

制备磷酸铁添加对厌氧发酵产气的影响

张 艺¹, 陈胜文¹, 韩 伟², 胡风杰², 王利军¹

(1. 上海第二工业大学环境与材料工程学院, 上海 201209; 2. 山东启阳清能生物能源有限公司, 山东 273400)

摘 要: 以磷化渣为原料, 利用高压溶液法制备磷酸铁, 并用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM), 对这种添加剂进行表征。将制备出的 FePO_4 添加到厌氧发酵实验, 评价其对厌氧发酵影响。结果表明: 在实验条件下, 制备出磷酸铁的纯度可达 99.14%, 添加相同量的 FeSO_4 、 NaH_2PO_4 和制备 FePO_4 , 都可提高产气量, 其中制备 FePO_4 效果最好, 且最佳添加量为 5%。制备出的磷酸铁, 可增加产气量 1 154 mL, 产气速率平均提高 2 倍, 且最终沼渣、沼液可作为有机复合肥, 不产生二次污染。此方法为磷化渣资源化提供了一种新途径, 为提高厌氧发酵产气量提供了一种方法。

关键词: 磷化渣; 高压溶液法; 沼气发酵; 产气潜力

中图分类号: S 216.4

文献标志码: A

0 引 言

生物质能是重要的可再生能源, 具有绿色、低碳、清洁、可再生等特点。加快生物质能开发利用, 是推进能源生产和消费革命的重要内容, 是改善环境质量、发展循环经济的重要任务。作为生物质能源之一的沼气由农村畜禽粪便和农作物秸秆等厌氧发酵产生, 截至 2015 年, 全国沼气理论年产量约 190 亿 m^3 , 规模化沼气工程约 10 万处, 年产气量约 50 亿 m^3 [1]。《生物质能发展“十三五”规划》指出沼气正处于转型升级关键阶段。

沼气的产生是一个复杂的微生物厌氧发酵过程, 温度、酸碱度、物料组成及其他各种环境因素都对甲烷产气量有一定的影响。研究显示, 许多物质可以促进厌氧发酵过程, 有些物质抑制发酵的进行, 还有些物质在低浓度时有刺激发酵的作用, 而在高浓度时产生抑制作用 [2]。通过在沼气发酵系统中人为添加某些物质, 可以有效地提升沼气生产效率。苏海锋等 [3] 研究表明, 在低温条件下微量元素 (Fe^{3+} , Ni^{2+}) 和木炭都能提高产气量。刘莉莉等 [4] 研究也表明添加 FeSO_4 、皂土、活性炭也促进牛粪的厌氧发酵。Raju 等 [5] 和 Schmidt 等 [6] 分别在厌氧消化

过程中, 添加适量 Fe 元素, 实验结果表明: 提高了有机负荷运行稳定性。Preeti 等 [7] 的一系列研究表明, 在一定范围内 Fe 浓度越高, 越能促进厌氧消化。

磷化渣是在磷化表面处理后所得到的废物, 其成分主要是磷酸铁和磷酸锌。若将磷化渣排放到环境中, 容易造成对土壤、水体、大气环境等的二次污染, 产生土壤酸化反应或其他反应, 某些微量金属物质还可能在土壤中进行积累和造成水体污染。过量的 PO_4^{3-} 排入江河湖海中会造成过营养化, 破坏了生态平衡。我国治理磷化渣的方法主要仍以简单的填埋方式为主。从城市矿场的角度来看, 磷化渣是具有一定价值的资源, 特别是其中含有磷元素和铁元素。

本文拟通过高压溶液法提纯磷化渣, 制备高纯度的磷酸铁, 并添加到生物厌氧发酵制备沼气, 以提高沼气产量, 促进沼气转型升级, 同时为磷化渣的资源化利用提供一种新的途径。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

主要原料及试剂: 磷化渣取自浙江海盐某紧固

收稿日期: 2017-03-13

通信作者: 王利军 (1972-), 男, 河南安阳人, 教授, 博士, 主要研究方向为功能氮掺杂碳纳米管材料制备及应用、复合功能材料新和成方法及应用。E-mail: ljwang@sspu.edu.cn。

基金项目: 山东启阳清能生物能源有限公司委托基金 (C80GX160023), 上海第二工业大学研究生项目基金 (E GD16YJ030), 上海第二工业大学校重点学科 (XXKZD1601), 上海第二工业大学校培育学科 (XXKPY1601) 资助

件厂; 农家鸭粪、向日葵秸秆和沼液来自山东启阳清能有限公司。

所选用鸭粪、向日葵秸秆、沼液中总固体 (Total Solids, TS)、挥发性固体 (Volatile Solids, VS)、总有机碳 (Total Organic Carbon, TC) 如表 1 所示。

表 1 发酵原料及接种物的总固体、挥发性固体和总有机碳

Tab. 1 TS, VS, TC of fermented raw materials and inoculum

指标	鸭粪	向日葵秸秆	接种物
TS/%	19.98	24.58	1.97
VS/%	1.51	21.36	1.29
TC/%	0.71	10.04	0.61

主要仪器: 德国布鲁克公司 X 射线衍射仪 ($\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$); 日本 HITACHI S4800 型扫描电镜; Shimadzu UV-2550 紫外可见分光光度计; 电阻炉; 马弗炉; 离心机等。

1.2 磷酸铁来源制备与表征

应用 EDX 和 XRF 对磷化渣进行元素分析, 计算可得, 磷化渣中各物质质量分数如表 2 所示。

表 2 磷化渣中元素含量

Tab. 2 Element composition in residues phosphide

	化合物名称			
	FePO_4	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	杂质
w/%	80.13	13.21	3.64	3.02

磷酸铁制备: 取一定量磷化渣, 加入硝酸在 $80\ ^\circ\text{C}$ 下反应。取过筛后的磷化渣放入水热反应釜中, 使用高压溶液法, 让其充分反应, 再加入一定量的磷酸, 在 $150\ ^\circ\text{C}$ 温度下反应。对所得产品纯度通过 GB/T6730.73-2016 铁矿石全铁含量的测定 EDTA 光度滴定法、CSM08012603-2005 高炉渣 - 全铁含量的测定 -EDTA 滴定法, GB/T10656-2008 锌试剂分光光度法测定。将产品将添加到厌氧发酵实验中。

1.3 磷酸铁添加实验

1.3.1 实验装置

厌氧发酵实验装置如图 1 所示, 由控温装置、水槽、发酵瓶 (有效容积为 800 mL)、三通管、橡皮塞、橡皮导管、集气瓶 (体积为 1 L) 及带有刻度的量气瓶 (体积为 1 L) 组成。沼气产生量通过排水集气法测定。水浴温度控制在 $40\ ^\circ\text{C}$ 。

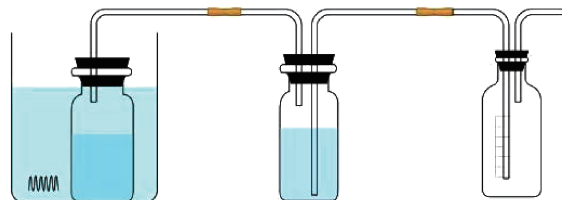


图 1 厌氧发酵实验装置

Fig. 1 Anaerobic digestion experiment devices

1.3.2 实验方法

来自山东的沼液添加必要营养成分后在 $40\ ^\circ\text{C}$ 的条件下对微生物进行驯化, 为期 2 周。同时对秸秆进行预处理, 加入一定量的水, 在 $40\ ^\circ\text{C}$ 下, 进行腐熟, 保留待用。预处理能够加速秸秆水解, 提高麦秆发酵转化利用效率, 增加底物累积量。

通过计算各物质碳氮比、TS、VS 和 TC 确定投加物质比例为鸭粪: 秸秆: 接种物: 水 = (355 : 21.75 : 150 : 265.5) g, 确保 C : N = 20, TS = 10%, VS = 1.6%, TC = 0.75%。通过搭建排水集气装置进行厌氧发酵, 周期为 21 天, 控制发酵温度为 $40\ ^\circ\text{C}$ 。添加 FeSO_4 , NaH_2PO_4 , 制备磷化渣, 观察产气速率, 实验设计如表 3 所示。

表 3 实验设计表

Tab. 3 Experimental design table

组别	添加物及添加量
第 1 组	空白对照试验 (无添加)
第 2 组	添加 5% 的 FeSO_4
第 3 组	添加 5% 的 NaH_2PO_4
第 4 组	添加 1% 的 FePO_4
第 5 组	添加 3% 的 FePO_4
第 6 组	添加 5% 的 FePO_4
第 7 组	添加 7% 的 FePO_4
第 8 组	添加 10% 的 FePO_4

2 结果与讨论

2.1 磷酸铁 (磷化渣制备) 表征

2.1.1 结构表征和元素分析

根据制备方法, 最后收集 $150\ ^\circ\text{C}$ 下得到制备磷酸铁, 在德国布鲁克公司 X 射线衍射仪上进行 X-射线粉末衍射分析, 其衍射图如图 2 所示。由图可知, 在 2θ 在 $20^\circ \sim 80^\circ$ 范围内, 与标准卡片 PDF 号 72-2142 的特征峰对比, 在 2θ 为 25.79° 、 36.72° 、 65.96° 均有对应, 吻合很好, 可以判断由磷化渣制备得到的

磷化铁与标准磷化铁晶体结构也是相当吻合, 杂峰较少, 说明其主要成分是磷酸铁。

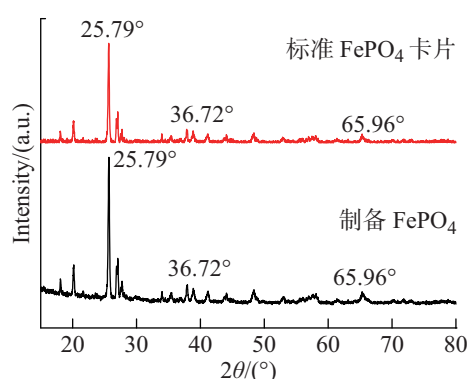


图 2 制备磷酸铁的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD of prepared FePO_4

2.1.2 制备磷酸铁的纯度检测

通过表征可以得出制备出的材料即为磷酸铁, 得到实验室制备磷酸铁成分含量如表 4 所示, 得出实验室制备出了纯度为 99.14% 的磷酸铁。

表 4 制备磷酸铁的化学分析结果

Tab. 4 Chemical analysis results of obtained FePO_4

	$m(\text{物料质量})/\text{g}$	$W(\text{FePO}_4)/\%$	$w(\text{Fe})/\%$	$w(\text{Zn})/\%$
实验室制得磷酸铁	0.367 5	99.14	36.77	0.32

2.1.3 磷酸铁的 SEM 表征

图 3 所示为购买化学纯磷酸铁和制备磷酸铁 SEM 表征对比图, 发现制备出的磷酸铁表面呈毛绒状, 有利于微生物的附着生长, 颗粒分布均一, 样品多为类球形, 球形由小颗粒组成, 粒径在 $5\ \mu\text{m}$ 左右。在相同放大倍数下, 可以看到购买到的分析纯磷酸铁表面也存在毛绒状, 但结构颗粒比较大, 其结构不规整, 与制备所得磷酸铁相比形貌不同。

由制备磷酸铁的化学分析测试可以看出, 其中含有产甲烷菌种所需要的营养元素 Fe 和 P, 且其中 Zn 是多种产甲烷菌的组成成分并参与构成甲酸盐脱氢酶 (formate dehydrogenase)、超氧化物歧化酶 (superoxide dismutase)、氢化酶 (hydrogenase)^[8-9]。在温度、pH 等因素和运行正常的条件下, 微量元素是影响产甲烷稳定性或产气量下降的首要因素^[10]。

微量元素参与了厌氧发酵中多种酶、辅酶及辅因子的合成, 调控产甲烷过程的酶能提高反应速度, 是厌氧微生物生长代谢所必需的营养元素^[10]。在复杂底物为原料的厌氧发酵系统中, 不同微量元素

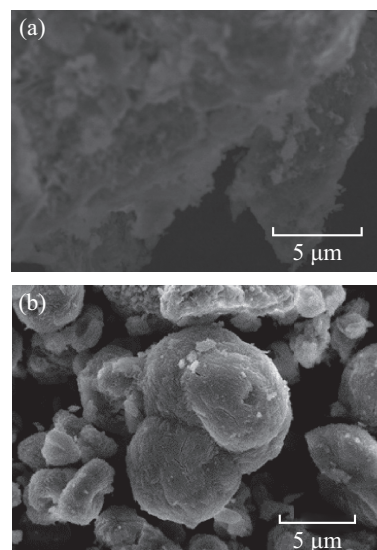


图 3 购买化学纯磷酸铁 (a) 与制备磷酸铁 (b) 的 SEM 图谱对比

Fig. 3 SEM of FePO_4 (a) and prepared FePO_4 (b)

起到了不同的作用, 且多元素微量元素的组合后, 产生协同促进和对毒性物质的拮抗作用, 均能够维持厌氧发酵系统在较高 BOD 下长期稳定运行^[2]。在认识到微量元素对厌氧发酵产沼气的积极作用后, 进一步地研究根据相同的发酵原料和工艺选择微量元素添加剂, 优化最佳微量元素添加量, 保证厌氧发酵稳定运行^[11]。

2.2 不同形式添加对产气性能影响

2.2.1 硫酸亚铁对鸭粪氧发酵产气性能的影响

由图 4、5 可知, 添加 FeSO_4 累积产气量高于对照组, 累计产气量增加了 3.5 倍, 产期速率先增大后递减然后逐渐适应环境有逐渐递增趋势, 产期速率最大点为第 2 天, 与对照组产气趋势大致一致, 整体过程中, 有 3 个产气小高峰, 分别为第 1 天、第 4 天、第 9 天。实验结果表明, 添加 FeSO_4 对厌氧发酵产气有一定的促进作用, 但与 FePO_4 对比还是有一定差距, 产气量差距约为 4 倍。其中 FeSO_4 和 FePO_4 均含有铁元素。

Speece 等^[12] 提出甲烷菌所需营养元素的顺序为: N, S, P, Fe, Co, Ni, Mo, Se, 维生素 B_2 , 维生素 B_{12} 。Fe 是其中排在第 1 位的金属元素, 对多种酶的反应进程起到了刺激加速作用, 所以其含量的高低对甲烷菌生长有重要影响^[13]。马素丽等^[14] 研究发现, Fe^{2+} 对厌氧产沼气过程可以促进 β -葡萄糖苷酶和辅酶 F420 的生成和分解。因此, 在厌氧发酵系统中适量添加 Fe^{2+} 能够获得更高的产气量及产气

速率。 Fe^{2+} 为甲烷菌生长提供了必要的微量金属元素^[15]。微量元素 Fe 参与厌氧微生物体内细胞色素、细胞氧化酶的合成, 还作为胞内氧化还原反应的电子载体, 对于 Fe 元素的补充不仅促进了挥发性脂肪酸的产生, 而且还促进了甲烷菌对乙酸的利用率, 从而加速了产沼气速率^[16]。

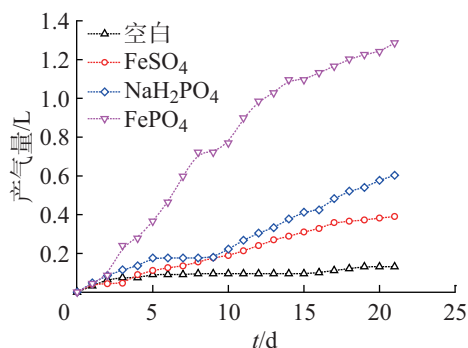


图4 不同添加剂对厌氧产气量影响

Fig. 4 Changes of biogas production from anaerobic fermentation with different additives

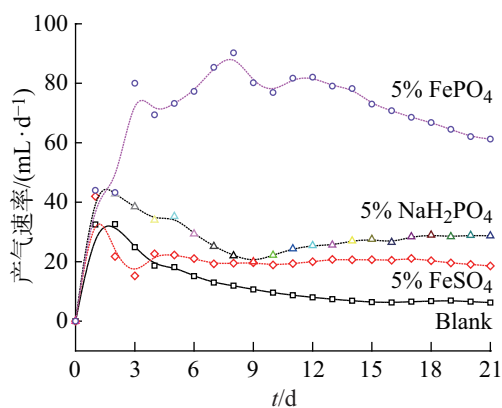


图5 添加不同添加剂产气速率变化

Fig. 5 Changes of speed of biogas production with different additives

2.2.2 NaH_2PO_4 对鸭粪厌氧发酵产气性能的影响

由图4、5可知, 添加 NaH_2PO_4 的鸭粪累积产气量高于对照组, 累计产气量增加了4倍, 产气速率先增大后逐渐减小, 到第8天达到产气速率最低, 然后呈缓慢上升趋势。但与 FePO_4 对比还是有一定差距, 且产气量差距约为2倍。其中 NaH_2PO_4 和 FePO_4 均含有磷元素。

NaH_2PO_4 在碱性条件下能促进厌氧发酵, 同时具有稳定厌氧发酵环境作用, 有抑制消化体系酸化作用。Speece 等^[12] 提出的甲烷菌种所需营养元素的顺序中磷元素排在第3位^[17]。朱萍等^[18] 对水体磷浓度与厌氧发酵产气量进行研究, 结果表明原料

产气量与水体氮磷浓度有明显的相关, 水体磷浓度与水葫芦的原料产气率呈正比关系。钱玉婷等^[19] 对不同水域凤眼莲进行厌氧发酵产甲烷研究也得出相同结论, 水体磷浓度与产气量呈正比关系。所以, 磷元素对于机体生长极为重要, 它是所有细胞中的核糖核酸、脱氧核糖核酸的构成元素之一, 对生物体的生长发育、遗传代谢、能量供应等方面都是不可缺少的。磷也是生物体所有细胞的必需元素, 起到了发挥细胞机能、维持细胞膜发育生长完整性的作用。

2.3 制备磷酸铁对鸭粪厌氧发酵产气性能的影响

根据图4、5可知, 在实验条件下, 制备磷酸铁添加有益于厌氧实验发酵进行, 且优于其他形式的铁磷添加, 产气效率高。磷元素与铁元素均对产甲烷菌的生长代谢起到了促进作用, 磷酸铁在微生物作用下, 不断释放这2种元素, 不断刺激其生长, 因此起到了促产气效果。在厌氧环境中, 产甲烷菌逐渐向优势菌种转化, 产气效率提升, 磷元素与铁元素起到了协同作用, 比单一元素添加效果好, 有显著的效果。接下来, 通过进一步优化磷酸铁的添加量, 控制磷酸铁的释放量, 从而达到最佳产气效果。

2.3.1 制备磷酸铁对产气量的影响

添加了不同比例的制备磷酸铁结果如图6所示, 5%的添加量产气效果最佳, 总产气量是对照的9倍。而1%、3%和10%的添加量产气量也均比对照有所增加, 10%的添加量产气量与对照比相差不大, 增加量分别为: 1%的添加量为6倍, 3%、7%的添加量分别为4倍。根据图5可见, 产气速率大致相同, 前3天, 产气速率变化较大, 但均处于稳步上升趋势, 5%的添加量在第8天速率达到最快, 然后逐

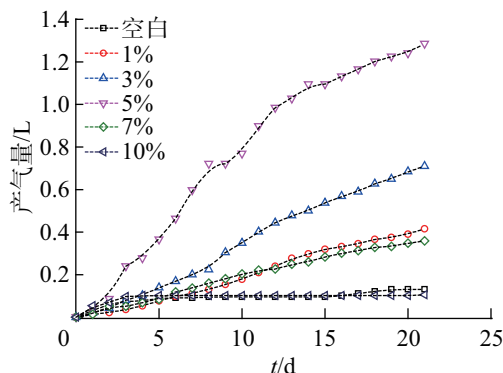


图6 不同比例磷酸铁添加对产气量影响

Fig. 6 Different proportion of iron phosphate added impact on gas production

渐减慢。而其他各组反应速率在第 8 天后也趋于平稳,第 3 天变化不一,其余时间大致趋势相同。10% 的添加量与对照组相比变化不明显,可能 FePO_4 的量太多,反而对产甲烷菌产生了轻微的抑制作用。

2.3.2 制备磷酸铁对产气速率的影响

由图 7 可知,不同发酵原料酸化液的产气速率先迅速上升,随着反应的进行逐渐降低,这主要是因为反应开始后,经预处理后的反应环境十分适应产甲烷菌的生长,活性增大,在水解细菌、酸化细菌和产氢产乙酸细菌的作用下,将营养元素添加剂分解为可溶性物质^[20]。随着反应的进行,可供分解的营养元素减少,产气速率下降。

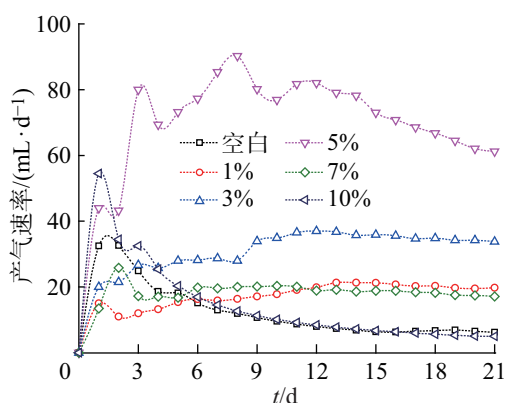


图 7 添加不同比例制备 FePO_4 后产气速率变化

Fig. 7 Changes of speed of biogas production with different proportion of prepared FePO_4

铁和磷两种元素均是产甲烷菌所需微量元素,对于单一添加后对产气速率起到了促进作用,而两种元素一起添加时,产气速率增加,可能两种元素起到了协同作用,使产气速率增加;也有可能是磷元素和铁元素的释放促进了发酵过程中的优势菌种生长,使产气速率变化。且不同比例产气速率基本稳定也表明了这种微量元素添加剂可能对毒性物质存在拮抗作用,加快产甲烷菌的生长速率。胡庆昊等^[21]在工业废水厌氧消化技术的研究中也指出,将 Fe 、 Co 、 Ni 的多种氯化物一起投加到厌氧反应器中,可以使甲烷菌种向较为有利的优势菌种转移,通过添加多种微量元素,优势菌群起到了明显的变化,由此提高了乙酸的利用率、甲烷产量。易艳梅等^[22]研究表明,溶磷细菌在促进磷矿粉中磷溶出的同时,还促进了磷矿粉中伴生性金属的释放;也表明同时添加 Fe 和 P 对产气量有了明显的增加,可能既起到了协同作用,也对厌氧发酵环境起到了稳定的保障

作用。

厌氧产酸发酵分为 2 个过程:水解过程和产酸过程。水解和酸化过程:颗粒有机物转化为可溶性物质,进而降解为乙酸、丙酸、丁酸、氢气和二氧化碳等物质^[20]。发酵过程中,常会产生量比较大的有机酸,导致溶液 pH 值降低,如图 8 所示随时间变化厌氧消化体系的酸碱性是受复杂的微生物过程和化学过程控制^[23]。

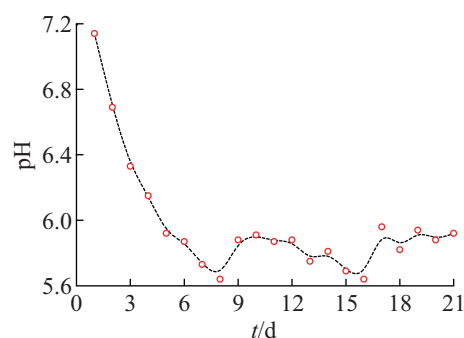


图 8 5% FePO_4 厌氧反应罐 pH 变化

Fig. 8 pH changes of anaerobic reactor 5% prepared FePO_4

FePO_4 在水中溶解度相对较小, FePO_4 在微生物作用下不断消耗,不断促进其在水相中的溶解。厌氧微生物不断吸收添加物,产生不饱和脂肪酸,所以伴随着酸的产生 pH 逐渐下降,而磷元素和铁元素均是产甲烷菌所需要的生长元素,在这些元素的不断刺激下,增加了产甲烷菌的活性,刺激其生长代谢。

根据 GB/T 8573-1999 复混肥料中有效磷含量测定,从图 9 可以看出,1% FePO_4 添加的有效磷含

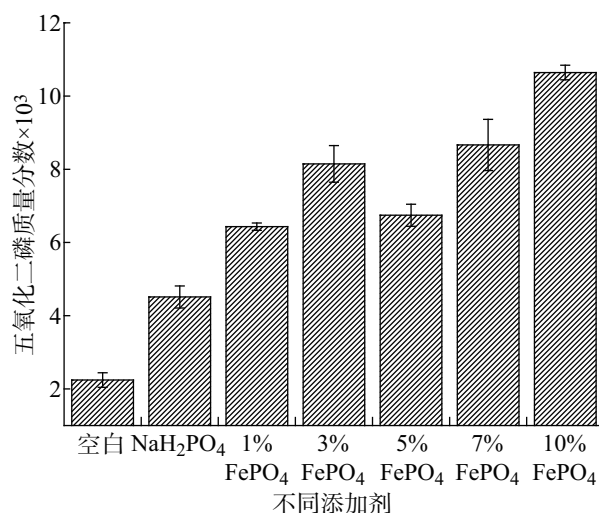


图 9 不同添加剂厌氧发酵后有效磷含量

Fig. 9 Available phosphorus content of different additives after anaerobic fermentation

量与 5% FePO_4 添加接近, 这间接的和产气量呈正相关关系, 3% FePO_4 添加和 7% FePO_4 添加数据接近, 产气量也接近。而对于 1% FePO_4 添加和 10% FePO_4 添加, 一个是营养元素不够, 一个是营养元素过剩, 且都与 5% FePO_4 添加数据差距较远, 产气总量偏少。总体来说与对照相比除 10% FePO_4 添加外, 均有不同比例增加, 说明磷元素的增加对于厌氧环境来说是有利的。5% FePO_4 有效磷含量偏少, 推测其中厌氧微生物在生长代谢中消耗了一部分磷元素, 转变成其他形式的磷, 所以导致其含量偏少, 也解释了为何其产气效率佳的原因。

厌氧发酵产生的沼渣也非常有价值。由于制备磷化渣的加入可能导致其重金属含量达不到相关有机肥的标准, 所以特别对沼渣中的重金属含量进行了检测。结果表明, 在使用制备 FePO_4 厌氧发酵后产生的沼渣, 符合 GB8172-87 城镇垃圾农用控制标准以及 GB18877-2009 有机-无机复混肥料标准, 直接排放不会对土壤造成重金属污染。

3 结 论

在本研究中, 从磷化渣制备高纯度磷酸铁, 添加到厌氧发酵制备沼气。比较了不同添加物对产气量、产气速率的影响, 且对固废磷化渣进行回收处置。通过一系列研究可得到如下结论: ① 根据高压溶液法制得高纯度制备磷酸铁, 根据 GB/T 6730.73-2016 测得纯度可达 99.14%; ② 通过添加 FeSO_4 、 NaH_2PO_4 和制备 FePO_4 比较铁盐与磷酸根对厌氧发酵的影响, 发现三者的添加都会有助于提高产气量, 缩短产气时间, 提高产气稳定性; 三者中 FePO_4 添加对于厌氧发酵的促进效果最好; ③ FePO_4 对产气量、产气速率以及产气稳定性具有促进作用, 通过不同含量的添加实验表明添加量在 5% 为最佳。

制备 FePO_4 在水中溶解度小, 通过微生物作用下不断消耗转换为可溶物质, 不断促进其在水相中的溶解, 这使制备磷酸铁有一个长效的促进作用。同时在微生物作用体系中会产生不饱和脂肪酸, 所以伴随着酸的产生 pH 逐渐下降, FePO_4 逐步溶解, 缓慢增加了体系中的磷元素和铁元素, 为产甲烷菌不断提供营养和必须元素, 从而进一步提高产气量。

参考文献:

[1] 栗鸿源.《生物质能发展“十三五”规划》公布 [N]. 中国

矿物报, 2016-12-06(2).

- [2] 唐铭. 微量元素对垃圾渗滤液厌氧处理过程的影响 [D]. 南宁: 广西大学, 2014.
- [3] 苏海锋, 张磊, 曹良元, 等. 低温下沼气促进剂驯化菌种及其应用研究 [J]. 能源工程, 2008(2): 31-35.
- [4] 刘莉莉, 王敦球, 关占良. 3 种添加剂对牛粪厌氧发酵的影响 [J]. 江西农业学报, 2007, 19(5): 119-120.
- [5] RAJU N R, DEVI S S, NAND K. Influence of trace elements in biogas production from mango processing waste in 1.5 m³ KVIC digesters [J]. Biotechnology Letters, 1991, 13(6): 461-464.
- [6] SCHMIDT T. Anaerobic digestion of Jatropha curcas L. press cake and effects of an iron-additive [J]. Waste Management and Research the Journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association Iswa, 2011, 29(11): 1171-1176.
- [7] PREETI R P, SEENAYYA G. Improvement of methanogenesis from cow dung and poultry litter waste digesters by addition of iron [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 1994, 10(2): 211-214.
- [8] MATAINAH O F T. Comparisons of the anaerobic treatment of soluble wastewaters using various configurations under mesophilic and thermophilic conditions [D]. USA: Vanderbilt University, 2001.
- [9] FERMOSO F G, BARTACEK J, JANSEN S, et al. Metal supplementation to UASB bioreactors: from cell-metal interactions to full-scale application [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(12): 3652-3667.
- [10] 张万钦, 吴树彪, 郎乾乾, 等. 微量元素对沼气厌氧发酵的影响 [J]. 农业工程学报, 2013, 29(10): 1-11.
- [11] 王利君. 铁和镍盐对芦苇—牛粪混合物厌氧发酵的影响 [D]. 北京: 华北电力大学, 2014.
- [12] SPEECE R E. Anaerobic digestion of biomass [M]. New York: Elsevier Applied Science Publication, 1987: 109-128.
- [13] 秦向东, 龚舒静, 马俊花, 等. 7 种添加剂对杂交狼尾草厌氧发酵产沼气的的影响 [J]. 中国沼气, 2015, 33(6): 38-43.
- [14] 马素丽, 刘浩, 严群. Fe^{2+} 对太湖蓝藻厌氧发酵产甲烷过程中关键酶的影响 [J]. 食品与生物技术学报, 2011, 30(2): 306-310.
- [15] 耿钊. 低温条件下沼气高效厌氧发酵条件的研究 [D]. 新疆: 石河子大学, 2013.
- [16] 贾丽娟, 俞芳, 宁平, 等. 温度底物浓度和微量元素对牛粪厌氧发酵产沼气的的影响 [J]. 农业工程学报, 2014, 30(22): 260-266.
- [17] 张冰. 温度降低对产甲烷效能的影响及培养条件优化 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.

- [18] 朱萍, 叶小梅, 常志州. 水体氮磷浓度对水葫芦厌氧发酵特性的影响 [J]. 江苏农业科学, 2012, 40(2): 256-258.
- [19] 钱玉婷, 叶小梅, 常志州, 等. 不同水域凤眼莲厌氧发酵产甲烷研究 [J]. 中国环境科学, 2011, 31(9): 1509-1515.
- [20] 杜连柱, 陈羚, 杨鹏, 等. 猪粪秸秆不同物料比对固体产酸发酵效果的影响 [J]. 农业工程学报, 2010, 26(7): 272-276.
- [21] 胡庆昊, 李秀芬, 陈坚, 等. 氨三乙酸促进厌氧消化产甲烷的动力学研究 [J]. 中国环境科学, 2010, 30(6): 747-751.
- [22] 易艳梅, 黄为一. 产多糖溶磷细菌对难溶性 Ca-P 的活化特性 [J]. 南京农业大学学报, 2008, 31(2): 49-54.
- [23] 韩艳霄, 林聪, 黄莹, 等. 生活垃圾与人粪尿混合厌氧消化的试验研究 [C]//生活垃圾与人粪尿混合厌氧消化的试验研究. 中国沼气学会学术年会暨理事会第二次会议. 云南: 云南师范大学学报, 2011: 83-88.

Influence of Prepared Iron Phosphate on Anaerobic Fermentation in Biogas

ZHANG Yi¹, CHENG Shengwen¹, HAN Wei², HU Fengjie², WANG Lijun¹

(1. School of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China;

2. Shandong Qiyang Cleanergy Bio Energy Co., Ltd., Shandong 273400, China)

Abstract: The iron phosphate was prepared by the method of high pressure solution by using phosphate slag, and the prepared FePO_4 were characterized by X ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The prepared FePO_4 was added to the anaerobic fermentation experiment to evaluate its effect on anaerobic fermentation. The results showed that under the experimental conditions the prepared iron phosphate was at 99.14% purity. The same amount of FeSO_4 , NaH_2PO_4 and prepared FePO_4 were added for anaerobic fermentation and result showed that all three improved the gas production. Prepared FePO_4 improved the best and the optimum addition amount was 5%. Prepared FePO_4 could greatly improve the amount of gas production 1 154 mL and gas production rate was double. The final residue biogas slurry can be used as organic fertilizer which will not cause secondary pollution. This method provide a new way of reusing and also a way of promoting biogas production.

Keywords: phosphating residue; high pressure solution; anaerobic fermentation; biogas production potential