



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201902117

中图分类号 X713

文献标识码 A

杨祎楠, 强虹, 裴梦富, 等. 进料浓度对鸡粪连续中温厌氧消化的影响[J]. 环境工程学报, 2019, 13(12): 2963-2972.

YANG Yinan, QIANG Hong, PEI Mengfu, et al. Effect of feeding concentration on continuous mesophilic anaerobic digestion of chicken manure[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(12): 2963-2972.

进料浓度对鸡粪连续中温厌氧消化的影响

杨祎楠¹, 强虹^{1,*}, 裴梦富², 王瑾¹

1. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100

2. 西北农林科技大学机械与电子工程学院, 杨凌 712100

第一作者: 杨祎楠(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 固体废物资源化处理。E-mail: 704102511@qq.com

*通信作者: 强虹(1973—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 固体废物资源化处理。E-mail: qiangh2003@hotmail.com

摘要 针对高固体鸡粪厌氧消化运行困难问题, 利用完全混合式厌氧反应器(CSTR), 通过逐级提高进料总固体浓度(TS)的方法, 研究不同进料TS((5.20±0.56)%、(7.24±0.36)%、(9.30±0.26)%和(6.22±0.26)%)的鸡粪连续中温厌氧消化效果。实验结果表明, 进料TS由(5.20±0.56)%提高为(9.30±0.26)%, 挥发性固体(VS)产气率由(0.64±0.05) L·g⁻¹下降为0.07 L·g⁻¹, 有机物去除率明显减少, 挥发性脂肪酸(VFAs)由(0.53±0.02) g·L⁻¹累积至(1.62±0.02) g·L⁻¹, 总氨氮浓度(TAN)和游离氨浓度(FA)分别由(1.06±0.11) g·L⁻¹和(0.07±0.02) g·L⁻¹累积至3.40 g·L⁻¹和0.68 g·L⁻¹, 消化过程受到氨抑制。采用 Boltzmann 模型对不同氨氮浓度下 VS 产甲烷率和 VS 去除率进行模拟, 拟合结果表明, TAN 升高所引发的 FA 持续累积导致高固体鸡粪厌氧消化氨抑制逐步形成, 与 VS 产甲烷率相比, VS 去除率对氨氮的抑制响应具有滞后性。降低进料 TS 至(6.22±0.26)%, 氨抑制得到有效缓解, 但反应器处于“抑制稳定状态”。因此, 为保证反应器长期高效平稳运行, 建议鸡粪连续中温厌氧消化的进料浓度不超过 7.24%。研究为高固体鸡粪厌氧消化的工程化应用提供参考。

关键词 鸡粪; 厌氧消化; 进料浓度; 氨抑制

随着我国肉鸡、蛋鸡集约化养殖的发展, 鸡粪产量不断增加。据不完全统计, 2015 年, 鸡粪(包括尿液)排放量高达 3.93×10^9 t^[1]。大量未经处理的鸡粪直接排放, 对水体、土壤、大气等环境造成严重污染^[2]。鸡粪富含有机质, 具有较高的能源转化潜力^[3], 仅 2015 年, 鸡粪产沼潜力高达 2.75×10^{11} m³, 折算为标准状况下的天然气体积, 可达 1.72×10^{11} m³^[4]。因此, 厌氧消化是降低鸡粪污染、实现其资源化利用的有效处理方法^[5], 特别是高固体(总固体浓度(TS)>6%^[6])鸡粪厌氧消化因较高的产能效率以及较少的二次污染物产生量而具有广泛的工程应用前景。

在典型畜禽粪便中, 鸡粪的蛋白质组分最高, 为牛粪、猪粪的 2 倍^[7], 在厌氧消化的水解阶段, 易被转化为氨氮(包括 NH₄⁺和游离氨 NH₃)^[8]。氨氮浓度超过临界值后, 对厌氧菌的正常生理代谢产生不利影响, 导致消化效率低下, 出现氨抑制现象^[9]。而高固体鸡粪厌氧消化面临着更大的氨抑制风险, 使得消化过程中进料浓度的提升存在一定困难。据报道, 鸡粪厌氧消化的进料 TS 负荷阈值为 5%~6%^[10-11], 提高负荷不仅伴随着氨氮浓度的上升, 还会限制系统传质能力而加剧氨抑制^[12], 影响发酵性能和体系稳定性。DALKILIC 等^[13]采用两相完全混合式厌氧反应器(continuous stirred

收稿日期: 2019-02-27; 录用日期: 2019-05-17

基金项目: 陕西省重点研发计划资助项目(2018NY-004)

tank reactor, CSTR) 进行鸡粪半连续发酵实验, 结果表明, 当进料 TS 由 3.7% 增至 8.25%, 氨氮和挥发性脂肪酸 (volatile fatty acids, VFAs) 分别累积至 $3.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $6.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 挥发性固体 (volatile solid, VS) 产气率逐步减少。NIU 等^[14] 利用 CSTR 研究 TS 为 10% 的鸡粪高温厌氧消化, 发现反应器连续运行 45 d 后, 其稳定性随氨氮的上升而明显降低。乔玮等^[15] 采用批次实验, 对不同进料 TS 条件下鸡粪连续中温消化的污泥进行活性测试, 发现当鸡粪 TS 为 10% 时, 氨氮的大量累积导致微生物利用乙酸的产甲烷能力下降了 59%。

目前, 研究^[16-18] 普遍认为, 采用逐步提升消化体系氨氮水平的方式驯化微生物, 是强化厌氧菌耐氨能力, 维持反应器稳定运行的有效途径。但以逐级提高进料浓度为基础而实现的高固体鸡粪连续厌氧消化性能仍须深入探讨。为此, 本研究通过逐级提高进料 TS 的方法, 利用 CSTR 研究不同进料浓度下鸡粪中温厌氧消化的长期运行效果, 探究不同氨氮浓度对消化产气性能和有机物降解性能的影响, 揭示高固体鸡粪消化过程中氨抑制的形成规律, 为大力发展以高固体鸡粪为原料的沼气工程提供参考。

1 材料与方法

1.1 接种泥和基质

接种泥取自西安市第五污水处理厂连续稳定运行的中温厌氧消化器。新鲜鸡粪取自陕西省杨凌示范区某养鸡场, 挑拣出鸡粪中的鸡毛、石子等杂物, 测得 TS 为 $(33.2\pm 1.4)\%$, 保存于 $-18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷冻室中。使用时采用多功能高速粉碎机 (常州国华, 878A) 对其进行少量多次粉碎, 粉碎时间为 3 min, 捣碎速度为 $10\,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 直至粉碎成匀浆状为止, 加水稀释至一定 TS, 充分搅拌, 确保基质的均质性。接种泥及实验各阶段基质特性如表 1 所示。

表 1 接种泥和各阶段基质特性

Table 1 Characteristics of seed sludge and substrate of each phase

接种泥及阶段	运行时间/d	TS/%	VS/%	pH	TCOD/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SCOD/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	TAN/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	OLR/($\text{g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$)
接种泥	0	1.18 ± 0.05	0.74 ± 0.05	7.15 ± 1.20	3.25 ± 0.14	1.00 ± 0.16	0.24 ± 0.04	—
阶段1	1~34	5.20 ± 0.56	4.00 ± 0.24	7.30 ± 0.46	45.7 ± 0.46	1.48 ± 0.40	1.26 ± 0.04	1.32 ± 0.11
阶段2	35~55	7.24 ± 0.36	5.51 ± 0.56	7.54 ± 0.26	68.2 ± 0.37	1.27 ± 0.07	1.24 ± 0.03	1.81 ± 0.07
阶段3	56~75	9.30 ± 0.26	7.26 ± 0.31	7.61 ± 0.43	90.8 ± 0.26	1.29 ± 0.07	1.58 ± 0.04	2.45 ± 0.05
阶段4	76~100	6.22 ± 0.26	4.78 ± 0.32	7.40 ± 0.13	54.1 ± 0.26	1.40 ± 0.04	1.20 ± 0.07	1.57 ± 0.03

注: TCOD为总化学需氧量; SCOD为溶解性化学需氧量; TAN为总氨氮浓度; OLR为有机负荷(以VS计)。

1.2 实验装置和操作条件

实验装置 CSTR 如图 1 所示。反应器有效体积为 6 L。基质罐与发酵罐均具有水浴夹层, 通过恒温循环水槽将罐体温度分别控制在 $(4\pm 0.5) \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $(35\pm 0.5) \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。采用磁力搅拌装置进行连续搅拌, 速度为 $60 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 实现物料的完全混合。鸡粪厌氧消化连续实验的水力停留时间 (hydraulic retention time, HRT) 为 30 d, 通过配有时间控制器的蠕动泵精准进料与出料, 每日分为 8 次, 每次进出料体积为 25 mL。本实验共分为 4 个阶段, 阶段 1~阶段 4 的进料 TS 分别为 $(5.20\pm 0.56)\%$ 、 $(7.24\pm 0.36)\%$ 、 $(9.30\pm 0.26)\%$ 和 $(6.22\pm 0.26)\%$, 产气率与甲烷含量稳定 7 d 以上, 调节进料 TS 进入下一阶段^[19]。每天测定沼气产量, 每周测定 2 次基质与消化液 pH、碱度、VFAs、TCOD、SCOD、TAN、TS、VS、SS、VSS 以及沼气成分。

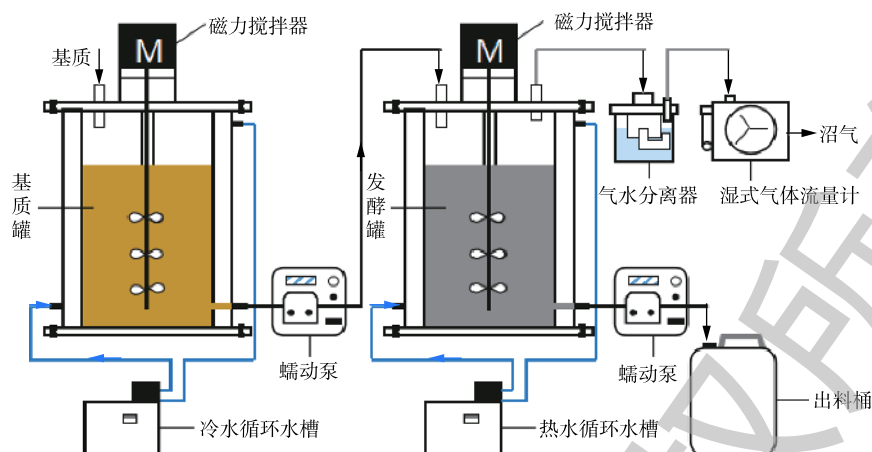


图 1 连续实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of continuous experimental device

1.3 指标测定方法

TS、VS、SS 和 VSS 采用重量法测定。pH 采用 pH 计 (赛多利斯, PB-10) 测定。COD、TAN、碱度采用 APHA(1995) 标准方法测定。基质与消化液在 15 000g、4 ℃ 高速冷冻离心机中离心 20 min, 取上清液, 过 0.45 μm 玻璃纤维滤膜后, 测定 TAN、SCOD、VFAs、碱度。VFAs 和沼气成分采用气相色谱 (岛津 GC-2014, stabilwax-DA 色谱柱, 30 m×0.32 mm×0.50 μm, FID 检测器; P-Q 填充柱, 2 m×2 mm, TCD 检测器) 测定。气体生成量由湿式气体流量计 (日本品川, WK-0.5A) 测定, 并将其换算为标准状况下的沼气体积。

1.4 数据分析方法

1) 游离氨浓度 (free ammonia, FA)^[20] 按式 (1) 计算。

$$C_{FA} = \frac{17}{14} \frac{C_{TAN} \times 10^{pH}}{\exp\left(\frac{6334}{273+t}\right) + 10^{pH}} \quad (1)$$

式中: C_{FA} 为游离氨浓度, $g \cdot L^{-1}$; C_{TAN} 为总氨氮浓度, $g \cdot L^{-1}$; t 为厌氧消化温度, ℃; pH 为消化液中的 pH。

2) 为进一步探讨逐级提高进料浓度引起的氨氮变化对鸡粪中温厌氧消化性能的影响, 利用 Boltzmann 模型中的计算方法^[21](见式 (2)), 分别对 VS 产甲烷率和 VS 去除率进行动力学拟合。各参数因模拟对象不同而存在差异, 以 TAN 对产甲烷的影响为例进行分析。

$$Y = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{1 + \exp\left(\frac{X - x_0}{dX}\right)} \quad (2)$$

式中: Y 为 VS 产甲烷率, $L \cdot g^{-1}$; A_1 为 VS 产甲烷率的初始值 (左水平渐近线), $L \cdot g^{-1}$; A_2 为 VS 产甲烷率的终值 (右水平渐近线), $L \cdot g^{-1}$; X 为 TAN 浓度, $g \cdot L^{-1}$; x_0 为拐点, $g \cdot L^{-1}$; dX 为 X 的导数。

在模型中, 通过参数 A_1 、 A_2 、 x_0 和 dX 描述抑制的影响, 其中 dX 表示变化的抑制程度。采用 Origin 8.0 非线性拟合获得上述动力学参数。

3) 各指标在阶段 1~阶段 4 之间的差异显著性通过 SPSS18.0 软件进行单因素方差分析 ($P < 0.05$); 采用 Origin 8.0 软件作图。

2 结果与讨论

2.1 不同进料 TS 条件下鸡粪厌氧消化效果

不同进料 TS 条件下鸡粪厌氧消化效果如图 2、表 2 和表 3 所示。在连续实验中, CSTR 共运

行 100 d, 主要分为 4 个阶段, 各阶段的进料 TS 分别为 $(5.20 \pm 0.56)\%$ 、 $(7.24 \pm 0.36)\%$ 、 $(9.30 \pm 0.26)\%$ 和 $(6.22 \pm 0.26)\%$ 。在运行 1~34 d(阶段 1), 基质 TS 为 $(5.20 \pm 0.56)\%$, 进料 OLR(以 VS 计)为 $(1.32 \pm 0.11) \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, 鸡粪厌氧消化 VS 产气率稳定在 $(0.61 \pm 0.14) \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$, 此时甲烷含量为 $(62.4 \pm 2.6)\%$, pH 维持在 7.5 以上, 没有发生 VFAs 的积累, VFAs 与碱度比值稳定在 0.06 ± 0.01 , 未超过研究报道

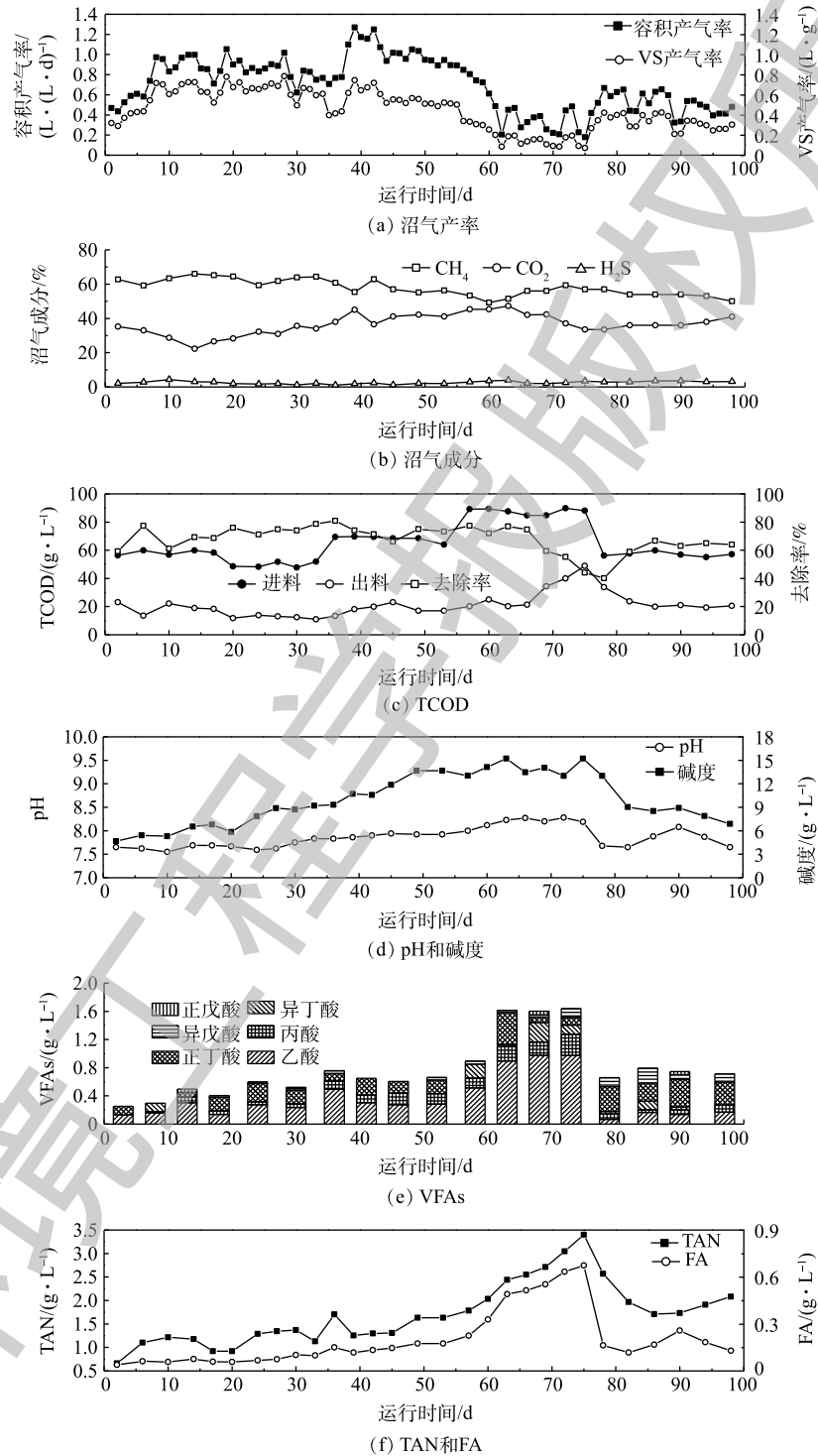


图 2 不同进料 TS 条件下厌氧消化效果

Fig. 2 Performance of anaerobic digestion at different feeding concentrations

表 2 不同进料 TS 条件下厌氧消化效果参数的变化

Table 2 Variation of performance parameters of anaerobic digestion at different feeding concentrations

阶段	容积产气率/(L·(L·d) ⁻¹)	VS产气率/(L·g ⁻¹)	CH ₄ /%	CO ₂ /%	TS/%	TS去除率/%	VS去除率/%	TCOD去除率/%
1	0.75±0.18b	0.64±0.05a	62.4±2.6a	33.0±2.2b	2.11±0.24c	59.4±2.1a	66.7±4.1a	73.2±3.6a
2	0.96±0.21a	0.54±0.03b	58.9±1.4b	39.6±3.4a	2.91±0.24b	60.9±1.7a	63.1±4.5ab	71.0±2.4a
3	1.03~0.18	0.34~0.07	58.2~47.1	35.1~45.7	3.85~7.04	58.1~23.4	64.3~39.2	69.2~42.3
4	0.51±0.10c	0.33±0.07c	53.0±1.7c	37.4±2.2a	3.23±0.21a	48.4±2.8b	60.1±2.5b	63.5±2.9b

注：数据后不同小写字母表示不同阶段之间差异显著($P<0.05$)。

表 3 不同进料 TS 条件下厌氧消化稳定性参数的变化

Table 3 Variation of stability parameters of anaerobic digestion at different feeding concentrations

阶段	pH	碱度(以CaCO ₃ 计)/(g·L ⁻¹)	VFAs/(g·L ⁻¹)	VFAs/碱度	TAN/(g·L ⁻¹)	FA/(g·L ⁻¹)
1	7.67±0.19c	6.68±0.06b	0.53±0.02c	0.06±0.01a	1.06±0.11c	0.07±0.02b
2	7.89±0.41b	11.9±0.32a	0.65±0.04b	0.06±0.02a	1.51±0.03b	0.15±0.02a
3	8.17±0.04a	13.0~15.2	1.62±0.02a	0.07~0.13	1.63~3.40	0.23~0.68
4	7.80±0.17b	8.05±0.89b	0.75±0.04b	0.08±0.02a	1.88±0.16a	0.17±0.05a

注：数据后不同小写字母表示不同阶段之间差异显著($P<0.05$)。

的抑制阈值 0.5^[22]，表明厌氧消化反应器运行良好。实验运行的 35~55 d(阶段 2)，提高基质 TS 为 (7.24±0.36)%，在运行前 8 d，单位容积产气量快速增加，最高值达到 1.27 L·(L·d)⁻¹，随后有所降低，最终稳定在 (0.96±0.21) L·(L·d)⁻¹。相比第 1 阶段，VS 产气率略有下降，但与其他研究相比，仍处于较高水平^[13]。TCOD 去除率保持在 (71.0±2.4)%，pH 逐渐升高至 8.0 左右，同时 TAN 和 FA 增加至 (1.51±0.03) g·L⁻¹ 和 (0.15±0.02) g·L⁻¹，而甲烷含量始终维持在 55% 以上，未出现 VFAs 累积，VFAs/碱度比值稳定在 0.06±0.02，说明反应器运行稳定。

实验运行的 56~75 d(阶段 3)，继续提高基质 TS 为 (9.30±0.26)%，OLR(以 VS 计)上升为 (2.45±0.05) g·(L·d)⁻¹，产气速率迅速下降，经过为期 12 d 的波动后，容积产气率最终下跌至 0.18 L·(L·d)⁻¹，VS 产气率仅为 0.07 L·g⁻¹，甲烷含量一度减少至 50% 以下，TCOD、TS 和 VS 去除率明显降低，表明反应器产气性能和有机污染物降解能力大幅度下降，消化效果发生恶化。相应的 VFAs 出现累积，显著升高至 (1.62±0.02) g·L⁻¹($P<0.05$)，但 pH 未见下降，继续提升至 8.2 左右，这可能是体系中的碱度和氨氮起到了缓冲作用所致，此时碱度(以 CaCO₃ 计)达到最高，为 15.2 g·L⁻¹，TAN 和 FA 分别由 1.63 g·L⁻¹ 和 0.23 g·L⁻¹ 逐步增加为 3.40 g·L⁻¹ 和 0.68 g·L⁻¹，上述现象表明反应器已受到严重抑制。尽管有研究^[23]指出，采用逐级提高进料浓度的方法可引导细菌适应基质环境，进而加强消化效率，但本实验中过高的基质 TS 导致 VFAs 和氨氮双重累积，其中 TAN 与 FA 均已超出此前报道的中温消化抑制阈值 (3.0 g·L⁻¹^[24] 和 0.20 g·L⁻¹^[25])。由于仅当氨抑制引起的 VFAs 累积致使消化液 pH 低于 7 时，才有可能发生酸抑制^[26]，由此推断，此时厌氧消化过程受到了由 TAN 升高所引发的 FA 逐步累积而造成的氨抑制，并非氨氮与 VFAs 联合抑制。

为了防止氨氮持续上升以及由此带来的氨抑制进一步恶化，实验运行的 76~100 d(阶段 4)，进料 TS 下调为 (6.22±0.26)%，容积产气率和 VS 产气率均迅速回升，分别稳定在 (0.51±0.10) L·(L·d)⁻¹ 和 (0.33±0.07) L·g⁻¹，甲烷含量恢复至 (53.0±1.7)%，累积的 VFAs 下降为 (0.75±0.04) g·L⁻¹，此时总氨氮浓度也降至 (1.88±0.16) g·L⁻¹，有机物去除率较第 3 阶段明显提高，说明反应器氨抑制现象得到了有效缓解，也表明进料 TS 浓度为 (9.30±0.26)% 条件下出现的氨抑制是可逆性抑制^[26]。尽管降低进料 TS 减轻了消化体系的氨负荷，甲烷发酵恢复了正常，但通过比较发现，此条件下 VS 产气率较

第1阶段和第2阶段下降了38.9%~48.4%，而VFAs和氨氮浓度水平仍然较高，因此，推断该阶段反应器处于“抑制稳定状态”，即工艺运行稳定而甲烷产率低。此状态是由FA、pH和VFAs三者之间的交互作用引起的^[27]，阶段3末期，FA累积影响了产甲烷菌活性^[28]，导致VFAs累积，随即引发阶段4初期pH的下降，而pH降低则会减少FA，对氨抑制起到一定的缓解作用，微生物活性逐渐恢复；抑制缓解后产甲烷菌消耗掉积累的VFAs，同时引起pH上升，继而导致FA增加，如此循环往复。若反应器长期处于抑制稳定状态，FA、pH和VFAs的持续波动可能会干扰微生物的恢复过程，导致系统更加脆弱，易失稳，NIELSEN等^[29]的研究结果证实了上述推测。因此，正确把控进料TS浓度是维持有机物料与微生物之间平衡关系、从源头避免氨抑制发生的关键。

2.2 鸡粪中温厌氧消化各运行阶段COD物料平衡

COD物料衡算可以表征底物在厌氧消化过程中的变化^[30]，进而评估反应器运行期间整个工艺的合理性和设计的可行性。不同运行阶段COD物料平衡情况如图3所示。由于连续实验中进料、出料以及化学测定等过程存在一定误差，因此，各阶段不同形态COD所占进料TCOD的比例在81.1%~106.8%的范围内波动。

由图3可知，在阶段1，有79.4%的进料COD转换成了甲烷，21.8%的COD转为VSS，1.18%的COD转为VFAs。提高鸡粪TS至(7.24±0.36)%时，转换成甲烷和VFAs的COD含量略有降低，分别为71.8%和1.11%，但下降量并不显著($P>0.05$)，转换成VSS的COD升高至33.1%。

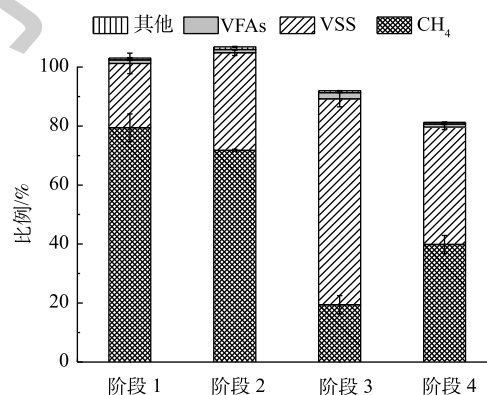
在阶段3，继续提高鸡粪TS至(9.30±0.26)%，转换成甲烷的COD仅占19.4%，VSS和VFAs的COD所占比例显著上升为69.8%和2.12%($P<0.05$)，达到第1阶段和第2阶段的2倍左右，与图2中VFAs累积、TCOD降解率下降结果一致。一方面，在氨抑制发生阶段，甲烷转化率及有机物降解率降低，大部分COD以VSS的形式残留在消化液中，有悖于厌氧消化工艺实现资源化和减量化的绿色理念；另一方面，受高浓度氨氮影响的产甲烷菌降低了VFAs的利用速率，从而打破耗酸与产酸之间的动态平衡，导致VFAs上升，若长时间连续进料TS为9.30%，持续增加的氨氮会严重抑制产甲烷菌活性，加剧VFAs累积，造成酸和氨的联合抑制，最终消化体系崩溃^[26]。因此，从反应器运行效果考虑，不建议厌氧消化反应器进料浓度高达9.30%。

在阶段4，降低鸡粪TS为(6.22±0.26)%，转换为甲烷的COD增加，达到39.9%，发酵液中以VSS和VFAs形式存在的COD减少为39.8%和1.03%，与图3中产气量增加、VFAs累积消除的实验结果相一致。

2.3 氨氮对厌氧消化VS产甲烷率和VS去除率的影响

VS产甲烷率和VS去除率是评价厌氧消化性能的重要参数。其中，VS产甲烷率是反映消化产气效果的直观指标，VS去除率通常可表征有机物的降解效率。因此，以VS产甲烷率和VS去除率作为氨抑制响应参数，通过Boltzmann模型对连续实验结果(阶段1~阶段3)进行模拟，以进一步探讨高固体鸡粪厌氧消化氨抑制的形成过程，结果如图4所示，拟合动力学参数如表4所示，并分别计算得出VS产甲烷率和VS去除率减少10%、50%、80%所对应的氨氮浓度，即 IC_{10} 、 IC_{50} 、 IC_{80} 。

由图2和图4可知，进料TS的逐级增加伴随着氨氮浓度的上升，当氨氮增至某临界值后，



注：“其他”表示出料中减去以COD为基准的VFAs的SCOD比例。

图3 COD物料平衡

Fig. 3 Mass balance based on COD

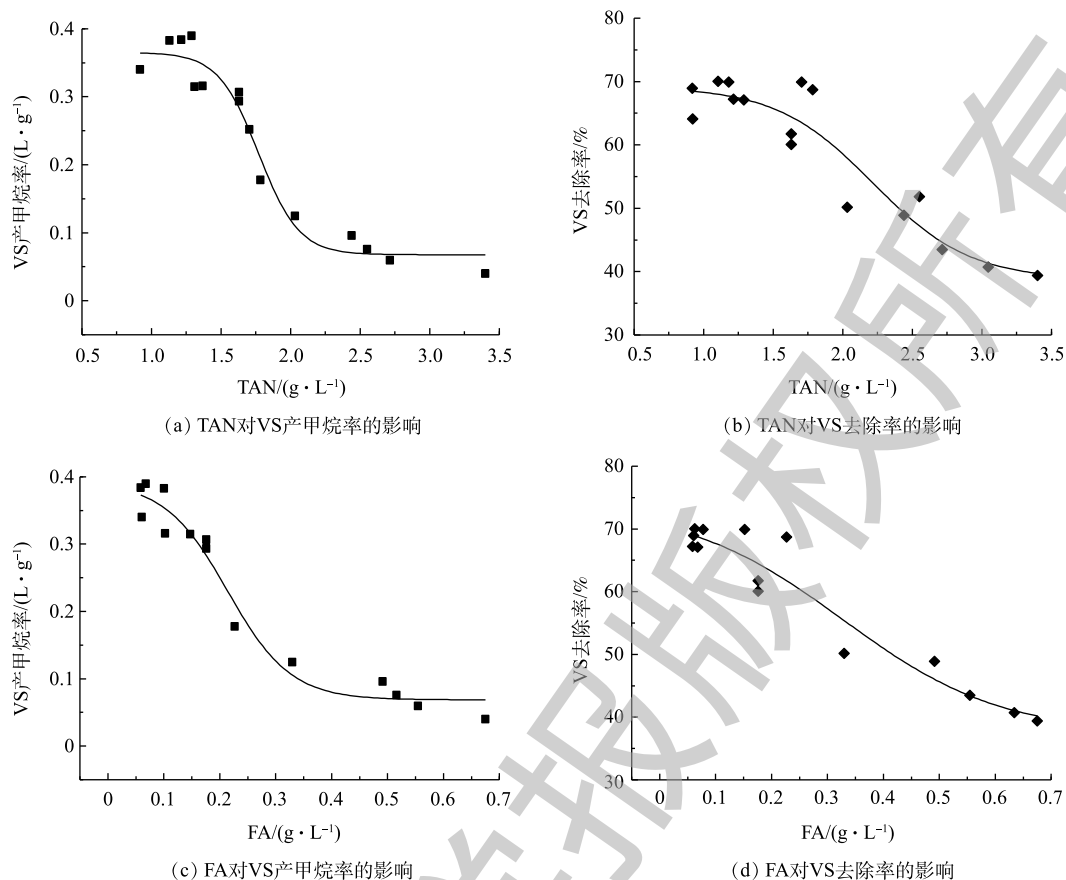


图 4 不同 TAN 和 FA 下鸡粪中温厌氧消化 VS 产甲烷率和 VS 去除率曲线拟合

Fig. 4 Fitted curves of methane production and VS removal rate during mesophilic anaerobic digestion of chicken manure at different TAN and FA

表 4 模型拟合动力学参数和抑制阈值

Table 4 Kinetic parameters of model fitting and inhibition thresholds

抑制因子	指标	动力学参数				抑制阈值		
		A_1	A_2	x_0	dX	$IC_{10}/(g \cdot L^{-1})$	$IC_{50}/(g \cdot L^{-1})$	$IC_{80}/(g \cdot L^{-1})$
TAN	VS产甲烷率	0.37±0.02	0.07±0.01	1.70±0.04	0.15±0.05	1.48	1.84	2.35
	VS去除率	69.2±3.11	38.7±5.06	2.22±0.19	0.35±0.16	2.04	2.60	3.87
FA	VS产甲烷率	0.39±0.03	0.07±0.01	0.21±0.02	0.06±0.02	0.10	0.24	0.41
	VS去除率	73.8±9.50	37.3±8.67	0.33±0.08	0.14±0.11	0.28	0.49	0.76

VS 产甲烷率和 VS 去除率不断下降，表明反应器产气及有机物降解性能出现恶化，消化系统受到氨抑制。氨氮对消化过程的抑制主要包括 2 类：1) 离子化的 NH_4^+ 影响甲烷生产酶的合成；2) 疏水的氨分子直接进入菌体细胞内导致质子失衡，改变胞内 pH^[31-32]。一般认为，FA 是氨抑制的直接抑制因子，其毒性引起发酵菌生命代谢活动异常，从而造成底物利用率下降、产气量减少等一系列问题^[18]，因此，在本研究中，TAN 升高所引发的 FA 持续累积，导致高固体鸡粪厌氧消化氨抑制逐步形成。目前，已有大量研究^[9, 28, 33]表明，过高的氨氮浓度通过影响嗜乙酸产甲烷菌活性而制约甲烷的产生，戴晓虎等^[34]还证实了水解菌中蛋白降解菌种同样会受到 FA 的毒性抑制，造成 VS 降解率下降。明确氨氮抑制阈值对维持功能菌活性，调控反应器平稳运行具有重要意义。

由表4可知, TAN对VS产甲烷率的 IC_{10} 、 IC_{50} 、 IC_{80} 分别为1.48、1.84、 $2.35\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这与SUNG等^[35]的研究结果一致, 在高pH厌氧体系中, TAN为 $1.5\sim 3.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时微生物受到氨负荷的冲击。在阶段3, TAN最大值高达 $3.40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 表明反应器产气效果的急剧下降是受到总氨氮的严重抑制所致。TAN对VS降解率的 IC_{10} 、 IC_{50} 、 IC_{80} 分别为2.04、2.60、 $3.87\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。与甲烷产率相比, VS降解率受TAN抑制的阈值相对较高, 表明其对TAN的抑制响应具有一定滞后性, 这可能由于消化体系稀释了进料浓度, 造成VS降解率短暂时偏高^[36]。

FA对VS产甲烷率的 IC_{10} 、 IC_{50} 、 IC_{80} 分别为0.10、0.24、 $0.41\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而ELHADJ等^[37]利用批次实验研究了合成城市生活垃圾中温厌氧消化, 发现进料TS为6.53%的条件下, FA的 IC_{50} 为 $0.21\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 低于本实验中的半抑制浓度, 这可能是逐级提高进料浓度使微生物得到适应性驯化, 从而提高了对FA的承受能力所致。FA对VS去除率的 IC_{10} 、 IC_{50} 、 IC_{80} 分别为0.28、0.49、 $0.76\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。甲烷产率和VS去除率受FA抑制的浓度变化规律与TAN类似, 后者对FA的抑制响应同样具有滞后性。因此, 选取VS产甲烷率作为氨抑制预警参数更具有时效性。由抑制阈值可知, 产气性能良好的连续厌氧消化系统中微生物所能承受的FA为 $0.10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (IC_{10}), 对照图2、表2和表3得到对应的进料TS浓度, 结果为 $(7.24\pm 0.36)\%$, 此阶段消化效果明显, 反应器运行稳定。因此, 为保证反应器长期高效平稳运行, 建议鸡粪连续中温厌氧消化的进料浓度不超过7.24%。

3 结论

1) 进料TS为 $(5.20\pm 0.56)\%$ (阶段1)和 $(7.24\pm 0.36)\%$ (阶段2), 鸡粪中温厌氧消化VS产气率稳定在 $0.54\sim 0.64\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$, VFAs稳定在 $0.53\sim 0.65\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应器运行良好。进料TS提高为 $(9.30\pm 0.26)\%$ (阶段3), VS产气率迅速下降至 $0.07\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$, 有机物(以COD计)的甲烷转化率降低为19.4%, VFAs和氨氮出现双重累积, 分别高达 $(1.62\pm 0.02)\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 消化过程受到氨抑制。

2) 逐级提高进料浓度造成消化系统TAN上升, 继而引发FA的持续累积, VS产甲烷率和VS去除率不断下降, 导致高固体鸡粪厌氧消化氨抑制逐步形成。与甲烷产率相比, VS去除率对TAN和FA的抑制响应具有滞后性。

3) 进料TS浓度降低为 $(6.22\pm 0.26)\%$ (阶段4), 氨抑制得到有效缓解, 但反应器处于“抑制稳定状态”。

4) 为保证反应器长期高效平稳运行, 建议鸡粪连续中温厌氧消化的进料浓度不超过7.24%。

参考文献

- [1] 刘茹飞, 陈刚, 王明超, 等. 我国典型禽畜粪便资源化技术研究[J]. 再生资源与循环经济, 2017, 10(3): 37-40.
- [2] 潘君廷, 马俊怡, 郜天磊, 等. 膨润土改善鸡粪厌氧消化产酸产甲烷特性[J]. 农业工程学报, 2016, 32(8): 246-252.
- [3] 马旭光, 江滔, 唐琼, 等. 油菜秸秆和鸡粪比例及含固率对其发酵产甲烷特性的影响[J]. 农业工程学报, 2018, 34(12): 236-244.
- [4] 张心如, 毛长青, 杜干英, 等. 成都市农村有机废弃污染物沼气潜力测算[J]. 畜禽业, 2017, 28(5): 69-71.
- [5] 裴梦富, 强虹, 杨祎楠, 等. 利用逐级提高进料浓度的方法启动完全混合反应器处理鸡粪[J]. 环境工程学报, 2018, 12(6): 1825-1832.
- [6] 盛迎雪, 曹秀芹. 高固体污泥厌氧消化技术特点及存在问题分析[J]. 北京建筑大学学报, 2016, 32(2): 41-45.
- [7] 韩娅新, 张成明, 陈雪兰, 等. 不同农业有机废弃物产甲烷特性比较[J]. 农业工程学报, 2016, 32(1): 258-264.
- [8] YIN F B, DONG H M, ZHANG W Q, et al. Antibiotic degradation and microbial community structures during acidification and methanogenesis of swine manure containing chlortetracycline or oxytetracycline[J]. Bioresource Technology, 2017, 250: 247-255.

- [9] 孟晓山, 张玉秀, 隋倩雯, 等. 氨氮浓度对猪粪厌氧消化及产甲烷菌群结构的影响[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(8): 2346-2356.
- [10] KELLEHER B P, LEAHY J J, HENIHAN A M, et al. Advances in poultry litter disposal technology: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83(1): 27-36.
- [11] BUJOCZEK G, OLESZKIEWICZ J, SPARLING R, et al. High solid anaerobic digestion of chicken manure[J]. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 2000, 76(1): 51-60.
- [12] 周曼, 邓良伟, 杨红男, 等. 鸡粪中温干式沼气发酵启动阶段温度变化对产气性能的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(8): 1785-1792.
- [13] DALKILIC K, UGURLU A. Biogas production from chicken manure at different organic loading rates in a mesophilic-thermophilic two stage anaerobic system[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2015, 120(3): 315-322.
- [14] NIU Q G, HOJO T, QIAO W, et al. Characterization of methanogenesis, acidogenesis and hydrolysis in thermophilic methane fermentation of chicken manure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 244: 587-596.
- [15] 乔玮, 熊林鹏, 毕少杰, 等. 梯度提高进料浓度对鸡粪连续中温发酵产甲烷的影响[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(9): 233-239.
- [16] 张玉秀, 孟晓山, 王亚炜, 等. 畜禽废弃物厌氧消化过程的氨氮抑制及其应对措施研究进展[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(4): 985-998.
- [17] WU S B, NI P, LI J X, et al. Integrated approach to sustain biogas production in anaerobic digestion of chicken manure under recycled utilization of liquid digestate: Dynamics of ammonium accumulation and mitigation control[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 205(1): 75-81.
- [18] 胡崇亮, 张栋, 戴翎翎, 等. 厌氧消化过程氨抑制研究进展[J]. *环境工程*, 2016, 34(12): 23-27.
- [19] 刁彦花, 张丽萍, 崔冠慧, 等. 中药渣不同有机负荷厌氧发酵工艺参数分析[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(4): 2433-2438.
- [20] ANTHONISEN A C, LOEHR R C, SRINATH T B S P G. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid[J]. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 1976, 48(5): 835-852.
- [21] LV Z P, HU M, HARMS H, et al. Stable isotope composition of biogas allows early warning of complete process failure as a result of ammonia inhibition in anaerobic digesters[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 167(2): 251-259.
- [22] PENG X W, NGES I A, LIU J. Improving methane production from wheat straw by digestate liquor recirculation in continuous stirred tank processes[J]. *Renewable Energy*, 2016, 85: 12-18.
- [23] 覃亚宏. 有机负荷对餐厨垃圾干式厌氧消化系统性能的影响[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [24] PROCHÁZKA J, DOLEJŠ P, MÁČA J, et al. Stability and inhibition of anaerobic processes caused by insufficiency or excess of ammonia nitrogen[J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2012, 93(1): 439-447.
- [25] HAO L P, MAZÉAS L, LÜ F, et al. Effect of ammonia on methane production pathways and reaction rates in acetate-fed biogas processes[J]. *Water Science & Technology*, 2017, 75(8): 1839-1848.
- [26] 聂红. 高浓度鸡粪厌氧发酵产甲烷的氨抑制研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2016.
- [27] 唐波, 李蕾, 何琴, 等. 总氨氮在餐厨垃圾厌氧消化系统中的积累及其抑制作用[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(1): 210-216.
- [28] 高文萱, 张克强, 梁军锋, 等. 氨胁迫对猪粪厌氧消化性能的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(10): 1997-2003.
- [29] NIELSEN H B, ANGELIDAKI I. Strategies for optimizing recovery of the biogas process following ammonia inhibition[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(17): 7995-8001.
- [30] ALGAPANI D E, QIAO W, SU M, et al. Bio-hydrolysis and bio-hydrogen production from food waste by thermophilic and hyperthermophilic anaerobic process[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 216: 768-777.
- [31] SPROTT G D, PATEL G B. Ammonia toxicity in pure cultures of methanogenic bacteria[J]. *Systematic & Applied*

Microbiology, 1986, 7(2): 358-363.

- [32] ASTALS S, PECES M, BATSTONE D J, et al. Characterising and modelling free ammonia and ammonium inhibition in anaerobic systems[J]. *Water Research*, 2018, 143: 127-135.
- [33] NIU Q G, QIAO W, QIANG H, et al. Microbial community shifts and biogas conversion computation during steady, inhibited and recovered stages of thermophilic methane fermentation on chicken manure with a wide variation of ammonia[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146(10): 223-233.
- [34] 戴晓虎, 何进, 严寒, 等. 游离氨调控对污泥高含固厌氧消化反应器性能的影响[J]. *环境科学*, 2017, 38(2): 679-687.
- [35] SUNG S, LIU T. Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion[J]. *Chemosphere*, 2003, 53(1): 43-52.
- [36] 裴梦富. 阶段提高进料固体浓度对鸡粪厌氧消化的影响[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2018.
- [37] ELHADJ T B, ASTALS S, GALÍ A, et al. Ammonia influence in anaerobic digestion of OFMSW[J]. *Water Science & Technology*, 2009, 59(6): 1153-1158.

(本文编辑: 王萌萌, 郑晓梅, 张利田)

Effect of feeding concentration on continuous mesophilic anaerobic digestion of chicken manure

YANG Yinan¹, QIANG Hong^{1*}, PEI Mengfu², WANG Jin¹

1. College of Resource and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China

2. College of Machinery and Electron Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China

*Corresponding author, E-mail: qiangh2003@hotmail.com

Abstract Difficult operation is a main problem for anaerobic digestion of high solid chicken manure. In this study, continuous mesophilic anaerobic digestion of chicken manure was carried out in a 6 L continuous stirring tank reactor (CSTR). The anaerobic digestion performance of this CSTR at different feeding concentrations ((5.20±0.56)%, (7.24±0.36)%, (9.30±0.26)% and (6.22±0.26)% based on total solid (TS)) was studied through the stepwise increase of feeding concentration. The obtained results indicated that anaerobic digestion suffered from ammonia inhibition when feeding concentration increased from (5.20±0.56)% to (9.30±0.26)%, the gas production of volatile solid (VS) dropped from (0.64±0.05) L·g⁻¹ to 0.07 L·g⁻¹ and the organic matter removal rate decreased significantly. Additionally, the volatile fatty acids (VFAs) accumulated from (0.53±0.02) g·L⁻¹ to (1.62±0.02) g·L⁻¹, the total ammonia nitrogen concentration (TAN) and free ammonia concentration (FA) accumulated from (1.06±0.11) g·L⁻¹ and (0.07±0.02) g·L⁻¹ to 3.40 g·L⁻¹ and 0.68 g·L⁻¹, respectively. The methane production and VS removal rate at different ammonia concentrations were simulated by Boltzmann model. The fitted results indicated that continuous FA accumulation induced by elevated TAN resulted in the gradual occurrence of ammonia inhibition in anaerobic digestion of high solid chicken manure. In comparison with methane production, the response of VS removal rate to ammonia inhibition had a lag period. However, ammonia inhibition was effectively alleviated when feeding concentration was adjusted to (6.22±0.26)%, and the reactor presented "inhibited steady state". Therefore, to ensure efficient and stable operation of continuous reactor, it is suggested that feeding concentration of chicken manure continuous anaerobic digestion is not higher than 7.24%. This study provides a reference for the engineering application of anaerobic digestion of high solid chicken manure.

Keywords chicken manure; anaerobic digestion; feeding concentration; ammonia inhibition