

高固体浓度鸡粪厌氧消化氨氮耐受性能研究： 以长期实验为例

宋亚朋^{1,2}, 乔 玮^{1,2*}, 胡婉蓉³, 董仁杰¹

(1. 中国农业大学 工学院, 北京 100083; 2. 中国农业大学 三亚学院, 海南 三亚 572025; 3. 中国昆仑工程有限公司, 北京 100037)

摘要: 以高固体鸡粪(total solid, TS 15%)为研究对象,利用3个全混式厌氧反应器(CSTR),在有机负荷(OLR)分别为1.5、2.3和4.5 gVS·L⁻¹·d⁻¹挥发性固体,水力停留时间(HRT)分别为60、40和20 d的条件下,通过长期连续试验考察高固体鸡粪厌氧消化产气性能。试验结果表明,当有机负荷为1.5 gVS·L⁻¹·d⁻¹(R1),发酵液总氨氮(TAN)浓度达到7.5 g·L⁻¹,反应器甲烷产率仍高达0.33 L·g⁻¹VS,并且总挥发性有机酸(TVFA)保持在较低水平(<0.5 g·L⁻¹);而当有机负荷升高至2.3 gVS·L⁻¹·d⁻¹(R2),TAN浓度为7.2 g·L⁻¹,反应器仍可保持较高的甲烷产率(0.31 L·g⁻¹VS),但是出现明显的有机酸积累(6.4 g·L⁻¹);进一步增加有机负荷至4.5 gVS·L⁻¹·d⁻¹(R3),运行至100 d后,反应器产气停止。另外,以反应器运行稳定阶段的出料沼液作为接种物测定污泥的比产甲烷活性(SMA),R1和R2反应器的SMA值分别为0.048和0.039 gCOD·g⁻¹VSS·d⁻¹,SMA值与其他低氨水平鸡粪厌氧反应器相当。通过主成分分析以及文献对比发现,较低的OLR有利于提高微生物对氨氮的耐受能力,对于高固体鸡粪厌氧消化,相对较低的OLR(<3 gVS·L⁻¹·d⁻¹)是必要的。通过合理调控有机负荷,可以实现高固体鸡粪连续稳定厌氧处理。

关键词: 高固体鸡粪; 厌氧消化; 有机负荷; 比产甲烷活性; 长期试验

中图分类号: S216.4; X712 文献标志码: A 文章编号: 1000-1166(2023)03-0033-08

DOI: 10.20022/j.cnki.1000-1166.2023030033

Study on Ammonia Tolerance of High-solid Anaerobic Digestion of Chicken Manure: A Long-term Experiment Case / SONG Yapeng^{1,2}, QIAO Wei^{1,2*}, HU Wanrong³, DONG Renjie¹ / (1. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China; 2. Sanya Institute of China Agricultural University, Sanya 572025, China; 3. China Kunlun Contracting Engineering Corporation, Beijing 100037, China)

Abstract: The effectiveness of biogas production was evaluated using three continuous stirred tank reactors (CSTRs) and high-solid chicken manure (total solid, TS 15%) as the feedstock, with organic loads (OLR) of 1.5, 2.3, and 4.5 gVS·L⁻¹·d⁻¹ volatile solids and hydraulic retention times (HRT) of 60, 40, and 20 d, respectively. The results show that the OLR was 1.5 gVS·L⁻¹·d⁻¹ (R1) and the total ammonia nitrogen (TAN) concentration of the digestate reached 7.5 g·L⁻¹, and the methane yield was as high as 0.33 L·g⁻¹VS, And the total volatile organic acids (TVFA) remained at a low level (< 0.5 g·L⁻¹); and when the OLR increased to 2.3 gVS·L⁻¹·d⁻¹ (R2), the TAN concentration was 7.2 g·L⁻¹, the reactor can still maintain a high methane yield (0.31 L·g⁻¹VS), but there was prominent TVFA accumulation (6.4 g·L⁻¹); further increase the OLR to 4.5 gVS·L⁻¹·d⁻¹ (R3), after running to 100 d, the biogas production stopped, and the operation failed. In addition, the specific methanogenesis activity (SMA) values of the R1 and R2 reactors were 0.048 and 0.039 gCOD·g⁻¹VSS·d⁻¹, comparable to other low ammonia level anaerobic reactors of chicken manure. Through principal component analysis (PCA) and previous literature comparison, it is found that a lower OLR is beneficial to improve the tolerance of microorganisms to ammonia inhibition. For the anaerobic digestion of high-solid chicken manure, a relatively low OLR (< 3 gVS·L⁻¹·d⁻¹) is required. Through reasonable regulation of OLR, continuous and stable anaerobic treatment of high-solid chicken manure can be achieved.

Key words: high-solid chicken manure; anaerobic digestion; OLR; SMA; long-term operation

收稿日期: 2022-11-25

项目来源: 北京市自然科学基金(6182017)

作者简介: 宋亚朋(1992-),男,河南省濮阳县人,博士,研究方向为鸡粪厌氧处理, E-mail: 1053097879@qq.com

通信作者: 乔 玮, E-mail: qiaowei@cau.edu.cn

厌氧消化技术能够实现废弃物高效处理,并可产生清洁能源(沼气)。鸡粪含有丰富的碳水化合物、蛋白质、脂肪等有机物,非常适合采用厌氧发酵的方式处理。鸡粪厌氧发酵产甲烷潜能达到 $0.30 \sim 0.40 \text{ LCH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}^{[1-2]}$,明显高于猪粪和牛粪等其他粪污的产甲烷潜能。但是,鸡粪的氮含量较高,厌氧消化过程能够形成超高氨氮浓度的发酵环境。虽然较低浓度的氨氮有益于厌氧微生物生长繁殖,但是高水平氨氮会抑制微生物新陈代谢,尤其是自由氨(FAN)^[3-4]。研究发现,当氨氮浓度高于 $2.5 \sim 3.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时会显著降低厌氧微生物活性,而 FAN 的抑制阈值往往低于 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[5]。另外,鸡粪的固体含量较高(TS > 25%),为了缓解氨氮抑制,进行厌氧消化前需要将水加进鸡粪稀释 TS 浓度至 10% 以下,这也是工程普遍采用的方式^[6]。但是,这种方式势必增加沼液产量,并间接提高了沼气工程原料运输、发酵罐保温、沼液运输等操作成本,并且沼液的高效处理和利用也限制着沼气工程的长效发展。

高固体厌氧消化技术(TS > 15%),通过提高进料基质浓度,因具有减少后续沼液产量,减少工程运行成本等优势而备受关注^[7]。鸡粪作为非常特殊的发酵基质,较高的固体含量适合于高固体厌氧消化技术。但增加鸡粪进料固体浓度势必增加反应器发酵液氨氮浓度,实现高固体鸡粪厌氧处理仍然存在较大的挑战。有文献报道^[8-10],鸡粪固体浓度为 15%,HRT 设置为 20 ~ 30 d,研究发现甲烷产率仅为 $0.16 \sim 0.19 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$,并且有较高的有机酸残余(TVFA > $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)。另外,也有研究发现^[11],通过降低有机负荷有利于缓解或克服氨氮的抑制。在进料 TS 浓度为 10%,OLR 在 $1.3 \sim 2.5 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{ d}^{-1}$

时,即使在较高的氨氮浓度下(TAN $5.6 \sim 5.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),仍可实现鸡粪高效厌氧处理(甲烷产率在 $0.32 \sim 0.35 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$)。而提高鸡粪进料固体浓度,相应减少反应器有机负荷,能否实现高固体鸡粪稳定厌氧发酵,则缺乏相应的研究说明。另外,进料固体浓度、OLR、TVFA、HRT 等因素以及其相互作用关系等都影响着甲烷发酵性能以及氨抑制的程度^[5]。目前,高固体鸡粪连续厌氧消化研究较少,影响高固体鸡粪厌氧消化性能的因素尚不明确,能否通过调控有机负荷等操作条件实现高固体鸡粪厌氧消化还有待长期试验的验证和分析。

本研究利用高固体鸡粪为原料,有机负荷设置分别为 1.5 、 2.3 和 $4.5 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{ d}^{-1}$,并以长期连续试验为基础。通过考察不同负荷下的产甲烷性能考察乙酸代谢活性;并通过文献对比总结,确定了影响高固体鸡粪厌氧消化性能的关键因素,以期高固体鸡粪工程应用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 接种及物料

接种污泥取自试验室连续稳定运行 100 d 以上的中温鸡粪厌氧消化反应器(进料 TS 10%,HRT 20 d),鸡粪原料取自北京某养鸡场。鸡粪取回后使用搅拌机(JYLC012,中国九阳)将鸡粪进行破碎、匀浆并于 4℃ 环境下冷藏。原鸡粪的 TS 为 43%,用去离子水将其 TS 稀释至 15% 作为反应器进料。比产甲烷活性实验中,取运行 150 d 以上不同反应器出料消化液作为接种污泥。反应器接种污泥,活性测定接种污泥(即反应器发酵性能)以及进料鸡粪的理化性质如表 1 所示。

表 1 反应器接种污泥,活性测试接种污泥以及进料鸡粪性质

参数	反应器接种污泥	进料鸡粪 TS = 15%	活性测定接种污泥	
			OLR = 1.5	OLR = 2.3
TS/%	4.9 ± 0.2	15 ± 0.1	5.7 ± 0.9	7.9 ± 1.7
VS/%	2.2 ± 0.1	9.1 ± 0.1	3.5 ± 0.5	3.8 ± 0.4
TS/VS/%	44.9 ± 0.3	60.7 ± 0.2	61.4 ± 0.9	48.1 ± 1.2
pH 值	8.3 ± 0.1	8.1 ± 0.1	8.5 ± 0.1	8.3 ± 0.2
TAN/(g·L ⁻¹)	5.1 ± 0.2	1.8 ± 0.1	7.5 ± 0.5	7.2 ± 0.9
TVFA/(g·L ⁻¹)	0.6 ± 0.1	—	0.5 ± 0.2	6.4 ± 1.5

1.2 实验装置及方法

试验采用全混式连续搅拌反应器,总体积 6 L,

有效容积 4 L,放置在水浴槽中,水浴槽使用加热器(AS ONE 亚速旺,TMK-2K)控制温度在 $37 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

每天手动进料一次,采用蠕动泵(BT100N,保定申辰)每日按时出料并保持反应器处于相同液位高度。

活性试验中,将反应器出料发酵液 20 mL 置于血清瓶(120 mL)中,加入 80 mL 营养液,并利用氯化铵调节血清瓶中的氨氮浓度与 R1 和 R2 反应器中沼液的浓度一致,分别为 7.5 和 7.2 g·L⁻¹;利用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 调节发酵瓶 pH 值分别为 8.5 和

8.3,营养液的组分及添加浓度见文献^[12]。乙酸添加量为 2 g·L⁻¹(实验组),未添加乙酸的血清瓶为对照组,每组设置两个平行。使用氮气吹扫消化瓶中空气营造厌氧环境,并使用橡胶塞密封,置于恒温 37℃ ± 1℃ 振荡水槽(一恒科技,DKZ-3B)中,每 2 ~ 4 天测定产气量和沼气成分。连续试验装置及活性试验测定流程如图 1 所示。

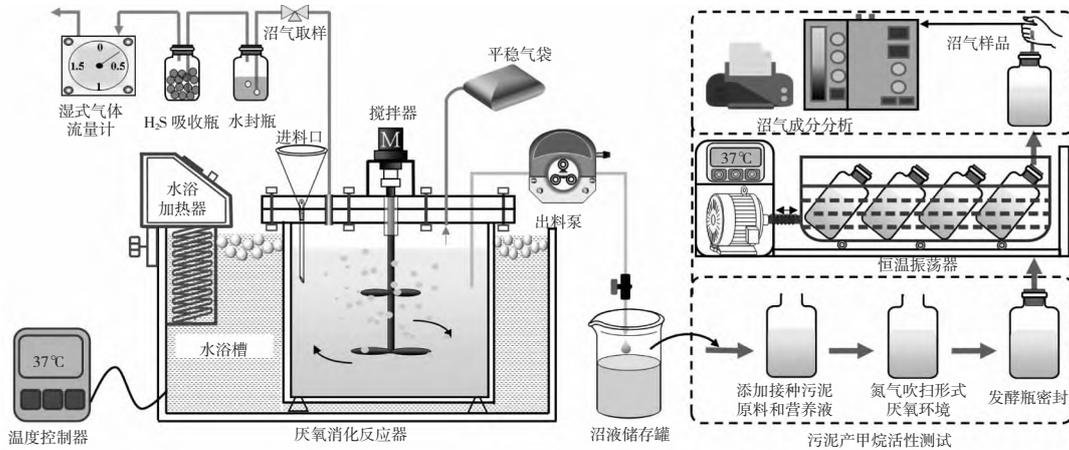


图 1 全混式厌氧消化反应器示意图及污泥产甲烷活性试验流程图

1.3 分析方法

TS, VS 和 VSS 采用重量法;氨氮利用纳氏分光光度法;沼气产量采用湿式流量计(LML-1,北京金志业);挥发性有机酸日本岛津气相色谱仪(GC-2010Plus);沼气成分采用日本岛津气相色谱(GC-8A);pH 计(梅特勒-托利多,FE28)。

1.4 计算方法

污泥产甲烷活性测定中,产气量以及产气速率使用修正的 Gompertz 模型以及一级动力学模型进行拟合,分别如公式(1)(2)所示。比产甲烷活性值(Specific Methanogenic Activity, SMA)参照文献^[13]计算,如公式(3)所示。

$$P = P_0 \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{max} e}{P_0} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

式中: P 为 t 时刻的累积产甲烷量, mL·g⁻¹ VSS; P_0 为最大产甲烷潜能, mL·g⁻¹ VSS; R_{max} 为最大产甲烷速率, mL·g⁻¹ VSS·d⁻¹; λ 为迟滞期, d; t 为实验时间, d; e 为自然常数, $e \approx 2.7183$ 。

$$\ln \left(\frac{C_{s0}}{C_s} \right) = kt \quad (2)$$

式中: C_{s0} 为最大产甲烷量, mL·g⁻¹ VSS; C_s 为最大产甲烷量减去 t 时刻的产甲烷量, mL·g⁻¹ VSS; k 为速率常数, d⁻¹; t 为消化时间, d。

$$SMA = \frac{1}{VSS \times V_R \times f} \times \frac{dV_{CH_4}}{dt} \quad (3)$$

式中: V_{CH_4} 为累积产甲烷量, mL; V_R 为接种污泥添加量, L; f 为 COD 转化系数, 0.35 L·g⁻¹ COD; VSS 为接种污泥的生物量, gVSS·L⁻¹; t 为最大产甲烷速率的消化时间, d。

2 结果与讨论

2.1 高固体鸡粪连续产气性能

不同有机负荷下高固体鸡粪厌氧消化反应器运行时间均超过 150 d,并且发酵性能稳定。反应器在不同负荷下的产气性能、沼气组分、氨氮浓度、TVFA 浓度和 pH 值等的变化情况见图 2。由图 2a 可以看出, R1 和 R2 启动后可实现稳定产气,并维持较高的产气性能,甲烷产率分别为 0.33 和 0.31 g·L⁻¹,而 R3 运行 100 d 后,产气停止,发酵失败。此外,稳定发酵阶段 R1 和 R2 的甲烷含量分别为 76% 和 65% (见图 2b),而 R1 较高甲烷含量的原因主要是发酵液较高的 pH 值增加了二氧化碳的溶解度, R1 和 R2 发酵液的 pH 值分别为 8.54 和 8.32 (见图 2f)。厌氧消化过程影响的甲烷含量的因素主要包括基质种类、发酵液 pH 值以及有机酸浓度及种类,而高有机负荷是造成发酵体系有机酸积累的主要原

因^[14]。

此外, R1 和 R2 的氨氮浓度分别达到了 7.5 和 $7.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, FAN 浓度分别高达 2.3 和 $1.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (见图 2c 和 2d), 显著高于先前文献报道的氨氮抑制的浓度^[3, 15]。研究发现, 在相对较低的 OLR 下 ($2.0 \sim 2.7$, 运行时间超过 300 d), 鸡粪厌氧消化产甲烷过程开始抑制的氨氮阈值在 $4.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, FAN 浓度仅为 $0.7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; 而产甲烷过程被完全抑制的氨氮阈值在 $13 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, FAN 浓度达到 $1.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[16]。鸡粪厌氧消化在 $1 \sim 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FAN 浓度下仍能稳定运行^[6]。此外, 当 FAN 从 0.8 逐渐增加到 $3.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (54 d) 时, 产甲烷过程被完全抑制^[17]。本研究中, R1 在极高的氨水平下, 基本没有有机酸残余 (TVFA $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 并且基本以乙酸为主 (84%) (见图 2e), 甲烷产率达到 $0.33 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$ 。而 R2 中, TAN 浓度也达到 $7.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 虽然系统残留了较高的有机酸浓度 ($6.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 主要为乙酸和丙酸 (67% 和 31%)。但是, R2 反应器仍可保持较高的产甲烷性能, 系统维持在“抑制性稳定”状态。在之前的文献中也报道了在低 C/N 条件下, 通过碳酸氢铵介导下发酵系统从抑制稳态向稳态过渡的情况^[18]。另外, 通过物料衡算 (残余有机酸转化为 COD 计算), 若 R2 反应器中有机酸浓度降至 R1 反应器水平 ($0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 则可增加甲烷产率至 $0.34 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$, 基本与 R1 甲烷产率一致。这说明, R1 和 R2 反应器甲烷产率的差别主要由于 R2 有机酸的积累造成, 而 R2 中残余的有机酸对甲烷产率提升的贡献度较为有限。并且发酵液中有一定程度的有机酸积累, 可减轻自由氨对厌氧微生物毒害程度。所以, 在高固体鸡粪厌氧消化中, 存在少量有机酸积累可能更加有利于发酵系统稳定运行。因此, 对于高固体鸡粪厌氧消化, OLR 控制在 $1.5 \sim 3.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{d}^{-1}\text{VS}$ 可能是可行的操作策略, 而较高的有机负荷不利于高固体鸡粪稳定发酵。

2.2 高氨条件下的比产甲烷活性

本实验测试了在不同 OLR, 高氨氮条件下, 鸡粪中温厌氧发酵污泥的乙酸代谢活性, 并采用修正的 Gompertz 模型预测产气特性, 结果见图 3 ~ 6 及表 2。如图 3、4 所示, OLR 为 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{d}^{-1}\text{VS}$ 时, 发酵污泥累积甲烷及沼气产量分别为 $0.29 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\text{COD}$ 和 $0.42 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\text{COD}$, SMA 值为 $0.048 \text{ gCOD}\cdot\text{g}^{-1}\text{VSS}\cdot\text{d}^{-1}$ 。而增加 OLR 至 $2.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{d}^{-1}\text{VS}$, 累积甲烷产量降低至 $0.27 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\text{COD}$, 累计沼气产量增加

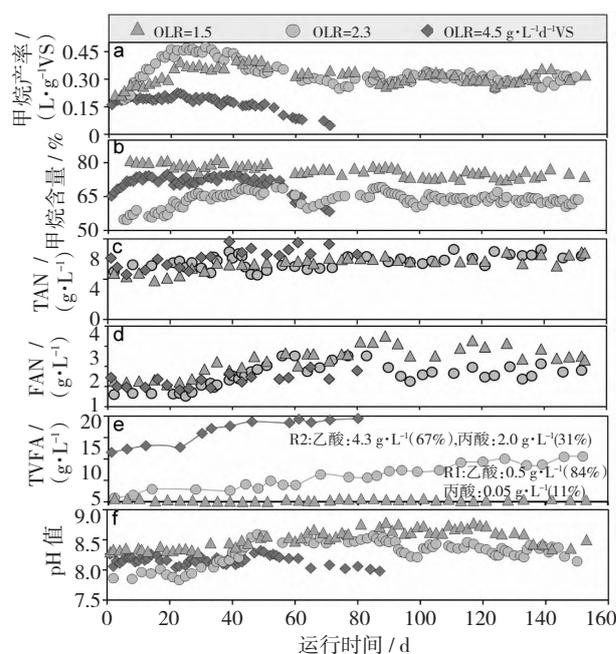


图2 不同 OLR 条件下高固体鸡粪厌氧发酵性能

至 $0.47 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\text{COD}$, 但 SMA 显著低于低负荷反应器 ($0.039 \text{ gCOD}\cdot\text{g}^{-1}\text{VSS}\cdot\text{d}^{-1}$)。另外, 两个负荷下沼气和甲烷产生速率均是呈现先升高后下降的趋势, 并且 R1 发酵污泥在 5.11 d 达到最大产甲烷速率 ($35.4 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\text{COD}\cdot\text{d}^{-1}$), 而 R2 发酵污泥则在 4.06 d 达到最大产甲烷速率 ($25.5 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\text{COD}\cdot\text{d}^{-1}$)。另外, R1 产沼气和产甲烷的迟滞期分别为 1.34 d 和 2.09 d, 明显高于 R2 反应器 (0.57 d 和 0.068 d)。这主要是因为 R1 反应器乙酸浓度较低 ($0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 活性实验前期, 厌氧微生物需要适应一段时间才能够发挥乙酸代谢作用。另外, R1 和 R2 反应器 TAN 浓度基本相同, 分别为 7.5 和 $7.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 而 FAN 相差较大, 分别为 1.7 和 $2.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在较高的 TAN 和 FAN 条件下, 嗜乙酸型产甲烷菌的活性会受到了抑制, R1 受到的抑制作用更强, 但是其乙酸产甲烷活性显著高于 R2, 说明 R1 反应器中产甲烷菌对氨的耐受性更强。

先前研究已经表明, 随着进料 TS 和 OLR 的升高, 产甲烷活性的降低与甲烷产率是密切相关的^[9]。当有机负荷由 1.8 增加至 $5.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{d}^{-1}\text{VS}$, SMA 由 0.24 下降至 $0.04 \text{ gCOD}\cdot\text{g}^{-1}\text{VSS}\cdot\text{d}^{-1}$, 如表 3 所示。但是, 有机负荷的增加必然伴随着氨水平的提升, OLR 和 TAN 对 SMA 的影响并不能明确的区分。然而, 有机负荷和氨氮浓度是影响 SMA 的主要因素。一方面, OLR 的增加提高了微生物的代谢

负担,增加了有机酸积累的风险,而有机酸浓度可能是影响 SMA 的主要因素^[19]。在高温鸡粪厌氧消化中(OLR 2.5, HRT 为 20 d, TAN 5.5 g·L⁻¹),当乙酸浓度由 10 g·L⁻¹增加至 15 g·L⁻¹,SMA 值降低了 59%^[20]。而在中温条件下,保持相同的 OLR(TAN 2.5 g·L⁻¹),乙酸浓度的增加并没有降低 SMA^[20]。这说明在相对较低的氨氮浓度下(<3 g·L⁻¹),乙酸浓度并不是显著降低 SMA 值的关键因素,而在高浓度氨氮下,乙酸浓度的增加对 SMA 的影响较为明显。因此,当反应器在较高的 OLR 和 TAN 条件下时,有机酸的积累可能是导致产甲烷活性降低的原因。另外氨氮浓度是影响产甲烷活性的关键因素,即使在较低的 OLR 条件下。研究发现^[9, 21],在鸡粪厌氧消化中保持相同的处理负荷,通过氨吹脱的方式将发酵液的氨氮浓度由 6.8 降低至 5.8 g·L⁻¹,SMA 值增加 33%^[19]。并且,在较低的有机负荷下(OLR 1.8 ~ 2.7 g·L⁻¹d⁻¹VS),TAN 浓度由 2.0 增加至 5.5 g·L⁻¹,SMA 下降 40% 左右。另外,在鸡粪沼气工程中(HRT 20 d, OLR 2.8 g·L⁻¹d⁻¹VS),TAN 浓度为 6.0 g·L⁻¹,SMA 值仅为 0.024 ~ 0.035 gCOD·g⁻¹VSS·d⁻¹,显著低于本实验在更高氨水平下(TAN 7.5 g·L⁻¹)取得的 SMA 值^[13]。而在另一个鸡粪沼气工程中(HRT 33 d, OLR 2.5 g·L⁻¹d⁻¹VS),在相似的 TAN 浓度下(6.2 g·L⁻¹),SMA 值达到 0.08 gCOD·g⁻¹VSS·d⁻¹^[6]。这说明,OLR 和 TAN 对 SMA 的影响是相互影响的,并需要进一步的研究。图 5、6 为不同 OLR 消化污泥对乙酸代谢活性的一级动力学模型。R1 和 R2 消化污泥的乙酸产甲烷活性的动力学常数分别为 0.202 d⁻¹和 0.191 d⁻¹,并且线性相关性均较好,相关性系数分别为 0.982 和 0.972。乙酸产甲烷活性符合一级动力学模型,即发酵系统产甲烷速率与体系乙酸浓度呈正相关,R1 发酵污泥的乙酸产甲烷活性更高。

表 2 Gompertz 模型及一级动力学模型参数

参数	OLR = 1.5		OLR = 2.3	
	甲烷	沼气	甲烷	沼气
P ₀ / (mL·g ⁻¹ COD)	0.29	0.42	0.27	0.47
R _{max} / (mL·g ⁻¹ COD·d ⁻¹)	35.40	42.09	25.53	40.29
λ / d	2.09	1.34	0.068	0.57
t* / d	5.11	4.93	4.06	6.15
R ²	0.999	0.999	0.998	0.999
一级动力学模型	OLR = 1.5		OLR = 2.3	
动力学常数 K / d ⁻¹	0.202	0.191		
R ²	0.982	0.972		

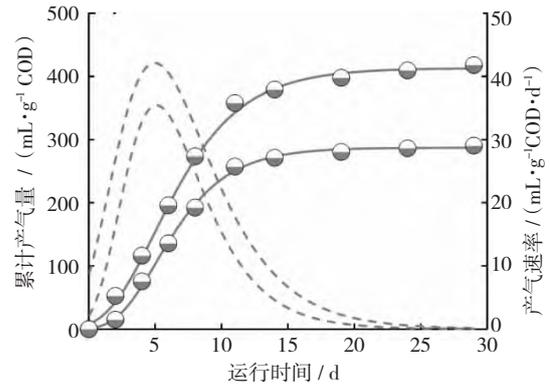


图 3 OLR 为 1.5 g·L⁻¹d⁻¹VS 时累计产甲烷量变化

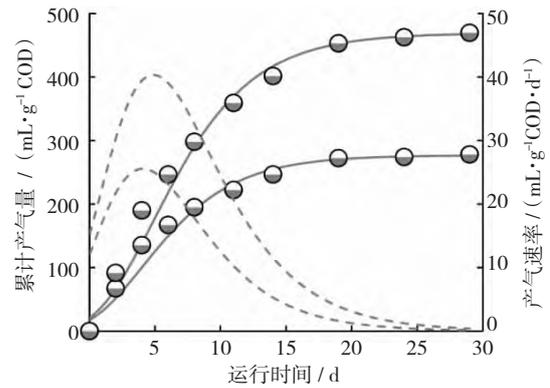


图 4 OLR 为 2.3 g·L⁻¹d⁻¹VS 时累计产甲烷量变化

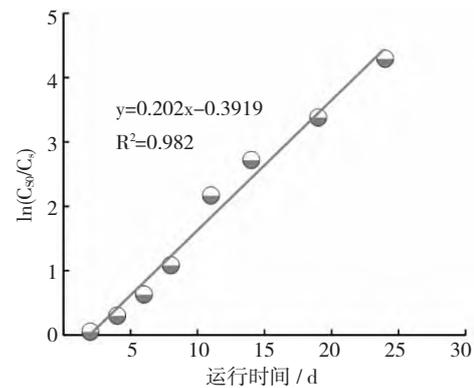


图 5 OLR 为 1.5 g·L⁻¹d⁻¹VS 时一级动力学拟合变化

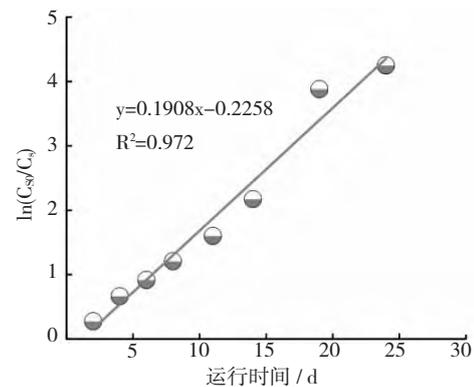


图 6 OLR 为 2.3 g·L⁻¹d⁻¹VS 时一级动力学拟合变化

表3 本研究与在中温条件下的其他 CSTR 反应器的 SMA 值比较

序号	进料 TS / %	HRT / d	OLR / (gVS·L ⁻¹ ·d ⁻¹)	TAN / (g·L ⁻¹)	SMA / (gCOD·g ⁻¹ VSS·d ⁻¹)	参考文献
1	5	20	1.8	2.3	0.24	[9]
2	10	33	2.2	6.2	0.085	[6]
3	7.5	20	2.7	5.0	0.18	[9]
4	8.3	20	2.8	6.0	0.024	[13]
5	15	20	5.3	6.9	0.040	[9]
6	15	20	5.3	6.8	0.042	[19]
7	15	20	5.3	5.8	0.060	[19]
8	15	60	1.5	7.5	0.048	本研究
9	15	40	2.3	7.2	0.039	本研究

2.3 进料固体浓度及有机负荷对 VFAs 积累及甲烷产率的影响

图7、8对比了不同文献中,进料 TS 浓度和 OLR 对甲烷产率和 TVFA 积累的影响,除本研究外,其他文献中设置 HRT 在 20~30 d。由图7中可以看出,随着进料 TS 浓度的升高,甲烷产率不断下降。当进料 TS 浓度升高至 10% 以上后,甲烷产率显著降低($< 0.3 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$),这也是鸡粪沼气工程应用普遍采取的进料固体浓度阈值(TS 7%~10%)。本研究中 HRT 设置为 60 和 40 d,进料 TS 浓度达到 15%,即使在超高的氨水平下(TAN 7.2~7.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),仍然具有较好的发酵性能。因此,对于高固体鸡粪厌氧处理,通过适当延长 HRT 的方式降低反应器 OLR 有利于提高厌氧微生物对氨氮的耐受性能,即使在极高的氨水平下,系统仍可持续产生甲烷。此外,高氨水平能够显著延长产甲烷菌的倍增时间,例如,在包含 *Methanoculleus bourgenis* 和互养乙酸氧化细菌(30°C, pH 值 7.3) 的共培养中,在 TAN 为 0.7~2.8 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, *Methanoculleus bourgenis* 的倍增时间为 8~18 d,在 4.8 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时增加为 23~50 d^[22]。因此,在高固体鸡粪厌氧消化中,调控 HRT($> 40 \text{ d}$) 长于微生物的倍增时间,确保厌氧微生物不会随着出料流出反应器至关重要。

图8和表4总结了不同 OLR 条件下鸡粪厌氧消化的发酵性能。由表中可以看出,针对不同进料 TS 浓度,在较高的 OLR(3 $\text{gVS}\cdot\text{L}^{-1}\text{d}^{-1}$) 下,甲烷产率会显著降低($< 0.3 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$),并且发生明显的有机酸积累。而有机酸积累会进一步抑制产甲烷性能,从而形成高酸和高氨的双重抑制发酵环境,如表

4 所示。另外,对于高固体鸡粪,在相似的高氨水平下(6.8~6.9 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),通过延长 HRT 降低 OLR,能够显著增强有机酸降解,促进有机酸向甲烷的转化。因此,对于高固体鸡粪厌氧消化,较高的 OLR 是造成发酵不稳定的主要因素,保持较低的 OLR 可能能够缓解或克服氨氮的抑制作用,而较高的 HRT($> 40 \text{ d}$) 也是加强有机酸高效降解主要因素。

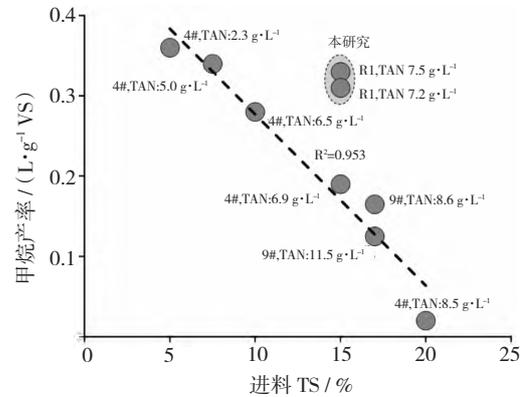


图7 进料 TS 对甲烷产率及 TVFA 的影响

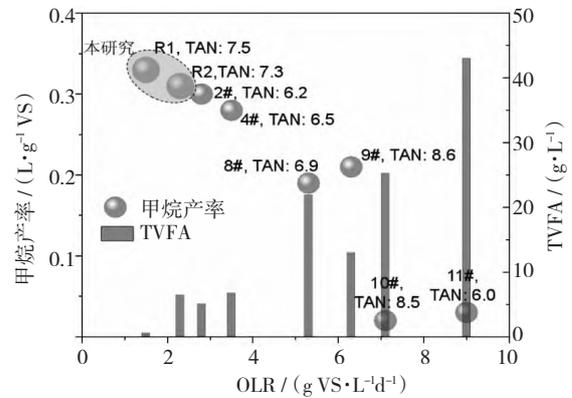


图8 OLR 对甲烷产率及 TVFA 的影响

2.4 氨耐受性的影响因素

图9、10中的主成分分析(PCA)以及 Spearman 相关性分析了运行参数与甲烷产率之间的关系。由图9可以看出,R1 和 R2 主要分布于两个区域,其中 R1 和 R2 分别分布于左和右侧,并且 R2 的发酵性能主要受 TAN 和 TVFA 的影响。此外,可以看出,OLR 与 VFAs 浓度呈正相关($p < 0.05$),与甲烷产率呈负相关($p < 0.05$),而甲烷产率与 TAN 浓度无显著相关性。另外,Spearman 相关性分析表明甲烷产率和 TVFA、OLR 和进料 TS 浓度有显著负相关,而与 TAN 无相关性。这说明,在本研究中,TAN 可能并不是显著抑制发酵性能的主要因素,较高的 OLR 会加强氨氮对厌氧微生物的抑制作用。这也和另一

表4 鸡粪中温厌氧消化性能对比

序号	进料 TS	OLR	HRT	TAN	VFAs	甲烷产率	参考文献
	%	(gVS·L ⁻¹ d ⁻¹)	d	(g·L ⁻¹)	(g·L ⁻¹)	(L·g ⁻¹ VS)	
1	13.5	1.8	23	5.9	7.6	0.26	[23]
2	9.0	2.3	33	6.2	2.1	0.30	[6]
3	11.0	2.8	30	8.0	5.0	0.30	[16]
4	10.0	3.5	20	6.5	6.7	0.28	[9]
5	15.0	3.5	35	6.9	8.2	0.19	[24]
6	15.0	5.3	20	6.9	13.6	0.19	[9]
7	15.0	5.3	20	6.8	21.9	0.19	[19]
8	15.0	6.0	40	6.9	9.3	0.27	[25]
9	17.0	6.3	20	8.6	12.9	0.21	[10]
10	20.0	7.1	20	8.5	25.2	0.02	[9]
11	19.0	9.0	15	6.0	43.0	0.03	[26]
12	15.0	1.5	60	7.5	0.5	0.33	本研究
13	15.0	2.3	40	7.2	6.4	0.31	本研究

个鸡粪厌氧消化的研究结果相一致^[11]。R1 和 R2 的 TAN 浓度基本一致,这也说明造成 R2 有机酸积累的原因可能并不是氨抑制造成的,相对较高的 OLR 是造成 R2 有机酸积累的主要原因。

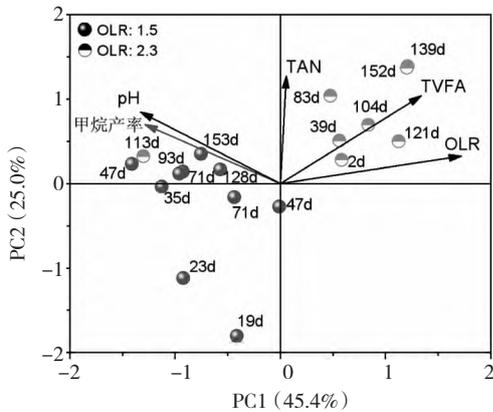


图9 进料 TS、OLR、TAN、TVFA、pH 值和甲烷产率的相关性

进料 TS	进料 TS	0.62	-0.15	0.69	0.66	-0.52
OLR	0.62	OLR	-0.59	0.40	0.85	-0.74
HRT	-0.15	-0.59	HRT	0.015	-0.67	0.67
TAN	0.69	0.40	0.015	TAN	0.16	-0.043
TAN	0.66	0.85	-0.67	0.16	TVFA	-0.92
TVFA	-0.52	-0.74	0.67	-0.043	-0.92	甲烷产率
甲烷产率						

图10 图中的数据来自表4

3 结论

通过延长 HRT 的方式,适当降低厌氧系统 OLR 有利于高固体鸡粪厌氧消化的稳定运行。本研究以长期连续试验为基础,验证了当 OLR 在 1.5 ~ 2.5 gVS·L⁻¹d⁻¹可实现高固体鸡粪单一基质稳定厌氧处理,甲烷产率达到 0.31 ~ 0.33 L·g⁻¹VS,并且系统有机酸残余浓度较低。针对高固体鸡粪厌氧消化,保持较低的 OLR 有利于提升厌氧微生物对氨氮的耐受性,系统维持较高的嗜乙酸产甲烷活性。另外,氨水平并不是显著抑制产甲烷性能的关键因素,相对较低的 OLR 下,可缓解或克服氨氮对微生物的抑制作用。因此,针对高固体鸡粪厌氧消化,OLR 低于 3 gVS·L⁻¹d⁻¹,HRT 高于 40 d 是实现稳定沼气产生的关键因素。

参考文献:

- [1] 乔 玮, 毕少杰, 尹冬敏, 等. 鸡粪中高温厌氧甲烷发酵产气潜能与动力学特性 [J]. 中国环境科学, 2018, 28(1): 234 - 243.
- [2] Fuchs W, X Wang, W Gabauer, et al. Tackling ammonia inhibition for efficient biogas production from chicken manure: Status and technical trends in Europe and China [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 97: 186 - 199.
- [3] Orhan Y, D Burak. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review [J]. Process biochemistry, 2013, 48(5 - 6): 901 - 911.
- [4] Schnürer A, A Nordberg. Ammonia, a selective agent for

- methane production by syntrophic acetate oxidation at mesophilic temperature [J]. *Water Science Technology*, 2008,57(5): 735 – 740.
- [5] Jiang Y, E McAdam, Y Zhang, et al. Ammonia inhibition and toxicity in anaerobic digestion: A critical review [J/OL]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019,32: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214714419302107>.
- [6] Bi S, M Westerholm, W Hu, et al. The metabolic performance and microbial communities of anaerobic digestion of chicken manure under stressed ammonia condition: a case study of a 10-year successful biogas plant [J]. *Renewable Energy*, 2020,167: 644 – 651.
- [7] Shapovalov Y, S Zhadan, G Bochmann, et al. Dry Anaerobic Digestion of Chicken Manure: A Review [J]. *Applied Sciences*, 2020,10: 7825.
- [8] Bi S, M Westerholm, W Qiao, et al. Enhanced methanogenic performance and metabolic pathway of high solid anaerobic digestion of chicken manure by Fe^{2+} and Ni^{2+} supplementation [J]. *Waste Management*, 2019,94: 10 – 17.
- [9] Bi S, M Westerholm, W Qiao, et al. Metabolic performance of anaerobic digestion of chicken manure under wet, high solid, and dry conditions [J]. *Bioresource Technology*, 2020,296: 122342.
- [10] Bayrakdar A, Rösürmeli, Bçalli. Anaerobic digestion of chicken manure by a leach-bed process coupled with side-stream membrane ammonia separation [J]. *Bioresource Technology*, 2018,258: 41 – 47.
- [11] Mahdy A, S Bi, Y Song, et al. Overcome inhibition of anaerobic digestion of chicken manure under ammonia – stressed condition by lowering the organic loading rate [J]. *Bioresource Technology Reports*, 2020,9: 100359.
- [12] Li Q, W Qiao, X Wang, et al. Kinetic characterization of thermophilic and mesophilic anaerobic digestion for coffee grounds and waste activated sludge [J]. *Waste Management*, 2015,36: 77 – 85.
- [13] Wandera S M, W Qiao D E, Algapani, et al. Searching for possibilities to improve the performance of full scale agricultural biogas plants [J]. *Renewable energy*, 2018, 116: 720 – 727.
- [14] 赵剑强, 朱浚黄, 厌氧消化中甲烷产量及沼气中甲烷含量的理论探讨 [J]. *中国沼气*, 1993,11(4): 16 – 20.
- [15] Moestedt J, B Muller, M Westerholm, et al. Ammonia threshold for inhibition of anaerobic digestion of thin stillage and the importance of organic loading rate [J]. *Microbial Biotechnology*, 2016,9(2): 180 – 194.
- [16] Niu Q, W Qiao, H Qiang, et al. Mesophilic methane fermentation of chicken manure at a wide range of ammonia concentration: Stability, inhibition and recovery [J]. *Bioresource Technology*, 2013,137: 358 – 367.
- [17] Niu Q, Y Takemura, K Kubota, et al. Comparing mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of chicken manure: Microbial community dynamics and process resilience [J]. *Waste Management*, 2015,43: 114 – 122.
- [18] Hao T, Y Xiao, S Varjani. Transiting from the inhibited steady – state to the steady – state through the ammonium bicarbonate mediation in the anaerobic digestion of low – C/N – ratio food wastes [J]. *Bioresour Technol*, 2022, 351: 127046.
- [19] Bi S, W Qiao, L Xiong, et al. Improved high solid anaerobic digestion of chicken manure by moderate in situ ammonia stripping and its relation to metabolic pathway [J]. *Renewable energy*, 2020,146: 2380 – 2389.
- [20] Bi S, W Qiao, L Xiong, et al. Effects of organic loading rate on anaerobic digestion of chicken manure under mesophilic and thermophilic conditions [J]. *Renewable Energy*, 2019,139: 242 – 250.
- [21] Muller T, B Walter, A Wirtz, et al. Ammonium toxicity in bacteria [J]. *Current microbiology*, 2006,52: 400 – 406.
- [22] Maria W, D Jan, S Anna. Growth Characteristics and Thermodynamics of Syntrophic Acetate Oxidizers [J]. *Environmental science technology*, 2019,53(9): 5512 – 5520.
- [23] Bayrakdar A, R Molaey, Rösürmeli, et al. Biogas production from chicken manure: Co-digestion with spent poppy straw [J]. *International Biodeterioration Biodegradation*, 2016,119: 205 – 210.
- [24] Ziganshina E E, E M Ibragimov, P Y Vankov, et al. Comparison of anaerobic digestion strategies of nitrogen – rich substrates: Performance of anaerobic reactors and microbial community diversity [J]. *Waste Management*, 2016,59: 160 – 171.
- [25] Nie H, H F Jacobi, K Strach, et al. Mono-fermentation of chicken manure: Ammonia inhibition and recirculation of the digestate [J]. *Bioresource Technology*, 2015,178: 238 – 246.
- [26] Li K, R Liu, Q Yu, et al. Removal of nitrogen from chicken manure anaerobic digestion for enhanced biomethanization [J]. *Fuel*, 2018,232: 395 – 404.