



高浓度氨氮对厌氧膜生物反应器处理养猪废水的抑制影响及生物炭缓解效能

张波^{1,2}, 王高骏^{1,2,✉}, 付鹏^{1,2}, 陈奕志^{1,2}, 张祥^{1,2}, 陈荣^{1,2}

1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学, 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安 710055

摘 要 针对养猪废水中高浓度氨氮对甲烷发酵过程的抑制问题, 研究了不同氨氮负荷对厌氧膜生物反应器 (anaerobic membrane bioreactor, AnMBR) 处理养猪废水效能的影响及生物炭投加的缓解调控效能。结果表明, 在 (外源) 氨氮负荷为 0、3 000、4 500 mg·L⁻¹ 时, 常规 AnMBR 的甲烷产率分别为 85.2%、73.2%、51.7%, 生物炭的投加可使甲烷产率提高至 93.2%、83.7%、63.7%。随着氨氮负荷的提高, AnMBR 对污染物的去除能力下降: 氨氮负荷由 0 提升至 4 500 mg·L⁻¹ 时, 常规 AnMBR 对养猪废水中化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD)、多糖、蛋白的去除率分别由 94.0%、95.7%、86.8% 降低至 92.4%、90.2%、80.2%, 生物炭的投加使其去除率维持在 92.7%、91.6%、84.3%。进一步研究发现, 高浓度游离氨 (free ammonia, FAN) 的存在是导致 AnMBR 发酵效能下降的主要原因。且在氨氮负荷由 3 000 mg·L⁻¹ 提高到 4 500 mg·L⁻¹ 时, 常规 AnMBR 污泥中的可溶性微生物产物 (soluble microbial products, SMP) 与微生物胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 含量分别提高了 84.1%、62.6%, 其中, 芳香族蛋白类是微生物代谢产物的主要物质; 生物炭的投加减少了 17.9%~27.1% 的 SMP 含量与 2.6%~9.3% 的 EPS 含量。挥发性脂肪酸 (volatile fatty acids, VFA) 甲烷发酵活性实验结果表明, 高浓度氨氮主要抑制了乙酸降解微生物的比产甲烷活性, 而生物炭的投加利于维持污泥在高氨氮浓度下的乙酸盐降解产甲烷能力。本研究结果可为缓解高浓度氨氮抑制 AnMBR 处理养猪废水效能的应用提供参考。

关键词 养猪废水; 厌氧膜生物反应器; 氨氮抑制; 生物炭; 微生物代谢产物

随着我国城镇居民生活水平的提高, 人民对猪肉类食品的需求逐年增加。规模化生猪养殖业的快速发展产生了大量养猪废水。然而, 其污染强度高, 资源化水平低的特点难以满足我国养殖业双碳目标的发展要求。厌氧发酵技术可通过厌氧微生物的一系列代谢过程将有机物转化为清洁能源甲烷, 是一类重要的污水废水低碳处理技术^[1]。其中, 厌氧膜生物反应器 (anaerobic membrane bioreactor, AnMBR) 基于厌氧发酵与膜分离原理相结合, 可实现可控式分离水力停留时间 (hydraulic retention time, HRT) 与污泥停留时间 (sludge retention time, SRT); 膜截留可延长废水中难降解污染物的停留时间, 强化其水解过程, 保证出水水质的同时提升了系统能源回收效率^[2]。WANG 等^[3] 研究表明, 在 21.2 g·(L·d)⁻¹ (以 COD 计) 的高有机负荷 (organic load rate, OLR) 情况下, AnMBR 处理养猪废水可以实现 90.1% 的 COD 去除率; PU 等^[4] 研究发现, AnMBR 有着稳定的 COD 去除率 (约 90%), 远高于升流式厌氧污泥床反应器的 60%, 可实现更高效的甲烷回收效率; BU 等^[5] 应用 AnMBR 处理猪粪废水实现了 96% 的 COD 去除率, 且相较于单一的连续搅拌槽式反应器 (continuous stirred-tank reactor, CSTR) 可提高 83% 的甲烷产率; YANG 等^[6] 构建了一个处理养猪废水的高效 AnMBR 系统, 通过优化 SRT/HRT 比值, 在 HRT 为 1.0 d, OLR 为 4.7 g·(L·d)⁻¹ (以 VS 计) 时, 依然保持稳定的甲烷产量。可见, 与常规甲烷发酵系统相比, 应用 AnMBR 处理养猪废水在污染物去除与甲烷回收效率等方面均具有一定先进性。

养猪废水中含有大量的蛋白、尿素等富氮物质, 且高浓度有机物在厌氧发酵水解阶段过程中会产生大量

收稿日期: 2023-11-01; 录用日期: 2024-01-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52000148)

第一作者: 张波 (1999—), 男, 硕士研究生, 1941976077@qq.com; ✉通信作者: 王高骏 (1990—), 男, 博士, 副教授, gjwang@xauat.edu.cn

的氨氮^[7]。诸多研究表明, 畜禽养殖废水中过高的氨氮浓度会对厌氧微生物产生毒性, 抑制菌群代谢活性, 进而降低厌氧发酵效能^[8,9]。当总氨氮 (total ammonia, TAN) 质量浓度达到 $1\,500\sim7\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 可能会导致厌氧发酵过程不稳定^[10]; 当系统中铵根离子 (NH_4^+) 质量浓度达到 $3\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 产甲烷过程会受到一定的抑制作用, 当 NH_4^+ 质量浓度达到 $3\,300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 产甲烷过程则会被完全抑制^[11]。然而, 也有研究认为经过一个适应期后, 厌氧发酵系统的 TAN 抑制阈值可达 $3\,000\sim6\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[12-13]。针对氨氮抑制问题, 向甲烷发酵系统中投加碳基、铁基等导电材料, 可通过优化发酵菌群结构, 加速互营微生物种间电子传递速率等作用机制, 缓解氨氮对发酵菌群的毒性抑制, 提升高浓度氨氮条件下的甲烷发酵效能。其中, 生物炭作为一种制备简单、成本低廉的环境友好型材料, 因其大规模应用对于碳减排的重要贡献而备受关注^[14]。生物炭丰富的孔隙结构和氧化还原表面官能团以及优异的酸碱缓冲能力有利于强化厌氧发酵效能^[15]。在氨氮质量浓度超过 $8.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的厌氧发酵系统中, 椰子壳生物炭的投加可提高 7.5% 的甲烷产率^[16]; PAN 等^[17] 将生物炭用于厌氧发酵系统中, 与对照组相比 FAN 的浓度最高可降低 58%, 缓解了氨氮抑制; WANG 等^[18] 发现, 在氨氮抑制的厌氧发酵系统中, 生物炭的投加增加了微生物的胞外电子传递 (extracellular electron transfer, EET) 能力, 富集了 *Methanosarcina* 产甲烷古菌并上调了 CO_2 还原产甲烷途径相关基因表达。

虽然已有关于厌氧发酵过程中氨氮抑制以及生物炭缓解效能的相关报道, 但鲜有研究考察高浓度氨氮抑制条件下生物炭投加对 AnMBR 处理效能的调控作用及潜在作用机制。基于此, 本研究构建了常规 AnMBR 与基于生物炭强化的 AnMBR 系统, 考察了不同氨氮负荷条件下 AnMBR 处理养猪废水的甲烷发酵效能, 基于污染物去除效率、甲烷产率、微生物代谢产物分泌及产甲烷活性等解析了生物炭调控对氨氮抑制的缓解效能及潜在作用机制。

1 材料与方法

1.1 种泥与基质的性质

本研究采用的厌氧微生物种泥来自西安市餐厨垃圾处理厂。养猪废水由取自陕西省周至县某中型生猪养殖场的新鲜猪粪稀释所得。分装称量猪粪后, 立即于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰柜中冷冻保存, 以防止酸化变质。猪粪使用时化冻且根据实验需求添加一定量的自来水稀释, 使用破壁机充分混匀猪粪并使混合物均匀。为模拟养猪废水处理过程中的固液分离条件, 使用 50 目 (0.25 mm) 的不锈钢筛网将稀释后的猪粪进行过滤。测定并调节基质的 COD, 额外投加氨氮后于基质罐中使用; 基质罐内部装有搅拌器, 外部连接 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴装置, 以保障基质均匀且理化特性稳定。实验中具体选取的种泥与反应器猪粪基质的理化性质见表 1。

表 1 种泥与基质的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of the mud and matrix

种泥/基质	总固体含量/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	挥发固体 含量/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	总COD/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	溶解性COD/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	多糖/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	蛋白/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	挥发性脂肪酸/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
种泥	24.6 ± 0.3	11.4 ± 0.4	7.7 ± 0.1	—	—	—	—	24.6 ± 0.3
基质	24.6 ± 0.3	21.5 ± 0.4	7.9 ± 0.1	18.0 ± 2.3	1.4 ± 0.1	4.5 ± 0.1	1.4 ± 0.2	32.4 ± 1.4

1.2 AnMBR 的构建与运行工况

本研究所使用的反应器构型为浸没一体式 AnMBR(图 1), 工作体积为 2.5 L , 反应温度为 $(37\pm1)\text{ }^{\circ}\text{C}$, 所用膜组件为孔径 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 平板膜 (SINAP, 中国), 有效膜面积 312 cm^2 。AnMBR 的进水、出水均采用蠕动泵 (BT100-2J; Longer, 中国) 自动控制, 出水平均膜通量为 $0.35\text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, 出水瞬时膜通量为 $2.11\text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。使用气体循环曝气泵 (C50s-42T; Hilin Tech, 中国) 将沼气从反应器顶部以 $10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度循环到底部, 起到搅拌均匀传质及冲刷膜面以缓解膜污染的作用。

为探究生物炭投加对高浓度氨氮抑制发酵效能的缓解作用, 设置 2 组 AnMBR, 分别为控制组 (CT) 和生物炭投加组 (BC)。生物炭采用玉米芯为原材料, 在马弗炉中 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 绝氧热解 2 h 后, 筛选控制粒径为 $0.25\sim1.00\text{ mm}$ 。BC 的生物炭投加量 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 一次投加完成。在 BC 组排泥口处设置滤网以避免生物炭随排泥流失, 因此, 在系统运行过程无生物炭补充。2 组 AnMBR 的 HRT、SRT 均控制为 8 d、48 d, OLR 为

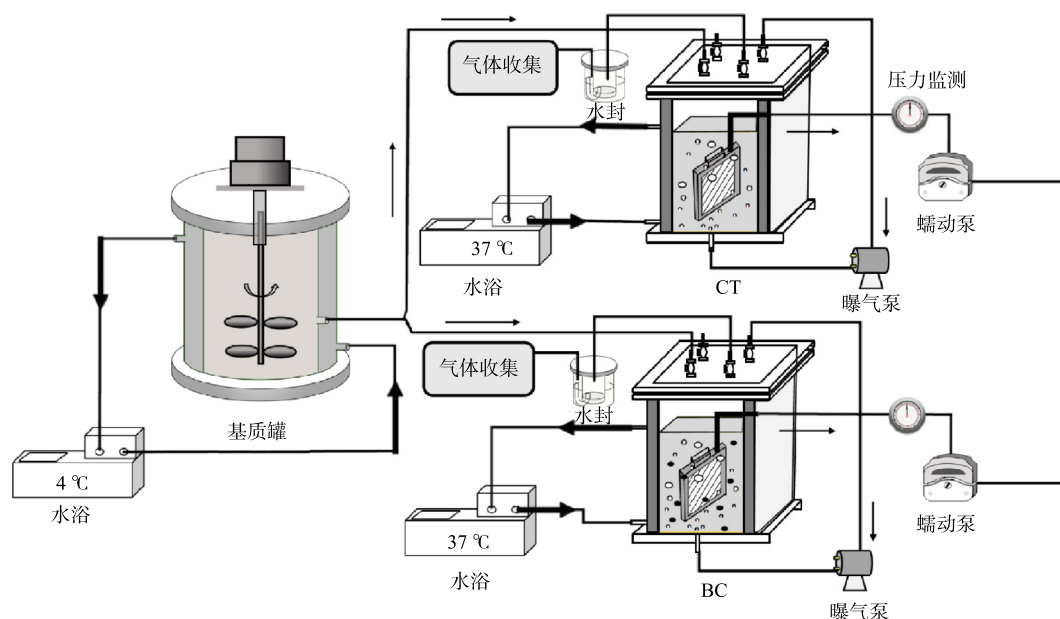


图1 AnMBR 结构图

Fig. 1 AnMBR structure diagram

$2.3 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ 。系统运行过程中, 氨氮负荷的提升由外源投加 NH_4Cl 的方式完成, 运行分为 3 个阶段, 分别为阶段 I、阶段 II 和阶段 III, 三阶段相应总氨氮质量浓度分别为 0、3 000、4 500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由此, 2 组 AnMBR 运行阶段分别命名为 BC-0、CT-0、BC-3000、CT-3000、BC-4500 与 CT-4500。

1.3 物理化学分析方法

系统运行过程中, 定期对 AnMBR 出水的 COD, VFA, 多糖, 蛋白含量及 pH 等进行检测; 采用重铬酸钾快速消解分光光度法 (DR6000, 哈希水质分析仪器 (上海) 有限公司) 测定 COD; 采用福林酚比色法测定蛋白; 采用苯酚硫酸比色法测定多糖。AnMBR 厌氧发酵产生的沼气由集气袋收集后以湿式气体流量计 (LMF-1, Wale, 中国) 定时测量。沼气中 H_2 、 N_2 、 CH_4 和 CO_2 的测定采用气相色谱仪 (GC-TCD; 7900, 天美, 中国), 柱箱温度为 140 $^{\circ}\text{C}$, 配备 160 $^{\circ}\text{C}$ 的 TCD 检测器, 载气为氩气。采用气相色谱仪 (GC-FID, Panno, 中国) 配备火焰电离检测器测定 VFA, 色谱柱为 DB-FFAP, 进样口温度为 260 $^{\circ}\text{C}$, 柱箱以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率从 100 $^{\circ}\text{C}$ 升温到 200 $^{\circ}\text{C}$ 。采用苯酚-次氯酸盐光度法测定总氨氮 (TAN), 氨氮以铵根离子 (NH_4^+) 和游离氨 2 种形式共存于溶液中。游离氨质量浓度根据式 (1) 计算, FAN 浓度受 TAN 浓度、pH 和温度 3 个参数的影响。

$$\rho_{\text{FA}} = C_{\text{NH}_4^+-\text{N}} \times \left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-(0.09018 + \frac{2729.92}{T})}} \right)^{-1} \quad (1)$$

式中: ρ_{FA} 为游离氨质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_{\text{NH}_4^+-\text{N}}$ 为氨氮质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 为溶液的酸碱度; T 为开尔文温度, K。

1.4 微生物分析方法

系统运行过程中, 采用热处理法对氨氮负荷下污泥混合液中的可溶性微生物产物 (soluble microbial product, SMP) 与微生物胞外聚合物 (extracellular polymeric substance, EPS) 检测; 根据与细胞结合的紧密程度, 将 EPS 分为松散结合型 (loosely bound-EPS, LB-EPS) 与紧密结合型 EPS (tightly bound-EPS, TB-EPS)。除了分析 SMP 和 EPS 的多糖、蛋白及 COD 含量外, 采用三维荧光光谱 (3D-EEM) 对蛋白的化学成分及相对含量进行分析。

比较 CT 与 BC 的比产甲烷活性, 研究在 AnMBR 中投加生物炭后微生物活性的变化; 分别选用 0.5、1.0、2.0、4.0、7.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 5 个浓度的乙酸钠、丙酸钠、丁酸钠作为基质进行比产甲烷活性实验 (specific methanogenic activity, SMA)。为最大限度地表征某负荷下的厌氧污泥产甲烷活性, 实验所需污泥混合液皆来

自稳定期的反应器内部;从 AnMBR 中取 30 mL 污泥混合液到 120 mL 血清瓶中,加入 2 mL 上述基质浓缩液;用氮气对每个血清瓶吹脱 3 min,然后用丁基胶塞密封并用铝盖固定,于 35 °C 水浴摇床中 140 r·min⁻¹ 培养,10 min 后排除热胀冷缩带来的气压;每 2~3 h 测 1 次气量与气组,每组实验进行 1 d。

2 结果与讨论

2.1 氨氮对 AnMBR 处理效能的抑制影响及生物炭的缓解作用

反应器启动后,随着氨氮负荷的提高,CT 组的甲烷产量(图 2(a))显著降低,CT-0、CT-3000、CT-4500 甲烷产量分别为 1.7、1.4、1.0 L·d⁻¹,对应的甲烷产率为 85.2%、73.2%、51.7%。高浓度的氨氮对产甲烷效能产生较大的影响,这可能是由于在氨氮抑制下微生物为了恢复活性而消耗了更多的有机物进行同化等过程^[19]。投加生物炭可以缓解氨氮抑制的影响,在 BC-0、BC-3000、BC-4500 实验组各阶段保持有 1.8、1.6、1.3 L·d⁻¹ 的甲烷产量,对应甲烷产率为 93.2%、83.7%、63.7%,相比于 CT 组分别升高了 9.4%、11.7%、23.4%,表明生物炭可以促进 AnMBR 将更多的 COD 转化为 CH₄,提高了出水水质和资源利用效率;且随着氨氮负荷的提高,生物炭对产甲烷效能的促进作用更明显。有研究^[3,20]表明,生物炭的投加可以通过改善胞外电子传递途径、促进关键微生物的富集等途径提高甲烷产量。值得注意的是,即便受到高浓度氨氮抑制的影响,相较于传统厌氧发酵系统,AnMBR 依然有着较高的甲烷产率和较好的稳定性(图 2(b))。在氨氮为 5.0 g·L⁻¹ 的 CSTR 中,常规条件下仅有 184.6 mL·g⁻¹ 的甲烷产率,通过生物炭强化使甲烷产率提高了 31.3%^[21],相比于 AnMBR 依然有较大的差距。这可能由于 AnMBR 截留了功能性微生物,从而一定程度上维持了高浓度氨氮条件下的厌氧污泥代谢活性。

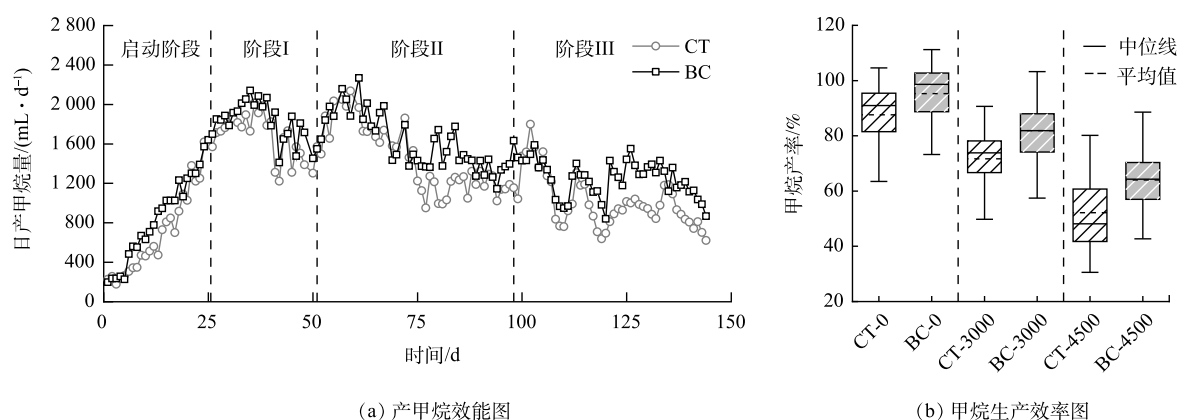


图2 AnMBR 的产甲烷效能与甲烷产率

Fig. 2 Methane productivity and methane yield of AnMBR

多糖和蛋白是养猪废水的主要成分,VFA 是厌氧发酵过程的重要中间产物,基于上述组分及 COD 在养猪废水与 AnMBR 出水中的浓度变化,来评估不同氨氮负荷下 2 组 AnMBR 的处理效能。如图 3 所示,随着氨氮负荷的提高,CT 组出水中 COD 分别为 1.0、1.1、1.4 g·L⁻¹,对应去除率为 94.0%、93.7%、92.4%;与 CT 组相比,BC 组 COD 分别为 0.9、1.0、1.3 g·L⁻¹,分别为 94.6%、94.2%、92.7%。可见,氨氮浓度的上升对于 AnMBR 的 COD 去除率影响不大,无论是否生物炭投加,均可实现较理想的 COD 去除率。然而,随着氨氮负荷的提高,AnMBR 出水中蛋白含量逐渐提高,在氨氮负荷分别为 3 000 mg·L⁻¹ 和 4 500 mg·L⁻¹ 时,CT 组出水中蛋白的含量为 555.5 mg·L⁻¹ 和 856.2 mg·L⁻¹;生物炭的投加降低了出水中蛋白的含量,为 537 mg·L⁻¹ 和 697 mg·L⁻¹,使得蛋白去除率由 CT 组的 80.2%~89.4% 提高到 BC 的 84.3%~90.2%。同时,AnMBR 出水中多糖(图 3(b))的含量随着氨氮负荷的提高而增长,在 CT 组中为 51.5、63.4、143.7 mg·L⁻¹,BC 组中为 51.2、59.9、123.2 mg·L⁻¹;多糖的去除率维持一个较高的水平,在 CT 组中为 85.9%~96.1%,在 BC 组中为 89.0%~96.7%。诸多研究发现,AnMBR 在处理养猪废水过程中对蛋白的去除能力低于多糖^[22-23],这可能是由于在不利环境下蛋白更难降解,以及微生物分泌的蛋白类微生物产物随出水排出所致^[24]。出水中 VFA(图 3(d))的含量维持在 120 mg·L⁻¹(以 COD 计)以下,说明该系统在运

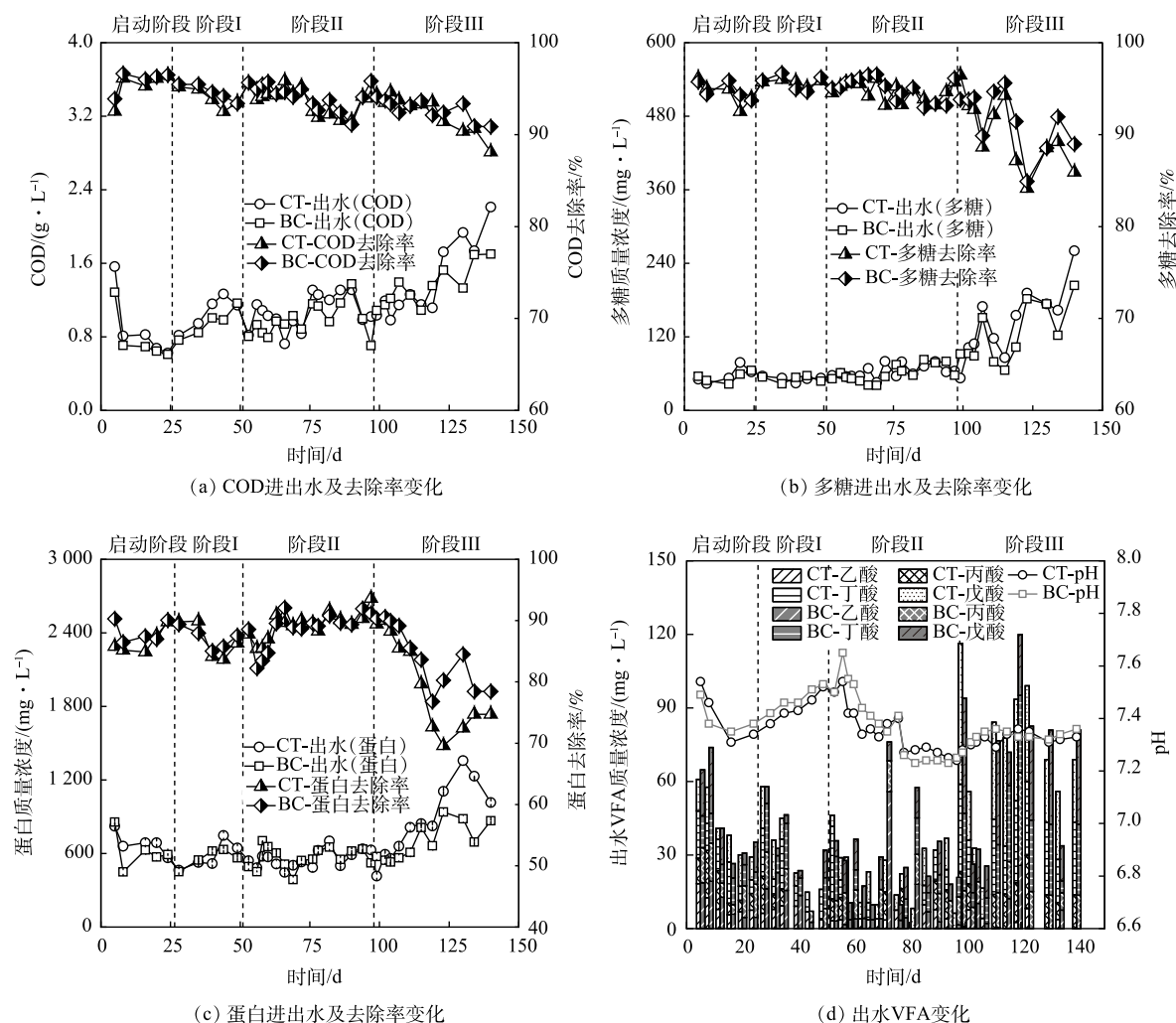


图3 AnMBR对多糖、蛋白、COD的去除效能及系统运行过程出水中的VFA浓度变化

Fig. 3 Removal efficiencies of COD, polysaccharide, and protein by AnMBR and the content variation of VFA in effluent

行过程中没有酸积累,且在运行过程中,系统的pH稳定在7.3~7.6(图3(d)),说明氨氮对VFA互营氧化过程的影响不是系统厌氧发酵效能下降的原因^[25]。理论上,由于VFA生成速率与互营氧化消耗速率不平衡,VFA倾向于在高有机负荷条件下积累^[26];但是除了系统运行参数的设置外,基质也是影响VFA积累的另一个因素。与餐厨垃圾等易腐有机废弃物相比,养猪废水的水解与酸化速率趋于平衡,因此,在本研究中,即使高浓度氨氮造成了一定程度的产甲烷效能下降,但并没有出现明显的VFA积累现象。

氨氮同时以铵根离子(NH_4^+)和游离氨(FAN)2种形式共存于溶液中。为了进一步探究氨氮对AnMBR厌氧发酵的影响,本研究测算了在厌氧发酵过程中 NH_4^+ 与FAN的浓度变化。FAN是一种毒性较高的物质,且被普遍认为是导致厌氧发酵过程受到抑制的主要原因^[27-28]。然而,LI等^[29]研究表明,FAN的变化只反映了沼气产量的变化而并非是对产甲烷菌活性抑制的决定因素。FAN浓度受TAN浓度、pH和温度3个参数的影响,这些因素共同决定了FAN在溶液中的浓度。在本研究中,AnMBR厌氧污泥中 NH_4^+ 的浓度(图4(a))随着氨氮负荷的增加由345.9~469.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐渐提高到4966.4~5218.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,CT组与BC组差别不大;由于氨氮负荷提高后,AnMBR需至少经过1个HRT才能达到与基质相同浓度的氨氮,所以 NH_4^+ 的浓度表现为逐渐上升。有研究表明,质量浓度在40~45 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的FAN对产甲烷过程有抑制作用^[30-31];在本研究中,随着氨氮负荷的增加,FAN(图4(b))的质量浓度由15.7~35.18 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高到123.4~125.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,在氨氮负荷为3000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,经过1个HRT(8 d),FAN的质量浓度达到51.9~81.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,AnMBR开始受到明显的抑制,这与产甲烷效能开始下降的结果一致。有研究^[32]进一步指出,

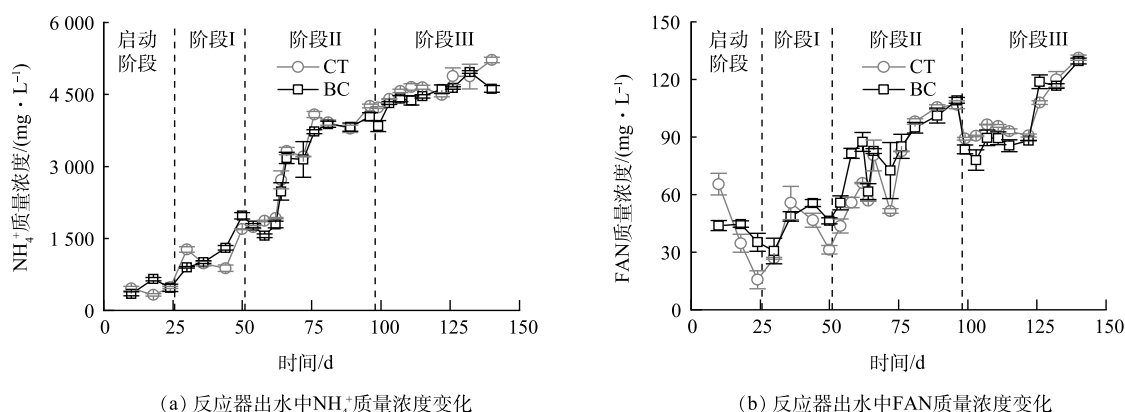


图 4 污泥中铵根离子与游离氨的浓度变化

Fig. 4 Changes in the concentration of NH_4^+ and FAN in the digestate

由于古菌有着坚固的细胞膜而仅受到来自被动扩散的 FAN 的影响, 细菌同时受到 FAN 与 NH_4^+ 的氨氮胁迫, 所以 FAN 的浓度更能反映厌氧发酵系统的产甲烷效能变化。另外, 生物炭为一次投加, 且对氨氮的吸附效果有限 (平均吸附量为 $20.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[18], 对比 CT 组, 生物炭的投加并没有显著降低 BC 组的氨氮浓度, 说明生物炭并不是通过吸附作用来缓解氨氮抑制。

2.2 氨氮对代谢产物的抑制影响及生物炭的缓解作用

在不利的环境条件下, 微生物可能通过加速分泌代谢产物 (SMP 和 EPS) 以起到保护自身与提高物质传递效率的作用^[33]。本研究对不同氨氮负荷条件下 2 组 AnMBR 中微生物分泌 SMP 和 EPS 的强度与组成成分进行了分析。结果表明, CT-3000 组中 SMP、LB、TB 的 COD 由 $1\,503.6$ 、 $1\,527.9$ 、 $1\,404.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 分别提高到 CT-4500 的 $2\,767.9$ 、 $2\,307.7$ 、 $2\,457.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 5(c)); 生物炭的投加可降低代谢产物的分泌, 在氨氮负荷由 $3\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 提升至 $4\,500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, BC 组 SMP、LB、TB 的 COD 由 $1\,234.5$ 、 $1\,830.2$ 、 $1\,024.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高到 $2\,017.4$ 、 $2\,399.2$ 、 $1\,921.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。BC-3000 相对于 CT-3000, SMP 和 EPS 的 COD 值分别降低了 17.9% ~ 27.0% ; BC-4500 相对于 CT-4500, SMP 和 EPS 的 COD 值降低了 21.8% ~ 27.1% 。三维荧光光谱分析进一步表明, 高浓度氨氮抑制条件主要促进了芳香族蛋白类代谢产物的分泌, 说明这类代谢产物的分泌可能与微生物在不利环境条件下的应激自我保护机制有关^[34-36]。生物炭的投加缓解了氨氮抑制对微生物的影响, 降低了代谢产物的生成, 这可能是由于生物炭表面的多孔结构可为微生物附着性生长提供保护性场所, 避免微生物直接暴露于高浓度氨氮环境中, 产生毒性抑制^[37-38]; 另一方面, 也可能与生物炭介导 DIET 过程, 使得互营细菌-产甲烷古菌间能够通过更高效的电子传递方式实现代谢, 从而免于过度分泌并借助代谢产物实现代谢过程有关^[39-40]。

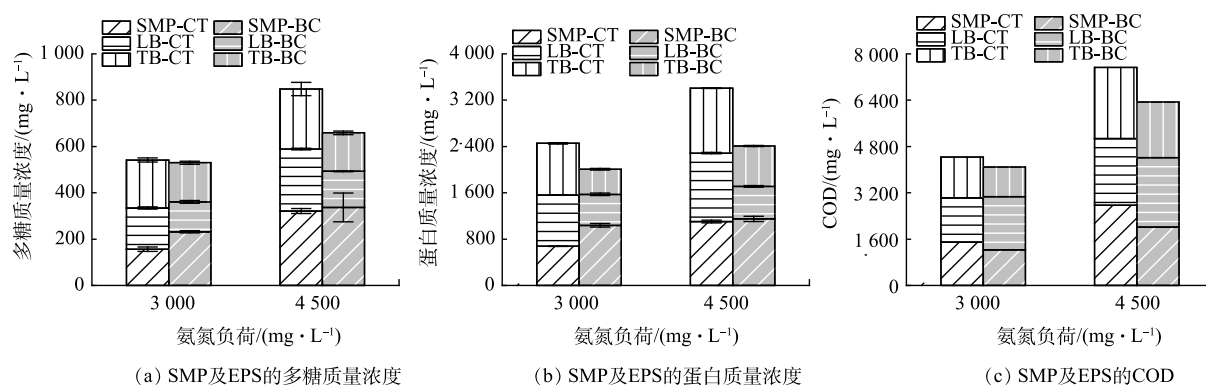


图 5 SMP 及 EPS 中多糖、蛋白与 COD 的变化

Fig. 5 Variation of polysaccharide, protein contents and COD in SMP and EPS of digestate under different ammonia loading conditions

2.3 氨氮对比产甲烷活性的抑制影响及生物炭的缓解作用

AnMBR 在不同的运行条件下, 系统内厌氧污泥微生物活性会随着氨氮负荷的不同而产生变化, 对系统运行效能有显著影响, 同时一定程度上反映 AD 系统的厌氧发酵效能。考虑到产甲烷阶段是厌氧发酵 4 个阶段中的限速步骤, 因此, 对不同负荷条件下比产甲烷活性进行研究是必要的^[41]。结果表明, 随着氨氮负荷的提高, CT 组的乙酸 SMA 由 $16.3 \text{ mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ (以 VS 计) 下降到 $8.9 \text{ mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ (图 6(a)); 丙酸 SMA 由 $21.5 \text{ mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ 下降到 $19.6 \text{ mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ (图 6(b)); 丁酸 SMA 由 $22.1 \text{ mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ 下降到 $19.7 \text{ mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ (图 6(c))。由于氨氮可以通过抑制 VFA 互营氧化过程降低系统厌氧发酵效能, 并且乙酸 SMA 受氨氮抑制明显, 所以 AnMBR 对乙酸盐的低利用能力可能是导致产甲烷效能下降的主要原因。不同的是, 生物炭的投加维持甚至提高了 AnMBR 中乙酸 SMA 的水平, 为 $24.2 \text{ mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$, 相较于 CT-3000 组提高了 2.4 倍; 生物炭可以通过介导 DIET 过程使氢营养型产甲烷古菌直接利用 VFA 氧化细菌产生的电子, 将 CO_2 还原为 CH_4 ^[18], 这一过程提高了电子传递效率, 使得 BC 组相较于 CT 组产生更高的 SMA。另外, CT 组中最大乙酸 SMA 对应的 COD 由 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 最大丙酸 SMA 对应的 COD 由 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明随着氨氮抑制程度的提高, 由于不利的热力学影响, 厌氧发酵系统对于 VFA 的利用能力逐渐下降, 氨氮显著抑制了甲烷的生成^[32]; 然而, BC 组中最大乙酸 SMA 对应的 COD 由 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高为 $7.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明生物炭的投加提高了 AnMBR 对高浓度乙酸盐的利用能力, 这可能与生物炭对乙酸营养型产甲烷菌的选择性富集有关^[42-43]。

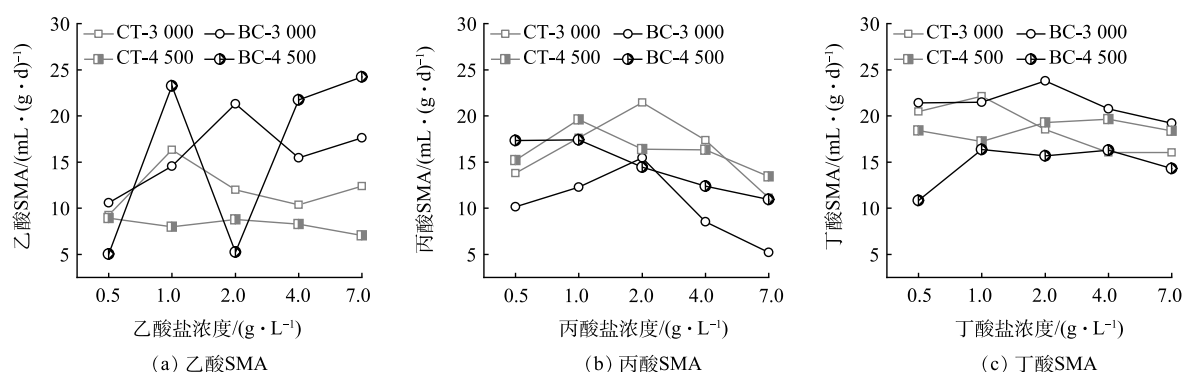


图6 不同氨氮负荷条件下厌氧污泥的比产甲烷活性

Fig. 6 Specific methanogenic activity of anaerobic sludge under different ammonia loading conditions

3 结论

- 1) 高质量浓度 ($3\ 000\sim4\ 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 氨氮可显著抑制 AnMBR 处理养猪废水过程中的甲烷产率, 在不同氨氮负荷下, 生物炭投加可将系统的甲烷产率提升 $9.4\%\sim23.4\%$, 证明了生物炭缓解氨氮抑制的调控效能。
- 2) 在氨氮抑制条件下, 菌群的 EPS 分泌强度显著提升, 生物炭可能为微生物提供不利环境条件下的庇护场所, 并协助互营微生物完成高效代谢过程等方式, 缓解高浓度氨氮抑制条件下 EPS 的过度分泌。
- 3) 菌群的比产甲烷活性随着氨氮负荷含量的提高而降低, 高浓度氨氮使得乙酸产甲烷活性降低了 45.4% , 而生物炭投加可显著提升高氨氮浓度下菌群的乙酸代谢活性, 这可能是生物炭缓解氨氮抑制的主要作用机制。

参考文献

- [1] YANG S, DENG D, LIANG D, et al. Progress in anaerobic digestion models[J]. Science & Technology Review, 2012, 30(25): 74-79.
- [2] HU Y S, CAI X L, DU R D, et al. A review on anaerobic membrane bioreactors for enhanced valorization of urban organic wastes: Achievements, limitations, energy balance and future perspectives[J]. Science of the Total Environment, 2022, 820: 153284.
- [3] WANG G J, LIU G H, YAO G F, et al. Biochar-assisted anaerobic membrane bioreactor towards high-efficient energy recovery from swine wastewater: Performances and the potential mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2023, 369(11): 128480.
- [4] PU Y H, TANG J L, ZENG T, et al. Pollutant removal and energy recovery from swine wastewater using anaerobic membrane bioreactor: A comparative study with up-flow anaerobic sludge blanket[J]. Water, 2022, 14(15): 2438.

- [5] BU F, DU S Y, XIE L, et al. Swine manure treatment by anaerobic membrane bioreactor with carbon, nitrogen and phosphorus recovery[J]. *Water Science and Technology*, 2017, 76(8): 1939-1949.
- [6] YANG Z Y, WANG W, LIU C, et al. Mitigation of ammonia inhibition through bioaugmentation with different microorganisms during anaerobic digestion: Selection of strains and reactor performance evaluation[J]. *Water Research*, 2019, 155: 214-224.
- [7] SUN Y J, ZHAO J J, CHEN L L, et al. Methanogenic community structure in simultaneous methanogenesis and denitrification granular sludge[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2018, 12(4): 1-9.
- [8] CHEN J L, ORTIZ R, STEELE T W J, et al. Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review[J]. *Biotechnology Advances*, 2014, 32(8): 1523-1534.
- [9] ZHANG Y, ZAMUDIO CAÑAS E M, ZHU Z W, et al. Robustness of archaeal populations in anaerobic co-digestion of dairy and poultry wastes[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 779-785.
- [10] MUSA M A, IDRUS S. Physical and biological treatment technologies of slaughterhouse wastewater: A review[J]. *Sustainability*, 2021, 13(9): 4656.
- [11] HAJARNIS S R, RANADE D R. Inhibition of methanogens by n- and iso-volatile fatty acids[J]. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 1994, 10(3): 350-351.
- [12] GIULIANO A, BOLZONELLA D, PAVAN P, et al. Co-digestion of livestock effluents, energy crops and agro-waste: Feeding and process optimization in mesophilic and thermophilic conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 128: 612-618.
- [13] SAWAYAMA S, TADA C, TSUKAHARA K, et al. Effect of ammonium addition on methanogenic community in a fluidized bed anaerobic digestion[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2004, 97(1): 65-70.
- [14] 张佩云, 赵丹阳, 丁丽姿, 等. 高温条件下生物炭强化丙酸与乙酸产甲烷的动力学及热力学机制[J]. *环境工程学报*, 2023, 17(6): 1955-1966.
- [15] YU L P, WANG Y Q, YUAN Y, et al. Biochar as electron acceptor for microbial extracellular respiration[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2016, 33(6): 530-536.
- [16] CAI Y F, SHEN X, MENG X Y, et al. Syntrophic consortium with the aid of coconut shell-derived biochar enhances methane recovery from ammonia-inhibited anaerobic digestion[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 872: 162182.
- [17] PAN J T, MA J Y, LIU X X, et al. Effects of different types of biochar on the anaerobic digestion of chicken manure[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 275: 258-265.
- [18] WANG G, FU P, ZHANG B, et al. Biochar facilitates methanogens evolution by enhancing extracellular electron transfer to boost anaerobic digestion of swine manure under ammonia stress[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 388: 129773.
- [19] ZHANG H, YUAN W D, DONG Q, et al. Integrated multi-omics analyses reveal the key microbial phylotypes affecting anaerobic digestion performance under ammonia stress[J]. *Water Research*, 2022, 213: 118152.
- [20] WANG G J, ZHU J L, XING Y, et al. When dewatered swine manure-derived biochar meets swine wastewater in anaerobic digestion: A win-win scenario towards highly efficient energy recovery and antibiotic resistance genes attenuation for swine manure management[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 803: 150126.
- [21] FOTIDIS I A, WANG H, FIEDEL N R, et al. Bioaugmentation as a Solution To Increase Methane Production from an Ammonia-Rich Substrate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(13): 7669-7676.
- [22] CHENG H, HIRO Y, HOJO T, et al. Upgrading methane fermentation of food waste by using a hollow fiber type anaerobic membrane bioreactor[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 267: 386-394.
- [23] YU D W, ZHANG J Y, CHULU B, et al. Ammonia stress decreased biomarker genes of acetoclastic methanogenesis and second peak of production rates during anaerobic digestion of swine manure[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 317: 124012.
- [24] MUHAYODIN F, FRITZE A, ROTTER V S. A review on the fate of nutrients and enhancement of energy recovery from rice straw through anaerobic digestion[J]. *Applied Sciences-Basel*, 2020, 10(6): 2047.
- [25] WU X H, ZHOU Y W, LIANG M X, et al. Insights into the role of biochar on the acidogenic process and microbial pathways in a granular sulfate-reducing up-flow sludge bed reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 355: 127254.
- [26] LI Q, LIU Y Q, YANG X H, et al. Kinetic and thermodynamic effects of temperature on methanogenic degradation of acetate, propionate, butyrate and valerate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125366.
- [27] 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.
- [28] CHEN H, WANG W, YAN H, et al. Ammonia inhibition on anaerobic digestion and control strategy: A review[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 39(9): 88-95.
- [29] LI N, XUE Y G, CHEN S S, et al. Methanogenic population dynamics regulated by bacterial community responses to protein-rich organic wastes in a high solid anaerobic digester[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 444-453.
- [30] XU S Y, WANG C Y, SUN Y Y, et al. Assessing the stability of co-digesting sewage sludge with swine manure under different mixing ratios[J]. *Waste Management*, 2020, 114: 299-306.
- [31] BELMONTE M, HSIEH C-F, FIGUEROA C, et al. Effect of free ammonia nitrogen on the methanogenic activity of swine wastewater[J]. *Electronic Journal of Biotechnology*, 2011, 14(3): 2.
- [32] ZHANG N, PENG H J, LI Y, et al. Ammonia determines transcriptional profile of microorganisms in anaerobic digestion[J]. *Brazilian Journal of Microbiology*, 2018, 49(4): 770-776.
- [33] WANG Y L, WANG D B, YI N, et al. Insights into the toxicity of troclocarban to anaerobic digestion: Sludge characteristics and methane production[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121615.
- [34] MASSE A, SPERANDIO M, CABASSUD C. Comparison of sludge characteristics and performance of a submerged membrane bioreactor and an activated sludge process at high solids retention time[J]. *Water Research*, 2006, 40(12): 2405-2415.
- [35] ZHOU J, WANG J J, BAUDON A, et al. Improved fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for fluorescent dissolved organic matter[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2013, 42(3): 925-930.
- [36] MA J X, DAI R B, CHEN M, et al. Applications of membrane bioreactors for water reclamation: Micropollutant removal, mechanisms and perspectives[J].

- Bioresource Technology, 2018, 269: 532-543.
- [37] ZHANG D Q, TRZCINSKI A P, KUNACHEVA C, et al. Characterization of soluble microbial products (SMPs) in a membrane bioreactor (MBR) treating synthetic wastewater containing pharmaceutical compounds[J]. Water Research, 2016, 102: 594-606.
- [38] ZHANG W J, CAO B D, WANG D S, et al. Influence of wastewater sludge treatment using combined peroxyacetic acid oxidation and inorganic coagulants re-flocculation on characteristics of extracellular polymeric substances (EPS)[J]. Water Research, 2016, 88: 728-739.
- [39] SU C Y, ZHAO L J, LIAO L M, et al. Application of biochar in a CIC reactor to relieve ammonia nitrogen stress and promote microbial community during food waste treatment[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 209: 353-362.
- [40] SU C, ZHENG P, LU Y, et al. Enhanced efficiency of an anaerobic reactor containing sepiolite or biochar for treatment swine wastewater[J]. China Environmental Science, 2017, 37(10): 3764-3772.
- [41] LI Q, QIAO W, WANG X C, et al. Kinetic characterization of thermophilic and mesophilic anaerobic digestion for coffee grounds and waste activated sludge[J]. Waste Management, 2015, 36: 77-85.
- [42] BI S J, QIAO W, XIONG L P, 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.
- [43] RUAN Y N, JIANG Y Z, LI M T, et al. Straw biochar-facilitated methanogenesis from acetic acid and ethanol: Correlation with electron exchange capacity[J]. Fermentation-Basel, 2023, 9(7): 584.

(责任编辑: 曲娜)

Inhibitory effect of high concentration ammonia nitrogen on anaerobic membrane bioreactor treating swine wastewater and the associated biochar regulation performances

ZHANG Bo^{1,2}, WANG Gaojun^{1,2,*}, FU Peng^{1,2}, CHEN Yizhi^{1,2}, ZHANG Xiang^{1,2}, CHEN Rong^{1,2}

1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;
2. Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology (Ministry of Education), Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

*Corresponding author, E-mail: gjwang@xauat.edu.cn

Abstract To investigate the ammonia inhibition during anaerobic digestion of swine wastewater, the effects of ammonia loading rates on anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) treating swine wastewater, and the regulatory benefits of biochar addition were studied. The results showed that when the ammonia load rate was 0, 3 000 and 4 500 mg·L⁻¹, the methane yields of conventional AnMBR were 85.2%, 73.2% and 51.7%, respectively, which could increase to 93.2%, 83.7% and 63.7% by adding biochar. With the increase of ammonia loading rate, the pollutant removal ability of AnMBR decreased. As the ammonia loading rate increased from 0 to 4 500 mg·L⁻¹, the removal rates of chemical oxygen demand (COD), polysaccharide and protein in swine wastewater by conventional AnMBR decreased from 94.0%, 95.7% and 86.8% to 92.4%, 90.2% and 80.2%, respectively, while they maintained at 92.7%, 91.6%, 84.3% after biochar addition, respectively. Further study showed that the existence of high concentration of free ammonia (FAN) was the main reason for the decline of fermentation efficiency of AnMBR. When the ammonia loading rate increased from 3 000 mg·L⁻¹ to 4 500 mg·L⁻¹, the contents of soluble microbial products (SMP) and extracellular polymeric substances (EPS) in conventional AnMBR sludge increased by 84.1% and 62.6%, respectively, of which aromatic proteins were the main substances of microbial metabolites. Addition of biochar reduced SMP content by 17.9%~27.1% and EPS content by 2.6%~9.3%. The experimental results of methane fermentation activity of volatile fatty acids (VFA) showed that high concentration of ammonia nitrogen mainly inhibited the specific methanogenic activity of acetic acid-degrading microorganisms, while biochar addition was conducive to maintain the ability of sludge to degrade acetate and produce methane at high concentration of ammonia nitrogen. The results of this study provide some suggestions for the operation of AnMBR treating swine wastewater with high ammonia nitrogen contents.

Keywords swine wastewater; anaerobic membrane bioreactor; ammonia nitrogen inhibition; biochar; microbial products