

贾通通, 王在钊, 耿凤华, 等. 纳米 Fe_3O_4 对污泥厌氧产沼气性能的影响[J]. 环境工程技术学报, 2017, 7(2): 201-208.

JIA T T, WANG Z Z, GENG F H, et al. Effect of Fe_3O_4 nanoparticles on anaerobic biogas production [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2017, 7(2): 201-208.

纳米 Fe_3O_4 对污泥厌氧产沼气性能的影响

贾通通, 王在钊, 耿凤华, 宫磊*

青岛科技大学环境与安全工程学院, 山东 青岛 266042

摘要 对采用共沉淀法制备的纳米 Fe_3O_4 颗粒进行表征, 并探究在中温(35 °C)厌氧消化过程中纳米 Fe_3O_4 浓度对产气性能的影响。结果表明: 纳米 Fe_3O_4 浓度为 100 mg/L 时可使厌氧体系中的氨氮浓度维持在 600 ~ 1 200 mg/L, pH 为 7 ~ 8, TCOD_{Cr} 以及 SCOD_{Cr} 去除率分别提高了 8.35% 和 9.90%; 该浓度下厌氧体系中产生的挥发性脂肪酸(VFA) 浓度最大, 可达 4 300 mg/L, 且强化了对乙酸的利用; 该试验组的产气性能最好, 相对于空白组, 其累积产气量提高了 28.08%, 产气周期缩短了 2 d, 甲烷浓度提高了 6%。

关键词 厌氧消化; 纳米 Fe_3O_4 颗粒; 产气速率; 甲烷浓度

中图分类号: X703 文章编号: 1674-991X(2017)02-0201-08 doi: 10.3969/j.issn.1674-991X.2017.02.030

Effect of Fe_3O_4 nanoparticles on anaerobic biogas production

JIA Tongtong, WANG Zaizhao, GENG Fenghua, GONG Lei

Academy of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China

Abstract Fe_3O_4 nanoparticles was made by coprecipitation, and characterized for scanning electron microscope (SEM). The effect of different concentration of Fe_3O_4 nanoparticles on volume gas production and CH_4 ratio during the anaerobic digestion process at the medium temperature of 35 °C was examined. The results showed that Fe_3O_4 nanoparticles of 100 mg/L maintained ammonia at the level of 600 - 1 200 mg/L, pH at 7 - 8, and improved TCOD_{Cr} and SCOD_{Cr} degradation rates by 8.35% and 9.90%, respectively. This amount of Fe_3O_4 nanoparticles produced maximum concentration of volatile fatty acids (VFAs), which can reach 4 300 mg/L, and strengthened the use of acetic acid. Fe_3O_4 nanoparticles of 100 mg/L improved the biogas production. Compared with the control group, the system increased the gas production by 28.08%, decreased the gas production cycles by two days and increased the methane content by 6%.

Key words anaerobic digestion; Fe_3O_4 nanoparticles; biogas production rate; methane content

随着污水产量的增加, 会伴随大量污泥的产生。一般污水的产泥率为 1.5 ~ 2.0 t/万 t(以干泥计)。2015 年统计显示, 超过 80% 的污泥处置不当; 预计到 2020 年, 我国污泥产量将突破 6 000 万 t^[1]。污泥的处理与处置面临巨大的挑战。

大量剩余污泥如若处理不当, 会造成蚊蝇滋生、产生恶臭、占用大量土地空间、危害动植物生长、污染水环境等一系列问题^[2]。采用适当的技术对污泥进行处理, 不仅可以消除上述环境问题, 还能变废

为宝, 从中回收能源, 实现可持续发展。厌氧消化一方面可从量上减少污泥体积, 另一方面能产生可再生能源——沼气, 因此该技术成为处理污泥的热点技术^[3]。然而, 现有的污泥厌氧处理设施处理效率还有待提高, 为提高污泥的处理效率、降低处理成本、提高资源利用率, 开发和寻找新型污泥处理技术或新型添加材料, 已迫在眉睫^[4]。

纳米材料由于其特殊的尺寸效应、表面效应及特有的性质而被应用于环境治理过程中。纳米

收稿日期: 2016-08-23

作者简介: 贾通通(1991—), 男, 硕士研究生, 主要从事固体废物资源化利用的研究, 1017885606@qq.com

* 通信作者: 宫磊(1976—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为 VOCs 及恶臭气体的控制技术、固体废物综合利用等, goalucky@qust.edu.cn

Fe₃O₄ 颗粒因易于制备且价格便宜,加之其具有的吸附、催化性能以及可作为固定载体的特性而被广泛用于污水处理中^[5]。微量元素是厌氧消化过程中产甲烷菌必不可少的重要成分,纳米 Fe₃O₄ 的加入会伴随着微量元素的产生^[6]。研究表明,在消化反应器中加入纳米 Fe₃O₄,可提高厌氧消化的产甲烷量和消化液中 COD_{Cr} 的去除率并缩短了产气周期,从而大大减少了污泥处理过程中耗费的资金,与此同时还提高了资源的利用效率^[7]。纳米 Fe₃O₄ 颗粒在产甲烷过程中是通过促进种间电子传递来加速甲烷的产生^[8]。目前,纳米 Fe₃O₄ 用于处理废水较多,而在污泥厌氧消化中的研究较少。因此,选择在消化液中加入纳米 Fe₃O₄,探究其对厌氧消化过程的影响,找出最佳投入量,并对反应过程中氨氮、pH、COD_{Cr}、挥发性脂肪酸(VFA)、产气量以及甲烷浓度进行测定,以探究纳米 Fe₃O₄ 在厌氧消化中的作用机理。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

药品:氯化铵、酒石酸钾钠、氯化汞、氢氧化钾、碘化钾、硫酸汞、硫酸银、重铬酸钾、硫酸亚铁、氯化铁、氨水均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;浓硫酸(AR),购自烟台三和化学试剂有限公司。

仪器:元素分析仪(vario EL III型);COD_{Cr}快速消解仪(DRB200,美国哈希);可见分光光度计(725s);高压反应釜(CJF-1);电动离心机(LD-3台式);电热鼓风干燥箱(GZX-9076 MBE);分析天平(ALB-224);恒温加热套(LKTC-B1-T);气相色谱仪(GC1100);恒温振荡器(SHZ-82A)。

1.2 试验及分析方法

试验所用污泥取自某生活污水厂脱水后剩余污泥,其含水率为 81.05%。将原泥按固液比为 5% 配成底物,其各项参数见表 1。其中,含水率、pH、TCOD_{Cr}(total chemical oxygen demand)为混合液参数,SCOD_{Cr}(soluble chemical oxygen demand)、氨氮浓度为上清液参数。

表 1 底物的各项指标

Table 1 The indicators of the substrate

pH	TCOD _{Cr} / (mg/L)	SCOD _{Cr} / (mg/L)	TS 比例/%	VS 比例/%	含水率/%	氨氮浓度 / (mg/L)
7.1	86 412.5	31 956.3	4.28	2.10	81.05	529.5

试验所用接种物是提前在恒温振荡器中用污水厂剩余污泥恒温培养一定时间的微生物。培养过程中加入一定量的葡萄糖并保持 35 °C 恒温。接种物的各项指标如表 2 所示。

表 2 接种物的各项指标

Table 2 The indicators of inoculum

pH	TCOD _{Cr} / (mg/L)	SCOD _{Cr} / (mg/L)	TS 比例/%	VS 比例/%	氨氮浓度 / (mg/L)
7.2	55 162	26 956	4.78	2.35	478.5

试验所用材料为纳米 Fe₃O₄,在 5 个厌氧反应装置中加入 300 mL 底物和 200 mL 接种物,并向其中添加浓度分别为 0、50、100、200 和 300 mg/L 的纳米 Fe₃O₄,密封装置并摇匀。

1.3 方法及装置

1.3.1 各指标的测定方法

原泥含水率采用称重法^[9]测定;TS和VS在 105 及 550 °C 下采用烘干和煅烧法测定;COD_{Cr}采用快速消解分光光度法^[10]测定;氨氮浓度采用纳氏试剂分光光度法^[11]测定;pH采用精密 pH 试纸以及 pH 计测定;产气量通过排水法测定;甲烷浓度用气相色谱法热导检测器(TCD)测定^[12];VFA浓度采用气相色谱法氢火焰离子化检测器(FID)测定^[13]。

1.3.2 试验方案

向各瓶中加入设计的物料后,连接好装置,从氮气孔向消化瓶中通氮气 5 min,以确保反应所需的厌氧条件(图 1)。将消化反应瓶置于 35 °C 恒温水浴箱中,反应即开始。厌氧反应过程中,沼气的日产量通过量筒的排水量测量,每天定时读数并记录。每隔 1 d 取消化瓶中的混合液 2 mL,其中 1 mL 测其氨



图 1 试验装置

Fig. 1 Experimental facility

氮浓度、pH、 SCOD_{Cr} 和 TCOD_{Cr} ; 另外 1 mL 稀释 5 倍, 取上清液经微滤膜过滤后测 VFA 浓度。用 SGE 手动气相进样针从抽气孔抽取一定量的气样测量沼液中甲烷浓度。

1.3.3 纳米 Fe_3O_4 的制备及表征

采用共沉淀法^[14] 制备纳米 Fe_3O_4 , 用扫描电子显微镜 (SEM) 对四氧化三铁表观形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 纳米 Fe_3O_4 颗粒表观形貌分析

Fe_3O_4 的 SEM 如图 2 所示。从图 2 可以看出, 所制备的 Fe_3O_4 为纳米级, 粒径为 40 ~ 60 nm。

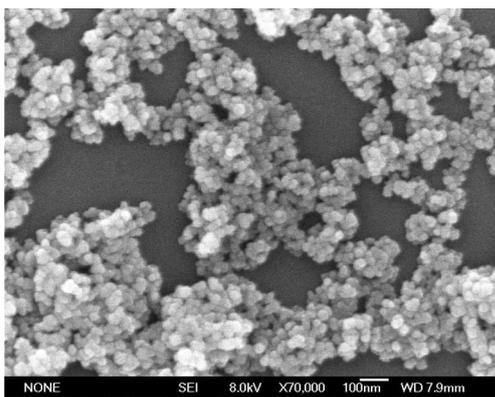


图 2 纳米 Fe_3O_4 的 SEM 图

Fig. 2 Scanning electron microscope of Fe_3O_4 NPS (×70 000)

2.2 纳米 Fe_3O_4 浓度对厌氧产气的影响

2.2.1 与氨氮浓度及产气性能的关系

厌氧消化过程中的氨氮浓度是影响产气效果的重要指标。为了研究纳米 Fe_3O_4 的加入对氨氮的影响, 在厌氧产气过程中每 2 d 对消化液中的氨氮浓度进行测定。结合日产气量的变化, 进一步研究纳米 Fe_3O_4 浓度、氨氮浓度以及产沼气量之间的关系。

由氨氮浓度的变化 (图 3) 可知: 不同浓度纳米 Fe_3O_4 的加入对体系氨氮的影响程度不同, 前 2 d 5 组消化液的氨氮浓度变化不大, 原因是厌氧消化过程处于停滞期, 微生物活性较低。相对于其他试验组, 纳米 Fe_3O_4 浓度为 100 mg/L 的试验组在第 8 天氨氮浓度最高, 这个时间段是厌氧消化过程的产气阶段, 说明适量的纳米 Fe_3O_4 可能会促进污泥细胞含氮有机物的溶出, 在厌氧条件下反硝化作用使氨氮浓度增加, 而氨氮浓度的增加会调节体系 pH, 为后续产甲烷菌提供适宜的生存环境, 与日产气量变化趋势 (图 4) 吻合。

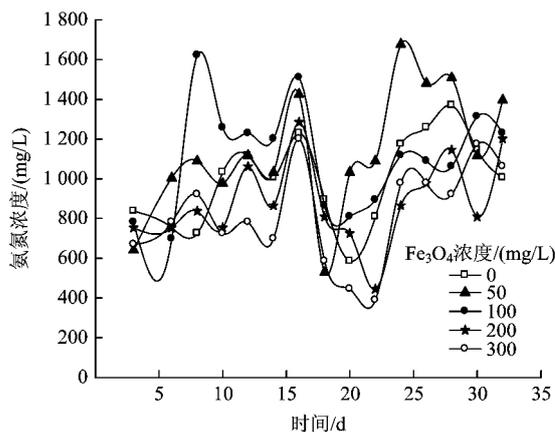


图 3 厌氧消化过程中不同 Fe_3O_4 浓度组氨氮浓度的变化

Fig. 3 Variation of $\text{NH}_3 - \text{N}$ under the different concentration of Fe_3O_4 NPS during anaerobic digestion

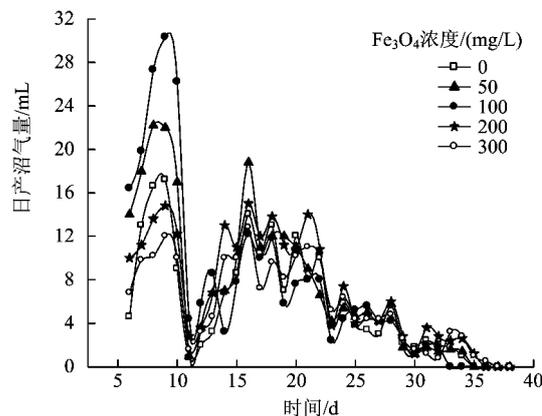


图 4 厌氧消化过程中不同 Fe_3O_4 浓度组日产沼气量的变化

Fig. 4 Variation of daily gas production under the different concentration of Fe_3O_4 NPS during anaerobic digestion

由图 3 可见, 18 d 后, 纳米 Fe_3O_4 浓度为 100 mg/L 的试验组氨氮浓度在 1 000 mg/L 左右。研究显示, 当体系中氨氮浓度达到 1 500 ~ 3 000 mg/L 时, 厌氧产气开始受抑制^[15-16]; 达到 11 800 mg/L 后会抑制 90% 的产气活性^[17]。相对于空白组, 纳米 Fe_3O_4 浓度为 100 mg/L 的试验组氨氮浓度明显降低, 说明加入该物质抑制了氨氮的产生。大部分研究者认为, 氨氮抑制厌氧消化的主要原因是非离子化 NH_3 的存在。而 Lay 等^[18] 认为, 产甲烷菌的活性主要取决于离子化的 NH_4^+ , 而非 NH_3 。在未经驯化的微生物系统中, 甲烷产生的滞后时间依赖于非离子化 NH_3 的浓度, 而不是 NH_4^+ 的浓度^[19]。所以对于本试验未经驯化的微生物系统中, 纳米 Fe_3O_4 的加入可能是改变了厌氧体系中氨的形态, 也可能是

其吸附作用降低了体系中的氨氮浓度。

结合图 3 和图 4 可知, 纳米 Fe_3O_4 浓度为 100 mg/L 的试验组日产沼气量最大, 且相应的氨氮浓度维持在 600 ~ 1 200 mg/L, 合适的氨氮浓度对于厌氧体系会起到促进作用^[20]。因此, 纳米 Fe_3O_4 的加入能调控厌氧体系中氨氮的浓度, 进而提高产气量。

2.2.2 纳米 Fe_3O_4 对体系 pH 的影响

2.2.2.1 体系平均 pH 变化

从图 5 可以看出, 纳米 Fe_3O_4 的加入使体系的平均 pH 略微上升: 空白组平均 pH 为 7.39, 而纳米 Fe_3O_4 浓度分别为 50、100、200 和 300 mg/L 的试验组其平均 pH 分别为 7.42、7.52、7.49 和 7.42, 均略高于空白组, 这主要是由于 Fe_3O_4 解离出的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 消耗了 H^+ 。

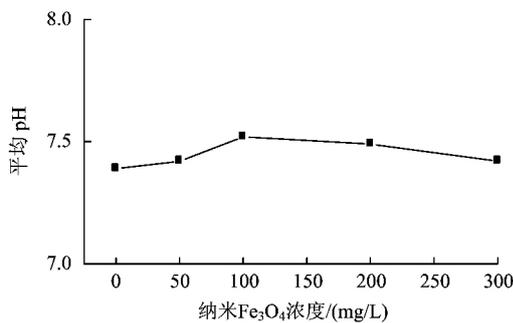


图 5 不同纳米 Fe_3O_4 浓度组的平均 pH

Fig. 5 Average pH under the different concentration of Fe_3O_4 NPS

2.2.2.2 不同厌氧阶段 pH 变化

由不同厌氧阶段 pH 变化(图 6)可以看出: 消化液 pH 为 7.0 ~ 8.0 时, 不同纳米 Fe_3O_4 浓度组的 pH 变化趋势相近, 都是在 15 d 左右相对较低, 主要是因为消化过程会持续产生有机酸, 且在前半段产

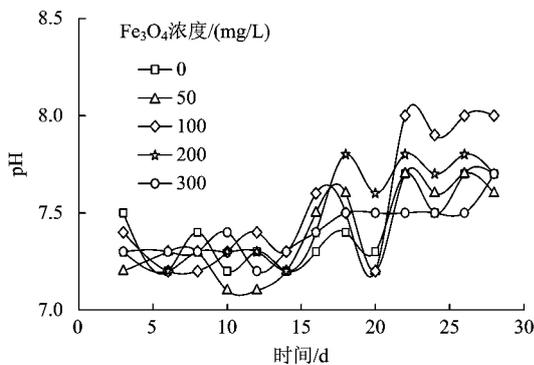


图 6 厌氧消化过程中不同纳米 Fe_3O_4 浓度组 pH 的变化

Fig. 6 Variation of pH under the different concentration of Fe_3O_4 NPS during anaerobic digestion

甲烷菌数量较少, 造成 VFA 的积累, 导致 pH 较低, 但是 pH 维持在 7.3 左右, 说明加入纳米 Fe_3O_4 会对体系 pH 起到调控作用, 主要是因为 Fe_3O_4 中解离出 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 起到缓冲的作用; 另外, 厌氧消化过程中 VFA 和氨氮构成了一个缓冲体系, 从而调节厌氧反应体系的 pH。

由图 6 可见, 在反应的前 16 d 空白组和试验组 pH 基本稳定, 而到第 17 天左右达到一个峰值, 在第 20 天之后 pH 呈升高趋势, 这主要是因为厌氧消化体系的中间产物 VFA 被大量利用; 另外, 随着厌氧过程的结束, 微生物活性降低会导致氨氮的积累, 与图 3 吻合。对比 5 个试验组产生的效果, 纳米 Fe_3O_4 浓度为 300 mg/L 时 pH 较稳定, 说明相对浓度高的纳米 Fe_3O_4 对体系 pH 有更好的调控作用。

2.2.3 纳米 Fe_3O_4 浓度与体系 COD_{Cr} 以及产气量的关系

2.2.3.1 体系 $TCOD_{Cr}$ 的变化

厌氧反应体系中 $TCOD_{Cr}$ 是影响产气性能的一项重要指标, 不同纳米 Fe_3O_4 浓度组消化过程中 $TCOD_{Cr}$ 随时间的变化如图 7 所示。

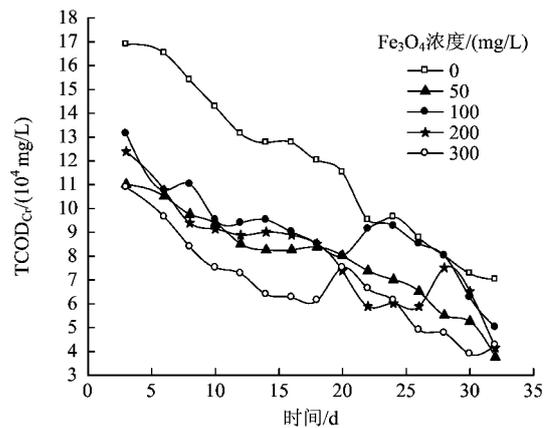


图 7 厌氧消化过程中不同纳米 Fe_3O_4 浓度组 $TCOD_{Cr}$ 的变化

Fig. 7 Variation of $TCOD_{Cr}$ under the different concentration of Fe_3O_4 NPS during anaerobic digestion

由图 7 可以看出, 厌氧过程使体系 $TCOD_{Cr}$ 呈下降趋势, 0、50、100、200 和 300 mg/L 纳米 Fe_3O_4 浓度组对应的 $TCOD_{Cr}$ 去除率分别为 58.48%、63.81%、66.83%、66.58% 和 60.83%, 其中纳米 Fe_3O_4 浓度为 100 mg/L 的试验组 $TCOD_{Cr}$ 去除率最大, 说明该浓度对 $TCOD_{Cr}$ 去除效果最好。且在纳米 Fe_3O_4 浓度为 100 mg/L 的试验组 20 ~ 25 d 时 $TCOD_{Cr}$ 有上升

的趋势,可能是因为加入的纳米 Fe_3O_4 会加速污泥细胞的溶解,且在这段时间由于厌氧微生物活性的降低导致了 TCOD_{Cr} 的积累。

2.2.3.2 SCOD_{Cr} 的变化

体系的 SCOD_{Cr} 是评价厌氧产气性能的重要指标,它的变化既体现了污泥细胞溶出的程度,也反映了厌氧产气的性能。厌氧消化过程中 SCOD_{Cr} 的变化如图 8 所示。由图 8 可知,从反应开始到结束 SCOD_{Cr} 大大降低,0、50、100、200、300 mg/L 纳米 Fe_3O_4 浓度组对应的 SCOD_{Cr} 去除率分别为 63.15%、66.54%、73.05%、66.02% 和 62.20%,其中纳米 Fe_3O_4 浓度为 100 mg/L 的试验组 SCOD_{Cr} 去除率最大,说明该浓度对 SCOD_{Cr} 去除效果最好,而 300 mg/L 的试验组 SCOD_{Cr} 去除率比空白组小,说明该浓度对于 SCOD_{Cr} 的去除产生抑制。

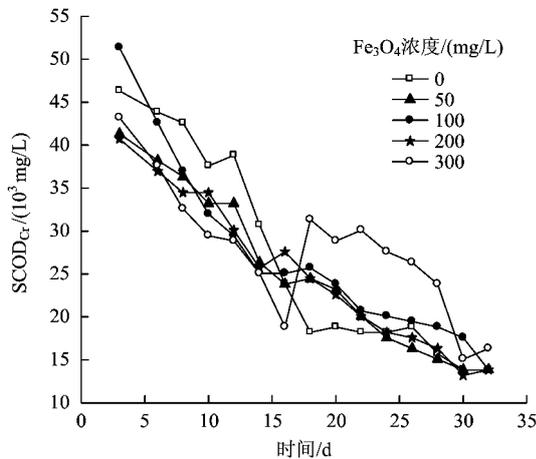


图 8 厌氧消化过程中不同纳米 Fe_3O_4 浓度组 SCOD_{Cr} 的变化

Fig. 8 Variation of SCOD_{Cr} under the different concentration of Fe_3O_4 NPS during anaerobic digestion

从 TCOD_{Cr} 及 SCOD_{Cr} 的变化趋势看,添加适量的纳米 Fe_3O_4 对厌氧体系中 COD_{Cr} 的降解会起到一定的促进作用,这可能是由于: 1) 添加适量的纳米 Fe_3O_4 可以吸附少量代谢底物,同时在外界搅拌条件下会不断地在厌氧消化污泥表面发生吸附-脱附过程,使其作为底物转移载体,加速了代谢底物与厌氧消化污泥的接触速度; 2) 纳米 Fe_3O_4 具有的八面体反尖晶结构可以使其表面活性点向体系中释放,铁元素作为厌氧消化产甲烷菌生长代谢所必需的金属元素(通常作为关键酶活性中心或辅酶因子),可以促使相关酶含量与活性的增加,进而加速了 COD_{Cr} 的降解过程; 3) 铁氧化物可以作为种间电子

载体强化微生物代谢活性,从而加速对 COD_{Cr} 的利用,提高产气性能。

2.2.3.3 三者联系

不同纳米 Fe_3O_4 浓度对应的总产气量与 COD_{Cr} 去除率的关系如图 9 所示。

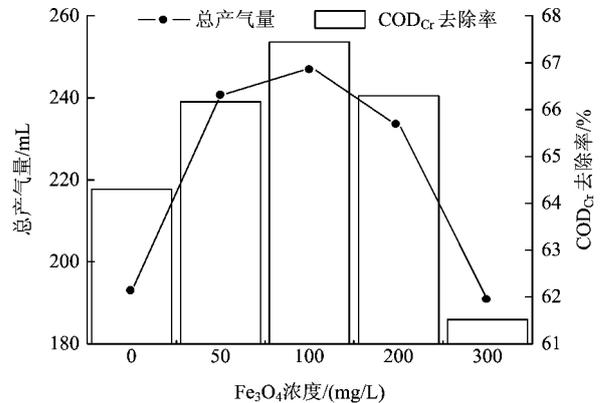


图 9 不同纳米 Fe_3O_4 浓度下总产气量和 COD_{Cr} 去除率的变化

Fig. 9 Variation of total gas production and COD_{Cr} removal rate under the different concentration of Fe_3O_4 NPS

由图 9 可以看出,总产气量和 COD_{Cr} 去除率同步增加或减少,说明总产气量与 COD_{Cr} 去除率紧密相关。这是因为产酸菌、产甲烷菌等不断利用消化液中的有机物(COD_{Cr} 降低)的同时,将其分解为有机酸继而生成沼气。纳米 Fe_3O_4 浓度为 100 mg/L 的试验组的总产气量和 COD_{Cr} 去除率都最高,由此说明该浓度是促进厌氧消化产气的最佳浓度。

2.2.4 纳米 Fe_3O_4 对 VFA 浓度的影响

研究表明,VFA 浓度直接影响厌氧产气性能,VFA 浓度过低时,产甲烷菌活性受到抑制,产气量下降;而高浓度 VFA 存在时,反应器缓冲性能失效,产甲烷菌完全失活,气体产生不明显。因此考察厌氧消化过程中 VFA 浓度变化尤为重要。

2.2.4.1 厌氧体系中总 VFA 浓度的变化

消化过程中不同纳米 Fe_3O_4 浓度组 VFA 浓度随时间的变化如图 10 所示。从图 10 可以看出: 每组 VFA 浓度都有一个高峰,但其最大值不同,其中纳米 Fe_3O_4 浓度为 100 mg/L 时最大,VFA 浓度达 4 300 mg/L,说明该浓度的纳米 Fe_3O_4 可促进消化过程中中间产物的生成; 4 个试验组的 VFA 浓度都比空白组高,说明适量的纳米 Fe_3O_4 对于 VFA 的产生具有促进作用。

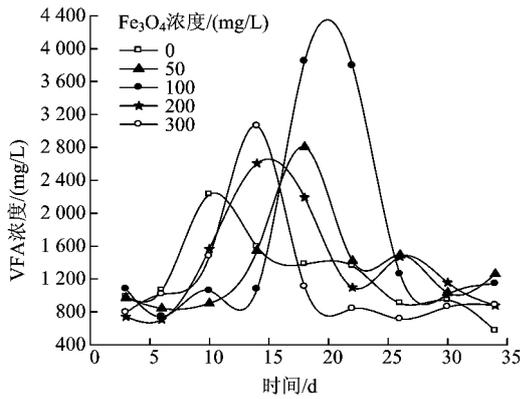


图 10 厌氧消化过程不同纳米 Fe₃O₄ 浓度组 VFA 浓度的变化

Fig. 10 Variation of VFA content under the different concentration of Fe₃O₄ NPS during anaerobic digestion

2.2.4.2 最适纳米 Fe₃O₄ 浓度下有机酸浓度的变化

为了进一步探究纳米 Fe₃O₄ 对 VFA 的作用机理,在最适纳米 Fe₃O₄ 浓度下分析厌氧产气过程中的有机酸浓度。图 11 显示纳米 Fe₃O₄ 浓度为 100 mg/L 时消化过程中各挥发性脂肪酸浓度变化。

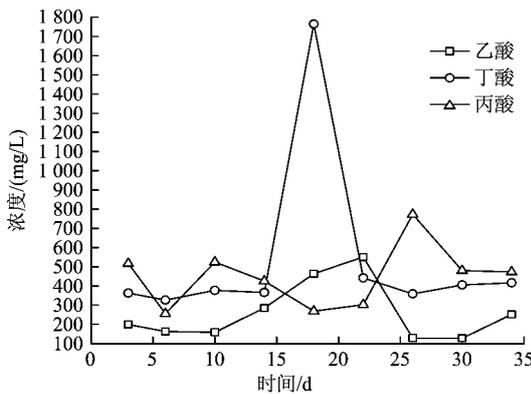


图 11 厌氧消化过程中各有机酸浓度变化

Fig. 11 Variation of each component content of VFA during anaerobic digestion

由图 11 可知,在不同阶段各酸浓度不同:乙酸浓度在第 22 天时最高,丙酸浓度在第 26 天时最高,丁酸浓度在第 18 天时最高;在整个消化过程中,丁酸和丙酸的变化趋势基本一致,而乙酸浓度呈先增加后降低的趋势。可以看出,纳米 Fe₃O₄ 的加入对乙酸影响较大,可能是由于产甲烷菌对于乙酸的利用要优于丙酸和丁酸,纳米 Fe₃O₄ 的加入提高了产气量,主要是强化了对乙酸的利用。

2.2.5 纳米 Fe₃O₄ 浓度对产气量及甲烷浓度的影响

2.2.5.1 对产气量的影响

试验测得的累积产气量如图 12 所示。由图 12 可知,累积产气量随时间逐渐增多,纳米 Fe₃O₄ 浓度为 100 mg/L 的试验组累积产气量最大,这与之前 COD_{Cr} 以及 VFA 变化趋势一致;而相对于空白组,纳米 Fe₃O₄ 浓度为 50、100 和 200 mg/L 的试验组累积产气量分别提高了 24.66%、28.08% 和 20.93%,而纳米 Fe₃O₄ 浓度为 300 mg/L 的试验组产气量降低 1.30%,由此说明,纳米 Fe₃O₄ 浓度分别为 50、100 和 200 mg/L 时均可以促进厌氧消化产气,而浓度为 300 mg/L 时则抑制产气。

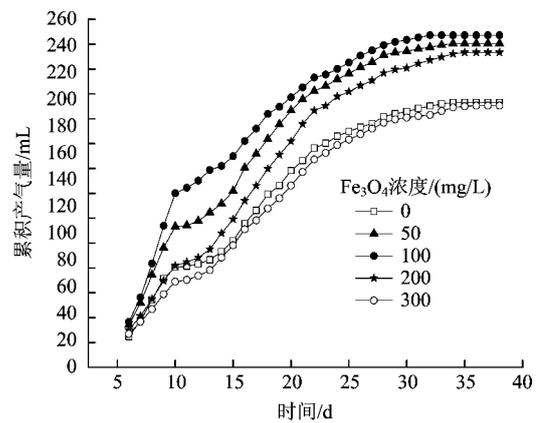


图 12 不同纳米 Fe₃O₄ 浓度组累积产气量的变化

Fig. 12 Variation of cumulative gas production under the different concentration of Fe₃O₄ NPS

2.2.5.2 对甲烷的影响

厌氧消化过程中甲烷浓度变化如图 13 所示。从图 13 可以看出:所有组 3~6 d 时沼气甲烷浓度很低,为 14%~26%,这主要是因为反应体系还没有完全将试验开始前消化罐中通入的氮气排净,其次是微生物活性不高,尚处在调整阶段;第 8 天甲烷浓度骤升,这是因为微生物已适应新环境,开始大量繁殖;第 10 天后甲烷浓度整体相对稳定,在 55% 左右波动,到消化结束时基本稳定,这是因为反应结束时体系中营养物被消耗全完。整体试验组甲烷浓度都不是很高,均在 70% 以下,可能是配制的底物营养比例不合适;反应结束时,纳米 Fe₃O₄ 浓度为 50、100、200 mg/L 的试验组沼气中甲烷浓度均增大,其中 100 mg/L 效果最佳,甲烷浓度达 66%。

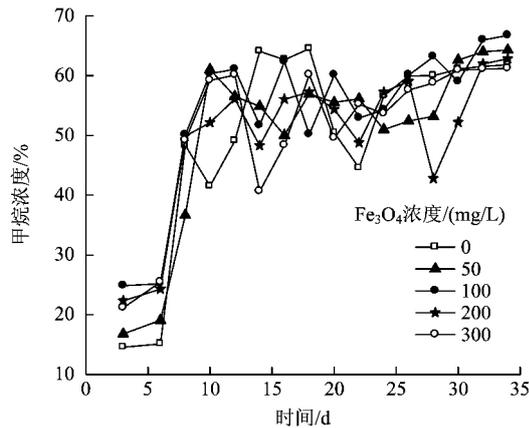


图 13 厌氧消化过程中甲烷浓度变化

Fig. 13 Variation of CH_4 percentage during anaerobic digestion

3 结论

(1) 氨氮的变化会影响厌氧产气的性能, 氨氮浓度与产气量呈负相关。试验表明, 添加 100 mg/L 纳米 Fe_3O_4 的试验组日产气量最大, 且相应的氨氮浓度维持在 600 ~ 1 200 mg/L, 说明添加适量的纳米 Fe_3O_4 可以调控厌氧体系中的氨氮浓度, 进而提高产气量。

(2) 纳米 Fe_3O_4 的加入使体系的平均 pH 维持在 7 ~ 8, 随着纳米 Fe_3O_4 浓度的增大, 相应的 pH 变幅减小。对比 50、100、200、300 mg/L 纳米 Fe_3O_4 浓度组产生的效果可见, 300 mg/L 的纳米 Fe_3O_4 试验组 pH 较稳定, 说明相对浓度高的纳米 Fe_3O_4 对体系 pH 有更好的调控作用。

(3) 纳米 Fe_3O_4 浓度为 100 mg/L 对 TCOD_{Cr} 和 SCOD_{Cr} 的去除效果最好, 其去除率分别为 66.83% 和 73.05%; 浓度为 300 mg/L 时, 产生抑制作用。说明适量纳米 Fe_3O_4 的加入可促进厌氧消化过程中 TCOD_{Cr} 和 SCOD_{Cr} 的去除。同时, 总产气量和 COD_{Cr} 去除率同步增加或减少, 说明产气和 COD_{Cr} 去除紧密相关。

(4) 纳米 Fe_3O_4 浓度为 100 mg/L 的试验组产生的 VFA 浓度最大, 可达 4 300 mg/L, 其中丁酸浓度一直较高, 且不同阶段浓度保持一致; 丙酸变化趋势与其一致, 而乙酸浓度呈先增加后降低的趋势, 从而可以看出纳米 Fe_3O_4 的加入强化了产甲烷菌对乙酸的利用。

(5) 适量的纳米 Fe_3O_4 可增加产气量, 增大消化反应产沼气速率, 增大沼气中的甲烷浓度。纳米

Fe_3O_4 浓度为 100 mg/L 的试验组产气性能最好。相对于空白组, 累积产气量提高了 28.08%, 产气周期缩短了 2 d, 甲烷浓度提高了 6%。

参考文献

- [1] 程秀英. 探析我国城镇污水处理厂污泥处理处置工作现状、问题及前景[J]. 中国建材科技 2015(增刊): 229.
- [2] 余杰, 田宁宁, 王凯军, 等. 中国城市污水处理厂污泥处理处置问题探讨分析[J]. 环境工程学报 2007, 1(1): 82-86.
YU J, TIAN N N, WANG K J, et al. Analysis and discussion of sludge disposal and treatment of sewage treatment plants in China [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering 2007, 1(1): 82-86.
- [3] MOHAMED A G, NAGEH K A. Impact of nanotechnology on biogas production: a mini-review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2015, 50: 1392-1404.
- [4] SUANON F, SUN Q, MAMA D, et al. Effect of nanoscale zero-valent iron and magnetite (Fe_3O_4) on the fate of metals during anaerobic digestion of sludge [J]. Water Research 2016, 88: 897-903.
- [5] 王涛, 张栋, 戴翎翎, 等. 纳米材料对污水/污泥厌氧消化系统影响的研究进展[J]. 环境工程 2015, 33(6): 1-5.
WANG T, ZHANG D, DAI L L, et al. Research progress on effects of nanoparticles on wastewater/sludge anaerobic digestion system [J]. Environmental Engineering 2015, 33(6): 1-5.
- [6] 张万钦, 吴树彪, 郎乾乾, 等. 微量元素对沼气厌氧发酵的影响[J]. 农业工程学报 2013, 29(10): 1-11.
ZHANG W Q, WU S B, LANG Q Q, et al. Trace elements on influence of anaerobic fermentation in biogas projects [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(10): 1-11.
- [7] 钱飞跃. Fe_3O_4 纳米颗粒对厌氧消化产甲烷过程的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [8] 张杰, 陆雅海. 互营氧化产甲烷微生物种间电子传递研究进展[J]. 微生物学通报 2015, 42(5): 920-927.
ZHANG J, LU Y H. A review of interspecies electron transfer in syntrophic-methanogenic associations [J]. Microbiology China, 2015, 42(5): 920-927.
- [9] 郝吉明, 马广大, 王书肖. 大气污染控制工程[M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2010: 29.
- [10] 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法: HJ/T 399—2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [11] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [12] 曹冬梅, 刘坤. 城市污泥厌氧消化产沼气资源化研究[J]. 工业安全与环保 2006(11): 41-44.
CAO D M, LIU K. Resource reuse research on methane produced from the anaerobic digestion of municipal sludge [J]. Industrial Safety and Environmental Protection 2006(11): 41-44.
- [13] 顾福权, 徐红娟, 柳展飞, 等. 气相色谱法测定废水中 6 种挥发性脂肪酸含量[J]. 能源环境保护 2014, 28(3): 62-64.

- GU F Q, XU H J, LIU Z F, et al. Content of 6 volatile fatty acid of wastewater by gas chromatography [J]. *Energy Environmental Protection* 2014, 28(3): 62-64.
- [14] 秦润华, 姜炜, 刘宏英, 等. 纳米磁性四氧化三铁的制备及表征[J]. *材料导报* 2003, 17(增刊): 66-68.
- QIN R H, JIANG W, LIU H Y, et al. Preparation and characterization of nanometer magnetite [J]. *Materials Review*, 2003, 17(Suppl): 66-68.
- [15] KOSTER I W, LETTINGA G. The influence of ammonium - nitrogen on the specific activity of palletized methanogenic sludge [J]. *Agriculture Wastes*, 1984, 9(3): 205-216.
- [16] van VELSEN A F M. Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia - nitrogen concentrations [J]. *Water Research*, 1979, 13(10): 995-999.
- [17] KOSTER I W. Characteristics of the pH - influenced adaptation on methanogenic sludge to ammonia toxicity [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1986, 36(10): 445-455.
- [18] LAY J J, LI Y Y, NOIKE T, et al. Analysis of environmental factors affecting methane production from high - solids organic waste [J]. *Water Science and Technology*, 1997, 36(6/7): 493-500.
- [19] 张波, 徐剑波, 蔡伟民. 有机废物厌氧消化过程中氨氮的抑制性影响[J]. *中国沼气* 2003, 21(3): 26-28.
- ZHANG B, XU J B, CAI W M. Review on the ammonia inhibition for anaerobic digestion [J]. *China Biogas* 2003, 21(3): 26-28.
- [20] 于芳芳, 伍健东. 氨氮对厌氧颗粒污泥产甲烷菌的毒性研究[J]. *化学与生物工程* 2008, 25(4): 75-78.
- YU F F, WU J D. Toxicity study of ammonium on methanogenic bacteria in anaerobic granular sludge [J]. *Chemistry & Bioengineering* 2008, 25(4): 75-78. >

《环境工程技术学报》征稿启事

《环境工程技术学报》是中华人民共和国环境保护部主管、中国环境科学研究院主办,面向国内外公开发行的环境工程技术领域综合性科技期刊,中国科技核心期刊。

本刊的主要栏目有:水污染治理技术,大气污染治理技术,土壤污染治理技术,固体废物污染治理技术,生物、生态工程与恢复技术,基于循环经济的污染综合防治技术,辐射与振动污染防治技术,其他环境系统工程与管理技术(包括环境信息集成技术、监测与监控技术、区域环境整治及城市污染综合治理示范性工程技术等)方面的研究新成果论文、环境工程新技术推广应用案例;环保产业政策与管理,行业动态,热点论坛,研究简报,学术活动信息等。

为了将《环境工程技术学报》办成汇集环保工程技术创新、环保工程技术新成果及推广应用、环保产业政策、行业动态、专家言论于一体的我国环保工程技术领域的高端精品刊物,《环境工程技术学报》坚持全心全意依靠本学科专家办刊,聘请来自国内外著名研究机构 and 高等院校的知名专家学者组成编委会。在编委会的领导下,形成以编委、学科带头人和著名专家教授为核心的约稿、初筛选、评审、定稿、审读的“专家系统”及规范化的稿件深加工系统,形成高效规范化运作机制。

《环境工程技术学报》期待您的合作和关注,并与我们一起分享您在该领域的独到见解、研究成果和成功经验,促进该领域的学术交流和进步,共同努力将本刊办成能代表国内外一流学术水平的著名期刊。

欢迎使用本刊网站(www.hjgcjsxb.org.cn)的在线投稿系统投递您的文章。