[N] (%TS)	3.3	1.8	1.7	1.5
[S] (%TS)	0.1	0.63	0.60	0.59
[P] (%TS)	0.2	0.36	0.33	0.18
C/N	11.4	15.0	15.7	16.9
VFAs (mg/L)	344	132	67	137
氨(mg/L)	114	684	906	1221

### 7.2.4 厌氧发酵性能

表 7-7 比较了水分选有机垃圾不同 TSr 条件下的厌氧发酵性能。较低的总固体浓

度能够获得较高的 VS 去除率、甲烷产率和能源产率。但总的来看，VS 去除率和甲烷产率均较低，最高仅分别为 42%和 313.7 L/kgVS，远远低于源头分类有机垃圾的 VS 去除率和甲烷产率<sup>[3]</sup>，这主要是由原料成分决定的。原料的有机部分（挥发性固体），不仅包括了易生物降解的有机态部分（如厨余垃圾、果皮和纸屑等），同时还包括未被水分选系统分离出并夹杂在有机部分里的难降解部分（如筷子、树枝、木棍和塑料等）。因此，要想获得较大的 VS 去除率，需对水分选系统进一步完善，降低有机质中难降解部分的含量。另外，尝试厌氧消化+高温水解+二次厌氧消化新工艺研究，当第一次厌氧消化结束后，将发酵残余物中的难生物降解部分（如纤维类、皮革和羽毛等）进行高温水解，然后进行第二次厌氧消化，通过该组合工艺加强水解和消化，提高 VS 去除率和原料产气率。

表 7-7 不同固体浓度的水分选有机垃圾厌氧消化性能比较

Table 7-7 Comparison of anaerobic digestion performance for WS-OFMSW

TSr	16.0%	13.5%	11.0%
总进料(kgTS)	3.44	3.33	2.8
总进料(kgVS)	2.07	1.91	1.58
总出料(kgTS)	2.97	2.46	2.02
总出料(kgVS)	1.53	1.23	0.92
TS 去除率(%)	13.67	26.07	27.86
VS 去除率(%)	26.08	35.76	41.78
产气率(L/kgTS)	260.4	263.0	294.2
产气率(L/kgVS)	422.7	427.0	477.6
产气率(L/kg) <sup>a</sup>	47.8	48.3	54.0
甲烷产率(L/kgTS)	168.2	174.3	193.2
甲烷产率(L/kgVS)	273.1	282.9	313.7
平均甲烷含量 <sup>b</sup> (%)	64.7	66.3	65.7
产气效率 <sup>c</sup> (%)	53.76	55.69	61.75
能源产率 <sup>d</sup> (MJ/kgTS)	6.02	6.23	6.91
能源效率 <sup>e</sup> (%)	28.66	29.69	32.91

a: 以总固体含量 18.4%的 WS-OFMSW 湿原料计算的产气率；b: 平均甲烷含量=累积产甲烷量/累积产气量 c: 产气效率=甲烷产率/理论产甲烷能力×100%；d: 能源产率基于甲烷热值 801 kJ/mol.计算；e: 能源效率=能源产率/原料热值×100%。

### 7.3 本章小结

(1) 与机械干分选系统相比，水分选系统是一种有效的城市生活垃圾分选技术。水分选城市生活有机垃圾的挥发性固体占总固体的 61.6%，其中碳水化合物为 37.8%，蛋白质为 14.2，脂类为 9.6%，其生物可降解性远远优于机械干分选有机垃圾，是一

种较为理想的厌氧发酵产甲烷原料，适宜进行厌氧消化处理。

(2) 在本实验采取的三种总固体浓度 TSr 范围内(16.0%、13.5%和 11.0%)，较低的 TSr 有助于快速启动并缩短消化周期。TSr 为 16.0%、13.5%和 11.0%的厌氧消化分别于 32、25 和 12 天达到产气高峰，启动延滞期分别为 10.8、5.6 和 1.9 天。水分选有机垃圾的甲烷产率为 273~314 L/kgVS，VS 去除率为 26%~42%，产气效率 54%~62%，能源效率 29%~33%。在实际的工程应用中，建议采用反应器固体浓度约为 12%的厌氧消化工艺。

(3) 由于水分选有机垃圾的生物可降解性优于机械干分选有机垃圾的生物可降解性，更适宜作为厌氧消化原料，因此，水分选有机垃圾的厌氧消化很有可能最先实现商业化运行。下一章将选择城市生活垃圾水分选技术，利用以上实验结果进行日处理 500 t 城市生活垃圾厌氧沼气工程的工艺设计及经济性分析。

#### 参考文献

- [1] Hansen T L, Jansen J L C, Davidsson Å, et al. Effects of pre-treatment technologies on quantity and quality of source-sorted municipal organic waste for biogas recovery[J]. Waste Management, 2007,27(3):398—405.
- [2] 徐文龙, 卢云方, Rudolf Walder, 等. 城市生活垃圾管理与处理技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006.
- [3] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. et al. Inhibition of anaerobic digestion process: A review[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10): 4044—4064
- [4] Juanga J P. Optimizing dry anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste [D]. Thailand: Asian Institute of Technology school of Environment, Resources and Development, 2005.
- [5] Verma S. Anaerobic digestion of biodegradable organics in municipal solid wastes [D]. New York: Columbia University, Department of Earth & Environmental Engineering (Henry Krumb School of Mines) Fu Foundation School of Engineering and Applied Science, 2002

## 第八章 日处理 500t 城市生活垃圾厌氧沼气发电工程经济性分析

本章在上一章实验研究结果的基础上，对日处理 500t 城市生活垃圾的厌氧沼气发电工程进行经济性分析，在此，主要进行财务分析。财务分析也称企业经济评价，属微观经济学评价范畴，它从企业的角度，按照现行市场价格确定项目的可行性<sup>[1]</sup>。首先，根据上一章节的实验研究结果，并利用以往的工程经验，确定出适合的工艺类型及工艺参数；其次，针对该工艺进行物料平衡和能量平衡分析，并在此基础上进行经济性评价；最后，针对该项目具有温室气体减排的效果，在分析清洁发展机制（CDM）项目合格性的基础上，考察了该项目基于 CDM 的经济性。

### 8.1 工艺参数

(1) 原始垃圾处理能力：500 t/d

(2) 垃圾组成分析

表 8-1 城市生活垃圾组成成分

Table 8-1 The components of municipal solid waste

	厨余	纸	纺织物	木竹	塑料 <sup>a</sup>	金属	无机 <sup>b</sup>	混合样
湿基组成(%)	48.65	6.01	4.8	8.41	11.72	0.30	20.22	100
含水率(%)	65.36	45.45	47.35	57.42	45.29	-	15.08	48.86
总成分(%)	16.85	3.28	2.53	3.58	7.43	0.30	17.17	51.14
干基组成(%)	32.95	6.41	4.95	7.00	14.55	0.59	33.58	100

<sup>a</sup>塑料包括橡胶；<sup>b</sup>无机包含沙、土、石、砖和瓦等

(3) 垃圾分选技术：水分选技术

由于垃圾水分选过程会造成部分有机质的损耗（以干基计算约 10%），仅有 90% 的进入到厌氧发酵系统中，损耗部分主要溶解在水中，还有少部分被降解。最终进入厌氧发酵系统的有机物（包括厨余和纸）以干基计约为 90.6 t/d。

(4) 工艺参数

厌氧消化系统日处理量：90.6 t TS/d，每天进罐原料 755 t；

厌氧消化工艺：中固体（12%）中温（37℃）两级 CSTR；

反应器体积：总体积 21200 m<sup>3</sup>，其中第一级 6 个反应器，第二级 2 个反应器，

每个反应器体积为 2650 m<sup>3</sup>，所有反应器尺寸均为 Φ15 m×15 m；

停留时间：24 天，第一级 18 天，第二级 6 天；

产气率：300 m<sup>3</sup>/t TS，500 m<sup>3</sup>/t VS；

池容产气率：1.3~1.5 m<sup>3</sup> / m<sup>3</sup>·d；

TS 去除率：35%；VS 分解率：50%；

日产沼气量：27200 m<sup>3</sup>；甲烷浓度：66%，此浓度下的沼气热值为 23 MJ/ m<sup>3</sup>；

装机容量：3 MW（3 台 1063 kW）；年运行时间：8300 小时（345 天）；

发电效率：38.3%；日发电量：67000 kWh

(5) 工艺流程图，见附录一。

## 8.2 物料平衡

由于垃圾分选工艺是采用水作为分选介质，垃圾的每一组成部分，其含水率在分选前、分选过程中以及分选后有很大的变化，而且由于水份蒸发，分选系统需要不定期地补充水，因此，建立以湿基作为基准的物料平衡模型较为困难。鉴于以上原因，本章建立一个以干基作为基准的物料平衡模型。

假设生物气仅由甲烷和二氧化碳组成，忽略其它微量杂质气体（如硫化氢和氮气等）。由于本模型为干基模型，应扣除生物气中的水蒸气，以 3%（V/V）计<sup>[2]</sup>，因此，甲烷和二氧化碳的体积百分含量分别为 66%和 31%。甲烷和二氧化碳的密度分别为 0.717 和 1.977 g/L，以质量计算，甲烷产率和二氧化碳产率分别为 142 和 184 g/kgTS，总产气率为 315 g/kgTS。物料平衡见图 8-1。

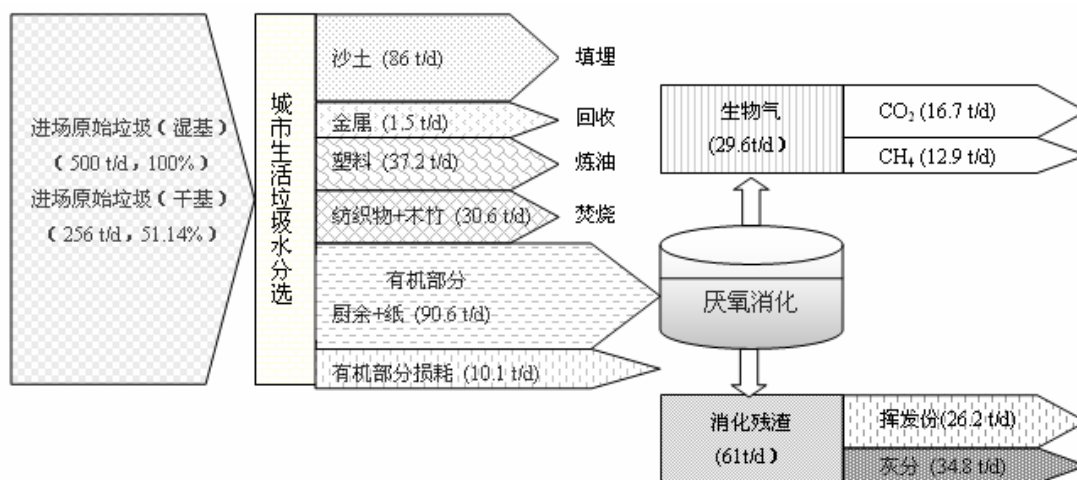
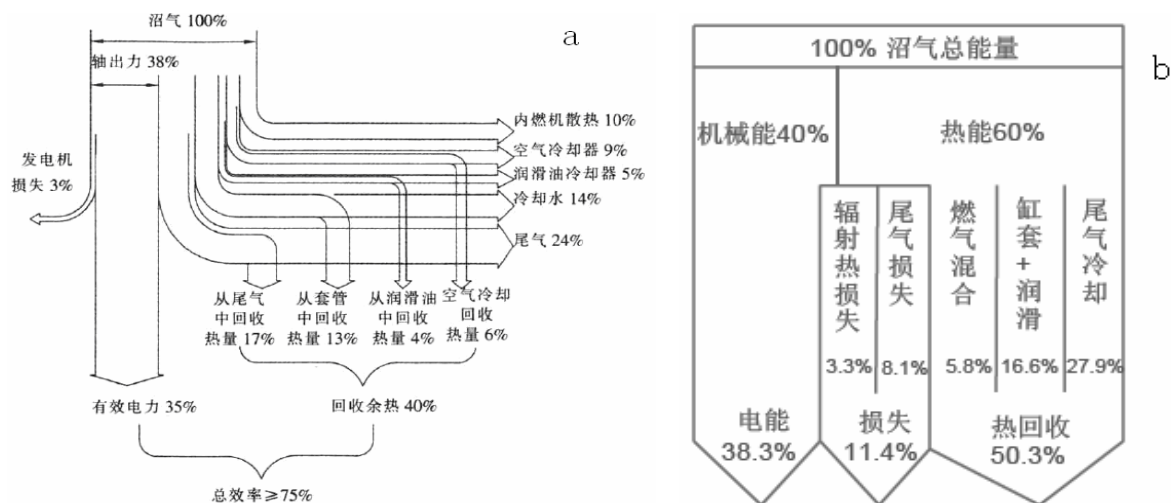


图 8-1 日处理 500 吨城市生活垃圾的物料平衡图

Fig. 8-1 The mass balance chart of AD and CHP for MSW treatment of 500t/d

### 8.3 能量平衡

由于大气温度随季节变化较大，而年平均气温相对较为稳定，因此以一年的运行期来分析能量平衡。溶解在水中的有机部分，在水处理过程中会进一步回收能源，但是水处理并不在该工艺系统边界内，因此这部分能源产出不包括在此能量平衡模型中。由于发电量和余热量的多少，除了受沼气本身的品质影响外，沼气发电机组的性能是至关重要的。图 8-2 比较了国内外沼气发电机组的性能，国内的发电效率和余热回收效率均低于国外的，本文选用 GE Energy Jenbacher JGS 320 的发电机组来作能量平衡计算。为了统一单位，在此，将所有热量或电力单位均用 kWh 来表示，厌氧消化与热电联供系统的能量流见图 8-3。



(a) 国产沼气发电机组 (b)奥地利生产的 GE Energy Jenbacher JGS 320 型沼气发电机组  
图 8-2 沼气发电机组的发电效率

Fig.8-2 The generation efficiency of biogas electricity generator

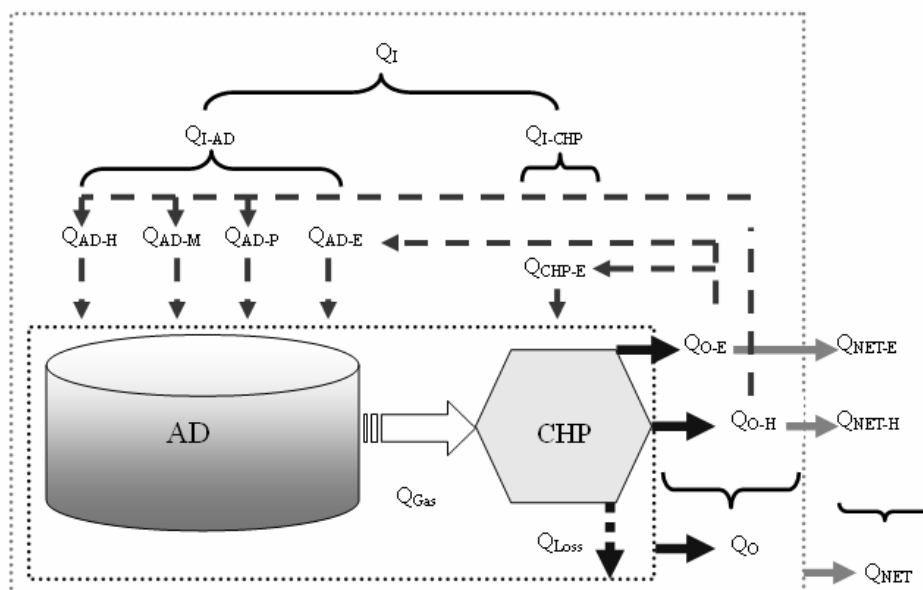


图 8-3 水分选有机垃圾厌氧发酵与热电联供系统的能量流

Fig.8-3 The energy flow chart of AD and CHP for for MSW treatment of 500t/d

AD——厌氧消化系统；

CHP——热电联产系统；

$Q_{NET}$ ——整个厌氧消化与热电联产系统的净能量输出；

$Q_{NET-E}$ ——整个厌氧消化与热电联产系统的净发电量；

$Q_{NET-H}$ ——整个厌氧消化与热电联产系统的净热能产量；

$Q_{Gas}$ ——总生物气蕴藏的能量,  $60 \times 10^6$  kWh ( $215 \times 10^6$  MJ)；

$Q_O$ ——总生物气经过热电联产系统后的总能量输出,  $53 \times 10^6$  kWh；

$Q_{O-E}$ ——沼气发电机组的发电量,  $23 \times 10^6$  kWh；

$Q_{O-H}$ ——发电后的余热回收量,  $30 \times 10^6$  kWh；

$Q_{Loss}$ ——沼气发电机组的能量损失,  $7 \times 10^6$  kWh；

$Q_I$ ——整个厌氧消化与热电联产系统的总能量输入；

$Q_{I-AD}$ ——厌氧消化系统的总能量输入；

$Q_{I-CHP}$ ——热电联产系统的总能量输入, 主要是电能消耗  $Q_{CHP-E}$ ；

$Q_{AD-H}$ ——用于加热发酵原料的热能输入；

$Q_{AD-M}$ ——用于维持反应器温度的热能输入；

$Q_{AD-P}$ ——输送蒸气或热水管道的热能损失；

$Q_{AD-E}$ ——厌氧消化系统电能输入, 主要用于泵、阀、控制系统及其它辅助设备。

其中：

$$Q_{AD-H} = T \times M \times (t_p - t_a) \times c \quad (8-1)$$

$T$ ——全年运行时间 (天), 为 345 天；

$M$ ——每天进入厌氧发酵系统的湿原料 (kg), 为 755000 kg；

$t_p$ ——厌氧消化工艺温度 (°C), 为 310 K；

$t_a$ ——初始原料温度 (°C), 近似为环境温度, 以 2006 年广州平均温度 295 K 计；

$c$ ——发酵原料比热容 (kWh/(kg·K)), 近似为水的比热容 0.00117 kWh/(kg·K)；

$$Q_{AD-H} = 4.6 \times 10^6 \text{ kWh}$$

$$Q_{AD-M} = T \times 24 \times A \times K \times (t_p - t_a) \quad (8-2)$$

$A$ ——反应器总散热面积, 为 8500 m<sup>2</sup>

$K$ ——反应器总传热系数  $\text{kWh}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ ;

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\text{substrate/multiplesteel}}} + \frac{d_{\text{multiplesteel}}}{\lambda_{\text{multiplesteel}}} + \frac{d_{\text{EPS}}}{\lambda_{\text{EPS}}} + \frac{d_{\text{coloredsteel}}}{\lambda_{\text{coloredsteel}}} + \frac{1}{\alpha_{\text{coloredsteel/air}}}} \quad (8-3)$$

$\alpha_{\text{substrate/multiplesteel}}$ ——发酵原料到反应器内壁的传热系数，为  $0.382 \text{ kWh}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ ;

$\lambda_{\text{multiplesteel}}$ ——反应器采用 LIPP 罐，内壁为复合钢板，导热系数为  $0.03 \text{ kWh}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ;

$\lambda_{\text{EPS}}$ ——反应器的保温材料为聚苯乙烯泡沫板，导热系数为  $0.000041 \text{ kWh}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ;

$\lambda_{\text{coloredsteel}}$ ——LIPP 罐外壁保护板为彩钢板，导热系数为  $0.00025 \text{ kWh}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ;

$\alpha_{\text{coloredsteel/air}}$ ——反应器外壁到外界空气的传热系数，为  $0.0139 \text{ kWh}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ ;

$d_{\text{multiplesteel}}$ ——复合钢板厚度， $0.004 \text{ m}$

$d_{\text{EPS}}$ ——采用两层厚度为  $3\text{cm}$  的聚苯乙烯泡沫板，总保温层厚度为  $0.06 \text{ m}$

$d_{\text{coloredsteel}}$ ——彩钢板厚度， $0.001 \text{ m}$

通过计算，总传热系数  $K$  为  $0.0006485 \text{ kWh}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$

$$Q_{\text{AD-M}} = 0.7 \times 10^6 \text{ kWh}$$

由于输送蒸气或热水的管道采用保温性能较好的聚氨酯进行保温，且管道铺设于地下，能量损失较小，因此忽略该部分的热损；厌氧消化系统的耗电量一般为总发电量的  $5\%$ ；而热电联产系统的耗电量一般为总发电量的  $2\%$ ，即：

$$Q_{\text{AD-P}} \approx 0$$

$$Q_{\text{AD-E}} = Q_{\text{O-E}} \times 5\% = 1.15 \times 10^6 \text{ kWh}$$

$$Q_{\text{CHP-E}} = Q_{\text{O-E}} \times 2\% = 0.46 \times 10^6 \text{ kWh}$$

根据式 1-5，计算得到整个厌氧消化与热电联产系统的全年净能量输出  $Q_{\text{NET}}$  为  $46.1 \times 10^6 \text{ kWh}$ ，其中净发电量  $Q_{\text{NET-E}}$  为  $21.4 \times 10^6 \text{ kWh}$ ，净热能产量  $Q_{\text{NET-H}}$  为  $24.7 \times 10^6 \text{ kWh}$ 。整个系统得能量平衡见图 8-4。



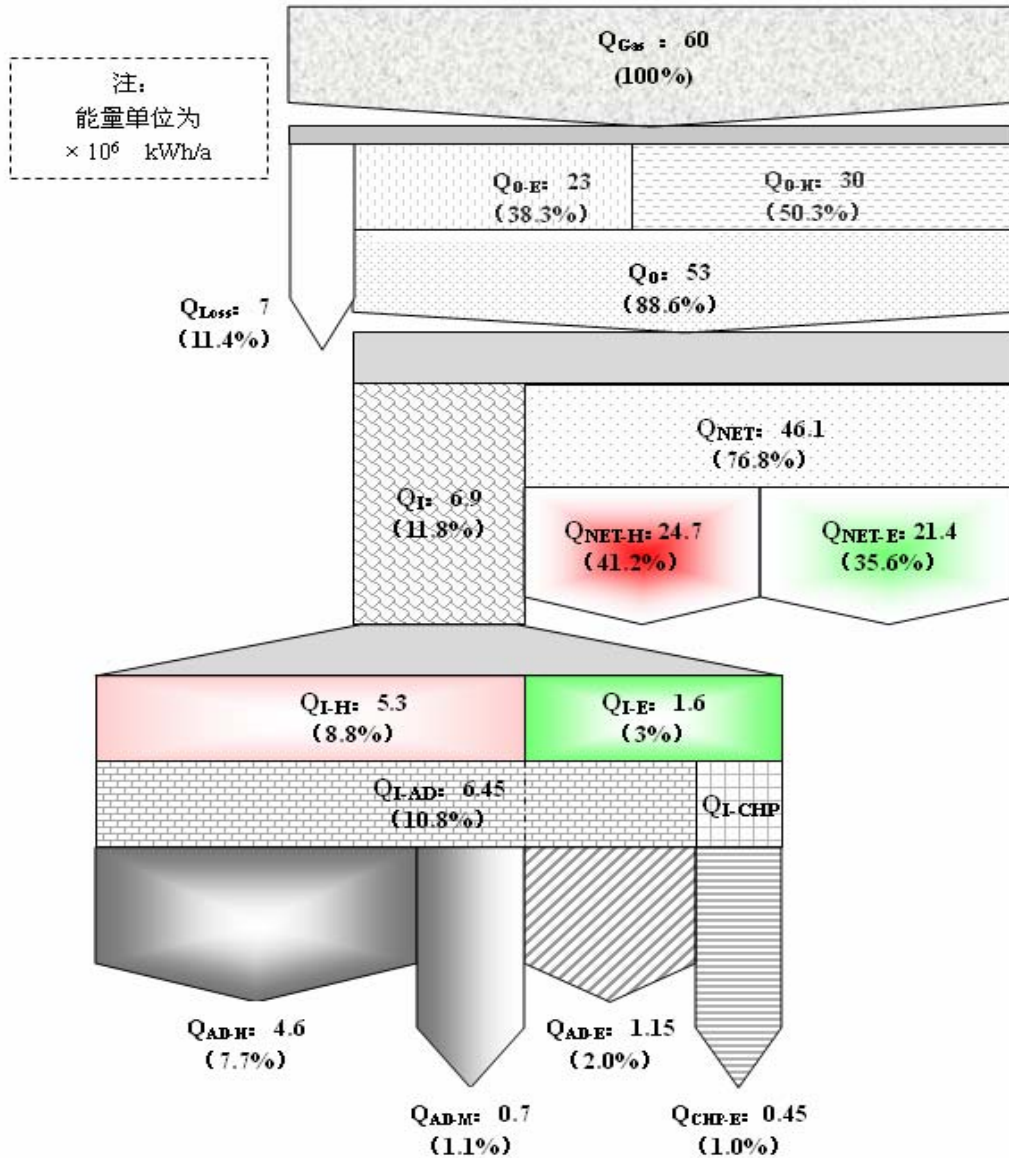


图 8-4 水分选有机垃圾厌氧发酵与热电联供系统的能量平衡图  
Fig.8-4 The energy balance chart of AD and CHP for for MSW treatment of 500t/d

## 8.4 经济性分析

系统边界：本文仅对厌氧消化和热电联产模块进行经济性分析，对垃圾水分选模块和水处理模块的经济核算不在此范围内。尽管垃圾处理能够获得政府提供的垃圾处理费（约 100 元/吨），而且水处理系统还能够回收一部分生物气资源，但是垃圾水分选模块和水处理模块需要相应的投资及运行成本，因此上述两部分的投入与收益均不纳入该系统，本经济评价系统起始于实际进入厌氧消化反应器的有机垃圾，终止于净电力和热能输出，以及有机肥料粗产品的产出，并假定用

于厌氧消化的有机垃圾原料成本为零。表 8-2 为固定资产投资。

表 8-2 日处理 500 吨城市生活垃圾厌氧沼气发电固定资产投资费用

Table 8-2 Capital investment cost of AD and CHP for for MSW treatment of 500t/d

序号	名称	说明	数量	单 价 (万元)	金额(万元)
土建部分					
1	储料池	1000 m <sup>3</sup>	1 座	10.0	10.0
2	酸化调节增温池	1000 m <sup>3</sup>	1 座	40.0	40.0
3	预处理间 (含泵房)	100 m <sup>2</sup>	1 座	5.0	5.0
4	厌氧罐基座	Φ16 m	8 座	12.0	96.0
5	沉淀池基座	Φ15 m	1 座	10.0	10.0
6	脱硫塔基座	200 m <sup>2</sup>	1 座	12.0	12.0
7	沼气净化室	100 m <sup>2</sup>	1 间	5.0	5.0
8	贮气柜基座		1 座	10.0	10.0
9	沼气发电机房	150 m <sup>2</sup>	1 间	9.0	9.0
10	锅炉房	20 m <sup>2</sup>	1 间	1.2	1.2
11	固液分离间	200 m <sup>2</sup>	1 座	12.0	12.0
12	堆肥场	3000 m <sup>2</sup>	1 座	60.0	60.0
13	综合管理房	100 m <sup>2</sup>	1 座	6.0	6.0
14	沼液池	3000 m <sup>3</sup>	1 座	20.0	20.0
15	设备基础、围墙、道路、绿化等	总占地面积约为 2.5 万平方米	1 座	60.0	60.0
合计					356.2
设备部分					
16	旋转格栅机		1 台	6.0	6.0
17	水解池搅拌机		1 台	16.0	16.0
18	污泥潜水泵		11 台	0.4	4.4
19	螺旋输送机		1 台	4	4.0
20	厌氧排砂泵		9 台	3.5	31.5
21	厌氧进料泵		2 个	3.5	7.0
22	厌氧罐罐体	Φ15×15	8 个	125.0	1000.0
23	厌氧罐顶搅拌机		8 个	15.0	120.0
24	沉淀池罐体	Φ14×13	1 个	100	100.0
25	固液分离机	20 m <sup>3</sup> /h	10	6.0	60.0
26	双膜干式贮气柜	4000 m <sup>3</sup>	1 个	134.0	134.0
27	生物脱硫塔	300m <sup>3</sup> /h	4 个	40.0	160.0
28	沼气成分监测仪		9 个	5.5	49.5
29	沼气输送泵		1 个	2.5	2.5
30	沼气流流量计		1 个	10.0	10.0
31	冷却除水器		1 个	10.0	10.0
32	干式阻火器		1 个	2.0	2.0
33	热水循环泵		9 台	0.8	7.2
34	操作平台及爬梯		1 套	100.0	100.0
35	工艺管道及阀门		1 套	120.0	120.0

36	管道保温及防腐	1 套	140.0	140.0
37	电气及控制系统	1 套	150.0	150.0
38	沼气锅炉 (含附件)	4 套	25.0	100.0
39	沼气发电机组(含并网系统)	3 MW 1 套	2250.0	2250.0
40	余热回收系统	1 套	100.0	100.0
41	运输车辆	3 台	15.0	45.0
小计				4729.0
42	安装	按设备投资的 10%计算		472.9
合计				5201.9
土地征用、设计、调试及培训费				
	名称	计费基数	费率	金额
43	设计费	5558.1	4.00%	222.3
44	菌种采购、运输及驯化费	5558.1	1.00%	55.6
45	系统调试及人员培训费	5558.1	1.50%	83.4
46	土地征用费			250.0
合计				611.3
工程总投资				6169

收益分析：整个系统的产品包括电、热、有机肥料和二氧化碳。

(1) 售电收益：年电力上网  $21.4 \times 10^6$  kWh，目前广东省生物质发电在享受 0.25 元/kWh 补贴后的上网标杆电价为 0.703 元/kWh，该部分年收益为 1498 万元。

(2) 余热收益：对于沼气发电机组发电产生的净余热，除供厂区工人使用外，还剩下大部分余热，但是该部分很难作为商品进行销售，当然，也可以通过燃气-蒸汽联合循环发电机组进行余热发电，或是利用余热制冷技术获得冷量，但是需要追加相应投资，因此不考虑余热收益。

(3) 有机肥收益：年产固体有机肥料约 13000 吨，可施用于果园、桑园以及花卉园等非粮土地，目前优质有机肥料市场价约为 1000 元/吨，考虑到来源于城市生活有机垃圾厌氧发酵后的沼渣肥料，没有经过深加工，质量可能会稍差一些，估计价格为 250 元/吨，则该部分年收益为 325 万。沼液也可以用作液体肥料，但是其价格较低，如果距离用户较远，其运输成本较高，因此不考虑该部分收益。

(4) 潜在收益：二氧化碳作为温室肥料或制取干冰，但是存在需求不确定性，因此不考虑该部分收益。

对于项目经济性分析，本文主要采用财务内部收益率 (IRR)、财务净现值 (NPV) 和投资回收期 ( $P_t$ ) 这 3 个指标来进行评价<sup>[3]</sup>。日处理 500 t 城市生活有机垃圾厌氧沼气发电项目的全投资 (资本金 100%) 条件下的基本参数见表 8-3。

表 8-3 有机垃圾厌氧沼气发电项目的基本参数

Table 8-3 The main parameters of AD and CHP for MSW treatment of 500t/d

基本参数	数值	备注
装机容量(MW)	3	3 台 1063 kW
年运行时间(小时)	8300	选用 JGS 320, 在现时间 8300 h
年净发电量(kWh)	$21.4 \times 10^6$	扣除厌氧消化系统和发电系统的自耗
上网电价(元/kWh)	0.703	广东省新投产安装脱硫设备的燃煤机组上网电价为 0.453, 生物质发电补贴后上网电价为 0.703
有机肥料年产量(t)	13000	
有机肥料价格(元/t)	250	
项目建设期(年)	1	包括建设、系统调试及并网调试
运行期(年)	15	
折旧期(年)	15	
基准收益率(%)	10	
原料价格 (元/t)	0	垃圾原料成本为零
固定资产投资(万元)	6169	见表 8-2
单位投资(万元/kW)	2.06	
流动资金(万元)	300	
固定资产残值(万元)	400	
员工工资(万元/年)	48	人均年工资 4.0 万, 共 12 人
维护费用(万元/年)	200	其中发电机组维修费为 107 万
其它成本 (万元/年)	30	不可预期成本
增值税率(%)	17	根据财税[2008]156 号通知, 以垃圾为原料生产的电力, 增值税即征即退; 根据财税[2008]56 号通知, 有机肥免征增值税
所得税率 (%)	33	根据国家优惠政策, 可再生能源产品所得税率为 15% , 为便于计算, 有机肥产品所得税同此
城乡维护建设税(%)	7	以增值税作为计提依据
教育费附加税(%)	1	以增值税作为计提依据

财务评价结果见表 8-4, 该表列出了 4 种情况下的财务指标, 其中内部收益率为税后的内部收益率, 投资回收期包含建设期。可以看出, 财政补贴和税收优惠政策决定了项目的经济可行性。当没有国家补贴和税收优惠时, 项目在财务上

是不可行的；仅有国家补贴，但是没有税收优惠时，项目的内部收益率仅高于基准收益率 2.85 个百分点，财务上基本可行；国家补贴和税收优惠同时具备时，从财务上看，项目是一个具有投资吸引力的项目。如果能够获得贷款，或是存在其他融资渠道，则内部收益率更高。

表 8-4 日处理 500 t 城市生活垃圾厌氧沼气发电项目的财务评价结果

Table 8-4 The financial evaluation of AD and CHP for MSW treatment of 500t/d

融资情况	上网电价	售电增值税	所得税	IRR	NPV	P <sub>t</sub>
全投资	0.453 元/kWh	17%	33%	6.82%	-1059 万元	10.63 年
全投资	0.703 元/kWh	17%	33%	12.85%	1007 万元	7.67 年
全投资	0.703 元/kWh	即征即退	15%	19.87%	3672 万元	5.77 年
20%资本金 <sup>a</sup>	0.703 元/kWh	即征即退	15%	50.37%	4517 万元	3.14 年

<sup>a</sup> 20%资本金，贷款年限 10 年，贷款利率 6.12%，采用等额本息还款方式

## 8.5 基于 CDM 的经济性分析

### 8.5.1 CDM 项目合格性分析

京都议定书第十二条第5款为CDM项目的可选标准规定了三个基本原则：

- (1) 经每一有关缔约方批准的自愿参加；
- (2) 与减缓气候变化相关的实际的、可测量的和长期的效益；
- (3) 减少排放对于在没有进行经核证的项目活动的情况下产生的任何减少排放而言是额外，即项目具有额外性。

我国已经于2002年批准了《京都议定书》，并于2005年正式发布了《清洁发展机制项目运行管理办法》。该办法明确指出：“在中国开展CDM项目的重点领域是以提高能源效率、开发利用新能源和可再生能源以及回收利用甲烷和煤层气为主”。同时在2005年11月举行的中央经济工作会议上，也突出强调了建设资源节约型与环境友好性社会的要求，以促进我国的可持续发展。以上这些有利的宏观环境和外部条件，都为我国未来CDM项目的健康发展提供了良好的保证。城市生活有机垃圾厌氧消化与沼气发电项目不仅可以避免垃圾填埋产生的甲烷排放，而且沼气发电代替燃煤发电可以减少二氧化碳排放，项目周期一般均在15年以上，项目所产生的温室气体减排是真实的、可测量的和长期的。因此，城市

生活有机垃圾厌氧消化与沼气发电CDM项目能否成功实现的关键在于额外性。

CDM项目额外性的含义主要包括以下三个基本要点：

- (1) CDM项目活动与基准线情景相比会带来额外的温室气体减排效果；
- (2) 而这种效果也主要是通过克服国内的一系列不利因素，如投资障碍和技术障碍；
- (3) 在利用发达工业化国家的财政资助方面，也一定要额外于官方发展援助(ODA)和全球环境基金(GEF)等这类本应按照其他有关计划将要提供的援助和发展基金。

以下针对以上三点进行分析论证：

#### (1) 基准线分析

由于我国垃圾处理以填埋为主，因此厌氧消化与沼气发电减排项目的静态基准线为<sup>[4]</sup>：

- ① 在不存在厌氧消化沼气发电项目时，垃圾填埋所排放的CH<sub>4</sub>量；
- ② 在不存在厌氧消化沼气发电项目时，当地发电厂的平均CO<sub>2</sub>排放量；
- ③ 厌氧消化所产有机肥料替代的化肥在生产过程中的CO<sub>2</sub>排放量。

有机垃圾厌氧消化沼气发电项目，温室气体减排折合成CO<sub>2</sub>的年当量为：

$$ER = MD \times GWP_{CH_4} + EH \times CEF_{electricity} + FD \times CEF_{fertilizer} \quad (8-4)$$

*ER*——该项目每年减排的二氧化碳当量，单位为 t；

*MD*——厌氧消化处理的有机垃圾如果进行填埋所排放出的甲烷量，单位为 t，  
本文以厌氧消化工程甲烷年产量来计算，为4421 t/a；

*GWP<sub>CH<sub>4</sub></sub>*——甲烷的全球增温潜势(Global Warming Potential, GWP)与二氧化碳相比的倍数。政府间气候变化委员会(IPCC)发布的第2次(1996)评估报告<sup>[5]</sup>指出，甲烷的GWP为二氧化碳的21倍，然而第3次(2001)评估报告<sup>[6]</sup>将这一倍数重新确定为23倍，本文以后者计算；

*EH*——有机垃圾厌氧消化与沼气发电项目的净上网电量，单位为MWh，本文以该工程的年净发电量21400 MWh；

*CEF<sub>electricity</sub>*——当地发电的CO<sub>2</sub>平均排放系数，单位为 t/MWh，该值取广东省的煤电排放系数0.303 t/MWh<sup>[7]</sup>；

*FD*——厌氧消化所产生的有机肥料替代的化肥量，单位为t；

$CEF_{\text{fertilizer}}$ ——化肥生产的 $\text{CO}_2$ 平均排放系数单位为 t/t。

由于厌氧消化产生的有机肥替代化肥的温室气体减排不确定性，暂不考虑该部分的减排当量，根据式8-4计算得到的额外于基准线的每年二氧化碳减排当量为108167 t。可见，CDM项目活动与基准线情景相比确实带来了额外的温室气体减排。

### (2) 投资障碍分析

从表8-4的财务分析可以看出，在不考虑减排收益的情况下，同时没有国家补贴（上网标杆电价为0.453元/kWh）以及税收优惠（电力增值税即征即退，有机肥增值税全免），内部收益率为6.82%，低于10%的基准收益率，而且财务净现值为负值，投资回收期更是长达10.63年之久。值得一提的是，该电价以广东省的情况作为依据，而绝大部分省份的上网标杆电价低于0.4元/kWh，这将会严重降低收益率。以上分析可以看出，如果没有额外收入的条件下，该项目不具有财务上可行性，达不到常规商业化水平，存在严重的投资障碍。可见，该项目需要引入外界资金来克服投资，CDM项目在投资方面满足额外性要求。

### (3) 技术障碍分析

对于厌氧消化系统，本项目采用成本较低的LIPP罐作为反应器，而LIPP罐制罐过程需要的专用设备（折边机和咬合机）目前还需要进口；对于发电系统，国内发电机组的发电效率较低（约30%），本项目采用GE Energy在奥地利生产的Jenbacher JGS 320型发电机组，发电效率可达38.3%。可见，该项目存在技术障碍，需引进发达国家的先进技术和设备，CDM项目在技术方面满足额外性要求。

### (4) 融资来源分析

从发达国家的财政资助以及发展中国家的受助情况来看，尚无将官方发展援助(ODA)和全球环境基金(GEF)等这类援助和发展基金应用到该类项目的融资上，因此，CDM项目在融资来源方面满足额外性要求。

## 8.5.3 CDM 项目额外收益及交易成本

目前国际碳交易价格为每吨 CERs 为 11 欧元，约合 100 元人民币，据此计算，对于每年二氧化碳减排当量为 108167 t 的 CDM 项目，如果成功实施后每年可以因出售 CERs 而获得 1082 万的额外收益。根据马拉喀什协定，如果采用固



定的项目计入期，最长为 10 年，本文以此作为 CDM 项目计入期。

目前中国对出售 CERs 是否需要缴纳增值税以及所得税的争论仍在进行中，尚没有相关的法律法规出台，在此暂不考虑 CDM 项目所产生额外收入的增值税和所得税。总的来讲，交易成本与减排规模有很大关系，Michaelowa 等<sup>[8]</sup>的研究结果表明，对于年减排量为 20000-200000 t CO<sub>2</sub> 的大规模减排项目，每吨 CERs 的交易成本为 0.3~1.0 欧元，约合人民币 2.9~9.5 元，本文以人民币 5 元作为计算依据，因此每年的 CDM 项目交易成本约为 54 万。

#### 8.5.4 基于 CDM 项目的经济性分析

CDM 项目全投资条件下的财务分析结果见表 8-5，其中内部收益率为税后的内部收益率，投资回收期包含建设期。可以看出，国家补贴和税收优惠仍然是影响项目经济可行性的重要因素。参与 CDM 项目合作能够大幅提高了内部收益率，即使没有国家补贴和税收优惠，该 CDM 项目也能实现 24.34% 的内部收益率，与未参与 CDM 项目相比，内部收益率提高了 17.52%。如果获得国家补贴同时享受税收优惠，该 CDM 项目可以实现最大内部收益率 37.10%，仅需 2.67 年的运行期即可收回投资，此时的现金流量表见表 8-6。当然，如果今后国家对出售 CERs 开征增值税和所得税，该 CDM 项目也可以实现盈利。

表 8-5 日处理 500 t 城市生活有机垃圾厌氧沼气发电 CDM 项目的财务评价结果

Table 8-5 The financial evaluation of AD and CHP for MSW treatment of 500t/d based on CDM

上网电价	售电 增值税	售电 所得税	CERs 增值税	CERs 所得税	IRR	NPV	P <sub>t</sub>
0.453 元/kWh	17%	33%	0	0	24.34%	4613 万元	4.81 年
0.703 元/kWh	17%	33%	0	0	30.67%	7038 万元	4.15 年
0.703 元/kWh	即征即退	15%	0	0	37.10%	9629 万元	3.67 年
0.703 元/kWh	即征即退	15%	17%	15%	31.54%	7697 万元	4.10 年

## 8.6 结论

本章以日处理 500 t 城市生活垃圾为例，首先确定了厌氧消化与沼气发电工艺，在此基础上进行了物料及能量平衡分析，最后分析了该项目的经济可行性。厌氧消化工艺为中温二级 CSTR，反应器总固体浓度 12%，反应器总体积 21200 m<sup>3</sup>，停留时间 24 天，日产沼气 27200 m<sup>3</sup>，装机容量 3 MW，每日发电量 67000 kWh，



扣除系统自耗以后，年净发电量为  $21.4 \times 10^6$  kWh。

国家财政补贴，税收优惠和 CDM 额外收益决定了项目的经济可行性。当没有以上有利措施时，项目在财务上是不可行的；反之，该项目具有投资吸引力。与未参与 CDM 项目相比，参与 CDM 项目合作能够大幅提高内部收益率。即使没有国家补贴和税收优惠，该 CDM 项目也能实现 24.34% 的内部收益率，如果获得国家补贴同时享受税收优惠，该 CDM 项目可以实现最大内部收益率 37.10%，如果今后国家对出售 CERs 开征增值税和所得税，该 CDM 项目也可以实现盈利。

表 8-6 日处理 500 t 城市生活垃圾厌氧沼气发电 CDM 项目享受国家补贴及税收优惠条件下的全投资现金流量表  
 Table 8-6 Full investment cash flow statement of AD and CHP for MSW treatment of 500t/d based on CDM with national subsidy and tax incentive

时间(年)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
现金流入(万元)	0	3123	3123	3123	3123	3123	3123	3123	3123	3123	3123	2041	2041	2041	2041	2741
1、售电销售收入		1498	1498	1498	1498	1498	1498	1498	1498	1498	1498	1498	1498	1498	1498	1498
2、CERs 收入		1082	1082	1082	1082	1082	1082	1082	1082	1082	1082	0	0	0	0	0
3、有机肥料收入		325	325	325	325	325	325	325	325	325	325	325	325	325	325	325
4、增值税退税		218	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218
5、固定资产残值																400
6、流动资金回收																300
现金流出(万元)	6169	998	698	698	698	698	698	698	698	698	698	698	698	698	698	698
1、固定资产投资	6169															
2、流动资金		300														
3、经营成本		278	278	278	278	278	278	278	278	278	278	278	278	278	278	278
4、CDM 交易成本		54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54
5、贷款本金		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6、贷款利息		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7、增值税		218	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218
8、城建税和教育附加		17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
9、固定资产折旧		385	385	385	385	385	385	385	385	385	385	385	385	385	385	385
10、所得税	0	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131
所得税后净现金流	-6169	2125	2425	2425	2425	2425	2425	2425	2425	2425	2425	1343	1343	1343	1343	2043
累计现金流	-6169	-4044	-1618	807	3232	5658	8083	10508	12934	15359	17785	19128	20471	21815	23158	25201
内部收益率 IRR(税后)	37.10%															
财务净现值 NPV(万元)	9629															
投资回收期 $P_t$ (含建设期)	3.67 年															

## 参考文献

- [1] 贾春霖, 李晨. 技术经济学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004.
- [2] Weiland P. Notwendigkeit der Biogasaufbereitung und Stand der Technik. In: Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) (Ed.). Gülzower Fachgespräche Bd. 21. Workshop Aufbereitung von Biogas, FAL Braunschweig, 17./18. Juni 2003. Gülzow: FNR. p. 23-35.
- [3] 投资项目可行性研究指南编写组. 投资项目可行性研究指南[M]. 北京: 中国电力出版社, 2002.
- [4] 陈移峰, 蒲舸, 冉景煜, 等. 城市生活垃圾处理与温室气体减排[J]. 重庆工学院学报, 2007,21(3):25—34.
- [5] 政府间气候变化委员会 (IPCC). 气候变化 1995: 气候变化的科学. 英国剑桥: 剑桥大学出版社, 1996.
- [6] 政府间气候变化委员会 (IPCC). 气候变化 2001: 气候变化的科学. 英国剑桥: 剑桥大学出版社, 2001.
- [7] 阳晶, 马晓茜, 等. 填埋场沼气发电的温室气体减排效益分析[J]. 环境污染与防治, 2006,28(6):461—464.
- [8] Michaelowa A, Jotzo F. Transaction costs, institutional rigidities and the size of the clean development mechanism [J]. Energy Policy, 2005, 33(4): 511—523.

## 第九章 结论与建议

### 9.1 结论

本文通过城市生活有机垃圾厌氧发酵实验研究,以及在此基础上进行的经济性分析,获得以下主要结论:

(1) 糖和淀粉类的生化产甲烷能力为 260 mL/gVS, 纤维素, 粗纤维、蛋白类和脂类的分别为 244、145、258、757 mL/gVS。淀粉类、纤维类、蛋白类和脂类的中温厌氧消化降解速率常数分别为 0.183、0.147、0.190 和 0.020 d<sup>-1</sup>。氮含量较高的原料在厌氧消化过程中,容易产生大量的挥发性脂肪酸和氨氮,使发酵过程形成“抑制型稳态”;脂类原料容易导致长链脂肪酸抑制,且高温条件下的抑制性比中温条件下的强,在处理油脂类含量较高的有机垃圾时,建议采用中温厌氧消化,同时尽可能去除脂类物质。富含淀粉类、蛋白质类和粗纤维类的城市生活有机垃圾中温厌氧消化,完成总累积产甲烷量 80%所需要的时间 ( $T_{80}$ ) 约为 8 天;富含脂类原料的有机垃圾,  $T_{80}$  则需 47 天。

(2) 对于没有中间产物 (VFAs 和氢气) 积累的厌氧发酵产甲烷过程,可以通过累积产甲烷量直接反映底物的降解速率,并用一级动力学方程获得底物的降解速率常数,但是应从延滞期结束后的时刻作为动力学方程的时间零点。

(3) 热处理能够有效杀死厌氧污泥中的氢营养产甲烷细菌,并保留产氢细菌的芽孢,热处理厌氧污泥能够作为有效的厌氧发酵产氢接种物。在各种类型的底物中,碳水化合物是最佳的厌氧发酵产氢原料,蛋白类、脂类和木质纤维类均不适宜作为厌氧发酵产氢原料。以热处厌氧污泥作为厌氧发酵产氢接种物时,大米、土豆和生菜的氢气产率分别为 134、106、50 mL/gVS。

(4) 与单独厌氧发酵产氢相比,采用厌氧发酵联产氢气和甲烷的方法,大米、土豆、生菜、瘦肉、植物油和榕树叶 6 种原料的能量回收效率分别从 7.9%、6.8%、1.9%、0、0.1%和 0 提高到 56.3%、58.4%、28.8%、39.2%、81.2%和 8.8%。对于同时包含碳水化合物、蛋白类和脂类的复杂混合有机垃圾,厌氧发酵联产氢气和甲烷过程能够最大限度地回收贮藏在混合有机垃圾中的能量。

(5) 厨余垃圾与废纸联合厌氧发酵,能够避免厨余垃圾单独厌氧发酵时极易发

生的 VFAs 抑制，并提高消化性能。厨余垃圾与废纸比例（以 VS 计）为 83:17，且酸化阶段 pH 为 7.9 时的厌氧消化性能较佳。

(6) 机械分选城市生活有机垃圾 (MS-OFMSW) 的生物可降解性较差，其筛上和筛下部分的可生物降解挥发性固体分别为 23.64% 和 17.12%。对于 MS-OFMSW 的筛下部分，不建议进行厌氧消化处理；对于筛上部分，建议采用高温干式厌氧消化工艺，还需对原料进行简单破碎，消化时间约 20 天。厌氧消化残余物（沼渣和沼液）中的 N、P、K 均基本能够满足肥料的要求，但是沼渣中的 Cr 和 Ni 严重超标。

(7) 水分选城市生活有机垃圾 (WS-OFMSW) 的生物可降解性优于机械分选有机垃圾 (MS-OFMSW)，挥发性固体占总固体的 61.6%。在原料 TS 浓度为 11%~16% 时的甲烷产率为 273~314 L/kgVS，VS 去除率为 26%~42%，产气效率 54%~62%，能源效率 29%~33%。

(8) 对于日处理 500 t 城市生活垃圾的厌氧沼气发电工程，日产沼气 27200 m<sup>3</sup>，装机容量 3 MW，每日发电量 67000 kWh，扣除系统自耗以后，年净发电量为 21.4×10<sup>6</sup> kWh，同时年产 13000 吨固体有机肥。国家财政补贴，税收优惠和 CDM 额外收益决定了项目的经济可行性。当没有以上有利措施时，项目在财务上是不可行的；反之，项目具有投资吸引力。如果参与 CDM 项目合作能够大幅提高内部收益率，即使没有国家补贴和税收优惠，该 CDM 项目也能实现 24.34% 的内部收益率。如果获得国家补贴同时享受税收优惠，该 CDM 项目可以实现最大内部收益率 37.10%。

## 9.2 本研究的主要创新点

(1) 以城市生活有机垃圾中普遍存在的典型有机质为原料，评估了糖类、淀粉类、粗纤维类、纤维素类、蛋白质类以及脂类成分的生化产甲烷能力，同时利用厌氧发酵产甲烷抑制区域图，探索了这些类型底物在厌氧发酵过程中可能存在的抑制特性。从生物化学的角度出发，结合实验结果分析了不同类型底物的厌氧发酵产氢特性。

(2) 针对有机垃圾厌氧发酵产氢的能源回收效率低下的问题，通过有机垃圾厌氧发酵联产氢气和甲烷工艺提高总能量回收率；针对厨余垃圾单独厌氧发酵存在

的 VFAs 抑制，通过易水解和难水解原料的配比，对厌氧发酵过程进行调控避免 VFAs 抑制。

### 9.3 下一步研究建议

(1) 在有机垃圾厌氧发酵产氢方面：在现有研究结果的基础上，考察不同工艺参数（温度、底物浓度、pH 等）及原料预处理方式对城市生活有机垃圾厌氧发酵产氢的影响，优化厌氧发酵产氢工艺；设计新型生物反应器（如固定化细胞反应器和膜生物反应器等），提高有机垃圾厌氧发酵的产氢能力。

(2) 在有机垃圾厌氧发酵产甲烷方面，研究两相厌氧发酵工艺，将水解酸化相和产甲烷相分别进行优化，从而提高有机垃圾处理的有机负荷率和容积产气率；开发联产氢气和甲烷的连续式厌氧发酵工艺。

(3) 在城市生活有机垃圾厌氧消化残余物应用方面，以无害化和高值化作为研发目标，对沼渣和沼液的安全性及肥效进行改善，从而整体提高城市生活垃圾处理的经济可行性。

(4) 在城市生活有机垃圾厌氧消化工程应用方面：针对目前分选后有机垃圾厌氧发酵目前存在的问题，对国内的城市生活垃圾分选技术进行升级研究，并推进产学研联合，进行工程示范，实现城市生活垃圾厌氧消化工程的推广应用。

## 个人简历与论文发表

### 个人简历

李东，男，1982年3月出生于云南省玉溪市。2004年7月毕业于四川大学化学工程学院制药与生物工程系，获工学学士学位。2004年9月考入中国科学院广州能源研究所攻读热能工程专业的硕士研究生，并于2005年7月结束在中国科学技术大学热科学与能源工程系硕士研究生基础课程学习。同期进入中国科学院广州能源研究所生物质生化转化实验室从事生物质能研究并攻读硕士学位。2006年9月提前攻读中国科学院广州能源研究所热能工程专业博士学位，直至今日。

### 在学期间论文发表：

- (1) Li dong, Yuan Zhenhong, Sun Yongming, Kong Xiaoying, Zhang Yu. Hydrogen production characteristics of the organic fraction of municipal solid wastes by anaerobic mixed culture fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(2), 812-820.
- (2) Li dong, Yuan Zhenhong, Sun Yongming, Ma Longlong, Li Lianhua. Sequential Anaerobic Fermentative Production of Hydrogen and Methane from Organic Fraction of Municipal Solid Waste. *Chin J Appl Environ*, 2009, 15 ( 2): 250-257
- (3) Li Dong, Yuan Zhenhong, Sun Yongming, Ma Longlong. Evaluation of pretreatment methods on harvesting hydrogen producing seeds from anaerobic digested organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). *International Journal of Hydrogen Energy*. **Article in Press**.
- (4) Li Dong, Yuan Zhenhong, Sun Yongming. Semi-dry mesophilic anaerobic digestion of water sorted organic fraction of municipal solid waste (WS-OFMSW). *Bioresource Technology*. **Article in Press**.
- (5) Dong Li, Zhen-hong Yuan, Yong-ming Sun, Yu Zhang, Xiao-ying Kong. Anaerobic co-digestion of food waste and waste paper to produce methane. *Renewable Energy 2008 International Conference and Exhibition*. Buan,

Korea. October, 2008.

- (6) Li Dong, Yuan Zhenhong, Sun Yongming, Li Lianhua, Xiao-ying Kong, Zhang Yu. Degradation characteristics of food waste by anaerobic hydrogen production fermentation. International conference on biomass energy technologies. Guangzhou, China. December, 2008.
- (7) 李东, 郭燕锋, 孙永明, 袁振宏. 天然厌氧污泥预处理方式对碳水化合物厌氧发酵产氢的影响. 第十届全国氢能学术会议暨第二届两岸三地氢能研讨会. 天津. 2009年9月.
- (8) 李东, 马隆龙, 袁振宏, 李连华, 孙永明. 华南地区稻秸常温干式厌氧发酵试验研究. 农业工程学报, 2006, 12(22): 123-126.
- (9) 李东, 袁振宏, 庄新姝, 吕鹏梅. 合成气经厌氧发酵生产燃料和化学品的研究进展. 煤炭学报, 2008, 33(3): 325-329.
- (10) 李东, 李连华, 马隆龙, 袁振宏, 孙永明. 华南地区稻草的厌氧干发酵制取沼气研究. 太阳能学报, 2008, 29(6): 756-760.
- (11) 李东, 袁振宏, 张宇, 孙永明, 李连华. 城市生活有机垃圾各组分的厌氧消化产甲烷能力研究. 环境科学学报, 2008, 28(11): 2284-2290.
- (12) 李东, 孙永明, 袁振宏, 孔晓英, 张宇, 李连华. 食物垃圾和废纸联合厌氧消化产甲烷. 环境科学学报, 2009, 29(3): 577-583.
- (13) 李东, 孙永明, 袁振宏, 马隆龙, 李连华. 可生物降解城市生活垃圾厌氧消化基础及工艺研究进展. 太阳能学报, 2009, 30(3): 374-380.
- (14) 李东, 孙永明, 袁振宏, 张宇, 孔晓英, 李连华. 原料比例和 pH 对厨余垃圾和废纸联合厌氧消化的影响. 过程工程学报, 2009, 9(1): 53-58.
- (15) 李东, 袁振宏, 孙永明, 马隆龙. 中国沼气资源现状及应用前景. 现代化工, 2009, 29(4): 1-5.
- (16) 李东, 孙永明, 袁振宏, 孔晓英, 张宇. 有机垃圾组分中温厌氧消化动力学研究. 太阳能学报. 已接收.
- (17) 李东, 孙永明, 郭燕锋, 袁振宏, 李连华. 作为厌氧发酵原料的水分选有机垃圾特性分析. 环境科学学报. 2009, 29(112): 2538-2544.
- (18) 李东, 袁振宏, 孙永明, 马隆龙. 生活有机垃圾厌氧发酵联产氢气和甲烷. 农业工程学报. 2009, 25(supp 1): 59-63.
- (19) 李东, 孙永明, 袁振宏. 固体浓度对水分选有机垃圾中温厌氧消化启动的影响. 过程工程学报. 2009, 9(5): 987-992.



## 致 谢

五年的研究生生涯，随着论文完成即将画上美好的句点。回首之时，这五年间的各种的人、事、物将随着时间的流逝成为永远的记忆，留下的只是这上百页的论文，它是能够追忆往事的一幅幅美丽图画，将被永远珍藏。

本论文是在袁振宏研究员的精心指导下完成的。尽管袁振宏研究员担任着各种社会职务，忙于各种工作，然而，作为我的导师，从论文的选题，实验方案的确定，实验的开展到论文的撰写与修改，他均给予我细致的指导和无微不至的关怀。他以渊博的理论造诣、科学的工作方法和、严谨的治学态度、宽广的胸怀以及和蔼可亲的待人方式对我学术和生活等各个方面进行了教诲和启发，使我受益终生。过去的五年，不仅是学习并取得学位的五年，更是人生成长阶段最重要的五年，成长过程中的点点滴滴均有导师的影子，在此，谨向他表示最崇高的敬意和最衷心的感谢！

感谢孙永明博士几年来对我学习上的指导与支持及生活上的帮助。他对课题的提出，实验方案的修改及确定，实验过程的开展以及论文的撰写与修改进行了全面细致的指导，同时他对于我的工作和生活均给予了无微不至的关心，在此向他表示衷心的感谢！

感谢成都生物所廖银章老师，是您在五年前将我推荐至广州能源所，并在我实验过程中给予的无私指导；感谢首都师范大学杨秀山老师，在您实验室学习生活的一年，您在学习和生活上均给予我莫大的帮助、支持与鼓励。

感谢生物质生化转化团队以及整个生物质中心的老师和同学，感谢他们在学习和生活上给予了我许多无私的帮助和关怀，因为有你们的陪伴，使枯燥的学习生活变得多姿多彩，在此向他们表示由衷的感谢！

特别感谢师弟郭燕锋同学在实验期间给予的帮助。在此，还要感谢首都师范大学的张兰波等同学，是你们和我度过了在首都师范大学难忘的一年。

感谢分析测试中心的文春燕，罗向荣，陈扬才，付娟等在实验过程和样品分析过程中给予的无私帮助！

感谢明日环保科技控股有限公司及深圳德润环保投资有限公司为本研究提供实验原料。

最后，我要感谢所有的亲人，尤其是对妻子张维薇在我攻读博士期间给予的支持和理解表示衷心的感谢；感谢父母二十七年的养育之恩以及哥哥的关心呵护；感谢岳父母对我在广州求学期间的理解与支持。五年来因忙于学业对家庭与亲人的关心不够，在此深感歉意。

作者：李东  
于新能源大楼  
2009年9月

### 附录一 日处理500t垃圾城市生活垃圾厌氧沼气热电肥联产工艺

