

厌氧发酵技术

《厌氧发酵技术》编写小组



北京市能源学会

厌氧发酵技术

《厌氧发酵技术》编写小组

苏工业学院图书馆
藏书章

第一章 厌氧发酵的基本原理	(1)
一、厌氧发酵的微生物学	(1)
二、厌氧发酵中有机物的代谢	(15)
三、厌氧发酵的工业应用	(27)
四、厌氧发酵的废水净化	(27)
五、厌氧发酵的能源	(34)
六、厌氧生物能	(46)
七、厌氧生物能	(55)
八、上流式厌氧污泥床反应器	(75)
九、其他厌氧	(114)
十、厌氧消化	(126)
十一、高浓度	(128)
十二、高浓度	(133)
十三、其他	(143)
一、厌氧	(143)
二、上流	(153)
三、厌氧	(156)
四、其他	(165)

北京市能源学会

1983.2

前 言

能源是工、农业生产和人民生活的重要资源。能源的开发和利用，在某种程度上决定了工、农业生产和人民生活的改善。自从1973年“石油危机”以来，人们对于能源的价值和意义的认识有了很大的变化。浪费能源的生产方式和生活方式再也不应该继续下去。节约能源和开发新能源是当代科学研究和生产的重大课题，特别是开发可以再生的能源更引起人们的重视。厌氧发酵技术——从生产和生活的有机废料中生产生物能源——沼气，受到了广泛的重视。最近十年厌氧发酵技术已有长足的进步，应用的范围逐渐扩展。在我国，农村沼气池的数量达数百万个，解决了千百万农民的烧柴问题，取得很大的成绩，引起了世界各国的重视。菲律宾马亚农场废料通过发酵和随后的综合利用，完成废料的有效循环，也是很好的经验。

有机废料又往往是环境污染的重要来源。英国泰晤士河曾因受有机污水的污染而“死”，后由于治理了有机污水污染而“复生”。在我国有一些地方，目前有机废料所造成的环境污染甚为严重，急待治理。有机废料，诸如粪便、生活污水、某些轻工、屠宰污水，夹带大量的病菌，这些废料成了传染病的媒介，对这些废料的治理更为迫切。近年来国内外的实践表明。厌氧发酵是治理有机废料和开发能源一箭双雕的好办法。我国一些科研单位在厌氧发酵方面做了大量的工作，取得了很大的成绩。

目前，在我国有四个部门在从事厌氧发酵技术的研究：能源开发部门、沼气系统、给排水技术研究单位和环境保护部门。这四个方面的研究工作各有侧重点。特别是近年来，除了农村沼气生产有很大发展外，城市有机废料厌氧发酵的工作也已全面展开。厌氧发酵具有一些基本的规律性可以适用于所有厌氧发酵工作。因此在上述这些部门之间及时交流和总结经验是很有好处。

鉴于厌氧发酵技术所具有的重要性和交流、总结经验的迫切性，北京市沼气办公室委托北京能源学会组织有关人员编写了本书。希望通过介绍厌氧发酵的国内外情况，总结和交换某些方面的经验，进而推动利用厌氧发酵技术处理有机废料并生产沼气工作的发展。参加本书编写工作的有：郑元景、蔺金印、杨海林。全书由沈光范审校。

由于本书内容涉及上述四个部门，而各部门所用的技术词汇不尽相同，本书将根据各章节的内容采用有关部门所用的词汇，不作勉强的统一。另外，在各章叙述中，为使问题有相对完整的概念，有些内容不可避免也有重复。

参加本书编写的同志从事这项工作的经历不长，经验有限，所以在编写内容，一些概念的叙述方面一定还有不少缺点和错误，热忱欢迎同志们批评指正。

《厌氧发酵技术》编写小组

1983.2

目 录

前言	(1)
第一章 厌氧发酵的基本原理	(1)
一、厌氧发酵的微生物学	(1)
二、厌氧发酵中有机物的代谢	(15)
三、厌氧发酵工艺条件的控制	(17)
第二章 高浓度有机污水厌氧发酵	(27)
一、概述	(27)
二、厌氧发酵处理污水的特点	(34)
三、普通消化池	(41)
四、厌氧接触工艺	(46)
五、厌氧生物滤池	(55)
六、上流式厌氧污泥床反应器	(75)
七、其他厌氧发酵工艺	(114)
八、厌氧发酵工艺比较	(126)
九、高浓度有机污水厌氧处理的经济技术分析	(128)
十、高浓度有机污水厌氧—好氧联合处理	(138)
第三章 低浓度有机污水厌氧发酵	(143)
一、厌氧生物滤池	(143)
二、上流式厌氧污泥床反应器	(153)
三、厌氧生物膜膨胀床	(156)
四、其他	(165)

第四章 农工联合企业有机废料的沼气生产和利用···	(167)
一、有机废料循环农场—菲律宾马亚农场概况·····	(167)
二、世界各地的沼气池设计·····	(176)
三、污泥调节场·····	(200)
四、菲律宾马亚农场沼气生产经验·····	(203)
第五章 城市污水污泥和粪便厌氧发酵·····	(215)
一、概述·····	(215)
二、城市污水污泥的特性·····	(219)
三、影响污泥发酵的各种因素·····	(224)
四、厌氧发酵池的种类和计算·····	(237)
五、发酵池的运行、管理和维护·····	(251)
六、粪便的厌氧发酵·····	(255)
第六章 农村家用沼气池厌氧发酵技术·····	(262)
一、沼气在农村能源中的地位和作用·····	(262)
二、农村厌氧发酵原料的来源和处理·····	(265)
三、发酵工艺的基本原理和条件·····	(267)
四、沼气池的科学管理·····	(278)
五、沼气发酵残余物的利用·····	(290)
六、农村家用沼气池的设计和施工·····	(313)
七、安全建池和运行管理的注意事项·····	(340)
八、设计参考资料·····	(344)
附录：主要参考资料·····	(355)
(811)·····	
(821)·····	
(831)·····	
(841)·····	

第一章 厌氧发酵的基本原理

一、厌氧发酵的微生物学

厌氧发酵是一个复杂的生物学过程，在自然界内厌氧发酵过程也广泛存在着。有机物在有水的地方，在厌氧条件下，很容易发生厌氧发酵，并发现厌氧发酵的代表性产物有甲烷和硫化氢。厌氧微生物，即能在无氧条件下分解有机物的微生物，在地球上的分布是十分广泛的，其中包括人和动物的肠胃、植物的木质组织、海底、湖底、塘底和江湾的沉积物，以及各种污泥、沼泽、粪坑和稻田土壤中，都有不同数量厌氧微生物存在。

我们所研制的厌氧发酵工艺，则是用人工的办法创造厌氧微生物所需要的营养条件和环境条件，使设备内积累高浓度的厌氧微生物，以加速厌氧发酵过程。人工厌氧发酵的速度大大超过自然界中自发的厌氧发酵过程。为了控制厌氧发酵过程，就必须充分了解厌氧微生物的特性。

厌氧微生物是一个统称，其中包括厌氧有机物分解菌（或称不产甲烷厌氧微生物）和产甲烷微生物。在一个厌氧发酵设备内，有各种厌氧微生物存在，形成一个与环境条件、营养条件相对应的微生物群体。这些微生物通过其生命活动完成有机物厌氧代谢的复杂过程。厌氧发酵过程早为人们发现并应用于生产。1896年已在英国一座小城市(Exeter)上建立起一座处理生活污水污泥的厌氧消化池，所产的沼气

用来照明一条街道。1900年在印度Matunga建造了从人粪生产沼气的沼气池。从纤维素材料大量生产沼气的工作则比从人粪中生产沼气要晚很多，1914年荷兰人试图从桔杆废料中生产沼气。对厌氧微生物的研究则是较为迟后。1875年波波夫(L·Панов)等人就发现了厌氧发酵是一个复杂的微生物过程。1901年孙根(Söhngen)对甲烷菌的形态、特征及它们所能进行的转化，提出了比较清楚的概念。1916年奥梅梁斯基(B·Омельянский)分离出第一株甲烷菌(现在已经证明不是一个纯种)，1936年巴克尔(Barker)采用化学合成培养基，培养下水道污泥，获得了能很好地发酵乙醇、丙醇和丁醇的有机体。同年，休克莱凯因和海奈曼(Heukelekian和Heinmann)提出了一个甲烷菌近似计数的技术。1950年洪格特(Hungater)创造了厌氧技术，为以后对甲烷菌的研究，创造了条件。1967年布赖恩特(Bryant)采用改进了的洪格特技术，将共生的奥梅梁斯基甲烷杆菌(Methanobacterium Omelianskii)分纯，证明了它是甲烷杆菌·MOH菌株(Methanobacterium MOH)和“S”有机体的共生体。使甲烷菌和氢菌之间的相互关系得到了明确的证实。近年来，许多学者在这方面做了大量的工作，在甲烷菌的研究方面的进展尤为突出。

本书论述的厌氧发酵，是指有机物在厌氧菌作用下，转化为甲烷的过程，在一些书上也称为甲烷发酵(或沼气发酵)。

1. 厌氧发酵的阶段性的
厌氧发酵生产沼气的过程有人把它分为三个阶段，另一些人则把它分为四阶段或二阶段，每阶段都由一定种类的微生物

物完成有机物的代谢过程。下面先介绍把厌氧发酵产沼气分为三阶段的见解见图1—1。

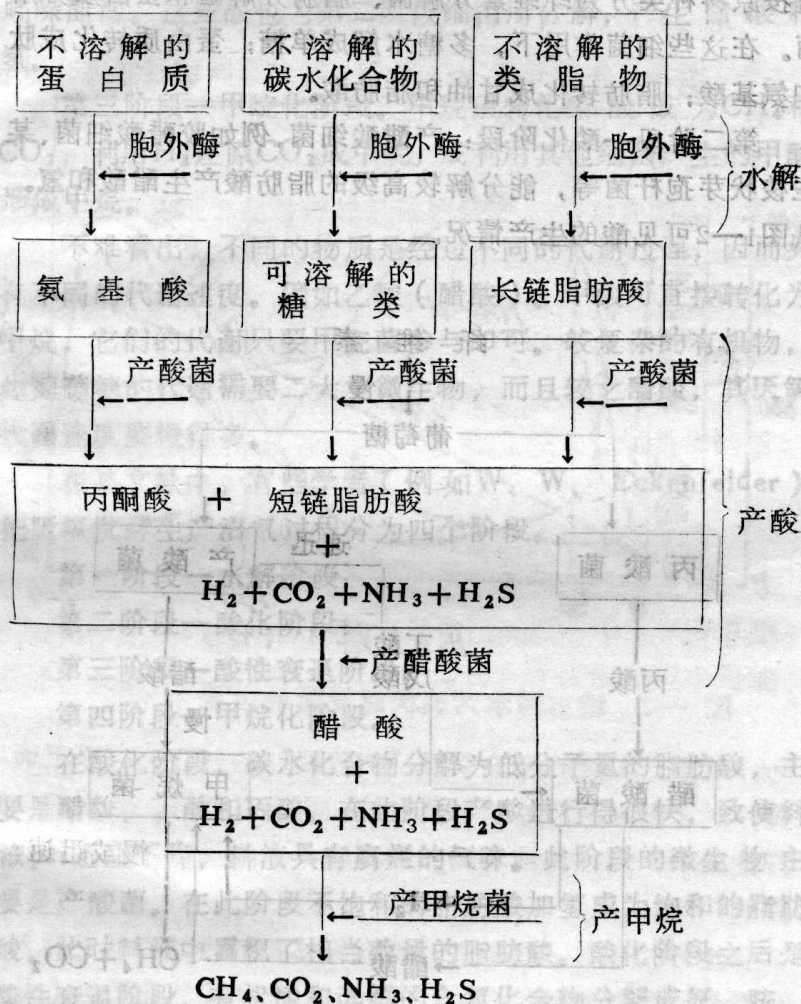


图 1—1 蛋白质碳水化合物和类脂物厌氧发酵途径

第一阶段—水解阶段：厌氧有机物分解菌产生胞外酶水解有机物。这些细菌的种类和数量随有机物种类而变化。通常按原料种类分为纤维素分解菌、脂肪分解菌和蛋白质分解菌。在这些细菌作用下，多糖水解成单糖；蛋白质转化成肽和氨基酸；脂肪转化成甘油和脂肪酸。

第二阶段—酸化阶段：产醋酸细菌，例如胶醋酸细菌、某些梭状芽孢杆菌等，能分解较高级的脂肪酸产生醋酸和氢。从图1—2可见酸的生产情况。

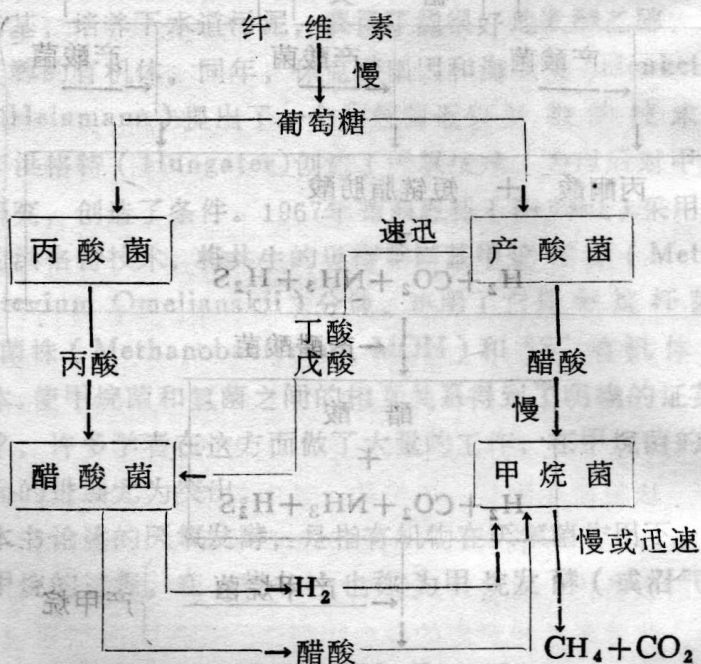


图1—2 厌氧发酵中纤维素变成酸、甲烷和CO₂的过程

此外，分解有机物厌氧菌在分解脂肪酸时，也产生长链脂肪酸，如硬脂酸；发酵蛋白质时产生芳族酸，如苯基醋酸和吡啶醋酸。这些酸也为第二阶段细菌所分解，产生醋酸和氢。

第三阶段—甲烷化阶段。甲烷菌转化醋酸成为 CH_4 和 CO_2 ，利用 H_2 还原 CO_2 成甲烷，或利用其他细菌产生的甲酸形成甲烷。

不难看出，不同的物质是经过不同的代谢过程，因而具有不同的代谢速度。例如乙酸（醋酸）、甲酸可直接转化为甲烷，它们的代谢只要甲烷菌参与即可。较复杂的有机物，如葡萄糖的代谢需要两大类微生物，而且较之醋酸，其厌氧代谢速度要慢得多。

在某文献中，有些学者（例如W. W. Eckenfelder）把厌氧发酵生产沼气过程分为四个阶段：

第一阶段—水解阶段；

第二阶段—酸化阶段；

第三阶段—酸性衰退阶段；

第四阶段—甲烷化阶段。

在酸化阶段，碳水化合物分解为低分子量的脂肪酸，主要是醋酸、丁酸和丙酸。在此阶段产酸进行得很快，致使料液pH迅速下降，料液具有腐烂的气味。此阶段的微生物主要是产酸菌。在此阶段不饱和的脂肪酸加氢成为饱和的脂肪酸，此时料液中累积了相当数量的脂肪酸。酸化阶段之后是酸性衰退阶段，有机酸和溶解的含氮化合物分解成氨、胺、碳酸盐和少量的 CO_2 、 N_2 、 CH_4 和 H_2 ，在此阶段中pH上升。酸性衰退阶段的副产物还有 H_2S 、吡啶、粪臭素和硫醇。

图1—3是城市污水污泥厌氧发酵过程阶段的划分。在不同的阶段发酵浆料的pH、酸度、氨氮含量和污泥灰份都是不同的。

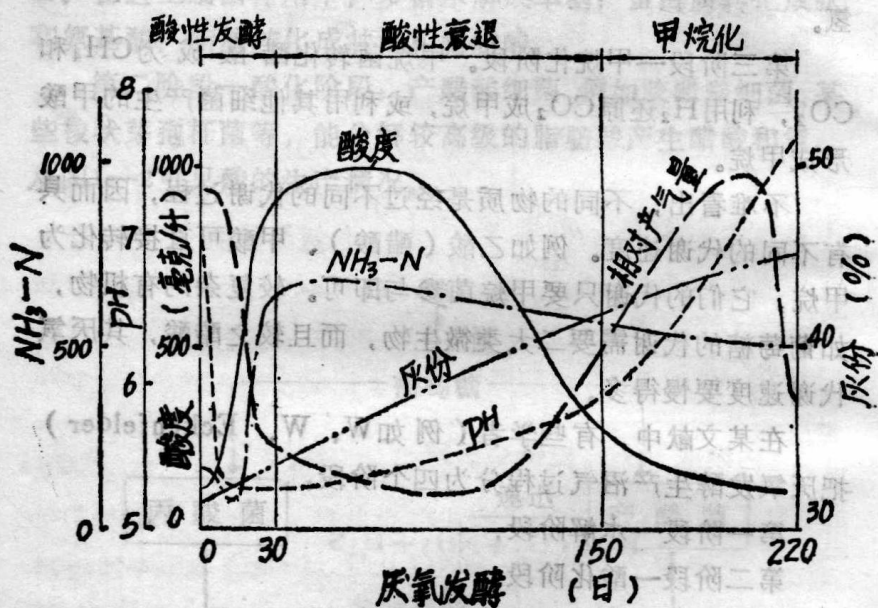


图1—3 城市污水污泥厌氧发酵的过程

从生产实践的经验来看“四阶段”的划分，似乎更确切些，对于指导生产控制也更有效，更容易理解。当甲烷化进行较差时，往往料液有明显的臭味，这些臭味是酸性衰退阶段的产物。

此外，还有一些学者，把含固体物较多的废料发酵划分为二个阶段即液化阶段 (Liquefaction) 和 气化阶段 (Gasification)。按这种划分法，液化阶段包括水解和酸化等过程，而气化阶段主要指的是甲烷化阶段。

2. 厌氧发酵的微生物：可以把厌氧发酵设备内的全部微生物分为：不产甲烷微生物和产甲烷微生物—甲烷菌。

(1) 不产甲烷微生物：将复杂的有机物转化为简单的小分子化合物的一系列微生物，也就是参与产甲烷阶段以前所有降解有机物产酸的微生物。这些微生物包括厌氧菌和兼性厌氧菌，种类非常广泛。它们的种类和数量随发酵原料的种类、数量以及发酵工艺的条件而定。此外，在厌氧设备内还发现有氧菌，厌氧设备内好氧菌的存在，已为许多研究者的试验所肯定。例如 Hobson 和 Shaw 在研究含 4% 总固体猪粪厌氧发酵时发现，每毫升浆料中厌氧和兼性厌氧细菌的总数为 6.4×10^8 ，而好氧菌的总数为 2.4×10^8 。对于好氧菌在厌氧发酵过程中的作用，目前不太清楚。

不产甲烷阶段细菌的种类很多、数量很大，但具水解活性的细菌，只占群落的很小部分。其中专性厌氧菌数量最大，比兼性厌氧菌和好氧菌多 100~200 倍。专性厌氧菌是不产甲烷阶段的主要种类，其中包括丁酸梭菌和其他梭菌，乳酸杆菌和革兰氏阳性小杆菌等等。兼性厌氧菌和需氧菌象芽孢杆菌、大肠杆菌和革兰氏阴性球菌等，在厌氧发酵中可能作用不大。

不产甲烷阶段的微生物包括细菌、真菌和原生动物三大类。原生动物在厌氧发酵中能经常见到，但数量不大。据报道，在厌氧发酵中大约有 18 种原生动物，其中包括鞭毛虫、纤毛虫和变形虫。例如在厌氧发酵处理纤维板污水中，从厌氧活性污泥中可以看到一些滴虫，这些滴虫在菌胶团之间作很快的穿梭运动。在处理肉联厂污水时，在厌氧活性污泥中见到数种原生动物。关于原生动物在厌氧发酵设备内的作

用，以及其生存条件目前尚不清楚。

厌氧微生物中细菌数量最多，无疑地起着最主要的作用。

不产甲烷菌，根据其代谢功能可以分为以下几类：

①纤维素分解菌：沼气生产中，特别是在农村沼气池中，常使用大量含纤维素的发酵原料。要把大量的纤维素分解成小分子化合物，必须有大量的纤维素分解菌起作用。对以纤维素为主的发酵原料来说，纤维素的分解是厌氧发酵的第一步，也是重要的一步。纤维素的分解一般速度很慢，因此纤维素分解的速度将决定整个发酵过程的速度，也就是说纤维素分解速度，对以后的发酵步骤起着制约速度的作用。

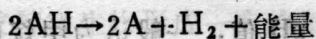
②半纤维素分解菌：半纤维素分解菌的作用，是分解原料中的半纤维素，生成木糖、阿拉伯糖、甘露醇和半乳糖。对于农村发酵材料，半纤维素的数量仅次于纤维素，因此半纤维素分解菌也是这类材料厌氧发酵时的重要细菌。

③淀粉分解菌：淀粉分解菌的作用是水解淀粉成葡萄糖。淀粉分解菌的数量在某些含淀粉较多的工业污水中是很大的。

④蛋白质分解菌：蛋白质分解菌分解蛋白质成氨基酸，然后进一步分解成有机酸、硫醇、氨和硫化氢。在一些沼气池中，蛋白质分解菌主要是革兰氏阳性细菌，其中梭菌占优势。

⑤脂肪分解菌：把发酵原料中的脂肪，分解成短链的脂肪酸，脂肪酸进一步分解成甲烷和二氧化碳。一些工业污水和城市污水污泥含有较多的脂肪，在这些情况下，脂肪分解菌的作用是很重要的。

⑥产氢菌：不产甲烷微生物中有一群极为重要种类，那就是产氢细菌。麦卡蒂指出，厌氧发酵设备内不产甲烷菌产生丙酸、丁酸、戊酸、己酸和醇类（除基醇外）等基质，在平衡很好的条件下没有积累，必须有转化这些基质的中间群落存在。这些中间群落在转变这些物质时可能产生氢。其反应按下列公式进行：



这些中间细菌可能是产氢细菌，但是关于它们的种类和数量、营养和代谢的知识，还较缺乏，而这些知识，对于了解产甲烷系统的动态，以及厌氧发酵动力学的研究是最为重要的。国内外一些学者和单位已从消化污泥中分离出产氢的菌株。产氢细菌在发酵池中产氢是利用分解的有机物，包括丙酮酸、富马酸、甲酸、有机酸和脂肪等。特别是丙酮酸是微生物分解碳水化合物的主要中间产物。一些产氢菌能在厌氧条件下，转化丙酮酸成醋酸、 CO_2 并放出 H_2 。

⑦其他特殊细菌：例如，去磺弧菌，是一种严格的厌氧菌，能还原硫酸盐；利用乳酸菌，利用乳酸生成乙酸和丙酸，某些菌还能产生较高级的酸。但它们也能发酵其他基质。

在厌氧发酵过程中，不产甲烷细菌（主要是产酸菌）繁殖很快，世代时间较短，是以分钟或小时来计算。因此在超负荷的情况下，产酸菌有充足的食物，繁殖很快，有可能抑制甲烷菌的生长。

（2）甲烷菌

甲烷菌（产甲烷菌）具有以下的特点：①严格厌氧，不仅不允许在其周围有氧分子，而且也不允许诸如硝酸盐这类

容易释放出氧的化合物存在。氧和氧化剂对甲烷具有很强的毒性。因此在生产中，要注意勿使氧进入发酵装置。在我们的实践中，有一次由于水泵吸水管破裂，在数小时内多次把空气送入发酵装置，使发酵过程遭到严重的破坏：产气量迅速下降，出水pH下降，沼气中含甲烷量由平时的65%下降至50%以下。

②生长所要求的pH值：一般认为甲烷菌生长所要求的pH为6.4~7.2，也有的作者认为最佳pH为7.2~8.2。偶尔也有作者报导在低于7时也能产生甲烷。

③营养：甲烷菌只能利用少数几种简单的化合物作为营养料，所有的甲烷菌都能利用氢作为生长和产甲烷的电子供体，有些种能利用甲酸盐，甲烷八叠球菌能利用甲醇、乙胺和醋酸盐。据报导，有一些甲烷菌为自养型。甲烷菌利用铵盐作为氮源。

④代谢产物：甲烷菌的主要代谢产物为甲烷和CO₂。

甲烷菌的繁殖速度很慢，其世代时间一般都比较长，长者达4~6天。也有人从高温消化污泥中分离出一种繁殖速度较快的甲烷菌，其世代时间不到三小时。由于在一般情况下，甲烷菌的繁殖速度很慢，故厌氧发酵设备往往要求较长的投产期，有时甚至需要一年的投产期。为了较快启动，往往需要从外部投加大量的接种物。

甲烷菌繁殖速度慢是与下述现象相关，即在厌氧发酵中只能有很小部分有机物转化为甲烷的新菌体(约5%的COD转化为新菌体)。特别在处理城市污水和工业污水中，产生少量剩余污泥，是厌氧发酵工艺比较突出的优点之一。根据多年工作的经验，在处理有机污水时，厌氧工艺所产生的剩

余污泥一般仅为好氧工艺的六分之一或更少。

甲烷菌有四种形态，八叠球状、杆状、球状和螺旋状。

3. 微生物群体的概念

从上面的叙述可以看出，在厌氧发酵设备内，存在着有多种类的微生物，每种微生物通过自身的生命活动，完成有机物分解的一定过程。有机物代谢过程的复杂性和厌氧的特定环境，使厌氧发酵微生物形成一定的微生物群体。微生物群体的组成将随着发酵原料，工艺条件的变化而变化。例如Hobson和Shaw研究猪粪自发地厌氧发酵时，发现随着发酵过程的进展，微生物群体的组成发生很大的变化。他们用一个15升的发酵罐，开始时充满水，然后逐渐加猪粪，在四星期内把水逐渐取代掉，最后总固体达到2%，试验设备按连续投料工作，猪粪每天的投加量是0.03磅/英尺³/日，(0.486公斤/米³·日)，经一定时间测定细菌的种类和数量如下：

第一周：细菌总数 $5 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$ 个/毫升。

淀粉分解菌大于 4×10^4 个/毫升。

第三周：甲烷菌开始出现，数量约为 10^3 个/毫升，并随着时间的增长，数量在增加。

第四周至第五周：纤维素分解菌的数量 $10^4 \sim 10^5$ 个/毫升。蛋白质分解菌出现，其数量大于 4×10^4 个/毫升。

第九周：甲烷菌达到 10^6 个/毫升。

从上述例子可以看出，甲烷菌是随着发酵过程的进展而出现，逐渐达到较大的数量。因此可以说，微生物群体组成是与一定发酵阶段，一定的原料相关的。当发酵工艺条件处于相对的稳定状态，微生物群体的组成也将达到相对的稳定