

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.11.013

基于沼渣的生物炭负载零价铁 强化牛粪厌氧产甲烷研究

杨紫薇, 岳正波, 鲍福星, 王进, 吴文涛

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:针对养殖场废物厌氧消化处理中存在的沼气产量较低和沼渣资源化利用较低等不足,文章以沼渣为原材料,通过铁盐改性制备获得生物炭(biochar,BC)负载零价铁(zero-valent iron,ZVI)复合材料(ZVI-BC),并将其用于强化牛粪的厌氧产甲烷过程。研究表明:ZVI-BC具有更丰富的官能团种类、更大的比表面积和孔隙率;添加ZVI-BC对牛粪厌氧消化过程有一定促进作用,产气量较对照组提高3.35%~26.87%,甲烷体积分数提高7.01%~16.22%;低添加量的ZVI-BC对甲烷的促进作用更加显著;添加ZVI-BC有助于缓解有机酸积累、吸附中间有毒有害产物及增加消化体系缓冲能力。研究结果可为养殖场废物厌氧处理的研究和应用提供参考。

关键词:铁改性生物炭;零价铁(ZVI);牛粪;厌氧消化;沼渣;沼气

中图分类号:X705

文献标志码:A

文章编号:1003-5060(2023)11-1516-08

Zero-valent iron modified biochar based on biogas residue enhances anaerobic digestion of cow manure

YANG Ziwei, YUE Zhengbo, BAO Fuxing, WANG Jin, WU Wentao

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Aiming at the shortcomings of low biogas production and low resource utilization of biogas residue in anaerobic digestion treatment of farm waste, this paper prepared biochar(BC) supported zero-valent iron(ZVI) composite material by modifying biogas residue with ferric salt(ZVI-BC) to enhance the anaerobic digestion efficiency of cow manure. The results showed that ZVI-BC has more functional group types, larger specific surface area and porosity. The addition of ZVI-BC has a certain promotion effect on the anaerobic digestion of cow manure. Compared with the control, the gas production and methane volume fraction were increased by 3.35%-26.87% and 7.01%-16.22%, respectively. Low-added ZVI-BC has a more significant promotion effect on methane, which plays an important role in alleviating the accumulation of organic acids, adsorbing the intermediate toxic and harmful products, and increasing the buffering capacity of the system. The research results can provide reference for the study and application of anaerobic treatment of farm waste.

Key words: iron modified biochar(BC); zero-valent iron(ZVI); cow manure; anaerobic digestion; biogas residue; biogas

收稿日期:2021-03-30;修回日期:2021-04-19

基金项目:国家自然科学基金区域创新发展联合基金资助项目(U19A20108)

作者简介:杨紫薇(1995—),女,安徽合肥人,合肥工业大学硕士生;

岳正波(1980—),男,河南济源人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师;

王进(1978—),女,安徽淮南人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师;

吴文涛(1972—),男,安徽合肥人,博士,合肥工业大学教授,硕士生导师,通信作者,E-mail:wwthfut@126.com.

0 引言

自 2018 年以来,我国每年产生的畜禽粪便量高达 3.9×10^9 t,而综合利用率却不到六成^[1]。文献[2]根据农副产品的需求量和畜禽排泄系数等推算出 2020 年牛粪占各类畜禽粪便猪粪当量的 49.87%。若不能正确处理畜禽废弃物,则会带来日益严重的环境污染问题,包括水质和土壤污染、气味问题及病原体的传播等^[3]。因此,如何合理处置大量的畜禽粪便是我国当前面临的一项重要挑战。厌氧消化是处理畜禽粪便的一种经济高效的方式^[4],然而传统的厌氧消化过程受到水解速率慢、甲烷生成效率低和高浓度氨氮抑制等因素的限制,能量回收效率较低^[5]。因此,如何改善畜禽粪便的厌氧消化过程、提高体系效率是当前迫切需要解决的问题。

零价铁(zero-valent iron, ZVI)被认为是近年来改善厌氧消化最有效的添加剂之一^[6-7]。然而 ZVI 在反应器中易发生结块,导致其活性受限^[8]。文献[9]研究发现,通过引入碳载体可以在很大程度上提高铁的分散性和稳定性,有效避免团聚现象。生物炭(biochar, BC)是一种具有高比表面积和孔体积的优良吸附剂,价格低廉,是常用碳载体材料之一^[10],文献[11]研究发现其可以改善厌氧消化体系性能,提高甲烷体积分数。由于 BC 载体材料具有更高的化学稳定性,其在有机质废弃物的厌氧消化过程中具有广阔的应用前景。此外,制备 BC 的生物质原材料大多为农林业废弃物,能有效提高废物的资源化利用^[12],利用其形成铁改性生物炭复合材料 ZVI-BC,再用于厌氧消化中改善反应性能,对于实现畜禽粪便复杂底物的高效处理和农业废弃物的资源化利用等都具有重要意义。

沼渣是厌氧消化后的副产物,其资源化利用也是目前重要的研究方向之一。本文以沼渣为原材料在 800 °C 下制备 BC,并用铁盐溶液对其进行改性,考察分析 BC 改性前后的结构变化及对牛粪厌氧消化过程的影响,通过考察产气性能和发酵液性质来探究 ZVI-BC 的适宜添加水平,为提高甲烷体积分数、增加能源回收效率提供理论依据。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

牛粪取自安徽省马鞍山市某养牛场,沼渣为该养牛场牛粪厌氧消化处理后的副产物,接种污

泥采用安徽省合肥市王小郢生活污水处理厂厌氧池污泥。沼渣、牛粪及接种物的基本特性见表 1 所列。表 1 中:TS 表示总固体(total solids);VS 表示挥发性固体(volatile solids);TC 表示总碳(total carbon);TN 表示总氮(total nitrogen)。

表 1 沼渣、牛粪及接种物的基本特性

参数	$w_{TS}/\%$	$w_{VS}/\%$	$w_{TC}/\%$	$w_{TN}/\%$	$\frac{w_{TC}}{w_{TN}}$
沼渣	34.17±0.98	27.77±0.89	33.81	1.07	31.60
牛粪	11.12±0.41	76.91±0.19	34.39	3.19	10.78
接种物	18.01±0.19	70.68±0.04	31.78	4.57	6.95

1.2 ZVI-BC 的制备

1) 将沼渣在 85 °C 下烘干后粉碎,过 40 目筛,获得沼渣颗粒。

2) 称取 19.32 g 的 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶解在适量的去离子水中,将沼渣颗粒和铁元素以 5:1 的质量比浸入 $FeCl_3$ 溶液,并用磁力搅拌器强烈搅拌 24 h,40 kHz 声频下超声处理 2 h,然后将混合物过滤,在 85 °C 烘箱中干燥 72 h。

3) 将混合物放入高温管式炉,以氮气作为保护气,升温速率为 5 °C/min,升温至 800 °C,恒温碳化 2 h,然后停止加热,在氮气保护下冷却至室温。

4) 将获得的样品用适量去离子水冲洗,在 85 °C 下烘干,获得 ZVI-BC,并置于干燥器中保存备用。

相同条件下,利用沼渣颗粒制备获得未经改性处理的 BC。

1.3 厌氧消化批次实验

采用 250 mL 血清瓶作为厌氧反应器,有效发酵体积为 150 mL。以牛粪为消化底物,发酵设定牛粪占 TS 的质量分数为 8%,每个发酵装置中添加新鲜牛粪和接种污泥(150±5) g(底物和接种物的 TS 质量比为 3:1),实验设 5 个处理组,ZVI-BC 添加量分别为 0、5、10、15、20 g/L,其中未添加 ZVI-BC 的处理组作为对照组。将发酵物装瓶均匀混合,通入氮气约 5 min 确保无氧环境后立即密封,最后放入恒温培养箱内,温度为 (35±1) °C。每组设 3 个平行组,消化过程中在 0、3、7、14、28、35 d 进行取样。

1.4 测量指标与测定方法

对制备获得的 BC 和 ZVI-BC 进行 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)

分析和场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FESEM)表征。

本研究采用 D/MAX-2500 X 射线衍射仪(日本理学株式会社),扫描范围为 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$,检测 ZVI 负载前后的物质组成和形态特点。采用 SU8020 冷场发射扫描电子显微镜(日立公司)对 ZVI-BC 的微观组成结构及形貌变化进行观察。采用 Bruker VERTEX 70 傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克公司)对材料表面的官能团和分子结构进行表征,扫描范围为 $4\ 000 \sim 500\ \text{cm}^{-1}$ 。

原料元素组成通过 Vario EL cube 元素分析仪(德国 Elementar 公司)进行分析;TS 和 VS 的测定采用重量法;产气量采用针管抽气法测定;甲烷体积分数使用 SP-6890 气相色谱仪(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司)测定,仪器采用不锈钢填充柱 $0.5\ \text{nm}$ 分子筛,柱温为 $80\ ^{\circ}\text{C}$,载气为氩气,流速为 $30\ \text{mL}/\text{min}$,气体进样量为 $60\ \mu\text{L}$,进样室温度为 $120\ ^{\circ}\text{C}$,检测室采用热导检测器(thermal conductivity detector, TCD),检测室温度为 $80\ ^{\circ}\text{C}$ 。对于 pH 值,用超纯水将发酵液稀释 10 倍(按质

量计)后用 pH 计测定;化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)质量浓度采用重铬酸钾快速消解法测定;氨氮质量浓度采用纳氏试剂法测定;挥发性脂肪酸(volatile fatty acids, VFAs)使用气相色谱仪分析测试。

1.5 动力学模型

采用修正的 Gompertz 模型模拟实验过程中的产气性能,求解消化系统产沼气过程的动力学参数。修正的 Gompertz 方程为:

$$M(t) = P_{\max} \exp\left\{-\exp\left[\frac{R_{\max} e}{P_{\max}}(\lambda - t) + 1\right]\right\},$$

其中: $M(t)$ 为在 t 时间内沼气累积产气量; P_{\max} 为最大产气潜能; R_{\max} 为最大产气速率; λ 为延滞期; t 为消化的时间。

2 实验结果与讨论

2.1 材料特性表征

2.1.1 物相分析

样品 BC、ZVI-BC 的 XRD 分析结果和 FTIR 谱图如图 1 所示。

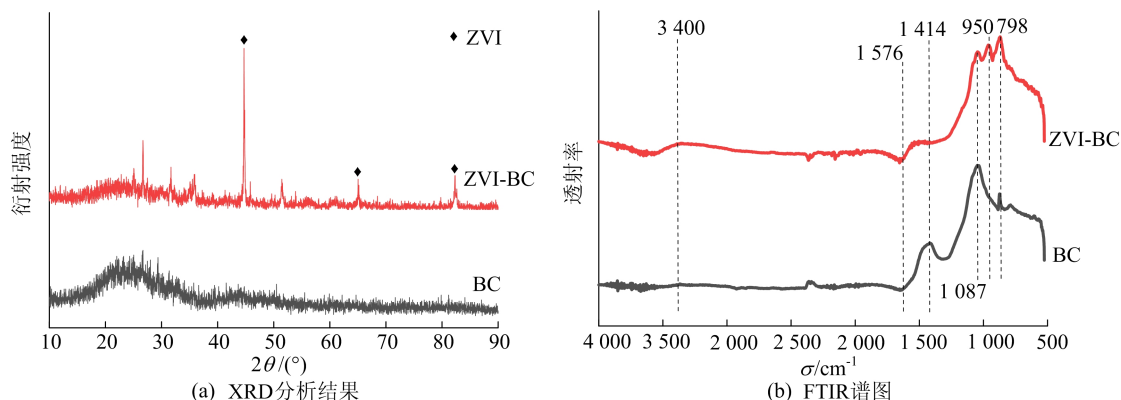


图 1 BC、ZVI-BC 的 XRD 分析结果和 FTIR 谱图

从图 1a 可以看出:BC 在 2θ 为 $20^{\circ} \sim 25^{\circ}$ 处出现由石墨衍射引起的宽峰,对应(002)特征晶面,而制备 BC 时的高温有利于形成无定形和石墨化的碳结构;ZVI-BC 出现石墨和 ZVI 的特征衍射峰,且几乎没有杂峰,3 个明显的衍射峰位于 44.6° 、 65.0° 、 82.5° ,分别对应 ZVI 的(110)(200)(211)晶面,完全符合 ZVI 的标准卡片(PDF # 06-0696)^[13],这说明碳热还原反应进行完全,已成功将 ZVI 负载到 BC,铁物种全部反应生成 ZVI。

从图 1b 可以看出:BC、ZVI-BC 均在 $1\ 087$ 、 $798\ \text{cm}^{-1}$ 处出现吸收峰,位于 $1\ 087\ \text{cm}^{-1}$ 的峰为 C—O 和 Si—O—Si 基团伸缩振动产生的峰^[14],

$798\ \text{cm}^{-1}$ 的峰可能与 C—O 的伸缩振动有关^[15];同时 ZVI-BC 位于 $1\ 414\ \text{cm}^{-1}$ 处的—OH 弯曲振动峰消失,这可能和 ZVI 与 BC 表面羟基发生络合有关^[16];ZVI-BC 在 950 、 $1\ 576$ 、 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处产生新的官能团,包括烯烃($1\ 000 \sim 650\ \text{cm}^{-1}$)和芳香族 C=C($1\ 576 \sim 1\ 448\ \text{cm}^{-1}$)官能团^[17],在 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处是游离酚和醇中的—OH 官能团伸缩或弯曲振动引起的吸收峰^[18]。

由 FTIR 谱图分析可知,BC、ZVI-BC 整体上振动峰的位置接近,铁对 BC 改性丰富了官能团种类。

2.1.2 形貌分析

BC、ZVI-BC 的 FESEM 图像如图 2 所示。

从图 2 可以看出:BC 呈现片状结构,主要是 BC 在研磨过程中被挤压导致的;BC、ZVI-BC 均具有丰富的孔道结构,这使得材料具有良好的吸附能力,而 BC 孔道结构的数量与热解的温度和方式有关。

由图 2e、图 2f 可知,ZVI-BC 具有更加丰富的多孔结构,这表明铁的引入丰富了 BC 的孔隙,较大的比表面积和丰富的微孔可有效改善 ZVI 的团聚现象,提高其分散性,从而增加其活性。

从图 2d 可以看出,ZVI 均匀分散在 BC 粗糙

的表面上。BC 是一种低成本的碳基材料,可以作为载体,其表面有丰富的官能团,如—OH、—COOH等,ZVI 可以通过化学键的方式与 BC 上的基团结合。

从图 2a~图 2c 可以看出,BC 具有不同孔径的丰富多孔结构,而图 2e 显示,经过铁盐改性后,ZVI-BC 的表面和微孔内部与 BC 相比更加光滑,这与文献[19]制备的铁改性秸秆基 BC 结果相同,其原因可能是改性过程是在铁盐的水溶液中进行的,一些杂质被冲刷掉。

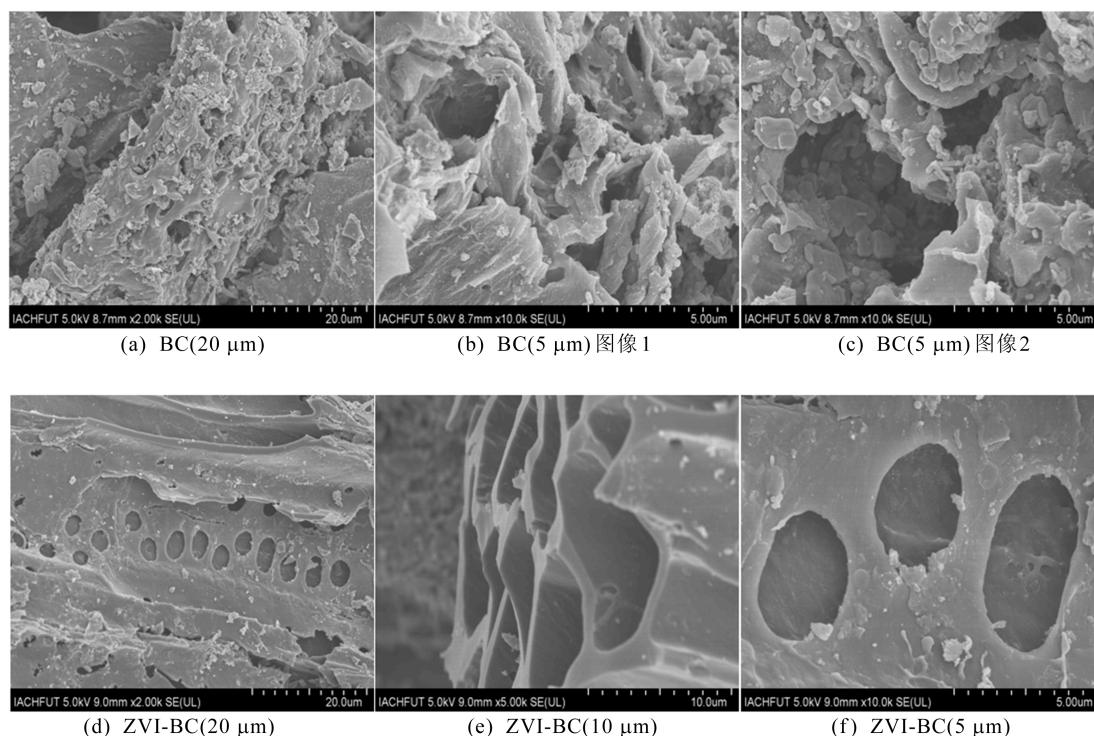


图 2 BC、ZVI-BC 的 FESEM 图像

2.2 ZVI-BC 对牛粪厌氧消化产气性能的影响

2.2.1 产气性能和动力学分析

牛粪厌氧消化过程结束后,各处理组累积沼气产量、最大产气速率及动力学拟合曲线如图 3 所示。图 3a 中,a、b 表示处理组之间水平差异。

从图 3a 可以看出,ZVI-BC 添加量为 0、5、10、15、20 g/L 时,各组累积沼气产量分别为 (552±25) mL、(570±17) mL、(650±18) mL、(672±58) mL、(700±11) mL。与对照组相比,其余 4 个处理组与对照组均有显著性差异,添加不同质量浓度 ZVI-BC 后沼气产量均有所增加,较对照组提高 3.35%~26.87%,表明 ZVI-BC 对沼气有一定的刺激作用,并且随 ZVI-BC 添加量增加,沼气产量增加,ZVI-BC 添加量达到 10 g/L

时促进作用最明显,累积沼气产量提高 17.85%。由此可见,体系中适量添加 ZVI 和 BC 可有效促进有机物的厌氧消化代谢,提高沼气产量。

用修正的 Gompertz 模型对厌氧消化累积产气量进行拟合,ZVI-BC 添加量对牛粪厌氧消化过程中动力学参数的影响见表 2 所列。表 2 中: P 为理论沼气产量; P_0 为实际沼气产量。

由表 2 可知,各处理组的产气量与修正的 Gompertz 方程的拟合优度 R^2 均大于 0.9,拟合度较高,说明修正的 Gompertz 方程可以用于模拟和预测本实验的牛粪厌氧消化过程。由图 3b 可知,ZVI-BC 添加量为 10、20 g/L 时,2 个处理组的最大产气速率分别为 66.90、67.93 mL/d,与对照组 61.26 mL/d 相比提高 9.21%~10.90%。

文献[20]在序批式厨余垃圾厌氧消化实验过程中添加 6~30 g/L 的 BC, 研究发现, 添加适宜质量浓度 BC 可以提高厨余垃圾厌氧消化产沼气潜力, 并且添加超量 BC 时没有提升厨余垃圾厌氧消化产沼气潜力的效果。

本实验研究得到相似的结果, 添加适量的 ZVI-BC 可以有效提高牛粪厌氧体系的最大产气速率, 继续加大 ZVI-BC 添加量时, 产气速率有小幅提升但是差异不显著, 综合考虑 ZVI-BC 的适宜添加量为 10 g/L。

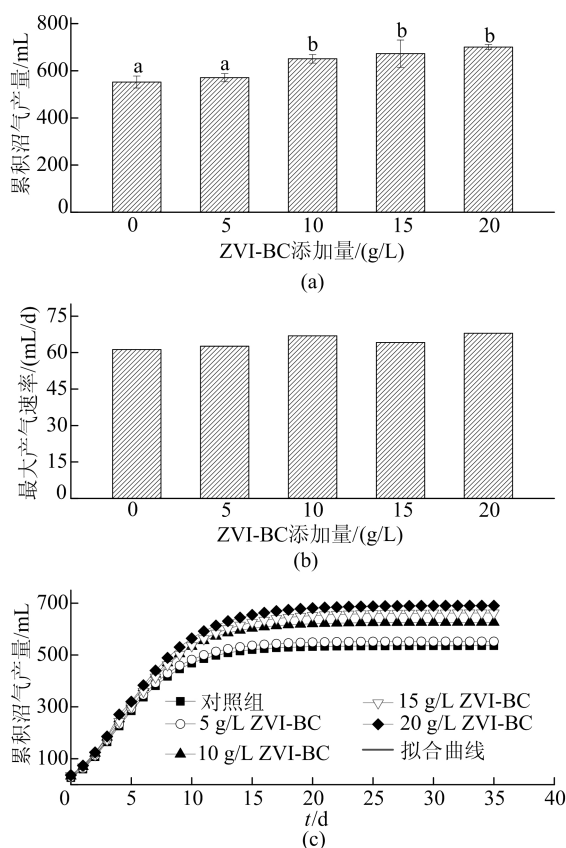


图 3 ZVI-BC 添加量对牛粪厌氧消化产气性能的影响

表 2 修正的 Gompertz 方程拟合参数取值

项目	ZVI-BC 添加量/(g/L)				
	0	5	10	15	20
P/mL	535.63	552.31	625.99	662.08	690.44
P_0/mL	552.25	570.75	650.80	672.60	700.67
$PP_0^{-1}/\%$	96.99	96.77	96.19	98.44	98.54
$R_{\max}/(\text{mL}/\text{d})$	61.26	62.62	66.90	64.16	67.93
λ/d	0.31	0.28	0.27	0.32	0.28
R^2	0.989	0.990	0.991	0.996	0.993

2.2.2 甲烷体积分数

5 个处理组的甲烷体积分数 $\varphi_{\text{甲烷}}$ 分别为 $(56.64 \pm 1.22)\%$ 、 $(64.12 \pm 1.39)\%$ 、 $(65.83 \pm$

$2.10)\%$ 、 $(61.67 \pm 2.25)\%$ 、 $(60.62 \pm 2.40)\%$, 由此可见, 添加不同质量浓度的 ZVI-BC 对甲烷的生产均有一定的促进作用, 与对照组相比, 其余 4 个处理组的 $\varphi_{\text{甲烷}}$ 整体提高 $7.01\% \sim 16.22\%$ 。由显著性差异分析可知, 与对照组相比, ZVI-BC 添加量为 10 g/L 时, $\varphi_{\text{甲烷}}$ 显著增加, 进一步证明添加 ZVI-BC 对牛粪厌氧消化具有刺激作用, 并且从对比分析可知, ZVI-BC 添加量在较低的情况下对产甲烷的促进作用更加显著, ZVI-BC 添加量增大并没有进一步提升 $\varphi_{\text{甲烷}}$ 。文献[21]在食物垃圾厌氧消化过程中同时添加 BC 和 ZVI, 发现同时添加 2 种添加剂可以进一步提高厌氧体系性能, 与只添加 ZVI 的反应器相比, 累计甲烷产率提高 19.4% , 这与本文实验研究结果相似。经分析发现, 可能是 BC、ZVI 在促进效果方面发挥的作用不同, BC 具有吸附有毒中间产物的能力, 为微生物提供适宜环境, 从而提升其活性^[22], 并且 ZVI、BC 均具有良好的导电性, 可以在厌氧消化过程中使电子通过传导促进参与物种之间的直接电子转移, 有效提升 $\varphi_{\text{甲烷}}$ ^[23]。此外, ZVI 可以作为电子供体, 供给乙酸营养型产甲烷菌, 促进乙酸向甲烷的转化^[24], 从而实现更高的甲烷产率和生成速率, 提高沼气品质。

2.3 ZVI-BC 对牛粪厌氧消化系统稳定性的影响

2.3.1 pH 值的变化

厌氧消化过程中 pH 值与微生物的代谢密切相关, 是直接判断厌氧消化系统是否稳定运行的关键指标。ZVI-BC 添加量对牛粪厌氧消化过程中 pH 值的影响如图 4 所示。

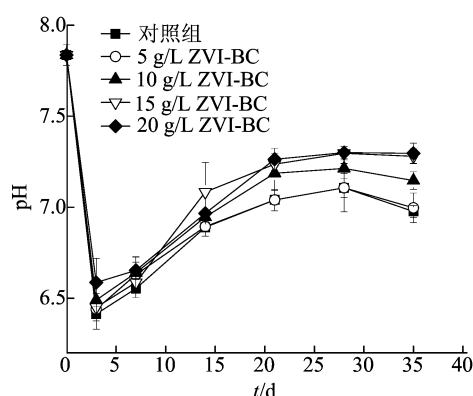


图 4 ZVI-BC 添加量对牛粪厌氧消化过程中 pH 值的影响

由图 4 可知, 不同处理组的 pH 值变化趋势基本相似, 呈先降低再升高最后趋于稳定的变化趋势。厌氧消化开始的 5 d 内 pH 值呈现明显下

降,各处理组从初始值 7.84 降低至 6.41~6.65,可能是由于消化前期水解酸化作用占主体,有机物被降解为 VFAs;随着消化的持续进行,在产甲烷菌的作用下大量的 VFAs 被转化为 CH_4 和 CO_2 ,pH 值逐步回升;消化后期体系进入平稳运行状态,pH 值趋于稳定。消化过程中 pH 值的差异说明 ZVI-BC 对避免有机酸积累具有一定的缓解作用,并且随着 ZVI-BC 添加量增加,缓冲效果增强。其原因主要是 BC 由于高温热解而呈碱性,其表面碱性官能团可以吸引质子捕获 H^+ [25],此外,ZVI 可以通过微电解等方式释放电子,中和 VFAs,缩短系统达到稳定状态的时间[26]。

2.3.2 氨氮质量浓度的变化

牛粪中含有大量高氮物质,在厌氧消化过程中被代谢为氨氮,而高浓度氨氮可影响微生物的新陈代谢,降低反应体系效率,是影响厌氧消化正常运行的关键阻力。不同处理组消化过程中氨氮质量浓度 $\rho_{\text{氨氮}}$ 的变化如图 5 所示。

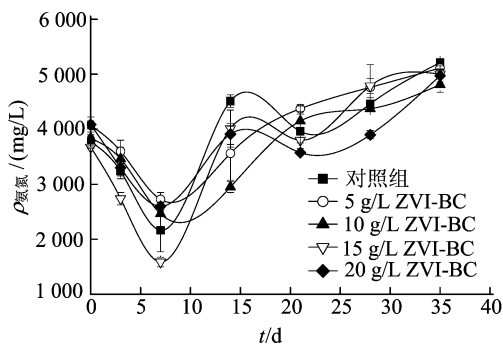


图 5 ZVI-BC 添加量对牛粪厌氧消化过程 $\rho_{\text{氨氮}}$ 的影响

从图 5 可以看出,各处理组 $\rho_{\text{氨氮}}$ 在消化过程中均呈现缓慢升高趋势,总体上随着 ZVI-BC 添加量增加略有降低,在消化过程结束时,对照组 $\rho_{\text{氨氮}} = 5213 \text{ mg/L}$,其余处理组 $\rho_{\text{氨氮}}$ 在 4800~5200 mg/L 之间,整体上看较对照组降低 1.89%~7.67%。其原因可能是 ZVI-BC 具有一定的孔隙结构,可以吸附氨氮等有毒物质[27];文献[28]研究认为,BC 吸附氨氮的原因可能是与表面官能团形成离子键的化学反应以及与表面积有关的物理扩散等因素有关,本文实验结果表明 ZVI-BC 对氨氮吸附的效果并不显著。文献[29]研究表明,在厌氧消化中, $\rho_{\text{氨氮}} > 4200 \text{ mg/L}$ 可使产甲烷菌活性降低。而在本实验中,消化前期各处理组 $\rho_{\text{氨氮}}$ 基本高于 3500 mg/L,且第 20 天后高于 4500 mg/L,但结合各处理组的产气情况分析可知,实验中较高的 $\rho_{\text{氨氮}}$ 并没有对体系产气产

生明显的抑制作用,可能是牛粪消化体系本身具有一定的缓冲效果。

2.3.3 VFAs 的变化

ZVI-BC 添加量对总有机酸、乙酸、丙酸和丁酸质量浓度的影响如图 6 所示。图 6 中,总有机酸即总挥发性脂肪酸(total volatile fatty acid, TVFA)。从图 6a 可以看出:反应初期各处理组 $\rho_{\text{总有机酸}}$ 不断上升,在第 3 天达到最大值,与对照组相比,整体上其余 4 个处理组的 $\rho_{\text{总有机酸}}$ 较高,可能是 ZVI-BC 在反应前期刺激了细菌中胞外水解酶的分泌,促进有机物的水解转化,分解产生大量 VFAs;消化第 7 天左右进入产甲烷阶段,TVFA 被产甲烷菌不断消耗使得 $\rho_{\text{总有机酸}}$ 迅速降低,整体随着 ZVI-BC 添加量增加呈现降低趋势,由此可见,添加 ZVI-BC 能促进体系水解产生的 TVFA 分解,降低消化过程中的 TVFA 质量浓度,缓解有机酸的积累;消化后期可能是由于底物的纤维表面遭到破坏,被木质素包裹的纤维素或半纤维素等物质释放提供了新的能源基质, $\rho_{\text{总有机酸}}$ 略有回升[30]。

进一步分析有机酸成分可知,牛粪消化过程前期主要以乙酸和丁酸为主,其次为丙酸。从图 6b、图 6d 可以看出, $\rho_{\text{乙酸}}$ 、 $\rho_{\text{丁酸}}$ 的变化趋势与 $\rho_{\text{总有机酸}}$ 相似。在消化第 3 天后,随着 ZVI-BC 添加量增加, $\rho_{\text{乙酸}}/\rho_{\text{总有机酸}}$ 逐渐降低,说明 ZVI-BC 促进了体系中乙酸被产甲烷菌转换为甲烷的过程;对照组和 ZVI-BC 添加量为 5 g/L 的处理组在第 21 天时, $\rho_{\text{乙酸}}$ 出现第 2 次上升,可能是由于牛粪中存在一定的难降解组分,而其他处理组的 $\rho_{\text{乙酸}}$ 并未增大,证明 ZVI-BC 促进了不易降解有机物的生物转化。

从图 6c 可以看出,丙酸变化与乙酸相反,这是由于丙酸不易被降解,导致 $\rho_{\text{丙酸}}$ 逐渐增大。与对照组相比,ZVI-BC 的添加量对 $\rho_{\text{丙酸}}$ 变化整体趋势无明显影响,但 $\rho_{\text{丙酸}}/\rho_{\text{总有机酸}}$ 随 ZVI-BC 添加量增加逐渐由 10%~20% 升高到 35%~60%。这主要是由于消化体系中乙酸逐渐被微生物消耗,而转化速率较慢的丙酸开始在体系中占主要部分。

上述实验结果表明,添加 ZVI-BC 能促进体系中 VFAs 的分解和转化,主要是由于 BC 在高温热解过程中会增加其碱度,通过碱度的提升能够有效降低厌氧体系 VFAs 的质量浓度,因此能有效缓解酸累积的抑制现象[31],从而保证体系稳定运行。

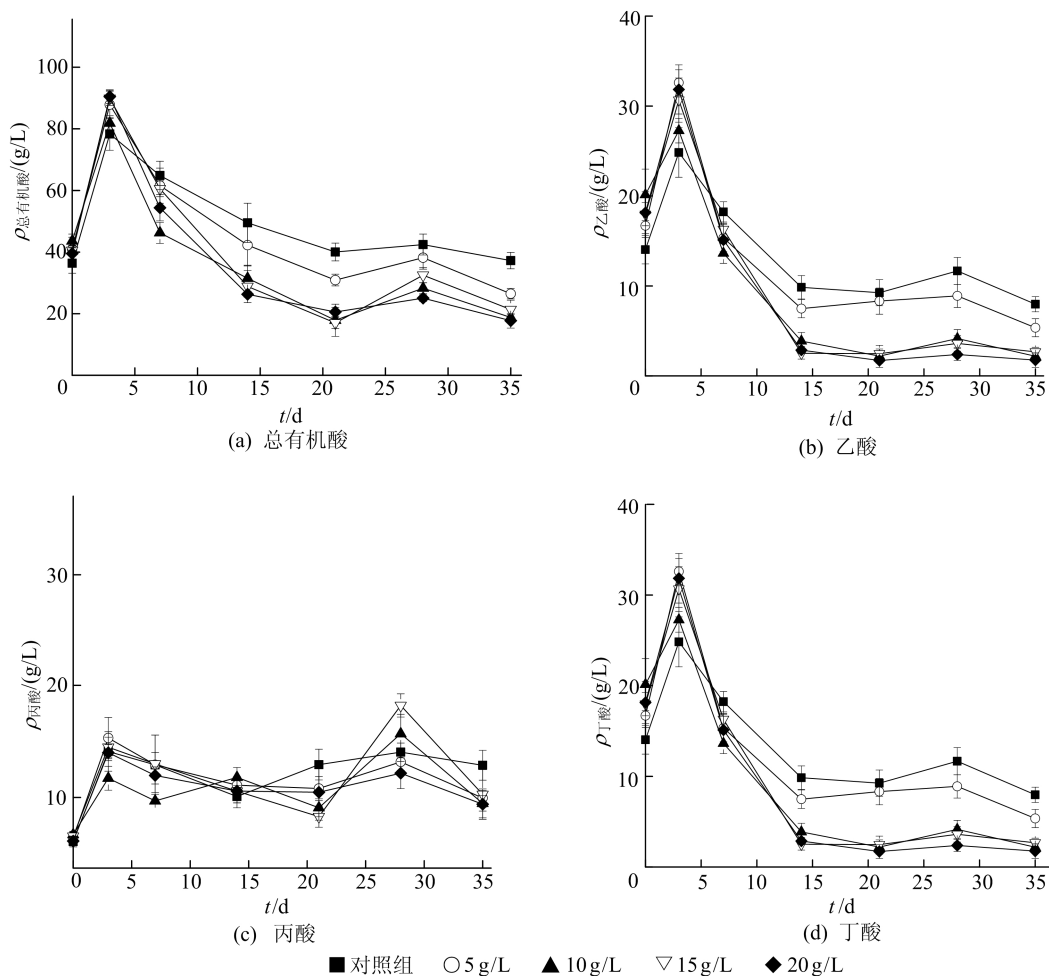


图 6 ZVI-BC 添加量对总有机酸、乙酸、丙酸和丁酸质量浓度的影响

3 结 论

本文采用前驱体混合热解法成功制备以沼渣为生物质原料的铁碳复合材料 ZVI-BC。BC 改性过程中疏导了其内部的孔隙结构,提高了铁分散性,使 ZVI-BC 具有更好的性能。ZVI-BC 作为外源添加剂加入后可以刺激牛粪厌氧消化体系,提高沼气产量和甲烷体积分数,促进 VFAs 分解与转化,从而增加系统的缓冲能力,提高厌氧消化性能。综合考虑成本和性能,ZVI-BC 的最适宜添加量为 10 g/L,此时,体系的甲烷体积分数达到 65.83%,累积产气量较对照组提高 17.85%,最大产气速率达到 66.90 mL/d,厌氧消化效果最佳。

[参 考 文 献]

- [1] BLUEMLING B, WANG F. An institutional approach to manure recycling, conduit brokerage in Sichuan Province, China[J]. Resources Conservation and Recycling, 2018, 139:396-406.
- [2] QIAN Y, SONG K H, HU T, et al. Environmental status of livestock and poultry sectors in China under current transformation stage[J]. Science of the Total Environment, 2018, 622/623:702-709.
- [3] LU T D, ZHANG J Y, LI P. Enhancement of methane production and antibiotic resistance genes reduction by ferrous chloride during anaerobic digestion of swine manure[J]. Bioresource Technology, 2020, 298:122519.
- [4] KELLEHER B P, LEAHY J J, HENIHAN A M, et al. Advances in poultry litter disposal technology: a review[J]. Bioresource Technology, 2002, 83:27-36.
- [5] DE VRIEZE J, ARENDS J B A, VERBEECK K, et al. Interfacing anaerobic digestion with (bio)electrochemical systems: potentials and challenges[J]. Water Research, 2018, 146:244-255.
- [6] WEI J, HAO X D, VAN LOOSDRECHT M C M, et al. Feasibility analysis of anaerobic digestion of excess sludge enhanced by iron: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 89:16-26.
- [7] YUN S N, ZHANG C, WANG Y, et al. Synergistic effects of Fe salts and composite additives on anaerobic digestion of dairy manure[J]. International Biodeterioration & Biodeg-

- radation,2019,136:82-90.
- [8] WANG P, CHEN X T, LIANG X F, et al. Effects of nanoscale zero-valent iron on the performance and the fate of antibiotic resistance genes during thermophilic and mesophilic anaerobic digestion of food waste [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 293: 122092.
- [9] HE R Z, PENG Z Y, LYU H H, et al. Synthesis and characterization of an iron-impregnated biochar for aqueous arsenic removal [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 612: 1177-1186.
- [10] LYU H H, TANG J C, HUANG Y, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 516-524.
- [11] YAN W W, ZHANG L, WIJAYA S M, et al. Unveiling the role of activated carbon on hydrolysis process in anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 296: 122366.
- [12] FENG H, QU G F, NING P, et al. The resource utilization of anaerobic fermentation residue [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2011, 11: 1092-1099.
- [13] 曹梦梦. 碳包覆 Fe/铁基复合材料的可控制备及应用 [D]. 深圳: 深圳大学, 2016.
- [14] TURLYNEKULY A, POGREBNJAK A D, SUKHODUB L F, et al. Synthesis, characterization, *in vitro* biocompatibility and antibacterial properties study of nanocomposite materials based on hydroxyapatite-biphasic ZnO micro- and nanoparticles embedded in Alginate matrix [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2019, 104: 109965.
- [15] LIN L N, QIU W W, WANG D, et al. Arsenic removal in aqueous solution by a novel Fe-Mn modified biochar composite: characterization and mechanism [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 144: 514-521.
- [16] 侯素珍, 田浩然, 黄超, 等. 氨基改性生物炭负载纳米零价铁去除水中 Cr(VI) [J]. *环境科学学报*, 2020, 40(11): 3931-3938.
- [17] WEN E G, YANG X, CHEN H B, et al. Iron-modified biochar and water management regime-induced changes in plant growth, enzyme activities, and phytoavailability of arsenic, cadmium and lead in a paddy soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124344.
- [18] LIEW R K, NAM W L, CHONG M Y, et al. Oil palm waste: an abundant and promising feedstock for microwave pyrolysis conversion into good quality biochar with potential multi-applications [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 115: 57-69.
- [19] 陶梦佳. 秸秆生物炭的制备改性及对水体中氮磷的吸附效能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [20] ZHANG L, LIM E Y, LOH K C, et al. Biochar enhanced thermophilic anaerobic digestion of food waste: focusing on biochar particle size, microbial community analysis and pilot-scale application [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 209: 112654.
- [21] YUAN T G, SHI X Y, SUN R, et al. Simultaneous addition of biochar and zero-valent iron to improve food waste anaerobic digestion [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 278: 123627.
- [22] BAEK G, KIM J, KIM J, et al. Role and potential of direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion [J]. *Energies*, 2018, 11(1): 107.
- [23] BARUA S, DHAR B R. Advances towards understanding and engineering direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244: 698-707.
- [24] ZHANG Y B, JING Y W, QUAN X, et al. A built-in zero valent iron anaerobic reactor to enhance treatment of azo dye wastewater [J]. *Water Science & Technology*, 2011, 63: 741-746.
- [25] SCHWARZENBACH R P, GSCHWEND P M, IMBODEN D M. An introduction to environmental organic chemicals [M]//*Environmental Organic Chemistry*. [S. l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2002: 13-54.
- [26] ZHANG Y B, FENG Y H, QUAN X. Zero-valent iron enhanced methanogenic activity in anaerobic digestion of waste activated sludge after heat and alkali pretreatment [J]. *Waste Management*, 2015, 38: 297-302.
- [27] WANG G J, LI Q, GAO X, et al. Synergetic promotion of syntrophic methane production from anaerobic digestion of complex organic wastes by biochar: performance and associated mechanisms [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250: 812-820.
- [28] KIZITO S, WU S B, KIRUI W K, et al. Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 505: 102-112.
- [29] PROCHAZKA J, DOLEJS P, MACA J, et al. Stability and inhibition of anaerobic processes caused by insufficiency or excess of ammonia nitrogen [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 93: 439-447.
- [30] 马文鹏, 任海伟, 许建, 等. 不同添加剂对青贮玉米秸秆厌氧消化产气特性的影响 [J]. *中国沼气*, 2020, 38(5): 9-16.
- [31] ZHAO S X, TA N, WANG X D. Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material [J]. *Energies*, 2017, 10(9): 1293.

(责任编辑 张淑艳)