

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.17.004

# 生物炭对污泥高温厌氧消化连续运行系统的影响

高丽娟<sup>1</sup>, 王 枝<sup>2</sup>, 王 怡<sup>2</sup>, 王琳平<sup>2</sup>, 柴宝华<sup>1</sup>, 韩晓峰<sup>1</sup>,  
寇晓梅<sup>1</sup>, 庄鹏宇<sup>1</sup>

(1. 中国电建集团西北勘测设计研究院有限公司, 陕西 西安 710065; 2. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

**摘 要:** 为了研究添加生物炭对城市污水处理厂剩余污泥高温厌氧消化(TAD)连续运行系统的影响,考察了TAD系统的产甲烷特性及挥发性脂肪酸(VFAs)的历时变化,并对微生物群落结构和沼渣沼液性质进行了分析。结果表明,添加生物炭可促进污泥中VS和VFAs的降解,提高沼液中甲烷含量、产气量及产气稳定性。在有机负荷率(以VS计)为2.87 g/(L·d)的条件下,添加生物炭的污泥TAD平均产甲烷速率为96.89 mL/(gVS·d),比对照组提高了11.96%,同时其日产气量的均值偏差减小了5.54%,产气相对稳定。此外,添加生物炭也会显著影响微生物群落结构,促进产甲烷菌和细菌的种间直接电子转移以及互营代谢,显著提高TAD中氢营养型产甲烷菌的相对丰度。添加生物炭使污泥TAD沼液的TP和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量降低了24.42%和34.46%,同时提高了沼渣中的氮、磷、钾含量及植物次生常量营养元素和微量营养元素含量。因此,添加生物炭有利于提高污泥TAD连续运行系统的稳定性,能够提高甲烷产率并改善消化残余物的性质。

**关键词:** 剩余污泥; 高温厌氧消化; 生物炭; 连续运行; 产气稳定性

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)17-0026-06

## Effect of Biochar on Continuous Operation of Sludge Thermophilic Anaerobic Digestion System

GAO Li-juan<sup>1</sup>, WANG Zhi<sup>2</sup>, WANG Yi<sup>2</sup>, WANG Lin-ping<sup>2</sup>, CHAI Bao-hua<sup>1</sup>,  
HAN Xiao-feng<sup>1</sup>, KOU Xiao-mei<sup>1</sup>, ZHUANG Peng-yu<sup>1</sup>

(1. PowerChina Northwest Engineering Corporation Limited, Xi'an 710065, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** This paper investigated the methanogenic characteristics and the changes of volatile fatty acids (VFAs) with time in a thermophilic anaerobic digestion (TAD) system, and analyzed the microbial community composition and digestate properties, so as to explore the effects of biochar addition on continuous operation of TAD of excess sludge from municipal wastewater treatment plant. The addition of biochar promoted the degradation of VS and VFAs in sludge, improved the methane content, biogas production and stability of biogas production. When the organic load rate was 2.87 g/(L·d) (calculated as VS), the average methane production rate of TAD system with biochar addition was 96.89 mL/(gVS·d),

基金项目: 陕西省重点产业创新链(群)项目(2021ZDLSF05-04); 西安市科技局社会发展科技创新示范项目(20SFSF0011)  
通信作者: 王怡 E-mail: wangyi1003@sina.com

which was 11.96% higher than that of the control group, and the mean deviation of daily biogas production was reduced by 5.54%, indicating that the biogas production was relatively stable. In addition, the addition of biochar also significantly affected the microbial community composition, promoted the interspecific direct electron transfer and syntrophic metabolism of methanogens and bacteria, and significantly increased the relative abundance of hydrotrophic methanogens in TAD. The addition of biochar reduced the TP and  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  in biogas slurry by 24.42% and 34.46%, and increased the contents of nitrogen, phosphorus and potassium as well as the contents of plant secondary macronutrients and micronutrients in digestate. Therefore, the addition of biochar was beneficial to the stability of sludge TAD system in continuous operation, increased the methane yield and improved the properties of digestate.

**Key words:** excess sludge; thermophilic anaerobic digestion; biochar; continuous operation; biogas production stability

近年来,随着我国城镇污水收集系统的日趋完善和污水处理设施的不断建设运行,城镇污水处理厂的剩余污泥产量急剧增加<sup>[1]</sup>。这些污泥如果得不到妥善处理,将会对环境造成极大危害,因此,寻求合理的处理方法成为关键。

厌氧消化(AD)作为一种可持续发展的污泥处理技术,符合我国目前提出的碳达峰与碳中和战略目标。AD一般有中温厌氧消化(MAD)和高温厌氧消化(TAD)两大类,与应用广泛的MAD相比,TAD稳定性更差,但因其具有水解速率快、产气潜能大和病原体去除率高等优势,被认为具有较大的应用前景<sup>[1-3]</sup>。因此,解决污泥TAD稳定性是推进该技术实际应用的关键。目前关于TAD稳定性的研究主要包括微生物驯化、共消化和添加导电材料等,其中添加导电材料(如生物炭、碳纤维和磁铁矿等)因能提高TAD沼气产率和工艺稳定性而成为近年来的研究热点<sup>[4]</sup>。生物质热解制取的生物炭是一种成本较低的碱性导电材料,由于其能够缓解挥发性脂肪酸(VFAs)积累,因而成为重要的导电添加剂。但有关生物炭对污泥AD的影响研究大都基于中温批次试验,在连续进料、有机负荷率(OLR)变化的情况下对污泥TAD的影响尚不清楚,因此限制了其实际应用。

鉴于此,笔者将由菖蒲制备的生物炭添加到污泥TAD连续运行系统中,探讨生物炭对系统中VFAs浓度、产气稳定性、微生物群落结构及沼渣沼液性质的影响,以期为实现污泥TAD系统的连续稳定运行提供参考,也为污泥TAD工程应用提供可靠

的技术途径。

## 1 材料与方法

### 1.1 污泥和生物炭的来源

本研究采用西安市第三污水处理厂的脱水污泥,利用纯水稀释该污泥使其含固率为4%和8%,分别用于连续反应器的启动和运行阶段,其理化性质如表1所示。

表1 不同含固率污泥性质

Tab.1 Characteristics of sludge with different solid contents

项目	pH	TS/ ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	VS/ ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	VS: TS/%	TCOD/ ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	SCOD/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	TVFAs/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
4%含固率污泥	7.43	39.41	20.78	52.72	28.40	464	31.34
8%含固率污泥	7.15	80.12	42.15	52.61	51.96	864	82.25

生物炭由黄菖蒲茎在600℃下烧制2h制得,其pH为11.47、比表面积为15.2  $\text{m}^2/\text{g}$ 、总孔容为0.68  $\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均孔径为153.9 nm。

### 1.2 试验装置

采用两个总容积为1 L、有效容积为0.6 L的恒温加热磁力搅拌反应器(见图1),分别作为污泥高温厌氧消化对照组和添加组。生物炭投量为0.36  $\text{g}/\text{gVS}$ ,由本课题组之前的批式试验优化获得。两个反应器均接种实验室规模驯化的厌氧消化种泥,运行工况及OLR(以VS计)控制如表2所示。反应器保持(52±1)℃的高温条件,并通过磁子搅拌保证物料充分混合,每天进料和出料各1次。

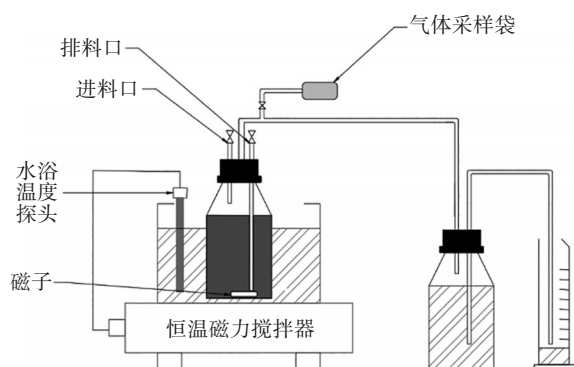


图 1 厌氧消化装置示意

Fig.1 Schematic diagram of anaerobic digestion device

表 2 高温厌氧消化连续运行参数

Tab.2 Continuous operation parameters of TAD

项 目	含固率/%	SRT/d	OLR/ ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ )	生物炭投量/ ( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$ )	运行时 间/d
启动阶段	4	30	0.72	0	10
运行阶段 I	8	24	1.79	0.36	50
运行阶段 II	8	15	2.87	0.36	70

### 1.3 分析方法

沼气产量采用排水法(6%的NaOH溶液)每天测定;沼气组分采用气相色谱(Agilent 6890N,TCD,TDX-01)检测,每5 d测定1次。消化混合液的VFAs每5 d测定1次,将消化混合液在10 000 r/min下离心后,经0.22  $\mu\text{m}$ 膜过滤,用甲酸将pH调至2.0,采用气相色谱(Agilent 6890N,FID)测定VFAs。pH采用雷磁pH计测定;总固体(TS)和挥发性固体(VS)采用标准重量法测定;氨氮( $\text{NH}_4^+-\text{N}$ )、总化学需氧量(TCOD)、溶解性化学需氧量(SCOD)、总磷(TP)和总氮(TN)均采用国家标准方法测定;VS降解率采用Koch<sup>[5]</sup>所报道的方法计算。

试验结束时取消化残余物50 mL于离心管中,在4 000 r/min下离心10 min,收集上清液为沼液、浓缩物为沼渣。利用奥林巴斯手持式XRF分析仪测定沼渣的重金属含量,沼渣的TP、TN和总钾(TK)测定方法参考《土壤农化分析》。在实验结束后将消化残余物送至生工生物工程(上海)股份有限公司进行细菌以及古菌群落的Illumina MiSeq高通量测序。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物炭对TAD产气量及组分的影响

不同OLR条件下,添加组和对照组的单位VS产气速率变化及VS降解率如图2所示,平均甲烷含

量、日产气量及其均值偏差如表3所示。由图2可以看出,两个反应器在启动阶段,产气量先升高后稳定在较低值,这可视作微生物的适应阶段。当增加OLR时,得到营养供给的微生物变得活跃,产气量明显上升,对照组的平均日产气量和VS降解率都大于添加组,可能是因为微生物适应生物炭添加需要一个过程,但从平均甲烷含量来看,添加生物炭后沼气中的甲烷含量略有提高。

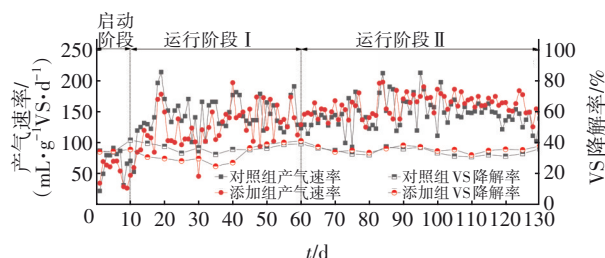


图 2 污泥连续高温厌氧消化过程中产气速率及VS降解率变化

Fig.2 Variation of biogas production rate and VS degradation rate during continuous TAD of sludge

表 3 添加生物炭对产气特性的影响

Tab.3 Effect of biochar addition on characteristics of biogas production

OLR/ ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ )	平均日产气量/ ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS} \cdot \text{d}^{-1}$ )		平均甲烷含量/%		日产气量均值 偏差/%	
	对照组	添加组	对照组	添加组	对照组	添加组
0.72	64.97	51.61	—	—	21.94	20.50
1.79	142.29	124.66	57.10	58.29	24.16	26.91
2.87	144.51	160.30	59.88	60.44	30.79	25.25

当OLR从1.79  $\text{g}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 提高到2.87  $\text{g}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 时,添加组的污泥VS降解率逐渐超过对照组,对照组和添加组的平均VS降解率分别为33.55%和35.23%,日产气量也有类似的趋势,添加组的平均产甲烷速率达到96.89  $\text{mL}/(\text{gVS} \cdot \text{d})$ ,比对照组提高了11.96%,这是产气量和甲烷含量均提高共同带来的结果。更重要的是,添加组日产气量的均值偏差比对照组低5.54%,表明生物炭的添加既能提高污泥有机质的转化率和甲烷产量,也能提高产气稳定性,这与Wei等人<sup>[6]</sup>的研究结果一致,尤其是在第100天之后,添加组的产气速率和VS降解率明显高于对照组。

### 2.2 生物炭对TVFAs及其组分的影响

图3为TVFAs浓度及其组分的历时变化。可以看出,两个反应器的TVFAs浓度在初始阶段均较

高,且以丙酸为主,但生物炭的添加降低了其浓度。当OLR提高至 $1.79\text{ g}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 、运行至第15天时,对照组和添加组的TVFAs浓度均出现回升,分别为 $708.44$ 和 $781.33\text{ mg/L}$ ,此时丙酸占比分别为 $59.28\%$ 和 $62.38\%$ 。随着TAD反应的进行,两个反应器中的TVFAs均大幅下降且以乙酸为主,在添加生物炭组其浓度更低且几乎无丙酸积累,说明生物炭促进了丙酸向乙酸及乙酸向甲烷的转化,与前述甲烷含量提高的结果一致。Lü等人<sup>[7]</sup>的研究表明,添加的生物炭可通过提高氢营养型产甲烷菌的相对丰度和促进种间直接电子转移(DIET),来加速丙酸的转化。

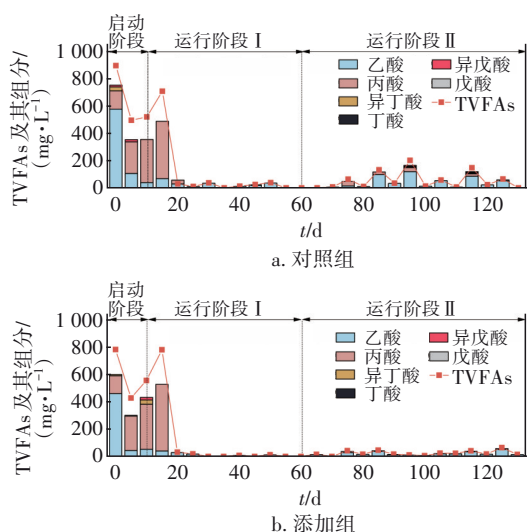


图3 TVFAs及其组分浓度历时变化

Fig.3 Time course of TVFAs and its components concentrations

运行60 d后,随着OLR的进一步提高,生物炭

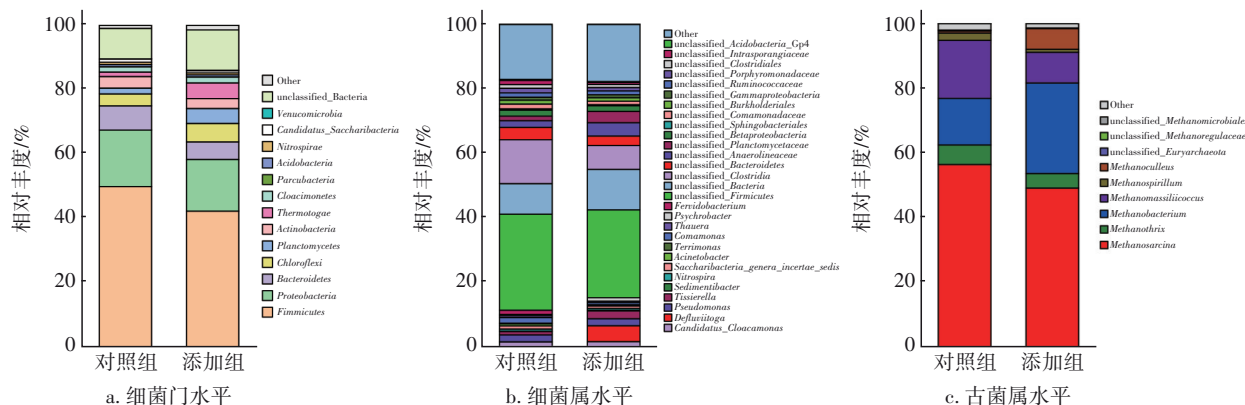


图4 生物炭对TAD中微生物相对丰度的影响

Fig.4 Effect of biochar on relative abundance of microorganism in TAD

由图4(c)可以看出,兼性营养型产甲烷菌 *Methanosarcina* 是对照组和添加组的主导菌属,相对

的促进作用更加明显。当OLR为 $2.87\text{ g}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 时,对照组的平均TVFAs浓度是添加组的2.23倍,乙酸和丙酸的占比分别为 $66.98\%$ 和 $13.71\%$ ,还检测到少量的丁酸和戊酸,而添加组中TVFAs几乎全为乙酸,且维持在较低水平。因此,添加生物炭促进了丙酸、丁酸和戊酸的降解,加速了乙酸向甲烷的转化,从而确保了TAD即使在较高的OLR下也能稳定产甲烷。

### 2.3 微生物群落分析

试验结束时两反应器中细菌门水平和属水平以及古菌属水平的微生物相对丰度如图4所示。由图4(a)可知,两个TAD系统的优势菌门均与水解酸化有关(*Firmicutes*、*Proteobacteria*和*Bacteroidetes*),差异在于生物炭促进了*Thermotogae*菌门的生长,其在对照组中的占比为 $1.39\%$ ,而在添加组中的占比为 $4.91\%$ ,*Thermotogae*是TAD中常见的菌门,能够利用复杂的碳水化合物<sup>[8]</sup>,其富集表明添加生物炭有助于有机物的降解。为进一步研究添加生物炭对细菌群落的影响,分析了属水平上的细菌组成,如图4(b)所示,添加生物炭后,*Proteobacteria*菌门中的*Pseudomonas*菌属有所增加,*Pseudomonas*被认为是一种产电细菌,能将乙醇转化为乙酸,同时产生电子<sup>[9]</sup>。此外,生物炭的添加还促进了*Thermotogae*菌门中*Deffluviitoga*菌属的生长,使其相对丰度从对照组的 $0.10\%$ 提高到 $4.91\%$ 。*Deffluviitoga*属于互营菌,能够将复杂化合物降解为乙酸、 $\text{H}_2$ 和 $\text{CO}_2$ <sup>[8]</sup>。因此,添加组中*Deffluviitoga*的富集可能是该系统中VFA浓度较低的原因。

丰度分别为 $56.44\%$ 和 $49.16\%$ 。然而,生物炭的添加显著提高了氢营养型产甲烷菌 *Methanoculleus* 和



*Methanobacterium* 的相对丰度,使其从对照组中的 0.62% 和 14.39% 分别提高为 6.43% 和 27.99%。*Methanoculleus* 的富集可能与互营菌 *Defluviitoga* 的富集有关,Maus 等人<sup>[10]</sup>研究认为 *Defluviitoga* 可与 *Methanoculleus* 形成互营代谢以促进 VFAs 降解。而 *Methanobacterium* 相对丰度的增加可能与产电细菌 *Pseudomonas* 有关,有研究表明,*Pseudomonas* 可与 *Methanobacterium* 之间建立 DIET<sup>[11]</sup>。

总之,添加生物炭促进了 TAD 系统中产甲烷菌与细菌的 DIET 及互营代谢,在保持乙酸型产甲烷菌为主导菌属的基础上,显著提高了氢营养型产甲烷

菌的相对丰度,增强了多种营养途径的物质消耗,从而提高了 TAD 系统的稳定性和甲烷产率。

## 2.4 沼渣沼液性质分析

### 2.4.1 沼液性质

对照组和添加组的沼液性质如表 4 所示。可知,添加组的沼液 BOD<sub>5</sub> 和 COD 浓度均低于对照组,表明添加生物炭促进了有机物的降解和向甲烷的转化;沼液氮浓度均高于对照组,但 TP 和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 浓度分别比对照组降低了 24.42% 和 34.46%,表明生物炭对沼液中的磷有一定的吸附作用,但对氮没有吸附作用。

表 4 生物炭添加对 TAD 沼液性质的影响

Tab.4 Effect of biochar addition on biogas slurry characteristics of TAD

项 目	pH	TP/ (mg·L <sup>-1</sup> )	TN/ (mg·L <sup>-1</sup> )	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P/ (mg·L <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/ (mg·L <sup>-1</sup> )	BOD <sub>5</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	COD/ (mg·L <sup>-1</sup> )	BOD <sub>5</sub> / COD
对照组	7.71	102.34	1 960.50	77.2	1 760.48	1 299.22	3 234.38	0.40
添加组	7.76	77.35	1 966.53	50.6	1 796.09	1 135.37	3 169.57	0.36

### 2.4.2 沼渣性质

添加生物炭对沼渣性质的影响如表 5 所示。总养分(氮、磷、钾)含量是评价沼渣作为有机肥的重要参数,从表 5 可以看出,添加生物炭并没有导致沼渣中 TN 和 TP 含量的显著增加,但使得 TK 含量提高了 20.98%,此外,添加组的沼渣中还富含植物次生常量营养元素(Ca、Mg)和微量营养元素(Fe、Mn

等),这可能是由于生物炭中 K、Ca、Mg 等元素含量较高<sup>[12]</sup>。另外,对照组和添加组的沼渣中重金属含量均满足《农用污泥污染物控制标准》(GB 4284—2018)中的 B 级标准,但添加组的沼渣中重金属含量更低,可能是由于添加生物炭导致的稀释作用<sup>[13]</sup>。综上,添加组的沼渣在重金属含量未增加的前提下,TK 和植物营养元素含量均得到了提高。

表 5 生物炭添加对 TAD 沼渣性质的影响

Tab.5 Effect of biochar addition on biogas residue characteristics of TAD

项 目	TN/%	TP/%	TK/%	As/(mg· kg <sup>-1</sup> )	Cr/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Pb/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Zn/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Ni/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Cu/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Ca/%	Mg/%	Fe/%	Mn/ (mg·kg <sup>-1</sup> )
对照组	3.52	1.93	1.43	55	197	56	1 783	66	231	2.78	1.21	4.25	633
添加组	3.55	1.94	1.72	45	190	43	1 318	39	177	3.49	1.37	5.12	645

## 3 结论

① 向污泥 TAD 连续运行系统中添加生物炭可以促进污泥 VS 的降解以及 VFA 的降解(主要是丙酸和乙酸),提高沼气中甲烷的含量、产气量及产气稳定性,在 OLR 为 2.87 g/(L·d) 条件下,添加组的平均产甲烷速率为 96.89 mL/(gVS·d),比对照组提高了 11.96%,同时其日产气量的均值偏差降低了 5.54%。

② 生物炭的添加促进了 TAD 系统中产电细菌 *Pseudomonas*、互营细菌 *Defluviitoga* 和氢营养型产甲烷菌(*Methanobacterium* 和 *Methanoculleus*) 的生长,进而促进了 *Pseudomonas* 与 *Methanobacterium* 的

DIET 以及 *Defluviitoga* 和 *Methanoculleus* 的互营代谢,增强了多种营养途径的物质消耗,从而提高了甲烷产率。

③ 生物炭的添加使污泥 TAD 沼液中的 TP 和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 含量降低了 24.42% 和 34.46%,使沼渣中的氮、磷、钾以及植物营养元素含量也得到了提高,表明生物炭的添加可以改善消化残余物的性质。

## 参考文献:

- [1] WEI L L, ZHU F Y, LI Q Y, et al. Development, current state and future trends of sludge management in China: based on exploratory data and CO<sub>2</sub>-equivalent

- emissions analysis [J]. *Environment International*, 2020, 144:106093.
- [2] 刘长青, 张峰, 张雪, 等. 热水解对污泥高温厌氧消化产气及群落结构的影响[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(9): 26-30.
- LIU Changqing, ZHANG Feng, ZHANG Xue, *et al.* Effect of THP on gas production performance and microbial community structure of excess sludge with thermophilic anaerobic digestion treatment [J]. *China Water & Wastewater*, 2017, 33 (9) : 26-30 (in Chinese).
- [3] RYUE J, LIN L, KAKAR F L, *et al.* A critical review of conventional and emerging methods for improving process stability in thermophilic anaerobic digestion [J]. *Energy for Sustainable Development*, 2020, 54: 72-84.
- [4] XU Y, LU Y, ZHENG L, *et al.* Perspective on enhancing the anaerobic digestion of waste activated sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389 (4): 121847.
- [5] KOCH K. Calculating the degree of degradation of the volatile solids in continuously operated bioreactors [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2015, 74: 79-83.
- [6] WEI W, GUO W, NGO H H, *et al.* Enhanced high-quality biomethane production from anaerobic digestion of primary sludge by corn stover biochar [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 306: 123159.
- [7] LÜ F, LIU Y, SHAO L, *et al.* Powdered biochar doubled microbial growth in anaerobic digestion of oil [J]. *Applied Energy*, 2019, 247: 605-614.
- [8] PAN J, MA J, ZHAI L, *et al.* Enhanced methane production and syntrophic connection between microorganisms during semi-continuous anaerobic digestion of chicken manure by adding biochar [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 240: 118178.
- [9] LIN R, CHENG J, ZHANG J, *et al.* Boosting biomethane yield and production rate with graphene: the potential of direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 239: 345-352.
- [10] MAUS I, KOECK D E, CIBIS K G, *et al.* Unraveling the microbiome of a thermophilic biogas plant by metagenome and metatranscriptome analysis complemented by characterization of bacterial and archaeal isolates [J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2016, 9: 171.
- [11] STEFANO F, HOI T E, NICO B, *et al.* Microbial fuel cells operating on mixed fatty acids [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(4): 1233-1238.
- [12] SHEN Y, LINVILLE J L, URGUN-DEMIRTAS M, *et al.* Producing pipeline-quality biomethane via anaerobic digestion of sludge amended with corn stover biochar with in-situ CO<sub>2</sub> removal [J]. *Applied Energy*, 2015, 158: 300-309.
- [13] CHIAPPERO M, NOROUZI O, HU M, *et al.* Review of biochar role as additive in anaerobic digestion processes [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 131:110037.
- 
- 作者简介:高丽娟(1984- ),女,山西临汾人,硕士,主要研究方向为污泥处理。
- E-mail:1654465680@qq.com
- 收稿日期:2021-10-08
- 修回日期:2022-02-05

(编辑:刘贵春)

治理水土流失 建设美丽中国