

文章栏目: 固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201807058

中图分类号 X705

文献标识码 A

冯磊, 王宁, 寇巍, 等. 底物浓度对玉米秸秆乙醇发酵及残渣甲烷发酵的影响[J]. 环境工程学报, 2019, 13(1): 186-194.

FENG Lei, WANG Ning, KOU Wei, et al. Effect of substrate concentration on the ethanol fermentation of corn straw and the methane fermentation of its residue[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(1): 186-194.

底物浓度对玉米秸秆乙醇发酵及残渣甲烷发酵的影响

冯磊¹, 王宁¹, 寇巍², 邵丽杰^{2,*}

1. 沈阳航空航天大学辽宁省清洁能源实验室, 沈阳 110136

2. 辽宁省能源研究所, 营口 115003

第一作者: 冯磊(1979—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 有机废物资源化。E-mail: fl_iceee@163.com

*通信作者: 邵丽杰(1982—), 女, 硕士, 副研究员。研究方向: 有机废物资源化。E-mail: 970015215@qq.com

摘要 为研究底物浓度对玉米秸秆乙醇发酵过程中乙醇产率和乙醇发酵剩余残渣厌氧发酵产气特性的影响, 在中温(37±0.2)℃条件下, 利用实验室自制小型厌氧发酵装置, 在底物浓度为2%、3%、4%和5%下开展周期为50 d的序批式厌氧发酵实验, 探索不同底物浓度下玉米秸秆发酵乙醇产率和乙醇发酵剩余残渣厌氧发酵产气特性。结果表明: 底物浓度对玉米秸秆乙醇发酵影响显著, 当底物浓度为3%时, 玉米秸秆厌氧发酵乙醇产量最大, 达到39.04 g; 底物浓度过低或过高均不适合后期厌氧发酵产甲烷的进行, 当底物浓度为3%时, 玉米秸秆乙醇发酵残渣表面纤维结构被破坏最明显, 残渣厌氧发酵产甲烷实验最早在3 d出现产气峰值, 挥发性固体单位甲烷产量为26.82 mL·g⁻¹, 并且累积产气量最高, 挥发性固体单位累积甲烷产量达到270.01 mL·g⁻¹, 玉米秸秆乙醇发酵残渣还有较高的产气潜能; 通过质量平衡分析得到, 底物浓度为3%时, 玉米秸秆生物转化过程中TS和VS去除率最高, 分别为59.12%和79.07%。该研究可为玉米秸秆乙醇发酵工程提供参考。

关键词 厌氧发酵; 底物浓度; 农林废弃物; 乙醇发酵; 残渣甲烷发酵

近年来, 能源危机日益紧张, 各国对于开发新的可替代能源的兴趣日渐浓厚^[1]。乙醇作为一种新型清洁可再生能源, 已经引起广泛关注。目前, 各国主要以粮食为原料生产燃料乙醇, 但是由于人口不断增加造成粮食相对短缺, 用粮食大规模生产乙醇存在着局限性。近年来, 以农作物秸秆生产燃料乙醇技术, 被专家们认为是解决未来能源危机的重要途径, 具有良好的发展前景^[2]。中国是农业大国, 2015年, 全国主要农作物秸秆可收集资源量为9.0亿t^[3], 其中玉米秸秆约占1/3。玉米秸秆中含有丰富的纤维素、半纤维素等大分子有机物, 在能源日益紧张的今天, 合理地将这部分资源转化成可利用的能源至关重要。传统处置农作物秸秆方法存在利用效率低和污染环境等弊端^[4], 为解决这些问题, 出现了厌氧消化和乙醇化等能源转化技术。这2项技术不但可将剩余秸秆变废为宝实现资源化^[5], 而且可以将农作物秸秆转化为高效、清洁、方便的高品位能源, 对缓解我国能源紧张状况, 促进社会经济的可持续发展和改善生态环境都具有重要意义^[6]。

秸秆主要由纤维素、半纤维素和木质素3类聚合物组成^[7]。其天然致密结构使其具有抗渗透、抗氧

收稿日期: 2018-07-09; 录用日期: 2018-10-29

基金项目: 辽宁省能源研究所国家重点实验室开放基金(KFKT2014015)

化和非水溶性等特性,所以一定程度上很难对秸秆进行彻底降解和利用。为维持秸秆厌氧发酵反应器的稳定运行并提高秸秆降解效率,有必要对影响秸秆降解因素进行研究^[8]。其中底物浓度是影响秸秆生物转化的关键因素之一,在实际工程应用中,较高的底物浓度不仅容易造成有害抑制物质积累抑制乙醇发酵,而且在厌氧消化系统中,过高的底物浓度会出现酸败现象,降低甲烷产量。而较低底物浓度不利于反应器高效利用,较低的目标产物使得秸秆乙醇发酵和厌氧消化产甲烷这2个过程并不经济^[9]。据了解,厌氧发酵产乙醇过程中秸秆总固体降解率仅为30%左右,导致每年产生大量发酵残渣。该部分残渣由未分解的木质纤维素和微生物菌体组成,需要进一步处理和利用^[10-11]。陈玉亮等^[12]利用小麦秸秆为原料进行分布糖化产酒精,发现在温度为50℃和pH为4.8的条件下,底物浓度为2%时,乙醇产量可达 $4.83\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。王震等^[13]以汽爆玉米秸秆乙醇发酵残渣为原料进行产甲烷特性研究,当底物浓度为30%时,发现残渣部分产甲烷潜力达到 $286\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$,说明高底物浓度汽爆玉米秸秆乙醇发酵残渣具有较好的产甲烷潜力。

对于发酵底物浓度的研究,贾丽娟等^[14]集中于底物浓度对城市有机固体垃圾和畜禽粪便单一厌氧发酵产乙醇或者甲烷的影响,然而关于不同底物浓度下玉米秸秆发酵过程中乙醇产率和乙醇发酵剩余残渣厌氧发酵产气特性的全过程变化鲜有报道。因此,本实验以纤维素酶为酶剂,在厌氧条件下,用酿酒酵母先将玉米秸秆进行乙醇发酵,然后将乙醇发酵剩余残渣继续厌氧发酵产甲烷,在添加酶剂比例相同的情况下,比较不同底物浓度对玉米秸秆乙醇发酵及乙醇发酵残渣厌氧发酵产甲烷潜能的影响,并且通过对玉米秸秆整个生物转化全过程进行质量平衡分析,对比不同底物浓度和目标产物总量的关系,得出最适底物浓度,对于秸秆能源化工艺的发展有一定的理论指导意义和实际工程应用价值。

1 材料与方法

1.1 实验原料

实验所用秸秆来自于沈阳市沈北新区某农田。秸秆在取用时未有天然降解现象,将秸秆切割后研磨,过100目筛孔,经过处理后的秸秆放入105℃恒温烘箱24 h烘干,纤维素酶滤纸酶活为 $831\text{ U}\cdot\text{mL}^{-1}$,使用酿酒酵母。残渣厌氧发酵产甲烷的接种体取自北部污水处理厂厌氧消化污泥,经过中温驯化3 min后使用。

1.2 实验装置与方法

本实验采用自行设计的小型序批式厌氧发酵反应器,如图1所示。厌氧发酵装置主要由2个广口瓶(1 L)和1个锥形瓶(1 L)组成,分别作为原料发酵瓶、气体收集瓶和排水收集瓶,原料发酵瓶置于恒温水浴锅中,水浴加热温度通过温度传感器显示并通过温控箱进行温度调控,实验期间发酵温度稳定在 $(37\pm 0.2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。用抗老化处理的胶皮管连接,组成1套气体连通装置(装置在连接时,务必保证气密性)。实验采用全进全出的投料方式,厌氧发酵周期为50 d。按照不同玉米秸秆底物浓度共设置8组厌氧发酵装置,其中有4组为平行实验,结果取平均值。R1~R4分别加入20~50 g干秸秆,每组根据添加干秸秆重量添加比例相同的纤维素酶和酿酒酵母,具体样品进料信息见表1, R5~R8为平行实验。8组实验均用去离子水定容至1 L,采用手动搅拌,每天定时搅拌2次,每次搅拌0.5~1 min。

秸秆产乙醇实验结束后,消化残渣脱水作为

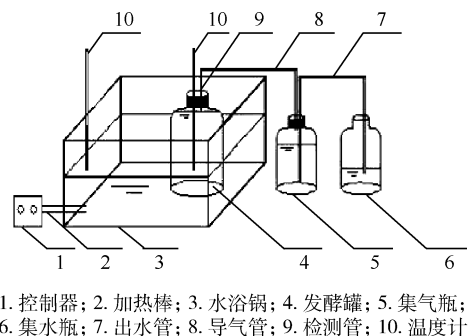


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental equipment

表1 玉米秸秆乙醇发酵样品进料信息

Table 1 Feeding information of ethanol fermentation of corn straw

g

供试样品	第1组	第2组	第3组	第4组
秸秆	20	30	40	50
纤维素酶	0.2	0.3	0.4	0.5
酵母	0.2	0.3	0.4	0.5

原料进行厌氧发酵产甲烷实验,实验装置同秸秆厌氧乙醇发酵,如图1的序批式厌氧发酵装置,同样使用8组发酵反应器,其中有4组为平行实验,结果取平均值。B1~B4为消化残渣厌氧发酵产甲烷实验,B5~B8为平行实验。不同底物浓度秸秆乙醇发酵剩余的发酵残渣加入相对应的发酵装置,具体样品进料信息见表2。由于经过乙醇发酵后发酵液pH较低会抑制甲烷菌活性,不适宜残渣厌氧发酵产甲烷实验的开展,所以手动调节发酵液pH至中性,之后每组加入200 mL的消化污泥作为接种物,加水定容至1 L。厌氧发酵反应器用密封胶密封后置于(37±0.2)℃的恒温水浴锅中,恒温发酵50 d。

表2 乙醇发酵残渣厌氧发酵产甲烷样品进料信息

Table 2 Feeding information of methanogenic anaerobic fermentation for ethanol fermentation residue

g

供试样品	第1组	第2组	第3组	第4组
秸秆	14.58	21.05	29.47	39.32
污泥	300	300	300	300

1.3 分析方法

TS(total solid)采用105℃烘干法测定,VS(volatile solid)采用马弗炉600℃下灼烧2 h^[15]测定;pH采用上海雷磁(PHS-3C)精密pH计测定;发酵液中乙醇浓度采用液相色谱外标法分析测定,得到出峰时间后,进行色谱分析。预处理方法:将实验样品以5 000 r·min⁻¹离心15 min,离心上清液采用0.45 μm水系滤膜过滤^[16]。沼气中甲烷含量的测定采用日本岛津(GC-14B)气相色谱仪;固样表面形态和结构采用日本NTC(JSM-6390LV型)扫描电子显微镜(SEM)观察。

2 结果与讨论

2.1 玉米秸秆乙醇发酵pH变化分析

对于底物浓度不同的4个乙醇发酵反应器R1~R4,pH变化规律如图2所示。纤维素在纤维素酶的作用下转化为单糖,酵母菌通过糖酵解过程将葡萄糖转化为丙酮酸^[17]。底物浓度为3%时,发酵液的pH同其他底物浓度相比基本保持最低,说明当底物浓度为3%时,秸秆通过糖酵解作用不断产生丙酮酸,发酵液中丙酮酸浓度更大,有充足的底物供酵母菌生长繁殖。反应初始阶段,各反应器发酵液pH较低,发酵液中的pH最低为3.6,由于反应初始各反应器内添加了纤维素酶,促使秸秆经过物理切割研磨而裸露在外面的部分纤维素快速发生水解,纤维素转化为可以被酵母菌直接利用的单糖,近而发生酸化反应转化为丙酮酸等有机酸,使pH处于较低水平。从反应开始至第7天,各反应器发酵液的pH快速上升,此时进入快速产乙醇阶段,微生物

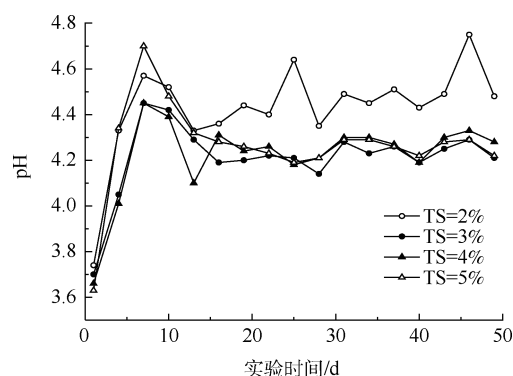


图2 不同底物浓度玉米秸秆乙醇发酵过程中pH的变化

Fig.2 Changes of pH during ethanol fermentation of corn straw at different substrate concentrations

逐渐适应环境,快速生长繁殖,大量存在于发酵液内的丙酮酸进一步脱羧形成乙醛,乙醛最终转化为乙醇,小分子有机酸不断转化为乙醇,使发酵液内部的pH呈上升趋势^[18]。随着反应继续进行直至结束,乙醇发酵反应进入稳定阶段,微生物逐渐适应环境,各反应器发酵液的pH呈轻微波动状态。pH对纤维素酶的活力有着直接影响,pH过低或过高均会抑制纤维素酶的活性。同时pH也会影响酵母菌细胞的通透性,进而影响酵母菌细胞对营养物质的吸收和乙醇的排泄^[19-20]。因此,适宜的pH对玉米秸秆乙醇发酵的影响至关重要。从图3可以看出,由第10天起,不同底物浓度的厌氧消化反应器产乙醇速率开始明显加快,可以得出,此时各反应器内pH适宜乙醇转化,各反应器内消化液pH基本保持在4.2~4.8之间,这与孙晓琦^[21]研究硬质阔叶木木质纤维素乙醇发酵得出最适pH范围研究结果一致。

2.2 不同底物浓度对玉米秸秆厌氧消化乙醇产量的影响

玉米秸秆乙醇发酵的底物中主要包括碳源、氮源和无机盐等,底物的浓度直接影响到菌体的代谢变化和产物合成,所以分析底物浓度对玉米秸秆乙醇发酵影响有着非常重要的意义。不同底物浓度的秸秆乙醇发酵液中乙醇含量见图3。由图3可知,在发酵前期,各组发酵液中乙醇含量逐渐上升,发酵液与酵母菌混合均匀。酵母细胞经过较短的适应期后,由于发酵液中溶有一定数量的溶解氧和发酵

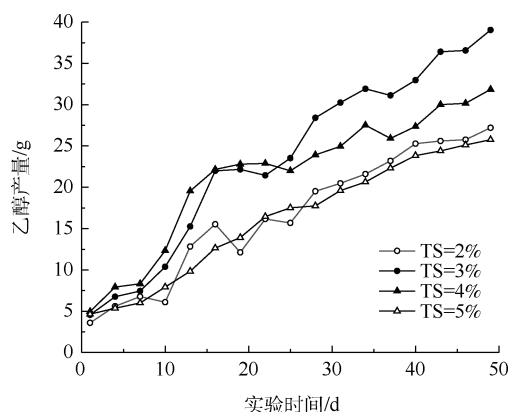


图3 不同底物浓度玉米秸秆乙醇发酵过程中乙醇产量变化图

Fig.3 Changes in ethanol production during ethanol fermentation of corn straw at different substrate concentrations

液中的各种养分比较充足,所以这一阶段酵母繁殖较快。糖分的消耗主要用于菌体的生长,乙醇含量增长较慢。接着发酵进入主发酵期,酵母细胞已经完成大量增殖过程,发酵液中的溶解氧已基本被酵母生长消耗完,处于厌氧环境。从而使酵母的代谢活动主要处于厌氧乙醇发酵,发酵液中微生物通过糖酵解作用将单糖转化为丙酮酸,丙酮酸进一步脱羧形成乙醛,乙醛最终被还原成乙醇,发酵液中乙醇含量快速上升。随着反应的不进行,秸秆乙醇发酵进入末期,发酵液中乙醇浓度过高不利于酵母菌的代谢作用,酵母菌对单糖等小分子有机物降解作用下降。同时发酵液中可利用的有机物消耗殆尽,最终发酵液中乙醇的浓度变化趋于平缓。底物浓度为2%时,随着反应的进行,发酵液中乙醇浓度逐渐上升,最终发酵液中乙醇的含量为27.20 g。通过对比发现,当底物浓度为3%时,秸秆乙醇发酵周期结束后,发酵液中乙醇浓度最高,含量为39.04 g;底物浓度为3%时,发酵底物中的碳源、氮源和无机盐等正适合水解细菌和酵母菌等微生物生长繁殖。微生物快速通过糖酵解作用将单糖转化为丙酮酸,丙酮酸进一步转化为乙醇,乙醇产量最高。随着底物浓度的不断增加,发现发酵液中乙醇含量反而有所下降。当底物浓度为4%时,发酵液中乙醇浓度逐渐增加,最终发酵液中乙醇含量为31.84 g。当底物浓度为5%时,秸秆乙醇发酵实验结束时,发酵液中乙醇含量最低,最终乙醇含量为25.76 g,与之前底物浓度为3%时相比,发酵液中乙醇含量降低了35%。玉米秸秆乙醇发酵过程中能量的产生、酵母菌的生长和乙醇的产生三者密不可分,酵母菌需要的能量源自于发酵底物,故有必要维持一定的底物浓度来保证酵母菌旺盛的生长繁殖^[21]。但发酵随着底物浓度的不断增加,会造成局部有害抑制物质的积累,抑制酵母菌的活性,不但会使乙醇转化率下降,而且会产生搅拌功率增大等一系列问题^[22]。因此,适宜的底物浓度对玉米秸秆乙醇发酵至关重要。

2.3 不同底物浓度条件下玉米秸秆乙醇发酵前后表观结构的变化

原玉米秸秆和经不同底物浓度乙醇发酵后的秸秆残渣的表面结构扫描电镜观察结果如图4所示,

可以清楚地显示玉米秸秆与残渣的微观结构。图4(a)是未经乙醇发酵玉米秸秆原料颗粒的扫描电镜图,可以发现原料中未处理秸秆表面结构致密,呈现有规律的排列,且质地坚硬,表面被纤维结构完好地覆盖,结构十分完整。由于细胞壁外表面木质素彼此排列紧密,相互交错,纤维素酶不容易进入细胞内部,这给纤维素酶水解纤维素造成了阻碍^[23]。图4(b)、(c)、(d)分别是底物浓度为2%、3%和4%的玉米秸秆经过乙醇发酵后的扫描电镜图。

经过乙醇发酵的不同底物浓度玉米秸秆和未经乙醇发酵的玉米秸秆原料颗粒的扫描电镜图对比发现,秸秆乙醇发酵残渣表面结构发生明显改变。其中底物浓度为3%的玉米秸秆经乙醇发酵后表面破坏最严重,表面出现清晰可见的裂痕,纤维结构受破坏明显,表面变得粗糙和排列疏松,出现凹凸不平的表面,甚至出现空洞;其他底物浓度的玉米秸秆经过乙醇发酵作用后的表面受到轻微破坏,由于水解细菌的作用,不同底物浓度秸秆外表面纤维结构明显变得粗糙并且排列不规则。玉米秸秆经过乙醇发酵后,表面角质层细胞暴露,秸秆表面变得粗糙,这为甲烷发酵相关微生物提供了可利用的附着点^[24],同时也增加了水解酶对内部纤维素等大分子有机物的可及性^[25],有利于后续乙醇发酵残渣厌氧消化产甲烷。

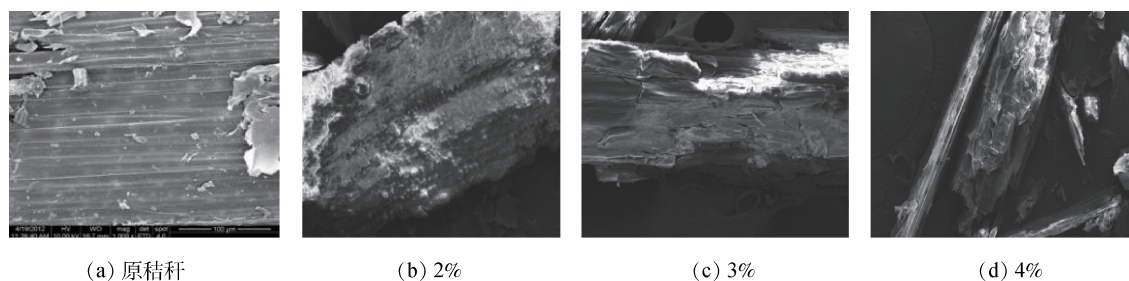


图4 不同底物浓度条件下玉米秸秆乙醇发酵SEM图

Fig.4 SEM images of ethanol fermentation of corn straw at different substrate concentrations

2.4 底物浓度对玉米秸秆乙醇发酵残渣厌氧消化产沼气的影响

玉米秸秆乙醇发酵过程中大部分的纤维素已得到降解转化,但由于纤维素是具有结晶结构的高分子化合物,外面由木质素包裹而不易被水解类微生物触及。此外,木质素由于其特殊的理化性质很难被完全降解^[26],所以仍有很大部分纤维素和木质素未能得到充分利用,这部分纤维素和木质素使乙醇发酵残渣仍然具有较高的产气潜能。秸秆乙醇发酵残渣厌氧消化产甲烷日产气量变化如图5所示。当底物浓度为3%时,乙醇发酵残渣厌氧消化产甲烷的产气高峰最早出现在第3天,峰值为 $26.82 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,并且厌氧消化产甲烷周期最短,说明底物浓度为3%时,玉米秸秆经过乙醇发酵后,玉米秸秆外表面结构被严重破坏,水解细菌可以快速将纤维素等大分子有机物水解为单糖而被产酸菌和产甲烷菌利用,进而将产气高峰提前。底物浓度为2%、4%和5%的乙醇发酵残渣厌氧消化产甲烷的产气高峰均出现在第12天附近,而且产气高峰有所降低,分别为 15.90 、 17.25 和 $18.27 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此表明,不同底物浓度的玉米秸秆经过乙醇发酵后,厌氧微生物对纤维结构起到破坏和疏松作用,有机物被降解程度各不相同,导致在相同条件下乙醇发酵残渣经厌氧消化后产气峰值不同,产气高峰出现时间也各不相同。

在发酵周期内,不同底物浓度玉米秸秆乙醇发酵残渣厌氧消化产甲烷的净累积产气量如图6所示。各组累积产气量均呈先快速增加后趋于稳定的趋势。通过对比发现,底物浓度3%的秸秆乙醇发酵残渣对应的厌氧消化累积甲烷产量最高,为 $270.01 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,分别比底物浓度为2%、4%和5%乙醇发酵残渣累积产气量高出36%、8.9%和18.3%。底物浓度为2%的玉米秸秆经乙醇发酵,有机物大部分已经被降解,其发酵残渣厌氧消化产甲烷累积产气量最少。底物浓度5%乙醇发酵残渣累积产气量并不是最高,而且出现产气峰值滞后现象。当底物浓度过高时,影响发酵罐内部搅拌效果,从而造成局部乙

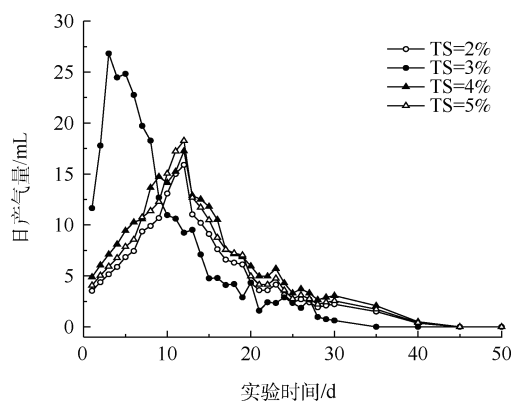


图5 乙醇发酵残渣厌氧消化甲烷日产气量变化

Fig.5 Methane production volume changes of anaerobic digestion of ethanol fermentation residues

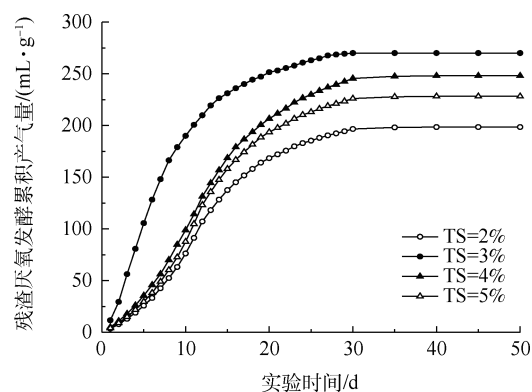


图6 乙醇发酵残渣厌氧消化甲烷累积产气量变化

Fig.6 Methane cumulative gas production changes of anaerobic digestion of ethanol fermentation residues

醇积累,严重抑制乙醇发酵过程中微生物对玉米秸秆纤维结构破坏效果,最终导致乙醇发酵残渣厌氧消化过程初始阶段水解细菌不能快速触及到秸秆纤维素内部。水解细菌对秸秆内部纤维素不仅降解较慢而且降解不完全,导致累积甲烷产量较低^[27]。因此,底物浓度对乙醇发酵残渣厌氧消化产甲烷有非常重要的影响,适宜的底物浓度不但能获得较高的产气量,而且能有较高的原料利用率。

2.5 玉米秸秆乙醇发酵与发酵残渣厌氧消化产甲烷全过程质量平衡分析

酵母菌乙醇发酵是酵母菌在厌氧条件下利用其自身酶系进行厌氧呼吸,将糖类生物质原料中的单糖或双糖转化为乙醇,同时产生其自身生命活动所需的三磷酸腺苷的过程^[28]。在此过程中,纤维素、半纤维素等大分子有机物不断被降解转化为乙醇和二氧化碳,原有质量以各种形式发生转移,因此,有必要对玉米秸秆乙醇发酵过程进行质量平衡分析。依据干物质计算的4种不同底物浓度的玉米秸秆乙醇发酵过程质量平衡分析结果如表3所示,其中不同的底物浓度秸秆经过乙醇发酵后,TS和VS的去除率各不相同,底物浓度为3%的玉米秸秆经过乙醇发酵后,酒精产量最高为39.04 g,总固体TS和挥发性固体VS去除率最高,分别为29.82%和43.23%,这是由于乙醇发酵过程中大分子有机物纤维素等转化为乙醇和二氧化碳。底物浓度为5%时,玉米秸秆乙醇发酵过程中总固体TS和挥发性固体VS去除率最低,仅为21.37%和32.31%。当底物浓度过高时,由于搅拌不均匀造成局部有害抑制性物质积累,抑制了酵母菌活性,从而降低了转化率。不同底物浓度的玉米乙醇发酵完成后,固体物质中主要为灰分和其他挥发性物质,质量平衡分析结果展现了4种不同底物浓度玉米秸秆乙醇发酵过程中组分的降解与转化过程。

表3 玉米秸秆乙醇发酵质量平衡分析

Table 3 Mass balance analysis of ethanol fermentation of corn straw

组别	进料 TS/g	进料 VS/g	出料 TS/g	出料 VS/g	TS 去除率/%	VS 去除率/%	酒精产量/g
R1	20	18.10	14.58	11.03	27.08	39.08	27.20
R2	30	27.15	21.05	15.41	29.82	43.23	39.04
R3	40	36.20	29.47	22.05	26.32	39.10	31.84
R4	50	45.25	39.32	30.63	21.37	32.31	25.76

依据干物质计算的4种不同底物浓度的乙醇发酵残渣厌氧消化产甲烷过程质量平衡如表4所示。不

表4 乙醇发酵残渣厌氧发酵产甲烷质量平衡

Table 4 Mass balance analysis of anaerobic fermentation and methane production of ethanol fermentation residue

组别	进料 TS/g	进料 VS/g	出料 TS/g	出料 VS/g	TS 去除率/%	VS 去除率/%	累积气体产量/(mL·g ⁻¹)	甲烷浓度/%
B1	14.58	11.03	10.37	6.81	28.90	38.23	198.50	50.48
B2	21.05	15.41	14.89	9.24	29.30	40.03	270.01	54.08
B3	29.47	22.05	21.34	13.91	27.60	36.90	248.05	43.55
B4	39.32	30.63	29.33	20.64	25.40	32.61	228.16	43.07

同底物浓度的乙醇发酵残渣经过厌氧消化产甲烷后, TS和VS的去除率有着明显的差异, 底物浓度为3%的乙醇发酵残渣通过厌氧消化后, TS和VS去除率最高, 分别为29.30%和40.03%, 并且甲烷气体浓度达到了54.08%, 这些质量的降低是由于在厌氧消化过程中不断产生沼气所造成的。底物浓度为5%的乙醇发酵残渣通过厌氧消化后, TS和VS去除率最低, 分别为25.40%和32.61%。当底物浓度过高时, 容易造成消化系统酸化严重, 抑制产甲烷菌的活性, 降低有机物的转化率, 对TS和VS去除率造成严重的影响。质量平衡分析可以清楚地展现4种不同底物浓度玉米秸秆乙醇发酵残渣厌氧消化产甲烷过程中各组分的降解与转化过程。

3 结论

1) 在中温(37±0.2)℃条件下, 底物浓度对玉米秸秆乙醇发酵影响显著。当底物浓度为3%时, 玉米秸秆厌氧发酵乙醇产量最大, 达到39.04 g; 随着底物浓度逐渐升高, 导致局部有害物质逐渐积累, 抑制酵母菌的活性, 降低乙醇产量。

2) 底物浓度对乙醇发酵残渣影响明显, 底物浓度过低或过高均不适合后期乙醇发酵残渣厌氧消化产甲烷。当底物浓度为3%时, 玉米秸秆经乙醇发酵的残渣适宜厌氧发酵产甲烷, 而且此浓度下发酵残渣表面纤维结构被破坏最明显, 累积产气量最高为270.01 mL·g⁻¹。

3) 底物浓度为3%时, 玉米秸秆生物转化全过程TS和VS去除率最高, 分别为59.12%和79.07%, 生物降解率最高。

参 考 文 献

- [1] RAJAGOPALAN S, PONNAMPALAM E, MCCALLA D, et al. Enhancing profitability of dry mill ethanol plants [J]. Applied Biochemistry & Biotechnology, 2005, 120(1): 37-50.
- [2] CUI M, ZHAO L X, TIAN Y S, et al. Analysis and evaluation on energy utilization of main crop straw resources in China [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2008, 24(12): 291-296.
- [3] 石祖梁, 贾涛, 王亚静, 等. 我国农作物秸秆综合利用现状及焚烧碳排放估算 [J]. 中国农业资源与区划, 2017, 38(9): 32-37.
- [4] LI X X. Biomass energy: Effective utilization of crop straws [J]. Advanced Materials Research, 2015, 1070-1072: 136-139.
- [5] KIM D H, KIM S H, KIM H W, et al. Sewage sludge addition to food waste synergistically enhances hydrogen fermentation performance [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(18): 8501-8506.
- [6] 廖慧璇, 籍永丽, 彭少麟. 资源环境承载力与区域可持续发展 [J]. 生态环境学报, 2016, 25(7): 1253-1258.
- [7] GIUDICIANNI P, CARDONE G, RAGUCCI R. Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decompo-

- sition of biomass components mixtures [J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2013, 100: 213-222.
- [8] 杨娟, 滕虎, 刘海军, 等. 纤维素乙醇的原料预处理方法及工艺流程研究进展[J]. *化工进展*, 2013, 32: 97-103.
- [9] 宋安东, 任天宝, 张百良. 玉米秸秆生产燃料乙醇的经济性分析 [J]. *农业工程学报*, 2010, 26(6): 283-286.
- [10] 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): 50-54.
- [11] 刘丽雪, 陈海涛, 韩永俊. 沼渣物理特性及沼渣纤维化学成分测定与分析 [J]. *农业工程学报*, 2010, 26(7): 277-280.
- [12] 陈玉亮, 呼世斌, 张守文, 等. 麦秆分步糖化发酵产乙醇的初步研究 [J]. *西北农业学报*, 2009, 18(2): 149-153.
- [13] 王震, 吕喆, 杜济良, 等. 汽爆玉米秸秆乙醇发酵残留物产甲烷特性研究 [J]. *太阳能学报*, 2016, 37(3): 542-545.
- [14] 贾丽娟, 俞芳, 宁平, 等. 温度底物浓度和微量元素对牛粪厌氧发酵产沼气的影响[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(22): 260-266.
- [15] 艾平, 张济韬, 席江, 等. 纤维素乙醇糟液对稻秸猪粪厌氧发酵的促进机制[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(12): 6404-6414.
- [16] GILCREAS F W. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [M]. American Public Health Association, 1998.
- [17] 李金平, 崔维栋, 黄娟娟, 等. 多元混合物料协同促进厌氧消化产甲烷性能试验研究 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(3): 1024-1032.
- [18] DA S A, INOUE H, ENDO T, et al. Milling pretreatment of sugarcane bagasse and straw for enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(19): 7402-7409.
- [19] 胡家骏, 周群英. *环境工程微生物学* [M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- [20] TENGBORG C, GALBE M, ZACCHI G. Reduced inhibition of enzymatic hydrolysis of steam-pretreated softwood [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2001, 28(9): 835-844.
- [21] 孙晓琦. 硬质阔叶木木质纤维素乙醇发酵的研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2013.
- [22] 侯保朝, 杜风光, 郭永豪, 等. 高浓度酒精发酵 [J]. *酿酒科技*, 2005(4): 93-96.
- [23] OHGREN K, BENGTSSON O, GORWAGRAUSLUND M F, et al. Simultaneous saccharification and co-fermentation of glucose and xylose in steam-pretreated corn stover at high fiber content with *Saccharomyces cerevisiae* TMB3400 [J]. *Journal of Biotechnology*, 2006, 126(4): 488-498.
- [24] FAN L T, LEE Y H, BEARDMORE D H. Mechanism of the enzymatic hydrolysis of cellulose: Effects of major structural features of cellulose on enzymatic hydrolysis [J]. *Biotechnology & Bioengineering*, 2010, 22(1): 177-199.
- [25] 甘荣, 葛明民, 刘勇迪, 等. 活性炭在中高温条件下对玉米秸秆厌氧发酵的影响 [J]. *环境科学*, 2017, 38(6): 2607-2616.
- [26] SUN Y G, MA Y L, WANG L Q, et al. Physicochemical properties of corn stalk after treatment using steam explosion coupled with acid or alkali [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 117: 486-493.
- [27] 陈世平, 汤晓玉, 肖泽仪, 等. 玉米秸秆水解残渣厌氧消化的产气性能 [J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(3): 584-589.
- [28] 谢丽萍, 赵晓祥, 杨虹蛟, 等. 烟草下脚料发酵制取乙醇[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(6): 1417-1420.
- (本文编辑:金曙光, 郑晓梅, 张利田)

Effect of substrate concentration on the ethanol fermentation of corn straw and the methane fermentation of its residue

FENG Lei¹, WANG Ning¹, KOU Wei², SHAO Lijie^{2*}

1. Liaoning Province Clean Energy Key Laboratory, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China

2. Liaoning Institute of Energy Resources, Yingkou 115003, China

* Corresponding author, E-mail: 9700970015215@qq.com

Abstract To study the effects of substrate concentration on the ethanol yield in ethanol fermentation of corn straw and the gas production characteristics in anaerobic fermentation of ethanol fermentation residues, a self-made and small-scale anaerobic fermentation device was used to conduct the anaerobic fermentation experiments with sequencing batch mode and 50 day period at medium temperature (37 ± 0.2) °C and substrate concentrations of 2%, 3%, 4% and 5%. The ethanol yield from corn straw ethanol fermentation at different substrate concentrations and the gas production characteristics from following anaerobic fermentation of the residues of aforementioned ethanol fermentation were explored. The results show that the substrate concentration had a significant effect on the ethanol fermentation of corn straw. The maximum ethanol yield from anaerobic fermentation of corn straw was 39.04 g at the substrate concentration of 3%. Too low or high substrate concentrations were not suitable for the subsequent anaerobic fermentation and methane production. At the substrate concentration of 3%, an obvious destruction on the fiber structure of the residue surface after ethanol fermentation of corn straw appeared, and the gas production peak with the corresponding methane production per volatile solid mass was $26.82 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ occurred at the third day in the anaerobic fermentation and methane production experiments for the residues. Then the highest cumulative methane production reached $270.01 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ volatile solid, a high potential for gas production still remained in the residues from ethanol fermentation of corn straw. Through mass balance analysis, the highest TS and VS removal rates of 59.12% and 79.07% were obtained at the substrate concentration of 3% in the corn straw bioconversion. This study can provide a reference for the ethanol fermentation project of corn straw.

Keywords anaerobic fermentation; substrate concentration; agricultural and forestry waste; ethanol fermentation; residue methane fermentation