

硫酸根自由基预处理剩余污泥产酸效能与机理

刘红燕,周爱娟*,刘芝宏,樊雅欣,魏瑶丽,岳秀萍 (太原理工大学环境科学与工程学院,山西 太原 030024)

摘要:为了优化最适宜的预处理条件,探究了不同高铁酸钾(PF)亚硫酸钠(Na_2SO_3)投加量对污泥EPS剥离和有机物转化短链脂肪酸(SCFAs)的贡献情况。结果表明,Fe(VI)/S(IV)联合预处理对污泥结构,尤其是紧密附着层EPS有较强的分解作用。当PF/ Na_2SO_3 的物质的量比从0/1(单独 Na_2SO_3 组)增加至2/3时,SCFAs的最高产量由1169.5mg COD/L增加到4796.9mg COD/L(第4d),是单独 Na_2SO_3 和PF实验组的4.5和1.6倍。同时,当PF/ Na_2SO_3 物质的量比为2/3时,溶解性糖类和蛋白质释放量达到最大值,分别为260.1和2212.2mg COD/L。因此,适宜剩余污泥发酵产酸的最佳PF/ Na_2SO_3 物质的量比为2:3。基于本研究结果,结合传统厌氧发酵各个阶段,阐明了Fe(VI)/S(IV)强化污泥产酸的机理,为采用基于 SO_4^{2-} 的高级氧化方法强化污泥发酵产酸技术的应用提供了理论基础。

关键词: 硫酸根自由基; 剩余污泥; 短链脂肪酸; 厌氧发酵

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2020)04-1594-07

Performance and mechanism of short-chain fatty acids production from waste activated sludge fermentation elevating by sulfate radical pretreatment. LIU Hong-yan, ZHOU Ai-juan*, LIU Zhi-hong, FAN Ya-xin, WEI Yao-li, YUE Xiu-ping (College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China). *China Environmental Science*, 2020,40(4): 1594~1600

Abstract: In order to optimize the pretreatment conditions, this work investigated the contribution of different dosages of potassium ferrate (PF)/sodium sulfite (Na_2SO_3) on EPS disintegration and SCFAs production. The results showed that the coupling oxidation of Fe(VI)/S(IV) showed promising lysis performance, especially for the tightly-bound EPS. When the molar ratio of PF/ Na_2SO_3 increased from 0/1(sole Na_2SO_3) to 2/3, SCFAs concentration increased from 1169.5mg COD/L to 4796.9mg COD/L(at 4d), which was 4.5 fold and 1.6 fold over that obtained in the sole Na_2SO_3 and PF tests. Meanwhile, under this condition, the release of soluble carbohydrates and proteins reached their peaks of 260.1mg COD/L and 2212.2mg COD/L, respectively. Therefore, the optimal molar ratio of PF/ Na_2SO_3 for SCFAs production was 2/3. Based on the results obtained in this study, the mechanism of Fe(VI)/S(IV)/oxidation for accelerating SCFAs production from WAS was elucidated, which provided a theoretical basis for the potential implementation of SO_4^{2-} based advanced oxidation methods on WAS fermentation.

Key words: sulfate radical; waste activated sludge; short chain fatty acids; anaerobic fermentation

随着城市污水处理能力的快速提高,剩余污泥的产量也逐年增加^[1],剩余污泥稳定化处理和处置方法主要包括填埋、焚烧和厌氧消化等。其厌氧消化成为污泥资源化处理的主要途径之一^[2]。由于产甲烷技术周期长(15~30d),且经济价值低于短链脂肪酸(SCFAs),因此,厌氧发酵作为产酸的技术成为污泥资源化的有效技术^[3]。SCFAs具有较高的经济价值,不仅可以作为污水处理厂的投加碳源,还是生产可生物降解塑料的重要原料^[4]。剩余污泥细胞被胞外聚合物及半刚性的细胞壁包裹^[2],导致非溶解性的高分子有机物不能直接被微生物利用,成为限制剩余污泥高效产酸的主要原因。对剩余污泥进行有效的预处理,使剩余污泥胞外聚合物被剥离^[5~6],成为提高水解速率并进一步促进厌氧发酵产酸的关键步骤。预处理的方式有超声^[7]、热^[8]、电解^[9]和高级氧

化等。

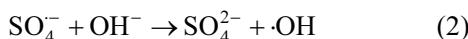
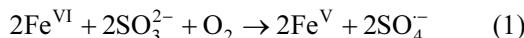
基于硫酸根自由基(SO_4^{2-})的高级氧化技术(AOPs)可产生高活性氧化物 SO_4^{2-} ,对污泥进行破壁,具有氧化能力强和反应速率快等优点^[10]。 SO_4^{2-} 的氧化性($E=2.5\sim3.1\text{V}$)高于高铁酸盐($E=2.2\sim0.7\text{V}$)、高锰酸盐($E=1.7\text{V}$)和次氯酸($E=1.49\text{V}$)^[11],可以对污泥胞外聚合物产生剥离效果,使不溶性有机物转化为无毒或低毒的小分子溶解性有机物,提高其生化性能。近年来,这种新型的基于硫酸根的高级氧化工艺因其成本效益和环境友好型而受到越来越多的关注^[12]。 SO_4^{2-} 的产生不仅可通过活化过硫酸盐和单过硫酸

收稿日期: 2019-09-30

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51608345);国家博士后科学基金资助项目(2017T100170);山西省研究生创新项目(2019BY041)

* 责任作者,副教授, zhouaijuan@tyut.edu.cn

盐获得,亚硫酸盐也可以产生 SO_4^{2-} ^[13]. 目前,关于 Fe(VI)活化亚硫酸盐对有机污染物(如 PPCPs, 苯酚, 染料)的降解及其机理^[14], 以及 Fe(VI)/亚硫酸盐体系增强抗生素氧化机理^[15]已有研究,但是该方法对于预处理剩余污泥产酸还未做报道. 在 Fe(VI)-S(IV) 预处理体系中, 主要产生 SO_4^{2-} 和 $\cdot\text{OH}$ (式(1-3)), 最终产物硫化物和 Fe(OH)_3 可通过常规的水处理过程(吸附或凝固)处理^[14].



本实验通过使用高铁酸钾(PF)作为活化剂, 通过活化亚硫酸钠(Na_2SO_3)产生硫酸根自由基, 评价其对剩余污泥产酸性能的影响. 通过污泥粒径和胞外聚合物(EPS)中溶解性有机物的变化表征剩余污泥预处理程度; 以发酵过程中溶解性有机物的变化及酶活性来反映水解程度; 通过发酵产酸效果进一步确定优化 PF 与 Na_2SO_3 投加比例, 为剩余污泥资源化利用提供理论基础.

1 材料与方法

1.1 实验材料

表 1 剩余污泥的基本性质

Table 1 Characteristics of waste activated sludge

污泥指标	数值	单位
总悬浮固体(TSS)	20.2±0.4	g/L
可挥发性悬浮固体(VSS)	10.01±0.1	g/L
总化学需氧量(TCOD)	18900±24	mg COD/L
可溶性化学需氧量(SCOD)	109.67±7.4	mg COD/L
可溶性碳水化合物	9.34±0.1	mg COD/L
可溶性蛋白质	247.9±1.8	mg COD/L
pH 值	7.04±0.01	—
氨氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)	25.22±0.8	mg/L
可溶性磷酸盐($\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$)	10.22±1.1	mg/L

实验污泥取自山西省晋中市正阳污水处理厂的浓缩池. 剩余污泥过 200 目筛子, 静置 24h, 去除上清液, 于 4℃ 保存备用. 剩余污泥在 10000r/min 离心, 经 0.45um 滤膜过滤后测定剩余污泥的基本性质(表 1).

1.2 实验设计

采用实验室常规厌氧发酵瓶, 工作容积为 500mL, 实验在 7 个厌氧瓶中进行. 设置试验组别如表 2 所示, 每个瓶子中分别投加 300mL 剩余污泥, 参考文献中的 PF 预处理剩余污泥产酸的最优投加量^[16], 具体参数见表 2. 预处理 2h 后, 测其粒径及 EPS

中溶解性碳水化合物及蛋白质的变化; 采用热提取法^[17-18]提取污泥中的 EPS. 将预处理后的剩余污泥按照体积比为 10:1 接种新鲜污泥, 调节 pH 值至 7.0 于 500mL 厌氧瓶中, 通入高纯氮气以去除氧气, 置于 33℃ 恒温培养箱中, 转速为 120r/min, 厌氧发酵 10d. 为保证数据的真实性与准确性, 每个实验组设置 3 个平行. 采样间隔为 1d, 并用气相色谱仪检测气体组分; 测定污泥 pH 值, 然后经 10000r/min 离心 10min 后经 45μm 滤膜过滤, 测其 SCOD、溶解性蛋白质、溶解性碳水化合物、SCFAs. 测定发酵第 2d 污泥的水解酶活性, 主要包括 α -葡萄糖苷酶和蛋白酶.

表 2 实验组设置参数

Table 2 The experimental set-up of seven groups

编号	组别(物质的量的比)	PF(mg Fe/g TSS)	Na_2SO_3 (mg S/g TSS)
1	Control	0	0
2	PF	56	0
3	Na_2SO_3	0	32
4	1/2(PF/ Na_2SO_3)	28	32
5	2/3(PF/ Na_2SO_3)	37.33	32
6	1/1(PF/ Na_2SO_3)	56	32
7	2/1(PF/ Na_2SO_3)	112	32

1.3 分析方法

TSS、VSS、COD 的测定采用国标法^[19]; 预处理后粒径的测定^[20]采用马尔文激光粒度分析仪; 氨氮和溶解性正磷酸盐采用标准方法测定^[20]; 溶解性蛋白的测定采用改良型 BCA 法蛋白质浓度测定试剂盒^[21]; 碳水化合物的测定采用苯酚硫酸法^[21]; 溶解性蛋白和碳水化合物两种物质 COD 转换系数分别为 1.50g COD/g, 1.06g COD/g^[22]; SCFAs 采用安捷伦 6890 气相色谱仪, 包括 5 种小分子酸, 分别为乙酸(HAc)、丙酸(HPr)、异丁酸(iso-HBu)、正丁酸(n-HBu)、异戊酸(iso-HVa)、正戊酸(n-HVa), 将检测的 SCFAs 以 COD 计算, 换算因子分别为 1.07, 1.51, 1.82, 1.82, 2.04 和 2.04g COD/g^[21]; pH 值测定采用 FE28 精密 pH 计. α -葡萄糖苷酶^[23]和蛋白酶^[24]的计算如式(4)和式(5)所示, 其中 S_0 表示空白样品的吸光度, S_1 和 S_2 分别表示两个平行样品的吸光度.

$$[(S_1 - S_0) + (S_2 - S_0)] / 2 \times 0.299 \quad (4)$$

$$[(S_1 - S_0) + (S_2 - S_0)] / 2 \times 2.22 \quad (5)$$

2 结果与分析

2.1 不同投加比例对 SCFAs 产量的影响

如图 1 所示,PF 的加入明显改善了酸化过程。图 1(a)展示了 Na_2SO_3 组 SCFAs 累积量与单独厌氧发酵实验组(Control)无较大差异,而 PF 组 SCFAs 低于 PF+ Na_2SO_3 联合预处理实验组;随着 PF 与 Na_2SO_3 的投加摩尔比从 1/2 升高至 2/3,SCFAs 的积累量逐渐增加,再进一步增加投加比例 SCFAs 产量降低。其原因可能是 PF 在厌氧体系中含量过高,导致污泥中微生物胞体(产酸的细菌等)被过度破坏,进而抑制活性^[25]。从时间上来看,发酵前 4d,SCFAs 的累积量快速增加,当 PF 与 Na_2SO_3 的投加量为 2/3 的摩尔比时,SCFAs 的浓度高达(4796.9 ± 109)mg COD/L(4d),分别为 Na_2SO_3 组和 PF 组的 4.5 和 1.6 倍,而 Na_2SO_3 组 SCFAs 的浓度维持在 600~1200mg COD/L(3~6d),可能是因为未对 Na_2SO_3 进行活化,只能产生微量的自由基,污泥絮体的破坏程度较弱,PF 预处理不能对细胞完全破坏,溶解性有机物不能完全释放,SCFAs 的浓度较低;而 PF+ Na_2SO_3 体系中累积的大量小分子物质(水解后的氨基酸、多糖和单糖等)被污泥中的产酸菌转化为 SCFAs。第 4d 后,SCFAs 的浓度下降,可能是被产甲烷菌利用。从经济方面来考虑,厌氧体系产酸 PF 与 Na_2SO_3 的最佳投加比例为 2/3。

乙酸和丙酸是厌氧发酵的主要产物^[26],乙酸和丙酸可作为污水厂脱氮除磷阶段的碳源,提高脱氮除磷效率。不同预处理方式厌氧发酵的小分子 SCFAs(4d)的变化如图 1(b)所示。PF 和 Na_2SO_3 的存在使 SCFAs 的分布发生变化,实验组物质的量比为 2/3 时乙酸的含量为总 SCFAs 的($46.5\% \pm 0.2\%$),其次是丙酸($19.2\% \pm 0.1\%$),异戊酸($12.0\% \pm 0.1\%$)和正丁酸($8.5\% \pm 0.2\%$),而 Na_2SO_3 中乙酸,丙酸,异戊酸,正丁酸的含量分别为($32.5\% \pm 1.1\%$),($15.0\% \pm 0.2\%$),($25.3\% \pm 0.1\%$)和($12.6\% \pm 0.1\%$)。在 2/3 的实验组,小分子酸(乙酸和丙酸)的占比较其他实验组提高了 3.6%~22.7%,正丁酸和异戊酸较实验组降低了 1.6%~20.9%;而异丁酸和正戊酸在厌氧发酵体系中无明显的变化,可能是因为利用这两类 SCFAs 的微生物在这个 7 种体系中含量及活性相差不大。结果表明,PF 联合 Na_2SO_3 预氧化体系表现为丁酸发酵类型^[27],主要原因在于自由基氧化作用破坏污泥破壁,促进水解,为后续酸化提供丰富底物,且 PF 活化 Na_2SO_3 可以改变 SCFAs 的分布,强化乙酸的富集,同时,大分子 SCFAs(丁酸和正戊酸)的含量有明显下

降,大分子 SCFAs 可通过氧化作用^[28],或产乙酸细菌作用进一步转化为乙酸^[29]。

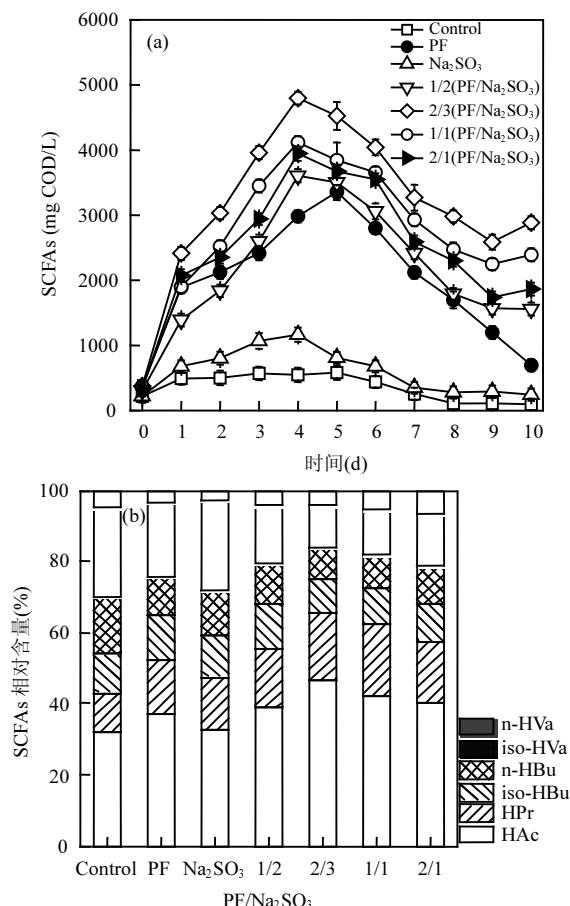


图 1 不同预处理污泥厌氧发酵 SCFAs 的变化趋势

Fig.1 Time-course of SCFAs production from WAS fermentation at 4d under different pretreatments(a): SCFAs production; (b): SCFAs composition

2.2 产酸强化机理研究

2.2.1 不同预处理对污泥破坏及溶胞效果的影响 图 2 所示,氧化剂 PF 的加入,会使 WAS 粒径变小,但在 PF+ Na_2SO_3 体系中氧化剂的过量不仅可以抑制污泥粒径变小,还会增加经济成本。加入 PF 的实验组较 Control 组粒径的体积分数曲线向左偏移,当 PF/ Na_2SO_3 为 2/3 时,粒径曲线向左偏移的最明显,随着投加比例的继续增加,曲线开始向右偏移。以颗粒大小 50 μm 为例,Control 中 50 μm 的粒径在污泥总量中的占比高于 11%,其他实验组的 50 μm 的粒径在污泥总量中的占比大小分别为 $\text{Na}_2\text{SO}_3 > \text{PF} > 1/2 > 2/1 > 1/1 > 2/3(\text{PF}/\text{Na}_2\text{SO}_3)$,因此确定 PF 与 Na_2SO_3 的摩尔比为 2/3 时,生成的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)可以氧化破坏污泥絮凝体的空间结构和细胞膜,导致 WAS 利于

细胞的后续解体^[30],促进胞内胞外有机物溶出,表现为污泥粒径的降低及上清液溶解性有机物的升高,在后续的水解酸化过程中进一步转化为SCFAs,因此EPS的降解得到有效提高;在PF+Na₂SO₃体系中,随着PF(摩尔比由1/1增加至2/1)含量的增加,粒径变大,但EPS的降解得到提高,可能是因为自由基的氧化,导致有机物释放到上清液中,被产酸微生物利用;但PF的增加使Fe³⁺、Fe²⁺的浓度增加,Fe³⁺、Fe²⁺的混凝也强烈促进了再絮凝^[26],进而通过中和、吸附架桥和沉淀捕集等作用促进絮凝体团聚,吸附在带负电荷的污泥絮凝体上促进其再絮凝,导致粒径再次增大,EPS的降解提高。

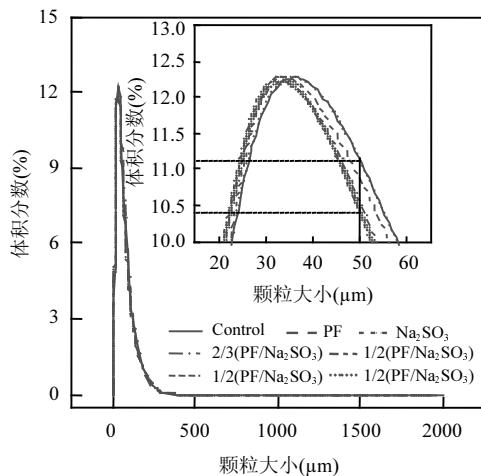


图2 不同PF用量下污泥絮凝体的粒径分布

Fig.2 Particle size distribution of WAS flocs under different PF dosages

WAS的增溶是不溶性有机物向溶解性有机物的转化过程,通常被认为是水解的一个关键步骤。剩余污泥中能被微生物利用的为可溶解性物质,溶解性蛋白和碳水化合物作为污泥中主要的有机组分(约占总有机物的42%~77%),其释放可间接反映剩余污泥中溶解性有机物的变化。不同投加量的PF、Na₂SO₃预处理后,EPS中溶解性碳水化合物和蛋白含量的变化可反应污泥的水解效果.EPS主要包括溶解型(DOM)和结合型EPS两种,结合型EPS主要成分为溶解性碳水化合物和溶解性蛋白^[31-32].松散结合型胞外聚合物(LB-EPS)处于结合型EPS的外层,结构松散,流动性较强,是无明显边缘、可向周围环境扩展的粘液层,而紧密结合型胞外聚合物(TB-EPS)位于内层,与细胞表面结合较紧,稳定的附着于细胞壁外,具有一定外形^[33].从图3中可以看出,6种

预处理方式对污泥群中颗粒物有机物的增溶均有正向作用,但程度不同.Na₂SO₃组中碳水化合物及蛋白质含量较Control无显著的促进,PF的加入使DOM中的溶解性碳水化合物及蛋白质含量明显升高,在PF+Na₂SO₃体系中,摩尔比为2/3时,溶解性蛋白及碳水化合物的含量可高达478.9和199.4mg COD/L,分别为其他实验组的1.1~4.0和1.2~6.6倍.同时,该实验组的溶解性蛋白质和碳水化合物在TB-EPS中下降至129.6和42.0mg COD/L.说明适量的PF可氧化Na₂SO₃产生SO₄⁻,SO₄⁻能明显地促进WAS的增溶,增加了液体中可溶性有机物的含量,并使有机物从TB-EPS中分离.通过PF的参与,LB-EPS中有机物的含量有所增加.其原因可能是LB-EPS位于结合EPS的外层,结构松散且流动性强,能够吸附细胞内和TB-EPS中的溶解性蛋白及溶解性碳水化合物.虽然TB-EPS与细胞表面结合紧密,但预处理可以破坏污泥絮凝体,TB-EPS可以从内层扩散到外层或处于悬浮状态.

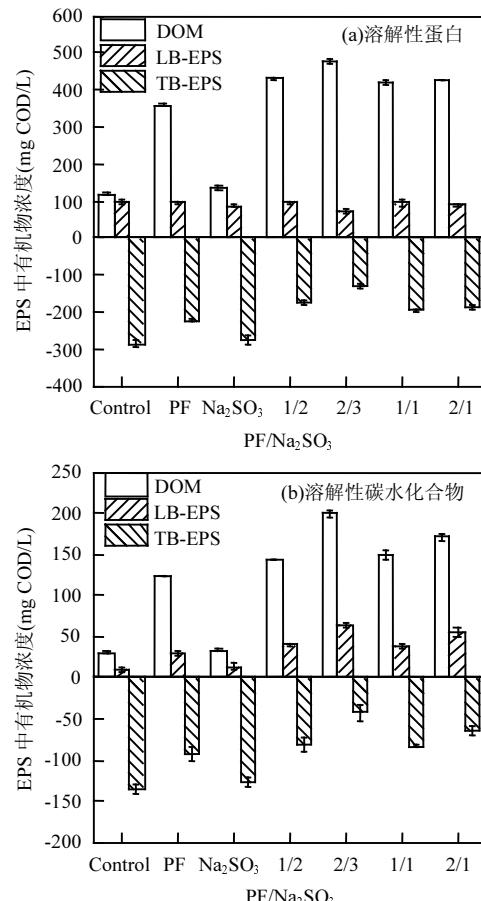


图3 不同PF/Na₂SO₃摩尔比对EPS中有机物的影响

Fig.3 Changes in inorganic matter in EPS under different molar ratio of PF/Na₂SO₃ (a):soluble proteins; (b):carbohydrates

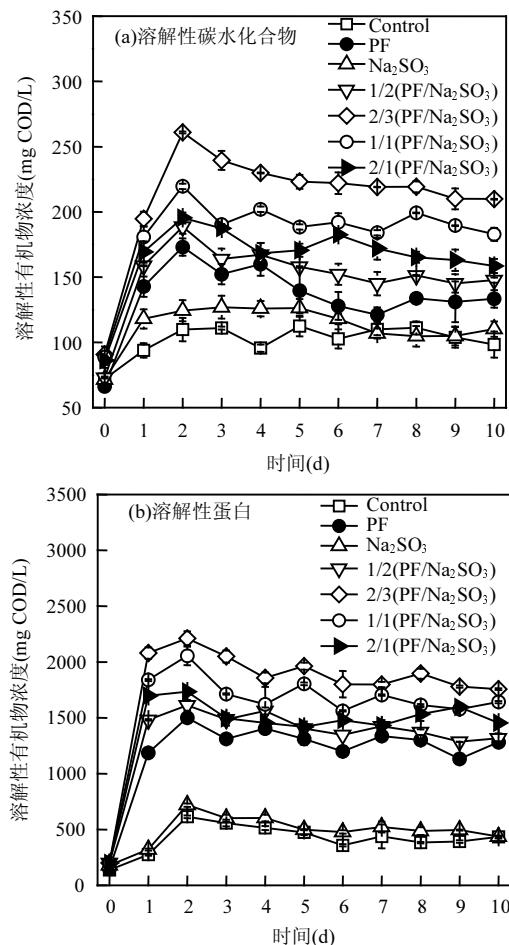


图 4 发酵过程中溶解性有机物的变化

Fig.4 Time-courses of dissolved organic matter during WAS fermentation under different pretreatments (a):soluble carbohydrides; (b):soluble proteins

2.2.2 发酵过程中溶解性有机物的变化 厌氧发酵过程中有机物的变化趋势可以通过溶解性碳水化合物及溶解性蛋白的释放表现。如图 4 所示,当 PF/Na₂SO₃ 为 2/3 时,溶解性碳水化合物及蛋白质含量在第 1d 可分别达到 194.6 和 2080.7 mg COD/L,分别为 Na₂SO₃ 组的 6.5 和 2.0 倍,PF 组的 1.4 和 1.8 倍,说明 PF 与 Na₂SO₃ 的联合预处理可促进溶解性有机物的释放。主要因为 Na₂SO₃ 组会产生极少 SO₄⁻,EPS 及半刚性的细胞壁会阻碍有机物的释放;而 PF 作为强氧化剂也会破坏 EPS 及细胞壁,但程度不够;PF 与 Na₂SO₃ 的联合预处理会产生强氧化性的 SO₄⁻,可破坏 EPS 及细胞壁,大量溶解性有机物进入液相。

随着发酵的进行,当 PF/Na₂SO₃ 的投加比例为 2/3 时,溶解性碳水化合物和溶解性蛋白在第 2d 达到最高值(260.1,2212.2 mg COD/L),分别为 Na₂SO₃ 组的 2.1 和 3.1 倍。随后溶解性蛋白及碳水化合物的浓

度有小幅度的下降趋势,主要是由于其被产酸细菌利用产生 SCFAs,溶解性蛋白和碳水化合物的生成速率小于产酸细菌的利用速率。

上述结果表明,PF 与 Na₂SO₃ 联合预处理使 EPS 中及细胞内的有机物释放,被胞外酶分解成可溶性有机物,继而转化为溶解性碳水化合物及溶解性蛋白,因此发酵前期溶解性碳水化合物及蛋白质浓度较高。大量溶解性有机物的释放为发酵产酸菌的生长提供了条件,促进 SCFAs 的生成。

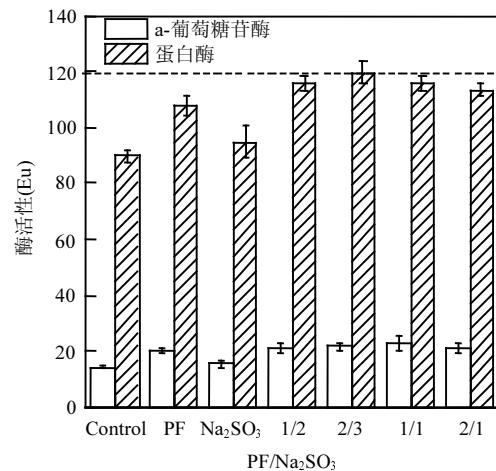


图 5 发酵第 2d α-葡萄糖苷酶和蛋白酶活性

Fig.5 Enzyme activities of α -glucosidase and protease at 2d

2.2.3 预处理对发酵前期水解酶活性的影响 污泥预处理后会破坏污泥 EPS,促进水解阶段酶的释放。 α -葡萄糖苷酶和蛋白酶是水解过程中主要的酶,会促进溶解性有机物的释放。如图 5 所示,预处理可以促进 α -葡萄糖苷酶和蛋白酶的释放,进而导致溶解性碳水化合物及蛋白的增多,其中,PF/Na₂SO₃ 物质的量比为 2/3 时效果最好,发酵 48h 时, α -葡萄糖苷酶(119.69 ± 2.34)和蛋白酶(22.7 ± 2.33)的活性明显高于 Na₂SO₃ 组,分别是 1.4 和 1.5 倍,说明该预处理方式可以促进污泥水解过程。这与前面结论一致:PF 与 Na₂SO₃ 联合预处理产生的自由基可剥离 EPS 中的水解酶,并释放于上清液中,导致溶解性碳水化合物和溶解性蛋白的增多,促进产酸微生物对溶解性有机物的利用。

2.3 对 Fe-S 体系预处理 WAS 的整体认识

基于上述结果,PF+Na₂SO₃ 联合预处理剩余污泥可有效提升厌氧发酵产酸,其潜在机理如图 6 所

示,PF 与 Na_2SO_3 会生成 SO_3^- , 继而转化为 SO_4^{2-} , 最后会在体系中生成大量的 SO_4^{2-} ^[12], 会对污泥细胞产生破坏进而促进胞外聚合物的剥离。 SO_4^{2-} 是 EPS 及细胞壁破坏产生的主要贡献者, 可以促进 EPS 和细胞内容物释放, EPS 中水解酶的释放将大分子有机物(蛋白质、碳水化合物、脂类等)转化为低分子量的有机物(氨基酸、单糖、脂肪酸等), 为后续产酸过程提供基质。氨基酸、单糖、脂肪酸等被发酵产酸菌利用产生挥发性脂肪酸和醇类等, 继而被产氢产乙酸菌(HPA)进一步利用转化为乙酸和 CO_2 , 过程中产生大量的乙酸, 可作为碳源, 解决污水处理厂碳源不足的问题, 也能生产可生物降解塑料、生物高聚酯等, 与此同时, SO_4^{2-} 被还原成为 SO_4^{2-} ^[34], 硫化物可通过气体吹脱法、化学沉淀法等方法去除^[35-36], 而在这个体系中 Fe(VI) 最终以 Fe(OH)_3 的状态存在。

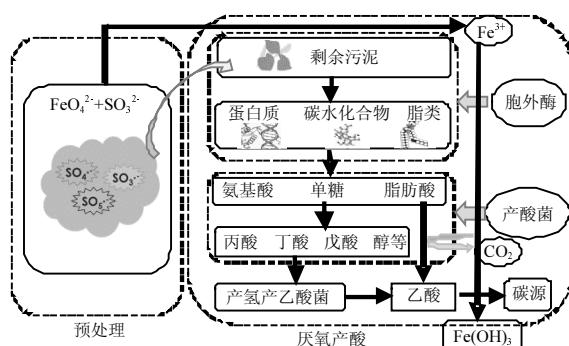


图 6 硫酸根自由基介导促进污泥厌氧发酵效能机理图

Fig.6 The mechanism diagram of WAS anaerobic fermentation accelerated by sulfate radical

3 结论

3.1 通过比较 6 种污泥预处理方式的水解效果, PF/ Na_2SO_3 物质的量比为 2/3 时效果最好, 主要表现为粒径小于其他实验组, DOM 中溶解性蛋白及碳水化合物的含量可达 478.9 和 199.4 mg COD/L, 为其他实验组的 1.1~4.0 和 1.2~6.6 倍。溶解性碳水化合物和溶解性蛋白在第 2d 达到最高值(260.1, 2212.2 mg COD/L), 分别为 Na_2SO_3 组的 2.1 和 3.1 倍。

3.2 PF/ Na_2SO_3 物质的量比为 2/3 的联合预处理 SCFAs 的含量在第 4d 可高达(4796.96 ± 109) mg COD/L, 约为 Na_2SO_3 组的 4.5 倍。且该体系中的 HAc 和 HPr 的总占比可达到 66% 左右, 强化乙酸的富集。从

环境兼顾经济的角度来说, PF/ Na_2SO_3 物质的量比为 2/3 时既可以促进 SCFAs 的产生, 也可以节省成本。

参考文献:

- [1] Peccia J, Westerhoff P. We Should Expect More out of Our Sewage Sludge [J]. Environmental science & technology, 2015, 49(14):8271–8276.
- [2] Appels L, Baeyens J, Degr VE J, et al. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge [J]. Progress in Energy & Combustion Science, 2008, 34(6):755–781.
- [3] 张玉静,蒋建国,王佳明.pH 值对餐厨垃圾厌氧发酵产挥发性脂肪酸的影响 [J]. 中国环境科学, 2013, 33(4):680–684.
Zhang Y J, Jiang J G, Wang J M. Effect of pH value on VFA concentration and composition during anaerobic fermentation of kitchen waste [J]. China Environmental Science, 2013, 33(4):680–684.
- [4] Yamin J, Yingguang C, Xiong Z. Efficient polyhydroxyalkanoates production from a waste- activated sludge alkaline fermentation liquid by activated sludge submitted to the aerobic feeding and discharge process [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(20):7734–7741.
- [5] 李美群,熊兴耀,谭兴和,等.温度对红薯酒糟沼气发酵微生物的影响 [J]. 中国酿造, 2010, 29(6):44–47.
Li M Q, Xiong X Y, Tan X H, et al. Effect of temperature on micro-organisms for methane fermentation of sweet potato lees [J]. CHINA BREWING, 2010, 29(6):44–47.
- [6] 陆玮.产氢—产酸发酵微生物群落生态学探 [J]. 科技经济市场, 2007, (4):62–63.
LU W. Ecological exploration of hydrogen-acid-producing fermentation microbial community [J]. KEJI JINGJI SHICHANG, 2007, (4):62–63.
- [7] Li X, Guo S, Peng Y, et al. Anaerobic digestion using ultrasound as pretreatment approach: Changes in waste activated sludge, anaerobic digestion performances and digestive microbial populations [J]. Biochemical Engineering Journal, 2018, 139:139–145.
- [8] Bougrier C, Delgen S J P, Carr RE H. Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 139(2):236–244.
- [9] Yuan H P, Yan X F, Yang C F, et al. Enhancement of waste activated sludge dewaterability by electro-chemical pretreatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 187(1–3):82–88.
- [10] 童君,熊振湖.水中安乃近高级氧化法去除及其产物的毒性评价 [J]. 中国环境科学, 2009, 29(9):73–77.
Tong J, Xiong Z H. Degradation of dipyrone in water by advanced oxidation process TONG es and evaluation of the toxicity for the degradation products [J]. China Environmental Science, 2009, 29(9):73–77.
- [11] 郭鑫,马邕文,万金泉,等.基于硫酸根自由基的高级氧化技术深度处理造纸废水的研究 [J]. 中国造纸, 2012, 31(9):32–37.
Guo X, Ma Y W, Wan J Q, et al. Advanced treatment of papermaking wastewater by sulfate radical-based advanced oxidation Process [J]. China Pulp & Paper, 2012, 31(9):32–37.

- [12] Sun S, Pang S, Jiang J, et al. The combination of ferrate(VI) and sulfite as a novel advanced oxidation process for enhanced degradation of organic contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,333: 11–19.
- [13] Snook M E, Hamilton G A. Oxidation and fragmentation of some phenyl-substituted alcohols and ethers by peroxydisulfate and Fenton's reagent [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1974,96(3):860–869.
- [14] Zhang J, Zhu L, Shi Z, et al. Rapid removal of organic pollutants by activation sulfite with ferrate [J]. *Chemosphere*, 2017,186:576–579.
- [15] Feng M, Sharma V K. Enhanced oxidation of antibiotics by ferrate(VI)–sulfur(IV) system: Elucidating multi-oxidant mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,341:137–145.
- [16] He Z W, Liu W Z, Gao Q, et al. Potassium ferrate addition as an alternative pre-treatment to enhance short-chain fatty acids production from waste activated sludge [J]. *Bioresource technology*, 2018,247: 174–181.
- [17] Zhou A, Luo H, Varrone C, et al. Enhanced anaerobic digestibility of waste activated sludge by plant-derived biosurfactant [J]. *Process Biochemistry*, 2015,50(9):1413–1421.
- [18] Yu Q, Jin X, Zhang Y. Sequential pretreatment for cell disintegration of municipal sludge in a neutral Bio-electro-Fenton system [J]. *Water research*, 2018,135:44–56.
- [19] Walter W G. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (11th ed.) [J]. *American Journal of Public Health & the Nations Health*, 1961,56(3):387–388.
- [20] Eaton A D, Clesceri L S, Greenberg A E, et al. Standard methods for the examination of water and wastewater [J]. *Am J Public Health Nations Health*, 1995,85(3):387–388.
- [21] 刘芝宏,魏瑶丽,樊雅欣,等.游离亚硝酸预处理对剩余污泥电解及微生物群落结构的影响 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(7):2953–2959.
Liu Z H, Wei Y L, Fan Y X, et al. Role of free nitrous acid on waste activated sludge bio-electrolysis and key microflora shift [J]. *China Environmental Science*, 2019,(7):2953–2959.
- [22] Zhou A, Zhang J, Wen K, et al. What could the entire cornstover contribute to the enhancement of waste activated sludge acidification? Performance assessment and microbial community analysis [J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2016,9(1):241.
- [23] Mu H, Chen Y. Long-term effect of ZnO nanoparticles on waste activated sludge anaerobic digestion [J]. *Water Research*, 2011,45(17): 5612–5620.
- [24] Goel R, Mino, Satoh H, et al. Enzyme activities under anaerobic and aerobic conditions in activated sludge sequencing batch reactor [J]. *Water Research*, 1998,32(7):2081–2088.
- [25] Jie W, Peng Y, Ren N, et al. Volatile fatty acids (VFAs) accumulation and microbial community structure of excess sludge (ES) at different pHs [J]. *Bioresource technology*, 2014,152(1):124–129.
- [26] Li L, He J, Xin X, et al. Enhanced bioproduction of short-chain fatty acids from waste activated sludge by potassium ferrate pretreatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,332:456–463.
- [27] 王勇,任南琪,孙寓蛟,等.乙醇型发酵与丁酸型发酵产氢机理及能力分析 [J]. *太阳能学报*, 2002,23(2):105–112.
Wang Y, Ren N Q, Sun Y J, et al. Analysis of hydrogen production mechanism and capacity of ethanol fermentation and butyric acid fermentation [J]. *Cnki:Sun:Tylx*, 2002,23(2):105–112.
- [28] Shanableh A, Jones S. Production and transformation of volatile fatty acids from sludge subjected to hydrothermal treatment [J]. *Water Science and Technology*, 2001,44(10):129–135.
- [29] Yang C, Liu W, He Z, et al. Freezing/thawing pretreatment coupled with biological process of thermophilic *Geobacillus* sp. G1: acceleration on waste activated sludge hydrolysis and acidification [J]. *Bioresource technology*, 2015,175:509–516.
- [30] He Z W, Yang C X, Wang L, et al. Feasibility of short-term fermentation for short-chain fatty acids production from waste activated sludge at initial pH10: role and significance of rhamnolipid [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,290:125–135.
- [31] 常青.活性污泥中胞外聚合物的组成及功能分析 [D]. 西安:西安建筑科技大学, 2014.
Chang Q. Composition and function analysis of extracellular polymers in activated sludge [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014.
- [32] Sheng G P, Yu H Q, Li X Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review [J]. *Biotechnology Advances*, 2010,28(6):882–894.
- [33] 关伟,肖甫,周晓铁,等.污泥中胞外聚合物(EPS)的研究进展 [J]. *化学工程师*, 2009,23(6):39–43.
Guan W, Xiao F, Zhou X T, et al. Research advances on sludge extracellular polymer substances (EPS) [J]. *Chemical engineer*, 2009, 23(6):39–43.
- [34] 竺建荣,胡纪萃,顾夏声.二相厌氧消化工艺硫酸盐还原细菌的研究 [J]. *环境科学*, 1997,18(6):42–44.
Zhu J R, Hu J C, Gu X S. Study on sulfate reducing bacteria in two-phase anaerobic digestion process [J]. *Environmental Science*, 1997, 18(6):42–44.
- [35] 涂保华,张洁,张雁秋.对厌氧消化中硫化氢毒性的控制 [J]. *污染防治技术*, 2003,16(4):60–62.
Tu B H, Zhang J, Zhang Y Q. Research on controlling toxicity of sulfureted hydrogen in anaerobic digestion [J]. *Pollution control technology*, 2003,16(4):60–62.
- [36] 欧阳云,席劲瑛,王智超,等.城市污水处理厂污泥对水中硫化物的吸附特性 [J]. *中国环境科学*, 2014,34(4):930–934.
Ou Y Y, Xi J Y, Wang Z C, et al. Adsorption characteristics of sulfide onto the activated sludge of municipal wastewater treatment plants [J]. *China Environmental Science*, 2014,34(4):930–934.

致谢:感谢山西省晋中市正阳污水处理厂的工作人员协助完成采样。

作者简介:刘红燕(1994-),女,山东聊城人,硕士研究生,主要从事废弃生物质资源化处理及产能研究。