

北方低温沼气发酵技术研究及展望

赵光¹, 马放¹, 魏利¹, 蔡宏², 王哲¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨, zhaoguanghai@126.com; 2. 香港理工大学 土木与结构工程系)

摘要:“低温发酵”是制约北方农村沼气应用亟待解决的关键问题和技术瓶颈,其核心技术是如何实现低温条件下厌氧消化处理生物质废弃物高效转化,提高沼气的单位产量. 针对黑龙江省现有沼气应用技术发展现状及存在的问题进行阐述与分析,提出关于实现黑龙江省冬季沼气稳定生产研究的新思路、新理论及新技术,尤其是从分子生态学及蛋白组学方面实现工艺稳定运行的生物强化手段,并对今后的研究发展进行探讨与分析.

关键词: 低温; 生物质废弃物; 厌氧消化; 沼气

中图分类号: X712 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2011)06-0029-05

Research and prospects of low temperature biogas digestion technology in North

ZHAO Guang¹, MA Fang¹, WEI Li¹, CAI Hong², WANG Zhe¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China, zhaoguanghai@126.com; 2. Department of Civil and Structural Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

Abstract: Low temperature anaerobic digestion, that is how to convert biomass waste into biogas effectually in low temperature, is the key technique which restricts biogas application in northern rural. This paper mainly states the current biogas application technique and existing problem, and suggests some new research theory and technology. Additionally, microbial molecular ecology and proteomics are used to ensure process of biogas production stabilization and the research development in the future are discussed.

Key words: low temperature; biomass waste; anaerobic digestion; biogas

以沼气为核心的能源结构调整,以及以沼气为纽带的生态农业建设,绿色无公害食品基地的建设,是解决农村环境问题、能源问题以及经济问题的前提和根本途径. 黑龙江省是我国生物质资源极为丰富的农业大省,其中作为能源利用的生物质资源主要包括畜禽粪便、作物秸秆、薪柴及生活固体垃圾等. 据2006年统计数据显示,在该省生物质能源已成为仅次于煤炭、石油和天然气的第4大能源,同时也为黑龙江省沼气能源的开发利用,缓解能源危机提供充足的物质基础和广阔

的应用前景.

但黑龙江省冬季漫长而寒冷,平均气温仅为 $-9.4 \sim -14.8$ °C,最冷的月份平均气温可达 $-18 \sim -22$ °C,年温差高达 $38 \sim 40$ °C,2 m的地温不超过10 °C. 现已在南方普遍推广的较为成型的沼气应用模式并未在该省取得良好的收益,寒冷的气候条件严重制约了该省沼气能源的应用和推广,致使黑龙江省农村户用沼气应用推广缓慢,规模化沼气工程无法实现预期运行效果. 如何打破低温气候条件的制约瓶颈,开发寒地沼气应用新技术,加快黑龙江省生物质废弃物资源化利用,探索高寒地区沼气生态农业发展新模式,加快实现富民强省的目标已成为当务之急.

本文针对黑龙江省低温沼气的研究现状及存在的问题进行阐述、分析,围绕“低温”瓶颈这一

收稿日期: 2010-03-08.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50908063); 哈尔滨工业大学优秀青年教师基金资助项目(NQQQ92324547).

作者简介: 赵光(1980—),男,博士研究生;

马放(1963—),男,教授,博士生导师.

个核心的问题进行剖析,提出适合黑龙江省冬季沼气稳定生产应用研究的新思路、新技术及新工艺,并对今后的发展趋势进行深入的分析 and 探讨.

1 黑龙江厌氧消化产沼气技术应用现状及分析

1.1 黑龙江省沼气技术应用现状

黑龙江省发展沼气应用技术较早,目前已应用的较为适合北方气候条件的沼气池包括圆筒形常规水压式、旋流布料式、强回流型、浮罩型、卧式、立式等结构形式,主要以户用为主.此外,在黑龙江望奎、青冈、富锦和拜泉等地发展应用了“三位一体”和“四位一体”生态家园能源应用模式,以及其他中、小型沼气工程,集约化养殖厂等大型沼气工程等.同时为了克服冬季低温条件的限制,引入了燃池技术给沼气池进行增温,并取得一定的成效,特别是近年来户用沼气池应用推广较快.但由于黑龙江省独特的地理、气候条件和缺乏高效的厌氧消化处理新技术,致使适用于寒地高效的生物质废弃物资源化沼气的开发研究未取得有效进展,尤其是针对以农作物秸秆等生物质废弃物为发酵底物产沼气技术的研究进展更为缓慢,主要的原因是对复杂的发酵过程缺乏深入的基础理论研究.

1.2 北方低温厌氧消化产沼气存在的问题

1.2.1 发酵温度条件的制约

黑龙江省农村户用沼气的应用多采用自然温度发酵,致使厌氧发酵过程中产沼气微生物菌群活性显著降低,有机物降解更为困难,导致很低的产气率,甚至发酵终止停止产气.在温度低于 $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,甲烷菌几乎停止产甲烷代谢^[1].

由于受环境温度影响很大,一些地区的沼气池冬季池容产气率还不到 $0.1\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$,原料降解率小于30%,且沼气池难以越冬,经常造成次年池体漏气,即使利用燃池技术给池体进行加温并采取相应的保温措施,其池容产气率也仅能达到 $0.3\sim 0.4\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$,相比中、高温发酵产气率相差极大,严重挫伤了农民使用沼气能源的积极性,极大限制了黑龙江省沼气能源的应用推广,远落后于南方各省份.

1.2.2 发酵工艺及发酵技术落后

黑龙江省自发展沼气应用,一直立足于农村户用型沼气的推广,基本采用的都是自然温度混合批次发酵工艺或半连续发酵工艺,未对整个发酵过程进行工艺的优化和种群的调控.因此,不能对厌氧发酵过程中一些关键环节进行必要的监管

和调控,无法调节整个工艺体系的运行参数,提供给产甲烷菌群适合的代谢生长环境,最终导致菌群代谢失衡,活性降低,产气率也就随之降低.此外,对于高效厌氧消化装置的研究也仅局限于实验室,如影响常温、中温厌氧发酵产沼气的因素及各种发酵工艺的研究,包括单相搅拌混合发酵工艺、两相发酵工艺的研究.

此外,对于以纤维素和木质素为主要成分秸秆类物质发酵产沼气的技术研究更是进展缓慢.由于缺乏高效的秸秆资源化技术,农村大量的秸秆资源基本被用于直接燃烧来解决吃饭、取暖的“两把火”问题,利用的热效率仅有10%~30%,并且严重污染环境,如转化为沼气能源燃烧利用有效热值可提高到64%^[2-3].现有的一些关于厌氧消化秸秆类底物产沼气的研究主要停留在各秸秆类生物质预处理方式上,以达到缩短厌氧发酵过程的水解、酸化时间,包括物理、化学和生物法等.但还未针对秸秆类物质为底物的高效厌氧消化工艺进行深入研究及低温高效秸秆类底物降解菌群选育及开发,这些正是制约我省秸秆类生物质沼气能源化利用的主要原因.

1.2.3 低温发酵机理研究不足

目前对于沼气发酵微生物的研究主要集中在微生物的分子生物学水平、沼气发酵添加剂的研究以及厌氧消化动力学模型的建立等方面,我国自20世纪90年代开始了针对低温微生物资源的调查与研究,中科院以及国家海洋局也在低温微生物、酶类及低温菌株的分子鉴定方面进行了研究,成功筛选出低温菌株并进行了分子生态学分析^[4-5].但针对低温沼气发酵微生物生长代谢机理的研究还很少,尤其是在整个低温沼气发酵过程中功能菌群的演替规律及影响微生物生长代谢的限制因子等方面.

2 黑龙江省冬季沼气生产新理论、新技术、新工艺的提出

2.1 新型高效厌氧消化装置的开发及与太阳能技术相结合的研究

黑龙江丰富的生物质资源为可再生能源的开发应用提供了广阔的发展前景,但低温的气候条件严重制约了沼气能源的推广应用,因此,如何摆脱低温气候条件的束缚、发展适用于寒地生物质资源厌氧消化产沼气能源的技术和配套发酵工艺成为今后研究的重点.现有的户用沼气池结构简单、管理粗放,由于缺少有效的加温、保温措施难以越冬,并且池容产气率仅有 $0.1\sim 0.3\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$.

然而,高效的厌氧反应器如第2代高浓度有机废水处理的厌氧反应器的代表UASB(Up-flow Anaerobic Sludge Blanket),以及随后在其基础上发展的第3代高浓度有机废水处理厌氧反应器的代表EGSB(Expanded Granular Sludge Bed)、IC(Internal Circulation Reactor)、IEC(Internal And External Circulation Reactor)内、外循环厌氧反应器和EIC(Eddy Internal circulation Reactor)旋流内循环厌氧反应器的产气率可达 $0.8 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 以上.由于应用了固体的流态化技术、旋流技术及内外循环相结合的技术,为厌氧微生物的快速生长代谢提供了较为理想的物理环境,这些正是现有厌氧发酵装置所不具备的.因此,应从考虑开发有利于创造优越的厌氧发酵宏观物理环境入手,同时要适应不同底物性质(如粪便、秸秆或混合发酵底物等)的新型高效生物质厌氧消化装置.同时,优化运行操作参数可在一定程度上降低温度对厌氧反应器效率的要求,节省一定的辅助能源.

另一方面,考虑将高效的厌氧消化装置与太阳能技术相结合.通过太阳能收集设备并利用适合的热传导介质,将能量传递给沼气发酵装置,以实现沼气的近中温发酵.利用太阳能辅助加热技术的复合发酵系统,将在一定程度上有效解决北方由于冬季低温而造成沼气生产低效的问题.同时,利用的是可再生的太阳能,能耗成本也将大大降低.因此,研究开发与沼气发酵系统配套的太阳能辅助加热技术是有效解决高寒地区沼气生产及可持续发展的有效途径之一.

2.2 新型发酵工艺的研究及应用

沼气发酵过程中,除温度和底物类型两个重要影响因素,底物混合组分也是影响甲烷产量和原料转化率的一个重要影响因子.研究表明,多底物的厌氧共代谢途径可有效提高生物转化率和甲烷产量,多底物共代谢本质上是改变了菌群的营养平衡,同时可有效降低有毒物质对消化过程中功能菌群的毒害作用.多底物代谢补充了厌氧发酵微生物所需的多种营养元素,在此基础上建立起的代谢平衡也就具有更强的环境适应能力,同时也会一定程度上降低对环境温度的要求.不同的复合底物其消化代谢途径也不同,协调的多底物发酵体系中微生物菌群间的协同作用也越强^[6].因此,多底物共代谢发酵工艺不仅可一定程度上提高原料转化效率,减少低温条件限制,增加产气率,还可解决不同地区生物质废弃物种类差异限制的问题^[7-8].黑龙江省生物质废弃物资源种类丰富,且地区间种类差异较大,应用复合底

物发酵工艺不仅解决了各地发酵原料类型不均衡的制约,还可一定程度上提高甲烷产量^[9-11].

干法发酵产沼气工艺也是解决低温和产气率问题非常有效的途径之一.与湿法发酵相比,其优点是运行成本低、节省占地空间、发酵装置简便及废液排放量低等^[12-13].尤其针对黑龙江省秸秆资源极为丰富的实际情况,更应注重以秸秆类生物质为原料的沼气发酵应用技术及适合干法发酵的均质高效厌氧反应器的研究,结果将十分有利于秸秆类资源丰富的地区推广应用沼气能源.然而,秸秆干法发酵工艺关键的技术难点是原料的预处理,纤维素类底物降解效率将直接影响整个体系代谢平衡.对纤维素含量高的基质粉碎处理及粉碎后的纤维颗粒粒径是影响降解效率和提高产气率的两个重要因素^[14-15].通常纤维颗粒粒径越小,产气潜能越高. Angelidaki^[16]和 Ahning 等^[17]发现将含纤维基质和粪便混合预处理平均产气率可增加17%.这种处理方法优点在于操作成本低且处理效果较好,因此,应结合物理、化学方法研究纤维素类底物高效降解技术或应用生物学手段选育高效纤维素降解菌群提高预处理效率.生物菌剂预处理是解决纤维素类底物降解难的根本途径,同时还具有成本低、易于操作等优点.

3 关于机理和工艺研究的新思路及研究方法

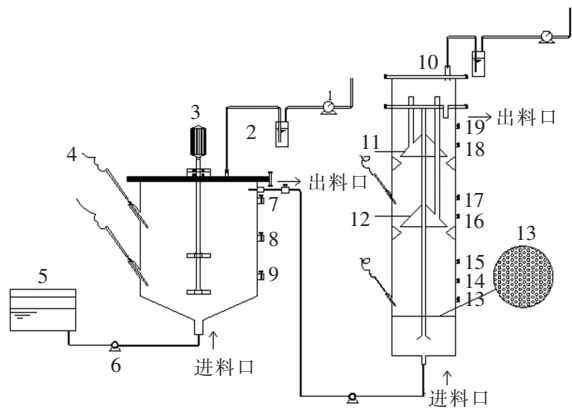
解决黑龙江省冬季沼气稳定生产的根本途径是将沼气发酵微生物在低温的环境中提高代谢活性,也就是从机理上实现低温产甲烷菌群的生物强化,同时同与之相适应的发酵工艺有机结合,实现内部微生物的自身代谢过程同外控的发酵工艺运行上达到相互统一、相互促进.

3.1 一种高效的生物质厌氧发酵系统

一种理想的厌氧发酵系统要兼顾构造简单和成本低廉两个因素,也就是尽可能地减少其他动力能源的消耗,如搅拌、辅助增温.尤其是针对低温地区,减少冬季增温能耗是解决寒地沼气应用推广的关键因素.此外,还应考虑占地面积小并适合将来工厂化生产.本研究基于以上设计参考为原则,提出了改进的CSTR-IC复合厌氧发酵系统,充分考虑微生物在反应相上的分离,此外根据生物质废弃物厌氧发酵产沼气的具体特性要求,并结合物理学动力优势设计出此套复合反应系统,并对此系统给出了可行的理论依据及研究前景.

如图1所示,针对厌氧消化底物不同,对现有

CSTR 及 IC 反应器进行相应的改进,目的是适应由于底物性质不同而带来的对于反应器自身优势的限制,例如,考虑发酵物料浓度对提升动力的阻碍、回流强度对于整个系统搅拌作用的效果影响等等.对此复合发酵系统的研究具有以下3方面意义:(1)此复合系统集合了两种工艺的优势,实现了沼气发酵过程微生物相的分离,即水解、产酸段与产甲烷段,比现存的两相工艺在反应器本身的物理学、动力学方面占有更大的优势.(2)可进行多尺度信息的过程调控,如微观菌群代谢过程及 VFAs 代谢水平等,实现了更为主动的人工调控,使得发酵过程更有利于进行定向调控.(3)引入改进的 IC 反应器,充分利用其自身的物理、动力学优势,完全依靠内部气流循环,增强传质作用,提高产气率,并在很大程度上节省动力能源.



1—电动机;2—集气罐;3—搅拌器;4—pH计;5—预处理池;6—进料泵;7—9—取样口;10—出气口;11—二级三相分离器;12—一级三相分离器;13—19—取样口.

图1 CSTR-IC 复合厌氧发酵系统示意图

这种复合发酵系统的优势主要有:(1)更为广泛地处理各类畜禽粪便,并且对于整个发酵过程的动态平衡有更强的可控性.因为整个厌氧发酵过程是一个产甲烷菌群和非产甲烷菌群相互协同、相互制约的一个动态的平衡过程,任何一端出现失衡就会直接影响整个体系的正常运转,这里的 CSTR 反应器作为水解、酸化相,可人为通过对体系内 pH 值、水力停留时间(HRT)、有机负荷、氧化还原电位(ORP)及抑制剂(四氯甲烷)等生态因子进行调控,使得反应体系产酸相的末端发酵产物进行定向转化,只产生乙酸等能被产甲烷菌群高效利用的有机酸,而不产生对于产甲烷过程中的反馈抑制作用.这种调控对于不同的发酵原料具有十分重要的意义,由于不同畜禽粪便碳氮比不同,进行水解、酸化的速率也有很大差异,这也正是现有混合批次发酵工艺所存在的最大局限性,尤其对于含高分子有机物或悬浮物废液的

发酵底物,可在很大程度上解决水解、酸化成为反应平衡的限速步骤,有利于维持整个反应体系处于动态平衡.(2)改进的 IC 产甲烷相除自身所具有的物理学、动力学优势外,还具有 IEC 的优点,即内外气体双循环提高反应体系的生物转化效率.此外,由于其径高比在 1:5~8 之间,对于产生气体可进行深层过滤以利于减少其他废气的排出,这主要是由于甲烷气体相比于其他气体如二氧化碳(CO_2),硫化氢(H_2S)等更不易于溶解于水,此外,由于产甲烷相没有水解、酸化过程的竞争抑制作用,产甲烷菌群的代谢过程也比较稳定.

通过对此复合发酵系统的研究,获得以下研究结果:(1)对稳定运行的复合系统进行厌氧产甲烷菌群温度梯度人工驯化,筛选出适低温环境厌氧消化的产甲烷菌群.(2)得出使得反应体系高效稳定运行的生态调控运行参数,特别是基于两相分离的有机调控策略及整个发酵过程功能菌群演替的规律.(3)对于整个复合体系进行缺点改进,并结合工业化生产要求优化体系配置,为应用推广奠定基础.

3.2 低温高效产甲烷菌群的选育及菌剂的开发

制约黑龙江冬季沼气发酵产气率低的根本原因是参与代谢的微生物发酵菌群在低温条件下活性低,难以维持水解、酸化和产气间的动态平衡,导致厌氧发酵过程受到抑制或终止.厌氧消化主要有3个过程,分别是水解阶段、酸化阶段和产甲烷阶段^[18],产甲烷菌群完成整个厌氧消化过程的最后一个环节,将 H_2/CO_2 、乙酸、甲醇等转化为甲烷^[19].产甲烷菌群是一个很复杂的生物系统,目前已鉴定的产甲烷菌已有 200 多种,在分类学上属于 3 个纲中的 5 个目^[20].产甲烷菌群的产气过程是复杂菌群间的交替作用,尤其对厌氧环境要求十分严格,对低温反应也非常敏感,甚至会改变其营养物流、能流的再分配.目前厌氧发酵促进剂多用于处理工业废水产甲烷研究,如加入改善甲烷菌生活理化环境的木炭使工业污水的甲烷产气量提高 16%,而在农村的沼气推广应用上鲜有报道.

要从根本上解决寒地沼气发酵问题,应从选育嗜低温产甲烷菌群的研究入手.低温产甲烷菌群广泛存在于深海、湖泊及常年低温的生境中,由于自然选择的作用,形成了一套适应低温环境的代谢机制,并在整个生态系统中发挥着重要的作用.如偏低温沼气促进剂由微生物混合菌剂辅以酒糟浸出液和微量的无机盐成分组成增加营养元素,添加腐殖酸碱有利于提高沼气的含量.因此,

通过采集低温环境下原始低温菌群或在低温下长期运行的厌氧消化体系中污泥,进行实验室世代富集培养、人工代谢调控、基因工程等手段,达到对低温产甲烷菌群的生物强化.最终筛选出适合低温环境下进行厌氧消化产沼气的高效复合产甲烷菌群,根据其生理生化特性形成菌剂并应用于寒地沼气生产并提高低温发酵的快速启动速率和产气率.

4 展望与建议

目前,黑龙江在沼气推广应用过程中确实遇到了一些由于低温带来的种种技术问题和障碍,但黑龙江未来沼气能源的应用仍有广阔的发展前景.开发适用于寒地的生物质废弃物厌氧消化产沼气应用技术将有利于传统农业向生态农业的转变,同时对降低环境污染具有重要意义.“低温发酵”是制约北方农村沼气应用重要的亟待解决的关键问题和技术瓶颈.应加大科研投资力度、集中科研力量解决低温条件下厌氧消化处理生物质废弃物的高效转化,提高沼气的单位产量,开发适合寒地沼气应用的新理论、新技术及新工艺.黑龙江省政府已将2009年作为农村沼气项目推进年,争取到国家各类沼气项目资金1.3亿,应抓住机遇、乘势而上,早日实现黑龙江沼气能源的应用推广.

参考文献:

[1] 丁维新,蔡祖聪. 温度对甲烷产生和氧化的影响[J]. 应用生态学报,2003,14(4):604-608.

[2] LIER van J B, TILCHE E, AHRING B K, *et al.* New perspectives in anaerobic digestion[J]. Water Science and Technology, 2001,43(1):1-18.

[3] GIJZEN H J. Anaerobic digestion for sustainable development: a natural approach[J]. Water Science Technology, 2002,45(10):321-328.

[4] 陈秀兰,张玉忠,高培基,等. 渤海湾浅表海水中低温蛋白酶适冷菌的筛选[J]. 海洋科学,2000,24(9):42-45.

[5] 曾润颖,赵晶. 深海细菌的分子鉴定分类[J]. 微生物学通报,2002,29(6):12-16.

[6] MACE M A, LLABRES S. Anaerobic digestion of organic solid wastes: an overview of research achievements and perspectives[J]. Bioresource Technology, 2000,74:3-16.

[7] NIELSEN H B, ANGELIDAKI I. Codigestion of manure and industrial organic waste at centralized biogas plants: process imbalances and limitations[J]. Water

Sciences and Technology,2008,58(7):1521-1528.

[8] SHIN H S, HAN S K, SONG Y C, *et al.* Performance of UASB reactor treating leachate from acidogenic fermenter in the two-phase anaerobic digestion of food waste[J]. Water Res, 2001,35:3441-3447.

[9] ALVAREZ R, LIDEN G. Low temperature anaerobic digestion of mixtures of llama, cow and sheep manure for improved methane production[J]. Biomass and Bioenergy, 2009,33:527-533.

[10] PANDEY A. Aspects of fermenter design for solid state fermentation[J]. Process Biochem, 1991,26:355-361.

[11] MACIAS-CORRAL M, SAMANI Z, HANSON A, *et al.* Anaerobic digestion of municipal solid waste and agricultural waste and the effect of co-digestion with dairy cow manure[J]. Bioresour Technol, 2008,99(17):8288-8293.

[12] PANDEY A. Aspects of fermenter design for solid state fermentation[J]. Process Biochem, 1991,26:355-361.

[13] TAO S, BEIHUI L, PENG L, *et al.* New solidstate fermentation process for repeated batch production of fibrinolytic enzyme by *Fusarium oxysporum* [J]. Process Biochem, 1998,33:419-422.

[14] PALMOWSKI L, MULLER J. Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion[J]. Barcelona, 1999,92(1):137-144.

[15] PALMOWSKI L, MULLER J. Influence of comminution of biogenic materials on their bioavailability[J]. Muell Abfall, 1999,31(6):368-372.

[16] ANGELIDAKI I, AHRING B. Methods for increasing the biogas potential from the recalcitrant organic matter contained in manure[J]. Barcelona, 1999,92(1):15-18.

[17] AHRING B K, ANGELIDAKI I, JOHANSEN K. Anaerobic treatment of manure together with industrial waste[J]. Water Science Technology, 1992,25:211-218.

[18] GUJER W, ZEHNDER A J B. Conversion processes in anaerobic digestion[J]. Water Science and Technology, 1983,15:127-167.

[19] ZINDER S H. Ecology, physiology, biochemistry and genetics[M]. New York:Chapman and Hall, 1993:128-206.

[20] SHAN Liwei, FENG Guiying, FAN Sanhong. Progress in genome and methanogenesis of methanogens[J]. Journal of Microbiol, 1976,22:1313-1319.