

# 基于 TRIZ 理论的秸秆好氧-厌氧联合发酵特性研究

罗立娜<sup>1</sup> 丁清华<sup>2</sup> 刘鑫<sup>1</sup> 公维佳<sup>1</sup> 秦丽元<sup>1</sup> 王宏燕<sup>3</sup>

(1. 东北农业大学工程学院, 哈尔滨 150030; 2. 山东宝力生物质能源股份有限公司, 东营 257000;

3. 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨 150030)

**摘要:** 应用 TRIZ 理论设计秸秆好氧-厌氧联合发酵工艺, 并研究不同供气方式及加入菌剂对其发酵特性的影响。结果表明: 经过好氧发酵后, 各组的木质纤维素降解率均有不同程度的提高, 曝气混菌组的木质纤维素降解率最高, 半纤维素、纤维素和木质素的降解率分别为 46.3%、40.4% 和 8.2%。利用修正的 Gompertz 方程和一级反应方程对累积产甲烷量的拟合结果较好,  $R^2$  均大于 0.97, 曝气混菌组累积产甲烷量的试验值可达 294.38 mL/g, 利用两个方程拟合数值分别为 279.58 mL/g 和 320.11 mL/g, 而经巴斯维尔公式计算得到的理论产甲烷量为 424.7 mL/g, 曝气混菌组的试验值仅为理论产甲烷量的 69% 左右, 仍有 31% 左右的物质没有被降解, 因此巴斯维尔公式对惰性物质含量较高的物质理论计算结果偏高。好氧敞口组、曝气木酶组、曝气黑曲霉组、曝气混菌组及搅拌混菌组总挥发性固体降解率分别比直接厌氧发酵组高 15.99%、35.47%、37.99%、54.68% 和 40.92%, 曝气供气方式的效果优于搅拌供气, 曝气供气方式下添加混菌的效果优于添加单一菌种。

**关键词:** 秸秆; 好氧-厌氧联合发酵; TRIZ 理论

**中图分类号:** S216.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2018)06-0332-08

## Characteristics of Aerobic – Anaerobic Combined Digestion Process Based on TRIZ Theory

LUO Li'na<sup>1</sup> DING Qinghua<sup>2</sup> LIU Xin<sup>1</sup> GONG Weijia<sup>1</sup> QIN Liyuan<sup>1</sup> WANG Hongyan<sup>3</sup>

(1. College of Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China

2. Shandong Bori Bioenergy Co., Ltd., Dongying 257000, China

3. College of Resources and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

**Abstract:** Anaerobic digestion is a promising technology by which crop straw can be biologically transformed into biogas. However, the efficiency of anaerobic digestion was significantly influenced by the complicated structural resistance from lignocellulose. Therefore, aerobic digestion was used to break down the structure of lignocellulose before anaerobic digestion process. The TRIZ theory was applied to design aerobic – anaerobic combined digestion process of rice straw, and the effects of different aeration modes and addition of fungicides on the fermentation characteristics were studied. The results showed that after aerobic digestion process, the degradation rate of lignocelluloses in each group was increased to some extent. The degradation rate of lignocellulose was the highest in the aerated group added mixed bacteria, and the degradation rates of hemicellulose, cellulose and lignin were 46.3%, 40.4% and 8.2%, respectively. The modified Gompertz equation and the first-order equation could well fit the cumulative methane production, with  $R^2$  greater than 0.97. The cumulative methane yield of the aerated group added mixed bacteria in the experiment was 294.38 mL/g, which were 279.58 mL/g and 320.11 mL/g fitted by two equations, respectively. The calculated methane yield was 424.7 mL/g calculated by the Baswell formula. The test value was about 69% of the theoretical methane yield which was higher to predict methane yield for inert substances such as rice straw. The total VS degradation rates of aerobic exposure group, aerated group added *Trichoderma*, aerated group added *Aspergillus niger*, aerated group added

收稿日期: 2017-12-21 修回日期: 2018-01-21

**基金项目:** 中国博士后科学基金项目(2016M601405)、国家优秀青年科学基金项目(51706040)、东北农业大学青年才俊项目(16QC16)、黑龙江省青年科学基金项目(QC2015049)和黑龙江省留学归国人员科学基金项目(LC2016015)

**作者简介:** 罗立娜(1984—),女,讲师,主要从事农业生物环境与能源技术研究,E-mail: luolina21333@163.com

**通信作者:** 王宏燕(1963—),女,教授,主要从事废弃物资源化利用研究,E-mail: wanghongyanln@163.com

mixed bacteria of *Trichoderma* and *Aspergillus niger* and mixed group added mixed bacteria of *Trichoderma* and *Aspergillus niger* were 15.99%, 35.47%, 37.99%, 54.68% and 40.92% higher than that of direct anaerobic fermentation group, respectively. The effect of aeration was better than that of mixing for oxygen supply. The effect of adding mixed bacteria in aeration process was better than that of adding single bacteria.

**Key words:** straw; aerobic - anaerobic combined digestion process; TRIZ theory

## 0 引言

我国各类农作物秸秆年产量为 8.9 亿 t 左右<sup>[1]</sup>, 秸秆具有宝贵的利用价值, 但目前秸秆的利用率较低, 大部分被就地焚烧<sup>[2]</sup>, 不仅破坏土壤结构, 还排放大量烟气, 造成雾霾等空气污染<sup>[3]</sup>, 对人体健康产生威胁。厌氧发酵是秸秆资源化利用的有效途径, 可以生产沼气和沼肥两个产品。但目前利用秸秆作为主要原料的沼气工程较少, 原因与秸秆的特性有关。秸秆的主要成分为木质素、纤维素和半纤维素, 总质量分数占秸秆质量的 70% 以上, 半纤维素和纤维素是厌氧发酵主要利用的物质, 但被木质素包裹, 阻止微生物与纤维素和半纤维素的接触, 因此出现水解酸化缓慢、产气周期长、沼气产量低、沼肥腐熟度不好等问题<sup>[4-5]</sup>。如何在水解发酵阶段最大限度地破坏木质素结构, 使纤维素及半纤维素充分暴露, 是解决秸秆高效厌氧发酵的关键问题。

目前针对秸秆木质纤维素降解技术的研究主要集中在预处理技术方面。应用的预处理技术主要有物理法、化学法和生物法等<sup>[6-7]</sup>。物理法主要有粉碎、研磨和蒸汽爆破法等。粉碎和研磨主要是通过减小粒径, 增加基质与微生物的接触面积达到预处理的目的, 可以与其它的处理方式联用, 以达到较好的预处理效果。蒸汽爆破法<sup>[8-10]</sup>使纤维素聚合度下降, 半纤维素部分降解, 可部分剥离木质素, 并将原料撕裂为细小纤维。蒸汽爆破法具有处理时间短、化学药品用量少、无污染、能耗低等优点, 但也存在设备成本较高、木质素分离不完全等缺陷。蒸汽爆破法还可以提高纤维素和半纤维素的降解率, 但木质素的降解变化不大; 化学法主要是稀酸预处理<sup>[11]</sup>和稀碱预处理<sup>[12]</sup>, 无论是酸或碱处理, 预处理后的秸秆如直接进行厌氧发酵, 会影响厌氧发酵的效果和后续生产的肥料品质, 如进行水洗处理后再进行厌氧发酵, 则产生大量的废水, 容易导致二次污染的问题; 生物预处理具有环保无污染、成本低等优点, 特别是堆沤预处理被广泛采用, 堆沤预处理<sup>[13-15]</sup>能够利用好氧菌更快地降解大分子有机物, 从而有效地加快厌氧发酵的启动速率, 但耗时过长, 且干物质浓度高, 容易堵塞管路, 传热传质环境差,

易造成局部温度过高导致过度降解。目前针对秸秆木质纤维素降解的研究取得了很大进展, 但仍缺少一种操作简便、适用性强、处理效果好的预处理技术。

针对目前秸秆厌氧发酵工艺存在的问题, 本文利用 TRIZ 理论分析优化并改进现有工艺, 得出该工艺的基本参数, 以为秸秆厌氧发酵提供数据参考。

## 1 基于 TRIZ 理论的厌氧发酵工艺优化

TRIZ 是一套系统性的、基于知识的创新方法体系, 囊括了创新的思维、分析工具以及基于知识的解题工具等<sup>[16]</sup>。TRIZ 理论的应用分为两部分:

第一部分是系统分析, 在此阶段, 主要用到系统完备性法则、因果分析法、九屏幕法分析和 S-曲线分析。首先, 通过系统完备性法则分析出系统必须具备的最基本要素, 并确定出系统的各部分间物质、能量、信息和功能的关系。技术系统从能量源获得能量, 并将能量转换, 传递到需要能量的部件, 作用到对象上, 即“能源—动力装置—传动装置—执行装置—产品”的工作路线。通过因果分析法分析造成现有秸秆发酵工艺原料利用率低、产气率低的主要原因是物理屏障阻碍了水解微生物胞外酶与纤维素的接触致使木质素降解困难, 为提高沼气的生产率就需为好氧微生物提供更好的环境, 同时增加木质纤维素与微生物的接触面积。最终得出影响沼气生产率的因素为水解木质素的好氧微生物数量, 增加溶氧量是使好氧微生物大量繁殖的必要条件。然后根据 S-曲线法以横轴为时间, 纵轴为发酵的产气率做出技术的成熟度预测曲线, 发现当前发酵工艺还存在缺陷, 木质素还未全部降解, 产气量也未达到最大值, 故发酵工艺正处于成长期, 有待进一步改进。最后使用九屏幕法把单相厌氧发酵工艺定义为当前系统, 系统的过去就是自发发酵, 系统的将来是好氧-厌氧两相发酵工艺; 系统的子系统包括产甲烷菌、秸秆、接种物、发酵罐等; 系统的超系统为发酵工艺, 寻求解决问题的途径。

第二部分是运用 TRIZ 工具解决问题, 在此阶段, 首先利用最终理想解的分析方法找到问题的分析结果。问题 1: 设计最终目标; 分析结果: 秸秆中

木质纤维素可以全部降解产生沼气。问题 2: 理想化最终结果; 分析结果: 提高了纤维素、半纤维素分解率, 增加了沼气产气量。问题 3: 确定达到理想解的障碍; 分析结果: 厌氧细菌只能利用纤维素和半纤维素, 而木质素、纤维素和半纤维素相互缠绕在植物细胞壁中形成一个致密的物理屏障。问题 4: 确定出现这种障碍的结果; 分析结果: 屏障阻碍了水解微生物胞外酶与纤维素的接触, 纤维素与半纤维素分解率低。问题 5: 确定不出现这种障碍的条件; 分析结果: 最大限度地破坏木质素结构, 促进水解菌与纤维素及半纤维素的接触。问题 6: 确定创造这些条件所用的资源; 分析结果: 空气、好氧菌、温度。第二步, 利用矛盾冲突原理(包括物理矛盾和技术矛盾)解决问题。物理矛盾的解决步骤如下: ①选取技术系统中的某一因果分析。把溶氧量对好氧和厌氧菌活性的影响作为问题的入手点。②从因果轴定义技术矛盾。系统中已有物质资源为溶氧量, 既要求溶氧量高, 又要求溶氧量低; 即既要保证在水解酸化阶段, 好氧微生物活性高, 木质纤维素分解快, 又要保证在厌氧发酵阶段容器内的厌氧环境。③提取物理矛盾。上述要求溶氧量既要足够高又要足够低, 这就是一对物理矛盾。④分离矛盾。分离方法分为 4 种基本类型, 即空间分离、时间分离、条件分离和系统级别分离。当进行水解酸化时, 需要溶氧量很高, 促进木质纤维素分解; 进入产甲烷阶段, 需要溶氧量降低, 加快厌氧菌繁殖速度, 增大产气量。那么, 溶氧量的高低在空间内不存在交叉, 因此适用于空间分离方法。⑤方案描述。基于空间分离原理中的发明原理 1: 分割原理, 考虑将发酵设置为两相分别发酵, 发酵初始溶氧量很高, 随着发酵的进行溶氧量降低, 最后厌氧发酵。这样既增强了微生物的活性, 又可使木质纤维素分解率提高, 大大增加了产气量。技术矛盾主要是指: 现有技术操作流程的方便性与能量损失之间的技术矛盾, 可参考发明原理 2、19、13 进行解决; 传热传质条件差, 降解不均匀, 且秸秆过度降解导致纤维素和半纤维素的损失, 构成系统的复杂性与物质损失之间的技术矛盾, 可用发明原理 28、10、35、29 进行解决; 好氧厌氧发酵技术先水解后发酵, 增加了秸秆产气速率, 但好氧微生物和厌氧微生物相互干扰, 使两阶段不能持续稳定反应, 降低稳定性, 构成速度与稳定性之间的技术矛盾及降解速度与稳定性之间的技术矛盾, 可参考发明原理 28、33、1、18 解决。然后通过物场分析法建立物-场模型, 物质  $S_1$  是秸秆, 物质  $S_2$  是促进反应的微生物, 生物场  $F$  是  $S_1$  与  $S_2$  之间的相互作用。最后提出 4 种方案, 经过评估选定湿法好氧-厌氧联合发酵工

艺, 设计出具体的工艺流程, 湿法好氧-厌氧联合发酵工艺流程如图 1 所示。

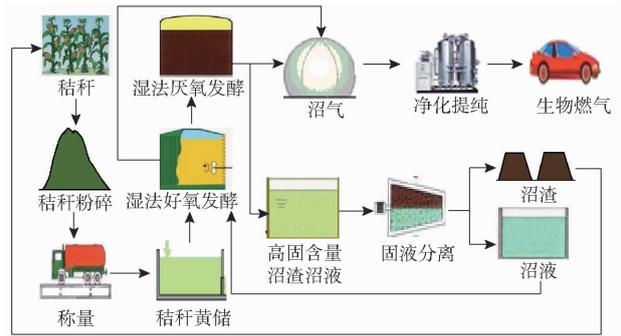


图 1 基于 TRIZ 理论优化的好氧-厌氧联合发酵工艺

Fig. 1 Aerobic-anaerobic combined digestion process based on TRIZ theory

该工艺主要包括好氧水解发酵相和厌氧产甲烷发酵相两部分, 前期的水解相通过不同的供气方式进行好氧发酵, 而产甲烷相采用严格厌氧的方式进行发酵。在好氧水解发酵过程中采用曝气和搅拌的供气方式, 并适当加入好氧菌剂, 控制水解酸化的效果, 酸化好后进入产甲烷相进行产甲烷发酵, 产生的气体和废弃物可以根据实际情况进行利用。湿法好氧水解和厌氧发酵是整个工艺的核心部分, 直接关系到整个系统的经济性和运行稳定性, 后处理设备的尺寸和规模都要依据该工艺的效果进行确定, 因此需要进一步通过试验对工艺参数进行优化。

## 2 好氧-厌氧联合厌氧发酵特性

湿法好氧水解发酵在液体中进行, 微生物供氧需要克服氧传递阻力, 因此涉及氧传递速率的问题。发酵液中的氧传递方式与供气方式有关, 主要为分子扩散。本文旨在研究曝气及搅拌两种供气方式对发酵效果的影响, 并研究添加不同种类的微生物对好氧产酸发酵效果及产气特性的影响。

### 2.1 试验材料和方法

水稻秸秆取自哈尔滨市香坊农场, 风干后用粉碎机粉碎, 取样测定基本指标, 剩余部分待用。接种物取自实验室沼气发酵中试系统, 为牛粪原料厌氧发酵后的沼液。原料和接种物的基本特性如表 1 所示。

试验采用有效容积为 2 500 mL 的广口瓶为反应器, 采用中温温度进行好氧水解和厌氧发酵。将 80 g 秸秆与 1 040 g 接种物进行混合至好氧水解发酵底物的总固体质量分数为 10%, 在好氧水解发酵 24 h 后发酵底物的总固体质量分数变化可以忽略不计, 之后加入 520 g 沼液重新接种, 调节总固体质量分数至 8% 左右进入厌氧产甲烷发酵, 好氧及厌氧发酵过程总固体质量分数的确定依据李文哲等<sup>[17]</sup>的研究结

表1 发酵原料的基本特性

Tab.1 Basic characteristics of raw materials

参数	数值	
	稻秸	接种物
总固体质量分数/%	91.52	3.72
挥发性固体质量分数/%	83.29	2.61
C质量分数(干基)/%	43.29	1.31(总有机碳)
H质量分数(干基)/%	6.95	-
O质量分数(干基)/%	48.97	-
N质量分数(干基)/%	0.59	0.16(总凯氏氮)
碳氮比	73.37	8.19
纤维素质量分数(干基)/%	34.78	0.25
半纤维素质量分数(干基)/%	28.63	0.31
木质素质量分数(干基)/%	9.96	0.33
pH值	8.21	7.52

表2 试验设计方案

Tab.2 Experimental design

组别	供氧方式	每小时搅拌时间/min	菌种	添加量/%	好氧水解阶段	厌氧发酵阶段	溶氧量/ (mg·L <sup>-1</sup> )
					总固体质量分数/%	总固体质量分数/%	
A					10	8	
B	曝气	2	木霉	1	10	8	2.91
C	曝气	2	黑曲霉	1	10	8	2.91
D	曝气	2	木霉与黑曲霉质量比1:1	1	10	8	2.91
E	搅拌	2	木霉与黑曲霉质量比1:1	1	10	8	1.67
F						8	

380℃、2 h 消解后采用 Kjeltec2300 型凯氏定氮仪进行测定;氨氮测定是直接液样离心后取 5 mL 上清液,用 Kjeltec2300 型凯氏定氮仪进行测定;气体成分采用安捷伦 6890 型气相色谱进行测定,柱型号 TDX-01,柱温 150℃,总流量 40.0 mL/min,运行时间 2 min, TCD 检测器温度 220℃,氮气为尾吹气,氩气为载气,进样口温度为室温(20℃),采用外标法测定气体的成分及含量,标准曲线包含 5 个不同的甲烷体积分数,其范围为 9.85%~80.3%;挥发性脂肪酸含量用同一台气相色谱仪测定,样品先以 12 000 r/min 的转速离心 10 min,取上清液与质量分数为 25% 的偏磷酸溶液按照质量比 10:1 的比例混合,然后再以 12 000 r/min 的转速离心 10 min,取上清液过 0.45 μm 滤膜后,取 1 mL 滤液进行测定。色谱条件如下:载气和尾吹气均为氮气,载气采用恒压模式,压强保持在 187 kPa,尾吹气流量为 30 mL/min;进样口温度为 220℃,初始柱温为 60℃,然后以 15℃/min 的速度升至 140℃并维持 1.2 min,检测器温度为 250℃。整个测定时间为 6.53 min。

纤维素、半纤维素、木质素含量采用 ANKOM 200i 型半自动纤维分析仪测定。酶活测定方法是发将酵液 5 000 r/min 离心 5 min 后,取上清液,得到粗酶液。以 50 mg 滤纸为底物测定总纤维素酶活

果。试验过程中采用搅拌和曝气的方式供氧,并加入木霉和黑曲霉进行强化,菌种均来自东北农业大学沼气发酵实验室,所用培养基为 PDA 培养基,菌种的添加量为 1%,试验方案如表 2 所示。试验 A~F 组分别记为好氧敞口组、曝气木霉组、曝气黑曲霉组、曝气混菌组、搅拌混菌组及直接厌氧组。用排水法收集产生的气体,每 24 h 测一次气体体积和气体成分,发酵前后测定木质纤维素含量。

## 2.2 测定指标及方法

总固体质量分数采用(105±5)℃的干燥箱恒温干燥法进行测量;挥发性固体质量分数采用 550~600℃ 的马弗炉灼烧法测定<sup>[18]</sup>;pH 值采用上海雷磁酸度计进行测定;总氮测定方法是将样品经过

性<sup>[19]</sup>,用柠檬酸缓冲液稀释酶液,于 50℃ 下反应 1 h,加 3 mL 的 3,5-二硝基水杨酸,煮沸 5 min,紫外分光光度计 540 nm 波长下测定吸光度并计算酶活。以每分钟催化水解产生 1 μg 葡萄糖所需的酶量为 1 个酶活单位(U)<sup>[20]</sup>。

## 2.3 数学模型

### 2.3.1 理论产气量的计算

原料的理论产气量为有机物完全降解时的最大产气量,通过试验确定底物的元素组成(C、H、O、N),根据巴斯维尔公式进行计算<sup>[21]</sup>,即

$$C_n H_a O_b N_c + \left( n - \frac{a}{4} - \frac{b}{2} + \frac{3c}{4} \right) H_2O \rightarrow \left( \frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3c}{8} \right) CH_4 + \left( \frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4} + \frac{3c}{8} \right) CO_2 + cNH_3 \quad (1)$$

$$Y_{CH_4,th} = \frac{1000 \times 22.4 \left( \frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3c}{8} \right)}{12n + a + 16b + 14c} \quad (2)$$

式中  $Y_{CH_4,th}$ ——理论产甲烷量, mL/g

根据表 1 中稻秸的元素组成,由式(1)、(2)计算得到理论产甲烷量为 424.7 mL/g。

### 2.3.2 一级反应方程

采用一级反应方程对累积产甲烷量进行拟

合<sup>[22-23]</sup>, 方程式为

$$P(t) = P_{\infty} [1 - \exp(-kt)] \quad (3)$$

式中  $P(t)$ —— $t$  时刻的累积产甲烷量, mL/g

$P_{\infty}$ ——沼气最大生产潜力, mL/g

$k$ ——一级方程的速率常数,  $d^{-1}$

$t$ ——反应时间, d

### 2.3.3 修正的 Gompertz 方程

累积产气量还可以用修正的 Gompertz 方程进行拟合<sup>[24]</sup>, 方程式为

$$P(t) = P_{\infty} \exp\left(-\exp\left(\frac{R_m e}{P_{\infty}}(\lambda - t) + 1\right)\right) \quad (4)$$

式中  $R_m$ ——最大日产甲烷量, mL/(g·d)

$\lambda$ ——延迟时间, d

## 3 试验结果与分析

### 3.1 pH 值、挥发酸质量浓度及酶活

好氧发酵过程中 pH 值、挥发酸质量浓度及酶活的变化可以反映木质纤维素的降解情况及微生物的生长状况, 有利于判断好氧水解酸化过程进行的效果。有机物的生物分解可以由 5 个单独的反应过程组成: 分解反应、水解反应、产酸反应、乙酸生成反应和甲烷生成反应<sup>[25]</sup>。在好氧水解酸化的 24 h 内, 前 3 个过程为主要反应。分解反应为固形物强度降低转化为胶质性、溶解性高分子的物理现象。水解反应是通过微生物分泌的酶类将秸秆中的碳水化合物、蛋白质、脂肪酸水解成简单的单糖、氨基酸、丙酮酸、高级脂肪酸等物质。产酸反应则是将水解产物进行产酸发酵。发酵体系的 pH 值与挥发酸的含量及体系底物分解出的碱性物质有关。pH 值、挥发酸质量浓度及酶活的变化如图 2 所示。

从经过好氧发酵的 A ~ E 组 pH 值变化情况可知(图 2a), pH 值可以大体上分为两个阶段, 第 1 个阶段是在 0 ~ 8 h 时间范围内, pH 值呈现快速下降的趋势, 之后 pH 值基本维持稳定。主要原因是在试验开始后, 有机物分解开始产生大量的挥发酸, 致

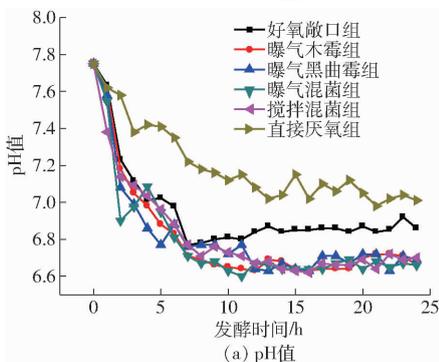


图 2 好氧发酵过程 pH 值、挥发酸质量浓度及酶活的变化

使 pH 值降低, 但随着粗蛋白在好氧水解过程中被微生物分泌的蛋白酶分解为短肽和氨基酸, 而氨基酸在氧的参与下与氨基酸氧化酶作用转化为  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  并放出少量氨气<sup>[26]</sup>, 导致反应体系中的 pH 值升高, 之后反应体系中有有机酸和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  达到一种动态平衡, 因此好氧发酵 8 h 后的 pH 值基本保持不变。好氧敞口组 pH 值显著高于其它好氧组, 主要是由于供氧不充足, 影响好氧微生物的生长和繁殖, 致使挥发酸含量较低, 其余各组的 pH 值均稳定在 6.66 ~ 6.86 之间。而 F 组的 pH 值变化较为缓慢, 这是由于厌氧菌的生长繁殖速度慢, 有机物降解速度慢, 生成的挥发性脂肪酸含量少, 而且直接厌氧发酵组接种的产甲烷菌多, 能够快速利用产生的挥发酸, 因此直接厌氧发酵组的 pH 值显著高于经过好氧发酵的各组, 24 h 后直接厌氧发酵组的 pH 值仍高于 7.0, 此时的 pH 值也不会抑制产甲烷菌的生长。可见经过好氧发酵过程能够提高发酵底物的水解酸化速率, 加快有机物降解速率。

好氧发酵过程 24 h 内各组的挥发酸含量均呈现上升的趋势, 这是由于底物在好氧微生物的作用下迅速反应不断产生挥发酸的结果, 24 h 后各组挥发酸质量浓度如图 2b 所示, 其中曝气混菌组挥发酸质量浓度最高, 可达 11 073.61 mg/L, 好氧敞口组挥发酸质量浓度较低, 为 8 799.37 mg/L, 而直接厌氧发酵组挥发酸质量浓度最低, 为 1 123.56 mg/L。有研究表明当挥发酸质量浓度超过 5 000 mg/L 时, 对产甲烷发酵体系产生抑制作用<sup>[27]</sup>, 因此在好氧发酵过程主要进行的是产酸发酵, 而随后的产甲烷过程在厌氧发酵过程进行, 有利于厌氧发酵过程的产酸相和产甲烷相分离, 提高厌氧发酵效率。

木质纤维素的降解主要是通过微生物分泌的多组分酶来完成的, 因此通过酶活能够反映微生物的活性。由图 2b 可以看出, 酶活与挥发酸质量浓度的数值具有一定的相关性, 酶活较高组的挥发酸质量浓度也较高, 说明微生物活性高。酶活由高到低的

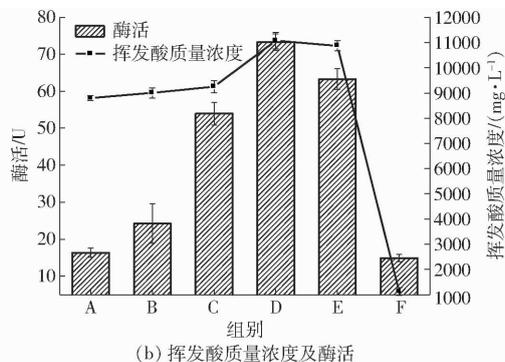


Fig. 2 Changes of pH value, VFA and enzyme activity in different aerobic hydrolysis groups

各组分别为:曝气混菌组、搅拌混菌组、曝气黑曲霉组、曝气木霉组、好氧敞口组、直接厌氧组。曝气混菌组的酶活最高,为 73.33 U。加入菌种的各好氧组酶活显著高于未加菌的好氧敞口组,混菌组的酶活高于单一菌种的酶活,直接发酵组的酶活最低,这是由于厌氧菌的生长繁殖速度要远低于好氧菌。因此在好氧水解过程中加入驯化后,且具有降解木质纤维素作用的微生物能够显著提高水解酸化的效果。

### 3.2 累积产甲烷量

不同组累积产甲烷量随发酵时间的变化如图 3 所示。由图 3 可知,先经过好氧水解,随后进行厌氧发酵的各组累积产气量均高于直接进行厌氧发酵组,可见好氧水解过程有利于破坏木质纤维素结构,增加木质纤维素与微生物接触面积,提高产气量。A、B、C、D、E 各组最终的累积产气量分别比直接厌氧组高 11.00%、26.82%、23.76%、

61.22%、36.83%。添加不同类型的菌剂对产甲烷过程均有不同程度的促进作用。采用搅拌或曝气供氧组的累积产气量高于不供氧组,可见好氧发酵过程中溶氧量是影响其效果的关键因素,采用强制供氧能够促进好氧发酵过程的进行,有利于好氧微生物的生长。比较采用曝气供氧方式的 3 组,添加混菌的效果要高于添加单菌的效果,这说明在供氧充足的条件下,单一菌种的降解效果有限,不能分泌出所有分解木质纤维素结构的酶,而木霉和黑曲霉协同作用,具有良好的降解效果,改善了单菌降解过程的选择单一性。对于添加同样质量混菌的 D 和 E 组,累积产气量差异显著,曝气组的累积产气量比搅拌组高 17.82%,这主要是由于溶氧量的限制。曝气组溶氧量可达 2.91 mg/L,供氧充足,有利于微生物的生长和繁殖,而搅拌组的溶氧量低,木霉和黑曲霉容易发生竞争抑制作用,影响好氧发酵效果。

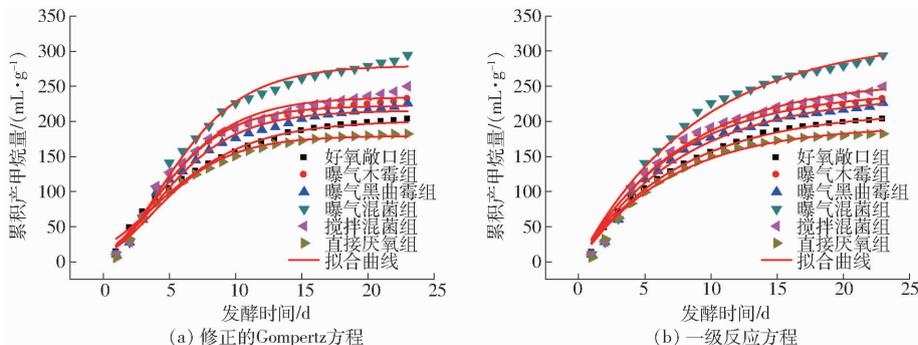


图 3 累积产甲烷量随发酵时间的变化曲线  
Fig. 3 Changing curves of cumulative methane production with changes of time

利用修正的 Gompertz 方程和一级反应方程对累积产气量进行拟合,结果如表 3 所示。从拟合的结果可以看出,两个模型的拟合结果良好,修正的 Gompertz 方程拟合的决定系数  $R^2$  在 0.982 17 ~ 0.996 82 之间,而一级动力学模型拟合的决定系数  $R^2$  在 0.977 95 ~ 0.996 75 之间变化。拟合得到的最大产甲烷潜力接近于试验值,试验中曝气混菌组的最大产甲烷量为 294.38 mL/g,而利用修正的

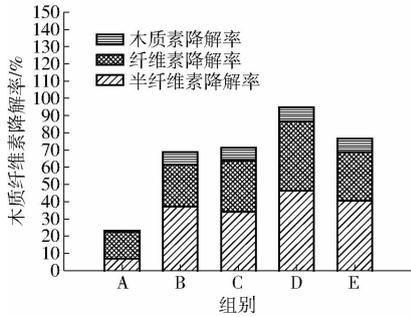
Gompertz 方程和一级反应方程分别可达 279.58 mL/g 和 320.11 mL/g。直接进行厌氧发酵组的累积产甲烷量最低,为 182.26 mL/g。CHEN 等<sup>[28]</sup>利用双螺杆挤压对稻秆进行预处理后厌氧发酵,累积产甲烷量可达 227 mL/g,可见本试验的好氧水解产酸过程能够达到良好的预处理效果。修正的 Gompertz 方程中的延迟时间代表产甲烷过程的启动快慢,各组的延迟时间均较短,差别不显著,可能主要是由于

表 3 修正的 Gompertz 方程和一级反应方程拟合累积产气量的动力学参数

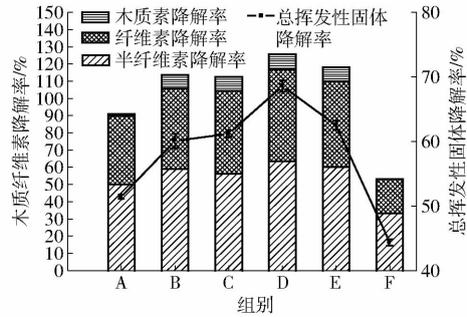
Tab. 3 Kinetic parameters of cumulative gas production in different groups fitted by modified Gompertz and first-order models

组别	修正的 Gompertz 方程				一级反应方程			试验值/ (mL·g <sup>-1</sup> )
	$P_{\infty}/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$R_m/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1})$	$\lambda/\text{d}$	$R^2$	$P_{\infty}/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$k/\text{d}^{-1}$	$R^2$	
A	200.91 ± 2.72	17.05 ± 0.85	-0.77 ± 0.30	0.996 82	214.21 ± 1.98	0.13 ± 0.01	0.996 75	202.68
B	222.31 ± 2.52	25.45 ± 1.34	0.46 ± 0.24	0.988 48	243.17 ± 5.75	0.14 ± 0.01	0.978 67	231.57
C	215.42 ± 2.95	22.59 ± 1.32	0.31 ± 0.29	0.985 49	237.74 ± 5.60	0.13 ± 0.01	0.982 31	225.99
D	279.58 ± 3.70	28.53 ± 1.50	0.68 ± 0.26	0.988 66	320.11 ± 10.56	0.11 ± 0.01	0.977 95	294.38
E	234.58 ± 3.57	24.64 ± 1.60	0.32 ± 0.32	0.982 17	259.68 ± 6.48	0.13 ± 0.01	0.980 63	249.85
F	179.39 ± 1.89	19.62 ± 0.94	0.20 ± 0.23	0.990 07	193.77 ± 3.62	0.14 ± 0.01	0.985 16	182.26

接种物的原因,当接种物质量较好,且底物与接种物的挥发性固体质量比适当时,厌氧发酵能够快速启动,而不会出现明显的延迟现象。根据巴斯维尔公式计算得到理论产甲烷量为 424.7 mL/g,而试验中曝气混菌组实际的产甲烷量最高只能达到理论产甲烷量的 69% 左右,仍有 31% 左右的物质没有被降解,这主要是因为秸秆的结构复杂,非生物降解组分含量高,利用元素组成的计算方法将非生物降解成分包括在内,致使理论计算结果偏高,因此巴斯维尔



(a) 好氧发酵结束后



(b) 好氧-厌氧发酵结束后

图4 木质纤维素降解率及总挥发性固体降解率的变化

Fig.4 Changes of lignocellulose degradation rate and total VS degradation rate

F组的半纤维素、纤维素和木质素降解率分别为 33.2%、19.92% 及 0.13%。由图4可知,经过好氧发酵后的各组木质纤维素均有不同程度的降解。其中好氧敞口组的木质素降解率最低,为 0.6%,但从最终厌氧发酵总挥发性固体降解率可以看出,虽然木质素降解率提高较少,但挥发性固体降解率显著提高,约为 16% 左右,推测木质素虽然未降解成单体,但与半纤维素和纤维素连接的化学键发生断裂,半纤维素和纤维素的降解率提高,导致最终总挥发性固体降解率提高。无论是搅拌还是供气的方式,加入单菌和混菌组均能提高木质纤维素的降解率,在好氧发酵结束后加菌各组的半纤维素、纤维素和木质素分别降解 34.1% ~ 46.3%、15.6% ~ 40.4% 和 7.3% ~ 8.2%,对比曝气供气方式的3组,加入混菌的效果要好于加入单一菌种,曝气混菌组木质纤维素降解率最高,木质素的降解主要发生在好氧阶段。而经过好氧发酵过程后再进行厌氧发酵,半纤维素、纤维素的降解率分别达到 50.08% ~ 63.49% 和 39.81% ~ 53.34%,与直接厌氧发酵组相比显著提高。不经过好氧发酵,直接进行厌氧发酵最终总挥发性固体降解率为 44.53%,好氧敞口组、曝气木霉组、曝气黑曲霉组、曝气混菌组及搅拌混菌组的挥发性固体降解率分别比直接厌氧发酵组高 15.99%、35.47%、37.99%、54.68% 和 40.92%。

公式更适合于可被降解组分含量高的底物,而对于非生物降解组分高的底物参考价值较小。

### 3.3 化学成分

有研究表明,在厌氧发酵过程中,木质素几乎不发生降解<sup>[17]</sup>,因此厌氧发酵前必须最大限度地破坏木质纤维素的结构,才能提高秸秆发酵底物的降解率。图4为好氧发酵后及好氧-厌氧发酵过程结束后木质纤维素降解率及好氧-厌氧发酵后总挥发性固体降解率。

## 4 结论

(1)好氧发酵过程的 pH 值呈现两个阶段的变化趋势,0 ~ 8 h 时间范围内,pH 值呈现快速下降的趋势,之后 pH 值基本维持稳定,是体系挥发酸与  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  共同作用的结果,直接发酵组的 pH 值变化缓慢。好氧发酵过程挥发酸含量呈现上升的趋势,挥发酸质量浓度可达 8 799.37 ~ 11 073.61 mg/L,远高于直接厌氧发酵组,酶活较高组的挥发酸含量也较高,曝气混菌组的酶活最高为 73.33 U。

(2)利用修正的 Gompertz 方程和一级反应方程可以很好地拟合累积产甲烷量随时间的变化,拟合得到的动力学参数可以作为产甲烷发酵过程的重要评价指标,有利于理论分析物质的产甲烷潜力。但对于秸秆类物质,巴斯维尔公式计算出的理论产甲烷率过高,试验过程中曝气混菌组的最大产甲烷量为 294.38 mL/g,只能达到理论产甲烷量的 69% 左右,仍有 31% 左右的物质没有被降解。

(3)经过好氧发酵过程有利于木质纤维素的降解,好氧发酵结束后加菌各组的半纤维素、纤维素和木质素分别降解 34.1% ~ 46.3%、15.6% ~ 40.4% 和 7.3% ~ 8.2%,最终的挥发性固体降解率也显著提高,曝气供气方式的效果优于搅拌供气,曝气供气方式下添加混菌的效果优于添加单一菌种。

## 参 考 文 献

- 1 赵越,宋彩虹,李鸣晓,等.基于无害化程度评价的沼渣混合物料堆肥配比优化[J].东北农业大学学报,2015,46(8):32-37.  
ZHAO Yue, SONG Caihong, LI Mingxiao, et al. Optimization of material proportion of biogas residue mixed with livestock manure co-composting based on evaluation of degree of harmlessness[J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2015, 46(8):32-37. (in Chinese)
- 2 曹稳根,高贵珍,方雪梅,等.我国农作物秸秆资源及其利用现状[J].宿州学院学报,2007,22(6):110-112.  
CAO Wen'gen, GAO Guizhen, FANG Xuemei, et al. Utilization status of crop stalks resources in China [J]. Journal of Suzhou University, 2007, 22(6):110-112. (in Chinese)
- 3 NGUYEN V H, TOPNO S, BALINGBING C, et al. Generating a positive energy balance from using rice straw for anaerobic digestion [J]. Energy Reports, 2016(2):117-122.
- 4 杨淑蕙.植物纤维化学[M].北京:中国轻工业出版社,2006.
- 5 ZHONG W Z, ZHANG Z Z, LUO Y J, et al. Effect of biological pretreatments in enhancing corn straw biogas production [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(24):11177-11182.
- 6 YU G, ZHANG Y, ZHOU X. Effect of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , pretreatment on extruded rice straw anaerobic digestion [J]. Bioresource Technology, 2015, 196:116-122.
- 7 涂洪峰.不同预处理方法提高木质纤维素原料酶解性能的研究[D].武汉:湖北工业大学,2016.  
TU Hongfeng. The effect of different pretreatment methods on enzymatic hydrolysis of different cellulosic materials [D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2016. (in Chinese)
- 8 宋永民,陈洪章.汽爆秸秆高温固态发酵沼气的研究[J].环境工程学报,2008,2(11):1564-1570.  
SONG Yongmin, CHEN Hongzhang. Study on biogas production by thermophilic solid-state fermentation from steam exploded corn stalk [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(11):1564-1570. (in Chinese)
- 9 罗鹏,刘忠.蒸汽爆破法预处理木质纤维原料的研究[J].林业科技,2005,30(3):53-56.
- 10 DEEPA B, ABRAHAM E, CHERIAN B M, et al. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(2):1988-1997.
- 11 李世密,魏雅洁,张晓健,等.秸秆类木质纤维素原料厌氧发酵产沼气研究[J].可再生能源,2008,26(1):50-53.  
LI Shimi, WEI Yajie, ZHANG Xiaojian, et al. Research on the biogas production from lignocellulosic material [J]. Renewable Energy Resources, 2008, 26(1):50-53. (in Chinese)
- 12 李道义.养殖废弃物干式厌氧发酵技术与装备研究[D].北京:中国农业大学,2012.  
LI Daoyi. Technical study and equipments development of dry anaerobic digestion of livestock wastes [D]. Beijing: China Agricultural University, 2012. (in Chinese)
- 13 WEN B T, YUAN X F, LI Q X, et al. Comparison and evaluation of concurrent saccharification and anaerobic digestion of Napier grass after pretreatment by three microbial consortia [J]. Bioresource Technology, 2015, 175:102-111.
- 14 陈广银,马慧娟,常志州,等.堆肥预处理温度控制促进麦秸厌氧发酵产沼气[J].农业工程学报,2013,29(23):179-185.  
CHEN Guangyin, MA Huijuan, CHANG Zhizhou, et al. Promotion of biogas production of wheat straw by controlling composting pretreatment temperature [J]. Transactions of the CSAE, 2013, 29(23):179-185. (in Chinese)
- 15 高白茹,常志州,叶小梅,等.堆肥预处理对稻秸厌氧发酵产气量的影响[J].农业工程学报,2010,26(5):251-256.  
GAO Bairu, CHANG Zhizhou, YE Xiaomei, et al. Effect of compost pre-treatment on biogas production from rice straw [J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(5):251-256. (in Chinese)
- 16 刘训涛,曹贺,陈国晶,等. TRIZ 理论及应用[M].北京:北京大学出版社,2011.
- 17 李文哲,丁清华,魏东辉,等.稻秸好氧厌氧两相发酵工艺与产气特性研究[J/OL].农业机械学报,2016,47(3):150-157. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20160322&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20160322&journal_id=jcsam). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.03.022.  
LI Wenzhe, DING Qinghua, WEI Donghui, et al. Aerobic and anaerobic two-phase fermentation process and biogas production characteristic of rice straw [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(3):150-157. (in Chinese)
- 18 国家环保局,《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].北京:环境科学出版社,1989.
- 19 李晶宇,李文哲,张影微,等.发酵原料混合比例对高固含量厌氧发酵的影响[J].东北农业大学学报,2014,45(11):101-107.  
LI Jingyu, LI Wenzhe, ZHANG Yingwei, et al. Effect of mixing ratios with different materials on high-concentration anaerobic fermentation [J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2014, 45(11):101-107. (in Chinese)
- 20 赵方圆,范宁杰,朱建春,等.纤维素高效降解菌 YN1 的筛选及其降解特性[J].微生物学通报,2010,37(4):496-502.  
ZHAO Fangyuan, FAN Ningjie, ZHU Jianchun, et al. Isolation and characterization of an efficient cellulose-decomposing strain YN1 [J]. Microbiology China, 2010, 37(4):496-502. (in Chinese)
- 21 SATHISH S, VIVEKANANDAN S. Parametric optimization for floating drum anaerobic bio-digester using response surface methodology and artificial neural network [J]. Alexandria Engineering Journal, 2016, 55(4):3297-3307.
- 22 GUNASEELAN V N. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks [J]. Biomass & Bioenergy, 2004, 26(4):389-399.
- 23 AKOBI C, YEO H, HAFEZ H, et al. Single-stage and two-stage anaerobic digestion of extruded lignocellulosic biomass [J]. Applied Energy, 2016, 184:548-559.
- 24 NOPHARATANA A, PULLAMMANAPPALLIL P C, CLARKE W P. Kinetics and dynamic modelling of batch anaerobic digestion of municipal solid waste in a stirred reactor [J]. Waste Management, 2007, 27(5):595-603.
- 25 野池达野.甲烷发酵[M].北京:化学工业出版社,2014.
- 26 贺琪,李国学,张亚宁,等.高温堆肥过程中的氮素损失及其变化规律[J].农业环境科学学报,2005,24(1):169-173.  
HE Qi, LI Guoxue, ZHANG Yaning, et al. N loss and its characteristics during high temperature composting [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2005, 24(1):169-173. (in Chinese)
- 27 YENIGÜN O, DEMIREL B. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: a review [J]. Process Biochemistry, 2013, 48(5-6):901-911.
- 28 CHEN X, ZHANG Y L, YU G, et al. Enhancing methane production from rice straw by extrusion pretreatment [J]. Applied Energy, 2014, 122(2):34-41.