

张智伟, 刘海林, 李屹, 等. 碳基和铁基材料的混合添加对青稞秸秆厌氧消化性能的影响 [J]. 环境工程技术学报, 2025, 15(4): 1320-1330.

ZHANG Z W, LIU H L, LI Y, et al. Effect of mixed addition of carbon-based and iron-based materials on the anaerobic digestion performance of hullless barley straw [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2025, 15(4): 1320-1330.

碳基和铁基材料的混合添加对青稞秸秆厌氧消化性能的影响

张智伟¹, 刘海林², 李屹¹, 韩睿^{1*}

1. 青海大学农林科学院, 青藏高原种质资源研究与利用实验室

2. 青海大学科研院

摘要 为探究混合添加碳基和铁基材料在青稞秸秆厌氧消化应用中的可行性, 选取了7种不同的导电材料作为添加剂, 分析了碳基和铁基材料的不同混合添加量对青稞秸秆厌氧消化性能的影响。结果表明: 碳基和铁基材料的混合添加能够提高青稞秸秆纤维素和半纤维素的降解率。与单独添加和不加导电材料的处理(CK)相比, 多数混合添加处理展现了更好的协同效应, 显著提升了青稞秸秆的产甲烷性能($P < 0.05$)。此外, 不同碳基与铁基材料的混合存在最优搭配。相较于石墨与铁基材料的混合, 活性炭和生物炭与铁基材料的混合效果更佳。其中, 8% 活性炭与铁屑混合以及 8% 生物炭与 Fe_3O_4 混合处理获得了较高的累积产甲烷量, 分别为 221.52 和 219.47 mL/g, 较 CK 分别提高了 44.34% 和 43.00%, 并且较各自单独添加处理分别提高了 28.71% 和 26.85% 以上。这 2 个处理在经济效益方面也表现更好, 是青稞秸秆厌氧消化较为适宜的碳基和铁基材料混合添加方案。同时, 碳基和铁基材料的混合添加能有效避免化学试剂处理秸秆所带来的环境污染问题, 是一种高效环保且操作简便的木质纤维素类废物处理方法。

关键词 碳基材料; 铁基材料; 青稞秸秆; 厌氧消化; 甲烷

中图分类号: X705 文章编号: 1674-991X(2025)04-1320-11 doi: 10.12153/j.issn.1674-991X.20240621

Effect of mixed addition of carbon-based and iron-based materials on the anaerobic digestion performance of hullless barley straw

ZHANG Zhiwei¹, LIU Hailin², LI Yi¹, HAN Rui^{1*}

1. Laboratory for Research and Utilization of Germplasm Resources in Qinghai Tibet Plateau, Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Qinghai University

2. Qinghai University Office of Science

Abstract To explore the feasibility of integrating carbon-based and iron-based materials in the anaerobic digestion of hullless barley straw, seven different conductive materials were selected as additives. The effects of varying mixed amounts of carbon-based and iron-based materials on the anaerobic digestion performance of hullless barley straw were assessed. The results demonstrated that the combination of carbon-based and iron-based materials enhanced the degradation rates of cellulose and hemicellulose in the straw. Compared to the treatments with individual addition and no addition of conductive materials (control), the majority of mixed addition treatments demonstrated superior synergistic effects, significantly enhancing the methane production performance of hullless barley straw ($P < 0.05$). Furthermore, there was an optimal combination for the mixture of carbon-based and iron-based materials. Compared to the mixture of graphite with iron-based materials, the combination of activated carbon and biochar with iron-based materials yielded better results. Among them, treatments with 8% activated carbon mixed with iron filings and 8% biochar mixed with Fe_3O_4 achieved a higher cumulative methane production, at 221.52 and 219.47 mL/g, respectively. This represented an increase of 44.34% and 43.00% over the control, and an increase of more than 28.71% and 26.85% compared to their individual additions, respectively. These two treatments also perform better

收稿日期: 2024-09-14

基金项目: 青海省应用基础研究计划项目(2024-ZJ-778)

作者简介: 张智伟(1999—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为农业资源利用, zhangzhiwei022449@163.com

* 通信作者: 韩睿(1983—), 女, 副研究员, 主要研究方向为农业资源利用与环境微生物, hanrui11473@163.com

in terms of economic benefits, making them the most suitable carbon-based and iron-based material combinations for the anaerobic digestion of hullless barley straw. Additionally, the use of carbon-based and iron-based materials could effectively prevent environmental pollution caused by chemical treatment of straw, representing an efficient, eco-friendly, and simple method for processing lignocellulosic waste.

Key words carbon-based materials; iron-based materials; hullless barley straw; anaerobic digestion; methane

我国作为农业大国,拥有丰富的农作物秸秆等废物资源。青稞(*Hordeum vulgare* L. var. *nudum* Hook. f.)是青藏高原最具特色的农作物之一。随着其种植面积和产量的持续增长,青稞秸秆的处理问题日益凸显^[1]。传统处理方法(如焚烧)不仅造成资源浪费,还引发环境污染问题^[2]。为了有效利用这一资源,厌氧消化提供了一种有效的解决途径,能够将秸秆转化为清洁能源和肥料,实现资源的循环利用^[3]。然而,厌氧消化过程可能受到多种因素的影响,如降解受阻、酸抑制和氨抑制等,尤其是对于秸秆等木质纤维素类废物,其固有的紧密结构严重阻碍了底物的降解,若不进行预处理,将导致消化效率的降低^[4]。物理和化学预处理技术虽然能够提高秸秆的可利用性,但同时也会带来能耗、成本增加以及化学试剂使用引发的环境问题,其可行性亟须进一步探讨^[5]。因此,寻找合适的方法以提高秸秆的降解率显得尤为关键。

近年来,将导电材料添加至厌氧消化系统以增强其产甲烷性能的研究逐渐受到关注。其中,碳基材料(如活性炭、生物炭和石墨等)通过富集活化微生物、改善微生物的生存环境和促进微生物间的种间直接电子转移(DIET)^[6-8]等机制,加速了有机物的降解和甲烷的生成。铁基材料(如零价铁、氧化铁等)作为必需元素和潜在的电子供体,通过降低氧化还原电位、改善微生物群落结构、促进酶活性及强化微生物间的 DIET^[9-11]等途径,提高了产甲烷量。若将碳基和铁基材料混合添加,可充分利用二者的

优势,发挥协同效应以进一步提升厌氧消化性能,并降低导电材料的使用量,从而减少成本。Yuan 等^[12]研究了生物炭和零价铁混合添加对餐厨垃圾厌氧消化的影响,结果表明与单独添加相比,混合添加能进一步提升消化性能,缩短滞后期。Wang 等^[13]在污泥中温厌氧消化系统中同时添加零价铁和活性炭,发现当混合比例为 10:1 时,产甲烷量显著提高,较对照组提升了 37.6%。然而,上述二者混合添加的研究主要集中在餐厨垃圾和污泥等原料上,对秸秆的研究相对较少。基于此,本研究选取了 7 种不同的碳基材料(活性炭、生物炭、石墨)和铁基材料(微米零价铁、铁屑、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3)作为添加剂,以青稞秸秆作为消化底物,研究了不同混合添加量的碳基和铁基材料对厌氧消化产甲烷性能的影响,并评估其效益,以期探讨碳基和铁基材料的混合添加在青稞秸秆等木质纤维素类废物厌氧消化应用中的可行性。

1 材料与方法

1.1 试验材料

青稞秸秆取自青海大学农林科学院试验地。自然条件下风干后,剪碎至 0.5 cm 左右,并于阴凉通风处保存备用。接种污泥取自青海知源特色农业有限责任公司以羊粪为原料稳定运行的农用沼气池。污泥取回后,在(37±0.5)℃下厌氧培养 1~2 周至不再产气,以减少背景产甲烷量的影响。发酵原料及接种污泥特性见表 1。

表 1 原料与接种污泥特性

Table 1 Characteristics of raw materials and inoculum

物料	总固体含量/%	挥发性固体含量/%	pH	纤维素含量/%	半纤维素含量/%	木质素含量/%
青稞秸秆	94.19±0.16	93.27±0.57		14.42±0.52	47.56±0.12	13.71±0.27
接种污泥	5.59±0.28	2.32±0.72	7.44±0.63			

本试验所用导电材料中,除生物炭和铁屑(纯度均为 90%)购自市场外,其余材料(活性炭、石墨、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 和微米零价铁)均购自上海麦克林生化科技有限公司,纯度在 99% 以上。

1.2 试验装置

厌氧消化试验采用全自动甲烷潜力测试仪 [MultiTalent 203, 碧普华瑞环境技术(北京)有限公

司]。仪器由发酵反应器(包含恒温水浴锅、500 mL 发酵瓶和机械搅拌系统)、酸性气体吸附装置和多通道微压超低流量测试装置 3 部分组成。机械搅拌系统设定:每间隔 3 min 搅拌 1 次,搅拌时长为 0.5 min。

1.3 试验设计

选用碳基材料(活性炭、生物炭、石墨)及铁基材

料(微米零价铁、铁屑、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3)共 7 种添加剂,依次命名为 C1、C2、C3、F1、F2、F3、F4。将碳基和铁基材料按照质量比 1:1 进行混合,并设置各混合量均为 4%、6%、8%、10%、12%[以总固体(TS)含量为基准]。各处理接种污泥与物料添加总量为 400 g,接种比为 2:1[以挥发性固体(VS)含量为基准]。将接种污泥(添加量 354.67 mL)、青稞秸秆(添加量 4.42 g)及导电材料(添加量见表 2)添加至反应器中并混合均匀。另设置单独添加 10% 的碳基和铁基材料以及不加任何导电材料的处理(CK)作为对照。每个处理均设置 3 个重复,并将所有反应器置于(37±0.5)℃ 恒温水浴锅中进行厌氧消化,发酵周期设置为 19 d。采集各处理不同时间(4、9 和 19 d)的发酵液进行挥发性脂肪酸(VFAs)测定。

1.4 试验指标测定

TS 含量的测定采用烘干法,于 105 ℃ 烘箱中烘 12 h; VS 含量的测定采用灼烧法,于 550 ℃ 马弗炉下灼烧 3 h; 采用 pH 计(HZP-T503 型,华志电子科技有限公司)测定 pH; 木质纤维素含量由纤维测定仪[F800 型,山东海能科学仪器(中国)有限公司],参照 NY/T 1459—2022《饲料中酸性洗涤纤维的测定》、GB/T 20806—2022《饲料中中性洗涤纤维(NDF)的测定》和 GB/T 20805—2006《饲料中酸性洗涤木质素(ADL)的测定》进行测定; VFAs 浓度采用气相色谱仪(Agilent 7890B-7000D 气质联用仪,美国)进行测定; 厌氧消化阶段利用全自动甲烷潜力测试仪以 24 h 为单位记录甲烷产生量。

1.5 数据分析与处理

采用在厌氧消化领域广泛认可且精确度较高的修正的 Gompertz 动力学模型^[14-15]对不同处理青稞秸秆的产甲烷量数据进行拟合分析,公式如下:

$$P = P_{max} \times \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_{max} \times e}{P_{max}} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

式中: P 为累积产甲烷量, mL/g; P_{max} 为产甲烷潜力, mL/g; R_{max} 为最大产甲烷速率, mL/(g·d); t 为发酵时间, d; λ 为产甲烷延滞期, d。

采用 SPSS Statistics 26 软件分析数据,采用邓肯多重比较法,当 $P < 0.05$ 时,数据之间具有显著性差异;使用 Origin 2021 软件制图。

1.6 效益分析

经济效益采用每吨青稞秸秆产甲烷收益减去导电材料添加成本表示,计算公式如下:

$$NI = V_{CH_4} \times P_1 - G \times P_2 \quad (2)$$

式中: NI 为净收入,元; V_{CH_4} 为干物质产甲烷量, m^3 ; G 为导电材料用量, kg; P_1 为甲烷市场价,元/ m^3 ;

表 2 混合处理及具体添加量

Table 2 Coupling treatment and specific additions g

处理组	铁基材料添加量	碳基材料添加量	处理组	铁基材料添加量	碳基材料添加量
CK	0	0	6%C2F2	0.72	0.72
C1	0	2.4	8%C2F2	0.96	0.96
C2	0	2.4	10%C2F2	1.20	1.20
C3	0	2.4	12%C2F2	1.44	1.44
F1	2.4	0	4%C2F3	0.48	0.48
F2	2.4	0	6%C2F3	0.72	0.72
F3	2.4	0	8%C2F3	0.96	0.96
F4	2.4	0	10%C2F3	1.20	1.20
4%C1F1	0.48	0.48	12%C2F3	1.44	1.44
6%C1F1	0.72	0.72	4%C2F4	0.48	0.48
8%C1F1	0.96	0.96	6%C2F4	0.72	0.72
10%C1F1	1.20	1.20	8%C2F4	0.96	0.96
12%C1F1	1.44	1.44	10%C2F4	1.20	1.20
4%C1F2	0.48	0.48	12%C2F4	1.44	1.44
6%C1F2	0.72	0.72	4%C3F1	0.48	0.48
8%C1F2	0.96	0.96	6%C3F1	0.72	0.72
10%C1F2	1.20	1.20	8%C3F1	0.96	0.96
12%C1F2	1.44	1.44	10%C3F1	1.20	1.20
4%C1F3	0.48	0.48	12%C3F1	1.44	1.44
6%C1F3	0.72	0.72	4%C3F2	0.48	0.48
8%C1F3	0.96	0.96	6%C3F2	0.72	0.72
10%C1F3	1.20	1.20	8%C3F2	0.96	0.96
12%C1F3	1.44	1.44	10%C3F2	1.20	1.20
4%C1F4	0.48	0.48	12%C3F2	1.44	1.44
6%C1F4	0.72	0.72	4%C3F3	0.48	0.48
8%C1F4	0.96	0.96	6%C3F3	0.72	0.72
10%C1F4	1.20	1.20	8%C3F3	0.96	0.96
12%C1F4	1.44	1.44	10%C3F3	1.20	1.20
4%C2F1	0.48	0.48	12%C3F3	1.44	1.44
6%C2F1	0.72	0.72	4%C3F4	0.48	0.48
8%C2F1	0.96	0.96	6%C3F4	0.72	0.72
10%C2F1	1.20	1.20	8%C3F4	0.96	0.96
12%C2F1	1.44	1.44	10%C3F4	1.20	1.20
4%C2F2	0.48	0.48	12%C3F4	1.44	1.44

P_2 为导电材料市场价,元/kg。

2 结果与讨论

2.1 碳基和铁基材料混合添加对木质纤维素降解率及 TS、VS 去除率的影响

经过 19 d 的厌氧消化后,不同处理的木质纤维素降解率及 TS、VS 去除率见表 3。与 CK 相比,添

加碳基和铁基材料后, 各处理纤维素和半纤维素的降解率均有所提高, 较 CK 分别增加了 15.17%~83.20% 和 22.86%~87.11%。其中, 除了石墨与铁基材料混合的少数处理外, 活性炭和生物炭与铁基材料的混合处理均大于单独添加处理。例如, 10%C1F2、8%C2F3 和 10%C2F3 等处理的降解率相对较高。反

映出这些混合处理能够有效地提高木质纤维素类物质在厌氧消化过程中的转化效率。相比之下, 木质素的降解率较低, 降解效果不明显。这可能是由于木质素的化学结构限制了其在厌氧消化中的生物可降解性^[16]。此外, 相较于 CK, 添加碳基和铁基材料后, TS 和 VS 的去除率均有所提升, 尤其在混合添

表 3 不同处理的木质纤维素降解率及 TS、VS 去除率

Table 3 Lignocellulose degradation rate and TS and VS removal rate in different treatments

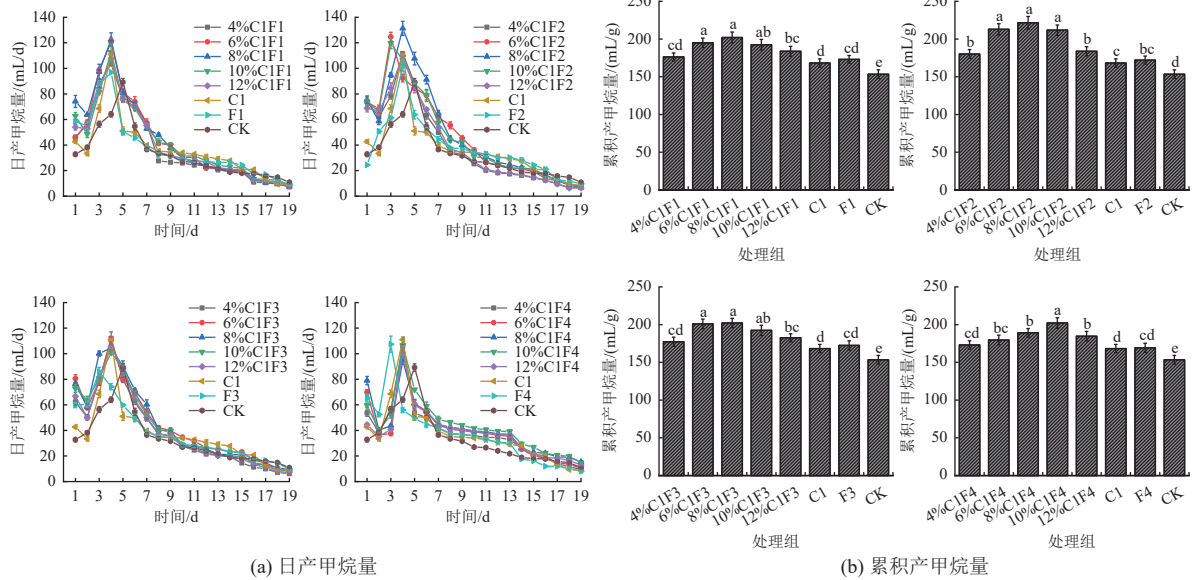
						%					
处理	纤维素降解率	半纤维素降解率	木质素降解率	TS去除率	VS去除率	处理	纤维素降解率	半纤维素降解率	木质素降解率	TS去除率	VS去除率
CK	17.69±0.33	12.54±0.18	1.12±0.05	20.53±0.53	26.20±0.32	6%C2F2	25.57±0.55	19.00±0.27	1.55±0.02	30.53±0.53	38.54±0.28
C1	20.62±0.54	15.79±0.24	1.32±0.03	23.87±0.54	30.59±0.50	8%C2F2	26.30±0.53	17.78±0.34	1.54±0.02	29.32±0.35	37.26±0.52
C2	22.24±0.43	16.68±0.16	1.31±0.07	24.48±0.55	31.45±1.04	10%C2F2	26.77±0.16	19.42±0.38	1.72±0.06	30.68±0.09	39.30±0.81
C3	20.91±0.22	15.99±0.23	1.34±0.06	24.06±0.51	30.64±0.62	12%C2F2	26.40±0.54	20.86±0.58	1.62±0.04	31.50±0.33	39.97±0.85
F1	21.32±0.45	16.47±0.24	1.35±0.07	25.44±0.42	32.49±0.43	4%C2F3	26.80±0.72	21.01±0.53	1.60±0.03	31.47±0.39	39.99±1.09
F2	23.92±0.55	16.95±0.24	1.34±0.06	26.20±0.60	33.12±0.53	6%C2F3	26.33±0.30	18.93±0.58	1.62±0.04	30.93±0.55	39.13±0.79
F3	24.03±0.47	17.28±0.18	1.45±0.07	26.71±0.25	34.02±0.52	8%C2F3	32.11±0.70	22.88±0.03	1.90±0.11	34.60±0.40	44.33±0.93
F4	20.38±0.45	16.17±0.54	1.34±0.06	24.19±0.32	30.65±0.55	10%C2F3	26.27±0.53	23.46±0.32	1.52±0.10	29.74±0.48	37.69±0.77
4%C1F1	24.87±0.34	18.68±0.28	1.52±0.04	27.92±0.31	35.22±0.31	12%C2F3	28.63±0.38	21.58±0.29	1.74±0.08	33.40±0.82	42.88±1.03
6%C1F1	25.86±0.14	20.52±0.45	1.65±0.09	30.67±0.60	39.17±0.82	4%C2F4	30.30±0.98	21.08±0.45	1.83±0.08	33.22±0.60	42.14±0.63
8%C1F1	27.55±0.46	19.77±0.25	1.66±0.04	31.93±0.91	40.36±0.32	6%C2F4	26.70±0.31	20.12±0.53	1.75±0.07	31.99±0.44	40.38±0.66
10%C1F1	28.02±0.27	21.73±0.16	1.66±0.02	32.48±0.82	41.18±0.98	8%C2F4	27.10±0.81	20.99±0.58	1.70±0.07	31.37±0.77	39.57±1.11
12%C1F1	28.27±0.54	20.68±0.29	1.58±0.06	30.54±0.69	39.27±0.54	10%C2F4	28.96±0.38	20.80±0.41	1.80±0.04	32.97±0.37	41.99±0.79
4%C1F2	25.16±0.24	17.79±0.49	1.55±0.04	27.37±0.47	35.15±0.98	12%C2F4	26.54±0.68	18.66±0.38	1.52±0.05	28.31±0.85	36.36±0.80
6%C1F2	27.74±0.70	19.54±0.27	1.69±0.06	30.79±0.87	39.33±1.27	4%C3F1	23.54±0.42	15.70±0.08	1.45±0.07	25.89±0.44	32.67±0.57
8%C1F2	31.90±1.06	21.94±0.53	1.98±0.03	34.64±0.98	44.06±0.18	6%C3F1	23.46±0.25	17.25±0.27	1.48±0.04	26.97±0.60	34.52±0.41
10%C1F2	32.42±0.75	22.68±0.57	1.91±0.08	34.39±0.49	42.62±0.36	8%C3F1	23.57±0.31	17.18±0.22	1.52±0.09	27.55±0.77	35.26±0.35
12%C1F2	27.13±0.19	19.24±0.58	1.59±0.03	30.75±0.28	39.52±0.55	10%C3F1	24.96±0.23	18.32±0.32	1.56±0.02	27.70±0.31	35.45±0.35
4%C1F3	26.20±0.60	18.38±0.40	1.50±0.08	28.59±0.28	36.46±0.49	12%C3F1	22.46±0.67	15.41±0.41	1.33±0.02	25.21±0.60	31.77±0.88
6%C1F3	25.40±0.26	20.29±0.44	1.70±0.09	30.29±0.32	38.62±0.77	4%C3F2	20.66±0.25	15.91±0.34	1.39±0.03	24.51±0.34	31.39±0.52
8%C1F3	26.81±0.30	19.69±0.14	1.62±0.06	31.24±0.52	39.93±0.68	6%C3F2	24.25±0.44	17.41±0.20	1.48±0.05	27.00±0.59	34.72±0.29
10%C1F3	29.11±0.64	21.08±0.64	1.76±0.03	31.40±0.73	40.29±1.20	8%C3F2	21.94±0.43	16.91±0.34	1.34±0.03	25.60±0.49	32.67±0.99
12%C1F3	27.44±0.55	20.95±0.51	1.75±0.09	31.05±0.09	39.66±1.23	10%C3F2	25.33±0.59	18.37±0.34	1.41±0.05	27.35±0.45	34.87±0.03
4%C1F4	25.43±0.76	18.48±0.36	1.62±0.07	28.98±0.35	37.14±0.74	12%C3F2	22.08±0.41	16.28±0.18	1.43±0.07	26.16±0.07	33.24±0.35
6%C1F4	27.50±0.48	19.01±0.31	1.62±0.05	29.74±0.62	37.64±0.56	4%C3F3	22.57±0.47	16.68±0.46	1.39±0.04	26.98±0.70	34.08±0.28
8%C1F4	29.63±0.66	20.73±0.20	1.82±0.09	32.36±0.35	41.15±0.86	6%C3F3	24.57±0.43	16.94±0.37	1.53±0.08	27.45±0.47	34.97±0.80
10%C1F4	30.23±0.53	22.11±0.58	1.73±0.06	32.58±0.55	41.40±0.63	8%C3F3	22.90±0.47	15.97±0.11	1.39±0.02	25.12±0.65	32.29±0.97
12%C1F4	30.73±0.71	20.96±0.33	1.86±0.06	33.26±0.25	42.43±0.56	10%C3F3	23.75±0.51	17.19±0.04	1.54±0.06	27.60±0.59	35.43±0.27
4%C2F1	28.14±0.17	19.61±0.43	1.71±0.07	30.35±0.52	38.86±0.77	12%C3F3	23.87±0.45	17.81±0.42	1.44±0.04	27.37±0.48	34.56±0.25
6%C2F1	25.11±0.38	17.92±0.37	1.59±0.09	29.68±0.64	37.43±0.37	4%C3F4	23.92±0.30	17.41±0.34	1.45±0.06	28.28±0.72	35.80±1.11
8%C2F1	26.20±0.11	18.72±0.45	1.55±0.05	30.91±0.66	38.95±0.41	6%C3F4	24.94±0.38	18.74±0.29	1.50±0.04	29.23±0.64	37.41±0.63
10%C2F1	28.02±0.44	19.97±0.22	1.65±0.10	32.50±0.64	41.10±0.80	8%C3F4	26.61±0.41	18.58±0.32	1.52±0.06	29.22±0.76	37.26±0.72
12%C2F1	23.85±0.48	18.80±0.35	1.48±0.05	27.98±0.61	35.85±0.60	10%C3F4	24.62±0.49	17.03±0.29	1.42±0.04	27.92±0.86	35.35±0.82
4%C2F2	27.10±0.53	18.68±0.20	1.63±0.09	31.34±0.59	39.92±0.89	12%C3F4	25.35±0.13	17.23±0.40	1.55±0.06	27.81±0.71	35.56±0.67

加处理中表现更为突出。这说明,碳基和铁基材料的混合添加促进了原料中有机物质(如纤维素、部分木质素、蛋白质和脂肪等)向甲烷的有效转化。

2.2 碳基和铁基材料混合添加对青稞秸秆产甲烷量的影响

由图 1~图 3 可知,在 12 组不同碳基和铁基材料

混合添加量为 4%~12% 的范围内,各处理日产甲烷量均呈现出先升高后降低的趋势,且 CK 的日产甲烷峰值出现在第 5 天,而碳基和铁基材料混合添加处理的日产甲烷峰值均有所提前,出现在第 3~4 天。同时,随着混合添加量的增加,各处理的累积产甲烷量也呈现出先升高后降低的趋势。



注:不同小写字母表示不同处理间的差异显著 ($P < 0.05$)。全文同。

图 1 活性炭与铁基材料混合添加的日产甲烷量和累积产甲烷量

Fig.1 Daily and cumulative methane production from activated carbon mixed with iron-based material

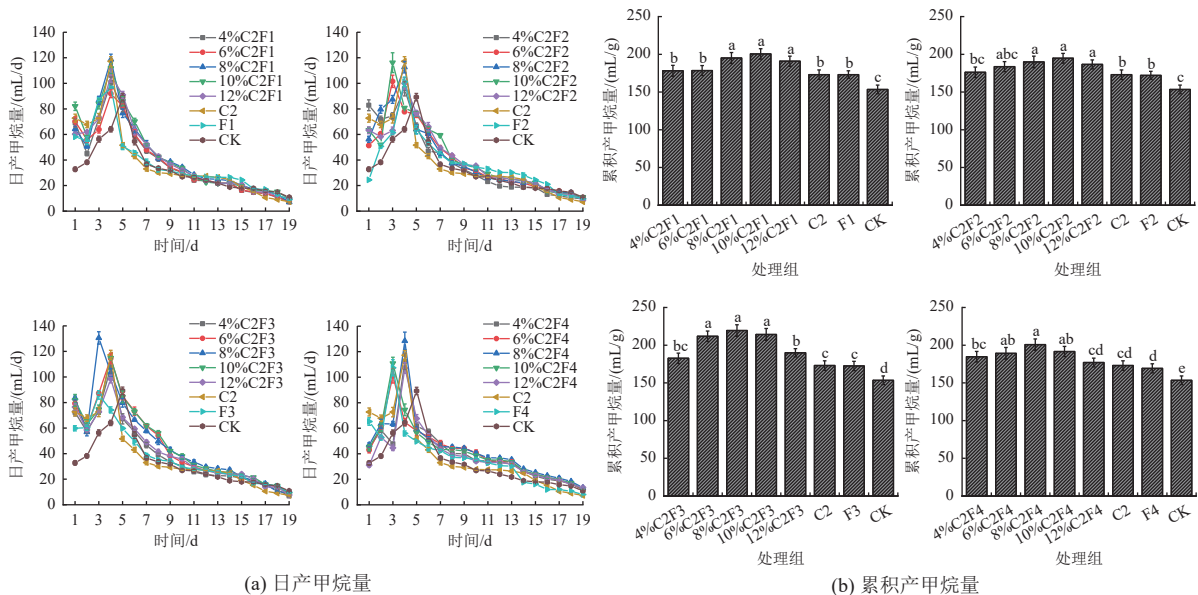


图 2 生物炭与铁基材料混合添加的日产甲烷量和累积产甲烷量

Fig.2 Daily and cumulative methane production from biochar mixed with iron-based material

与 CK 相比,活性炭与铁基材料的混合添加处理在消化初期产甲烷速率明显加快,混合各处理的日产甲烷峰值为 94.71~131.32 mL/d,均高于 CK,其中,

8% C1F2 处理日产甲烷峰值最高;其次为 6% C1F2 和 8% C1F1 处理[图 1(a)]。图 1(b)显示,活性炭与铁基材料的混合添加处理均提升了青稞秸秆的累积

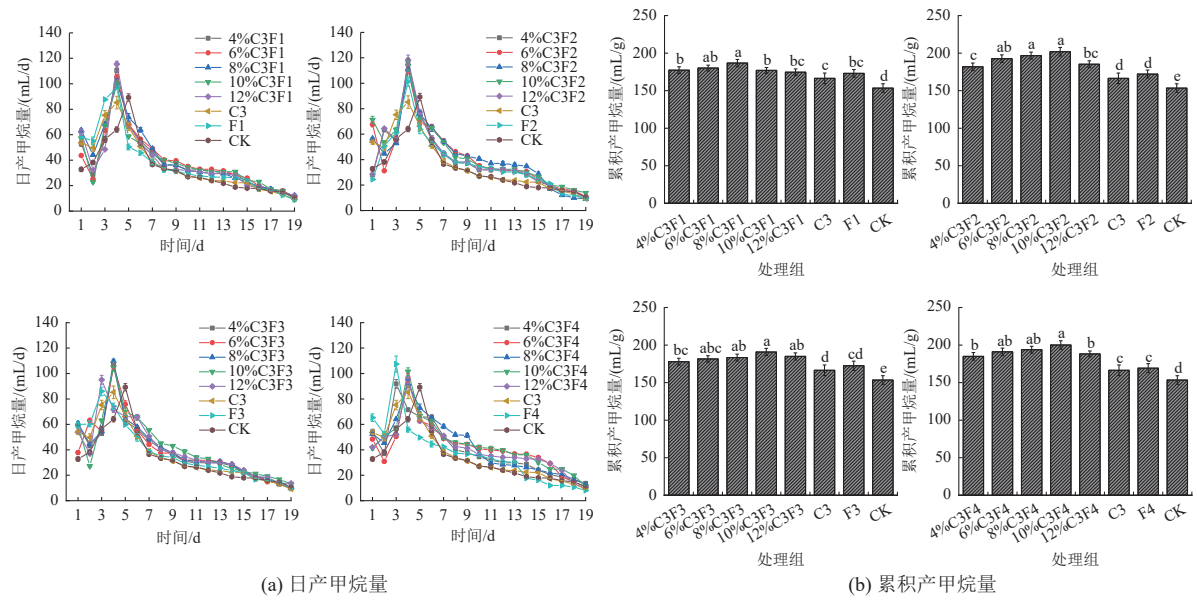


图 3 石墨与铁基材料混合添加的日产甲烷量和累积产甲烷量

Fig.3 Daily and cumulative methane production from graphite mixed with iron-based material

产甲烷量, 与 CK 相比差异显著 ($P < 0.05$), 且多数混合添加与单独添加处理相比也差异显著 ($P < 0.05$)。其中, 8% C1F2 处理获得了最高累积产甲烷量, 为 221.52 mL/g, 较 CK 提高了 44.34%, 同时较单独添加的 C1 和 F2 处理分别提高了 31.62% 和 28.71%; 其次为 6% C1F2 和 10% C1F2 处理, 累积产甲烷量较 CK 分别提高了 38.76% 和 37.99%。同时, 在添加量相同的情况下, 多数活性炭与铁屑混合的累积产甲烷量高于活性炭与其他铁基材料 (微米零价铁、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3) 的混合处理。这表明, 在活性炭与铁基材料的混合搭配上, 与铁屑混合的协同作用更强, 更能促进青稞秸秆厌氧消化系统中各类微生物的代谢活动, 从而提高产甲烷量。此外, 与 C1、F1、F2、F3 和 F4 相比, 所有 4% 添加量和部分 12% 添加量 (12% C1F1、12% C1F2 和 12% C1F3) 的活性炭与铁基材料混合处理虽然表现出一定的提升效果, 但并不显著 ($P > 0.05$), 这说明活性炭与铁基材料的混合存在最佳添加量, 超过或低于此值, 混合添加的协同效应均会受到负面影响。

在厌氧消化的初期, 与 CK 相比, 生物炭与铁基材料混合添加处理的产甲烷速率也明显加快。其中, 8% C2F3 和 8% C2F4 处理的日产甲烷峰值分别达到 130.57 和 128.45 mL/d [图 2(a)]。图 2(b) 显示, 相比 CK, 生物炭与铁基材料的混合添加处理均显著提升了青稞秸秆的累积产甲烷量 ($P < 0.05$), 且多数混合添加与单独添加处理相比也存在显著差异 ($P < 0.05$)。特别地, 生物炭与 Fe_3O_4 混合添加的提升效果尤为突出, 其中 8% C2F3 处理的累积产甲烷量

达到 219.47 mL/g, 较 CK 提高了 43.00%, 同时较 C2 和 F3 处理分别提高了 26.85% 和 27.24%; 其次是 10% C2F3 和 6% C2F3 处理, 分别较 CK 提高了 39.63% 和 38.03%。这表明, 在青稞秸秆的厌氧消化系统中, 生物炭也有适宜的混合铁基材料搭配, 尤其是与 Fe_3O_4 的混合, 其协同作用更强。此外, 同活性炭与铁基材料的混合添加处理相似, 与 C2、F1、F2、F3 和 F4 相比, 所有 4% 添加量以及部分 12% 添加量 (12% C2F4) 的生物炭与铁基材料混合处理的提升效果不显著 ($P > 0.05$)。

相较于活性炭和生物炭与铁基材料的混合处理, 石墨与铁基材料的混合添加在消化初期对甲烷产率的促进作用相对较弱, 12% C3F2 处理日产甲烷峰值仅为 118.25 mL/d [图 3(a)]。图 3(b) 显示, 尽管石墨与铁基材料的混合与 CK 相比均显著提升了青稞秸秆的累积产甲烷量 ($P < 0.05$), 且多数混合添加与单独添加处理相比同样表现出显著差异 ($P < 0.05$), 但其整体累积产甲烷量仍低于活性炭和生物炭混合铁基材料处理。具体而言, 仅有 2 个处理 (10% C3F2 和 10% C3F4) 的累积产甲烷量较高, 分别为 201.91 和 200.14 mL/g, 较 CK 分别提高了 31.56% 和 30.41%; 且这 2 个处理的添加量都为 10%, 与其他 2 种碳基材料相比, 其混合添加量相对较高, 这在工程化应用中并不适宜。以上结果表明, 尽管石墨与铁基材料的混合在青稞秸秆厌氧消化系统中存在适宜的搭配, 但与活性炭和生物炭相比, 并非最优选择。同时, 与 C3、F1、F2、F3 和 F4 相比, 部分石墨与铁基材料混合添加量的处理 (4% C3F1、12% C3F1

和 4%C3F3)提升效果同样不显著($P>0.05$)。

由上述分析可知,不同碳基与铁基材料的混合均存在一个最佳添加量。Jiao 等^[17]也发现纳米零价铁和生物炭的混合添加能在一定范围内增加产甲烷量,但当添加量分别达到 12% 和 15% 时,玉米秸秆的累积产甲烷量会受到不同程度的抑制。此外,特定碳基与铁基材料的混合对提升产甲烷量具有积极影响,并且存在最优搭配。具体而言,活性炭与铁屑(6%C1F2、8%C1F2 和 10%C1F2)、生物炭与 Fe_3O_4 (6%C2F3、8%C2F3 和 10%C2F3)及石墨与铁基材料(10%C3F2 和 10%C3F4)各处理均表现出了较高的产甲烷能力,其累积产甲烷量较 CK 提升了 30.41% 以上,且与相应的单独添加处理相比,提升效果显著($P<0.05$)。这说明碳基与铁基材料的混合添加发挥了明显的协同促进作用^[12-13,17]。综合考虑提升效果与相对较低的混合添加量(6% 和 8%),活性炭和生物炭与铁基材料的混合是青稞秸秆厌氧消化系统更为适宜的处理方式。

VFAs 作为厌氧消化过程中的关键中间产物,其浓度的变化能够反映水解酸化阶段的强度和效率。由表 4 可知,碳基和铁基材料混合各处理的 VFAs 浓度在 1 591.11~4 823.72 mL/g,未出现酸抑制现象^[18];且各处理的 VFAs 浓度变化趋势保持一致,即初期较高,随着厌氧消化的推进逐渐降低。在发酵系统保持稳定的情况下,VFAs 浓度的升高通常意味着可供产甲烷菌利用的底物增多,进而导致产甲烷量的提升^[19]。在整个厌氧消化过程中,CK 的 VFAs 浓度相对较低,而多数混合添加处理的 VFAs 浓度较高,尤其是 8%C1F2 和 8%C2F3 处理的浓度最高,这与其产甲烷性能相吻合,反映出碳基和铁基材料的混合添加能够促进水解酸化过程,从而提高厌氧消化效率^[12,17]。

值得注意的是,木质纤维素类废物由于其复杂的化学键和稳定的化学结构,在通过生物转化产生甲烷时可能会遇到障碍^[20]。为了提高产甲烷量,通常需要在厌氧消化之前进行预处理,而化学预处理是一种普遍且高效的手段^[21-23]。柳丽等^[21]研究发现,使用 NaOH 预处理青稞秸秆可以显著提升其产甲烷量($P<0.05$),其中,采用不同浓度(1%~7%)的 NaOH 处理 6、12 和 24 h 后进行 19 d 厌氧消化获得的累积产甲烷量分别为 161.00~224.88、210.36~234.31 和 169.35~230.08 mL/g。该结果与本研究中碳基与铁基材料的混合添加所获得的产甲烷量相当,同时本研究提高了木质纤维素的降解率(表 2),更避免了

使用化学试剂,从而减少环境污染及回收预处理试剂的成本。此外,化学处理还需要额外的预处理时间和相关操作,增加了试验过程的复杂性。相比之下,本研究中碳基和铁基材料的混合添加提供了一种高效、环保且操作简便的青稞秸秆厌氧消化处理方法。其中,活性炭和生物炭混合铁基材料的部分处理产甲烷潜力更佳。

2.3 动力学分析

由表 5 可知,各处理的 R^2 为 0.985~0.996,说明修正的 Gompertz 模型能够很好地反映碳基和铁基材料混合添加各处理的产甲烷情况。同时,单独添加各处理 R_{\max} 为 13.82~14.88 mL/(g·d),混合添加各处理 R_{\max} 为 13.88~23.90 mL/(g·d),均高于 CK,且多数混合添加处理的 R_{\max} 大于单独添加处理。这表明采用混合添加策略能更有效地提升青稞秸秆的厌氧消化效率,与 Wang 等^[13,17]研究结果一致。此外,与 CK 相比,所有导电材料添加处理的 P_{\max} 均增加,而 λ 均缩短,这说明碳基和铁基材料的混合添加不仅增强了青稞秸秆的产甲烷潜力,还促进了厌氧消化过程的启动^[24-25]。

由表 6 可知,导电材料类型、添加量以及二者之间的交互作用对累积产甲烷量、产甲烷潜力、最大产甲烷速率和迟滞期均产生了显著的影响($P<0.05$)。在这些因素中,添加量在累积产甲烷量和产甲烷潜力方面影响最大,说明调整导电材料的用量能够在一定程度上调节系统的产甲烷性能。而导电材料类型对最大产甲烷速率和迟滞期影响较大,其 F 远超其他 2 个因素,这反映出导电材料类型在厌氧消化启动过程中的关键作用。综上,碳基和铁基材料混合添加对青稞秸秆的产甲烷潜力和效率具有双重的积极效应。

2.4 经济效益分析

基于上述结果,可以在中试规模条件下对相关经济效益进行评估。在发酵条件保持一致的前提下,经济效益的高低主要取决于原料的产甲烷收益及导电材料的成本。本研究所涉及的导电材料均较为常见,C1、C2、C3、F1、F2、F3 和 F4 在 2024 年的市场价格分别约为 3.20、2.00、3.00、45.00、15.00、16.50 和 12.00 元/kg。在不考虑回收导电材料的情况下,产甲烷量较高的部分混合添加处理显示出较高的经济效益。然而,由于导电材料成本存在差异,成本较高的微米零价铁并不适用于中试试验。相比之下,铁屑和氧化铁的成本更低,与碳基材料混合后经济效益更好,其中,8%C1F2 和 8%C2F3 处理表现

表 4 不同处理的 VFAs 浓度

Table 4 Concentration of VFAs in different treatments

mL/g

处理	4 d	9 d	19 d	处理	4 d	9 d	19 d
CK	3 637.82±20.03	2 666.17±23.41	1 591.11±22.29	6%C2F2	4 004.88±38.49	3 285.65±30.28	1 968.83±15.41
C1	4 146.00±38.62	3 105.70±26.73	1 857.52±19.40	8%C2F2	4 113.78±31.89	3 287.17±25.97	1 963.95±26.41
C2	4 171.20±29.20	3 109.90±19.22	1 858.39±22.57	10%C2F2	4 256.34±22.76	3 493.68±31.74	2 083.98±21.11
C3	3 996.96±30.18	2 988.11±21.09	1 780.60±26.73	12%C2F2	4 113.12±57.61	3 249.85±42.45	1 936.52±19.62
F1	4 207.92±29.46	3 050.08±24.74	1 821.52±19.91	4%C2F3	4 002.46±60.60	3 230.68±25.45	1 934.41±5.49
F2	4 218.24±26.23	3 096.69±37.05	1 842.76±14.90	6%C2F3	4 621.54±43.31	3 766.19±42.11	2 241.30±38.65
F3	4 195.20±26.56	3 062.10±30.62	1 835.24±17.43	8%C2F3	4 823.72±66.61	3 907.17±29.75	2 342.99±14.90
F4	4 192.56±24.78	3 018.76±25.95	1 801.32±6.77	10%C2F3	4 719.44±33.38	3 764.05±25.53	2 244.78±4.68
4%C1F1	3 790.38±24.56	3 014.42±43.53	1 792.47±16.51	12%C2F3	4 244.44±54.58	3 391.92±31.73	2 026.46±10.45
6%C1F1	4 207.28±64.72	3 384.94±41.61	2 015.59±16.78	4%C2F4	4 155.14±69.50	3 263.48±41.59	1 940.95±19.97
8%C1F1	4 379.98±41.80	3 455.47±51.32	2 052.76±16.24	6%C2F4	4 327.62±48.83	3 428.79±14.61	2 054.63±28.00
10%C1F1	4 213.88±38.61	3 403.60±39.34	2 033.71±17.11	8%C2F4	4 539.04±14.91	3 581.14±31.50	2 132.32±23.98
12%C1F1	3 986.62±36.64	3 224.27±31.26	1 918.53±24.63	10%C2F4	4 361.72±63.75	3 526.27±8.63	2 113.12±27.76
4%C1F2	3 882.78±6.47	3 064.44±30.06	1 822.50±15.58	12%C2F4	3 975.62±44.16	3 149.97±34.66	1 881.94±6.72
6%C1F2	4 650.80±55.78	3 728.61±44.60	2 218.22±21.17	4%C3F1	3 974.96±37.51	3 194.86±31.81	1 902.91±17.51
8%C1F2	4 803.92±47.59	3 836.40±36.05	2 289.44±22.29	6%C3F1	4 051.08±56.53	3 263.02±31.58	1 939.94±6.05
10%C1F2	4 594.92±46.12	3 746.31±36.48	2 234.68±17.01	8%C3F1	4 136.00±50.44	3 334.26±42.04	1 991.99±33.77
12%C1F2	3 971.66±49.38	3 152.96±34.69	1 878.90±14.52	10%C3F1	4 040.74±44.46	3 213.65±40.42	1 917.50±20.84
4%C1F3	3 851.32±39.03	3 080.44±44.73	1 831.22±25.39	12%C3F1	3 894.66±37.64	3 132.54±25.76	1 871.24±34.41
6%C1F3	4 419.80±17.06	3 594.37±38.38	2 143.62±29.09	4%C3F2	4 024.24±31.72	3 249.16±4.84	1 947.84±18.03
8%C1F3	4 379.76±65.70	3 485.86±26.34	2 078.50±20.26	6%C3F2	4 330.92±48.46	3 496.19±34.29	2 084.61±23.02
10%C1F3	4 192.10±34.42	3 335.19±33.80	1 982.85±10.00	8%C3F2	4 484.70±20.99	3 586.45±32.33	2 141.78±19.88
12%C1F3	3 965.06±43.63	3 207.66±31.53	1 920.14±11.45	10%C3F2	4 511.76±64.27	3 638.88±41.68	2 165.65±14.65
4%C1F4	3 961.98±25.09	3 159.24±29.47	1 885.52±31.04	12%C3F2	4 101.02±17.78	3 350.42±26.88	2 007.95±23.05
6%C1F4	4 142.82±33.41	3 353.29±29.99	2 002.52±27.41	4%C3F3	3 991.24±43.25	3 150.65±31.25	1 888.32±9.21
8%C1F4	4 413.86±40.84	3 535.48±24.06	2 108.74±29.87	6%C3F3	4 044.70±39.35	3 197.77±26.25	1 911.82±21.74
10%C1F4	4 661.36±24.85	3 816.61±54.10	2 275.29±18.51	8%C3F3	4 114.66±47.15	3 334.19±38.89	1 993.50±25.82
12%C1F4	4 280.10±39.91	3 387.14±33.47	2 013.31±17.88	10%C3F3	4 256.12±19.38	3 413.69±34.97	2 030.02±28.03
4%C2F1	3 886.52±34.04	3 105.69±15.89	1 854.87±10.15	12%C3F3	4 141.94±46.31	3 298.78±38.55	1 970.94±27.46
6%C2F1	3 913.14±57.98	3 121.32±20.52	1 870.51±11.21	4%C3F4	4 148.10±40.63	3 363.62±21.38	2 005.45±11.45
8%C2F1	4 255.90±60.96	3 415.56±23.40	2 043.79±22.45	6%C3F4	5 417.04±65.86	3 631.77±31.89	2 170.95±24.69
10%C2F1	4 342.14±54.99	3 472.85±41.04	2 063.79±15.00	8%C3F4	4 315.08±42.53	3 436.82±40.51	2 048.90±29.60
12%C2F1	4 141.50±52.97	3 309.48±43.34	1 966.20±27.68	10%C3F4	4 647.50±34.79	3 751.74±27.61	2 238.19±23.98
4%C2F2	3 835.04±35.35	3 020.80±22.60	1 800.32±23.30	12%C3F4	4 381.08±65.50	3 429.11±50.29	2 042.14±21.46

尤为突出。因此,综合考虑产甲烷潜力和经济效益,8%C1F2 和 8%C2F3 处理是青稞秸秆厌氧消化较为

适宜的混合添加处理。在后续工程应用前,可以继续对这 2 个处理的碳基和铁基材料配比及其他发酵

表 5 不同处理的动力学拟合参数

Table 5 Kinetic fitting parameters of different treatments

处理	$P_{max}/(mL/g)$	$R_{max}/[mL/(g \cdot d)]$	λ	R^2	处理	$P_{max}/(mL/g)$	$R_{max}/[mL/(g \cdot d)]$	λ	R^2
CK	152.21	13.78	0.60	0.991	6%C2F2	182.04	17.04	0.11	0.992
C1	172.75	14.05	0.25	0.989	8%C2F2	186.99	17.74	-0.09	0.989
C2	173.80	14.88	-0.64	0.985	10%C2F2	193.47	18.05	0.07	0.993
C3	166.54	14.25	-0.11	0.990	12%C2F2	186.96	16.94	0.15	0.995
F1	175.33	13.99	-0.46	0.986	4%C2F3	181.93	16.54	-0.15	0.992
F2	175.76	14.63	0.54	0.991	6%C2F3	210.07	20.21	0.15	0.995
F3	174.80	13.97	-0.44	0.990	8%C2F3	219.26	20.23	-0.11	0.992
F4	174.69	13.82	-0.48	0.993	10%C2F3	214.52	19.69	0.11	0.996
4%C1F1	172.29	18.90	0.47	0.991	12%C2F3	192.02	16.26	-0.22	0.994
6%C1F1	191.24	20.89	0.59	0.993	4%C2F4	188.87	15.13	0.25	0.992
8%C1F1	199.09	21.05	0.20	0.994	6%C2F4	196.71	14.75	0.00	0.993
10%C1F1	191.54	18.42	0.30	0.994	8%C2F4	206.32	15.95	0.08	0.990
12%C1F1	181.21	18.47	0.37	0.992	10%C2F4	198.26	14.83	-0.18	0.990
4%C1F2	176.49	20.08	0.24	0.994	12%C2F4	180.71	14.50	0.48	0.991
6%C1F2	211.40	21.85	0.21	0.996	4%C3F1	180.68	14.70	0.33	0.991
8%C1F2	218.36	23.90	0.49	0.995	6%C3F1	184.14	15.01	0.57	0.992
10%C1F2	208.86	21.86	0.19	0.994	8%C3F1	188.00	15.86	0.08	0.992
12%C1F2	180.53	20.46	0.29	0.995	10%C3F1	183.67	13.96	0.19	0.992
4%C1F3	175.06	18.80	0.36	0.994	12%C3F1	177.03	14.48	0.11	0.990
6%C1F3	200.90	18.66	0.01	0.995	4%C3F2	182.92	15.89	0.45	0.988
8%C1F3	199.08	20.49	0.18	0.994	6%C3F2	196.86	16.17	0.33	0.995
10%C1F3	190.55	19.06	0.12	0.995	8%C3F2	203.85	16.62	0.44	0.995
12%C1F3	180.23	18.89	0.30	0.994	10%C3F2	205.08	16.57	-0.05	0.993
4%C1F4	180.09	13.88	0.13	0.993	12%C3F2	186.41	16.19	0.45	0.988
6%C1F4	188.31	14.24	0.12	0.996	4%C3F3	181.42	14.81	0.13	0.993
8%C1F4	200.63	13.90	-0.16	0.996	6%C3F3	183.85	15.46	0.28	0.990
10%C1F4	211.88	15.49	0.14	0.995	8%C3F3	187.03	15.27	0.13	0.993
12%C1F4	194.55	14.08	-0.02	0.996	10%C3F3	193.46	16.26	0.51	0.995
4%C2F1	176.66	17.22	0.17	0.994	12%C3F3	188.27	15.24	0.16	0.993
6%C2F1	177.87	16.78	0.07	0.995	4%C3F4	188.55	15.02	0.15	0.993
8%C2F1	193.45	18.63	0.21	0.992	6%C3F4	205.32	14.43	0.58	0.995
10%C2F1	197.37	19.43	0.04	0.993	8%C3F4	196.14	16.65	0.51	0.996
12%C2F1	188.25	18.61	0.28	0.993	10%C3F4	211.25	15.33	0.45	0.994
4%C2F2	174.32	16.44	-0.44	0.993	12%C3F4	199.14	14.29	0.33	0.993

表 6 处理条件对产甲烷性能的多因素方差分析

Table 6 Multifactorial ANOVA of treatment conditions on methanogenic performance

因素	累积产甲烷量		产甲烷潜力		最大产甲烷速率		迟滞期	
	F	P	F	P	F	P	F	P
导电材料类型	26.693	<0.001	25.317	<0.001	186.000	<0.001	1 317.658	<0.001
添加量	67.137	<0.001	74.012	<0.001	50.307	<0.001	161.724	<0.001
导电材料类型×添加量	3.688	<0.001	3.827	<0.001	6.868	<0.001	258.860	<0.001

参数进行优化,并结合经济效益,进一步筛选出碳基和铁基材料混合添加介导的青稞秸秆厌氧消化最优工艺。

3 结论

(1)碳基和铁基材料的混合添加能够提高青稞秸秆纤维素和半纤维素的降解率。与CK相比,碳基和铁基材料的混合展现了更好的协同效应,显著提升了青稞秸秆的产甲烷性能($P<0.05$),且多数混合添加与单独添加处理相比也差异显著($P<0.05$)。此外,不同碳基与铁基材料的混合存在最优搭配。总体而言,活性炭和生物炭与铁基材料的混合相较于石墨与铁基材料的混合,在提升产甲烷量方面效果更佳。其中,8%C1F2和8%C2F3处理累积产甲烷量较高,分别为221.52和219.47 mL/g,较CK分别提高了44.34%和43.00%,较各自单独添加处理分别提高了28.71%和26.85%以上,且这2个处理在经济效益方面也表现更好。

(2)碳基和铁基材料的混合添加能够有效避免化学试剂处理秸秆所引发的环境污染及操作复杂性问题,是一种高效、环保且操作简便的木质纤维素类废物处理方法。

(3)8%C1F2和8%C2F3是青稞秸秆厌氧消化最适宜的碳基和铁基材料混合添加处理。后续可针对这2种处理的工艺参数进行优化,并进一步筛选出最优的碳基和铁基材料混合添加介导的青稞秸秆厌氧消化工艺。

参考文献

- [1] YAN Q X, TANG S X, TAN Z L, et al. Replacement of oat grass with highland barley straw: effects on lipid profiles, FA composition and lipogenic genes expression in Tibetan sheep[J]. *Italian Journal of Animal Science*, 2018, 17(3): 628-635.
- [2] HOLMES D E, SMITH J A. Chapter one biologically produced methane as a renewable energy source[J]. *Advances in Applied Microbiology*, 2016, 97: 1-61.
- [3] KARKI R, CHUENHART W, SURENDRA K C, et al. Anaerobic co-digestion: current status and perspectives[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 330: 125001.
- [4] 孙嘉臣, 李子富, 朱立新. NaOH和沼液浸泡预处理对麦糠厌氧发酵的强化作用比较[J]. *环境工程技术学报*, 2019, 9(5): 603-608.
SUN J C, LI Z F, ZHU L X. Comparison of enhancements of NaOH and liquid digestate soaking pretreatments for the anaerobic digestion of wheat husk[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2019, 9(5): 603-608.
- [5] 李文超, 徐斌, 刘欢, 等. 不同预处理方法对稻草化学组分和酶解得率的影响[J]. *环境化学*, 2023, 42(6): 2076-2086.
LI W C, XU B, LIU H, et al. Effects of different pretreatment methods on chemical components and enzymatic hydrolysis accessibility of rice straw[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(6): 2076-2086.
- [6] LIU T X, OU H, SU K Z, et al. Promoting direct interspecies electron transfer and acetoclastic methanogenesis for enhancing anaerobic digestion of butanol octanol wastewater by coupling granular activated carbon and exogenous hydrogen[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 337: 125417.
- [7] LI Y, LIU M S, CHE X R, et al. Biochar stimulates growth of novel species capable of direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion via ethanol-type fermentation[J]. *Environmental Research*, 2020, 189: 109983.
- [8] LIN R C, CHENG J, ZHANG J B, 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.
- [9] ZHANG M, WANG Y C. Impact of biochar supported nano zero-valent iron on anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste: methane production, performance stability and microbial community structure[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 340: 125715.
- [10] CHEN S J, TAO Z, YAO F B, et al. Enhanced anaerobic co-digestion of waste activated sludge and food waste by sulfidated microscale zerovalent iron: insights in direct interspecies electron transfer mechanism[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 316: 123901.
- [11] ZHOU J, ZHANG H N, LIU J B, et al. Effects of Fe₃O₄ nanoparticles on anaerobic digestion enzymes and microbial community of sludge[J]. *Environmental Technology*, 2023, 44(1): 68-81.
- [12] YUAN T G, SHI X Y, SUN R, et al. Simultaneous addition of biochar and zero-valent iron to improve food waste anaerobic digestion[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 278: 123627.
- [13] WANG T Y, QIN Y J, CAO Y, et al. Simultaneous addition of zero-valent iron and activated carbon on enhanced mesophilic anaerobic digestion of waste-activated sludge[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2017, 24(28): 22371-22381.
- [14] 李超, 刘刚金, 刘静溪, 等. 基于产甲烷潜力和基质降解动力学的沼气发酵物料评估[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(24): 262-268.
LI C, LIU G J, LIU J X, et al. Organic substrates evaluation based on biochemical methane potential and degradation kinetic[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015, 31(24): 262-268.

- [15] 张斐洋. 基于产甲烷潜力模型的秸秆沼气发酵物料筛选 [D]. 南阳: 南阳师范学院, 2019.
- [16] 席国赟, 张璐鑫, 王晓昌. 木质纤维素厌氧消化产甲烷的化学预处理方法研究进展 [J]. 纤维素科学与技术, 2017, 25(2): 77-84.
- XI G Y, ZHANG L X, WANG X C. Recent progress in study on chemical technology for pretreating lignocellulose to methane production in anaerobic digestion[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2017, 25(2): 77-84.
- [17] JIAO Y Z, XUE H Z, HE C, et al. Effect of combined addition amount of nano zero-valent iron and biochar on methane production by anaerobic digestion of corn straw[J]. *Environment, Development and Sustainability*, 2022, 24(4): 4709-4726.
- [18] 张华, 李明, 王丽. 厌氧消化中挥发性脂肪酸代谢的合成机制、微生物种群及工艺优化 [J]. 环境科学学报, 2020, 40(2): 484-492.
- ZHANG H, LI M, WANG L. Synthesis mechanism, microbial community, and process optimization of volatile fatty acid metabolism in anaerobic digestion[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(2): 484-492.
- [19] 贾通通, 王在钊, 耿凤华, 等. 纳米 Fe_3O_4 对污泥厌氧产沼气性能的影响 [J]. *环境工程技术学报*, 2017, 7(2): 201-208.
- JIA T T, WANG Z Z, GENG F H, et al. Effect of Fe_3O_4 nanoparticles on anaerobic biogas production[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2017, 7(2): 201-208.
- [20] 戴启鹏, 向明灯, 常兆峰, 等. 农林废物对畜粪堆肥有机质转化和酶活性的影响 [J]. *环境工程技术学报*, 2024, 14(5): 1541-1549.
- DAI Q P, XIANG M D, CHANG Z F, et al. Effects of agricultural and forestry wastes on organic matter conversion and enzyme activity in livestock manure composting[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2024, 14(5): 1541-1549.
- [21] 柳丽, 杜中平, 李屹, 等. NaOH 预处理对青稞秸秆厌氧发酵特性的影响 [J]. *中国农业科技导报*, 2022, 24(8): 192-200.
- LIU L, DU Z P, LI Y, et al. Effect of NaOH pretreatment on anaerobic fermentation characteristics of hulless barley straw[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2022, 24(8): 192-200.
- [22] MENG Y, LI Y, CHEN L S, et al. Application of response surface methodology to improve methane production from Jerusalem artichoke straw[J]. *Archives of Environmental Protection*, 2022, 48(3): 70-79.
- [23] 孟艳, 李屹, 陈来生, 等. HCl 和 NaOH 预处理对菊芋秸秆产甲烷潜力的影响 [J]. *可再生能源*, 2023, 41(2): 174-179.
- MENG Y, LI Y, CHEN L S, et al. Assessment of biomethane production from Jerusalem artichoke straw using NaOH and HCl pretreatment[J]. *Renewable Energy Resources*, 2023, 41(2): 174-179.
- [24] 杨军, 付文斌, 马静, 等. 铁碳材料促进有机固体废弃物厌氧消化作用的研究进展 [J]. *环境污染与防治*, 2024, 46(8): 1184-1191.
- YANG J, FU W B, MA J, et al. Research progress of iron based and carbon based materials in promoting anaerobic digestion of organic solid waste[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2024, 46(8): 1184-1191.
- [25] XU X J, YAN J, YUAN Q K, et al. Enhanced methane production in anaerobic digestion: a critical review on regulation based on electron transfer[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 364: 128003. □