

铁炭联合强化污泥水解液厌氧消化效能研究

刘令语¹,任新华²,李雅婕¹,洪耀良^{1*}

(1.苏州科技大学环境科学与工程学院,江苏苏州215009;
2.中钢集团马鞍山矿山研究总院股份有限公司,安徽马鞍山243000)

摘要:针对城市污泥厌氧消化效率较低的问题,考察了单独加铁、加铁与活性炭及铁与生物炭对水解液厌氧消化的强化作用。结果表明,加铁及铁炭联合投加均能促进水解液厌氧消化效能,铁与生物炭在投加质量比为2:1时促进效果最显著,挥发性脂肪酸中乙酸占比较对照组提高了13.45%,累计甲烷产量较对照组提高了32.86%。铁炭联合投加有利于污泥水解液的厌氧消化。

关键词:污泥热碱水解液;厌氧消化;活性炭;生物炭;铁炭联合

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)10-0165-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.032

Study on iron and carbon jointly enhancing effect of anaerobic digestion of sludge hydrolysate liquid

LIU Ling-yu¹, REN Xin-hua², LI Ya-jie¹, HONG Yao-liang^{1*}

(1.School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2.Sinosteel Maanshan General Institute of Mine Research Co., Ltd., Maanshan 243000, China)

Abstract:In view of low anaerobic digestion efficiency for municipal sludge, the enhancing effect of adding iron alone, adding iron and activated carbon together, and adding iron and biochar together on anaerobic digestion of sludge thermos-alkali hydrolysate liquid is studied respectively. The results show that both the addition of iron alone and the combined addition of iron and carbon can promote the anaerobic digestion efficiency of hydrolysate liquid. The enhancing effect reaches the most significant when the addition ratio of iron to biochar is 2:1. The proportion of acetic acid in volatile fatty acids products under the 2:1 addition ratio of iron to biochar is 13.45% higher than that for the control group, and the cumulative methane production is 32.86% higher. The combined addition of iron and carbon is beneficial to anaerobic digestion of sludge hydrolysate liquid.

Key words:sludge thermo-alkali hydrolysate liquid; anaerobic digestion; activated carbon; biochar; combination of iron-carbon

随着经济的飞速发展,世界正面临着环境污染和能源危机等问题^[1]。厌氧消化产生沼气已成为处理不同类型有机废物的重要技术^[2],不仅解决了环境污染问题,还可以实现有机废物的资源化利用^[3]。

我国城市污泥的产量较高,并且污泥中含有丰富的有机物^[4],将污泥进行厌氧消化被认为是最有前景的污泥处理方式^[5]。但污泥复杂的絮状物结构、难降解有机物等导致有机固体降解率和甲烷产率处于较低水平^[6]。为此,厌氧消化前通常采用物理、化学、生物和联合预处理方法^[7]。相比之下,热碱联合预处理技术处理效果较好且操作简便,具有极好的应用前景^[8]。

研究表明,在预处理过程中,污泥中几乎所有的生物可利用有机物都已释放到上清液中,故预处理污泥中的残留固体几乎无助于后续厌氧发酵过程^[9]。发酵罐中残留固体的存在会降低传质效率、

增加混合能耗且会阻碍发酵微生物的富集^[10]。因此,笔者将污泥进行热碱预处理后进行固液分离,然后采用铁炭联合的方法提高污泥热碱水解液的厌氧消化效率,探究其作用机理,并且利用热碱预处理后的固体部分进行生物炭制备,考察铁与不同碳材料联用对厌氧消化的影响。

1 材料与方法

1.1 材料来源

1.1.1 污泥来源

试验所用城市污泥取自苏州市某污水处理厂的脱水污泥并加入一定量的蒸馏水配制而成,剩余污泥TS为60 000.00 mg/L,有机质(VS)为35 760.00 mg/L;接种污泥取自浙江湖州某污水处理站IC厌氧塔,使用前将其冲洗晾干。取回的脱水污泥放入4℃冰箱中保存备用,城市污泥的相关性质如表1所示。

收稿日期:2021-11-01;修回日期:2022-08-02

基金项目:苏州市科技计划项目(SS202119)

作者简介:刘令语(1996-),女,硕士研究生,研究方向为污水处理与回用技术,2540853268@qq.com;洪耀良(1965-),男,博士,教授,研究方向为导电高分子、中空纤维膜及其应用,通讯联系人,hongyaoliang@mail.mohua.net。

表 1 城市污泥相关性质

指标	剩余污泥
TS/(mg·L ⁻¹)	60000.00±0.00
VS/(mg·L ⁻¹)	35760.00±0.00
总 COD(TCOD)/(mg·L ⁻¹)	51805.97±206.03
溶解性 COD(SCOD)/(mg·L ⁻¹)	411.11±6.22
溶解性蛋白质质量浓度/(mg·L ⁻¹)	330.23±4.17
溶解性多糖质量浓度/(mg·L ⁻¹)	10.53±0.69

1.1.2 城市污泥热碱水解液来源

取适量污泥并将其 pH 调为 12, 在 100℃ 烘箱中烘 9.5 h 后冷却至室温, 然后倒入 50 mL 离心管中并将其放入高速离心机中, 在 6 500 r/min 的转速下离心 10 min。液体部分即为城市污泥热碱水解液。

1.1.3 活性炭与生物炭来源

取适量热碱预处理后的污泥固体部分于 80℃ 烘箱中, 烘干后用研钵研磨至粉末, 过 100 目筛网进行筛分。将所得产物平铺于坩埚中, 盖上坩埚盖用锡纸包好后置于马弗炉内, 在 500℃ 条件下保持 2 h, 冷却至室温后取出, 研磨过 100 目筛网后所得材料即为生物炭。将所得材料储存至样品袋, 密封干燥保存。活性炭为购自 GENERAL-REAGENT。2 种炭的相关性质如表 2 所示。

表 2 活性炭与生物炭的相关性质

名称	pH	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)
活性炭	5.78	1369.6166	1.023026
生物炭	7.65	32.4563	0.041742

1.2 试验方法

城市污泥热碱水解液厌氧消化试验分两部分进行: 水解酸化试验以及完整的厌氧消化试验。

1.2.1 水解酸化试验

产酸种泥的培养: 首先将种泥在 105℃ 下烘 2.0 h 以灭活产甲烷菌, 为了重新激活产酸菌, 将热处理后的种泥加入到装有培养液(葡萄糖 14.4 g/L、酵母膏 3.2 g/L、磷酸二氢钾 0.56 g/L、七水硫酸镁 0.96 g/L、氯化铵 2.4 g/L、氯化钙 0.72 g/L、碳酸氢钠 0.96 g/L、四水氯化锰 0.11 g/L、七水硫酸亚铁 0.12 g/L) 的 500 mL 血清瓶中, 充分混合均匀后连续通入氮气 5 min 以保持血清瓶内的厌氧状态, 然后置于摇床上 120 r/min、(35±1)℃ 条件下培养 24 h。

水解酸化试验方法: 将污泥水解液 pH 调为

(10.0±0.1), 每个血清瓶内加入 161 mL 污泥水解液和 30 g 产酸种泥。然后按照表 3 中(零价铁投加量及铁与活性炭的投加比)得到的最佳值将对应的物质加入血清瓶中, 每个血清瓶中添加 50 mmol/L 的二溴乙烷磺酸钠(BESA)进一步抑制甲烷的产生。充分混合后连续通入氮气 5 min 以保证血清瓶内的厌氧状态。整个反应在 120 r/min 的水浴摇床上进行, 控制反应温度为(35±1)℃ 的条件下反应 3 d。

1.2.2 完整的厌氧消化试验

采用的种泥为初始的接种污泥, 水解液的 pH 调为(7.0±0.1), 不添加 BESA, 整个反应以不再产甲烷时视为发酵结束。零价铁、活性炭、生物炭的投加量如表 3 所示。其余步骤与产酸试验相同。

表 3 试验设计与外源物投加

添加物质量浓度/ (g·L ⁻¹)	试验组号					
	O	A	B	C	D	E
零价铁粉	0	4	4	4	4	4
活性炭	0	0	2	0	0	0
生物炭	0	0	0	1.33	2	4

1.3 分析方法

1.3.1 VFAs 的测定

利用气相色谱(GC)法进行挥发性脂肪酸(VFAs)测定。分析条件为初始柱温为 80℃, 恒温 0 min; 程序升温 10℃/min 的速度升到 180℃, 恒温 2 min; 然后以 20℃/min 的速度升到 220℃, 恒温 1 min。进样口温度为 200℃, 分流进样。采用 FID 检测器。气相色谱柱使用 DB-FFAP 毛细管柱。进样前样品需在转速 10 000 r/min 的离心机中离心 10 min, 取上清液过 0.45 μm 滤膜, 然后以样品比 3% 磷酸为 2:1 的比例酸化后进行分析。

1.3.2 活性炭与生物炭的测定

BET 测定: 将 2 种炭送至天合科研测试平台进行测试, 仪器为美国康塔仪器公司生产。

pH 测定: 将 1 g 样品溶于 20 mL 蒸馏水中, 震荡 12 h, 取上清液测定 pH, pH 计为三信仪表厂生产。

1.3.3 其他指标的测定

SCOD、TCOD 采用重铬酸钾法测定。溶解性蛋白质采用 Folin-酚试剂法测定, 溶解性多糖采用硫酸-苯酚法测定, 氨氮采用纳氏试剂法测定。TS 和 VS 采用国家标准方法进行测定。其中, 溶解性指标的测定需先将样品以 10 000 r/min 离心 10 min, 并立即通过 0.45 μm 滤膜进行处理。

2 结果与讨论

2.1 铁炭联合投加对城市污泥热碱水解液水解酸化过程的影响

水解酸化是厌氧消化的第 1 阶段,在该阶段蛋白质、多糖等大分子有机物在水解酸化菌群的作用下被分解为乙酸、丙酸、丁酸等,从而为产甲烷阶段提供底物。

为了研究铁炭联合投加对污泥水解液水解酸化的影响,在去除产甲烷菌后的污泥消化系统中按表 3 中的投加量分别加入零价铁、活性炭以及生物炭,水解酸化试验持续 3 d。发酵 3 d 后,测定液相中 SCOD、溶解性蛋白质、溶解性多糖以及挥发性脂肪酸含量,结果如图 1 所示。

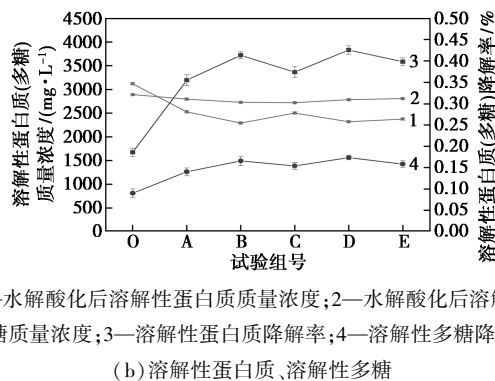
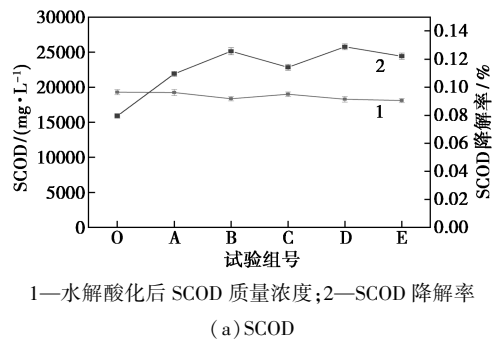


图 1 水解酸化后液相中 SCOD、溶解性蛋白质、溶解性多糖的变化

由图 1(a)可知,单独投加零价铁组以及铁炭联合投加组水解酸化结束后 SCOD 质量浓度均低于对照组,表明两者均有更好的去除效果,但是 SCOD 去除率均较低。这是因为在产酸过程中,水解液中有机组分主要被转化为 VFAs,去除的有机物仍以 H_2 以及 CO_2 的形式释放。

由图 1(b)可知,水解酸化结束后,对照组 O 液相中溶解性蛋白质质量浓度为 3 120.20 mg/L,溶解性多糖质量浓度为 2 892.26 mg/L。单独加入零价铁时,A 组液相中溶解性蛋白质与溶解性多糖降解率较对照组分别提高了 16.90% 和 8.06%。在零价铁的基础上加入活性炭或者生物炭构成原电池后,B 组和 D 组液相中溶解性蛋白质降解率相对于对照组提高了 22.75% 和 23.96%;B 和 D 组液相中溶解性多糖降解率较对照组分别提高了 17.73% 和 19.01%。试验结果表明,铁炭联合投加对污泥水解液的水解酸化有促进作用,并且效果高于单独投加零价铁。

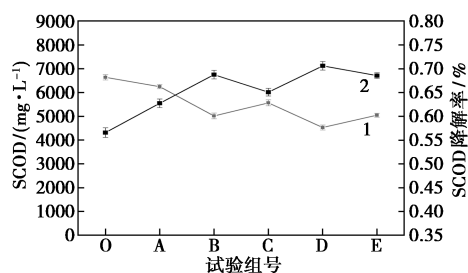
各组污泥水解液水解酸化结束后 VFAs 的主要成分及含量如表 4 所示。由表 4 可知,各组的乙酸占比均在 49% 以上。铁炭联合投加比单独投加零价铁能更有效地促进乙酸生成。这是因为炭材料的加入增强了产酸菌群的代谢活性,炭材料巨大的表面积可为菌群提供充足的生长繁殖场所。同时,铁炭联合投加组丙酸产量相对较低。这是由于零价铁的存在降低了氧化还原电位水平,提高了乙酸型和丁酸型发酵^[11]。研究表明,丙酸不利于厌氧发酵产甲烷^[12],该类型的发酵是一个兼性厌氧过程,只在氧化还原电位高于 -278 mV 的条件下进行^[13]。以上结果说明铁炭联合能够有效促进水解液的水解酸化,铁与生物炭联合投加效果更佳。

表 4 水解酸化后 VFAs 的变化

组号	乙酸		丙酸		正丁酸		异丁酸	
	质量浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	占比/%	质量浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	占比/%	质量浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	占比/%	质量浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	占比/%
O	3475.59±9.31	49.31±0.11	1597.07±5.63	22.66±0.04	602.14±2.17	8.54±0.01	407.77±0.99	5.78±0.01
A	3996.96±13.78	52.40±0.13	1549.94±6.22	20.32±0.03	678.33±3.98	8.89±0.01	443.48±1.36	5.81±0.01
B	5987.26±25.39	61.98±0.11	1309.58±5.21	13.56±0.03	884.49±4.33	9.16±0.03	594.66±1.06	6.16±0.01
C	4837.26±21.27	57.74±0.12	1418.13±6.31	16.93±0.05	749.64±3.88	8.95±0.02	505.26±1.43	6.03±0.01
D	6443.93±30.15	62.76±0.11	1349.58±8.32	13.14±0.04	944.82±5.88	9.20±0.02	639.66±2.47	6.23±0.01
E	5378.12±18.31	59.99±0.10	1367.80±7.98	15.26±0.02	811.46±5.16	9.05±0.02	544.95±1.36	6.08±0.01

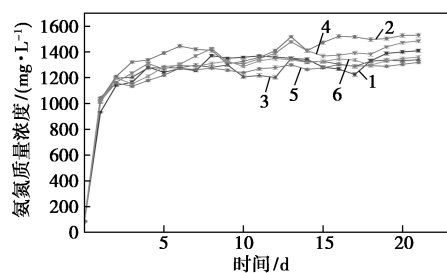
2.2 铁炭联合投加对城市污泥热碱水解液厌氧消化过程的影响

铁炭联合投加对城市污泥热碱水解液厌氧消化过程的影响如图 2 所示。由图 2(a) 可知,厌氧消化过程结束后,污泥水解液中 SCOD 降解率均达到 56.5% 以上,其中 D 组 SCOD 降解率较空白组 O 提高了 14.04%。在厌氧消化过程中,微生物将含氮有机物转化为氨氮,导致氨氮质量浓度升高。氨氮是微生物的重要氮源,可以增加碳酸氢盐的缓冲能力并提高 pH,但其质量浓度过高会抑制产甲烷菌的活性,导致消化系统失稳。研究表明,当氨氮质量浓度在 1 700 ~ 14 000 mg/L 时会导致甲烷产量减少^[14]。由图 2(b) 可知,厌氧消化过程中,各试验组氨氮质量浓度的最大值均低于氨抑制厌氧消化系统的阈值,这是因为零价铁能略微降低氨氮质量浓度,且炭材料的加入能够在一定程度上缓解氨抑制。



1—厌氧消化结束后 SCOD 浓度;2—SCOD 降解率

(a) SCOD



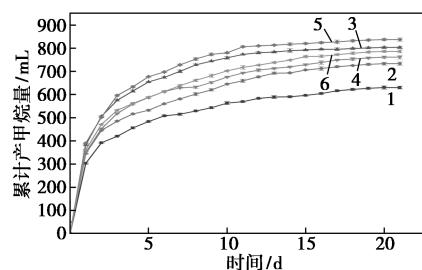
1—O;2—A;3—B;4—C;5—D;6—E

(b) 氨氮

图 2 厌氧消化过程中 SCOD、氨氮浓度的变化

厌氧消化过程中累计产甲烷量如图 3 所示。由图 3 中可以看出,在厌氧消化过程中,与 O 相比,A、B、C、E 的累计产甲烷量分别提高了 16.35%、27.46%、20.79% 和 24.76%,其中 D 组的累计产甲烷量最高,为 837 mL,比空白组提高了 32.86%。相比在厌氧消化系统中单独投加零价铁,铁炭联合投加可以有效地提高有机物降解效率,对提高甲烷产量起着重要的作用。投加铁炭能够促进厌氧消化产甲烷归因于几个方面:其一,零价铁是还原剂,能够降低厌氧系统中的 ORP 值,促进乙酸、丁酸型发酵,从而促进

乙酸的产量,为厌氧消化提供更合适的底物。零价铁为生物分子重要且不可缺的组分,可增加与水解酸化相关的酶活,催化有机物转化为 VFAs。零价铁可直接作为电子供体将 CO_2 还原成 CH_4 ;其二,碳材料的微孔结构可以防止氨抑制,生物炭可以增加厌氧消化的缓冲能力,同时可促进微生物群落的固定化,促进厌氧消化效能提高;其三,零价铁的电势较低,在电解基底上与碳材料形成电位差,原电池的电子交换行为可以对厌氧消化产生一定影响。该反应释放的羟基、氢原子、 Fe^{2+} 等可以促进有机物的降解^[15]。对 2 种碳材料进行 BET 测试发现,活性炭与生物炭的比表面积相差甚大,而铁与活性炭联用与铁与生物炭联用对产甲烷的促进效果差别不大,说明是碳材料表面的官能团起主导作用。



1—O;2—A;3—B;4—C;5—D;6—E

图 3 厌氧消化过程中累计产甲烷量的变化

3 结论

(1) 城市污泥热碱水解液的水解酸化过程中,单独投加零价铁与铁炭联合投加都能促进水解液中蛋白质和多糖的水解,提高 VFAs 中乙酸和丁酸的产量。其中,铁与生物炭投加质量比为 2:1 时的效果最好,铁与活性炭联合投加的效果次之。

(2) 在城市污泥水解液完整的厌氧消化过程中,铁与生物炭投加质量比为 2:1 时累计产甲烷量较对照组提高了 32.86%,铁与活性炭联合投加的促进效果次之。表明铁炭联合投加可以提高污泥水解液厌氧消化效能。

(3) 活性炭及生物炭的比表面积相差甚大,而铁与 2 种炭联合促进水解液厌氧消化效能差别不大,表明铁炭联合作用中炭材料表面的官能团或其他方面相对于比表面积作用更大。

参考文献

- [1] Shen R, Jing Y, Feng J, et al. Performance of enhanced anaerobic digestion with different pyrolysis biochars and microbial communities[J]. *Bioresour Technol*, 2020, 296: 122354.

(下转第 174 页)

参考文献

- [1] Xu Z Y, Xiang Y J, Zhou H, *et al.* Manganese ferrite modified biochar from vinasse for enhanced adsorption of levofloxacin: Effects and mechanisms [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 272: 115968.
- [2] Sitara E, Ehsan M F, Nasir H, *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic activity of MoS₂/ZnSe heterostructures for the degradation of levofloxacin [J]. *Catalysts*, 2020, 10(12): 1380.
- [3] Liu J M, Ji Z Y, Shi Y B, *et al.* Effective treatment of levofloxacin wastewater by an electro-Fenton process with hydrothermal-activated graphite felt as cathode [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 115348.
- [4] Gong S, Sun Y B, Zheng K, *et al.* Degradation of levofloxacin in aqueous solution by non-thermal plasma combined with Ag₃PO₄/activated carbon fibers: Mechanism and degradation pathways [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250: 117264.
- [5] Hu X, Jia L J, Cheng J, *et al.* Magnetic ordered mesoporous carbon materials for adsorption of minocycline from aqueous solution: Preparation, characterization and adsorption mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 362: 1–8.
- [6] Yang D X, Li J, Luo L, *et al.* Exceptional levofloxacin removal using biochar-derived porous carbon sheets: Mechanisms and density-functional-theory calculation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124103.
- [7] 展巨宏. 电催化臭氧法再生活性炭纤维研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [8] 刘小艳, 蔡万欣, 赵立坤, 等. 活性炭去除游离氯的失效机制及热再生研究 [J]. *化工学报*, 2020, 71(4): 1781–1790.
- [9] Gamal M E, Mousa H A, El-Naas M H, *et al.* Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 197: 345–359.
- [10] 杨艳灵. 溶剂再生法再生粉末活性炭 [D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [11] Manjare S D, Dhingra K. Supercritical fluids in separation and purification: A review [J]. *Elsevier*, 2019, 2(3): 463–484.
- [12] Li X X, Row K H. Preparation of levofloxacin-imprinted nanoparticles using designed deep eutectic solvents for the selective removal of levofloxacin pollutants from environmental waste water [J]. *The Analyst*, 2020, 145(8): 2958–2965.
- [13] Xu Z, Xie M, Ben Y, *et al.* Efficiency and mechanism of atenolol decomposition in Co-FeOOH catalytic ozonation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 146–154.
- [14] Cai Q Q, Wu M Y, Hu L M, *et al.* Organics removal and in-situ granule activated carbon regeneration in FBR-Fenton/GAC process for reverse osmosis concentrate treatment [J]. *Water Research*, 2020, 183: 116119.
- [15] 琦琦, 侯亚芹, 郭倩倩, 等. 活性炭表面含氧官能团对燃煤烟气氮氧化物脱除的影响 [J]. *环境化学*, 2020, 39(8): 2105–2111. ■
-
- (上接第 168 页)
- [2] Ye W, Lu J, Ye J, *et al.* The effects and mechanisms of zero-valent iron on anaerobic digestion of solid waste: A mini-review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 278: 123567.
- [3] Liu X, Gao X, Wang W, *et al.* Pilot-scale anaerobic co-digestion of municipal biomass waste: Focusing on biogas production and GHG reduction [J]. *Renewable Energy*, 2012, 44: 463–468.
- [4] Liang X, Zhao Y, Hua D, *et al.* Optimization and process analysis of biodrying of low organic matter content municipal sludge [J]. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2015, 9(1): 66–73.
- [5] Nguyen V K, Chaudhary D K, Dahal R H, *et al.* Review on pretreatment techniques to improve anaerobic digestion of sewage sludge [J]. *Fuel*, 2021, 285: 119105.
- [6] Braguglia C M, Gianico A, Gallipoli A, *et al.* The impact of sludge pre-treatments on mesophilic and thermophilic anaerobic digestion efficiency: Role of the organic load [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270: 362–371.
- [7] Zou X, Yang R, Zhou X, *et al.* Effects of mixed alkali-thermal pretreatment on anaerobic digestion performance of waste activated sludge [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 259: 120940.
- [8] 蒋昌旺, 李靖, 何迪, 等. 热碱预处理对高含固剩余污泥厌氧消化的影响及其动力学研究 [J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(8): 906–909.
- [9] Yin B, Liu H, Wang Y, *et al.* Improving volatile fatty acids production by exploiting the residual substrates in post-fermented sludge: Protease catalysis of refractory protein [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 203: 124–131.
- [10] Zhang L, Liu H, Zheng Z, *et al.* Continuous liquid fermentation of pretreated waste activated sludge for high rate volatile fatty acids production and online nutrients recovery [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 962–968.
- [11] Zhang Y, Feng Y, Yu Q, *et al.* Enhanced high-solids anaerobic digestion of waste activated sludge by the addition of scrap iron [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 159: 297–304.
- [12] Ren N Q, Chua H, Chan S Y, *et al.* Assessing optimal fermentation type for bio-hydrogen production in continuous-flow acidogenic reactors [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(9): 1774–1780.
- [13] Alkaya E, Demirel G N. Anaerobic acidification of sugar-beet processing wastes: Effect of operational parameters [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(1): 32–39.
- [14] Lü F, Hao L, Guan D, *et al.* Synergetic stress of acids and ammonium on the shift in the methanogenic pathways during thermophilic anaerobic digestion of organics [J]. *Water Research*, 2013, 47(7): 2297–2306.
- [15] Wang T, Qin Y, 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*, 2017, 24(28): 22371–22381. ■