

碳基材料对有机废弃物厌氧消化的影响及作用机制研究进展

罗景阳^{1,2}, 邵钱祺^{1,2}, 王 凤^{1,2}, 方世玉^{1,2}, 张 乐^{1,2}, 黄文轩^{1,2}

(1. 河海大学 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098)

摘要: 厌氧消化是有机废弃物处理的重要途径之一。首先, 综述了碳基材料对提升有机废弃物厌氧消化产酸和产气的效能作用及主要影响因素; 然后, 从微生物群落结构和丰度的变化、功能微生物活性的提升(如代谢酶和基因丰度等)、微生物之间电子传递的加速、有毒污染物(如氨氮、有机酸等)毒性的削减以及与铁等物质的协同作用等多角度, 探究了碳基材料强化厌氧消化效能的关键作用机制; 最后, 从高效、经济的厌氧消化系统构建以及耦合工艺的开发等角度进行了展望。

关键词: 厌氧消化; 有机废弃物; 碳基材料; 微生物群落结构; 电子传递; 毒性削减

中图分类号: X703; TQ243.1

文献标志码: A

abundance, microbial activities improvement (i.e. metabolic enzymes and the abundance of genes), electron transfer acceleration among microorganisms, pollutants toxicity reduction (i.e. ammonia and organic acids), and the synergistic effects with other substances (i.e. iron). Finally, the potentiality and necessity of utilizing carbonaceous materials for the built-up of high-efficient and economic combined processes for anaerobic digestion were prospected.

Key words: anaerobic digestion; organic wastes; carbonaceous materials; microbial community structure; electron transfer; toxicity reduction

Research Progress on Effects of Carbonaceous Materials on Anaerobic Digestion of Organic Wastes and Underlying Mechanisms

LUO Jingyang^{1,2}, SHAO Qianqi^{1,2}, WANG Feng^{1,2}, FANG Shiyu^{1,2}, ZHANG Le^{1,2}, HUANG Wenxuan^{1,2}

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes of the Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Anaerobic digestion is one of the most important strategies for organic wastes disposal. Firstly, the potential impacts of carbonaceous materials on the anaerobic digestion of organic wastes for volatile fatty acids and biogas production as well as the main influencing factors were demonstrated. Then, the main functional mechanisms were revealed from the perspectives of microbial community structure and

近年来,有机废弃物(包括餐厨垃圾、剩余污泥和农业残留物等)的大量产生及其潜在环境风险逐渐引起广泛关注。有机废弃物往往含有大量的蛋白质、脂质、多糖等有机质和营养物质,是一个巨大而廉价的资源和能源回收原料库。厌氧消化一直是国内外公认的针对有机废弃物处理最有效和经济的技术之一^[1],通过多种专性及兼性厌氧微生物代谢将有机废弃物转化成生物质能源,实现有机废弃物的资源化利用。

众所周知,厌氧消化归根结底是一个主要通过水解微生物、发酵菌以及甲烷菌等多菌群微生物协同作用完成的生化过程。功能微生物的丰度和活性(如关键基因和代谢酶等)在这个过程中起着决定性作用。然而,有机废弃物中存在的大量有毒有害物质以及消化过程中环境因子(如pH值、氧化还原电位(ORP)等)的急剧变化往往导致系统的不稳定或崩溃,大幅降低厌氧消化的效能。因此,通过预处理

收稿日期: 2021-07-08

基金项目: 国家自然科学基金(52070069); 中央高校基本科研业务费专项资金(B200202099, B210203031)

第一作者: 罗景阳(1989—),男,教授,工学博士,主要研究方向为有毒有害污染物控制理论与技术及有机废物的资源化利用。E-mail: luojoy2016@hhu.edu.cn

通信作者: 黄文轩(1996—),男,硕士生,主要研究方向为有毒有害污染物控制理论与技术及有机废物的资源化利用。E-mail: 1042386948@qq.com



论文
拓展
介绍

(如超声、碱处理等)以及化学药剂(如表面活性剂、强氧化剂等)添加等方式来提升厌氧消化产酸和产甲烷的效能^[2-4],但是由于存在高能耗和高物耗、复杂的操作条件以及潜在的环境危害(大量的化学药剂)等缺陷,导致其难以在实际工程中大规模推广应用。如何寻求经济有效且环境友好的强化策略对有机废弃物的厌氧消化处理意义重大。

碳基材料(如生物炭、活性炭等)的研究与应用是近年来国内外热点之一。由于碳基材料具有比表面积大、吸附能力强、环境友好以及原料来源广泛等特点,因此在污染物的吸附和降解去除等方面表现出广阔的应用前景。越来越多的研究表明,碳基材料在提升有机废弃物的厌氧消化效能方面有着积极作用。例如,颗粒活性炭可改善铁还原细菌和产甲烷菌之间的营养代谢,提升13%的甲烷产率^[5]。Duan等^[6]发现生物炭添加可通过促进厌氧消化系统中的蛋白酶、葡聚糖酶和脂肪酶的活性来强化有机底物的水解效率,进而提高挥发性脂肪酸(VFAs)的产量。此外,生物炭可取代菌毛和c型细胞色素在乙酰基和产甲烷菌之间转移电子的作用,在发酵细菌和产甲烷菌之间建立起稳固的电子转移链^[7],富集优势产甲烷菌,促进甲烷的生成^[8]。

综述了不同碳基材料与有机废弃物厌氧消化产酸产甲烷等效能的相互作用关系,并从电子传递、有毒污染物抑制削减以及微生物群落结构和代谢活性等角度阐述了碳基材料影响厌氧消化效能的作用机制,最后对碳基材料应用于有机废弃物厌氧消化系统研究进行了展望与总结。

1 碳基材料对有机废弃物厌氧消化的影响

碳基材料在平衡微生物群落的结构和活性、提高系统对有毒物质的缓冲能力等方面具有积极作用,对不同类型有机废弃物厌氧生物处理产生了不同程度的影响(见表1)。

生物炭是最为普遍用于有机废弃物厌氧消化提升的碳基材料。王晓琳^[9]通过水热法制备的生物炭以1:10的剂量添加到厌氧污泥系统中,发现VFAs的产量可高达4 600 mg COD·L⁻¹,是空白组的5.8倍。Duan等^[6]制备的藻类生物炭不仅将VFAs产量提高了1倍,还缩短了发酵周期。类似地,将废弃果木生物炭添加到厌氧污泥系统,发现其能够平衡微生物结构,不仅缩短了产甲烷滞后期,还将最大甲烷产量提高了

86.6%^[10]。此外,生物炭的添加也可以有效改善氢气的生产情况。例如,在以城市固体废物为底物的厌氧消化反应中添加生物炭后,氢气累积产量从211.8 mL显著增加到906.4 mL,并且氢气的生产速率也有了较大的提高^[11]。Sunyoto等^[12]的研究表明,生物炭的加入可以将氢气产率提高31.0%,最大产率提高32.5%,并将滞后期缩短36.0%。活性炭和石墨烯也是常见的用于厌氧消化效能提升的碳基材料。Xu等^[13]添加5 g·L⁻¹活性炭到厌氧污泥中,将甲烷的产率提高了72%。Liu等^[14]将石墨烯添加到以猪粪为底物的反应器中,将甲烷产量提高了60.89%。值得注意的是,氧化石墨烯类碳基材料可能会降低水解效率,进而导致甲烷产率的减少^[15]。

此外,碳基材料还可与Fe等联合使用以进一步提高厌氧消化效能。Liu等^[16]将活性炭与零价铁联合使用使得甲烷滞后期从4.77 d缩减到2.62 d。在Fe₃O₄和活性炭同时投加条件下,厌氧沼气池中的甲烷产率相比单独添加Fe₃O₄和活性炭分别提高了11.84%和6.10%^[5]。Zhang等^[17]将活性炭和微量元素添加剂联合投加到餐厨垃圾中,与空白组相比甲烷产量提高了50%。这为利用碳基材料进一步提升有机废弃物的厌氧消化效能提供了新的方向和思路。

对于不同特性的消化底物,不同碳基材料对厌氧工艺的运行效率将产生不同的影响。例如,活性炭对餐厨垃圾厌氧消化产甲烷的效能(提高34%)明显高于对活性污泥系统的效能(提高20%)^[5,18]。此外,碳基材料对有机废弃物厌氧消化的促进效果与其投加剂量、尺寸、制备材料以及目标产物等因素密切相关(见表1)。Pan等^[19]研究发现,果木生物炭诱导作用下甲烷产量相比空白组提高了69%,达到294 mL·g⁻¹,但是鸡粪生物炭的增强作用较小,仅提高了23%。部分研究表明,在厌氧发酵反应器中投加纳米碳粉可以促进微电解系统形成,提高微生物活性以促进可溶性有机底物的降解,进而加速甲烷化过程^[20]。然而, Lee等^[21]认为,球形活性炭相比碳纳米管更易促进废水的产氢速率,这可能是因为球形活性炭能够提供更大的比表面积,增强了生物吸附和生物降解的协同作用,极大地改善了颗粒表面的基质浓度,有效地增强了微生物的代谢能力。值得注意的是,石墨烯(或氧化石墨烯)等对厌氧消化有负面作用。Zhang等将氧化石墨烯添加到猪粪中进行厌氧消化,发现投加石墨烯抑制了厌氧消化过程,导致甲烷产率降低了17.1%,这可能是因为石墨烯引起细胞氧化应激,导致细胞膜破裂^[15,22]。

表 1 碳基材料对不同有机废弃物厌氧消化效能的影响及作用机制

Tab.1 Effects of carbonaceous materials on anaerobic digestion of organic wastes and underlying mechanisms

碳基材料	性质	剂量	消化底物	效果	抑制或促进	影响机理	数据来源
污泥生物炭	比表面积 21.48 cm ² ·g ⁻¹		污水上清液	VFAs 含量达 1 037.5 mg·(g COD) ⁻¹ ,提高 40.4%	促进	减轻氨抑制	[23]
生物炭	比表面积 420 m ² ·g ⁻¹	10 g·L ⁻¹	剩余污泥	VFAs 浓度提升 2.26 倍	促进	通过营养物质的加入平衡微生物结构	[24]
藻类生物炭	比表面积 114.4 m ² ·g ⁻¹ ,平均孔径 3.24 nm	1.0 g·L ⁻¹	藻类	VFAs 浓度提升 1 倍,并缩短发酵时间	促进	平衡微生物结构,加速电子迁移	[6]
活性炭	表面积 474.3 m ²	0.6 g·L ⁻¹	葡萄糖	VFAs 浓度提升 2.5 倍	促进	加速电子迁移	[25]
煤基生物炭	80~100 目	75~177 mL	啤酒废水	VFAs 浓度显著上升	促进	加速电子迁移	[26]
果木生物炭		10 g·L ⁻¹	颗粒污泥	VFAs 产量增加	促进	减轻氨抑制	[27]
水热炭 (220 ℃)	粒径小于 0.25 mm	10:1 (TSS: VSS)	剩余污泥	VFAs 产量高达 4 595.02 mg COD·L ⁻¹ ,提高 5.8 倍	促进	通过营养物质的加入加速电子迁移	[9]
生物炭	比表面积 125 m ² ·g ⁻¹	12.5 g·L ⁻¹	城市固体废物	产氢量提高 9.4 倍 (906 mL),时间缩短 35%	促进	减轻氨抑制	[11]
小麦生物炭	比表面积 50~65 m ² ·g ⁻¹	100:67 (生物炭和接种物质量比)	造纸污泥	产氢量提高 3.24%,速率提高至 0.34 mg·L ⁻¹ ·d ⁻¹	促进	减轻氨抑制	[28]
松锯末热解生物炭	直径 3.5~25.9 μm		白面包屑和污水污泥	产氢率提高 32.5%,滞后时间缩短 36%	促进	减轻 VFAs 抑制	[12]
稻草生物炭	200 目	3 g·L ⁻¹	15 g·L ⁻¹ 葡萄糖	乙醇型产氢量增加 118.4%,丁酸型产氢量增加 79.6%	促进	加速电子迁移	[29]
球形活性炭	直径 3~4 mm	134 g·L ⁻¹	合成废水	产氢速率提高至 7.33 L·L ⁻¹ ·h ⁻¹	促进	平衡微生物结构	[21]
碳纳米管 (CNT)	平均直径 12 nm	0.1 g·L ⁻¹	种泥	产氢速率提高至 5.55 L·L ⁻¹ ·h ⁻¹	促进	平衡微生物结构	[30]
石墨烯	微尺寸 5~10 μm,厚度 4~20 nm	1 g·L ⁻¹	乙醇	甲烷产率提高 25%	促进	加速电子迁移	[31]
活性炭-Fe ₃ O ₄	直径 10~15 mm	40 g·L ⁻¹	种泥和废水	甲烷产率提高 34%	促进	加速电子迁移	[18]
活性炭-Fe ₃ O ₄	直径 8~12 mm	13.5 g·L ⁻¹	活性污泥	甲烷产率提高 20%	促进	加速电子迁移	[5]
果木生物炭 (550 ℃)	粒径在 2 mm 以下		鸡粪	甲烷产率提高 69%	促进	加速电子迁移,减轻氨抑制	[19]
麦麸生物炭	1.7~2.0 mm 颗粒	25 g·L ⁻¹	食物垃圾发酵液	甲烷转换速率提高 5 倍	促进	加速电子迁移	[32]
原位石墨烯 (电解槽)	厚 1 nm	15.4 mg·L ⁻¹	猪粪	甲烷产量提高 60.89%	促进	平衡微生物结构,加速电子迁移	[14]
木屑生物炭	孔径 0.25~1.00 mm	15 g·L ⁻¹	污泥	最大产甲烷速率显著增加	促进	加速电子迁移,吸附污染物	[33]
稻壳生物炭	比表面积 16.66 m ² ·g ⁻¹	5%~10%	猪粪	甲烷产量提高 25%	促进	加速电子迁移	[34]
果木生物炭	粒径 0.30~0.45 mm	3.50%	鸡粪	甲烷产量提高 30% 以上	促进	减轻 VFAs 抑制,减轻氨抑制	[35]
石墨烯		2 g·L ⁻¹	甘氨酸	甲烷产率降低 10.0%	抑制	破坏细胞	[15]
玉米秸秆生物炭	粒径 0.1~0.5 mm	1:1	种泥	甲烷累积产量提高 42.4%	促进	减轻 VFAs 抑制	[36]
锯末生物炭	孔径 0.25~1.00 mm	2 g·L ⁻¹	脱水活性污泥和餐厨垃圾	最大甲烷生产率提高 22.4%~40.3%,滞后时间缩短 27.5%~64.4%	促进	减轻 VFAs 抑制	[37]
氧化石墨烯	粒径 0.5~5.0 μm,厚度 0.8~1.2 nm	0.5 g·L ⁻¹	猪粪	甲烷产率降低 17.1%	抑制	加重 VFAs 抑制	[22]
零价铁活性炭	碳粉 (比表面积 ≤2.5 m ² ·g ⁻¹)	4 g·L ⁻¹	活性污泥	甲烷滞后期由 4.77 d 缩短至 2.62 d	促进	减轻氨抑制	[16]
颗粒活性炭	比表面积 2 157 m ² ·g ⁻¹	25 g, 4.2%	猪粪	甲烷产量提高 8.4%~45.6%,滞后时间缩短 23.1%	促进	减轻氨抑制	[38]
玉米秸秆生物炭		0.25~1.00 g·d ⁻¹	废水	甲烷产率提高 37%	促进	平衡微生物结构	[39]
活性炭	表观密度 (430±30) g·L ⁻¹ ,比表面积 875~1 185 m ² ·g ⁻¹	5 g·L ⁻¹	厌氧污泥	甲烷产率提高 72%	促进	平衡微生物结构	[13]

续表

碳基材料	性质	剂量	消化底物	效果	抑制或促进	影响机理	数据来源
活性炭	比表面积 $385\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	餐厨垃圾	甲烷产率提高 27.42% 产甲烷滞后期缩短 11.4%~30.3%,最大产甲烷率提高 5.2%~86.6%	促进	平衡微生物结构	[40]
果木生物炭	0.5~1.00 mm 颗粒	$10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	葡萄糖		促进	平衡微生物结构,减轻 VFAs 抑制	[10]
活性炭	比表面积 $385\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,粒径 0.037~0.149 mm	$12\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	餐厨垃圾	甲烷产量提高 34%	促进	平衡微生物结构	[17]

2 碳基材料强化有机废弃物厌氧消化的主要作用机制

2.1 优化厌氧微生物的群落结构

生物炭、活性炭等碳基材料大多具有表面积大、呈空隙结构等特点,有利于微生物的附着,已被广泛用于细胞固定和微生物的生长^[41]。在厌氧消化系统中,碳基材料多孔的存在可作为载体,为厌氧菌群(如 *Geobacter metallireducens* 和 *Methanosarcina barkeri* 等)提供生长位置,有利于生物膜形成,使产乙酸细菌和产甲烷古菌等免受有毒污染物的影响^[42]。此外,粗糙的表面可以保护系统内微生物免受搅拌等带来的剪切力影响^[43],进而有利于功能微生物的富集以及相关的代谢活性,最终提高厌氧消化速率等。

Lü 等^[27]通过生物炭在厌氧消化系统中富集了产甲烷毛发菌属(*Methanosaeta*)和产甲烷八叠球菌属(*Methanosarcina*),提高了体系在高氨氮环境下的产甲烷效能。Peng 等^[5]通过添加颗粒活性炭可以将 CH₄ 的收率提高 13.1%,这是因为颗粒活性炭可以改善铁还原细菌和产甲烷菌之间的营养代谢。Lee 等^[44]研究发现,附着在活性炭表面的主要是 *Gordonia*、*Thauera* 和 *Geobacter*,它们分别是放线菌属、β 变形杆菌属和三角变形杆菌属 3 组中的主要属。*Thauera* 在 3 d 的相对丰度占细菌总数的 8.0%,*Gordonia* 在 20 d 达到最高的 18.8%,而 *Thauera* 和 *Geobacter* 在 40 d 的相对丰度分别达到 32.8% 和 18.0%。这说明了碳基材料的投加会逐步改变微生物的群落结构,使得优势菌种富集,*Methanosarcinaceae* 和 *Methanobacteriales* 的丰度和产甲烷菌密切相关。类似地,*Methanosaetaceae* 被发现在生物炭上的相对丰度相较于混合液中提高了 10 倍,进一步证明了碳基材料是一种选择性富集产甲烷菌的合适载体材料。此外,活性炭的添加还能有效降低消化系统中病原体的总丰度,减少抗生素抗性基因等,从而降低消化残渣后续处理的环境

风险^[45]。上述研究结果表明,碳基材料不仅可以实现微生物的物理固定化,增加生物质的保留时间,还能改变群落结构,促进功能菌群的富集,进而影响厌氧消化效能。

2.2 提升功能微生物的代谢活性

碳基材料往往负载着大量的微量元素,主要包括铁(Fe)、锰(Mn)、钙(Ca)、钾(K)和镁(Mg)等,可占到碳基材料总组分的 1%~30%^[46]。这些微量元素在微生物代谢过程的关键酶合成和活性表达中发挥着重要作用。因而,碳基材料可通过提供营养元素来提高系统中微生物的代谢功能,促进细胞生长和提高细胞活性,并加速它们的共代谢,进而提升水解、酸化和甲烷化等过程。

水解过程一般被认为是有机废弃物厌氧消化处理的限速步骤。Ma 等^[47]发现,在厌氧消化初期,生物炭将促使消化系统中总碳、溶解有机碳和溶解无机碳的含量增加,颗粒有机物的水解量增加。部分学者认为,添加生物炭可以有效地破坏消化系统中不可溶性物质的结构,从而增加大分子有机物进一步水解的可能性^[6]。近年来,大量研究表明,碳基材料促进水解效率主要归因于对水解酶的激活,如蛋白酶、纤维素酶、α 葡萄糖苷酶和淀粉酶。Yan 等^[48]发现,粉末活性炭(PAC)的加入可将体系中的蛋白酶活性提高 20%,相似地,α 葡萄糖苷酶的活性也显著提高。生物炭对蛋白酶、葡聚糖酶和脂肪酶的活性提高同样起着积极作用。Duan 等^[6]在考察生物炭对污泥厌氧发酵效能时发现,添加生物炭的反应器中蛋白质、多糖和脂肪的水解效率分别是不添加生物炭反应器的 1.4 倍、1.2 倍和 1.4 倍。进一步分析发现,相关代谢酶在生物炭反应器中的活性分别提高了 1.6 倍、1.3 倍和 1.2 倍^[49],最终导致体系中 VFAs 的产率和反应速率都得到大幅提升。Lü 等^[50]发现,在高温作用下,粉末生物炭可以通过提高功能细菌的丰度来提高水解酶活性,将甲烷产量提高了 13.3%。

此外,碳基材料还可增强微生物功能基因的丰度,最终提高厌氧发酵效能。Pan等^[49]通过对与水解酶相关功能基因的分析发现,在生物炭存在的情况下,与蛋白酶和葡聚糖酶的分泌和表达相关的基因数量更多。Qi等^[51]通过宏基因组学分析发现,生物炭提高了与产酸和产甲烷等相关的关键功能基因丰度。例如,与产酸相关的乙酸激酶和磷酸转乙酰基酶以及产甲烷过程中重要的辅酶F₄₂₀等关键酶的相对活性分别提高了18.7%、6.3%和40.1%。

2.3 强化微生物之间的电子迁移

在厌氧消化系统中,互营细菌和产甲烷菌之间的微生物种间电子传递(IET)在氧化有机物和二氧化碳还原为甲烷的过程中起着不可或缺的作用,其中直接种间电子转移(DIET)是厌氧消化系统中IET的主要途径。DIET是一种互营代谢过程,相比种间氢气转移和种间甲酸转移,DIET途径不需要复杂的酶促反应即可完成,具有更高的能量效率。研究表明,DIET的电子转移速度是种间氢气转移的10⁶倍^[52]。

DIET作用形式主要分为2种:一种是利用生物成分(细胞色素、导电菌毛等)实现与细胞直接接触,从而进行细胞间的电子转移;另一种是通过导电材料(碳基材料、铁基材料等)介导,构建非生物的导电通道,以减少细胞合成外导电菌毛和c型细胞色素的能量消耗^[7],从而加速共培养体系中微生物间的种间电子传递。目前,有关提升DIET的导电材料研究大多集中于铁基材料(磁铁矿、赤铁矿等)和碳基材料(生物炭、活性炭等)。碳基材料因其具有较大的比表面积、较强的导电性能、原料易得、经济成本低等特点受到越来越多的关注,并被广泛应用于强化污泥厌氧消化过程中。

碳基材料的投加能够显著提高厌氧消化过程中甲烷的生成速率和产量。一方面,由于碳基材料本身拥有良好的导电性,促进了微生物的直接电子转移过程,进而缩短产甲烷滞后时间。Park等^[53]的研究表明,在厌氧反应器中投加碳导电材料,消化反应的滞后时间减少了10%~70%,同时甲烷的产量提高了80%~300%,产甲烷速率也提升了100%~178%。Wang等^[37]发现,与对照组相比,投加生物炭的厌氧消化体系产甲烷滞后时间缩短了27.5%~64.4%,产甲烷速率提升了将近1倍。石墨烯等也被证实能够通过刺激种间电子传递,提高生物CH₄的产量和乙醇的生产速率^[31]。由机理研究进一步发现,通过取代导电菌毛和c型细胞色素在乙酰基和产

甲烷菌之间转移电子的作用,生物炭在发酵细菌和产甲烷菌之间建立起稳固的电子转移链(见图1)^[7]。在DIET的作用下,巴氏产甲烷八叠球菌和产甲烷八叠球菌等能够有效接受其他物种的电子,成为优势产甲烷菌,促进甲烷的生成^[8]。另一方面,以生物炭为代表的碳基材料的表面含氧还原性官能团(如羟基、羧基等),具有较好的电子供给能力(EDC)。生物炭通过反复供给、接受电子,使得反应体系中微生物的可用电子数量大幅增加,进而使互养微生物种间电子传递效率显著提高^[36]。此外,碳纳米材料由于具有更大的比表面积和更好的电子传导性,因此在增强外生电子细菌和产甲烷古菌之间的细胞外电子传输方面更具优势,更有效地促进甲烷等的产生^[54]。

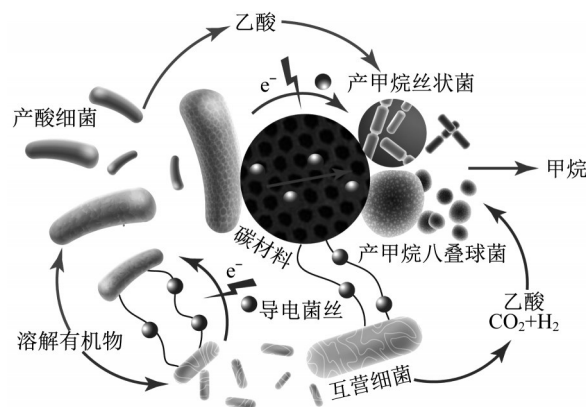


图1 生物炭在厌氧微生物中的DIET机制

Fig.1 DIET mediated by carbon-based materials among anaerobic microorganisms

2.4 缓解有毒污染物的抑制作用

有机废弃物中往往含有大量的有毒有害物质(如重金属、药物和个人护理用品(PPCPs)等),同时在厌氧消化过程中将产生一些中间抑制剂(如硫化物、NH₄⁺和VFAs等),对厌氧消化效能和过程稳定性都将产生严重的负面影响。例如,NH₄⁺的积累会导致高浓度的游离氨产生,对产甲烷古菌产生毒害作用^[55]。NH₄⁺的质量浓度从1.7 g·L⁻¹增加到14 g·L⁻¹时,会抑制50%的甲烷生产^[56]。VFAs的快速积累也将导致pH值的降低,从而抑制产甲烷菌的活性。

碳基材料由于具有较强的吸附能力以及含有某些特征官能团,因此能够通过吸附和中和等途径提高厌氧消化系统对有毒物质的缓冲能力等(见图2)。生物炭可以通过调节NH₄⁺或VFAs的浓度来强化消化池的缓冲系统,维持厌氧微生物合适的C/N

比^[57]。研究发现,生物炭可利用表面的阳离子通过静电交换降低氨的抑制,提高厌氧消化效能,同时促进产甲烷菌的繁殖^[58]。Shen等^[59]在研究分批和长期连续投加生物炭对嗜热厌氧消化体系中总 NH_4^+ 浓度的影响时发现,与对照组相比,添加生物炭可以使 NH_4^+ 浓度降低3.6%和13.2%。此外,生物炭中的官能团(如羧基、羟基)具有缓冲能力,使得消化过程中体系保持在合适的pH值,缓解过量VFAs的抑制作用,提高微生物活性^[60]。Jang等^[61]研究了20℃、35℃和55℃下牛粪中生物炭对牛粪厌氧消化的影响,发现在不同反应条件下总VFAs浓度较低,而甲烷产量显著增加。此外,厌氧消化系统中微量的 H_2S 不仅对微生物活动有害,还对输送管道具有腐蚀性。利用碳基材料去除消化气体中 H_2S 的应用较为广泛。Wang等^[62]发现,生物炭对气态 H_2S 和可溶性硫化物的去除率达到94%和98%,最大吸附量为 $160\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,可有效缓解了 H_2S 对微生物的毒性,提高了厌氧消化系统的稳定性。

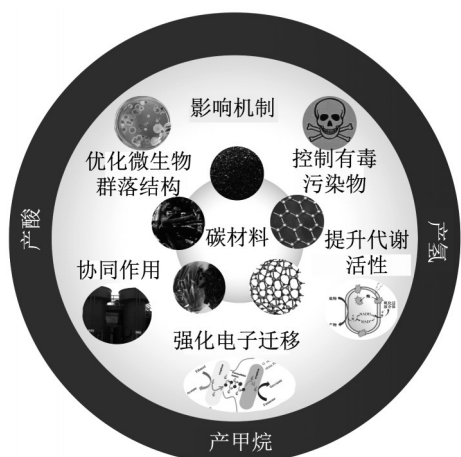


图2 碳基材料强化有机废弃物厌氧消化效能的主要机制
Fig.2 Main mechanisms for anaerobic digestion improvement of organic wastes by carbon-based materials

碳基材料的表面结构不仅为 NH_4^+ 和 H_2S 等代谢中间物的吸附提供了活性位点,还为有效去除外源有毒污染物提供场所^[63]。难降解有机物在生物炭表面由可溶态转化为吸附态,从而减轻对微生物的毒性抑制。在以高浓度苯酚为底物的纯培养实验中发现,生物炭通过快速吸附苯酚来减轻苯酚对微生物的生物毒性^[64]。Wang等^[65]研究了苯酚废水厌氧生物处理过程,发现生物炭对苯酚的吸附量与甲烷生成滞后时间呈较强的线性关系,并提高厌氧消化期间的甲烷产量^[66]。此外,碳基材料对污泥等有机

废弃物中常见的重金属也有较好的吸附去除。Cao等^[67]的研究表明,动物粪便制成的生物炭对铅的吸附容量可达 $680\text{ mmol Pb}\cdot\text{kg}^{-1}$,这对缓解重金属对消化体系中微生物活性的毒害作用具有重要意义。

综上,碳基材料可作为厌氧消化系统中一种潜在的“解毒剂”,有效缓解有毒有害污染物对微生物的抑制作用,最终提升厌氧消化效能。

2.5 协同作用机制

近年来,越来越多的研究表明,与单独碳基材料投加方式相比,通过与其他材料(如铁)的联合使用可产生协同机制来进一步强化有机废弃物的厌氧消化效能。刘波等^[68]的研究证实铁碳联合作用促进了蛋白质和多糖的水解,相较于对照组高出了17.7%。铁碳联合投加能使铁、碳之间发生微电解,从而释放出 Fe^{2+} 。 Fe^{2+} 是多种氧化还原酶的关键组成部分,因此它的析出能显著改善酶活性。张磊等^[69]的研究发现,铁碳联合使用能显著改善乙酸激酶(AK)、磷酸转乙酰酶(PTA)、丁酸激酶(BK)和磷酸转丁酰酶(PTB)等与厌氧发酵密切相关的酶活性,在铁碳质量比为1:1时各种酶活性最高,提高了16.7%~60.0%,而在铁碳质量比为2:1和5:1时,酶活性分别提高了5.7%~40.0%和12.7%~60.0%。酶活性的提高促进了酸的产生,进而提高了甲烷的产量。铁碳联合还会促进析氢作用,析氢速率对于产甲烷过程有一定的促进作用。厌氧发酵体系中同步投加零价铁和活性炭可促进氢气和甲烷产量,零价铁通过析氢反应促进了氢营养型甲烷菌的代谢活性^[70]。同时,铁碳联合作用可以加速和同步微生物间的共营养代谢。Peng等^[5]利用磁铁矿和活性炭的联合投加促进了铁还原菌和产甲烷菌之间的共营养代谢,使得甲烷产量增加了20%。

此外,碳基材料富含含氧的基团,如醚、酯、酚羟基和羧基等,这些特定官能团可提供有利的结合位点,活化过硫酸盐等氧化剂,从而产生自由基以实现有机污染物的降解^[71]。例如,污泥衍生生物炭能有效强化过硫酸盐对4-氯苯酚的降解效率,在100 min内,4-氯苯酚的去除率达到92.3%^[72]。生物炭催化过硫酸盐使偶氮染料金橙Ⅱ(AO7)脱色效率达到99.5%,远大于单独使用过硫酸盐体系的脱色效率(65.5%)^[73]。有机废弃物的厌氧消化过程中,需要将大分子复杂有机底物转化为小分子物质而被功能微生物进一步利用,但是目前利用碳基材料活化过硫酸盐等氧化剂来促进有机底物的分解破坏进而提升厌氧消化的研究仍较少,其作用效果及关键影

响因素有待进一步的研究。

3 结论与展望

针对有机废弃物厌氧消化过程效率低、不稳定等问题,碳基材料可通过增强和平衡微生物群落的结构和活性,加速厌氧微生物之间的电子传递,提高系统对有毒物质的缓冲能力,同时提升微生物的浓度和代谢活性,有效加速物质的分解,促进水解、酸化和甲烷化等过程。此外,碳基材料还能与相关工艺进行耦合协同来促进厌氧消化效能,在有机废弃物的处理处置上展现出广阔的应用前景。虽然添加碳基材料将增加厌氧消化的操作成本,但是可加大甲烷、氢气等资源的产量,有效弥补和解决成本增加的问题。

由于碳基材料原料及制作工艺各异,其性质也表现出显著差异。此外,有机废弃物的成分复杂,其对厌氧消化的抑制因素等也不同。因此,如何构建针对不同有机废弃物厌氧处理的性能优良、经济成本低廉的碳基材料,并实现制作工艺的标准化,降低实际运营成本,将极大影响碳基材料在厌氧处理领域的实际应用。进一步开发与碳基材料兼容的强化耦合工艺,进一步完善碳基材料的回收和再利用系统,从而提升有机废弃物的消化效能和经济成本。基于碳基材料介导厌氧消化过程中微生物群落演替规律、与微生物代谢相关的电子传递途径和机制机理也有待进一步的研究。通过对微生物代谢功能和代谢产物的调控,实现有机废弃物产物的定向转化,将进一步提升有机废弃物的利用价值和经济效益。

作者贡献声明:

罗景阳:论文选题,论文框架构思,论文写作与修改。

邵钱祺:数据整理,论文写作与修改。

王 凤:资料收集,论文写作。

方世玉:资料收集,论文写作。

张 乐:资料收集,论文写作,数据校对。

黄文轩:论文框架构思,图形绘制,论文写作与修改。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] LIU H B, WANG L, YIN B, *et al.* Deep exploitation of refractory organics in anaerobic dynamic membrane bioreactor for volatile fatty acids production from sludge fermentation: performance and effect of protease catalysis [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 217: 478.
- [3] WANG D B, HUANG Y X, XU Q X, *et al.* Free ammonia aids ultrasound pretreatment to enhance short-chain fatty acids production from waste activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 275: 163.
- [4] 刘吉宝, 倪晓棠, 魏源送, 等. 微波及其组合工艺强化污泥厌氧消化研究 [J]. *环境科学*, 2014, 35(9): 3455.
- [5] LIU Jibao, NI Xiaotang, WEI Yuansong, *et al.* Enhancement for anaerobic digestion of sewage sludge pretreated by microwave and its combined processes [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(9): 3455.
- [6] PENG H, ZHANG Y, TAN D, *et al.* Roles of magnetite and granular activated carbon in improvement of anaerobic sludge digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 666.
- [7] DUAN X, CHEN Y, YAN Y, *et al.* New method for algae comprehensive utilization: algae-derived biochar enhances algae anaerobic fermentation for short-chain fatty acids production [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 289: 121637.
- [8] ZHAO Z, ZHANG Y, WOODARD T L, *et al.* Enhancing syntrophic metabolism in up-flow anaerobic sludge blanket reactors with conductive carbon materials [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 191: 140.
- [9] CHEN S, ROTARU A-E, SHRESTHA P M, *et al.* Promoting interspecies electron transfer with biochar [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 5019.
- [10] 王晓琳. 污泥基生物炭强化污泥厌氧产酸的机理研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [11] WANG Xiaolin. Effects of sludge biochar on volatile fatty acid production from sludge anaerobic fermentation [D]. Changsha: Hunan University, 2018.
- [12] LUO C, LÜ F, SHAO L, *et al.* Application of eco-compatible biochar in anaerobic digestion to relieve acid stress and promote the selective colonization of functional microbes [J]. *Water Research*, 2015, 68: 710.
- [13] SHARMA P, MELKANIAN U. Biochar-enhanced hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste using co-culture of *Enterobacter aerogenes* and *E. coli* [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42 (30): 18865.
- [14] SUNYOTO N M S, ZHU M, ZHANG Z, *et al.* Effect of biochar addition on hydrogen and methane production in two-phase anaerobic digestion of aqueous carbohydrates food waste [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 219: 29.
- [15] XU S, HAN R, ZHANG Y, *et al.* Differentiated stimulating effects of activated carbon on methanogenic degradation of acetate, propionate and butyrate [J]. *Waste Management*, 2018, 76: 394.
- [16] LIU Y, LI Y, GAN R, *et al.* Enhanced biogas production from swine manure anaerobic digestion via in-situ formed graphene in electromethanogenesis system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124510.
- [17] LIN R, DENG C, CHENG J, *et al.* Graphene facilitates biomethane production from protein-derived glycine in anaerobic digestion [J]. *iScience*, 2018, 10: 158.
- [18] LIU J, ZHENG J, NIU Y, *et al.* Effect of zero-valent iron combined with carbon-based materials on the mitigation of ammonia inhibition during anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 311: 123503.

- [17] ZHANG L, LOH K C. Synergistic effect of activated carbon and encapsulated trace element additive on methane production from anaerobic digestion of food wastes: enhanced operation stability and balanced trace nutrition [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 278: 108.
- [18] ZHAO Z, LI Y, QUAN X, *et al.* Towards engineering application: potential mechanism for enhancing anaerobic digestion of complex organic waste with different types of conductive materials [J]. *Water Research*, 2017, 115: 266.
- [19] PAN J, MA J, LIU X, *et al.* Effects of different types of biochar on the anaerobic digestion of chicken manure [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 275: 258.
- [20] CHEN Y, YANG Z, ZHANG Y, *et al.* Effects of different conductive nanomaterials on anaerobic digestion process and microbial community of sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 304: 123016.
- [21] LEE K S, WU J F, LO Y S, *et al.* Anaerobic hydrogen production with an efficient carrier-induced granular sludge bed bioreactor [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2004, 87 (5): 648.
- [22] ZHANG J, WANG Z, WANG Y, *et al.* Effects of graphene oxide on the performance, microbial community dynamics and antibiotic resistance genes reduction during anaerobic digestion of swine manure [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245: 850.
- [23] ZHAI S, LI M, XIONG Y, *et al.* Dual resource utilization for tannery sludge: effects of sludge biochars (BCs) on volatile fatty acids (VFAs) production from sludge anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 316: 123903.
- [24] 章钦, 罗景阳, 操家顺, 等. 生物炭对剩余污泥厌氧发酵产酸的影响 [J]. *环境科技*, 2019, 32(1): 1.
ZHANG Qin, LUO Jingyang, CAO Jiaoshun, *et al.* Effects of biochar on the volatile fatty acids production during sludge anaerobic fermentation [J]. *Environmental Technology*, 2019, 32(1): 1.
- [25] LU J H, CHEN C, HUANG C, *et al.* Glucose fermentation with biochar amended consortium: sequential fermentations [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 303: 122933.
- [26] XU S, HE C, LUO L, *et al.* Comparing activated carbon of different particle sizes on enhancing methane generation in upflow anaerobic digester [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 196: 606.
- [27] LÜ F, LUO C, SHAO L, *et al.* Biochar alleviates combined stress of ammonium and acids by firstly enriching *Methanosaeta* and then *Methanosarcina* [J]. *Water Research*, 2016, 90: 34.
- [28] MUMME J, SROCKE F, HEEG K, *et al.* Use of biochars in anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 164: 189.
- [29] LI W, HE L, CHENG C, *et al.* Effects of biochar on ethanol-type and butyrate-type fermentative hydrogen productions [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 306: 123088.
- [30] LIU Z, LU F, ZHENG H, *et al.* Enhanced hydrogen production in a UASB reactor by retaining microbial consortium onto carbon nanotubes (CNTs) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(14): 10619.
- [31] 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.
- [32] CRUZ VIGGI C, SIMONETTI S, PALMA E, *et al.* Enhancing methane production from food waste fermentate using biochar: the added value of electrochemical testing in pre-selecting the most effective type of biochar [J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2017, 10(1): 303.
- [33] 高新. 生物炭强化苯酚厌氧降解及甲烷化过程机理研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2020.
GAO Xin. Study on the mechanism of enhanced anaerobic degradation and methanogenesis of phenol by biochar addition [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2020.
- [34] YANG S, CHEN Z, WEN Q. Impacts of biochar on anaerobic digestion of swine manure: methanogenesis and antibiotic resistance genes dissemination [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 324: 124679.
- [35] MA J, CHEN F, XUE S, *et al.* Improving anaerobic digestion of chicken manure under optimized biochar supplementation strategies [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 325 (1): 124697.
- [36] 于亚梅, 沈雁文, 朱南文, 等. 生物炭和石墨的电化学性质对剩余污泥厌氧消化产甲烷的影响 [J]. *环境工程学报*, 2020, 14: 807.
YU Yamei, SHEN Yanwen, ZHU Nanwen, *et al.* Effect of electrochemical properties of biochar and graphite on methane production in anaerobic digestion of excess activated sludge [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14: 807.
- [37] WANG G, LI Q, GAO X, *et al.* Synergetic promotion of syntrophic methane production from anaerobic digestion of complex organic wastes by biochar: performance and associated mechanisms [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250: 812.
- [38] XIAO Y, YANG H, ZHENG D, *et al.* Granular activated carbon alleviates the combined stress of ammonia and adverse temperature conditions during dry anaerobic digestion of swine manure [J]. *Renewable Energy*, 2021, 169: 451.
- [39] SHEN Y, FORRESTER S, KOVAL J, *et al.* Yearlong semi-continuous operation of thermophilic two-stage anaerobic digesters amended with biochar for enhanced biomethane production [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 167: 863.
- [40] ZHANG L, ZHANG J, LOH K C. Activated carbon enhanced anaerobic digestion of food waste: laboratory-scale and pilot-scale operation [J]. *Waste Management*, 2018, 75: 270.
- [41] WATANABE Y, TANAKA K. Innovative sludge handling through pelletization/thickening [J]. *Water Research*, 1999, 33 (15): 3245.
- [42] CIMON C, KADOTA P, ESKICIOGLU C. Effect of biochar and wood ash amendment on biochemical methane production of wastewater sludge from a temperature phase anaerobic digestion process [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 297: 122440.
- [43] BARCA C, SORIC A, RANAVA D, *et al.* Anaerobic biofilm reactors for dark fermentative hydrogen production from wastewater: a review [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 185: 386.
- [44] LEE J-Y, LEE S-H, PARK H-D. Enrichment of specific electro-active microorganisms and enhancement of methane production by adding granular activated carbon in anaerobic reactors [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 205: 205.
- [45] ZHANG J, ZHANG L, LOH K-C, *et al.* Enhanced anaerobic digestion of food waste by adding activated carbon: fate of bacterial pathogens and antibiotic resistance genes [J].

- Biochemical Engineering Journal, 2017, 128: 19.
- [46] SHAKOOR M B, YE Z-L, CHEN S. Engineered biochars for recovering phosphate and ammonium from wastewater: a review [J]. Science of the Total Environment, 2021, 779: 146240.
- [47] MA J, PAN J, QIU L, *et al.* Biochar triggering multipath methanogenesis and subdued propionic acid accumulation during semi-continuous anaerobic digestion [J]. Bioresource Technology, 2019, 293: 122026.
- [48] YAN W, ZHANG L, WIJAYA S M, *et al.* Unveiling the role of activated carbon on hydrolysis process in anaerobic digestion [J]. Bioresource Technology, 2020, 296: 122366.
- [49] PAN J, MA J, ZHAI L, *et al.* Achievements of biochar application for enhanced anaerobic digestion: a review [J]. Bioresource Technology, 2019, 292: 122058.
- [50] LÜ F, LIU Y, SHAO L, *et al.* Powdered biochar doubled microbial growth in anaerobic digestion of oil [J]. Applied Energy, 2019, 247: 605.
- [51] QI Q, SUN C, ZHANG J, *et al.* Internal enhancement mechanism of biochar with graphene structure in anaerobic digestion: the bioavailability of trace elements and potential direct interspecies electron transfer [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126833.
- [52] CRUZ VIGGI C, ROSSETTI S, FAZI S, *et al.* Magnetite particles triggering a faster and more robust syntrophic pathway of methanogenic propionate degradation [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(13): 7536.
- [53] PARK J-H, KANG H-J, PARK K-H, *et al.* Direct interspecies electron transfer via conductive materials: a perspective for anaerobic digestion applications [J]. Bioresource Technology, 2018, 254: 300.
- [54] YAN W, SHEN N, XIAO Y, *et al.* The role of conductive materials in the start-up period of thermophilic anaerobic system [J]. Bioresource Technology, 2017, 239: 336.
- [55] JIANG Y, MCADAM E, ZHANG Y, *et al.* Ammonia inhibition and toxicity in anaerobic digestion: a critical review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 32: 100899.
- [56] JARRELL K F, SAULNIER M, LEY A. Inhibition of methanogenesis in pure cultures by ammonia, fatty acids, and heavy metals, and protection against heavy metal toxicity by sewage sludge [J]. Canadian Journal of Microbiology, 1987, 33(6): 551.
- [57] 李淑兰, 刘萍, 梅自力. 中高温条件下不同碳氮比对鸡粪原料厌氧发酵产气特性的影响 [J]. 中国沼气, 2018, 36(5): 73.
- LI Shulan, LIU Ping, MEI Zili. Effect of different C/N on biogas production characteristics of chicken feces under medium-high temperature [J]. China Biogas, 2018, 36(5): 73.
- [58] HALE S E, ALLING V, MARTINSEN V, *et al.* The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars [J]. Chemosphere, 2013, 91(11): 1612.
- [59] 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 CO₂ removal [J]. Applied Energy, 2015, 158: 300.
- [60] LI J, ZHANG M, YE Z, *et al.* Effect of manganese oxide-modified biochar addition on methane production and heavy metal speciation during the anaerobic digestion of sewage sludge [J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 76: 267.
- [61] JANG H-M, CHOI Y-K, KAN E. Effects of dairy manure-derived biochar on psychrophilic, mesophilic and thermophilic anaerobic digestions of dairy manure [J]. Bioresource Technology, 2018, 250: 927.
- [62] WANG H, LARSON R A, RUNGE T. Impacts to hydrogen sulfide concentrations in biogas when poplar wood chips, steam treated wood chips, and biochar are added to manure-based anaerobic digestion systems [J]. Bioresource Technology Reports, 2019, 7: 100232.
- [63] AHMAD M, RAJAPAKSHA A U, LIM J E, *et al.* Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review [J]. Chemosphere, 2014, 99: 19.
- [64] ZHAO L, XIAO D, LIU Y, *et al.* Biochar as simultaneous shelter, adsorbent, pH buffer, and substrate of *Pseudomonas citronellolis* to promote biodegradation of high concentrations of phenol in wastewater [J]. Water Research, 2020, 172: 115494.
- [65] WANG G, GAO X, LI Q, *et al.* Redox-based electron exchange capacity of biowaste-derived biochar accelerates syntrophic phenol oxidation for methanogenesis via direct interspecies electron transfer [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 390: 121726.
- [66] WANG P, SAKHNO Y, ADHIKARI S, *et al.* Effect of ammonia removal and biochar detoxification on anaerobic digestion of aqueous phase from municipal sludge hydrothermal liquefaction [J]. Bioresource Technology, 2021, 326: 124730.
- [67] CAO X, MA L, GAO B, *et al.* Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(9): 3285.
- [68] 刘波, 陈博之, 丁新春, 等. 铁碳联合强化剩余污泥厌氧消化的研究 [J]. 工业水处理, 2020, 40(10): 47.
- LIU Bo, CHEN Bozhi, DING Xinchun, *et al.* Study on iron-carbon combination to enhance the anaerobic digestion of residual sludge [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(10): 47.
- [69] 张磊, 郑重, 魏春飞, 等. 铁碳微电解强化污泥厌氧消化的研究 [J]. 中国沼气, 2018, 36(6): 9.
- ZHANG Lei, ZHENG Zhong, WEI Chunfei, *et al.* Study on ferro-carbon micro-electrolysis to enhance anaerobic digestion of sludge [J]. China Biogas, 2018, 36(6): 9.
- [70] YANG Y, GUO J, HU Z. Impact of nano zero valent iron (NZVI) on methanogenic activity and population dynamics in anaerobic digestion [J]. Water Research, 2013, 47(17): 6790.
- [71] PANG Y, LUO K, TANG L, *et al.* Carbon-based magnetic nanocomposite as catalyst for persulfate activation: a critical review [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26: 32764.
- [72] WANG J, LIAO Z, IFTHIKAR J, *et al.* Treatment of refractory contaminants by sludge-derived biochar/persulfate system via both adsorption and advanced oxidation process [J]. Chemosphere, 2017, 185: 754.
- [73] ZHU K, WANG X, CHEN D, *et al.* Wood-based biochar as an excellent activator of peroxydisulfate for Acid Orange 7 decolorization [J]. Chemosphere, 2019, 231: 32.