

# TS对青贮玉米秸秆与牛粪混合消化产气特性影响

任海伟<sup>1,3</sup>, 姚兴泉<sup>1,2</sup>, 李金平<sup>1,3</sup>, 李志忠<sup>2</sup>, 王宇杰<sup>1,2</sup>, 张 东<sup>1,3</sup>

(1. 兰州理工大学西部能源与环境研究中心, 兰州 730050;

2. 兰州理工大学生命科学与工程学院, 兰州 730050; 3. 西北低碳城镇支撑技术协同创新中心, 兰州 730050)

**摘 要:** 为优化筛选青贮玉米秸秆与牛粪混合消化时的总固体浓度(TS),在37℃中温条件下,系统研究TS分别为10%、12%和14%时的产沼性能、发酵液性质以及秸秆消化前后的理化特征。结果表明:青贮玉米秸秆与牛粪在TS为12%时的混合发酵产气效果优于10%和14%时,该条件下秸秆中纤维素和半纤维素的降解率分别为17.05%和45.13%。秸秆发酵前后的微观形貌和纤维素结晶度分析发现,秸秆的木质纤维结构变化明显,纤维素结晶度减小,且TS为12%时秸秆消化降解最严重,结晶指数最小。总之,适宜青贮玉米秸秆与牛粪混合发酵的TS值为12%,且消化过程中半纤维素最易于分解,但木质素几乎不被降解。

**关键词:** 青贮秸秆; 厌氧消化; 总固体浓度; 化学组分; 结构特性

**中图分类号:** S216.4; TK6 **文献标识码:** A

## 0 引 言

作物秸秆是中国蕴藏量较为丰富的农业生物质资源,也是大中型沼气工程的重要原料;但因其季节性收获特点,需通过青贮等适宜贮存方式来保障秸秆的可持续供给。国外学者已广泛开展青贮作物用于沼气生产的研究,发现青贮能促进厌氧消化产沼效能的提升<sup>[1]</sup>。Herrmann等<sup>[2,3]</sup>研究青贮过程、添加剂和青贮周期对玉米、高粱、黑麦草、小黑麦等作物的产甲烷性能影响,认为青贮能使甲烷产量提高1%~18%(平均水平7%)。Herrmann等<sup>[4]</sup>还发现青贮能使海藻(草)的甲烷产量提高28%以上。Rincón等<sup>[5]</sup>研究发现不同收获时期的冬小麦青贮后沼气产量增加明显,且青贮25 d时沼气产量最高。中国研究虽起步相对较晚,但也有一些文献报道。文献[6]研究中国地区9种不同品种玉米的产气性能,认为全株玉米青贮后的甲烷产量明显高于鲜玉米株。夏益华等<sup>[7]</sup>发现水葫芦和稻秸混合青贮可提高甲烷浓度和累计甲烷产率。井良霄<sup>[8]</sup>和任海伟等<sup>[9]</sup>也证实青贮玉米秸秆的产沼能力优于鲜秸秆和干黄秸秆。

然而,由于青贮过程会产生小分子有机酸,且

秸秆呈酸性状态,质地结构和化学组分均发生变化,使其进入厌氧发酵系统后的酸化时间延长,影响产气效果<sup>[9,10]</sup>。与此同时,秸秆自身的高C/N比和营养不均衡等缺陷也影响产气性能。因此,为克服青贮秸秆单一发酵系统稳定性差等缺陷,调节底物C/N比和均衡营养结构,提高发酵缓冲能力,与畜禽粪便等高缓冲能物质进行混合消化是一种有效的改善途径<sup>[11,12]</sup>。目前有关青贮秸秆与牛粪混合发酵的研究报道还相对较少。

为筛选青贮玉米秸秆与牛粪的混合厌氧消化参数,本文通过考察总固体浓度(TS)对二者混合消化产气性能和消化液特性的影响,结合消化前后的秸秆化学组分和微观结构变化来筛选适宜TS,为青贮秸秆用于规模化沼气工程设计提供依据。

## 1 实 验

### 1.1 试验材料

鲜玉米秸秆取自甘肃省陇西县,玉米全株摘取玉米穗后获得鲜秸秆,切段为1~2 cm后立即进行实验室常规青贮,青贮周期为240 d。鲜牛粪,取自兰州市七里河区农户。接种沼液取自甘肃荷斯坦

收稿日期: 2016-05-11

基金项目: 国家自然科学基金(51666010); 中国博士后科学基金面上项目(2018M631217); 甘肃省自然科学基金(1606RJZA206; 17JR5RA117)

通信作者: 李金平(1977—), 男, 博士、教授、博士生导师, 主要从事先进可再生能源系统方面的研究。lijinping77@163.com

奶牛繁育示范中心的沼气工程(原料为牛粪及污水,CSTR 工艺厌氧发酵,发酵罐温度为中温),取回后加入新鲜牛粪(质量比 1:10)密封常温驯化 15 d 制得接种物。原料的特性参数如表 1 所示。

表 1 厌氧消化原料的特性参数

Table 1 Characteristic parameters of anaerobic digestion feedstock

原料	总固体 TS/%	挥发性固体 VS/%	碳氮比 C/N
青贮秸秆	19.82±0.01	14.88±0.00	32±0.05
牛粪	20.06±0.02	17.99±0.01	24±0.03
沼液接种物	2.09±0.00	1.07±0.00	—

## 1.2 主要仪器与设备

TDL-5-A 离心机(上海安亭科学仪器厂);UV-9200 紫外可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司);Biogas check 沼气分析仪(英国 Geotech 公司);JSM5600LV 扫描电镜(日本 JEOL 公司);D/MAX-2004 粉末 X 射线衍射仪(日本理学公司)。

## 1.3 厌氧消化试验设计

采用 1.5 L 发酵瓶进行批式厌氧消化,总填料质量为 1000 g。为提高池容产气效率,本研究采用高浓度发酵,设置 TS 分别为 10%(I 组)、12%(II 组)和 14%(III 组)3 个梯度<sup>[13]</sup>。牛粪和青贮玉米秸秆的 TS 混合比为 7:3<sup>[9]</sup>,具体底物添加量如表 2 所示,进料后补蒸馏水至 1000 g。空白组仅含牛粪和接种物,用于累计产气量的计算扣除。每个试验组 3 个重复,37 ℃中温发酵,每天摇瓶反应瓶 3~5 次,消化过程直至无气体产出为止。试验运行周期为 62 d。每天测定产气量和气体成分和,并间隔 4 d 采样分析发酵液,每次取样后补充相同体积沼液。

表 2 厌氧消化原料的添加方案

Table 2 Addition programme of anaerobic digestion feedstock

分组	总固体 浓度/%	青贮秸秆/g	牛粪/g	接种物/g
I	10	145.29	338.95	300
II	12	175.31	408.99	300
III	14	205.33	479.03	300

## 1.4 分析方法

中性洗涤纤维(neutral detergent fiber,NDF)、酸性洗涤纤维(acid detergent fiber,ADF)和酸性洗涤

木质素(acid detergent lignin,ADL)测定采用范式分析法。纤维素(cellulose,CL)和半纤维素(hemicellulose,HC)质量分数分别为 ADF-ADL 和 NDF-ADF;总固体(TS)和挥发性固体(volatil solids,VS)采用烘干法,其中总固体于 105 ℃烘烤 24 h,挥发性固体于 550 ℃灼烧 4 h;沼气成分采用 Biogas Check 测定;pH 值采用奥利龙 PHS3C 型 pH 计测定;挥发性脂肪酸(volatil fatty acids,VFAs)和化学需氧量(chemicals oxygen demand,COD)测定分别采用分光光度法和重铬酸钾法<sup>[14]</sup>;铵态氮(ammonia nitrogen,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)测定采用苯酚次氯酸钠比色法;微观形貌结构分析采用扫描电镜(scanning electron microscope,SEM)和 X-衍射(X-ray diffraction,XRD)。

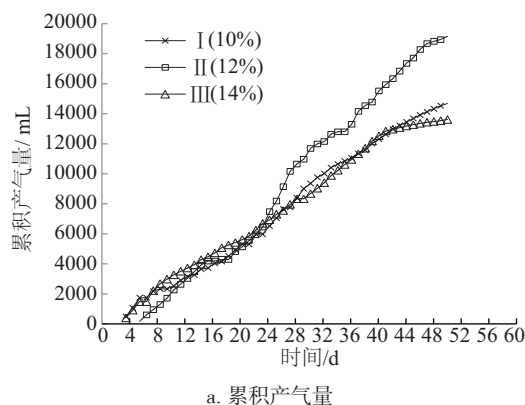
## 1.5 统计方法

试验数据采用 SPSS 软件处理,置信水平为 95%时, $P < 0.05$  说明数据在统计学上存在显著性差异。

# 2 结果与分析

## 2.1 TS 对消化产气特性的影响

由图 1 可知,整个发酵周期内 3 个试验组的累积产气量分别为 16438 mL(I 组)、20047 mL(II 组)、14633 mL(III 组),其中 II 组产气量最高,分别是 I 组和 III 组的 1.22 和 1.37 倍;II 组的累积甲烷产量也高达 8663 mL,远高于 I 组(5989 mL)和 III 组(5385 mL)。可见 TS 浓度过高反而会由于酸化水解过度、传热传质不均匀等因素而抑制产气效果。宋籽霖等<sup>[15]</sup>认为发酵料液浓度过低或过高均不利于提高产气量。另外,III 组的 pH 值在发酵中期长时间处于 6.5~6.6,略低于产甲烷菌适宜范围(6.8~7.2),抑制了产甲烷菌群活性。



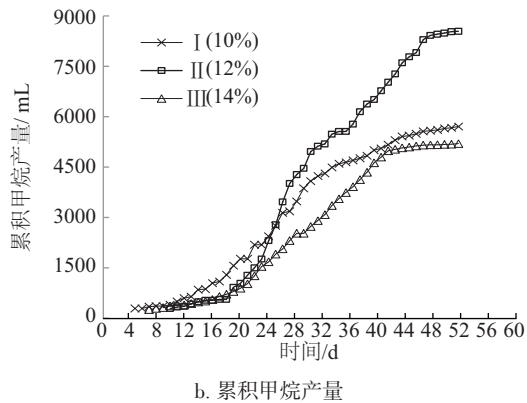


图1 厌氧消化过程中的累计产气量和累积甲烷产量变化  
Fig. 1 Accumulated biogas production and methane production during anaerobic co-digestion

表3结果显示,Ⅲ组的产气品质最差,Ⅱ组的TS产甲烷率和VS产甲烷率均显著高于Ⅰ组和Ⅲ组,Ⅱ组的平均甲烷含量和最高甲烷含量也优于其他两组。说明TS为12%时的产气效果和品质最佳,产气量也高于Kalamaras等<sup>[16]</sup>报道的水飞蓟与牛粪混合消化的产气量(192 mL/g VS),但低于玉米、刺棘蓟和高粱与牛粪混合消化的产气量(267、308和241 mL/g VS),这可能是由于发酵原料和发酵条件不同所致。

表3 TS对混合厌氧消化的产气特性比较

Table 3 Comparison of biogas-producing characteristics for different TS

试验组	I (TS10%)	II (TS12%)	III (TS14%)
日均产气量/mL	265.14 <sup>a</sup>	323.34 <sup>b</sup>	236.02 <sup>b</sup>
TS产气率/ mL·g <sup>-1</sup> TS	159.83 <sup>a</sup>	163.24 <sup>a</sup>	102.49 <sup>b</sup>
VS产气率/ mL·g <sup>-1</sup> VS	206.03 <sup>a</sup>	209.68 <sup>a</sup>	131.32 <sup>b</sup>
TS产甲烷率/ mL·g <sup>-1</sup> TS	58.23 <sup>a</sup>	70.54 <sup>b</sup>	37.72 <sup>c</sup>
VS产甲烷率/ mL·g <sup>-1</sup> VS	75.06 <sup>a</sup>	90.61 <sup>b</sup>	48.33 <sup>c</sup>
平均甲烷含量/%	36.43 <sup>a</sup>	43.21 <sup>b</sup>	36.80 <sup>a</sup>
最高甲烷含量/%	59.50 <sup>a</sup>	71.20 <sup>b</sup>	64.60 <sup>c</sup>

注:相同字母表示差异不显著( $P > 0.05$ );不同字母表示差异显著( $P > 0.05$ )。

## 2.2 TS对发酵液性质的影响

### 2.2.1 发酵液 pH 值的变化

如图2所示,3个试验组的pH值总体呈现“下降—上升—下降—平稳—上升”的W型趋势。具体地,发酵初期(0~10 d)pH值略有下降,因为玉米秸秆在青贮过程中会生成一定量的乳酸、乙酸等有机酸,进入消化体系后这些有机酸不断释放;同时,发酵性细菌、产氢产乙酸菌和同型产乙酸菌的联合作用使原料中有机质水解酸化,导致3个试验组在约10 d出现首次pH值小低谷(6.8~6.9)。发酵10~15 d期间pH值又逐步升至初始值7.5附近,这可能是由于前期产生的有机酸开始被恢复活性的产甲烷菌代谢利用所致,同时底物中内源性 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 以及底物分解释放的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 构成的缓冲体系也对pH值回升起到积极作用。消化反应15 d后pH值又开始下降,原因主要在于发酵前期水解后的有机物被产乙酸菌利用的速率大于乙酸被产甲烷菌利用的速率,导致有机酸累积。

发酵中期(15~45 d),3个试验组的pH值均在6.5~6.9范围波动,其中Ⅰ组pH值最高且最稳定,Ⅱ组次之,Ⅲ组最低(约6.5),尽管发酵液偏酸性,但产甲烷菌仍能适应环境并不断繁殖产气。一方面,产甲烷菌群不断代谢利用有机酸等中间产物生成甲烷,从而推动反应进行,并使得水解酸化反应和产甲烷反应处于平衡状态。另一方面,水解过程产生大量 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,当浓度达到一定值时存在 $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ 动态平衡,使pH值稳定在一定范围内。到发酵后期(45 d后),水解酸化生成的小分子中间产物无法满足活性依然较强的产甲烷菌群代谢消耗,致使pH值从7.0波动增至7.5。

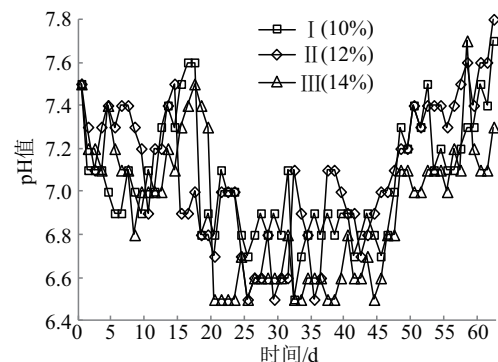


图2 混合厌氧消化过程中pH值的变化

Fig. 2 Changes of pH value during anaerobic co-digestion



### 2.2.2 挥发性脂肪酸(VFAs)质量浓度的变化

VFAs 是厌氧发酵产酸阶段的主要产物,是表征水解酸化程度的重要指标。由图 3 可知 3 个试验组的 VFAs 浓度均呈先升高后降低最后趋于平稳的趋势,这与厌氧发酵理论模型相吻合。发酵初期,消化体系中丰富的营养物质为代谢能力旺盛的产酸菌提供了生长繁殖机会,有机底物被充分酸化降解生成水溶性有机物,使产氢产酸菌的生长繁殖速度加快,VFAs 浓度不断增加并达到峰值。但 3 个试验组到达峰值所需的时间不同,Ⅱ组和Ⅲ组产酸持续时间较长,在 10 和 14 d 升至最高值,峰值分别为 42.23 和 46.35 g/L,而Ⅰ组于第 6 天达到小高峰 20.6 g/L。这主要与发酵底物浓度有关,TS 越高,可酸化降解的有机底物浓度越高,在相同接种量条件下产酸微生物繁殖越快,增值越多,使得高 TS 组的酸化时间较长,故Ⅲ组 VFAs 峰值高于Ⅱ组和Ⅰ组。另外,VFAs 浓度的升高往往伴随 pH 值的下降,这点在Ⅰ组和Ⅱ组中得到体现,但Ⅲ组 10~14 d 时的 pH 值和 VFAs 浓度均处于上升态势,这可能是因为当 VFAs 处于较高浓度时 pH 值对 VFA 浓度的变化变得不敏感<sup>[17]</sup>,而且发酵液的 pH 值变化还与  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NH}_3$ 、碱度、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}^+$  等因素有关。

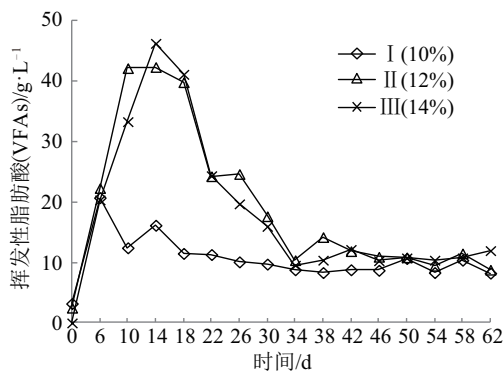


图3 混合厌氧消化过程中 VFAs 的变化

Fig. 3 Changes of VFAs during anaerobic co-digestion

发酵中后期,产氢产乙酸菌不断生长,利用 VFAs 产生乙酸、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  而使 VFAs 浓度降低,并形成低的氧化还原电位,促进产甲烷菌生长。一段时间后,产氢产乙酸菌和产甲烷菌菌群数量占优,大量利用 VFAs 转化生成甲烷和  $\text{CO}_2$ 。其中,Ⅱ组和Ⅲ组的 VFAs 浓度下降较快,说明该阶段体系中的产甲烷菌活性较强;而低 TS 时的甲烷菌群活性恢复相对滞后,VFAs 浓度下降较慢。35 d 后,产甲烷菌大量繁殖并达到产酸与产甲烷平衡,

这与文献[18]研究结果一致。

### 2.2.3 化学需氧量(COD)质量浓度变化

COD 是表征发酵液中有机物质含量多寡的重要指标,COD 浓度越高,发酵液中小分子有机物质浓度越高。如图 4 所示 3 个试验组的 COD 浓度均随消化反应的进行呈先增后减趋势;TS 越高,COD 浓度升高的速度越快,峰值越高。Ⅱ组和Ⅲ组的 COD 浓度在第 10 天达到最高值,分别为 75.38 和 62.94 g/L,但Ⅰ组增速较慢,第 14 天达到最高值 (30.07 g/L),且峰值远小于Ⅱ组和Ⅲ组。因为一方面,TS 越高意味着可消化利用的底物越多,有更多的有机物被厌氧微生物菌群分解为产甲烷菌能代谢利用的小分子物质。另一方面,酸化水解阶段有机质的溶出产生速率大于其消耗速率,也会使 COD 浓度上升;当反应转入产甲烷阶段时 COD 浓度开始下降。

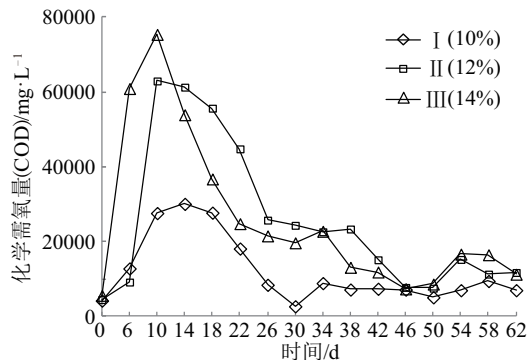


图4 混合厌氧消化过程中 COD 的变化

Fig. 4 Changes of COD during anaerobic co-digestion

### 2.2.4 铵态氮( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )质量浓度的变化

原料中含氮化合物消化产生的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,一方面为厌氧微生物生长代谢提供氮源,另一方面当浓度过高时,会对消化进程产生抑制。

由图 5 可知,3 个试验组的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度均呈“上升—下降—上升—稳定”的变化趋势。发酵初期,原料中含氮有机物水解导致  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度增加,且 TS 越高产生  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的速度越快。Ⅰ组的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度增速最低,Ⅱ组和Ⅲ组增速较快,三者分别在 22、14 和 10 d 达到首次高峰,峰值分别为 934.89、1485.95 和 1288.10 mg/L,说明  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度的升高速率与 TS 有关。随着反应进行,由于产甲烷菌以  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  作为生长代谢所需氮源大量消耗导致其浓度逐渐下降。当产甲烷菌繁殖到稳定期后,

对氮源需求减少,而此时底物中的含氮有机物水解反应仍在进行,因此发酵后期的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度再次升高,此时 I 和 III 组的第 2 个峰值高于第 1 个,而 II 组则相反。这可能是因为 TS 影响微生物数量和活性,适宜 TS 有利于微生物数量的充分增殖,使发酵后期微生物对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的消耗仍较高,而过高或过低的 TS 会因传质阻力或营养不足导致微生物数量较少和活性较低,氮源消耗不旺盛。另一方面,III 组自身较高的底物浓度也加剧了  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  累积,使该组第 2 个峰值高于第 I 和 II 组。反应至发酵末期,营养物质消耗减少,使厌氧微生物菌群增长遇到上升瓶颈, $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的产生或消耗趋于稳定。

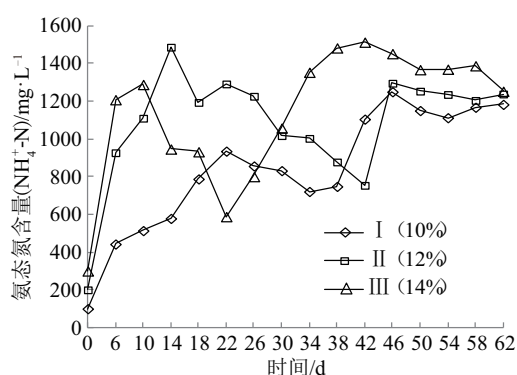


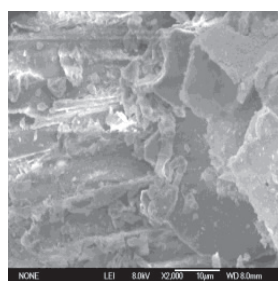
图5 混合厌氧消化过程中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的变化

Fig. 5 Changes of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  during anaerobic co-digestion

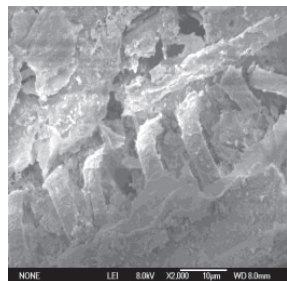
## 2.3 青贮秸秆厌氧消化前后的理化特征分析

### 2.3.1 扫描电镜(SEM)分析

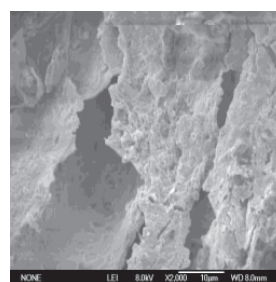
由图 6 可知,青贮玉米秸秆的木质纤维结构较为紧密(图 6a)。厌氧发酵后,秸秆残渣中木质化程度较高的薄壁组织骨架裸露,纤维素和半纤维素降解移位后的残留孔洞清晰可见。对比图 6b~图 6d 发现,II 组的木质纤维结构分解最为严重,即使难降解的木质化薄壁组织也被部分溶解,而 I 组和 III 组的骨架较为完整,这与李继红等<sup>[19]</sup>的报道结果一致。



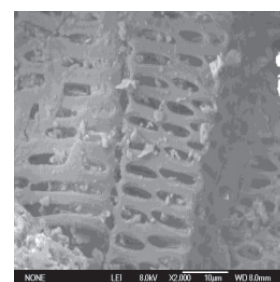
a. 青贮秸秆 (MSS)



b. I 组消化后秸秆



c. II 组消化后秸秆



d. III 组消化后秸秆

图6 混合厌氧消化前后的青贮秸秆

扫描电镜对比图( $\times 2000$ )

Fig. 6 Scanning electron microscope (SEM) comparison of maize straw silages (MSS) before and after anaerobic co-digestion

### 2.3.2 X-衍射(XRD)分析

秸秆中纤维素分子内及分子间的强大氢键网络使其具有高度规则的结晶结构,这种结构变化一定程度上可反映其生物降解利用程度。由图 7 可知,青贮秸秆厌氧消化前后的晶型结构相似,在  $2\theta = 22^\circ$  附近均存在一极大衍射峰(002 晶面),但消化后秸秆残渣的衍射峰强度有所增强,峰形变尖锐。根据 Segal 公式计算结晶度指数 ( $CrI$ ),青贮秸秆的  $CrI$  为 0.43,厌氧消化后各试验组  $CrI$  均有不同程度地下降,其中 II 组  $CrI$  最小为 0.36, I 组为 0.39, III 组为 0.41。 $CrI$  的高低反应了结晶区所占比例的大小。由此可见,厌氧消化反应引起了青贮秸秆中纤维素非结晶区的降解和结晶区的部分降解,使其结晶区比例下降,结晶度减小。

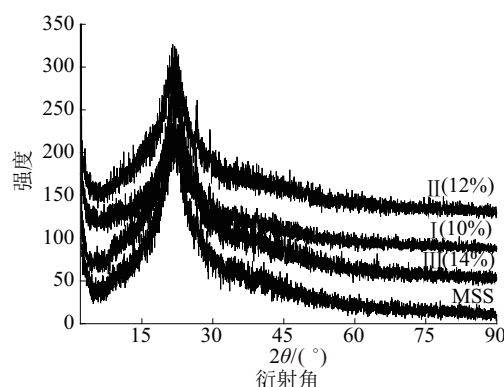


图7 MSS消化前后的X衍射(XRD)对比

Fig. 7 X-ray diffraction comparison of maize straw silages (MSS) before and after anaerobic digestion

### 2.3.3 木质纤维组分分析

如图 8 所示,在不同 TS 条件下,青贮玉米秸秆厌氧消化后的木质纤维素组分均发生不同程度的

分解。发酵结束时, I、II 和 III 这 3 个试验组的纤维素含量分别减小 27.31%、17.05% 和 9.64%, 半纤维素含量分别下降 49.77%、45.13% 和 39.76%, 秸秆中纤维素和半纤维被厌氧微生物菌群分解利用。但木质素含量变化均不显著, 与发酵前相比, I 组和 II 组分别下降 4.50% 和 4.96%, III 组则微幅上升 2.02%, 说明木质素很难被厌氧微生物分解利用。由此可见, 消化过程中青贮秸秆的半纤维素降解率高于纤维素, 木质素几乎不发生分解。这与彭书传等<sup>[20]</sup>研究结果一致。

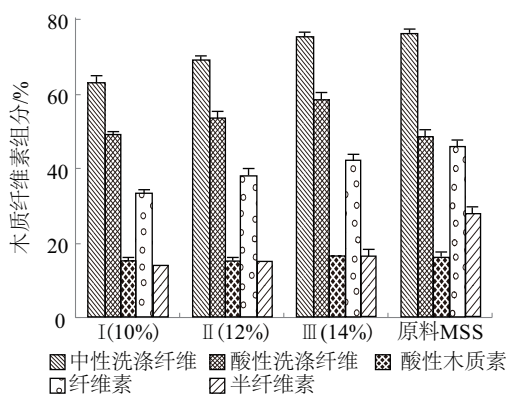


图8 厌氧消化前后的木质纤维素组分比较

Fig. 8 Comparison of lignocellulose content before and after anaerobic co-digestion

### 3 讨论与结论

中国秸秆沼气工程一般采用高或近高浓度的湿式发酵工艺(TS 为 6%~10%), 这种低 TS 发酵工艺存在容积产气率低、需水量和沼液排放量大等问题, 而高 TS 工艺会造成 VFAs、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  等中间产物的积累, 导致发酵运行不稳定, 产气效率低。因此, TS 是影响秸秆沼气工程产气率的重要因素之一。本研究中, TS 为 14% 的累计产气量、累计甲烷产量等产气特性参数均低于 I 组(TS=10%)和 II 组(TS=12%)。说明 TS 与总产气量不一定呈正相关关系, 与发酵原料本身也有关联。原料不同, 能够发挥其产气潜力的最优 TS 也不同。再者, III 组的投料量最高, 原料不易分解, 且有机酸容易累积, 不利于产甲烷菌的生长, 总产气量最低; 但仍能够利用累积的有机酸产气, 说明产甲烷菌能够适应微酸环境, 而且消化体系中牛粪的添加也具有调节 C/N 比、均衡营养结构、避免酸化、提高系统缓冲能力和稳定

性等作用, 使 3 个试验组的 C/N 比均符合最适范围(20~30)。另一方面, 消化液中 VFAs 和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  等弱酸弱碱物质共同影响发酵 pH 变化, 并决定沼气产量和品质<sup>[21]</sup>。试验中, TS 为 12% 的试验组产气效果良好, 得益于消化系统中均衡的营养物质、pH 值以及适宜的 VFAs 和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度。但由于试验接种比例偏低(30%), 使发酵系统存在一定程度的抑制型稳态, 进而导致产气效果低于崔宪等研究结果<sup>[22]</sup>。

就木质纤维结构而言, 秸秆中的木质素与纤维素、半纤维素结合在一起形成了木质素-碳水化合物联合体。木质素形成的物理性屏障阻碍了纤维素和半纤维素等易生物降解部分与厌氧微生物和酶的接触机会, 造成结构性抑制<sup>[23]</sup>。试验中, 半纤维素被厌氧微生物菌群优先降解利用, 纤维素因其高结晶度、被木质素屏障等因素降解率偏低, 木质素几乎不发生分解。结合 SEM 和 XRD 谱图, 青贮玉米秸秆经厌氧消化后的木质纤维表观结构发生明显变化, 高度结晶的纤维素结晶区也发生降解。

综上, 通过厌氧发酵过程的系统分析, 证实青贮玉米秸秆与牛粪混合消化的适宜总固形物浓度(TS)为 12%, 该条件下的产气性能良好。

### [参考文献]

- [1] Kafle G K, Kim S H. Effects of chemical compositions and ensiling on the biogas productivity and degradation rates of agricultural and food processing by-products[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 142(8): 553—561.
- [2] Herrmann C, Heiermann M, Idler C. Effects of ensiling, silage additives and storage period on methane formation of biogas crops [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(8): 5153—5161.
- [3] Herrmann C, Heiermann M, Idler C, et al. Particle size reduction during harvesting of crop feedstock for biogas production I: Effects on ensiling process and methane yields[J]. *Bioenergy Research*, 2012, 5(4): 926—936.
- [4] Herrmann C, Fitzgerald J, O'Shea R, et al. Ensiling of seaweed for a seaweed biofuel industry [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 196(12): 301—313.
- [5] Rincón B, Banks C J, Heaven S. Biochemical methane potential of winter wheat (*Triticum aestivum*L.): Influence of growth stage and storage practice [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(21): 8179—8184.



- [6] Gao Ruifang, Yuan Xufeng, Zhu Wanbin, et al. Methane yield through anaerobic digestion for various maize varieties in China [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118(8): 611—614.
- [7] 夏益华. 预处理对水葫芦和稻秸厌氧消化产沼气性能的影响研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [7] Xia Yihua. Effect of pretreatments of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and rice straw on biogas production via anaerobic digestion [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [8] 井良霄. 干青玉米秸秆厌氧发酵特性与优化工艺研究 [D]. 杨 凌: 西北农林科技大学, 2013.
- [8] Jing Liangxiao. Study on anaerobic digestion properties and process technology optimization of corn stalks [D]. Yangling: Northwest A & F University, 2013.
- [9] 任海伟, 姚兴泉, 李金平, 等. 玉米秸秆储存方式对其与牛粪混合厌氧消化特性的影响[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(18): 213—222.
- [9] Ren Haiwei, Yao Xingquan, Li Jinping, et al. Effect of maize straw storage practice on biogas production performance during anaerobic co-digestion with cattle manure [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2014, 30(18): 213—222.
- [10] 段 娜, 林 聪, 韩 芳, 等. 不同预处理方式对秸秆厌氧消化特性的影响[J]. *太阳能学报*, 2014, 35(12): 2582—2587.
- [10] Duan Na, Lin Cong, Han Fang, et al. Effect of pretreatment methods on biogas production for straw anaerobic digestion [J]. *Acta Energetica Sinica*, 2014, 35(12): 2582—2587.
- [11] Cigdem Y G, Izzet O. Effect of maize silage addition on biomethane recovery from mesophilicco- digestion of chicken and cattle manure to suppress ammonia inhibition [J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 71(1): 92—100.
- [12] Hamelin L, Naroznova I, Wenzel H. Environmental consequences of different carbon alternatives for increased manure-based biogas [J]. *Applied Energy*, 2014, 114(2): 774—782.
- [13] 杜 静, 陈广银, 叶小梅, 等. 秸秆与游离发酵液接触比例对产沼气特性的影响[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(3): 811—816.
- [13] Du Jing, Chen Guangyin, Ye Xiaomei, et al. Effects of contact ratio of straw and free fermentation liquid on characteristics of anaerobic fermentation [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(3): 811—816.
- [14] 刘士清, 张无敌, 尹 芳, 等. 沼气发酵实验教程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [15] 宋籽霖, 李铁冰, 杨改河, 等. 温度及总固体浓度对粪秆混合发酵产气特性的影响[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(7): 260—265.
- [15] Song Zilin, Li Yibing, Yang Gaihe, et al. Effect of total solid concentration and temperature on biogas yields of mixture of chicken manure and corn straw [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2010, 26(7): 260—265.
- [16] Kalamaras S D, Kotsopoulos T A. Anaerobic co-digestion of cattle manure and alternative crops for the substitution of maize in South Europe [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 172(2): 68—75.
- [17] 郭汝阳, 陈云敏, 李育超, 等. 考虑pH值和挥发性脂肪酸影响的填埋城市固废厌氧降解模型[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(1): 147—156.
- [17] Guo Ruyang, Chen Yunmin, Li Yuchao, et al. An anaerobic degradation model for landfilled municipal solid wastes considering effects of pH and VFA [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(1): 147—156.
- [18] Wu Guangxue, Healy M G, Zhan Xinmin. Effect of the solid content on anaerobic digestion of meat and bone meal [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(19): 4326—4331.
- [19] 李继红, 杨世关, 郑 正, 等. 互花米草中温厌氧发酵木质纤维结构的变化[J]. *农业工程学报*, 2009, 25(2): 199—203.
- [19] Li Jihong, Yang Shiguan, Zheng Zheng, et al. Effect of anaerobic fermentation of *Spartina alterniflora* under mesophilic conditions on the changes of lignocellulosic structure [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2009, 25(2): 199—203.
- [20] 彭书传, 侯成虎, 王 进, 等. 玉米秸秆与巢湖蓝藻混合厌氧发酵的产沼气性能[J]. *农业工程学报*, 2012, 28(15): 173—178.
- [20] Peng Shuchuan, Hou Chenghu, Wang Jin, et al. Performance of anaerobic co-digestion of corn straw and algae biomass from lake Chaohu [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2012, 28(15): 173—178.
- [21] Wang Ming, Sun Xiangli, Li Pengfei, et al. A novel alternate feeding mode for semi-continuous anaerobic co-digestion of food waste with chicken manure [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 164(7): 309—314.

- [22] 崔 宪, 郭建斌, 温啸宇, 等. 湿贮存对玉米秸秆厌氧消化性能的影响[J]. 中国沼气, 2018, 36(3): 27—32.
- [22] Cui Xian, Guo Jianbin, Wen Xiaoyu, et al. Effect of wet-storage of corn straw on its anaerobic fermentation [J]. China Biogas, 2018, 36(3): 27—32.
- [23] 朱银萍, 余 强, 袁振宏, 等. 微波水热处理提高玉米芯总糖收率的研究[J]. 太阳能学报, 2018, 39(7): 1924—1929.
- [23] Zhu Yinping, Yu Qiang, Yuan Zhenhong, et al. Microwave-hydrothermal pretreatment of corncob to enhance its total sugar recovery[J]. Acta Energeticae Solaris Sinica, 2018, 39(7): 1924—1929.

## EFFECT OF TOTAL SOLID CONCENTRATION ON BIOGAS PRODUCTION PERFORMANCE DURING ANAEROBIC CO-DIGESTION OF MAIZE SILAGES AND CATTLE MANURE

Ren Haiwei<sup>1,3</sup>, Yao Xingquan<sup>1,2</sup>, Li Jinping<sup>1,3</sup>, Li Zhizhong<sup>2</sup>, Wang Yujie<sup>1,2</sup>, Zhang Dong<sup>1,3</sup>

(1. Western China Energy & Environment Research Center, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. School of Life Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

3. China Northwestern Collaborative Innovation Center of Low-carbon Urbanization Technologies, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** This study aimed to investigate fermentation parameters through anaerobic co-digestion of maize straw silage (MSS) and cattle manure with different initial total solids concentrations (TS) of 10%, 12% and 14%. The experiment was carried out in 1.5 L batch digesters at mesophilic temperature (37 °C) to evaluate the effects of different TS on anaerobic co-digestion process. The results show that the biogas production performance were better than other two groups when the TS was 12%. Under this condition, the degradation efficiencies of cellulose and hemicelluloses were 17.05% and 45.13% respectively. To analyze the micromorphology change of before and after straw fermentation and the crystallinity of cellulose is found that wood fiber structure of straw has very big change but the crystallinity of cellulose is reduced. Also, the digestion and degradation of straw with the TS of 12% was most complete and had lowest crystallization index. In conclusion, the anaerobic digestion process was favored when the TS was 12% in which hemicellulose is the easiest to decompose but lignin is degraded hardly.

**Keywords:** straw silages; anaerobic digestion; total solid concentration (TS); chemical composition; structural properties