



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202207053 中图分类号 X703 文献标识码 A

谢怡俐, 楚芳, 张敏婷, 等. 芬顿铁泥组分解析及其对造纸废水厌氧处理的影响[J]. 环境工程学报, 2022, 16(11): 3579-3586. [XIE Yili, CHU Fang, ZHANG Minting, et al. Analysis of Fenton sludge fraction and its effect on anaerobic treatment of papermaking wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(11): 3579-3586.]

芬顿铁泥组分解析及其对造纸废水厌氧处理的影响

谢怡俐¹, 楚芳², 张敏婷¹, 冉家荣¹, 侯银萍¹, 张安龙¹, 王先宝^{1,✉}

1. 陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安 710021; 2. 西安润诚环境检测技术有限公司, 西安 710016

摘要 芬顿技术深度处理造纸废水过程中会产生大量铁泥, 处理处置困难, 但芬顿铁泥中含有大量三价铁, 具有很高的利用价值。为此, 对芬顿铁泥的元素组成、物相结构及电化学特性进行了解析。结果表明, 芬顿铁泥中铁元素含量达到 38.18%, 主要以无定形的 FeOOH 形式存在, 且具有氧化还原特性和一定的电子转移能力, 芬顿铁泥的电子接受能力和电子供给能力分别为 $62.45 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $4.59 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。将芬顿铁泥投加至厌氧序批式反应器中, 考察其对造纸废水厌氧处理的影响。结果表明, 当芬顿铁泥投加量为 5、10 和 $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 造纸废水厌氧消化过程中溶解性 COD 的去除率由 59.88%(对照组) 分别提高至 63.92%、68.40% 和 70.34%。芬顿铁泥投加使甲烷产量分别提高了 7.96%、15.81% 和 19.77%, 同时显著降低沼气中二氧化碳与氢气的含量, 提高甲烷的占比。投加芬顿铁泥的反应器出水均检测到较高的二价铁离子浓度, 说明反应器中发生了异化铁还原作用, 从而提升了造纸废水厌氧消化效果。

关键词 芬顿铁泥; 组分解析; 造纸废水; 厌氧消化

造纸行业作为我国轻工业的主导产业, 对我国经济发展具有重要作用。造纸同样属于重污染行业, 对生态环境产生了一定的污染^[1-3]。造纸废水具有污染物浓度高、成分复杂、可生化性差等特点^[4-6], 目前国内外主要采用预处理+厌氧处理+好氧处理+深度处理的组合工艺对造纸废水进行处理^[7-9]。对于高浓度有机废水而言, 厌氧处理单元是工艺的核心环节, 厌氧单元效率关系着废水中能源回收利用率和后续二氧化碳排放量, 同时也直接影响后续好氧处理单元效率与深度处理单元的药剂投加量, 直接影响工艺处理成本和出水水质, 因此如何提高造纸废水厌氧单元处理效率成为行业关注的热点问题。

目前有研究表明, 铁氧化物可以作为导体促进微生物种间的直接电子传递 (DIET), 同时, 三价铁可以通过异化铁还原作用促进难降解有机物的水解和酸化过程, 从而提高厌氧消化效率, 因此, 铁氧化物强化废水厌氧处理技术受到了广泛的关注^[10-12]。常见的铁氧化物和氢氧化物 (简称为铁氧化物) 包括水铁矿、纤铁矿、针铁矿、赤铁矿和磁铁矿等, 化学成分主要为 FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄ 和 Fe(OH)₃。Fe(OH)₃ 由于结晶度低、氧化还原电势高、生物利用度高, 因此, 生物异化铁还原对难降解有机物分解作用是其促进厌氧消化的主要原因^[13]。李诗阳等^[14] 发现向厌氧反应器中投

收稿日期: 2022-07-12; 录用日期: 2022-09-30

基金项目: 陕西省重点研发计划项目 (2022SF-234); 国家自然科学基金资助项目 (52000126)

第一作者: 谢怡俐 (1999—), 女, 硕士研究生, 601793644@qq.com; ✉通信作者: 王先宝 (1986—), 男, 博士, 副教授, wangxianbao@sust.edu.cn

加 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 可富集异化铁还原菌, 进而提高微生物胞外电子传递效率。而结晶度较高的赤铁矿(Fe_2O_3)和磁铁矿(Fe_3O_4)不仅可以富集铁还原菌, 同时自身具有良好的导电性, 能够代替导电菌毛和胞外结合蛋白进行DIET^[15], 促进有机物厌氧消化的高效进行。李扬等^[16]在厌氧消化的研究中发现, 磁铁矿富集异化铁还原菌可促进高浓度有机废水水解发酵过程。然而工程应用中铁氧化物容易流失, 需要连续投加, 其运行成本较高。

为满足造纸废水排放标准, 国内大部分废纸及制浆造纸厂采用芬顿氧化技术对废水进行深度处理, 工艺运行过程中会产生大量芬顿铁泥^[17]。通常大部分造纸废水处理厂将芬顿铁泥与剩余污泥混合后进行脱水处理, 但芬顿铁泥颗粒细小, 采用板框及带式脱水时易造成滤布堵塞, 影响污泥脱水性能^[18]。有研究^[19]表明, 芬顿铁泥中含有大量的铁, 质量分数达到20%~40%, 有很高的回收利用价值。阳帆等^[20]采用芬顿铁泥为原料成功地合成了 FeSO_4 晶体, 采用制备的 FeSO_4 代替商品化 FeSO_4 进行芬顿反应, 显著降低了芬顿工艺的处理费用。樊帆等^[21]以某造纸废水处理厂产生的芬顿铁泥作为原料, 制备了聚合硫酸铁(PFS)及磁性聚合硫酸铁(MPFS), 并将其用于造纸废水的预处理, 既缩短了混凝工艺的处理时间, 又实现了芬顿铁泥的资源化利用。但是, 由于芬顿铁泥组分复杂, 利用芬顿铁泥制备的絮凝剂中含有较多杂质, 且制备成本较高, 经过多次循环使用后, 絮凝剂的使用效果不佳, 因此, 需要研发新型芬顿铁泥处理技术与资源化利用途径^[22]。

芬顿铁泥中含有大量的三价铁, 具有较高的厌氧生物利用潜力。WANG等^[23]研究表明, 处理垃圾渗滤液的芬顿铁泥中含有大量铁及腐殖酸, 对葡萄糖的厌氧消化过程具有显著促进作用。然而, 造纸废水处理厂芬顿铁泥组分及其对实际造纸废水厌氧处理的影响尚不清楚。因此, 本研究对造纸废水处理厂芬顿铁泥元素组成、铁的价态、物相结构以及电化学特性进行了表征分析, 探究了其对于废水厌氧消化的促进潜力, 通过序批式实验考察了芬顿铁泥对实际造纸废水厌氧处理的影响, 提出了造纸废水处理厂芬顿铁泥强化厌氧消化技术。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验所采用的芬顿铁泥、造纸废水及厌氧颗粒污泥均取自陕西某造纸废水处理厂, 废水处理规模 $3\,000\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$, 采用混凝沉淀+水解酸化+厌氧反应器+曝气池+芬顿高级氧化的组合处理工艺。造纸废水取自该厂集水池, 总化学需氧量(TCOD)为 $(8\,579\pm 92)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶解性化学需氧量(SCOD)为 $(6\,294\pm 56)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。本研究所采用的颗粒污泥取自厌氧反应器, 污泥质量浓度为 $(59.3\pm 2.5)\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。芬顿铁泥取自芬顿沉淀池。

1.2 芬顿铁泥表征方法

将芬顿铁泥在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干研磨后过100目标准方孔筛, 采用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS, 美国Agilent公司)进行元素分析, 采用X射线光电子能谱仪(XPS, K-Alpha, 美国赛默飞公司)进行铁元素价态分析, 采用X射线荧光光谱仪(XRD, Smart lab 9 kW, 日本理学Rigaku)^[18]、扫描电子显微镜(SEM, TESCAN MIRA LMS, 捷克TESCAN)进行物相结构分析^[24]。采用电化学工作站(上海辰华)对芬顿铁泥进行循环伏安曲线(CV)、计时电流(CA)及电化学阻抗(EIS)分析^[25-26]。

1.3 厌氧消化序批式实验

通过产甲烷潜力分析仪(洛克泰克, RTK-BMP-I)研究芬顿铁泥对造纸废水厌氧处理性能的影响, 设置4个厌氧反应器, 分别为对照组和加入5、10、20 $\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 芬顿铁泥的实验组, 每个反应器中分别加入20 mL厌氧颗粒污泥和230 mL造纸废水。向实验组中分别投加1.25、2.5和5 g芬顿铁泥。调节体系 $\text{pH}=(7.0\pm 0.3)$, 充氮气5 min使反应器保持厌氧环境, 利用水浴锅控制整个实验过程的温度为 $(35\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ 。

本研究采用序批式实验, 每个周期为 12 h(进水 0.5 h, 反应 10 h, 沉淀 1 h, 出水 0.5 h), 每个周期进出水均为 200 mL, 测定每日出水 SCOD, 并记录每个周期反应器甲烷产量。

1.4 常规指标测定方法

总固体、挥发性固体采用重量法^[27]测定, COD 采用快速消解分光光度法^[28]测定, 气体组分采用气相色谱法^[29]测定, Fe^{2+} 质量浓度采用邻菲罗啉分光光度法^[30]测定。

2 结果与讨论

2.1 芬顿铁泥的表征

1) 元素分析。本研究所使用芬顿铁泥中挥发性固体含量为 12.67%, 说明芬顿铁泥中有机物含量相对较低, 主要成分是铁氧化物等无机物。芬顿铁泥中金属元素分布如表 1 所示。芬顿铁泥中含有大量的金属元素, 其中 Fe 的含量最高, 占铁泥质量的 38.18%, 说明芬顿铁泥具有很高的回收利用价值。葛强等^[24]对山东某制浆造纸厂废水处理站的芬顿铁泥进行分析, 结果表明 Fe 的质量分数为 26.90%。戎宇舟等^[18]对河北某废纸制浆造纸厂污水处理站的芬顿铁泥进行了分析, 其中 Fe 的质量分数为 39.30%, 这与本研究的结果相近。

2) 铁元素价态分析。为进一步分析芬顿铁泥中 Fe 的存在形态, 采用 XPS 对芬顿铁泥进行分析, 采用 C 标准峰位 248.8 eV 进行荷电校正, 全谱扫描图如图 1(a) 所示, Fe2p 的精细扫描图如图 1(b) 所示。如图 1(a) 所示, 芬顿铁泥的主要元素包括 C、O、Fe、Ca、Si。由 Fe2p 的精细扫描谱可见, 结合能在 724.48 eV 和 710.68 eV 处出现 Fe2p_{1/2} 和 Fe2p_{3/2} 的特征峰, 并且在结合能比 Fe2p 主峰高 8~9 eV 处出现了 Fe³⁺ 的卫星峰^[31], Fe2p_{3/2} 比 Fe2p_{1/2} 峰型更窄且强度更大, 对 Fe2p_{3/2} 进行分峰拟合后出现 2 个峰, 结合能分别为 711 eV 和 713 eV, 其分别为八面体的铁(III)和四面体的铁(III)^[32]。结果表明, 芬顿铁泥中的铁是以 Fe³⁺ 存在的, 说明芬顿铁泥具有异化铁还原促进厌氧消化的潜力。

3) 物相结构分析。图 2(a) 为芬顿铁泥的 XRD 测试结果。可见, 图中杂质峰颇多, 尖锐的可识

表 1 芬顿铁泥的金属元素分析

Table 1 Metallic element analysis of Fenton sludge

金属元素	含量/(mg·g ⁻¹)(以干铁泥计)	质量百分比/%
Fe	381.79	38.18
Mg	32.71	3.27
Ca	24.08	2.41
Ni	14.83	1.48
Al	13.98	1.40
Zn	2.51	0.25

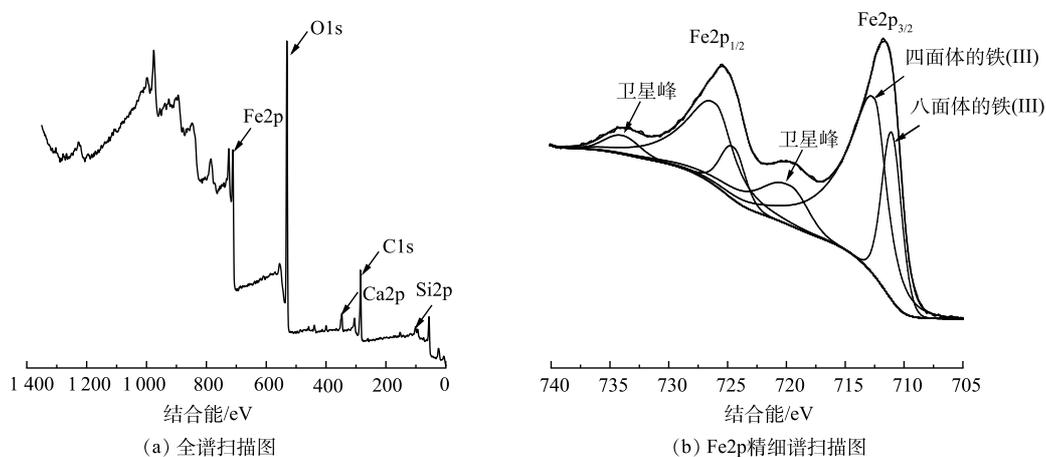


图 1 芬顿铁泥的 XPS 扫描图

Fig. 1 XPS spectra of Fenton sludge

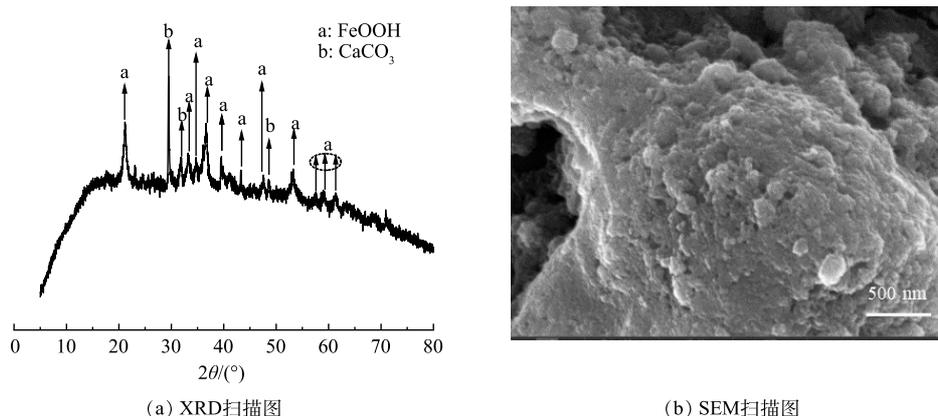


图2 芬顿铁泥的XRD和SEM扫描图

Fig. 2 XRD pattern and SEM image of Fenton sludge

别峰数量较少,说明芬顿铁泥中所含杂质较多,且没有良好的晶形结构,为无定形态,这与前期的研究结果一致^[18,24]。由图2(a)可见,2θ角分别在21.2°、29.4°、31.4°、33.2°、34.7°、36.6°、39.1°、43.3°、47.3°、48.5°、53.2°、57.4°、59.1°、61.4°出现了较为明显的衍射峰,其中21.2°、33.2°、34.7°、36.6°、39.1°、43.3°、47.3°、53.2°、57.4°、59.1°、61.4°对应于FeOOH Goethite(JCPDS 29-0713)的(110)、(130)、(021)、(111)、(200)、(220)、(041)、(221)、(231)、(160)、(002)晶面,29.4°、31.4°、48.5°的衍射峰对应于CaCO₃ Calcite(JCPDS 47-1 743)的(104)、(006)、(11-6)晶面。以上结果说明本研究所采用的芬顿铁泥中铁主要以针铁矿(FeOOH)的形式存在。图2(b)为芬顿铁泥的SEM表征图(扫描倍数20 000倍)。芬顿铁泥没有规则的形貌特征,进一步说明其表面物质为无定形态。

目前研究表明,铁氧化物可以有效促进厌氧消化过程,但不同铁氧化物的促进机理不同。零价铁(ZVI)可以使反应器内富集大量的嗜氢产甲烷菌,促进甲烷的产生并降低反应器内的氢分压,促进产氢产乙酸过程,从而促进有机物的降解^[33]。磁铁矿可以强化微生物种间直接电子传递过程,加快互营菌之间的电子转移,减少挥发性有机酸(VFA)的积累,提升微生物的代谢性能,从而促进废水的厌氧消化过程^[34-35]。氢氧化铁可以富集异化铁还原菌,在铁还原的过程中不断降解耗氧有机污染物(以COD计),从而促进废水厌氧处理过程中有机物的降解^[14]。有研究^[14]表明,当pH=7, T=25℃时,常见铁氧化物的氧化还原电势如下: $E_0(\text{针铁矿}/\text{Fe}^{2+})=-274\text{ mV}$, $E_0(\text{赤铁矿}/\text{Fe}^{2+})=-287\text{ mV}$, $E_0(\text{磁铁矿}/\text{Fe}^{2+})=-314\text{ mV}$ 。氧化还原电势越高,越倾向于发生还原反应,因此针铁矿比赤铁矿和磁铁矿更易发生异化铁还原作用,芬顿铁泥以无定形针铁矿(FeOOH)的形式存在,说明其具有富集异化铁还原菌、促进废水有机物降解的潜力。

4) 电化学特性分析。图3(a)为芬顿铁泥的循环伏安图。可见,芬顿铁泥样品在-1.28 V处出现1个氧化峰,峰电流为 $-2.46\times 10^{-5}\text{ A}$;在-1.03 V处出现1个还原峰,峰电流为0.0016 A。这说明芬顿铁泥中的氧化态铁可以通过得电子发生还原反应,具有氧化还原特性。因此,将芬顿铁泥投加至厌氧消化反应器中,可以通过异化铁还原作用得电子使Fe(III)还原为Fe(II),同时促进大分子有机物的氧化分解,进而提高废水的厌氧消化性能。

采用电化学工作站进行计时电流(CA)测量可以评估样品的电子接受能力(EAC)和供给电子能力(EDC)。由图3(b)可知,芬顿铁泥的EAC和EDC分别为 $62.45\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $4.59\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。样品的EAC高于EDC说明芬顿铁泥的氧化还原活性成分主要以可接受电子的氧化态形式存在。胡安东^[36]研究表明,赤泥的EAC和EDC分别为 $(0.4217\pm 0.0273)\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $(0.0023\pm 0.0001)\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。李诗阳^[14]研究表明,普通污泥基生物炭的EAC和EDC分别为 $3.65\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $26.82\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$;含铁污泥基生

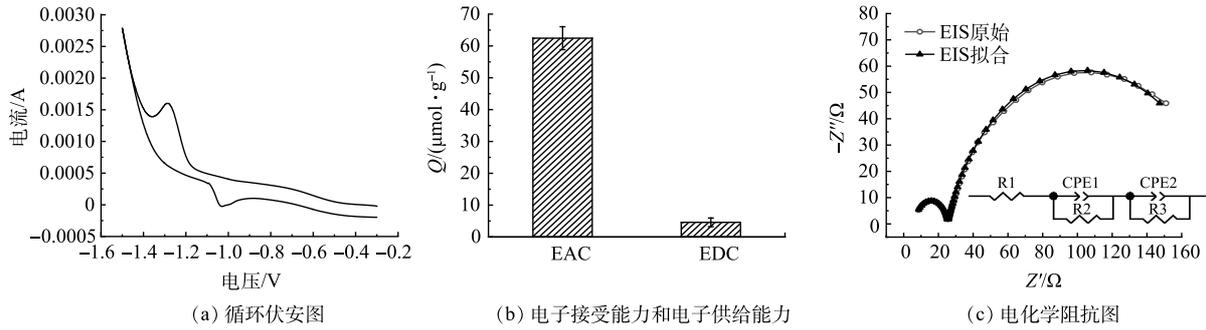


图 3 芬顿铁泥的电化学特性分析图

Fig. 3 Electrochemical characteristics of Fenton sludge

物炭的 EAC 和 EDC 分别为 $10.45 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $58.65 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，对比发现芬顿铁泥具有良好的电子转移能力。

图 3(c) 是芬顿铁泥随时间变化的电化学阻抗谱图，并对该谱图进行等效电路拟合。芬顿铁泥的 R1、R2、R3 的电阻值分别为 6.39、18.89 和 157.1Ω 。EPS 中含有腐殖质等物质，可以有效促进厌氧消化过程的电子转移。陈甜甜等^[37]研究发现，EPS 的 R1、R2、R3 值为 17.08~20.92、1366~1760 和 $9.103\sim 14.53 \Omega$ 。对比发现，芬顿铁泥的电阻值较小，推测其高效的电荷转移效率可以促进厌氧消化电子转移过程。

2.2 芬顿铁泥促进造纸废水厌氧处理性能

1) 对有机物去除的影响。图 4 反映了投加芬顿铁泥对造纸废水厌氧消化过程中溶解性耗氧有机物 (SCOD) 去除的影响。反应器运行初期，随着反应的进行，反应器出水 SCOD 逐渐减低。这可能是由于颗粒污泥需要逐渐适应环境，其代谢性能逐渐提高。反应进行至第 10 天时，反应器出水基本稳定。对照组反应器出水 SCOD 质量浓度为 $2525 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，SCOD 去除率为 59.88%。当芬顿铁泥投加量为 5、10 和 $20 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，反应器中出水 SCOD 质量浓度分别为 2271、1989 和 $1867 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，SCOD 去除率分别为 63.92%、68.40% 和 70.34%。与对照组相比，投加 5、10 和 $20 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的芬顿铁泥使造纸废水厌氧消化过程中 SCOD 的去除率提高了 4.04%、8.52% 和 10.46%。可见，芬顿铁泥可以促进造纸废水厌氧消化过程中 SCOD 的去除，且铁泥投加量越多，促进效果更明显。这可能是由于芬顿铁泥引发系统发生异化铁还原作用，从而加速了有机物的降解。WANG 等^[23]考察了芬顿铁

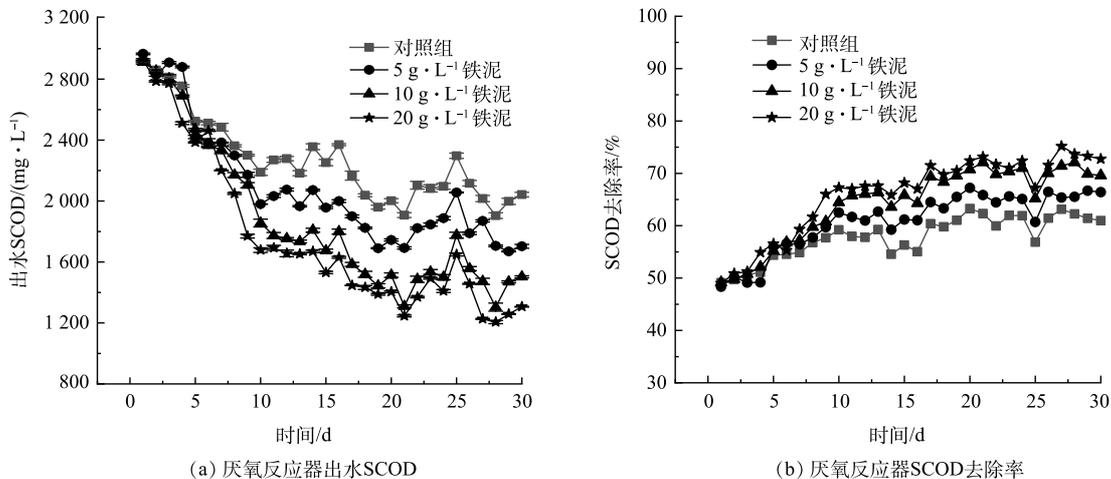


图 4 芬顿铁泥投加对造纸废水厌氧消化过程中有机物去除的影响

Fig. 4 Effect of Fenton sludge on organic matter removal in anaerobic digestion of papermaking wastewater

泥对模拟废水厌氧消化的影响,结果表明,当铁泥投加量为0.6、1.2和2.4 g时,COD去除率分别提高了20.9%、27.5%和36.0%。相较于人工模拟配水,本研究所采用的实际造纸废水成分复杂、可生化性差,因此,芬顿铁泥对其厌氧消化的促进效果相对较差。

2)对甲烷产量的影响。图5反映了芬顿铁泥对造纸废水厌氧消化过程中甲烷产量和气体组分的影响。在稳定运行阶段,4组反应器每个周期甲烷产量分别为326.15、352.10、377.70和390.64 mL,与对照组相比,投加5、10、20 g·L⁻¹芬顿铁泥的实验组甲烷产量分别提高了7.96%、15.81%、19.77%。吴明^[19]研究表明,芬顿铁泥可以促进模拟废水的厌氧消化过程,当铁泥投加量为1 g·L⁻¹和15 g·L⁻¹时,甲烷产量分别提高了13.7%和22.5%。李向明^[38]向厌氧消化体系添加针铁矿,发现甲烷产量提高了13.4%~18.2%。

厌氧消化过程中沼气组分的变化可以间接反映反应器的运行状态。芬顿铁泥对造纸废水厌氧消化过程中沼气组分的影响如图5(b)所示。对照组中甲烷、二氧化碳、氢气占比分别为78.84%、15.26%和5.90%。投加5、10、20 g·L⁻¹铁泥的实验组甲烷的占比分别为86.94%、95.98%、96.51%,与对照组相比甲烷占比分别提高了8.10%、17.14%和17.67%。而实验组沼气中二氧化碳和氢气占比均小于对照组,当铁泥投加量为5、10和20 g·L⁻¹时,二氧化碳占比分别降低了4.93%、11.90%和12.17%,氢气占比分别降低了3.17%、5.24%和5.50%。以上结果说明芬顿铁泥可以促进

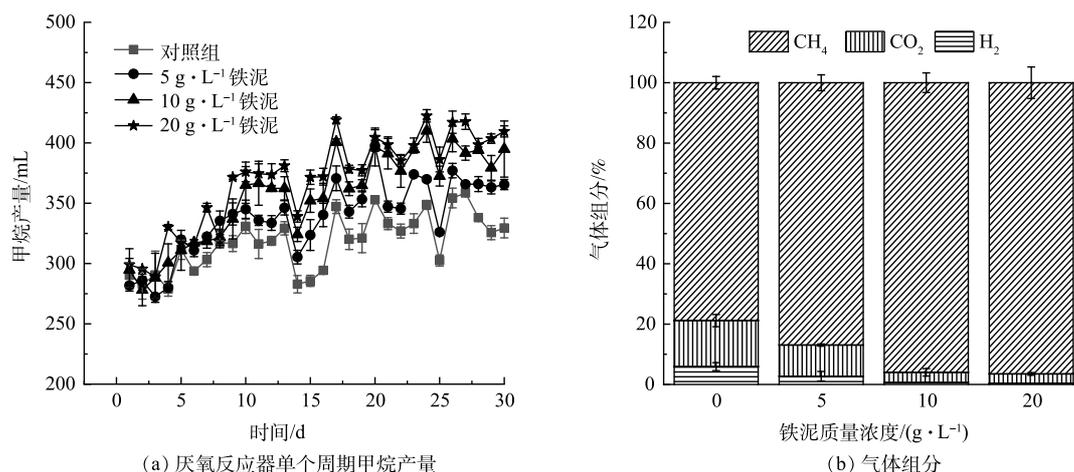


图5 芬顿铁泥对造纸废水厌氧消化甲烷产量的影响

Fig. 5 Effect of Fenton sludge on methane production in anaerobic digestion of papermaking wastewater

厌氧消化过程中氢营养型产甲烷过程,从而提高甲烷产量。同时,系统氢分压的降低可进一步促进产氢和产乙酸过程,提高厌氧消化效率。姚敦璠^[29]研究表明,针铁矿将乙酸钠厌氧消化过程中最大累积甲烷产量由1 077 mL增至1 352 mL,二氧化碳产量由54 mL降至39 mL。

3)出水Fe²⁺质量浓度。芬顿铁泥中铁主要是以Fe³⁺的形式存在,但投加铁泥的实验组出水中检测到了较高质量浓度的Fe²⁺。由图6可见,对照组出水Fe²⁺仅为0.63~1.50 mg·L⁻¹,而添加铁泥的实验组中,出水铁离子质量浓度呈现先升高再降低的趋势,铁泥投加量分别为5、10和20 g·L⁻¹时,出水最高Fe²⁺质量浓度分

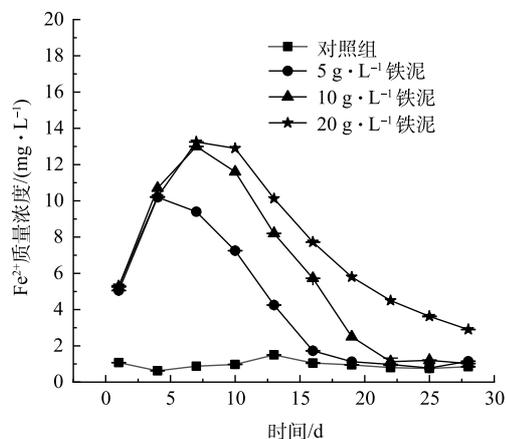


图6 反应器出水Fe²⁺质量浓度

Fig. 6 Fe²⁺ concentration of reactor effluent

别为 10.2、13.0 和 13.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。说明铁泥在厌氧消化过程中发生了异化铁还原作用, 从而促进有机物的降解。此外, 铁是合成酶的关键物质。有研究^[39]表明, Fe^{2+} 可以作为电子传递的载体参与到细胞内的氧化还原反应中, 加速氢气的传递过程, 进而提高产甲烷菌的生长代谢速率。

3 结论

1) 造纸废水处理厂芬顿铁泥中有机组分含量仅为 12.67%, 主要成分为铁氧化物, 芬顿铁泥中 Fe 含量达到 38.18%, 主要价态为 Fe^{3+} , 以无定型 FeOOH 的形式存在。

2) 芬顿铁泥具有较好的氧化还原特性, 其接受电子能力和供给电子能力分别为 $62.45\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $4.59\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 芬顿铁泥具有导电性, 因此, 具有促进厌氧消化过程的潜力。

3) 芬顿铁泥可显著提升造纸废水厌氧消化效果, 投加量为 5、10 和 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SCOD 去除率分别提高了 4.04%、8.52% 和 10.46%, 甲烷产量分别提高了 7.96%、15.81% 和 19.77%。芬顿铁泥投加可显著降低沼气中二氧化碳与氢气的含量, 提高甲烷的占比。

参 考 文 献

- [1] 黄钟霆, 朱松梅, 周振, 等. 造纸工业园区污水处理厂溶解性有机物迁移转化规律[J]. 环境工程学报, 2017, 11(3): 1575-1580.
- [2] TOCZYŁOWSKA-MAMIŃSKA R. Limits and perspectives of pulp and paper industry wastewater treatment: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 78: 764-772.
- [3] 杨收, 万金泉, 马彦文, 等. PS 无酸高级氧化工艺深度处理制浆造纸废水的工程应用[J]. 环境工程学报, 2021, 15(1): 224-235.
- [4] ZARKOVIC D B, TODOROVIC Z N, RAJAKOVIC L V. Simple and cost effective measures for the improvement of paper mill effluent treatment: A case study[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2011, 19(6/7): 764-774.
- [5] POKHREI D, VIRARAGHAVAN T. Treatment of pulp and papermill wastewater: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 333(1-3): 37-58.
- [6] 张水丽, 范立维, 陈嫩清, 等. 人工湿地净化造纸废水尾水及优势植物筛选[J]. 环境工程学报, 2014, 8(9): 3718-3724.
- [7] 倪静. 制浆造纸废水处理工艺研究与实践[D]. 扬州: 扬州大学, 2021.
- [8] 冯东望, 武彦巍, 杜家绪, 等. 杨木化机浆制浆造纸废水处理工艺运行实例[J]. 纸和造纸, 2019, 38(5): 47-50.
- [9] 郭玉梅, 吴毅晖, 李志平, 等. 昆明某工业园区废纸造纸废水处理工艺探讨[J]. 水处理技术, 2017, 43(6): 100-102.
- [10] GAHYUN B, JAAI K, KYUNGJIN C, et al. The biostimulation of anaerobic digestion with (semi)conductive ferric oxides: their potential for enhanced biomethanation[J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2015, 99(23): 10355-10366.
- [11] YUE Z B, MA D, WANG J, et al. Goethite promoted anaerobic digestion of algal biomass in continuous stirring-tank reactors[J]. *Fuel*, 2015, 159(1): 883-886.
- [12] 车碧宁. 纳米 Fe_3O_4 强化焦化废水厌氧处理及其对微生物群落的影响[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [13] BAEK G, KIM J, LEE C. Influence of ferric oxyhydroxide addition on biomethanation of waste activated sludge in a continuous reactor[J]. *Bioresour Technol*, 2014, 166: 596-601.
- [14] 李诗阳. 铁氧化物强化厌氧生物处理过程中胞外电子传递及其调控[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [15] LIU F, ROTARU A, SHRESTHA P, et al. Magnetite compensates for the lack of a pilin-associated c-type cytochrome in extracellular electron exchange[J]. *Environmental Microbiology*, 2015, 17(3): 648-655.
- [16] 李杨. 铁强化厌氧水解酸化微生物种间氢传递及其调控[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [17] PLIEGO G, ZAZO J A, GARCIA-MUOZ P, et al. Trends in the Intensification of the Fenton Process for Wastewater Treatment: An Overview[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 45(24): 37-41.
- [18] 戎宇舟, 葛强, 李清, 等. 制浆造纸厂富铁污泥性质及其回用为污泥调理剂研究[J]. 西安交通大学学报, 2016, 50(9): 43-48.
- [19] 吴明. Fenton 铁泥延缓高钙废水厌氧颗粒污泥钙化及其作用机理研究[D]. 南宁: 广西大学, 2019.
- [20] 阳帆, 黄挺, 张毅, 等. Fenton 铁泥制取硫酸亚铁效果与性能研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(8): 48-51.
- [21] 樊帆. 回收 Fenton 铁泥制备高效磁性聚合硫酸铁的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2017.
- [22] 庄晓杰. Fenton 铁泥资源化利用的研究进展[J]. 广州化工, 2021, 49(10): 25-26.
- [23] WANG M, ZHAO Z, ZHANG Y. Disposal of Fenton sludge with anaerobic digestion and the roles of humic acids involved in Fenton sludge[J]. *Water Research*, 2019, 163: 114900.
- [24] 葛强, 张哲, 王慧, 等. 制浆造纸厂芬顿铁泥酸处理及其回用为污泥调理剂的研究[J]. 纸和造纸, 2021, 40(2): 24-30.
- [25] KUPPUSAMY S, YI L, EDMOND S. Electrochemical behavior of biochar and its effects on microbial nitrate reduction: Role of extracellular polymeric substances in extracellular electron transfer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125077.
- [26] YU L, YUAN Y, TANG J, et al. Biochar as an electron shuttle for

- reductive dechlorination of pentachlorophenol by[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 16221.
- [27] 中华人民共和国建设部. 城市污水处理厂污泥标准检验方法: CJ/T 221-2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [28] 国家环保总局. 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法: HJ/T399-2007. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [29] 姚敦瑶. 针铁矿和赤铁矿对乙酸钠厌氧产 CH_4 的影响[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- [30] 国家环保总局. 水质 铁的测定 邻菲罗啉分光光度法: HJ/T345-2007. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [31] DOROTA F, CHEN Q, MUN B S, et al. In situ ambient pressure XPS observation of surface chemistry and electronic structure of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 1019-1028.
- [32] HUANG G X, WANG C Y, YANG C W, et al. Degradation of Bisphenol A by Peroxymonosulfate Catalytically Activated with $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ Nanospheres: Synergism between Mn and Fe[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(21): 12611-12618.
- [33] 赵子升. MEC及铁材料强化剩余污泥厌氧消化及其机理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [34] CRUZ V, CAROLINA A F; FAZI S; et al. Magnetite particles triggering a faster and more robust syntrophic pathway of methanogenic propionate degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(13): 7536-7543.
- [35] 汪彩琴. 磁铁矿对废水厌氧生物处理过程直接种间电子传递(DIET)的调控机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- [36] 胡安东. 赤泥促进污泥厌氧消化产甲烷性能及机制研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2019.
- [37] 王先宝, 陈甜甜, 高楚玥, 等. AAO工艺中活性污泥胞外聚合物的电化学特性[J]. *陕西科技大学学报*, 2021, 39(6): 32-38.
- [38] 李向明. 针铁矿对模拟废水厌氧产甲烷过程的作用研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
- [39] 岳喜明. Fe(II), Se(VI)对厌氧处理APMP制浆废水的影响研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2021.
- (责任编辑: 曲娜)

Analysis of Fenton sludge fraction and its effect on anaerobic treatment of papermaking wastewater

XIE Yili¹, CHU Fang², ZHANG Minting¹, RAN Jiarong¹, HOU Yinping¹, ZHANG Anlong¹, WANG Xianbao^{1,*}

1. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xi'an Runcheng Environmental Testing Technology Co. Ltd., Xi'an 710016, China

*Corresponding author, E-mail: wangxianbao@sust.edu.cn

Abstract A large amount of iron sludge was produced during the advanced treatment of papermaking wastewater by Fenton technology, and it is difficult to dispose properly. However, Fenton sludge contains a large amount of ferric iron, which has a high utilization value. In this study, the elemental composition, phase structure and electrochemical characteristics of Fenton sludge were analyzed. The results showed that the iron content in Fenton sludge reached 38.18% and mainly existed in the form of amorphous FeOOH. Fenton sludge had redox characteristics and a certain electron transfer ability. The electron accepting capacity and electron donating capacity of Fenton sludge were $62.45 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ and $4.59 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. The effect of Fenton sludge on anaerobic treatment of papermaking wastewater was studied by batch experiments. The results showed that the removal efficiencies of soluble chemical oxygen demand increased from 59.88% (control group) to 63.92%, 68.40% and 70.34%, respectively, at the dosages of Fenton sludge of 5, 10 and $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. The methane yield of the reactors increased by 7.96%, 15.81% and 19.77%, respectively. Moreover, the proportion of carbon dioxide and hydrogen in the biogas decreased, and the proportion of methane increased. The higher Fe^{2+} concentration was detected in the effluent of experimental group than that in control group. This indicated that Fenton sludge in the reactor induced the dissimilatory Fe(III) reduction, thus promoting the anaerobic digestion of papermaking wastewater.

Keywords Fenton sludge; component analysis; papermaking wastewater; anaerobic digestion