

蓝铁矿形成于污泥厌氧消化系统的验证与分析

郝晓地^{1,2}, 周健^{1,2}, 王崇臣^{1,2}

(1. 北京建筑大学 城市雨水系统与水环境省部共建教育部重点实验室, 北京 100044; 2. 北京建筑大学 中-荷未来污水处理技术研发中心, 北京 100044)

摘要: “磷危机”与“水体富营养化”现象随行, 致污水磷回收势在必行。最近, 在污泥厌氧消化过程中发现了磷回收新产物——蓝铁矿, 一种化学稳定性很强、回收用途极为广泛、经济价值更高的磷酸盐化合物。鉴于此, 通过试验验证污泥厌氧消化条件下, Fe^{3+} 生物还原至 Fe^{2+} 、与污泥释放的 PO_4^{3-} 反应生成蓝铁矿的可行性以及所需环境条件与限制因素。结果显示, Fe^{3+} 在厌氧消化过程中会被异化金属还原菌(DMRB)还原为 Fe^{2+} , 与污泥细胞裂解释放出的 PO_4^{3-} 可以生成蓝铁矿, 含量高达 204 mg/gDS。进言之, 碳酸盐(MCO_3)不会干扰蓝铁矿生成。 Fe^{3+} 被生物还原时, DMRB 会与产甲烷菌(MPB)争夺电子供体(有机物), 一方面会抑制厌氧消化产甲烷(CH_4), 另一方面 Fe^{3+} 也提供了 MPB 所必需的 Fe 元素, 可刺激酶活, 反而能促进产 CH_4 过程; Fe^{3+} 对产 CH_4 过程的综合影响为促进作用。

关键词: 磷回收; 蓝铁矿; 剩余污泥; 厌氧消化; 异化金属还原菌; 甲烷菌

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)13-0007-07

Vivianite Formed in Anaerobic Digestion of Excess Sludge: Verification and Analysis

HAO Xiao-di^{1,2}, ZHOU Jian^{1,2}, WANG Chong-chen^{1,2}

(1. Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment <MOE>, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 2. Sino-Dutch R & D Centre for Future Wastewater Treatment Technologies, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: “Phosphorus crisis” occurs along with “eutrophication” simultaneously, which results in essential P-recovery. Recently, a new product of P-recovery, $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (vivianite), was observed in anaerobic digestion (AD) of excess sludge, which is a phosphate compound with a better chemical stability, more extensive applications and higher economic values. For this reason, experiments were conducted to verify the biological reduction of Fe^{3+} into Fe^{2+} , to observe the chemical formation of Fe^{2+} with PO_4^{3-} released from sludge under AD and to ascertain environmental conditions and limited factors. The experimental results indicated that Fe^{3+} was biologically reduced into Fe^{2+} by dissimilation metal reducing bacteria (DMRB) under AD, with which PO_4^{3-} released from sludge was combined to form vivianite, up to 204 mg/gDS. Furthermore, carbonate (MCO_3) in the AD system did not interfere with the formation of vivianite. When Fe^{3+} was biologically reduced, DMRB competed with methane produc-

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51578036); 北京“未来城市设计高精尖中心”项目(2018)

tion bacteria (MPB) for electron donors (organics), which could inhibit methane (CH_4) production and could on the other hand promote CH_4 production; the comprehensive effect of Fe^{3+} on CH_4 production was positive.

Key words: phosphorus recovery; vivianite; excess sludge; anaerobic digestion; dissimilation metal reducing bacteria (DMRB); methane production bacteria (MPB)

磷(P)是人类生存不可或缺的营养物,它主要来源于地壳中磷矿,是一种难以再生的非金属矿资源^[1]。磷被人类开采后主要用于化肥生产(>80%),使用过后在地球上呈现“陆地→海洋”直线式流动^[2];大部分未被作物吸收的磷以及食物中未被人和动物吸收的磷将以面源(地表冲刷径流)或点源(排放污水、粪尿)形式进入地表水体,最后进入海洋。进入海洋的磷仅极少量(海鸟粪便、海洋捕捞)可回归陆地,绝大多数磷在人类可目击到的地质演变期内很难再回归陆地。因此,磷和煤、石油等一样都属于不可再生的宝贵自然资源。平均而言,全球磷矿经济储量不够人类再消费100年时间^[3],我国优质磷矿开采只有区区20年时间。因此,可怕的“磷危机”现象一瞬即来。

显然,我国已到了必须考虑实施磷回收战略的时刻,从污水/动物粪便中回收磷的行动已变得刻不容缓。就磷回收产物而言,目前国际上趋之若鹜的仍是以鸟粪石(MAP)为主的磷酸盐化合物^[3]。事实上,鸟粪石回收因反应条件苛刻,并不能直接施用,仍需进行化工处理制作磷肥,这就使其应用大打折扣^[4,5]。国际最新研究揭示,在厌氧消化污泥中存在一种蓝铁矿 $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 形式的磷酸盐化合物^[6,7]。这种化合物广泛存在于深水湖泊、海洋底部沉积物中^[8],是一种非常稳定的磷-铁化合物^[9,10];同时,其经济价值不菲,除了能用作磷肥原料外,还可作为锂电池合成原料^[11],大颗粒、高纯度晶体还具有很高收藏价值。鉴于此,拟对厌氧消化污泥中蓝铁矿存在、成因、过程、影响等进行研究,以确认新的磷回收形式之理论基础与应用价值。

1 材料与方法

1.1 试验材料

实际市政污泥因含各类金属离子、硫化物、腐殖质等物质可能会对蓝铁矿生成造成干扰,所以,试验伊始采用人工配水,以序批式(SBR)培养几乎不含腐殖质和金属离子的剩余污泥。配水组分及含量如下: CH_3COONa 为3200 mg/L, NH_4Cl 为320 mg/L,

NaH_2PO_4 为80 mg/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为320 mg/L, NaHCO_3 为1500 mg/L, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为1500 mg/L, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为60 mg/L, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为120 mg/L, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为30 mg/L, H_3BO_3 为150 mg/L, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为120 mg/L, KI为180 mg/L。

SBR培养污泥反应器体积为40 L,采用HRT=3 d与SRT=12 d;反应器运行周期设定为:进水(0.5 h)→好氧曝气(20 h)→沉淀(2 h)→出水(0.5 h)→静置(1 h)。反应器安装有搅拌(240 r/min)和加热装置(25℃)。每日收集的剩余污泥经重力浓缩与人工筛滤后置于4℃冰箱保存,供污泥厌氧消化试验使用,浓缩污泥的pH值为 7.5 ± 0.3 ,其他参数见表1。

表1 培养、浓缩污泥特征

Tab.1 Characteristics of cultivated and thickened sludge

项目	数值	项目	数值
TS/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	14.03 ± 0.13	SCOD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	5348 ± 436
TSS/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	11.05 ± 0.1	TP/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	225.2 ± 46.21
VS/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	10.17 ± 0.04	Ca/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	155.4 ± 11.4
VSS/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	8.54 ± 0.02	TCOD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	15765 ± 187

试验主要目的是考察 Fe^{3+} 在厌氧环境下被生物还原为 Fe^{2+} ,继而与污泥释放的 PO_4^{3-} 反应生成蓝铁矿之现象。但是,直接投加 Fe^{3+} 极易发生水解而导致酸碱环境发生剧烈变化,不利于厌氧消化进行。为模拟和简化蓝铁矿厌氧生成过程,选择向厌氧消化系统添加羟基氧化铁(FeOOH)方式替代 Fe^{3+} ,以稳定系统pH值。取一定量 FeCl_3 溶于水,用NaOH(1 mol/L)调节溶液pH值至7.0,溶液中生成的深红色絮状物即为 FeOOH 。随后,经静置、沉淀、排出上清液后加纯水反复清洗,直至无 Na^+ 检出。制备好的羟基氧化铁悬浊液用1 mol/L的HCl溶解后,采用ICP-OES检测 Fe^{3+} 浓度。

1.2 试验方法

为探究不同铁投加量对污泥厌氧消化系统中蓝铁矿生成及系统本身影响,向厌氧消化系统中投加 FeOOH 分别为0、200、300、400、500及600 mg/L(记

作 C 和 I ~ V), 且每组设置两个平行样。厌氧消化采用批次试验(在厌氧消化接种完后至消化结束不再添加消化底物); 厌氧反应器为 500 mL 血清瓶, 工作容积为 400 mL, 按接种污泥(来自实验室发酵罐)与浓缩污泥体积比为 1 : 3 进行接种; 接种完成后通过投加 HCl 和 NaOH 调节系统内部 pH 值至中性, 随后曝纯氮气 5 min, 以确保绝对厌氧环境; 最后将反应瓶置于恒温振荡摇床($T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, 转速 = 160 r/min) 上培养(周期 = 20 d)。

1.3 分析方法

pH 值、ORP: 玻璃电极法; TS、VS: 烘干、灼烧减量法; TP: 钼酸铵分光光度法; P 在污泥中分布: Hupfer 法; Fe^{2+} 浓度: 邻菲罗啉法; 沼气产量: 排水集气法; CH_4 含量: 气相色谱法; 有机酸(VFAs): 离子色谱法; 蓝铁矿晶体表征: XRD; 其他金属离子浓度检测: ICP-OES。其中, 在检测污泥中 Fe^{2+} 浓度时, 因 Fe^{2+} 会与 CO_3^{2-} 等生成亚铁化合物, 所以先用 0.5 mol/L 的 HCl 提取后, 再采用邻菲罗啉法进行检测。

试验中需要定量检测污泥中蓝铁矿合成量, 所以, 应对厌氧消化结束时的消化污泥进行磷的分级提取。在提取方法中主要对磷进行五种分类: ①水溶性磷(labile-P), 这部分磷可溶解于水, 故用纯水提取(pH 值 = 6.2, 20 min); ②碳酸盐吸附性磷($\text{MCO}_3\text{-P}$), 用 0.1 mol/L 醋酸溶液提取(pH 值 = 5.2, 80 min); ③Fe、Al 结合磷(Fe-P 和 Al-P) 及有机磷(Org-P), 用 1 mol/L 的 NaOH 溶液提取(pH 值 = 13.76, 18 h), 蓝铁矿属于此类磷; ④钙结合磷(Ca-P), 用 0.5 mol/L 的 HCl 提取(18 h); ⑤残渣磷(Residual-P), 用 14.4 mol/L 浓硝酸消解提取(60 min)。以上提取方法的固液比均为 60 : 1。

2 结果与分析

2.1 Fe^{2+} 与 PO_4^{3-} 浓度变化

Fe^{3+} 在厌氧消化系统中会被异化金属还原菌(DMRB) 还原为 Fe^{2+} 。如图 1(a) 所示, 随厌氧消化的进行, 系统中可提取的 Fe^{2+} 浓度逐渐升高, 在消化结束时 I ~ V 系统内 Fe^{2+} 浓度分别为 201.4、303.4、402.6、498 和 580.1 mg/L, 均接近系统内总铁(TFe) 浓度, 其中, C 组(空白组) 中始终未检测出 Fe^{2+} 。试验表明, 添加至系统中的 Fe^{3+} 几乎 100% 被还原为 Fe^{2+} ; 被还原的 Fe^{2+} 主要以化合态形式存在于污泥中, 各系统中溶解态 Fe^{2+} 均分布于 0 ~ 10 mg/L 浓度范围内, 且与 TFe 浓度无明显关联。

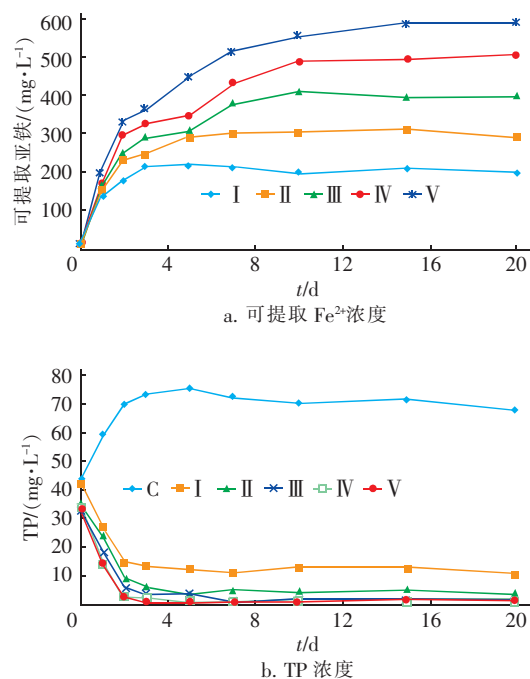


图 1 消化系统中 Fe^{2+} 和 TP 浓度变化

Fig. 1 Fe^{2+} and TP concentration in AD system

FeOOH 可有效去除厌氧消化系统中的磷, 且随 FeOOH 添加量的增加, 磷去除率也逐渐提高。图 1(b) 显示, 第 10 天后各反应瓶中 TP 浓度基本稳定, 分别为 69.8、12.1、4.7、1.6、0.4 和 0.2 mg/L, 反应系统($\text{TFe} \geq 300\text{ mg/L}$) 对 TP 的去除率高达 90%。 FeOOH 对厌氧消化系统中磷的去除主要基于两种途径: ①物理吸附沉淀, 絮状 FeOOH 会吸附、络合消化液中的 PO_4^{3-} , 这一般发生于 FeOOH 添加初期; ②化学沉淀, 还原生成的 Fe^{2+} 与 PO_4^{3-} 生成蓝铁矿晶体^[9]。试验中 TP 浓度逐渐降低的现象表明, 磷去除不应是短时间内的物理吸附过程, 而主要是因逐渐生物还原生成的 Fe^{2+} 对 PO_4^{3-} 的化学沉淀作用。

2.2 产物 XRD 表征

反应瓶中的磷(PO_4^{3-}) 与生物还原形成的 Fe^{2+} 结合可生成蓝铁矿晶体, 但需要进行晶体学相关表征方能确认^[12]。试验组与空白组干污泥在 2θ 为 5° ~ 60° 范围内的 XRD 衍射结果显示, C 组图谱未出现任何晶体特征峰, 表明未加铁的空白组经厌氧消化后并没有任何晶体生成。添加 FeOOH 的各组污泥在 11.16° 、 13.19° 等角度均出现了相同的特征峰, 表明污泥中生成了同一类型的晶体物质^[8]。经与 PDF 图库(JCPDS) 比对发现, 污泥特征峰与蓝铁矿 PDF 标准图谱 97-003-0645 比较吻合, 初步显

示污泥中出现了蓝铁矿晶体。此外,X射线图谱中并未出现蓝铁矿晶体以外的特征峰,这说明蓝铁矿晶体为污泥(粉末)中唯一晶相。

根据X射线衍射特性,利用Bragg方程可计算 2θ 值(8个X射线衍射强峰值),并与实测值进行对比。结果表明, 2θ 计算值分别为 11.12° 、 13.17° 、 18.17° 、 19.49° 、 23.13° 、 27.82° 、 29.99° 、 32.89° ,实测峰值对应角度为 11.18° 、 13.15° 、 18.10° 、 19.40° 、 23.08° 、 27.80° 、 29.97° 、 32.80° ,二者高度吻合,仅存在0.6%误差,基本可以确认消化污泥中生成了蓝铁矿,并以晶体形式分布于污泥中。在光学显微镜下可以观察到很多蓝色菱形状晶体(见图2),与上述结果相吻合。

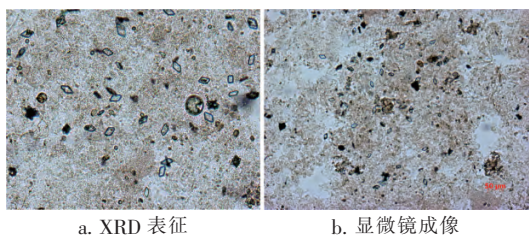


图2 产物的XRD表征及蓝铁矿显微镜成像

Fig.2 XRD spectra of sludge powder and crystal of vivianite under microscope

2.3 产物化学剖析

为定量分析蓝铁矿生成量,采用Hupfer法对消化污泥进行分级提取,结果见图3。因消化底物为人工培养剩余污泥,除含一定量 Ca^{2+} 外几乎不含其他金属离子。因此,可以对Hupfer法中磷分类进一步细化,其中,NaOH提取的磷可以细化为有机磷(Org-P)和蓝铁矿磷(Fe-P),HCl提取的可以具体为钙磷(Ca-P)。磷提取结果显示,包括空白组(C)在内的各组污泥中HCl提取磷(Ca-P)浓度以及 HNO_3 提取磷(残渣磷)浓度比较稳定,并未随铁浓度增加而发生明显改变,表明外源铁引入并不会显著改变这两部分磷含量,故此不再进一步分析。

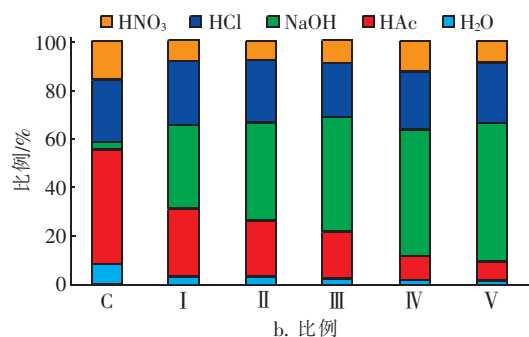
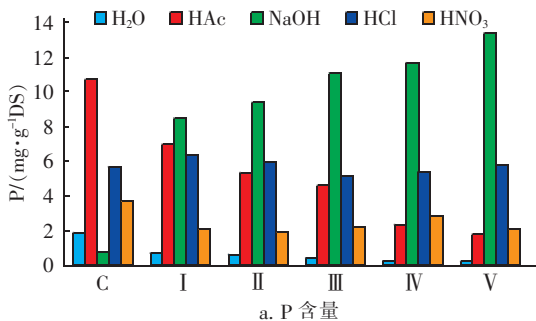


图3 污泥中磷的分级提取结果

Fig.3 Classification extraction of phosphorus from digested sludge

随 $FeOOH$ 添加量的增加, H_2O 提取磷、HAc提取磷以及NaOH提取磷的比例发生显著变化。其中, H_2O 提取磷即可溶性磷占污泥总磷的比例呈现下降趋势,由未加 $FeOOH$ 组的8.2%下降至V组的1.0%,表明 PO_4^{3-} 与 Fe^{2+} 的结合能力优于 PO_4^{3-} 与污泥之间的吸附力(静电等作用力)。

厌氧消化系统中的碳酸盐(MCO_3)主要来源于人工培养污泥过程中添加的 $NaHCO_3$ (用作pH缓冲剂)和厌氧消化过程中产生的碱度。碳酸盐矿物质可以吸附一定量的 PO_4^{3-} (碳酸盐吸附的 PO_4^{3-} 以 MCO_3-P 表示)。此外, CO_3^{2-} 能与 Fe^{2+} 结合生成菱铁矿($FeCO_3$)。因此,污泥厌氧消化系统中会出现 CO_3^{2-} 与 Fe^{2+} 竞争 PO_4^{3-} 现象,同时 CO_3^{2-} 会与 PO_4^{3-} 竞争 Fe^{2+} ,图4显示了 CO_3^{2-} 、 Fe^{2+} 、 PO_4^{3-} 三者之间的相互关系。

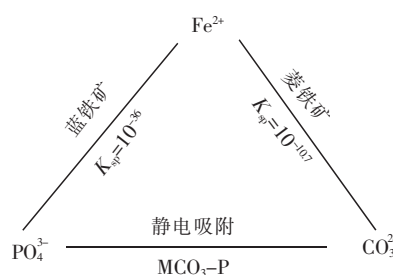


图4 Fe^{2+} 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 三种离子的结合吸附关系

Fig.4 Binding adsorption relationships of Fe^{2+} , PO_4^{3-} and CO_3^{2-}

MCO_3 与 PO_4^{3-} 之间主要是物理静电吸附作用, Fe^{2+} 与 PO_4^{3-} 之间结合是化学键作用,而后的结合强度远远高于前者。空白组与试验组中 CO_3^{2-} 吸附态磷浓度随着Fe浓度增加呈下降趋势,从C组 MCO_3-P 占TP的46.5%下降至V组的6.9%;减

少的 $\text{MCO}_3 - \text{P}$ 转移至 $\text{Fe} - \text{P}$, 表明 Fe^{2+} 与 PO_4^{3-} 结合的能力强于碳酸盐对 PO_4^{3-} 的吸附。系统内 PO_4^{3-} 与 CO_3^{2-} 之间竞争 Fe^{2+} 的结果是分别生成蓝铁矿和菱铁矿。比较两种产物溶解度即可以发现, 蓝铁矿更难溶解, 在系统内 Fe^{2+} 会优先与 PO_4^{3-} 反应生成蓝铁矿, 说明消化系统中 CO_3^{2-} 的存在并不会干扰蓝铁矿生成。

NaOH 提取的磷主要包括 $\text{Fe} - \text{P}$ 及有机磷; 空白组中 NaOH 提取的主要为有机磷, 而加 FeOOH 试验组则是 $\text{Fe} - \text{P}$ 与 $\text{Org} - \text{P}$ 总和。总之, 随着外源铁添加量的增加, NaOH 提取的磷浓度呈上升趋势, 空白组中有机磷为 0.78 mg/gDS ; 利用差值法亦可计算出其他组中蓝铁矿磷浓度分别为 7.8 、 8.7 、 10.1 、 11.4 和 12.6 mg/gDS 。利用蓝铁矿的摩尔质量 = 501.47 g/mol 进一步可以得出, 各试验组的蓝铁矿在污泥中的质量分数分别为 12.5% 、 14.0% 、 16.7% 、 18.4% 和 20.4% 。蓝铁矿在污泥中的质量分数逐渐升高, 表明铁浓度增加可有效提高厌氧消化系统中蓝铁矿生成量。

将 FeOOH 引入消化系统后改变了污泥中磷的分布, 主要发生于水溶性磷与 $\text{MCO}_3 - \text{P}$ 向 $\text{Fe} - \text{P}$ (蓝铁矿) 的转化, 这种转化程度与铁添加量呈正相关。基于此, 将水溶性磷与 $\text{MCO}_3 - \text{P}$ 两部分磷总和作为生成蓝铁矿的最大潜力, 将这两部分磷去除率与铁投加浓度之间进行非线性拟合, 结果如图 5 所示。

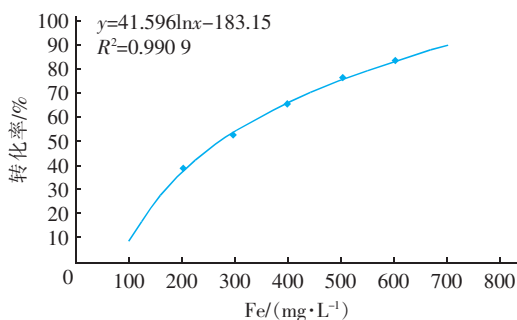


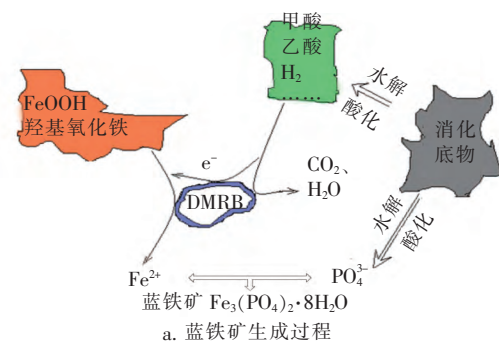
图 5 稳定磷与 $\text{MCO}_3 - \text{P}$ 向 $\text{Fe} - \text{P}$ 转化趋势及拟合曲线

Fig. 5 Transformation and fitting curve of labile-P and $\text{MCO}_3 - \text{P}$ into $\text{Fe} - \text{P}$

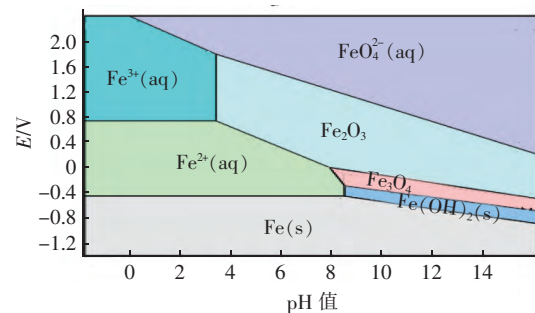
根据拟合公式可计算出最佳铁投加量(最大蓝铁矿生成量)即 $x = 900 \text{ mg/L}$, 此时 $\text{MCO}_3 - \text{P}$ 和稳定磷中的 P 全部转化为蓝铁矿中的 P , 蓝铁矿浓度为 236 mg/gDS , 在污泥中的质量分数为 23.6% 。但该预测结果还有待试验验证。

2.4 铁生物还原与蓝铁矿生成机理

铁还原过程($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$)是蓝铁矿生成的关键步骤。铁还原过程有化学还原和生物还原两种, 但在厌氧消化系统中异化金属还原菌(DMRB)的生物还原作用明显为主导途径, 如图 6(a)所示。铁的 Pourbaix 图显示, 在还原性(ORP 为负值)及 pH 值 < 8.0 水环境中, 铁元素主要以 Fe^{2+} 形式存在。通常, 厌氧消化系统的 ORP 维持在 $-350 \sim -450 \text{ mV}$, pH 值保持在中性至弱酸性。这就是说, 厌氧消化系统中的 Fe^{3+} 在环境条件适宜时会被 DMRB 还原为 Fe^{2+} , 除非 ORP 和 pH 值同时升高。



a. 蓝铁矿生成过程



b. 铁元素 Pourbaix 图

图 6 蓝铁矿生成过程及铁元素 Pourbaix 图

Fig. 6 Processes of vivianite formation and Pourbaix diagram of Fe element

铁生物还原作用是指一类特殊微生物(异化金属还原菌 DMRB)进行的生物氧化还原反应, Fe^{3+} 作为电子受体而被还原为 Fe^{2+} 的过程^[13, 14]。在生物还原过程中, 以挥发性有机酸(VFAs)、氨基酸等有机物作为电子供体(碳源), Fe^{3+} 作为电子受体。异化金属还原菌并非微生物一个分类学范畴, 而是包括很多科、不同种属细菌且能够完成异化金属还原过程的一类微生物统称。此类微生物广泛分布于细菌及古菌中, 其中, 地杆菌属(*Geobacter*)以及希瓦氏菌属(*Shewanella*)是近年的主要研究对象。

希瓦氏菌属常被作为异化金属还原菌的模式菌种^[15]，在淡水、海洋等水环境中广泛分布^[16]；它们为革兰氏阴性菌，一般是长度约2~3 μm、宽为0.4~0.7 μm的棒状杆菌，并带有鞭毛。在天然水体中，希瓦氏菌主要利用其他种类微生物代谢排出的简单有机产物(甲酸、乙酸、乳酸、氨基酸等有机酸)作为电子供体进行新陈代谢。也有研究表明，希瓦氏菌能利用H₂作为电子供体。在厌氧条件下，希瓦氏菌能够耦合VFAs等有机物、利用Fe³⁺等氧化物作为电子受体并将其还原，在该过程中金属还原菌充当电子传递体的作用：①胞外细胞膜色素蛋白介导电子传递；②细胞自身分泌黄素类物质介导的间接电子传递；③细胞体周围纳米导线传导的电子传递^[17]。

蓝铁矿生成可以概括为两个过程：①有机磷向磷酸盐(PO₄³⁻)转化以及铁还原(Fe³⁺→Fe²⁺)；②蓝铁矿生成并以晶体形式析出^[9]。污泥厌氧消化系统恰能满足蓝铁矿的生成条件，所以，蓝铁矿可以按图6(a)所示过程生成。

2.5 厌氧消化产物变化

试验过程中当反应瓶系统稳定后，pH值为7.0~7.4、ORP为-450~-400 mV，表明处于正常厌氧消化所需pH值与ORP范围。

水解、酸化发生在厌氧消化初期(1~3 d)，总挥发性有机酸(TVFAs)在各试验组间未有明显差别，如图7所示。图7显示的TVFAs数据并非水解、酸化积累量，而是一个过程量，因为在VFAs产生的同时亦有甲烷等细菌的消耗。加入FeOOH对厌氧消化中水解、酸化过程的影响需结合CH₄产量以及有机物降解率数据综合分析。

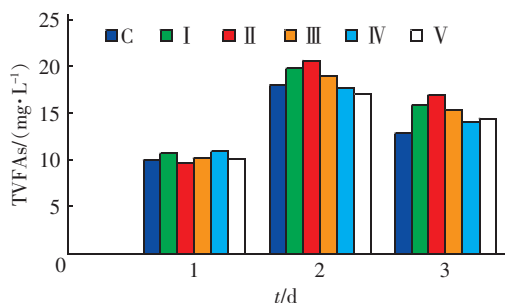


图7 水解、酸化过程中TVFAs的变化

Fig.7 Variation of TVFAs during hydrolysis and acidification

图8显示了生物气产量及VSS降解率随铁添加量的变化情况。从CH₄产量可以看出，添加外源

铁可促进CH₄生成，与空白组相比较，IV与V组的CH₄产量分别增加了26.5%和27.2%，这源于铁对酶活的刺激影响^[18,19]。此外，FeOOH是碱性氧化物，可缓冲水解酸化产生的pH值降低，维持厌氧消化系统的稳定运行。

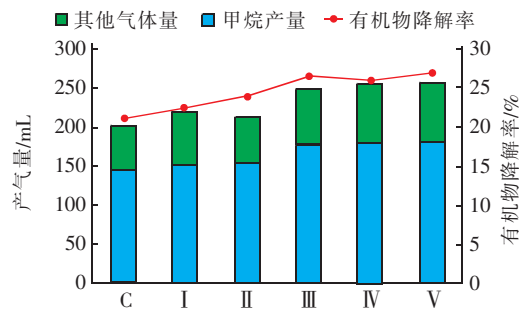


图8 生物气产量的变化

Fig.8 Variation of biogas production

3 结论

① Fe³⁺在厌氧消化系统中会被异化金属还原菌(DMRB)还原为Fe²⁺，而Fe²⁺与细胞裂解释放出的PO₄³⁻则可生成蓝铁矿。

② 在添加羟基氧化铁的条件下，铁浓度为600 mg/L时消化污泥中可生成204 mg/gDS蓝铁矿，且CO₃²⁻不会干扰蓝铁矿的生成。

③ Fe³⁺被生物还原时，DMRB会与产甲烷细菌(MPB)争夺电子供体，一定程度上会抑制厌氧消化产CH₄。但是，外加的Fe³⁺亦提供了MPB所必需的Fe元素，从而刺激酶活，促进厌氧消化。正、负影响的综合结果是蓝铁矿生成对厌氧消化产CH₄过程表现为促进作用。

参考文献:

- [1] van Dijk K C, Lesschen J P, Oenema O. Phosphorus flows and balances of the European Union Member States [J]. Science of the Total Environment 2016, 542: 1078-1093.
- [2] 郝晓地. 磷危机概观与磷回收技术[M]. 北京: 高等教育出版社 2011.
Hao Xiaodi. Overview of Phosphorus Crisis and Technologies of Its Recovery [M]. Beijing: Higher Education Press 2011 (in Chinese).
- [3] 郝晓地. 可持续污水—废物处理技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社 2006.
Hao Xiaodi. Sustainable Treatment Technologies of Wastewater - Wastes [M]. Beijing: China Architecture

- & Building Press 2006(in Chinese).
- [4] Hao X D ,Wang C C ,van Loosdrecht M C M *et al.* Looking beyond struvite for P-recovery [J]. *Environ Sci Technol* 2013 47(10): 49 – 65.
- [5] Wang C C ,Hao X D ,Guo G S *et al.* Formation of pure struvite at neutral pH by electrochemical deposition [J]. *Chem Eng J* 2010 159(1/3): 280 – 283.
- [6] Wilfert P ,Mandalidis A ,Dugulan A I *et al.* Vivianite as an important iron phosphate precipitate in sewage treatment plants [J]. *Water Res* 2016 104: 449 – 460.
- [7] Wilfert P ,Kumar P S ,Korving L *et al.* The relevance of phosphorus and iron chemistry to the recovery of phosphorus from wastewater: A review [J]. *Environ Sci Technol* 2015 49(16): 9400 – 9414.
- [8] Rothe M ,Frederichs T ,Eder M *et al.* Evidence for vivianite formation and its contribution to long-term phosphorus retention in a recent lake sediment: a novel analytical approach [J]. *Biogeosciences* 2014 11(5): 5169 – 5180.
- [9] Rothe M ,Kleeberg A ,Hupfer M. The occurrence , identification and environmental relevance of vivianite in waterlogged soils and aquatic sediments [J]. *Earth – Science Reviews* 2016 158: 51 – 64.
- [10] Roussel J. Metal Behavior in Anaerobic Sludge Digesters Supplemented with Trace Nutrients [D]. Birmingham: University of Birmingham 2012.
- [11] 杨艳飞. 磷酸亚铁和磷酸亚铁锂制备工艺及其性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学 2012.
Yang Yanfei. Study on the Technology for Synthesis Ferrous Phosphate and Lithium Iron Phosphate and on Their Electrochemical Properties [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University 2012(in Chinese).
- [12] Cosmidis J ,Benzerara K ,Morin G *et al.* Biomineralization of iron – phosphates in the water column of Lake Pavin (Massif Central ,France) [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 2014 126(2): 78 – 96.
- [13] Liu C ,Gorby Y A ,Zachara J M *et al.* Reduction kinetics of Fe(III) ,Co(III) ,U(VI) ,Cr(VI) ,and Tc(VII) in cultures of dissimilatory metal-reducing bacteria [J]. *Biotechnol Bioeng* 2010 80(6): 637 – 649.
- [14] Lovley D R. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction [J]. *Advances in Microbial Physiology* 2004 49(2): 219 – 224.
- [15] 刘丽红 ,谢桂琴 ,王晓萍. 异化金属还原菌及其应用 [J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报 2008 24(3): 81 – 84.
Liu Lihong ,Xie Guiqin ,Wang Xiaoping. Dissimilated metal reducing bacteria and their application [J]. *Journal of Natural Science of Harbin Normal University* , 2008 24(3): 81 – 84(in Chinese).
- [16] Hau H H ,Gralnick J A. Ecology and biotechnology of the genus *Shewanella* [J]. *Annual Review of Microbiology* 2007 61(1): 237 – 258.
- [17] 韩俊成. 希瓦氏菌胞外电子传递机制的解析和应用 [D]. 合肥: 中国科学技术大学 2017.
Han Juncheng. Analysis and Application of *Shewanella* Extracellular Electron Transport Mechanism [D]. Hefei: University of Science and Technology of China 2017(in Chinese).
- [18] Wei J ,Hao X ,van Loosdrecht M C M *et al.* Feasibility analysis of anaerobic digestion of excess sludge enhanced by iron: A review [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2018 89: 16 – 26.
- [19] Hao X ,Jing W ,van Loosdrecht M C M *et al.* Analysing the mechanisms of sludge digestion enhanced by iron [J]. *Water Res* 2017 117: 58 – 67.



作者简介: 郝晓地(1960 –) , 男, 山西柳林人, 博士, 教授, 主要研究方向为污水生物脱氮除磷技术、污水处理数学模拟技术、可持续环境生物技术, 现为国际水协期刊《Water Research》区域主编(Editor) 。

E – mail: haoxiaodi@ bucea. edu. cn

收稿日期: 2018 – 05 – 18