

综述与专论

低劣生物质厌氧产甲烷过程的模拟研究进展

李恒¹, 柯蓝婷², 王海涛², 郑艳梅², 王远鹏², 何宁², 李清彪^{1,2,3}

(¹厦门大学环境与生态学院环境科学与工程系, 福建 厦门 361102; ²厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005; ³泉州师范学院化学与生命科学学院, 福建 泉州 362000)

摘要: 低劣生物质厌氧消化可以减少温室气体的排放并且生产生物甲烷作为能源。介绍了关于厌氧消化过程、底物的相关理论, 还对目前主要用于厌氧产甲烷过程研究的数学模型以及碳氮磷转化的模拟研究进行了综述。其中, 一级动力学模型是最为简单的数学模型, 其可以通过简单的计算得到整个过程中甲烷产量随着时间的变化曲线, 但是只限于较准确模拟甲烷产率的 ADM1 模型相对发展最为全面、应用最为广泛, 且能够针对具体要研究的对象进行模型的修改。同时总结了较为常见的底物厌氧产甲烷研究模型、研究对象及结果、已有碳/氮/磷转化模拟研究及相关研究, 并对开展针对厌氧产甲烷过程中碳氮磷转化的模拟研究进行了展望。

关键词: 厌氧消化; 生物质; 甲烷; 碳氮磷转化; 数学模拟

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.05.004

中图分类号: Q 815

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 05—1577—10

Simulation research on anaerobic digestion biogas generation from low-grade biomass

LI Heng¹, KE Lanting², WANG Haitao², ZHENG Yanmei², WANG Yuanpeng², HE Ning², LI Qingbiao^{1,2,3}

(¹Department of Environmental Science and Engineering, School of Environment & Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, Fujian, China; ²Department of Chemical and Biochemical Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; ³School of Chemistry and Life Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, Fujian, China)

Abstract: Anaerobic digestion of low-grade biomass has attracted increasing interest in reducing greenhouse gas emission and facilitating sustainable development of energy supply. The theory of anaerobic digestion biogas generation and feedstocks are presented in this paper. It provides a review on mathematical model of and simulation research on the conversion of C, N, P in the process of anaerobic digestion. First order kinetic model is the simplest mathematical model which can simulate the dynamics of methane production. The advanced mathematical ADM1 is most popular, and simulates the conversion of C, N, P in anaerobic digestion. The model, simulation subjects and results of anaerobic digestion biogas generation of common substrates are given. Methane yield is the main subject of simulation investigation which is studied in almost all simulation researches on anaerobic digestion biogas generation, and some research reports the variation of volatile solid, volatile fatty acid, COD, CH₄, CO₂ and inorganic carbonate in the process of anaerobic digestion through mathematical modeling, with which the conversion of C can be determined. Simulation researches on the conversion of N include

2013-12-31 收到初稿, 2014-02-18 收到修改稿。

联系人: 李清彪。第一作者: 李恒 (1984—), 女, 博士研究生。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2013CB733505)

Received date: 2013-12-31.

Corresponding author: Prof. LI Qingbiao, kelqb@xmu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China (2013CB733505).

variations of ammonia nitrogen, inorganic nitrogen and total nitrogen. Simulation research on the conversion of P from sludge digestion is also presented. The challenges and future research trends of the conversion of C, N, P in the process of anaerobic digestion are forecasted.

Key words : anaerobic digestion ; biomass ; methane ; conversion of C, N, P ; mathematical modeling

引 言

全球能源需求不断增长,其中化石燃料占能源比例为 88%,由于化石燃料的不可再生性和燃烧产生的温室气体会导致全球气候变暖的特点,人们对可再生能源项目的发展越来越重视。沼气是一种多用途的可再生能源,其具备产热能力可以替代化石燃料,也可当作气态车用燃料,而富含甲烷的沼气还可代替天然气使用。因此,作为沼气最主要成分的甲烷的产生近来成为研究热点,而厌氧消化产甲烷是应用较为广泛的方式,被评价为最经济有效的生物能生产方式之一^[1]。其优势体现在不但相对于化石燃料可以明显减少温室气体的排放,而且原料大都采用低劣生物质,如废弃物、残留物、农作物残余等。

同时,随着我国经济的快速发展,每年产生巨量的低劣生物质包括城市垃圾、畜禽粪便以及农业秸秆,若将其进行厌氧发酵转化为生物甲烷不但可以缓解我国天然气短缺和环境污染问题,同时也能使我国低劣生物质资源得到妥善处置。此外,由于废液废渣中富含氮、磷,可代替化肥使用,可减轻水体富营养化等环境问题。因此,低劣生物质高效转化生物甲烷是同时实现节能与减排的有效手段。

然而,由于厌氧产甲烷中水解过程的复杂性,且受很多因素的影响,如底物颗粒大小、酶的产生、温度及 pH 值,因此仅通过实验很难较准确地探知整个反应过程。引入数学模型对厌氧消化过程进行模拟研究成为目前优化实际应用过程的工作参数以及达到设计与操作最佳化的主要手段。初始的厌氧消化数学模型的研究源自 20 世纪六七十年代^[2-3],而后进一步发展的模型解释了厌氧消化过程中至关重要的微生物间的物质交换与抑制作用^[4-6]。

微生物将复杂底物完全转化为有用化学品非常困难,反应完全后在反应器中仍然存在大量的不可生物降解或生物降解速率低的污染物,即副产物沼液、沼渣,若直接排放将对环境造成很大的负担,必须对其进行资源化无害化处理,处理的同时若代

价过高,将违背节能减排的初衷。因此,如果能够通过对厌氧产甲烷过程中碳氮磷的转化进行模拟研究,建立不同来源低劣生物质转化为甲烷后所产生沼液沼渣组分变化的理论模型,由底物主要成分预知沼液沼渣中成分及含量,将直接对后续沼液沼渣的无害化资源化处理提供最有效的理论依据。目前,国内外关于低劣生物质厌氧产甲烷过程的模拟研究主要集中在沼气的产量及甲烷含量(概括为甲烷产率)的模拟。单独针对厌氧产甲烷过程中碳氮磷转化的模拟研究尚未开展,但有很多相关研究。其中关于碳的转化几乎包括了厌氧过程中所有碳存在形态的量的变化模拟研究,具体包括挥发性固体 VS、挥发性脂肪酸 VFA、COD、无机碳酸盐及 CH₄、CO₂;关于氮的转化目前主要集中在氨氮、游离氮、无机氮及总氮量的变化的模拟研究;而与磷相关的模拟研究暂时涉及采用污泥厌氧过程中磷的转化。这些研究都为碳氮磷转化的模拟研究工作提供了基础。

本文介绍了关于厌氧产甲烷过程和底物的基础理论,总结了目前主要用于厌氧产甲烷过程研究的数学模型、较为常见的底物厌氧产甲烷研究模型、研究对象及结果,以及厌氧产甲烷碳氮磷转化的模拟研究及相关研究。最后,对如何开展厌氧产甲烷过程中碳氮磷转化的模拟研究进行了展望。

1 厌氧产甲烷过程

厌氧发酵过程是由多种微生物共同作用的复杂生化过程,分为水解、产酸、产氢产乙酸和产甲烷 4 阶段^[7],如图 1 所示。

首先,不溶性的高分子有机物在水解发酵微生物胞外水解酶的作用下转化为简单的溶解性单体或二聚体;然后产酸发酵微生物细胞在增殖的同时将溶解性单体或二聚体形式的有机物转化为脂肪酸、醇和 H₂ 等;接着专性厌氧产氢产乙酸菌将脂肪酸、芳香族酸和醇转化为乙酸、H₂、CO₂ 等,并产生新的细胞物质;最终产甲烷菌将乙酸、甲酸、甲醇、甲胺和 CO₂、H₂ 等转化为 CO₂ 和 CH₄。

厌氧产甲烷过程也需要一定的环境条件:一般发生在中温(35~42)或者嗜热(45~60),多数适

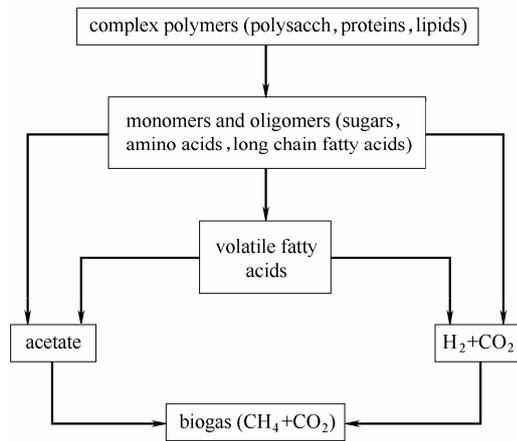


图 1 甲烷产生过程 4 阶段

Fig.1 Stages of methane fermentation process

合中温条件^[8]；环境 pH 值一般为 6.5 ~ 8.5，最适宜的是 7.0 ~ 8.0；此外，消化过程中微生物的生长也离不开一些微量元素：碳、氮、磷、硫，其较合适的比例为 C:N:P:S=600:15:5:1^[9]。

2 厌氧产甲烷的底物

几乎所有含有碳水化合物、蛋白质、脂肪、纤维素及半纤维素的生物质均可用于厌氧产甲烷的底物^[9]。只有单一木质组成的生物质不可用于厌氧产甲烷，如树木。原因在于木质素在厌氧环境中不可被生化降解^[10]。表 1 列举了碳水化合物、蛋白质、脂类的理论最大产沼气量及甲烷含量^[11]。其中，脂类的理论产沼气量最高，但产沼气过程需时较长。而碳水化合物和蛋白质则具有较快的转化速率但是相对较低的沼气产量。近期的研究进一步表明，富含脂类和易降解的碳水化合物的底物甲烷产率更高，而含更多木质纤维的底物则表现出较低的甲烷产率^[12]。有研究报道如果底物中木质素的含量超过 15%，则其可生化性非常低^[13]。

在厌氧产甲烷的研究中可以由底物成分预测理论甲烷产率，这对于厌氧过程中碳的转化研究非常重要。较为典型的理论甲烷产率计算方法有两种，一种是采用 Buswell 公式^[14-15]以底物有机成分的元

表 1 最大的产气量和理论甲烷含量

Table 1 Maximal gas yields and theoretical methane contents

Substrate	Biogas/m ³ · (t TS) ⁻¹	CH ₄ /%	CO ₂ /%
carbohydrates	790-800	50	50
raw protein	700	70-71	29-30
raw fat	1200 ~ 1250	67-68	32-33
lignin	0	0	0

素组成进行计算，甲烷产率[TMY_{ele}, ml CH₄ · (g VS)⁻¹]的计算见式 (1)、式 (2)

$$C_nH_aO_bN_c + \left(n - \frac{a}{4} - \frac{b}{2} + \frac{3c}{4} \right) H_2O \longrightarrow \quad (1)$$

$$\left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3c}{8} \right) CH_4 + \left(\frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4} + \frac{3c}{8} \right) CO_2 + cNH_3 \quad (1)$$

$$TMY_{ele} = \frac{22.4 \times 1000 \times \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3c}{8} \right)}{12n + a + 16b + 14c} \quad (2)$$

另一种方法是基于挥发性脂肪酸、脂类、碳水化合物、木质素含量的计算^[16-17]，采用式 (3) 进行甲烷产率[TMY_{org}, ml CH₄ · (g VS)⁻¹]的计算

$$TMY_{org} = (373VFA + 496Protein + 1014Lipids + 415Carbohydrates + 727Lignin) / 100 \quad (3)$$

式中 VFA、Lipids、Protein、Carbohydrates、Lignin 分别为 C₂H₄O₂、C₅₇H₁₀₄O₆、C₅H₇NO₂、C₆H₁₀O₅、C₁₀H₁₃O₃ 相对于挥发性固体 VS 的百分比。

在厌氧消化过程研究早期，一般以动物粪便及经好氧处理废水后产生的污泥作为主要底物。而随着这方面研究的进一步开展，不同底物产甲烷得到了广泛的研究。而就中国能源匮乏、低劣生物质得不到有效处理的现状，低劣生物质产甲烷更具有研究意义。其中较典型和常见的低劣生物质包括猪、牛、鸡粪，玉米、稻、麦秸秆，稻壳，餐厨垃圾。有报道综合研究并对比了多种底物的甲烷产率及可生化性^[13]，其中除包括中国常见低劣生物质外还包括废弃植物油、动物油，堆置厂废弃物，制醋残余物等。结果表明，废弃植物油、动物油、厨房垃圾、猪粪、鸡粪产率较高，稻壳和牛粪较低。

底物预处理方式包括机械、热、化学、酶催化等^[18]，但这只限于提高底物降解速率，并不一定可以直接增加甲烷的产率^[19]。不过针对很难消化的叶类、草茎及粪便，可通过机械粉碎的方式减小底物的颗粒大小以增加甲烷产率^[20-21]。而增加甲烷的产率最直接有效的方式是底物共同消化，因为不同底物间存在增效作用，且能够为厌氧消化过程提供更多的营养物质^[22]。

3 数学模型与模拟研究

建立数学模型可以帮助推算和确定厌氧消化过程工作条件、甲烷生产、系统稳定性以及出水质量。模型是将结构方程及其边界条件公式化和参数化的一个迭代过程。模型参数可以通过理论研究和实验两种方式获得。各类模型被构建研究用于更确切地了解厌氧消化过程。针对目前主要应用于厌氧

产甲烷过程研究的模型以及应用于碳氮磷转化的模拟研究介绍如下。

3.1 生化动力学模型

生物处理动力学模型在数学上通常用微生物连续培养理论表示^[23-24]，其依据是由生长限定基质浓度决定微生物生长及底物消耗，由此产生了很多生化动力学模型^[25-30]，此类模型大都较为简单，因此常被应用于厌氧消化产甲烷过程模拟研究。其中应用最为广泛的是一级动力学模型。由式(4)~式(6)表示^[25]

$$u = \frac{K_{S,\max} S}{S_0 - S} - b \quad (4)$$

$$-\frac{dS}{dt} = K_{S,\max} S \quad (5)$$

$$S = \frac{S_0}{1 + K_{S,\max} \theta_c} \quad (6)$$

其中

$$\theta_c = \left[\frac{YK_{S,\max} S}{K_S + S} - b \right]^{-1}$$

此外，Monod 模型和 Contois 模型也是应用较多的生化动力学模型，Monod 模型可由式(7)~式(9)表示^[26]

$$u = \frac{u_{\max} S}{K_S + S} - b \quad (7)$$

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{u_{\max} XS}{Y(K_S + S)} \quad (8)$$

$$S = \frac{K_S(1 + bt_{SRT})}{t_{SRT}(u_{\max} - b) - 1} \quad (9)$$

Contois 模型可由式(10)~式(12)表示^[27]

$$u = \frac{u_{\max} S}{K_X X + S} - b \quad (10)$$

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{u_{\max} XS}{Y(K_X X + S)} \quad (11)$$

$$S = \frac{K_X Y S_0 (1 + bt_{SRT})}{K_X Y S_0 (1 + bt_{SRT}) + t_{SRT} (u_{\max} - b) - 1} \quad (12)$$

其中， u 是单位生长率； u_{\max} 是最大单位生长率； n 是 Haldane 指标 ($n=1$ 或 2)； S_0 和 S 分别是进口和出口底物生长极限浓度； K_S 是半饱和系数； $K_{S,\max}$ 是最大单位底物耗用率； b 是单位微生物衰变率； X 是微生物浓度； Y 是生长率系数； K_X 是 Contois 动力学常数； t_{SRT} 是固体停留时间。

许多报道都采用一级动力学模型研究了不同底物的厌氧消化，包括城市固体废弃物^[31]、猪粪^[32]、厨房垃圾^[33]、食物残渣^[34]等。综合以上研究可以得出结论：此模型应用较为简单，可以很好地用于底

物的最大产气量及反应速率的模拟研究，与实验数据拟合较好，但用于其他方面的模拟其拟合优度并不高，受模型本身限制无法做更深的研究。

Hobson 等^[35]采用 Monod 模型描述了动物废弃物的降解过程，Rotter 等^[36]用此模型解释了纤维素的降解。Noike^[37]分别采用 Monod 和 Contois 模型研究了淀粉及纤维素的降解过程。Chen 等^[28]对 Contois 模型进行了修改，引入了难分解参数解释了有机物质中难生化降解的部分。Tosun 等^[38]用修改后的 Contois 模型模拟了玫瑰残留物的降解过程。尽管这些模型已经成功描述了一些底物的反应动力学，但是只是针对溶解性底物，较难解释颗粒物的降解^[39]。

3.2 ADM1 模型

1987 年活性污泥 1 号模型(ASM1)被提出^[40]，随后与其推导得到的 ASM2 和 ASM3 被认为是废水处理的标准模型^[41-42]。基于同样的理论，2002 年厌氧消化 1 号数学模型(ADM1)被推出^[5]。ADM1 模型是描述生化和物化过程的结构化模型，包括 26 个动态浓度变量和 8 个隐含的代数变量，以及一些抑制因子。生化过程包括：由糖产酸；氨基酸产酸；长链脂肪酸产酸；丙酸盐产酸；丁酸盐和戊酸盐产酸；甲烷由酸生成；甲烷由氢生成。物化过程包括液-液过程(离子结合/分离)、液-气过程(液-气交换)和液-固过程(沉淀/溶解)。ADM1 中除 CO_2 的浓度单位采用 mol 外，其他物质的浓度单位都采用 COD 单位；在动力学形式上，ADM1 基于底物的降解动力学方程，而不是微生物的增殖动力学方程。该模型能较好地模拟预测不同厌氧消化过程的运行效果，且具备良好的扩展性，提供了开放的通用建模平台，可以广泛适用于各类底物。而通过调整反应动力学参数及底物成分，ADM1 模型的适用性就更加广泛。鉴于此，ADM1 模型常被用于不同底物厌氧产甲烷过程的模拟：有机废弃物混合活性污泥^[43]、橄榄磨坊废水混合固体废物^[44]、污水处理厂污泥^[45]等。主要是针对甲烷产量的模拟研究，给出甲烷产气量随时间的变化并与实验数据进行对比，结果表明 ADM1 模型的模拟曲线与实验数据较为符合。而在对不同有机废弃物混合活性污泥共同消化的研究^[43]中，给出了底物与甲烷的对应关系，每千克挥发性固体(有机固体)可以产生 0.31 m^3 沼气，沼气中甲烷含量为 65.8%，此结果具有一定的参考价值，但结果是由多个样品的平均值获得，而并非模拟研究所得。

然而，此模型在应用过程中也有一定的限制。ADM1 模型是在假定连续、完全混合的系统基础上建立，而实际反应系统更为复杂。此外，底物厌氧降解过程的描述通常非常复杂，需要确定大量动力学参数，而模型的参数推荐值取自相关文献报道，具有一定随意性。因此，必须根据实际情况对动力学参数进行修正，这无疑限制了 ADM1 模型的应用。为了更广泛的应用，很多厌氧产甲烷的研究都对 ADM1 模型进行了修改。有研究针对水解过程进行了修改^[46-47]，认为底物的水解由细菌群落表示，细菌群落由 Contois 模型描述。也有一些针对具体的底物，如猪粪混合甘油^[48]、农业废弃物^[49]，以上两个研究采用的修改方式相同。其修改建立在两个前提下：组成成分不被划分为流入分数，底物表征分别为碳水化合物、蛋白质、类脂物和惰性气体；分解/水解步骤为整个过程中的限速步骤。

Ivan 等^[50]用 Contois 模型代替一级动力学模型描述分解和水解过程，用 Hill 函数代替非竞争性抑制函数描述乙酸利用型产甲烷微生物的氨抑制，用于模拟热预处理后活性污泥的厌氧消化过程。结果表明，改进的模型可以解释发酵过程中乙酸积累的动态过程和脂肪、蛋白质因水解速率不同导致的乙酸浓度易出现双峰的现象。由于在复杂底物的厌氧消化中，水解被认为是限速步骤，因此该研究结果对厌氧产甲烷过程研究具有重要价值。

Galí 等^[51]针对分解过程是农业废弃物厌氧消化的限速步骤，首先研究和分析了苹果、葡萄、向日葵、猪粪等废弃物的可生物降解能力、颗粒态化学需氧量及分解常数，采用微分方程组代替代数方程组等方法对 ADM1 进行改进，并对单基质和混合基质共消化过程进行了模拟。结果表明，两种情况下模拟和实验结果的相关性是令人满意的，说明改进的 ADM1 可以作为农业类废弃物厌氧产甲烷模拟研究的可靠工具。

3.3 厌氧生物转化整体模型

厌氧生物转化整体模型^[4]是针对不同种类的底物共同消化提出，详细介绍了相关中间产物的产生与降解，给出了反应过程。此模型的特色在于不溶碳水化合物和蛋白质的酶催化水解，其将底物主要简化归纳为碳水化合物、蛋白质和脂类。模型添加了无机组分的研究，包括碳酸盐、氨氮、磷酸盐、硫化氢、阴离子和阳离子。碳水化合物、蛋白质、脂类在模型中分别被描述为 $C_6H_{10}O_5$ 、 $CH_{2.03}O_{0.6}N_{0.3}S_{0.001}$ 、 $C_{57}H_{104}O_6$ ，细菌的细胞由经验

表示为 $C_5H_7NO_2$ 。模型包含两步酶的水解：颗粒碳水化合物与蛋白质的分别水解，具体过程包括葡萄糖降解产酸、脂肪分解、长链脂肪酸氧化产乙酸、挥发性脂肪酸产乙酸、乙酸发酵产甲烷。此外，模型还研究了游离氨对乙酸发酵的抑制、挥发性脂肪酸浓度对水解的抑制及长链脂肪酸对细菌的抑制。

该模型在应用上不一定需要调整参数，因此其可以广泛应用于预测动态特性以及为沼气工厂提供操作上的帮助，尤其是当采用的底物为复杂混合物时。然而尽管此模型理论上非常完善，但在应用上并没有 ADM1 模型广泛。但由于此模型详细介绍了反应过程并给出了 NH_3 参与的具体反应，因此可以考虑作为厌氧过程中碳、氮的转化研究的模型。

3.4 不同底物产甲烷过程的模拟研究

表 2 总结了较为常见底物的厌氧消化模拟研究所采用的模型、模拟研究的对象及结果，包括猪粪^[52]、牛粪和食物残渣^[53]、麦秆和牛粪^[54]、食物/蔬菜残余^[55]、有机城市固体废弃物^[31]、灰色废弃物^[34]、有机废弃物和废弃活性污泥^[43]、液体粪肥和可再生能源作物^[56]。总体来说，单独关于沼气产率、甲烷含量以及甲烷产率的模拟结果较为理想，但当研究的对象较多，如增加对总 COD (TCOD)、可溶性 COD (SCOD)、总挥发性脂肪酸 (TVFA)、无机碳 (IC)、无机氮 (IN) 等的研究时，则模拟结果不太理想。这也说明了数学模型在进行多对象研究时较难得到很好的结果，如果希望得到更理想的结果则需要对模型进行更多的修正与改进。

3.5 数学模型用于厌氧产甲烷碳氮磷转化的模拟研究及相关研究

目前，专门针对碳氮磷转化的模拟研究尚未开展。其中，甲烷产率模拟研究的报道^[31-34, 56-57]在一定程度上体现了碳的转化。甲烷产率越高，也就意味着更多的碳转化成了 CH_4 的形式，那么留于残留物中的 COD 则较低，有利于后续处理。另外还有一些报道除了甲烷产率外还对厌氧过程中 COD 的变化进行了研究，更大程度地体现了碳的转化。

Bolzonella 等^[31]采用一级反应动力学模型对城市固体废弃物模拟了可溶 COD 在厌氧过程中的变化，但是拟合的 R^2 值并不理想。Vavilin 等^[34]综合了 Contois 和一级反应动力学模型，对食物残渣、腐烂城市固体废弃物进行了研究，得出了挥发性固体 (VS)、挥发性脂肪酸 (VFA)、沼气产量及单位 VS 产甲烷量随时间的变化。Benjamin 等^[58]以粪为底物，采用 ADM1 模型模拟研究了总 COD、颗粒

表 2 常见底物厌氧产甲烷研究模型、研究对象及结果

Substrate	Model	Simulation subject	Simulation result
pig slurry	substrate mass balance model	biomass yield=0.065 g VSS · (g COD _{removed}) ⁻¹ (28)	R ² =0.9792
		biomass yield=0.016 g VSS · (g COD _{removed}) ⁻¹ (38)	R ² =0.9941
dairy manure and food waste	first-order kinetics model	32% food waste+ 68% manure, methane yield= 282 L · (kg VS) ⁻¹	R ² =0.95
		48% food waste+ 52% manure, methane yield= 311 L · (kg VS) ⁻¹	R ² =0.86
wheat straw pretreated and cattle manure	gompertz equation	CH ₄ yields=(0.370 ± 0.02)m ³ · (kg VS) ⁻¹	good agreement
food/vegetable residues	deterministic model	methane %, biogas generation	good agreement
organic municipal solid wastes	first-order kinetics model	soluble COD	R ² =0.8723
		volatile fatty acids/ soluble COD	R ² =0.6912
grey waste	first-order and Contois kinetics	methane production	good agreement
organic waste and waste activated sludge	ADM1	effluent TCOD, SCOD and TVFA; effluent IC and IN; gas flow; CH ₄ and CO ₂ (%)	acceptable fit not good fit
liquid manure and renewable energy crops	ADM1	biogas production, methane content in biogas carbon dioxide content in biogas, hydrogen content in biogas acetate effluent, propionate effluent concentration	acceptable fit not good fit

COD、可溶 COD 在整个厌氧过程中的变化, 由于整个过程中可溶 COD 平均降低了 62%, 而颗粒 COD 仅降低 3%, 得出甲烷主要由可溶 COD 转化而来的结论。Derbal 等^[43]在采用 ADM1 模型模拟研究有机废物和活性污泥的共同消化过程中发现无机碳、无机氮在厌氧过程前后变化不大, 并得出结论: 对于挥发性脂肪酸的累积, 无机碳是比 pH 值和 VFA 更敏感的参数, 因此, 无机碳可以用作挥发性脂肪酸累积的监控参数。Manfred 等^[56]同样是采用 ADM1 模型模拟研究液体粪肥和可再生的能源作物的共同消化, 模拟了沼气产量、沼气中甲烷和二氧化碳含量、乙酸盐、丙酸盐的变化过程, 但模拟结果不是特别理想。

综合以上这些研究, 涉及了挥发性固体 VS、挥发性脂肪酸 VFA、COD、CH₄、CO₂、无机碳酸盐在厌氧消化过程中的变化, 基本包括了厌氧过程前后碳的主要存在形式, 对专门展开厌氧过程中碳转化的模拟研究有很好的参考作用。

厌氧过程中总氮的数量将由于 NH₃ 的挥发而损失, NH₃ 的挥发与 pH 值密切相关。一般来说, 氨氮是厌氧消化过程中无机氮的主要存在形式, 主要由可降解的有机氮分解而来, 有机氮的主要存在形式为蛋白质和氨基酸, 不可降解的有机氮将留于系统中。而硝酸盐氮和亚硝酸盐氮相对于有机氮和氨氮的含量较低, 其在转化过程中遵循以下两种转化模式^[59-60]: NO₃⁻→NO₂⁻→NO→N₂O→N₂; NO₃⁻→NO₂⁻→NH₄⁺。涉及氮转化的模拟研究主要集中在氨

氮、游离氨、无机氮及总氮的研究。厌氧生物转化整体模型^[4]详细介绍了反应过程并给出了 NH₃ 参与的反应, 且能够模拟厌氧过程中乙酸盐、挥发性脂肪酸及游离氨的变化, 因此可以考虑作为厌氧过程中碳、氮转化研究的模型。Konrad 等^[61]将修改的 ADM1 模型用于青贮杂草厌氧产甲烷的研究, 对乙酸盐、丁酸盐、总挥发性脂肪酸、氨氮及总氮的变化情况进行了模拟。类似的模拟研究手段可以用于低劣生物质厌氧产甲烷氮的转化研究。Francis 等^[62]在对小球藻厌氧过程的研究中, 提出新的动态模型, 对总 COD、挥发性脂肪酸和无机氮的变化过程进行了模拟, 其模型包括蛋白质和类脂糖类的水解乙酸化反应及甲烷的生成 3 个主要的生化反应, 这个模型对碳氮转化的模拟研究有很好的借鉴作用。

Wild 等^[63]采用数学模型模拟研究了污泥在厌氧过程中磷的转化, 其被分为磷的释放与重组两个过程。磷的释放包括聚磷酸盐的水解、固体污泥的降解以及磷酸铁中磷的释放; 磷的重组包括被污泥吸附以及磷与钙、镁、铝、亚铁离子的共沉淀。最终可以得到溶解磷, 有机磷, 被吸附的磷, 磷酸铁、钙、铝及磷酸铵镁百分含量的变化。这对研究不同底物厌氧消化过程中磷的转化具有很好的参考作用。而与磷转化相关的其他研究报道主要集中在磷作为营养物质对整个厌氧消化过程的影响。磷对整个厌氧过程非常重要, 不但导致底物起源、工艺操作条件及评价标准的不同, 还导致了最终沼渣中作为肥料成分的磷钾含量的不同^[64-65]。Li 等^[66]研究发

现磷对苯酚的生物降解过程有非常大的影响；Lei 等^[67]研究了添加磷对稻秆厌氧产甲烷过程的影响，结果表明磷对甲烷产量并没有明显影响，但是缩短了整个反应过程的时间。由此可知不同底物厌氧消化过程中，磷在其中起到的作用各不相同，磷在不同底物厌氧过程中究竟如何转化，是否直接影响厌氧过程尚待研究，因此完善不同底物厌氧产甲烷过程中磷的转化非常有意义。

4 结论与展望

目前，关于厌氧消化过程的基础理论非常成熟，相关模拟研究也较多，但是暂时没有专门针对碳氮磷转化方面的模拟研究，后续沼液沼渣的无害化资源化处理就得不到理论支持，从而无法进行系统化的研究。因此非常有必要针对碳氮磷转化方面开展模拟研究工作。如果在以下几个方面的工作能够加以完善，将有望实现不同来源低劣生物质转化为甲烷后所产生沼液沼渣组分变化的理论模型的建立，由底物主要成分及含量预知沼液沼渣中主要成分及含量，甚至可预先推知合适的沼液沼渣资源化无害化处理方式，最大限度实现节能减排。与后续处理模式相联系还可提供一个从原料到沼液沼渣处理模式的整体模型，这将对沼气工厂的建立具有非常重要的指导意义。

(1) 厌氧消化过程包含很多反应非常复杂，相关模拟研究采用的模型也非常多，而选择合适的模型研究碳氮磷的转化进行模拟研究尤为重要。ADM1 模型是很好的关于碳转化的模型。不过完整的关于碳的转化应该包括挥发性固体 VS 的降低、挥发性脂肪酸 VFA、COD、无机碳酸盐的变化及 CH_4 、 CO_2 的产生，暂时未有文献报道某个模型模拟了以上所有参数的变化，因此关于碳转化的模型需要进一步完善。在进行具体研究时，采用 ADM1 模型模拟重要含碳物质的变化过程，这从理论上是可行的，但是从已有研究看其模拟结果的拟合度并不十分理想，因此还需要参考已有关于 ADM1 的修改对其进行修正，最终完善碳转化的模型。

针对氮转化的模拟研究目前涉及氨氮、无机氮、总氮的变化。ADM1 模型、厌氧消化整体模型都可以模拟氨氮的转化过程，研究者可采用的研究方案为对比两种模型的模拟结果采用与实验数据拟合度较高的模型。此外，厌氧消化过程中氮的形态除氨氮、无机氮、总氮外，还包括主要以蛋白质和

氨基酸的形式存在的有机氮，那么是否需要引入有机氮的变化，是否需要进一步细化氮的分类形式，都需要研究者进一步研究确定。

关于磷的转化目前来说相关研究最少，已有的关于污泥厌氧过程中磷的转化可以作为基础，但是不同底物磷的转化比单一的污泥厌氧过程复杂很多，不同底物会发生不同的磷酸盐共沉淀行为，且还需要考虑磷相关细菌生物行为的影响，这个方面比磷酸盐的沉淀更为复杂且暂时没有直接的文献报道，因此还需研究者进一步完善。然而，消化过程中系统中的总磷是不变的，这一点对于建立质量平衡方程至关重要。研究者可结合已有基础并从以上两个角度开展研究工作建立相关模型。

(2) 总体来说，关于碳氮磷转化已有的模拟研究都只能作为参考并不一定能直接加以应用，如果不能直接引用已有模型，那么就需要研究者根据需求建立相关模型进行研究，具体研究方案如下可作参考。

首先确定过程中的基质与产物的具体形态、生化过程和参与反应的微生物以及物化过程，物化过程一般为考虑液-液过程、液-气过程，但如果存在易于形成沉淀的阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)，那么就需要考虑液-固过程。

然后建立模型：需要确定模型中各生化过程及相应的计量学系数、各生化过程的动力学速率方程、模拟中采用的动力学参数值以及建立各组分变化方程，根据组分的具体形式考虑是否附加动力学速率项。

接着对模型进行求解：通过模拟计算机软件对模型进行组态，输入各基质组分的浓度或者百分含量，通过积分计算可得到各个时间下的基质和产物的浓度或百分含量，得到组分含量变化曲线，从而达到由底物成分预测产物组分的目的。

最后需要对模型进行校正与验证：模型的校正过程是调整模型中所采用参数数值的过程，可采用专门的软件进行校正；模型的验证可以通过参考文献的实验数据和研究者自行实验获取数据两种方式进行验证，如果最终模拟得到的组分含量变化曲线与数据的拟合度较高，则证明模型可取。

(3) 模拟研究主要是针对量的研究，而碳氮磷的转化表象为质的转化。因此，应该有针对性地先具体化底物、沼液、沼渣的成分，通过研究其含量的变化达到模拟研究碳氮磷转化的目的。关

于碳的转化,底物成分一般可以分为挥发性脂肪酸、脂类、碳水化合物、木质素,沼气的主要成分为 CH_4 和 CO_2 ,沼渣主要分为有机质与碳酸盐,沼液分为无机碳和有机碳研究。而关于含氮磷物质的具体分类则需要结合后续沼液沼渣的无害化资源化模式进行,即某种氮磷形式含量高的沼液沼渣相应适合于某种处理方式,这个方面的研究工作需要研究者来完善。

(4) 底物成分的不同将决定其厌氧消化后产生的沼液、沼渣成分各不相同,如果能够针对不同类别属性的沼液沼渣建立资源化无害化处理模式,这将与前面碳氮磷转化的模拟研究紧密相连,从而建立从原料到副产物处理的一体化模型。

References

- [1] Fehrenbach H, Giegrich J, Reinhardt G, Sayer U, Gretz M, Lanje K, Schmitz J. Kriterien einer nachhaltigen Bioenergienutzung im globalen Maßstab[J]. *UBA-Forschungsbericht*, 2008, **206**: 41-112
- [2] Andrews J F. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1968, **10**(6): 707-723
- [3] Graef S P, Andrews J F. Mathematical modeling and control of anaerobic digestion[J]. *AIChE Symposium Series*, 1974, **136**: 101-131
- [4] Angelidaki I I, Ellegaard L, Ahring B K. A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1999, **63**(3): 363-372
- [5] Batstone D J, Keller J, Angelidaki I, Kalyuzhnyi S V, Pavlostathis S G. The IWA anaerobic digestion model No.1 (ADM1)[J]. *Water Science and Technology*, 2002, **45**: 65-73
- [6] Vavilin V A, Lokshina L Y, Flotats X, Angelidaki I. Anaerobic digestion of solid material: multidimensional modeling of continuous-flow reactor with nonuniform influent concentration distributions[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, **97**(2): 354-366
- [7] Gujer W, Zehnder A J B. Conversion processes in anaerobic digestion[J]. *Water Science and Technology*, 1983, **15**: 127-167
- [8] Karakashev D, Bastone D, Angelidaki I. Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors[J]. *Applied and Environment Microbiology*, 2005, **71**: 331-338
- [9] Peter Weiland. Biogas production: current state and perspectives[J]. *Applied and Environment Microbiology*, 2010, **85**(4):849-860
- [10] Triolo J M, Sommer S G, Moller H B, Weisbjerg M R, Jiang X Y. A new algorithm to characterize biodegradability of biomass during anaerobic digestion: influence of lignin concentration on methane production potential[J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(20): 9395-9402
- [11] Baserga U. Landwirtschaftliche Co-Vergaerungs-Biogasanlagen : Biogas aus organischen Reststoffen und Energiegras[M]. Taenikon: FAT, 1998
- [12] Rodrigo A Labatut, Largus T Angenent, Norman R Scott. Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates[J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(3): 2255-2264
- [13] Li Yeqing, Zhang Ruihong, Liu Guangqing, Chen Chang, He Yanfeng, Liu Xiaoying. Comparison of methane production potential, biodegradability, and kinetics of different organic substrates[J]. *Bioresource Technology*, 2013, **149**: 565-569
- [14] Buswell A M, Mueller H F. Mechanism of methane fermentation[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1952, **44**(3): 550-552
- [15] Li Y Q, Feng L, Zhang R H, He Y F, Liu X Y, Xiao X, Ma X X, Chen C, Liu G Q. Influence of inoculum source and pre-incubation on bio-methane potential of chicken manure and corn stover[J]. *Applied and Environment Microbiology*, 2013, **171**(1): 117-127
- [16] Kaparaju P, Serrano M, Thomsen A B, Kongjan P, Angelidaki I. Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept[J]. *Bioresource Technology*, 2009, **100**(9): 2562-2568
- [17] Triolo J M, Sommer S G, Moller H B, Weisbjerg M R, Jiang X Y. A new algorithm to characterize biodegradability of biomass during anaerobic digestion: influence of lignin concentration on methane production potential[J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(20): 9395-9402
- [18] Müller J. Thermische, chemische und biochemische Desintegrationsverfahren [J]. *Korresp Abwasser*, 2003, **50**: 796-804
- [19] Mshandete A, Bjornsson L, Kivaisi A K, Rubindamayugi M S T, Matthiasson B. Effect of particle size on biogas yield from sisal fibre waste[J]. *Renewable Energy*, 2006, **31**(14): 2385-2392
- [20] Palmowski L M, Muller J. Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion[J]. *Water Science and Technology*, 2000, **41**(3): 155-162
- [21] Hartmann H, Angelidaki I, Ahring B K. Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full-scale biogas plants by mechanical maceration[J]. *Water Science and Technology*, 2000, **41**(3): 145-153
- [22] Mata-Alvarez J, Mac_e S, Llabr_es P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives[J]. *Bioresource Technology*, 2000, **74**(1): 3-16
- [23] Kono T, Asai T. Kinetics of continuous cultivation[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1969, **11**(1): 19-36
- [24] Metcalf, Eddy I. Wastewater Engineering: Treatment Disposal and Reuse[M]. New York: McGraw-Hill, 2003
- [25] Pavlostathis S G, Giraldo-Gomez E. Kinetics of anaerobic treatment: a critical review[J]. *Critical Reviews in Environmental Control*, 1991, **21**(5/6): 411-490
- [26] Monod J. The growth of bacterial cultures[J]. *Annual Review of Neuroscience*, 1949, **3**: 371-394
- [27] Contois D E. Kinetics of bacterial growth: relationship between population density and specific growth rate of continuous cultures[J]. *Journal of General Microbiology*, 1959, **21**(1): 40-50
- [28] Chen Y R, Hashimoto A G. Substrate utilization kinetic model for biological treatment processes[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1980, **22**(10): 2081-2095
- [29] Grau P, Dohányos M, Chudoba J. Kinetics of multicomponent substrate removal by activated sludge[J]. *Water Research*, 1975, **9**(7): 637-642
- [30] Lokshina L Y, Vavilin V A, Kettunen R H, Rintala J A, Holliger C. Evaluation of kinetic coefficients using integrated Monod and

- Haldane models for low-temperature acetoclastic methanogenesis[J]. *Water Research*, 2001, **35**(12): 2913-2922
- [31] Bolzonella D, Fatone F, Pavan P, Cecchi F. Anaerobic fermentation of organic municipal solid wastes for the production of soluble organic compounds[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, **44**(10): 3412-3418
- [32] Valentini A, Garruti G, Rozzi A, Tilche A. Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter: a new approach[J]. *Water Science and Technology*, 1997, **36**(6/7): 239-246
- [33] Liebetau J, Kraft E, Bidlingmaier W. The influence of the hydrolysis rate of co-substrates on process behaviour//Proceedings of the Tenth World Congress on Anaerobic[C]. 2004
- [34] Vavilin V A, Lokshina L Y, Jokela J P Y, Rintala J A. Modeling solid waste decomposition[J]. *Bioresource Technology*, 2004, **94**(1): 69-81
- [35] Hobson P N. The kinetics of anaerobic digestion of farm wastes[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1983, **33**(1): 1-20
- [36] Rotter B E, Barry D A, Gerhard J I, Small J S. Parameter and process significance in mechanistic modeling of cellulose hydrolysis[J]. *Bioresource Technol.*, 2009, **99**(13):5738-5748
- [37] Mosey F E. Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose[J]. *Water Science and Technology*, 1983, **15**(8/9): 209-232
- [38] Tosun I, Gonullu M T, Gunay A. Anaerobic digestion and methane generation potential of rose residue in batch reactors[J]. *J. Environmental Geochemistry and Health*, 2004, **39** (4): 915-925
- [39] Vavilin V A, Rytov S V, Lokshina L Y. A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter[J]. *Bioresource Technol.*, 1996, **56**(2/3): 229-237
- [40] Henze M, Grady C P L, Gujer W, Marais G V R, Matsuo T. Activated Sludge Model No. 1. Scientific and Technical Report No. 1[M]. London: IWA Publishing, 1987
- [41] Henze M, Gujer W, Mino T, Matsuo T, Wentzel M C, Marais G R. Activated Sludge Model No. 2d. Scientific and Technical Report No. 3[M]. London: IWA Publishing, 1999
- [42] Henze M, Gujer W, Mino T, van Loosdrecht M C M. Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. Scientific and Technical Report No. 9[M]. London: IWA Publishing, 2000
- [43] Derbal K, Bencheikh-Lehocine M, Cecchi F, Meniai A H, Pavan P. Application of the IWA ADM1 model to simulate anaerobic co-digestion of organic waste with waste activated sludge in mesophilic condition[J]. *Bioresource Technology*, 2010, **100**(4): 1539-1543
- [44] Fezzani B, Cheikh R. Implementation of IWA anaerobic digestion model No.1(ADM1) for simulating the thermophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a semi-continuous tubular digester[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, **141**(1/2/3): 75-88
- [45] Astals S, Esteban-Gutiérrez M, Fernández-Arévalo T, Aymerich E, García-Heras J L, Mata-Alvarez J. Anaerobic digestion of seven different sewage sludges: a biodegradability and modelling study[J]. *Water Research*, 2013, **47**(16): 6033-6043
- [46] Mairet F, Bernard O, Ras M, Lardon L, Steyer J P. Modeling anaerobic digestion of microalgae using ADM1[J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(13): 6823-6829
- [47] Ramirez I, Mottet A, Carrère H, Déléris S, Vedrenne F, Steyer J P. Modified ADM1 disintegration/hydrolysis structures for modeling batch thermophilic anaerobic digestion of thermally pretreated waste activated sludge[J]. *Water Research*, 2009, **43**(14): 3479-3492
- [48] Astals S, Ariso M, Galí A, Mata-Alvarez J. Co-digestion of pig manure and glycerine: experimental and modelling study[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, **92**(4): 1091-1096
- [49] Galí A, Benabdallah T, Astals S, Mata-Alvarez J. Modified version of ADM1 model for agro-waste application[J]. *Bioresource Technology*, 2009, **100**(11): 2783-2790
- [50] Ivan Ramirez, Alexis Mottet, Hélène Carrère . Modified ADM1 disintegration / hydrolysis structures for modeling batch thermophilic anaerobic digestion of thermally pretreated waste activated sludge[J]. *Water Research*, 2009, **43**(14): 3479-3492
- [51] Galí A , Benabdallah T , Astals S . Modified version of ADM1 model for agro-waste application[J]. *Bioresource Technology* ,2009, **100**(11): 2783-2790
- [52] Guo Jianbin, Dong Renjie, Clemens Joachim, Wei Wang. Kinetics evaluation of a semi-continuously fed anaerobic digester treating pig manure at two mesophilic temperatures[J]. *Water Research*, 2013, **47**(15): 5743-5750
- [53] Hamed M El-Mashad, Zhang Ruihong. Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste[J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(11): 4021-4028
- [54] Krishania M, Vijay V K, Chandra R. Methane fermentation and kinetics of wheat straw pretreated substrates co-digested with cattle manure in batch assay energy[J]. *Bioresource Technology*, 2013, **57**(1): 359-367
- [55] Biswas J, Chowdhury R, Bhattacharya P. Mathematical modeling for the prediction of biogas generation characteristics of an anaerobic digester based on food/vegetable residues[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2007, **31**(1): 80-86
- [56] Manfred Lubkena, Marc Wicherna, Markus Schlattmannb, Andreas Gronauerb, Harald Horn. Modelling the energy balance of an anaerobic digester fed with cattle manure and renewable energy crops[J]. *Water Research*, 2007, **41**(18): 4085-4096
- [57] Thomas Amon, Barbara Amon, Vitaliy Kryvoruchko, Werner Zollitsch, Karl Mayer, Leonhard Gruber. Biogas production from maize and dairy cattle manure—influence of biomass composition on the methane yield[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2007, **118**(1/2/3/4): 173-182
- [58] Benjamin C Lyseng, Wenche Bergland, Deshai Botheju, Finn Haugen, Rune Bakke. Biogas Reactor Modeling with ADM1[M]. Norway: Faculty of Technology (Porsgrunn), 2012
- [59] Tiedje J M. Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium//Biology of Anaerobic Microorganisms[M]. Zehnder A J B, ed. New York: Wiley, 1988: 179-244
- [60] Knowles R. Denitrification[J]. *Microbiological Reviews*, 1982, **46**(1): 43-70
- [61] Konrad Koch, Manfred Lübken, Tito Gehring , Marc Wichern, Harald Horn. Biogas from grass silage measurements and modeling with ADM1[J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(21): 8158-8165
- [62] Francis Mairet, Olivier Bernard, Monique Ras, Laurent Lardon, Jean-Philippe Steyer. A dynamic model for anaerobic digestion of microalgae//18th IFAC World Congress[C]. Milano, Italy, 2011
- [63] Wild D, Kisliakova A, Siegrist H. Prediction of recycle phosphorus

- loads from anaerobic digestion[J]. *Water Research*, 1997, **31**(9): 2300-2308
- [64] Carliell-Marquet C M, Wheatley A D. Measuring metal and phosphorous speciation in P-rich anaerobic digesters[J]. *Water Science and Technology*, 2002, **45**(10): 305-312
- [65] Gungor K, Karthikeyan K G. Phosphorus forms and extractability in dairy manure: a case study for Wisconsin on-farm anaerobic digesters[J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(15): 425-436
- [66] Li Y, Lei Z, Zhang Z, Sugiura N. Effects of nutrient addition on phenol biodegradation rate in biofilm reactors for hypersaline wastewater treatment[J]. *Environmental Technology*, 2006, **27**(5): 511-520
- [67] Lei Zhongfang, Chen Jiayi, Zhang Zhenya, Sugiura Norio. Methane production from rice straw with acclimated anaerobic sludge: effect of phosphate supplementation[J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(12): 4343-4348