

# 基于产甲烷潜力和基质降解动力学的沼气发酵物料评估

李超<sup>1,2</sup>, 刘刚金<sup>1,2</sup>, 刘静溪<sup>2</sup>, 陈柳萌<sup>3</sup>, 张诚<sup>3</sup>, 董泰丽<sup>4</sup>, 邓良伟<sup>1</sup>

(1.农业部农村可再生能源开发利用重点实验室, 成都 610041; 2.碧普华瑞环境技术(北京)有限公司, 北京 100012;  
3.江西省农业科学院农业应用微生物研究所, 南昌 330200; 4.山东民和生物科技有限公司, 蓬莱 265600)

**摘要:**为使大型沼气工程发酵物料的评估规范化、科学化、高效化, 该文根据物料产甲烷潜力试验得到的物料产气和降解动态情况, 利用 First-order、Modified First-order 和 Gompertz 模型分析和拟合了物料的产甲烷潜力(biochemical methane potential, BMP), 降解动力学参数, 提出了物料评估初步指标方法。Gompertz 模型对筛选物料的产甲烷潜力曲线的拟合显示出较高的准确性, 拟合的甲烷潜力值与试验值较为接近。BMP<sub>1%</sub> (单日产气量达累积产气量的 1%时的累积产气量) 作为物料产甲烷潜力的定量判断指标时, 累积产甲烷量达到试验结束时累积产甲烷量的 90%以上, 并且 BMP 试验时间缩短了 27.94%~70.58%。筛选的物料中, 小麦秸秆, 玉米茎、叶, 干、鲜苜蓿, 鸡粪水解液, 大、小死鸡以及餐厨垃圾的产甲烷潜力(以 BMP<sub>1%</sub>计)分别为 220.49、241.01、262.10、310.84、305.80、508.41、520.90、630.7、618.05 mL/g。动力学参数显示, 9 种物料中: 纤维素类物料(除玉米茎和小麦秸秆)、鸡粪和脱油餐厨属于易降解物料, 大、小死鸡属于降解缓慢的物料。标准化物料产甲烷潜力和物料间产甲烷动力学参数对比, 提高了沼气工程筛选物料的评估的效率。

**关键词:** 沼气; 发酵; 动力学; 产甲烷潜力; 物料评估

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.24.040

中图分类号: S216.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2015)-24-0262-07

李超, 刘刚金, 刘静溪, 陈柳萌, 张诚, 董泰丽, 邓良伟. 基于产甲烷潜力和基质降解动力学的沼气发酵物料评估[J]. 农业工程学报, 2015, 31(24): 262-268. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.24.040 <http://www.tcsae.org>

Li Chao, Liu Gangjin, Liu Jingxi, Chen Liუმeng, Zhang Cheng, Dong Taili, Deng Liangwei. Organic substrates evaluation based on biochemical methane potential and degradation kinetic[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(24): 262-268. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.24.040 <http://www.tcsae.org>

## 0 引言

近年, 生物质沼气因环保、多效、便于运输使用的独特优势得到逐步的认识, 并且生物质沼气已在欧盟产业化。作为循环经济的一个重要手段, 大力发展沼气产业, 可使沼气成为主要的石油替代品<sup>[1]</sup>。然而, 要促进中国沼气技术发展还存在一些问题尚待解决。

其中, 限制中国大型沼气工程发展的一个主要原因是大型沼气工厂常常面临物料不足、物料来源不稳定、很难长期靠供给单一发酵物料来维持工程的正常运行<sup>[2]</sup>。因此筛选潜在发酵物料, 增加物料来源, 保证充足有效的发酵物料供应是促进中国沼气产业发展的一个重要举措。物料筛选除了考虑物料获取成本外, 主要考虑问题是物料本身的沼气发酵特性, 这是物料筛选过程中十分重要的参数, 其关系到工程运行效率。近年来, 基于原料本身特性筛选沼气发酵物料的研究大多集中在分析原料的 C/N 比、多原料混合比等条件下物料产甲烷潜力

(biochemical methane potential, BMP)<sup>[3-5]</sup>, 而忽视了供筛选物料的单降解动力学特性与产甲烷潜力特性。BMP 试验可提供基本的物料降解动力学参数, 对发酵物料筛选具有重要的指导意义, 也是计算原料经济价值和工艺设计的一个重要参数<sup>[6]</sup>。但是对于 BMP 试验, 国际上尚缺乏统一的标准和认识, 产甲烷潜力评估体系不完整, 传统物料产甲烷潜力测试方法的评估结果准确性较差。同时, 国内多数大中型沼气工程对发酵物料筛选过程不够重视, 缺乏规范、科学和有效的评估方法。

文章采用自动甲烷潜力测试系统 (AMPTS II) 对国内大型沼气工厂预选物料进行 BMP 分析, 同时, 采用 3 种数学模型对物料产甲烷曲线进行拟合, 分析各物料降解动力学参数。从物料的产甲烷潜力测试中得到的产气和降解动态情况研究发酵物料筛选初步方法, 以期为大中型沼气工程物料高效筛选评估起到指导作用。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验原料

试验中所选物料分为 3 类: 1) 富含油脂蛋白质类, 包括餐厨垃圾, 大、小死鸡。餐厨垃圾取自江西省新余市新余学院二食堂, 由早、中、晚 3 餐残余物混合组成, 餐厨中油的质量分数为 5%左右, 主要成分为米饭(约占 50%)、面食(约 8%)及蔬菜(约占 25%), 挑出大块杂质后经绞碎, 保存在-20℃冰箱待用。大、小死鸡取自

收稿日期: 2015-07-08 修订日期: 2015-11-20

基金项目: 科技部中小企业发展专项资金中欧国际合作项目 (SQ2013ZOC500005); 农业部农村可再生能源开发利用重点实验室开放基金 (2015014); 国家科技支撑计划项目 (2014BAD24B01)

作者简介: 李超, 男, 湖南华容人, 讲师, 主要研究方向为沼气工程效率优化, 芒属能源作物预处理与转化利用。北京 碧普华瑞环境技术(北京)有限公司, 100012。Email: chao.li@lusem.se

山东蓬莱民和牧业养殖场，其中大死鸡为生长期大于 10 d 的死鸡（以下统称大死鸡），小死鸡为生长期小于 10 d 死鸡苗（以下统称小死鸡），大、小死鸡均经过标准消毒程序（农医发（2013）34 号《病死动物无害化处理技术规范》）处理后用粉碎机打成肉酱；2）畜禽粪便类，本试验中畜禽粪便物料为鸡粪粪污，取自于山东蓬莱民和沼气工厂中鸡粪和鸡场废水混合后经水解 3 d 后的水解液（鸡粪水解液）；3）纤维素类，包括苜蓿草、玉米秸秆、小麦秸秆。苜蓿草、玉米秸秆、小麦秸秆取自民和沼气厂内空地种植的作物。玉米秸秆经收割后将叶、茎分离，并分别用于产

甲烷潜力测试。由于苜蓿草的茎叶较细，难以分开，因而未分开测试其茎叶的产甲烷潜力。苜蓿草，小麦秸秆和玉米秸秆均被剪至 5 mm 左右长度后用于试验。

试验用接种污泥取自民和沼气工程二级反应罐出料，接种泥在中温（37℃）厌氧条件下培养 5 d 以减小背景产甲烷量。其 pH 值为 7.6，碱度为 141.3 g/L。物料和接种泥的固体含量（TS），挥发性固体含量（VS），以及各自湿质量添加量见表 1。试验过程中接种污泥和原料的添加比例为 2（以挥发性固体为基准）即：接种泥 VS 含量/物料 VS 含量=2，接种物和物料质量共 400 g。

表 1 沼气发酵物料及接种污泥的 TS 和 VS  
Table 1 TS and VS of inoculum and substrates

物料种类 Types of substrate	总固体 TS /%	挥发性固体 VS /%	接种污泥添加量 Added inoculum/g	物料添加量 Added substrate/g	污泥 VS 添加含量 Added inoculum VS/g	物料 VS 添加含量 Added substrate VS/g
接种污泥 Inoculum	2.62±0.51	1.36±0.77	400	0	5.44	0
玉米茎 Maize stalk	25.90±0.53	23.90±0.53	388.93	11.07	5.29	2.65
玉米叶 Maize leaf	16.10±0.41	15.40±0.42	383.08	16.92	5.21	2.61
鲜苜蓿 Fresh alfalfa	30.99±0.76	28.01±1.26	390.52	9.48	5.31	2.66
干苜蓿 Dry alfalfa	87.25±0.59	78.15±0.93	396.55	3.45	5.39	2.70
小麦秸秆 Wheat straw	91.43±2.82	91.05±1.48	397.03	2.97	5.40	2.70
餐厨 Food waste	10.19±0.75	8.91±0.78	371.64	28.36	5.05	2.53
小死鸡 Dead chick	29.56±1.83	27.62±3.15	390.39	9.61	5.31	2.65
大死鸡 Dead chicken	32.69±1.67	28.91±2.94	390.81	9.19	5.32	2.66
鸡粪水解液 Hydrolyzed chicken manure	4.26±0.38	2.87±0.62	323.38	76.62	4.40	2.20

1.2 试验仪器

本试验采用瑞典 Bioprocess Control AB 公司开发的自动产甲烷潜力分析测试系统（AMPTS II）对各物料进行产甲烷潜力试验。AMPTS II 分为 A（发酵瓶），B（酸性气体吸附），C（甲烷气体计量）3 个单元。A 单元每个发酵瓶配有可调转速及搅拌频率的机械搅拌系统，B 单元配有 3 mol/L 氢氧化钠溶液以吸附沼气中的酸性气体，C 单元为甲烷气体计量系统，内置模型和算法结合温度、压力传感器弱化了水蒸气和发酵瓶中高估气体的量对实际产甲烷量的影响，最终记录的甲烷气体数值为转换后的标准状况下（0℃，101.3 kPa）体积<sup>[7]</sup>。试验温度为 37℃，持续时间的长短为 30~68 d 不等。

1.3 分析方法

物料筛选过程主要考虑的问题是物料的产甲烷潜力和降解动态特性（图 1）。因而本文基于物料这 2 个特性进行了讨论。

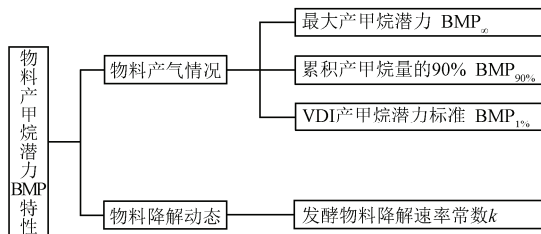


图 1 大型沼气工程发酵物料筛选评价指标

Fig.1 Evaluation index of feedstock screening for large biogas plant

总固体和挥发性固体用质量法进行测定。试验过程中每个样品均设置 3 个平行试验，每批试验均使用标准物纤

维素作为对照试验，以及接种物单独发酵作为空白对照。

为计算动力学常数，对产甲烷曲线的拟合由如下 3 个数学模型进行：First-order kinetic model（1），Modified first-order kinetic model（2）和 Gompertz model（3）<sup>[8]</sup>：

$$BMP(t) = BMP_{\infty} \cdot (1 - \exp(-k \cdot t)) \quad (1)$$

式中 BMP(t) 为 t 时刻的产甲烷潜力值，mL/g；以 BMP<sub>10%</sub> 计，也即 Y<sub>g</sub>（基质的甲烷转化系数），BMP<sub>∞</sub> 为最终产甲烷潜力，mL/g；t 为试验时间，d；k 反应动力学常数。

$$BMP(t) = \frac{BMP_{\infty} \cdot t^2}{t^2 + k_1 t + k_2} \quad (2)$$

式中 k<sub>1</sub> 为系数，k<sub>2</sub> 反应动力学常数，d<sup>-1</sup>。

$$BMP(t) = BMP_{\infty} \cdot \exp\left\{-\exp\left[\frac{R_m \cdot e}{BMP_{\infty}}(\lambda - t) + 1\right]\right\} \quad (3)$$

式中 R<sub>m</sub> 为产甲烷速率，mL/(g·d)；e 为常数（2.718282），λ 为迟滞时间，d。

$$\text{由：} \frac{dS}{dt} = -\frac{k \cdot S \cdot X}{C_s + s}, \quad \frac{dV_{CH_4}}{dt} = Y_g V_r \left(-\frac{dS}{dt}\right);$$

$$R_m = \frac{dV_{CH_4}}{dt} \cdot \frac{1}{X \cdot V_r};$$

推出 R<sub>m</sub> = k · Y<sub>g</sub>，

$$\text{所以，} k_{Gompertz} = \frac{R_m}{Y_g} = \frac{R_m}{BMP}$$

式中 S 为基质化学需氧量或生化需氧量，g/L；X 为污泥质量浓度，g/L；C<sub>s</sub> 为饱和常数；k<sub>Gompertz</sub> 为反应动力学常数，d<sup>-1</sup>。运用决定系数 R<sup>2</sup> 及均方根误差 RMSE 对模型拟合的表现进行评估。计算公式如下

$$R^2 = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}; \quad (4)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}}. \quad (5)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同物料的产甲烷潜力及其累积产甲烷潜力曲线模型拟合

筛选物料的 BMP 试验结果显示, 干苜蓿、玉米叶、鲜苜蓿、小麦秸秆、玉米茎、鸡粪水解液、大死鸡、餐厨和小死鸡的累计产甲烷量分别为: 230.72、257.58、282.11、324.12、339.27、532.47、567.14、646.80 和 684.30 mL/g (表 3)。其中, 鸡粪水解液的高产甲烷潜力在常见沼气发酵原料中属较高水平<sup>[9]</sup>, 富含油脂蛋白质类物质的物料产甲烷潜力高于鸡粪水解液, 包括大、小死鸡和餐厨, 小死鸡的 BMP 在所有筛选物料中最高。纤维素类物料的产甲烷潜力低于鸡粪水解液和含高油脂蛋白质类物料, 其中又以干苜蓿最低。这是因为油脂蛋白质类含有大量的油脂和蛋白质, 其理论产甲烷潜力也远高于纤维素和葡萄糖等碳水化合物<sup>[10]</sup>。BMP 试验在实际操

作过程中, 其累积产甲烷量是对最终产甲烷量 ( $\text{BMP}_\infty$ ) 的无限接近, 物料产甲烷潜力的获得通常需要通过很长时间的停留时间来确定。但是, 在实际应用中, 最终产甲烷潜力可以通过数学模型进行估计, 通过模型还可以得到产甲烷动力学参数, 例如动力学常数、产气速率、发酵迟滞期时长等。First-order 方程是较基础的甲烷产气曲线拟合方程, 它是由一级反应速率微分方程变化而来, 可用于拟合常规甲烷产气曲线 (曲线无长迟缓期、无阶梯型波动、无下降), 参数拟合结果为  $\text{BMP}_\infty$  与一级动力学常数  $k$ 。该模型优点为模型形式简单、易计算, 缺点是对于复杂曲线拟合表现差、拟合结果精确度低。Modified First-order 方程针对 First-order 方程的缺点进行了修正, 对于有轻微波动、下降以及有较短迟缓期的产气曲线仍可拟合, 参数拟合结果为  $\text{BMP}_\infty$  与一级动态常数  $k$ 。Gompertz 方程较前 2 个方程更为复杂, 可以对有轻微波动、下降以及有迟缓期的产气曲线进行拟合, 参数拟合结果为产气速率  $R_m$ 、迟滞时间  $\lambda$  和  $\text{BMP}_\infty$ 。

图 2 为 9 种发酵物料的累积产甲烷曲线, 包括用经典的 First-order 模型, Modified First-order 模型, 以及近年来广泛应用的 Gompertz 模型对各发酵物料的累积产甲烷曲线的拟合曲线。

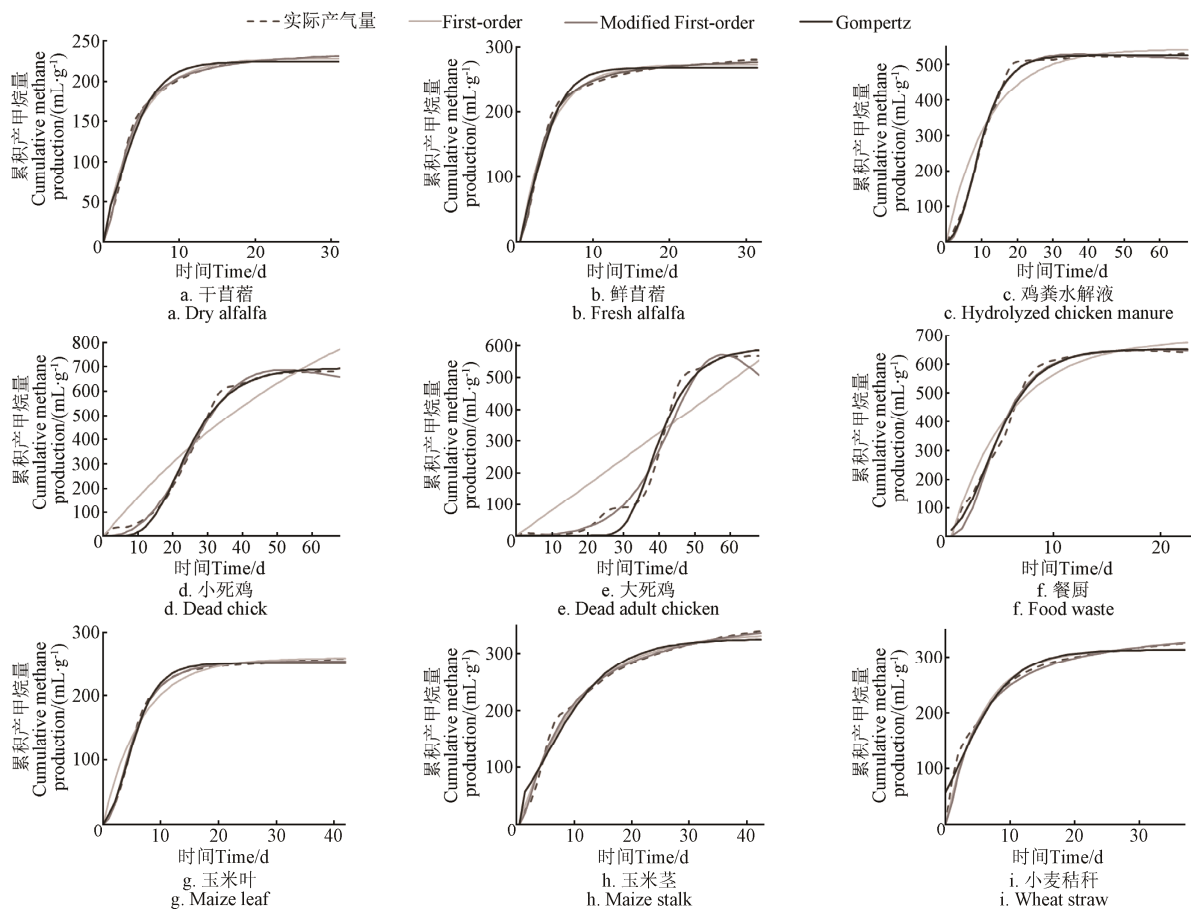


图 2 不同物料的试验累积产甲烷曲线及 First-order、Modified First-order 和 Gompertz 模型拟合的累积产甲烷曲线

Fig.2 Cumulative methane production obtained from experiment and corresponding model fitted curves of First-order, Modified First-order and Gompertz

表 2 列出了 3 个模型给出的拟合结果。从拟合结果可以看出 First-order 方程对 9 种物料产气曲线的拟合精

确度在 3 个模型中最低, 对大小死鸡的产气曲线拟合失败, 拟合结果远远偏离试验值 (图 3), 对餐厨及鸡粪

水解液产气曲线拟合偏差较大。因此，First-order 方程可能不适用于鸡粪水解液，以及大小死鸡和餐厨等富含油脂蛋白质的物料产气曲线拟合。Modified First-order 方程的  $R^2$  大于 0.97 且高于另两个模型（仅在餐厨上略低于 Gompertz 模型），RMSE 也为 3 个拟合方程中最低，表明 Modified First-order 方程对产气曲线拟合的精确度在 3 个方程中最高。但是，Modified First-order 模型对

大死鸡和小死鸡的 BMP 拟合结果比 Gompertz 模型的拟合值低，其原因是死鸡产气曲线中长达迟滞期对曲线拟合精确度有影响，拟合结果不准确，因此使用 Modified First-order 方程拟合时应做进一步的模型修正。整体来看，Gompertz 对各物料的最终 BMP 拟合值相对接近试验值，而且曲线拟合精确度处于合理范围，比较适合用于模拟各种物料的产甲烷过程。

表 2 拟合方程 First-order、Modified First-order 和 Gompertz 对 9 种物料累积产气曲线的拟合结果  
Table 2 Model estimation results of 9 substrates by First-order, Modified First-order and Gompertz models

模型 Models	参数 Parameters	纤维素类 Cellulose			畜禽粪便 Animal manure		油脂蛋白质类 Fat and protein			
		干苜蓿 Dry alfalfa	玉米叶 Maize leaf	鲜苜蓿 Fresh alfalfa	小麦秸秆 Wheat straw	玉米茎 Maize stalk	鸡粪水解液 Hydrolyzed chicken manure	大死鸡 Dead adult chicken	餐厨 Food waste	小死鸡 Dead chick
First-order	$BMP_{\infty}/(mL \cdot g^{-1})$	228.10	259.00	272.80	314.00	334.90	542.40	3.9E05	687.40	1255.00
	$k/d^{-1}$	0.228	0.150	0.261	0.177	0.101	0.085	2.0E-05	0.181	0.014
	$R^2$	0.9861	0.9600	0.9785	0.9830	0.9882	0.7340	0.7924	0.9663	0.9038
	RMSE	5.71	12.37	8.20	9.94	8.97	74.57	107.9	39.10	80.92
Modified First-order	$BMP_{\infty}/(mL \cdot g^{-1})$	241.20	249.10	2860	363.70	393.80	474.60	86.76	605.50	380.20
	$k_2/d^{-1}$	0.274	0.123	0.305	0.153	0.199	0.058	0.013	0.137	0.020
	$R^2$	0.9973	0.9975	0.9963	0.9956	0.995	0.9950	0.9864	0.9862	0.9953
	RMSE	1.90	3.29	3.75	5.04	6.09	9.99	27.66	25.62	17.92
Gompertz	$BMP_{\infty}/(mL \cdot g^{-1})$	224.20	251.10	368.30	312.90	325.20	524.70	591.80	651.90	694.70
	$R_m/(mL \cdot g^{-1} \cdot d^{-1})$	30.43	31.29	43.78	25.07	18.2	40.28	31.89	93.48	30.21
	$k_{Gompertz}/d^{-1}$	0.138	0.129	0.167	0.081	0.060	0.079	0.061	0.148	0.049
	$R^2$	0.9774	0.9947	0.9707	0.9728	0.9720	0.9970	0.9825	0.9924	0.9932
	RMSE	2.61	4.77	9.75	12.75	14.17	8.24	32.05	19.00	21.77

注： $BMP_{\infty}$  为最终产甲烷潜力， $R_m$  为产甲烷速率， $k$ 、 $k_2$  和  $k_{Gompertz}$  为反应动力学常数。  
Note:  $BMP_{\infty}$  is the ultimate biochemical methane potential,  $R_m$  is methane production rat,  $k$  and  $k_2$  and  $k_{Gompertz}$  are kinetic constant.

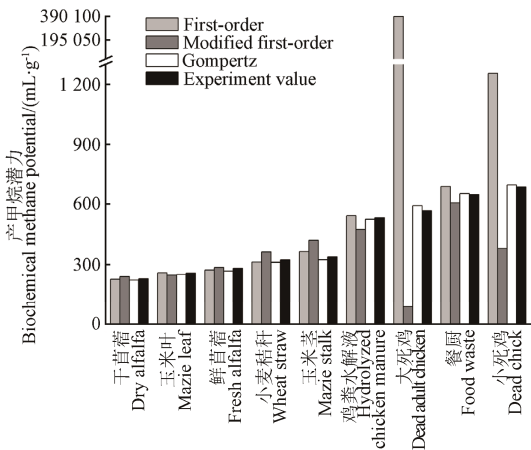


图 3 First-order、Modified First-order 和 Gompertz 模型对各物料累积产甲烷曲线拟合的 BMP 值及各物料的试验 BMP 值  
Fig.3 BMP estimation and experimental results from First-order, Modified First-order and Gompertz models

### 2.2 筛选物料 BMP 值的确定— $BMP_{1\%}$

BMP 试验的目的在于用生物法测定有机物质的最高甲烷产量，由于缺乏统一的试验标准，使不同的试验室和团队在 BMP 试验中，对于如何定义最高产甲烷及何时停止测试试验都有不同的操作方法。一般最大 BMP ( $BMP_{\infty}$ ) 的定义为甲烷产气量达到稳定且不再变化时的值。按此标准，BMP 试验耗时较长，通常大于 70 d<sup>[11-14]</sup>。由于试验终止时间点并没有量化标准，一般依赖操作人

员的主观判断，这样不能避免物料产气稳定一段时间后仍进一步增加的可能性，从而导致同一物料因发酵时间不同最终检测到的  $BMP_{\infty}$  也不同的问题，使试验数据的真实性、可靠性受到影响。与此同时，其试验耗时也相当长。基于以上原因，本文建议采用德国工程师协会 2006 年制定的沼气发酵标准 VDI 4630 中的  $BMP_{1\%}$  作为物料待测的产甲烷潜力<sup>[15]</sup>，即当日产甲烷量小于当前累积产量的 1% 时的 BMP 值。

表 3 列出了不同物料的  $BMP_{1\%}$  值和试验结束时物料的 BMP，以及以  $BMP_{1\%}$  作为 BMP 试验结束时间判断标准时其时间的缩短比列。在 9 种物料中，干苜蓿、玉米叶、鲜苜蓿、小麦秸秆、玉米茎、鸡粪水解液、大死鸡、餐厨和小死鸡的  $BMP_{1\%}$  分别为：220.49、241.01、262.10、310.84、305.80、508.41、520.90、630.7 和 618.05 mL/g。油脂蛋白质类物料和鸡粪水解液的  $BMP_{1\%}$  都达到 500 mL/g 以上，其中小死鸡的  $BMP_{1\%}$  最高。纤维素类  $BMP_{1\%}$  在 200~400 mL/g 间，其中小麦秸秆  $BMP_{1\%}$  最高，干苜蓿  $BMP_{1\%}$  最低。玉米茎比玉米叶高出 21.2%，鲜苜蓿  $BMP_{1\%}$  比干苜蓿高出 15.9%。在工程中，因考虑到反应器运行效率，而关心 BMP 试验结束时前 90% 的产甲烷情况（即  $BMP_{90\%}$ ）<sup>[16]</sup>，而本试验中，所有物料的  $BMP_{1\%}$  值均占到试验结束时 BMP 值的 90% 以上  $93.20\% \pm 2.37\%$ （表 3），因而包含了  $BMP_{90\%}$ ，所以认为  $BMP_{1\%}$  作为物料产甲烷潜力是有效的。与此同时，达到  $BMP_{1\%}$  时的试验耗时相比于主观终止试验时的时

间节约了 27.94%~70.58%，若按照  $BMP_{\infty}$  的时间周期估算则节约更多的时间。综上，在物料筛选过程中，选取  $BMP_{1\%}$  时的产甲烷值作为物料间产甲烷潜力的对比标准是可行的，且用  $BMP_{1\%}$  代替传统的最大  $BMP$  时，1) 相对缩短了试验时间；2) 相对于随发酵时间长短而变化的最大  $BMP$ ， $BMP_{1\%}$  的测定有可量化标准，不依赖操作人员主观判断，

更具客观性；3)  $BMP_{1\%}$  比较的是同一发酵水平下的  $BMP$  值，便于比较不同发酵时间试验的结果。本文筛选的物料中，产甲烷潜力值范围较宽，实际工程中除了要选择产甲烷潜力高的物料，要进一步确定某种物料是否能做为沼气工厂的发酵物料，还需要分析物料的收集、运输和预处理等成本。

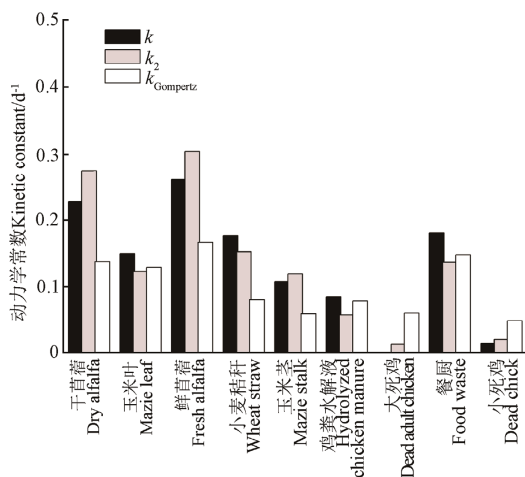
表 3 不同物料在日产气量小于 1% 时和试验结束时的  $BMP$  及试验时长比较

Table 3 Comparison of experiment duration and  $BMP$  between experiment reaching production level 1% and reaching end

物料种类 Types of substrate	日产气量小于 1% 时 Daily biogas < 1%		试验结束时 Test end		$BMP_{1\%}/BMP_{结束}/\%$	发酵时间缩短比例 Reduced fermentation time/%
	$BMP_{1\%}/(mL \cdot g^{-1})$	发酵天数 Fermentation time/d	$BMP_{试验结束时}/(mL \cdot g^{-1})$	发酵天数 Fermentation time/d		
干苜蓿 Dry alfalfa	220.49	16	230.72	30	95.57	46.67
玉米叶 Maize leaf	241.01	16	257.58	41	93.59	60.98
鲜苜蓿 Fresh alfalfa	262.10	15	282.11	31	92.91	51.61
小麦秸秆 Wheat straw	310.84	26	324.12	37	95.90	29.73
玉米茎 Maize stalk	305.80	26	339.27	42	90.13	38.10
鸡粪水解液 Hydrolyzed chicken manure	508.41	20	532.47	68	95.48	70.58
大死鸡 Dead chicken	520.90	36	567.14	68	91.85	47.06
餐厨 Food waste	630.70	12	646.80	18	97.21	33.33
小死鸡 Dead chick	618.05	49	684.30	68	90.32	27.94

### 2.3 筛选物料的动力学参数评估

动力学常数是化学动力学中一个重要的物理量，它的大小反映了体系反应的快慢。图 4 显示了由 First-order 模型，Modified First-order 和 Gompertz 模型根据  $BMP$  产气曲线拟合出的反应动力学常数  $k$ ，以及 Gompertz 模型拟合出的产甲烷速率  $R_m$ ，他们大小与反应速率成正比。3 个方程对 9 种物料动力学常数  $k$  的拟合结果大致趋势相同（图 4）。但对干、鲜苜蓿和大死鸡的拟合时，3 个模型的拟合值之间也存在较大差异。通过 3.1 节对 3 个模型比较发现，选用 Gompertz 模型更为准确，因而下文中讨论的  $k$  均指由 Gompertz 模型拟合的  $k_{Gompertz}$ 。



注： $k$ 、 $k_2$  和  $k_{Gompertz}$  分别为 First-order、Modified First-order 和 Gompertz 模型的反应动力学常数。

Note:  $k$ ,  $k_2$  and  $k_{Gompertz}$  were the kinetic constant of First-order, Modified First-order and Gompertz, respectively.

图 4 First-order、Modified First-order 和 Gompertz 模型拟合的物料降解动力学常数

Fig.4 Estimated kinetic constants of substrates by First-order, Modified First-order and Gompertz model

油脂蛋白质类物料中餐厨的动力学常数  $k$  ( $0.148 d^{-1}$ ) 最高（表 2），并且在 9 种物料中的其  $BMP_{1\%}$  最高。虽然油脂蛋白质类物料中大、小死鸡的  $BMP_{1\%}$  同样很高（仅次于餐厨），但由于大、小死鸡中蛋白质及油脂含量较高，易产生大量的长链脂肪酸和氨氮，抑制厌氧微生物的增殖，使其在 9 种物料中体现出最小的动力学常数，分别为  $0.061$  和  $0.049 d^{-1}$ ，远高于 First-order、Modified First-order 2 个模型的拟合值（表 2），体现出不同模型拟合结果间较大的差异性。另外，大、小死鸡分别用了较长的 36 和 49 d 达到  $BMP_{1\%}$ ，且反应进行了 68 d 后其产甲烷量仍有缓慢上升的趋势也说明大、小死鸡是一种降解速度较慢的物料。鸡粪水解液的低降解速率 ( $0.079 d^{-1}$ ) 也可能是源于其高氨氮浓度的抑制作用或接种物种的微生物对高氨氮浓度不适应的原因造成的<sup>[17]</sup>。纤维素类物料中，干、鲜苜蓿和玉米叶在 9 种筛选物料中降解速率较快，其动力学常数分别为  $0.138$ 、 $0.129$  和  $0.167 d^{-1}$ 。小麦秸秆在纤维素类中  $BMP_{1\%}$  最高，但其动力学常数为  $0.081 d^{-1}$ ，相对较低，而玉米茎的降解速率 ( $0.060 d^{-1}$ ) 慢于玉米叶，在纤维素类物料中表现为最低，主要是由于玉米叶中木质纤维素含量较玉米茎低，水分含量较玉米茎高。

当物料的产甲烷潜力被认识后，其是否能应用于现有工程作为补充原料或独立的发酵原料还需要通过物料的降解动力学过程进行判断。物料的降解动力学常数越高，反应速度越快，其在发酵罐体内停留时间相应越短，则发酵罐运行效率越高。而较低的降解动力学常数说明物料的降解速率较慢，当选择这样的物料时，则需考虑物料发酵周期过长而降低沼气工厂运行效率和物料难于进行共发酵的风险。从以上结果可以发现纤维素原料中，干鲜苜蓿和玉米叶具有相对较高的降解速率，并且他们具有相对较高的产甲烷潜力，因而具有作为沼气工程发

酵原料的潜力; 而玉米茎和小麦秸秆的产甲烷潜力在纤维素原料中虽然表现得更高, 但其水解速率相对较低。高含油脂、蛋白质物料中死鸡的降解速率十分缓慢, 但其产甲烷潜力较高, 这也使其表现出较高的产甲烷速率。因此, 为了判断物料是否适合作为沼气工程的发酵原料, 除了分析物料的产甲烷潜力, 还应结合产甲烷速率这一参考参数。

与此同时, 对于低降解速率的物料, 如富含油脂类和木质纤维素类的物料, 进行一些预处理是十分有必要的。因为, 适当的预处理能提高物料的降解速率、产气速率和产甲烷潜力, 对提高物料的使用率具有重要的作用<sup>[18]</sup>, 工程中常通过简单的物理破碎就可以提高纤维素物料的降解效率, 如玉米秸秆、小麦秸秆<sup>[19-20]</sup>。对于鸡场而言, 死鸡具有很高的甲烷潜力, 是一种较好的物料, 预处理后的死鸡若能在较短时间内释放其较高的产甲烷潜力, 可在一定程度上提高大型养鸡场沼气工程的产气量, 同时, 死鸡的厌氧处理也为养殖废弃物无害化处理提供了一种资源回收的方式。总的来说, 通过动力学的分析也为沼气工程筛选物料是否需要预处理提供一定的指导, 也提高了物料的筛选效率。

### 3 结 论

1) 基于物料产甲烷潜力关键参数, 结合相关研究和标准, 提出了针对工程实际应用的物料筛选方法, 从而为大型沼气工程发酵物料(或共发酵物料)的筛选提供了理论依据和技术支撑。

2) 利用 AMPTS 标准化平台工具及各类数学模型, 从最大潜力和降解速率等多个维度证明该筛选方法具有科学性和可实际操作性。

3) 基于产甲烷潜力及其动力学模型参数分析的物料筛选方法, 对物料筛选具有一定的指导意义, 有利于推动产甲烷潜力预测相关的研究工作, 从而促进充分利用各类农业废弃物。以实现农业降本增效、循环发展, 提高农业综合生产能力和竞争力发挥重要作用。

#### [参 考 文 献]

- [1] 程序, 朱万斌. 产业沼气: 我国可再生能源家族中的“奇兵”[J]. 中外能源, 2011, 16(1): 37-42.  
Cheng Xu, Zhu Wanbin. Industrial marsh gas-the cinderella in China's renewable energy mix[J]. Sino-Global Energy, 2011, 1(16): 37-42. (in Chinese with English abstract)
- [2] 程序, 崔宗均, 朱万斌. 呼之欲出的中国生物天然气战略性新兴产业[J]. 天然气工业, 2013, 33(9): 141-148.  
Cheng Xu, Cui Zongjun, Zhu Wanbin. The upcoming bionatural gas in China: A strategic emerging industry[J]. Natural Gas Industry, 2013, 33(9): 141-148. (in Chinese with English abstract)
- [3] Esposito G, Frunzo L, Giordano A, et al. Anaerobic co-digestion of organic wastes[J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2012, 11(4): 325-341.
- [4] Mata-Alvarez J, Dosta J, Romero-Güiza M, et al. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 36: 412-427.
- [5] Li Jiang, Wei Luoyu, Duan Qiwu, et al. Semi-continuous anaerobic co-digestion of dairy manure with three crop residues for biogas production[J]. Bioresource Technology, 2014, 156: 307-313.
- [6] Moody L, Burns R, Wu-Haan W, et al. Use of biochemical methane potential (BMP) assays for predicting and enhancing anaerobic digester performance. in 44th Croatian & 4th International Symposium on Agriculture[C]// Opatija, Croatia: Faculty of Agriculture, University “Josip Juraj Strossmayer” in Osijek, 2009: 930-934.
- [7] 成喜雨, 李超, 李兵, 等. 物料产甲烷潜力分析及设备评述[J]. 可再生能源, 2013, 31(5): 72-79.  
Cheng Xiyu, Li Chao, Li Bing, et al. Technologies and equipments used for testing biochemical methane potential (BMP)-a review[J]. Renewable Energy Resources, 2013, 31(5): 72-79. (in Chinese with English abstract)
- [8] Strömberg S, Nistor M, Liu J. Early prediction of Biochemical Methane Potential through statistical and kinetic modelling of initial gas production[J]. Bioresource Technology, 2015, 176: 233-241.
- [9] Labatut Rodrigo A, Angenent LARGUS T, Scott Norman R. Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 2255-2264.
- [10] Long J H, Aziz T N, Francis L, et al. Anaerobic co-digestion of fat, oil, and grease (FOG): A review of gas production and process limitations[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2012, 90(3): 231-245.
- [11] Menardo S, Gioelli F, Balsari P. The methane yield of digestate: effect of organic loading rate, hydraulic retention time, and plant feeding[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 2348-2351.
- [12] Schievano A, D'Imporzano G, Orzi V, et al. On-field study of anaerobic digestion full-scale plants (Part II): New approaches in monitoring and evaluating process efficiency[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(19): 8814-8819.
- [13] Cavaleiro A, Ferreira T, Pereira F, et al. Biochemical methane potential of raw and pre-treated meat-processing wastes[J]. Bioresource Technology, 2013, 129: 519-525.
- [14] Ponsá S, Gea T, Sánchez A. Anaerobic co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste with several pure organic co-substrates[J]. Biosystems Engineering, 2011, 108(4): 352-360.
- [15] VDI. 4630, Fermentation of organic materials -Characterization of the substrate, sampling, collection of materials data, fermentation tests[J]. Verein Deutdcher Ingenieure, Dusseldorf, Germany, 2006.
- [16] Kreuger E, Prade T, Escobar F, et al. Anaerobic digestion of industrial hemp—Effect of harvest time on methane energy yield per hectare[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(2): 893-900.
- [17] Chen Y, Cheng Jay J, Creamer Kurt S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10): 4044-4064.
- [18] Lagerkvist A, Morgan-Sagastume F. The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review[J]. Waste Management, 2012, 32(9): 1634-1650.
- [19] Fu Shanfei, Wang Fei, Yuan Xianzheng, et al. The thermophilic (55°C) microaerobic pretreatment of corn straw for anaerobic digestion[J]. Bioresource Technology, 2015, 175: 203-208.
- [20] Yang Dongyan, Pang YunzhiZ, Yuan Hairong, et al. Enhancing biogas production from anaerobically digested wheat straw through ammonia pretreatment[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2014, 99(10): 576-582.

## Organic substrates evaluation based on biochemical methane potential and degradation kinetic

Li Chao<sup>1,2</sup>, Liu Gangjin<sup>1,2</sup>, Liu Jingxi<sup>2</sup>, Chen Liumeng<sup>3</sup>, Zhang Cheng<sup>3</sup>, Dong Taili<sup>4</sup>, Deng Liangwei<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Development and Application of Rural Renewable Energy, Ministry of Agriculture, Chengdu 610041, China; 2. Nova Skantek (Beijing) Co., Ltd., Beijing 100012, China; 3. Institute of Applied Agricultural Microbiology, Jiangxi Academy of Agriculture Science, Nanchang 330200, China; 4. Shandong Minhe Biological Technology Co., Ltd., Penglai 265600, China)

**Abstract:** The purpose of this paper was to develop a standardized method for substrate evaluation process in biogas plant or relevant anaerobic digestion laboratory, which could increase the efficiency, strictness and scientificity of current substrate evaluation process when the substrate evaluation test standard was absent. The substrate assessment method was proposed by analyzing the data of accumulated gas production and the degradation dynamics of substrates with the help of mathematical model. The first-order model, modified first-order model and Gompertz model were used to fit the biochemical methane potential (BMP) curve of wheat straw, separated stem and leaf of maize, dry and fresh alfalfa, chicken manure, food waste, dead chick and adult chicken respectively, and in the meantime the kinetic constant and the estimated maximum BMP of these 9 substrates were estimated. The simulation performances of these 3 models were statistically analyzed and compared to find the suitable model for the substrate evaluation process. The modified first-order model had the highest simulation precision of BMP curve while the first-order model showed the lowest precision. The Gompertz model showed a moderate simulation precision of BMP curve, and the maximum BMP value simulated by the Gompertz model was more close to the experiment value among the 3 models. The BMP<sub>1%</sub> (accumulated biogas production when single-day biogas production accounted for 1% of BMP) was raised in German guideline VDI 4630, which was a standardized way to define BMP value and corresponding necessary experiment time, thus avoiding the subjective judgment during evaluation process. In the meantime, when adopting the BMP<sub>1%</sub> as judging index, the accumulated methane production accounted for more than 90% of the ultimate accumulated methane production, and the necessary experiment period was reduced by 27.94%-70.58% compared with the whole experiment period. The BMP values (based on BMP<sub>1%</sub>) of 9 evaluating substrates, wheat straw, separated stem and leaf of maize, dry and fresh alfalfa, chicken manure, food waste, dead chick and hen, were 220.49, 241.01, 262.10, 310.84, 305.80, 508.41, 520.90, 630.7 and 618.05 mL/g (volatile solid, VS) respectively. Fat-containing substrates, like dead chick and hen, possessed the highest BMP. The kinetic constant generated from the model simulation was objectively referred to the degradation speed of substrate. The analysis results showed that among 9 substrates, the dry and fresh alfalfa had the highest kinetic constant, which meant they were very easy to degrade. The kinetic constants of other cellulosic substrates (except maize stalk and wheat straw), chicken manure and food waste were just lower than alfalfa, and they were also easy to degrade in anaerobic digestion process, while the degradation of dead adult chicken was the slowest because of the presence of oil. By comparing the simulation performance of the 3 models, the Gompertz model was recommended for the maximum BMP estimation and the modified first-order model was more suitable for kinetic constant estimation. The introduction of BMP<sub>1%</sub> improved the efficiency of substrate evaluation for biogas plants. As the substrate degradation speed was also one of the important factors for substrate evaluation, the comparison of substrate's kinetic constants was necessary as well.

**Keywords:** biogas; fermentation; kinetics; biochemical methane potential; substrates evaluation