

进料浓度对鸡粪长期高温甲烷发酵的影响

乔 玮^{1,2,3}, 毕少杰^{1,2}, 熊林鹏^{1,2}, 任征然^{1,2}, 董仁杰^{1,2,3*} (1.中国农业大学工学院,北京 100083; 2.国家能源生物燃气高效制备及综合利用技术研发实验中心(中国农业大学),北京 100083; 3.中国农业大学烟台研究院,山东 烟台 264670)

摘要: 通过固定水力停留时间(HRT)为 20d,逐步提高进料总固体(TS)浓度为 5.0%、7.5%和 10.0%的方式提高有机负荷(OLR),在高温(55±1)℃条件下开展鸡粪长期甲烷发酵实验并测定了各阶段污泥的比产甲烷活性(SMA),探究氨氮浓度对鸡粪高温甲烷发酵的影响.结果显示,当进料 TS 由 5.0%增至 10.0%,出料氨氮浓度由(2.5±0.3)g/L 增至(6.1±0.2)g/L,挥发性脂肪酸(VFAs)由(0.4±0.1)g/L 增至(26.1±1.5)g/L,pH 值由(8.3±0.2)降至(6.9±0.1),产气率由(267.2±12.5)mL/g TS_{in} 降至 49.8±8.2mL/g TS_{in},甲烷浓度由(67.2±1.3)%降至(36.0±1.7)%.长时间采用 TS10.0%的进料浓度,发酵系统中氨氮浓度最高达到 7.5g/L,VFAs 浓度达到 27.0g/L,产气下降明显.氨氮抑制鸡粪高温甲烷发酵产气的初始浓度为 2.5~3.0g/L.进料 TS 大于 7.5%,鸡粪高温甲烷发酵会受到氨氮抑制.氨氮浓度的升高导致高温发酵体系利用乙酸产甲烷的能力降低,氨氮浓度达到 5.5g/L,SMA 降低 60.0%;氨氮浓度达到 7.0g/L,污泥利用乙酸产甲烷的活动几乎停止.

关键词: 进料浓度; 鸡粪; 甲烷发酵; 高温

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2018)07-2593-09

Effect of feed concentration on long-term thermophilic methane fermentation of chicken manure. QIAO Wei^{1,2,3}, BI Shao-jie^{1,2}, XIONG Lin-peng^{1,2}, REN Zheng-ran^{1,2}, DONG Ren-jie^{1,2,3*} (1.College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China; 2.R&D Center for Efficient Production and Comprehensive Utilization of Biobased Gaseous Fuels, Energy Authority, National Development and Reform Committee (BGFeuls) (China Agricultural University), Beijing 100083, China; 3.Institute of Yantai, China Agricultural University, Yantai 264670, China). *China Environment Science*, 2018,38(7): 2593~2601

Abstract: Effect of improved feed concentration, which lead to ammonium accumulation, on chicken manure methane fermentation under thermophilic condition (55±1)℃ was investigated by using an integrated approach in a laboratory-scale semi-continuously stirred tank reactors. The reactor operated for 267 days at a fixed hydraulic retention time of 20 days, with feed concentration based on total solid increased from 5.0% to 7.5% and 10.0%. With feed concentration increased from 5.0% to 10.0%, the ammonia concentration increased from (2.5±0.3) g/L to (6.1±0.2)g/L, the volatilized fatty acids (VFAs) increased from (0.4±0.1)g/L to (26.1±1.5)g/L, when pH value, biogas production rate and methane content dropped from (8.3±0.2) to (6.9±0.1), from (267.2±12.5)mL/g TS_{in} to (49.8±8.2)mL/g TS_{in} and from (67.2±1.3)% to (36.0±1.7)%, respectively. The highest ammonia concentration of 7.5g/L and highest VFAs concentration of 27.0g/L were achieved at 197th day when the feed concentration elevated to 10.0%, causing obvious inhibition on methane fermentation system. The effect of ammonia accumulation on biogas production and VFAs accumulation was analyzed using the method of linear cumulative effect. It was said that the initial ammonia concentration of 2.5~3.0g/L will inhibit the thermophilic digestion of chicken manure. The biogas production would be decrease or ceased when the feed concentration greater than 7.5%. During the operation, the specific methanogenic activity (SMA) test was carried out with sodium acetate as substrates. At feed TS concentration of 7.5% and 10%, ammonia concentration of 5.5 and 7.0g/L caused a drop in SMA by 56.0% and 100%, respectively.

Key words: feed concentration; chicken manure; methane fermentation; thermophilic

随着我国经济发展和人民生活水平的提高,规模化畜禽养殖业快速发展^[1].据统计,2010 年我国鸡粪产生量高达 2.5 亿 t^[2].鸡粪富含有机质,易降解,产甲烷潜力高达 296~377mL/g VS^[3],采用甲烷发酵处理鸡粪具有回收能源和保护环境的双重意义,受到普遍欢迎^[4].

鸡粪中存在大量致病菌,如 *Salmonella*, *Campylobacter jejuni* 和 *Listeria monocytogenes* 等^[5].与中温厌氧发酵相比,高温发酵灭杀病原菌的效率更高^[6].研究发现高温发酵处理牛粪,市政污泥和餐厨垃圾获得的甲烷产量也较中温条件下高^[7-8].但是高温发酵对 pH

值、氨氮、挥发性脂肪酸(VFAs)和其他有毒物质的变化更加敏感^[9].

鸡粪的含氮量约为 5.0%(基于干重,下同)^[10],远超过牛粪的 2.3%,猪粪的 4.2%和餐厨垃圾 3.6%^[11].鸡粪含氮量高,易降解为氨氮,甲烷发酵过程经常面临着

收稿日期: 2017-11-30

基金项目:“十三五”国家重点研发计划课题(2016YFD0501403);北京市自然科学基金(6182017);北京市科技计划课题(D1611000016003, D1611000016001)

* 责任作者,教授, rjdong@cau.edu.cn

氮抑制问题.虽然适量的氨氮可促进微生物的生长,但是当氨氮浓度超过一定范围,将对微生物的代谢产生抑制.目前,普遍认为氨氮抑制甲烷发酵的下限浓度为 3.0-4.0g/L^[12].但也有研究发现氨氮达到 2.5g/L,猪粪高温甲烷发酵就受到抑制^[13].有研究表明,1.7g/L 的氨氮浓度也会抑制牛粪甲烷发酵的进行^[14].

厌氧微生物经过长时间的高浓度氨氮条件驯化后,其耐受氨氮的能力将得到增强^[15].研究发现,经过 70d 驯化,脱水污泥甲烷发酵能够在 5.0~6.0g/L 的氨氮浓度下进行^[16].目前关于长期驯化对单独鸡粪高温甲烷发酵影响的研究较少^[12].不同进料浓度对鸡粪长期甲烷发酵的影响需要进一步研究.尤其是随着进料浓度的增加,氨氮浓度是否会等比例的增加还不清楚.为此,本研究开展高温条件下鸡粪连续发酵的长期实验,通过梯度提高进料浓度,探索不同进料浓度下的发酵特性,考察工艺的稳定性.

1 材料和方法

1.1 试验材料及处理方法

鸡粪取自中国农业大学西校区蛋鸡养殖基地,取回后放置于 4℃冷藏室中保存.使用之前,用自来水将鸡粪稀释至总固体浓度(TS) 5.0%,7.5%和 10.0%.接种污泥为北京密云石匣村秸秆高温沼气工程的出料,该沼气工程常年连续运行,运行温度为 50~60℃.鸡粪和接种污泥的性质见表 1.

表 1 鸡粪和接种污泥的性质

Table 1 Characteristics of chicken manure and inoculum

参数	单位	鸡粪		接种污泥	
		平均值±标准差	<i>n</i>	平均值±标准差	<i>n</i>
TS	%	43.3±0.4	56	8.4±0.5	3
VS	%	28.4±0.3	56	5.3±0.4	3
SS	%	38.1±0.9	56	6.1±0.5	3
VSS	%	25.8±0.8	56	3.1±0.4	3
pH 值	/	8.1±0	56	7.1±0	3
氨氮	g/kg	5.4±0.3	56	1.5±0.3	3
C	%	33.1±0.2	3	/	/
H	%	4.3±0.1	3	/	/
O	%	26.6±0.1	3	/	/
N	%	4.9±0.1	3	/	/
S	%	0.8±0.1	3	/	/
C/N	/	6.7±0.2	3	/	/

注:TS:总固体;VS:挥发性固体;SS:悬浮固体;VSS:挥发性悬浮固体;*n*:测定的次数.

1.2 连续发酵试验设计

在高温(55±1)℃条件下,采用 1 个连续搅拌反应器(CSTR)进行鸡粪连续发酵试验,试验装置如图 1 所

示.反应器总体积为 15L,有效体积为 12L.反应器设有水浴夹层,利用水浴(HX-15,北京)在夹层内循环流动加热,维持(55±1)℃的恒定温度.基质罐体积为 8.0L,温度控制在(4±1)℃.反应器采用连续机械搅拌(USM540-402W2,日本),转速设置为 50~90r/min.水力停留时间(HRT)为 20d,通过梯度提高进料浓度增加有机负荷(OLR),进料 TS 为 5.0%,7.5%和 10.0%,对应的 OLR 为 2.5,3.8,5.0g TS/(L·d).每个阶段的运行时间分别为 93,87 和 87d,均超过 4 个 HRT,经过 2 个 HRT 之后的数据用来计算系统的效率,见图 3 的阴影部分.采用蠕动泵(BT100N,保定)自动进出料,通过定时器(DJ-B14M,深圳)控制每天 4 次进料,每次进料量为 150.0mL.每天测定产气量,pH 值和沼气成分,每 4 天测定 VFAs,碱度和氨氮.

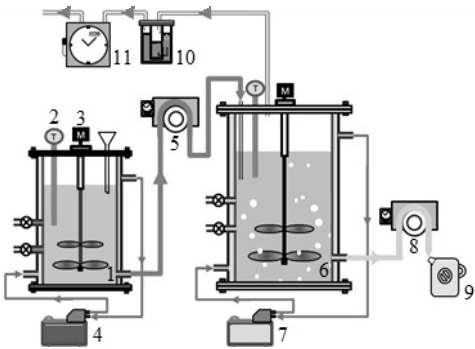


图 1 试验装置

Fig.1 Scheme of experimental device

1:基质罐;2:温度计;3:马达;4:冷水循环水箱;5,8:带时控开关的蠕动泵;6:CSTR;7:热水循环水箱;9:出料储存桶;10:缓冲瓶;11:湿式气体流量计

1.3 污泥比产甲烷活性测试

以乙酸钠为基质,采用批次试验进行污泥比产甲烷活性(SMA)测试.取鸡粪连续发酵试验稳定运行阶段(第 75,160 和 240d)的出料,去除溶解性成分并恢复活性后用作接种污泥,具体方法见参考文献[17].接种污泥的 VSS 浓度分别为 10.0,24.0,和 52.0g VSS/L.

批次试验流程见图 2.试验共 3 批,每批 6 组,每组 3 个重复.取 120.0mL 血清瓶,加入接种污泥 10.0mL,添加乙酸钠和营养液至 100.0mL,分别形成终浓度为 0,1.0,2.0,4.0,6.0,10.0,15.0g-COD/L 的乙酸钠溶液.采用 NH₄Cl 调节氨氮浓度为 2.5,5.5 和 7.0g/L,使血清瓶中的氨氮浓度与反应器运行阶段的相同.向血清瓶中冲入氮气 2min,形成厌氧环境.水浴(HH-60,常州)保持(55±1)℃恒温,每天手动震荡 3 次混合料液.发酵过程中测定产气量和沼气成分.SMA 的计算采用 Wandera 等^[18]研究中的方法,计算公式如下:

$$SMA = \frac{1}{VSS \cdot V_R} \cdot \frac{V(CH_4)}{t} \quad (1)$$

式中: $V(CH_4)$ 为累积产甲烷量, mL; V_R 为血清瓶中添加

的污泥量, L; f 为化学需氧量(COD)与甲烷产量的转化系数, 350.0 mL/g-COD; VSS 是所用污泥的悬浮性挥发固体含量, g-VSS/L; t 为时间, d.

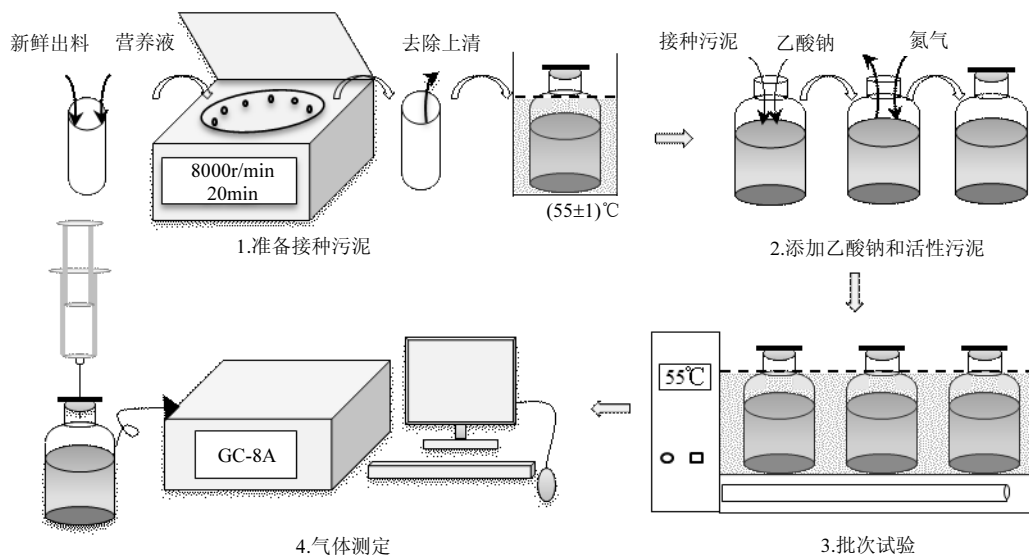


图2 污泥比产甲烷活性试验流程

Fig.2 Procedure of SMA test

1.4 分析方法

1.4.1 化学分析方法 TS, VS, SS 和 VSS 采用重量法测定^[19]. 其中, SS 和 VSS 的具体测定方法是称取约 30.0g 鸡粪置入三角瓶中, 加入蒸馏水 150.0mL, 加盖密封后, 于室温下手动连续振荡 30min, 弃去上清液(分离溶解性固体), 再用烘干法测定. 采用 Orion 5-Star pH 计直接测定出料 pH 值, 原料鸡粪经浸提后测定浸提液的 pH 值. 测定过程为: 称取 10.0g 鸡粪置入三角瓶中, 加入去除二氧化碳的蒸馏水 25.0mL, 加盖密封, 于室温下连续振荡 30min, 静置 30min 后测上层清液的 pH 值. 鸡粪中的碳, 氢, 氧, 硫和氮的元素质量百分含量采用 Vario Macro 型元素分析仪测定. 氨氮采用水杨酸-次氯酸盐光度法测定. 碳酸氢盐碱度用盐酸滴定法测定. 发酵出料经九阳豆浆机(JYLC012, 杭州)匀浆 1.0~2.0min, 用蒸馏水稀释, 采用重铬酸钾法测定 COD. 沼气成分由 GC-8A 气相色谱仪测定, 色谱柱为 $\Phi 10\text{m} \times 2\text{mm}$ 不锈钢色谱柱. 甲烷检测条件: 氢气分压为 0.6MPa, 流速为 30mL/min, 进样口, 柱温及检测器(TCD)温度分别为 120, 50 和 120°C, 进样量为 0.5mL. VFAs 用 GC-2010Plus 气相色谱测定, 色谱柱为 RTX-WAX 毛细色谱柱, 载气为氮气, 分压为 0.4MPa, 流速为 40.0mL/min, 分流比为 30. 进样器和检测器(FID)温度分别为 230 和 250°C,

进样体积为 20.0 μ L. 1g 乙酸, 丙酸, 丁酸(异丁酸), 戊酸(异戊酸)和己酸分别折算为 1.07, 1.51, 1.63, 2.04, 2.25g COD.

1.4.2 统计分析方法 发酵过程中 VFAs, 碱度, 氨氮和产气率等以 SPASS 20.0 软件进行单因素方差分析 ($P < 0.05$).

2 结果与讨论

2.1 鸡粪高温连续发酵的产气性能

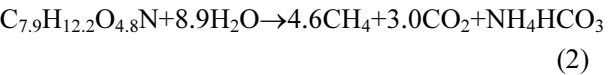
鸡粪高温甲烷发酵试验一共进行了 267d, 发酵性能随进料 TS 不断增加的变化情况见图 3 和表 2. 发酵开始至第 93d, 进料 TS 为 5.0%, 出料氨氮浓度为 (2.5±0.3)g/L. 此时产气率, 甲烷浓度和 VFAs 分别为 (267.2±12.5)mL/g TS_{in}, (67.2±1.3)% 和 (0.4±0.1)g/L, pH 为值(8.3±0.2). 各参数无明显波动, 发酵系统运行平稳. 从第 94d 开始, 进料 TS 由 5.0% 升至 7.5%, 氨氮浓度迅速增加并稳定在 (5.5±0.3)g/L, VFAs 浓度增至 (19.2±1.3)g/L. 产气率比进料 TS 5.0% 的减少了 38.2%, 为 (166.5±11.3)mL/g TS_{in}. 第 181d 后, 进料 TS 提升至 10.0%, 氨氮浓度进一步增至 (6.1±0.2)g/L, VFAs 提升至 (26.1±1.5)g/L, pH 值降至 (6.9±0.1). 产气率降至 (49.8±8.2)mL/g TS_{in}, 甲烷含量由 (56.0±1.9)% 降至 (36.0±1.7)%.

表 2 鸡粪高温连续发酵试验的运行情况
Table 2 Performance of methane fermentation during a long term operation

参数	单位	TS=5.0%	TS=7.5%	TS=10.0%	显著性
发酵时间	d	1~93	94~180	181~267	/
容积负荷	g-TS/(L·d)	2.5	3.8	5.0	/
pH 值	/	8.3±0.2	8.1±0.2	6.9±0.1	**
容积产气率	L/(L·d)	0.7±0	0.6±0.	0.3±0	**
产气率	mL/g TS _{in}	267.2±13.5	166.5±11.3	49.8±8.2	**
CH ₄	%	67.2±1.3	56.0±1.9	36.0±1.7	**
CO ₂	%	32.8±1.2	44.0±1.5	64.0±1.1	**
TS 去除率	%	43.9±2.7	31.9±3.9	23.8±8.4	**
VS 去除率	%	59.1±2.9	42.1±3.8	30.0±8.2	**
SS 去除率	%	41.3±2.7	30.5±3.2	19.7±4.9	**
VSS 去除率	%	55.4±2.9	39.8±3.8	25.2±8.3	**
VFAs	g/L	0.4±0.1	19.2±1.3	26.1±1.5	**
总碱度	g/L	12.3±1.8	22.3±0.7	14.5±0.7	**
碳酸氢盐碱度	g/L	8.6±1.3	8.1±0.8	3.7±0.8	**
氨氮	g/L	2.5±0.3	5.5±0.3	6.1±0.2	**
PCOD/进料 COD	%	27.9±3.8	33.9±4.4	54.6±8.9	**
SCOD*/进料 COD	%	11.8±1.9	17.5±3.2	13.2±3.7	**
VFA-COD/进料 COD	%	0.7±0.1	23.7±1.6	24.2±1.3	**
CH ₄ -COD/进料 COD	%	44.6±0.6	23.2±0.6	4.5±0.7	**

注:PCOD为出料固体中的COD,VFA-COD为出料中VFA中的COD,SCOD*为出料中去除VFA-COD后的溶解性COD,CH₄-COD为产甲烷对应的COD. 进料COD为原料TCOD,**为显著性差异($P<0.05$).

根据表 1 中鸡粪的元素组成可将其表达成化学式 C_{7.9}H_{12.2}O_{4.8}N.通过 Buswell 发酵方程建立鸡粪甲烷发酵的化学计量,方程如下:



根据上述方程,1g 鸡粪完全降解理论上可以产生 564.1mL 沼气,甲烷浓度为 60.3%,同时产生 53.0mg 氨氮.本研究采用进料 TS5.0%的鸡粪进行连续发酵,产气率为 (267.2±12.5)mL/g TS_{in},TS 去除率为 (43.9±2.7)%,即降解 1g 鸡粪约产生 608.1mL 沼气,与理论结

果相近.进料 TS7.5%和 10.0%阶段的产气率明显下降,此时更多的有机质转化为 VFAs.

在厌氧发酵过程中,较高浓度的料液可为微生物提供充足的营养物质,但浓度过高会阻碍传热传质过程,抑制发酵微生物生长代谢,导致基质利用率降低^[20].刘德江等^[21]研究了不同 TS 浓度(6.0%,8.0%和 10.0%)对牛粪沼气发酵的影响,发现 TS8.0%的产气效果最佳.反应器内的有害物质(如氨氮等)经常伴随进料浓度的增加而增加,从而导致甲烷发酵体系的不稳定^[22].

表 3 甲烷发酵氨抑制情况分析
Table 3 Analysis of ammonia inhibition in anaerobic fermentation

原料	进料 TS(%)	HRT(d)	反应器类型	温度(℃)	pH 值	氨氮(g/L)	产气抑制率(%)	参考文献
鸡粪	10.0	30	CSTR	55±1	8.1~8.3	4.0	17.0	[12]
鸡粪	/	15	UASB	55	7.5	5.0	80.0	[23]
牛粪	/	/	CSTR	45	7.4~7.9	6.0	/	[24]
脱脂奶粉	/	7	CSTR	55	6.5~8.0	5.8	64.0	[25]
猪粪	/	/	CSTR	51	8.0	11.0	50.0	[26]
牛粪	5.9~6.4	15	CSTR	55	7.9	4.0	75.0	[27]
猪粪	/	15	CSTR	55	8.0	6.0	77.0	[28]
猪粪	/	15	CSTR	60	8.0	6.0	93.0	[28]
鸡粪	5.0	20	CSTR	55±1	8.3	2.5	0	本研究
鸡粪	7.5	20	CSTR	55±1	8.1	5.5	40.0	本研究
鸡粪	10.0	20	CSTR	55±1	6.9	6.1	81.0	本研究

鸡粪高温发酵过程中,随着进料 TS 增加,氨氮和有 机酸出现明显累积(图 3c 和图 3e),前人对此多有报道

(表 3).Niu 等^[12]研究表明氨氮浓度达到 4.0g/L,鸡粪高温产甲烷量降低 17.0%.Borja 等^[23]发现氨氮浓度达到 5.0g/L,鸡粪高温产甲烷量降低 80.0%.本研究发现 (5.5±0.3)和(6.1±0.2)g/L 氨氮浓度导致鸡粪的产气率分别减少 37.8%和 81.4%.目前研究认为甲烷发酵过程中产气量的变化不是由某一特定因素决定,而是受进料 TS,氨氮和 VFAs 等多种因素共同影响^[22].目前各因素之间以及各因素对发酵微生物代谢的影响尚不明确.

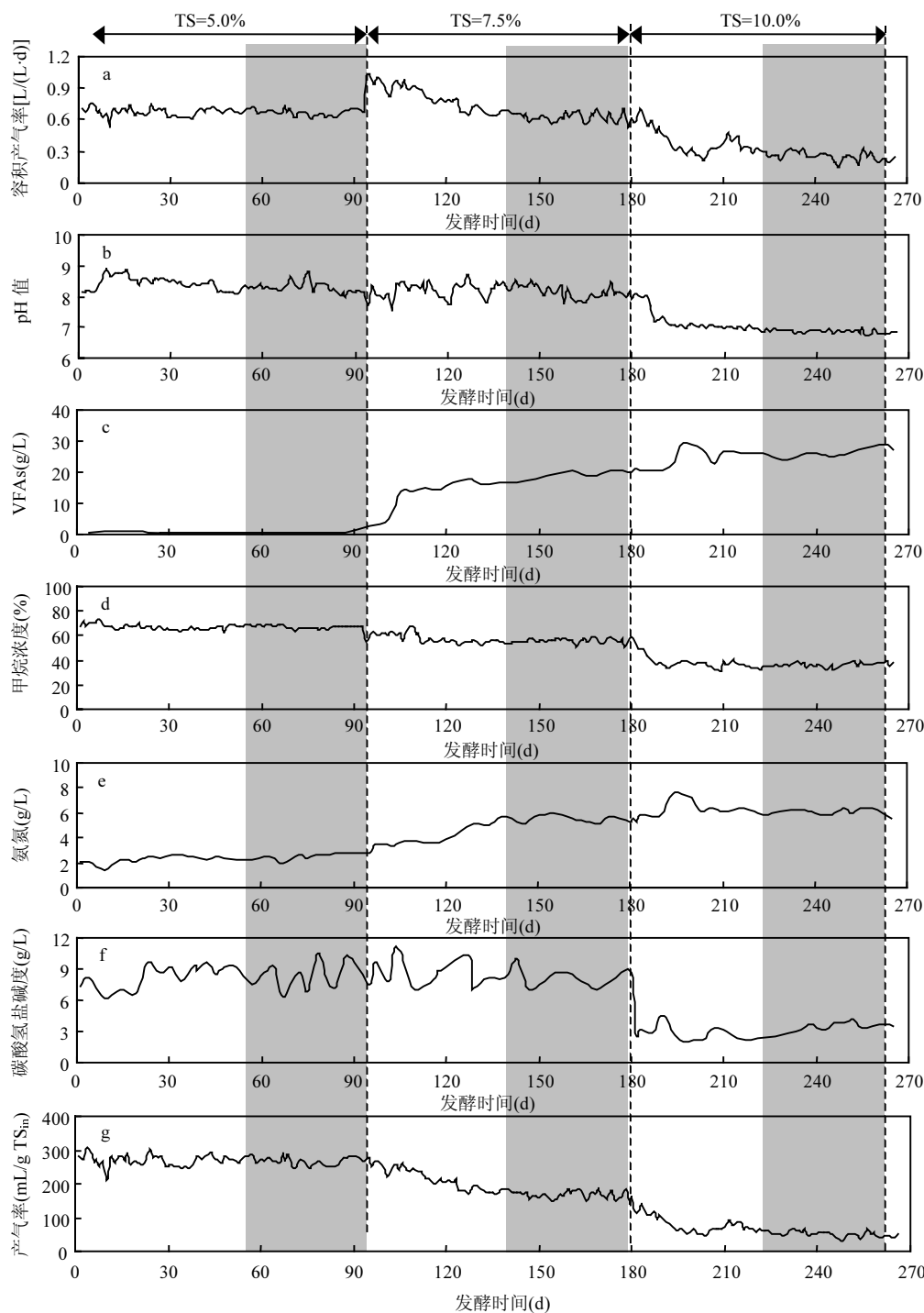


图 3 连续发酵试验在不同进料 TS 条件下的运行情况

Fig.3 Performance of methane fermentation during a long term operation

关于氨氮抑制高温甲烷发酵的研究已有大量报道^[22-28].由于鸡粪含氮量高,甲烷发酵过程中易降解

为氨氮,造成氨抑制(图 3e 和图 3g).氨氮浓度由 $(2.5\pm 0.3)\text{g/L}$ 增至 $(6.1\pm 0.2)\text{g/L}$,VFAs 浓度由 $0.4\pm 0.1\text{g/L}$ 增至 $26.1\pm 1.5\text{g/L}$,产气率显著降低($P<0.05$).氨氮积累对鸡粪甲烷发酵产生明显抑制,造成产酸菌和产甲烷菌之间的代谢失衡.

作为水解酸化主要产物和产甲烷菌所利用底物,VFAs 是评价水解酸化过程和产甲烷过程是否平衡的重要指标.在稳定运行的反应器中,产甲烷菌能够迅速利用水解酸化菌产生的 VFAs,使 VFAs 浓度保持在较低的水平^[29].当 VFAs 大量积累时,产甲烷菌的活性将会受到抑制.任南琪等^[30]研究发现当厌氧发酵体系中乙酸浓度高于 2.3g/L ,丙酸浓度高于 0.3g/L 或丁酸浓度高于 2.0g/L 时,产甲烷菌的活性将受到抑制.VFAs 的累积通常还会导致 pH 值的降低,进而影响产甲烷菌的活性.进料 TS 7.5% 和 10.0%,VFAs 浓度分别为 (19.2 ± 1.3) 和 $(26.1\pm 1.5)\text{g/L}$,均超过了报道的酸抑制浓度.

试验过程中,随着进料 TS 的提升,氨氮和 VFAs 逐渐累积,导致了产气率显著下降.由于鸡粪的特性,采用进料 TS 浓度大于 7.5% 的鸡粪进行高温甲烷发酵时势必会产生氨抑制.

2.2 鸡粪连续发酵过程物料平衡分析

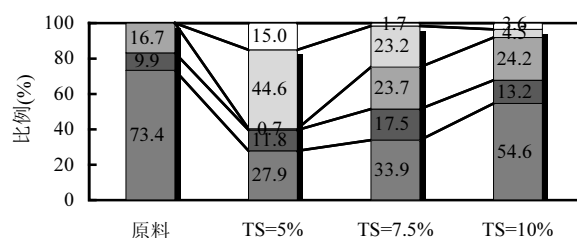


图4 基于COD的物料平衡

Fig.4 Mass balance based on COD

误差-COD:进料,出料和测定过程中存在的误差;PCOD 为颗粒物中 COD

■ PCOD ■ SCOD* ■ VFA-COD ■ CH₄-COD □ 误差-COD

通过长期连续甲烷发酵试验,基于物料平衡分析不同进料 TS 条件下鸡粪水解,酸化和甲烷化程度的变化(图 4).进料 TS 为 5.0% 时,由于进出料的波动,样品破碎不充分,造成测定的 COD 存在较大误差,为 15.0%;进料 TS 为 7.5% 和 10.0% 时,样品充分破碎后,误差所占的比例分别下降到 1.7% 和 3.6%.连续发酵过程中水解,酸化和甲烷化程度的计算方法参考文献^[22].进料 TS 由 5.0% 升至 7.5% 和 10.0%,水解率分别为 30.5%,37.8% 和 15.3%,酸化率分别为 28.6%,30.2% 和 12.0%,甲烷转化率为 44.6%,23.2% 和 4.5%.鸡粪高温发酵的甲烷转化率较低.即使进料 TS 为 5.0%,甲烷

转化率仅为 44.6%,与 Niu 等^[22]报道结果一致,但远低于餐厨垃圾高温发酵 75.0% 的转化率^[31].随着进料浓度增加,水解,酸化和甲烷化程度均呈现明显下降趋势.当进料 TS 浓度达到 10.0%,PCOD,VFA-COD 和 CH₄-COD 依次为 $(54.6\pm 8.9)\%$, $(24.2\pm 1.3)\%$ 和 $(4.5\pm 0.7)\%$. COD 去除率明显降低,VFAs 所占比例大幅度提高,比正常情况下高出 33 倍,VFAs 与氨氮共同抑制甲烷发酵进行,导致产气率明显降低.

2.3 固体的去除率分析

采用甲烷发酵处理畜禽粪便具有回收能源和保护环境的双重意义.TS,VS,SS 和 VSS 去除率通常用于表示有机污染物的去除效果.图 5 是鸡粪连续发酵试验过程中进料和出料中 TS,VS,SS 和 VSS 的变化,并在表 2 中进行了总结.进料 TS 为 5.0%,TS,VS,SS 和 VSS 的去除率分别为 43.9%,59.1%,41.3% 和 55.4%,处于 Nizami 等^[32]报道的 CSTR 处理能源作物 40.0~70.0%VS 去除率范围内.随着进料 TS 升至 10.0%,TS,VS,SS 和 VSS 去除率均发生显著下降($P<0.05$),分别降至 23.8%,30.0%,19.7% 和 25.2%,下降率分别为 45.8%,49.3%,52.3% 和 54.5%.氨氮浓度随进料 TS 增加而提高,抑制水解,酸化和甲烷化进行,造成鸡粪中有机质的去除率明显下降.

2.4 氨氮对 VFAs 累积和产气率的影响

采用线性回归分析了鸡粪高温发酵过程中氨氮累积对 VFAs 累积和产气率的影响(图 6).图 6a 对氨氮和 VFAs 累积进行了线性回归分析, R^2 为 0.9,经推算氨氮浓度超过 2.0g/L ,VFAs 开始累积,即鸡粪高温发酵产生抑制的氨浓度.图 6b 对氨氮和产气率进行了线性回归分析, R^2 为 0.8,经推算氨氮浓度达到 8.2g/L ,反应器产气停止,即鸡粪高温发酵完全抑制的氨浓度.大量研究就氨氮对甲烷发酵的影响进行了论证,但是不同原料不同温度下产生抑制的氨浓度不同,研究发现 1.7g/L 的氨氮浓度就可能会抑制甲烷发酵^[14].Andrew 等^[13]发现氨氮达到 2.5g/L 时,牛粪高温甲烷发酵才受到抑制.本研究通过鸡粪长期甲烷发酵试验发现,氨氮浓度低于 3.0g/L ,VFAs 浓度在 1.0g/L 以内,产气率波动不明显.氨氮浓度在 3.5g/L 左右,VFAs 浓度在 $5.0\sim 15.0\text{g/L}$ 范围波动,产气率出现明显降低.氨氮浓度提升至 5.0g/L ,VFAs 累积至 20.0g/L ,产气率比氨氮浓度 3.0g/L 时下降约 50.0%.氨氮浓度达到 7.5g/L ,VFAs 浓度高达 $(26.1\pm 1.5)\text{g/L}$,产气率仅为 $(49.8\pm 8.2)\text{mL/g TS}_{\text{in}}$.综合长期试验结果与线性回归分析,本研究中氨氮抑制鸡粪高温甲烷发酵产气的浓度在 $2.5\sim 3.0\text{g/L}$,与 Wang 等^[33]报道的结果相似,但低于 Niu 等^[12]报道的氨抑制起始浓度(4.0g/L).

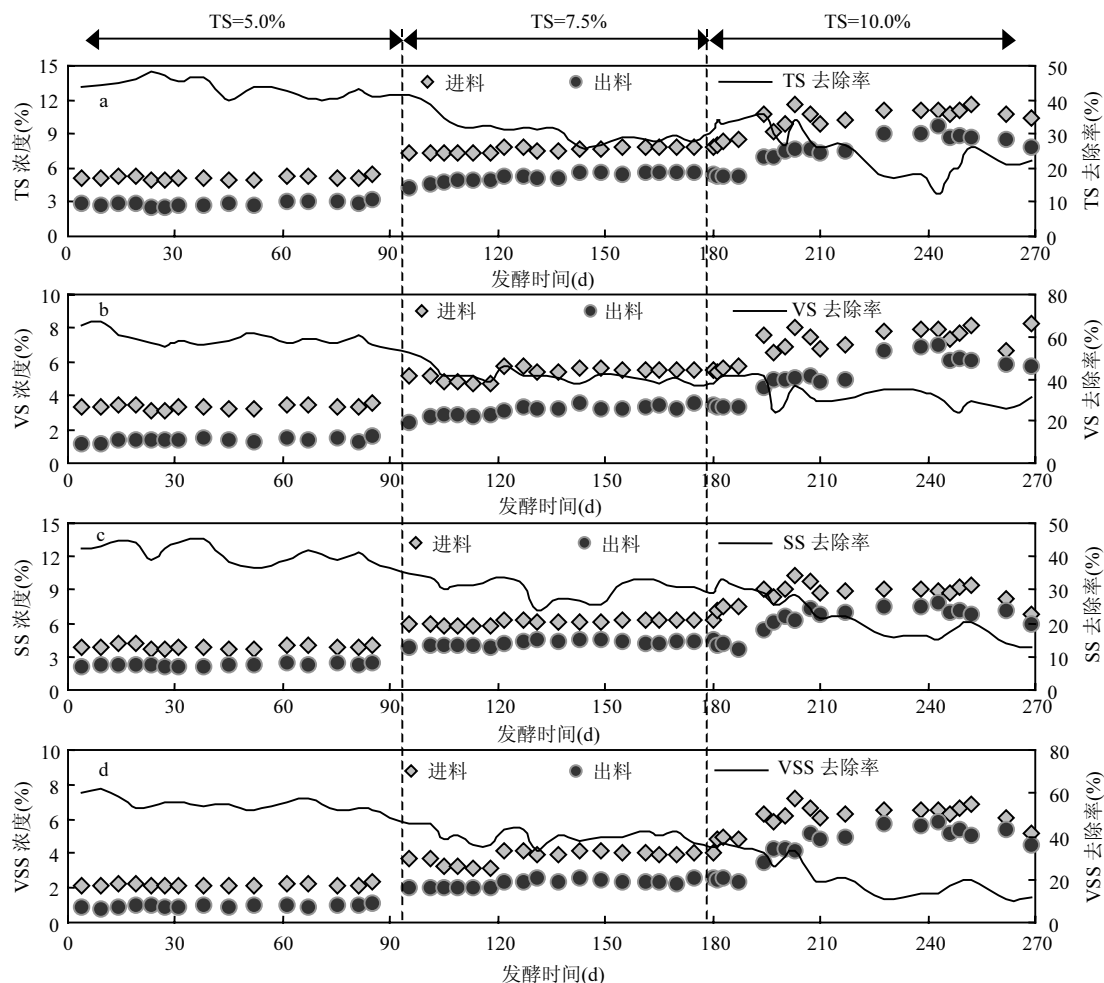


图5 连续发酵试验运行过程中 TS,VS,SS 和 VSS 去除率的变化

Fig.5 TS, VS, SS and VSS removal rates of methane fermentation during a long term operation

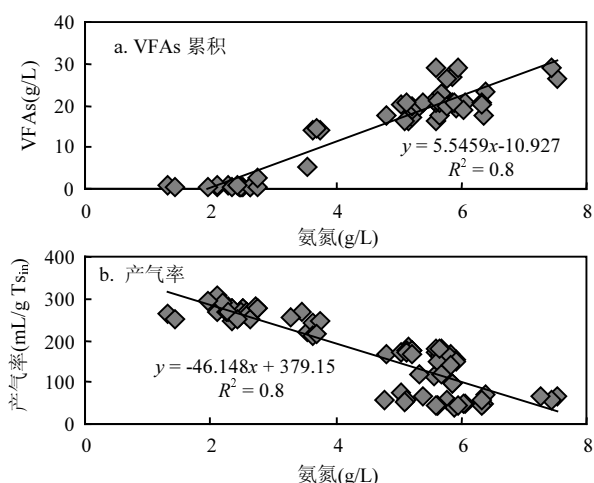


图6 氨氮对 VFAs 累积和产气率的影响

Fig.6 Effect of TAN on VFA accumulation and gas production

2.5 污泥比产甲烷活性分析

SMA 指污泥所能具有的去除 COD 或生成甲烷的能力,是反映污泥品质的重要参数之一^[34].乙酸是产甲

烷菌的最主要前体物质.本研究采用乙酸钠为基质进行 SMA 测试.图 7 是进料 TS5.0%,7.5%和 10.0%阶段 SMA 试验中的累积甲烷产量,Gomperzt 拟合曲线(图 7a,b,c)和不同乙酸浓度下的比产甲烷活性(图 7d,表 4).

由图 7 和表 4 可以看出,进料 TS 为 5.0%时,污泥 SMA 随乙酸浓度增高而增加,15.0g COD/L 浓度下获得最大产甲烷活性(246.3±5.7)mg COD/(g VSS·d),反应器内的 VSS 为 10.0g VSS/L,对应的反应器最大的产甲烷能力为 0.9L CH₄/(L·d),远超过此时反应器容积产甲烷率 0.5L CH₄/(L·d).进料 TS 为 7.5%时,污泥 SMA 随乙酸浓度增高呈先升高后降低的趋势,在 10.0g COD/L 浓度下获得最大产甲烷活性(108.8±2.9)mg COD/(g VSS·d),反应器内的 VSS 为 24.0g VSS/L,对应的反应器最大的产甲烷能力为 0.9L CH₄/(L·d),远超过反应器的容积产甲烷率 0.4L CH₄/(L·d).因此,在 TS5.0%和 7.5%的进料浓度下,发酵系统的产甲烷能力仍有提高的潜力.在 5.5g/L 氨氮浓度下,污泥最高 SMA 降低了 60.0%.进料 TS 为 10.0%,

氨氮浓度为 7.0g/L 时,各浓度处理均未观察到明显的产气.可见,氨氮浓度对污泥乙酸产甲烷活性影响显著($P<0.05$),氨氮浓度达到 7.0g/L 时,利用乙酸产甲烷活动被完全抑制.

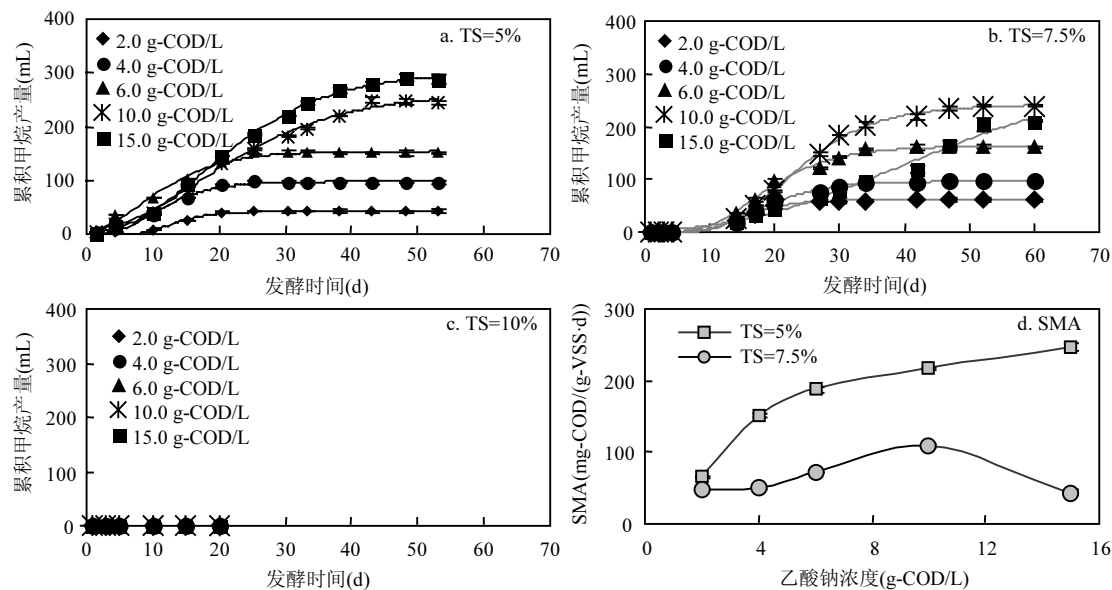


图 7 各进料 TS 浓度下不同乙酸浓度的累积甲烷产量和对应的比产甲烷活性

Fig.7 Cumulative methane yield and corresponding SMA of different acetate concentrations under different feed

表 4 进料浓度 5.0%和 7.5%条件下的比产甲烷活性

Table 4 SMA under different feed TS

乙酸浓度 (g COD/L)	TS=5.0%		TS=7.5%	
	时间段 (d)	SMA[mg COD/ (g VSS·d)]	时间段 (d)	SMA[mg COD/ (g VSS·d)]
2.0	4~10	65.3±0.3	14~20	47.2±0.2
4.0	4~10	151.2±2.2	14~20	50.6±3.8
6.0	4~10	187.6±3.4	14~20	71.3±0.4
10.0	4~10	216.7±0.8	14~20	108.8±2.9
15.0	4~10	246.3±5.7	14~20	43.8±5.1

3 结论

- 3.1 鸡粪高温甲烷发酵能够在进料 TS 为 5.0%下稳定运行,进料 TS 超过 7.5%,氨氮和 VFAs 均明显升高,对甲烷发酵水解,酸化和产甲烷产生抑制,导致产气率和降解程度的降低.
- 3.2 综合长期试验结果与线性回归分析获得氨抑制鸡粪高温甲烷发酵起始浓度为 2.5~3.0g/L,完全抑制浓度为 8.2g/L.
- 3.3 氨氮浓度的提高导致发酵体系利用乙酸产甲烷的能力降低,氨氮浓度为 5.5g/L,污泥最高乙酸产甲烷活性降低 60.0%,达到 7.0g/L,污泥利用乙酸产甲烷活动几乎停止.

参考文献:

[1] 王方浩,马文奇,窦争霞,等.中国畜禽粪便产生量估算及环境效应 [J].

中国环境科学, 2006,26(5):614-617.

[2] 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.

[3] Li K, Liu R H, Sun C, et al. Comparison of anaerobic digestion characteristics and kinetics of four livestock manures with different substrate concentrations [J]. *Bioresource Technology*, 2015,198:133-140.

[4] 潘君廷,马俊怡,邱凌,等.生物炭介导鸡粪厌氧消化性能研究 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(9):2716-2721.

[5] Chen Z, Jiang X. Microbiological safety of chicken litter or chicken litter-based organic fertilizers: A review. *Agriculture* 2014,4(1):1-29.

[6] Wagner A O, Gstraunthaler G, Illmer P. Survival of bacterial pathogens during the thermophilic anaerobic digestion of biowaste: Laboratory experiments and in situ validation. *Anaerobe* 2008,14:181-183.

[7] Gebreyessus GD, Jenicek P. Thermophilic versus mesophilic anaerobic digestion of sewage sludge: A comparative review. *Bioengineering* 2016,3(2):15.

[8] Algapani D E, Wang J, Qiao W, et al. Improving methane production and anaerobic digestion stability of food waste by extracting lipids and mixing it with sewage sludge, *Bioresour Technol*, 2017,244:996-1005.

[9] Vrieze J D, Smet D, Klok J, et al. Thermophilic sludge digestion improves energy balance and nutrient recovery potential in full-scale municipal wastewater treatment plants [J]. *Bioresource Technology*, 2016,218:1237-1245..

[10] Li Y Q, Feng L, Zhang R H, et al. Influence of inoculum source and pre-incubation on bio-methane potential of chicken manure and corn stover [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2013,171(1):117-127.

[11] Qiao W, Yan X Y, Ye J H, et al. Evaluation of biogas production from

- different biomass wastes with/without hydrothermal pretreatment [J]. *Renewable Energy*, 2011,36(12):3313–3318.
- [12] 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.
- [13] Andrew G H. Ammonia Inhibition of Methanogenesis from Cattle Wastes [J]. *Agricultural Wastes*, 1986,17(4):241–261.
- [14] Zeeman G, Wiegant W M, Koster-Treffers M E, et al. The influence of the total ammonia concentration on the thermophilic digestion of cow manure [J]. *Agricultural Wastes*, 1985,14(1):19–35.
- [15] Dai X, Yan H, Li N, He J, Ding Y, Dai L, et al. Metabolic adaptation of microbial communities to ammonium stress in a high solid anaerobic reactor with dewatered sludge. *Sci Rep* 2016,17(6):28193.
- [16] Koster I W, Lettinga G. Anaerobic digestion at extreme ammonia concentrations. *Biological Wastes*, 1988,25(1):51–59.
- [17] 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*, 2018,38(1):234–243.
- [18] Wandera S M, Qiao W, Algapani D E, et al. Searching for possibilities to improve the performance of full scale agricultural biogas plants [J]. *Renewable Energy*, 2018,116:720–727.
- [19] APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater [M]. Public Health Association, Washington DC., 2005.
- [20] 李 礼,徐龙君.含固率对牛粪常温厌氧消化的影响 [J]. *环境工程学报*, 2010,4(6):1413–1416.
- [21] 刘德江,张富年,邱桃玉,等.牛粪不同发酵浓度对沼气中甲烷及硫化氢含量的影响 [J]. *中国沼气*, 2011,26(5):18–20.
- [22] Niu Q G, Qiao W, Qiang H, 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.
- [23] Borja R, Sánchez E, Weiland P. Influence of ammonia concentration on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors Process [J]. *Biochemistry*, 1996,31(5): 477–483.
- [24] Angelidaki I, Ahring B K. Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature [J]. *Water Research*, 1994,28(3):727–731.
- [25] Sung S, Liu T. Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion [J]. *Chemosphere*, 2003,53:43–52.
- [26] Nakakubo R, Moller H B, Nielsen A M, et al. Ammonia inhibition of methanogenesis and identification of process indicators during anaerobic digestion [J]. *Environmental Engineering Science*, 2008,25:1487–1496.
- [27] Angelidaki I, Ahring B K. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia [J]. *Applied microbiology and biotechnology*, 1993,38:560–4.
- [28] Hansen K H, Angelidaki I, Ahring B K. Anaerobic digestion of swine manure. Inhibition by ammonia [J]. *Water Research*, 1998,32:5–12.
- [29] Li D, Liu S C, Mi L, et al. Effects of feedstock ratio and organic loading rate on the anaerobic mesophilic co-digestion of rice straw and cow manure [J]. *Bioresource Technology*, 2015,189:319–326.
- [30] 任南琪,王爱杰.厌氧生物技术原理与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004:85–110.
- [31] 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.
- [32] Nizami A S, Murphy J D. What type of digester configurations should be employed to produce biomethane from grass silage? [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010,14:1558–1568.
- [33] Wang M, Sun X L, Li P F, et al. A novel alternate feeding mode for semi-continuous anaerobic co-digestion of food waste with chicken manure [J]. *Bioresource technology*, 2014,164:309–314.
- [34] 马溪平.厌氧微生物学与污水处理 [M]. 北京:化学工业出版社环境科学与工程出版中心, 2005.

作者简介: 乔 玮(1979-),男,副教授,博士,内蒙古赤峰人,研究方向为废弃物和废水的厌氧生物处理.发表论文 30 余篇.