

厌氧发酵强化酒糟生物炭吸附CO₂特性研究

喻 婕, 庄鑫恒, 邵音子, 汪 涛, 项 玮, 张学杨

徐州工程学院环境工程学院, 江苏 徐州

收稿日期: 2025年2月20日; 录用日期: 2025年3月15日; 发布日期: 2025年3月24日

摘 要

酒糟是酿酒行业的主要副产物且年产量巨大, 实现酒糟的资源化利用将有助于该行业可持续发展。为提高酒糟的资源化利用水平, 开展了厌氧发酵酒糟产甲烷试验, 并利用酒糟发酵后的残渣制备了生物炭, 考察了该生物炭对CO₂的吸附性能。结果表明, 酒糟发酵过程中加入竹炭可提高甲烷产量, 当竹炭与酒糟质量比为1:1时, 甲烷产量可达462.7 mL/g, 高于未掺杂竹炭的酒糟产甲烷量(388.8 mL/g)。投加竹炭后所制备的沼渣生物炭具有更佳的孔隙结构和更高的CO₂吸附量, 其比表面积较未投加竹炭的沼渣生物炭可提高159%, 对CO₂的吸附量提高了62.5%, 达到34.75 mg/g。通过伪一级和伪二级动力学模型研究了生物炭对CO₂的吸附, 发现伪一级动力学模型能更好地描述生物炭对CO₂的吸附, 表明生物炭对CO₂以物理吸附为主。

关键词

厌氧发酵, 生物炭, 甲烷, CO₂吸附

Study on CO₂ Adsorption Characteristics of Vinasse Biochar Enhanced by Anaerobic Fermentation

Jie Yu, Xinheng Zhuang, Yinzi Shao, Tao Wang, Wei Xiang, Xueyang Zhang

School of Environmental Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou Jiangsu

Received: Feb. 20th, 2025; accepted: Mar. 15th, 2025; published: Mar. 24th, 2025

Abstract

Vinasse is the primary by-product of the liquor industry, and its annual output is substantial. The effective utilization of vinasse can significantly contribute to the sustainable development of the liquor industry. To enhance the utilization of vinasse, an experiment was conducted to perform anaerobic fermentation of vinasse for methane production, and biochar was prepared from the fermentation residue. The adsorption performance of the biochar for CO₂ was investigated. The results

文章引用: 喻婕, 庄鑫恒, 邵音子, 汪涛, 项玮, 张学杨. 厌氧发酵强化酒糟生物炭吸附 CO₂ 特性研究[J]. 生物过程, 2025, 15(1): 92-98. DOI: 10.12677/bp.2025.151013

indicated that the methane yield could be increased by incorporating bamboo biochar (BB) during the fermentation of vinasse. When the mass ratio of BB to vinasse was 1:1, the methane yield reached 462.7 mL/g, surpassing the yield obtained without the addition of BB, which was 388.8 mL/g. The vinasse residue biochar (VRB) produced with BB exhibited a superior pore structure and higher CO₂ adsorption capacity compared to that produced without BB. The specific surface area of VRB prepared with BB was 159% greater than that of the biochar without BB, and the CO₂ adsorption capacity increased by 62.5%, reaching 34.75 mg/g. The pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were employed to analyze the CO₂ adsorption by biochar. It was found that the pseudo-first-order kinetic model more accurately described the CO₂ adsorption on biochar, indicating that physical adsorption predominantly governs the CO₂ uptake by biochar.

Keywords

Anaerobic Fermentation, Biochar, Methane, CO₂ Adsorption

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

生物炭是有机质在无氧或限氧条件下经热解制备而成的富碳固体材料, 由于其优异的结构特性和表面化学性质, 使其在资源循环利用、土壤改良、污染修复以及碳减排等方面显示出良好的应用潜力[1][2]。生物炭原材料来源广泛, 将生物质制备成生物炭不仅可以实现固碳减少温室气体排放, 还能解决有机废弃物的环境污染和资源化问题[3]。酒糟是酿酒过程产生的副产物, 中国每年因酿酒而产生的酒糟数量巨大, 若处理不当会对环境造成污染[4]。酒糟主要成分有纤维素、半纤维素、木质素、蛋白质和残留的酒精等, 其资源化利用途径主要有用作动物饲料、燃料和进行堆肥等, 这些利用方式在利用效率及环境友好性上各有优缺点[5]。将酒糟热解转化为生物炭, 有望成为酒糟资源化利用的一种新途径[6]。

厌氧发酵是一种应用广泛的生物技术, 可将有机废弃物转化为可再生能源和资源。在厌氧发酵过程中, 微生物通过多种代谢途径将复杂的有机物分解为沼气、溶解性有机物以及稳定的固态残留物。厌氧发酵后所得的固态残留物是一种良好的生物炭原材料。因此, 对生物质进行厌氧发酵产甲烷, 利用发酵残渣制备生物炭, 是一种生物质综合利用的良好途径。有研究表明, 在厌氧发酵过程加入生物炭可以为微生物提供更多的附着表面从而改善其活性, 此外, 生物炭的加入还能减少氨气抑制效应和挥发性脂肪酸积累, 有利于厌氧发酵[7]。竹子是一种理想的生物炭原材料, 竹子生物炭可广泛用于吸附、催化等多个领域[8]。在厌氧发酵过程中引入竹炭, 将具有提高发酵效率、增强有机物降解转化的潜力[9]。

基于上述背景, 本研究提出了一种基于酒糟和竹炭协同利用的资源化路径, 即酒糟与竹炭混合后进行厌氧发酵获得甲烷, 而后对发酵残留物进行热解制备性能优异的生物炭。本研究一方面评价了竹炭的添加对厌氧发酵体系的促进作用, 另一方面考察了所制备的酒糟生物炭对 CO₂ 的吸附性能。该研究对于提高生物质资源化利用水平以及应对全球气候变化具有重要意义。

2. 材料和方法

2.1. 实验材料

将竹子置于马弗炉, 在 600℃热解 5 h 制得竹子生物炭, 经研磨后过筛获得 16~60 目的竹炭备用。酒糟取自白酒生产厂, 经自然晾干后备用。沼液取自餐厨垃圾处理厂。

2.2. 厌氧发酵实验

称取酒糟 3 g, 而后分别与 0 g、3 g、5 g、10 g 竹炭混合并投入容量瓶, 然后向容量瓶中分别加入 500 mL 沼液并搅拌均匀。将容量瓶放入全自动甲烷潜力测试系统(碧普华瑞, AMPTA), 设置水温为 37℃, 厌氧发酵 14 天后取出沼渣, 自然晾干后放入马弗炉, 在 600℃热解 3 h 制备得到厌氧发酵生物炭。所制备的生物炭根据酒糟与竹炭投加量, 分别标记为 JZ3ZT0、JZ3ZT3、JZ3ZT5、JZ3ZT10。

2.3. 表征测试

将样品在 150℃下真空脱气 2 h, 而后利用比表面积分析仪(北京彼奥德, Kubo-X1000)测试 N₂ 吸附/脱附曲线, 依据 Brunauer-Emmett-Teller 理论与密度泛函理论计算生物炭的比表面积和孔径分布。样品的表面官能团通过傅里叶变换红外光谱仪(赛默飞, IS10)以 KBr 压片法测试。

2.4. CO₂ 吸附实验

高纯 CO₂ 由徐州特种气体厂提供。CO₂ 吸附实验通过热重分析仪(TGA, 梅特勒托利多, TGA/DSC 3+)测定。测试时称取约 10 mg 样品置于氧化铝坩埚并移入 TGA, 在 120℃加热 30 min 以去除样品中水分等杂质, 待温度降至 25℃后, 通入 50 mL/min 高纯 CO₂, 维持 30 min 完成吸附, 通过 TGA 记录样品质量变化, 质量增加部分即为吸附的 CO₂ 量。

3. 结果与讨论

3.1. 厌氧发酵

掺杂不同竹炭量的酒糟累计产甲烷量如图 1 所示, 甲烷产量与竹炭掺杂量有关, JZ3ZT3 在整个发酵期间显示出最高的甲烷产量, 14 天累积产甲烷量达 462.7 mL/g。JZ3ZT5 和 JZ3ZT10 的产甲烷量相对较低, 分别为 392.1 mL/g 和 404.8 mL/g。未掺杂竹炭的酒糟产甲烷量最少, 为 388.8 mL/g。由此可见, 竹炭的加入可以提高厌氧发酵中的甲烷产量, 分析其原因一方面可能是由于竹炭具有相对发达的孔隙结构和高比表面积, 可为微生物提供良好的附着环境, 有利于其生长。另一方面, 生物炭作为一种导电性良好的碳材料, 能够介导微生物之间的直接种间电子传递, 在厌氧发酵过程中能够更高效地促进电子从产酸菌转移到产甲烷菌, 实现更佳的产甲烷效果[10]。竹炭的加入能够提高酒糟厌氧发酵产甲烷量, 然而当竹炭加入过多时, 其产甲烷效果却有所下降, JZ3ZT5 和 JZ3ZT10 的产甲烷量低于 JZ3ZT3, 由此可知生物炭添加存在最佳比例, 过量添加会降低厌氧发酵产甲烷效果。

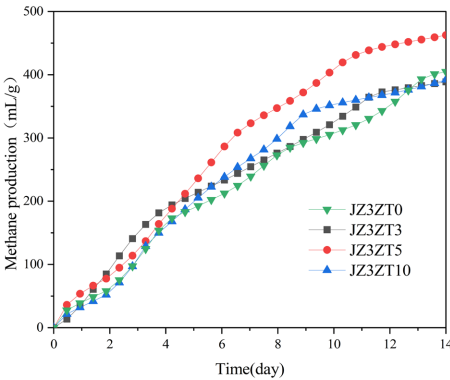


Figure 1. Cumulative methane production of vinasse doped with bamboo biochar
图 1. 掺杂不同竹炭量的酒糟累计产甲烷量

3.2. 生物炭表征分析

为获得生物炭的孔隙结构参数, 对其进行 N₂ 吸附脱附测试, 吸附脱附曲线与孔径分布如图 2 所示, 所有样品在较低相对压力(P/P₀)范围内的吸附量增长较慢, 而在相对压力接近 1 时, 吸附量显著增加, 这通常与多孔材料中孔隙的填充有关。这种吸附行为符合典型的 II 型吸附等温线, 表明这些生物炭具有介孔结构。生物炭孔结构参数如表 1 所示, 酒糟生物炭的比表面积为 12.94 m²/g, 而在添加竹炭后, 厌氧发酵生物炭的比表面积显著提升。其中, 当酒糟与竹炭的质量比为 3:5 时, JZ3ZT5 的比表面积达到最大值 33.54 m²/g, 是纯酒糟生物炭的 2.59 倍。添加竹炭后, 厌氧发酵生物炭比表面积的增长表明竹炭的加入能有效改善材料的孔隙结构。然而当竹炭添加量过多时, JZ3ZT10 的比表面积为 26.85 m²/g, 与 JZ3ZT5 相比有所下降, 表明竹炭添加量并非越高越好。JZ3ZT0 的总孔体积为 0.0332 cm³/g, 而微孔体积仅有 0.0029 cm³/g, 微孔占比较少仅占总孔体积的 8.73%。JZ3ZT3 的总孔体积为 0.0274 cm³/g, 微孔体积占比达到 22.26%, 为 0.0061 cm³/g, 明显高于 JZ3ZT0。这表明竹炭的加入可提高厌氧发酵生物炭的微孔结构。JZ3ZT0 的平均孔半径为 5.14 nm, 属于典型的中孔(2~50 nm), 加入竹炭后平均孔半径有所减小, 介于 3.11~3.35 nm。

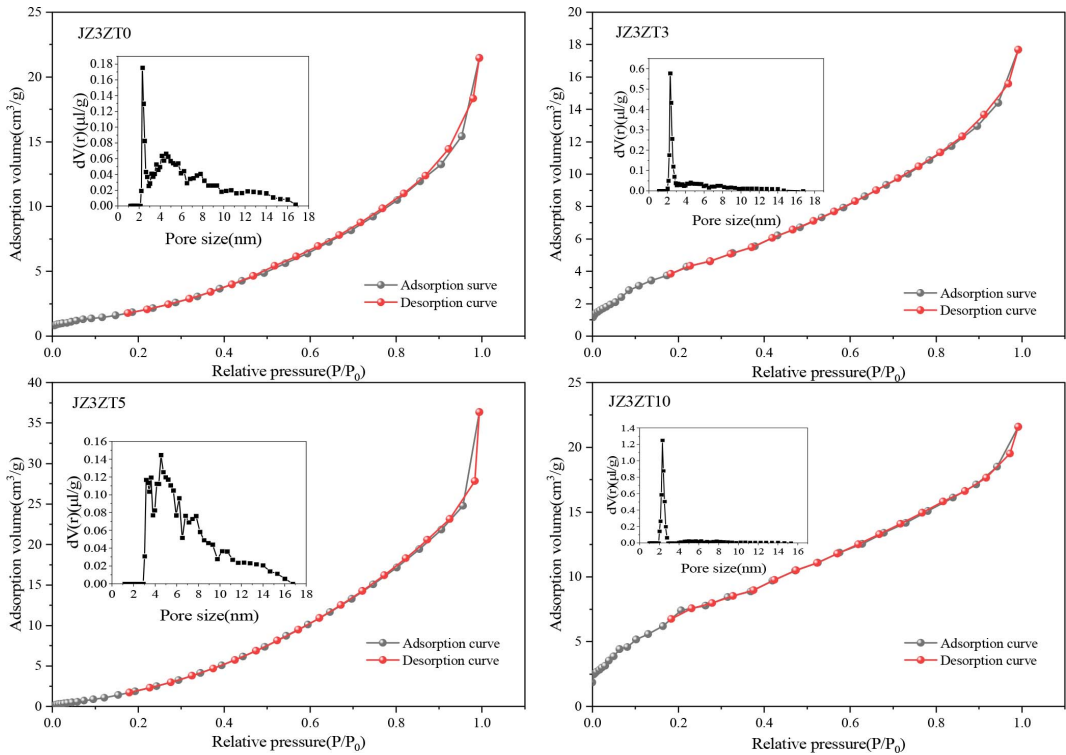


Figure 2. N₂ adsorption and desorption curve and pore size distribution of biochar
图 2. 生物炭的 N₂ 吸附脱附曲线及孔径分布

Table 1. Pore structure parameters of biochar
表 1. 生物炭孔结构参数

样品	比表面积(m ² /g)	总孔体积(cm ³ /g)	微孔体积(cm ³ /g)	单点平均孔半径(nm)
JZ3ZT0	12.94	0.0332	0.0029	5.14
JZ3ZT3	17.56	0.0274	0.0061	3.11
JZ3ZT5	33.54	0.0562	0.0028	3.35
JZ3ZT10	26.85	0.0333	0.0107	2.49

生物炭的傅里叶变换红外光谱如图 3 所示, 未掺杂竹炭的 JZ3ZT0 生物炭具有较多含氧官能团(如 O-H 和 C-O-C), 表明其碳化程度较低, 生物炭结构不够稳定。相比之下, 随着竹炭掺杂量的增加, 生物炭中含氧官能团逐渐减少, 这表明生物炭的芳香化程度和热解稳定性有所提高。这可能与掺杂竹炭后酒糟厌氧发酵效果更好, 酒糟中多糖、蛋白质等物质分解更彻底有关。

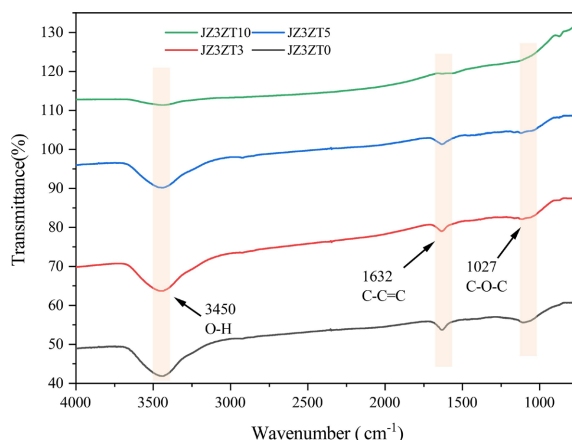


Figure 3. Fourier transform infrared spectrogram of biochar
图 3. 生物炭傅里叶红外光谱图

3.3. CO₂ 吸附

在 25℃, JZ3ZT0 对 CO₂ 的吸附量较低为 21.38 mg/g (如图 4 所示), 这主要是由于其孔隙结构不丰富且比表面积较小导致的。加入竹炭进行厌氧消化后残渣制备的生物炭对 CO₂ 的吸附量均比 JZ3ZT0 高, JZ3ZT3 和 JZ3ZT5 的 CO₂ 吸附量分别是 33.35 mg/g 和 34.75 mg/g, 高于 JZ3ZT10 (23.99 mg/g)。研究表明, 孔隙结构和比表面对 CO₂ 的吸附有着重要的影响, Zhang 等人[11]研究了微孔生物炭对 CO₂ 和挥发性有机化合物的吸附性能, 发现 CO₂ 吸附量与比表面积之间呈正相关, R² 为 0.7699, 表明高比表面积是碳材料具有良好吸附性能的关键。

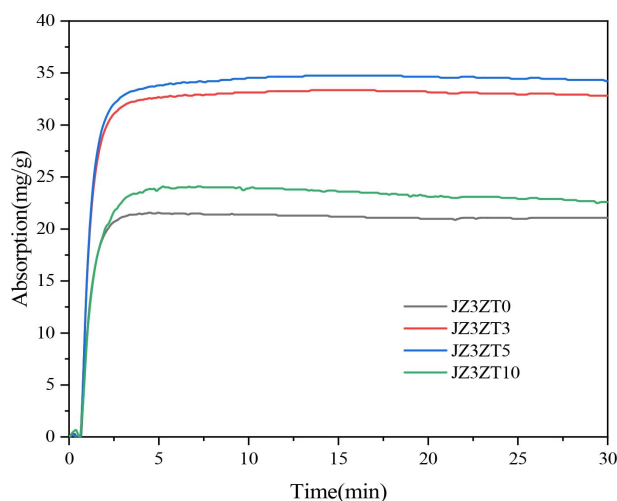


Figure 4. Biochar doped with different proportions of bamboo charcoal adsorbs CO₂
图 4. 掺杂不同比例竹炭的生物炭吸附 CO₂

3.4. 吸附动力学

采用伪一级和伪二级动力学模型来拟合生物炭吸附 CO₂ 过程，结果如表 2 和图 5 所示。四种生物炭对 CO₂ 吸附过程的伪一级动力学拟合 R² 分别是 0.9954 (JZ3ZT0)、0.9946 (JZ3ZT3)、0.9940 (JZ3ZT5)和 0.9900 (JZ3ZT10)，普遍高于伪二级动力学的 R²，分别是 0.9393 (JZ3ZT0)、0.9414 (JZ3ZT3)、0.9423 (JZ3ZT5)和 0.9475 (JZ3ZT10)，可以推测这四种生物炭对 CO₂ 的吸附过程以物理吸附为主。四种生物炭对 CO₂ 的吸附速率均较快，其中 JZ3ZT0 的速率常数(k₁)最高，达到 1.7342，说明其吸附速率最快，而 JZ3ZT3 和 JZ3ZT5 次之，k₁ 分别为 1.6136 和 1.5679，JZ3ZT10 的 k₁ 最低为 1.2897。所有生物炭在 5 min 之内基本完成对 CO₂ 的吸附，之后趋于平稳达到吸附饱和。

Table 2. Kinetic parameters of CO₂ adsorption by biochar at 25 °C
表 2. 25 °C 生物炭对 CO₂ 的吸附动力学参数

生物炭	伪一级动力学			伪二级动力学			实验吸附量 (mg/g)
	$q_t = q_e \left(1 - e^{-k_1 t}\right)$			$q_t = \frac{tk_2 q_e^2}{1 + tk_2 q_e}$			
	q_e (mg/g)	K_1 (1/min)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	R^2	
JZ3ZT0	23.12	1.7342	0.9954	23.78	0.1436	0.9393	21.38
JZ3ZT3	34.71	1.6136	0.9946	35.78	0.0877	0.9414	33.35
JZ3ZT5	36.17	1.5679	0.9940	37.30	0.0813	0.9423	34.75
JZ3ZT10	23.47	1.2897	0.9900	24.34	0.0991	0.9475	23.99

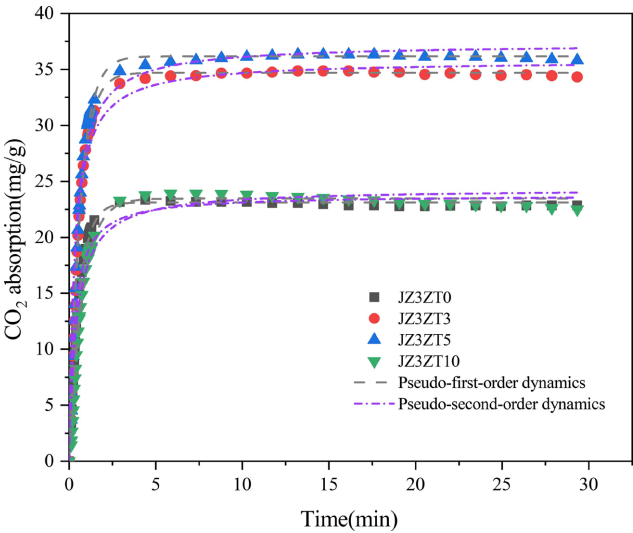


Figure 5. Adsorption kinetics of CO₂ by biochar at 25 °C
图 5. 在 25 °C 下生物炭对 CO₂ 的吸附动力学曲线

4. 结论

为提高酒糟的资源化利用水平，开展了厌氧发酵酒糟产甲烷试验，并利用酒糟发酵后的残渣制备了生物炭，考察了该生物炭对 CO₂ 的吸附性能。试验结果表明，酒糟发酵过程中加入竹炭可以提升甲烷产量，当酒糟与竹炭的质量比为 1:1 (JZ3ZT3)时，厌氧发酵累计产甲烷量达到最高值 462.7 mL/g，较未添加

竹炭时提升了 18.2%。竹炭的加入改善了酒糟沼渣生物炭的孔隙结构, JZ3ZT5 的比表面积达 $33.54 \text{ m}^2/\text{g}$, 比未加入竹炭的纯酒糟沼渣生物炭($12.94 \text{ m}^2/\text{g}$)提高了 159%, 总孔体积和微孔体积也均有所增加。在 25°C 下, 添加竹炭的沼渣生物炭对 CO_2 的吸附量显著提升, 其中 JZ3ZT5 的 CO_2 吸附量达到 34.75 mg/g , 较 JZ3ZT0 的 21.38 mg/g 提高了 62.5%。通过伪一级和伪二级动力学模型对 CO_2 吸附过程进行拟合, 结果表明生物炭对 CO_2 的吸附过程以物理吸附为主。

基金项目

江苏省大学生创新创业训练计划项目(xcx2024118)。

参考文献

- [1] Lehmann, J. and Joseph, S. (2009) Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation. Earthscan.
- [2] Woolf, D., Amonette, J.E., Street-Perrott, F.A., Lehmann, J. and Joseph, S. (2010) Sustainable Biochar to Mitigate Global Climate Change. *Nature Communications*, **1**, Article No. 56. <https://doi.org/10.1038/ncomms1053>
- [3] Meyer, S., Glaser, B. and Quicker, P. (2011) Technical, Economical, and Climate-Related Aspects of Biochar Production Technologies: A Literature Review. *Environmental Science & Technology*, **45**, 9473-9483. <https://doi.org/10.1021/es201792c>
- [4] Chiappero, M., Norouzi, O., Hu, M., Demichelis, F., Berruti, F., Di Maria, F., *et al.* (2020) Review of Biochar Role as Additive in Anaerobic Digestion Processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **131**, Article 110037. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110037>
- [5] Tisserant, A. and Cherubini, F. (2019) Potentials, Limitations, Co-Benefits, and Trade-Offs of Biochar Applications to Soils for Climate Change Mitigation. *Land*, **8**, Article 179. <https://doi.org/10.3390/land8120179>
- [6] Tang, J., Zhu, W., Kookana, R. and Katayama, A. (2013) Characteristics of Biochar and Its Application in Remediation of Contaminated Soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **116**, 653-659. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2013.05.035>
- [7] Sirajudeen, A.A.O. (2020) Polyhydroxyalkanoates for Innovative Electrodes and Proton Exchange Membrane Modification in Microbial Fuel Cell. University of Malaya.
- [8] Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S. and Pittman, C.U. (2014) Organic and Inorganic Contaminants Removal from Water with Biochar, a Renewable, Low Cost and Sustainable Adsorbent—A Critical Review. *Bioresource Technology*, **160**, 191-202. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.120>
- [9] Asadullah, M., Rahman, M.A., Ali, M.M., Rahman, M.S., Motin, M.A., Sultan, M.B., *et al.* (2007) Production of Bio-Oil from Fixed Bed Pyrolysis of Bagasse. *Fuel*, **86**, 2514-2520. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.007>
- [10] Valentin, M.T., Luo, G., Zhang, S. and Białowiec, A. (2023) Direct Interspecies Electron Transfer Mechanisms of a Biochar-Amended Anaerobic Digestion: A Review. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*, **16**, Article No. 146. <https://doi.org/10.1186/s13068-023-02391-3>
- [11] Zhang, X., Cao, L., Xiang, W., Xu, Y. and Gao, B. (2022) Preparation and Evaluation of Fine-Tuned Micropore Biochar by Lignin Impregnation for CO_2 and VOCs Adsorption. *Separation and Purification Technology*, **295**, Article 121295. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121295>