

干式厌氧发酵失稳调控机制及策略研究进展

常虹, 苏小红, 秦国辉, 刘伟*

(黑龙江省能源环境研究院, 黑龙江 哈尔滨 150007)

摘要: 干式厌氧发酵技术是一项有机废弃物处理与资源化利用技术, 在处理有机废弃物的同时既可产生清洁的甲烷能源, 又可实现区域环境的改善, 但其反应过程中极易出现酸化和氨氮抑制现象, 进而导致反应体系产气效率降低甚至崩溃。综述了干式厌氧发酵体系失稳调控机制, 总结了酸化和氨氮抑制两类失稳情况的调控策略, 分析了外源添加导电材料(生物炭、磁铁矿等)、添加微量元素(铁、镍等)和生物强化以及各项调控策略之间的混合协同调控。以期为缓解干式厌氧发酵过程中出现的酸化和高氨氮抑制现象, 从而实现高效稳定运行提供相应的理论参考。

关键词: 干式厌氧发酵; 失稳预警; 导电材料; 微量元素; 生物强化; 混合协同调控

中图分类号: S216.4; X705; X713 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1166(2024)03-0014-08

DOI: 10.20022/j.cnki.1000-1166.2024030014

Research Progress on the Regulation Mechanism and Strategy of Dry Anaerobic Digestion Based on Unstable State / CHANG Hong, SU Xiaohong, QIN Guohui, LIU Wei* / (Energy and Environmental Research Institute of Heilongjiang Province, Harbin 150007, China)

Abstract: Dry anaerobic digestion is a technology for organic waste treatment and resource utilization, while treating organic waste, the clean methane energy can be generated and regional environmental can be improved. However, acidification and ammonia nitrogen inhibition are very easy to occur in the reaction process, which leads to low gas production efficiency or even collapse of the reaction system. In this paper, the mechanism of instability control in dry anaerobic digestion system were reviewed, and the control strategies for acidification and ammonia nitrogen inhibition were summarized. The exogenous addition of conductive materials (biochar, magnetite, etc.), addition of trace elements (iron, nickel, etc.), bio, as well as the mixed cooperative regulation among various measures were analyzed. It is expected to provide a theoretical reference for alleviating acidification and inhibition of high ammonia nitrogen in the process of dry anaerobic digestion so as to achieve efficiently and stably operation.

Key words: dry anaerobic digestion; instability early warning; conductive materials; trace elements; bioenhancement; mixed cooperative regulation

随着社会的快速发展, 全球各国对能源的需求正逐年增长, 作为传统能源的化石燃料由于不可再生性, 其储量远不能满足消耗速度, 开发利用可再生能源迫在眉睫^[1]。沼气作为一种可再生能源得到了广泛的关注和应用。沼气经提纯后可用于交通行业、发电行业、清洁供暖行业, 可有效缓解全球温室效应等环境问题^[2]。

厌氧发酵是生产沼气的重要技术路径, 不仅能够产生清洁的沼气能源, 还有助于有机废弃物的合

理处理与资源化利用, 此外, 还能显著降低有机废弃物堆放导致的温室气体排放^[3]。全球农业、畜牧业产业庞大, 具有高含固率的农业固体废弃物和畜禽粪便的产量大, 全球产生的农业废弃物相当于约500亿t石油^[4], 这为厌氧发酵提供了丰富的原料, 增加了厌氧发酵技术的可用性, 获得了更多研究者的关注。厌氧发酵可以解决能源耗竭问题, 减少环境污染, 以及资源化利用废弃物。因此, 着力发展厌氧发酵技术的研究意义重大。

收稿日期: 2023-12-11 修回日期: 2024-01-22

项目来源: 黑龙江省“揭榜挂帅”科技攻关项目(2022ZXJ05C01); 黑龙江省科学院“碳达峰、碳中和”揭榜挂帅项目(ZXJS202201); 黑龙江省科学院青年创新基金杰青项目(CXJQ2023NY01); 黑龙江省省属科研院所科研业务费项目(CZKYF2022-4-B015)。

作者简介: 常虹(1999-), 女, 汉族, 吉林扶余人, 硕士, 主要从事有机废弃物处理与资源化利用领域的研究等工作。

通信作者: 刘伟(1979-), 男, 汉族, 黑龙江牡丹江人, 研究员, 主要从事废弃物处理与利用方面的研究与应用工作。

厌氧发酵是微生物在厌氧条件下,经生化转化过程将有机废物分解产生沼气和生物肥料的过程^[6]。根据厌氧发酵体系中含固率的差异,将厌氧发酵分为湿式厌氧发酵和干式厌氧发酵。湿式厌氧发酵具有较高的有机物去除率,但其用水量大、设备成本高、产生的沼液多。相对而言,干式厌氧发酵具有用水量少、能耗低、负荷承受能力强、产沼气效率高优势^[7]。李金平^[8]等对单一牛粪的干式厌氧发酵和湿式厌氧发酵过程累计产气量和池容产气率进行了实验研究,结果显示干式厌氧发酵的累计产气量比湿式厌氧发酵多 11.076 m³,池容产气率提高了 15.95%。但随着研究的不断深入,发现干式厌氧发酵过程存在着物料搅拌困难、系统传热传质性差,易酸化和氨氮抑制等一些亟待解决的问题,不仅降低体系产气效率,严重时更是导致系统崩溃,限制其工业化应用。这种厌氧发酵过程运行异常的失稳状态,如未得到及时发现并解决,将严重影响干式厌氧发酵技术的应用和工业化进程。本文通过总结大量学者的研究报道,对失稳状态下干式厌氧发酵工艺的调控机制和策略进行了综述,分析酸化和氨氮抑制 2 种失稳现象,总结解决失稳问题的相应措施,以期对干式厌氧发酵系统长期高效稳定运行和后续的科学研究提供理论参考。

1 干式厌氧发酵的失稳预警

随着对厌氧发酵机理研究的不断深入,厌氧发酵的基本过程从最初的 2 阶段理论发展为现今的 4 阶段理论,更加全面准确的描述了厌氧发酵的全过程^[9]。厌氧发酵 4 个阶段分别为:水解阶段、产酸阶段、产氢产乙酸阶段及产甲烷阶段^[9]。每个阶段需要不同类型的功能微生物菌群,它们彼此共同维持系统的平衡,当水解/产酸阶段与产甲烷阶段之间的平衡被打破时,会导致中间代谢产物过度积累,抑制产甲烷菌群从而不能定向生成甲烷,若不能及时处理最终会导致厌氧发酵系统失稳崩溃。因此,判定最佳失稳预警指标以及及时进行系统调控对干式厌氧发酵技术的应用具有重大的意义。

1.1 失稳因素及类型

根据已有学者的研究,发现影响干式厌氧发酵系统稳定运行的主要因素包括:含固率、有机负荷、温度、pH 值和底物 C/N 值^[10]。

含固率是影响干式厌氧发酵的关键参数。当干式厌氧发酵含固率过高时,运行过程中易出现物料

搅拌困难的现象,导致中间代谢产物挥发性脂肪酸(VFAs)在局部大量积累,抑制产甲烷菌的活性,进而导致产气量减少^[11]。王菲^[11]等对含固率影响干式厌氧发酵产气进行了研究,结果表明合适的含固率是确保干式厌氧发酵稳定运行的重要条件,研究发现当含固率为 20% 时,产气总量最多且甲烷含量占比最高。当有机负荷过载时,导致底物分解速度加快,过量积累中间产物酸和氨氮,进而抑制产甲烷菌的活性。Zhen^[12]等对不同有机负荷影响干式厌氧消化性能进行研究,结果表明当有机负荷增加到 25 gVS·L⁻¹·d⁻¹ 时,厌氧消化反应器发生酸化,VFAs 的含量迅速升高至 8000 mg·L⁻¹ 以上。适宜的温度有利于维持干式厌氧发酵稳定运行。郑嘉熹^[13]等研究运行温度对干式厌氧发酵工艺产气性能的影响,结果发现当温度升高时加速有机物的降解,产酸和含氮有机物分解速度过快,引发酸积累及氨氮抑制,抑制产甲烷菌活性,导致产气量下降。干式厌氧发酵体系中 VFAs 积累引发 pH 值下降,产酸菌对 pH 值变化的敏感度低于产甲烷菌,产酸菌产生的 VFAs 未及时得到产甲烷菌的降解而大量累积,导致 pH 值再次下降,形成恶性循环^[14]。韩丹^[15]等研究发现,pH 值的高低影响酶的活性,影响代谢过程的正常进行。较低的 C/N 值导致氨氮积累的可能性增加,而较高的 C/N 值导致 pH 值降低并最终产生酸抑制^[16]。Karthikeyan^[17]等研究嗜热干式厌氧消化池中 C/N 对氨氮积累的影响,结果表明与 C/N 为 27 时相比,C/N 为 32 时氨含量降低了约 30%。

综上,这些影响因素的不良变化会引起干式厌氧发酵过程中间产物酸和氨氮的过量积累,进而抑制产甲烷菌的活性,最终导致干式厌氧发酵系统的失稳,因此可以将失稳分为酸化和氨氮抑制两类。

1.2 失稳预警指标

干式厌氧发酵系统运行过程中关键工艺参数以及中间代谢产物含量的指标值可以作为系统失稳预警的重要指标^[18]。先前的研究报道中经常采用产气特性、pH 值、碱度、VFAs、氧化还原电位以及微生物群落作为过程监控指标,但这些单一指标的变化只能用于监控发酵系统的运行状态,不能提前预警,具有一定的滞后性。相关研究发现,预警性能强的指标应具备以下特性:可识别的单向变化、显著的性能突变、较长的提前预警时间、预警状态持续稳定以及易于在线监测^[19-20]。经过研究者不断地筛选,目前发现具有较强预警性能的指标主要为耦合指标,

包括 CH_4/CO_2 、 CH_4/pH 、VFAs 和碳酸氢盐碱度 (BA) 的比值等,如表 1 所示。Li^[21] 等通过对比蔬菜废弃物中温厌氧发酵过程中各项指标的提前预警天数、预警稳定性以及突变显著性,筛选出 CH_4/CO_2 、VFA/BA、丙酸盐、正丁酸盐和异戊酸盐为最佳预警指标。Zou^[22] 等对家庭厨房垃圾的干式厌氧发酵早期预警指标进行筛选研究,根据指标的相对标准差变化和突变结果发现耦合指标较单一指标更适合作为预警指标,确定最佳预警指标分别为 CH_4/CO_2 、 CH_4/pH 和 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$,此外 VFAs 和碱度的比值也可作为辅助指标。万志刚^[19] 等筛选蔬菜废弃物高温厌氧发酵中的失稳预警指标,结果表明 CH_4/CO_2 、VFA/BA、碳酸氢盐碱度/总碱度 (BA/TA)、挥发酸盐碱度/碳酸氢盐碱度 (IA/BA) 具有极强的预警性能。除此之外,Nie^[23] 等的研究表明,由微生物代谢产生的挥发性有机化合物 (mVOCs),包括烷烃、烯烃、炔烃、芳香族化合物,可以作为一种新型指示厌氧发酵不稳定的指标。

值得注意的是预警指标的阈值缺乏普适性,不同的底物类型和运行条件下阈值有所不同,特定的阈值并不适用于所有厌氧发酵系统,因此对于不同的反应条件,应结合实际确定合适的阈值,或者以指标的相对变化情况作为预警指示。未来的研究应集中于探索更具普适性的预警指标,以及适合实时在线监测的指标,结合智能在线监控手段实现厌氧发酵系统的及时自动预警。

表 1 强性能预警指标特性

底物	预警指标	预警阈值	预警天数 /d
蔬菜废弃物 ^[19]	CH_4/CO_2	< 1.23	21
	VFA/BA	> 1.8	16
	BA/TA	> 0.5	16
	IA/BA	> 1.2	16
蔬菜废弃物 ^[21]	CH_4/CO_2	< 1.20	17
	VFA/BA	> 0.15	20
	丙酸盐 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	> 80	19
	正丁酸盐 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	> 10	14
	异戊酸盐 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	> 10	17
餐厨垃圾 ^[23]	CH_4/CO_2	0.92	6
	CH_4/pH 值	3.63	7
	$\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$	1311.73	10

2 干式厌氧发酵的失稳调控机制及策略

干式厌氧发酵过程极易失稳,这与其高有机负荷、高固含量以及物料搅拌不均匀导致 VFAs 和氨

氮等抑制剂的积累有关。VFAs 是水解过程中由长链脂肪酸等复杂结构分解而成的中间化合物。在厌氧发酵过程中,VFAs 主要包括乙酸、丙酸、丁酸和戊酸等,当厌氧发酵过程中产酸速度远快于产甲烷速度时,易造成 VFAs 过度积累导致 pH 值下降,产甲烷菌活性受到抑制,厌氧发酵过程酸化失稳^[24]。当底物中蛋白质含量高以及 C/N 值低时,会为厌氧干发酵过程提供丰富的氮,促进厌氧发酵过程微生物的生长,但当氮的浓度过高时,常常出现抑制体系稳定的氨积累现象^[25]。无机氮以游离氨 (NH_3) 和铵 (NH_4^+) 形式存在,两者统称为总氨氮^[24]。Kayhanian^[26] 解释了两潜在的氨抑制机制:一是通过铵离子直接抑制甲烷合成酶;二是疏水 NH_3 分子被动地扩散进入细胞,导致质子失衡或缺钾。氨氮浓度受 pH 值和系统运行温度的影响,随着 pH 值和温度的升高而增加,高浓度的 NH_3 使厌氧发酵过程更容易发生氨抑制^[27]。

干式厌氧发酵过程一旦陷入失稳状态,恢复正常状态则需很长时间。干式厌氧发酵技术的应用主要面临着酸化和氨氮抑制两大失稳挑战,因此本文重点论述酸化和氨氮抑制两个指标导致系统失稳的调控机制及策略,讨论采用外源添加导电材料、加入微量元素和添加生物菌剂进行失稳调控的优点和局限性,旨在为今后的研究提供参考方向,如图 1 所示。



图 1 干式厌氧发酵失稳调控策略

2.1 外源添加导电材料

干式厌氧发酵中降解 VFAs 产甲烷的效率取决于微生物的种间电子传递能力,直接种间电子传递 (DIET) 相较于种间氢和甲酸电子转移克服了热力学的限制,可以加快 VFA 降解产甲烷过程^[28]。随着 DIET 研究的不断深入,研究人员发现在厌氧反应器中添加活性炭、生物炭、磁铁矿和石墨烯等导电

材料,可以强化互营氧化产甲烷菌群的 DIET 过程,这有助于提高甲烷的生产速率,并减少 VFAs 和氨等抑制物的积累,实现干式厌氧发酵工艺的稳定运行。

2.1.1 碳材料

在干式厌氧发酵运行系统中外源添加导电材料是目前研究的热点,其中对碳材料的研究居多。碳材料在干式厌氧发酵过程中的主要作用可以概括为:增强发酵系统缓冲能力、促进微生物种间电子传递以及作为微生物固定化的载体。由于碳材料含有天然的碱性官能团,因此增加了厌氧反应器的缓冲能力,缓解酸化现象,同时其具有良好的导电性,有利于微生物之间的电子传递,增强微生物活性,进而加速反应系统内 VFAs 的降解^[34]。如表 2 所示,Nie^[34] 等对定制生物炭在缓解干式嗜热厌氧消化池中高浓度丙酸和氨双重胁迫下的“抑制稳态”方面的有效性进行研究,结果表明与对照组相比滞后期减少了 31.7% ~ 41.9%,累积产甲烷量增加了 5.6% ~ 37.1%。李彤^[34] 等对活性炭缓解厨余和餐厨垃圾混合干式厌氧发酵酸抑制进行研究,结果发现与空白对照组相比,添加甘蔗皮活性炭时累积产气量增长 20.1%。由于碳材料具有多孔性,为微生物的附着生长和繁殖提供了更多的空间,并且还可以吸附氨等抑制物。Xiao^[34] 等研究了不同温度和氨浓度下颗粒活性炭 (GAC) 对猪粪干式厌氧发酵性能的影响,结果发现在 20 ℃ 条件下,添加 GAC 的厌氧反应器中总氨氮的最终浓度低于对照反应器,总氨氮分别减少了 135、130、64 和 147 mg·mL⁻¹,其差异归因于 GAC 对氨的吸附,吸附幅度至少为 1.5 ~ 3.5 mg·g⁻¹。Yan^[34] 等对氨胁迫下厌氧发酵反应器的恢复策略进行了研究,发现与对照组相比,木屑生物炭 (BW) 和稻草生物炭 (BS) 的添加使最大产甲烷率分别提高了 35% 和 24%,同时表面积较大

的 BW 最高可吸附 41.94 mgNH₄⁺-N·g⁻¹,表明生物炭原位吸附氨的能力有助于降低氨对微生物的胁迫,从而提高产甲烷量。

常用的碳材料主要包括活性炭和生物炭,两者对酸化和高氨氮抑制都具有良好的缓解能力。相较于活性炭,生物炭可以由废弃的生物质在无氧环境下经高温热解产生^[34],具有更加经济的特点,因此实际应用中更多使用生物炭。未来应进一步优化生物炭的合成工艺,从而获得性能更佳的碳材料。

2.1.2 其他导电材料

其他导电材料主要包括石墨烯和铁材料等。石墨烯是一种由 sp² 杂化组成纳米碳材料,具有极好的导电性^[34]。Jia^[34] 等对有机废物高浓度厌氧消化中添加金属有机框架衍生的多孔金属氧化物/石墨烯纳米材料 (FeMn-MOF/G) 缓解氨氮抑制进行研究,结果表明 FeMn-MOF/G 的添加有效缓解了氨氮抑制,氨氮浓度可降低至 2086.00 mg·L⁻¹。铁材料的尺寸要小于微生物,因此小颗粒铁材料通过聚集成导线的形式链接细胞或者吸附在导电纤毛上形成导电通路,以此来增强微生物间的电子传递^[37]。谢文浩^[38] 等考察了磁铁矿对厌氧发酵产甲烷的影响,结果显示投加合适粒径的磁铁矿,使得累计产甲烷量高达 154 mL,产气率提高 51%,并证明了磁铁矿的作用机制是作为乙酸和二氧化碳还原甲烷菌之间的电子通道,促进了厌氧微生物的种间电子转移,进而提高了甲烷产量。Xu^[39] 等探究褐铁矿对稻草和牛粪干式厌氧共消化的影响,结果表明添加浓度为 1% 的褐铁矿时,最大产甲烷速率增加了 30.5% ± 2.2%。铁材料制作成本相对较低,在实际应用中有着良好的前景,应进一步对促进铁材料种间电子传递的机制进行研究,以实现其广泛的应用。

表 2 外源添加导电材料调控策略实例

导电材料	底物	材料	添加量	失稳类型	调控效果
碳材料	餐厨垃圾 ^[34]	生物炭	10 g·L ⁻¹	酸化和氨氮抑制	产甲烷滞后期: 缩短 31.7% ~ 41.9% 累积产甲烷量: 提高 5.6% ~ 37.1%
	厨余和餐厨垃圾 ^[34]	活性炭	10 g·L ⁻¹	酸化	累积产气量: 提高 20.1%
	猪粪 ^[34]	活性炭	25 g	氨氮抑制	氨氮浓度: 减少 147 mg·mL ⁻¹ 产甲烷率: 提高 34.1% 产甲烷停滞期: 缩短 23.1%
	沼渣沼液 ^[34]	木屑生物炭 稻草生物炭	4 g·L ⁻¹	氨氮抑制	产甲烷率: 提高 35% 产甲烷率: 提高 24%
其他材料	生活垃圾 ^[34]	石墨烯	1 g	氨氮抑制	氨氮浓度: 降低至 2086.00 mg·mL ⁻¹ 累积产甲烷量: 321.35 mL·g ⁻¹ VS
	污泥 ^[34]	磁铁矿	20 mmol·L ⁻¹	酸化	累积产甲烷量: 高达 154 mL 产气率: 提高 51%

2.2 添加微量元素

微量元素的添加主要通过影响厌氧发酵过程中微生物的活性来提高反应过程的稳定性^[4]。Espinoso^[4]等发现 UASB 反应器中微量元素的缺乏影响了专性产氢菌、氢营养型产甲烷菌和乙酸营养型产甲烷菌群的性能,导致反应器中 VFAs 浓度增加,当添加微量元素(铁、镍等)时, VFAs 的浓度显著降低了 94%,沼气产量提高了 38%,这是因为铁的加入增加了氢营养型产甲烷菌和乙酸营养型产甲烷菌的活性,而镍是产甲烷菌 F_{430} 因子的一个组成部分。

微量元素通过增强微生物的抗性来有效抵抗酸化和解除氨氮抑制作用。孙娟^[42]等研究了微量元素(Fe、Co、Ni)对厌氧发酵系统微生物群落结构的影响,结果表明当 VFAs 含量较高时,甲基营养型 *Candidatus Methanoplasma* 占主导地位,而当投加微量元素后甲烷菌属为主导的乙酸营养型甲烷菌的相对丰度从 2.3% 增至 80%,表明微生物群落结构的显著改变促进了 VFAs 的降解转化。Meng^[43]等对零价铁缓解猪粪高固体厌氧消化氨抑制进行研究,结果表明零价铁添加量 ≥ 160 mM 时,累积产甲烷量增加了 22.2%。

然而相较于湿式厌氧发酵,目前通过添加微量元素进行干式厌氧发酵失稳恢复的研究较少。Qiang^[44]等对餐厨垃圾高固体厌氧发酵中添加微量元素进行研究,结果表明定期添加微量元素(铁、钴、镍)后,反应器中减少的产气量、甲烷含量和 pH 值均恢复到稳定水平。Zhu^[45]等研究零价铁(ZVI)对食物废物干式厌氧发酵性能的影响,结果表明 ZVI 添加量增加到 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,干式厌氧发酵反应器的稳定性得到了提高。然而, Kong^[46]等表示由于食物废物的水解速率较快,高固体含量的原料进到反应器后其固体含量几乎小于 15%,因此不能认定其为完全的干式厌氧发酵。因此,今后的工作可以更多的集中在添加微量元素改善干式厌氧发酵性能的研究上。

2.3 生物强化

干式厌氧发酵过程中功能微生物菌群的活性常因高酸及高氨氮环境而受到抑制,因此,增强微生物菌群的耐受性对反应体系稳定运行是至关重要的。采用生物强化的方法向厌氧发酵反应体系中投加有益的微生物,可针对性地提高厌氧发酵体系的运行性能。

向反应体系中投加驯化后耐高浓度氨氮的微生物

可以有效缓解氨氮抑制。Wang^[47]等通过 2 种驯化方法获得了共营养微生物菌群和氢营养甲烷菌菌群,将两者分别投加到氨氮抑制的厌氧发酵系统中,结果表明,两者分别能使反应体系在 21 天及 83 天内恢复正常运行状态,同时,向反应体系中投加驯化后的耐酸菌群则有助于调控酸化失稳,提高甲烷产量。王攀^[48]等向厨余垃圾干式厌氧发酵酸化失稳体系中投加耐丙酸和耐丁酸菌泥,结果表明与空白组相比,投加耐丙酸菌群后反应体系中丙酸浓度减少了 $6900.81\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,累积甲烷产量提升了 259%,增加了体系中挥发性脂肪酸降解菌的相对丰度;投加耐丁酸菌群后反应体系中丁酸浓度减少了 $5371.56\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,累积甲烷产量提升了 210%。此外,向反应体系中投加生物强化剂,也可以减少 VFAs 的积累,从而提高反应器失稳状态的恢复。Tale^[49]等在短暂的有机超载后,添加产甲烷丙酸富集培养物进行生物强化,结果发现,生物强化后甲烷产量的增加持续了很长时间,超载后 60 ~ 120 d 甲烷产量增加了 50% ~ 120%。Xu^[50]等在批式厌氧发酵体系中添加丙酸降解培养物,甲烷产量提高了 2.80 ~ 4.20 倍,发酵时间(T_{80})缩短了 11 ~ 22 d。

除投加有益的微生物外,还可以通过逐步增加反应环境中的氨氮浓度来驯化微生物菌群,建立对高浓度氨氮的耐受性,进而抵抗氨氮抑制^[51]。Esquivel-Elizondo^[52]等研究发现厌氧发酵过程中细菌和古细菌群落能够适应总氨氮浓度的稳定增加,最高可适应 $2040 \pm 30\text{ mgNH}_3\text{-N}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨氮环境。

干式厌氧发酵反应体系中微生物菌群的功能复杂,未来还需进一步探讨耐酸性、耐高氨氮菌群改善厌氧发酵失稳体系微生物层面的内在机理,为更好地调控干式厌氧发酵的失稳提供理论依据,此外驯化微生物的添加对反应器中微生物活性和种群的影响仍待探索。

2.4 混合协同调控

干式厌氧发酵的失稳调控,除了上述的调控策略外,还可以将以上单个策略相互结合,对反应体系进行协同调控,这相较于单一调控的效果更佳。已有研究学者发现将导电材料中的生物炭和磁铁矿混合使用可有效提高反应体系的产甲烷能力。Wang^[53]等阐明了纳米磁铁矿负载生物炭具有更大的比表面积和更高的电化学响应,从而促进了共养细菌及其相互作用菌之间的直接种间电子转移获得更高的甲烷产生,甲烷生成率比对照组提高了 1.6

倍。

此外,还可以将导电材料与微量元素相结合, Liu^[54] 等通过批式处理实验,研究了零价铁及其与活性炭、石墨和铁-碳材料在氨浓度超过 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对氨抑制的缓解作用,结果表明,零价铁与碳基材料的混合物有助于甲烷生产,其动力学将滞后期从 4.77 d 缩短至 2.62 d,甚至低于 2 d。王媛媛^[55] 等探究了零价铁与磁铁矿对半干式猪粪厌氧发酵过程产甲烷效能的影响,结果表明与单独添加零价铁和磁铁矿相比,两者共同添加更能提升产甲烷量,提高反应体系的缓冲能力,促进产甲烷菌的种间电子传递。Li^[56] 等探究了负载镍的虾壳生物炭对食物废弃物厌氧发酵的影响,结果表明负载低浓度镍的虾壳生物炭促进了整个厌氧发酵过程的效率和稳定性,包括 VFAs 转化和甲烷生成,产甲烷率高达 $134.7\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$,比只添加虾壳生物炭组增加 $18.6\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$ 。

另外,导电材料也可与生物强化相结合,陈栋^[57] 等对微生物强化和活性炭协同缓解氨抑制进行了研究,结果表明,富集了对乙酸和丙酸有高效降解产甲烷能力的微生物菌群制成的外源强化菌剂与活性炭联合强化使用,相较于两者单独添加,显著促进了乙酸的甲烷转化,使产气性能完全恢复,基本解除氨抑制效应。

混合协同调控在单一调控的基础上,进一步增强了干式厌氧发酵过程失稳状态的缓解和恢复,因此,探讨更有效的协同策略可能将成为今后失稳调控的重点研究方向。

3 结论及展望

与湿式厌氧发酵技术相比,干式厌氧发酵技术因其具有产气率高、沼液排放少等优势是未来重要发展方向,而连续干式厌氧发酵技术因其可实现连续的进出料和稳定的甲烷产出,更是未来的重要发展方向。但由于连续干式厌氧发酵过程的连续进料,使得厌氧发酵系统在长时间运行过程中难免会出现失稳现象,及时发现并恢复失稳状态是干式厌氧发酵技术正待突破的热点问题。目前随着微生物种间电子传递研究的深入,外源添加生物炭、磁铁矿等导电材料逐渐成为厌氧发酵失稳调控策略的研究热点,其中生物炭因其表面积大、导电性强和经济易获得的特性得到了广泛的应用。添加微量元素(铁、镍等)可高效解除酸化和高氨氮抑制,但此前

的研究仅有少量应用于改善干式厌氧发酵的失稳状态,未来可以针对性研究其对干式厌氧发酵的失稳调控。生物强化是一种微生物层面的调控策略,利用外源添加优势菌群或者驯化自身菌群的耐受性,从而提高反应体系抵抗酸化和高氨氮抑制的能力。相较于单一的调控方式,混合协同调控更加高效,可能会成为未来研究的重要方向。本文概述了干式厌氧发酵过程中酸化和氨氮抑制的多种缓解对策,希望能对今后干式厌氧发酵过程的失稳调控和产业化应用提供理论帮助。

由于干式厌氧发酵运行条件、底物和接种物性质的不同,产生抑制的情况和阈值也各有差异,在实际应用中,应注意具体问题具体分析,并结合技术经济情况,选择最优缓解抑制的对策来解决问题。未来需更加深入研究酸化和氨氮抑制形成背后的内在机制,以期发现更优的失稳调控策略提供理论依据。

参考文献:

- [1] MIGNOGNA D, CECI P, CAFARO C, et al. Production of biogas and biomethane as renewable energy sources: a review [J]. Applied Sciences, 2023, 13(18): 10219.
- [2] DIVYA D, GOPINATH L R, CHRISTY P M. A review on current aspects and diverse prospects for enhancing biogas production in sustainable means [J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2015, 42: 690 - 699.
- [3] LIEW L N, SHI J, LI Y. Methane production from solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass [J]. Biomass and bioenergy, 2012, 46: 125 - 132.
- [4] BABU S, RATHORE S S, SINGH R, et al. Exploring agricultural waste biomass for energy, food and feed production and pollution mitigation: A review [J]. Biore-source Technology, 2022: 127566.
- [5] SIDDIQUE M N I, KHALID Z B, RASIT N S, et al. Anaerobic fermentation technology for bioenergy generation from organic waste: an overview [J]. Science, 2022, 10(1): 8 - 11.
- [6] 秦丞志,张 奇,赵建伟,等. 餐厨垃圾干式厌氧发酵技术研究进展及展望 [J]. 现代化工, 2022, 42(2): 1 - 5, 9.
- [7] 李金平,龚纾源,轩坤阳,等. 农牧废弃物恒温干/湿厌氧发酵过程研究 [J]. 中国农机化学报, 2020, 41(8): 156 - 162.
- [8] 杨莉丽. 餐厨垃圾高固态厌氧消化过程中酸化调控研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2016.

- [1] 王武娟,杨膺白. 农业废弃物沼气干发酵技术研究进展 [J]. 环境科学导刊,2018,37(S1): 12 – 16.
- [2] 李 强,曲浩丽,承 磊等. 沼气干发酵技术研究进展 [J]. 中国沼气,2010,28(05): 10 – 14.
- [3] 王 菲,鲁 琳,刘克锋,等. 牛粪与秸秆干法厌氧发酵体系中含固率对产气及造肥的影响 [J]. 中国乳业,2019(07): 46 – 50.
- [4] ZHEN F, WU D, SUN Y, ET AL. Effect of different organic loads on the performance and microbial community mechanism of dry anaerobic digestion [J]. Fuel, 2024, 361: 130615.
- [5] 郑嘉熹,祝金星,刘吉宝,等. 基于温差的规模化生活垃圾干式厌氧发酵工艺的产气特征 [J]. 环境工程学报,2022,16(09): 2958 – 2970.
- [6] 尤 惠. 厨余垃圾两相厌氧发酵工艺优化研究 [D]. 常州: 江苏理工学院,2022.
- [7] 韩 丹,郑明月,王凯军. 高负荷条件下 pH 调控对厌氧发酵产酸的影响 [J]. 环境卫生工程,2017,25(04): 58 – 62.
- [8] 刘建伟,夏雪峰,葛 振. 城市有机固体废弃物干式厌氧发酵技术研究和应用进展 [J]. 中国沼气,2015,33(04): 10 – 17.
- [9] KARTHIKEYAN O P, VISVANATHAN C. Effect of C/N ratio and ammonia-N accumulation in a pilot-scale thermophilic dry anaerobic digester [J]. Bioresource Technology, 2012, 113: 294 – 302.
- [10] AO T, CHEN L, CHEN Y, et al. The screening of early warning indicators and microbial community of chicken manure thermophilic digestion at high organic loading rate [J]. Energy, 2021, 224: 120201.
- [11] 万志刚,黄召亮,乔 杰,等. 蔬菜废弃物高温厌氧消化失稳预警研究 [J]. 能源环境保护,2021,35(04): 27 – 33.
- [12] 吴怡然,段 娜,林 聪. 厌氧消化过程预警指标体系研究进展 [J]. 中国沼气,2019,37(01): 3 – 8.
- [13] LI D, CHEN L, LIU X, et al. Instability mechanisms and early warning indicators for mesophilic anaerobic digestion of vegetable waste [J]. Bioresource Technology, 2017, 245: 90 – 97.
- [14] ZOU J, NIE E, Lü F, et al. Screening of early warning indicators for full-scale dry anaerobic digestion of household kitchen waste [J]. Environmental Research, 2022, 214: 114136.
- [15] NIE E, HE P, PENG W, et al. Microbial volatile organic compounds as novel indicators of anaerobic digestion instability: Potential and challenges [J]. Biotechnology Advances, 2023: 108204.
- [16] ROCAMORA I, WAGLAND S T, VILLA R, et al. Dry anaerobic digestion of organic waste: A review of operational parameters and their impact on process performance [J]. Bioresource technology, 2020, 299: 122681.
- [17] WANG X, LU X, LI F, et al. Effects of temperature and carbon-nitrogen (C/N) ratio on the performance of anaerobic co-digestion of dairy manure, chicken manure and rice straw: focusing on ammonia inhibition [J]. PloS one, 2014, 9(5): e97265.
- [18] KAYHANIAN M. Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions [J]. Environmental technology, 1999, 20(4): 355 – 365.
- [19] FRICKE K, SANTEN H, WALLMANN R, et al. Operating problems in anaerobic digestion plants resulting from nitrogen in MSW [J]. Waste Management, 2007, 27(1): 30 – 43.
- [20] 安 彤,吴宗林,庞 悦等. 导电材料强化挥发性脂肪酸互营氧化产甲烷菌群的种间直接电子传递研究进展 [J]. 应用与环境生物学报,2021,27(03): 800 – 807.
- [21] 刘喜平. 活性炭介导厨余垃圾高含固厌氧发酵效能提升与数值模拟 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学,2021.
- [22] NIE E, HE P, DUAN H, et al. Intervention Strategies for the “Inhibited Steady State” Dry Thermophilic Anaerobic Digesters: The Mitigation Mechanisms of Tailored Biochar [J]. ACS ES&T Engineering, 2022, 2(11): 2104 – 2115.
- [23] 李 彤,王 攀,陈锡腾,等. 厨余和餐厨垃圾混合干式厌氧发酵及活性炭缓解酸抑制研究 [J]. 环境工程, 2020,38(09): 213 – 218.
- [24] XIAO Y, YANG H, ZHENG D, et al. Granular activated carbon alleviates the combined stress of ammonia and adverse temperature conditions during dry anaerobic digestion of swine manure [J]. Renewable Energy, 2021, 169: 451 – 460.
- [25] YAN M, ZHU X, TREU L, et al. Comprehensive evaluation of different strategies to recover methanogenic performance in ammonia-stressed reactors [J]. Bioresource Technology, 2021, 336: 125329.
- [26] 宇文超岁. 生物炭对酸积累的甲烷发酵系统恢复的促进效果研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学,2019.
- [27] PATIL R, BAHADUR P, TIWARI S. Dispersed graphene materials of biomedical interest and their toxicological consequences [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, 275: 102051.
- [28] JIA Z, YE X, LIU Y, et al. Metal-organic framework-derived porous metal oxide/graphene nanocomposites as effective adsorbents for mitigating ammonia nitrogen inhibi-

- tion in high concentration anaerobic digestion of rural organic waste [J]. Fuel, 2023, 332: 126032.
- [37] 姜杰,冯旗,贺鹏宸,等. 微生物种间直接电子传递机理及应用研究进展 [J]. 微生物学通报, 2023, 50(10): 4694 – 4704.
- [38] 谢文浩,吴晓辉,明银安. 磁铁矿对厌氧消化产甲烷的影响 [J]. 中国给水排水, 2019, 35(19): 7 – 11.
- [39] XU L, PENG S, DONG D, et al. Performance and microbial community analysis of dry anaerobic co-digestion of rice straw and cow manure with added limonite [J]. Biomass and Bioenergy, 2019, 126: 41 – 46.
- [40] 刘亚利,杨灿,康晓荣,等. 微量元素 Ni 添加在厌氧消化中的研究进展 [J]. 应用化工, 2019, 48(02): 458 – 461.
- [41] ESPINOSA A, ROSAS L, ILANGO VAN K, et al. Effect of trace metals on the anaerobic degradation of volatile fatty acids in molasses stillage [J]. Water Science and technology, 1995, 32(12): 121 – 129.
- [42] 孙娟,李东,郑涛,等. 微量元素对蔬菜废弃物连续厌氧消化系统微生物群落结构的影响 [J]. 应用与环境生物学报, 2019, 25(01): 156 – 163.
- [43] MENG X, SUI Q, LIU J, et al. Relieving ammonia inhibition by zero-valent iron (ZVI) dosing to enhance methanogenesis in the high solid anaerobic digestion of swine manure [J]. Waste Management, 2020, 118: 452 – 462.
- [44] QIANG H, NIU Q, CHI Y, et al. Trace metals requirements for continuous thermophilic methane fermentation of high-solid food waste [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 222: 330 – 336.
- [45] ZHU Y, ZHAO Z, YANG Y, et al. Dual roles of zero-valent iron in dry anaerobic digestion: enhancing interspecies hydrogen transfer and direct interspecies electron transfer [J]. Waste Management, 2020, 118: 481 – 490.
- [46] KONG X, NIU J, ZHANG W, et al. Mini art review for zero valent iron application in anaerobic digestion and technical bottlenecks [J]. Science of The Total Environment, 2021, 791: 148415.
- [47] WANG S, WANG Z, USMAN M, et al. Two microbial consortia obtained through purposive acclimatization as biological additives to relieve ammonia inhibition in anaerobic digestion [J]. Water Research, 2023, 230: 119583.
- [48] 王攀,杨鑫玉,郑义,等. 厨余垃圾厌氧发酵失稳调控及微生物群落分析 [J]. 中国环境科学, 2022, 42(04): 1770 – 1779.
- [49] TALE V P, MAKI J S, ZITOMER D H. Bioaugmentation of overloaded anaerobic digesters restores function and archaeal community [J]. Water Research, 2015, 70: 138 – 147.
- [50] XU X, SUN Y, SUN Y, et al. Bioaugmentation improves batch psychrophilic anaerobic co-digestion of cattle manure and corn straw [J]. Bioresource Technology, 2022, 343: 126118.
- [51] 付嘉琦,王函韵,王涛,等. 猪粪厌氧发酵中的氨抑制及缓解对策 [J]. 能源研究与管理, 2022, 14(04): 85 – 90 + 145.
- [52] ESQUIVEL-ELIZONDO S, PARAMESWARAN P, DELGADO A G, et al. Archaea and bacteria acclimate to high total ammonia in a methanogenic reactor treating swine waste [J]. Archaea, 2016, DOI: 10. 1155/2016/4089684.
- [53] WANG Z K, LIU Q H, YANG Z M. Nano magnetite-loaded biochar boosted methanogenesis through shifting microbial community composition and modulating electron transfer [J]. Science of the Total Environment, 2023, 861: 160597.
- [54] LIU J, ZHENG J, NIU Y, et al. Effect of zero-valent iron combined with carbon-based materials on the mitigation of ammonia inhibition during anaerobic digestion [J]. Bioresource Technology, 2020, 311: 123503.
- [55] 王媛媛,郑世超,黄文力,等. 零价铁与磁铁矿促进半干式猪粪厌氧产甲烷的效能与机理研究 [J]. 环境科学学报, 2022, 42(12): 215 – 223.
- [56] LI X, WU M, XUE Y. Nickel-loaded shrimp shell biochar enhances batch anaerobic digestion of food waste [J]. Bioresource Technology, 2022, 352: 127092.
- [57] 陈栋,胡雨昕,苟敏. 微生物强化和活性炭协同缓解厌氧消化氨抑制研究 [J]. 当代化工研究, 2023(09): 166 – 169.