

微球炭吸附左氧氟沙星及其氧化再生性能研究

李小刚¹, 马磊¹, 郭晓燕¹, 靳海波¹, 卫皇墨², 何广湘^{1*}

(1.北京石油化工学院新材料与化工学院, 燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室, 北京 102617; 2.中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要:采用一步合成法制备一系列乙烯焦油微球炭, 考察了吸附温度、吸附时间以及底物浓度等因素对微球炭吸附废水中左氧氟沙星污染物效果的影响, 并采用湿式氧化等多种高级氧化方法对吸附饱和的微球炭进行再生性能研究。结果表明, 微球炭吸附率随微球炭质量和吸附时间的增加而增大; 湿式氧化再生效果优于电催化等其他再生方法, 相较于初始饱和吸附量 25.96 mg/g, 再生饱和吸附量达 71.98 mg/g。经过湿式氧化后的微球炭比表面积及表面含氧官能团的数量均有明显增加, 这有利于微球炭对左氧氟沙星污染物的进一步吸附。

关键词:微球炭; 左氧氟沙星; 再生吸附; 湿式氧化

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)10-0169-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.033

Adsorption of carbon microspheres for levofloxacin and their oxidative regeneration properties

LI Xiao-gang¹, MA Lei¹, GUO Xiao-yan¹, JIN Hai-bo¹, WEI Huang-zhao², HE Guang-xiang^{1*}

(1. Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;

2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: A series of ethylene tar-derived carbon microspheres are prepared through one-step synthesis method. The effects of adsorption temperature, initial aqueous pH and the concentration of substrate on the performance of carbon microspheres in adsorbing levofloxacin pollutants in wastewater are investigated. Various advanced oxidation methods such as wet oxidation, electro-oxidation, Fenton oxidation and ozonation are employed to regenerate the saturated carbon microspheres. The results show that the adsorption rate of carbon microspheres increases with the rises of the amount of carbon microspheres and adsorption time. The regeneration effect by wet oxidation method is better than that by other regeneration methods. Compared with the initial saturated adsorption capacity of 25.96 mg·g⁻¹, the saturated adsorption capacity of regenerated carbon microspheres reaches 71.98 mg·g⁻¹. Through regeneration by wet oxidation, both specific surface area of carbon microspheres and the number of oxygen-containing functional groups on the surface of carbon microspheres significantly increase, which is beneficial for the further adsorption of carbon microspheres to levofloxacin.

Key words: carbon microspheres; levofloxacin; regeneration adsorption; wet oxidation

左氧氟沙星 (Levofloxacin, LEV) 是氟喹诺酮类抗生素和广谱抗菌药物的重要组成成分, 广泛用于临床医学中, 但其长期存在水体中会对自然生态系统和人类健康造成危害^[1]。因此, 有效去除环境中残留的左氧氟沙星尤为重要。目前, 处理废水中左氧氟沙星的方法主要有光催化法^[2]、类芬顿法^[3]、电化学法^[4]、吸附法等, 其中, 吸附法因其操作简单、经济环保、处理效果好等优点, 被认为是从水生环境中去除污染物最有效、应用最广泛的技术之

一^[5], 而碳材料因成本低廉、易于制备、吸附效果好等优点在吸附法中应用广泛^[6]。

随着人们对吸附碳材料研究的深入, 碳材料吸附饱和后的再生得到研究者的广泛关注^[7]。碳材料的再生方法主要有热再生法^[8]、生物再生法^[9]、溶剂再生法^[14]、微波、超声波辐射再生法^[11]以及高级氧化再生法等。笔者通过一步法制备微球炭, 并将其用于吸附左氧氟沙星, 同时利用臭氧氧化、电化学氧化、Fenton 氧化和湿式氧化再生法对吸附饱和的

收稿日期: 2021-11-08; 修回日期: 2022-08-02

基金项目: 北京市教委科技计划项目 (202110017009)

作者简介: 李小刚 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为工业水处理, mickl@g@163.com; 何广湘 (1971-), 男, 博士, 教授, 研究方向为多相流反应工程与分离技术研究, 通讯联系人, hgx@bipt.edu.cn。

微球炭进行再生,探讨微球炭再生前后的吸附性能。

1 材料与amp;方法

1.1 主要试剂与仪器

实验试剂:左氧氟沙星(AR),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;过氧化氢(AR),上海沃凯生物技术有限公司生产;硫酸亚铁(AR),天津市兴复科技发展有限公司生产;无水硫酸钠(AR),上海迈瑞尔化学技术有限公司生产。

实验仪器:恒温水浴振荡箱,SHZ-82A型,常州国华电器有限公司生产;总有机碳测定仪,TOC-VCPN型,日本岛津公司生产;X射线衍射仪,D/Max-2600-PC型,日本理学公司生产;扫描电子显

微镜,Supra-55型,德国耶拿分析仪器股份公司生产;高分辨率透射电子显微镜,JEM-2100F型,JEOL公司生产;比表面积和孔体积分析仪(麦克2020HD88和康塔AUTOSORBIQ)、X射线光电子能谱仪(Thermo Scientific K-Alpha),美国赛默飞公司生产;程序升温脱附与质谱联用仪,AutoChem 2910型,美国麦克仪器公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 微球炭的制备

通过一步法制备微球炭,分别经过预氧化和炭化过程并在卧式转炉内完成制备,炉体转速为0.57 r/min,3种微球炭SCW-1、SCW-2和SCW-3的制备条件如表1所示。

表1 SCW-1到SCW-3的制备条件

型号	原料	预氧化条件	炭化条件	收率/%
SCW-1	乙烯焦油	反应炉 250℃、10 h、通压缩空气 200 mL/min	反应炉 800℃、2 h、通氮气 200 mL/min	30.0
SCW-2	乙烯焦油	反应炉 250℃、10 h、通压缩空气 500 mL/min	反应炉 800℃、2 h、通氮气 500 mL/min	33.3
SCW-3	乙烯焦油	与 SCW-2 不同处:进气管口高于尾气管口,反应炉 250℃、10 h、通压缩空气 500 mL/min	反应炉 800℃、2 h、通氮气 500 mL/min	35.1

1.2.2 微球炭筛选及条件考察

配制质量浓度为 1 000 mg/L 的左氧氟沙星溶液作为医疗废水,用制备的微球炭与购买的工业化吸附剂进行对比,探究微球炭质量、模型废水 pH、吸附时间、模型废水初始质量浓度、吸附温度对微球炭吸附率的影响。

1.2.3 高级氧化再生吸附实验

用配制的左氧氟沙星模型废水将微球炭连续吸附至饱和状态,再用电催化氧化、臭氧氧化、Fenton 氧化、湿式氧化对其进行脱附再生。各取 5 mL 再生后的 SCW-3 进行连续吸附,蠕动泵流速为 1 mL/min,每隔一段时间取一次样,测定溶液的 TOC 值,并计算其饱和吸附容量。

2 结果与amp;讨论

2.1 吸附剂吸附性能评价及条件考察

2.1.1 不同吸附剂的吸附性能

称取氧化铝球、ZSM-5、焦油炭(TAC)、椰壳炭(CAC)、SCW-1、SCW-2、SCW-3各1g,放入锥形瓶中,再各加入左氧氟沙星模型废水10 mL密封好,置于摇床(速率250 r/min,20℃)间歇吸附2 h,0.45 μm滤膜过滤后,测定溶液的TOC值。结果如表2所示。

表2 不同吸附剂的吸附性能

吸附剂	Al ₂ O ₃	ZSM-5	TAC	CAC	SCW-1	SCW-2	SCW-3
吸附率/%	59.8	48.0	81.2	60.8	69.8	89.8	96.9

由表2可知,SCW-3微球炭的吸附效果最佳,2 h的吸附率达96.9%,远高于氧化铝球、ZSM-5、椰壳炭和SCW-1,略高于焦油炭和SCW-2。

2.1.2 微球炭质量的选择

称取不同质量的SCW-3放入锥形瓶内,再各倒入左氧氟沙星模型废水10 mL并密封好,放在摇床(速率为250 r/min,温度为20℃)间歇吸附2 h。0.45 μm滤膜过滤后,测定溶液的TOC值,结果如表3所示。

表3 微球炭质量对吸附性能的影响

SCW-3 质量/g	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
吸附率/%	36.6	64.5	66.9	73.4	88.5
SCW-3 质量/g	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
吸附率/%	93.3	96.2	96.4	97.2	97.8

由表3可以看出,在模型废水定量的情况下,随着微球炭质量的增加,SCW-3的吸附率逐渐升高。当微球炭质量大于0.2 g并继续增加时,微球炭吸

率逐渐变缓趋于水平,因此选取 0.2 g 微球炭质量来评价其他因素的影响。

2.1.3 吸附时间的选择

各取 0.2 g SCW-3 放入锥形瓶中,再分别加入左氧氟沙星模型废水 10 mL 并密封好,放在摇床(速率为 250 r/min,温度为 20℃)间歇吸附,每延长 15 min 取 1 组,共 10 组。0.45 μm 滤膜过滤后,测定溶液的 TOC 值,结果如表 4 所示。

表 4 吸附时间对吸附性能的影响

吸附时间/min	15	30	45	60	75
吸附率/%	40.5	48.6	48.9	49.2	49.9
吸附时间/min	90	105	120	135	150
吸附率/%	55.6	59.7	60.5	60.8	61.0

由表 4 可知,在模型废水定量的情况下,随着吸附时间增加,SCW-3 的吸附率逐渐升高。吸附时间为 30 min 以后,随着吸附时间的延长,吸附率开始变缓趋于水平,因此,选取吸附时间 30 min 来评价其他因素的影响。

2.1.4 模型废水 pH、LEV 初始质量分数及吸附温度的影响

分别称取 0.2 g SCW-3 置于 10 mL 不同 pH、初始质量分数以及吸附温度下的左氧氟沙星模型废水中,间歇吸附 30 min。0.45 μm 滤膜过滤后,测定溶液的 TOC 值,结果如表 5~表 7 所示。

表 5 pH 的影响

pH	1	2	3	4	5
吸附率/%	34.2	44.3	46.1	47.5	46.5
pH	6	7	8	9	10
吸附率/%	51.8	52.8	63.0	42.6	19.0

表 6 不同初始质量分数的影响

不同初始质量分数/(μg·g ⁻¹)	100	200	300	400	500
吸附率/%	44.4	56.0	62.1	51.2	48.1
不同初始质量分数/(μg·g ⁻¹)	600	700	800	900	1000
吸附率/%	52.0	47.8	43.0	44.8	43.2

表 7 吸附温度的影响

吸附温度/℃	20	30	40	50	60	70	80
吸附率/%	40.6	42.7	39.8	36.5	51.0	50.6	55.6

由表 5 中可以看出,随着模型废水 pH 的升高,SCW-3 的吸附率缓慢升高,pH 为 8 时吸附效果最好,吸附率为 63%。当 pH 大于 8 时,SCW-3 的吸附率显著下降。由表 6 中可以看出,当左氧氟沙星质量分数较高时,SCW-3 的吸附率没有显著变化。当左氧氟沙星质量分数较低时,吸附效果较为理想。由表 7 中可以看出,当吸附温度小于 60℃ 时,SCW-3 的吸附率几乎没有变化;当温度升高至 60℃ 以上时,SCW-3 的吸附率略有升高,因此,吸附温度的改变对 SCW-3 的吸附率影响较小。

2.2 再生吸附

通过电催化氧化、Fenton 氧化、臭氧氧化、湿式氧化法对吸附饱和的 SCW-3 进行再生,各取 5 mL 再生后的 SCW-3 进行连续吸附,结果如表 8 所示。

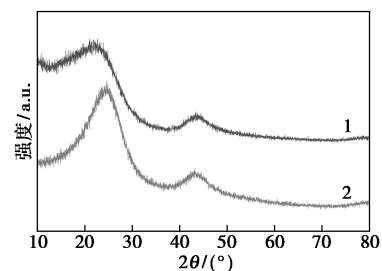
表 8 不同再生工艺后 SCW-3 的再生吸附容量

再生工艺	ECO	Fenton	O ₃	WAO
再生吸附容量/(mg·g ⁻¹)	5.98	3.87	4.87	71.98

由表 8 可知,电催化氧化的再生吸附效果略优于 Fenton 氧化和臭氧氧化,湿式氧化的再生吸附效果最佳。相较于 SCW-3 初始饱和吸附量 25.96 mg/g,湿式氧化后 SCW-3 再生饱和吸附量达 71.98 mg/g。

2.3 X 射线衍射分析(XRD)

对湿式氧化前后的 SCW-3 进行 XRD 表征,结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,在 2θ=22.7° 处的峰对应于微球炭中高度石墨化的部分,而 2θ=43.5° 处的弱而宽的峰表明碳材料的随机性相对较高^[12]。微球炭湿式氧化后的 XRD 谱图与湿式氧化前基本重合,且其第 1 个特征峰峰宽变窄,表明湿式氧化后的微球炭结晶度变高,在 XRD 谱图中没有检测到与氧化铁物种相对应的其他特定衍射峰,这是由于微球炭表面固定的铁质量分数较低,这与 XPS 的表征结果相一致。



1—virgin SCW-3; 2—WAO SCW-3

图 1 湿式氧化前后 SCW-3 的 XRD 谱图

2.4 SEM 和 TEM 分析

湿式氧化前后的 SCW-3 的 SEM 和 TEM 表征结果如图 2 所示。从图 2(a) 和图 2(b) 中可以看出,微球炭表面较为规整,呈类似棉状颗粒的外观。而从图 2(d) 和图 2(e) 中可以看出,经过湿式氧化后,微球炭表面出现龟裂,这是湿式氧化过程中较高的温度和压力造成氧化刻蚀所致。从图 2(c) 和图 2(f) 中可以看出,不规则的块状结构说明微球炭孔道较为致密。

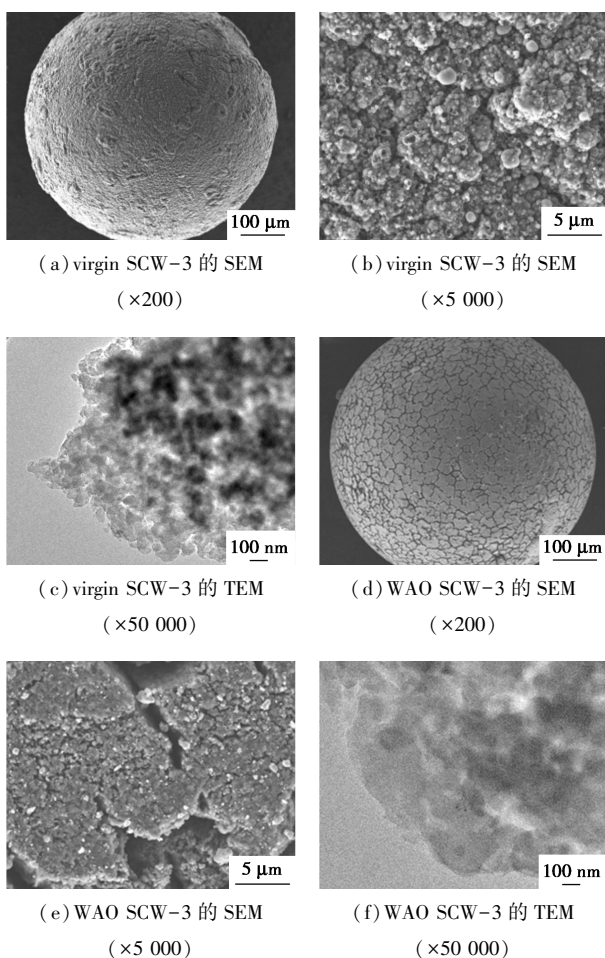


图 2 湿式氧化前后 SCW-3 的 SEM 图及 TEM 图

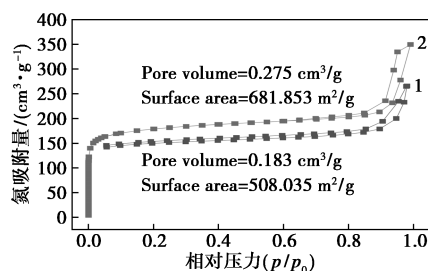
2.5 BET 分析

利用 N₂ 物理吸附分析仪对湿式氧化前后的 SCW-3 比表面积和孔径分布进行表征,结果如表 9 和图 3 所示。

表 9 SCW-3 的比表面积及孔径

Type	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)		平均孔径/ nm
	S _{BET} ^①	S _{Micropore} ^②	
virgin SCW-3	508.035	445.110	3.239
WAO SCW-3	681.853	582.948	3.175

注:①BET method;②t-Plot method。



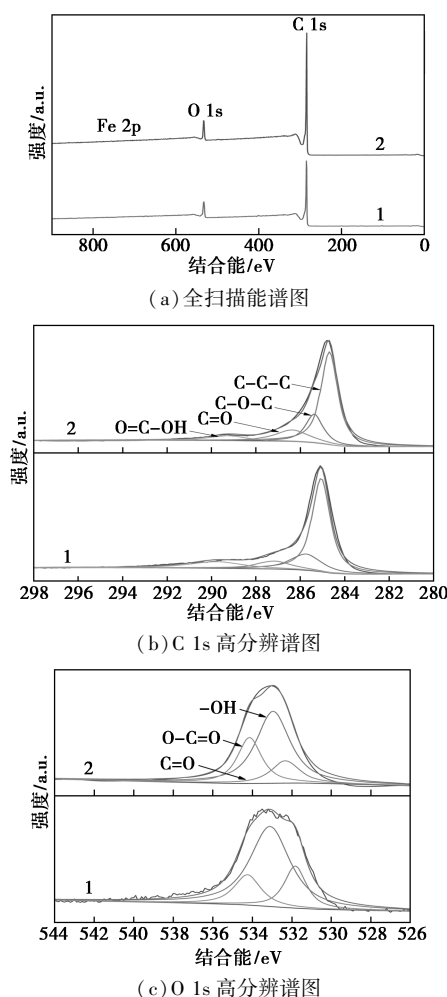
1—virgin SCW-3;2—WAO SCW-3

图 3 SCW-3 湿式氧化前后 N₂ 吸附-脱附等温线

由表 9 可知,微球炭湿式氧化前后比表面积由 508.035 m²/g 增大为 681.853 m²/g,微孔面积由 445.110 m²/g 增大到 582.948 m²/g,平均孔径略有减小。由图 3 中可以看出,SCW-3 的 BET 曲线表现出 IV 型特征,具有明显的滞后环。湿式氧化过程中较高的温度和压力会对微球炭造成一定的压缩,导致微球炭孔径减小,比表面积得到提高,这也与扫描电镜的分析结果相吻合。

2.6 XPS 分析

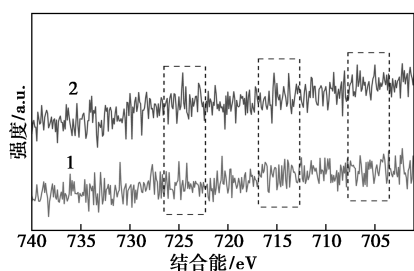
对湿式氧化前后的 SCW-3 进行 XPS 分析,结果如图 4 所示。



(a) 全扫描能谱图

(b) C 1s 高分辨谱图

(c) O 1s 高分辨谱图



(d) Fe 2p 高分辨谱图

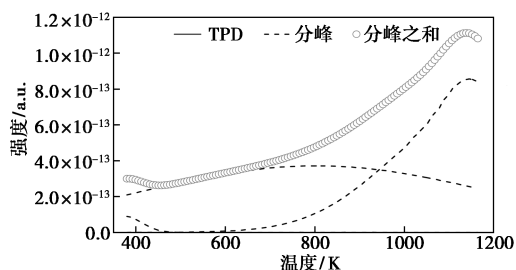
1—WAO SCW-3; 2—virgin SCW-3

图4 湿式氧化前后 SCW-3 的 XPS 分析

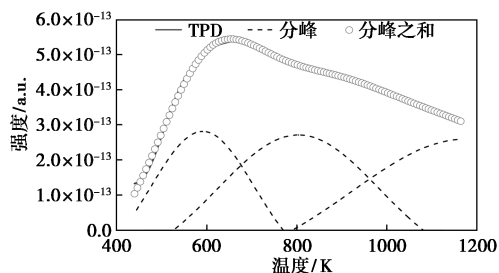
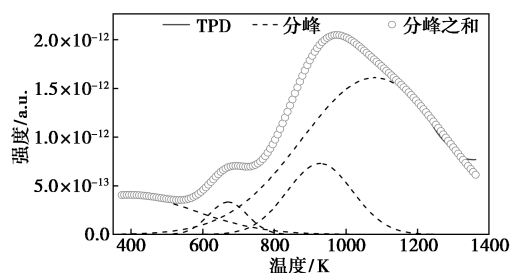
由图 4(a) 中可以看出, 微球炭表面元素组成主要是 C 和 O。由图 4(b) 中可以看出, SCW-3 的 XPS 光谱在 C 1s 区显示出典型的不对称峰, 结合能 284.7 eV 为石墨碳(C—C—C), 结合能 285.3 eV 对应酚类、醇类、醚基团中的 C, 结合能 286.3 eV 为羰基类或酮类基团的 C, 结合能 289.2 eV 为羧基或脂类基团中的 C^[13]。由图 4(c) 中可以看出, SCW-3 的 O 1s 窄谱扫描图可以分为 3 个不同的特征峰, 结合能 532.3 eV 为羰基特征峰, 结合能 532.9 eV 为羟基特征峰, 结合能 534.1 eV 为内酯或羧酸特征峰。由图 4(d) 中可以看出, 在结合能 705、715.3、724.6 eV 处出现的小峰分别对应 FeO、Fe²⁺ 和 Fe³⁺, 表明铁在微球炭表面结晶^[14], SCW-3 全谱扫描能谱图中没有明显的 Fe 峰, 是微球炭表面固定的铁质量分数较低所致。湿式氧化后 SCW-3 的 O 1s 窄谱扫描图略有变化, 微球炭表面含氧官能团的增多有利于进一步吸附有机物。

2.7 程序升温脱附与质谱联用仪 (TPD-MS) 分析

运用 TPD-MS 分析微球炭表面的含氧官能团, 结果如图 5 所示。



(a) 湿式氧化前 SCW-3 的 CO 逸出峰

(b) 湿式氧化前 SCW-3 的 CO₂ 逸出峰

(c) 湿式氧化后 SCW-3 的 CO 逸出峰

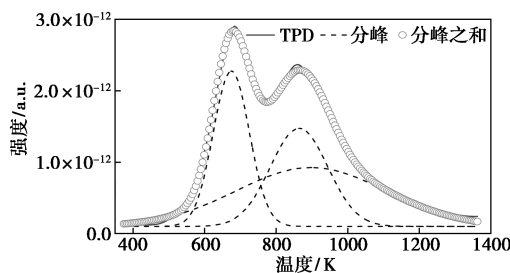
(d) 湿式氧化后 SCW-3 的 CO₂ 逸出峰

图5 湿式氧化前后 SCW-3 的 TPD 图谱分峰处理

图 5(a)、图 5(c) 为 CO 逸出峰, 在 374 K 和 385 K 附近对应羧酸的脱附峰, 在 671、803 K 和 927 K 附近对应羰基的脱附峰, 在 1 079 K 和 1 144 K 附近对应酮基的脱附峰; 图 5(b)、图 5(d) 为 CO₂ 逸出峰, 在 591 K 和 674 K 处的脱附峰由羧酸分解产生, 在 803 K 和 864 K 处的脱附峰由酸酐分解产生, 在 897 K 和 1 176 K 处的脱附峰由内酯基分解产生^[15]。从图 5 中可以看出, 饱和微球炭经过湿式氧化再生后其表面含氧官能团数量明显增多, 主要以羧酸、酸酐和内酯基为主, 官能团的增多主要来源于氧气与微球炭表面的氧化反应。

3 结论

微球炭吸附率随微球炭用量和吸附时间的增加而增大, 吸附温度对微球炭吸附率影响较小, 当左氧氟沙星模型废水初始质量浓度较低和模型废水 pH 为弱碱性时, 微球炭吸附率较高。微球炭再生后吸附实验表明, 湿式氧化再生效果明显优于电催化氧化等其他再生方法, 相较于初始饱和吸附量 25.96 mg/g, 再生饱和吸附量达 71.98 mg/g。经过湿式氧化后的微球炭比表面积及表面含氧官能团的数量均明显增加, 而含氧官能团中以羧酸、酸酐和内酯基增加为主, 表明再生过程中微球炭表面部分被氧化, 这有利于微球炭对左氧氟沙星污染物的进一步吸附。

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. ■