



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202201034 中图分类号 X705 文献标识码 A

马晶伟, 杨扬, 徐鹏, 等. 椰壳颗粒活性炭活化过硫酸钠预处理促进高固污泥水解产酸性能[J]. 环境工程学报, 2022, 16(6): 1892-1899.
[MA Jingwei, YANG Yang, XU Peng, et al. Coconut shell granular carbon activated sodium persulfate pretreatment elevates the performance of hydrolysis and acid production from high-solid sludge digestion[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(6): 1892-1899.]

椰壳颗粒活性炭活化过硫酸钠预处理促进高固污泥水解产酸性能

马晶伟, 杨扬, 徐鹏, 贺维鹏, 柯水洲[✉]

湖南大学土木工程学院, 长沙 410082

摘要 为探究椰壳颗粒活性炭活化过硫酸钠 (PS) 预处理对高固污泥厌氧发酵水解产酸性能的影响, 通过调节挥发性脂肪酸 (VFAs) 产量、溶解性化学需氧量 (SCOD)、溶解性蛋白质及多糖等指标, 探究了不同剂量颗粒活性炭 (GAC) 与 PS 预处理对高固污泥产酸发酵的最佳条件。结果表明, 当 PS 和 GAC 投加量分别为 $1.50 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (以总固体计) 和 $0.65 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ (以总固体计) 时, 在发酵前期产酸速率相比于对照组提高了 341.43%, 后续发酵过程中, VFAs 最大产量相比于对照组提高了 28.43%。其中, 乙酸作为优质碳源, 其质量浓度增加了 48.98%; 继续增加 GAC 剂量时, 反应器厌氧发酵性能下降, 其原因可能是过量 GAC 会消耗已生成的 SO_4^{2-} , 降低污泥水解作用, 同时 GAC 表面对 VFAs 的吸附也导致产酸量下降。三维荧光分析表明, 在产酸量较高的反应器中, 氨基酸、芳香族蛋白质等溶解性有机物的质量浓度较低, 这说明适量椰壳颗粒活性炭活化 PS 预处理方式可提高高固厌氧发酵中微生物对于水解底物的利用率, 从而提高污泥的厌氧产酸性能。本研究结果可为炭活化 PS 预处理技术在高固污泥厌氧消化中的应用提供参考。

关键词 高固污泥; 炭活化过硫酸钠; 厌氧消化; 水解产酸; 三维荧光分析

随着城市化发展的不断加快, 我国污水处理规模逐渐加大, 而剩余污泥 (WAS) 作为污水处理过程的副产品, 产量较大, 成分复杂且难以处理。厌氧消化技术可有效降低污泥产量, 并产出甲烷等生物能源, 因此应用广泛^[1]。然而, 由于国内厌氧消化技术主要针对于含固率较低的污泥 ($\text{TS} < 5\%$), 通过常规厌氧消化技术产生的 VFAs 等可回收碳源浓度较低, 难以满足反硝化碳源需求^[2]。相比于传统厌氧消化技术, 高固厌氧消化所需的池容较小, 生物能源产出较高, 弥补了传统厌氧消化的不足^[3]。KARTHIKEYAN 等^[4]在研究厌氧发酵中生物能源回收时, 将 TS 大于 10% 的污泥定义为高固污泥。当 TS 高于 6% 时, 污泥的流动性减弱, 黏度增大, 絮体难以破解, 故导致污泥水解过程受到限制, 厌氧消化效率降低^[5]。因此, 如何促进高固污泥的水解过程成为提高消化反应效率的关键。

过硫酸钠 (PS) 预处理是一种高级氧化工艺 (AOPs), 成本低廉、使用安全、易于普及^[6]。其作用机理是, 在经过超声波、紫外线、还原性金属等作用下产生具有较高氧化还原电位的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 氧化裂解胞外聚合物 (EPS), 提高污泥水解产酸性能^[7]。YANG 等^[8]采用过氧一硫酸盐 (PMS) 对污泥

收稿日期: 2022-01-10; 录用日期: 2022-03-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52070076)

第一作者: 马晶伟 (1980—), 男, 博士, 副教授, jma@hnu.edu.cn; [✉]通信作者: 柯水洲 (1964—), 男, 硕士, 教授, ksz@hnu.edu.cn

进行预处理,发现随着 PMS 投加量从 0 增长到 $0.09 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ (以总悬浮固体计), VFAs 产量由 29.69 增长至 $311.67 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (以单位挥发性悬浮固体的 COD 计), 类腐殖酸类物质在有机质中的占比也明显降低。LUO 等^[9]发现, 铁粉活化 PS 可提高短链脂肪酸产量, 在 PS/Fe 介入下, 与 VFAs 生产相关的微生物丰度有所增加, 提高了发酵液的可生化性。

本研究以污水处理厂脱水污泥 ($\text{TS} \geq 10\%$) 为研究对象, 采用成本较低的颗粒活性炭 (GAC) 作为 PS 的活化剂, 以探究 GAC 活化 PS 预处理对污泥水解产酸性能的影响。本研究结果可为高固污泥厌氧消化技术的发展提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

本实验采用的椰壳活性炭为商用活性炭, 粒径为 $0.5\sim 1.0 \text{ mm}$, 比表面积为 $1\ 100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。高固污泥取自长沙市某污水处理厂的脱水机房, 取回后置于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱保存备用; 种泥取自实验室长期培养的碱性厌氧消化反应器, 其基本性质如表 1 所示。

表 1 污泥主要性质

Table 1 Main characteristics of the sludge

供试污泥品种	TCOD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SCOD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	含水率/ %	TS/ %	VS/ %	pH
种泥	$63\ 000 \pm 300$	$9\ 500 \pm 300$	88.28	11.32	3.81	10
高固污泥	$65\ 000 \pm 600$	$9\ 700 \pm 300$	89.53	10.93	4.35	5.5

1.2 实验设计

为探究不同剂量 GAC 与 PS 对污泥厌氧消化的影响, 在预实验确定的 PS 最佳投加量为 $1.50 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (以总固体计) 基础上, 本研究设置 GAC 投加量为 0、2.5、5.0、10.0 和 20.0 g 5 组反应器, 与之对应的 GAC 相对投加量为 0、0.16、0.33、0.65 及 $1.31 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ (以总固体计), 分别命名为 PS、PS-GAC 2.5、PS-GAC 5、PS-GAC 10、PS-GAC 20 组。另设置不添加 PS 与 GAC 的对照组和仅有种泥而无待处理污泥的空白组。将 140 g 含固率为 10.93% 的高固污泥加入 500 mL 血清瓶中, 并添加不同剂量 PS 与 GAC, 将上述血清瓶置于温度 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 、转速 $170 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的摇床中预处理 2 h, 随后加入 160 g 含固率为 11.32% 的种泥。为提高发酵过程中 VFAs 产量, 同时降低产甲烷菌对于 VFAs 的消耗, 在整个发酵过程中使用高浓度 NaOH 溶液调节混合液 pH 至 10^[10], 使其始终处于碱性发酵条件。实验开始前及每次取样后, 均通入氮气 5 min 以保证无氧环境。最后, 将所有反应器密封并置于摇床中发酵 14 d, 期间每天监测并调节 pH, 定时测定 VFAs、SCOD、蛋白质及多糖等指标。

1.3 测定指标及方法

蛋白质采用 Folin-Lowry 法测定、多糖测定采用蒽酮硫酸法, 化学需氧量通过“三五法”^[11] 进行测定, 液相中挥发性脂肪酸(包括乙酸、丙酸、丁酸、戊酸及己酸)的质量浓度通过气相色谱-火焰离子化检测器进行定量^[12](气相色谱仪 7820A, 安捷伦科技有限公司)。在实验进行到 14 d 时, 采集污泥 EPS 样品, 应用三维激发-发射-基质荧光光谱法 (Horiba Aqualog, 法国 HORIBA Jobin Yvon 公司) 表征污泥发酵体系中 EPS 的变化, 发射波长为 $250\sim 600 \text{ nm}$, 数据间隔 1 nm , 激发波长为 $220\sim 600 \text{ nm}$, 数据间隔 5 nm , 激发和发射狭缝保持在 5 nm , 扫描速率设定为 $1\ 200 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 炭活化过硫酸钠对高固污泥产酸性能的影响

在不同剂量 GAC+PS 条件下, 厌氧污泥中 VFAs 变化情况如图 1(a) 所示。随着不同剂量 GAC 的参与, VFAs 的累积情况有所不同。与对照组相比, 单独投加 PS 对产酸性能有一定的抑制作用, 该组最大 VFAs 产量 ($2.76 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 仅为对照组 ($4.08 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 67.64% ($P < 0.05$)。随着 GAC 介入厌氧发酵体系中, 上述 PS 的抑制作用得到改善。当 GAC 投加量达到 10.0 g 时, 发酵前 2 d 的 VFAs 产生速率为 $1.55 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$, 相比于对照组显著提升了 341.43% ($P < 0.05$), 其 VFAs 最大产量达到

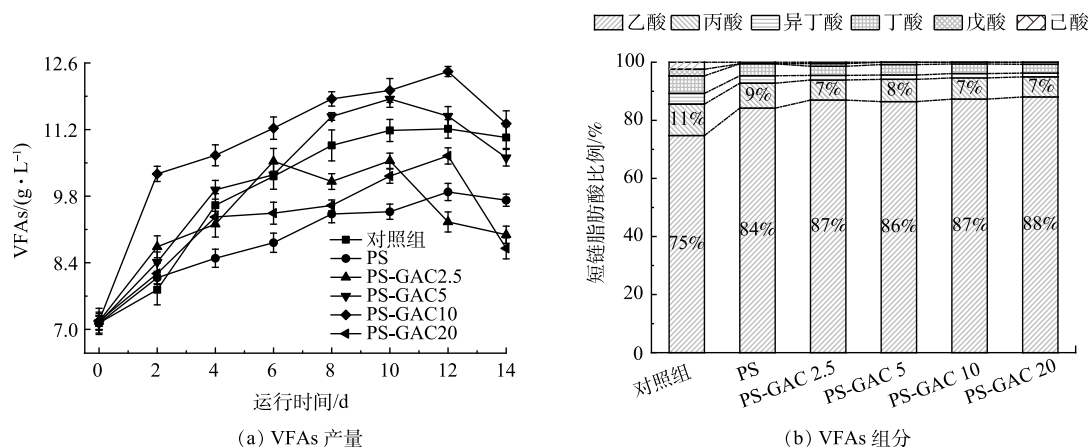


图1 不同预处理条件下VFAs产量及组分占比变化

Fig. 1 VFAs yield and component proportion under different pretreatment conditions

5.24 g·L⁻¹, 与对照组相比提高 28.43%($P<0.05$)。但当 GAC 投加量增长到 20.0 g 时, 污泥产酸性能逐渐降低。碱性环境下单独投加 PS 会生成大量的·OH 及 SO_4^{2-} [13], 而硫酸盐还原菌 (SRB) 以乙酸等 VFAs 为电子供体还原硫酸盐并生成硫化物[14]。该过程不仅会消耗反应器中已生成的 VFAs, 产生的硫化氢等副产物还可通过自由扩散进入细胞内, 抑制产酸菌活性[15]。GAC 介入上述体系后, 因其特有的碳结构和表面官能团, 会促使 PS 以自由基和非自由基两种途径活化生成具有强氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和单线态氧 ($^1\text{O}_2$) [16], 可有效破解污泥絮体并提高反应体系中可利用底物的质量浓度。然而, 当 GAC 过量时, 会与已生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生猝灭反应[13], 降低污泥的破解效果。此外, GAC 表面含有大量的碱性官能团如吡喃酮(环酮)及其衍生物等[17], 可吸附大量的 VFAs、水解酶等物质, 减少了污泥絮体与水解酶的接触机会, 从而导致污泥产酸性能的下降。

VFAs 作为优质碳源[18], 其中各短链脂肪酸的占比决定了发酵液的实用价值。因此, 考察了炭活化 PS 预处理对 VFAs 组成的影响。如图 1(b) 所示, 各反应器中, 乙酸与丙酸均占据主导地位, 随着 PS 与 GAC 的参与, VFAs 的成分占比发生一定的变化。乙酸与丙酸作为主要产物, 在对照组中分别占 VFAs 产量 (4.08 g·L⁻¹) 的 75% 与 11%, 而 PS-GAC 10 组 (5.24 g·L⁻¹) 中乙酸占比上升到 87%($P<0.05$), 丙酸占比降低 4%, 其余各组中 VFAs 成分占比类似。乙酸质量浓度的提高可能是因为, 经 GAC 活化后的 PS 产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可强化污泥絮体的破解效果, 提高了反应器中可降解小分子有机物的质量浓度, 从而促进了产乙酸菌自身代谢与利用过程[9]。同时, 其他如丙酸、丁酸等发酵产物可在产氢产乙酸过程中进一步转化为乙酸, 提高了乙酸的产量[19]。上述结果与樊雅欣等[20] 对过硫酸盐协同硫酸盐还原菌强化剩余污泥产酸的研究相似, 他们发现零价铁粉协同 PS 可有效促进乙酸的生成, 其占比可提高 34.20%。

2.2 炭活化过硫酸钠对高固污泥溶解的影响

图 2 为高固污泥在厌氧发酵过程中 SCOD 的变化情况。除对照组的 SCOD 在整个厌氧发酵过程始终处于上升趋势外, 其余各组的 SCOD 均在第 9 d 达到最大值后逐渐降低。具体而言, PS、PS-GAC 2.5 及 PS-GAC 20 组的 SCOD 质量浓度在发酵过程中始终较低, 与对照组相比, 其最大值分别降低了 10.70%、17.23% 及 29.32%。而 PS-GAC 10 组在发酵至第 9 d 时, SCOD 的质量浓度增加了 49.29%, 比对照组显著提高了 30.41%($P<0.05$); 在第 12 d 时, PS-GAC 10 组 SCOD 质量浓度下降到 14 594 mg·L⁻¹, 但仍然高于对照组 (13 986 mg·L⁻¹)。可见, 控制 GAC 投加量可有效促进污泥水解过程。

PS 在 GAC 参与时产生的具有强氧化能力的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($E=2.5\text{--}3.1\text{ V}$) 主要通过氢原子提取、加成以及电子转移 3 种方式分别与污泥中醇类、烷烃、烯烃及芳香族化合物等有机物进行反应[21]。

在碱性环境下单独投加 PS 生成的·OH 氧化性较弱，与液相中溶解性还原物质反应导致 SCOD 质量浓度降低^[13]。少量的 GAC 可与 S₂O₈²⁻生成具有氧化性更强的 SO₄^{·-}，与溶解性有机物反应后进一步降低了 SCOD 的质量浓度。然而，过量的 GAC 可与 SO₄^{·-}发生猝灭反应，减弱了污泥絮体的破解效果^[22]。另外，大量的 GAC 对污泥中有机物质的吸附也可能是 SCOD 质量浓度较低的原因之一。

2.3 炭活化过硫酸钠对高固污泥溶解性蛋白质和多糖的影响

在厌氧发酵过程中，水解酶将蛋白质与多糖分解为小分子氨基酸及单糖等物质供酸化菌利用，因此溶解性蛋白质与多糖是污泥产酸的关键中间产物^[23]。图 3(a) 为各反应器厌氧过程中溶解性蛋白质的变化情况。随着 GAC 投加量的提高，各反应器中溶解性蛋白质质量浓度变化情况有所不同。在发酵前期，对照组、PS 组及 PS-GAC 2.5 组的溶解性蛋白质质量浓度表现为先升高后下降的趋势，均在第 9 d 达到最大值后又逐渐下降；继续提高 GAC 投加量，反应器中溶解性蛋白质的质量浓度在发酵期间一直呈单调下降趋势，并在第 12 d 降至最低值。由此可知，当 GAC 投加量为 5.0 和 10.0 g 时，相比对照组产酸情况较好。此时，反应器中产酸微生物对溶解性蛋白质的利用率较高，故导致蛋白质的生成速率低于消耗速率，降低了其在反应器中的质量浓度^[24]。而当 GAC 投加量达到 20.0 g 时，过量 GAC 将反应器中的蛋白酶吸附在其表面，减少了蛋白酶与污泥絮体的接触，减弱了水解效果，从而导致溶解性蛋白质质量浓度随发酵过程的进行不断下降^[25]。

图 3(b) 为溶解性多糖的变化情况。除对照组在发酵后期略有下降外，各反应器多糖质量浓度在发酵期间一直处于上升趋势。其中，PS 组中多糖在发酵前 6 d 急剧上升，后期逐渐平稳。当投加 GAC 后，各反应器中多糖质量浓度在整个发酵过程中增速显著放缓，直到第 12 d 达到最大值。由此可知，在碱性环境下，仅投加 PS 时，生成的·OH 破坏了污泥絮体的胞外结构，致使聚糖等难降解糖类物质释放于溶液中，且反应器中微生物活性受硫化物副产物影响，对溶解性有机物利用程度较低，导致 PS 组中 VFAs 产量降低，多糖物质出现累积现象^[26]。GAC 的介入，减弱了微生物

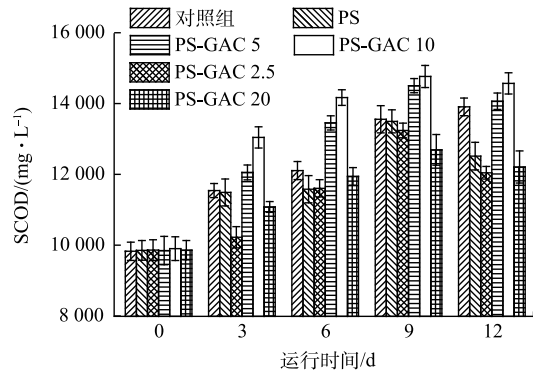


图 2 不同预处理条件对 SCOD 的影响

Fig. 2 Effects of different pretreatment conditions on SCOD

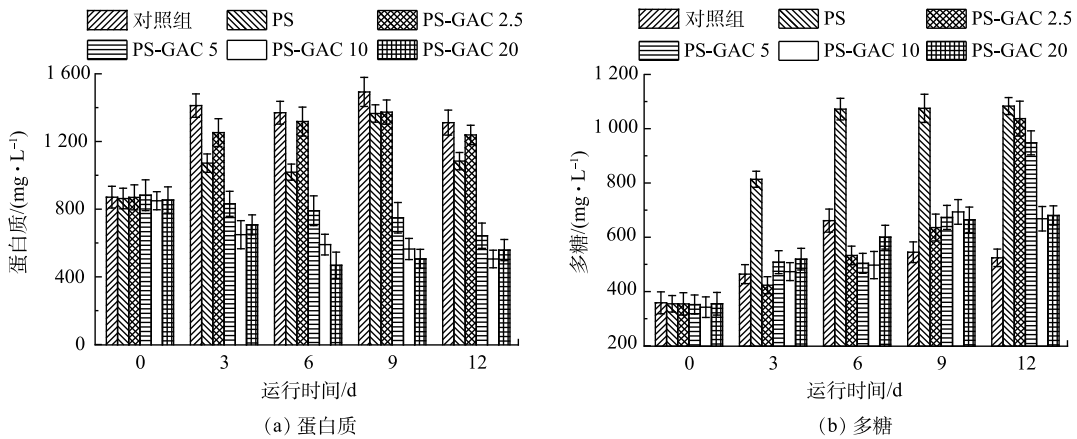


图 3 不同预处理条件对溶解蛋白质和多糖质量浓度的影响

Fig. 3 Effects of different pretreatment conditions on the concentration of soluble protein and polysaccharide

受到的抑制作用, 实验前期产生的多糖更易于被微生物利用转化为 VFAs, 因此其质量浓度增幅较小。然而, 发酵后期由于反应器中累积了大量不易分解的肽聚糖类多糖物质, 故导致其质量浓度有所升高。

2.4 炭活化过硫酸钠对高固污泥溶解性有机物成分的影响

三维荧光光谱技术被广泛应用于表征 EPS 及可溶性微生物产物等^[27], 通过测定发酵液中的溶解性有机物可以评价 PS 与 GAC 预处理对污泥水解产酸的影响。图 4 为不同预处理条件下污泥溶

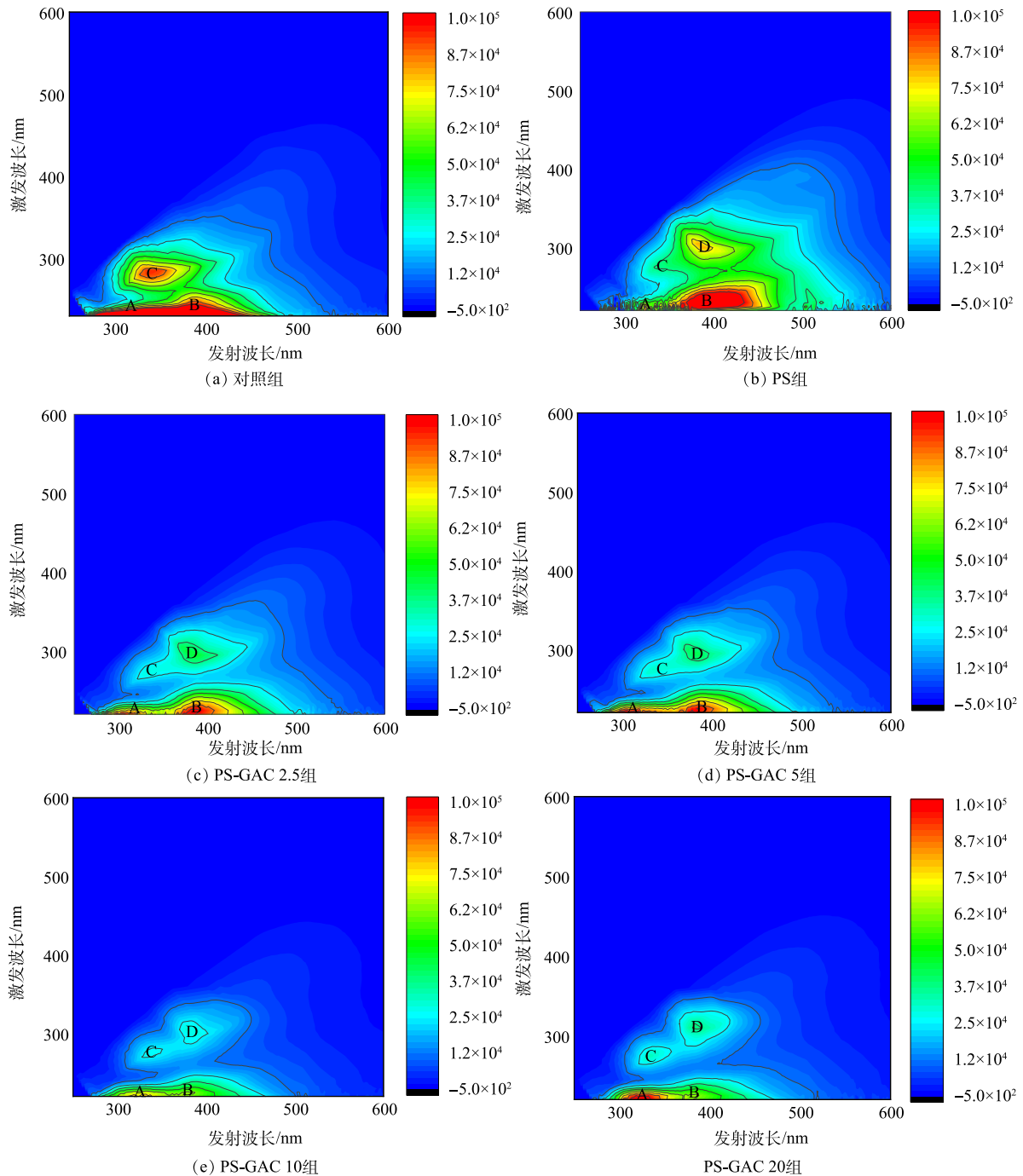


图 4 不同预处理条件下 DOM 三维荧光光谱图

Fig. 4 Three-dimensional fluorescence spectra of DOM under different pretreatment conditions

解性有机物 (DOM) 的三维荧光光谱。从图中可以看出, 对照组出现的 3 个峰分别为 A 峰 (I 区酪氨酸类物质 (220/320))、B 峰 (II 区类芳香族蛋白质 (240/380)) 与较弱的 C 峰 (IV 区类色氨酸物质 (270/340))^[28]。这 3 个峰在经过不同条件的预处理后, 峰的位置及荧光强度发生了变化。产酸性能受限的 PS 组中 A、C 峰被掩盖, B 峰及代表 V 区类腐殖酸物质 (300/380) 的 D 峰荧光强度增强。这说明, 在此条件下, 酪氨酸、色氨酸类物质占比较小, 腐殖酸类物质质量浓度较高, 可能对厌氧发酵过程产生了一定的抑制作用^[29]。产酸性能较好的 PS-GAC 5 组与 PS-GAC 10 组中, A、B、C 峰强度均小于对照组。这可能是产酸菌对酪氨酸类物质、类芳香族蛋白质、类色氨酸物质等溶解性物质利用率较高。相较于 PS-GAC 10 组, PS-GAC 20 组中 A 峰和 D 峰荧光强度均有所增强。这表明, 反应器中腐殖质类有机物未充分降解而产生累积。

对不同预处理条件下剩余污泥 DOM 的三维荧光光谱进行面积积分发现, 对照组 III 区富里酸类物质、V 区腐殖酸类物质占比分别达到了 18.28%、6.27%, 而 PS 组中 III、V 区占比提高到 28.94%、8.96%。这表明, 该组中大量的腐殖酸与富里酸类物质等含有含氧官能团的高分子有机物难以被降解, 对污泥产酸过程有一定的抑制作用^[30]。当 GAC 投加量达到 10.0 g 时, II、IV 区占比分别达到 37.04%、15.11%, 分别略高于对照组的 33.92% 和 13.70%, 而 III、V 区占比较小。据此可以推测, PS 和 GAC 预处理促进了污泥水解过程, 类蛋白质物质大量出现, 腐殖酸类物质被降解, 厌氧发酵性能得到提升。PS-GAC 20 组中 II 区占比达到 37.30%, 高于对照组, 而 III(17.48%)、V(5.45%) 区占比低于对照组。其原因可能是, GAC 对水解酶的吸附作用导致酶与蛋白质类物质的接触减少, 而微生物不能直接利用大分子有机物产酸发酵, 导致反应器中溶解性有机物发生累积。

目前, 国内外污泥处理处置领域的研究对象主要是含固量为 2%~5% 的低固污泥。WEI 等^[31]利用玉米秸秆生物炭提高污泥中甲烷产量, 得出当生物炭剂量为 1.82~3.06 g·g⁻¹(以总固体计) 时, 甲烷产量提高 8.6%~17.8%。章钦等^[32]探讨了生物炭对污泥厌氧发酵性能的影响, 发现当生物炭投加量为 2.25 g·g⁻¹(以总悬浮固体计) 时, 污泥中 VFAs 累计质量浓度最大。本研究以高固污泥为对象, 采用 GAC 与 PS 组合对其厌氧消化性能进行研究, 发现当 GAC 投加量为 0.65 g·g⁻¹(以总固体计) 时, 反应器中 VFAs 产量可提高 28.43%。相比于传统厌氧消化反应器, 炭活化 PS 预处理高固污泥不仅提高了污泥发酵液的可生化性, 并在降低成本、提高效率等方面有着明显的优势, 在实际应用中可有效减小污泥消化池体积。

3 结论

1) 当 GAC 投加量为 0.65 g·g⁻¹(以总固体计)、PS 投加量为 1.50 mmol·g⁻¹(以总固体计) 时, 反应器 VFAs 产量提升 28.43%。其中, 乙酸的质量浓度提高了 48.98%。

2) GAC 的投加量达到 1.31 g·g⁻¹(以总固体计) 时, 由于 SO₄²⁻ 被过量 GAC 消耗, 未对污泥絮体起到有效的破解作用。同时, GAC 表面对 VFAs 的吸附也导致产酸量下降。

3) 三维荧光分析表明适量的 GAC 活化 PS 预处理污泥可有效降解抑制污泥产酸的腐殖酸类物质, 提高溶解性有机物占比, 改善反应器厌氧发酵性能。

参考文献

- [1] ZHAO J, LIN G, WANG Q, et al. Aged refuse enhances anaerobic digestion of waste activated sludge[J]. *Water Research*, 2017, 123: 724-733.
- [2] LIAO X, LI H, CHENG Y, et al. Process performance of high-solids batch anaerobic digestion of sewage sludge[J]. *Environmental Technology*, 2014, 35(21-24): 2652-2659.
- [3] MUMME J, LINKE B, TÖLLE R. Novel upflow anaerobic solid-state (UASS) reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(2): 592-599.
- [4] KARTHIKEYAN O, VISVANATHAN C. Bio-energy recovery from high-solid organic substrates by dry anaerobic bio-conversion processes:

- a review[J]. *Reviews in Environmental Science & Bio/technology*, 2014, 45(26): 257-284.
- [5] ZHANG Y Y, LI H, CHENG Y C, et al. Influence of solids concentration on diffusion behavior in sewage sludge and its digestate[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 152: 674-677.
- [6] ZHEN G, LU X, ZHAO Y, et al. Enhanced dewaterability of sewage sludge in the presence of Fe(II)-activated persulfate oxidation[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 116: 259-265.
- [7] SHI Y, YANG J, YU W, et al. Synergetic conditioning of sewage sludge via Fe²⁺/persulfate and skeleton builder: Effect on sludge characteristics and dewaterability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270: 572-581.
- [8] YANG J, LIU X, WANG D, et al. Mechanisms of peroxymonosulfate pretreatment enhancing production of short-chain fatty acids from waste activated sludge[J]. *Water Research*, 2018, 148: 239-249.
- [9] LUO J Y, ZHANG Q, WU L J, et al. Improving anaerobic fermentation of waste activated sludge using iron activated persulfate treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 268: 68-76.
- [10] FANG W, ZHANG X, ZHANG P, et al. Overview of key operation factors and strategies for improving fermentative volatile fatty acid production and product regulation from sewage sludge[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 87: 93-111.
- [11] 吴福满. 亚硝酸盐预处理剩余污泥厌氧发酵产酸研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [12] 陈哲柯. 基于厌氧发酵的剩余污泥产中链脂肪酸研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2019.
- [13] 何海洋, 王鲁, 马军. 过硫酸盐在污泥处理中的应用[J]. *环境科学与技术*, 2018, 41: 126-131.
- [14] 段妮娜. 污泥厌氧消化系统中硫转化的主要途径及影响因素[J]. *环境工程*, 2017, 35(12): 129-133.
- [15] 任守军, 孙永明, 王瑶, 等. 硫酸盐对厌氧降解糖蜜酒精废水的影响机理及处理工艺研究进展[J]. *新能源进展*, 2015, 3(5): 346-351.
- [16] 赵迎新, 麻泽浩, 杨知凡, 等. 污泥生物炭催化高级氧化过程进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(7): 11.
- [17] 王晓琳. 污泥基生物炭强化污泥厌氧产酸的机理研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [18] ELEFSINIOTIS P, LI D. The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 28(2): 148-155.
- [19] HE Z W, YANG C X, WANG L, 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.
- [20] 樊雅欣. 过硫酸盐预处理协同硫酸盐还原菌强化剩余污泥厌氧发酵产酸研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- [21] 李志军. 负载Fe(II)颗粒性活性炭活化过硫酸盐处理老龄垃圾渗滤液的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
- [22] ROMERO A, SANTOS A, VICENTE F, et al. Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(1): 257-265.
- [23] GOEL R, MINO T, SATOH H, et al. Enzyme activities under anaerobic and aerobic conditions in activated sludge sequencing batch reactor[J]. *Water Research*, 1998, 32(7): 2081-2088.
- [24] YANG Y, ZHANG Y, LI Z, et al. Adding granular activated carbon into anaerobic sludge digestion to promote methane production and sludge decomposition[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 149(15): 1101-1108.
- [25] 元信石. 污泥预处理强化及厌氧消化特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [26] 李哲, 林嘉薇, 胡勇有. 热碱解-水解预处理剩余污泥的效果研究[J]. *华南师范大学学报:自然科学版*, 2019, 51(1): 42-48.
- [27] CHEN Y, LIU K, SU Y, et al. Continuous bioproduction of short-chain fatty acids from sludge enhanced by the combined use of surfactant and alkaline pH[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 140(3): 97-102.
- [28] WEN C, PAUL W, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [29] ZHENG H, YE C. Photodegradation of Acetochlor and Butachlor in Waters Containing Humic Acid and Inorganic Ion[J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 2001, 67(4): 601-608.
- [30] 杨黎俊. 亚硝酸预处理协同烷基糖苷处理剩余污泥产酸的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- [31] WEI W A, WG A, HHN A, et al. Enhanced high-quality biomethane production from anaerobic digestion of primary sludge by corn stover biochar - ScienceDirect[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 306: 123159.
- [32] 章钦, 罗景阳, 操家顺, 等. 生物炭对剩余污泥厌氧发酵产酸的影响[J]. *环境科技*, 2019, 32(1): 1-6.

(责任编辑: 金曙光)

Coconut shell granular carbon activated sodium persulfate pretreatment elevates the performance of hydrolysis and acid production from high-solid sludge digestion

MA Jingwei, YANG Yang, XU Peng, HE Weipeng, KE Shuizhou*

School of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China

*Corresponding author, E-mail: ksz@hnu.edu.cn

Abstract To analyze the effect of coconut shell granular activated carbon activated sodium persulfate (PS) pretreatment on the performance of anaerobic fermentation and hydrolysis of high-solid sludge for acid production, the optimal conditions with different doses of granular activated carbon (GAC) and PS were explored by the yield of volatile fatty acids (VFAs), soluble chemical oxygen demand (SCOD), soluble protein and polysaccharide. When the dosage of PS and GAC were $1.50 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (based on the total solids) and $0.65 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ (based on the total solids), respectively, the acid production rate in the early fermentation stage increased by 341.43%. With the progress of fermentation, the maximum production of VFAs increased by 28.43% and the acetic acid as the high-quality carbon source increased by 48.98% compared with the control group. Increasing the dosage of GAC would lead to the decline of anaerobic fermentation performance of the reactor, which might be due to the consumption of the generated SO_4^{2-} by excessive GAC in the pretreatment process, resulting in the reduction of hydrolysates, and the adsorption of VFAs on the surface of GAC leads to the decrease of acid production simultaneously. Three-dimensional fluorescence analysis showed that the concentrations of soluble substances, such as amino acids and aromatic proteins, were relatively low in the reactor with high acid production, indicating that appropriate amount of coconut shell granular carbon activated PS pretreatment could improve the utilization rate of hydrolyzed substrates, and improve the anaerobic digestion performance of sludge. The results can provide a theoretical reference for the application of carbon-activated PS pretreatment technology in anaerobic digestion of high-solid sludge.

Keywords high-solid sludge; carbon activated sodium persulfate; anaerobic digestion; hydrolysis and acidogenesis; three-dimensional fluorescence analysis