



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Green Chemical Engineering—Review

生物质垃圾制沼气技术综述

Spyridon Achinas^{a,*}, Vasileios Achinas^b, Gerrit Jan Willem Euverink^a

^a Faculty of Science and Engineering, University of Groningen, Groningen 9747 AG, the Netherlands

^b Union of Agricultural Cooperatives of Monofatsi, Heraklion 700 16, Greece

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 October 2016

Revised 18 February 2017

Accepted 19 February 2017

Available online 22 May 2017

关键词

厌氧消化

沼气

可持续能源

木质纤维素垃圾

微生物生态学

摘要

当今时代,人类对化石燃料的不合理利用和温室气体对环境的影响,使研究者关注有机资源和垃圾的可持续能源转化。全球的能源需求非常大,主要能源来自化石能源。目前的研究认为厌氧消化是一种高效的可替代技术,其既能产生生物燃料,又能可持续地处理垃圾。在沼气工业,为了促进沼气的生成和提高质量,有几种不同的技术趋势。然而,投资厌氧消化的成功取决于原料成本低和沼气使用范围广(热能、电能和燃料)。在欧洲能源市场,沼气的生产一直在增长,为生物能源的发展提供了一条经济的替代选择。本文的目的是对由木质纤维素类的生物垃圾生产沼气进行综述,为沼气经济提供重要信息。

© 2017 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of the Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

当今时代,人类对化石燃料的持续利用和温室气体(GHG)对环境的影响,使得研究者开始关注由生物资源生产可替代燃料。全球的能源需求增长非常快,目前需求量的88%基于化石能源生产。研究表明,到2050年能源需求量预计将增加50%。同时,大气中温室气体的排放量仍在增长,二氧化碳的排放量居首位[1,2]。

此外,由于大多数能源资源(如油气储量)处于政治不稳定地区,因此能源供给安全是重要的挑战。在这样的情况下,来自垃圾和残留物的沼气能够在未来能源中起着非常重要的作用。沼气是多用途的可再生能源,可以替代传统的燃料产生热能和电能,它也可以在汽车工

业中用作气体燃料。生物甲烷(优质沼气)也同样可以替代天然气用于化工生产。目前的评估认为,由于厌氧消化(AD)是一个节能且环境友好的技术,通过厌氧消化产生的沼气比其他形式的生物能源有显著的优势[3,4]。

该技术相比于化石燃料,由于其利用当地可利用的资源,因此能够减少温室气体的排放。除此之外,副产物沼渣对于农作物种植是很高价值的肥料,可以取代传统的无机肥料。欧洲2014年沼气的产量达到 1.35×10^7 t [5]。由于大力发展农业沼气发电,德国利用沼气进行发电在全球领先,装机容量约占25%。到2014年年底,德国有超过8000个农业沼气生产装置在运行[6]。有些国家已经开始联合开发由生物质和生物垃圾生产沼气的新方法。欧洲很多国家为沼气发电提供了优惠条

* Corresponding author.

E-mail address: s.achinas@rug.nl

件。值得注意的是,在欧洲可用于厌氧消化的农业生物质高达 1.5×10^9 t [7]。

除此之外,美国、中国和印度正在研究由木质纤维素资源制沼气的可替代技术,这些国家将来很可能是主要生产者[8,9]。尽管来自垃圾的沼气(和生物甲烷)很有希望成为天然气的替代品,但是与每年全球的消耗量相比,其产量仍然很有限。对于沼气经济,哪种原料最有前景还是未知的。一般地,糖类、脂肪和蛋白质被用于其他用途。全球可持续处理垃圾的迫切需要,使得研究者们关注于由农业和生物垃圾产生可替代燃料[10,11]。本文探讨了在沼气生产中目前的研究趋势,同时也对不同的方法所遇到的困难和障碍进行了总结,并分析了生物技术的转化性能的潜在问题和发展趋势。

2. 欧洲沼气生产现状

尽管沼气作为一种替代燃料的优点在19世纪已经被报道,但是人们对沼气生产(通过升级获得甲烷)重新有兴趣是由于天然气储量的消耗和温室气体排放量的增加[12]。在20世纪初,由垃圾产生的高价值肥料(堆肥)促进了厌氧消化技术和沼气经济[13]。此外,欧洲迅速应用可持续的垃圾处理技术,同时高度独立于国外石油供应国家,带领欧洲机构实施新的研究计划,以支撑基于可再生资源的替代燃料的未来。几十年以后,沼气技术在欧洲被广泛应用。沼气生产从2009年的接近7934 toe (吨油当量, 9.298×10^9 L),增长到2016年的14 120 toe (1.6548×10^{10} L),见表1[14]。

在欧洲,通过调整免税额及鼓励沼气研究和开发计划,大力推动生物质和生物垃圾制造燃料的工业活动。

表1 欧盟用于热能和电能的沼气产量[14]

Calendar year	Total (toe)	Calendar year	Total (toe)
2009	7 934	2013	13 491
2010	8 504	2014	13 770
2011	10 341	2015	14 000
2012	12 044	2016 ^a	14 120

^a estimated.

表2 欧洲沼气产量(吨油当量)前5名的国家[13,15,16]

Country	2006	2009	2013
Germany	1665	3675	6716
UK	1498	1637	1824
France	298	453	465
Italy	383	410	1815
The Netherlands	141	248	302

根据欧洲沼气协会(EBA)的统计,德国是欧洲领先的沼气生产国,有8000多个沼气工厂在运行,生产实现了前所未有的增长(大约总电力装机容量为4 TW·h,见表2[13,15,16])[6]。据报道,2010年,沼气生产未受全球经济负担的影响,继续快速增长,为德国农村社会的经济发展做出了重大贡献[7,17]。

然而,用于气体燃料生产的废物的使用和性能仍然是一个至关重要的问题,因此这使研究方向集中在易于获得的资源,如农业废弃物资源。

3. 用于沼气生产的垃圾

3.1. 原料的种类和表征

广泛的垃圾类型可用作使用厌氧消化技术生产沼气的底物。从农业、市政和其他活动收集了大量的木质纤维素垃圾。欧洲能源产业使用最多的是:①动物粪便和泥浆;②污水、污泥;③城市固体废弃物(MSW);④厨余垃圾。可用于沼气生产的不同原料,其产量和能量潜力的比较见表3[18,19]。

糖类、蛋白质、脂肪、纤维素和半纤维素等生物质可用作沼气生产的原料。如今,通常添加共底物以增加有机物含量,从而获得更高的产气率。典型的共底物是农业相关的有机物垃圾、厨余垃圾和来自家庭的城市生活垃圾。沼气的组成和收率取决于原料和共底物的类型。图1显示了德国沼气厂投入的底物[20]。据报道,尽管糖类和蛋白质比脂肪的转化率更高,但后者的沼气产量更高[21-24]。

为了避免过程失效,需要对原料进行预处理。预处理方法的应用增强了底物的降解,从而提高了工艺效

表3 不同潜在底物的沼气产量和电力的比较[18,19]

Type	Biogas yield per ton fresh matter (m^3)	Electricity produced per ton fresh matter ^a ($\text{kW}\cdot\text{h}$)
Cattle dung	55-68	122.5
Chicken litter/dung	126	257.3
Fat	826-1200	1687.4
Food waste (disinfected)	110	224.6
Fruit wastes	74	151.6
Horse manure	56	114.3
Maize silage	200/220	409.6
Municipal solid waste	101.5	207.2
Pig slurry	11-25	23.5
Sewage sludge	47	96.0

^a 35% electrical efficiency combined heat power, heating value $21 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$, 55% methane content, $3.6 \text{ MJ}\cdot(\text{kW}\cdot\text{h})^{-1}$.

率。可以应用化学、热力学、机械或酶法来加速分解过程,但这并不一定意味着更高的沼气收率[25, 26]。

3.2. 木质纤维素的分子组成

能源作物、农业残留物和污水污泥等纤维素垃圾具有很大的生物燃料生产潜力。如图2[27]所示,木质纤维素主要由三种主要的有机成分组成:纤维素、半纤维素和木质素[28,29]。

纤维素是主要结构成分,与植物细胞壁的机械强度有关,而半纤维素大分子通过重复戊糖和己糖的聚合物合成,木质素含有通过生物合成过程产生的三种芳香族醇(松柏醇、芥子醇和香豆醇)[30-32]。通常,木质纤维素的组成由于不同的来源差异很大,因为它取决于不同的条件,如材料、来源和季节[33-35]。

纤维素是线性聚合物,并且被几个 β -1,4-糖苷键连接(图3)[36]。纤维素的结构包含具有晶体结构的部分和具有无定形排列的部分[37]。

Deguchi等[38]指出,在320 $^{\circ}$ C的温度和25 MPa的压力下,可以将晶体纤维素转化为无定形结构的纤维素。纤维素是地球上最丰富的有机化合物,占植物生物量

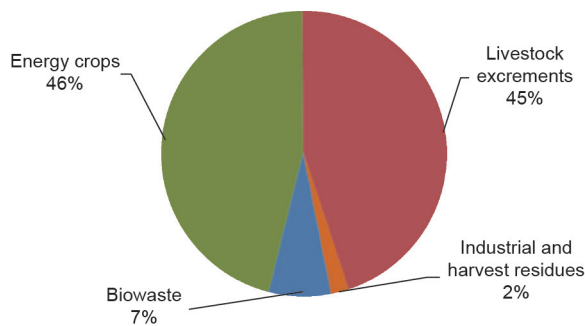


图1. 德国2010年沼气厂投入的底物。引自文献[20]。

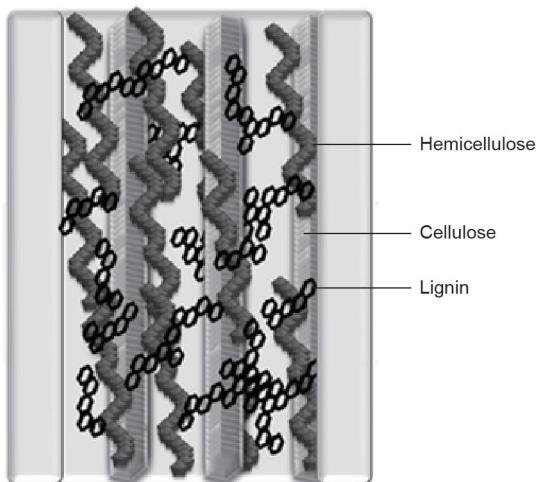


图2. 纤维素、半纤维素和木质素的成分简图[27]。

的25%以上[39]。半纤维素是由戊糖(木糖、阿拉伯糖)、己糖(甘露糖、葡萄糖、半乳糖)和糖/糖醛酸(葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸、甲基半乳糖醛酸)等不同聚合物组成的复杂且可变的结构。半纤维素的分子结构见图4[36]。半纤维素排列中主要的化合物是木聚糖(高达90%),但组成根据原料的来源而变化。研究指出,半纤维素需要各种各样的酶以便完全水解成游离单体[40-44]。

半纤维素具有低相对分子质量和短的侧链,并且其结构由多种单糖组成,是易水解的聚合物[37]。半纤维素构成木质素和纤维素分子之间的连接,并使整个纤维素-半纤维素-木质素网络更加紧凑[40]。不同半纤维素化合物的溶解度与温度相关。由于熔点未知,不能预测高分子聚合物的溶解度[41,45]。Bobleter[46]报道,半纤维素化合物在中性环境下180 $^{\circ}$ C时开始溶解于水中。但是,Garrote等[47]指出,在150 $^{\circ}$ C时半纤维素已经开始溶解。重要的是,溶解度与温度(热-化学敏感性)、pH(酸或碱性环境)和水分含量等各种参数相关[48-50]。

木质素是细胞壁的杂聚物,存在于自然界中。其结构复杂,含有共价键,由三个基于苯基丙烷的单元(松柏醇、芥子醇和香豆醇)组成,通过化学键连接在一起[51]。木质素的结构提供了抗微生物侵袭和氧化应激的抵抗力。此外,其难溶于水的性质导致低降解性[28]。Bobleter[46]指出,木质素在中性环境下180 $^{\circ}$ C时开始溶解在水中,就像半纤维素一样。木质素在酸性、中性或碱性环境下的溶解度与木质素中存在苯基丙烷的单元有关[52]。木质素是一种天然聚合物,是木材的主要组成成分(占30%~60%),其结构见图5[36]。在农业残留物和草类中木质素占5%~30%,而作物残留物则主要为半纤维素[53]。

到目前为止,根据最新的研究报告,木质素的表征,

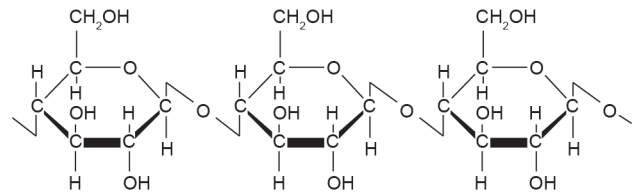


图3. 纤维素的分子结构[36]。

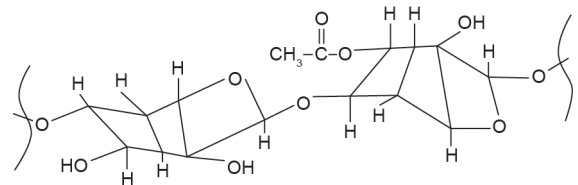


图4. 半纤维素的分子结构[36]。

如组成和结构,可以积极地影响水解过程,以提高沼气的生产效率[54]。Grab[52]报道,生物质中较高的木质素含量降低了其降解效率。

4. 沼气生产现状

4.1. 主要问题

降解木质纤维素需要使用水解酶。尽管木质纤维素垃圾是用于沼气生产的有希望的原料,但木质纤维素的复杂结构导致了生物炼油厂运行的经济和技术上的障碍。木质纤维素由纤维素、半纤维素和木质素组成,这增加了它的坚固性和强度。这些组分增强了分子之间的连接,形成紧凑而坚固的结构[55]。最近的研究指出,生物过程效率与预处理技术的性能有关。这些技术的主要目的是使厌氧消化更快,提高沼气收率(图6),并提供广泛的新型和本地可用的底物。表4中列出了不同预处理技术的优缺点;文献[56–72]中给出了关于预处理技术的最新进展。处理过程的选择是

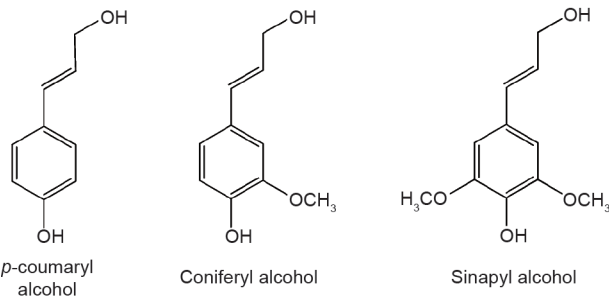


图5. 木质素的基本结构单元[36]。

非常重要的,因为每种材料具有不同的特征,需要特定的处理方法。

需要进行预处理以克服木质纤维素的结构障碍,其聚合物(纤维素和半纤维素)受到微生物分解活动的影响,导致生物质降解增强,从而提高沼气收率[73]。Pecorini等[74]指出,高压和微波使大部分不可生物降解的、难以进行厌氧消化的城市垃圾水解。Micolucci等[75]应用中试规模的压力系统来预处理生物垃圾,从而产生更高的沼气收率。理想的生物质预处理通过将原料完全或部分分解成可发酵的糖,消除木质素抗性并降低纤维素的结晶结构,使微生物更容易接触底物。这些难题尚未解决,还需要进一步研究新的基因工程方法,来解决与降解相关的问题,以获得更高的效率[76]。

4.2. 多级和高压厌氧消化

已经开发了许多研究项目来评估不同的构型(如单

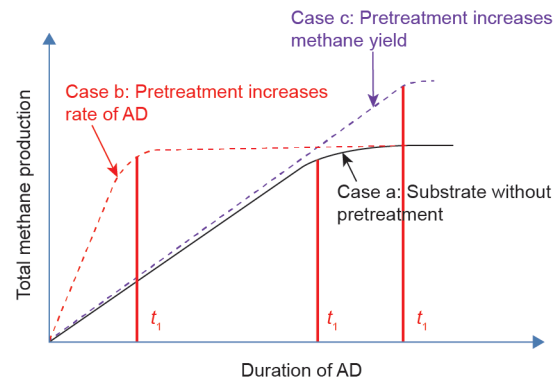


图6. 预处理可以增加厌氧消化的速率(Case b)或甲烷收率(Case c)。

表4 不同预处理技术的优缺点

Technology	Advantages	Disadvantages	Source
Milling	<ul style="list-style-type: none"> No production of inhibitors (e.g., furfural and HMF) Increased methane (5%–25%) 	<ul style="list-style-type: none"> High energy requirements High maintenance cost 	[56–64]
Extrusion	<ul style="list-style-type: none"> Increased surface area 	<ul style="list-style-type: none"> Increased energy demand High maintenance cost 	[56–63]
Steam pretreatment/steam explosion	<ul style="list-style-type: none"> Increased cellulose fiber reactivity 	<ul style="list-style-type: none"> Risk of producing inhibitors (e.g., furfural and HMF) Less digestible biomass because of lignin condensation Precipitation phenomena 	[64–66]
Liquid hot water	<ul style="list-style-type: none"> Solubilized hemicellulose and lignin products are present in lower concentrations Reduced risk of producing inhibitors such as furfural Increased enzyme accessibility 	<ul style="list-style-type: none"> High heat demand Only effective up to a certain temperature 	[67,68]
Microwave	<ul style="list-style-type: none"> 4%–7% more biogas produced than untreated 		[69]
Diluted or strong acid pretreatment	<ul style="list-style-type: none"> Solubilizes hemicellulose Methanogens are capable of adapting to inhibiting compounds 	<ul style="list-style-type: none"> High cost of acids Risk of forming inhibiting compounds Corrosion problems 	[70,71]
Alkaline pretreatment	<ul style="list-style-type: none"> Hemicellulose and parts of lignin are solubilized Increased methane production 	<ul style="list-style-type: none"> Risk of producing inhibitors High alkali concentration in reactor 	[72]

HMF: hydroxymethylfurfural.

级或多级反应器),以提高厌氧消化的效率。研究指出,在分离的反应器中进行水解/酸化和乙酰化/甲烷化两个阶段的厌氧消化过程的分离(图7)[77]可以提高有机物到甲烷的转化率,但主要缺点仍然是这样复杂系统的成本[78]。

多生物反应器系统的应用必须达到一个特定的目标,如改进工艺的稳定性 and 更高的效率。在多级生物反应器系统中可以应用不同的条件,如有机负荷率(OLR)和温度。目前几乎没有多级厌氧消化单元以商业规模运行来生产沼气。而且,这一多级技术的复杂性和高成本也是其商业应用的壁垒[79,80]。Colussi等[81]研究了玉米的两阶段厌氧消化,其化学需氧量(COD)去除效率较高,沼气收率较高。Marín Pérez和Weber[82]报道,两个阶段厌氧消化的物理分离可以针对特定的细菌种类采用不同的工艺条件,因此可以加速水解(主要是限速步骤)并使有机物的降解速度更快。Yabu等[83]研究了与氨的气提相结合的两段厌氧消化法,以防止氨的抑制作用。Park等[84]比较了厨余垃圾的单相和两相厌氧消化法,结果两相厌氧消化法的甲烷收率较高。

两阶段厌氧消化过程可用于达到高微生物活性的垃圾联合体。Blonskaja等[85]指出,在两阶段系统处理酿酒厂垃圾中,更快的甲烷生成速度导致气体产量的增加。Kim等[86]研究了使用活性污泥的四阶段厌氧消化系统,其消化效率明显高于单级。此外,最近的研究表明,多阶段厌氧消化工艺的氢产率较高。Nasr等[87]估计了从酒精废液中产生的氢气的量,结论是两阶段系统增强了厌氧消化过程的性能。

目前,基于高压(高达100 bar, $1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$)的替代技术被开发。使用这个技术,可产生甲烷含量超过95%的沼气。该目标是在一个过程中将沼气生产和原位净化与压力增加相结合,以生产清洁的沼气(99%的甲烷),以便将其直接送入天然气网络。

Lindeboom等[88]指出,20 bar的压力也可以提高甲烷收率,使用高压的方法可以提高沼气质量。研究指出,由于在高压下水中可以溶解更多的二氧化碳,因此沼气中的二氧化碳含量低于5%。之前的工作已经表明,

高达90 bar的压力可以提供富集 CH_4 的沼气,因为压力可以影响微生物过程[89,90]。Merkle等[91]研究了以草和玉米饲料水解产物作为底物的厌氧消化,压力高达100 bar。结果显示甲烷收率显著提高,但为了确定微生物过程的压力依赖性,需要进行更多的研究。但是,使用多级和高压方法可以促进和加速未来木质纤维素原料用于沼气生产。

4.3. 微生物动力学

利用微生物的混合物,将大部分废物,如戊糖、己糖、挥发性产物和可溶性木质素,转化为甲烷是可行的,这是改善厌氧消化的一条途径[92]。水解过程中,水解微生物产生的细胞外酶可以将复杂的有机物质分解为简单的可溶性分子。糖类、脂肪和蛋白质被水解成蛋白质,脂质和糖类分别水解成糖、脂肪酸和氨基酸[93]。这些化合物具有较小的碳链,并被引起酸化的细菌(酸源)转化成挥发性脂肪酸(VFA)和其他次要产物,如醇的混合物。致病细菌(乙酰菌)进一步将VFA转化为乙酸、二氧化碳和氢气,这是沼气生产的重要基础。最后一步是甲烷的生成,由产甲烷菌产生沼气。

不同微生物群组的动力学是复杂和相互作用的。微生物群组的数量不成比例,影响了整个过程的反应速率[94]。据报道,对于在厌氧消化中这四种微生物菌群的作用,产甲烷菌生长速度最慢,对温度、pH、氧化还原和抑制剂等工艺条件的任何变化都最为敏感。因此,甲烷生成是沼气生产的关键途径,因为它通常被认为是整个过程的限速步骤[95]。最近的研究指出,改进过程策略之一是优化代谢途径,以提高微生物的代谢效率。不同代谢途径的研究导致了高能量的生物燃料[96]。此外,通常用于生产生物乙醇的另一种方法是,改变代谢途径,阻止不期望的代谢途径,使其转向生产目标产物途径[97]。

人们对负责厌氧消化过程中的代谢活动的不同微生物类型知之甚少。迄今为止,低百分比的细菌和古细菌被分离,但是关于这些微生物之间的动力学和相互作用的信息很少。缺乏这些知识导致沼气池因为一些故障和

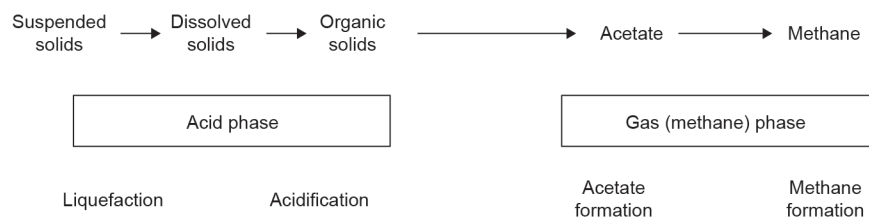


图7. 标准多级厌氧消化系统。引自文献[77]。

无法解释的原因而发酵。研究目前集中在使用分子技术调查群组结构[98–102]。

5. 沼气生产的最新问题

5.1. 生物技术研究商业化之间的差距

大规模的木质纤维素生产沼气具有重要的潜力，现已开展了为进一步发展而进行的研究工作。所涉及的过程中出现技术问题是常见的，原因是最佳反应器操作条件没有很好地了解。厌氧消化的复杂性和新技术投资所涉及的风险是厌氧消化技术改进的主要制约因素。

研发部门在这一领域的目标是使厌氧消化技术成熟，以促进生物甲烷技术在燃料市场实现可行性应用。确定研究与生物技术之间差距的关键(图8)是了解科学和技术，评估重要技术、经济和生态障碍的影响。必须分析指出利益和成本的标准。例如，为了降低成本，有必要确定对总体经济学影响最大的关键技术步骤(如多阶段厌氧消化应用成本或酶的使用成本)。一旦分析了这些标准，其将提供基本信息，以评估发展所需要研究问题的优先级[103]。

选择用于有机物垃圾降解的微生物和生物催化剂的类型和数量会影响转化率和工艺稳定性。如果生产成本非常高，那么沼气生产成本就会增加。公司致力于在酶水解过程中开发具有更广泛应用范围和更好活性性能的酶。因此，最近的研究集中在具有广泛应用性、更好的特性和低生产成本的微生物和生物催化剂的开发[104,105]。厌氧消化技术还需要诸如电力和热能的公用事业。公用事业的最佳应用构成了一个工程问题，这可

以在示范装置中得到改进，并可以改变过程效率。此外，木质纤维素垃圾转化为沼气可以与化肥生产相结合，通过副产品(沼渣)收入提高市场竞争力。最近的研究集中在多级或高压处理技术的组合[106]。

沼气生产包括技术和经济参数，如微生物种类、预处理和净化技术、底物性质和最佳反应器条件。这些参数的结合优化是低成本高效益地生产沼气的关键。研究可以为填补工程与生物技术之间的差距发挥促进作用(表5)，以为沼气领域提供创新和可持续的新技术[107,108]。

5.2. 循环 / 绿色经济下沼气的未来

沼气经济与垃圾可用性和物流、过程效率和最终产品属性等因素有关。厌氧消化技术已被实践证明，并具有很强的商业可用性。低成本和高可用性的各种各样的木质纤维素垃圾可用于沼气生产。绿色经济中的其他重要问题是在《可再生能源标准》(RFS)下出售和使用的纤维素气体燃料(生物甲烷)的登记。行业利益相关者预测，研究基金和私营工业投资的联邦计划的结合可以

表5 主要研究方面的差距：目前的问题和未来的研发工作

Issues	Focus of R&D efforts
Use of enzymes, bacteria, or catalysts	<ul style="list-style-type: none"> • Increased range of applications • High production cost
Utility requirements	<ul style="list-style-type: none"> • Consumption of electrical power • Surplus of oxygen and hydrogen • High pressure and heat
Technology	<ul style="list-style-type: none"> • Pretreatment • Multiple-stage technology • Advanced techniques (high pressure) • Microscale technology
Fuel properties	<ul style="list-style-type: none"> • Enriched-methane biogas • Less hydrogen sulfide

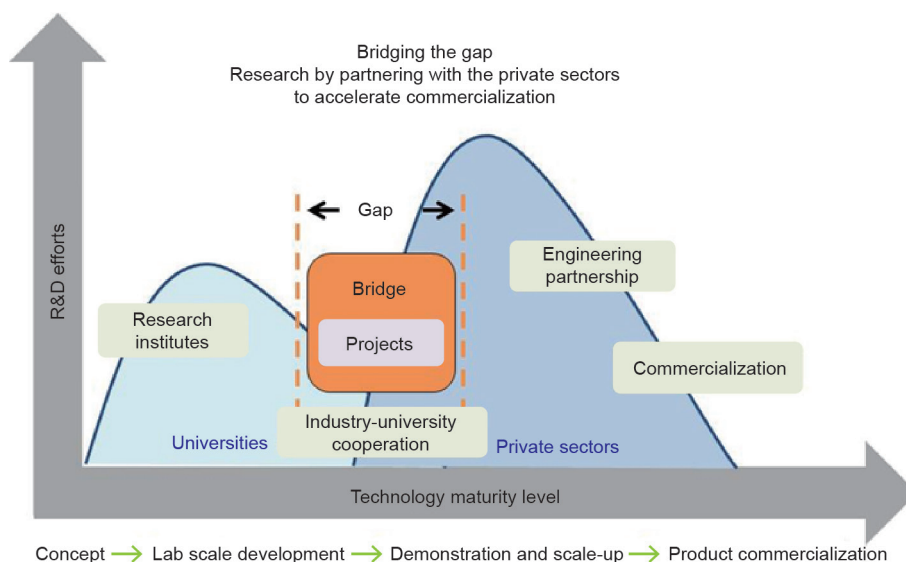


图8. 生物产业与研究差距示意图。

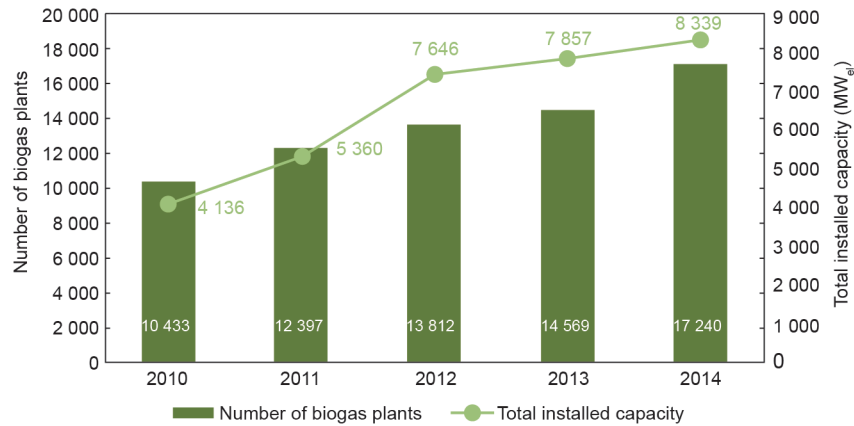


图9. 2010—2014年沼气厂数量和总装机容量。引自文献[110]。

表6 欧洲沼气产量(吨油当量)前5名国家的沼气工厂数量[110]

Country	Number of biogas plants
Germany	~8000
Italy	1491
UK	813
France	736
Switzerland	633

加速以有竞争力的成本在市场上引入这些燃料。然而，考虑到沼气利用的技术问题，沼气发动机的发展并没有得到足够的更新，因此必须考虑适于沼气燃烧的发动机改造[108]。

沼气是欧洲生物基础经济的重要组成部分，因为沼气利用给全球生产者提供了战略前景，特别是当石油价格下降时。欧盟可再生能源指令要求到2020年运输部门可再生燃料的使用增至10%。欧洲政策的目标是为绿色气体燃料建立环境可持续性标准，鼓励欧洲国家投资沼气装置[109]。

根据最近公布的EBA的沼气报告，欧洲已有15 000多个沼气工厂(图9)[110]，并且数量仍在增长。表6[110]显示的是欧洲主要沼气生产国的沼气工厂数量。

在过去的十几年中，受不同参数的影响，如德国的上网电价、英国的能源可再生性认证和瑞典的税收政策(经济豁免)，沼气行业在欧洲发展壮大[111]。由于政府用垃圾发电的举措，德国很高的电力份额来自沼气。目前主要沼气生产以污水污泥为主，但到2030年，估计湿粪、垃圾填埋、未消化污水污泥和食品加工残渣的沼气体量会增加(大约224 TW·h)[112]。

6. 结论

厌氧消化进一步投资的成功将来自原料供应的低成

本和各种沼气的可利用形式(供暖、电力和燃料)。许多木质纤维素资源，如粪便、水果和蔬菜垃圾，都可用于沼气生产，厌氧消化可以小规模 and 大规模应用，这使得在世界任何地方生产沼气都可行。目前，研究旨在改善厌氧消化控制，从而提高效率。此外，微生物活动的影响是工艺稳定性和沼气产量的关键参数，因此需要进一步研究。在欧洲能源市场沼气生产正在增长，几十年后将为生物能源生产提供一个经济的替代方案。

Compliance with ethics guidelines

Spyridon Achinas, Vasileios Achinas, and Gerrit Jan Willem Euverink declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] International Energy Agency. World energy outlook special report 2015: Energy and climate change. Final report. Paris: OECD/IEA; 2015.
- [2] United Nations Environment Programme. The emissions gap report 2014: A UNEP synthesis report. Final report. Nairobi: UNEP; 2014.
- [3] van Forest F. Perspectives for biogas in Europe. Oxford: Oxford Institute for Energy Studies; 2012.
- [4] Nishio N, Nakashimada Y. Recent development of anaerobic digestion processes for energy recovery from wastes. *J Biosci Bioeng* 2007;103(2):105–12.
- [5] EurObserv'ER. The state of renewable energies in Europe. Report. Paris: EurObserv'ER; 2014.
- [6] Wagner L. Trends from the use of biogas technology in Germany. In: Proceedings of the VIV Asia Biogas Conference; 2015 Mar 12; Bangkok, Thailand; 2015.
- [7] Edita Vagonyte. Biogas & biomethane in Europe. Work package 4: Biogas & Biomethane. Report. Brussels: European Biomass Association; 2015.
- [8] Soetaert W, Vandamme EJ. Biofuels in perspective. In: Soetaert W, Vandamme EJ, editors *Biofuels*. New Jersey: John Wiley & Sons, Ltd.; 2009. p. 1–8.
- [9] Lin Y, Tanaka S. Ethanol fermentation from biomass resources: Current state and prospects. *Appl Microbiol Biotechnol* 2006;69(6):627–42.
- [10] Weiland P, Verstraete W, van Haandel A. Biomass digestion to methane in agriculture: A successful pathway for the energy production and waste treatment worldwide. In: Soetaert W, Vandamme EJ, editors *Biofuels*. New Jersey: John Wiley & Sons, Ltd.; 2009. p. 171–96.
- [11] Deublein D, Steinhauser A. History and status to date in other countries. In: Deublein D, Steinhauser A, editors *Biogas from waste and renewable resources: An introduction*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2008. p. 35–43.

- [12] Abbasi T, Tauseef SM, Abbasi SA. Biogas and global warming. In: Abbasi T, Tauseef SM, Abbasi SA, editors Biogas energy. New York: Springer; 2012, p. 25–34.
- [13] European Biogas Association. Biogas: Simply the best. Report. Brussels: European Biogas Association; 2011.
- [14] Flach B, Lieberz S, Rondon M, Williams B, Teike C. EU-28 biofuels annual 2015. Report. Washington, DC: USDA Foreign Agricultural Service; 2015 Jul. Report No.: NL5028.
- [15] EurObserv'ER. Biogas barometer. Study report. Brussels: Intelligent Energy Europe; 2014.
- [16] European Biomass Association. A biogas road map for Europe. Report. Brussels: European Biomass Association; 2009.
- [17] BIOGAS³ Consortium. European legislative and financial framework for the implementation of small-scale biogas plants in agro-food & beverage companies. Brussels: Intelligent Energy Europe; 2014. Grant agreement: IEE/13/477/SI2.675801.
- [18] Stucki M, Jungbluth N, Leuenberger M. Life cycle assessment of biogas production from different substrates. Final report. Bern: Federal Department of Environment, Transport, Energy and Communications, Federal Office of Energy; 2011 Dec.
- [19] Sustainable Energy Authority of Ireland. Gas yields table. Dublin: Sustainable Energy Authority of Ireland; 2002.
- [20] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe. Bioenergy in Germany: Facts and figures. Report. Bonn: Federal Ministry of Food, Agriculture and Consumer Protection; 2012 Jan.
- [21] Braun R. Anaerobic digestion: A multi-faceted process for energy, environmental management and rural development. In: Ranalli P, editor Improvement of crop plants for industrial end uses. Dordrecht: Springer; 2007. p. 335–415.
- [22] Braun R. Biogas—Methane treatment of organic waste. Wien: Springer; 1982. Germany.
- [23] Zubr J. Methanogenic fermentation of fresh and ensiled plant materials. Biomass 1986;11(3):159–71.
- [24] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe. Biogas: Base line data for Germany. Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe; 2008. Germany.
- [25] ATV-DVWK. Thermische, chemische und biochemische Desintegrationsverfahren: 3. Arbeitsbericht der Arbeitsgruppe AK-1.6 "Klärschlamm-desintegration". Corresp Wastewater 2003;50:796–804. Germany.
- [26] Mshandete A, Björnsson L, Kivaisi AK, Rubindamayugi MST, Matthiasson B. Effect of particle size on biogas yield from sisal fibre waste. Renew Energy 2006;31(14):2385–92.
- [27] Philbrook A, Alissandratos A, Easton CJ. Biochemical processes for generating fuels and commodity chemicals from lignocellulosic biomass, environmental biotechnology. In: Marian P, editor New approaches and prospective applications. Rijeka: InTech; 2013. p. 39–64.
- [28] Iqbal HMN, Ahmed I, Zia MA, Irfan M. Purification and characterization of the kinetic parameters of cellulase produced from wheat straw by *Trichoderma viride* under SSF and its detergent compatibility. Adv Biosci Biotechnol 2011;2(3):149–56.
- [29] Kumar P, Barrett DM, Delwiche MJ, Stroeve P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. Ind Eng Chem Res 2009;48(8):3713–29.
- [30] Calvo-Flores FG, Dobado JA. Lignin as renewable raw material. ChemSusChem 2010;3(11):1227–35.
- [31] Jiang G, Nowakowski DJ, Bridgwater AV. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis. Thermochim Acta 2010;498(1–2):61–6.
- [32] Menon V, Rao M. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. Pror Energy Combust Sci 2012;38(4):522–50.
- [33] Bertero M, de la Puente G, Sedran U. Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. Fuel 2012;95:263–71.
- [34] Iqbal HMN, Kyazze G, Keshavarz T. Advances in valorization of lignocellulosic materials by bio-technology: An overview. BioResources 2013;8(2):3157–76.
- [35] Prasad S, Singh A, Joshi HC. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. Resour Conserv Recycl 2007;50(1):1–39.
- [36] Ratnaweera DR, Saha D, Pingali SV, Labbé N, Naskar AK, Dadmun M. The impact of lignin source on its self-assembly in solution. RSC Adv 2015;5(82):67258–66.
- [37] Fengel D, Wegener G. Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: De Gruyter; 1984.
- [38] Deguchi S, Mukai SA, Tsudome M, Horikoshi K. Facile generation of fullerene nanoparticles by hand-grinding. Adv Mater 2006;18(6):729–32.
- [39] Klemm D, Schmauder HP, Heinze T. Cellulose. Biopolymers Online 2005;6:277–312.
- [40] Laureano-Perez L, Teymouri F, Alizadeh H, Dale BE. Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass. Appl Biochem Biotechnol 2005;124(1):1081–99.
- [41] Saha BC. Hemicellulose bioconversion. J Ind Microbiol Biotechnol 2003;30(5): 279–91.
- [42] Girio FM, Fonseca C, Carvalheiro F, Duarte LC, Marques S, Bogel-Lukasic R. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. Bioresour Technol 2010;101(13): 4775–800.
- [43] Sun R, Sun XF, Tomkinson J. Hemicelluloses and their derivatives. In: Gatenholm P, Tenkanen M, editors Hemicelluloses: Science and technology. Washington, DC: American Chemical Society; 2004. p. 2–22.
- [44] Ebringerová A, Hromádková Z, Heinze T. Hemicellulose. In: Heinze T, editor Polysaccharides I. Structure, characterization and use. Berlin: Springer; 2005. p. 1–67.
- [45] Gray MC, Converse AO, Wyman CE. Sugar monomer and oligomer solubility. Data and predictions for application to biomass hydrolysis. Appl Biochem Biotechnol 2003;105(1):179–93.
- [46] Bobleter O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. Prog Polym Sci 1994;19(5):797–841.
- [47] Garrote G, Dominguez H, Parajo JC. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. Holz Roh Werkst 1999;57(3):191–202.
- [48] Balaban M, Ucar G. The effect of the duration of alkali treatment on the solubility of polyoses. Turk J Agric For 1999;23(6):667–71.
- [49] Lawther JM, Sun R, Banks WB. Effects of extraction conditions and alkali type on yield and composition of wheat straw hemicellulose. J Appl Polym Sci 1996;60(11):1827–37.
- [50] Sweet MS, Winandy JE. Influence of degree of polymerization of cellulose and hemicellulose on strength loss in fire-retardant-treated southern pine. Holzforschung 1999;53(3):311–7.
- [51] Mielenz JR. Ethanol production from biomass: Technology and commercialization status. Curr Opin Microbiol 2001;4(3):324–9.
- [52] Grabber JH. How do lignin composition, structure, and cross-linking affect degradability? A review of cell wall model studies. Crop Sci 2005;45(3):820–31.
- [53] Demirbaş A. Bioethanol from cellulosic materials: A renewable motor fuel from biomass. Energy Sources 2005;27(4):327–37.
- [54] Ladisch R, Mosier NS, Youngmi KIM, Ximenes E, Hogsett D. Converting cellulose to biofuels. Chem Eng Prog 2010;106(3):56–63.
- [55] Yang B, Wyman CE. Effect of xylan and lignin removal by batch and flow through pretreatment on the enzymatic digestibility of corn stover with water. Biotechnol Bioeng 2004;86(1):88–98.
- [56] Zheng Y, Zhao J, Xu F, Li Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. Pror Energy Combust Sci 2014;42:35–53.
- [57] Agbor VB, Cicek N, Sparling R, Berlin A, Levin DB. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. Biotechnol Adv 2011;29(6):675–85.
- [58] Ariunbaatar J, Panico A, Esposito G, Pirozzi F, Lens PNL. Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. Appl Energy 2014;123(15):143–56.
- [59] Yang B, Wyman CE. Pretreatment: The key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. Biofuels Bioprod Biorefin 2008;2(1):26–40.
- [60] Chandra RP, Bura R, Mabee WE, Berlin A, Pan X, Saddler JN. Substrate pretreatment: The key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics? In: Olsson L, editor Biofuels. Berlin: Springer; 2009. p. 67–93.
- [61] Zhu Z, Pan H. Woody biomass treatment for cellulosic ethanol production: Technology and energy consumption evaluation. Bioresour Technol 2010;101(13):4992–5002.
- [62] Olofsson K, Bertilsson M, Lidén G. A short review on SSF—An interesting process option from lignocellulosic feedstocks. Biotechnol Biofuels 2008;1:1–7.
- [63] Hendriks ATWM, Zeeman G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. Bioresour Technol 2009;100(1):10–8.
- [64] Delgenés JP, Penaud V, Moletta R. Pretreatments for the enhancement of anaerobic digestion of solid wastes. In: Mata-Alvarez J, editor Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes. London: IWA Publishing; 2002. p. 201–28.
- [65] Montgomery LFR, Bochmann G. Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production. Paris: IEA Bioenergy; 2014.
- [66] Taherzadeh MJ, Karimi K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. Int J Mol Sci 2008;9(9):1621–51.
- [67] Laser M, Schulman D, Allen SG, Lichwa J, Antal MJ Jr, Lynd LR. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. Bioresour Technol 2002;81(1):33–44.
- [68] Weil JR, Sarikaya A, Rau SL, Goetz J, Ladisch CM, Brewer M, et al. Pretreatment of corn fiber by pressure cooking in water. Appl Biochem Biotechnol 1998;73(1):1–17.
- [69] Shahriari H, Warith M, Hamoda M, Kennedy KJ. Anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste combining two pretreatment modalities, high temperature microwave and hydrogen peroxide. Waste Manag 2012;32(1):41–52.
- [70] Xiao W, Clarkson WW. Acid solubilization of lignin and bioconversion of treated newsprint to methane. Biodegradation 1997;8(1):61–6.
- [71] Sumpthanwanich J, Leepipatpiboon N, Srinorakutara T, Akaracharanya A. Evaluation of dilute-acid pretreated bagasse, corn cob and rice straw for ethanol fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. Ann Microbiol 2008;58(2):219–25.
- [72] López Torres M, del Espinosa Lloréns M. Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes. Waste Manag 2008;28(11):2229–34.
- [73] Achinas S, Euevink GJW. Consolidated briefing of biochemical ethanol production from lignocellulosic biomass. Electron J Biotechnol 2016;23:44–53.
- [74] Pecorini I, Baldi F, Carnevale EA, Corti A. Biochemical methane potential tests of different autoclaved and microwaved lignocellulosic organic fractions of municipal solid waste. Waste Manag 2016;56:143–50.
- [75] Micolucci F, Gottardo M, Cavinato C, Pavan P, Bolzonella D. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of the liquid fraction of pressed biowaste

- for high energy yields recovery. *Waste Manag* 2016;48:227–35.
- [76] Abramson M, Shoseyov O, Hirsch S, Shani Z. Genetic modifications of plant cell walls to increase biomass and bioethanol production. In: Lee JW, editor *Advanced biofuels and bioproducts*. New York: Springer; 2013. p. 315–38.
- [77] US Environmental Protection Agency (EPA). *Biosolids technology fact sheet: Multi-stage anaerobic digestion*. Report. Washington, DC: Office of Water, EPA; 2006 Sep.
- [78] Yu L, Ma J, Frear C, Zaher U, Chen S. Two-stage anaerobic digestion systems wherein one of the stages comprises a two-phase system. *United States Patent US 20130309740*. 2013 Nov 21.
- [79] Vandevivere P, De Baere L, Verstraete W. Types of anaerobic digesters for solid wastes. In: Mata-Alvarez J, editor *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*. Barcelona: IWA Publishing; 2002. p. 111–40.
- [80] California Environmental Protection Agency. *Current anaerobic digestion technologies used for treatment of municipal organic solid waste*. Report. California: California Integrated Waste Management Board; 2008.
- [81] Colussi I, Cortesi A, Piccolo CD, Galloa V, Fernandez ASR, Vitanza R. Improvement of methane yield from maize silage by a two-stage anaerobic process. *Chem Eng Trans* 2013;32:151–6.
- [82] Marín Pérez C, Weber A. Two stage anaerobic digestion system: Hydrolysis of different substrate. *Landtechnik* 2013;68(4):252–5.
- [83] Yabu H, Sakai C, Fujiwara T, Nishio N, Nakashimada Y. Thermophilic two-stage dry anaerobic digestion of model garbage with ammonia stripping. *J Biosci Bioeng* 2011;111(3):312–9.
- [84] Park Y, Hong F, Cheon J, Hidaka T, Tsuno H. Comparison of thermophilic anaerobic digestion characteristics between single-phase and two-phase systems for kitchen garbage treatment. *J Biosci Bioeng* 2008;105(1):48–54.
- [85] Blonskaja V, Menert A, Vilu R. Use of two-stage anaerobic treatment for distillery waste. *Adv Environ Res* 2003;7(3):671–8.
- [86] Kim J, Novak JT, Higgins MJ. Multi-staged anaerobic sludge digestion processes. *J Environ Eng* 2011;137(8):0000372.
- [87] Nasr N, Elbeshbishy E, Hafez H, Nakhla G, El Naggar MH. Comparative assessment of single-stage and two-stage anaerobic digestion for the treatment of thin stillage. *Bioresour Technol* 2012;111:122–6.
- [88] Lindeboom REF, Feroso FG, Weijma J, Zagt K, van Lier JB. Autogenerative high pressure digestion: Anaerobic digestion and biogas upgrading in a single step reactor system. *Water Sci Technol* 2011;64(3):647–53.
- [89] Merkle W, Zielonka S, Oechsner H, Lemmer A. High-pressure anaerobic digestion up to 180 bar: The effects on biogas production and upgrading. In: *Proceedings of the Progress in Biogas III Conference*; 2014 Sep 10–11; Stuttgart, Deutschland; 2014.
- [90] Bartlett DH. Pressure effects on *in vivo* microbial processes. *Biochim Biophys Acta* 2002;1595(1–2):367–81.
- [91] Merkle W, Baer K, Haag NL, Zielonka S, Orloff F, Graf F, et al. High-pressure anaerobic digestion up to 100 bar: Influence of initial pressure on production kinetics and specific methane yields. *Environ Technol* 2017;38(3):337–44.
- [92] Fox MH, Noike T, Ohki T. Alkaline subcritical-water treatment and alkaline heat treatment for the increase in biodegradability of newsprint waste. *Water Sci Technol* 2003;48(4):77–84.
- [93] Li Y, Park SY, Zhu J. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renew Sustain Energy Rev* 2011;15(1):821–6.
- [94] Griffin ME, McMahon KD, Mackie RI, Raskin L. Methanogenic population dynamics during start-up of anaerobic digesters treating municipal solid waste and biosolids. *Biotechnol Bioeng* 1998;57(3):342–55.
- [95] Chen Y, Cheng JJ, Creamer KS. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresour Technol* 2008;99(10):4044–64.
- [96] Xu P, Koffas MAG. Metabolic engineering of *Escherichia coli* for biofuel production. *Biofuels* 2010;1(3):493–504.
- [97] Weng JK, Li X, Bonawitz ND, Chapple C. Emerging strategies of lignin engineering and degradation for cellulosic biofuel production. *Curr Opin Biotechnol* 2008;19(2):166–72.
- [98] Elferink SJWH, van Lis R, Heilig HGJ, Akkermans ADL, Stams AJM. Detection and quantification of microorganisms in anaerobic bioreactors. *Biodegradation* 1998;9(3):169–77.
- [99] Karakashev D, Bastone DJ, Angelidaki I. Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors. *Appl Environ Microbiol* 2005;71(1):331–8.
- [100] Klocke M, Nettmann E, Bergmann I, Mundt K, Soudidi K, Mumme J, et al. Characterization of the methanogenic Archaea within two-phase biogas reactor systems operated with plant biomass. *Syst Appl Microbiol* 2008;31(3):190–205.
- [101] Yu Y, Lee C, Kim J, Hwang S. Group-specific primer and probe sets to detect methanogenic communities using quantitative real-time polymerase chain reaction. *Biotechnol Bioeng* 2005;89(6):670–9.
- [102] Haruta S, Nakayama T, Nakamura K, Hemmi H, Ishii M, Igarashi Y, et al. Microbial diversity in biodegradation and reutilization processes of garbage. *J Biosci Bioeng* 2005;99(1):1–11. Erratum in: *J Biosci Bioeng* 2005;99(2):187–8.
- [103] Russo L, Ladisch M. Gaps in the research of 2nd generation transportation biofuels. Final report. Paris: IEA Bioenergy; 2008.
- [104] Weber C, Farwick A, Benisch F, Brat D, Dietz H, Subtil T, et al. Trends and challenges in the microbial production of lignocellulosic bioalcohol fuels. *Appl Microbiol Biotechnol* 2010;87(4):1303–15.
- [105] Lynd LR, Zyl WH, McBride JE, Laser M. Consolidated bioprocessing of cellulosic biomass: An update. *Curr Opin Biotechnol* 2005;16(5):577–83.
- [106] European Biofuels Technology Platform [Internet]. EBTP-SABS; c2007–2016 [cited 2016 Sep 9]. Development of enzymes and processes for cellulosic ethanol production. Ethanol fact sheet; [about 1 screens]. Available from: <http://www.biofuelstp.eu/factsheets/ethanol-fact-sheet.html>.
- [107] Blanch HW. Bioprocessing for biofuels. *Curr Opin Biotechnol* 2012;23(3):390–5.
- [108] Banerjee S, Mudliar S, Sen R, Giri B, Satpute D, Chakrabarti T, et al. Commercializing lignocellulosic bioethanol: Technology bottlenecks and possible remedies. *Biofuels Bioprod Bioref* 2010;4(1):77–93.
- [109] Msangi S. Biofuels and a green economy [Internet]. Washington, DC: IFPRI. [cited 2012 May 16]. Available from: <http://www.ifpri.org/blog/biofuels-and-green-economy>.
- [110] European Biogas Association. Biogas [Internet]. Brussels: EBA; c2013[cited]. Available from: <http://european-biogas.eu/biogas/>.
- [111] Åhman M. Biomethane in the transport sector—An appraisal of the forgotten option. *Energy Policy* 2010;38(1):208–17.
- [112] European Environmental Agency. How much bioenergy can Europe produce without harming the environment? Report. Copenhagen: European Environmental Agency; 2006 Feb.