



移动扫码阅读

于欣田, 曾薇. 碱-高铁酸钾预处理促进污泥-玉米秸秆共发酵产酸[J]. 能源环境保护, 2025, 39(2): 109-119.

YU Xintian, ZENG Wei. Alkaline-Potassium Ferrate Pretreatment Promoting Acid Production Through Co-Fermentation of Waste Activated Sludge and Corn Straw[J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(2): 109-119.

碱-高铁酸钾预处理促进污泥-玉米秸秆 共发酵产酸

于欣田, 曾薇*

(北京工业大学城镇污水深度处理与资源化利用技术国家工程实验室, 北京 100124)

摘要: 开发一种高效的技术从废弃活性污泥(WAS)中回收碳(C)和磷(P)对促进低碳经济发展和资源的回收至关重要。本研究旨在探究碱性环境下高铁酸钾(PF)对污泥(WAS)-玉米秸秆(CS)共发酵体系的影响, 利用实验室规模的序批式反应器探究了不同投加量(0、0.05、0.20、0.50 g/g VSS_{WAS} , VSS_{WAS} 为剩余污泥中的挥发性悬浮固体)的PF对共发酵体系增溶水解与短链脂肪酸(SCFAs)生成的影响。结果表明, PF预处理对污泥及玉米秸秆中有机物的溶出具有促进作用。预处理24 h后, PF投加量为0.50 g/g VSS_{WAS} 实验组的溶解性化学需氧量(SCOD)、可溶性多糖及可溶性蛋白含量相较于未投加组分别提高了11.90、9.41和4.75倍。SCFAs产量随PF投加量的增多而增加, 不同PF投加量实验组(0.05、0.20、0.50 g/g VSS_{WAS})的SCFAs最大积累量分别达到未投加组的1.47、1.92和2.21倍, 且易于微生物利用的乙酸占比增大。微生物群落分析表明, 实验组中Shannon指数下降, Firmicutes与Bacteroidota的丰度增加。*Macellibacteroides*、*Bacteroides*、*norank_f_Rikenellaceae*和*Clostridium*等产酸发酵菌是体系内主要的微生物群落。其中*Clostridium*作为铁还原菌还可被高浓度的Fe(III)选择性富集, 使丰度进一步提高。添加PF的发酵上清液具有较高的SCFAs含量及较低的磷(P)含量, 适合作为水厂补充碳源使用。此外, 在实验组中还观察到蓝铁矿的生成, 可进一步实现磷资源回收。投加0.20 g/g VSS_{WAS} 的PF时, SCFAs和P的回收潜力良好, 且经济效益最高, 为63.96元/ m^3 WAS。因此建议最佳PF投加量为0.20 g/g VSS_{WAS} , 为污泥及玉米秸秆的资源化利用提供参考。

关键词: 剩余污泥; 玉米秸秆; 厌氧发酵; 短链脂肪酸; 高铁酸钾; 磷回收

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2025)02-0109-11

Alkaline-Potassium Ferrate Pretreatment Promoting Acid Production Through Co-Fermentation of Waste Activated Sludge and Corn Straw

YU Xintian, ZENG Wei*

(National Engineering Laboratory for Advanced Municipal Wastewater Treatment and Reuse Technology,
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Waste activated sludge (WAS) is a valuable waste resource rich in organic matter and nutrients, presenting significant potential for recycling. The recovery of carbon (C) and phosphorus (P) from WAS contributes to achieving carbon neutrality goals and helps alleviate the global shortage of phosphorus resources, thereby promoting sustainable agriculture. This study aimed to assess the effect

收稿日期: 2024-06-29

修回日期: 2024-07-23

接受日期: 2024-07-26

DOI: 10.20078/j.eep.20240804

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52070004)

第一作者: 于欣田(2000—), 女, 北京人, 硕士研究生, 主要研究方向为剩余污泥资源化利用。E-mail: 13716669516@163.com

*通讯作者: 曾薇(1974—), 女, 黑龙江哈尔滨人, 教授, 主要研究方向为污水生物处理。E-mail: zengwei@bjut.edu.cn

of potassium ferrate (PF) on the co-fermentation system of waste activated sludge (WAS) and corn straw (CS) under alkaline conditions. Laboratory-scale sequencing batch reactors were used to investigate the impact of various PF dosages (0, 0.05, 0.20, 0.50 g/g VSS_{WAS}) on the enhanced solubilization, hydrolysis, and formation of short-chain fatty acids (SCFAs) in the co-fermentation system. The results demonstrated that PF pretreatment effectively disrupted the structure of WAS flocs and CS, facilitating the release of organic matter from WAS cells and extracellular polymeric substances (EPS), and promoting the release of polysaccharides from CS. This effect was more pronounced at higher PF dosages (≥ 0.20 g/g VSS_{WAS}). After a 24-hour pretreatment, the levels of soluble chemical oxygen demand (SCOD), soluble polysaccharides, and proteins in the 0.50 g/g VSS_{WAS} PF dosage group increased by 11.9, 9.41, and 4.75 times, respectively, compared to the non-dosage group. The maximum accumulation of SCFAs at various PF dosages (0, 0.05, 0.20, 0.50 g/g VSS_{WAS}) increased by 1.47, 1.92, and 2.21 times, respectively, compared to the non-dosage group, and the proportion of acetic acid, which is easily utilized by microorganisms, also increased. Microbial community analysis revealed a reduction in the Shannon index, with a notable enrichment of fermentation-related functional bacteria, including Firmicutes and Bacteroidota. Additionally, PF addition significantly enhanced the bioavailability of CS. At the genus level, acid-producing fermentative bacteria such as *Macellibacteroides*, *Bacteroides*, and *Clostridium*, known for utilizing polysaccharides like cellulose and hemicellulose, dominated the system, further boosting SCFAs production. *Clostridium*, an iron-reducing bacterium, can be selectively enriched at high concentrations of Fe(III), further enhancing its abundance. The fermentation supernatant from PF-treated sludge had a higher SCFAs content and lower phosphorus (P) content, making it a suitable carbon source supplement for wastewater treatment plants. Additionally, the formation of vivianite was observed in the experimental groups, facilitating P recovery. When PF was added at 0.20 g/g VSS_{WAS}, the recovery potential of SCFAs and P was optimal, and the economic benefit was the highest, reaching 63.96 CNY/m³ WAS. Therefore, a PF dosage of 0.20 g/g VSS_{WAS} is recommended, providing a valuable reference for the resource recovery and utilization of WAS and CS. This method demonstrates significant engineering application potential and economic benefits, offering a novel approach for waste resource utilization.

Keywords: Waste activated sludge; Corn straw; Anaerobic digestion; Short-chain fatty acids; Potassium ferrate; Phosphorus recovery

0 引 言

污水生物处理过程中会产生大量富含有机物的剩余污泥(WAS), 对其进行合理的回收利用可达到节能降碳的目的, 因此如何对剩余污泥进行资源化利用一直是研究人员关注的问题。厌氧发酵已被证实是实现剩余污泥稳定化与资源化利用的有效手段^[1], 可实现短链脂肪酸(SCFAs)、甲烷及其他资源的回收。其中, SCFAs 应用前景广泛, 不仅可用于生产聚羟基烷酸酯^[2]及生物能源^[3]等, 还可以作为脱氮除磷的补充碳源^[4]以降低处理成本。因此, 有必要进一步提高 SCFAs 的产量以更好地实现污泥资源化利用。

污泥中不合理的营养成分比例会影响污泥发酵效果, 特别是低碳氮比(C/N)^[5], 研究表明共发酵可提高 C/N 比从而促进 SCFAs 的积累。秸秆作为一种典型的富碳农业废弃物, 已被证实在共发酵产酸方面具有良好作用, 但其结构致密, 常需进行预处理, 如 ZHOU 等^[6]在添加碱预处理秸秆后 SCFAs 产量提高了 69%。此外, 受污泥自身细胞结构及胞外聚合物(EPS)的影响, 水解过程是产酸发酵的限速步骤。该过程常导致有机物利用缓慢, 处理效率差等问题, 从而影响 SCFAs 的产量。因此, 多采用物理^[7]、化学^[8]及联合预处理^[9-10]等手段加速污泥增溶和水解, 并提高秸秆的生物可利用性, 从而强化厌氧发酵性能。

高铁酸钾(PF)作为一种氧化性极强的绿色水处理剂,避免了化学预处理可能造成的环境问题。与常规铁盐相比,PF中的Fe(VI)具有极强的氧化性,除电子转移外,还可通过提高环境pH和生成活性氧($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2$ 和 $^1\text{O}_2$)对EPS和细胞结构进行破坏^[11],从而促进有机物的释放,在污泥厌氧发酵体系中发挥重要作用。PF还可以破坏秸秆结构,去除木质素,从而提高秸秆的生物可利用性^[12-13]。因此,PF在污泥秸秆共发酵体系中有巨大的应用潜力。然而,目前关于PF促进发酵的研究大多集中在单一污泥上,鲜有学者探究其在共发酵体系中的作用。

基于以上研究背景,本研究首次探究了PF预处理对剩余污泥-玉米秸秆厌氧共发酵体系的影响。研究了不同PF投加量下,反应体系有机物增溶、水解的变化及SCFAs的生成情况。此外,通过测定关键性水解酶活性及EPS结构的变化,结合高通量测序结果对功能微生物群落演替的分析,揭示PF对共发酵体系的作用机理。为了进一步实现污泥的资源化,还对发酵过程中及结束后的铁磷变化进行了监测并证实了蓝铁矿的形成。本研究将为污泥-玉米秸秆共发酵产酸及废弃物的资源化利用提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 化学试剂与实验材料基本性质

高铁酸钾(PF)(AR级)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。玉米秸秆(CS)取自北京郊外某农田。剩余污泥(WAS)取自实验室序批式活性污泥(SBR)工艺生物除磷系统,为减少批次试验间差异,将挥发性悬浮固体(VSS)浓度控制在10 g/L。WAS的污染物基本浓度特征为总悬浮固体(TSS)(11.27 ± 0.75)g/L, VSS 10.00 g/L, pH 7.22 ± 0.18 , SCOD(170.47 ± 16.28)mg/L, TCOD(14628.72 ± 265.65)mg/L, TP(255.65 ± 10.53)mg/L, 可溶性蛋白(10.61 ± 3.22)mg/L, 可溶性多糖(14.59 ± 4.59)mg/L。玉米秸秆于70℃烘干至恒重后破碎,于干燥处密封保存备用。为减小非活性成分的影响,采用挥发性固体(VS)代替秸秆的实际重量,即玉米秸秆的VS为(928.15 ± 9.65)mg/g TS。

1.2 实验设计与方法

1.2.1 PF预处理对污泥及玉米秸秆的影响

考虑到共发酵体系成分复杂,可能与PF发生一系列复杂的物理化学反应,为更好地判断PF对

污泥及玉米秸秆的作用效果,设置了4组对照实验作为预实验,并对反应1h后的上清液进行测定,具体设置见表1。SS_{pre}代表单纯的污泥发酵组、SSCS_{pre}代表污泥+玉米秸秆发酵组、PF_{pre}代表污泥+PF发酵组、PFCS_{pre}代表污泥+PF+玉米秸秆发酵组。

表1 污泥及玉米秸秆预处理的预实验设计

Table 1 Pre-experimental design for waste activated sludge and corn straw pretreatment

组别	pH	PF投加量/ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{VSS}_{\text{WAS}}$)	玉米秸秆投加量/ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{VSS}_{\text{WAS}}$)
SS _{pre}	10	0	0
SSCS _{pre}	10	0	0.5
PF _{pre}	10	0.20	0
PFCS _{pre}	10	0.20	0.5

1.2.2 PF对污泥-玉米秸秆共发酵系统的影响

以250 mL血清瓶作为序批式反应器,探究不同PF投加量对污泥-玉米秸秆共发酵的影响。根据之前的研究^[6, 14],当CS添加质量比例为1:2(VS_{CS}:VSS_{WAS})时,共发酵系统的产酸效果及经济成本达到最优,因此本实验玉米秸秆投加量选为0.5 g/g VSS_{WAS}。碱性条件可以维持PF的稳定^[15]。因此先将WAS的pH调节至10,后向3 L烧杯中加入2 500 mL WAS和13.47 g CS,以600 r/min转速搅拌5 min,使污泥和玉米秸秆充分混匀,为PF提供适宜环境。每个血清瓶中分别装入200 mL污泥-玉米秸秆混合物,投入不同剂量的PF(0、0.05、0.20和0.50 g/g VSS_{WAS})^[16-18],分别命名为PF0、PF005、PF02和PF05。加入PF后,混合物在室温下以400 r/min搅拌30 min,密封后放入气浴摇床,于180 r/min、(33±1)℃下反应8 d,过程中不再对pH进行调节,每24 h取样1次。每个实验均设定3个平行实验以保证数据准确。

1.3 分析方法

1.3.1 化学分析

对反应1h后SS_{pre}、SSCS_{pre}、PF_{pre}和PFCS_{pre}组的上清液进行测定以研究预处理对污泥和玉米秸秆的作用。为了探究PF投加量对共发酵体系的影响,在实验期间每天测定发酵上清液中的可溶性多糖、可溶性蛋白、可溶性正磷酸盐(SP)、NH₄⁺及SCOD含量,并在反应的第1天测定关键性水解酶活性,提取发酵初始及结束时的EPS进行结构分析。为更好地探究厌氧发酵过程中

Fe 和 P 的变化情况,将 1 mL 污泥与 1 mL 3 mol/L HCl 混匀,静置 24 h 后取上清液,以检测沉淀中的 Fe 和 P(释放出的总铁及 P 分别用 TFe 和 TPO_4^{3-} 表示)。污泥样品以 6 000 r/min 离心 10 min,随后用孔径为 0.45 μm 的硝酸纤维素膜过滤,取上清液用于测样分析。根据标准方法测定 SCOD、 NH_4^+ 、P 和 Fe。使用 Lowry 法蛋白试剂盒测定可溶性蛋白,以葡萄糖为标准,通过蒽酮硫酸法测量可溶性多糖。使用配有 DB-FFAP 色谱柱(123-3232)和火焰离子化检测器的气相色谱(Agilent GC8890, USA)对 SCFAs 进行检测。蛋白酶与 α -葡萄糖苷酶根据之前的报道进行检测^[19]。EPS 提取依据 MU 等^[20]的研究进行。

1.3.2 微生物分析

提取污泥样品 DNA 进行高通量测序。使用细菌通用引物 338F(5'-ACTCCTACGGGAGGCA-GCAG-3')和 806R(5'-GGACTACHVGGGTWTC-TAAT-3')对细菌 16S rRNA 的 V3~V4 区域进行聚合酶链式反应(PCR)扩增以分析微生物群落及丰度,通过 2% 的琼脂糖凝胶电泳对扩增产物进行检测。纯化的 PCR 产物在 Illumina MiSeq 平台(Meiji Biomedical Technology Co., Ltd., 中国)进行分析。

2 结果与讨论

2.1 不同剂量 PF 对产酸发酵的影响

2.1.1 预实验中 PF 预处理对污泥及玉米秸秆的影响

如图 1 所示,与 SS_{pre} 组相比,加入 PF 后,污泥中的可溶性蛋白释放量提高了 792.24 mg/L,可

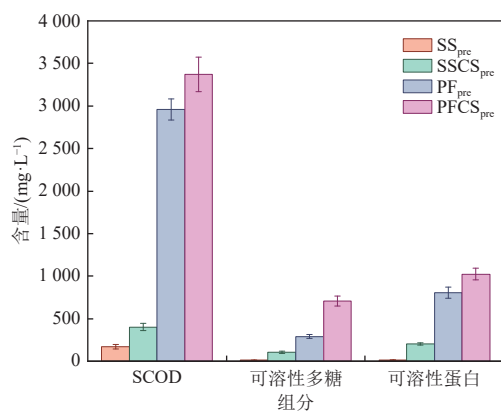


图 1 预实验中 PF 预处理对 SCOD、可溶性多糖和可溶性蛋白的影响

Fig. 1 Effect of PF pretreatment on SCOD, soluble polysaccharides and soluble protein in pretreatment experiments

溶性多糖含量提高了 279.90 mg/L。对共发酵体系而言,与 SSCS_{pre} 组相比, PFCS_{pre} 组中的可溶性蛋白和可溶性多糖含量分别提高了 823.10 mg/L 和 600.91 mg/L。以上结果表明 PF 的投加对纯污泥体系和共发酵系统中有机物的释放均有积极影响。与纯污泥发酵体系相比,共发酵体系中可溶性多糖含量显著增加,这可归结于 Fe(VI) 水解所产生的碱性环境及活性氧成分破坏了玉米秸秆的结构,使半纤维素、纤维素和木质素得到释放。

2.1.2 不同剂量 PF 预处理对共发酵体系增溶及水解的影响

SCOD 可用于表征厌氧发酵过程中有机物的溶出情况。如图 2(a)所示,PF 的投加显著提高了 SCOD 的含量,且随着投加量的增多呈现明显的上升趋势。在反应 1 d 后,PF05 组释放出 7 787.50 mg/L 的 SCOD,是 PF0 组的 11.90 倍。这表明 PF 预处理可以促进不溶性有机物向可溶性有机物转化,从而提高 SCOD 含量。这可能是 PF 中 Fe(VI) 的强氧化性与其水解所带来的碱性增强共同作用,破坏了细胞的 EPS 结构并使其裂解死亡,从而释放出大量有机物。与此同时,共发酵体系中的玉米秸秆所含的半纤维素、纤维素、木质素结构也被破坏,进一步提高了 SCOD 的产量。

预处理后共发酵体系释放出大量 SCOD,为了更好地解释增溶及水解情况,测定了上清液中的可溶性蛋白及可溶性多糖含量。结果表明可溶性蛋白及可溶性多糖的含量与 PF 投加量同样呈正相关(图 2(b)(c)),在较高剂量的组别(PF02、PF05)中,预处理后的可溶性蛋白是 PF0 组的 3.67 倍和 5.89 倍,而低剂量投加组(PF005)仅是 PF0 组的 1.36 倍,表明低剂量 PF 对污泥细胞及 EPS 的破坏作用较小,蛋白难以有效溶出。相较于可溶性蛋白,不同组别下的可溶性多糖差异较小,随着 PF 投加量的增加,可溶性多糖分别为 PF0 组的 1.90、3.12 和 4.29 倍,推测原因是玉米秸秆易被 PF 破坏,仅需低剂量投加便可促进多糖释放,从而减小不同投加量所带来的差异。

在 PF05 组中,可溶性多糖及可溶性蛋白在发酵开始的 1 d 内呈现稳定的上升趋势,而其他组均开始下降。推测其原因可能有两点,一是 PF05 组投药量大,作用时间长,污泥生物细胞及玉米秸秆结构被持续破坏,从而释放出更多的可溶性蛋白及可溶性多糖。二是 PF 的过量加入,大量 Fe(VI) 迅速水解,产生了大量活性氧基团,极强的氧化作

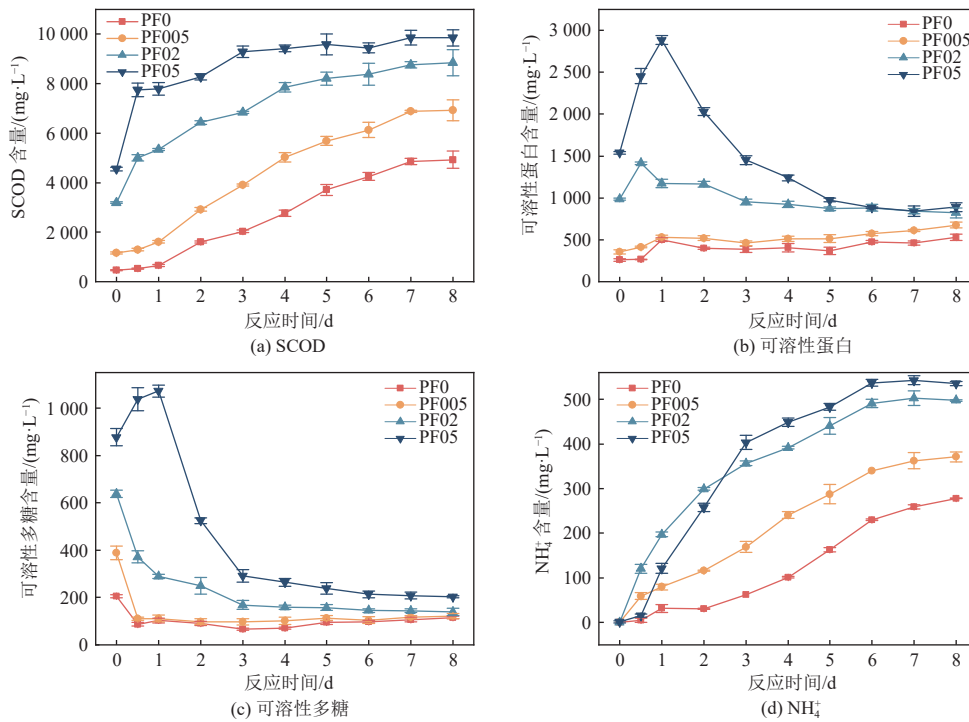


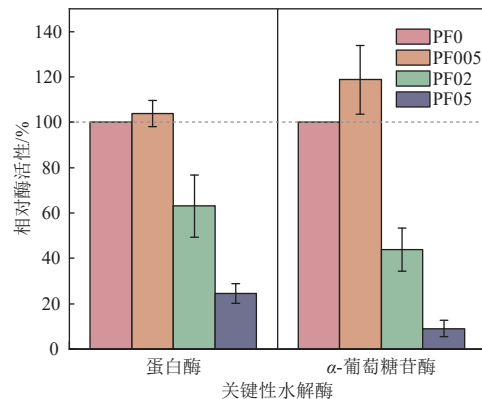
图 2 不同剂量 PF 对厌氧消化过程中 SCOD、可溶性蛋白、可溶性多糖和 NH_4^+ 变化的影响

Fig. 2 Effects of different PF dosages on the changes of SCOD, soluble protein, soluble polysaccharides, and NH_4^+ during anaerobic digestion

用和 pH 的急剧升高对共发酵体系造成了一定冲击,导致初始 1 d 内微生物活性被抑制而减缓了对可溶性蛋白及可溶性多糖的利用,因此整个发酵过程呈现滞后性。 NH_4^+ 变化也印证了这点(图 2(d)),上清液中的 NH_4^+ 主要来自蛋白的分解,其变化规律与可溶性蛋白的变化相对应,即在发酵的初始阶段,PF05 组中微生物因活性受到抑制而对可溶性蛋白的利用落后于其他实验组,对应的 NH_4^+ 含量较低。

水解过程是厌氧发酵的限速步骤,因此本实验对厌氧发酵 1 d 的关键性水解酶进行了检测,并将 PF0 组中的水解酶活性设置为 100%。如图 3 所示,仅 PF005 组蛋白酶及 α -葡萄糖苷酶活性有所上升,而随着 PF 投加量的进一步增大,2 种酶活性均呈现出明显的下降趋势。WANG 等^[21] 的研究发现,当 PF 投加量小于 0.20 g/g VSS_{WAS} 时,蛋白酶及 α -葡萄糖苷酶活性上升,但当投加量达到 0.40 g/g VSS_{WAS} 时,2 种酶活性分别降至 76% 和 20%。其认为低剂量 PF 可以提高酶活性,但高剂量 PF 反应残留的大量 Fe(III) 及 pH 升高则会抑制酶的活性。本实验为了提高 PF 的作用效果,在预处理阶段提供碱性环境,从而导致 Fe(VI) 水解所产生的 pH 变化更加剧烈,较强的碱性环境与

其反应后生成的 Fe(III) 共同作用,使酶活性显著下降。因此投加低剂量 PF 主要通过提高微生物关键性水解酶的活性促进污泥水解,而高剂量 PF 预处理的作用效果则归因于其强氧化性与高 pH 所带来的化学作用共同促进了污泥的增溶。



注: PF0 组蛋白酶和 α -葡萄糖苷酶的相对活性为 100%。

图 3 预处理 24 h 后蛋白酶和 α -葡萄糖苷酶的相对活性
Fig. 3 Comparison of the relative activities of protease and α -glucosidase after 24 h of pretreatment

2.1.3 不同剂量 PF 预处理对 EPS 的影响

已有研究表明,PF 预处理可破坏 EPS 的紧密结构并改变其有机物分布情况,从而提高微生物的利用效率^[16],因此分别在发酵开始和结束时检

测 EPS 中的 SCOD、可溶性蛋白和可溶性多糖,以指示 PF 预处理及厌氧发酵对可溶性有机物的影响。由图 4(a)可知,在反应的第 0 天,随着 PF 剂量从 0 增加到 0.50 g/g VSS_{WAS},可溶性胞外聚合物(S-EPS)与总 EPS 中的 SCOD 均有所增加。然而松散结合的胞外聚合物(LB-EPS)与紧密结合的胞外聚合物(TB-EPS)中的 SCOD 在不同组别中有明显差异。相较于 PF0 组,其在 PF005 组中无明显变化,但 PF02 和 PF05 组中的 SCOD 在 LB-EPS 层分别提高了 895.25 mg/L 和 963.25 mg/L,对应的 TB-EPS 层中的 SCOD 则分别减少了 346.00 mg/L 和 587.00 mg/L。在可溶性多糖与可溶性蛋

白中也观察到了相同的现象。分析其原因是 PF 中强氧化性的 Fe(VI)破坏了污泥絮体结构,促使细胞内和 TB-EPS 中的有机物释放,向外扩散到 LB-EPS 层^[22]或 S-EPS 层^[23],更易于微生物分解利用,从而大大提高污泥的发酵性能。EPS 的变化也进一步证实低剂量 PF 预处理的增溶效果并不十分显著,而高剂量的 PF 则可通过化学反应,显著提高污泥增溶及水解速率。

在厌氧发酵 8 d 后, S-EPS 层中的 SCOD 显著增加,且随着 PF 投加量的增多呈现上升趋势;而 EPS 中的可溶性蛋白及可溶性多糖含量并未出现显著差异。这表明在污泥发酵后 PF 投加量对 EPS 分泌的影响较小。这可能是由于污泥细胞内及 EPS 中的有机物(可溶性多糖及可溶性蛋白)已经基本释放并被微生物利用以生成 SCFAs。此外,相较于第 0 天,发酵结束后 LB-EPS 及 TB-EPS 中的有机物含量也显著减少,这进一步说明微生物已经将 EPS 中的有机物消耗利用。

2.1.4 不同剂量 PF 预处理对 SCFAs 生成的影响

不同剂量的 PF 预处理对 SCFAs 产量的影响如图 5(a)所示。当投加量为 0.05、0.20 和 0.50 g/g VSS_{WAS} 时, SCFAs 最大产量分别达到了 PF0 组的 1.47、1.92 和 2.21 倍,有显著提高。PF02 组与 PF05 组均在厌氧发酵的第 7 天达到峰值(6 279.40 mg/L 和 7 343.28 mg/L),而 PF0 与 PF005 组在发酵 8 d 后仍呈现出上升趋势(3 327.16 mg/L 和 4 884.24 mg/L),表明投加较高剂量的 PF 可以有效缩短厌氧发酵所需的时间。该现象可能也与不同浓度 PF 对厌氧发酵的促进机理不同有关,高浓度 PF 带来了大量的 Fe(VI),可通过电子转移、pH 升高和生成活性氧显著促进不溶性有机物向可溶性有机物的转化,而低剂量 PF 虽然在一定程度上提高了关键性水解酶的活性,但仍不能完全解除污泥水解作为限速步骤对厌氧发酵的抑制。尽管 PF05 组在发酵过程中达到了最大 SCFAs 积累量,但在发酵开始的 1 d 内产量与 PF0 相比差异并不明显,直到 1 d 后 SCFAs 积累量才开始急剧升高,这与 2.1.2 节的结果一致。这表明当 PF 投加过量时,微生物需要较长时间以适应环境剧烈变化所带来的冲击,从而在一定程度上影响了污泥发酵的进行。

图 5(b)是厌氧发酵第 7 天不同组别中的 SCFAs 占比情况,乙酸和丙酸是 SCFAs 的主要成分,在 4 个组别中均占 50% 以上。在投加高剂量 PF 的

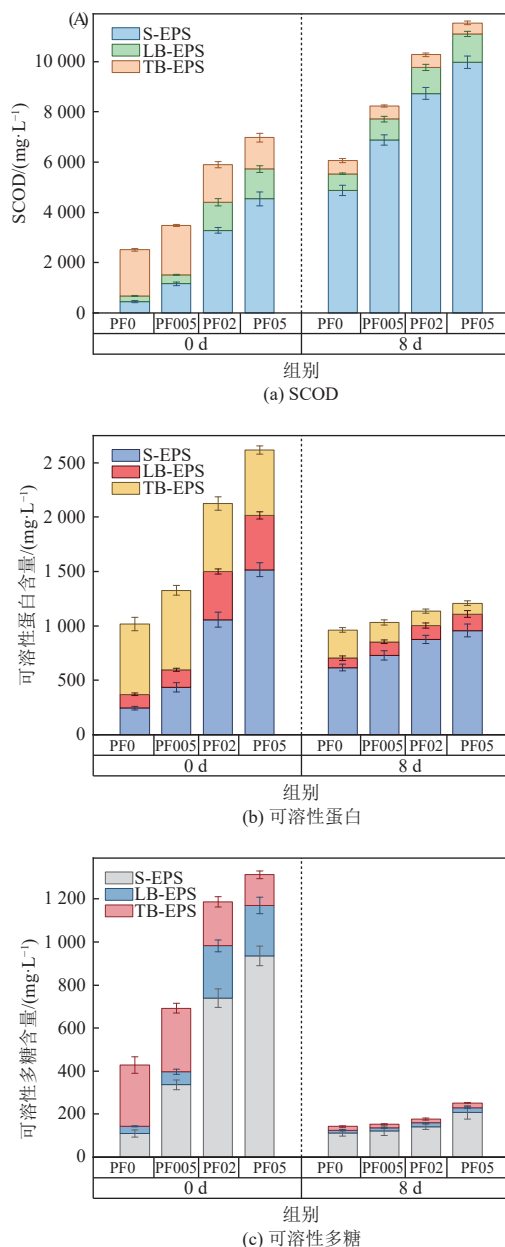


图 4 第 0 天和第 8 天 EPS 的变化

Fig. 4 Variation in EPS on 0 d and 8 d

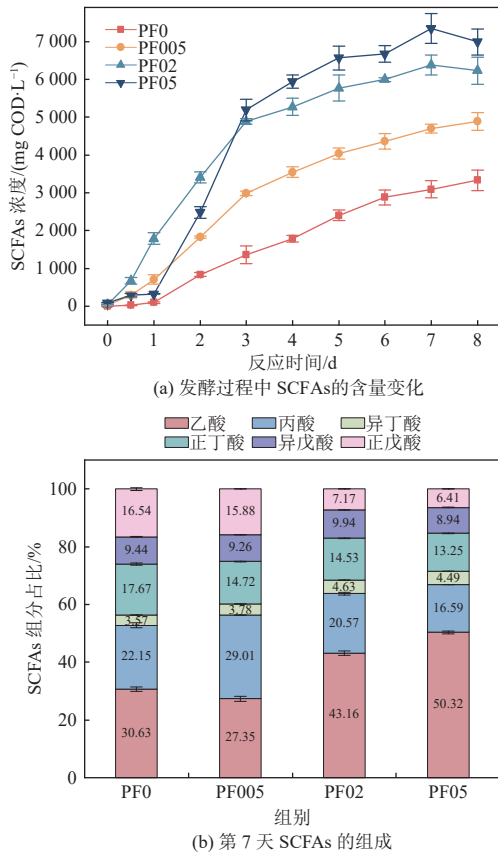


图 5 发酵过程中 SCFAs 的含量变化及第 7 天 SCFAs 的组成

Fig. 5 Variation in the concentration of SCFAs and the percentage of individual SCFAs on 7 d

组别中,乙酸占比大幅增加而丙酸占比下降。之前的研究表明^[24],乙酸相较于丙酸作为碳源,具有更高的反硝化速率。因此投加 PF 得到的富含乙酸的发酵液可有效充当实际污水处理中反硝化过程所需的碳源。尽管投加高剂量的 PF 更有利于 SCFAs 的积累,但考虑 PF 自身成本及 PF05 组的 SCFAs 积累量仅比 PF02 组提高了 17%,因此认为 PF 投加量为 0.20 g/g VSS_{WAS} 更适宜实际应用。

2.2 体系内 Fe 和 P 的变化

2.2.1 不同剂量 PF 对 Fe 和 P 的影响

已有研究表明,投加铁源可以捕获厌氧发酵过程中释放出的 P,并生成蓝铁矿等具有经济价值的铁磷化合物^[25-26],因此,探究发酵过程中 Fe、P 的变化情况将有助于进一步实现磷资源的回收。PF 中的 Fe(VI)在水解后会变为 Fe(III),并在后续厌氧过程中被逐步还原。如图 6 所示,在厌氧发酵过程中,PF005 组与 PF02 组仅需 3 d,铁还原率便达到 90% 以上,PF05 组在发酵 5 d 后才达到 90%,出现了一定的滞后性。推测这一现象与

两个原因有关,一是 PF05 组中铁离子含量较高,需要还原更多的 Fe(II)才能达到相同的还原率,二是过量 PF 的强氧化性及其导致的高 pH 对相关微生物(如铁还原菌等)的代谢产生了抑制。

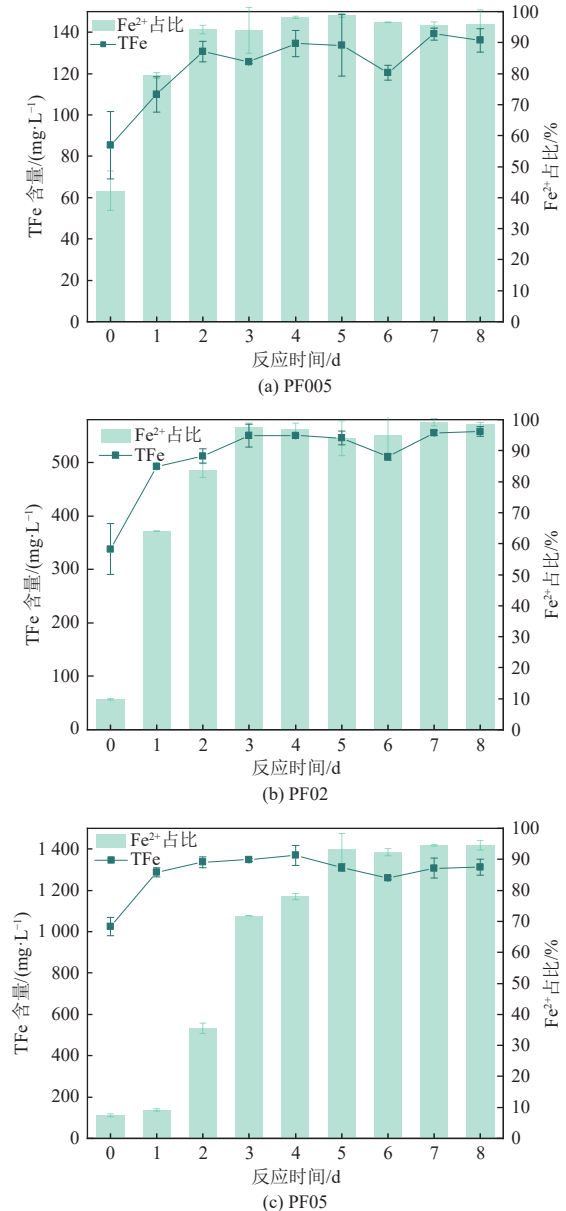


图 6 发酵过程中 Fe 的变化

Fig. 6 Changes of Fe during fermentation

从 P 的变化可以看出(图 7),随着投加量的增加,TP₀₄³⁻含量随之上升,这表明 PF 的投加可促进污泥中磷的释放。当 PF 投加量大于 0.20 g/g VSS_{WAS} 时,几乎所有磷转化为 PO₄³⁻(在 PF02 与 PF05 组中分别占到 TP 的 97.7% 和 99.8%)。然而随着 PF 投加量的提高,大量铁离子与 PO₄³⁻ 反应生成沉淀,使得上清液中的 SP 占比大幅下降,在 PF02 组中仅占 TPO₄³⁻ 的 6.99% ± 0.82%,PF05 组几

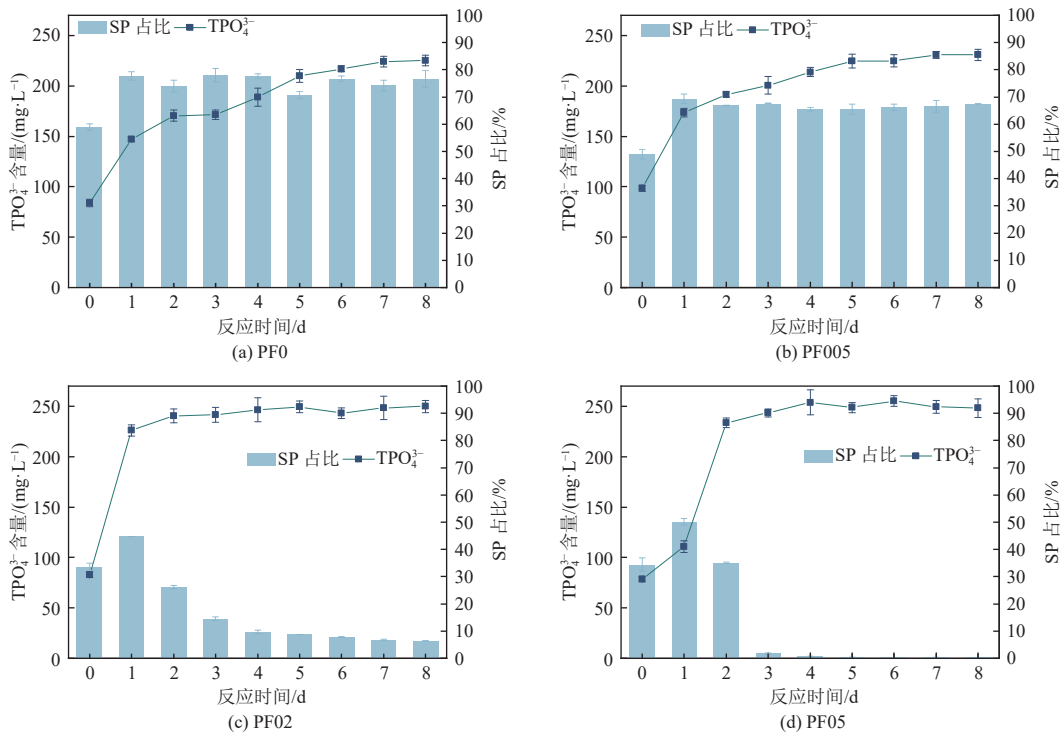


图 7 发酵过程中 P 的变化

Fig. 7 Changes of P during fermentation

乎检测不到 SP, 较低的磷含量将更有利于发酵液作为水厂的补充碳源被资源化利用。

2.2.2 污泥中的蓝铁矿的形成

为了进一步探究铁磷共沉淀物的组成情况, 对厌氧发酵 8 d 后的剩余污泥进行了 X 射线衍射分析(XRD)。从图 8 可以看出, 投加 PF 的组中均有蓝铁矿晶体的生成, 但 PF005 组中的蓝铁矿特征峰非常微弱, 且在 15°~25°的范围内, 明显出现了无定型物质峰。在 PF02 与 PF05 组中, 蓝铁矿特征峰明显, 且无定形峰较小, 表明投加较多的 PF 导致的高铁含量将更有利于蓝铁矿晶体的形成, 更易于污泥中蓝铁矿的回收。蓝铁矿作为一种具有较高经济效益的磷矿, 已被证实可通过磁

选从污泥中分离, 回收率大约为 80%^[27]。因此, 投加 PF 促进污泥-玉米秸秆共发酵产酸后, 还可从剩余污泥中回收磷资源, 实现污泥的进一步资源化利用。

2.3 微生物分析

由图 9(a) 的 Shannon 指数曲线可以看出, 当所测序列数超过 6 000 时, 曲线趋于平缓, 表明本研究测的序列文库规模足以表征整个细菌群落。随着 PF 投加量的增多, Shannon 指数下降, 说明 PF 预处理降低了微生物群落的多样性, 这可能是铁离子对微生物的毒害作用及功能微生物的富集所共同导致的。为了研究不同组别间微生物群落结构的差异, 进行了主成分分析(PCA)(图 9(b))。可以看出, 4 个体系可被明显地分为 3 组, 表明 PF 投加与否与投加量的多少均会对微生物群落结构造成影响, 也再次证明了不同剂量的 PF 对 SCFAs 的促进机理不同。

图 10 是微生物在门和属水平上的分布情况。在门水平上可以看出(图 10(a)), 绝大多数细菌属于 Firmicutes, Bacteroidota 和 Proteobacteria, 均为传统 WAS 厌氧消化过程中的优势微生物, 在水解酸化阶段发挥关键作用。Proteobacteria 虽然可以促进复杂有机物的降解, 但也会消耗 SCFAs。随着 PF 投加量的增多, Proteobacteria 逐

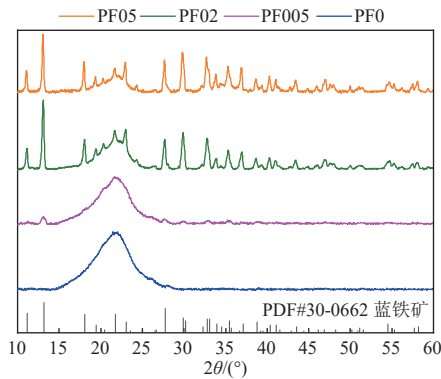


图 8 发酵结束后剩余污泥的 XRD 分析

Fig. 8 XRD characterization of WAS after fermentation

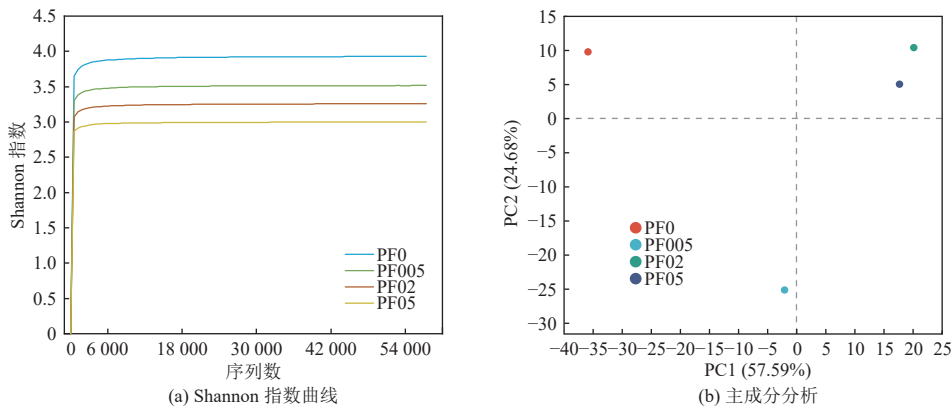


图9 Shannon多样性的稀疏曲线和主成分分析

Fig. 9 Rarefaction curves of Shannon diversity index and principal component analysis

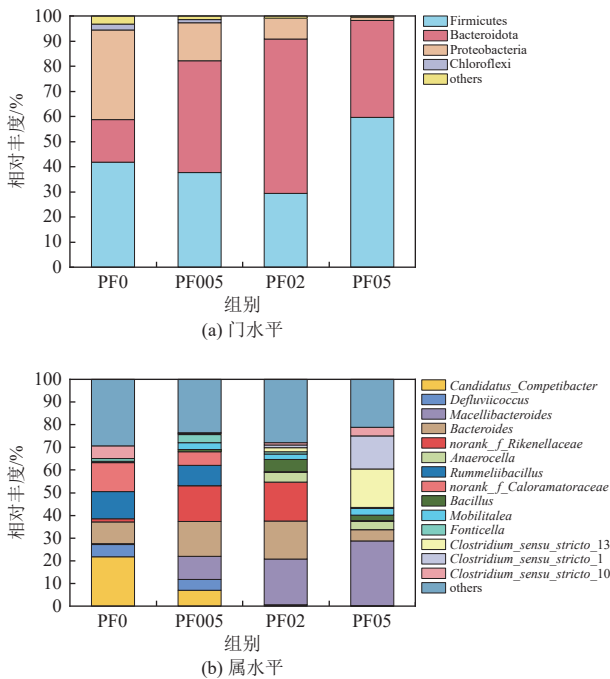


图10 四个样品在门水平和属水平上的微生物群落分布

Fig. 10 Phylum level and genus level distribution of bacterial population of the four samples

渐被淘汰, Firmicutes 与 Bacteroidota 逐渐占据优势地位, 因此实现了 SCFAs 的高效积累。其中 PF05 组中 Firmicutes 的占比大幅度增加, 可归因于过量的铁离子对大部分微生物产生了毒害作用, 而 Firmicutes 对铁离子有较好的适应能力而实现了高度富集。

在属水平上对各微生物群落结构进行了进一步分析(图 10(b))。结果表明, PF005、PF02、PF05 组消耗 SCFAs 的聚糖菌 *Candidatus_Competibacter* 和 *Defluviococcus* 的丰度随 PF 投加量的增加呈下降趋势, 从 PF0 组的 27.24% 逐渐下降至 11.69%, 0.60% 和 0.16%。产酸菌则被高度富集,

尤其是 *Macellibacteroides*, 该类菌为一种典型发酵菌可利用单糖和双糖作为电子供体生成乳酸、乙酸、丁酸和异丁酸^[28], 其丰度从 PF0 组的 0.38% 逐渐增加至 10.35%, 20.11% 和 28.62%。此外, 系统中还包括其他发酵产酸菌, 比如 *Bacteroides* 和 *Clostridium*, 同样可利用多糖(半纤维素、纤维素等)作为碳源, 以生成乙酸、丙酸、丁酸等^[13]。*Clostridium* 不仅是关键的产酸微生物, 还是典型的铁还原菌, 可通过电子传递实现 Fe(III) 还原, 在过量 Fe(III) 存在的情况下可能会被选择性富集, 导致其丰度进一步提高。此外, 系统中还存在可将碳水化合物及蛋白发酵为有机酸的 *norank_f_Rikenellaceae*^[29], 在 PF0、PF005、PF02、PF05 组中的丰度分别为 1.48%、15.81%、17.07% 和 0.12%。上述结果表明, 添加 PF 后微生物群落结构发生了显著变化, 产酸发酵菌占比明显增高, 而消耗者减少, 这进一步证明了 PF 预处理可有效促进污泥-玉米秸秆共发酵, 实现 SCFAs 高效回收这一结论。

2.4 经济效益分析

PANG 等研究表明^[30], 综合考虑污泥减量效果及碳源回收性能, 添加 0.25 g/g TSS_{WAS} 的 PF 可为水厂带来 992.68~995.61 元/t TSS_{WAS} 的经济收益。与常规共发酵系统相比, 本研究额外添加了高铁酸钾作为预处理试剂, 以 VSS_{WAS} 浓度 10.00 g/L, TP 浓度 250.00 mg/L 进行经济成本估算(表 2)。

将 1 L 污泥的 pH 调节到 10 大约需要 4 mL 1 mol/L NaOH 溶液, 因此每立方米 WAS 大约需要 0.16 kg NaOH。NaOH 市场价约为 2 100 元/t, 每立方米污泥大约需要 0.34 元 NaOH。工业级高铁酸钾(纯度 90%)的价格为 12 000 元/t。因此, 随着 PF 投加量的增加(0、0.05、0.20、0.50 g/g

表 2 经济成本分析
Table 2 Economic cost analysis

PF投加量/ ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{VSS}_{\text{WAS}}$)	NaOH成本/ ($\text{元}\cdot\text{m}^{-3}\text{WAS}$)	PF投加成本/ ($\text{元}\cdot\text{m}^{-3}\text{WAS}$)	SCFAs		蓝铁矿经济收益		最终核算/ ($\text{元}\cdot\text{m}^{-3}\text{WAS}$)
			产量/($\text{mg COD}\cdot\text{L}^{-1}$)	收益/($\text{元}\cdot\text{m}^{-3}\text{WAS}$)	P回收率/%	收益/($\text{元}\cdot\text{m}^{-3}\text{WAS}$)	
0		0	3 300	14.60	0	0	14.26
0.05	0.34	6.66	4 800	21.23	0	0	14.23
0.20		26.64	6 200	27.42	40	63.52	63.96
0.50		66.60	7 300	32.29	50	79.41	44.76

VSS_{WAS}), 每立方米污泥所需的化学试剂成本分别为 0.34、7.00、26.98 和 66.94 元。

厌氧发酵后, 每立方米 WAS 脱水后可产生约 900 L 发酵液, 发酵液中的 SCFAs 含量按其峰值进行计算。纯度 60% 的乙酸钠市场价约为 2 300 元/t, 在仅回收 SCFAs 的情况下, 除 PF 投加量 0.50 g/g VSS_{WAS} 外, 其他条件下回收 SCFAs 的收益均可覆盖预处理所需的化学成本, 且受到 PF 自身成本影响, 不投加或仅投加 0.05 g/g VSS_{WAS} 的经济效益最高。

考虑到低剂量(0、0.05 g/g VSS_{WAS})投加下, 体系中大部分 P 均为 SP, 难以回收且可能对水厂造成额外负荷, 因此投加更多 PF(0.20 g/g VSS_{WAS} 、0.50 g/g VSS_{WAS})以生成具有高经济价值的蓝铁矿更具优势。WIJDEVELD 等^[27]研究表明, 通过磁选可以以蓝铁矿的形式回收 60%~64% 的 P, 且能耗仅为 0.5~1.0 ($\text{kW}\cdot\text{h}$)/ m^3 。考虑到蓝铁矿含量与系统中的 Fe 含量呈正比, 在投加 0.20 g/g VSS_{WAS} 和 0.50 g/g VSS_{WAS} 的条件下, 回收率分别按 40% 和 50% 进行计算。蓝铁矿的回收价格约为 78.54 元/kg, 即通过回收蓝铁矿可额外带来 63.52 元/ m^3 WAS 和 79.41 元/ m^3 WAS 的经济收益, 且当 PF 投加 0.20 g/g VSS_{WAS} 时总经济收益最高, 为 63.96 元/ m^3 WAS。因此, 通过投加高铁酸钾促进共发酵系统发酵产酸并生成蓝铁矿进行回收, 具有良好的经济效益和广阔的应用前景。

3 结 论

首次探究了碱性环境下不同投加量的 PF 预处理对污泥-玉米秸秆共发酵系统产酸的影响及作用机理。较高剂量的 PF 投加可以通过 Fe(VI) 提高环境 pH, 并生成活性氧, 从而促进胞内与 TB-EPS 层有机物的释放。此外, PF 的投加还可以破坏玉米秸秆结构, 使更多的有机物质被释放出来。反应后的 Fe(VI) 可转化为 Fe(III), 通过电子

传递促进系统的发酵过程。PF 显著提高了共发酵体系的水解速率, 加速了发酵反应的进行, 从而有效促进了 SCFAs 的产生和高效积累。此外, 通过投加 PF 引入铁离子还可降低发酵液中的 P 含量, 并形成蓝铁矿。微生物群落分析表明, PF 预处理可选择性富集产酸发酵功能菌及铁还原菌, 保障了 SCFAs 的高产量及蓝铁矿的生成。综合考虑处理成本及处理效果, 建议实际应用中 PF 的最佳投加量为 0.20 g/g VSS_{WAS} , 以实现磷回收与污泥资源化利用。

参考文献 (References):

- [1] APPELS L, BAEYENS J, DEGRÈVE J, et al. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, 34(6): 755-781.
- [2] JIANG Yamin, CHEN Yinguang, ZHENG Xiong. 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.
- [3] LIU Wenzong, HUANG S C, ZHOU Aijuan, et al. Hydrogen generation in microbial electrolysis cell feeding with fermentation liquid of waste activated sludge[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(18): 13859-13864.
- [4] LIU Wen, YANG Huan, YE Jiongjiong, et al. Short-chain fatty acids recovery from sewage sludge via acidogenic fermentation as a carbon source for denitrification: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 311: 123446.
- [5] ESPOSITO G, FRUNZO L, GIORDANO A, et al. Anaerobic co-digestion of organic wastes[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2012, 11(4): 325-341.
- [6] ZHOU Aijuan, GUO Zechong, YANG Chunxue, et al. Volatile fatty acids productivity by anaerobic co-digesting waste activated sludge and corn straw: Effect of feedstock proportion[J]. *Journal of Biotechnology*, 2013, 168(2): 234-239.
- [7] XIANG Zhuangzhuang, HUANG Xiao, CHEN Hanfeng, et al. Insights into thermal hydrolysis pretreatment tempera-

- ture for enhancing volatile fatty acids production from sludge fermentation: Performance and mechanism[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 379: 129032.
- [8] LIU Xuran, YANG Xianli, YANG Jingnan, et al. Zero valent iron catalyzing sulfite improves the quality and quantity of short-chain fatty acids from anaerobic fermentation of sewage sludge[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 316: 123784.
- [9] WANG Xiaomin, WANG Yufen, TIAN Lixin, et al. Heat-assisted potassium ferrate pretreatment enhancing short-chain fatty acids production from waste activated sludge: Performance and mechanisms[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 380: 134989.
- [10] KAVITHA S, RAJESH BANU J, SUBITHA G, et al. Impact of thermo-chemo-sonic pretreatment in solubilizing waste activated sludge for biogas production: Energetic analysis and economic assessment[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 219: 479-486.
- [11] WANG Yufen, WANG Xiaomin, WANG Dongbo, et al. Ferrate pretreatment-anaerobic fermentation enhances medium-chain fatty acids production from waste activated sludge: Performance and mechanisms[J]. *Water Research*, 2023, 229: 119457.
- [12] WANG Jing, CUI Han, XIE Guojun, et al. Co-treatment of potassium ferrate and peroxymonosulfate enhances the decomposition of the cotton straw and cow manure mixture[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 724: 138321.
- [13] WANG Jing, FENG Kun, LOU Yu, et al. The synergistic effect of potassium ferrate and peroxymonosulfate application on biogas production and shaping microbial community during anaerobic co-digestion of a cow manure-cotton straw mixture[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 333: 125166.
- [14] 郭泽冲. 剩余污泥与玉米秸秆的共发酵产酸性能及其数学模型研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012: 21-28.
GUO Zechong. Study of anaerobic acidification performance and kinetic model during co-fermentation of waste activated sludge with corn straw[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012: 21-28.
- [15] YATES B J, ZBORIL R, SHARMA V K. Engineering aspects of ferrate in water and wastewater treatment—A review[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2014, 49(14): 1603-1614.
- [16] LI Lin, HE Junguo, WANG Mengfei, et al. Efficient volatile fatty acids production from waste activated sludge after ferrate pretreatment with alkaline environment and the responding microbial community shift[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(12): 16819-16827.
- [17] ZOU Simin, RUAN Yannan, LIU Hongbo, et al. pH regulated potassium ferrate oxidation promotes acetic acid yield and phosphorous recovery rate from waste activated sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 362: 127816.
- [18] HE Zhangwei, LIU Wenzong, GAO Qin, 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.
- [19] LIU Kun, CHEN Yinguang, XIAO Naidong, et al. Effect of humic acids with different characteristics on fermentative short-chain fatty acids production from waste activated sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(8): 4929-4936.
- [20] MU Hui, ZHENG Xiong, CHEN Yinguang, et al. Response of anaerobic granular sludge to a shock load of zinc oxide nanoparticles during biological wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(11): 5997-6003.
- [21] WANG Ling, LIU Chang, FAN Xing, et al. The dual role of potassium ferrate in promoting primary sludge hydrolysis and acidogenesis in anaerobic fermentation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 147023.
- [22] ZHOU Aijuan, YANG Chunxue, KONG Fanying, et al. Improving the short-chain fatty acids production of waste activated sludge stimulated by a bi-frequency ultrasonic pretreatment[J]. *Journal of Environmental Biology*, 2013, 34(2 Spec No): 381-389.
- [23] HE Zhangwei, YANG Chunxue, WANG Ling, 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.
- [24] ELEFSINIOTIS P, WAREHAM D G, SMITH M O. Use of volatile fatty acids from an acid-phase digester for denitrification[J]. *Journal of Biotechnology*, 2004, 114(3): 289-297.
- [25] WANG Shixu, HUANG Yunxin, WANG Hao, et al. A comparative study of different iron minerals on phosphorus capture from municipal wastewater and subsequent recovery as vivianite through acidogenic fermentation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 466: 143370.
- [26] CHEN Huidan, DENG Feng, ZHANG Lu. Phosphorus recovery from sludge by rusty scrap iron enhanced anaerobic digestion and vivianite crystallization[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 47: 102697.
- [27] WIJDEVELD W K, PROT T, SUDINTAS G, et al. Pilot-scale magnetic recovery of vivianite from digested sewage sludge[J]. *Water Research*, 2022, 212: 118131.
- [28] JABARI L, GANNOUN H, CAYOL J L, et al. *Macellibacteroides fermentans* gen. nov., sp. nov., a member of the family *Porphyromonadaceae* isolated from an upflow anaerobic filter treating abattoir wastewaters[J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2012, 62: 2522-2527.
- [29] SU Xiaoli, TIAN Qi, ZHANG Jie, et al. *Acetobacteroides hydrogenigenes* gen. nov., sp. nov., an anaerobic hydrogen-producing bacterium in the family *Rikenellaceae* isolated from a reed swamp[J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2014, 64: 2986-2991.
- [30] PANG Heliang, XU Dong, CHEN Kunyu, et al. New insight into Fe(VI)-driven carbon migration and recovery in short-term anaerobic fermentation of waste activated sludge[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125596.