

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.05.014

投加铁粉对长泥龄污泥高温厌氧消化的影响

寇晓梅¹, 王琳平², 彭俊², 吴世璋¹, 邵甜¹, 王怡²

(1. 中国电建集团西北勘测设计研究院有限公司, 陕西 西安 710065; 2. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 探讨了投加还原性铁粉对长泥龄污泥高温[(52±1) °C]厌氧消化的影响。结果表明, 投加适量的铁粉对污泥高温厌氧消化有促进作用, 可降低挥发性脂肪酸(VFAs)的积累、提高最大产甲烷潜能和沼气中甲烷的含量、降低生物营养物去除(BNR)工艺污泥消化液中磷酸盐浓度。当铁粉投加量为10 g/L时, 最高累积甲烷产量为258.80 L/kgVS, 沼气中甲烷含量为74%, 同时可降低消化液中58.33%的磷酸盐。

关键词: 高温厌氧消化; 长泥龄污泥; 铁粉; 最大产甲烷潜能

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)05-0087-06

Effects of Adding Iron Powder on Thermophilic Anaerobic Digestion of Sludge with Long Sludge Retention Time

KOU Xiao-mei¹, WANG Lin-ping², PENG Jun², WU Shi-zhang¹, SHAO Tian¹,
WANG Yi²

(1. PowerChina Northwest Engineering Co. Ltd., Xi'an 710065, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The effects of adding iron powder on thermophilic [(52±1) °C] anaerobic digestion (TAD) of sludge with long sludge retention time (SRT) was investigated. An appropriate dosage of iron powder could promote the TAD of sludge with long SRT, reduce the accumulation of volatile fatty acids (VFAs), increase the maximum methanogenic potential, boost the methane content in biogas, and reduce the phosphate concentration in the digestate entering into the biological nitrogen removal (BNR) process. When the dosage of iron powder was 10 g/L, the maximum cumulative methane production was 258.80 L/kgVS, the methane content in biogas was 74%, and the phosphate in the digestate was reduced by 58.33%.

Key words: thermophilic anaerobic digestion; sludge with long sludge retention time (SRT); iron powder; maximum methanogenic potential

目前,国内大多数污水厂均采用以脱氮除磷为目标的生物营养物去除(BNR)工艺,如A/A/O、氧化沟等。由于硝化菌世代周期长,BNR工艺剩余污泥

的泥龄较长(SRT>10 d),且氮、磷含量高,是一种较难降解的生物质^[1]。厌氧消化(AD)作为污泥减量化、稳定化和资源化的重要技术,已经在全球范围得

基金项目: 西安市科技局社会发展科技创新示范项目(20SFSF0011)

通信作者: 王怡 E-mail: wangyi1003@sina.com

到应用^[2],中温厌氧消化(MAD)由于其良好的稳定性而在欧美许多国家得到普及,高温厌氧消化(TAD)虽具有反应速度快、产气潜能大和病原体灭活率高等优势^[3],但由于其较高的能耗和较差的稳定性,目前对污泥TAD的研究和应用关注较少^[4]。

通常,在AD过程中仅有40%~50%的有机物转化为CH₄^[5],但有25%~50%的有机物会转化为CO₂^[6],因此研究如何提高厌氧消化中的甲烷产率非常必要。铁作为微生物酶系统中的必需元素,参与产甲烷菌中细胞色素和细胞氧化酶等的合成过程,因此在AD系统中加入铁元素可以促进产甲烷菌和关键酶的活性,从而提高厌氧消化效率^[7]。零价铁可以作为电子供体,为产甲烷过程提供电子,提升产甲烷微生物的代谢效率^[8]。在厌氧条件下,零价铁在水溶液中会发生析氢腐蚀现象,1 mol腐蚀的Fe会产生1 mol的H₂,生成的H₂会促进氢营养型产甲烷过程并提高甲烷产率^[9]。同时,零价铁作为还原剂可以降低系统中的ORP,较低的ORP能影响酸化类型及途径,促进乙酸和丁酸的产生并减少丙酸积累^[10]。因此,加入还原性铁粉对污泥厌氧消化具有多种作用。

笔者选取某污水厂长泥龄脱水污泥,在不同铁粉投加量下进行污泥的TAD,研究铁粉投量对长泥龄污泥TAD的日产气量、累积产气量、产气组分、挥发性脂肪酸(VFAs)和氨氮积累的影响,旨在为城市污水厂剩余污泥的资源化利用提供重要参考。

1 材料与方法

1.1 底物、种泥和铁粉来源及特征

试验污泥来源于西安市第三污水处理厂的脱水污泥(DWAS),该污水处理厂采用氧化沟工艺,污泥龄控制在18~20 d。种泥取自实验室规模的中温厌氧反应器并已经过一定时间的驯化。还原性铁粉购自天津市天力化学试剂有限公司。试验污泥按要求用纯水将DWAS含固率稀释至8%,底物和种泥的理化性质见表1。

表1 脱水污泥和接种污泥理化参数

Tab.1 Physical and chemical parameters of dewatered sludge and seed sludge

项目	pH	TS/ (g·kg ⁻¹)	VS/ (g·kg ⁻¹)	VS:TS/%	COD/ (g·kg ⁻¹)
接种污泥	7.70	55.98	26.15	46.71	33.57
DWAS	7.46	182.48	100.84	55.26	121.89

1.2 试验设置及运行

试验种泥接种率为30%(基于VS),并采用去离子水调节混合液使BNR污泥含固率为8%。采用体积为100 mL(工作体积为60 mL)的血清瓶进行污泥产气分析,采用250 mL(工作体积为200 mL)的血清瓶进行污泥厌氧消化液相分析。铁粉投加量设为0、5、10、15、20和25 g/L,分别编号为Fe0、Fe5、Fe10、Fe15、Fe20和Fe25。

试验开始之前,首先向各血清瓶中充氮气2 min,然后将其置于高温[(52±1) °C]水浴摇床中慢速振荡(140 r/min)25 d。以纯接种污泥作为空白来扣除种泥产气量,并且各处理组均设置3组平行试验。各组反应器投加铁粉后混合物的初始性质如表2所示。

表2 反应组的初始性质

Tab.2 Initial characteristics of reaction groups

项目	pH	TS/ (g·kg ⁻¹)	VS/ (g·kg ⁻¹)	VS:TS/%	电导率/ (S·m ⁻¹)
Fe0	7.36	69.87	36.26	51.89	4.97
Fe5	7.38	69.74	32.33	46.36	5.04
Fe10	7.36	84.43	35.68	42.26	4.95
Fe15	7.42	88.80	34.39	38.70	4.93
Fe20	7.42	94.60	33.59	35.51	4.88
Fe25	7.42	99.73	31.51	31.59	4.68

1.3 采样与分析

试验运行过程中,每天定时采用带刻度的玻璃注射器在100 mL血清瓶中测量沼气产量,每5 d采用气相色谱(GC)对沼气中气体组分进行分析。与此同时,每5 d从250 mL血清瓶中抽取20 mL混合液,测定液相水解产物的pH、TS、VS、COD、VFAs和总氨氮(TAN)。

pH采用pH计测定;总化学需氧量(TCOD)和溶解性化学需氧量(SCOD)通过重铬酸钾氧化法进行测定;TS和VS采用标准重量法测定;ORP采用便携式ORP分析仪测定。此外,混合液在10 000 r/min下离心10 min并经0.22 μm膜过滤以后,用甲酸调节pH至2.0,采用GC测定沼液中VFAs浓度;同时,取离心后的上清液采用分光光度法测定PO₄³⁻和TAN的浓度。

1.4 数据处理与分析

根据修正的Gompertz模型计算迟滞期和最大产甲烷潜能,见式(1);根据式(2)和式(3)分别计算

出达到90%甲烷产量的时间(T_{90})和有效甲烷产量的时间(T_{ef})^[11]。

$$P = P_0 \cdot \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{\max} \cdot e}{P_0} (\lambda - t) \right] + 1 \right\} \quad (1)$$

$$T_{90} = \lambda + 3.25 \times \frac{P_0}{R_{\max} \cdot e} \quad (2)$$

$$T_{ef} = T_{90} - \lambda \quad (3)$$

式中: P 为单位VS累积甲烷产量; P_0 为最大产甲烷潜能; R_{\max} 为最大特征甲烷产生速率; λ 为迟滞期; t 为反应时间。参数(P_0 、 R_{\max} 和 λ)通过Origin 2017的非线性拟合确定。

2 结果与讨论

2.1 铁粉投量对高温厌氧消化产气的影响

2.1.1 产气速率和累积产气量

高温厌氧消化的日产气量如图1所示。可知,第4、5、6天,Fe10组的日产气量明显高于Fe0组,第3天及第7天以后,各组日产气量接近,说明投量为10 g/L的铁粉加快了TAD的产气速率。第13天之后,各组日产气量波动变小且差异不明显。因此,投加适量的铁粉可以提高长泥龄污泥高温厌氧消化初期的产气速率,但是对整个消化周期的产气波动影响不大。

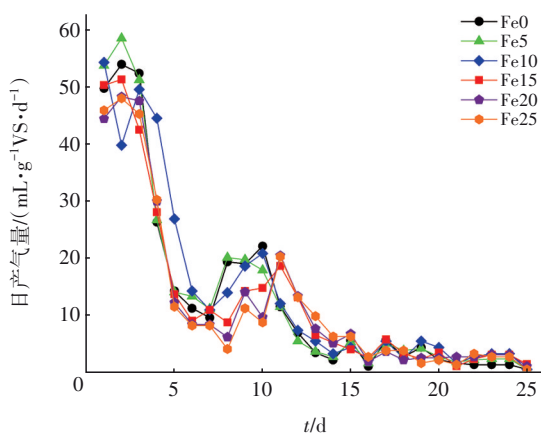


图1 不同铁粉投量下长泥龄污泥高温厌氧消化时的日产气量

Fig.1 Daily biogas production in TAD of long SRT sludge under different iron powder dosages

Fe5~Fe25组的累积沼气产量分别为343.56、359.44、321.39、309.70和303.73 mL/gVS, Fe0组为331.64 mL/gVS。相比于Fe0组, Fe5和Fe10组的累积沼气产量分别提高了3.59%和8.38%,但Fe15、Fe20、Fe25组的累积沼气产量低于Fe0组,且降低程

度随着铁粉投量的增加而增大。因此,铁粉的最佳投量为10 g/L,此时可以提高AD体系的产沼气效率;但当铁粉过量时则导致产气过程受到抑制,这与Hao等人^[12]的研究结果一致。

2.1.2 产气组分

Fe0~Fe25组所产沼气中的 CH_4 含量分别为68%、74%、74%、76%、78%和80%, CO_2 含量分别为27%、21%、21%、18%、18%和15%, N_2 含量分别为5%、5%、5%、6%、4%、5%,在整个TAD过程中 H_2 未被检出。结合累积产气量的结果,表明铁粉腐蚀产生的 H_2 可以和体系中的 CO_2 共同被氢营养型产甲烷菌利用而产生 CH_4 ,但如果铁粉的投量过高,尽管氢营养型产甲烷菌活性更强,但产生沼气的总量仍会减少。因此,投加铁粉可以提高TAD沼气中的甲烷含量,且甲烷含量随铁粉投加量的增加而增大,有报道^[9]提到,随着零价铁剂量的增加, CH_4 含量显著增多。

2.1.3 产甲烷潜能

通过修正的Gompertz模型拟合得到相应的动力学参数,见表3。可知,与Fe0组相比,添加10 g/L的铁粉可以将TAD的最大产甲烷速率提高16%,最大产甲烷潜能提高16.9%,但对 T_{90} 和 T_{ef} 的影响不大。同样,拟合结果表明过高的铁粉投量反而会降低产甲烷潜能和最大产气速率。

表3 Gompertz模型动力学参数

Tab.3 Kinetic parameters of modified Gompertz model

项目	铁粉投量/ (g·L ⁻¹)	$R_{\max}/(L \cdot kg^{-1} \cdot VS \cdot d^{-1})$	$P_0/(L \cdot kg^{-1} VS)$	R^2	T_{90}/d	T_{ef}/d
Fe0	0	19.19	221.29	0.987 2	12.29	13.79
Fe5	5	18.90	250.82	0.985 2	13.89	15.86
Fe10	10	22.23	258.80	0.989 9	12.64	13.91
Fe15	15	17.30	246.34	0.985 9	14.73	17.00
Fe20	20	15.99	239.90	0.979 2	14.77	17.26
Fe25	25	15.90	245.72	0.978 0	15.88	18.47

2.2 铁粉对高温厌氧消化体系中ORP的影响

不同铁粉投量下长泥龄污泥高温厌氧消化时ORP的变化如图2所示。可知,消化过程中,投加铁粉的试验组中ORP明显低于Fe0组,消化结束时Fe0~Fe25组的ORP分别为-229.1、-285.7、-284.3、-303.3、-313.3和-326.8 mV,表明铁粉的投加确实可以降低厌氧消化体系中的ORP,为产甲

烷菌提供了更有利的厌氧环境,且ORP的降低程度随着铁粉投量的增加而增大,Cheng等人^[13]在研究中也得到相似的结果。

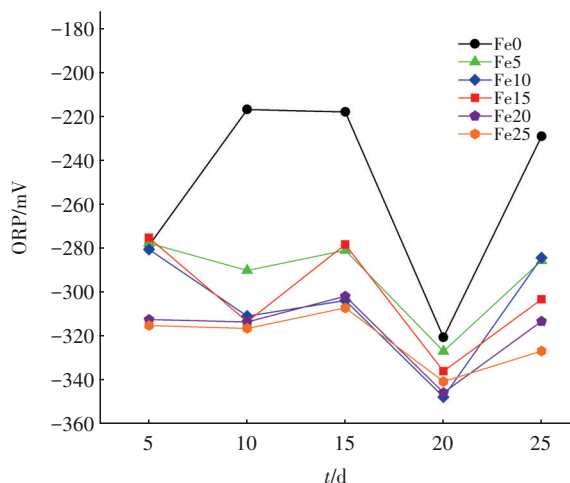


图2 不同铁粉投量下长泥龄污泥高温厌氧消化时ORP的变化

Fig.2 Change of ORP in TAD of long SRT sludge under different iron powder dosages

2.3 铁粉对高温厌氧消化水解过程的影响

2.3.1 VFAs及SCOD浓度的变化

试验过程中液相SCOD及VFAs浓度的变化如图3所示。SCOD浓度代表了污泥水解的程度。反应初期(0~5 d),污泥中大分子有机物被分解为小分子有机物,体系中SCOD和VFAs的浓度迅速增加。在反应第10天,由于产甲烷过程的消耗,Fe0~Fe25组的VFAs浓度迅速下降,分别为36.14、23.63、30.57、35.35、326.22和228.39 mg/L。Fe20和Fe25组的VFAs浓度相对较高,可能是过量的铁粉抑制了产甲烷菌对VFAs的利用。

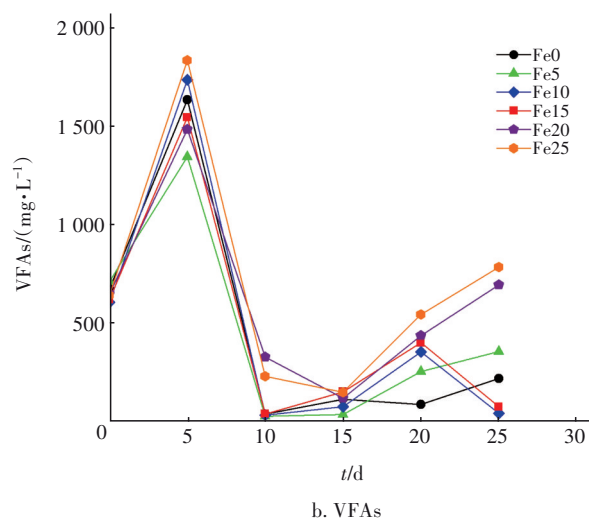
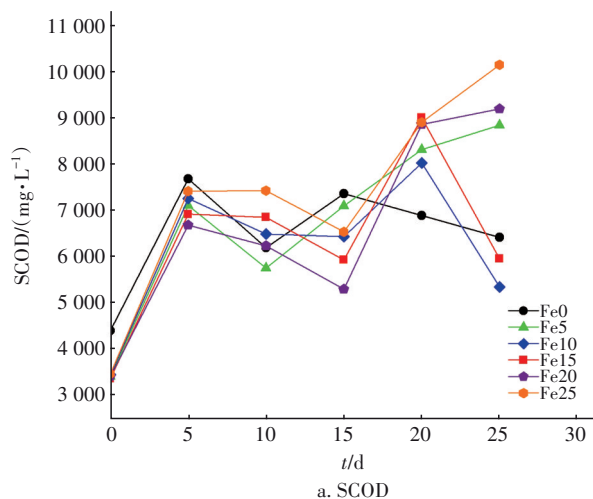


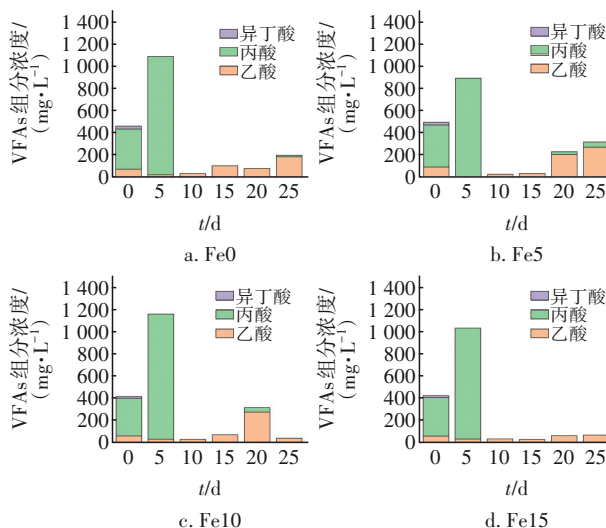
图3 不同铁粉投量下长泥龄污泥高温厌氧消化时SCOD和VFAs浓度的变化

Fig.3 Change of SCOD and VFAs concentrations in TAD of long SRT sludge under different iron powder dosages

反应结束时,各组SCOD和VFAs浓度高低排序一致。Fe0~Fe25组的VFAs浓度分别为216.55、353.88、39.33、72.26、693.40和784.62 mg/L,表明投加适量的铁粉可促进产甲烷菌对VFAs的利用,缓解系统的酸积累,但过量的铁粉则会加重酸积累。

2.3.2 VFAs组分的变化

不同铁粉投量下长泥龄污泥高温厌氧消化时VFAs组分的变化如图4所示,可以看出,各试验组中VFAs主要由丙酸和乙酸组成,而丙酸是厌氧消化过程中最难降解的中间产物。Fe0~Fe25组的丙酸浓度均在第5天达到峰值,分别为1064.13、888.66、1126.42、999.64、961.99和1187.86 mg/L。



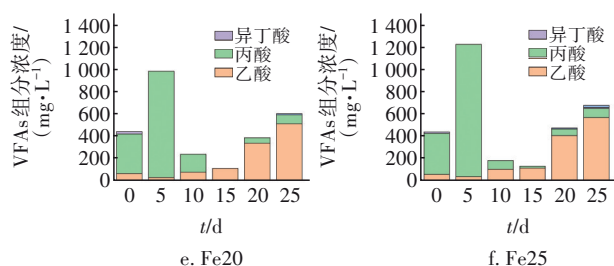


图4 不同铁粉投量下长泥龄污泥高温厌氧消化时VFAs浓度的变化

Fig.4 Change of VFAs concentration in TAD of long SRT sludge under different iron powder dosages

反应结束时,仅有Fe10和Fe15组中未检测到丙酸,Fe0、Fe5、Fe20和Fe25组的丙酸浓度分别为13.06、46.20、80.64和81.76 mg/L。此外,反应结束时Fe0~Fe25组乙酸浓度分别为184.42、266.11、36.86、67.72、513.55和567.14 mg/L,Fe10和Fe15的乙酸浓度相对较低。因此,投加铁粉对污泥TAD中乙酸和丙酸的降解有明显的促进作用,但是当铁粉过量时会导致VFAs(乙酸和少量的丙酸)积累,从而影响消化效率。

2.3.3 pH及TAN浓度的变化

不同铁粉投量下,各试验组pH均先稳定上升然后下降,反应结束时Fe0~Fe25组的pH分别为8.16、8.03、7.90、8.04、8.28和8.35。TAN的变化如图5所示。

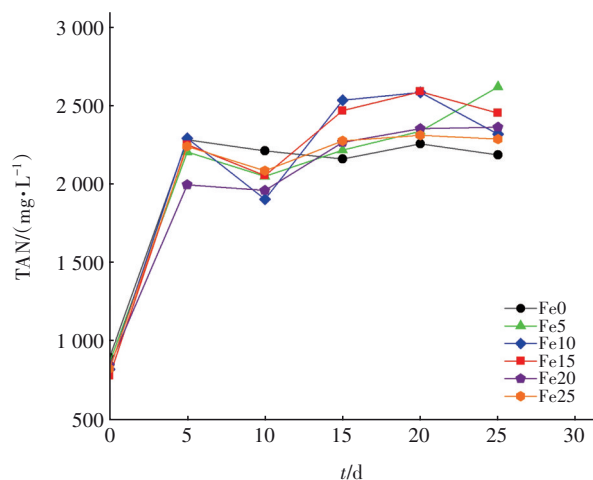


图5 不同铁粉投量下长泥龄污泥高温厌氧消化时TAN的变化

Fig.5 Change of TAN concentration in TAD of long SRT sludge under different iron powder dosages

由图5可知,试验组的TAN浓度波动较大,而Fe0组相对稳定,试验结束时各试验组的TAN浓度

均高于Fe0组,但TAN并非随着铁粉投量的增加而升高。氨氮主要来自污泥中蛋白质的水解,添加铁粉对污泥水解有一定的促进作用,其加快了大分子有机物分解释放TAN,增加了体系中TAN浓度。

2.3.4 磷酸盐浓度的变化

图6为不同铁粉投量下长泥龄污泥高温厌氧消化时 PO_4^{3-} 的变化。可知,第5天时,Fe0组的磷酸盐浓度迅速增加,而试验组则均保持了较低的浓度。BNR污泥在水解酸化过程中会向液相体系释放大量的磷酸盐,投加的铁粉会产生具有吸附作用的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,进而产生磷酸铁盐沉淀导致上清液中的磷酸盐浓度降低^[14]。试验结束时,Fe0~Fe25组的磷酸盐浓度分别为178.71、165.68、74.46、87.50、134.04和157.89 mg/L,其中10 g/L的铁粉投量对磷酸盐的去除率最高,达到58.33%。

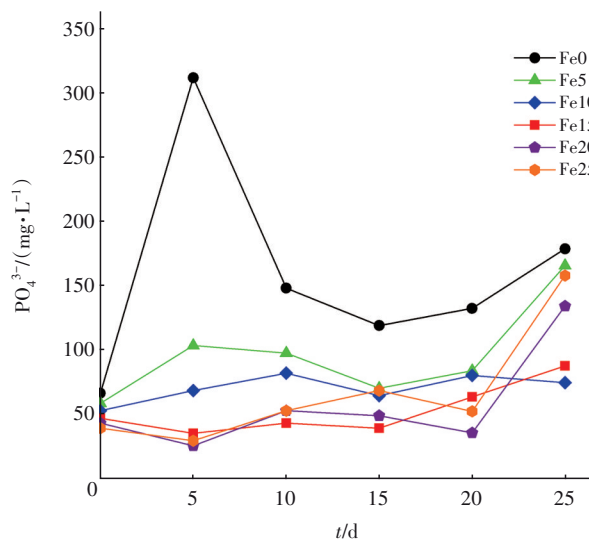


图6 不同铁粉投量下长泥龄污泥高温厌氧消化时 PO_4^{3-} 的变化

Fig.6 Change of PO_4^{3-} concentration in TAD of long SRT sludge under different iron powder dosages

3 结论

① 投加铁粉可以促进污泥TAD过程,并明显提高沼气中的甲烷含量。试验条件下,铁粉投加量为10 g/L时可以使累积产气量提高8.38%,沼气中甲烷含量从68%提高到74%,促进体系中VFAs(主要是乙酸和丙酸)的降解,降低混合液中磷酸盐浓度。

② 投加铁粉可以为TAD过程提供更好的厌氧环境,体系的ORP随着铁粉投量的增加而降低。过量的铁粉会导致TAD过程受到抑制,因此需要选

择合适的投加量。

参考文献:

- [1] 豆艳霞. BNR工艺污泥水中营养素的回收处理及利用[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2015.
DOU Yanxia. Removal, Recovery and Application of Nutrient from the Reject Water of Biological Nutrient Removal (BNR) System [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015(in Chinese).
- [2] YANG G, ZHANG G M, WANG H C. Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China[J]. Water Research, 2015, 78:60-73.
- [3] BUFFIÈRE P, DOOMS M, HATTOU S, *et al.* The hydrolytic stage in high solids temperature phased anaerobic digestion improves the downstream methane production rate[J]. Bioresource Technology, 2018, 259: 111-118.
- [4] MAO C L, FENG Y Z, WANG X J, *et al.* Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 45:540-555.
- [5] CAO Y C, PAWLOWSKI A. Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: brief overview and energy efficiency assessment [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16 (3):1657-1665.
- [6] DEMIREL B, SCHERER P. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review[J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2008, 7 (2):173-190.
- [7] FENG Y H, ZHANG Y B, QUAN X, *et al.* Enhanced anaerobic digestion of waste activated sludge digestion by the addition of zero valent iron[J]. Water Research, 2014, 52:242-250.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 朱铨,程洁红. 铁刨花投量对餐厨垃圾和污泥协同厌氧消化的影响[J]. 中国给水排水, 2018, 34(23): 8-13.
ZHU Cheng, CHENG Jiehong. Effect of iron shavings dosage on methane production during synergistic anaerobic digestion of kitchen waste and municipal sludge[J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(23): 8-13(in Chinese).
- [11] ANDRIAMANOHARIISOAMANANA F J, SAIKAWA A, TARUKAWA K, *et al.* Anaerobic co-digestion of dairy manure, meat and bone meal, and crude glycerol under mesophilic conditions: synergistic effect and kinetic studies[J]. Energy for Sustainable Development, 2017, 40:11-18.
- [12] HAO X D, WEI J, VAN LOOSDRECHT M C M, *et al.* Analysing the mechanisms of sludge digestion enhanced by iron[J]. Water Research, 2017, 117:58-67.
- [13] CHENG J H, ZHU C, ZHU J, *et al.* Effects of waste rusted iron shavings on enhancing anaerobic digestion of food wastes and municipal sludge[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 242:118195.
- [14] ZHANG J, BLIGH M W, LIANG P, *et al.* Phosphorus removal by in situ generated Fe(II): efficacy, kinetics and mechanism [J]. Water Research, 2018, 136: 120-130.

作者简介:寇晓梅(1973-),女,陕西西安人,硕士,教授级高工,主要研究方向为污泥资源化。

E-mail:364914196@qq.com

收稿日期:2020-12-08

修回日期:2021-03-10

(编辑:任莹莹)