

网络出版时间:2013-10-22 16:47

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20131022.1647.007.html>

响应面优化猪粪、牛粪与玉米秸秆混合发酵工艺

李 芳^{1a,2}, 杨丽霞^{1b,2}, 宋籽霖^{1a,2}, 王晓娇^{1b,2}, 韩新辉^{1b,2}, 任广鑫^{1b,2}

(1 西北农林科技大学 a 林学院, b 农学院, 陕西 杨凌 712100; 2 陕西省循环农业工程技术研究中心, 陕西 杨凌 712100)

[摘 要] **【目的】**研究猪粪、牛粪与玉米秸秆混合原料厌氧发酵的最佳工艺条件。**【方法】**采用单因素试验考察了猪粪与牛粪的混合比例(质量比)、粪秆比(猪粪和牛粪总量与玉米秸秆干物质质量比)、总固体质量分数 3 个因素对厌氧发酵过程累积产气量的影响,并在此基础上通过 Box-Behnken 试验设计及响应面分析对厌氧发酵工艺进行优化。**【结果】**在单因素试验中,当猪粪与牛粪混合比例为 1 : 1,粪秆比为 1.86 : 1 及总固体质量分数为 11% 时,累积产气量均较高。猪粪、牛粪与玉米秸秆混合厌氧发酵的最佳工艺条件为:猪粪与牛粪混合比例为 1.06 : 1、粪秆比为 2.94 : 1、总固体质量分数为 10.68%。**【结论】**在猪粪、牛粪与玉米秸秆混合厌氧发酵的最佳工艺下,累积产气量可达 17 170 mL。

[关键词] 混合原料;厌氧发酵;累积产气量;Box-Behnken 试验设计;响应面分析

[中图分类号] S216.4;X712

[文献标志码] A

[文章编号] 1671-9387(2013)11-0125-06

Optimization of fermentation process of manure and corn straw by response surface methodology

LI Fang^{1a,2}, YANG Li-xia^{1b,2}, SONG Zi-lin^{1a,2}, WANG Xiao-jiao^{1b,2},

HAN Xin-hui^{1b,2}, REN Guang-xin^{1b,2}

(1 a College of Forestry, b College of Agronomy, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 The Research Center of Recycle Agricultural Engineering and Technology of Shannxi Province, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: **【Objective】**In this paper, we studied the optimal technological conditions for anaerobic fermentation of mixed raw materials with pig manure, cow manure and corn straw. **【Method】**The effects of pig dung to cow dung ratio, manure to corn straw ratio and total solid (TS) on the biogas production efficiency of anaerobic fermentation were investigated by single factor experiments. Then, the Box-Behnken design experiments and response surface methodology (RSM) were used in the optimization of anaerobic fermentation technology. **【Result】**Highest cumulative biogas yield was obtained by single factor when the ratio of pig dung to cow dung was 1 : 1, the ratio of manure to corn straw was 1.86 : 1 and TS was 11%. Consequently, the optimal technological conditions were confirmed: The ratio of pig dung to cow dung as 1.06 : 1, the ratio of manure to corn straw was 2.94 : 1 and TS was 10.68%. **【Conclusion】**We obtained the optimal technological parameters for anaerobic fermentation of mixed raw materials with pig manure, cow manure and corn straw. Under optimal conditions, the cumulative biogas yield was up to 17 170 mL.

Key words: the raw material mixture; anaerobic fermentation; cumulative biogas yield; BBD experiment-

[收稿日期] 2013-01-04

[基金项目] 国家“十二五”科技支撑计划项目(2011BAD15B03);中央高校基本科研业务费专项资金项目(QM2012002);陕西“13115”重大专项(2010ZDKG-06)

[作者简介] 李 芳(1986—),女,河北邯郸人,在读硕士,主要从事生物质能与循环农业技术研究。E-mail: lifang_9467@126.com

[通信作者] 任广鑫(1969—),男,甘肃镇原人,副教授,博士,硕士生导师,主要从事植物资源开发与利用研究。

E-mail: rengx@nwsuaf.edu.cn

tal design; response surface methodology

玉米是中国第三大粮食作物,每年玉米生产都会产生大量玉米秸秆,处理不当会对环境造成严重危害^[1-2]。而猪粪、牛粪作为有机肥直接施入大田,粪便中的寄生虫卵会污染土壤、水源、蔬菜等。通过厌氧发酵将秸秆、粪便转化为沼气,在充分利用生物资源的同时^[3],还可杀灭粪便中的大部分虫卵和细菌^[4]。玉米秸秆纤维含量高,不易降解,单独发酵存在产气效率低等问题^[5];而粪便单独发酵,存在粪便不足即发酵原料不足的问题^[6-7]。为了解决单一粪便、秸秆发酵产气率低的问题,人们进行了大量多种类混合物料厌氧发酵的研究,例如张翠丽等^[8]对牲畜粪便与麦秆混合厌氧发酵进行了研究,王晓娇等^[9]研究了牛粪、鸡粪和稻秆混合的沼气发酵特性与优化工艺,结果均表明混合发酵是提高沼气产量的有效途径。而对影响混合发酵产气量和产气速率的粪草比、粪粪比和总固体质量分数等因素的研究还有待深入。在混合发酵原料配比方面,有关单一

因素对产气量影响方面的报道比较多,如已有关于畜禽粪便与农作物秸秆按一定比例混合的厌氧消化特性、总固体质量分数对厌氧发酵产气量的影响等研究^[5,10],但对多个因素交互影响的研究尚比较少。本试验在 35 ℃ 条件下,以玉米秸秆及猪粪、牛粪为发酵原料,研究了猪粪与牛粪混合比例、粪便与秸秆混合比例、总固体质量分数以及不同因素组合对厌氧发酵产气量的影响,旨在为不同材料混合原料的厌氧发酵研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

原料为新鲜猪粪、牛粪与风干的玉米秸秆;接种物是正常发酵产气沼气池的发酵液滤液。试验前将玉米秸秆粉碎成长度为 2~3 cm 的小段,各原料的理化特性如表 1 所示。

表 1 猪粪、牛粪、玉米秸秆混合厌氧发酵原料的基本性状

Table 1 Basic characteristics of pig manure, cow dung and corn straw used in anaerobic fermentation

原料 Material	碳含量/(g·kg ⁻¹) Carbon content	氮含量/(g·kg ⁻¹) Nitrogen content	碳氮比 C/N	干物质/(g·kg ⁻¹) Total solid
猪粪 Pig manure	342.2	27.8	12.31	210.1
牛粪 Cow dung	339.1	12.7	26.70	134.2
玉米秸秆 Corn straw	365.9	5.6	65.34	852.3
接种物 Inoculums	350.9	17.2	20.40	78.7

1.2 试验设计

1.2.1 单因素试验 研究猪粪与牛粪混合比例(质量比)、粪秆比(猪粪和牛粪总量与玉米秸秆的质量比)及总固体质量分数 3 个因素对厌氧发酵产气量的影响,试验中每处理均设置 3 个重复,所有材料比均为干物质质量比。试验中,料液总质量为 700 g,其中沼液(接种物)为 200 g,厌氧发酵时间为 50 d。

(1)猪粪与牛粪混合比例对厌氧发酵产气量的影响。设定发酵温度为 35 ℃、总固体质量分数为 8%,粪秆比为 1.86 : 1^[11-12],测定猪粪与牛粪混合比例分别为 1 : 0,2 : 1,1 : 1,1 : 2,0 : 1 时的累积产气量。

(2)粪秆比对厌氧发酵产气量的影响。设定发酵温度为 35 ℃、总固体质量分数为 8%,猪粪与牛粪混合比例为 1 : 1,测定粪秆比分别为 4 : 1,1.86 : 1,1 : 1 时的累积产气量。

(3)总固体质量分数对厌氧发酵产气量的影响。设定发酵温度为 35 ℃、猪粪与牛粪混合比例为 1 :

1,粪秆比为 1.86 : 1 时,测定总固体质量分数分别为 3%,7%,11%,15%,19%时的累积产气量。

1.2.2 发酵条件优化 在单因素试验的基础上,用 Box-Behnken 试验设计,并通过 BBD(Box-Behnken Design)软件进行数据处理,得到厌氧发酵的最佳条件。

1.3 试验装置

试验装置为自行设计的可控性恒温厌氧发酵装置,如图 1 所示,该装置主要由发酵装置、集气装置及控温装置组成。选用 1 000 mL 具塞三角瓶作为发酵瓶,放置于恒温水槽内,由加热丝加热,温控装置控制水槽温度,波动范围为±1 ℃。

1.4 测定项目及方法

总碳含量采用 K₂Cr₂O₇-外热源法测定^[13];总氮含量采用凯氏定氮仪(KDN-08C)测定^[13];总固体质量分数采用恒质量法测定^[11];测定累积产气量时,待所产气体能正常点燃后,采用排水集气法测定。

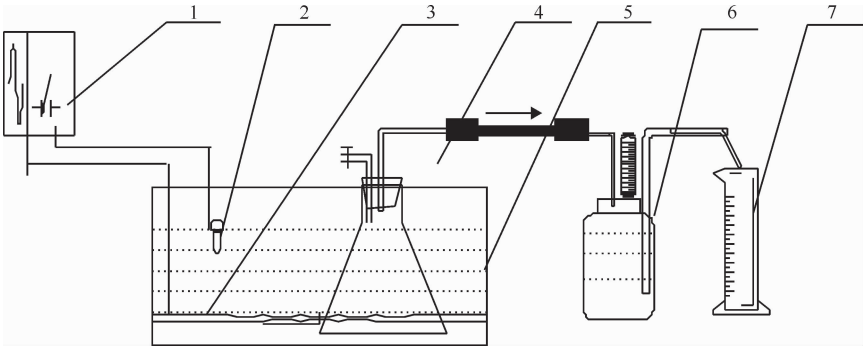


图 1 可控性恒温厌氧发酵装置示意图

1. 温控箱;2. 温度传感器;3. 加热丝;4. 发酵罐;5. 恒温水槽;6. 集气瓶;7. 量筒
Fig. 1 Controllable constant temperature anaerobic fermentation device

1. Temperature controlling box;2. Temperature sensor;3. Heating wire;4. Fermentor;
5. Water thermostat system;6. Biogas-collecting bottle;7. Measuring cylinder

2 结果与分析

2.1 厌氧发酵条件的单因素试验

2.1.1 猪粪与牛粪混合比例对厌氧发酵产气量的影响 图 2 显示,分别采用 5 种不同的猪粪与牛粪混合比例进行发酵,在产气结束时,累积产气量由高到低依次表现为 1 : 1 > 2 : 1 > 1 : 2 > 0 : 1 > 1 : 0,其累积产气量分别为 15 032,13 713,13 345,9 497 和 7 633 mL。由此可以看出,猪粪与牛粪混合比例为 1 : 1 时,厌氧发酵的累积产气量最大。Kruskal-Wallis 检验结果显示, $P = 1.09 \times 10^{-4} < 0.01$,说明各处理之间累积产气量差异显著。Mann-Whitney 比较结果显示,猪粪与牛粪混合比例为 1 : 0 和 0 : 1 时,其累积产气量与二者混合比例为 2 : 1,1 : 1,1 : 2 处理间差异显著。

2.1.2 粪秆比对厌氧发酵产气量的影响 图 3 表

明,不同粪秆比混合原料发酵产气结束时,累积产气量由大到小依次为 1.86 : 1 > 4 : 1 > 1 : 1,其累积产气量分别为 13 601,13 193 和 9 453 mL。由此可以看出,粪秆比为 1.86 : 1 时,厌氧发酵的累积产气量最大。Kruskal-Wallis 检验结果显示, $P = 0.001 < 0.01$,说明不同粪秆比处理间累积产气量差异显著。Mann-Whitney 比较结果显示,粪秆比为 4 : 1 与 1.86 : 1 时,其累积产气量与粪秆比 1 : 1 处理间均有显著差异。

图 3 显示,3 个粪秆比处理中,粪秆比为 1.86 : 1 时的累积产气量最大。这与李伟等^[11]通过模型分析得到的猪粪与玉米秆的最优配比一致。究其原因 是由于粪便与玉米秆以 1.86 : 1 的比例混合时,可以更好地调节发酵料液的碳氮比达 31 : 1,十分接近于厌氧发酵微生物消耗碳氮的最适速度(25 : 1 ~ 30 : 1)^[14]。

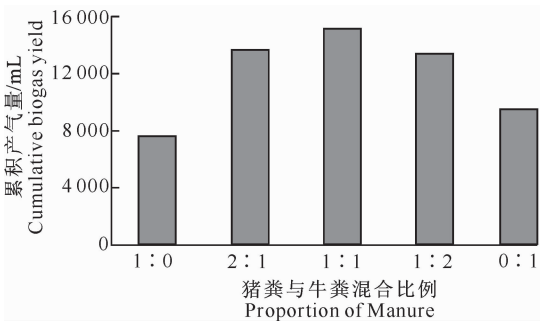


图 2 猪粪与牛粪混合比例对累积产气量的影响

Fig. 2 Effect of cumulative biogas yield on pig dung to cow dung ratio

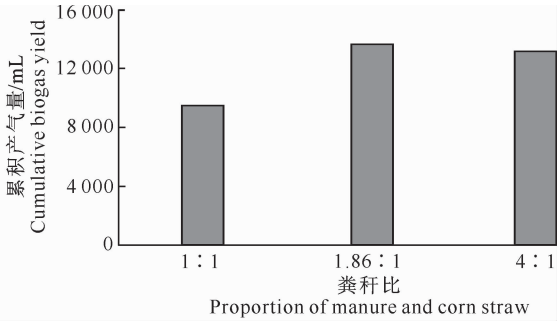


图 3 粪秆比对累积产气量的影响

Fig. 3 Effect of cumulative biogas yield on manure to corn straw ratio

2.1.3 总固体质量分数对厌氧发酵产气量的影响 由图 4 可以看出,初始总固体质量分数不同时,厌氧发酵的累积产气量由大到小依次表现为 11% > 7% > 15% > 3% > 19%,其累积产气量分别为

16 419,9 156,5 081,4 263 和 4 231 mL。由此可以看出,总固体质量分数为 11% 时,厌氧发酵的累积产气量最大。Kruskal-Wallis 检验结果显示, $P = 6.35 \times 10^{-7} < 0.01$,说明不同总固体质量分数处理之间累积

产气量差异显著。Mann-Whitney 比较结果显示,总固体质量分数为 7%时,其累积产气量与总固体质量分数为 3%,15%,19%之间,以及总固体质量分数 11%与 3%,15%,19%处理之间,均有显著差异。

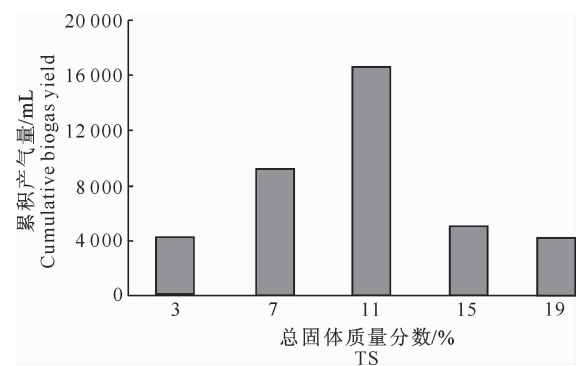


图 4 总固体质量分数对累积产气量的影响
Fig. 4 Effect of cumulative biogas yield on the mass fraction of total solid

表 2 Box-Behnken 试验设计中不同水平编码值与各自变量因素实际值的对应关系

Table 2 Correspondence between actual values and coded values of various factors of BBD

水平 Levels	自变量因素 Arguments		
	猪粪与牛粪混合比例(x_1) Pig dung to cow dung ratio	粪秆比(x_2) Manure to corn straw ratio	总固体质量分数(x_3)/% TS
−1	1 : 2	4 : 1	7
0	1 : 1	1.86 : 1	11
1	2 : 1	1 : 1	15

表 3 不同因素对猪粪、牛粪与玉米秸秆混合厌氧发酵累积产气量影响的 Box-Behnken 试验结果

Table 3 Effect of different factors on cumulative gas production of anaerobic fermentation of mixture with pig dung, cow dung and corn straw

试验组合号 Run	猪粪与牛粪混合比例 Pig dung to cow dung ratio	粪秆比 Manure to corn straw ratio	总固体质量分数 TS	累积产气量/mL Cumulative biogas yield
1	−1	0	−1	12 496
2	0	−1	1	13 010
3	−1	1	0	9 094
4	1	1	0	10 569
5	0	0	0	16 419
6	−1	0	1	7 679
7	0	0	0	16 583
8	0	−1	−1	13 190
9	0	1	1	5 498
10	1	0	1	10 270
11	1	0	−1	11 710
12	1	−1	0	15 510
13	0	0	0	15 940
14	0	0	0	16 300
15	0	0	0	16 520
16	−1	−1	0	14 650
17	0	1	−1	9 929

以猪粪与牛粪混合比例为 x_1 , 粪秆比为 x_2 , 总固体质量分数为 x_3 , 以累积产气量 y 为响应值, 利用 Design-Expert. V 8.0.6 软件对表 3 中的试验结果进行回归分析, 得到二元多次方程(模型)为:

$$y=16\,532.40+517.50x_1-2\,658.75x_2-1\,358.50x_3+153.75x_1x_2+844.25x_1x_3-$$

5 个总固体质量分数处理中, 当总固体质量分数为 11% 时累积产气量最大, 总固体质量分数为 19% 和 3% 时累积产气量较低。原因是总固体质量分数较高时, 产酸阶段的挥发性脂肪酸 VFAs 容易积累, 从而造成酸中毒; 同时料液太稠, 会阻碍传质过程, 也不利于反应产生的甲烷气体的释放; 若总固体质量分数较低, 料液太稀, 固体颗粒会沉降在反应器底部而导致反应不完全。

2.2 厌氧发酵条件的优化

2.2.1 Box-Behnken 试验设计与结果的回归分析

由单因素试验可知, 不同因素对厌氧发酵产气量的影响程度不同, 为了进一步优化处理条件, 本研究选择 Box-Behnken 试验设计, 基于单因素试验结果选取的因素水平如表 2 所示, 得到各因素不同水平组合的试验结果见表 3。在试验中, 每个试验组合均重复 3 次, 结果取平均值。

$$1\,062.75x_2x_3-1\,882.33x_1^2-2\,014.33x_2^2-3\,931.32x_3^2。$$

对上述回归方程模型进行方差分析, 得模型 $F=227.30>[F_{0.01(9,7)}=6.84]$, 经二次 Quadratic 回归方程检验, 表明模型达到了极显著水平; 失拟项 $F=1.98<[F_{0.01(3,4)}=16.69]$, 失拟项不显著, 表明

模型拟合程度较好,试验误差小,可以用此模型对厌氧发酵累积产气量进行分析和预测。猪粪与牛粪混合比例和粪秆比的交互项影响不显著,其他一次项、二次项及交互项的影响均达显著水平。

2.2.2 响应面分析及厌氧发酵条件的优化 为了直观地反映不同试验条件对厌氧发酵产气量的影响,通过多元回归方程绘制响应面图及其等高线图,结果如图 5 所示。

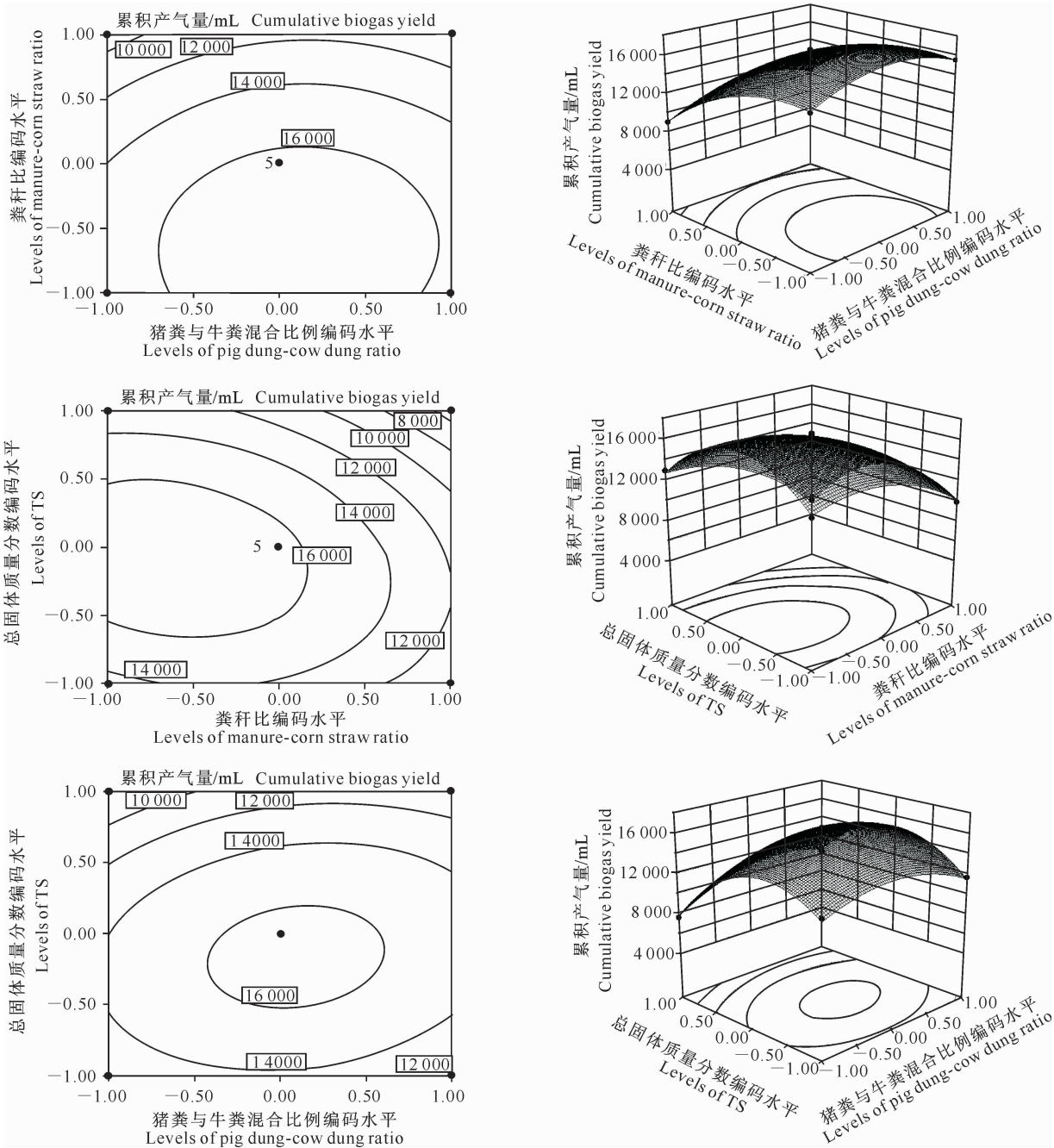


图 5 不同因素组合对猪粪、牛粪与玉米秸秆混合厌氧发酵累积产气量影响的响应面及等高线图

Fig. 5 Surface chart and contour of different combinations of factors influencing cumulative gas production of anaerobic fermentation of mixture with pig dung,cow dung and corn straw

由图 5 可知,随猪粪与牛粪混合比例和粪秆比编码水平的增加,累积产气量呈增大趋势,当猪粪与牛粪混合比例的编码水平为 0.09 以及粪秆比编码水平为-0.64 时,累积产气量达到最大值,之后逐渐减小;随猪粪与牛粪混合比例和总固体质量分数

以及粪秆比和总固体质量分数编码水平的增加,累积产气量变化趋势与猪粪与牛粪混合比例和粪秆比编码水平的增加趋势一致。当猪粪与牛粪混合比例编码水平为 0.09、总固体质量分数编码水平为-0.08、粪秆比编码水平为-0.64 时,累积产气量

可以达到最大值。

由最优化分析可知,当猪粪与牛粪混合比例编码水平为 0.09、粪秆比编码水平为-0.64、总固体质量分数编码水平为-0.08,即猪粪与牛粪混合比例为 1.06:1、粪秆比为 2.94:1、总固体质量分数为 10.68%时,累积产气量达最大值,为 17 274.5 mL。按此优化条件进行了 3 次重复试验,累积产气量平均值为 17 170 mL,说明用本研究建立的模型可以对厌氧发酵累积产气量进行预测。

3 结 论

1)单因素试验表明,当猪粪与牛粪混合比例为 1:1,粪秆比为 1.86:1 以及总固体质量分数为 11%时,猪粪、牛粪与玉米秸秆混合发酵的累积产气量均最大。

2)采用 Box-Behnken 试验获得了猪粪、牛粪与玉米秸秆混合发酵工艺的最优条件:猪粪与牛粪的混合比例为 1.06:1,粪秆比为 2.94:1,总固体质量分数为 10.68%。在此条件下累积产气量的平均值为 17 170 mL。

[参考文献]

[1] 李日强,张 峰,张伟峰. 氨化和固态发酵玉米秸秆生产饲料蛋白的研究 [J]. 农业环境科学学报,2006,25(6):1636-1639.
Li R Q,Zhang F,Zhang W F. Ammonification and solid-state fermentation of corn straw in producing feeding-protein [J]. Journal of Agro-Environment Science,2006,25(6):1636-1639. (in Chinese)

[2] Zhang H L,Li J Y,Ying Q,et al. Source apportionment of PM_{2.5} nitrate and sulfate in China using a source-oriented chemical transport model [J]. Atmospheric Environment, 2012,46:228-242.

[3] Yang Z,Zhang H L. Strategies for development of clean energy in China [J]. Petroleum Science,2008,5(2):183-188.

[4] 杨 立,张 婷,王永泽,等. 不同秸秆厌氧发酵产沼气效果的比较 [J]. 可再生能源,2008,26(5):46-52.
Yang L,Zhang T,Wang Y Z,et al. Comparison on the biogas production effect of different stalks anaerobic fermentation [J]. Renewable Energy Resources,2008,26(5):46-52. (in Chinese)

[5] 陈广银,郑 正,邹星星,等. 稻草与猪粪混合厌氧消化特性研究 [J]. 农业环境科学学报,2009,28(1):185-188.
Chen G Y,Zheng Z,Zou X X,et al. Anaerobic co-digestion of rice straw and swine feces [J]. Journal of Agro-Environment Science,2009,28(1):185-188. (in Chinese)

[6] 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.

Zhang T,Li W,Li W J,et al. The relationship among pH,VFA and biogas production in anaerobic fermentation of mixed manure and straw with different ratios [J]. Journal of Agro-Environment Science,2010,29(12):2425-2430. (in Chinese)

[7] 陈小华,朱洪光. 农作物秸秆产沼气研究进展与展望 [J]. 农业工程学报,2007,23(3):279-283.
Chen X H,Zhu H G. Research progress and prospect on producing biogas from crop straws [J]. Transactions of the CSAE, 2007,23(3):279-283. (in Chinese)

[8] 张翠丽,李铁冰,卜东升,等. 牲畜粪便与麦秆混合厌氧发酵的产气量、发酵时间及最优温度 [J]. 应用生态学报,2008,19(8):1817-1822.
Zhang C L,Li Y B,Bu D S,et al. Biogas yield and its relations with the duration and temperature of mixed anaerobic fermentation of livestock dungs and wheat straw [J]. Chinese Journal of Applied Ecology,2008,19(8):1817-1822. (in Chinese)

[9] 王晓娇,李铁冰,杨改河,等. 牛粪、鸡粪和稻秆混合的沼气发酵特性与工艺优化 [J]. 农业机械学报,2010,41(3):104-108.
Wang X J,Li Y B,Yang G H,et al. Fermentation and process optimization of mixed cow dung,chicken manure and rice straw for biogas production [J]. Journal of Agricultural Machinery, 2010,41(3):104-108. (in Chinese)

[10] 刘 丹. 混合畜禽粪便厌氧发酵特性试验研究 [D]. 哈尔滨:东北农业大学,2008.
Liu D. The experimental research on anaerobic fermentation characteristics of mixed livestock [D]. Harbin:Northeast Agricultural University,2008. (in Chinese)

[11] 李 伟,李文静,张 彤,等. 不同配比鸡粪、猪粪与玉米秆混合发酵的产气效果 [J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版,2011,39(5):79-84.
Li W,Li W J,Zhang T,et al. Effect of different mixtures on anaerobic fermentation of dung and corn straw [J]. Journal of Northwest A&F University:Natural Science Edition,2011,39(5):79-84. (in Chinese)

[12] 李文静,张 彤,李 伟,等. 鸡粪与水稻秸秆混合厌氧发酵特性研究 [J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版,2011,39(1):137-143.
Li W J,Zhang T,Li W,et al. Study on the characteristics of anaerobic digestion of mixed chicken manure and rice straw [J]. Journal of Northwest A&F University:Natural Science Edition,2011,39(1):137-143. (in Chinese)

[13] 中国科学院成都生物研究所《厌氧发酵常规分析》编写组. 厌氧发酵常规分析 [M]. 北京:科学出版社,1984:80-84.
Chengdu Biological Research Institute of the Chinese Academy of Sciences Anaerobic Fermentation Regular Analysis. Anaerobic fermentation routine analysis [M]. Beijing:Science Press,1984:80-84. (in Chinese)

[14] 刘荣厚. 生物质能工程 [M]. 北京:化学工业出版社,2009:22-31.
Liu R H. Biomass engineering [M]. Beijing:Chemical Industry Press,2009:22-31. (in Chinese)