

RSI-MO 反应器强化沼气原位深度脱硫研究

阮仁俊^{1,2*},项经纬¹,赵俊杰¹,赵昌爽^{1,2},孙俊伟¹,赵伟¹,操家顺² (1.安徽工程大学建筑工程学院,安徽 芜湖 241000; 2.河海大学环境学院,江苏 南京 210098)

摘要:为实现剩余污泥厌氧消化沼气原位深度脱硫,采用向反应器中嵌入最佳剂量(20g/L)废铁屑并引入微氧条件,构建废铁屑-微氧(RSI-MO)工艺,探索微氧效应对厌氧消化稳定性、效率、脱硫的影响.试验分7阶段,P1阶段对照组,P2阶段加入RSI,P3~P7阶段逐步提高O₂剂量.结果表明,MO激发硫氧化菌生物脱硫,促发RSI化学腐蚀而生成铁硫沉淀物,耦合生物脱硫与化学除硫作用.P3~P7阶段,随O₂剂量的提高,H₂S浓度呈降低趋势,而残余O₂浓度呈升高趋势.综合来看,P6阶段反应器厌氧消化效率和脱硫效率最佳,甲烷产率达301.1mL/gCOD、沼气H₂S浓度为113mg/m³,较P1阶段分别提高37.65%和99.40%.通过硫平衡分析发现,P6阶段存在于固、液、气三相硫元素含量分别占84.0%、11.9%、0.21%.表明RSI-MO工艺可实现沼气原位深度脱硫.

关键词:微氧效应; 厌氧消化; 甲烷产率; 脱硫效率; 硫平衡

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2021)01-0247-07

Study of combining rusty scrap iron with micro-oxygen to enhance biogas in-situ deep desulfurization. RUAN Ren-jun^{1,2*}, XIANG Jing-wei¹, ZHAO Jun-jie¹, ZHAO Chang-shuang^{1,2}, SUN Jun-wei¹, ZHAO Wei¹, CAO Jia-shun² (1.School of Architecture and Civil Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China; 2.College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China). *China Environmental Science*, 2021,41(1): 247~253

Abstract: To achieve biogas in-situ deep desulfurization of waste-activated sludge (WAS) anaerobic digestion. An integrated rusty scrap iron-micro-oxygen (RSI-MO) anaerobic digestion process was constructed embedding optimal RSI dosage (20g/L) and providing micro-oxygen condition to explore the influence of RSI-MO process on anaerobic digestion in-situ desulfurization performance. This semi-continuous anaerobic/microaerobic experiment was carried out in seven stages (P1~P7). The first stage (P1) was set as a control group. RSI was added in the second stage (P2). And increasing O₂ levels were introduced stepwise in P3~P7 stages. The results showed that supplementary O₂ induced sulfur-oxidizing bacteria microbial oxidation of sulfide to elemental sulfur and chemical oxidative corrosion of iron to form ionic sulfide precipitate. It promoted the sulfide solidification by coupling of biological desulfurization with chemical desulfurization. From P3 to P7, the content of H₂S in biogas decreased and residual oxygen increased with rising of O₂ dose, respectively. The optimum performance was considered on the basis of anaerobic digestion efficiency and desulfurization property, which was obtained in P6. The methane yield was 301.1mL/gCOD, and the H₂S concentration was 113mg/m³. The average methane yield increased by 37.65% comparing with P1. What's more, the H₂S removal efficiency in biogas decreased by 99.40%. According to the analysis of sulfur balance, it was found that the sulfur contents in solid-liquid-gas three phases accounted for 84.0, 11.9 and 0.21 percent of total sulfur in P6, respectively. It is indicated that the integrated process of RSI-MO anaerobic digestion could benefit biogas in-situ deep desulfurization.

Key words: micro-oxygen effect; iron corrosion; methane yield; desulfurization efficiency; sulfur balance

2020年我国市政污泥产量将突破 $6000\times10^4\sim9000\times10^4\text{t}^{[1]}$,污泥处理问题亟需解决.如何有效处理并稳定污泥是我国当前面临的重要问题.厌氧消化工艺利用有机废弃物产生再生能源CH₄,被认为是解决能源和环境危机的有效途径^[2].厌氧消化原始沼气含CH₄50%~75%、CO₂25%~50%、H₂S0.5%~1.5%,以及微量的N₂、NH₃、H₂、O₂和CO等杂质气体^[3].H₂S含量已远超相关行业和标准的规定值,缺少脱硫处理,会腐蚀仪器仪表和金属管道^[4].因此,综合利用沼气之前必须采取脱硫措施.目前,工业应用较为普遍的多为传统的化学脱硫工艺,不仅成本

高还容易产生二次污染.生物脱硫不仅经济安全,而且脱硫潜力大^[5],可取而代之.微氧法原位脱硫技术采用生物脱硫方法,逐渐受到青睐^[6-7].

本文前期研究发现废铁屑(RSI)可促进剩余污泥厌氧消化效率^[8],一定程度上沼气“量”得到提升.但在提升沼气“质”方面,RSI对厌氧消化原位脱硫的

收稿日期: 2020-05-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51808001);科学与研究预研项目(Xjky110201911);大学生科研项目(2020DZ15);安徽工程大学大学生创新创业训练计划项目(202010363118,S201910363292);安徽省高等学校自然科学基金项目(KJ20200A0365)

* 责任作者, 讲师, rrjgrad@163.com

影响却鲜有研究。本文在前期研究的基础上,结合 RSI 与微氧(MO)效应,探索 MO 效应对消化系统稳定性、系统产气效率以及沼气原位脱硫的影响。同时,基于含硫化合物的不同形态,从固、液、气三相对系统开展硫元素平衡分析。

1 材料与方法

1.1 试验材料

剩余污泥取自南京江宁经济开发区污水处理厂二沉池,-20℃储藏待用。剩余污泥使用之前采用碱预处理^[9],污泥碱预处理前后的特性如表 1 所示。厌氧接种污泥取自洋河酒厂污水站污泥膨胀床(EGSB),种泥 VS=24.1g/L、TS=34.7g/L,接种之前种泥处于饥饿状态一周。RSI 购于南京某机械加工车间,表面覆盖一层铁锈(铁氧化物聚集物,主要成分为 Fe(OH)₃、FeCO₃、Fe₂O₃、FeOOH 和 Fe₃O₄),外形为 10mm×10mm×0.3mm,使用之前用 0.1mol/L 氢氧化钠溶液浸泡 24h 去除表面油渍。

表 1 剩余污泥和碱预处理污泥的基本特性

Table 1 The Characteristics of WAS and APS used in this study

参数	剩余污泥	碱预处理污泥
TCOD(mg/L)	31253±4107	30854±4494
SCOD(mg/L)	121±25	721±28
TS(g/L)	33.6±4.9	32.9±4.2
VS(g/L)	20.7±2.7	20.3±2.4
TSS(g/L)	32.4±4.3	31.5±3.9
VSS(g/L)	19.8±2.1	19.2±1.8
pH 值	7.16±0.11	7.06±0.04
总蛋白(COD 计)(mg/L)	16728±226	16435±349
总多糖(COD 计)(mg/L)	2748±32	2516±27
总铁(T _{Fe})/(mg/L)	31.2±0.97	31.2±0.94
溶解性铁(S _{Fe})/(mg/L)	8.7±0.15	9.4±0.16

1.2 半连续厌氧/微氧试验设计

前期研究已获知不同剂量 RSI(0, 1, 5, 10, 20 和 30g/L)对剩余污泥厌氧消化的影响以及对沼气 H₂S 含量的初步影响,并确定 RSI 的最佳投加剂量为 20g/L^[8]。本研究在此基础上,向反应器中嵌入最佳剂量 RSI,开展半连续厌氧/微氧消化研究。半连续消化试验于有效体积 4L、顶空体积 0.5L 的有机玻璃反应器中进行,温度控制在 35℃。试验共分 7 阶段进行,逐步提高 O₂ 剂量,每阶段持续 30d,共 210d。每天进料排料各一次,每次 200mL。为了提高厌氧消化沼气

H₂S 浓度,进料污泥中添加 Na₂SO₄ 且浓度为 2g/L。为使微量 O₂ 被硫氧化菌(SOB)充分利用,借助小型压缩机(1L/min)进行沼气循环。氧气罐连接气体流量计(SIERRA 820Top-Trak)控制 O₂ 量,直接加入到反应器顶空,跟随沼气循环,被反应器内 SOB 利用,如图 1 所示。第一阶段(P1)作为对照组,既不提供 RSI 也不提供 O₂;第二阶段(P2)只提供 RSI 不提供 O₂;第三~第七阶段(P3~P7)提供 RSI,并逐步提升 O₂ 剂量。根据 5.0NLOxygen/Nm³biogas 以及 P2 阶段沼气产量来决定 O₂ 投加剂量,本试验 O₂ 投加剂量在 0.6~12.0NLOxygen/Nm³biogas 之间,相关试验设置如表 2 所示。反应器每天取样一次,并保存于 4℃环境下,产生的沼气收集于 5L 集气袋中(CEL Scientific, Santa Fe Springs, CA, USA)。鉴于沼气产量的原因,经计算,沼气停留时间超过 7h,足以完成沼气生物脱硫^[10]。

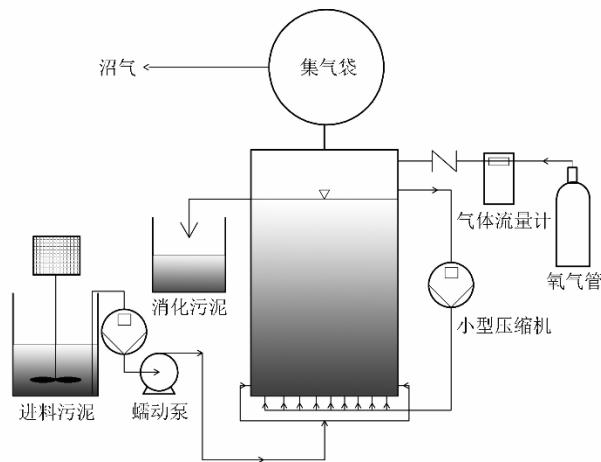


图 1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental set-up

表 2 试验 7 个周期相关参数设置与结果

Table 2 Experimental parameters and results over seven periods of operation

周期	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
运行条件	厌氧	厌氧	微氧	微氧	微氧	微氧	微氧
持续时间(t/d)	30	30	30	30	30	30	30
RSI 剂量(g/L)	0	20	20	20	20	20	20
产沼气速率(mL/d)	937	1671	1645	1592	1644	1591	1197
O ₂ 提供量(mL)	0	0	1	5	10	15	20
O ₂ /biogas	0	0	0.61	3.14	6.08	9.43	16.71
沼气停留时间(h)	12.8	7.1	7.2	7.5	7.2	7.5	10.0

注: O₂/biogas 为标准状态下所提供的氧气与消化所产沼气的体积比,(NLOxygen/Nm³biogas)。

1.3 测试方法

pH 值和 ORP 值采用哈希水质分析仪(MTC101, 仪库工业仪表有限公司, 美国)检测.VS、TS、VSS、TSS、SCOD、TCOD、Fe(II) 和 Fe(T)($\text{Fe(II)} + \text{Fe(III)}$) 含量按标准方法检测^[11]. 样品在 8000r/min 转速下离心 10min, 悬浮液于 0.45μm 消化纤维素滤膜过滤, 以测溶解性成分含量. 硫酸盐和硫代硫酸盐采用高效液相色谱法检测^[12]. 液相硫化物(S^{2-} 、 HS^- 、 H_2S)采用电位滴定法(雷磁 PHS-3C). 污泥中的总硫含量通过燃烧法(SC-32 炉)转化成 SO_2 再进行检测. 单质硫含量通过总硫减去以上其他形式的硫来获得.

气相色谱仪(GC-6890)检测 CH_4 和 CO_2 , 采用热导检测器(TCD)和填充柱(TDX-01 型). 测定流程如下: 采用氩气作为载气, 流量为 40mL/min, 不控制进样口温度, 炉温控制 170°C, 检测器温度控制 220°C. 气体的测定时间共需要 1.5min, CH_4 的出峰时间为 0.595min, CO_2 的出峰时间为 1.215min.

气相色谱仪(GC-14B)检测 H_2S 和 O_2 , 色谱柱采用不锈钢填充柱, 填料分别为 GDX-502(2m×4mn) 和 TDX-01(2m×3mn), 配备双进样口的双柱单 TCD 检测器的检测模式. 操作如下: 检测器 TCD, 载气 N_2 , 压力 60kPa, 桥电流 80mA, 检测温度 165°C, 柱箱温度 120°C, 进样温度 150°C, 气体进样量 0.5ml, 不分流.

2 结果与讨论

2.1 厌氧/微氧消化性能的变化

由图 2 可见, 消化系统 COD 去除率和甲烷产率的变化趋势一致, 归因于反应器的终端产物 H_2 含量微乎其微, COD 主要流向甲烷.P1 阶段, COD 去除率和甲烷产率分别为 38.2% 和 218.75mL/gCOD.P2 阶段, RSI 投加强化了系统消化性能, COD 去除率和甲烷产率都得到提升, 与 P1 阶段相比, 分别提高 0.50 倍和 0.41 倍. 覆盖在 RSI 表面的 Fe^{3+} 氧化物, 可促进有机物酸化水解为挥发性脂肪酸(VFAs)^[13]. 此外, 前期研究表明 RSI 可强化丙酸的降解, 并且丙酸的降解产物可被产甲烷菌直接利用, 有益于甲烷产率的提高^[14]. 从图 2 可以看出, P3~P6 阶段, 反应器厌氧消化性能并未因 MO 效应而降低, COD 去除率和甲烷产率与 P2 阶段相当, COD 去除率分别是 57.4%、56.3%、54.2%、55.5% 和 54.8%, 甲烷产率分别为 306.00, 300.59, 298.54, 298.90 和 301.13mL/gCOD.P7 阶段 COD 去除率和甲烷产率都明显降低, 因过量 O_2

破坏反应器还原性氛围, 产甲烷菌活性受到抑制. 可见, 在一定范围内 MO 效应并不会给厌氧消化系统带来显著影响.

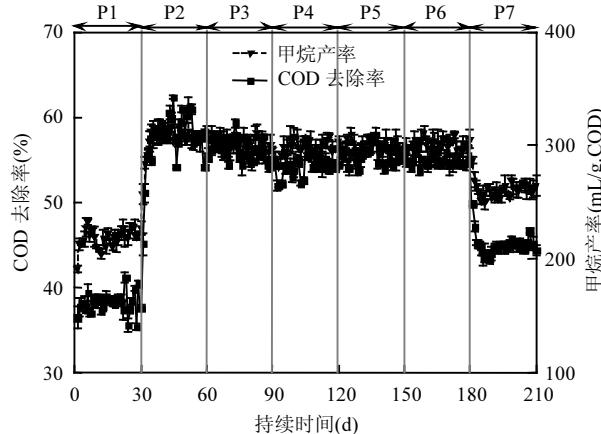


图 2 剩余污泥半连续厌氧/微氧消化期间 COD 去除率和甲烷产率变化

Fig.2 Daily COD removal and Daily methane yield during semi-continuous anaerobic and microaerobic digestion

2.2 pH 值和氧化还原电位 ORP 的变化

本研究通过检测 pH 值和 ORP 的变化, 考察 MO 效应对厌氧消化系统稳定性的影响. 如图 3 所示, P1 阶段, 初始 3d, pH 值由中性降至 6.33, 归因于产酸菌的产酸速率高于产甲烷菌消耗 VFAs 的速率, 造成 VFAs^[15] 积累. 随后 pH 值又缓慢上升, 在 P1 阶段后期波动于 6.5~6.8 之间.P2 阶段投加 RSI, 由于 RSI 表面覆盖铁锈, 其主要组成为 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO 和 FeOOH ^[16], 含铁氧化物与 H^+ 反应(腐蚀作用). 此外, 内层的铁单质厌氧条件下被氧化成 Fe^{2+} , 通过方程(1) 产生阴极氢(H_2/H^+)^[17]. 正因为铁氧化物和铁单质的腐蚀过程, 有益于厌氧消化系统 pH 值的控制, pH 值迅速反弹至中性并保持在产甲烷微生物最适 pH 值范围 6.8~7.2 之间^[18]. P3 阶段, 1mL O_2 被加入反应器, 系统 pH 值并未因此受到影响, 仍然维持在 6.8~7.2 之间. 在 P4、P5 和 P6 阶段, 随着 O_2 剂量的增加, 系统 pH 值能维持在理想范围内. 随着 O_2 剂量的提高, 单质铁化学腐蚀作用得到强化, 发生阴极氧还原反应(方程 2), O_2 被消耗, 同时发生阳极金属铁被氧化(方程 3), O_2 又能将释放的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} (方程 4)^[19]. Fe^{3+} 被铁还原菌(IRB)还原成 Fe^{2+} ^[20], 对 pH 值的稳定具有一定的控制作用: ① 有机物降解产生的电子被 IRB 利用还原 Fe^{3+} , 可降低流向发酵中间产物

的电子数,减轻 VFAs 的积累;②已形成的 VFAs 作为电子供体还原 Fe^{3+} ,减少累计的 VFAs 量.以上两种途径可缓解 VFAs 的积累,阻止消化系统 pH 值降低.但 P7 阶段,由于 O_2 提供过量,系统还原性氛围遭到破坏,造成产甲烷菌受到抑制,但兼性产酸菌并未受到抑制^[21],pH 值出现轻微降低(6.6~6.9).

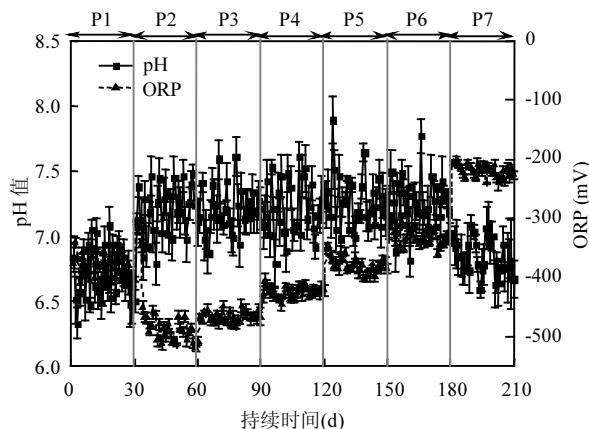
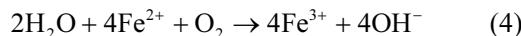
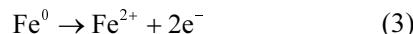
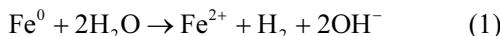


图 3 剩余污泥半连续厌氧/微氧消化期间 pH 值和 ORP 变化

Fig.3 Variation of pH and ORP during semi-continuous anaerobic and microaerobic digestion

P1 阶段,反应器 ORP 维持在 -410~ -350mV,此范围适合厌氧消化.P2 阶段,由于 RSI 表面覆盖铁锈(铁氧化合物),造成 P2 阶段初始 2d,ORP 显著上升,后期还原性单质铁裸露直接与溶液接触,ORP 降至 -500~ -450mV,与 Zhang 等^[22]的研究发现一致,单质铁的投加使得系统的 ORP 值降低 100mV 左右.P3 阶段提供微氧,而 ORP 对 O_2 非常敏感,系统 ORP 小幅上升(-480~-450mV).P4~P7 阶段,随着 O_2 剂量逐步提高,系统 ORP 也逐渐上升,分别处于 -410~-440, -350~-400, -300~-340 和 -200~-230mV 之间波动.虽然 P4~P6 阶段系统 ORP 有所上升,但对产甲烷菌活性无负面影响,COD 去除率和甲烷产率都维持在相当水平(见图 3).归功于 RSI 内层的单质铁可抵消部分 O_2 的进入所带来的不利影响,此外 MO 效应没有严重破坏系统的还原性氛围,系统 ORP 仍能维持在 -300mV 以下,产甲烷菌仍能够保持活性^[23].但 P7 阶段,由于产甲烷菌生长所必须的还原性氛围被过

量 O_2 破坏,系统 ORP 上升至 -200mV,系统厌氧消化性能也随之受到影响,如 COD 去除率和甲烷产率较 P3~P6 阶段都有所降低(见图 2).

2.3 H_2S 和 O_2 浓度的变化

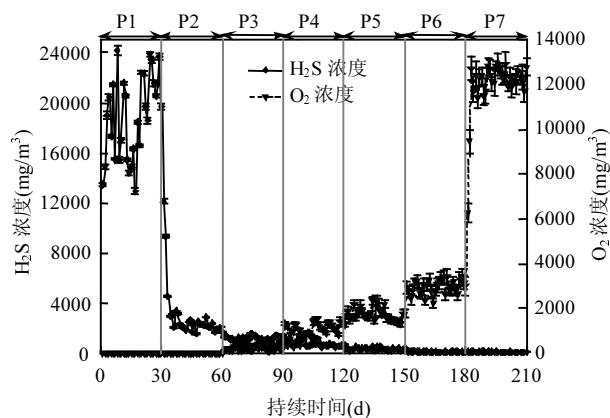


图 4 剩余污泥半连续厌氧/微氧消化期间 H_2S 和 O_2 浓度变化
Fig.4 Hydrogen sulphide and oxygen concentrations during semi-continuous anaerobic and microaerobic digestion

剩余污泥厌氧消化期间含硫化合物会在 SRB(硫酸盐还原菌)作用下转化成硫化物,并以气体 H_2S 形式释放到沼气中, H_2S 浓度会因污泥含硫量变化而变化(如图 4 所示).P1 阶段,因污泥含硫量的变化使得沼气 H_2S 浓度波动范围较大,平均 H_2S 浓度为 18906mg/m³.RSI 于 P2 阶段加入反应器,铁硫化合物的生成致使沼气 H_2S 浓度迅速降低.P2 阶段平均 H_2S 浓度为 2922mg/m³,较 P1 阶段减少 84.5%.MO 效应存在于 P3~P7 阶段,且 O_2 剂量逐步提高.结果显示 H_2S 浓度随 O_2 剂量提高而降低,但残余在沼气中的 O_2 浓度随 O_2 剂量的升高而升高.P3~P7 阶段,沼气平均 H_2S 浓度分别为 1173, 732, 354, 113 和 102mg/m³,而 O_2 浓度分别为 225, 1080, 1750, 2964 和 12007mg/m³.但 P7 阶段,由于 O_2 提供量过剩,导致残余 O_2 量较其他阶段显著提高.与 P6 阶段相比,P7 阶段 H_2S 含量减少 9.3%,脱硫效果相当,而 P7 阶段 O_2 含量较 P6 阶段提高 305.1%,以过剩 O_2 为代价提升小幅度的脱硫效率,得不偿失. O_2 浓度过高,系统还原性氛围遭到破坏,导致 P7 阶段厌氧消化性能受到抑制.可见 P6 阶段已实现深度脱硫(稳定在 150mg/m³ 以下),P7 阶段进一步提升 O_2 剂量对除硫效率无较大提升,而沼气中残余 O_2 浓度却超幅提升.原因是沼气脱硫主要发生在气液交界面附近^[24],尽管此区域 O_2 充足,但能够

容纳的 SOB 数量有限。综合来看,P6 阶段反应器的厌氧消化性能和沼气脱硫性能最佳,甲烷产率较 P1 阶段提高了 37.65%,沼气 H₂S 去除率达 99.40%,能够达到热电联合(CHP)直用标准(150~450mg/m³),可为后续沼气脱硫节省高额投资。

2.4 硫元素平衡分析

自然界中硫元素以 3 种形态存在:固态、液态、气态。试验前后反应器内硫元素各形态含量的变化如图 5 所示。在剩余污泥半连续消化试验之前,反应器中硫元素的分布只包含于剩余污泥中的有机硫、可溶性硫酸盐(硫代硫酸盐含量忽略不计)、可溶性硫化物和添加的硫酸盐。厌氧/微氧消化之后,反应器内的硫元素形态主要分为 6 类:①剩余污泥中的含硫化合物(固态);②铁硫化合物沉淀(固态);③SOB 作用生成的单质 S⁰(固态);④液相中的硫化物(液态);⑤溶解性硫酸盐(液态);⑥释放到沼气中的 H₂S(气态)。

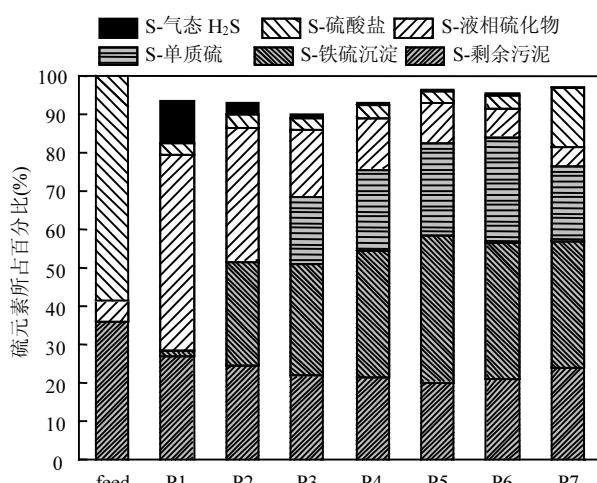
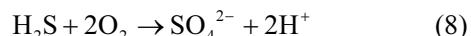
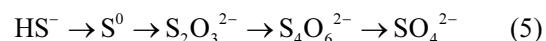


图 5 剩余污泥半连续厌氧/微氧消化体系中各形态硫含量变化

Fig.5 Changes in the sulfur contents in the semi-continuous anaerobic and microaerobic digestion system

系统固态含硫化合物主要由剩余污泥中的有机硫化合物、铁硫化合物沉淀和单质硫组成。图 5 显示,厌氧/微氧消化期间,剩余污泥有机硫化合物含量逐步降低(P7 阶段除外)。P1 阶段,剩余污泥有机硫含量较进料污泥减少 25.29%,而其他阶段剩余污泥有机硫含量较进料污泥减少量都超过 40%。水解酸化细菌将污泥有机硫化物转化成硫酸盐,SRB 又将硫酸盐代谢为硫化物^[25]。研究表明 MO 效应能够促进

反应器内水解酸化菌的活性,促使更多污泥有机硫化合物释放到液相被 SRB 还原成硫化物^[26]。P1 阶段,流向铁硫化合物沉淀的硫元素只占进料总硫含量的 1.44%,而在 P2 阶段超过 26%。因进料污泥含铁量较低,限制铁硫化合物的生成,大部分未固化的硫元素最终以气态 H₂S 形式转化为沼气。P2 阶段,外源 RSI 投加增加了系统铁元素的含量,被固化的硫元素含量显著增加,流向沼气的 H₂S 含量相应减少(图 5)。从 P3 阶段开始,系统引入 MO 效应,可加速 RSI 释放铁离子,提高系统液相中 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的含量(方程 1、3、4),进一步提高被固化的硫元素含量。P3~P7 阶段,被固化的硫元素量分别为 45.1, 51.2, 58.9, 55.1 和 51.1 mg, 分别占进料总硫含量的 29.2%、33.1%、38.1%、35.6% 和 33.0%。提供 O₂ 除促发铁氧化化学反应外,还可激发 SOB 生物脱硫作用(方程 5~8)。P6 和 P7 阶段被固化于铁硫沉淀中的硫元素含量并没有 P5 阶段高,归因于 P6、P7 阶段 O₂ 剂量较高, SOB 活力提高,促使 SOB 能够与 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 竞争液相硫化物,降低流向铁硫沉淀的硫元素含量。O₂ 剂量较低时,生物作用下硫化物被转化成单质 S⁰, O₂ 剂量较高时,则会将硫化物转化成更高价的硫酸盐^[27]。从 P3~P7 阶段,因 SOB 作用生成的单质 S⁰ 分别占进料总硫的 26.94%、32.70%、37.24%、42.39% 和 30.07%。P7 阶段因 O₂ 剂量过高,导致液相硫化物被氧化成硫酸盐,生成的单质 S⁰ 比 P6 阶段少。



系统液态含硫化合物主要由硫化物(S²⁻、HS⁻ 和 H₂S)和溶解性硫酸盐组成(硫代硫酸盐由于其含量很少,忽略不计)。P1~P7 阶段,液相硫化物浓度分别占进料硫元素总量的 50.82%、34.81%、17.18%、13.02%、10.30%、7.25% 和 4.89%。因 RSI 投加释放大量 Fe²⁺ 和 Fe³⁺,促进铁硫化合物沉淀的生成,可有效降低液相硫化物(S²⁻、HS⁻ 和 H₂S)浓度。P2 阶段液相硫化物浓度较 P1 阶段减少 31.5%。P3~P7 阶段,MO 效应激发生物脱硫,进一步降低液相硫化物浓度,此效应随 O₂ 剂量升高而强化,P3~P7 阶段液相硫化物较 P1 阶段分别降低 66.2%、74.4%、79.7%、85.7% 和 90.4%。O₂ 既促发单质铁的化学氧化,又激发 SOB

生物脱硫,实现化学除硫和生物脱硫的耦合,有效控制液相硫化物浓度.因O₂剂量不同SOB的脱硫产物会生成S⁰或SO₄²⁻,P1~P6阶段,由于O₂剂量偏低,大部分硫化物被氧化成单质S⁰,反应器中的SO₄²⁻含量比较低,约5mg(占进料总硫的3.2%).P7阶段,液相SO₄²⁻含量显著比前6个阶段要高出很多,达23.97mg.原因是:①P7阶段O₂剂量过高,部分液相硫化物最终转化为SO₄²⁻;②P7阶段ORP已经超过-280mV(图3),当系统ORP超过-280mV时,SRB会受到一定的抑制作用,SO₄²⁻还原受阻^[28].

系统气态含硫化合物主要为沼气H₂S气体.反应器每天进料总硫量为154.69mg,P1~P7阶段,H₂S气体中硫元素含量分别为16.7,4.6,1.8,1.1,0.6,0.3和0.2mg,分别占进料总硫的10.82%、2.99%、1.18%、0.71%、0.36%、0.21%和0.14%.P2阶段投加RSI,沼气H₂S含量显著降低,与P1阶段相比,P2阶段流向沼气的硫元素含量减少72.5%,因为部分硫元素流向铁硫化合物沉淀,由液相释放到气相的H₂S量减少.P3~P7阶段,RSI与O₂共存,耦合化学除硫与微生物脱硫作用.MO效应可强化Fe²⁺和Fe³⁺的释放,促进铁硫化合物沉淀的生成,减少沼气H₂S浓度.此外,MO效应还可强化微生物脱硫作用,有益于将液相中的硫化物转化为单质S⁰和SO₄²⁻,液相硫化物浓度的降低可减少气态H₂S的释放,控制沼气H₂S浓度.

理论上,每天进入系统的硫元素总量等于硫元素以各形态离开系统的总量之和.但统计结果显示二者之间存在硫元素“流失”的现象,即各形态硫元素之和要略小于进料总硫含量(154.7mg/d),各阶段离开系统硫元素的量是144,143.5,139.1,143.6,148.8,147.2和150.0mg/d,分别占进料总硫的93.12%、92.76%、89.95%、92.84%、96.21%、95.19%和96.93%.造成硫元素“流失”现象的可能因素有:①释放到沼气中含硫化合物除H₂S外,还包含其他含硫化合物,如SO₂、二甲基硫、二硫化碳、硫醇等,但在硫元素平衡分析时,只考虑H₂S气体,所以造成硫元素“流失”现象;②在硫元素检测干化过程中,易挥发含硫化合物部分挥发,检测值偏小.

3 结论

3.1 低O₂剂量的MO效应,RSI因铁化学腐蚀作

用和单质铁还原性而利于厌氧系统pH值(6.8~7.2)和ORP值(-480~-300mV)的控制,有益于系统稳定性运行;高O₂剂量的MO效应,系统还原性氛围遭到破坏,ORP值升至-200~-230mV,不益于系统稳定性运行.

3.2 RSI可强化厌氧消化系统性能,COD去除率和甲烷产率较空白组分别提高0.50倍和0.41倍.低O₂剂量的MO效应,对厌氧消化并无不利影响,P3~P6阶段,COD去除率和甲烷产率分别是57.4%、56.3%、54.2%、55.5%、54.8%和306.00,300.59,298.54,298.90和301.13mL/gCOD;高O₂剂量的MO效应,系统还原性氛围被破坏,产甲烷活性受到抑制,COD去除率和甲烷产率显著减少.

3.3 MO效应可强化RSI释放Fe²⁺、Fe³⁺和SOB活性,促发化学除硫和生物脱硫的耦合,P3~P7阶段,沼气平均H₂S浓度分别为1173,732,354,113和102mg/m³,P6和P7阶段实现沼气原位深度脱硫(稳定在150mg/m³以下).

3.4 RSI与MO交互作用对系统三相(固、液、气)含硫化合物分布具有重要影响.P3~P7阶段,被固化的硫元素量分别占进料总硫含量的29.2%、33.1%、38.1%、35.6%和33.0%;液相硫化物浓度分别占进料硫元素总量的17.18%、13.02%、10.30%、7.25%和4.89%;H₂S气体中硫元素含量分别占进料总硫的1.18%、0.71%、0.36%、0.21%和0.14%.

参考文献:

- [1] 戴晓虎.我国城镇污泥处理处置现状及思考 [J].给水排水,2012,38(2):1~5.
Dai X H. Current situation and consideration of urban sludge treatment and disposal in China [J]. Water & Wastewater Engineering, 2012, 38(2):1~5.
- [2] Wei Y F, Yuan H R, Wachemo A C, et al. Anaerobic co-digestion of cattle manure and liquid fraction of digestate (LFD) pretreated corn stover: Pretreatment process optimization and evolution of microbial community structure [J]. Bioresource Technology, 2020,296:122282.
- [3] Li Y, Alaimo C P, Kim M, et al. Composition and Toxicity of Biogas Produced from Different Feedstocks in California [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53(19):11569~11579.
- [4] 苏良湖,张明珠,张龙江,等.水合氧化铁对污泥厌氧消化过程的硫化氢控制 [J].中国环境科学,2017,37(4):1349~1357.
Su L H, Zhang M Z, Zhang L J, et al. The removal of hydrogen sulphide by ferrihydrite during anaerobic digestion of sewage sludge [J]. China Environmental Science, 2017,37(4):1349~1357.
- [5] Meng J, Li J L, Li J Z, et al. Enhanced nitrogen removal from piggery

- wastewater with high NH_4^+ and low COD/TN ratio in a novel upflow microaerobic biofilm reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2018,249: 935–942.
- [6] Ying L Y, Long Y Y, Yao L H, et al. Sulfate reduction at micro-aerobic solid-liquid interface in landfill [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,667:545–551.
- [7] Zhou X J, Yin J G, Chen Y L, et al. Simultaneous removal of sulfur and iron by the seed precipitation of digestion solution for high-sulfur bauxite [J]. *Hydrometallurgy*, 2018,181:7–15.
- [8] 阮仁俊, 李运晴, 项经纬, 等. 废铁屑对剩余污泥厌氧消化特性的影响 [J]. *环境科学研究*, 2020,33(9):179–185.
- Ruan R J, Li Y Q, Xiang J W, et al. Influence of rusty scrap iron on the anaerobic digestion performance of waste-activated sludge [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020,33(9):179–185.
- [9] Chu L B, Yan S T, Xing X H, et al. Progress and perspectives of sludge ozonation as a powerful pretreatment method for minimization of excess sludge production [J]. *Water Research*, 2009,43(7):1811–1822.
- [10] Ramos I, Díaz I, Fdz-Polanco M. The role of the headspace in hydrogen sulfide removal during microaerobic digestion of sludge [J]. *Water Science Technology*, 2012,66:2258–2264.
- [11] Federation W E A A. Standard methods for the examination of water and wastewater [S].
- [12] Van der Zee F P, Villaverde S, García-Encina P A, et al. Sulphide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments [J]. *Bioresource Technology*, 2007,98:518–524.
- [13] Zhang C, Su H, Baeyens J, et al. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014,38:383–389.
- [14] Zhang Y B, Feng Y H, Yu Q L, et al. Enhanced high-solids anaerobic digestion of waste activated sludge by the addition of scrap iron [J]. *Bioresource Technology*, 2014,159:297–304.
- [15] 李蕾, 何琴, 马垚, 等. 厌氧消化过程稳定性与微生物群落的相关 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(11):3397–3404.
- Li L, He Q, Ma Y, et al. Investigation on the relationship between process stability and microbial community in anaerobic digestion [J]. *China Environmental Science*, 2016,36(11):3397–3404.
- [16] Yuan J T, Wang W, Zhu S L, et al. Comparison between the oxidation of iron in oxygen and in steam at 650–750°C [J]. *Corrosion Science*, 2013,75:309–317.
- [17] 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 Bioengineering*, 2005,92:810–819.
- [18] Rajagopal R, Daniel I M, Singh G. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia [J]. *Bioresource Technology*, 2013,143(17):632–641.
- [19] Watson T M, Coleman A J, Williams G, et al. The effect of oxygen partial pressure on the filiform corrosion of organic coated iron [J]. *Corrosion Science*, 2014,89:46–58.
- [20] Batstone D J, Puyol D, Flores-Alsina X, et al. Mathematical modelling of anaerobic digestion processes: applications and future needs [J]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2015,14:595–613.
- [21] Kwiecinska E, Tys J. Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014,34:491–500.
- [22] Zhang Y B, Jing Y W, Zhang J X, et al. Performance of a ZVI-UASB reactor for azo dye wastewater treatment [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2011,86:199–204.
- [23] Liu Y, Zhang Y, Quan X, et al. Applying an electric field in a built-in zero valent iron-anaerobic reactor for enhancement of sludge granulation [J]. *Water Research*, 2011,45:1258–1266.
- [24] Ramos I, Pérez R, Reinoso M, et al. Microaerobic digestion of sewage sludge on an industrial-pilot scale: The efficiency of biogas desulphurisation under different configurations and the impact of O_2 on the microbial communities [J]. *Bioresource Technology*, 2014,164: 338–346.
- [25] Krayzelova L, Bartacek J, Kolesarova N, et al. Microaeration for hydrogen sulfide removal in UASB reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2014,172:297–302.
- [26] Ruan R J, Cao J S, Li C, et al. Combining microaerobic desulphurization and rusty scrap iron addition during waste activated sludge digestion and the impact of O_2 on the microbial communities [J]. *Energies*, 2017,10(2):258.
- [27] Tripathia N, Singh R S, Hillsa C D. Microbial removal of sulphur from petroleum coke (petcoke) [J]. *Fule*, 2019,235:1501–1505.
- [28] Duangmanee T. Micro-aeration for hydrogen sulfide removal from biogas [D]. Iowa State: Iowa State University, 2009.

致谢: 本实验的现场剩余污泥采样工作由南京江宁经济开发区污水处理厂李俊科长协助完成, 本实验的现场厌氧种泥采样工作由洋河酒厂污水站王超科长协助完成, 在此表示感谢。

作者简介: 阮仁俊(1988-), 男, 安徽马鞍山人, 讲师, 博士, 主要从事固体废弃物处理与资源化利用。发表论文 7 篇。