

杨阿明, 雷程, 朱学峰. 氧化法对污泥厌氧消化处理影响的研究进展[J]. 净水技术, 2024, 43(11): 19-28, 77.

YANG A M, LEI C, ZHU X F. Research progress on the effect of oxidation methods on anaerobic digestion of sludge[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(11): 19-28, 77.

氧化法对污泥厌氧消化处理影响的研究进展

杨阿明^{1,*}, 雷程², 朱学峰²

(1. 上海复旦水务工程技术有限公司, 上海 200092; 2. 上海理工大学环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要 污泥厌氧消化作为污泥处理的一个重要手段, 可以实现污泥的资源化。但在污泥厌氧消化过程中水解速率较低的原因, 厌氧消化的效率受到影响, 所以要对污泥进行预处理。文章基于污泥厌氧消化现状, 综述了化学氧化法对污泥厌氧消化产甲烷影响的研究进展, 例如臭氧氧化法、高铁酸钾氧化法、过氧化氢氧化法、次氯酸钠氧化法、光催化氧化法、过硫酸盐氧化法、Fenton 氧化法等, 比较并分析了不同氧化法的化学药剂成本、能源消耗、设备成本与甲烷生产所带来的收益等。从低碳角度分析氧化法对厌氧消化的影响, 并对污泥厌氧消化预处理技术以及污泥资源化利用的发展与应用作了展望, 为后续厌氧消化预处理的发展提供参考。

关键词 污泥 厌氧消化 氧化法 预处理 低碳

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2024)11-0019-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.11.003

Research Progress on the Effect of Oxidation Methods on Anaerobic Digestion of Sludge

YANG Aming^{1,*}, LEI Cheng², ZHU Xuefeng²

(1. Fu Dan Water Service Engineering and Technology Limited Company, Shanghai 200092, China;

2. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract As an important means of sludge management, sludge anaerobic digestion can realize sludge recycling. The low hydrolysis rate in anaerobic digestion of sludge adversely affects the efficiency, necessitating pretreatment of the sludge. Based on the current situation of sludge anaerobic digestion, this paper summarizes the research progress of chemical oxidation on sludge anaerobic digestion and methane production, such as ozone oxidation, potassium ferrate oxidation, peroxide hydrogen oxidation, sodium hypochlorite oxidation, photocatalytic oxidation, persulfate oxidation, Fenton oxidation process, etc. The chemical costs, energy consumption, equipment costs and methane production benefits of different oxidation methods are compared and analyzed. The effect of oxidation on anaerobic digestion is analyzed from the angle of low carbon. The future development and application of sludge anaerobic digestion pre-treatment technologies and sludge resource utilization is prospected, which can provide reference for the development of future anaerobic digestion pre-treatment.

Keywords sludge anaerobic digestion oxidation process pre-treatment low-carbon

在人口的不断增长和城市的快速发展下, 过去 10 年中全球各地污水处理厂的数量快速增长, 规模不断扩大^[1]。城镇居民生活水平的不断提高导致生活污水以及工业废水的增加, 加大了污泥的处理量, 国内污泥年产量已经超过 6 000 万 t(以含水率 80%计, 干物质约为 1 200 万 t)^[2], 污泥产量年均增

长 10.7%。污泥的处理和处置早已成为污水处理厂面临的主要问题之一, 其成本高达污水处理厂总运营成本的 60%^[3]。美国平均每年的污水污泥产量为 1 780 万 t(干物质)。就亚太地区典型发达国家而言, 澳大利亚和日本的年产量分别为 0.36 万 t(干物质)和 220 万 t(干物质)。欧盟的污水污泥产量约为每年 900 万 t^[4], 在处置过程中应用堆肥、填埋、焚烧等^[5]方法实现污泥的减量化、无害化、资源化。在污泥处理中, 厌氧消化因其具有各种优点而

[收稿日期] 2023-10-26

[通信作者] 杨阿明(1983—), 男, 硕士, 主要从事污水处理及其资源化利用方面的工作, E-mail: yam3125@163.com。

被广泛研究,例如,对环境影响较小、成本较低、消化效果较好和可以进行资源再利用^[6]。

厌氧消化在实现污泥的稳定化和资源化方面具有其独特优势,受到了研究人员的广泛关注,同时是污泥减量化、资源化的常用手段之一,其反应过程得到的甲烷、氢气等产物可以作为能源使用^[7-8],因此,也是最经济的方法之一。厌氧消化处理在回收能源、保护环境以及节约成本方面有独特的优越性,但在污泥厌氧消化整个过程中,因水解速率较低,厌氧消化技术受到了各种限制^[9]。

污泥中的胞外聚合物(EPS)、细胞壁(膜)以及部分难降解有机物,使厌氧消化的水解步骤受到了抑制,从而造成了周期较长、产气少、甲烷占比低等问题^[7,10-11]。污泥预处理可以促进EPS及难降解有机物的降解、污泥絮体结构的破坏,进而改善污泥的可生物降解性,提高污泥厌氧消化的效率。

文章总结了近年来氧化法在污泥厌氧消化处理中研究及应用,并对该方面技术未来的发展作了展望。

1 污泥厌氧消化预处理现状

污泥中存在的大量微生物导致污泥的可生物降解性较差。为提高污泥厌氧消化程度,对污泥进行预处理,以实现崩解细胞,释放胞内物质从而提高污泥生物降解性的能力^[4,12]。当前污泥的预处理方法主要分为物理法(微波、超声^[13]、热水解^[14]等)、化学法[酸、碱^[15]、过氧化氢(H_2O_2)氧化、臭氧(O_3)氧化等]、生物法(酶应用^[16]等)以及多种方法联合使用^[17]。

在物理法中,微波、超声工艺处理速度快、效果好、反应时间短,有些反应短至只需几秒钟,但它们均属于高能耗工艺^[18],如 Parvathy 等^[17]研究了微波- H_2O_2 工艺对污泥可生化性的影响,其工艺化学药剂成本为 234 美元/[t DS(干污泥)],而能耗高达 2 925 kW·h/(t DS),能耗成本为 1 620 美元/(t DS),远高于药剂成本,即使甲烷收益为 438.75 美元/t 也远不及能源消耗造成的支出。

热水解工艺是一种可靠的污泥厌氧消化预处理技术,在工业上已成功应用 20 多年^[12,19]。王治军等^[20]探究热水解工艺在不同温度、不同水力停留时间下对污泥厌氧消化产生的影响,在 170 ℃ 下反应 30 min 能最大限度提高甲烷产量,增幅可达 79.20%~99.55%,试验表明热水解工艺能够有效提高污泥厌氧消化甲烷产量。但就工艺而言,高温热水解工艺能耗大,对设备的要求较高;低温热水解工艺能耗相对较低,但处理时间相对较长^[21]。热碱预处理的初步经济分析表明,当甲烷产量提高 68.8%时,预处理成本可以得到补偿^[22]。该工艺的经济可行性可以通过使用低剂量的碱来实现。低温预处理与碱相结合也可以产生更好的结果。甲烷产量增加 60%可以抵消用于碱预处理和 pH 调节的试剂的成本^[23]。

与上述工艺相比,氧化法成本较低,对污泥处理效果较好,可以和其他方法联合使用,如 Takashima 等^[24]将氧化法与热处理相结合并在酸碱作用下,分别对氧气、 H_2O_2 和 O_3 进行了研究,得出不同氧化剂的对污泥的各方面有着不同的效果,酸性条件效果最好。Cacho-Rivero 等^[25]也将氧化法与热处理(90 ℃)结合,破坏污泥絮体结构以达到提高甲烷产量的目的。

2 氧化法对污泥厌氧消化影响的研究进展

2.1 氧化法对污泥厌氧消化的影响

污泥厌氧消化是实现污泥的减量化、无害化、资源化的重要手段,在厌氧消化过程中判断消化的进程及结果,可通过对可挥发性悬浮物(VSS)、溶解性化学需氧量(SCOD_{Cr})以及甲烷产量等参数进行判断。

化学氧化法是在污泥厌氧消化预处理中加入强氧化剂对污泥细胞产生崩解作用,使其释放污泥中的有机物质,从而促进污泥水解,提高后续甲烷产量。该方法操作简单、成本低、处理效率高,为此需要对该处理方式中所添加的药剂成本、处理效果以及甲烷产量等方面综合考虑。如表 1 所示,研究人员对 O_3 、高铁酸钾(K_2FeO_4)、 H_2O_2 、Fenton 等氧化剂在厌氧消化中的应用进行了深入的研究。

表 1 不同预处理方式对污泥厌氧消化甲烷产量的影响

Tab. 1 Effects of Different Pre-Treatment Methods on Methane Production on Sludge Anaerobic Digestion

污泥种类	处理方式	产甲烷量		参考文献
		处理前	处理后	
浓缩污泥	亚硝酸 6.1 mg N/L	153.0 mL/(g VS)	206.3 mL/(g VS)	[9]
乳品废水活性污泥	微波- H_2O_2 -酸氧化 H_2O_2 0.3 mg/(g SS)	33 mL/(g VS)	323 mL/(g VS)	[17]

(续表1)

污泥种类	处理方式	产甲烷量		参考文献
		处理前	处理后	
污水厂污泥	热处理 2% O ₃ 0.01 g/(g VS)	93 mL/(g VS)	150 mL/(g VS)	[24]
浓缩池剩余污泥	O ₃ 氧化	64.18 mL/(g VS)	318.39 mL/(g VS)	[26]
脱水污泥	O ₃ 80 mg/(g SS)	175 mL/(g VSS)	238 mL/(g VSS)	[27]
浓缩污泥	O ₃ 0.050 g	196 mL/(g TVS)	303 mL/(g TVS)	[28]
污水厂浓缩污泥	微波-H ₂ O ₂ 氧化 0.2 g/(g DS)	150 mL/(g VS)	193 mL/(g VS)	[29]
污水厂浓缩污泥	电-H ₂ O ₂ 氧化 1.8 g/L	41.2 mL/(g VS)	146.8 mL/(g VS)	[30]
污水厂浓缩污泥	K ₂ FeO ₄ 0.05 g/(g TSS)	164.7 mL/(g VSS)	204.1 mL/(g VSS)	[31]
污水厂二沉池污泥	K ₂ FeO ₄ 0.05 g/(g TSS) 冷冻处理	170.1 mL/(g VSS)	223.8 mL/(g VSS)	[32]
污水厂污泥	亚硝酸 5.9 mg N/L	221.5 mL/(g VS)	273.8 mL/(g VS)	[33]
污水厂污泥	电-Fenton	350 mL/(g VS)	810 mL/(g VS)	[34]

注:SS—悬浮固体;TSS—总悬浮固体;VS—挥发性固体;TVS—总挥发性固体。

2.2 O₃ 氧化法

O₃ 作为强氧化剂,氧化还原电位仅次于氟。O₃ 氧化法有着简单、高效且无二次污染等优点,能在厌氧消化的基础上联合 O₃ 氧化工艺可进一步提高污泥处理效率。如图 1(a) 所示,O₃ 在处理中能够产生羟基自由基(·OH)进而破坏污泥絮体结构,降解胞间聚合物以及部分难降解有机物,加快厌氧消化水解进程^[28,35]。在污泥脱水方面,O₃ 氧化法有着广泛的应用^[36]。就污泥厌氧消化而言,很多研究(如 Silvestre 等^[37]进行了中试研究)证实 O₃ 可以实现污泥减量化或有效提高后续厌氧消化的产甲烷效果,其过程不产生二次污染物,同时具有除臭效果,有较好的发展前景^[37-38]。

常建闯等^[39]研究对比了未处理污泥厌氧消化和污泥 O₃ 预处理厌氧消化效果,经 O₃ 氧化处理后,污泥得到有效消解,厌氧消化可达 70%~80%。石璞玉等^[26]研究了在 O₃ 氧化预处理下污泥性质以及后续厌氧消化的变化。经 O₃ 处理后的污泥,污泥的絮体结构变得更加松散;产甲烷率在处理 10 min 时最高,为 318.39 mL/(g VS),高于未处理污泥 396.00%,而 25 min 时产甲烷率低于未处理污泥,表明适当时间的臭氧处理能够有效提高污泥的消化性能。Chiavola 等^[40]研究了 O₃ 预处理在 3.5~53.6 mg O₃/(g TS₀)剂量下对污泥厌氧消化的影响,其中在 3.5 mg O₃/(g TS₀)剂量下,甲烷产量增加了约 30%。因此,O₃ 氧化提高厌氧消化性能时,应考虑

其合适剂量。邵明明等^[27]研究了 O₃ 氧化处理对高固污泥以及后续厌氧消化的影响。研究表明:O₃ 处理能够有效地降解高固污泥并促进厌氧消化提高甲烷产量。Du 等^[38]研究了 O₃ 处理后污泥好氧消化和厌氧消化过程中形成的溶解性有机物的特性。

O₃ 氧化对污泥厌氧消化的主要促进作用源自 O₃ 对污泥细胞的崩解,加快了消化进程。但 O₃ 剂量过高或处理时间过长,则会导致产酸产甲烷微生物失活,降低甲烷产量,不利于资源再利用^[26,40]。O₃ 产生所需的能源、O₃ 氧化活性污泥工艺的运营和成本都较高,都是应该考虑的关键问题。

2.3 H₂O₂ 氧化法

H₂O₂ 是一种绿色强氧化剂,在污泥处理时可以产生·OH,从而有效破坏细胞壁、降解胞间聚合物,实现污泥絮体结构的破坏,释放胞内物质,加快水解步骤^[17,41-42],机理如图 1(b) 所示。与 O₃ 类似,H₂O₂ 不产生二次污染物,有着低成本、无污染等特点,在污泥脱水方面有着相当广泛的应用以及广阔的前景^[36]。

柯水洲等^[43]利用 H₂O₂ 对剩余污泥进行溶胞处理,以研究 H₂O₂ 对污泥脱水以及厌氧消化的影响。结果表明:H₂O₂ 处理后的污泥脱水性能明显增强,且对厌氧消化无明显不良影响。Zhang 等^[44]以 H₂O₂ 为氧化剂,采用水热氧化(HTO)法处理城市污泥,实现了污泥减量。Salar 等^[45]研究了在热(90℃)、碱性(酸碱度=12)和 H₂O₂[30 mg H₂O₂/

(g TS)] 条件下处理的污泥甲烷产量最高,与 25 ℃、酸碱度为 8 条件下的对照未处理污泥甲烷产量相比,高出 96%。

H_2O_2 氧化在污泥处理中有着良好的效果,与 O_3 类似能有效崩解细胞,释放有机物质,与其余方法相结合可以有效提高污泥厌氧消化产甲烷量,但其存在需要调节酸碱度以获得最佳效果的缺陷,会

增加处理成本。

2.4 Fenton 氧化法及其相关工艺

Fenton 具有强氧化作用,在污水废水的处理方面一直有着较好的效果,其在反应过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 使 EPS 降解,同时也对许多难降解有机物都能起到较好的降解效果,如图 1(c) 所示,电 Fenton 法的处理效果同样优异。

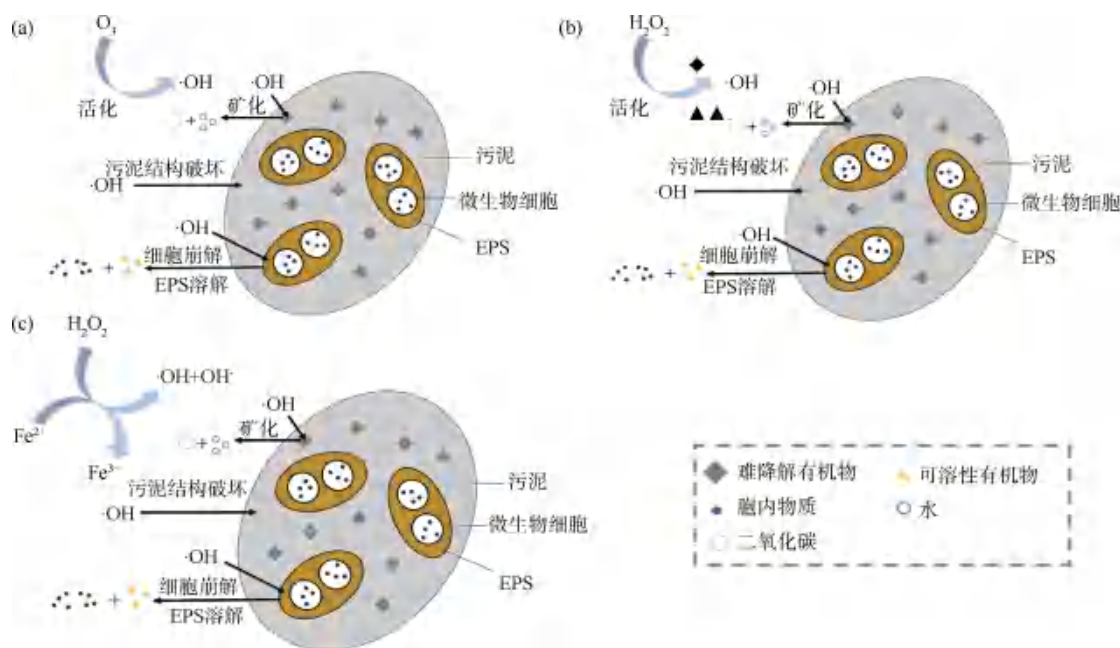


图 1 (a) O_3 ; (b) H_2O_2 ; (c) Fenton 加速污泥崩解机制

Fig. 1 Mechanisms of (a) Ozone; (b) H_2O_2 ; (c) Fenton Accelerating Sludge Disintegration

台明青等^[46]利用 Fenton 试剂耦合叶腊石强化污泥厌氧消化效果,经 Fenton 试剂耦合叶腊石处理的污泥比单一 Fenton 法处理效果更好,而且加入叶腊石后 Fenton 试剂所需量明显减少。Karimi 等^[47]采用游离亚硝酸和 Fenton 处理提高厌氧消化过程的甲烷产量。结果表明:联合处理比单独处理在降解废弃活性污泥中有机和微生物成分方面效果更好,甲烷产量增加达到 69%。Emna 等^[34]进行了实验室规模的试验,采用低成本铁电极进行电 Fenton 处理以提高污泥厌氧消化产甲烷,每次预处理污泥量为 300 mL。与未处理污泥相比,电 Fenton 处理污泥产生的甲烷产量较高, COD_{Cr} 去除率高,在有机负荷率为 2 g VS/(L·d) 时,产气总量高达 735 mL/(g VS),甲烷占比由未处理污泥的 56% 上升到 68%,由此可知,甲烷产量得到提升。

2.5 K_2FeO_4 氧化法

K_2FeO_4 是一种强氧化剂,能够高效氧化许多种

类的化合物,因其在污泥处理中的潜力而引起研究人员的广泛关注。重要的是, K_2FeO_4 氧化过程中也不会产生有毒有害副产物,其还原产物 Fe^{3+} 可以进一步通过絮凝去除污染物^[1]。此外, K_2FeO_4 也能够降解和矿化污泥中存在的这些难降解物质。在污泥厌氧消化方面, K_2FeO_4 主要效果在于细胞的崩解,加快胞内物质的释放,进而加快厌氧消化进程,机制如图 2 所示。

Li 等^[48]首次研究了 K_2FeO_4 处理对厌氧消化产短链脂肪酸 (SCFAs) 的改善作用,厌氧消化 SCFAs 产量显著提高,从 475 mg $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{L}$ 提升到 2 835 mg $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{L}$ 。Wang 等^[49]添加 K_2FeO_4 以提高 SCFAs 的产量。结果表明, K_2FeO_4 有效破坏了表面形态和细胞结构,为后续的 SCFAs 生产提供了大量可生物降解的底物。张皖秋等^[50]利用 K_2FeO_4 为氧化剂处理污泥以提高污泥水解速率,研究了该方法预处理

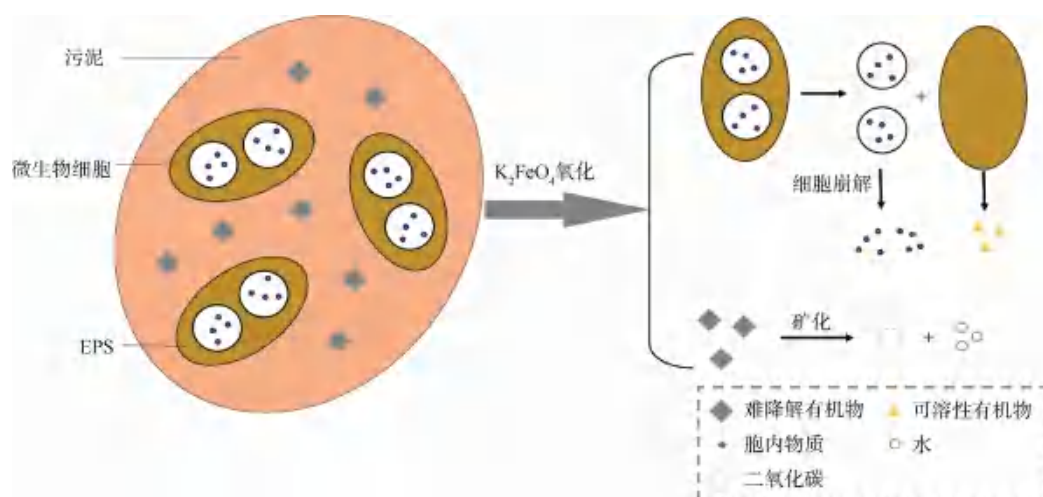


图2 高铁酸钾加速污泥崩解机制

Fig. 2 Mechanism of Potassium Ferrate Accelerating Sludge Disintegration

污泥的可实施性。结果表明:在一定范围内, K_2FeO_4 投加量的增加使污泥的水解速率、可生化性能提高。Hu等^[32]研究了 K_2FeO_4 对污泥厌氧产甲烷的影响并对机理进行了分析, K_2FeO_4 投加量为 $0.05\text{ g}/(\text{g TSS})$ 时,甲烷产量显著增加 23.9% ,但更多的 K_2FeO_4 会抑制甲烷产量,机理研究表明, K_2FeO_4 促进了污泥的崩解,提高了污泥中有机物可生物降解性,促进了不可生物降解腐殖质和木质纤维素的消化潜力。Hu等^[32]将冷冻法与 K_2FeO_4 结合,在实验室规模上研究了冷冻与 K_2FeO_4 预处理对污泥厌氧消化的影响,采用冷冻及 $0.05\text{ g}/(\text{g TSS})$ K_2FeO_4 对 150 mL 原污泥进行预处理,甲烷产量从 $(170.1 \pm 5.6)\text{ mL}/(\text{g VSS})$ 提高到 $(223.8 \pm 7.0)\text{ mL}/(\text{g VSS})$,增长约 31.6% 。结果表明:冷冻联合 K_2FeO_4 氧化预处理能有效破坏污泥絮体结构和胞外聚合物,预处理后污泥的水解率和产甲烷潜力提高。

适量的 K_2FeO_4 在一定程度上抑制了与水解、酸化和产甲烷过程相关的所有微生物活性,但其在细胞崩解上产生的效果会优于抑制效果从而促进甲烷的产生。经适量 K_2FeO_4 处理过的污泥再进行厌氧消化,可强化厌氧消化速率,提高短链脂肪酸、甲烷产量,实现污泥的资源化。 K_2FeO_4 投加量过多会导致污泥中产甲烷菌的失活以及抑制消化其他阶段,同时, K_2FeO_4 的制备过程比较复杂,这增加了试剂成本^[1]。

2.6 次氯酸钠氧化法

次氯酸钠作为一种价格低廉的强氧化剂,通常

用于漂白、杀菌、消毒等,在工业上可用于废水处理。

王玲玲等^[51]研究了次氯酸钠处理污泥对厌氧消化的影响,经过次氯酸钠氧化处理后,污泥产气速率、总产气量提高,产气峰值出现时间提前。研究表明,次氯酸钠处理能够加快污泥厌氧消化速率,缩短产气时间。Yuan等^[52]进行了中试研究,探究电化学和次氯酸钠联合处理对污泥厌氧消化性能的影响,该中试消化池容积为 15 m^3 ,半径约为 105 cm ,高度约为 450 cm ,污泥体积为 5 m^3 ,联合处理显著提高了污泥厌氧消化产气量,甲烷产量提高了 $1.83 \sim 1.89$ 倍,缩短了稳定期,该研究证实了电化学和次氯酸钠联合预处理的可行性。

次氯酸钠及其与其他工艺结合处理污泥能有效提高污泥厌氧消化产甲烷效能,但在复杂的反应中也可能产生有毒副产物,伤害产甲烷菌造成负面效果。因此,次氯酸钠的应用还需进行进一步研究。

2.7 光催化氧化法

光催化氧化法将 H_2O_2 、 O_2 等与光辐射相结合,能有效崩解污泥,释放细胞中的各类物质,Olabi等^[53]将光催化氧化、超声与Fenton试剂联用处理污泥,使其得到有效的降解。

Liu等^[54]对污泥进行了光催化处理,促进了污泥中可溶性物质的释放,氢气产量和挥发性脂肪酸浓度显著提高。光催化处理的污泥累积产氢量为 211.0 mL/L ,远高于紫外线处理污泥(111.0 mL/L)和未处理污泥(93.0 mL/L)。Maryam等^[55]对污泥分别进行了碱性、光催化和碱性光催化处理,其中,

污泥碱性光催化处理后所得到甲烷产量最高,即在 0.4% NaOH-0.5 g/(L TiO₂) 条件下甲烷产量为 462 N mL/(g VS),比未处理污泥高 71.1%,提高甲烷产量。Anjum 等^[56]合成碳氮化物/二氧化钛纳米管复合材料强化光催化处理污泥,污泥厌氧消化甲烷产量提高到 723.4 mL/(kg VS),是未处理污泥厌氧消化的 1.6 倍。

为实现降低成本、提高效果等目的,通常将光催化氧化法与其他方法联合使用,以提高污泥厌氧消化性能。

2.8 过硫酸盐(S₂O₈²⁻)氧化法

S₂O₈²⁻ 是一种常用的强氧化剂,被研究用于污泥脱水、厌氧消化等。在 S₂O₈²⁻ 的应用中,由于其反应速率低,往往需要激活剂进行催化活化,从而加快反应速率。

研究人员^[57-58]首次将 Fe(II)-S₂O₈²⁻ 用于改善污泥脱水性能,进行了实验室规模的研究,并进一步与热处理、电解相结合提升污泥脱水效果。随后, Zhen 等^[57]将 Fe(II)-S₂O₈²⁻ 应用于污泥厌氧消化,在 1.2 mmol S₂O₈²⁻/(g VSS) 和 1.5 mmol Fe(II)/(g VSS) 条件下,总生产沼气中 H₂S 比未处理污泥低 34.6%,说明适量的 Fe(II)-S₂O₈²⁻ 能一定程度控制 H₂S 的形成。Luo 等^[59]对 S₂O₈²⁻ 所用不同激活剂对污泥厌氧消化进行了研究,其中铁、锌和二氧化锰都能有效激活 S₂O₈²⁻,增强短链脂肪酸的生产。沙小涵等^[60]对污泥进行了微波-Fe(II)/S₂O₈²⁻ 耦合预处理,在微波辐射为 640 W、Fe(II)/S₂O₈²⁻ = 0.8 : 1.0 mmol/(g TS),缩短了厌氧消化时间,甲烷产量较未处理污泥提高了 81.0%。Hu 等^[61]研究了零价铁-S₂O₈²⁻ 氧化法提高污泥厌氧消化甲烷产量,使用了 3 个实验室规模的 5 L 厌氧消化反应器,分别探究了铁以及铁激活后的 S₂O₈²⁻ 处理后污泥厌氧消化效果,当剂量为 30 mmol/L S₂O₈²⁻ [Fe(II)/S₂O₈²⁻ = 1 : 1] 处理时,与未处理污泥相比甲烷产量增加了 53.6%,甲烷产量最高。Tan 等^[62]对 Fe²⁺ 活化 S₂O₈²⁻ 氧化法处理后污泥产甲烷能力进行了研究,经 Fe(II)/S₂O₈²⁻ = 1.0 : 0.8 mmol/(g VS) 预处理的污泥消化 12 d 后,甲烷产量略微降低,未处理污泥甲烷产量最高,达到 (139.7 ± 1.3) mL/(g VS);但在厌氧消化的早期阶段,处理加速了甲烷的产生。Fe(II)/S₂O₈²⁻ 处理后甲烷产量降低,但能够有效缩

短甲烷生产的滞后阶段。

研究表明,激活 S₂O₈²⁻ 氧化在污泥厌氧消化中会有一定的抑制作用,但也有对甲烷增产的相关研究。因此,对该氧化法对污泥厌氧消化影响的研究还有待深入。

2.9 从低碳角度分析氧化法对厌氧消化的影响

2.9.1 成本分析

氧化法的成本分析对预处理的可行性起着重要作用,在上述研究中,不同氧化剂由于其性质及对后续过程的影响所产生的成本有所差异,氧化法通常与其余方法(电化学法、微波、酸碱法等)联合运用。

Kannah 等^[63]将热化学预处理与臭氧法相结合,在处理时间为 30 min,酸碱度为 11,温度为 80 °C,臭氧投加量为 0.001 2 mg O₃/(mg SS) 时对废活性污泥降解效果最好,经成本分析得出净收益为 35.49 美元/(t DS)。

Zhou 等^[64]通过周期 23 d 的实验室规模的厌氧生化甲烷电位(BMP)试验运用原生铁活化过氧化法在 50 mg H₂O₂/[g 总固体(干重)]和酸碱度为 2.0 [废活性污泥中的铁浓度为 7 mg/(g TS)] 条件下,对废活性污泥预处理 30 min,甲烷产量提高了 10%,净收益达 49.4 美元/(t DS)。

Parvathy 等^[17]采用家用微波烘箱(频率为 2 450 MHz,900 W)和聚四氟乙烯(PTFE)容器对污泥进行辐照。照射时间在不同功率水平下为 1~20 min,温度为 30~110 °C,在不同时间和辐照功率下进行监测,样品每隔 1 min 定期收集和分析。在中试规模成本分析中,微波容量计算为 7 000 L,预处理所需功率为 31 kW·h。微波+H₂O₂ 试验采用不同浓度的 H₂O₂(悬浮固体为 0.1~1.0 mg/g)在最佳比能 18 600 kJ/(kg TS) 下进行。为使污泥在优化后的微波+H₂O₂ 条件下适于厌氧消化,采用 H₂SO₄ 将污泥初始 pH 值从 2 改变为 7,进行了试验。研究表明,微波+H₂O₂+酸预处理比能较低(204 kW·h),可实现 30% 的 COD_{Cr} 增溶。但付出的能耗成本远高于甲烷带来的收益。

Karimi 等^[47]首次运用游离亚硝酸和 Fenton 法联合预处理废活性污泥,经成本效益评价,游离亚硝酸+Fenton 复合处理的净收益最高,为 543.83 美元/(t DS),游离亚硝酸预处理的成本也最低,游离亚硝酸的最低成本为 377.16 美元/(t DS)。

由表 2 可知:臭氧与热化学法结合收益相对较低; H_2O_2 除酸碱调节外,与微波法和电化学联用时能源成本较高,甲烷生成所带来收益无法弥补支出;

Fenton 法成本较低。成本问题是多种方法联合使用所需考虑的关键问题,化学药剂成本较低,能量消耗需着重考虑。

表 2 不同预处理方式对污泥厌氧消化成本
Tab. 2 Cost of Anaerobic Digestion of Sludge by Different Pretreatment Methods

氧化法	能耗成本/[美元·(t DS) ⁻¹]	药剂成本/[美元·(t DS) ⁻¹]	净收益/[美元·(t DS) ⁻¹]	参考文献
热- O_3	66. 18	6. 96	35. 49	[61]
亚硝酸- H_2O_2 、HCl	-	21. 0	221. 55	[65]
电 Fenton $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2O_2	17. 36	24. 46	-	[66]
Fenton $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2O_2 、石灰	-	77. 15	-	[66]
铁- H_2O_2 、NaOH	-	10. 6	49. 4	[67]
微波- H_2O_2 、 H_2SO_4	1 620	234. 0	-1 355. 15	[17]
微波- H_2O_2	1 620	234. 2	-1 415. 25	[17]
电- H_2O_2	23 301	10. 84	-23 130. 19	[30]
亚硝酸-Fenton	-	-	543. 83	[48]
亚硝酸	-	377. 16	-	[48]

注:净收益—生产的甲烷所带来的收益除去能耗成本及药剂成本的部分。

2. 9. 2 低碳发展

实现低碳发展,减少碳排放是必不可少的。污泥厌氧消化作为污泥处理的常用方法,在减少碳排放方面有着重要作用,厌氧消化过程生成的甲烷和氢气等可用作发电,减少了化石燃料燃烧产生的 CO_2 排放^[64]。李欢等^[67]对污泥处理低碳化程度进行了对比,其中污泥厌氧消化低碳化程度最高,达到了 89. 6%。

氧化法作为预处理方法,可以进一步加强污泥厌氧消化能力,提高甲烷产量,发电能力,Komatsu 等^[8]研究发现,与不发电的传统厌氧消化工艺相比,经 O_3 氧化处理后的厌氧消化方案发电可减少约 1 000 t CO_2 /年的温室气体排放量。

以 Fenton 法为例,Pilli 等^[68]对 Fenton 预处理后的污泥进行中温和高温厌氧消化处理,减少了温室气体排放(不考虑厌氧消化过程中产生的二氧化碳),综合考虑甲烷带来的能量收益所减少的碳排放、甲烷燃烧碳排放、交通运输碳排放、土地填埋碳排放,在中温厌氧消化 15 d 的停留时间内,未处理污泥的温室气体排放量为 44 kg CO_2 /(1 000 kg DS),而 Fenton 预处理污泥的温室气体排放量相对减少了 97. 8 kg CO_2 /(1 000 kg DS),且当停留时间增加到 20、25 d 时,温室气体排放量逐渐减少。由此可知,Fenton 法在促进污泥厌氧消化工艺碳排放

降低是有效的。

3 结论与展望

化学氧化法由于成本低、效果好被广泛应用于污泥厌氧消化,不同氧化剂的成本及效果各不相同。化学氧化剂诸如 O_3 、 K_2FeO_4 、 H_2O_2 、Fenton 试剂等都能够在一定程度上提高甲烷产量;部分氧化法在增加短链脂肪酸以及氢气产量方面有着优势,如光催化氧化法、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化法、高铁酸盐氧化法等。适量地添加氧化剂可以使污泥细胞崩解、释放有机质并能够利用其强氧化性降解部分难降解物质,加速后续反应进程,提高甲烷产量。氧化剂通常对厌氧消化各个阶段都有着不同程度的抑制作用,提高短链脂肪酸或氢气的产量也许较提高甲烷产量更具效益。使用氧化剂时需考虑其用量、处理时间及其他干扰因素。通常会将氧化法与其他处理方式联合使用,如微波、热处理等,氧化法在厌氧消化中的应用还有待进一步研究。

现如今,在低碳政策推动下,污泥厌氧消化作为目前我国污泥消化的主要形式,通过减量化、稳定化以及沼气利用资源循环实现低碳排放。化学氧化法在强化厌氧消化过程有着优势,同时具备一定程度的杀菌效果;提高酸、氢气及甲烷产量也能更好实现碳减排。但由于甲烷温室效应贡献是二氧化碳的 26 倍,在厌氧消化的过程中若甲烷泄漏则会增加碳

排放,给环境带来不利影响。综上所述,化学氧化法对污泥厌氧消化是有着促进作用,如提高甲烷产量、氢气产量等,是对污泥资源化效率的提高。短链脂肪酸与氢气作为很有价值的资源,增加其产量是污泥厌氧消化的未来研究方向之一,也是实现低碳发展的有效方式。污泥资源化是实现低碳发展的重要课题之一,提高资源回收效率、降低成本、减少碳排放以及与其他技术联用并在其所需条件下达成最佳工艺,都是今后化学氧化法的研究方向。

参考文献

- [1] HU J W, ZHUO L, ZHANG A, et al. Using a strong chemical oxidant, potassium ferrate (K_2FeO_4), in waste activated sludge treatment: A review[J]. *Environmental Research*, 2020, 188: 109764. DOI: 10.1016/j.envres.2020.109764.
- [2] 段妮娜,王逸贤,王磊,等. 我国污泥处理处置主流技术路线的发展概况及制约因素[J]. *城市道桥与防洪*, 2019, 247(11): 13, 86-89.
- DUAN N N, WANG Y X, WANG L, et al. Development status and restriction factors of main technical routes of sludge treatment and disposal in China [J]. *Urban Roads Bridges & Flood Control*, 2019, 247(11): 13, 86-89.
- [3] XU Q X, LIU X R, WANG D B, et al. Enhanced short-chain fatty acids production from waste activated sludge by combining calcium peroxide with free ammonia pretreatment [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 284: 456-465. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.03.121.
- [4] WU B R, DAI X H, CHAI X L. Critical review on dewatering of sewage sludge: Influential mechanism, conditioning technologies and implications to sludge re-utilizations[J]. *Water Research*, 2020, 180: 115912. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115912.
- [5] 徐玉璐,乔子茹,储思琴,等. 污泥资源化过程中新兴污染物的赋存与控制研究进展[J]. *环境工程*, 2021, 39(9): 1-14.
- XU Y L, QIAO Z R, CHU S Q, et al. Research progress on occurrence and control of emerging pollutants in process of sludge recycling[J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(9): 1-14.
- [6] NIZAMI A S, SHAHZAD K, REHAN M, et al. Developing waste biorefinery in Makkah: A way forward to convert urban waste into renewable energy[J]. *Applied Energy*, 2017, 186: 189-196. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.04.116.
- [7] NGUYEN V K, CHAUDHARY D K, DAHAL R H, et al. Review on pretreatment techniques to improve anaerobic digestion of sewage sludge[J]. *Fuel*, 2021, 285: 119105. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119105.
- [8] KOMATSU K, YASUI H, GOEL R, et al. Novel anaerobic digestion process with sludge ozonation for economically feasible power production from biogas[J]. *Water Science & Technology*, 2011, 63(7): 1467-1475.
- [9] ZHANG L G, DUAN H R, YE L, et al. Increasing capacity of an anaerobic sludge digester through FNA pre-treatment of thickened waste activated sludge [J]. *Water Research*, 2019, 149: 406-413. DOI: 10.1016/j.watres.2018.11.008.
- [10] SHARMILA V G, KUMAR G, SIVASHANMUGHAM P, et al. Phase separated pretreatment strategies for enhanced waste activated sludge disintegration in anaerobic digestion: An outlook and recent trends [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 363: 127985. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.127985.
- [11] MENG L, XI J Y, YEUNG M, et al. Degradation of extracellular polymeric substances (EPS) extracted from activated sludge by low-concentration ozonation [J]. *Chemosphere*, 2016, 147: 147-155. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.12.06.
- [12] NGO P L, UDUGAMA I A, GERNAEY K V, et al. Mechanisms, status, and challenges of thermal hydrolysis and advanced thermal hydrolysis processes in sewage sludge treatment [J]. *Chemosphere*, 2021, 281: 130890. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130890.
- [13] LE N T, JULCOUR-LEBIGUE C, BARTHE L, et al. Optimisation of sludge pretreatment by low frequency sonication under pressure [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 165: 206-212. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.09.015.
- [14] LIU X, WANG W, GAO X, et al. Effect of thermal pretreatment on the physical and chemical properties of municipal biomass waste[J]. *Waste Management*, 2011, 32(2): 249-255.
- [15] DANDAN H, JUN X, DONGBO W, et al. Digestion liquid based alkaline pretreatment of waste activated sludge promotes methane production from anaerobic digestion [J]. *Water Research*, 2021, 199: 117198. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117198.
- [16] LIU H, SHI J, XU X, et al. Enhancement of sludge dewaterability with filamentous fungi *Talaromyces flavus* s1 by depletion of extracellular polymeric substances or mycelium entrapment[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245: 977-983. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.185.
- [17] PARVATHY E, KAVITHA S, KALIAPPAN S, et al. Enhancement of sludge anaerobic biodegradability by combined microwave- H_2O_2 pretreatment in acidic conditions [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, 23: 13467-13479. DOI: 10.1007/s11356-016-6543-2.
- [18] JUNIOR I V, ALMEIDA R D, CAMMAROTA M C. A review of sludge pretreatment methods and co-digestion to boost biogas production and energy self-sufficiency in wastewater treatment plants[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 40:

101857. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101857.
- [19] ABELLEIRA-PEREIRA J M, PÉREZ-ELVIRA S I, SÁNCHEZ-ONETO J, et al. Enhancement of methane production in mesophilic anaerobic digestion of secondary sewage sludge by advanced thermal hydrolysis pretreatment[J]. *Water Research*, 2015, 71: 330–340. DOI: 10.1016/j.watres.2014.12.027.
- [20] 王治军, 王伟, 夏州, 等. 热水解污泥的厌氧消化试验研究[J]. *中国给水排水*, 2003, 19(9): 1–4.
WANG Y J, WANG W, XIA Z, et al. Experimental study on thermal hydrolysis and anaerobic digestion of sewage sludge[J]. *China Water & Wastewater*, 2003, 19(9): 1–4.
- [21] FERRER I, PONSÁ S, VÁZQUEZ F, et al. Increasing biogas production by thermal (70 °C) sludge pre-treatment prior to thermophilic anaerobic digestion[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2008, 42(2): 186–192.
- [22] ZOU X M, YANG R J, ZHOU X, et al. Effects of mixed alkali-thermal pretreatment on anaerobic digestion performance of waste activated sludge[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 259: 120940. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120940.
- [23] RUFFINO B, CAMPO G, CERUTTI A, et al. Preliminary technical and economic analysis of alkali and low temperature thermo-alkali pretreatments for the anaerobic digestion of waste activated sludge[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2016, 7(4): 667–675.
- [24] TAKASHIMA M, TANAKA Y. Comparison of thermo-oxidative treatments for the anaerobic digestion of sewage sludge[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2008, 83(5): 637–642.
- [25] CACHO-RIVERO J, MADHAVAN N, SUIDAN M T, et al. Enhancement of anaerobic digestion of excess municipal sludge with thermal and/or oxidative treatment[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2006, 132(6): 638–644.
- [26] 石璞玉, 孙力平, 谢春雨, 等. 臭氧预处理对剩余污泥特性及厌氧消化的影响[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(6): 3740–3746.
SHI P Y, SUN L P, XIE C Y, et al. Effects of ozone pretreatment on sludge characteristics and anaerobic digestion[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(6): 3740–3746.
- [27] 邵明明, 杨春. 臭氧预处理对高固污泥厌氧消化的影响[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(5): 3115–3119.
TAI M M, YANG C. Effect of ozone pretreatment on anaerobic digestion of high solid sludge[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(5): 3115–3119.
- [28] 陈英文, 刘明庆, 赵冰怡, 等. 臭氧预处理-厌氧消化工艺促进剩余污泥减量化的研究[J]. *环境污染与防治*, 2012, 34(1): 33–36.
CHEN Y W, LIU M Q, ZHAO B Y, et al. Combined ozone pretreatment and anaerobic digestion for the reduction of excess sludge[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2012, 34(1): 33–36.
- [29] LIU J B, JIA R L, WANG Y W, et al. Does residual H₂O₂ result in inhibitory effect on enhanced anaerobic digestion of sludge pretreated by microwave-H₂O₂ pretreatment process?[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(10): 9016–9025.
- [30] FEKI E, KHOUI S, LOUKIL S, et al. Improvement of anaerobic digestion of waste-activated sludge by using H₂O₂ oxidation, electrolysis, electro-oxidation and thermo-alkaline pretreatments[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(19): 14717–14726.
- [31] HU J W, GUO B, LI Z, et al. Revealing the mechanisms for potassium ferrate affecting methane production from anaerobic digestion of waste activated sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 317: 124022. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124022.
- [32] HU J W, ZHUO L, WU Z G, et al. Potassium ferrate coupled with freezing method enhances methane production from sludge anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 332: 125112. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125112.
- [33] GUERRERO A C, DUAN H R, SEO K Y, et al. The origin of waste activated sludge affects the enhancement of anaerobic digestion by free nitrous acid pre-treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 795: 148831. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148831.
- [34] EMNA F, AUDREY B, SAMI S, et al. High-rate anaerobic digestion of waste activated sludge by integration of electro-Fenton process[J]. *Molecules*, 2020, 25(3): 626. DOI: 10.3390/molecules25030626.
- [35] ZHANG J, ZHANG J, TIAN Y, et al. Changes of physicochemical properties of sewage sludge during ozonation treatment: correlation to sludge dewaterability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 301: 238–248.
- [36] 甄广印, 吴太朴, 陆雪琴, 等. 高级氧化污泥深度脱水技术研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(9): 1108–1113, 1119.
ZHEN G Y, WU T P, LU X Q, et al. A review on advanced oxidation processes for enhancing sewage sludge dewatering[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2019, 41(9): 1108–1113, 1119.
- [37] SILVESTRE G, RUIZ B, FITER M, et al. Ozonation as a pre-treatment for anaerobic digestion of waste-activated sludge: Effect of the ozone doses[J]. *Ozone-Science & Engineering*, 2015, 37(4): 316–322.
- [38] DU H X, WU Y X, WU H F, et al. Effect of ozone pretreatment on characteristics of dissolved organic matter formed in aerobic and anaerobic digestion of waste-activated sludge[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(3): 2779–2790.

- [39] 常建闯, 张潇月. 臭氧强化污泥厌氧消化研究[J]. 广州化工, 2017, 45(5): 47-48, 51.
CHANG J C, ZHANG X Y. Study on anaerobic digestion of sludge enhanced by ozonation [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(5): 47-48, 51.
- [40] CHIAVOLA A, D'AMATO E, BONI M R. Effects of low-dosage ozone pre-treatment on the anaerobic digestion of secondary and mixed sludge [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26: 35957-35967. DOI: 10.1007/s11356-019-06684-9.
- [41] GUAN R, YUAN X, WU Z, et al. Principle and application of hydrogen peroxide based advanced oxidation processes in activated sludge treatment: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 339: 519-530. DOI: 10.1016/j.cej.2018.01.153.
- [42] KAVITHA S, BANU J R, IVINSHAJU C D, et al. Fenton mediated ultrasonic disintegration of sludge biomass: Biodegradability studies, energetic assessment, and its economic viability[J]. Bioresource Technology, 2016, 221: 1-8. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.09.012.
- [43] 柯水洲, 李群一. 厌氧消化结合双氧水溶胞处理剩余污泥试验研究[J]. 环境工程, 2016, 34(7): 134-139.
KE S Z, LI Q Y. Treatment of excess activated sludge by combined anaerobic digestion and hydrogen peroxide lysis[J]. Environmental Engineering, 2016, 34(7): 134-139.
- [44] ZHANG Y, ZHANG S, LI H, et al. Treatment of municipal sludge by hydrothermal oxidation process with H_2O_2 [J]. Chemosphere, 2020, 257(19): 127140. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127140.
- [45] SALAR S, BEHNOUSH A, RAZIEH K, et al. Process optimization and effect of thermal, alkaline, H_2O_2 oxidation and combination pretreatment of sewage sludge on solubilization and anaerobic digestion [J]. BMC Biotechnology, 2020, 20(1): 21. DOI: 10.1186/s12896-020-00614-1.
- [46] 台明青, 董丽萍. Fenton 试剂耦合叶腊石改善厌氧污泥脱水性能[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2019, 42(3): 75-80.
TAI M Q, DONG L P. On the improved dewaterability of anaerobic digested sludge by coupling Fenton reagent with pyrophyllite[J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 2019, 42(3): 75-80.
- [47] KARIMI R, HALLAJI S M, SIAMI S, et al. Synergy of combined free nitrous acid and Fenton technology in enhancing anaerobic digestion of actual sewage waste activated sludge[J]. Scientific Reports, 2020, 10: 5027. DOI: 10.1038/s41598-020-62008-9.
- [48] 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. DOI: 10.1016/j.cej.2017.09.103.
- [49] WANG Y F, LIU X R, LIU Y W, et al. Enhancement of short-chain fatty acids production from microalgae by potassium ferrate addition: Feasibility, mechanisms and implications [J]. Bioresource Technology, 2020, 318: 124266. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124266.
- [50] 张皖秋, 徐苏云, 孙洋洋, 等. 高铁酸钾破解剩余污泥的水解效能分析[J]. 环境科学研究, 2020, 33(4): 1-9.
ZHANG W Q, XU S Y, SUN Y Y, et al. Effectiveness analysis of potassium ferrate pretreatment on the disintegration of waste activated sludge [J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(4): 1-9.
- [51] 王玲玲, 孙德栋, 任晶晶, 等. 次氯酸钠预处理污泥对厌氧消化的影响[J]. 大连工业大学学报, 2015, 34(3): 183-186.
WANG L L, SUN D D, REN J J, et al. Effects of sodium hypochlorite pretreatment on anaerobic digestion of sludge[J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2015, 34(3): 183-186.
- [52] YUAN H P, BAO Y, CHENG P W, et al. Pilot-scale study of enhanced anaerobic digestion of waste activated sludge by electrochemical and sodium hypochlorite combination pretreatment [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2016, 110: 227-234. DOI: 10.1016/j.ibiod.2016.04.001.
- [53] OLABI A, YILDIZ S. Synergistic effect of sono-photocatalytic processes on sludge disintegration [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2021, 38(8): 1660-1668.
- [54] LIU C, SHI W, KIM M, et al. Photocatalytic pretreatment for the redox conversion of waste activated sludge to enhance biohydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(18): 7246-7252.
- [55] MARYAM A, ZESHAN, BADSHAH M, et al. Enhancing methane production from dewatered waste activated sludge through alkaline and photocatalytic pretreatment[J]. Bioresource Technology, 2021, 325: 124677. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.124677.
- [56] ANJUM M, KUMAR R, ABDELBASIR S, et al. Carbon nitride/titania nanotubes composite for photocatalytic degradation of organics in water and sludge: Pre-treatment of sludge, anaerobic digestion and biogas production [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 223: 495-502. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.06.043.
- [57] ZHEN G Y, LU X Q, LI Y Y, et al. Innovative combination of electrolysis and $Fe(II)$ -activated persulfate oxidation for improving the dewaterability of waste activated sludge [J]. Bioresource Technology, 2013, 136: 654-663. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.03.007.

(下转第 77 页)

- fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis[J]. *Water Research*, 2020, 172: 115460. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115460.
- [6] DING L, WANG D D, LI L, et al. Adsorption of humic acid fractions by a magnetic ion exchange resin[J]. *Water Science and Technology*, 2022, 85(7): 2129–2144.
- [7] NANTHOM N, KHONGNAKORN W, JUTAPORN P. MIEX resin and enhanced coagulation treatment of high-bromide natural water; Chlorine reactivity and DBP precursors removal[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111497. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111497.
- [8] 杨生巧, 孙东晓, 丁磊, 等. 可见光-过一硫酸盐-磁性离子交换树脂协同工艺去除水中腐植酸的效能与机理[J]. *净水技术*, 2023, 42(10): 95–104.
- YANG S Q, SUN D X, DING L, et al. Efficacy and mechanism of combined process of visible light-peroxymonosulfate-magnetic ion exchange resin for humic acid removal in water[J]. *Water Purification Technology*, 2023, 42(10): 95–104.
- [9] 王晓燕, 高将. 磁性阴离子交换树脂对水体中环丙沙星的吸附行为研究[J]. *化学研究与应用*, 2023, 35(11): 2614–2619.
- WANG X Y, GAO J. Study on adsorption behavior of ciprofloxacin in water by magnetic anion exchange resin[J]. *Chemical Research and Application*, 2023, 35(11): 2614–2619.
- [10] 沈兆欢, 刘文君, 梁伟, 等. 淮安北京路净水厂 MIEX 树脂处理系统应用研究[J]. *给水排水*, 2014, 40(4): 38–42.
- SHEN Z H, LIU W J, LIANG W, et al. Study on the application of magnetic ion exchange resin system in Beijing Road water treatment plant, Huai'an City[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2014, 40(4): 38–42.
- [11] 李文洋, 张朝晖, 张宏伟, 等. 磁性离子交换树脂和超滤协同处理微污染源水的研究[J]. *水处理技术*, 2014, 40(1): 59–63.
- LI W Y, ZHANG C H, ZHANG H W, et al. Preparation and performance of polystyrene/PVDF cation exchange alloy membrane[J]. *Technology of Water Treatment*, 2014, 40(1): 59–63.
- [12] 张玉玲, 李旭东, 张利平, 等. 磁性离子交换树脂的制备及其对 Cl^- 吸附性能[J]. *化工进展*, 2018, 37(8): 3051–3055.
- ZHANG Y L, LI X D, ZHANG L P, et al. Preparation of magnetic ion exchange resin and its adsorption performance to Cl^- [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(8): 3051–3055.
-
- (上接第 28 页)
- [58] ZHEN G Y, LU X Q, NIU J, et al. Inhibitory effects of a shock load of $\text{Fe}(\text{II})$ -mediated persulfate oxidation on waste activated sludge anaerobic digestion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 233: 274–281. DOI: 10.1016/j.cej.2013.08.038.
- [59] LUO J Y, ZHU Y, ZHANG Q, et al. Promotion of short-chain fatty acids production and fermented sludge properties via persulfate treatments with different activators; Performance and mechanisms[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 295: 122278. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122278.
- [60] 沙小涵, 任璇, 牛承鑫, 等. 微波- $\text{Fe}(\text{II})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 耦合强化污泥泥溶与定向甲烷转化[J]. *环境化学*, 2021, 40(9): 1–12.
- SHA X H, REN X, NIU C X, et al. Enhancement for the rupture of waste activated sludge cells and directional methane conversion based on microwave- $\text{Fe}(\text{II})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ combined pretreatment[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(9): 1–12.
- [61] HU Y Q, WANG F, LÜ G J, et al. Enhancing the biogas production of sludge anaerobic digestion by a combination of zero-valent iron foil and persulfate[J]. *Energy Fuels*, 2019, 33: 7436–7442. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9B01475.
- [62] TAN Y J, ZHANG R L, LU X Q, et al. Mechanistic insights into promoted dewaterability, drying behaviors and methane-producing potential of waste activated sludge by Fe^{2+} -activated persulfate oxidation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 298: 113429. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.113429.
- [63] KANNAH R Y, KAVITHA S, BANU J R, et al. Synergetic effect of combined pretreatment for energy efficient biogas generation[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 232: 235–246. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.02.042.
- [64] ZHOU X, WANG Q L, JIANG G M. Enhancing methane production from waste activated sludge using a novel indigenous iron activated peroxidation pre-treatment process[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 182: 267–271. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.01.132.
- [65] ZHANG T T, WANG Q L, YE L, et al. Combined free nitrous acid and hydrogen peroxide pre-treatment of waste activated sludge enhances methane production via organic molecule breakdown[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 16631. DOI: 10.1038/srep16631.
- [66] MASHIHI H, GHOLIKANDI G B. Employing electrochemical-Fenton process for conditioning and dewatering of anaerobically digested sludge: A novel approach[J]. *Water Research*, 2018, 144: 373–382. DOI: 10.1016/j.watres.2018.07.054.
- [67] 李欢, 金宜英, 李洋洋. 污水污泥处理的碳排放及其低碳化策略[J]. *土木建筑与环境工程*, 2011, 33(2): 117–121, 131.
- LI H, JIN Y Y, LI Y Y. Carbon emission and low-carbon strategies of sewage sludge treatment[J]. *Journal of Civil Architectural Environmental Engineering*, 2011, 33(2): 117–121, 131.
- [68] PILLI S, YAN S, TYAGI R D, et al. Overview of Fenton pre-treatment of sludge aiming to enhance anaerobic digestion[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2015, 14(3): 453–472.