

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020051701

沙小涵, 任璇, 牛承鑫, 等. 微波-Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>耦合强化污泥溶胞与定向甲烷转化[J]. 环境化学, 2021, 40(9): 2912-2923.

SHA Xiaohan, REN Xuan, NIU Chengxin, et al. Enhancement for the rupture of waste activated sludge cells and directional methane conversion based on microwave-Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> combined pretreatment[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(9): 2912-2923.

## 微波-Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>耦合强化污泥溶胞与定向甲烷转化\*

沙小涵<sup>1</sup> 任璇<sup>1</sup> 牛承鑫<sup>1</sup> 陆雪琴<sup>1,2</sup> 甄广印<sup>1,2,3,4</sup>\*\*

(1. 华东师范大学生态与环境科学学院, 上海市城市化生态过程与生态恢复重点实验室, 上海, 200241; 2. 上海有机固废生物转化工程技术研究中心, 上海, 200241; 3. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海, 200092; 4. 自然资源部大都市区国土空间生态修复工程技术创新中心, 上海, 200062)

**摘要** 本研究探讨了微波-Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>耦合预处理对污泥溶裂、甲烷转化以及有机物降解的影响, 结果表明, 单一微波预处理可促进污泥厌氧消化, 而微波-Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>耦合预处理则有利于强化污泥细胞溶裂, 缩短厌氧停留时间, 提高有机质去除率, 处理效果与微波瓦数和氧化剂投加量成正比。其中, 微波辐射 640 W, Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> = 0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 为最佳预处理条件, 此时污泥溶解性多糖(soluble polysaccharides, SPS)增溶量较对照组高 7.5 倍, 厌氧产气率仅在 4 d 即可达到峰值, 厌氧停留时间较其他预处理污泥缩短约 75.7%, 且 SPS 去除率达到 98.6%。一级动力学模型模拟揭示, 污泥水解速率与产甲烷性能无必然联系, 基质本身的产甲烷潜力则是影响和决定其最终甲烷产量的关键制约因子。能量评估结果进一步表明, 尽管耦合预处理未能获得明显的能量输出, 但单位干基污泥的处理能耗节约 20.1 kWh·kg<sup>-1</sup>, 仅为原来的 45%—60%。

**关键词** 污水污泥, 厌氧消化, 微波, Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, 产甲烷性能, 一级动力学模型。

## Enhancement for the rupture of waste activated sludge cells and directional methane conversion based on microwave-Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> combined pretreatment

SHA Xiaohan<sup>1</sup> REN Xuan<sup>1</sup> NIU Chengxin<sup>1</sup> LU Xueqin<sup>1,2</sup> ZHEN Guangyin<sup>1,2,3,4</sup>\*\*

(1. Shanghai Key Laboratory for Urban Ecological Processes and Eco-Restoration, School of Ecological and Environmental Sciences, East China Normal University, Shanghai, 200241, China; 2. Shanghai Engineering Research Center of Biotransformation of Organic Solid Waste, Shanghai, 200241, China; 3. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai, 200092, China; 4. Technology Innovation Center for Land Spatial Eco-restoration in Metropolitan Area, Ministry of Natural Resources, Shanghai, 200062, China)

**Abstract** In this study, the effect of microwave (MW)-Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> combined pretreatment on sludge cells rupture, biodegradability and subsequent methane producing potential were investigated.

2020年5月17日收稿(Received: May 17, 2020).

\* 国家自然科学基金青年科学基金(51808226, 51908217), 中央高校基本科研业务费专项, 上海市“科技创新行动计划”国际合作项目(20230742100, 21230714000), 上海高校特聘教授(东方学者)计划项目(TP2017041), 上海市扬帆计划项目(19YF1414000)和上海有机固废生物转化工程技术研究中心开放课题(19DZ2254400)资助。

**Supported by** the National Natural Science Foundation Youth Project(51808226, 51908217), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, Shanghai Science and Technology Innovation Action Plan International Cooperation Project(20230742100, 21230714000), Shanghai University Distinguished Professor(Oriental Scholar) Program(TP2017041), the Shanghai Yangfan Program(19YF1414000) and Open topic of Shanghai Research Center of Organic Solid Waste Biotransformation Engineering Technology(19DZ2254400).

\*\* 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 021-54341145, E-mail: gyzhen@des.ecnu.edu.cn

The results demonstrated that single microwave pretreatment could promote the anaerobic digestion of sludge, while the combined process could greatly promote the lysis of sludge cells, shorten the hydraulic retention time, and improve the removal rate of organics. The enhancement effect showed a close correlation with the applied MW power and oxidant dosage. The optimal condition was observed to be MW 640 W and Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS. Under this condition, the solubilization degree of the sludge was 7.5-time higher than the control and the peak of methane production in subsequent anaerobic digestion was obtained after only 4 days, with 75.7% shorter start-up time than other samples. Also, the biodegradation of organic matter, especially soluble polysaccharides, reached the highest of up to 98.6%. The further analysis by fitting with the first-order dynamic model demonstrated that the potential of methane production rather than the hydrolysis rate was necessarily related to methane production. Although a net energy output was not realized even under the optimal pretreatment conditions, the current result can save at least 20.1 kWh of specific energy consumption per kilogram dry sludge, which was only 45%—60% of traditional energy consumption.

**Keywords** Sewage sludge, anaerobic digestion, microwave, Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, methane production, first-order dynamic model.

污泥是污水处理的副产物,含水率高,易腐烂,并含有大量的病原菌以及多环芳烃、矿物油和苯并芘等难降解微量有机污染物,处置不当极易对土壤、水体等造成污染<sup>[1]</sup>. GEP Research 报告显示,2017 年全球主要经济体累计污泥产量高达 1.37 亿吨,其中中国占比 40%;2018 年中国污泥总产量为 5665 万吨,年增长率为 4%<sup>[2]</sup>. 因此,污泥减量化、稳定化与资源化,是我国乃至全世界环境界面临的一个极具挑战性的课题.

厌氧消化工艺因其能耗低、稳定性好、产生富含甲烷的生物能源等优点,被广泛用于污水污泥处理<sup>[3]</sup>. 污泥厌氧消化包括水解、酸化、乙酸化和产甲烷 4 个阶段,其中水解被普遍认为是厌氧消化的限速步骤<sup>[4]</sup>. 为提高水解速率,众多学者提出了超声<sup>[5]</sup>、热水解<sup>[6]</sup>、微波辐射<sup>[7]</sup>、碱解<sup>[8]</sup>、酸化<sup>[8-9]</sup>、臭氧氧化<sup>[10]</sup>、Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 氧化<sup>[11]</sup> 或多种技术组合等预处理工艺来强化污泥溶胞,加速厌氧消化进程.

在这些预处理方法中,Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 氧化法被发现具有巨大的潜力. 过硫酸盐在水中能分解形成具有强氧化性的过硫酸盐阴离子(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>),进而在二价铁[Fe(II)]的活化作用下产生强大的硫酸根自由基(SO<sub>4</sub><sup>-</sup>)<sup>[12]</sup>. 硫酸根自由基具有很高的氧化还原电位,可以迅速转化并降解胞外聚合物,破坏污泥絮凝结构<sup>[13]</sup>,从而促进有机物的水解. 微波辐射的作用则主要包括热效应与非热效应,前者通过高温促使胞外聚合物解体,后者通过产生外部电磁场从而引起胞内水分子偶极化及高速旋转进而导致细胞壁的机械性破裂<sup>[14]</sup>,反应迅速,成本低廉. 近年来微波与其他预处理工艺相结合的方法引起了众多学者的研究兴趣<sup>[15]</sup>, Zhen 等<sup>[11]</sup> 曾对污泥微波-Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 耦合预处理促进污泥脱水进行实验分析,发现其对增强污泥溶裂的效果显著,但在厌氧消化方面尚未有文献进行深入研究.

因此,本研究系统探讨了微波-Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 耦合预处理对污泥溶裂、甲烷转化以及有机物降解的影响,并借助一级动力学模型拟合和解析污泥代谢动态和甲烷转化行为,为污泥预处理与厌氧甲烷转化提供数据和理论支撑.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 实验材料

本实验的剩余污泥取自上海市闵行某污水处理厂,经不锈钢筛网(10 目)除杂后,置于 4 °C 冰箱内保存备用;接种污泥取自在 37 °C 下稳定运行的厌氧膜生物反应器(AnMBRs),该反应器以剩余污泥为基质,已稳定运行 2 a. 剩余污泥与接种污泥的各项指标如表 1 所示. 本实验所用药剂为七水合硫酸亚铁(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)与过二硫酸钾(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>).

表 1 剩余污泥与接种污泥的基本性质

Table 1 Properties of Waste Activated Sludge and Seed Sludge

指标 Indicators	剩余污泥 Waste Activated Sludge	接种污泥 Seed Sludge
TS /( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$36.33 \pm 0.2$	$29.30 \pm 0.4$
VS /( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$18.39 \pm 1.0$	$14.92 \pm 0.2$
pH	$7.51 \pm 0.0$	$7.49 \pm 0.0$
TCOD /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$15382.78 \pm 547.7$	$18712.18 \pm 862.6$
SCOD /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$618.16 \pm 1.7$	$420.27 \pm 1.7$
TPN /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$2536.24 \pm 61.7$	$2555.93 \pm 145.2$
SPN /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$46.97 \pm 2.0$	$37.63 \pm 2.2$
TPS /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$1602.32 \pm 171.1$	$1981.31 \pm 101.8$
SPS /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$19.02 \pm 1.3$	$13.76 \pm 0.9$
AN /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$290.49 \pm 36.8$	$306.26 \pm 4.1$

注: TS: total solids, 总固体; VS: volatile solids, 挥发性固体; TCOD: total chemical oxygen demand, 总化学需氧量; SCOD: soluble chemical oxygen demand, 溶解性化学需氧量; TPN: total protein, 总蛋白质; SPN: soluble protein, 溶解性蛋白质; TPS: total polysaccharides, 总多糖; SPS: soluble polysaccharides, 溶解性多糖; AN: ammonia nitrogen, 氨氮.

## 1.2 微波-Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>耦合预处理实验

取已过滤除杂的剩余污泥 300 mL, 搅拌均匀(图 1), 将 Fe(II) 与 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 按比例 0/0、0.2/0.25、0.4/0.5、0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 称取, 投入污泥. 同时, 将原泥和不同氧化预处理污泥在 0、320、640 W 功率下(广东格兰仕集团有限公司 HC-83303FB, 功率 800 W, 频率 2450 MHz), 分别微波预处理 90 s, 以便确定最佳预处理条件. 预处理污泥冷却后置于 4 °C 冰箱保存, 待后续使用.

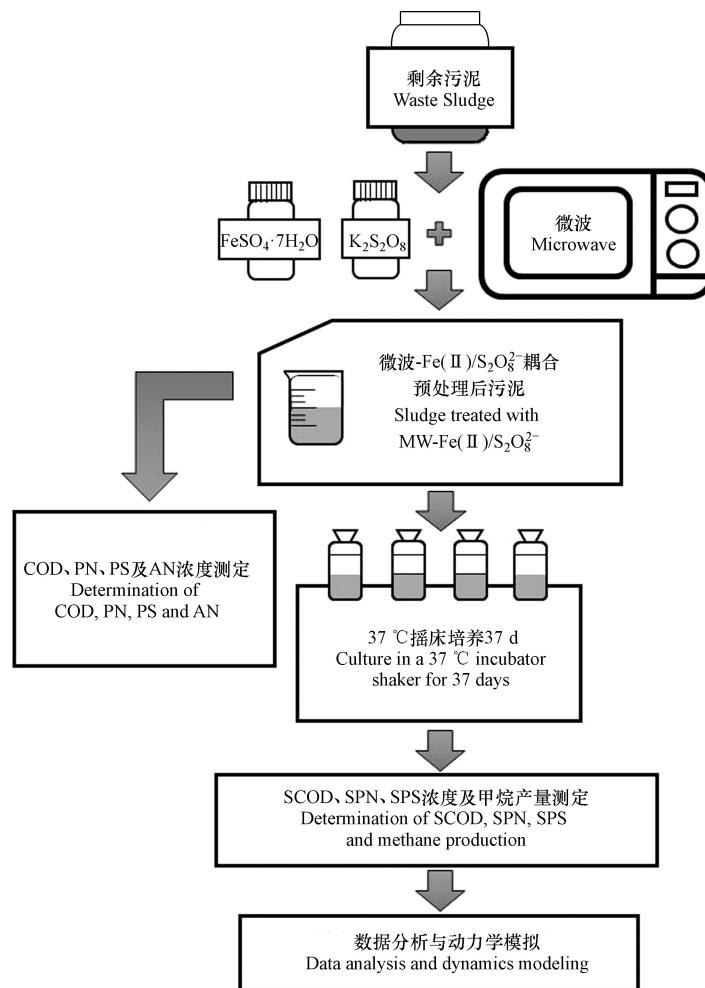


图 1 实验流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental process

### 1.3 产甲烷潜能实验

选取 0/0、0.4/0.5、0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 预处理污泥进行产甲烷潜能实验,反应器为体积 120 mL 的血清瓶,其工作体积为 90 mL.接种污泥与预处理污泥的挥发性固体(VS)比为 1:1,总体积未达到预设值时,采用蒸馏水补充.同时,将接种污泥与蒸馏水以 68 mL:12 mL 比例混合装入血清瓶,作为对照,以去除接种污泥产甲烷背景值.装好试样后,用高纯氮气(99.999%)向血清瓶曝气 2 min,以保证厌氧条件,随后置于 37 °C 恒温生化培养箱(哈尔滨市东联电子技术开发有限公司 HZQ-C,总功率为 355 W)培养 37 d.所有实验均设置平行实验,以保证结果的准确性.厌氧消化期间,定期检测各预处理条件的产气情况,追踪甲烷浓度和累计产甲烷量变化趋势,评估不同实验组的产甲烷潜能.并用注射器定期抽取血清瓶内上清液 5 mL,用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,测定化学需氧量、蛋白质、多糖、氨氮浓度以及 pH 等,分析厌氧消化进程及有机物降解性能.

### 1.4 动力学模拟

研究学者提出了一级动力学<sup>[16]</sup>、改进 Gompertz<sup>[17]</sup>、Andrews<sup>[18]</sup>以及圆锥<sup>[19]</sup>等数学模型,来描述厌氧系统有机废物消化机制.其中,一级动力学模型能够反映颗粒有机物水解速率,并可估算甲烷产生潜能,如公式(1)所示.

$$B_{(t)} = f_d(1 - \exp(-k_{\text{hyd}}t)), t \geq 0 \quad (1)$$

其中,  $B_{(t)}$  是给定时间的特定甲烷产量(mL·g<sup>-1</sup>-VS);  $f_d$  是最大产甲烷潜力(mL·g<sup>-1</sup>-VS);  $k_{\text{hyd}}$  是水解速率常数(d<sup>-1</sup>);  $t$  是厌氧消化的时间(d);  $\exp$  是应用到值  $e$  上的指数函数,  $e$  值为 2.71828.

### 1.5 能量分析

为评价耦合预处理技术经济可行性,以污泥比能耗与工艺净产能为关键参数进行能量评估.本研究中预处理输入能量指用于微波分解的能量,在厌氧消化期间搅拌和加热所需的能量未包括在内,因其主要取决于操作设计<sup>[20]</sup>.预处理比能耗计算方法如公式(2)所示<sup>[21]</sup>.

$$E_i = \frac{P \times t}{V \times \text{VS}} \quad (2)$$

其中,  $E_i$  为输入能量(kJ·kg<sup>-1</sup>-VS);  $P$  为输入功率(kW);  $t$  是处理时间(s);  $V$  是污泥样品量(L);  $\text{VS}$  是挥发性总固体(kg·L<sup>-1</sup>).

输出能量指以甲烷形式回收的能量,其计算方法如公式(3)所示<sup>[22]</sup>.

$$E_o = P_{\text{CH}_4} \xi \eta \quad (3)$$

其中,  $E_o$  为输出能量(kJ·kg<sup>-1</sup>-VS);  $P_{\text{CH}_4}$  为甲烷产量(m<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup>-CH<sub>4</sub>-VS);  $\xi$  为甲烷的低位热值(kJ·m<sup>-3</sup>-CH<sub>4</sub>),约为 35800 kJ·m<sup>-3</sup>-CH<sub>4</sub><sup>[23]</sup>;  $\eta$  为能量转换效率,约为 90%.

将输入能量减去输出能量以计算能量平衡,正值表示系统有净能量产生,计算方法如公式(4)所示.

$$\Delta E = E_o - E_i \quad (4)$$

### 1.6 指标分析方法

采用玻璃电极法(PHS-25,中国)测定 pH;以哈希试剂法测定 COD,在试样中先后加入重铬酸钾与硫酸银溶液,于 150 °C 高温消解,待冷却后用分光光度(DR3900)计测定;TPN 和 SPN 采取 Folin-苯酚试剂法(Lowry 法<sup>[24]</sup>),将经甲液(一定浓度的 NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液与一定浓度的 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 溶液和 KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O 溶液以 100:1:1 的比例现配现用)处理后的试样避光放置,后加入乙液(当量浓度为 1N 的苯酚试剂)继续避光放置,最终用分光光度计进行测定;TPS 与 SPS 采取苯酚-硫酸法<sup>[25]</sup>,用苯酚试剂与浓硫酸处理试样后,冷却至室温并摇匀,用分光光度计测定;氧化还原电位(ORP)使用便携式 ORP 计(PHS-25,中国)测定;TS 和 VS 使用重量法测定,其中 TS 通过 105 °C 的烘箱烘至恒重后称量并计算得到,在此基础上,使用马弗炉于 600 °C 进一步加热 2 h 后计算重量差可得到 VS;甲烷通过岛津气相色谱仪(GC-2014C)进行测定.用 EXCEL 进行数据录入与处理,用 Origin 分析数据和动力学模拟并作图.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 不同预处理方式对剩余污泥上清液有机组成的影响

图 2 是不同预处理方式后, 剩余污泥 SCOD、SPN 与 SPS 浓度变化, 可以看出微波功率和  $\text{Fe(II)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  投加量与污泥各指标间存在显著规律. 除氧化剂投加比例为  $0.4/0.5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{-TS}$  时, 在相同氧化剂投入比例下, 各指标浓度随微波辐射功率的增大呈现递增趋势. 其中, SCOD 增加被视为预处理成功的主要标志<sup>[26]</sup>, 由图 2(a) 可知, 仅在 640 W 微波预处理下, 污泥 SCOD 浓度最高, 为  $1453.24 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 预示此条件下产甲烷潜能较大. 在相同微波预处理条件下, SCOD 和 SPN[图 2(b)] 浓度均与氧化剂投加量成反比, 这归因于硫酸根自由基可以通过电子转移、脱氢反应以及亲电加成等途径<sup>[27]</sup>, 将有机物降解为小分子物质甚至直接矿化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[28-29]</sup>. 有趣的是, SPS[图 2(c)] 浓度变化趋势却与 SCOD 和 SPN 完全相反, 可以推测, 硫酸根自由基能够有选择性地与有机物作用<sup>[27]</sup>. 在预处理过程中优先降解了部分 SPN, 而 SPS 少部分参与或未参与反应, 郭绍东等<sup>[30]</sup> 也发现过硫酸盐氧化除使 PN 转化为 SPN 外, 还使其氧化为非蛋白质类物质, 而 PS 被大量转化为 SPS. 因此, SPS 浓度可以直观的反映不同预处理条件下污泥的溶胞情况. 对于氧化能力有限的低浓度氧化剂 ( $\text{Fe(II)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}=0/0-0.2/0.25 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{-TS}$ ), 微波耦合处理对溶胞程度的强化效果大于对氧化能力的提升; 而对于氧化能力较强的高浓度氧化剂 ( $\text{Fe(II)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}=0.8/1.0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{-TS}$ ), 微波耦合处理对氧化能力的提升效果要大于对溶胞程度的强化, 而  $\text{Fe(II)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}=0.4/0.5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{-TS}$  属于从低向高的过渡浓度, 微波辐射对以上两方面的提升不存在稳定的大小关系, 因此导致了其 SCOD 与 SPS 浓度变化趋势与其他条件不同. 图 2(a) 与 (b) 均显示了污泥溶胞效果随氧化剂和微波功率的增大而增强, 微波辐射 640 W,  $\text{Fe(II)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}=0.8/1.0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{-TS}$  时效果最佳, SPS 浓度达到  $142.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 是原泥的 7.5 倍. 此现象归因于微波辐射的热效应降低了过硫酸根分解的活化能, 从而促进硫酸根自由基对细胞外聚合物的降解, 加速了胞内有机物释放, 同时热效应还可促进污泥凝胶网络的破坏和细胞裂解<sup>[31]</sup>. 值得一提的是, 在氧化剂投加量相同的情况下, 被氧化的有机物浓度减幅随功率的增加而变大. 以图 2(b) 中 SPN 浓度为例, 0 W- $0.8/1.0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{-TS}$  组的浓度较原泥降低了 66.6%; 而 640 W- $0.8/1.0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{-TS}$  组 SPN 去除率达到了 82.9%, 减幅最大. 可以推测, 微波辐射的热效应也降低了硫酸根自由基与有机物反应的活化能, 进而提升了氧化降解效率.

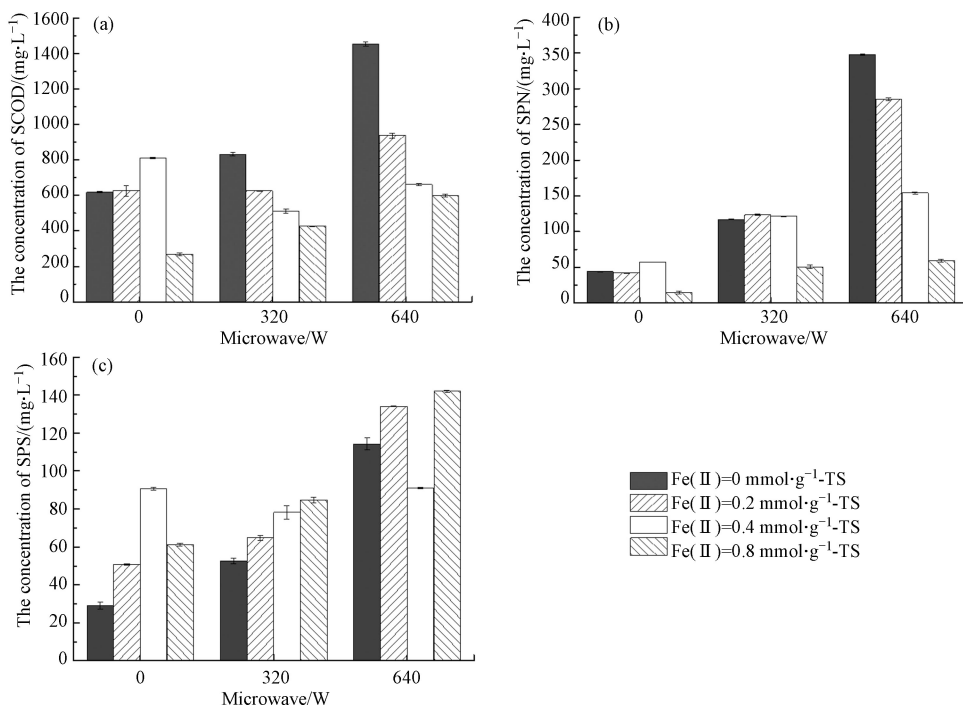


图 2 不同预处理条件下污泥的 SCOD、SPN、SPS 浓度

Fig.2 SCOD, SPN and SPS concentrations of sludge under different pretreatment conditions

综上,微波-Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>耦合预处理极大地促进了污泥溶胞和氧化降解,虽然较低的 SCOD 水平预示着其甲烷产量也会相对较低,但这为后续厌氧消化减轻了负担。

## 2.2 不同预处理方式对厌氧消化性能的影响

在不同微波-Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>氧化耦合预处理条件下,污泥厌氧消化甲烷日产率与累计产量如图 3 所示.可直观看出,微波预处理对甲烷产量的提升效果最佳;仅经 Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>氧化剂处理的污泥产甲烷受到抑制;耦合预处理污泥的厌氧消化速率显著提高.由于该实验主要研究耦合预处理对污泥厌氧消化性能的影响,单一预处理污泥仅作对比,因此在耦合预处理污泥长时间未产甲烷后终止了实验.由图 3(a) 甲烷日产率变化趋势的不同,可将其分为产气高峰期(1—9 d)、衰减期(10—32 d)和突增期(33—37 d)3 个阶段。

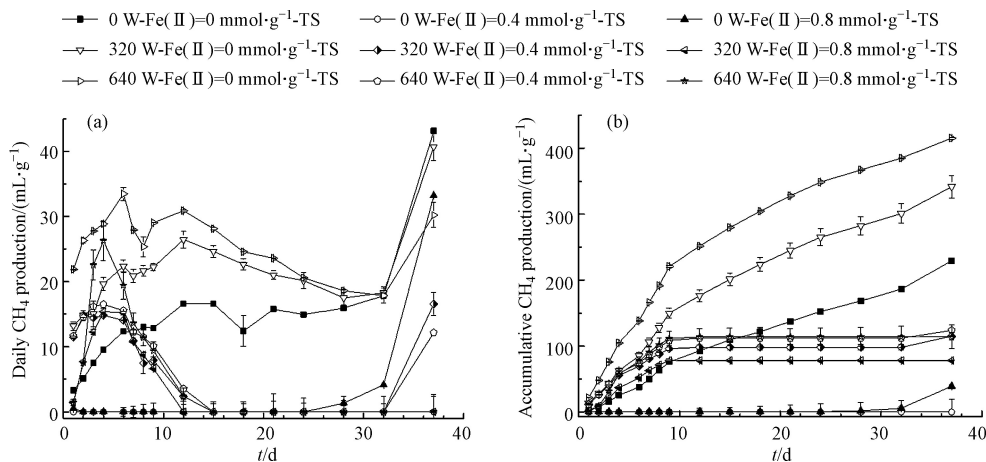


图 3 不同预处理条件下甲烷日产率、累积产量

Fig.3 Daily and accumulative methane production under different pretreatment conditions

### 2.2.1 单一条件预处理对厌氧消化性能的影响

从图 3(a) 可以看出,污泥产甲烷潜力与微波处理瓦数成正比.在第一阶段,预处理后大量释放的小分子有机物可以被迅速利用产甲烷,因此与其余污泥相比,仅微波处理的污泥组(320 W、640 W)在此期间厌氧消化性能更佳,其中 640 W 微波处理污泥的甲烷日产率始终最大,在第 6 天达到峰值(33.47 ± 0.99) mL·g<sup>-1</sup>-VS,是原泥的 2.7 倍.第二阶段期间,仅微波处理污泥的甲烷日产率逐步下降但始终最高,与原泥的趋势相似但产率优于原泥,此阶段底物源于污泥中结合松散的颗粒有机物,其在微生物水解酶作用下释放出了更多的易消化物质<sup>[32]</sup>.值得一提的是,此类预处理污泥甲烷日产率在前两阶段均先增长后下降,其中高功率微波处理组的峰值出现在产气高峰期(第 6 天),低功率微波处理组则出现在衰减期(第 12 天),此现象归因于低功率的微波预处理对污泥细胞的增溶效果较功率的弱,余下更多结合松散的有机质提高了其衰减期的产甲烷潜力.至突增期,一些难降解及结合紧密的有机质被水解,为厌氧消化提供了新的底物,故所有试剂甲烷产量均突然升高.图 3(b) 显示,仅微波处理污泥和原泥的甲烷累计产量在产气高峰期后的 29 天内持续攀升,第 37 天时,微波辐射为 640 W 和 320 W 的预处理污泥累计甲烷产量分别比原泥提高了 81.0% 和 48.9%。

不同于微波预处理对产甲烷性能的提高,图 3(a) 与 (b) 均表明仅用 Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>氧化剂处理会抑制污泥厌氧消化,这与 Zhen 等<sup>[13]</sup>得到的结论一致.此现象可归结于 3 个方面:一是因为氧化剂在预处理阶段消耗了部分有机质,底物减少导致了甲烷产量减少;二是由于 Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>处理导致体系内氧化还原电位升高,不利于产甲烷菌生长<sup>[33]</sup>;此外,氧化剂还会引起污泥细胞外聚合物降解,导致其对微生物的保护作用减弱,这也对种泥中微生物活性产生抑制作用<sup>[12]</sup>.在厌氧消化过程中,Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>=0.4/0.5 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 组污泥始终不产气,而 Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>=0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 组污泥在第 24 天开始产甲烷并在最后 5 天内突增,最终甲烷日产率达到了 (33.21 ± 0.04) mL·g<sup>-1</sup>-VS.可以推测,预处理剩余的氧化剂在前两阶段持续促进释放有机质进而被完全消耗,其中高剂量氧化剂剩余更多,强化溶胞效果更好,这为其突增期产甲烷菌的生长与产气提供了良好的环境。

### 2.2.2 微波-Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>耦合预处理对厌氧消化性能的影响

图 3(a) 显示, 耦合预处理污泥的甲烷日产率均在厌氧消化第 4 天出现峰值, 早于微波处理试样与原泥, 按由大到小排列依次为 (26.28 ± 3.02) mL·g<sup>-1</sup>-VS(640 W-0.8/1.0 mmol-Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>·g<sup>-1</sup>-TS)、(16.52 ± 0.00) mL·g<sup>-1</sup>-VS(640 W-0.4/0.5 mmol·g<sup>-1</sup>-TS)、(15.39 ± 0.49) mL·g<sup>-1</sup>-VS(320 W-0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS) 和 (14.83 ± 0.25) mL·g<sup>-1</sup>-VS(320 W-0.4/0.5 mmol·g<sup>-1</sup>-TS), 均高于原泥. 但由于预处理阶段硫酸根自由基对有机质的矿化降解, 除氧化剂投加比例为 0.8/1.0 的污泥外, 其余产甲烷性能均不如仅微波处理组. 耦合预处理污泥前期的甲烷日产率与微波瓦数和氧化剂的量均呈正比, 而产气高峰期后, 氧化剂预处理条件为 0.4/0.5 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 的预处理污泥组产气能力逐渐反超 0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 组, 可以推测, 高氧化剂量可使前期释放更多有机质, 虽实现了早期快速甲烷化, 但不利于长期厌氧消化. 在第二阶段, 甲烷日产率急剧降低, 此现象归因于耦合预处理极大地促进了污泥溶胞, 从而使可甲烷化物质在前期消耗完全, 导致后续产甲烷潜力降低. 有机质的消耗加上剩余氧化剂对微生物活性的抑制, 使此类预处理污泥在第 15 天后甲烷日产率归零. 有趣的是, 第三阶段期间, Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>=0.4/0.5 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 耦合处理污泥的甲烷日产率均出现突增, 与 Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>=0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 耦合处理组的变化规律相反. 这可能是因为低剂量氧化剂处理对有机质释放的促进效果弱于高剂量氧化剂, 污泥中难降解及结合紧密的有机物颗粒未被预处理步骤分解, 这为后期产甲烷提供了底物, 而高剂量耦合处理使之在厌氧消化初期就被用于产气. 值得一提的是, 耦合处理污泥厌氧消化虽受到抑制, 但其累计甲烷产量在第 9 天后就已不再增长, 厌氧消化时间较其余试样缩短了 75.7% [图 3(b)]. 由此可见, 耦合预处理促进污泥溶胞效果优于单一预处理条件, 并且显著缩短了厌氧停留时间.

### 2.3 耦合预处理对污泥厌氧消化过程中溶解性物质的影响

图 4 是不同耦合预处理条件下上清液 SCOD、SPS、SPN 浓度随厌氧消化时间的变化. 从图 4(a) 可以明显看到, SCOD 有先上升再下降的趋势, 其中氧化剂投加比为 0.4/0.5 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 的污泥组减幅最大, 320 W-0.4/0.5 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 和 640 W-0.4/0.5 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 预处理污泥组的去除率分别达到了 29.6% 和 38.9%, 这其中还不包括预处理本身对原泥 SCOD 的去除; 由于 640 W-0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 预处理的溶胞效果优于前两组, SCOD 被消耗的更多, 再加上氧化剂对定向甲烷转化的抑制, 导致该组厌氧消化对 SCOD 的去除率不如前两组, 但综合来看降解效果最好.

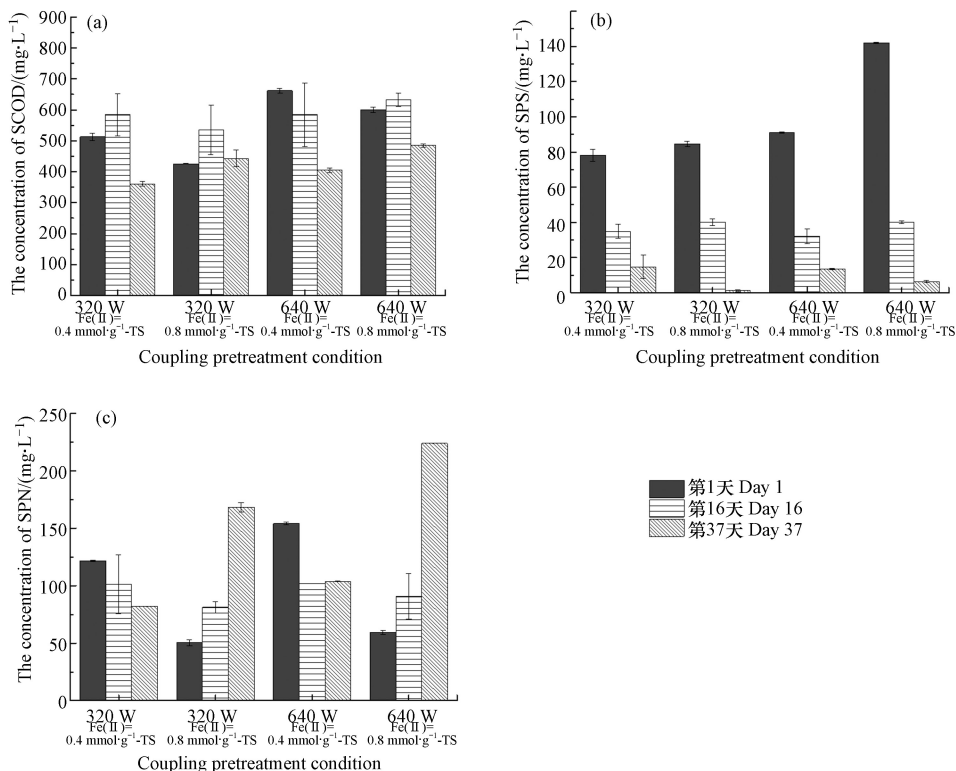


图 4 不同耦合预处理条件下上清液中 SCOD、SPS、SPN

Fig. 4 Concentration of SCOD, SPS and SPN in supernatant under different coupling pretreatment conditions

图 4(b) 显示 SPS 具有高度统一的下降趋势, 减幅均在 63 mg·L<sup>-1</sup> 以上, 最高去除率达到了 98.6% (640 W-0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 组), 氧化剂对去除率的提升比微波更加显著. 值得一提的是, 图 4(c) 中低剂量氧化剂处理组 SPN 的浓度变化趋势明显区别于高剂量处理组, 前者 SPN 随时间递减, 而后者则有明显的增长, 此现象可能归因于 Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> = 0.4/0.5 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 耦合处理污泥后, 剩余的氧化剂量不足以大量破坏微生物细胞结构, 而氧化剂投加量为 0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 的污泥组则能够持续破坏污泥絮体的丝状菌和 EPS 结构, 使其中的多糖和蛋白质进入液相<sup>[34]</sup>. 此外, 多糖的降解优先于蛋白质并能抑制蛋白酶的形成<sup>[35]</sup>, 金属离子也能够与蛋白质络合从而限制其水解<sup>[36]</sup>, 这使得 Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> = 0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 预处理污泥 SPN 的消耗速率小于释放速率, 从而导致了其浓度不减反增.

#### 2.4 耦合预处理对污泥减量的影响

图 5 展示了不同耦合预处理条件下, 污泥经预处理后 [图 5(a)] 及厌氧消化后 [图 5(b)] 的 TS 浓度. 由图 5(a) 可知, 在相同微波条件下, TS 去除效果随氧化剂投加量的增加而变差, 这可能归因于微波优先为氧化反应提供能量, 氧化剂的存在削弱了微波作用对絮状体的破解, 同时氧化剂仅起到了对细胞的破坏与灭活作用, 虽然能使胞内有机质进入液相, 但细胞壁等仍以固体形式存在<sup>[37]</sup>, 从而导致高氧化剂投加量的污泥 TS 削减率较低.

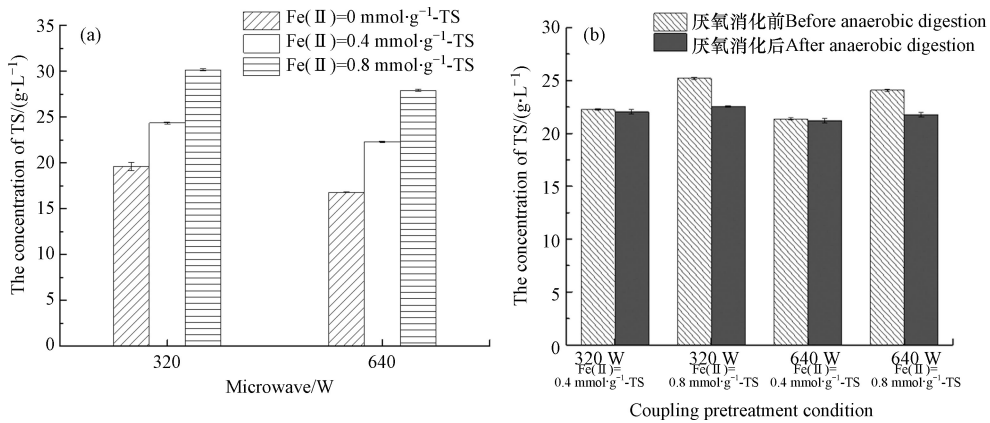


图 5 不同条件下预处理后与厌氧消化后污泥的 TS

Fig.5 TS of sludge after pretreatment and anaerobic digestion under different conditions

在相同氧化剂投加量下, 无论预处理后还是厌氧消化后, 高微波辐射功率 (640 W) 对污泥 TS 削减效果都是最佳. 经 640 W 微波处理后的污泥 TS 削减率最高, 达到了 53.7%, 其次是 640 W-0.4/0.5 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 预处理污泥组, 为 38.6%, 640 W-0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 组为 23.2%. 但在厌氧消化后, 640 W 组的污泥 TS 浓度非常相近, 均在 21.50 g·L<sup>-1</sup> 左右, 尽管 Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> = 0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 耦合处理后污泥减量效果不理想, 但在进行一段时间厌氧消化后, 其 TS 可以降低到几乎与其他预处理条件相同的水平, 这表明不同耦合预处理条件对污泥减量影响的差异性不大.

因此, 综合考虑不同预处理条件对污泥溶胶效果与停留时间的影响, 640 W-0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 为最佳预处理条件.

#### 2.5 厌氧消化过程的动力学建模

将累计甲烷产量的实验数据拟合到一级动力学模型中以描述生物质的降解动力学, 表 2 列出了估算的模型参数、实验中累计甲烷产量的实际值和预测值. 根据前文推论, 在可比条件下, 所有预处理污泥与原泥中最大产甲烷潜力 ( $f_d$ ) 应与微波瓦数成正比、与氧化剂剂量成反比, 一级动力学模型计算得到的  $f_d$  变化趋势与推测相同, 并在 640 W 微波处理条件下达到最大值 437.2 mL·g<sup>-1</sup>-VS, 这也与 Serrano<sup>[38]</sup> 等的研究结果一致. 而水解作为消化过程的限速步骤, 限制了有机固体降解和产甲烷潜力<sup>[39-40]</sup>, 因此水解速率常数 ( $k_{hyd}$ ) 被视为反映底物生物降解性和发酵效率的另一个重要指标<sup>[31]</sup>. 在仅微波作用下, 水解速率随微波效率的增加呈升高趋势, 640 W 时提升最大, 较原泥高 40.8%; 而在耦合处理情况下,  $k_{hyd}$  随预处理条件的变化趋势恰好与  $f_d$  相反, 在可比条件下与氧化剂投加量成正比、与微波功率成反比, 这可能归因于低微波功率作用下氧化剂与有机质的彼此消耗少于高功率组, 而剩余更多的氧化



剂在厌氧消化过程中释放自由基促进水解,从而导致低微波功率处理污泥的  $k_{\text{hyd}}$  值更高,其中,320 W-0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 预处理污泥组的  $k_{\text{hyd}}$  值最大为 0.174 d<sup>-1</sup>,是原泥的 3.6 倍。

表 2 不同预处理条件下一级动力学模型的估计参数

Table 2 Estimated parameters of first-order kinetic model under different pretreatment conditions

参量 Parameters	原泥 Raw sludge	320 W			640 W		
		0/0	0.4/0.5	0.8/1.0	0/0	0.4/0.5	0.8/1.0
$B_m$ /(mL·g <sup>-1</sup> -VS)	229.43	341.56	114.92	78.24	415.22	124.10	114.00
$f_d$ /(mL·g <sup>-1</sup> -VS)	280.7	408.2	122.6	82.1	437.2	136.4	119.5
$k_{\text{hyd}}$ /d <sup>-1</sup>	0.049	0.044	0.120	0.174	0.069	0.106	0.173
$R^2$	—	0.994	0.958	0.919	0.996	0.955	0.918
Adjust $R^2$	0.755	0.994	0.956	0.913	0.996	0.952	0.912
$B_p$ /(mL·g <sup>-1</sup> -VS)	235.49	329.19	121.18	81.96	402.65	133.69	119.35
Diff./%	2.64	3.62	5.44	4.76	3.03	7.73	4.69
RSS(103)	16.300	0.903	0.597	0.912	0.979	0.057	1.973
rMSPE	11.14	22.74	11.50	6.85	23.11	17.63	9.83
AIC	118.82	72.52	65.91	72.69	73.83	28.33	85.04

注:  $B_m$ : 测得的最终甲烷产量;  $B_p$ : 预测的最终甲烷产量;  $R^2$ : 相关系数; Diff.(%):  $B_m$ 和 $B_p$ 之差,即Diff.(%)= $|B_m - B_p| / B_m \times 100$ ; RSS: 残差平方和; rMSPE: 均方根预测误差; AIC: 赤池信息准则. 其中, rMSPE和AIC是根据El-Mashad等<sup>[41]</sup>提出的方法计算的。

以仅微波处理污泥组与 640 W 微波条件下污泥组为例,绘制  $B_m$ 、 $f_d$  和  $k_{\text{hyd}}$  随不同预处理条件的变化曲线. 由图 6 可见,仅微波处理时,  $B_m$  和  $f_d$  的提高伴随着  $k_{\text{hyd}}$  的增长 [图 6(a)],而在 640 W 微波耦合预处理后,参数变化趋势与前者完全相反 [图 6(b)],但  $B_m$  和  $f_d$  的变化趋势始终保持高度一致. 可以推断,  $B_m$  和  $f_d$  的变化与  $k_{\text{hyd}}$  没有必然联系,并且增加的  $k_{\text{hyd}}$  并不总是带来高甲烷产率. Zhen 等<sup>[32]</sup>也发现,当以废物生物质作为底物进行厌氧消化时,  $k_{\text{hyd}}$  值与  $B_m$ 、 $f_d$  的高低无关;当对污泥进行电碱预处理时,电-碱耦合预处理的增溶作用并不总是能提高甲烷发酵效率<sup>[42]</sup>. 最终,与 Pan 等<sup>[43]</sup>得到的结论相吻合,即水解对于有效的厌氧消化很重要,但它不是控制甲烷生产率的唯一重要因素,基质本身产甲烷潜力则是影响和决定其最终甲烷产量的关键制约因子。

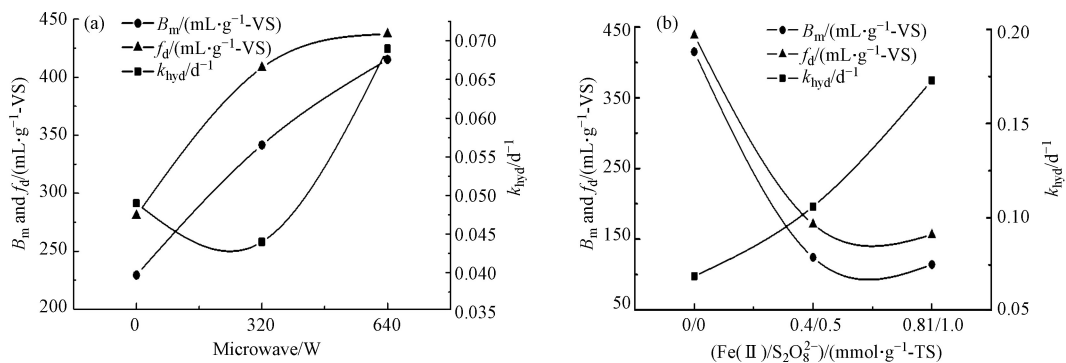


图 6  $B_m$ 、 $f_d$  和  $k_{\text{hyd}}$  随不同预处理条件的变化趋势

Fig.6 Trends of  $B_m$ ,  $f_d$  and  $k_{\text{hyd}}$  with different pretreatment conditions

## 2.6 能量评估

本研究以氧化剂剂量 0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS 的最佳预处理条件为考察能耗的指标,用同样方法计算了不同微波功率下污泥的预处理比能耗(以每千克 VS 计)与能量平衡,能量分析如表 3 所示. 结果显示,从甲烷回收的能量远小于预处理过程中输入的能量,各条件均未达到正能量平衡,净产能分别为 -6.7 kWh·kg<sup>-1</sup>-VS 与 -13.9 kWh·kg<sup>-1</sup>-VS. 此现象主要归因于高剂量过硫酸根的强氧化性引发的间接氧化,污泥中大部分可生物利用或降解的有机质被直接矿化,同时氧化剂抑制了微生物活性,导致厌氧消化产能受限。

表 3 最佳预处理条件的能量平衡(kWh·kg<sup>-1</sup>-VS)

Table 3 Energy balance under the optimal preconditioning conditions

参数Parameter	320 W-0.8/1.0 mmol·g <sup>-1</sup> -TS	640 W-0.8/1.0 mmol·g <sup>-1</sup> -TS
输入能量Energy applied	7.4	14.8
甲烷能量含量Energy content of methane	0.7	1.0
净能量产量Net energy production	-6.7	-13.9

尽管微波-Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>耦合预处理工艺带来了较高的能耗,其主要优势仍在操作设计的能源节省上得到了体现.该预处理工艺能够帮助克服污泥厌氧消化系统停留时间较长的缺点<sup>[44]</sup>,对提升消化速率有巨大潜力.调查显示,我国污水处理厂污泥处理工艺中温厌氧消化工艺应用最为广泛,设置消化池水力停留时间为15—20 d,厌氧消化处理1 kg干污泥一般需消耗50.3 kWh能量<sup>[45]</sup>.经该预处理后,污泥停留时间可缩减至9 d,这将至少为其节约20.1 kWh的能量,除预处理外的比能耗仅为原来的45%—60%.值得一提的是,操作设计节省的能量是640 W-0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS预处理能耗的1.4倍,320 W-0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS预处理耗能的2.7倍,这降低了整个污泥处理过程的比能耗,为微波-Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>耦合预处理的实际应用增添了可行性.

研究表明,微波-Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>耦合预处理通过强化污泥溶胞来影响厌氧消化过程中甲烷的定向转化,虽然氧化剂抑制了污泥产甲烷性能,但显著缩短了厌氧停留时间,高功率微波辐射与高剂量氧化剂耦合作用极大地提高了有机物去除率.此外,一级动力学拟合分析阐明了甲烷产量的变化取决于产甲烷潜力而非水解速率,这为污泥产甲烷行为的预测提供了新思路.经能量评估,该预处理工艺降低了污泥比能耗,故而减少了污泥处理操作设计的初期投入与运营成本,利于打开小规模污水处理厂的污泥处置市场,适用于处理高污染废水且不以甲烷回收为主要经济来源的污水处理厂.

### 3 结论(Conclusion)

(1)微波-Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>耦合预处理促进了污泥溶胞,溶胞程度与微波和氧化剂量成正比,在微波辐射640 W,氧化剂投加量为0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS时,表征溶胞程度的SPS浓度达到了142.05 mg·L<sup>-1</sup>,是原泥的7.5倍.

(2)仅微波处理试样产甲烷性能最好,640 W和320 W微波辐射组污泥累计甲烷产量分别较原泥提高了81.0%和48.9%.微波-Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>耦合预处理虽抑制厌氧消化,但显著缩短了厌氧停留时间,其中最佳预处理条件为微波辐射640 W、Fe(II)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>=0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS,厌氧消化时间仅为其余试样的1/10.

(3)耦合预处理促进了污泥中TS及污泥厌氧消化过程中有机质的去除,但不同处理条件对TS削减率的提升十分相近,而对有机质去除的差异性更为明显.低氧化剂剂量耦合320 W和640 W微波处理污泥组的SCOD去除率分别达到了29.6%和38.9%;SPS的去除反映了预处理影响的真实水平,其中640 W-0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS组污泥的SPS降解率高达98.6%,去除效果最好.

(4)一级动力学建模表明,预处理仅能提高水解速率、缩短停留时间,但对甲烷最终产量无显著影响,基质本身产甲烷潜力才是影响和决定其最终甲烷产量的关键制约因子.

(5)对640 W-0.8/1.0 mmol·g<sup>-1</sup>-TS最佳预处理条件进行能量评估,甲烷回收的能量远小于预处理过程中输入的能量,但预处理工艺缩短了水力停留时间,能够为每单位干基污泥的厌氧消化节约能量20.1 kWh·kg<sup>-1</sup>,操作设计比能耗缩小至原来的45%—60%.

#### 参考文献 (References)

- [1] 董慧峪,季民. 剩余污泥厌氧消化甲烷生成势与产甲烷菌群多样性的比较研究[J]. 环境科学, 2014, 35(4): 1421-1427.  
DONG H Y, JI M. Comparison of methane production potential and methanogenic diversity in anaerobic digestion of waste sludge [J]. Environmental Science, 2014, 35(4): 1421-1427 (in Chinese).
- [2] 搜狐网,全球及中国污泥处理处置行业发展研究报告(2018)[EB/OL]. [2019-1-28]. [https://www.sohu.com/a/291855302\\_](https://www.sohu.com/a/291855302_)

100117564.  
Sohu. com. Global and China sludge treatment and disposal industry development research report (2018) [EB/OL]. [2019-1-28]. [https://www.sohu.com/a/291855302\\_100117564](https://www.sohu.com/a/291855302_100117564) (in Chinese).
- [ 3 ] YANG Y, ZHANG C Q, HU Z Q. Impact of metallic and metal oxide nanoparticles on wastewater treatment and anaerobic digestion [J]. *Environmental Science- Processes & Impacts*, 2013, 15(1): 39-48.
- [ 4 ] 徐慧敏, 秦卫华, 李中林, 等. 超声联合热碱预处理促进剩余污泥中温厌氧消化研究 [J]. *生态与农村环境学报*, 2019, 35(1): 91-97.  
XU H M, QIN W H, LI Z L, et al. A study on promoting the anaerobic digestion of waste sludge by ultrasonic combined with heat alkali pretreatment [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2019, 35(1): 91-97 (in Chinese).
- [ 5 ] 张博, 赵益华, 季民, 等. 工业化规模超声波预处理对不同固体浓度污泥厌氧消化性能的影响 [J]. *环境工程学报*, 2019, 13(9): 2225-2232.  
ZHANG B, ZHAO Y H, JI M, et al. Effect of ultrasonic pretreatment on anaerobic digestion performance of sludge with different solid concentration [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(9): 2225-2232 (in Chinese).
- [ 6 ] LI X, CHEN S S, DONG B, et al. New insight into the effect of thermal hydrolysis on high solid sludge anaerobic digestion: Conversion pathway of volatile sulphur compounds [J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 125466.
- [ 7 ] GOKCE KB, TIMOTHY A, EMINE UC, et al. Occurrence and fate of antimicrobial triclocarban and its transformation products in municipal sludge during advanced anaerobic digestion using microwave pretreatment [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 705: 135862.
- [ 8 ] 汪辉, 肖庆聪, 赵阳, 等. 基于不同破解方法的市政污泥厌氧消化产气量优化 [J]. *环境工程学报*, 2017, 11(1): 572-577.  
WANG H, XIAO Q C, ZHAO Y, et al. Optimization of anaerobic digestion gas production of municipal sludge based on different cracking methods [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(1): 572-577 (in Chinese).
- [ 9 ] MENG J, DUAN H R, LI H J, et al. Free nitrous acid pre-treatment enhances anaerobic digestion of waste activated sludge and rheological properties of digested sludge: A pilot-scale study [J]. *Water Research*, 2020, 172: 115515.
- [ 10 ] 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 international*, 2019, 26(3-4): 35957-35967.
- [ 11 ] ZHEN G, TAN Y, WU T, et al. Strengthened dewaterability of coke-oven plant oily sludge by altering extracellular organics using Fe(II)-activated persulfate oxidation [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 688: 1155-1161.
- [ 12 ] PU M J, NIU J F, MARK L, et al. Ferrous metal-organic frameworks with strong electron-donating properties for persulfate activation to effectively degrade aqueous sulfamethoxazole [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 125044.
- [ 13 ] ZHEN G Y, LU X Q, NIU J, et al. Inhibitory effects of a shock load of Fe(II)-mediated persulfate oxidation on waste activated sludge anaerobic digestion [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 233: 274-281.
- [ 14 ] ZHEN G Y, LU X Q, KATO H, et al. Overview of pretreatment strategies for enhancing sewage sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: Current advances, full-scale application and future perspectives [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 69: 559-577.
- [ 15 ] AMBROSE H W, CHIN C TL, HONG E, et al. Effect of hybrid (microwave-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) feed sludge pretreatment on single and two-stage anaerobic digestion efficiency of real mixed sewage sludge [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 136: 194-202.
- [ 16 ] LEE E, JEWEL C, WANG M, et al. Kinetic parameter estimation model for anaerobic co-digestion of waste activated sludge and microalgae [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 228: 9-17.
- [ 17 ] LIN C Y, LAY C H. Effects of carbonate and phosphate concentrations on hydrogen production using anaerobic sewage sludge microflora [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, 29(3): 275-281.
- [ 18 ] NICOLETTA K, GEORGIOS F, SAVVAS A, et al. A review of simple to scientific models for anaerobic digestion [J]. *Renewable Energy*, 2014, 71: 701-714.
- [ 19 ] PITT R E, CROSS T L, PELL A N, et al. Use of in vitro gas production models in ruminal kinetics [J]. *Mathematical biosciences*, 1999, 159(2): 145-163.
- [ 20 ] RAMAHI M A, KESZTHELYI-SZABÓ G, BESZÉDES S. Improving biogas production performance of dairy activated sludge via ultrasound disruption prior to microwave disintegration. 2020, 81(6): 1231-1241.
- [ 21 ] YANG Q, YI J, LUO K, et al. Improving disintegration and acidification of waste activated sludge by combined alkaline and microwave pretreatment [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2013, 91(6): 521-526.
- [ 22 ] ESWARI P, KAVITHA S, KALIAPPAN S, et al. Enhancement of sludge anaerobic biodegradability by combined microwave-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pretreatment in acidic conditions [J]. *Environmental science and pollution research international*, 2016, 23(13): 13467-13479.
- [ 23 ] PASSOS F, FERRER I. Influence of hydrothermal pretreatment on microalgal biomass anaerobic digestion and bioenergy production [J]. *Water Research*, 2015, 68: 364-373.
- [ 24 ] FRØLUND B, PALMGREN R, KEIDING K, et al. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange

- resin [J]. *Water Research*, 1996, 30(8): 1749-1758.
- [25] DUBOIS M, GILLES K A, HAMILTON J K, et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances [J]. *Analytical Chemistry*, 1956, 28(3): 350-356.
- [26] YIGIT C B, ONUR G A. Critical review for microwave pretreatment of waste-activated sludge before anaerobic digestion [J]. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2019, 14: 1-9.
- [27] 米记茹, 田立平, 亓华, 等. 过硫酸盐活化方法的研究进展[J/OL]. 工业水处理: 1-12[2020-03-26]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1087.X.20200228.1147.012.html>.
- MI J R, TIAN L P, YU H, et al. Advances in the study of persulfate activation methods[J/OL]. industrial water treatment: 1-12[2020-03-26]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1087.X.20200228.1147.012.html> (in Chinese).
- [28] LEE M Y, WANG W L, DU Y, et al. Comparison of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/PS processes for the treatment of reverse osmosis concentrate from municipal wastewater reclamation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124260.
- [29] HOLGER V L, JULIA B, SERGEJ N, et al. Degradation of perfluorinated compounds by sulfate radicals – New mechanistic aspects and economical considerations [J]. *Water Research*, 2018, 129: 509-519.
- [30] 郭绍东, 王健, 季斌, 谢世伟. 电解活化过一硫酸盐改善污泥过滤及破解效能 [J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2020, 48(4): 7-11.
- GUO S D, WANG J, JI B, et al. Electrolytic activation of peroxymonosulfate improves sludge filtration and cracking efficiency [J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2020, 48(4): 7-11 (in Chinese).
- [31] ZHEN G Y, WANG J H, LU X Q, et al. Effective gel-like floc matrix destruction and water seepage for enhancing waste activated sludge dewaterability under hybrid microwave-initiated Fe(II)-persulfate oxidation process [J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 141-153.
- [32] ZHEN G Y, LU X Q, Takuro Kobayashi, et al. Anaerobic co-digestion on improving methane production from mixed microalgae (*Scenedesmus* sp., *Chlorella* sp.) and food waste: Kinetic modeling and synergistic impact evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 299: 332-341.
- [33] HAO X D, WEI J, Mark C. M. van Loosdrecht, et al Analysing the mechanisms of sludge digestion enhanced by iron [J]. *Water Research*, 2017, 117: 58-67.
- [34] 任宏洋, 彭磊, 王兵, 等. 剩余污泥臭氧化溶胞过程研究 [J]. 安全与环境学报, 2019, 19(4): 1308-1315.
- REN H Y, PENG L, WANG B, et al. A study on ozonation of dissolved cell in waste sludge [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2019, 19(4): 1308-1315 (in Chinese).
- [35] YANG G, ZHANG P Y, ZHANG G M, et al. Degradation properties of protein and carbohydrate during sludge anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 126-30.
- [36] 陈思思, 杨殿海, 庞维海, 等. 污泥中蛋白类物质厌氧转化影响因素及其促进策略研究进展[J/OL]. 化工进展: 1-11[2020-05-02]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2019-1147>.
- CHEN S S, YANG D H, PANG W H, et al. Advances in the study Influencing Factors of Anaerobic Transformation of Protein Substances in Sludge[J/OL]. *Chemical progress*: 1-11[2020-05-02]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2019-1147> (in Chinese).
- [37] 梁树焜. ClO<sub>2</sub>氧化溶胞耦合超声波细胞破碎的污水处理系统污泥减量研究[D]. 广东: 华南理工大学, 2011.
- LIANG S K. Study on sludge reduction of sewage treatment system with ClO<sub>2</sub> oxidation lysis coupled with ultrasonic cell disruption[D]. Guangdong: South China University of Technology, 2011(in Chinese).
- [38] SERRANO A, SILES J A, MARTÍN M A, et al. Improvement of anaerobic digestion of sewage sludge through microwave pre-treatment [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 177: 231-9.
- [39] PHILIP K, IAN R, STEVEN P, et al. High pressure thermal hydrolysis as pre-treatment to increase the methane yield during anaerobic digestion of microalgae [J]. *Bioresource technology*, 2013, 131: 128-133.
- [40] WEI L L, ZHAO Q L, HU K, et al. Extracellular biological organic matters in sewage sludge during mesophilic digestion at reduced hydraulic retention time [J]. *Water Research*, 2011, 45(3): 1472-1480.
- [41] EL-MASHAD H M. Kinetics of methane production from the codigestion of switchgrass and *Spirulina platensis* algae [J]. *Bioresource technology*, 2013, 132: 305-312.
- [42] ZHEN G Y, Lu X Q, LI Y Y, et al. Combined electrical-alkali pretreatment to increase the anaerobic hydrolysis rate of waste activated sludge during anaerobic digestion [J]. *Applied Energy*, 2014, 128: 93-102.
- [43] PAN Y, ZHI Z X, ZHEN G Y, et al. Synergistic effect and biodegradation kinetics of sewage sludge and food waste mesophilic anaerobic co-digestion and the underlying stimulation mechanisms [J]. *Fuel*, 2019, 253: 40-49.
- [44] LI Y B, PARK S Y, ZHU J Y. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(1): 821-826.
- [45] 钱靖华, 田宁宁, 余杰, 等. 城镇污水污泥厌氧消化技术及能源消耗 [J]. 给水排水, 2010, 46(S1): 102-104.
- QIAN J H, TIAN N N, YU J, et al. Anaerobic digestion technology and energy consumption of urban sewage sludge [J]. *Water and Wastewater Engineering*, 2010, 46(S1): 102-104 (in Chinese).