

脱水猪粪衍生生物炭在猪废水厌氧消化处理中的高效潜能

马永明

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 本文探索了脱水猪粪衍生生物炭(DSMB)作为添加剂用于养猪废水厌氧消化资源回收和处理效率提高的可能性。在20 g/L的DSMB的添加条件下,猪废水的产甲烷滞后期缩短了2~3 d,最大产甲烷能力提高了18.29%~23.58%。添加DSMB可显著加快猪废水中可溶性COD和VFA的降解速率,其中温度300℃下制备的DSMB在厌氧消化系统中的性能优于在500℃和700℃下制备的DSMB。微生物群落解析结果表明,300℃温度下制备的DSMB中Thermotogae的相对丰度是对照组的3倍多,加速了水解和酸化阶段的发生。INT-ETS活性和EEC结果分析表明,300℃下制备的DSMB作为氧化还原活性介质,通过潜在的直接种间电子传递(DIET)途径加速甲烷的生成。

[关键词] 脱水猪粪衍生生物炭;猪废水;甲烷;厌氧消化

[中图分类号] X703 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1008-5122(2022)03-0069-05

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.03.015

0 前言

伴随着生产力和消费能力的不断提高,中国已经成为世界上最大的猪肉消费国。同时,猪粪作为一种高浓度的生物废弃物,含有高浓度的有机物,具有巨大的可再生能源回收潜力。然而,养猪过程中过度使用兽用抗生素和重金属的行为,使得猪粪中残留多重抗药性的基因,包括抗生素抗性基因(AGR)和金属抗性基因(MRG)^[1]。猪粪的典型处理工艺是与生物工艺相耦合的固液分离技术,产生脱水猪粪(DSM)和猪废水^[2]。尽管DSM富含有机物,但因其中含有大量木质纤维素残留物而使其生物降解性能受到抑制。因此,好氧堆肥或填埋成为中国两种常见的管理方案^[3],但是这两种方案很难实现能源的有效回收。厌氧消化(AD)被认为是一种可行的处理养猪废水的技术,但是目前的低系统效率不仅降低了处理的质量,而且限制了能量的回收^[4]。

最近的研究^[4]中,导电碳基材料作为添加剂在AD中的应用被认为是改善系统性能的有效途径,其中生物炭因其对碳封存的重要意义而备受关注。有研究^[5]表明,生物炭具有比表面积大、孔隙度大、吸附力强等特点,可在AD系统中提供额外的缓冲能力以缓解pH值下降,为微生物的附着生长或有害化合物的吸附提供表面场所,并能通过其电化学性质引发互营养化微生物之间的直接电子传递(DIET)。DSM作为一种高固含量、富含有机物的生物废弃物,在热解回收能源方面显示巨大的潜力。用DSM作为原料通过热解制备生物炭(DSMB),然后采用这种生物炭提高猪废水的AD性能应该是可行的。然而,目前少有研究探索DSMB在养猪废水AD系统中使用的可行性。

为了填补上述研究空白,本研究考察了不同热解温度下制备的DSMB在养猪废水AD系统中的调控作用,以及DSMB的推广对沼气生产的影响,期为养猪场猪粪的可持续利用提供新的见解和参考。

1 材料与方法

1.1 基质和种泥

试验基质收集自中国陕西省西安市当地一家养猪场的新鲜猪粪。默认猪粪密度为1 g/cm³,称量

[收稿日期] 2022-02-20

[作者简介] 马永明(1983—),男,山西祁县人,硕士,高级工程师,从事给排水设计及研究工作。

[引用格式] 马永明.脱水猪粪衍生生物炭在猪废水厌氧消化处理中的高效潜能[J].有色冶金节能,2022,38(3): 69-73.

600 mL 的新鲜原始猪粪加入 1 L 自来水进行稀释,并用 50 目不锈钢筛网过滤去除混合液中的颗粒状固体,以模拟大型养猪场固液分离技术。试验种泥收集自陕西省西安市餐厨垃圾处理厂厌氧发酵单元。试验前,基质和种泥在 4 °C 下保持均不超过一周时间。

1.2 脱水猪粪生物炭(DSMB)的制备与表征

脱水猪粪收集自中国山西省吉安市某猪粪处理厂的固液分离单元,该厂污水日处理量为 60 m³。在制备 DSMB 之前,将脱水猪粪(DSM)于 105 °C 下干燥过夜。本试验考虑在三种典型的温度下制备生物炭,分别为 300 °C、500 °C、700 °C,生物炭分别命名为 DSMB-300、DSMB-500 和 DSMB-700。

脱水猪粪衍生生物炭(DSMB)的产率和灰分含量根据木炭化学分析的标准测验方法确定^[6]。DSMB 的有机元素组成利用元素分析仪(Elementar 公司 varioel cube)在 CHNS 模式下进行,通过样品在纯氧中燃烧以及热导检测含量。pH 值的测定是将浓度 5% 的 DSMB 悬浮液在室温下摇匀 24 h 后采用便携式 pH 计(日本堀场 Model-pH11)测量。DSMB 表面有机官能团采用傅立叶变换红外光谱仪(ThermoFisher, USA)在衰减全反射 ATR 仓模式下进行测试分析。DSMB 表面的微观结构利用扫描电子显微镜(Quantum600F, USA)观察。DSMB 电导率(EC)的测定是根据不同温度下制备的 DSMB 的电导率范围,在压强范围 2~20 MPa 内,分别采用四探针粉末电导率仪及四端子法高阻仪(晶格电子公司 ST2272)测试。DSMB 的氧化还原电子交换容量(EEC)则以量化供电子能力(EDC)和得电子能力(EAC)来表示^[7],测量采用三电极电化学体系,包括 8 mL 玻璃碳缸(德国)作为工作电极和反应容器,以 Ag/AgCl 电极为参比电极,以 2.25 cm²铂片为对电极。

1.3 试验设置

试验设置了 4 个试验组,其中包括添加 DSMB 的 3 个试验组和不添加脱水猪粪生物炭(DSMB)的对照组(CT)。每个血清瓶中工作体积为 90 mL,包括 50 mL 种泥和 40 mL 养猪废水,通过稀释确保基质和种泥的接种比为 3:1。DSMB-300、DSMB-500 及 DSMB-700 的投加剂量均为 20 g/L,添加生物炭的试验组分别命名为 DSMB3、DSMB5 及 DSMB7。同时设置由 50 mL 种泥和 40 mL 自来水组成的空白组,量化接种后产生的甲烷量。

在试验过程中,用玻璃注射器定期测量顶空气体体积,然后立即分析顶空气体成分。收集取样点完全混合液,分析 pH、可溶性 COD、挥发性脂肪酸(VFA)、微生物电子传递系统活性。在产甲烷曲线趋于平缓后结束试验,收集混合物并保存在 -20 °C 下,直到进行微生物分析。

1.4 分析方法

采用热处理系统(DRB2000, HACH, USA)测量 COD 值。使用气相色谱仪-热导检测器(GC-TCD)测定 CH₄、N₂、H₂ 和 CO₂ 的组成比例。VFA 的测定包括乙酸酯、丙酸酯、丁酸酯和戊酸酯,采用配备毛细管柱(DB-FFAP, Agilent, USA)的气相色谱仪-火焰离子化检测器(GC-FID, Fuli, China)进行分析。

微生物群落通过高通量测序进行分析。选择引物进行细菌测序扩增的聚合酶链式反应(PCR)。

2 结果与讨论

2.1 DSMB 的特点

傅立叶变换红外光谱 FT-IR 分析揭示了随着热解温度的升高 DSMB 上有机官能团的转化,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,在三种 DSMB 的曲线上,C—C 或 C—O 骨架(1 056 cm⁻¹)均有出现,但仅在 DSMB-300 和 DSMB-500 中出现 1 430~1 550 cm⁻¹ 和 1 600~1 640 cm⁻¹ 的拉伸振动,这说明这两种 DSMB 耦合时出现了芳香类 C=C 和酮类 C=O,即在 300~500 °C 下制备的 DSMB 进化出醌/氢醌的氧化还原功能基团^[5,8]。当热解升温至 700 °C 时,诱发了芳香类与类石墨类结构的缩合反应,并伴随着大部分官能团的丢失^[7],如脂肪类 C—H、醇或酚类 O—H。

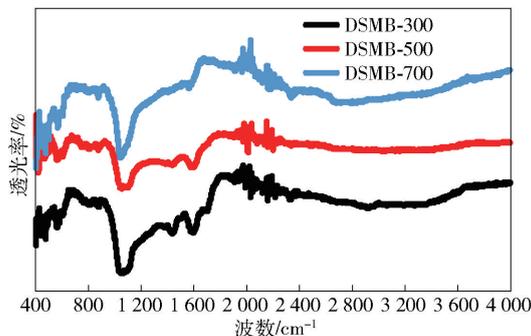


图 1 三种 DSMB 的有机官能团分布

DSMB 的电导率(EC)如图 2 所示。检测结果表明,不同温度下制备的 DSMB 的电导率相差较大,且随着热解温度的升高,DSMB 的电导率(EC)由

$2.2 \times 10^{-7} \mu\text{s}/\text{cm}$ 呈指数增长到 $9.4 \times 10^4 \mu\text{s}/\text{cm}$ 。DSMB-300 和 DSMB-500 与传统碳基材料相比 EC 要低得多,表明它们对环境中电子转移行为的调节作用更弱^[9]。

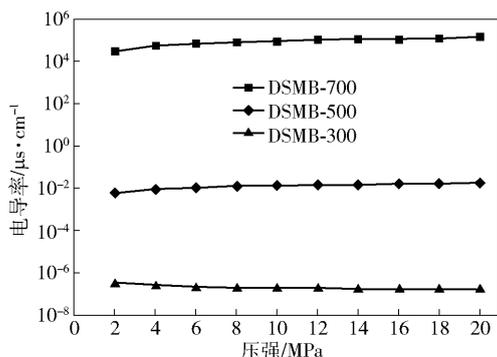


图2 三种 DSMB 的电导率

2.2 添加 DSMB 对猪废水 AD 性能的影响

DSMB 对甲烷产生的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出,添加 3 种 DSMB 均对猪废水产甲烷有积极影响。在对照组 (CT) 中,产甲烷的延滞期为 10.9 d,而添加 DSMB 试验组的产甲烷延滞期缩短了 2~3 d。同时,DSMB 的添加使最大产甲烷能力提高了 18.29%~23.58%。对照组 (CT) 的最大产甲烷潜力为 541.9 mL/gVS,相比之下,DSMB3 组的产甲烷潜力略高,而 DSMB5 和 DSMB7 的产甲烷潜力与对照组 (CT) 相近。

各试验组的 pH 值变化如图 4 所示。由图 4 可知,AD 系统中各组的 pH 值稳定维持在 6.9~7.9。进一步分析 AD 过程中可溶性 COD 与 VFA 浓度,结果如图 5 所示。在各试验组中,可溶性 COD 和 VFA 浓度表现出相似的动态变化,均从开始到第 7 天呈上升趋势,然后逐渐下降直到反应结束,但添加 DSMB 可显著加快产甲烷延滞期后可溶性 COD 和 VFA 的降解速率。从第 7 天到第 13 天,3 个 DSMB

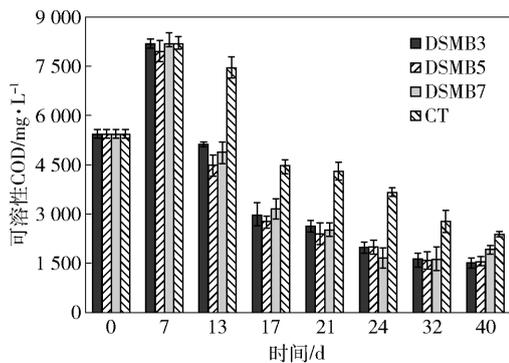


图5 猪废水 AD 过程中试验组溶解性 COD 及 VFA 浓度

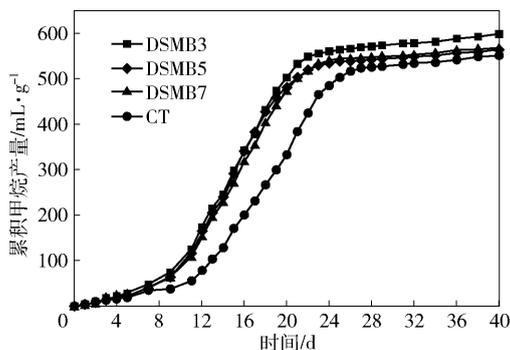


图3 养猪废水 AD 系统中试验组累计产甲烷曲线

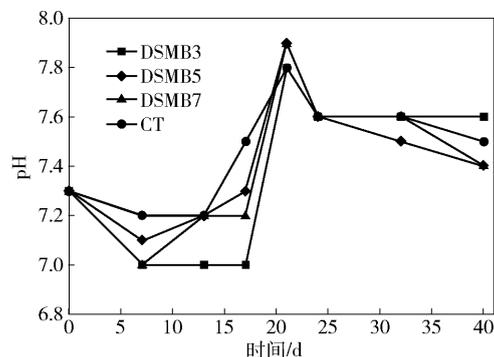


图4 养猪废水 AD 系统中试验组 pH 值曲线

试验组的可溶性 COD 浓度从 7 961.1~8 311.9 mg/L 迅速下降到 4 483.2~5 103.0 mg/L,并在第 17 天维持在低于 3 200 mg/L 的水平。而 CT 组的可溶性 COD 浓度下降缓慢,持续时间延长至第 13~17 天,且整个过程可溶性 COD 浓度均高于添加 DSMB 的测试组。

导致 AD 过程效能不好的一个关键因素是 VFA 积累引起的 pH 值降低。在本研究中,VFA 累积浓度最高为 5 938.4~6 912.7 mgCOD/L,各组 pH 值相对稳定,这表明 VFA 积累对 pH 降低的风险可以被忽略。丙酸和乙酸是试验组积累的主要类型,随着甲烷产生的开始,DSMB 减轻了 VFA 的积累。

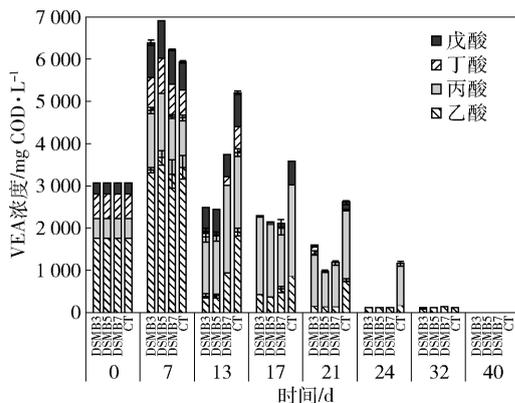


图5 猪废水 AD 过程中试验组溶解性 COD 及 VFA 浓度

DSMB3、DSMB5、DSMB7 试验组的总 VFA 浓度在第 7~13 天分别下降了 61.2%、64.8% 和 40.0%，而 CT 在同一时间内下降了 12.4%。由此看来，低热解温度下制备的 DSMB 对 VFA 降解的促进作用更显著。

2.3 微生物种群的演替调控

通过 PCR 技术,得到微生物种群的基因总谱,如图 6 所示。通过筛选 DSMB3 和 CT 的常见微生物种群,分析可能促进 AD 性能的关键微生物种群,以揭示 DSMB-300 促进 AD 性能的潜在机制。

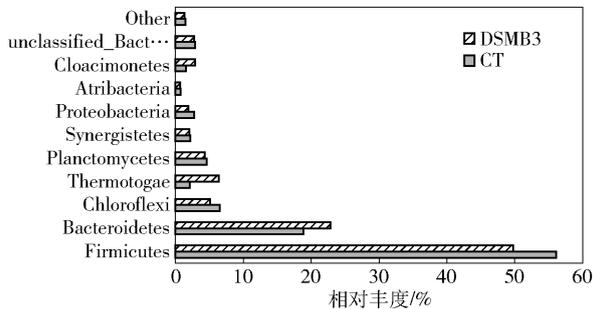


图 6 微生物在 CT 和 DSMB3 中的相对丰度

从图 6 可知,厚壁菌门(Firmicutes)、拟杆菌(Bacteroidetes)、嗜热菌(Thermotogae)、氯屈曲菌(Chloroflexi)和扁平菌(Planctomycetes)是 CT 和 DSMB3 中的优势门,占 90% 以上。这些菌类微生物在 AD 中较为常见,主要负责水解代谢和产酸代谢。与 CT 相比,DSMB3 中 Firmicutes 的相对丰度从 56.1% 下降到 49.7%,而 Bacteroidetes 和 Thermotogae 的相对丰度分别增加了 21.3% 和 200.5%,这被认为是高效产甲烷的表现^[10]。在本研究中,DSMB3 中相对丰度较高的 Thermotogae 加速了水解和酸化阶段的发生,这也证明了 DSMB-300 对 Thermotogae 的富集和高速新陈代谢具有重要意义。

2.4 DSMB 对猪废水潜在作用机制的分析

从能量回收性能来看,DSMB 主要加速甲烷产生过程,在温度 300 °C 条件下制备的 DSMB 表现出最优的产甲烷性能。具有一致性的是,添加 DSMB 的 3 个试验组的 INT-ETS 活性均高于 CT,且 DSMB3 的活性表现出最大水平,如图 7 所示。因此,添加 DSMB 主要增强了潜在的直接种间电子传递(DIET),从而促进了互营氧化产甲烷效能。

基于当前认知,外源投加剂可能通过提高电导率(EC)或氧化还原两种途径增强 DIET。研究的理化表征表明,随着热解温度的升高,DSMB 的 EC 呈指数增长趋势,而 EEC 呈下降趋势(图 8)。同时,在

300 °C 条件下制备的 DSMB 对潜在电活性菌进行富集,这可能是因为通过 DIET 途径促进互营氧化产甲烷。因此可以合理地假设,至少对于 DSMB 来说 EEC 比 EC 在介导 DIET 和加速甲烷生成方面发挥了更重要的作用。

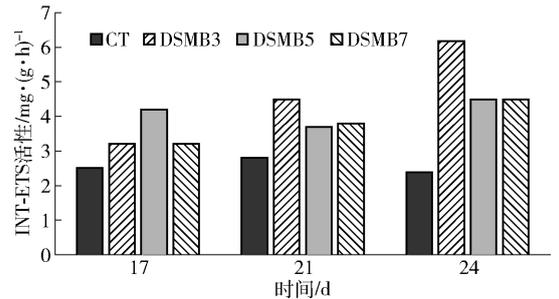


图 7 不同试验组的 INT-ETS 活性比较

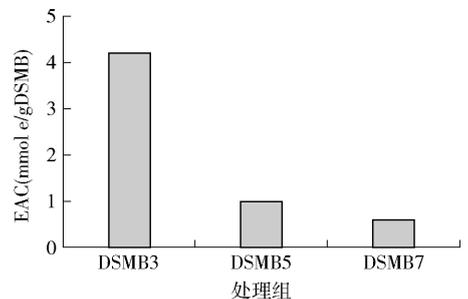


图 8 不同试验组的 EAC 比较

3 结论

本文研究分析了 DSMB 的特点,并将其作为添加剂用于验证猪废水高效 AD 的可行性。结果表明,300~700 °C 制备的 3 种 DSMB 主要促进了厌氧产甲烷阶段 VFA 的降解进而提高甲烷产率,而 DSMB-300 表现最佳。根据电化学特征和微生物群落分析,证实了 DSMB 作为氧化还原活性介质在共养产甲烷过程中促进潜在 DIET 的关键作用。本文为养猪场的生物废物可持续发展提供了新的思路。

[参考文献]

- [1] LARSON C. Pharmaceuticals. China's lakes of pig manure spawn antibiotic resistance[J]. Science, 2015, 347(6223):704-704.
- [2] VARMA V S,PARAJULI R,SCOTT E, et al. Dairy and swine manure management-Challenges and perspectives for sustainable treatment technology[J]. Science of the Total Environment, 2021, 778(4): 18.
- [3] AWASTHI M K, SARSAIYA S, WAINAINA S, et al. A critical review of organic manure biorefinery models to-

- ward sustainable circular bioeconomy: Technological challenges, advancements, innovations, and future perspectives[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2019, 111: 115–131.
- [4] MARTINS G, SALVADOR A, PEREIRA L, et al. Methane Production and Conductive Materials: A Critical Review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(18): 10241–10253.
- [5] WANG Mingwei, ZHAO Zhiqiang, ZHANG Yaobin. Magnetite-contained biochar derived from fenton sludge modulated electron transfer of microorganisms in anaerobic digestion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021(403): 9.
- [6] EENDERS A, LEHMANN J. Comparison of wet-digestion and dry-ashing methods for total elemental analysis of biochar[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2012, 43(7): 1042–1052.
- [7] KLUÛPFEL L, KEILUWEIT M, KLEBER M, et al. Redox properties of plant biomass-derived black carbon (biochar)[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48(10): 5601–5611.
- [8] SUN Tianran, LEVIN B D A, GUZMAN J L, et al. Rapid electron transfer by the carbon matrix in natural pyrogenic carbon[J]. *Nature Communications*, 2017(8): 12.
- [9] WANG Weiwu, HOU Yi, HUANG Wenfeng, et al. Alkali lignin and sodium lignosulfonate additives promote the formation of humic substances during paper mill sludge composting[J]. *Bioresource Technology*, 2021(320): 9.
- [10] 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): 14.

High-efficiency Treatment Potential of Dewatered Swine Manure-derived Biochar in Anaerobic Digestion of Swine Wastewater

MA Yong-ming

Abstract: This work explored the feasibility of dewatered swine manure-derived biochar (DSMB) as an additive to facilitate anaerobic digestion (AD) of swine wastewater for energy recovery and antibiotic resistance genes (ARG) attenuation enhancements. With 20 g/L DSMB assistance, the methanogenic lag time of swine wastewater was shortened by 2 ~ 3 days, and the maximum methane production was increased by 18.29% ~ 23.58%. The addition of DSMB could significantly accelerate the degradation rate of soluble COD and VFA, and the performance of DSMB prepared at 300 °C is better than that prepared at 500 °C and 700 °C. The results of microbial community analysis show that the relative abundance of Thermotogae in DSMB prepared at 300 °C is more than three times that in the control group, which accelerates the occurrence of hydrolysis and acidification stages. The INT-ETS activity and EEC analysis show that DSMB prepared at 300 °C acts as redox active medium to accelerate methane production through potential direct interspecies electron transfer (DIET) pathway.

Key words: dewatered swine manure-derived biochar; swine wastewater; CH₄; anaerobic digestion