

农业废弃物厌氧发酵制取沼气技术的研究进展

摘要：为了研究中国农业废弃物制取沼气的研究及利用现状，笔者结合自身及前人的研究成果，通过描述中国农业废弃物的利用现状及厌氧发酵制取沼气的机理，产甲烷菌的基本研究以及3种常见农业废弃物厌氧发酵产沼气的研究结果，概括了利用厌氧发酵处理农业废弃物的必要性及技术上的可行性。但同时发现，很多研究成果没有在中国农业废弃物的利用上得到充分利用，本研究的成果在今后对农业废弃物进行合理有效的利用及处理上有很大的参考价值。

0引言

中国每年产生的农业废弃物，仅农作物秸秆的量就约为7亿t，大中城市郊区的集约化养殖场产生的畜禽粪便因超过农田环境自身消纳的能力，也对城市郊区环境造成了较大的污染。本研究通过倡导利用厌氧发酵生沼气技术处理农业废弃物，能有效保护农村及城市郊区的环境，同时能改善当前中国能源利用领域过分依赖煤炭，污染严重，能源利用率低等不合理现象，对解决中国经济发展的瓶颈有重要意义。

当前农业废弃物的利用技术有很多，主要包括：资源化、肥料化、饲料化和材料化技术，而资源化是当前研究的重点，如将玉米秸秆通过等离子体热裂解液化制取生物油，厌氧微生物利用麦麸产氢以及利用甜高粱茎秆汁液发酵制取生物酒精等。与其他农业废弃物资源化的技术相比，厌氧发酵生产沼气技术目前比较成熟，可以实现产业化。如北方“四位一体”沼气生态模式和南方的“猪、沼、果”生态模式等。

与此同时，大量的利用农业废弃物发酵产沼气的基础研究也在进行，如碱预处理对稻草发酵产沼气的效果，同时刘荣厚等还发现蔬菜废弃物用厌氧发酵工艺处理制取沼气是可行的。沼液及沼渣作为沼气发酵的一种副产物，也有很大的作用，50%浓度的沼液能提高草莓的果实品质，添加煤油和洗衣粉的沼液混合物是一种防治菜青虫的良好杀虫剂。

本研究针对农业废弃物制取沼气技术在处理废弃物的实际应用上的不足，与其比较成熟的研究现状脱节的问题，通过全面地概括论证利用厌氧发酵处理农业废弃物的必要性及技术上的可行性，倡导积极发展厌氧发酵制取沼气技术，并在实际中大量应用该技术处理中国的农业废弃物，相信在厌氧发酵制取沼气技术的广发推广上能起到非常积极的作用。

1厌氧发酵制取沼气的机理

目前为止，对厌氧发酵制取沼气技术机理的研究比较成熟。沼气发酵的过程，实际上是微生物的物质代谢和能量转换过程，在分解代谢过程中微生物获得能量和物质，以满足自身生长繁殖，同时大部分物质转化为甲烷和二氧化碳。

其基本过程通常可分为液化、产酸、产甲烷3个阶段，前2个阶段合称为不产甲烷阶段，不过目前比较权威的是把沼气发酵理论分为2阶段厌氧发酵理论和3阶段厌氧发酵理论。

2阶段理论主要针对一些可溶性的复杂有机物，第1阶段是在产酸菌的作用下，有机物被分解为低分子的中间产物如有机酸如乙酸、丁酸等及氢气、二氧化碳等气体；第2阶段是产甲烷菌将第1阶段产生的中间产物继续分解为甲烷和二氧化碳。3阶段理论主要针对不溶性的复杂有机物，相对2阶段理论，主要是多了1个水解和发酵的阶段，在这一阶段，复杂有机物在微生物（发酵菌）作用下进行水解和发酵：多糖先水解为单糖，再通过酵解途径进一步发酵成乙醇和脂肪酸等；蛋白质则先水解为氨基酸，再经脱氨基作用产生脂肪酸和氨；脂类转化为脂肪酸和甘油，再转化为脂肪酸和醇类。

也有研究将产甲烷的3阶段理论中的第1阶段拆分为2步，认为沼气发酵应具体分为4个步骤，分别是：聚合物的水解、水解产生的单体发酵生成挥发性脂肪酸和乙醇等、中间产物转换为乙酸和氢气、甲烷的形成。

2产甲烷菌的研究

2.1产甲烷菌的种类与基本性质

产甲烷菌是一类能够将无机或有机化合物厌氧消化转化成甲烷和二氧化碳的古细菌，它们生长在严格厌氧的环境中，不能利用复杂的有机物作为能量来源，只能利用氢气、二氧化碳、甲酸、甲醇、甲基胺、乙酸等简单物质合成甲烷进行能量代谢，是厌氧发酵过程的最后一个成员。

由于产甲烷菌是一种严格厌氧的古生菌，导致很难对其进行分离纯化，这对产甲烷菌研究产生了很大影响。1950年，Hungate创造了无氧分离技术才使产甲烷菌的研究得到了迅速的发展。到目前为止，从系统发育来看，产甲烷菌分成5个目，分别为甲烷杆菌目（methanobacteriales）、甲烷球菌目（methanococcales）、甲烷八叠球菌目（methanosarcinales）、甲烷微菌目（methanomicrobiales）和甲烷超高温菌目（methanopyrales），分离鉴定的产甲烷菌已有200多种。

所有的产甲烷菌都是专性严格厌氧菌，对氧非常敏感，遇氧后会立即受到抑制，不能生长繁殖，有的还会死亡。在形态学方面，不同的产甲烷菌属有不同的形态学特征。大部分产甲烷菌都是革兰氏阴性菌，但甲烷短杆菌的革兰氏染色呈阳性。以下是两种典型产甲烷菌的形态特征。

甲烷类球菌属，细菌呈不规则球状，直径1~1.5 μm，单生，不运动，革兰氏阴性，虽然不运动，但其细菌细胞带有2个附件，在培养45天后，形成直径小于1mm，白色，圆形，边缘不整齐的菌落；甲烷八叠球菌属，细菌为高度不规则球状，直径2~3 μm，单生无鞭毛，革兰氏染色呈阴性，在碱或十二烷基磺酸钠处理下水解，培养60天后形成直径1mm，黄色，圆形，边缘有凸起的菌落；甲烷短杆菌属，革兰氏染色阳性，短杆状，多单生，不运动，能够利用H₂+CO₂或甲酸盐作为唯一碳源生长。

2.2 产甲烷菌的代谢机理

产甲烷菌生活在厌氧条件下，通过甲烷的生物合成形成维持细胞生存所需的能量。在产甲烷细菌中存在原核细胞和真核细胞所共有的糖酵解途径（EMP）、三羧酸循环（TCA）、氨基酸和核苷酸代谢，但一些基本所需的酶在产甲烷菌中未被确定。

产甲烷菌是自养型生物，能利用环境中的化学能，因而产甲烷菌中发现了许多无机物进入细胞所需的通道蛋白，如Na⁺、K⁺、Ca²⁺等离子，以及磷酸、硝酸等无机酸。因此，产甲烷菌生长的世代时间与环境中营养物质浓度有关，营养平衡也很重要，细胞的生长和维持需要一定数量的养分，营养不足使甲烷菌生长世代时间变长，甚至停止；基质代谢速率也受营养条件的限制，但有些养分过量会抑制产甲烷菌生长。产甲烷菌在代谢上与其他微生物的差异，对产甲烷菌的鉴定方法也有一定的参考价值。

目前发现的甲烷生物合成过程有3种途径：以乙酸为原料的甲烷生物合成；以氢、二氧化碳为原料的甲烷生物合成；以甲基化合物为原料的甲烷生物合成。

其中，以乙酸为底物的甲烷生物合成占自然界甲烷合成的60%以上；以氢和二氧化碳为底物的甲烷生物合成30%；也有学者认为乙酸的裂解占甲烷合成的70%以上，以甲基化合物为原料的甲烷生物合成不足10%。甲烷生物合成过程中，甲烷的形成伴随着细胞膜内外化学梯度的形成，这种化学梯度驱动ATP酶产生细胞内能量通货—ATP（三磷酸腺苷）。

一般一种产甲烷菌只具有一种甲烷合成途径，而多细胞结构的甲烷八叠球菌同时含有3种甲烷合成途径，且至少可以利用9种甲烷合成的底物。在甲烷的合成过程中，有多种酶参与反应，如：甲酰甲基咪唑（MFR）、甲酰四氢甲基喋呤（THMP）、辅酶M（HSCoM）、辅酶F420（CoF420）、辅酶F430（CoF430）和辅因子B（HS-HTP）等。

3 厌氧发酵制取沼气的原料适应性

厌氧发酵制取沼气的原料要求虽然不是很高，但要使发酵制取沼气达到良好的效果，发酵原料应满足一定的条件，这些条件包括碳氮比、发酵料液浓度、废弃物的物理性质（如秸秆长度）和化学性质等。

在碳氮比上，含碳量高的原料发酵慢，含氮量高的原料发酵快，应合理搭配。在农村，一般把鲜粪和作物秸秆以重量比2:1混合，碳氮比保持在25:1为宜；发酵料液浓度是指原料的总固体重量占发酵料液重量的百分比，适宜的料液浓度对于提高产气量，维持产气高峰十分重要，能进行沼气的料液浓度很宽，1%~30%甚至更高的浓度都可以产生沼气，在中国农村，根据原料来源和数量，沼气发酵通常采用7%~10%的发酵料液浓度是较适宜的；在原料物理性质上，虽然现在有固体干法发酵，但大部分沼气发酵还是液体发酵，而且液体发酵液更符合农村的实际情况，关于秸秆及蔬菜废弃物，对其长度或粒径有一定要求，例如将秸秆粉碎或简单切分（用剪刀剪至1~10cm）再进行发酵，可以加快原料的分解利用；对于化学性质，一般要求发酵原料易被微生物降解，对于主要由不易降解的纤维素、半纤维素和木质素组成的秸秆，对其进行预处理，在其部分被降解成易被利用的有机物后再进行发酵产沼气能取得更好的效果。

下面笔者主要介绍3种主要的农业废弃物: 畜禽粪便、蔬菜废弃物和农作物秸秆厌氧发酵产沼气的研究现状。

3.1 粪便发酵产沼气的研究现状

粪便作为一种碳氮比较低的发酵原料, 只要其他发酵条件适宜, 其发酵产气能正常进行。例如人粪、鸡粪是富氮原料, 其碳氮比分别为7.8:1, 2.5:1, 当以它们作为原料进行沼气发酵时, 只要温度、浓度和起动机接种物的质量、数量合适, 正常发酵完全没有问题, 在单种原料沼气发酵的条件下, 鲜猪粪可作沼气发酵物料碳氮比调节剂, 不经碳氮比调节可迅速启动发酵产气, 有对猪粪的研究表明, 一头猪产生的粪便等废弃物能生产150~250L沼气, 其中甲烷含量为60%, 其燃烧值达到23100J/m³。由于粪便在一般情况下就能作为沼气发酵的原料, 当前对粪便发酵产气的研究主要集中在粪便与其他发酵原料进行混合厌氧发酵的研究上。

粪便与其他农业废弃物混合发酵有2个作用: 一是调节其他含氮较低的原料的碳氮比, 使其能正常发酵产沼气; 二是增强发酵原料的整体适应性, 使发酵原料的产沼气能力明显提升。采用青草、干稻草或菜叶等含氮比较低的农业有机废弃物作沼气发酵原料时, 用鲜猪粪或尿素等高含氮物质调节碳氮比作沼气发酵原材料是可行的, 同时Maritza等研究表明, 牛粪与城市固体垃圾单独发酵的产沼气的的能力分别为62、37m³/(t·VS), 而它们混合发酵的产气能力却达到172m³/(t·VS), 混合发酵能取得更高的产气量。

当然粪便的沼气发酵与粪便种类也有很大关系, 不同种类的粪便按相同比例与其他农业废弃物混合发酵取得的发酵效果不同; 同时, 粪便的质量跟沼气发酵也有直接关联, El-Mashad和Zhang的研究显示, 筛选后的优质粪便、劣质粪便和未经筛选的粪便的沼气产量分别是302、228、241L/(kg·VS), 在这3种粪便中, 分别有约93%、87%和90%的沼气在发酵20天后产生出来, 平均沼气含量为69%、57%和66%。

3.2 蔬菜废弃物沼气发酵

大部分水果和蔬菜废弃物的碳氮比约为25:1, 不需要另加氮源就可以进行正常的沼气发酵。对于一些碳氮比不在适合沼气发酵碳氮比范围内的水果或蔬菜废弃物, 有时把2种或2种以上的废弃物混合进行消化以保证营养平衡。在对蔬菜废弃物厌氧发酵的可行性及接种物浓度对发酵过程的影响进行了研究后, 发现蔬菜废弃物用厌氧发酵工艺处理是可行的, 在试验采用的20%, 30%, 50%3个水平的接种物浓度中, 接种物浓度为30%的实验组的挥发酸含量、氨态氮含量以及pH值都在正常范围内, 总产气量和沼气中最高甲烷含量分别为7790.81mL和42.814%, 明显高于其他2组及空白组实验。而对于温度对蔬菜废弃物沼气发酵的影响, 实验证明, 中温条件[(35±1)℃]最适于蔬菜废弃物厌氧发酵产沼气。

3.3 农作物秸秆沼气发酵

秸秆的理论产气量为0.53m³/(kg·VS), 与粪便的产气量近似, 有报道说1g棉花秸秆能产生65mL的沼气。秸秆的产气特点是分解速度慢, 产气周期长, 但单位原料产气量较高, 通过一定的预处理可以有效地破坏秸秆中纤维素、半纤维素和木质素之间紧密的结构, 提高纤维素对酶的敏感性。秸秆的预处理方法主要有蒸汽爆破、酸碱处理、辐射处理及氨处理等, 通过预处理能提高秸秆在沼气发酵中的适应性, 能提高秸秆的利用率及产气率。

目前, 蒸汽爆破、酸碱处理和氨处理是3种常见的预处理方法。蒸汽爆破主要是利用高温、高压水蒸汽处理纤维原料, 并通过瞬间释压过程实现原料的组分分离和结构变化。

宋永民的研究表明, 在最佳条件下, 汽爆秸秆的甲烷产量提高至153mL/(g·TS), 是未汽爆的2.9倍, 发酵后秸秆纤维素和半纤维素的降解率分别为59.86%和67.22%, 蒸汽爆破预处理提高了秸秆的降解率和产气率。在酸碱处理的研究上, 与不经NaOH预处理相比, 6%NaOH预处理后的稻草秸秆高温厌氧发酵最大日产气量提高了61.34%, 总产气量提高了55.23%, COD去除率提高了48.72%, 表明适宜浓度的酸碱处理可以提高稻草的厌氧消化效率和产气量。

氨处理秸秆能去除秸秆中所含对发酵不利的乙酰基, 研究表明, 用氨处理后的秸秆进行发酵试验, 其VS利用率提高至17.9%, 纤维素降解率提高至16.6%, 产气量达到55.88mL/(g·TS), 且氨处理条件比较温和及试剂易于回收和循环利用, 对纤维素及半纤维素破坏性较大, 不会产生对后续发酵不利的副产物, 因此一般认为氨处理要优于酸碱处理。当然秸秆的预处理还有其他方法, 例如通过混合菌剂降解油菜秸秆中的纤维素、木质素和半纤维素, 可促进秸秆生物质转化为沼气等。

4 结论与建议

农业废弃物制取沼气技术是农业废弃物能源化与资源化领域的有效方式。今后，应对厌氧发酵机理、秸秆类农业废弃物沼气发酵原料预处理技术、各种原料沼气发酵的适应性等方面进行深入研究，以推动沼气技术的发展。同时，要加重在沼气应用相关工程技术领域的研究，结合基础理论研究成果及沼气应用相关的工程技术研究成果，并大力推广这些研究成果在实际中的应用，使其在解决中国农业废弃物问题上发挥应有的作用。（吴小武，刘荣厚 上海交通大学农业与生物学院生物质能工程研究中心）

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/57418.html>