

木质纤维素类生物质厌氧消化 预处理技术研究进展

郜晋楠¹, 郑超², 马晓建^{1*}

(1. 郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001;
2. 三门峡市质量技术监督检验测试中心, 河南 三门峡 472000)

摘要:为提高木质纤维素类生物质厌氧消化的效率, 必须进行预处理, 综述了国内外几种预处理方法, 包括物理法、化学法、生物法、混合法预处理技术的研究进展, 并对预处理技术的发展进行了展望。

关键词:木质纤维素; 生物质; 厌氧消化; 预处理

中图分类号: TQ352.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)03-0020-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.03.005

Review of pretreatment technology for anaerobic digestion of lignocellulose biomass

GAO Jin-nan¹, ZHENG Chao², MA Xiao-jian^{1*}

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;
2. Sanmenxia Inspection and Test Center of Quality and Technical Supervision, Sanmenxia 472000, China)

Abstract: Lignocellulose biomass is regarded as a kind of cheap, abundant and renewable biomass energy resource. However, the complicated structure of plant cell of lignocellulose inhibits the efficiency of the anaerobic digestion, greatly limiting the resultant biogas production. To improve the efficiency of anaerobic digestion of lignocellulose, the pretreatment becomes a necessary step. In this paper, the pretreatment technologies for improving the anaerobic digestion efficiency of lignocellulose in China are reviewed, including physical, chemical, biological and the combined pretreatment methods at home and abroad. Their advantages and disadvantages are also discussed.

Key words: lignocellulose; biomass; anaerobic digestion; pretreatment

在未来的生物炼制发展中, 生物质能源将由来源广泛和数量巨大的木质纤维素类生物质资源产生, 包括农业废弃物(如麦秸、稻草等)、城市垃圾(如废报纸、瓜果蔬菜垃圾等)、工业废弃物(如甘蔗渣、甜菜渣等)。2014年中国发改委公布数据显示, 中国可以能源化利用的生物质资源总量相当于7亿t标准煤, 若是可以全部加以利用, 将占2013年能源消费量的10.6%^[1]。

在进行木质纤维素类生物质厌氧消化过程中, 所用的底物原料的主要成分为纤维素、半纤维素、木质素, 少量可溶性糖及灰分等。生物质原料具有空间结构复杂、结晶度高等特点, 因此很难被微生物直接降解利用。若想充分利用这些生物质进行厌氧消化产能就必须对生物质原料进行预处理, 破坏秸秆复杂空间物理化学结构, 降低其结晶度, 为微生物降解提供有利环境, 进而达到提高酶解率、产酸量、产

气产率的目的。在查阅大量国内外文献的基础上, 本文中综述了目前木质纤维素生物质原料的预处理技术, 对比了不同预处理方法的优缺点, 及其对厌氧消化效果的影响。

预处理技术目的是通过一定的技术手段使生物质的物理和化学结构发生改变, 进而提高产气率。相关资料表明, 目前的预处理方法主要有物理法、化学法、生物法以及几种方法联合的混合法。

1 物理法预处理

物理预处理是一种在处理过程中没有使用化学药剂或微生物菌种的预处理过程, 通常是指机械研磨、蒸煮或辐射等处理方式。物理预处理方法包括粉碎技术(例如粉碎和研磨)、蒸汽爆破、高温液态水预处理、辐射预处理等。其目的是增加原料表面积和孔隙, 降低其聚合物的聚合度和结晶度, 进而增

收稿日期: 2015-08-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(21176227, U1404519)

作者简介: 郜晋楠(1982-), 男, 博士生; 马晓建(1953-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为生物质能源化工, 通讯联系人, 0371-67780093, maxj@zzu.edu.cn。

加微生物和原料的作用比表面积,提高厌氧消化的甲烷产气量。

1.1 粉碎预处理

木质纤维素生物质的粉碎预处理已被广泛应用于生物质能源的生产过程中。生物质颗粒通过粉碎预处理减小其粒径大小,进而改变木质纤维素的内在亚显微机构,增加了可接触比表面积,降低纤维素的结晶度和聚合度来提高后续厌氧消化的产气量^[2]。Kaparaju等^[3]对干草的20、10、5 mm 3个粒径进行了研究,结果显示,粒径小于10 mm较为理想,既节约能量也有较高产气量,比未处理的干草产气量提高了30%。Sharma等^[4]的研究发现,农业和林业废弃物厌氧消化产气量的物料粒径最适范围是0.088~0.400 mm。对于不同物料其最适粒径会有差别,例如多汁原料树叶,粒径大小对产气量无明显影响,但对秸秆类生物质来说,生物质的厌氧消化产气量随着粒径的减小而增加。

Schell等^[5]研究表明,粒径大小必须在1~2 mm才能消除后续水解阶段粒径大小对产气的抑制作用。然而,获得小粒径物料的方法是一个高耗能的过程,大约要消耗掉整个工艺能耗的1/3。因此,考虑到粉碎设备的高耗能和能源价格的攀升,目前粉碎预处理还不具有经济可行性。

1.2 蒸汽爆破预处理

蒸汽爆破预处理也称为自水解过程,是在一定压力下,过饱和蒸汽浸润到秸秆的纤维组织中,加热至一定温度下反应一段时间,然后快速减压,蒸汽迅速释放,使秸秆发生爆破,严重破坏纤维结构和结晶度,进而达到促进秸秆降解和转化的目的。这种方法与催化蒸汽爆破不同,蒸汽爆破过程中没有化学药剂的添加。蒸汽爆破预处理常见的温度为160~270℃,压力为2~5 MPa,处理时间是几秒到几分钟^[6]。在这种情况下,半纤维素被水解为低聚木糖或单糖,木质素也被部分移除。另外,木质素上的乙酰基团等功能基团易生成乙酸等酸性物质,加速半纤维素的水解。并且高温下,水具有弱酸性,这会对半纤维素的水解有进一步的催化作用^[7]。所以,蒸汽爆破是一种被广泛应用的生物质预处理方法。但是,蒸汽爆破可能会促进纤维素非结晶区的结晶,这会阻碍微生物和酶对纤维素的转化过程。

1.3 高温液态水预处理

高温液态水预处理也叫水热预处理技术,是一种与蒸汽爆破非常相似的处理方法,只是在160~240℃下用热水代替了蒸汽对物料进行处理,常用于

造纸工业和燃料乙醇工业中。水热预处理特点是将待处理生物质与水置于反应器中,在一定温度和压力下,生物质经过高温热水蒸煮,水浸润了生物质的细胞结构,进而水解了纤维素,溶解了半纤维素并伴随着少量木质素的移除,从而使生物质的厌氧消化性能得到极大提高^[8]。Yang等^[9]开发了一种流动系统对玉米秸秆进行水热预处理,发现半纤维素和木质素移除率随温度升高而增加,而且向液体中加入无机酸时,半纤维素和木质素的移除率会进一步增加。Chandra等^[10]研究表明,麦秸经过10 min、200℃水热预处理,麦秸的总产气率和甲烷产气量分别比未处理的提高了9.2%和20%。但是,水热预处理技术为了增加纤维素的接触比表面积和纤维素的降解能力,需要较高的处理温度,因此能耗较大,若要实现工业化还需对节能方面进一步地研究。

1.4 辐射预处理

辐射预处理也是一种常见的预处理方式,包括微波、超声波和 γ 射线等高能射线预处理。辐射预处理是利用微波、超声波、 γ 射线或高速离子等高能射线对生物质原料经过一定时间的处理,从而引发原料的物理、化学或生物学的变化,降低纤维素的结晶度,增加纤维素反应活性的处理方式。Jackowiak等^[11-12]对麦秸和柳枝稷进行微波预处理,发现麦秸的产气量提高了28%,而柳枝稷经微波预处理后产气量却没有明显地增加,说明微波预处理的产气效果会因生物质原料不同而有所不同。超声波预处理也是被广泛研究的预处理方式,Cesaro等^[13]发现,超声波预处理能够使可溶性COD增加60%,进而使城市固体废弃物产气潜力比未处理的增加24%。辐射预处理拥有污染小、工艺时间短的优点,但相对昂贵的成本限制了辐射预处理在工业化中的应用。

2 化学法预处理

化学预处理方法就是在预处理过程中使用了酸碱或离子液体等化学试剂,破坏生物质的物理和化学结构,从而提高原料的降解率和产气率的方法。目前,常用化学预处理方法包括减法、酸法和离子液体等。

2.1 碱预处理

碱预处理是利用碱性物质,如NaOH、KOH、Ca(OH)₂或氨水等处理木质纤维素类生物质原料,脱除原料中木质素、半纤维素,使微生物或酶可以更加有效地接触和降解生物质原料^[14]。碱预处理的功能是使木质纤维素内部的脂键发生断裂,去除半

纤维素中的乙酰基团和各种糠醛酸取代基团,断裂木质素与碳水化合物之间的交链,增加木质纤维素的多孔性和内部的比表面积,降低多聚糖的聚合度和结晶度,破坏木质素的结构,增强聚糖的反应性,进而增加纤维素和半纤维素的酶解效率^[15]。在化学预处理中,碱预处理是一种极为高效的预处理方法,能有效地破坏木质素、纤维素和半纤维之间的酯键,并能避免半纤维聚合物的损失^[16]。

NaOH 是碱预处理中一种非常常见的化学药剂,许多研究者已对不同生物质原料的氢氧化钠预处理进行了研究,如 Zhu 等^[17]考察了不同 NaOH 负荷量对玉米秸秆厌氧消化的影响,结果显示,在总固体含量为 50% 时,用质量分数 5% 的 NaOH 处理 24 h,与未处理相比产气率提高了 37%。宋籽霖等^[18]对不同温度下 NaOH 处理的玉米秸秆厌氧消化进行了研究,发现纤维素和半纤维素的降解率随碱预处理温度的升高而升高,最高甲烷产气率达到 188.7 mL/g,较未处理的增加了 84.2%。

石灰预处理是把 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与原料混合,处理温度 25 ~ 35℃,处理几小时到几天。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理也可使木质素和半纤维素发生降解,麦秸经过石灰预处理的甲烷产气率比未处理的提高了 74%^[19]。KOH 处理与 NaOH 处理相比,具有环境友好和产率高的优点。但其价格成本较 NaOH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 预处理要高出不少。氨水预处理是将原料浸泡于一定浓度的氨水中,在一定温度下反应 6 ~ 48 h,可以脱除原料中大部分木质素与少部分半纤维素。Song 等^[20]使用不同浓度氨水处理稻草,发现氨水浓度的增加有助于提高产气量,质量分数 4% 浓度处理效果大于 2% 和 1% 浓度的处理效果,相比未处理的原料最终可获得 100% 的甲烷产气率的提升。氨水处理因条件温和、设备要求简单,且环境相对友好、化学药剂也利于回收等优点已引起了人们的关注。杨懂艳等^[21]使用质量分数 4% 氨水处理麦秸后,其总固体和挥发性固体的降解率分别比未处理麦秸提高了 29% 和 30%,消化时间也节省了 24%。然而,碱预处理当下最大的缺陷是废液需要中和,否则会对环境造成二次污染。尤其目前碱预处理通常选用强碱如氢氧化钠或氢氧化钾来进行脱木质素处理,废液的绿色处理难度较大。

2.2 酸预处理

酸预处理是指生物质原料在有机酸或无机酸等的作用下,纤维素与半纤维素之间的糖苷键发生断裂,进而产生低聚糖或单糖,从而使生物质原料更易

于后续的微生物发酵和酶解。酸处理依据酸浓度的大小分为低温浓酸处理和高温稀酸处理。低温浓酸处理一般是用质量分数 30% ~ 70% 的高浓度硫酸、盐酸或硝酸等,在低温下将生物质水解为单糖。王欢等^[22]使用质量分数 60% 的浓硫酸处理了玉米秸秆 30 min,总糖收率提高了 93%。虽然浓酸处理效果较好,但其有较强的腐蚀性和危险性,因此要求使用特殊的耐腐蚀设备(如特殊的非金属或合金设备)。同时由于高污染性,浓酸必须回收与回收的困难性造成处理成本的过高,进而限制了其广泛应用。

稀酸处理是在高温条件下(如 230℃)用稀酸(如质量分数 1%)处理生物质原料几分钟,进而达到纤维素和半纤维素的降解。在稀酸处理中,半纤维素可近乎 100% 地水解为单糖(如木糖、阿拉伯糖和甘露糖)。纤维素分子也会与溶液中的氢离子结合,并发生糖苷键断裂,进而使得纤维素发生解聚,最后得到葡萄糖。Monlau 等^[23]报道,向日葵经过 170℃、质量分数 1% 硫酸处理后,甲烷产气量从 195 mL/g 增长到了 289 mL/g。稀酸处理也可干扰木质素聚合度,但由于木质素多数是不溶于酸的,所以稀酸处理对木质素作用较弱。稀酸处理的反应速度快,且酸液不需回收,适合连续生产。但对设备有耐高温、耐高压、耐腐蚀的要求。

酸处理在纤维乙醇生产过程中已取得广泛的研究和应用,但在生物质厌氧消化反应中的应用却少有研究。这是因为酸化处理对木质素的脱除效果欠佳,而木质素的脱除对厌氧发酵的产气率是有重要影响的。其次,不同条件下的酸处理常伴随生产一些副产品(如糠醛和 5-羟甲基糠醛),这些副产品过高时就会抑制甲烷的生成。所以,选择合适的酸处理条件(如温度、pH、时间)对厌氧消化是很重要的^[24]。

2.3 离子液体预处理

离子液体是由有机阳离子和无机阴离子组成的。与其他挥发性有机纤维素溶剂相比,离子液体具有很多特殊的优点,如不易挥发、低毒性、热力学稳定性好、高反应速率、环境危害性低、可回收利用,及对不同物质的溶解性可调节等优点,已经引起人们的广泛关注。有研究表明,生物质原料的离子液体预处理可以大幅提高纤维乙醇的产率^[25]。而离子液体由于 100% 的回收特性及低能量的投入等优点,已被人们引入到厌氧消化的预处理过程中。Akhand 等^[26]对 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)预

处理过程进行了优化处理,麦秸的甲烷产量达到了470 L/kg(挥发性物质),比未处理麦秸产气率提高了47%。且发现随着NMMO浓度的增加,麦秸的结晶度降低,孔隙率增加。

3 生物法预处理

生物预处理也是生物质厌氧消化预处理中常见的预处理方式,利用白腐真菌、褐腐菌、软腐菌或木质素降解酶等对原料进行处理,微生物菌种或降解酶可以断裂纤维素和木质素之间的化学键,并能降解木质纤维素生物质中的木质素,降低秸秆的纤维素结晶度,增加秸秆的孔隙率,提高秸秆的水解率^[27]。Mackul'ak等^[28]使用*Auricularia auricular-judae*对甜菜叶在37℃下处理5周,沼气产量比未处理的提高了15%。与其他物理和化学预处理法相比,生物法具有反应条件更加温和,能量投入更低,无化学药品的添加,对后续的厌氧消化反应更小的抑制作用等优点,但是处理时间一般很长,而且降解木质素的微生物种类稀少,条件要求苛刻。因此,目前生物法处理秸秆类纤维质原料在厌氧发酵预处理的应用上受到很大限制。

4 混合法预处理

以上提到的各种预处理方法都可以提高原料的产气量,但由于其自身的一些缺点又都限制了它们的工业化发展。因此,2种或多种预处理的相互结合就被认为是克服这些不足的极有前途的方法。Nkemka等^[29]利用酸催化和蒸汽爆破相结合的预处理方式,对麦秸的厌氧消化进行了研究,发现处理后比未处理甲烷产气率提高了57%。张婷^[30]利用超声波与稀碱法联合预处理秸秆,结果表明,对水稻秸秆经过联合法预处理后,最大产气量比单纯的碱法预处理提高了21.5%。与单一预处理法相比,联合法预处理确实能获得更高的产气量,更加缓和预处理条件和提高生物质利用率,但是,这也变相地增加了预处理的费用,进而需要对产能和预处理成本的经济效应进行分析。

5 研究展望

随着全球能源需求的上升,石化资源价格不定期地攀升和日益严重的全球气候变化等问题,开发利用新型生物质能源已成为了研究热点和重点。目前,生物质厌氧消化成本的关键因素就是生物质预处理,虽然厌氧消化的预处理技术已有了一定进展,

但其经济效益依旧不太适合大规模的工业化生产。下一步需要继续开发新的低成本预处理技术,增加可发酵碳水化合物回收,减少发酵抑制剂,减少化学添加剂和水的用量,降低能量的投入。

参考文献

- [1] 王久臣,戴林,田宜水,等. 中国生物质能产业发展现状及趋势分析[J]. 农业工程学报,2007,(9):276-282.
- [2] Kratky L, Jirout T. Biomass size reduction machines for enhancing biogas production[J]. Chem Eng Technol, 2011, 34(3):391-399.
- [3] Kaparaju P, Luostarinen S, Kalmari E, et al. Co-digestion of energy crops and industrial confectionery by-products with cow manure: Batch-scale and farm-scale evaluation[J]. Water Science & Technology, 2002, 45(10):275-280.
- [4] Sharma Sudhir K, Mishra I M, Sharma M P, et al. Effect of particle size on biogas generation from biomass residues[J]. Biomass, 1988, 17(4):251-263.
- [5] Schell Daniel J, Harwood Chuck. Milling of lignocellulosic biomass[J]. Appl Biochem Biotech, 1994, 45(1):159-168.
- [6] Mabee Warren E, Gregg David J, Arato Claudio, et al. Updates on softwood-to-ethanol process development[J]. Appl Biochem Biotech, 2006, 129(1/2/3):55-70.
- [7] Weil Joe, Sarikaya Ayda, Rau Shiang-Lan, et al. Pretreatment of yellow poplar sawdust by pressure cooking in water[J]. Appl Biochem Biotech, 1997, 68(1/2):21-40.
- [8] Rogalinski Tim, Ingram Thomas, Brunner Gerd. Hydrolysis of lignocellulosic biomass in water under elevated temperatures and pressures[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2008, 47(1):54-63.
- [9] Yang Bin, Wyman Charles E. Effect of xylan and lignin removal by batch and flowthrough pretreatment on the enzymatic digestibility of corn stover cellulose[J]. Biotechnol Bioeng, 2004, 86(1):88-98.
- [10] Chandra R, Takeuchi H, Hasegawa T, et al. Improving biodegradability and biogas production of wheat straw substrates using sodium hydroxide and hydrothermal pretreatments[J]. Energy, 2012, 43(1):273-282.
- [11] Jackowiak D, Bassard D, Pauss A, et al. Optimisation of a microwave pretreatment of wheat straw for methane production[J]. Biore-source Technol, 2011, 102(12):6750-6756.
- [12] Jackowiak D, Frigon J C, Ribeiro T, et al. Enhancing solubilisation and methane production kinetic of switchgrass by microwave pretreatment[J]. Bioresource Technol, 2011, 102(3):3535-3540.
- [13] Cesaro Alessandra, Naddeo Vincenzo, Amodio Valeria, et al. Enhanced biogas production from anaerobic codigestion of solid waste by sonolysis[J]. Ultrason Sonochem, 2012, 19(3):596-600.
- [14] Behera Shuvashish, Arora Richa, Nandhagopal N, et al. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 36(c):91-106.

带宽

稀土元素的引入能形成活捕获中心,低于 Ti^{4+} 价态的离子俘获空穴,反之俘获电子,以分离电子-空穴对,降低其重组率。不同的元素掺杂能级不同,稀土元素的掺杂引入杂质能级到 TiO_2 禁带中,降低禁带宽度,扩展吸收光谱响应范围,增加其光催化区域,故光催化活性提高^[4]。

2 稀土元素单掺杂二氧化钛

近些年来,人们对单稀土元素掺杂 TiO_2 进行了广泛的研究,稀土离子具有 4f 电子结构,特殊的电子层结构及较大的电子半径。掺杂后会引起 TiO_2 的晶格产生畸变,形成氧空位,减小 TiO_2 带隙宽度,降低光生电子-空穴对的复合几率,对光催化活性产生影响。以下主要介绍了 Y、La、Ce 以及其他稀土元素掺杂 TiO_2 的相关研究。

2.1 Y 元素掺杂二氧化钛

石佳光^[5]采用浸渍提拉法制备钇掺杂二氧化钛。研究表明,钇掺杂后的 TiO_2 样品以锐钛矿相形式存在,说明钇的掺杂抑制了晶型的转变。且 Y- TiO_2 薄膜的吸收边界发生红移,吸光度增强。在 500℃ 热处理后, Y- TiO_2 薄膜具有优异的光催化

活性。

Niu 等^[6]以 Y_2O_3 为原料,采用溶胶-凝胶法制备 Y- TiO_2 ,并对其相关性能进行表征。研究表明,钇的掺杂细化了 TiO_2 晶粒,抑制其由锐钛矿相向金红石相转变,并且降低了光生电子-空穴对的重组率,使吸收边界发生红移, Y- TiO_2 的光催化性能明显增加。经过 70 min 的紫外光照射,掺杂量为摩尔分数 1.5% 的 Y- TiO_2 对甲基橙的降解率能达到 99.8%。刘健梅等^[7]以 $Y(NO_3)_3$ 为原料,用相同的方法制备了 Y- TiO_2 粉体。结果表明,钇的掺杂抑制了锐钛矿相二氧化钛向其他晶型转变,将 TiO_2 在可见光区域的响应光谱范围扩宽,延长了光生电子和空穴的复合时间;掺杂量为摩尔分数 0.6% Y- TiO_2 在 500℃ 经过 4 h 的煅烧,在普通日光灯的照射下, Y- TiO_2 对亚甲基蓝的降解率达 97.32%。

Wu 等^[8]以废弃荧光粉为钇掺杂源,使用溶剂热法制备了 Y- TiO_2 薄膜。研究表明,部分 Y^{3+} 取代了部分 Ti^{4+} 增加了氧空位,所制得的 Y- TiO_2 薄膜比表面积较大,孔容积高,锐钛矿相的稳定性高,故光催化活性提高。王瑞芬等^[9]采用水热法制备了 Y- TiO_2 。研究表明,钇的掺杂阻碍了 TiO_2 晶粒的长大,阻碍晶型由锐钛矿相向金红石相转变,且由于钇

(上接第 23 页)

[15] Zheng Yi, Pan Zhongli, Zhang Ruihong. Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production[J]. International Journal of Agricultural and Biological Engineering, 2009, 2(3): 51-68.

[16] Gáspár Melinda, Kálmán Gergely, Réczey Kati. Corn fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production[J]. Process Biochem, 2007, 42(7): 1135-1139.

[17] Zhu Jiying, Wan Caixia, Li Yebo. Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment[J]. Bioresource Technol, 2010, 101(19): 7523-7528.

[18] 宋籽霖, 孙雪文, 杨改河, 等. 不同温度下氢氧化钠预处理对玉米秸秆甲烷产量的影响[J]. 化工学报, 2014, 65(5): 1876-1882.

[19] Hartmann H, Angelidaki I, Ahring B K. Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full-scale biogas plants by mechanical maceration[J]. Water Science & Technology, 2000, 41(3): 145-153.

[20] Song Zi Lin, Yang Gai He, Guo Yan, et al. Comparison of two chemical pretreatments of rice straw for biogas production by anaerobic digestion[J]. Bioresources, 2012, 7(3): 3223-3236.

[21] 杨懂艳, 李秀金, 庞云芝, 等. 氯化预处理参数对麦秸厌氧消化产气性能的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, (1): 185-190.

[22] 王欢, 郭瓦力, 王洪发, 等. 玉米秸秆酸水解制糖新工艺[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(35): 11603-11605.

[23] Monlau Florian, Latrille Eric, Costa Aline Carvalho Da, et al. Enhancement of methane production from sunflower oil cakes by dilute acid pretreatment[J]. Appl Energ, 2013, 102(2): 1105-1113.

[24] Antonopoulou G, Stamatelatou K, Lyberatos G. Exploitation of rapeseed and sunflower residues for methane generation through anaerobic digestion; The effect of pretreatment[J]. Ibic International Conference on Industrial Biotechnology, 2010, 20(1): 253-258.

[25] Zheng Y, Zhao J, Xu F Q, et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production[J]. Progress in Energy & Combustion Science, 2014, 42(4): 35-53.

[26] Akhand M M, Méndez Blancas A. Optimization of NMMO pre-treatment of straw for enhanced biogas production[D]. Borås; University of Borås, 2012.

[27] Zheng Yi, Zhao Jia, Xu Fuqing, et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production[J]. Prog Energ Combust, 2014, 42(4): 35-53.

[28] Mackul'ak Tomáš, Proušek Josef, Švorc L'ubomír, et al. Increase of biogas production from pretreated hay and leaves using wood-rotting fungi[J]. Chemical Papers, 2012, 66(7): 649-653.

[29] Nkemka Valentine Nkongndem, Murto Marika. Biogas production from wheat straw in batch and UASB reactors; The roles of pretreatment and seaweed hydrolysate as a co-substrate[J]. Bioresource Technol, 2013, 128(1): 164-172.

[30] 张婷. 超声波与稀碱法联合预处理对秸秆厌氧发酵产沼气的影 响[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2009. ■