

刘振英,江亚斌,冯 旸,等. 表征玉米秸秆厌氧发酵过程稳定性的关键指标探究[J]. 江苏农业科学,2018,46(6):220-223.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.06.057

# 表征玉米秸秆厌氧发酵过程稳定性的关键指标探究

刘振英,江亚斌,冯 旸,王 雯

(天津理工大学环境科学与安全工程学院,天津 300384)

**摘要:**以玉米秸秆为原料进行中温连续发酵,并利用相关性分析和主成分分析,研究指标间的相关性及其主要影响因素。结果表明,各监测指标之间均呈现一定的相关关系,其中挥发性脂肪酸和总无机碳酸盐的比值(VFA/TIC)与其他指标之间的相关性比较显著,是具有代表性的指标;VFA/TIC 与第一主成分(方差贡献率为 64.40%)的相关系数(0.96)最大,是最主要的影响因子,可以表征发酵过程的稳定性。通过分析指标之间的相关性,并结合主成分分析证明 VFA/TIC 是表征厌氧发酵过程稳定性的关键指标。

**关键词:**玉米秸秆;厌氧发酵;挥发性脂肪酸;总无机碳酸盐;关键指标;相关性分析;主成分分析;稳定性

**中图分类号:** X712;O212.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)06-0220-04

近年来,我国北方地区的雾霾天气明显增加,给人们健康造成极大威胁,秸秆焚烧作为造成雾霾天气的主要原因之一,受到了政府部门的严格控制<sup>[1]</sup>。我国是传统的农业大国,每年产生的农作物秸秆超过 7 亿 t,其中玉米秸秆高达 2.16 亿 t,所以对秸秆的资源化利用成为当前亟须解决的关键问题<sup>[2]</sup>。目前国内对于玉米秸秆的利用途径主要包括秸秆还田、畜牧饲料和工业原料等,但是利用率不高,大部分都被直接焚烧或废弃<sup>[3]</sup>。由于秸秆的有机质含量很高,通过厌氧发酵可以产生一种清洁的可再生能源——沼气,而且秸秆沼气化能量利用效率是直接燃烧的 1.2~1.9 倍,还可以避免直接焚烧造成的大气环境污染,减少雾霾的发生,因此可以将其作为理想的沼气工程原料<sup>[4]</sup>。

影响玉米秸秆厌氧发酵产沼气过程稳定性的因素很多,如温度、pH 值、挥发性脂肪酸及碱度等。其中,pH 值是厌氧发酵过程中一个重要控制指标,能够影响微生物的生长代

谢<sup>[5]</sup>。挥发性脂肪酸(volatile fatty acid,VFA)是厌氧发酵过程中重要的中间产物,VFA 的累积可能会引发体系的酸化,导致反应器失稳或者运行失败<sup>[6]</sup>。总无机碳酸盐(total inorganic carbonate,TIC)可以对反应体系内的酸性物质起缓冲作用,维持体系内部环境的稳定,是衡量体系缓冲能力的重要指标<sup>[7]</sup>。Jie 等研究不同 pH 值对污泥厌氧发酵过程中 VFA 质量分数的影响时发现,pH 值在 10 左右最有利于 VFA 的积累<sup>[8]</sup>;郑福生等分析了 TIC 对厌氧发酵体系的影响,认为 TIC 是厌氧反应器稳定运行的重要参数<sup>[9]</sup>;张彤等探究了鸡粪与秸秆混合厌氧发酵过程中 pH 值、VFA 及产气效果的关系,结果表明,pH 值与日产气量成正比,VFA 与日产气量成反比<sup>[10]</sup>;李雪等研究了不同秸秆厌氧发酵产沼气的效果,获得了不同秸秆的产气潜力<sup>[11]</sup>。但是目前鲜有对不同指标进行综合分析的研究报道,且单个指标分析不能表征各指标间的联系,易受原料、工艺及外部环境因素的影响,进而影响其指导实际工程的能力,削弱其代表性。因此,本研究以玉米秸秆为原料,模拟实际工程连续进料的方式进行厌氧发酵试验,通过对 pH 值、VFA、TIC、甲烷含量及日产气量等指标的测定及分析,研究指标间的相互关系及对过程稳定性的影响,以期获得发酵过程的关键性指标,从而为发酵工程提供一定的技术参考。

收稿日期:2016-11-07

基金项目:教育部人文社会科学研究项目(编号:11YJAZH025)。

作者简介:刘振英(1978—),女,河北故城人,博士,副教授,主要从事固体废弃物资源化利用技术研究。E-mail:seeseaivy@126.com。

[15] Liu L A, Chen H S, Cai P, et al. Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(2/3): 563-567.

[16] 单玉华,李昌贵,陈 晨,等. 施用秸秆对淹水土壤镉、铜溶出的影响[J]. 生态学杂志,2008,27(8):1362-1366.

[17] 陈京都,刘 萌,顾海燕,等. 不同土壤质地条件下麦秸、铅对镉在水稻-土壤系统中迁移的影响[J]. 农业环境科学学报,2011,30(7):1295-1299.

[18] 袁雪涛,谷海红,李富平,等. 施用玉米秸秆对铅锌尾矿速效养分和重金属活性的影响[J]. 环境科学与技术,2014,37(7):36-40.

[19] 张 晶,于玲玲,辛术贞,等. 根茬连续还田对镉污染农田土壤中镉赋存形态和生物有效性的影响[J]. 环境科学,2013,34(2):685-691.

[20] Lee S H, Kim E Y, Park H, et al. In situ stabilization of Arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products[J]. Geoderma, 2011, 161(1/2):1-7.

[21] Hale B, Evans L, Lambert R. Effects of cement or lime on Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn mobility in field-contaminated and aged soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 199/200:119-127.

[22] 陈 杰,张 晶,宋靖珂,等. 草木灰对单一及复合污染土壤中铜、铅和铬的钝化[J]. 西南农业学报,2016,29(8):1947-1951.

[23] 施培俊,王冠华,陈亚华,等. 原位化学钝化技术在重金属污染土壤修复中的研究进展[J]. 环境科学导刊,2016,35(增刊1):121-124.

[24] 王丹丹,林静雯,丁海涛,等. 牛粪生物炭对重金属镉污染土壤的钝化修复研究[J]. 环境工程,2016,34(12):183-187.

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用原料为玉米秸秆,取自山东省某地,经粉碎后长度 1~10 mm,接种液取自山东某大型沼气站运行稳定的发酵罐,进料以玉米秸秆、沼液或自来水按一定比例混合配制,其中原料、接种液及进料的总固体物质(TS)质量分数、挥发性固体(VS)占 TS 的质量分数如表 1 所示。

表 1 厌氧发酵原料的特性参数

原料	质量分数(%)	
	TS	VS
玉米秸秆	44.10±0.25	90.10±0.22
接种液	6.30±0.13	75.73±1.08
进料	14.00±0.23	85.80±0.75

1.2 试验方案设计

试验采用自制双层壁全混式厌氧反应器,容积 12 L,有效容积 10 L。采用连续搅拌,搅拌速率为 60 r/min,试验温度(通过双层壁间的甲基硅油、电热线及温控开关)控制在(38±0.5)℃。运行期间有机负荷(以 VS 计)为

4 g/(L·d),水力停留时间(HRT)设定为 30 d,定时进料、出料各 333 mL/d。

测定出料样品的 pH 值、VFA 和 TIC 的质量分数,其中 VFA、TIC 在反应器启动前期每天取样测定,反应器稳定运行后期改为每周一、三、五采样测定。pH 值、甲烷含量等指标每天定时测定,试验持续 48 d。

1.3 测定方法

pH 值采用 BPH-303 型 pH 计测定;VFA、TIC 质量分数采用德国的 Nordmann 联合滴定法测定<sup>[12]</sup>;甲烷含量:采用 Biogas 5000 型沼气成分分析仪测定;日产气量采用 LML-2 型湿式气体流量计测定。

2 结果与分析

2.1 pH 值、VFA 质量分数等指标变化情况

在试验过程中,为掌握反应器的运行状况,选取 pH 值、VFA 质量分数、TIC 质量分数、甲烷含量及日产气量等为日常监测指标,通过观察以上监测指标的变化规律,进而了解反应器的运行稳定性。试验期间指标的变化情况如图 1 所示。

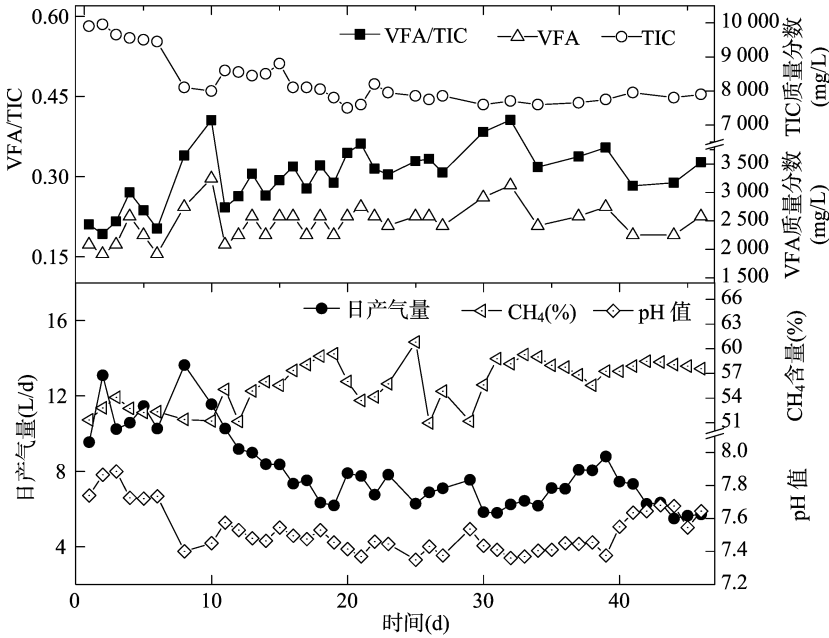


图1 厌氧发酵过程中指标的变化

由图 1 可知,在反应器启动初期,TIC 质量分数较高,VFA 质量分数较低,VFA/TIC 值在 0.2 左右。随着反应器的运行,进料的 TIC 质量分数低于出料的 TIC 质量分数,使得 TIC 质量分数逐渐下降,此时水解产酸菌逐渐适应新环境产酸量增加,VFA 质量分数逐渐上升,VFA/TIC 也逐渐上升到 0.41。试验中后期,反应器运行稳定,TIC 质量分数变化不大,VFA 质量分数也比较稳定,VFA/TIC 在 0.3~0.4 间波动。Raposo 等在研究向日葵油饼厌氧发酵与接种率的关系时发现,VFA/TIC 值小于 0.4 时,系统稳定性良好,系统具足够的缓冲能力;当 VFA/TIC 在 0.4(含)~0.7(含)时,系统具有一定的缓冲能力;当 VFA/TIC 0.7~0.8,系统接近酸化<sup>[13]</sup>。此次试验反应器整个运行过程中 VFA/TIC 的范围为 0.19~0.41,与 Annamaria 等研究报道的最适范围<sup>[14-15]</sup>也基本

相符。

为了利于反应器的快速启动,试验开始阶段以沼液为接种液,沼液本身具有一定的产气潜能,使得前期日产气量较高。反应器运行一段时间后,原接种液中的产气潜能基本消耗完,日产气量有所下降。产甲烷菌经过一段时间的调整,逐渐适应新环境,同时体系内可以被产甲烷菌利用的 VFA 质量分数逐渐上升,产甲烷效率提高,使得 CH<sub>4</sub> 含量逐渐上升。反应器运行中期 CH<sub>4</sub> 含量波动较大,这可能是因为反应体系内 VFA 质量分数较高,出现局部酸累积使产甲烷菌生长代谢受到抑制,导致 CH<sub>4</sub> 含量发生波动<sup>[16]</sup>。试验中后期,反应器运行稳定,CH<sub>4</sub> 含量维持在 58% 左右,日产气量为 6.0~8.0 L/d。pH 值在整个发酵过程中比较稳定,除了反应器启动前几天偏高大致在 7.8 左右,基本维持在 7.30~7.50 之

间,处于厌氧发酵微生物适宜的 pH(6.80~7.80)范围<sup>[17]</sup>。

2.2 pH 值、VFA 质量分数等指标相关性分析

为了研究发酵过程中各指标间可能存在的联系,利用 SPSS 19.0 软件对指标进行相关性分析,分析结果如表 2 所示。

由表 2 可知,VFA 质量分数与 TIC 质量分数及 pH 值在 0.01 显著水平下显著负相关,相关系数分别为 -0.595、-0.660。在体系中 VFA 质量分数和 TIC 质量分数存在一定的反应平衡,VFA 质量分数上升,消耗的 TIC 质量分数增加,TIC 质量分数下降;反之,VFA 质量分数下降,消耗的 TIC 质量分数减少,TIC 质量分数上升<sup>[18]</sup>。所以 VFA 质量分数和 TIC 质量分数存在负相关关系。pH 值与厌氧发酵液中 VFA 质量分数有显著关系,当反应体系中 VFA 质量分数上升时,体系内的酸度上升,使得 pH 值下降;当 VFA 质量分数下降时,体系内酸度下降,使得 pH 值上升<sup>[19~21]</sup>。邢杰等研究羊粪与麦秆不同配比中温厌氧发酵特性时,对 VFA 质量分数和 pH 值进行相关性分析,也得出 pH 值与 VFA 质量分数显著性负相关的结论<sup>[22]</sup>。

TIC 质量分数与 pH 值及日产气量在 0.01 水平下显著正相关,相关系数分别为 0.833 与 0.671。TIC 可以对 VFA 和其他酸性物质起缓冲作用<sup>[23]</sup>,在运行稳定的反应器中 TIC 质量分数远大于 VFA 和其他酸性物质的质量分数,所以 pH 值受 TIC 影响显著,与其有较弱的正相关性。此外,较高浓度的 TIC 可以为反应体系提供足够的缓冲能力,维持体系内部偏碱性的环境,促进产甲烷菌对 VFA 的利用<sup>[24]</sup>,使得 TIC 质量分数和日产气量正相关。

TIC 质量分数与 CH<sub>4</sub> 含量显著负相关,相关系数为 -0.537。高浓度的 TIC 会使反应体系内 pH 值偏高,从而影响产甲烷菌的活性,由于非产甲烷菌对 pH 值适应范围较大,受到的影响较小,可以继续产酸代谢生成 CO<sub>2</sub> 和有机酸等物质<sup>[25]</sup>,CO<sub>2</sub> 增加了日产气量,同时对产甲烷菌产生的 CH<sub>4</sub> 进行稀释,使 CH<sub>4</sub> 含量下降,这可能是造成 TIC 质量分数和 CH<sub>4</sub> 含量呈负相关的原因。结合 TIC 与 CH<sub>4</sub> 含量的负相关性及其与日产气量的正相关性可以推测,CH<sub>4</sub> 含量和日产气量可能存在一定的负相关性,这与表 2 里 CH<sub>4</sub> 含量和日产气量的负相关性相符。

VFA/TIC 与 VFA 质量分数在 0.01 水平下显著正相关、与 TIC 质量分数及 pH 值显著负相关,相关系数分别为 0.944、-0.818、-0.786。在反应体系内 TIC(约为 8 000 mg/L)的质量分数远大于 VFA(约 2 500 mg/L)的质量分数,主要在 7 500~9 000 mg/L 之间波动,变化范围一般小于 10%,VFA 质量分数主要在 2 000~3 000 mg/L 之间波动,变化范围在 20%左右,使得 VFA/TIC 的变化趋势受 VFA 质量分数的影响更显著,所以 VFA/TIC 与 VFA 质量分数的相关系数较大。pH 值是 VFA、TIC、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub> 等质量分数在体系中酸碱平衡和溶解平衡等综合作用的结果,在厌氧发酵过程中受 VFA 和 TIC 的影响较大<sup>[25]</sup>。当 VFA/TIC 值上升时,体系中的酸度相对增加,使 pH 值下降<sup>[26]</sup>;当 VFA/TIC 值下降时,体系中的酸度相对下降,pH 值上升<sup>[27]</sup>,且 VFA/TIC 与 VFA 质量分数的正相关性强于 TIC 质量分数的负相关性,所以 VFA/TIC 与 pH 值有较强的负相关性。

表 2 指标间 Pearson 相关性分析

指标	VFA 质量分数			TIC 质量分数		VFA/TIC		pH 值		CH <sub>4</sub> 含量		日产气量	
	相关系数	相关系数	P 值	相关系数	P 值	相关系数	P 值	相关系数	P 值	相关系数	P 值	相关系数	P 值
VFA 质量分数	1.000	-0.595**	0.000	0.944**	0.000	-0.660**	0.000	0.089	0.629	-0.217	0.232		
TIC 质量分数		1.000		-0.818**	0.000	0.833**	0.000	-0.537**	0.002	0.671**	0.000		
VFA/TIC				1.000		-0.786*	0.000	0.284	0.115	-0.421*	0.017		
pH 值						1.000		-0.327	0.068	0.435*	0.013		
CH <sub>4</sub> 含量								1.000		-0.717**	0.000		
日产气量										1.000			

注:\*\*、\*表示在 0.01、0.05 水平(双侧)上显著相关。

通过对以上指标的相关性分析可知,VFA/TIC 与 VFA 质量分数、TIC 质量分数及 pH 值相关性显著,是具有代表性的监测指标。其中,VFA/TIC 的值不仅可以反映厌氧发酵过程中 VFA 质量分数及 TIC 质量分数的变化情况,而且可以间接地判断 pH 值的变化规律,能够有效地表征体系内的酸碱平衡,进而表征系统运行的稳定状况,更能有效地评价发酵过程的稳定性。

2.3 主成分分析

为了探究发酵过程中的主要影响因子,利用 SPSS 19.0 软件,将已经进行完标准化处理的 6 个因子进行主成分分析,分析结果如表 3 所示。

由表 3 可知,前 2 个主成分所包含的信息量分别为 64.403%、22.929%,累积占总信息量的 87.332%>85.00%,基本保留了原来变量的信息,因此取前 2 个成分作为本研究的主成分。

由表 4 可知,主成分 1 的主要影响因子是 VFA/TIC 和

表 3 相关矩阵的特征值和方差贡献率

主成分	特征值	方差贡献率 (%)	累积方差贡献率 (%)
1	3.864	64.403	64.403
2	1.376	22.929	87.332
3	0.361	6.021	93.354
4	0.273	4.554	97.907
5	0.122	2.026	99.933
6	0.004	0.067	100.000

VFA 质量分数,其中 VFA/TIC 的相关系数(0.960)最大,为最主要的影响因子。第 1 个成分主要反映了与酸碱平衡相关的因子,其中 VFA/TIC 及 VFA 的载荷系数较大为正值,TIC 质量分数及 pH 值的载荷系数为负值,说明厌氧发酵体系的酸碱平衡受 VFA/TIC 和 VFA 质量分数影响较大,随着 VFA/TIC 及 VFA 质量分数的上升,TIC 质量分数及 pH 值会逐渐下降,这与实际情况相符。第 2 个成分主要反映了与沼

气相关的因子,其中  $\text{CH}_4$  含量和日产气量的载荷系数较大, $\text{CH}_4$  含量为负值,日产气量为正值,说明日产气量和  $\text{CH}_4$  含量存在负相关关系。由于主成分 1 主要表征的是与发酵体系酸碱平衡有关的监测因子,这些因子可以反映体系运行的稳定性,而 VFA/TIC 与主成分 1 的相关性最大,所以可以判断 VFA/TIC 是表征系统运行稳定性的最主要因子。

表 4 变量与主成分的相关性

变量	主成分 1	主成分 2
VFA/TIC	0.960	-0.210
VFA 质量分数	0.945	0.038
TIC 质量分数	-0.740	0.588
pH 值	-0.828	0.327
$\text{CH}_4$ 含量	0.068	-0.918
日产气量	-0.236	0.889

### 3 结论

在玉米秸秆连续厌氧发酵试验过程中,VFA/TIC 的值为 0.2~0.4,属于厌氧发酵适宜的范围。监测指标的相关性分析表明,VFA/TIC 与 VFA 质量分数、TIC 质量分数及 pH 值显著相关,可以有效地反映发酵体系的酸碱平衡,是发酵过程中最主要的监测指标。而主成分分析结果进一步表明,VFA/TIC 是反映厌氧发酵体系运行稳定性的最主要因子。结合相关性分析和主成分分析的结果可知,VFA/TIC 是表征厌氧发酵过程稳定性的关键指标。根据 VFA/TIC 的变化情况可以判断反应器运行的状况,避免发酵体系出现酸化,进而为沼气工程提供了一个重要的参考依据。

### 参考文献:

- [1]陈蒙蒙. 秸秆焚烧的法律规制[D]. 苏州:苏州大学,2014:3-10.
- [2]王艳芹,付龙云,杨光,等. 农村有机生活垃圾等混合物料厌氧发酵产沼气性能[J]. 农业资源与环境学报,2016,35(6):1173-1179.
- [3]楚莉莉,田孝鑫,杨改河. 不同生物预处理对玉米秸秆厌氧发酵产气特性的影响[J]. 东北农业大学学报,2014,45(4):118-122.
- [4]崔文文,梁军锋,杜连柱,等. 中国规模化秸秆沼气工程现状及存在的问题[J]. 中国农学通报,2013,29(11):121-125.
- [5]Dobre P, Nicolae F, Matei F. Main factors affecting biogas production—an overview[J]. Romanian Biotechnological Letters, 2014,19(3):9283-9296.
- [6]贺廷龄. 废水厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998:21-31.
- [7]郭建斌,董仁杰,程辉彩,等. 温度与有机负荷对猪粪厌氧发酵过程的影响[J]. 农业工程学报,2011,27(12):217-222.
- [8]Jie W G, Peng Y Z, Ren N Q, et al. Volatile fatty acids (VFAs) accumulation and microbial community structure of excess sludge (ES) at different pHs[J]. Bioresource Technology, 2014, 152: 124-129.
- [9]郑福生,郑淑文. 碱度对厌氧发酵体系的影响分析[J]. 中国高新技术企业,2008(10):65-67.
- [10]张彤,李伟,李文静,等. 粪秆结构配比厌氧发酵中 pH、VFA 与产气效果的关系[J]. 农业环境科学学报,2010,29

(12):2425-2430.

- [11]李雪,张欣,葛长明,等. 不同秸秆厌氧发酵产沼气潜力研究[J]. 江苏农业科学,2016,44(6):496-499.
- [12]Rieger C, Weiland P. Prozessstrategien frühzeitig erkennen[J]. Biogas Journal, 2006,4:18-20.
- [13]Raposo F, Borja R, Martin M A, et al. Influence of inoculum-substrate ratio on the anaerobic digestion of sunflower oil cake in batch mode: process stability and kinetic evaluation[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 149(1/2/3):70-77.
- [14]Costa A, Tangorra F M, Zaninelli M A, et al. Evaluating an e-nose ability to detect biogas plant efficiency: a case study[J]. Italian Journal of Animal Science, 2016,15(1):116-123.
- [15]马宗虎,冯小清,田立,等. 发酵浓度对餐厨垃圾厌氧消化特性的影响[J]. 中国沼气,2015,33(4):36-41.
- [16]Cabbai V, Bortoli N D, Goi D. Pilot plant experience on anaerobic co-digestion of source selected OFMSW and sewage sludge[J]. Waste Management, 2016,49:47-54.
- [17]Yang L L, Huang Y E, Zhao M X, et al. Enhancing biogas Generation performance from food wastes by high-solids thermophilic anaerobic digestion: effect of pH adjustment[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2015, 105: 153-159.
- [18]彭绪亚,贾传兴,潘坚,等. 餐厨垃圾单相厌氧消化系统酸化预警指标[J]. 土木建筑与环境工程,2011,33(4):146-150.
- [19]Zou S Z, Wang H, Wang X J, et al. Application of experimental design techniques in the optimization of the ultrasonic pretreatment time and enhancement of methane production in anaerobic co-digestion[J]. Applied Energy, 2016,179:191-202.
- [20]Zhang C S, Su H J, Baeyens J, et al. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014,38:383-392.
- [21]Kautar A, Carlos J G, Luis I R. Semi-continuous anaerobic co-digestion of sugar beet byproduct and pig manure: effect of the organic loading rate(OLR) on process performance[J]. Bioresource Technology, 2015,194:283-290.
- [22]邢杰,尹冬雪,翟宁宁,等. 羊粪与麦秆不同配比中温厌氧发酵特性[J]. 农业环境科学学报,2014,33(3):593-599.
- [23]Mendez-Acosta H O, Palacios-Ruiz B, Alcaraz-Gonzalez V, et al. A robust control scheme to improve the stability of anaerobic digestion processes[J]. Journal of Process Control, 2010,20(4):375-383.
- [24]Callaghan F J, Wase D A, Thayani K, et al. Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure[J]. Biomass and Bioenergy, 2002,22(1):71-77.
- [25]王凯军. 厌氧生物技术(Ⅰ)理论与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2014:55-62.
- [26]Zhang W Q, Wu S B, Guo J B, et al. Performance and kinetic evaluation of semi-continuously fed anaerobic digesters treating food waste: role of trace elements[J]. Bioresource Technology, 2015,178:297-305.
- [27]Pokoj T, Bulkowska K, Gusiati Z M, et al. Semi-continuous anaerobic digestion of different silage crops: VFAs formation, methane yield from fiber and non-fiber components and digestate composition[J]. Bioresource Technology, 2015,190:201-210.