

## 基于原料组分的能源草厌氧发酵产气预测模型\*

胡克勤<sup>1</sup>, 李连华<sup>1</sup>, 孙永明<sup>1</sup>, 孔晓英<sup>1</sup>, 张毅<sup>1,2</sup>, 袁振宏<sup>1†</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 基于原料的组分, 运用线性回归的方法建立能源草厌氧发酵产气预测模型。以巴西象草、华南象草、矮象草、台牧 B 和七种不同月份收割的杂交狼尾草为样本, 以组分 C 含量、N 含量、C/N、纤维素含量、半纤维素含量以及木质素含量为自变量, 以该能源草的累计产气率为因变量。一元线性分析结果显示, C 元素含量、半纤维素含量和累积产气率之间的显著相关性较弱 ( $R^2 = 0.02$ ,  $R^2 = 0.03$ ); C/N、纤维素含量与产气率之间有一定的显著相关性 ( $R^2 = 0.37$ ,  $R^2 = 0.313$ ); N 元素含量、木质纤维素含量和产气率之间的显著相关性较好 ( $R^2 = 0.461$ ,  $R^2 = 0.51$ )。通过多元线性回归分析, 得出了两个置信度较高、相关性显著和误差较小的模型 ( $R^2 = 0.779$ ,  $R^2 = 0.783$ ), 并通过曲线拟合和标准误差计算, 分析了模型的准确性, 证实模型可靠。

**关键词:** 能源草; 厌氧发酵; 线性回归分析; 产气预测模型

中图分类号: TK6

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2016.02.004

## The Methane Yield Forecasting Model of Energy Crops in Anaerobic Digestion Based on Feedstock Components

HU Ke-qin<sup>1</sup>, LI Lian-hua<sup>1</sup>, SUN Yong-ming<sup>1</sup>, KONG Xiao-ying<sup>1</sup>,  
ZHANG Yi<sup>1,2</sup>, YUAN Zhen-hong<sup>1</sup>

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The forecasting model of energy crops in anaerobic digestion was established based on feedstock component by using linear regression method. Taking *brazil pennisetum purpureum*, *south pennisetum purpureum*, *dwarf pennisetum purpureum*, *Taiwan pasturage B* and seven types of *hybrid pennisetums* harvested in different months as samples; the component of C, N, C/N, cellulose, hemicellulose, and lignin as independent variables; and the cumulative methane yield of energy crops as dependent variable. Linear regression find that methane yield have weak correlation against C and hemicellulose contents ( $R^2 = 0.02$ ,  $R^2 = 0.03$ ), certain correlation against C/N ratio and cellulose content ( $R^2 = 0.37$ ,  $R^2 = 0.313$ ), and strong correlation against N and lignin contents ( $R^2 = 0.461$ ,  $R^2 = 0.51$ ). By multiple linear regression analysis, we obtain two forecasting models which are high degree of confidence, significant correlation and small error ( $R^2 = 0.779$ ,  $R^2 = 0.783$ ). By curve fitting analysis and standard error calculation, the model is proved to be reliable.

**Key words:** energy crops; anaerobic digestion; linear regression; methane yield forecasting model

## 0 引言

能源草等木质纤维类植物是一种可再生物质资源, 其物种丰富、绿色清洁、种植面积大、原料量可控, 是最具前景的生物质原料之一<sup>[1-2]</sup>。能源草的组分, 如纤维素、半纤维素、蛋白质和脂质等, 经微生物代谢可转化为多种生物质能源, 如生物乙醇、生

物丁醇和生物燃气等<sup>[3]</sup>。其中, 利用能源草厌氧发酵制备生物燃气被认为是最具前景的方法之一<sup>[4]</sup>。国内外学者对不同木质纤维原料厌氧发酵产沼气性能进行了分析。分析结果显示, 原料的生物甲烷势 (Biochemical methane potentials, BMP) 可以通过原料的组成, 如纤维素、半纤维素、木质素和蛋白质等的含量预测<sup>[5]</sup>。其中, 木质素含量被认为是限制

\* 收稿日期: 2015-12-01 修订日期: 2016-01-25

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) (2010AA101802); 农业科技成果转化资金项目 (2014GB2E000034)

† 通信作者: 袁振宏, E-mail: yuanzh@ms.giec.ac.cn

原料 BMP 最重要的因素<sup>[6-9]</sup>。本文拟通过能源草的组分数据,即 C 元素、N 元素、纤维素、半纤维素等含量预测其厌氧发酵的最终产气率。

目前厌氧消化产气规律数学模型的研究大多来自国外,国内多限于填埋场产气规律预测模型的研究,广泛应用的模型有: IPCC 模型、COD 估算模型、VS 估算模型、化学计量式模型和化学平衡模型等,仅通过 COD 和 VS 来预测原料的产气率往往不准确<sup>[10]</sup>,因为原料的产气率不仅取决于 VS 的大小,还取决于 VS 中各组分的含量分布<sup>[10]</sup>,而化学计量式模型和化学平衡模型只能计算原料的理论产气率,与实际相差较大。为了建立起原料组分与累积产气率之间的定量关系,更准确地预测原料的产气率,线性回归分析作为一种数据统计和分析方法,被广泛应用于厌氧发酵原料产气率的预测中<sup>[11]</sup>。

本文旨在通过线性回归分析的方法,分析能源草各组成与最终产气率之间的相关性,并通过多元线性回归分析的方法建立能源草厌氧发酵产气预测模型。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

试验原料为多年生草本植物,有巴西象草、华南象草、矮象草、台牧 B 和不同月份刈割的杂交狼尾草。于 2014 年采自广东省广州市增城宁西种植基地。刈割的原料首先被切割成 2 cm 左右,然后在粉碎机中粉碎至粉末状,装包置于 -20℃ 冰箱中保存。接种物为实验室长期驯化的厌氧发酵微生物菌种,接种物的 TS 和 VS 浓度保持不变。

### 1.2 实验装置及操作

本研究采用小批量实验装置<sup>[12]</sup>。实验装置为玻璃反应器,其侧壁上有两个出口,上出口为取气样口,下出口为取液样口,上出口处连接集气瓶,集气瓶后连通集液瓶。反应器置于 (35±1)℃ 的水浴锅中。发酵原料以挥发性固体 (VS) 计,原料与接种剂的 VS 比为 3.5 : 1,并添加 2.5% 的  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  作为缓冲剂和补充氮源,冲入高纯度氮气来排清反应瓶顶部空气。每组实验设置一个平行,空白对照组仅加入接种剂发酵。监测反应瓶内 pH,当混合液酸化时,通过加入  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  调节 pH 至 7 左右。试验期间每天手动早晚搅拌 1 次,整个

厌氧消化过程直至无气体产出为止。实验装置示意图如图 1 所示。

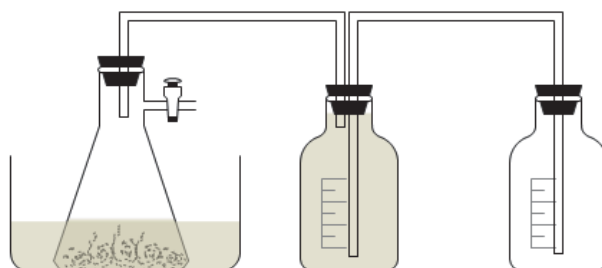


图 1 反应装置示意图

Fig. 1 A schematic view of the reaction apparatus

### 1.3 测试方法

TS 和 VS 分别采用 105℃ 烘干和 550℃ 煅烧法测定; C 元素和 N 元素含量采用 Vario EL cube 元素分析仪 (德国 Elementar 公司) 测定; 热值 (calorific value, CV) 由量热仪 C2000 (德国 IKA@ 公司) 测定; pH 测定采用雷磁 PHS-3C 型 pH 计 (上海精科科学仪器有限公司雷磁仪器厂); 纤维素、半纤维素和木质素含量测定参考美国可再生能源实验室标准分析方法 (LAP, NREL); 生物燃气中  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  等气体含量采用岛津 GC2014 型高效气相色谱测定, TCD 检测器, Porapak Q 色谱柱, 载气为 Ar, 柱箱和检测器温度分别为 50℃ 和 120℃, 测样时间 5 min。

### 1.4 分析方法

使用统计分析软件 SPSS (Statistical Product and Service Solutions) 19.0 进行数据分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 能源草组成特性分析

以 VS 为基准, 来衡量能源草中有机物比重。所有的组分都以  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$  为统一单位, 累积产气率以  $B$  表示, 单位为  $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$ , 不同能源草的理化特性及累积产气率见表 1。从表 1 可见, 不同月份刈割的杂交狼尾草的理化性质有所差别: C 元素的含量从 49.6% 到 54.8%, N 元素的含量从 0.4% 到 2.16%, C/N 比从 23.918 到 124, 随着杂交狼尾草生长, 难降解的纤维类组分, 如半纤维素、木质素含量升高, 这可能是产气率呈下降趋势的原因。而不同种类的能源草的理化性质差别也较大。

表 1 12 种能源草理化特性及累积产气率

Table 1 Physicochemical properties and cumulative methane yield of 12 types energy crops

Sample	C (g·g <sup>-1</sup> VS)	N (g·g <sup>-1</sup> VS)	C/N	Cellulose (g·g <sup>-1</sup> VS)	Hemicellulose (g·g <sup>-1</sup> VS)	Lignin (g·g <sup>-1</sup> VS)	B (L·g <sup>-1</sup> VS)
1	0.518	0.021 6	23.981	0.415	0.234	0.179	0.558
2	0.507	0.009 6	52.813	0.45	0.268	0.216	0.573
3	0.507	0.005 6	90.536	0.482	0.268	0.264	0.385
4	0.512	0.005	102.4	0.467	0.255	0.225	0.314
5	0.496	0.004	124	0.45	0.254	0.264	0.303
6	0.521	0.005 8	89.828	0.471	0.263	0.255	0.247
7	0.521	0.006 5	80.154	0.441	0.289	0.256	0.271
8	0.505	0.006 3	80.159	0.533	0.237	0.294	0.212
9	0.518	0.008 1	63.951	0.475	0.245	0.22	0.317
10	0.548	0.006 5	84.308	0.503	0.226	0.19	0.38
11	0.532	0.009 9	53.737	0.497	0.279	0.271	0.309
12	0.527	0.006 9	76.377	0.501	0.269	0.23	0.315

(Sample 1-8: hybrid pennisetums harvested in different months; Sample 9-12: brazil pennisetum purpureum, south pennisetum purpureum, dwarf pennisetum purpureum, Taiwan pasturage B.)

## 2.2 线性回归分析

### 2.2.1 线性回归分析的原理和应用

线性回归分析是利用数理统计中的回归分析,来确定两种或两种以上变量间相互依赖的定量关系的一种统计方法,其应用十分广泛。一个自变量和一个因变量的数量变化关系称为一元线性回归分析,两个和两个以上的称为多元线性回归分析,多元线性回归分析模型的总体函数表达式如下:

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + \dots + B_pX_p + e \quad (1)$$

$B_0$  为常数项;  $B_1$ 、 $B_2$ 、... $B_p$  为样本偏回归系数。

线性回归分析的方法在厌氧发酵产气率预测中应用广泛。GUNASEELAN 等<sup>[13]</sup>利用线性回归分析的方法建立了麻疯树和累计产气率间的预测模型,并用桑树粳稻的组分数据带入模型验证,结果显示模型准确性较高。XU 等<sup>[14]</sup>利用线性回归分析和人工神经网络的方法,基于原物理化特性和厌氧干发酵的过程数据,预测了木质纤维原料中温干发酵的产气率,其研究结果具有重要的参考意义。李娜<sup>[15]</sup>运用线性回归和 BP 人工神经网络的理论及方法,提出了混合厌氧发酵计算机软件辅助预测方法,取得了较好的预测结果。

### 2.2.2 能源草产气预测模型的建立

以能源草各组分自变量,以累积产气率为因变量做一元线性回归分析,分析各组分与累积产气率之间的相关性,其结果如表 2 所示。根据一元线

性分析结果, C 元素含量、半纤维素含量和产气率之间的显著相关性较弱 ( $R^2 = 0.02$ ,  $R^2 = 0.03$ ), C/N、纤维素含量与产气率之间有一定的显著相关性 ( $R^2 = 0.37$ ,  $R^2 = 0.313$ ), N 元素、木质纤维素含量和产气率之间的显著相关性较好 ( $R^2 = 0.461$ ,  $R^2 = 0.51$ ), 所有的分析结果误差都较小 (0.08 ~ 0.12)。

表 2 一元线性回归分析结果

Table 2 Single linear regression analysis

No	Independent variables	$R^2$	Standard estimate error
1	C (g·g <sup>-1</sup> VS)	0.02	0.12
2	N (g·g <sup>-1</sup> VS)	0.461	0.08
3	C/N (g·g <sup>-1</sup> VS)	0.37	0.09
4	Cellulose (g·g <sup>-1</sup> VS)	0.313	0.09
5	Hemicellulose (g·g <sup>-1</sup> VS)	0.03	0.12
6	Lignin (g·g <sup>-1</sup> VS)	0.51	0.08

厌氧发酵中, 能源草中有机物组分被微生物分解的难易程度不同, 而 C 是有机物中的主要元素, 这可能是 C 元素与产气率之间相关性弱的原因; 半纤维素被微生物分解的难易程度介于纤维素和木质素之间, 对产气率的影响不明显, 导致相关性较弱; C/N 是调控厌氧发酵的重要参数, 原料本身的 C/N 对原料的产气率有一定的影响, 纤维素较易被微生

物分解，因此 C/N、纤维素和产气率之间具有一定的相关性；N 元素主要存在于蛋白质中，蛋白质较易被微生物分解，而木质素则最难被细菌分解，因此这可能是 N 元素、木质素和产气率间相关性较强的原因。

对能源草各组分和累积产气率多元线性回归分析，并建立回归方程。得出了两个置信度较高、相关性较显著和误差较小的模型 ( $R^2 = 0.779$ ,  $R^2 = 0.783$ )，如表 3 所示。模型方程如下。

Model 1:

$$Y_1 = 2.185 - 4.455X_1 + 11.323X_2 + 1.162X_3 + 2.372X_4 - 3.274X_5$$

其中： $X_1$  为 C 含量； $X_2$  为 N 含量； $X_3$  为纤维素含量； $X_4$  为半纤维素含量； $X_5$  为木质素含量。

Model 2:

$$Y_2 = 2.474 - 4.339X_1 + 6.229X_2 - 0.001X_3 + 0.81X_4 + 1.894X_5 - 3.083X_6$$

其中： $X_1$  为 C 含量； $X_2$  为 N 含量； $X$  为 C/N； $X_4$  为纤维素含量； $X_5$  为半纤维素含量； $X_6$  为木质素含量。

表 3 多元线性回归分析结果

Table 3 Multiple linear regression analysis

No	Independent variables	$R^2$	Standard estimate error
1	C, N, Cellulose, Hemicellulose, Lignin	0.779	0.07
2	C, N, C/N, Cellulose, Hemicellulose, Lignin	0.783	0.07

### 2.3 模型验证

对所建立的模型进行准确率检验，可采用以下公式<sup>[14-15]</sup>：

$$SEP = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\hat{B}_i - B_i)^2} \quad (2)$$

其中： $\hat{B}_i$  为模型预测产气率， $B_i$  为实际产气率。

首先将本文实验所得数据带入 Model 1 和 Model 2，计算 12 种能源草的预测累积产气率，通过实测累积产气率和模型预测累积产气率的曲线拟合，来分析模型的准确性。其结果如图 2 和图 3 所示。由图 2 和 3 可见，预测值和实测值的拟合趋势大体一致。由公式(2)计算模型标准预测误差( $SEP$ )

分别为 0.175 和 0.179，说明模型的建立比较成功。

然后，利用前人的研究结果，来验证模型的准确性。牛红志等<sup>[16]</sup>以象草、芒草和五节芒三种能源草为原料，研究了其厌氧发酵制备生物燃气的性能，通过换算后，三种能源草的组分数据和实验所得最终产气率如表 4 所示。利用这三组数据来验证本文所建模型的准确性。

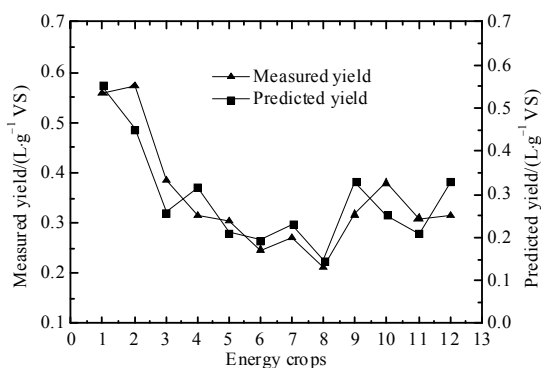


图 2 实测累积产气率与 Model 1 预测累积产气率的曲线拟合  
Fig. 2 The curve fitting of measured yield and predicted yield for model 1

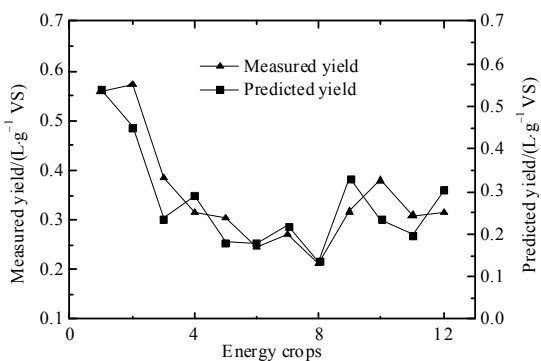


图 3 实测累积产气率与 Model 2 预测累积产气率的曲线拟合  
Fig. 3 The curve fitting of measured yield and predicted yield for model 2

表 4 3 种能源草理化特性及累积产气率

Table 4 Physicochemical properties and cumulative methane yield of 3 types energy crops

Characteristics (g·g <sup>-1</sup> VS)	Species		
	<i>Pennisetum purpureum</i>	<i>Miscanthus sicensis</i>	<i>Miscanthus floridulus</i>
C	0.566	0.527	0.532
N	0.0102	0.0105	0.0032
C/N	55.55	50.22	167.57
Cellulose	0.405	0.314	0.313
Hemicellulose	0.368	0.336	0.261
Lignin	0.249	0.228	0.289
$B$ (L·g <sup>-1</sup> VS)	0.345	0.290	0.279

将表 3 中的数据分别带入 Model 1 和 Model 2, Model 1 得到象草、芒草和五节芒的预测产气率分别为:  $0.307 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$ ,  $0.367 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$  和  $0.255 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$ ; Model 2 得到象草、芒草和五节芒的预测产气率分别为:  $0.283 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$ ,  $0.386 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$  和  $0.204 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$ 。将以上数值带入公式 (2) 计算模型标准预测误差 (*SEP*) 分别为 0.089 和 0.137, 再一次说明模型建立得比较成功, 少量误差来源于少数波动拟合不够准确, 这可能是原始数据分析产生的误差, 如剔除不利数据, 模型的准确率可以进一步提高。

### 3 结 论

本文通过小批量实验得到 12 种能源草的理化性质和最终产气率。以实验数据为基础, 使用统计和分析软件 SPSS19.0 进行线性回归分析, 计算了能源草各组分与产气率之间的相关性, 建立了 C 元素、N 元素、C/N、纤维素、半纤维素、木质素和原料最终产气率之间的模型。并通过模型计算的产气率和实际产气率之间的曲线拟合来验证模型的准确性。最终得出了两个置信度较高、相关性显著和误差较小的模型, 为能源植物厌氧发酵产气预测提供了重要参考。

#### 参考文献:

- [1] 郭平银, 肖爱军, 郑现和, 等. 能源植物的研究现状与发展前景[J]. 山东农业科学, 2007(4): 126-129. DOI: 10.3969/j.issn.1001-4942.2007.04.044.
- [2] KOTRBA R. Keeping pace with policy[J]. Ethanol producer magazine, 2005(1): 58-62.
- [3] ZHENG Y, ZHAO J, XU F Q, et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production[J]. Progress in energy and combustion science, 2014, 42: 35-53. DOI: 10.1016/j.peccs.2014.01.001.
- [4] 高瑞芳, 张建国. 能源草研究进展[J]. 草原与草坪, 2013, 33(1): 89-96. DOI: 10.3969/j.issn.1009-5500.2013.01.018.
- [5] GUNASEELAN V N. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks[J]. Biomass and bioenergy, 2004, 26(4): 389-399. DOI: 10.1016/j.biombioe.2003.08.006.
- [6] BROWN D, SHI J, LI Y B. Comparison of solid-state to liquid anaerobic digestion of lignocellulosic feedstocks for biogas production[J]. Bioresource technology, 2010, 124, 379-386. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.08.051.
- [7] BUFFIERE P, LOISEL D, BERNET N, et al. Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties[J]. Water science and technology, 2006, 53(8): 233-241. DOI: 10.2166/wst.2006.254.
- [8] LIEW L N, SHI J, LI Y B. Methane production from solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass[J]. Biomass and bioenergy, 2012, 46: 125-132. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.09.014.
- [9] TONG X G, SMITH L H, MCCARTY P L. Methane fermentation of selected lignocellulosic materials[J]. Biomass, 1990, 21(4): 239-255. DOI: 10.1016/0144-4565(90)90075-U.
- [10] SHANMUGAM P, HORAN N J. Simple and rapid methods to evaluate methane potential and biomass yield for a range of mixed solid wastes[J]. Bioresource technology, 2009, 100(1): 471-474. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.06.027.
- [11] GUNASEELAN V N. Regression models of ultimate methane yields of fruits and vegetable solid wastes, sorghum and napiergrass on chemical composition[J]. Bioresource technology, 2007, 98(6): 1270-1277. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.05.014.
- [12] 李连华, 孙永明, 袁振宏, 等. 能源草单独厌氧发酵产气性能研究[J]. 中国沼气, 2014, 32(1): 18-22. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1166.2014.01.004.
- [13] GUNASEELAN V N. Predicting ultimate methane yields of *Jatropha curcus* and *Morus indica* from their chemical composition[J]. Bioresource technology, 2009, 100(13): 3426-3429. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.02.005.
- [14] XU F Q, WANG Z W, LI Y B. Predicting the methane yield of lignocellulosic biomass in mesophilic solid-state anaerobic digestion based on feedstock characteristics and process parameters[J]. Bioresource technology, 2014, 173: 168-176. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.09.090.
- [15] 李娜. 不同种类生物质废物混合厌氧消化产气预测模型的研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2011: 43-45.
- [16] 牛红志, 李连华, 孔晓英, 等. 三种能源草厌氧发酵制备生物燃气初步研究[J]. 新能源进展, 2015, 3(3): 191-196. DOI: 10.3969/j.issn.2095-560X.2015.03.005.

#### 作者简介:

胡克勤 (1988-), 男, 硕士, 研究实习员, 主要从事生物质能源转化与利用集成技术研究。

袁振宏 (1953-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 生物质能中心首席科学家, 主要从事生物质生化转化研究。