



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201910084

中图分类号 X705

文献标识码 A

汪雪, 黄川, 曾韵敏, 等. 零价铁强化城市污泥与垃圾焚烧厂渗滤液协同厌氧消化[J]. 环境工程学报, 2020, 14(7): 1924-1933.

WANG Xue, HUANG Chuan, ZENG Yunmin, et al. Enhancement for anaerobic co-digestion of municipal sludge and leachate from waste incineration plant with zero valent iron[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(7): 1924-1933.

零价铁强化城市污泥与垃圾焚烧厂渗滤液协同厌氧消化

汪雪^{1,2}, 黄川^{1,2,*}, 曾韵敏³, 王里奥^{1,2}

1. 重庆大学, 煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室, 重庆 400044

2. 重庆大学环境与生态学院, 重庆 400044

3. 宜宾学院资源与环境工程学院, 宜宾 644000

第一作者: 汪雪(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 固体废物处理及资源化利用。E-mail: 759780500@qq.com

*通信作者: 黄川(1965—), 女, 博士, 教授。研究方向: 固体废物处理及资源化利用。E-mail: hclsjb@163.com

摘要 针对城市污泥(初沉污泥、剩余污泥)和垃圾焚烧厂渗滤液 2 种市政废物的协同厌氧消化产气量不足的问题, 采用投加零价铁的方式, 探究零价铁对厌氧消化过程中产酸和产甲烷阶段的强化作用, 并研究消化前后 COD、VSS、氨氮以及上清液离子的变化。以初沉污泥与剩余污泥体积比 4:1、渗滤液添加量为 15% 的基质作为底物, 投加不同浓度零价铁进行厌氧消化。结果表明: 零价铁能有效提升协同厌氧消化系统中总挥发性脂肪酸产量、促进丙酸分解、进一步降解复杂有机物; 当零价铁投入量为 $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 累计产甲烷量最高达 $189.65 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (以 VSS 计), 相比对照组提升了 30.1%, 其产气速率符合一次函数和 Scholl Canyon 模型指数衰减规律; 在 $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高投加量零价铁条件下, 产气高峰提前, 但累计甲烷产量低于对照组; 随着零价铁的投加量增加, COD 降解率呈下降趋势, VSS 降解率提升, 氨氮变化不大; 此外, 消化液上清液中, 正磷酸盐、硫酸根浓度明显减少, 这与亚铁离子的混凝沉淀作用相关, 同时也是削弱零价铁强化作用的原因之一。研究结果可为城市污泥和垃圾焚烧厂渗滤液协同厌氧消化提供参考。

关键词 零价铁; 产甲烷; 协同厌氧消化; 城市污泥; 垃圾焚烧厂渗滤液; Scholl Canyon 模型

厌氧消化是目前处理城市污泥最广泛有效的处置方式, 国内外关于污泥厌氧消化协同处理技术大量涌现, 主要集中在寻找合适的消化基质组合和投配比方面^[1]。在选择消化基质方面, 一般选择易降解、可生化性高的生物质垃圾, 秸秆、餐厨垃圾、动物粪便、水果废弃物等^[2-4]。而关于城市污泥与垃圾焚烧厂渗滤液协同消化的研究还鲜有报道。近年来, 较多城市都面临着“垃圾围城”的困扰, 垃圾焚烧是实现生活垃圾减量化的有效手段。随着土地资源日益紧张, 垃圾焚烧厂的建设已进入加速期^[5]。如何有效处理焚烧厂渗滤液是当前亟待解决的问题。此外, 为了实现城市生活废物处理设施的综合化和集成化, 我国开始将污水处理厂、垃圾焚烧厂等大型环卫设施集中建设^[6]。该措施有利于促进这些处理单位开展协同处理及资源化利用工作。本研究采取城市污泥与焚烧厂

收稿日期: 2019-10-16; 录用日期: 2020-03-14

基金项目: 重庆市科技计划项目社会事业与民生保障科技创新专项(cstc2015shms-ztx20006)

渗滤液协同厌氧消化的方法，将有助于未来废物处理体系的综合性和集成性，提高运行效率，并降低处理成本和物流成本^[6]。污水处理厂剩余污泥有机质、C/N相对较低，C/N一般为7，远低于厌氧消化微生物最佳C/N(20~30)^[7]；而初沉污泥C/N相对较高，可为剩余污泥补充一部分碳源。垃圾焚烧厂渗滤液由于垃圾储存周期较短，产生的废液为“新鲜”的垃圾渗滤液，COD、BOD及可生化性都高于垃圾填埋场渗滤液，故其有机质含量相对较高，还含有氯、钠、钾等盐类^[8]。焚烧厂渗滤液和污泥在组成成分上具有较好的互补性，为二者的协同处理奠定了基础。零价铁在环境领域的应用一直备受关注，广泛应用于染料废水处理、重金属和硝酸盐去除、苯酚降解等领域^[9-11]；同时，在细菌污染水处理^[12]、降解抗生素^[13]和土壤修复^[14]方面也表现优异。零价铁廉价易得、对环境友好，在厌氧消化方面，能为微生物提供必要的营养元素，其还原性能促进消化基质酸化水解^[15]，并为消化过程提供最佳的厌氧环境；而且，零价铁还能合成和激活产酸、产甲烷阶段的多种酶^[16]，实现甲烷增产的目的。

本研究分析零价铁对城市污泥和渗滤液协同消化产酸、产甲烷过程的影响以及有机物、消化液离子的变化情况，寻找效果最佳的零价铁投加量，为市政废物集中化高效协同处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

初沉污泥、剩余污泥和接种污泥均来自重庆市鸡冠石污水处理厂；生活垃圾渗滤液取自于重庆市丰盛垃圾焚烧厂。实验原物理化特征如表1所示。

表1 城市污泥和渗滤液的理化参数
Table 1 Physicochemical parameters of municipal sludge and leachate

供试原料	pH	含水率/%	COD/(mg·L ⁻¹)	氨氮/(mg·L ⁻¹)	C/N
初沉污泥	6.39±0.03	95.75±0.11	35 725±170	295±3	29.22±2.32
剩余污泥	5.94±0.01	98.48±0.25	13 792±88	42±1	7.20±1.11
接种污泥	6.03±0.01	96.01±0.12	27 213±101	227±12	—
渗滤液	4.55±0.02	—	78 916±332	1 125±25	12.26±1.10

1.2 实验药品及仪器设备

1) 实验药品：溴乙基磺酸钠(EBS)、重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)、硫酸银(Ag₂SO₄)、氢氧化钠(NaOH)、抗坏血酸(C₆H₈O₆)、钼酸铵((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)、酒石酸钾钠(NaKC₄H₄O₆·4H₂O)、碘化汞(HgI₂)、碘化钾(KI)、过硫酸钾(K₂S₂O₈)、乙酸铵(CH₃COONH₄)、邻菲罗啉(1,10-phenanthroline)，所用药品均为分析纯；零价铁粉末(100目)、浓硫酸(98%)、冰醋酸(98%)。

2) 仪器设备：气相色谱仪(GC-2010PLUSAF 230V, Shimadzu Corporation)、气相色谱(福立9790II、浙江福立分析仪器有限公司)、离子色谱仪(ICS5000+, 赛默飞世尔科技有限公司)、COD快速消解仪(6B-12型, 江苏盛奥华环保科技有限公司)、紫外可见分光光度计(T6新世纪, 北京普析通用仪器有限责任公司)、马弗炉(XH5L-16, 郑州鑫涵仪器设备有限公司)、恒温恒湿箱(HWS型, 宁波江南仪器厂)。

1.3 实验方法

根据重庆市鸡冠石污水处理厂运行情况以及丰盛垃圾焚烧厂渗滤液产生量的现实情况，确定厌氧消化底物水平为：初沉污泥与剩余污泥体积比为4:1(初沉污泥272 mL，剩余污泥68 mL)，渗滤液添加量为15%(60 mL)，接种污泥50 mL，共450 mL。该水平底物C/N比为22.93，能够满足厌氧消化微生物所需C/N。后续实验将在此配比的底物基础上添加不同浓度的零价铁进行研究。

为了考察不同浓度零价铁对污泥和焚烧厂渗滤液协同厌氧消化在产甲烷和产酸阶段的影响,设计2批厌氧消化实验:一是在6组血清瓶中加入一定配比的消化底物后,再分别投加0、1、4、10、25、40 g·L⁻¹的零价铁,充1 min 氮气除去氧气后,连接排水(饱和碳酸氢钠)装置收集气体,消化时间为35 d;二是在相同的底物基础上投加甲烷菌抑制剂溴乙基磺酸钠,浓度达到50 mmol·L⁻¹,以抑制产甲烷阶段,控制厌氧消化在产酸阶段,再分别投加6组不同浓度的零价铁,同样氮封后进行厌氧消化,观测消化过程前期15 d的酸化过程。2批实验运行条件相同,均采用500 mL血清瓶,反应装置置于恒温箱中,设定消化温度为中温35 ℃,所有实验设3组平行实验。

1.4 分析方法

污泥VSS以及含水率采用重量法^[17]测定;化学需氧量(COD)采用快速消解分光光度法^[18]测定;氨氮通过纳氏试剂分光光度法^[19]测定;气体组分(CH₄、CO₂)采用福立9790II气相色谱仪监测;挥发性脂肪酸(volatile fatty acids, VFAs)采用气相色谱(Agilent GC-2010PLUSAF 230V)测定。测定消化液上清液各离子浓度时,消化液4 000 r·min⁻¹转速下离心10 min后,取2 mL上清液进行测定。硫酸根通过ICS-5000+离子色谱测定;正磷酸盐通过钼酸铵分光光度法^[20]测定;亚铁离子通过邻菲罗啉分光光度法^[21]测定。

厌氧消化中产气速率用一阶动力学Scholl Canyon模型拟合得到,计算方法如式(1)所示。

$$Q = RL_0ke^{-kt} \quad (1)$$

式中: Q 为产气速率, mL·d⁻¹; R 为反应器消化基质量, mL; k 为产气速率常数, d⁻¹; L_0 为潜在产气总量, mL·g⁻¹(以VSS计); t 为消化时间, d。

2 结果与讨论

2.1 零价铁对协同厌氧消化酸化的影响

在厌氧消化中产生的挥发性短链脂肪酸中,由于产甲烷菌只能直接利用甲酸、乙酸、甲醇等小分子有机物,加之丙酸比丁酸更难转化为乙酸,因此,促进乙酸产生以及控制丙酸的产生和积累具有重要现实意义。

在添加EBS抑制剂后,产甲烷过程受到了明显的抑制。消化前混合基质挥发性脂肪酸总量(TVFAs)初始值为869.52 mg·L⁻¹。如图1所示,投加零价铁后,各组积累的TVFAs随时间持续上升。在第10天,10 g·L⁻¹组TVFAs达到最大值5 822.30 mg·L⁻¹,提升了569.60%,各组在第10天后TVFAs增速缓慢。各实验组TVFAs均大于未投加零价铁的对照组,可见,零价铁的投加加速了TVFAs的产生。如图1(a)所示:各实验组在第1天后,乙酸、丙酸大幅提升,相比对照组,丙酸最高提升了270.9%;在最高零价铁投加量40 g·L⁻¹下,第1天的乙酸产量达1 539.81 mg·L⁻¹,相比对照组提升了425.51%。随着消化时间的增加,丁酸、戊酸浓度持续增加。乙酸/TVFAs随时间呈上升趋势,由图1(d)可知:在第15天时,10 g·L⁻¹组乙酸/TVFAs相比第1天增幅最大,为31.6%;当零价铁投加量大于25 g·L⁻¹时,乙酸/TVFAs最大增幅不明显,仅为1.74%。这说明高零价铁投加量在产酸初期(<5 d)对乙酸影响较大。从丙酸的累积量来看,对照组丙酸从第15天开始下降,而各实验组丙酸在第5天时则下降。这说明零价铁能有效促使丙酸提前开始分解转化。同时,丙酸/TVFAs呈现先增加后降低的趋势,与第1天相比,第5天中10 g·L⁻¹组的丙酸转化率达到最高,为41.65%,结果见图1(b)。孟旭升^[22]也提出,零价铁的添加会进一步促进丙酸转化为乙酸的过程,并使得丙酸分解的吉布斯自由能降低,更易分解,从而减少了丙酸积累。

从微生物角度分析,在厌氧系统中,氢营养型产甲烷菌和同型产乙酸菌共同竞争氢气,由于产甲烷菌对氢气的亲和力是同型产乙酸菌的10~100倍^[23],故产甲烷菌竞争氢气能力更强。添加抑制剂的实验组中,产甲烷菌在EBS特异性抑制剂作用下,氢气优先被同型产乙酸菌利用,加之铁

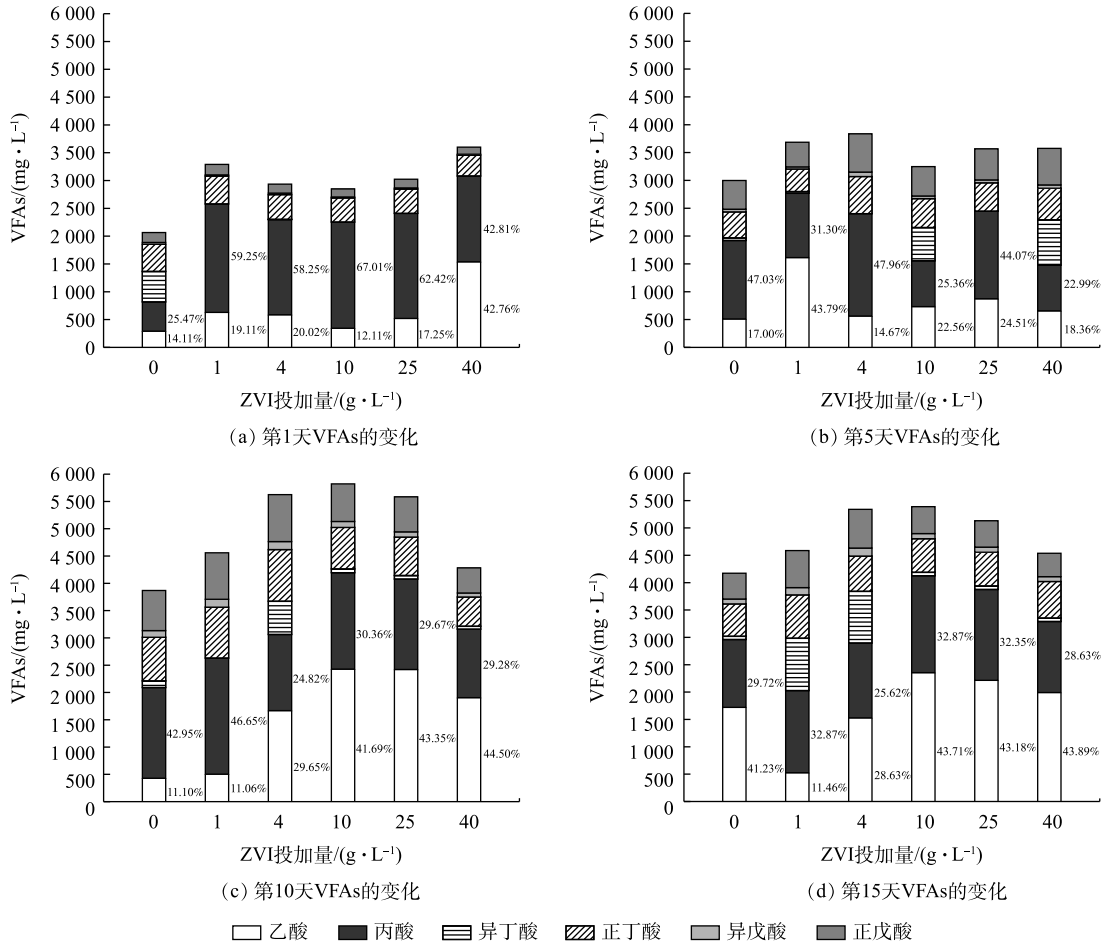
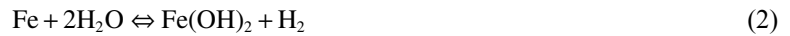


图 1 EBS 抑制下 VFAs 浓度的变化

Fig. 1 Changes of VFAs concentration under EBS inhibition

粉腐蚀析氢，加快促进乙酸的产生，见式 (2) 和式 (3)。SIRIWONGRUNGSON 等^[24] 在抑制甲烷化条件下厌氧降解丁酸时，也发现氢气与 CO₂ 直接反应生成乙酸，替代了产甲烷过程，从而积累了乙酸的产量，反应见式 (3)。此外，李小兰等^[15] 研究发现，当 VFAs 积累，抑制有机物的水解和酸化时，针铁矿的投加能为微生物提供微量元素 Fe²⁺，并能加速电子传递，从而促进 VFAs 向甲烷的转化。



2.2 零价铁对协同厌氧消化产甲烷的影响

甲烷产量是评价厌氧消化体系运行效果的指标。如图 2(a) 所示，从累计产甲烷量来看，产气初期，各曲线前 10 d 产气趋势相似，零价铁作用不明显；随后，曲线在第 10 天附近出现拐点，对应图 2(b) 中日产气速率在第 10 天附近出现第 1 个高峰，整个体系均先降解混合基质中易降解的组分。较高零价铁投加量能使产气高峰提前出现，在图 2(b) 中，40 g·L⁻¹ 零价铁组最先出现产气高峰。15 d 后，高投加量组 (25、40 g·L⁻¹) 日产气量趋于 0，对应累计产甲烷量开始趋于平缓。过多的零价铁极易在体系内聚集沉淀，导致污泥分布不均，减弱产气效率。在图 2(a) 中，1、4、10 g·L⁻¹ 组累计产甲烷量在第 25 天附近出现第 2 个拐点，产气速率加快，对应图 2(b) 日产气量出现第 2 个产气小高峰，而对照组在 25 d 后产气量趋近为 0。这说明，零价铁进一步促进了系统中难降解有机

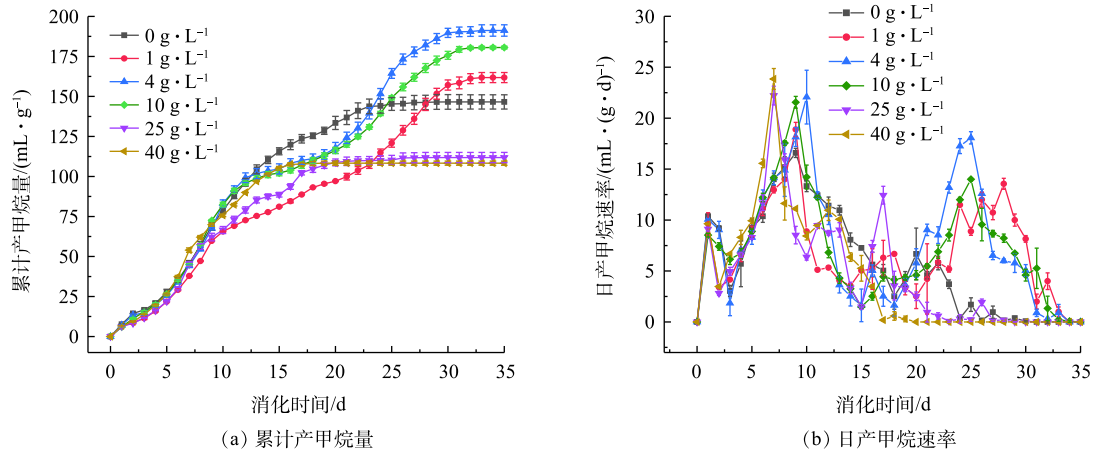


图2 累计产甲烷量和日产甲烷速率

Fig. 2 Cumulative methane yield and daily methane production rate

物的分解转化, 继而增加甲烷产量。零价铁投加量为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 累计产甲烷量最高, 达到 $189.65 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ (以 VSS 计), 相比对照组提升了 30.1%。零价铁促进城市污泥和垃圾焚烧厂渗滤液混合基质的甲烷产量, 促进产生更多的乙酸, 为甲烷菌提供更充分的底物条件, 并且能进一步降解有机物, 实现甲烷增产。

为进一步了解厌氧消化产气速率及其潜在产甲烷能力, 以零价铁投加量 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 实验组数据为例, 对其日产气速率进行模型拟合, 得到日产气速率与时间关系的定量数学表达式。曲线在产气初期产气速率快速增长, 采用一次函数拟合, 到达高峰后产气速率随着消化基质有机组分的减少而递减, 使用一阶动力学 Scholl Canyon 模型对其进行拟合, 拟合结果如图 3 所示, 相关参数见表 2。由图 3 可知, 在最佳零价铁投加量 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 下, 各部分曲线拟合相关系数均在 0.93 及以上, 其产气速率满足一次函数和 Scholl Canyon 模型指数衰减规律, 实测值与拟合曲线基本相符。在两段产气衰减过程中, 第 2 段产气速率 k 为 0.38, 略低于第 1 段的 0.44, 产气速率减缓, 说明对于难降解有机物的降解速率减缓; 同时, 第 1 段潜在产气总量 L_0 为 $307.00 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 大于第 2 段的 $182.23 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 即甲烷产量主要来自第 1 段过程。其可能的原因在于, 在消化基质中, 产气初期易降解部分较多, 利于微生物繁殖迅速, 潜在产气量大, 随着有机质的消耗, 潜在产气量也大大降低。

2.3 零价铁对协同厌氧消化中有机物和氨氮的影响

如图 4(a) 所示, 消化 35 d 后, COD 整体浓度下降。随着零价铁浓度的增加, COD 降解率呈下降趋势, 各组 COD 降解率依次为

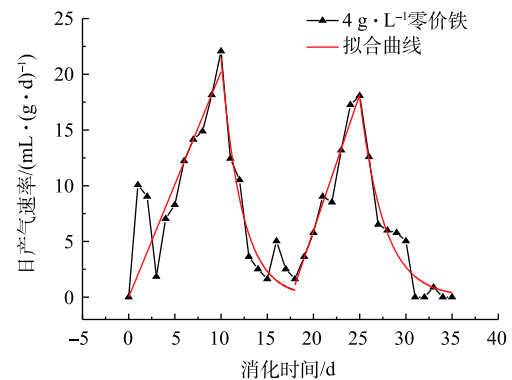
图3 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 零价铁投加量下的产气速率变化Fig. 3 Change of gas production rate with the addition of $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ zero valent iron

表2 产气速率模型拟合结果

Table 2 Results of gas rate model fitting

表达式	k/d^{-1}	$L_0(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	c	R^2
$Q_1=2.02t$	2.02 ± 0.17	—	0	0.93
$Q_2=1823.58e^{-0.44t}$	0.44 ± 0.07	307.00 ± 0.01	—	0.93
$Q_3=2.44t-42.83$	2.44 ± 0.18	—	-42.82 ± 3.98	0.97
$Q_4=934.84e^{-0.38t}$	0.38 ± 0.05	182.23 ± 5.06	—	0.95

56.65%、49.37%、54.05%、47.16%、41.17%、26.08%。零价铁的还原性消耗了厌氧系统中的一些氧化剂；此外，零价铁提供电子还可能还原污泥中的一些难降解有机物^[25-26]。

挥发性悬浮物 (VSS) 的减少量通常用来评价污泥厌氧消化效果。如图 4(b) 所示，消化 35 d 后，各组 VSS 浓度均得到大幅降低，从起始值 $30.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 分别降低到了 11.27、10.01、9.71、9.65、9.29、8.99 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，最高降解率达到 70.18%，与空白对照相比提升 7.56%。这与冯应鸿^[27] 在探究铁屑对剩余污泥减量化时，发现 VSS 降解率是随着铁屑浓度增加呈现上升然后又下降的实验结果有所不同。此外，零价铁腐蚀析氢，但 H_2 同时又被快速消耗，促进了 CO_2 和 H_2 的自养产甲烷过程和同型产乙酸过程，使得 VSS 向 CO_2 和 CH_4 方向转化，直接增加 CH_4 产量，还提高了 VSS 降解率^[28]。在本研究中，甲烷产量和 VSS 降解率结果表现与之一致。LIU 等^[29] 在实验中也发现，外源加入 H_2 会将内源 CO_2 还原为 CH_4 ， CH_4 增产效果明显，还提高了 10% 的 VSS 降解率。

在厌氧消化过程中，氨氮是微生物重要的氮源，可以增加碳酸氢盐的缓冲能力并提高 pH，但其浓度过高会抑制甲烷菌的活性，导致消化系统失稳。消化前，消化基质氨氮浓度为 $490 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右，厌氧消化 35 d 后，各组消化液氨氮浓度均有所升高，但各实验组氨氮浓度均略低于对照组 (见表 3)。这是因为，在缺氧条件下，含氮物质在生物作用下往往转变为氨氮，导致氨氮浓度升高^[30]；而且，零价铁能略微降低氨氮浓度，但不同投加量对氨氮降低影响差异不大。KJELSDEN 等^[31] 在较长的厌氧消化过程中发现，氨氮的浓度并没有降低，同时，氨氮也是渗滤液的一种长期污染物，与渗滤液中大多数外源性有机化合物相比，氨氮在长远看来，将是值得关注的问题。

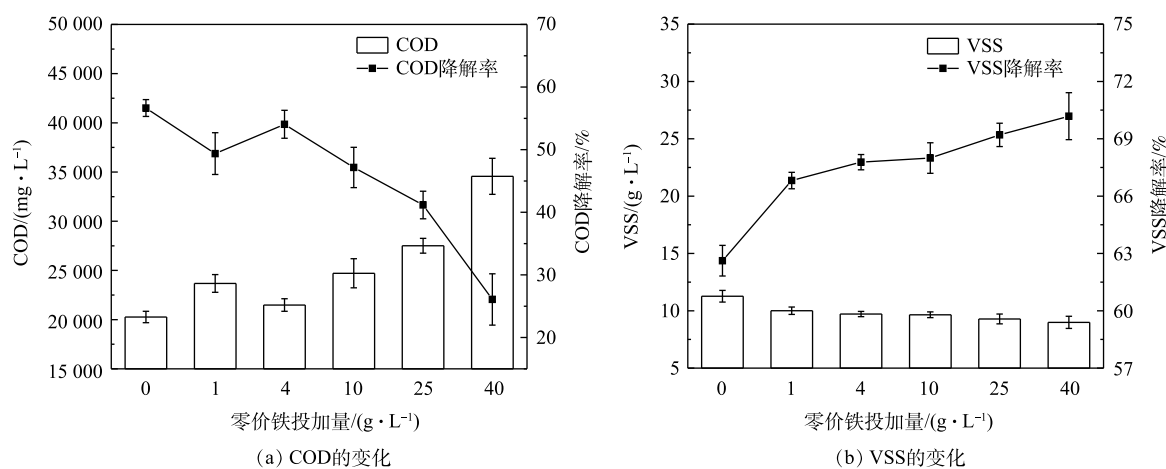


图 4 协同厌氧消化后 COD 和 VSS 的变化

Fig. 4 Changes of COD and VSS after anaerobic co-digestion

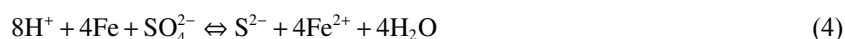
表 3 协同厌氧消化后消化液氨氮和各离子浓度

Table 3 Concentrations of ammonia nitrogen and ions in supernatant of digestive juice after anaerobic co-digestion

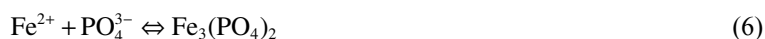
零价铁投加量 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	氨氮 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SO_4^{2-} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	PO_4^{3-} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Fe^{2+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
0	727.0±21.3	49.063 0	3.59±0.12	9.16±0.23
1	698.9±18.7	29.404 8	2.06±0.34	14.85±0.45
4	624.0±23.1	17.259 0	2.01±0.21	23.05±1.29
10	674.5±16.6	22.831 2	0.75±0.03	40.42±2.46
25	662.1±7.1	16.297 8	0.03±0.00	79.41±6.13
40	652.1±13.1	16.259 1	0.88±0.02	75.99±3.11

2.4 离子浓度变化对厌氧消化系统的影响

1) 硫酸根离子的变化。消化前, 消化基质 SO_4^{2-} 平均浓度为 $523.93 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 消化后, 消化液上清液 SO_4^{2-} 浓度大幅降低, 随着零价铁浓度的增加, SO_4^{2-} 浓度持续下降(见表3)。零价铁增加到 $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SO_4^{2-} 下降效果不明显。Fe作为电子供体, 为硫酸盐还原菌(SRB)的生命过程提供电子, 减少了SRB与产甲烷菌(MPB)对共同底物有机酸和氢气的竞争, 从而增加MPB的数量, 利于甲烷增产^[32]。此外, SRB在还原过程中产生的 H_2S 气体会抑制MPB的活性, 导致整个厌氧消化系统效率低下^[33]; 而零价铁的加入, 有助于让 SO_4^{2-} 转化为 S^{2-} , S^{2-} 与Fe沉淀成为FeS, 减轻了 S^{2-} 对产乙酸菌和MPB的抑制现象, 反应见式(4)和式(5)。Fe与 H_2S 的结合也会减轻对MPB的毒害抑制作用^[34]。在零价铁浓度为 $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SO_4^{2-} 去除率达到96.7%, 相比空白对照组, 提升了6.1%。这说明零价铁的投加有利于硫酸根离子的去除。 $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 组 SO_4^{2-} 浓度十分接近 $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 高投加量组。这说明 $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 是较为经济的投加量。LIU等^[35]建立的数学消化模型也印证了以上结果。



2) 正磷酸盐的变化。消化前, 各组消化基质 PO_4^{3-} 平均浓度约为 $21.07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。如表3所示, 消化后, PO_4^{3-} 浓度随着零价铁投加量的增加而降低。在 $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, PO_4^{3-} 去除率达到90.6%, 相比空白对照组, 提升了7.7%。有研究^[36]发现, 磷酸盐在污泥厌氧消化过程中, 先在前3d快速释放, 然后呈下降趋势, 在高浓度零价铁下, 正磷酸盐浓度变化更明显。零价铁在水中腐蚀产生的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (厌氧状态下主要是 Fe^{2+})沉淀可除磷(式(6))。同时, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与磷酸根能产生共沉淀作用, 均可降低磷酸盐的浓度。此外, 零价铁本身有吸附 PO_4^{3-} 的作用^[37], 且这种直接吸附起主导作用, 所以 PO_4^{3-} 也是主要富集在铁粉的表面^[28]。



3) 亚铁离子的变化。作为微生物生长所必须的微量元素, Fe构成微生物细胞的重要成分^[38]。消化前, 消化基质 Fe^{2+} 浓度约为 $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 消化后, 如表3所示, 消化液中 Fe^{2+} 随零价铁投加量增加而增加, 但均低于厌氧消化前 Fe^{2+} 的浓度。这说明溶解态的铁元素被微生物摄取利用。有研究^[36]指出, Fe^{2+} 更多地存在于污泥中, 这与 Fe^{2+} 与 PO_4^{3-} 、 S^{2-} 结合沉淀存在于污泥絮体中有关。此外, PUYOL等^[39]的研究表明, Fe^{2+} 会与 CO_2 反应生成不溶性的菱铁矿, 反应见式(7)。这也是上清液中 Fe^{2+} 浓度大幅减少的重要原因。 Fe^{2+} 的混凝沉淀作用也可佐证于零价铁对VSS降解率有一定的提高作用, 但也因此削弱了零价铁强化厌氧消化的作用。



3 结论

1) 对于污水处理厂初沉污泥、剩余污泥和垃圾焚烧厂渗滤液的协同厌氧消化, 零价铁确有促进甲烷增产的作用。零价铁适宜投加量为 $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 其产气速率符合一次函数和Scholl Canyon模型指数衰减规律。零价铁投加量大于 $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 产气高峰提前出现, 但产气时间过短。

2) 在EBS抑制剂存在的条件下, 观察到零价铁在酸化阶段的主要作用是增加TVFAs产量、促进丙酸提前分解。 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 零价铁组中丙酸转化率最高, 乙酸/TVFAs增幅最大。

3) 通过厌氧消化前后各指标对比, 零价铁对VSS降解率有促进作用, 而COD降解率均有所下降; 零价铁能略微降低氨氮浓度, 但不同投加量对氨氮浓度的降低影响不大。

4) 投加零价铁后, 发现消化液上清液硫酸根浓度减少, 进一步验证了零价铁对甲烷产量的促

进效果。磷酸根、硫酸根与亚铁离子的混凝沉淀作用以及零价铁本身的吸附作用, 提升了VSS降解率, 但也削弱了零价铁对厌氧消化的强化作用。

参 考 文 献

- [1] 夏兆辉, 孙婧, 董滨. 强化污泥厌氧消化产甲烷新技术研究进展[J]. *广东化工*, 2018, 45(1): 72-74.
- [2] FONOLL X, ASTALS S, DOSTA J, et al. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and fruit wastes: Evaluation of the transitory states when the co-substrate is changed[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 1268-1274.
- [3] LIANG Y G, LI X J, ZHANG J, et al. Effect of microscale ZVI/magnetite on methane production and bioavailability of heavy metals during anaerobic digestion of diluted pig manure[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(13): 12328-12337.
- [4] ALAGOZ B A, YENIGUN O, ERDINCLER A. Enhancement of anaerobic digestion efficiency of wastewater sludge and olive waste: Synergistic effect of co-digestion and ultrasonic/microwave sludge pre-treatment[J]. *Waste Management*, 2015, 46: 182-188.
- [5] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴(2016)[M]. 北京: 中国统计出版社, 2016.
- [6] 程澄, 卢加伟, 廖利. ArcGIS在环境园详细规划中的应用[J]. *环境卫生工程*, 2011, 19(5): 53-56.
- [7] CAPORGNO M P, TROBAJO R, CAIOLA N, et al. Biogas production from sewage sludge and microalgae co-digestion under mesophilic and thermophilic conditions[J]. *Renewable Energy*, 2015, 75: 374-380.
- [8] 李进, 刘宗宽, 贺延龄. 城市生活垃圾焚烧厂渗滤液产甲烷潜力[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(2): 457-464.
- [9] 杨世东, 陶文鑫, 崔鑫鑫, 等. 海绵铁缓解污水厌氧氨氧化反应器中硝酸盐积累的效果[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(22): 185-190.
- [10] 马健伟, 任淑鹏, 宋亚瑞, 等. 零价铁技术在废水处理领域的应用研究进展[J]. *化学通报*, 2019, 82(1): 3-11.
- [11] LIU Y, WANG J L. Reduction of nitrate by zero valent iron (ZVI)-based materials: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 671: 388-403.
- [12] HAN S, HUANG Y H, LIU Z. Bacterial indicator reduction in dairy manure using hybrid zero-valent iron (h-ZVI) system[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(11): 10790-10799.
- [13] CHOKEJAROENRAT C, SAKULTHAIEW C, ANGKAEW A, et al. Remediating sulfadimethoxine-contaminated aquaculture wastewater using ZVI-activated persulfate in a flow-through system[J]. *Aquacultural Engineering*, 2019, 84: 99-105.
- [14] 董双快, 徐万里, 吴福飞, 等. 铁改性生物炭促进土壤形貌转化抑制植物砷吸收[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(15): 204-212.
- [15] 李小兰, 周芸, 陈志燕, 等. 针铁矿强化剩余污泥与烟草废弃物厌氧发酵的研究[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(6): 2475-2482.
- [16] FERRY J G. Enzymology of one-carbon metabolism in methanogenic pathways[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 1999, 23(1): 13-38.

- [17] 中华人民共和国建设部. 城市污水处理厂污泥检验方法: CJ/T 221-2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [18] 国家环境保护总局. 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法: HJ/T 399-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [19] 中华人民共和国环境保护部. 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法: HJ 535-2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [20] 国家技术监督局. 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法: GB 11893-1989[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [21] 国家环境保护局. 水质 铁的测定 邻菲罗啉分光光度法: HJ/T 345-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [22] 孟旭升. 零价铁强化厌氧丙酸转化乙酸过程的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [23] LIU Y C, WHITMAN W B. Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of the methanogenic archaea[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2008, 1125: 171-189.
- [24] SIRIWONGRUNGSON V, ZENY R J, ANGELIDAKI I. Homoacetogenesis as the alternative pathway for H₂ sink during thermophilic anaerobic degradation of butyrate under suppressed methanogenesis[J]. *Water Research*, 2007, 41(18): 4204-4210.
- [25] ZHANG M, HE F, ZHAO D Y, et al. Degradation of soil-sorbed trichloroethylene by stabilized zero valent iron nanoparticles: Effects of sorption, surfactants, and natural organic matter[J]. *Water Research*, 2011, 45(7): 2401-2414.
- [26] HE F, ZHAO D Y, PAUL C. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones[J]. *Water Research*, 2010, 44(7): 2360-2370.
- [27] 冯应鸿. 零价铁强化剩余污泥厌氧消化的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [28] 郝晓地, 魏静, 曹达啟. 废铁屑强化污泥厌氧消化产甲烷可行性分析[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(8): 2730-2740.
- [29] LIU R B, HAO X D, WEI J. Function of homoacetogenesis on the heterotrophic methane production with exogenous H₂/CO₂ involved[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 1196-1203.
- [30] 唐波. 盐分和氨氮在餐厨垃圾干式厌氧消化系统中的积累及其对产气的影响分析[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [31] KJELDSEN P, BARLAZ M A, ROOKER A P, et al. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2002, 32(4): 297-336.
- [32] CHOU H, HUANG J C, CHEN W G, et al. Competitive reaction kinetics of sulfate-reducing bacteria and methanogenic bacteria in anaerobic filters[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(17): 8061-8067.
- [33] HANSEN K H, ANGELIDAKI I, AHRING B K. Improving thermophilic anaerobic digestion of swine manure[J]. *Water Research*, 1999, 33(8): 1805-1810.
- [34] KARRI S, SIERRA-ALVAREZ R, FIELD J A. Zero valent iron as an electron-donor for methanogenesis and sulfate reduction in anaerobic sludge[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2005, 92(7): 810-819.
- [35] LIU Y W, ZHANG Y B, NI B J. Zero valent iron simultaneously enhances methane production and sulfate reduction in anaerobic granular sludge reactors[J]. *Water Research*, 2015, 75: 292-300.
- [36] 牛雨彤, 刘吉宝, 马爽, 等. 零价铁和微波预处理组合强化污泥厌氧消化[J]. *环境科学*, 2019, 40(3): 1431-1438.

- [37] HU Y S, HAO X D, ZHAO D, et al. Enhancing the CH₄ yield of anaerobic digestion via endogenous CO₂ fixation by exogenous H₂[J]. *Chemosphere*, 2015, 140: 34-39.
- [38] NEWMAN D K, KOLTER R. A role for excreted quinones in extracellular electron transfer[J]. *Nature*, 2000, 405(6782): 94-97.
- [39] PUYOL D, FLORES-ALSINA X, SEGURA Y, et al. Exploring the effects of ZVI addition on resource recovery in the anaerobic digestion process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 703-711.

(本文编辑: 金曙光, 郑晓梅, 张利田)

Enhancement for anaerobic co-digestion of municipal sludge and leachate from waste incineration plant with zero valent iron

WANG Xue^{1,2}, HUANG Chuan^{1,2,*}, ZENG Yunmin³, WANG Li'ao^{1,2}

1. State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing University, Chongqing 400044, China

2. College of Environmental and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400044, China

3. College of Resources and Environmental Engineering, Yibin University, Yibin 644000, China

*Corresponding author, E-mail: hclsjb@163.com

Abstract In this study, zero valent iron (ZVI) was added to solve the problem of insufficient gas production from anaerobic co-digestion (ACD) of the two kinds of municipal wastes :municipal sludge (primary sludge, excess sludge) and leachate from waste incineration plant. The strengthening effects of acidogenic and methanogenic stages with addition of ZVI, and the changes of COD, VSS, ammonia nitrogen and ions in supernatant before and after ACD were studied. The mixture including primary sludge and excess sludge with the volume ratio of 4:1 and 15% leachate was used as substrate to conduct the anaerobic digestion with the addition of ZVI of different concentrations. Results demonstrated that ZVI could effectively increase the total volatile fatty acids(TVFAs) production, promote the decomposition of propionic acid and further degrade complex organics in the synergetic ACD system. Compared with the performance of ACD without ZVI addition, the maximum cumulative methane production reached 189.65 mL·g⁻¹ (VSS), and increased by 30.1% with the addition of 4 g·L⁻¹ ZVI. Furthermore, its gas production rate accorded with the first-order function and the law of exponential decay in Scholl Canyon model. The peak of gas production was advanced under high dosages (25 g·L⁻¹ and 40 g·L⁻¹) of ZVI, while the methane production was lower than that without ZVI addition. With the increase of ZVI dosage, COD degradation rate showed a downward trend, VSS degradation rate increased, and ammonia nitrogen did not change much. In addition, ZVI addition led to a significant reduction of orthophosphate and sulfate in digestive supernatant, which was related to the coagulation and sedimentation of ferrous ions, and was also a reason for weakening the strengthening effect of ZVI. The results of this study can provide a reference for ACD of municipal sludge and landfill leachate.

Keywords zero valent iron; methane production; anaerobic co-digestion; municipal sludge; leachate from waste incineration plant; Scholl Canyon model