陈广银,刘 旭,郑功勋,等.沼渣生物炭及其改性对粪秸厌氧发酵的影响 [J]. 中国环境科学, 2025,45(11):6189-6198.
Chen G Y, Liu X, Zheng G X, et al. Effects of digestate-derived biochar and its modification on anaerobic co-digestion of manure and straw [J]. China Environmental Science, 2025,45(11):6189-6198.

# 沼渣生物炭及其改性对秸粪厌氧发酵的影响

陈广银[1,2*],刘 旭[2],郑功勋[2],孙雨娟[2],葛广才[2] (1.安徽省水土污染治理与修复工程实验室,安徽 芜湖 241002；2.安徽师范大学生态与环境学院,安徽 芜湖 241002)

**摘要:** 为解决秸秆和畜禽粪便等农业废弃物的资源化问题,以猪粪和麦秸为原料,以猪粪麦秸厌氧发酵后的沼渣制作的生物炭及其改性为手段,研究生物炭添加对秸粪混合物厌氧发酵的影响.结果表明,添加沼渣生物炭在促进种间电子转移和为微生物提供更多附着位点方面有重要作用,其中添加秸粪比为 1:1,发酵系统含固率为 8%的沼渣热解制备的生物炭的产气效果最好,甲烷产量较未添加生物炭的对照组提升了 17.59%;利用尿素为氮源和纳米零价铁共改性以上生物炭,可大幅度提升生物炭比表面积和种间电子转移能力,其甲烷产量较对照组提升 41.03%.同时,沼渣生物炭添加后,相较一般生物炭更大的孔容可吸附沼液中的部分挥发性脂肪酸,进而平衡系统的酸碱性;添加生物炭后,最大可吸附沼液中 28.2%的铵态氮和 35.01%的硝态氮,进而减少系统铵抑制和有望调节系统不平衡的碳氮比.沼渣生物炭及其改性是解决厌氧发酵甲烷产率较低的有效方法.

**关键词:** 粪秸；沼渣生物炭；改性；纳米零价铁；厌氧发酵
**中图分类号:** X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2025)11-6189-10

**Effects of digestate-derived biochar and its modification on anaerobic co-digestion of manure and straw.** CHEN Guang-yin[1,2*], LIU Xu[2], ZHENG Gong-xun[2], SUN Yu-juan[2], GE Guang-cai[2] (1.Anhui Engineering Laboratory of Soil and Water Pollution Control and Remediation, Wuhu 241002, China；2.School of Ecology and Environment, Anhui Normal University, Wuhu 241002, China). *China Environmental Science,* 2025,45(11)：6189~6198

**Abstract:** To address the resource utilization of agricultural wastes such as straw and livestock and poultry manure, this study investigated the effects of biochar addition on anaerobic digestion of a straw-manure mixture, using pig manure and wheat straw as raw materials. The biochar was devrived from the digestate obtained after anaerobic digestion of pig manure and wheat straw and its modification forms. The results showed that the addition of digestate-derived biochar played an important role in promoting electron transfer between species and providing more attachment sites for microorganisms. Specifically, biochar hydrolyzed with a manure-to-straw ratio of 1:1 and a solid content of 8% in the digestion system yielded the best gas production performance, increasing methane production by 17.59% compared to the control group without biochar. Furthermore, co-modification of this biochar with urea (as a nitrogen source) and nano zero-valent iron greatly enhanced its specific surface area and electron transfer capacity, leading to a 41.03% increase in methane production compared to the control. Additionally, the larger pore volume of digestate-derived biochar allowed it to adsorb volatile fatty acids from the digestate, thereby balancing the acidity and alkalinity of the system. The biochar also adsorbed up to 28.2% of ammonium nitrogen and 35.01% of nitrate nitrogen from the digestate, mitigating ammonium inhibition and potentially rectifying an imbalanced carbon-to-nitrogen ratio in the system. In conclusion, digestate-derived biochar and its modification represent an effective strategy for enhancing methane yield in anaerobic digestion systems.

**Key words:** manure straw；digestate biochar；modification；nano ZVI；anaerobic digestion

我国作为全球畜禽养殖与农业种植规模最大的国家之一,每年产生约 38 亿 t 畜禽粪污和 9 亿 t 农作物秸秆[1].若这些农业废弃物得不到科学处置,将导致严重的环境污染问题.厌氧发酵产甲烷技术作为一种环境友好型生物处理方式,不仅能有效降低废弃物污染风险,还可实现碳资源的循环利用.从微生物学角度而言,该过程是由复杂菌群协同完成的生化反应:水解菌首先将大分子有机物分解为可溶性物质,随后产酸菌将其转化为挥发性脂肪酸,最终由产甲烷菌通过乙酸裂解和 CO 还原两条主要途径生成 $CH_4$ 和 $CO_2$[2].

厌氧消化技术在应用中存在一些问题,如种间电子转移速率较慢,发酵底物结构复杂、发酵启动时间长、发酵系统易酸化、甲烷产率低、铵氮抑制等.水解过程是影响启动时间和甲烷产率的主要阶段,

**收稿日期:** 2025-03-01
**基金项目:** 安徽高校协同创新项目(GXXT-2019-010)
* 责任作者, 副教授, 2016073@ahnu.edu.cn

发酵物外层的木质素和半纤维素不易分解,阻碍着微生物对纤维素的利用,导致系统产气低等问题[3-4].预处理是破坏木质纤维结构、提高生物转化效率的有效手段,预处理分为物理预处理、化学预处理、生物预处理和联合预处理.例如,对秸秆进行氨化处理、碱化处理等,可以打开多糖与木质素之间的醚键,分解纤维素和半纤维素;超声预处理可以将甲烷产率从285mL/g VS提高到324mL/g VS [5].碱水热预处理在碱性条件下利用高温水处理生物质,可以有效地破坏木质素和纤维素之间的结合,提高生物质的降解率[6].

在发酵过程中易发生系统酸化和铵氮抑制等现象,过酸和铵氮浓度过高都会对微生物活性造成影响.生物炭是一类由生物质在厌氧条件下热解制成的碳质材料,其性质稳定,具有高度多孔的结构和较大的比表面积,这些性质能解决厌氧发酵过程中存在的酸化和铵抑制等问题.种间电子转移速率是影响厌氧发酵产甲烷效率的主要因素,而生物炭的导电性对种间电子转移速率提升有着重要作用.添加生物炭对厌氧发酵产甲烷有着积极影响,在为微生物提供附着位点和微量元素、改善发酵环境、促进有机物水解、提高甲烷产生菌活性、减少抑制物的影响、促进微生物群落多样性、提高发酵速率等方面有着良好前景[7-9].生物炭改性是增强生物炭性能的有效方式,利用物理、化学和生物方法对生物炭进行处理,可缩短发酵延滞期[10]、增加生物炭的营养元素含量[11]、增强含氧官能团和增大孔结构[12]、改变其电子分布和增强其吸附能力[13],进一步增强生物炭对厌氧发酵中甲烷产率的提升效果[14].目前,关于一般生物炭对厌氧发酵的影响的研究较多,对沼渣热解制备生物炭的研究较少,而发酵后的沼渣相比未发酵的材料有着更大的比表面积,生物炭改性后可具有更强的促进种间电子转移的能力,热解制备的生物炭有着良好的利用前景.添加负载零价铁的生物炭在厌氧发酵中可提升 26.87%的产气量和16.22%的甲烷含量[15].因此,研究沼渣热解制备生物炭对厌氧发酵的影响有着一定意义.

本文以猪粪和麦秸混合物发酵后的沼渣制备生物炭以及生物炭改性,以猪粪麦秸混合物为厌氧发酵底物,研究生物炭及其改性对秸粪混合物厌氧发酵产甲烷的影响,分析了发酵过程中 pH 值、EC、盐度、铵态氮和腐殖酸等指标的变化,以期为沼渣资源化利用和进一步提高原料产气量提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

试验所用麦秸采自安徽省阜阳市阜南县周边农田,风干后于干燥避光条件下储存,使用时将其剪切为 2~4cm;所用猪粪取自安徽省芜湖市湾沚区某规模养猪场,取回后去除毛发、石子,于−18℃条件下储存;接种物为实验室自留的以猪粪秸秆厌氧发酵后的沼液,实验前以猪粪为底物驯化至产气稳定,停留 5~7d 后用于实验.试验材料相关指标如表 1.

**表 1 试验材料相关指标**

Table 1 Relevant parameters of the experimental materials

| 指标 | 猪粪 | 麦秸 | 接种物 |
|---|---|---|---|
| TS(%) | 16.08±0.47 | 89.30±0.19 | 2.62±0.05 |
| VS/ TS(%) | 93.78±0.04 | 91.60±0.82 | 55.57±0.13 |
| pH 值 | 6.42±0.04 | 5.92±0.04 | 7.31±0.02 |
| TN(%) | 2.40±0.11 | 1.21±0.86 | — |
| 有机质(%) | 70.06±3.46 | 77.70±3.00 | — |

### 1.2 试验装置与试验方法

**1.2.1 试验装置** 发酵装置由发酵瓶、集气瓶和接水瓶组成,其中发酵瓶置于中温(38±1)℃水浴锅中[16].3 个瓶子皆为容积为 1L 的玻璃瓶,中间以橡胶管和玻璃管连接.厌氧发酵在发酵瓶中进行,瓶口用橡胶塞密封,没入液面以下三分之二的橡胶管作取样用,液面以上的短管用于沼气的传输,取气体测量甲烷浓度的位置在发酵瓶和集气瓶中间的止水夹处.发酵产生的沼气通过短管进入集气瓶,集气瓶中的清水在压力作用下进入接水瓶,利用量筒测量接水瓶中水的体积确定沼气产量.发酵瓶按照试验方案装入试验原料后,以99%的$N_2$冲洗2min,密封发酵瓶后开始运行.每个处理 3 个平行,取平均值进行分析.

**1.2.2 试验方案** 以猪粪和麦秸为原料,厌氧发酵含固率分别为 4%、6%、8%,猪粪和麦秸干物质比例为 1:1、1:3、3:1,共 9 组不同类型进行发酵,根据添加生物炭的处理不同,以含固率百分号前的数字为第一个数字、粪秸比例为后两位数字,分别命名为411、413、431、611、613、631、811、813、831,以未加生物炭的处理作对照.发酵至系统几乎不产

气后,将以上沼渣烘干后过 60 目筛,在 500℃厌氧条件下热解 2h 制备生物炭,后将其添加到同一发酵系统内,生物炭添加量为发酵物干物质的 8%.

1.2.3　添加不同改性生物炭对厌氧发酵的影响　以试验 1.2.2 获得的对甲烷产气量最好的生物炭为原料,共设七种改性生物炭,分别为以 N 元素改变生物炭电子分布和共轭结构的 C−N[17]、以 $Fe^{2+}$ 增加生物炭磁性吸附能力的 C−$Fe^{2+}$[18]、以 $nFe^0$ 增加生物炭比表面积的 C−$nFe^0$[19-20]、$Fe^{2+}$和 $nFe^0$ 共改性的 C−0.5$Fe^{2+}$、N 和 $Fe^{2+}$共改性的 C−N−$Fe^{2+}$、N 和 $nFe^0$ 共改性的 C−N−$nFe^0$、N 和 $Fe^{2+}$及 $nFe^0$ 共改性的 C−N−0.5$Fe^{2+}$,加上未改性的生物炭 C,共探究 C、C−N、C−$Fe^{2+}$、C−$nFe^0$、C−0.5$Fe^{2+}$、C−N−$Fe^{2+}$、C−N−$nFe^0$、C−N−0.5$Fe^{2+}$八种不同生物炭对厌氧发酵的影响.N 改性以尿素作氮源对沼渣进行改性,设计 N 和 C 质量相同,将沼渣置于尿素溶液中磁力搅拌 8h;$Fe^{2+}$改性以 $FeSO_4·7H_2O$ 作铁源对生物炭进行改性,设计 C 和 Fe 质量相同,即将生物炭置于 $FeSO_4·7H_2O$ 溶液中磁力搅拌 8h;$nFe^0$ 改性是在 $Fe^{2+}$ 改性的基础上,利用 $NaBH_4$ 将 $Fe^{2+}$还原为 $nFe^0$.生物炭添加量为发酵物干物质的 8%,以不加生物炭的组别作对照.

### 1.3　测定指标与方法

干物质(TS)和挥发性固体(VS)利用差重法计算,TS 于烘箱 105℃条件下烘 24h 后称重计算,VS 于马弗炉 550℃条件下灼烧 4h 后称重测定;日产气量通过排水法计算,甲烷浓度和挥发性脂肪酸(Volatile fatty acids,VFAs)利用气相色谱仪(GC5890,南京科捷,中国)进行测定;液体 pH 值利用 pH 计(pHS−3C,上海雷磁,中国)直接测定,固体 pH 值在固水比为 1:10 的条件下测定;凯氏氮采用硫酸−过氧化氢消解,凯式定氮法(HJ 717−2014)测定,硝态氮采用紫外分光光度法(HJ/T 346−2007)测定,总氮为凯氏氮和硝态氮之和,氨氮采用纳氏试剂法(HJ 535−2009)测定;生物炭比表面积、孔容与孔径采用全自动比表面积及孔径分析仪(ASAP2460,Micromeritics,美国)测定;微观结构使用电子扫描显微镜(MIRA3,Tescan,捷克)扫描;生物炭 N 含量采用有机元素分析仪(Vario micro cube,Elementar,德国)测定;生物炭 Fe 含量采用电感耦合等离子体发射光谱仪(Agilent 5110,Agilent,美国)测定.

### 1.4　数据处理与分析

实验数据采用 Excel 2019 处理,绘图采用 Origin 2024 绘制,采用 SPSS 27.0 对实验数据进行方差统计分析($P$<0.05).

## 2　结果与分析

### 2.1　沼渣生物炭及其改性对秸粪厌氧发酵产沼气的影响

添加沼渣制作的生物炭和改性生物炭日产气量的变化见图 1.可以看出,添加生物炭的不同处理日产气量接近,皆大于未添加生物炭的对照组,所有处理均在第 5d 达到最大值,最大沼气日产量相较对照组分别提高 200~300mL,之后快速下降,13d 后缓慢下降至试验结束.添加生物炭的组别沼气日产量在第 8d 开始低于对照组,并相较对照组提前达到不产气,表明添加生物炭可以减少厌氧发酵所需要的时间.对各处理累计产气量结果分析,各处理产气量差异不大,到发酵第 7d 后产气量出现稍许差异,到试验结束时产气最大的 813 (207.08mL/g)与产气最小的对照(190.35mL/g)产气仅相差 16.73mL/g,表明沼渣制作的生物炭对沼气生产的影响有限.

图 1(b)为添加改性沼渣生物炭后系统发酵的日产气量变化趋势.添加改性生物炭对产气量有较为明显的提升,所有处理皆在第 4d 达到峰值,添加改性生物炭的处理峰值较对照组提高 400~700mL 左右,且在第 9d 前,添加改性生物炭的处理日产气量大于对照组,而 9d 后日产气量皆小于对照组,故推测添加生物炭改性能够缩短发酵物滞留时间,在提升产气率的同时提升发酵效率,减少发酵所需时间.从各处理累计产气量的结果来看,各处理产气量随着试验进行产气量随之扩大,且添加改性生物炭的处理始终大于对照.到试验结束时,对照、C、C−N、C−$Fe^{2+}$、C−N−$Fe^{2+}$、C−0.5$Fe^{2+}$、C−N−0.5$Fe^{2+}$、C−nFe0 和 C−N−nFe0 处理的累积产气量分别为 180.29、189.98、193.77、196.96、206.94、203.23、214.21、206.65 和 211.82mL/g,产气最高的 C−N−0.5$Fe^{2+}$(214.21mL/g)较产气最低的对照(180.29mL/g)高出 33.92mL/g,效果较为明显,远大于未改性生物炭,表明添加生物炭改性的效果大于生物炭.

表 2 是添加沼渣生物炭和改性生物炭对产气的相关指标.从左边处理组可以观察到,添加生物炭的

处理较对照组甲烷产量提升了 8.59~19.19mL/g,甲烷体积分数提升 0.98%~5.81%.从甲烷提升率来看,所有处理均高于对照,最低的 831 较对照高 7.88%,最高的 811 比对照高 17.61%,优于刘梦谣[21]等在 300、400、500、600、700℃条件下热解的沼渣生物炭添加相较对照组的甲烷提升率,同时优于陈香全[22]在 500℃热解沼渣生物炭条件下不同生物炭添加量相较对照组的甲烷提升率,表明添加该沼渣生物炭对提高秸粪厌氧发酵产甲烷有较好效果.对 811 的沼渣生物炭经过各种处理后加入 3:1 的秸粪混合物进行厌氧发酵,从右边处理组可以看出,添加生物炭改性的处理较对照组甲烷产量提升 15.91~37.58mL/g,甲烷体积分数提升 5.20%~10.19%.从甲烷提升率来看,所有处理均高于对照,最低的 C 处理比对照高 17.33%,最高的 C−N−nFe$^0$ 比对照高 40.94%,高于甘蔗渣生物炭负载 nFe$^0$ 对厌氧发酵产甲烷 36.88%的提升率[10],表明添加沼渣生物炭改性对提高秸粪厌氧发酵产甲烷有很好的效果.金宝丹等[23]研究表明,nFe$^0$ 改性生物炭能够显著促进剩余污泥厌氧发酵的水解性能.C 组甲烷产量相较于对照组提升了 17.61%,811 组的甲烷产量相较对照组提升了 17.59%,两次试验添加生物炭的处理相较于对照组的甲烷提升率几乎一致,表明添加生物炭对厌氧发酵甲烷产率的提升存在稳定性.

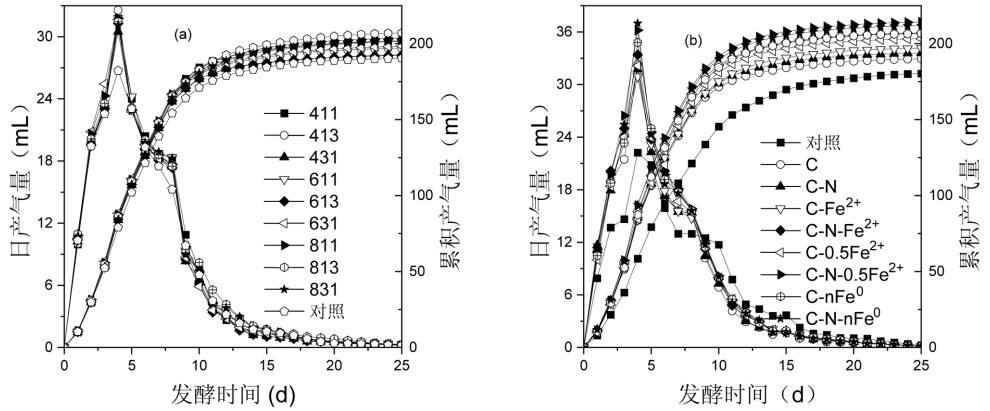



图 1 添加沼渣制作的生物炭(a)和改性生物炭(b)日产气量的变化

Fig.1 Variation in daily biogas production with the addition of biochar derived from digestate (a) and modified biochar (b)

氮元素是产甲烷菌生长所必需的营养元素,其可改变生物炭的表面电子分布和共轭结构,负载氮的生物炭同时能够提供产甲烷菌所需的氮元素,促进其生长活性,提高甲烷产量[12];Fe$^{2+}$改性生物炭可增加生物炭的磁性官能团,增强生物炭的磁性吸附能力[14];生物炭负载 nFe$^0$ 可增强生物炭促进种间电子转移的能力和大幅度增加生物炭的比表面积[10].单一的负载以上三种物质,甲烷产率相对于 C 组的提升均不太明显.在三种物质对生物炭共改性后,共改性的效果优于单一改性的叠加效果.通过表 2 中各组甲烷提升率的简单计算,N、Fe 共改性组相较对照组的甲烷提升率最低(C−N−Fe$^{2+}$)为 C 组的 181.81%,最高(C−N−nFe$^0$)为 C 组的 236.21%,相较对照组的提升率高出一倍多.因此,多种物质共改性是增强生物炭提升厌氧发酵甲烷产率的有效措施.

**表 2 添加沼渣生物炭和改性生物炭对产气的相关指标**

Table 2 Relevant parameters of gas production with the addition of digestate−derived biochar and modified biochar

| 处理组 | 添加沼渣生物炭 | | |
|---|---|---|---|
| | TS 产甲烷量(mL) | 甲烷体积分数(%) | 甲烷提升率(%) |
| 411 | 127.27 | 62.46 | 16.78 |
| 413 | 120.36 | 61.08 | 10.44 |
| 431 | 119.19 | 61.86 | 9.37 |
| 611 | 125.63 | 62.35 | 15.28 |
| 613 | 117.96 | 61.32 | 8.24 |
| 631 | 123.27 | 62.10 | 13.11 |
| 811 | 128.17 | 63.07 | 17.61 |
| 813 | 125.32 | 60.49 | 14.99 |
| 831 | 117.57 | 58.24 | 7.88 |
| 对照 | 108.98 | 57.26 | |
| C | 107.71 | 56.75 | 17.37 |
| C−N | 109.70 | 56.65 | 19.52 |
| C−Fe$^{2+}$ | 110.52 | 56.16 | 20.43 |
| C−N−Fe$^{2+}$ | 120.83 | 58.39 | 31.58 |
| C−0.5Fe$^{2+}$ | 116.21 | 57.20 | 26.57 |
| C−N−0.5Fe$^{2+}$ | 124.19 | 58.02 | 35.31 |
| C−nFe$^0$ | 116.72 | 56.51 | 27.16 |
| C−N−nFe$^0$ | 129.38 | 61.15 | 41.03 |
| 对照 | 91.80 | 50.96 | |

## 2.2　生物炭指标

为探究沼渣生物炭对厌氧发酵产甲烷的影响,对部分生物炭的主要元素含量、负载的氮铁含量、扫描电镜、比表面积和孔径大小进行分析.

首先对沼渣生物炭进行分析,其中沼渣生物炭的孔容为 0.0598~0.2244cm$^3$/g(表 3),优于其他研究中玉米秸秆和鸡粪热解所制备生物炭的孔容[24]未改性沼渣生物炭孔径为 12.84~15.94nm,优于市售秸秆生物炭 2.38nm 的孔径[25].生物炭更大的孔径和孔容能够吸附更多有机物,如挥发性脂肪酸和氨氮,减少产气抑制,更多吸附位点促进微生物附着,从而提升甲烷产量和系统稳定性[26],同时更大的孔径有助于反应物在空隙内扩散,减少传质阻力,提高反应速率[27].有研究证实,与直接从原始生物质制备的生物炭相比,由固体沼渣制备的生物炭在 pH 值改善、阳离子交换能力和吸附效果方面表现出更加优异的性能[28].

**表 3　生物炭相关指标**

Table 3　Relevant parameters of the biochar

| 生物炭指标 | C | C−N | C−N−$Fe^{2+}$ | C−N−$nFe^0$ |
|---|---|---|---|---|
| 比表面积($m^2$/g) | 15.01 | 15.61 | 17.82 | 69.97 |
| 孔容($cm^3$/g) | 0.0598 | 0.0610 | 0.0655 | 0.2244 |
| 孔径(nm) | 15.94 | 15.30 | 14.70 | 12.84 |
| Fe(%) | | 1.18 | 4.19 | |
| N(%) | 2.06 | 5.10 | | |
| C(%) | 37.73 | 37.96 | | |
| H(%) | 1.87 | 1.96 | | |
| S(%) | 0.50 | 0.44 | | |

对 C、C−N、C−N−$Fe^{2+}$、C−N−$nFe^0$ 四种生物炭的比表面积、孔容和孔径进行分析(表 3),研究发现 C−N 和 C−N−$Fe^{2+}$相较 C 的比表面积和孔容提升不多,比表面积仅提升 4.001%和 18.76%,孔容仅提升 2.03%和 9.56%,同时孔径下降了 4%和 7.75%.可能的原因是生物炭负载 N 和 $Fe^{2+}$增加生物炭的表面活性位点和增强生物炭的磁性吸附能力,故对比表面积和孔容的提升较小.同时,因为元素的负载,部分孔径被负载元素占据,孔径变小.$nFe^0$ 本身特性便是具有较大的比表面积和还原性[29],故 C−N−$nFe^0$ 的比表面积和孔容都大幅度提升,其中 C−N−$nFe^0$ 比表面积提升 366.26%,孔容提升 275.29%,而孔径下降 19.46%.若在发酵系统内单独投加 $nFe^0$,$nFe^0$ 很容易聚集成团,利用生物炭负载 $nFe^0$ 便可减少其聚集.

对 C−N−$Fe^{2+}$和 C−N 组的 Fe 含量进行测定,C−N 的 Fe 含量仅为 1.1805%,C−N−$Fe^{2+}$的 Fe 含量提高到 4.1942%,相较 C−N 提升了 255.29%,进一步提升生物炭对厌氧发酵的种间电子转移效果.对 C 和 C−N 组的 N 含量进行测定,结果显示,C 的 N 含量为 2.06%,C−N 的 N 含量为 5.10%,相较 C 组提升了 147.57%.因此,生物炭对 N、Fe 的负载都有一定效果.另对 C 和 C−N 组的 C、H、S 元素进行分析,结果显示,两者 C 含量几乎相同,C−N 组 H 含量较 C 组提升 4.60%,S 含量较 C 组减少 11.72%.N 改性的原料为尿素,尿素改性生物炭几乎不会改变 C 的含量,H 含量增加可能是因为尿素中含有的 H 元素一部分负载到生物炭上,而 S 含量减少的原因可能是尿素改性生物炭的过程中,N 元素将生物炭上的 S 元素替换的结果.

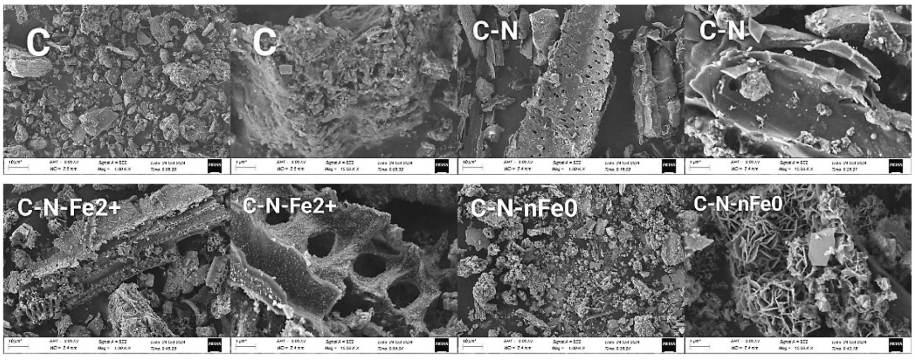



图 2　四种生物炭 SEM 图

Fig.2　SEM images of the four types of biochar

由图 2 左列图像可以看出,生物炭颗粒大小不均匀,结构多样且表面粗糙.大小不一的原因是发酵

原料为猪粪和麦秸的混合物,发酵后的沼渣虽已过60 目筛,但由于猪粪和麦秸结构的不同,依然无法统一沼渣的粒径;同样,麦秸和猪粪发酵后沼渣的结构差异导致热解制备的生物炭彼此结构不同,性能便产生了差异;生物炭的表面较为粗糙,其原因在于发酵后的沼渣表面易分解的物质被微生物利用从而发生破碎,增加了生物炭的比表面积和孔隙度.厌氧发酵过程中添加不同粒径和结构、不同粗糙程度的生物炭,对甲烷产率的提升有积极影响.对右列图像进行分析,可以观察到生物炭表面有着明显的孔状结构,这是因为生物炭吸附VFAs和氮素的主要场所,同时也为微生物提供了更多的附着空间.在C−N−$nFe^0$ 的表面,布满了如半开放花朵的微孔状结构,这应是负载在生物炭表面的 $nFe^0$,如此密集的微孔结构也对该改性生物炭的比表面积大幅度提升做出了解释,同时这也对提升厌氧发酵种间电子转移速率起到重要作用.通过SEM图可知,混合沼渣生物炭具有更加复杂的结构和更明显的孔径,$nFe^0$ 改性可明显增大生物炭的比表面积,这些特性皆能增强生物炭在厌氧发酵中的效果.

### 2.3 沼渣生物炭及其改性对发酵过程中pH值的影响

添加沼渣生物炭及其改性对厌氧发酵过程中pH值的变化见图4.从图中可发现所有处理pH值均为先下降,2~5d后迅速上升,最后趋于平稳的趋势,这符合厌氧发酵 pH 值变化的一般规律.pH 值降低主要是因为发酵前期有机质不断被分解,酸性物质不断累积所导致,同时这也与发酵前几日产气量不断上升相对应.对照组的 pH 值基本均小于其它处理,这一情况说明添加生物炭能够对沼液中的酸性物质起到吸附作用.比较添加沼渣生物炭的图 3(a)和添加改性生物炭的图 3(b),观察到图 3(a)组的 pH 在第 2d 最低值整体小于图 3(b),说明改性生物炭能够加速系统对沼液中酸性物质的利用,减少厌氧发酵过程中有机酸的停滞时间,减少厌氧发酵所需时间.

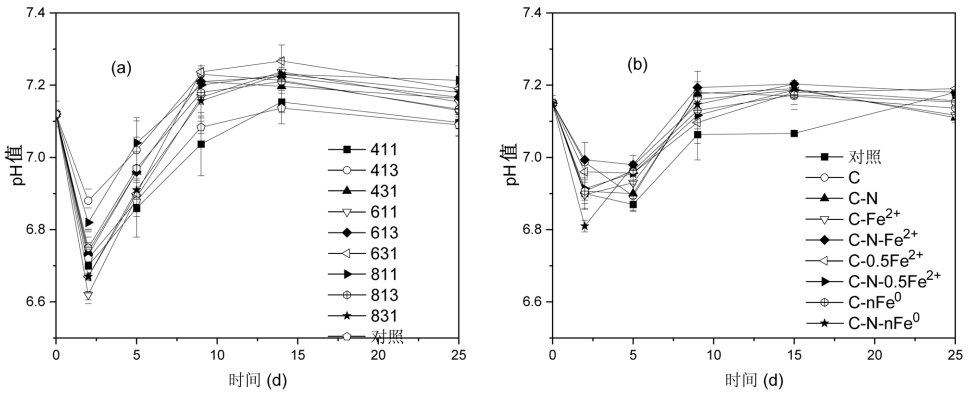



图 3 添加沼渣生物炭(a)和改性生物炭(b)发酵过程中 pH 值的变化

Fig.3 Variation in pH values during digestion with the addition of digestate−derived biochar (a) and modified biochar (b)

### 2.4 沼渣生物炭及其改性对发酵液VFAs的影响

VFAs 是厌氧产甲烷的重要中间产物,产酸菌将有机质分解为VFAs,产甲烷菌后将VFAs分解为甲烷,故 VFAs 浓度对甲烷产量存在较大影响.由图4可知,添加生物炭和改性生物炭对发酵液中VFAs含量的影响均为先上升后下降,可能原因为发酵前期系统内的产酸菌将有机质大量分解为有机酸,VFAs浓度大幅度上升,之后大量的VFAs被产甲烷菌利用,浓度开始降低,这一变化趋势符合 pH 的变化规律.VFAs 浓度上升 pH 值开始下降,VFAs 浓度下降时 pH 值开始上升.所有处理 VFAs 皆在第2d 达到峰值,这与其发酵产气高峰期均在 2~5d 相对应.除个别处理的个别时间点外,对照组的 VFAs 含量均大于生物炭组,这与 pH 值的变化规律基本吻合.VFAs 是影响发酵液 pH 值大小的主要物质,一般情况下,VFAs 含量越大,pH 值越低.添加生物炭后,其表面的碱性位点可为发酵系统提供缓冲能力,保证发酵细菌能在合适的环境中生长繁衍和工作.生物炭较大的比表面积和丰富的孔隙度可对VFAs 进行吸附,后储存在孔径内或直接被附着在孔径内的微生物所利用.冯晶等[23]的研究表明,生物炭可通过提升系统缓冲能力、增强微生物载体作用和强化电子传递来强化厌氧发酵.对比图 4(a)和图 4(b),在第 2、5、9d 这三个取样点,添加改性生物

炭的组 VFAs 整体浓度小于添加沼渣生物炭的组别,在第 2d 和第 9d 尤为明显,说明改性生物炭能够加速微生物对 VFAs 的利用,这在缩短厌氧发酵时间方面具有明显效果.

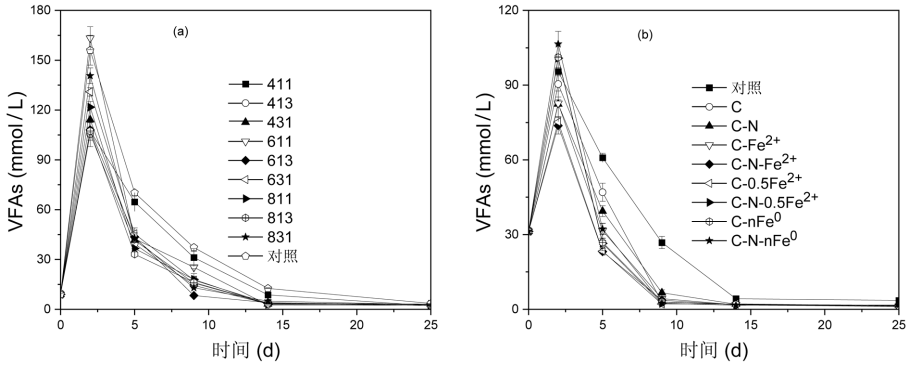



图 4　添加沼渣生物炭(a)和改性生物炭(b)沼液 VFAs 的变化

Fig.4　Variation in VFAs in the digestate with the addition of digestate−derived biochar (a) and modified biochar (b)

### 2.5　添加沼渣生物炭及其改性对厌氧发酵过程中氮素含量的影响

氮素是厌氧发酵产甲烷过程中微生物生长代谢的基本元素之一,是细胞合成蛋白质、核酸及其他生命大分子的必需元素.对添加沼渣生物炭的发酵液上清液中的铵态氮、硝酸盐氮和总氮进行测定.从图 5 可知,三类氮素均呈先上升后下降的趋势,其中,铵态氮和总氮在第 2d 达到最大值,硝酸盐氮在第 5d 达到最大值.上清液中溶解性总氮主要由溶解性有机氮、铵态氮和硝态氮组成,从铵态氮、硝酸盐氮和总氮不同时间点的含量可以看出,溶解性总氮主要由铵态氮和硝酸盐氮组成,有机氮含量很低,基本被分解为铵态氮和硝酸盐氮等无机氮.铵态氮在第 2d 达到最大值,可知在两天的浸泡中,发酵物内的铵态氮几乎已全部溶解在沼液中;第 2~5d 后,铵态氮含量开始缓慢下降,逐渐转化为其他含氮物质.硝酸盐氮在第 5d 达到最大值,后缓慢下降,其下降原因可能是在厌氧条件下,反硝化细菌将硝态氮转化为氮气挥发[30].总氮在第 2d 达到最大,在 2~5d 缓慢下降,在这个过程中,硝酸盐氮增加,铵态氮减少,但硝酸盐氮的增量大于铵态氮的减少量.因此,分析在厌氧条件下,溶液中的有机氮转化为铵态氮,铵态氮被转化为氨气或发生厌氧氨氧化被转化为氮气挥发[31],故推测在 2~5d 时,铵态氮的减少量要高于检测出的差值.5d 后,铵态氮、硝酸盐氮和总氮全部开始下降,主要的降低方式为发酵液内的细菌利用、转化为氨气,通过反硝化和厌氧氨氧化转化为氮气等.

添加改性生物炭对厌氧发酵过程中的总氮、铵态氮和硝态氮进行分析(图 6),三种氮皆呈先上升后下降的趋势,其中铵态氮、总氮和硝态氮分别在第 2d、5d、9d 达到峰值,总氮达到峰值的时间在铵态氮和硝态氮之间,这一现象符合铵态氮和硝酸盐氮是总氮重要组成部分的事实.随着发酵的进行,发酵物中氮素不断进入沼液中,而在发酵前期,微生物对氮素的利用速率小于析出速率,氮素得以累积.之后随着微生物的愈加活跃和不断繁殖,沼液中氮素一部分被利用,以及在厌氧条件下发生的反硝化和厌氧氨氧化等反应,部分铵态氮和硝酸盐氮以氨气和氮气的形式挥发,发酵物中析出氮素的速率小于氮素损失的速率,沼液中氮素含量随之下降.

观察两种发酵添加物的氮素含量,除 0d 外,对照组氮素含量几乎都高于添加生物炭的处理,可知生物炭对铵态氮、硝酸盐氮和总氮有一定的吸附效果.铵态氮浓度过高会对厌氧发酵造成抑制,添加沼渣生物炭后,最多吸附沼液中 28.2%的铵态氮,该实验每个发酵装置有效容积为 800mL,对照组铵态氮浓度约为 400mg/L,生物炭添加量为 48g 干物质的 8%,即沼渣生物炭对铵态氮的最大吸附量约为 23.5mg/g,而玉米秸秆炭、芦苇炭以及稻壳炭等一般生物炭对铵态氮的最大吸附量分别为 3.93,1.49,2.04mg/g[32-34],沼渣生物炭对铵态氮的吸附效果远大于一般生物炭,故添加沼渣生物炭是缓解厌氧发酵过程中铵抑制的有效手段.董钦[35]研究表明,添加沼渣生物

炭可富集利于系统稳定性的微生物菌群,缓解厌氧消化系统中的铵抑制.对添加改性生物炭的试验,除0d外,在2、5、9、14、25d这五个取样日,生物炭对硝态氮的最大吸附率分别为 33.10%、26.83%、32.33%、35.01%、34.42%,吸附效果显著.因此,在低碳氮比的发酵系统中,添加生物炭可吸附沼液中的氮素,进而可能在为厌氧发酵提供适宜的碳氮比方面有一定前景.

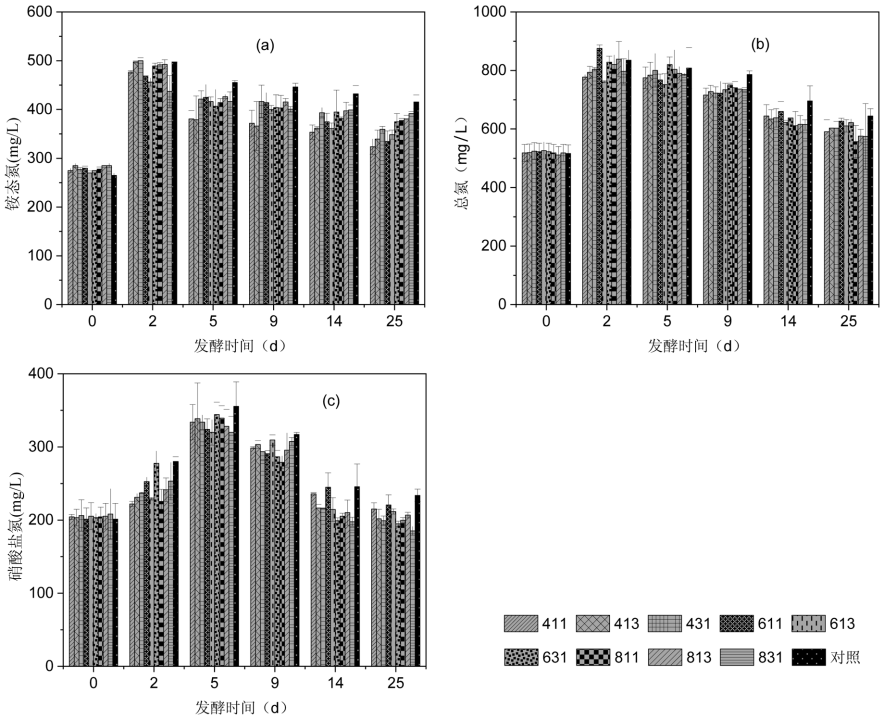



图 5 添加沼渣生物炭的氮素含量变化

Fig.5 Variation in nitrogen content with the addition of digestate-derived biochar

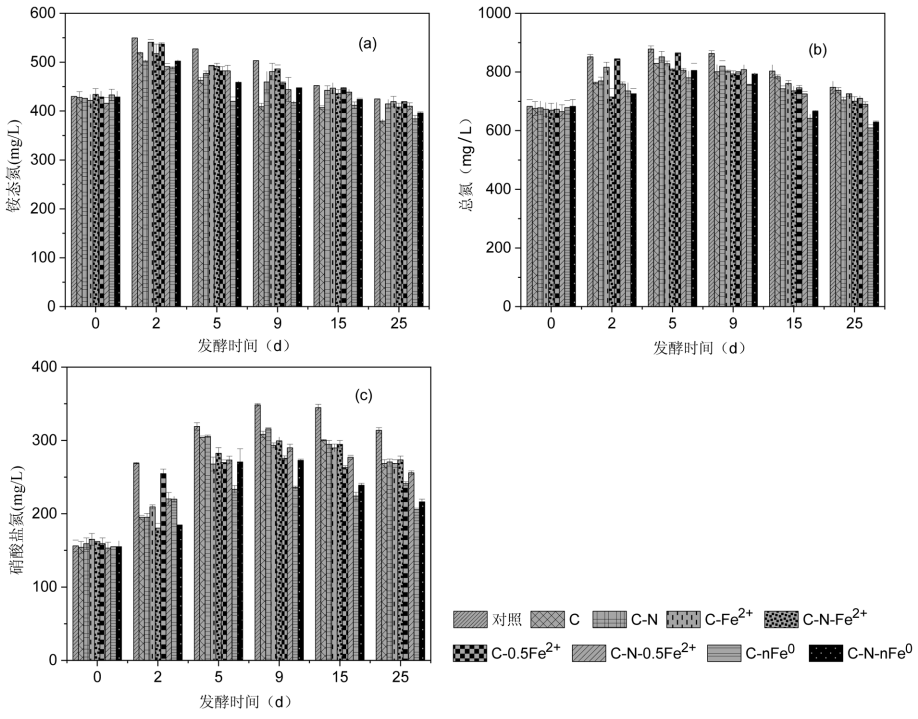



图 6 添加生物炭改性厌氧发酵过程氮素含量的变化

Fig.6 Variation in nitrogen content during anaerobic digestion with the addition of modified biochar

## 3　结论

3.1　在厌氧发酵产甲烷系统中添加沼渣生物炭和改性生物炭,可为微生物提供更多附着位点,其中甲烷提升率最优的处理是 811 和 C−N−$nFe^0$,相较未添加生物炭的处理,其单位 TS 甲烷产量分别提升 17.59%和 41.03%.

3.2　$nFe^0$ 拥有极大的比表面积,利用 $nFe^0$ 改性生物炭不仅可防止其自身凝聚,且相较一般生物炭可大幅度提升比表面积,$nFe^0$ 还可参与种间电子传递,且其和 N 共同改性生物炭可大幅度提升系统甲烷产量.

3.3　沼渣生物炭其孔径和孔容优于一般生物炭,添加沼渣生物炭可以吸附沼液中更多的 VFAs,平衡系统 pH,维持微生物适宜生长的环境,加速 VFAs 的分解,提升甲烷产量和缩短发酵时间.

3.4　生物炭可吸附沼液中的氮素,沼渣生物炭最多吸附发酵液中 28.2%的铵态氮,缓解发酵系统铵抑制,效果优于许多一般生物炭,改性生物炭最多可吸附 35.01%的硝态氮,进而可能对调节发酵系统的碳氮比起到一定效果.

**参考文献：**


[1] 中国统计局.中国统计年鉴 [M]. 北京:中国统计出版社, 2023.
National Bureau of Statistics of China. China statistical yearbook [M]. Beijing: China Statistics Press, 2023.

[2] Appels L, Baeyens J, Degreve J, et al. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste−activated sludge[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2008,34(6):755−781.

[3] Ramos C, Buitron G, Moreno−Andrade I, et al. Effect of the initial total solids concentration and initial pH on the bio−hydrogen production from cafeteria food waste [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012,37(18):13288−13295.

[4] Vavilin V A, Rytov S V, Lokshina L Y. A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter [J]. Bioresource Technology, 1996,56(2/3):229−237.

[5] 徐一雯,蒋建国,刘　诺,等.预处理对厨余垃圾等有机废弃物联合厌氧发酵的影响 [J]. 清华大学学报(自然科学版), 2019,59(7):558−566.
Xu Y W, Jiang J G, Liu N, et al. Effects of pretreatments on anaerobic co−digestion of kitchen waste and other organic wastes [J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 2019,59(7):558−566.

[6] 李　倩.联合预处理方法对玉米秸秆厌氧消化产气的影响研究进展 [J]. 林业与环境科学, 2019,35(6):105−111.
Li Q. Advances in research on effects of combined pretreatment methods on anaerobic digestion and gas production of zea mays stover [J]. Forestry and Environmental Science, 2019,35(6):105−111.

[7] 沈如梦,蔡凡凡,宋　超,等.生物炭对厌氧消化强化作用的研究进展 [J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2022,49(6):1−13.
Shen R M, Cai F f, Song C, et al. Research progress in biochar−enhanced anaerobic digestion [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2022,49(6):1−13.

[8] Amin R F.生物预处理提高生厌氧消化产甲烷的研究 [D]. 北京:北京化工大学, 2020.
Amin R F. Microbial pretreatment of biomass for improving biomethane production via anaerobic digestion [D]. Beijing: Chemical Engineering and Technology, 2020.

[9] 荆　勇,冯　晶,赵立欣,等.木屑生物炭对秸秆和牛粪厌氧发酵产甲烷性能的影响 [J]. 环境工程, 2021,39(1):154−160.
Jin Y, Feng J, Zhao L X, et al. Effect of sawdust biochar on anaerobic fermentation of straw and cow manure for methane production [J]. Environmental Engineering, 2021,39(1):154−160.

[10] 王欣姿,王　攀,杨鑫玉,等.生物炭负载纳米零价铁对厨余垃圾厌氧发酵性能的影响 [J]. 环境工程, 2023,41(8):154−161.
Wang X Z, Wang P, Yang X Y, et al. Effect of biochar−nzvi on performance of food waste anaerobic digestion [J]. Environmental Engineering, 2023,41(8):154−161.

[11] Neubeck A, Sjöberg S, Price A, et al. Effect of nickel levels on hydrogen partial pressure and methane production in methanogens [J]. PLos One, 2016,11(12):168357.

[12] Fan Q B, Shao Z J, Guo X H, et al. Effects of Fe–N co−modified biochar on methanogenesis performance, microbial community, and metabolic pathway during anaerobic co−digestion of alternanthera philoxeroides and cow manure [J]. Journal of Environmental Management, 2024,351:120006.

[13] 刘鸿浩.生物炭改性吸附材料的制备及吸附性能的研究 [D]. 青岛:青岛科技大学, 2022.
Liu H H. Research on preparation and adsorption performance of biochar modified adsorption material [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2022.

[14] Deng Y, Xia J, Zhao R, et al. Modified biochar promotes the direct interspecies electron transfer between iron−reducing bacteria and methanogens in high organic loading co−digestion [J]. Bioresource Technology, 2021,342:126030.

[15] 杨紫薇,岳正波,鲍福星,等.基于沼渣的生物炭负载零价铁强化牛粪厌氧产甲烷研究 [J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2023,46(11):1516−1523.
Yang Z W, Yue Z B, Bao F X, et al. Zero−valent iron modified biochar based on biogas residue enhances anaerobic digestion of cow manure [J]. Journal of Hefei University of Technology: Natural Science, 2023, 46(11):1516−1523.

[16] 李金平,汪雅茹,Vojislav Novakovic,等.尾菜批式中温发酵和高温发酵过程对比试验研究 [J]. 中国沼气, 2024,42(5):23−29.
Li J P, Wang Y R, Vojislav N, et al. Comparative experimental study of mesophilic and thermophilic batch fermentation process of vegetable waste [J]. China Biogas, 2024,42(5):23−29.

[17] 梅杨璐,徐　晋,张　寅,等.氮改性对生物炭理化性质的影响及其对废水中铜离子的吸附特性 [J]. 环境化学, 2022,41(5):1796−1808.
Mei Y L, Xu J, Zhang Y, et al. Effect of nitrogen modification on the

properties of biochars and their adsorption behavior on $Cu^{2+}$ removal from wastewater [J]. Environmental Chemistry, 2022,41(5):1796−1808.

[18] Aihemaiti A, Liang S, Cai Y, et al. Effects of ferrous sulfate modification on the fate of phosphorous in sewage sludge biochar and its releasing mechanisms in heavy metal contaminated soils [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023,30:106214–106226.

[19] 李华夏,林 毅,周小斌,等.生物炭负载纳米零价铁去除废水中重金属的研究进展 [J]. 环境工程技术学报, 2022,12(3):787−793.
Li H X, Lin Y, Zhou X B, et al. Research progress on heavy metals removal from wastewater by biochar−supported nano zero−valent iron [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2022,12(3):787−793.

[20] 林 琳,万金忠,李 群,等.生物炭负载纳米零价铁材料的制备及还原降解性能 [J]. 生态与农村环境学报, 2017,33(7):660−664.
Lin L, Wan J Z, Li Q, et al. Preparation and reductive degradation properties of biochar loaded with nano zero−valent iron [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2017,33(7):660−664.

[21] 刘梦谣,何 忻,赵智强.含铁沼渣基生物炭的制备及其对城镇有机固废厌氧消化性能的影响 [J]. 能源环境保护, 2025,39(5):181−190.
Liu M Y, He X, Zhao Z Q. Preparation of iron−containing digestate−based biochar and its impacts on anaerobic digestion performance of urban organic solid waste [J]. Energy Environmental Protection, 2025,39(5):181−190.

[22] 陈香全.氯化铈改性沼渣生物炭制备及其对猪粪产沼过程稳定性影响研究 [D]. 南充:西华师范大学, 2024.
Chen X Q. Preparation of cerium chloride wodified biochar from biogas residue and tts effect on stability of pig manure biogas production process [D]. Nanchong: China West Normal University, 2024.

[23] 金宝丹,贾宇升,邓伟玲,等.纳米零价铁协同过碳酸盐强化剩余污泥厌氧发酵性能研究 [J]. 工程科学与技术, 2025,57(4):218−228.
Jin B D, Jia Y S, Deng W L, et al. Study of enhancing sludge anaerobic fermentation performance by nano zero−valent iron synergized with sodium percarbonate [J]. Advanced Engineering Sciences, 2025,57(4):218−228.

[24] 冯 晶,荆 勇,赵立欣,等.生物炭强化有机废弃物厌氧发酵技术研究 [J]. 农业工程学报, 2019,35(12):256−264.
Feng J, Jing Y, Zhao L X, et al. Research progress on biochar enhanced anaerobic fermentation technology of organic wastes [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2019,35(12):256−264.

[25] 常 虹,苏小红,刘 伟,等.生物炭和沸石对沼渣好氧堆肥的单独和联合影响 [J]. 中国沼气, 2025,43(2):69−77.
Chang H, Su X H, Liu W, et al. Individual and combined effects of biochar and zeolite on aerobic composting of biogas residue [J]. China Biogas, 2025,43(2):69−77.

[26] 廖雨晴,KO Jaehac,袁土贵,等.污泥基生物炭对餐厨垃圾厌氧消化产甲烷及微生物群落结构的影响 [J]. 环境工程学报, 2020,14(2):523−534.
Liao Y Q, Jaehac K O, Yuan T G, et al. Effect of sewage sludge derived biochar addition on methane production and microbial community structure during anaerobic digestion of food waste [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020,14(2):523−534.

[27] 尚泽洲,胜晨静,汪 锐,等.不同麦秆生物炭强化餐厨垃圾厌氧消化 [J]. 中国环境科学, 2023,43(5):2381−2392.
Sang Z Z, Sheng C J, Wang R, et al. Anaerobic digestion of food waste enhanced by different wheat straw biochars [J]. China Environmental science, 2023,43(5):2381−2392.

[28] Chen L, Fang W, Liang J S, et al. Biochar application in anaerobic digestion: Performances, mechanisms, environmental assessment and circular economy [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2023, 188:106720.

[29] 刘 静,刘爱荣,张伟贤.纳米零价铁及其在环境介质中氧化后性质演变研究进展 [J]. 环境化学, 2014,33(4):576−583.
Liu J, Liu a R, Zhang W X, et al. Review on transformation of oxidized nanoscale zero valent iron in environment media [J]. Environmental Chemistry, 2014,33(4):576−583.

[30] 李 佳,张 亮,刘 杰,等.城市污水处理厂缺氧池短程反硝化现象及影响因素研究 [J]. 环境科学学报, 2021,41(1):109−117.
Li J, Zhang L, Liu J, et al. Investigation of the phenomenon and influencing factor of partial denitrification in anoxic zone of a municipal wastewater treatment plant [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021,41(1):109−117.

[31] 刘 煜,吕 萍,徐 慧,等.低温条件下厌氧氨氧化技术的研究进展 [J]. 环境保护科学, 2022,48(5):85−94.
Liu Y, Lv P, Xu H, et al. A review of anaerobic ammonia oxidation technology at low temperature [J]. Environmental Protection Science, 2022,48(5):85−94.

[32] Zhu K, Hao F, Zhang J H, et al. Studies on removal of $NH4^{+}$−N from aqueous solution by using the activated carbons derived from rice husk [J]. Biomass and Bioenergy, 2012,43(8):18–25.

[33] 张登宇,刘 方,陈思琳,等.生物质炭对垃圾渗滤液中氨氮去除效果的研究 [J]. 中国农学通报, 2012,28(14):264–268.
Zhangh D Y, Liu F, Chen S L, et al. The research of removing ammonia nitrogen in landfill leachate by biomass carbon [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2012,28(14):264–268.

[34] Hou J, Huang L, Yang Z M, et al. Adsorption of ammonium biochar prepared from giant reed [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016,23(19):19107–19115.

[35] 董 钦.沼渣生物炭缓解餐厨垃圾厌氧消化系统氨胁迫的效应及机理研究 [D]. 重庆:重庆大学, 2021.
Dong Q. Effect and mechanism of biochar from biogas residue on ammonia stress in anaerobic digestion system of food waste [D]. Chongqing: Chongqing University, 2021.

**作者简介：**陈广银(1981−),男,江苏盐城人,副研究员,博士,主要从事生物能源和畜禽养殖污染治理方面的研究.发表论文 60 余篇.2016073@ahnu.edu.cn.