



高铁粉煤灰强化厌氧生物法处理造纸废水

胡剑泉¹, 段梦强², 高 源², 周雪涛², 土克才², 刘万鹏², 丁 聪²

(1. 杭州市城市基础设施建设管理中心, 浙江杭州 310006;

2. 中国电建集团华东勘测设计研究院有限公司, 浙江杭州 311122)

[摘要] 粉煤灰是煤粉在悬浮燃烧条件下经受热面吸热后冷却形成的微小颗粒, 是一种重要的大宗工业固体废物。以粉煤灰为原料, 通过磁选法制备高铁粉煤灰, 用于强化厌氧生物处理造纸废水的效能。SEM、XPS、XRD、XRF 和 BET 表征结果显示, 与普通粉煤灰相比, 高铁粉煤灰具有更加优越的理化性质, 比表面积和中大孔体积分别达到 $11.51 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.073 \text{ cm}^3/\text{g}$, 分别为普通粉煤灰的 6.5、9.1 倍。高铁粉煤灰中的 Fe_3O_4 质量分数达 41.35%, 为普通粉煤灰的 11.1 倍。实验结果表明, 添加高铁粉煤灰后, 厌氧反应器处理出水的 COD 平均去除率较未添加时的增加 22.3%, 甲烷产量提高 145%, B/C 由进水的 0.07 提高至 0.42, 为后续好氧工艺提供了良好的可生化性。此外, 高铁粉煤灰的添加有利于厌氧活性污泥辅酶 F_{420} 和 EPS 的产生, 促进厌氧活性污泥的团聚, 同时显著提高活性污泥的导电活性和电导率, 有效强化了造纸废水中污染物向甲烷的转化程度, 提升厌氧工艺的降解性能。高铁粉煤灰原料来源丰富, 制备工艺简单, 具有良好的工程应用前景。

[关键词] 造纸废水; 厌氧生物降解; 粉煤灰; 固体废物

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)08-0073-05

Enhanced anaerobic biological treatment of paper wastewater with high iron fly ash

HU Jianquan¹, DUAN Mengqiang², GAO Yuan², ZHOU Xuetao², TU Kecai², LIU Wanpeng², DING Cong²

(1. Hangzhou Urban Infrastructure Construction Administration Center, Hangzhou 310006, China;

2. Power China Huadong Engineering Corporation, Hangzhou 311122, China)

Abstract: Fly ash is an important industrial solid waste formed from small particles of pulverized coal after cooling under suspended combustion conditions by heat absorption from the heated surface. High iron fly ash was prepared from fly ash by magnetic separation method and used to enhance the effectiveness of anaerobic biological treatment of paper wastewater. SEM, XPS, XRD, XRF and BET characterization results showed that compared with ordinary fly ash, high iron fly ash had better physicochemical properties, with specific surface area and mesoporous (microporous) pore volume reaching $11.51 \text{ m}^2/\text{g}$ and $0.073 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectively, which were 6.5 and 9.1 times higher than those of ordinary fly ash. The mass fraction of Fe_3O_4 in the high iron fly ash reached 41.35%, which was 11.1 times of the ordinary fly ash. The experimental results showed that average COD removal rate of effluent treated by anaerobic reactor increased by 22.3%, methane production increased by 145% and B/C increased from 0.07 to 0.42 after adding high iron fly ash, which provided good biodegradability for the subsequent aerobic process. In addition, the addition of high iron fly ash facilitated the production of anaerobic activated sludge coenzymes F_{420} and EPS, promoted the agglomeration of anaerobic activated sludge, as well as significantly improved the conductive activity and conductivity of activated sludge, effectively enhanced the conversion of pollutants to methane in paper wastewater and improved the degradation performance of anaerobic process. The raw materials of high iron fly ash are abundant and the preparation process is simple, which has good prospects for engineering applications.

Key words: paper wastewater; anaerobic biodegradation; fly ash; solid waste

[基金项目] 浙江省自然科学基金项目(LQ19B070001)

在各种废水处理方法中,厌氧生物降解具有能耗低、污染少、资源可回收等优势,广泛用于废水处理^[1]。而造纸废水水质复杂,含有多种难降解有机污染物,会严重抑制微生物活性,破坏厌氧系统的稳定性和高效性,特别是高有机负荷下出水水质较差,限制了其大规模应用^[2]。经济高效地强化厌氧生物降解造纸废水受到国内外研究者的重视。

厌氧生物降解的主要限制因素是种间电子传递。传统的电子转移机制是 H_2 /甲酸为载体的间接种间电子传递,该过程必须获得有利的热力学条件以保证反应正向进行,对外界环境高度敏感^[3]。有研究发现,导电炭材料作为电子受体和微生物载体时,能提高污染物厌氧降解代谢及自身繁殖的电子和能量效率^[4]。 Fe_3O_4 具有良好的生物相容性与化学稳定性,能强化电子传递过程,诱导铁的异化还原,促进酶的合成^[5],但制备复杂、利用效率较低^[6]。粉煤灰是火力发电厂产生的大宗固体废物,富含多种金属,常用作水泥和建筑材料等低价值产品。笔者以固体废物粉煤灰为原料,通过球磨破碎、磁分离获得高铁氧化物含量的微米级粉煤灰,考察其强化厌氧降解造纸废水污染物的性能和可生化性特征,并探讨其对厌氧活性污泥的强化作用机理,为该技术的实际应用提供一定理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

造纸废水取自嘉兴某造纸企业污水处理厂,水质情况为:COD 约 1 700 mg/L, BOD_5 130 mg/L, TOC 650 mg/L, pH 6.5~7.5。接种污泥取自该企业的废水处理厂厌氧 IC 塔,混合液体悬浮物 (MLSS) 约为 18.5 g/L。粉煤灰取自湖南省湘潭市某热电厂。

LMF-2 湿式气表, 青岛科讯电子有限公司; AUT204 电化学工作站, 瑞士万通中国有限公司; ASAP 2020 Plus HD88 表面特性分析仪, 美国 Micromeritics 公司; Phenom ProX 扫描电镜 (SEM), 荷兰飞纳公司; K-Alpha X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国赛默飞世尔科技公司; D/MAX-2000 X 射线粉末衍射仪, 日本 Rigaku 公司; AXIOS-PW4400 X 射线荧光光谱仪, 荷兰帕纳科公司。

1.2 材料的制备

用去离子水和乙醇交替清洗粉煤灰样品, 去除其中含有的杂质, 直至上清液 pH 不再变化, 于 85 °C

下干燥 12 h。干燥后的样品用全向行星式球磨机研磨 2 h, 研磨速度 50 r/min。取 500 mL 粉碎样品和 1 000 mL 去离子水充分混合搅拌, 用强磁性滚筒式磁选机进行磁分离, 然后置于磁性工作台静沉 24 h, 去除上清液, 85 °C 下干燥 12 h, 得到高铁含量的粉煤灰。

1.3 厌氧反应器的运行与调控

采用 3 个规模相同、有效容积为 1.5 L 的上流式厌氧污泥床 (UASB) 反应器, 在每个 UASB 反应器中添加 450 mL 接种污泥。其中 2 个反应器中分别投加 5 g/L 的粉煤灰 (R1) 和高铁粉煤灰 (R2), 第 3 个反应器 (R0) 不添加粉煤灰, 运行条件相同。最初启动的 30 d 内各反应器的废水体积分数逐渐提高至 100%, 反应器中的厌氧微生物附着于粉煤灰表面; 第 2 阶段 (30~90 d), 各反应器处理性能稳定。整个实验过程中反应器的水力停留时间为 24 h, 温度保持在 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$, 进水 pH 为 7.0 ± 0.5 。

1.4 分析方法

COD 采用重铬酸钾消解比色法测定, BOD_5 采用稀释接种法测定。用湿式气表测定反应器中收集的甲烷, 以标准温度和压力计算其体积。取第 90 天反应器内的厌氧活性污泥, 用蒽酮比色法、考马斯亮蓝法测定污泥总胞外聚合物 (EPS) 提取物中的多糖和蛋白质含量^[7]。采用三探针电导法^[8]测定厌氧活性污泥的导电性。采用文献^[9]方法测定污泥的电子传递体系 (ETS) 及辅酶 F_{420} 。使用电化学工作站, 通过三探针电导法测量污泥电导率。根据 BET 方法, 用表面特性分析仪测定材料的比表面积和孔隙分布。材料形貌和分散性用扫描电镜进行表征。元素价态采用 XPS 表征。晶型结构采用粉末 X 射线衍射仪测定。元素含量采用 X 射线荧光光谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 高铁粉煤灰理化性质分析

通过 SEM、XPS、XRD、BET 对制备的高铁粉煤灰进行表征, 分析其理化性质, 结果见图 1、表 1、图 2。

由图 1 可见, 普通粉煤灰外观呈球状, 表面光滑, 孔隙较少, 粒径分布不均匀, 主要集中在 50~200 μm ; 制备的高铁粉煤灰经破碎和磁分离后外观呈不规则形状, 与常规粉煤灰相比, 粒径减少到微米级, 具有更好的分散性和接触面积。

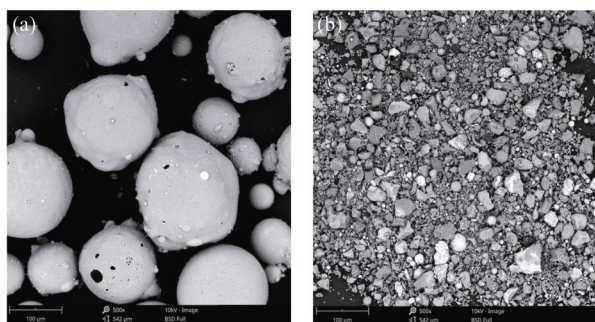


图1 粉煤灰(a)和高铁粉煤灰(b)的SEM照片

Fig. 1 SEM images of fly ash (a) and high iron fly ash (b)

由表1可见,高铁粉煤灰的比表面积达到 $11.51 \text{ m}^2/\text{g}$,是粉煤灰的6.5倍,中大孔体积是其9.1倍,具有作为厌氧活性污泥良好载体的潜质。图2(a)显

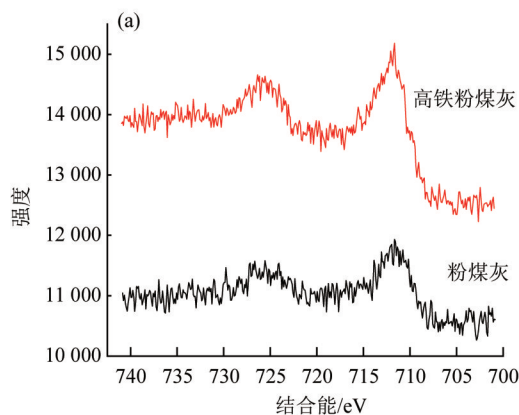


图2 粉煤灰和高铁粉煤灰的XPS图谱(a)和XRD图谱(b)

Fig. 2 XPS spectra (a) and XRD patterns (b) of fly ash and high iron fly ash

2.2 高铁粉煤灰强化厌氧生物降解效能

UASB厌氧反应器启动期为30 d,用厌氧活性污泥对造纸废水进行适应驯化,待反应器处理性能稳定后开始测试,处理效果如图3所示。

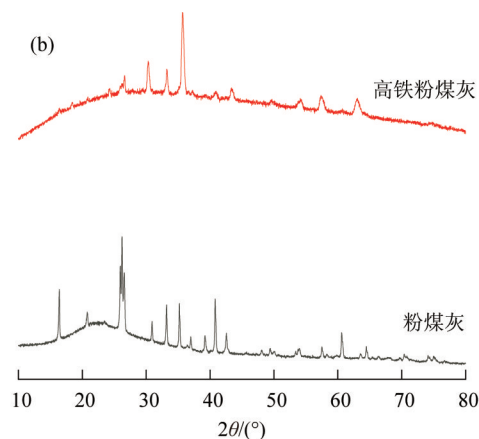
由图3(a)可见,厌氧反应器进水COD平均为 1700 mg/L ,未添加强化材料的R0反应器出水COD平均为 660 mg/L ,COD去除率平均为61.2%;添加粉煤灰的R1反应器出水COD去除率增至71.2%,而添加高铁粉煤灰的R2反应器出水COD增至83.5%,表明高铁粉煤灰对厌氧降解造纸废水有显著的强化作用。图3(b)中,厌氧活性污泥降解过程产生甲烷的趋势与COD去除趋势一致,稳定期甲烷平均产量从 118.2 mL/d (R0)增至 178.7 mL/d (R1)、 289.7 mL/d (R2),R2相对R0的甲烷产量提高了145%,R1仅提高了51%,表明高铁粉煤灰对厌氧产甲烷菌具有显著的促进作用,可提高甲烷产生效率,

表1 粉煤灰与高铁粉煤灰的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of fly ash and high iron fly ash

项目	高铁粉煤灰	粉煤灰
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	11.51	1.75
$V_{\text{meso(macro)}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.073	0.008
$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.015	0.002
Fe质量分数/%	41.35	3.74

示,粉煤灰和高铁粉煤灰Fe 2p光谱在712.1、725.5 eV处有2个峰,分别对应 Fe_3O_4 中Fe $2p_{3/2}$ 和Fe $2p_{1/2}$ 自旋轨道峰,表明铁的氧化物主要为 Fe_3O_4 ^[10]。图2(b)中,高铁粉煤灰在 30.16° 、 35.45° 、 43.25° 、 53.54° 、 56.78° 、 62.72° 处的衍射峰对应(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440),符合 Fe_3O_4 的标准XRD图谱^[11]。高铁粉煤灰的铁质量分数高达41.35%,是粉煤灰的11倍。



具有资源回收的应用潜质。由图3(c)可见,R0反应器处理后出水B/C由进水时的0.07提高至0.23,R2反应器则提高至0.42,具有较好的可生化性,间接表明水质毒性有所降低,有利于后续好氧工艺对废水的处理。

2.3 高铁粉煤灰对厌氧活性污泥的影响

EPS在微生物聚集体周围形成一层保护层,提供对抗外部压力的三维基质,可促进污泥颗粒化和稳定性^[12]。考察了粉煤灰对活性污泥EPS的影响,结果见图4。

由图4可见,添加粉煤灰后,活性污泥的蛋白和多糖含量升高。其中,R2的EPS含量高于R1,蛋白比R1增加 14.3 mg/g ,多糖则下降 3.2 mg/g ,蛋白与多糖的比值由3.05增至4.42;而R0的蛋白与多糖比值为2.22,说明高铁粉煤灰更利于EPS的产生,有助于厌氧活性污泥的团聚。更高的EPS、蛋白与多糖比

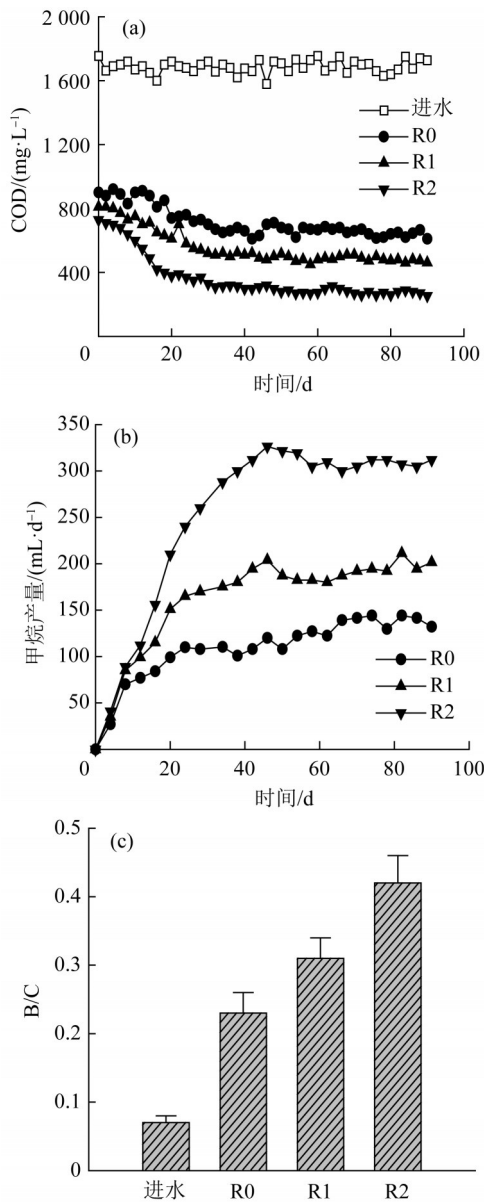


图3 厌氧反应器出水的COD(a)、产甲烷量(b)、B/C(c)变化情况

Fig. 3 Changes in COD(a), methane yield(b), and B/C(c) of anaerobic reactor effluent

有利于形成稳定的颗粒化活性污泥,可以有效促进厌氧生物工艺抵御有毒污染物的危害。

辅酶 F_{420} 是厌氧条件下脱氢酶的电子载体,可以间接表达厌氧过程微生物的产甲烷活性^[13]。高铁粉煤灰对厌氧活性污泥辅酶 F_{420} 的影响如图5所示。

图5中,反应器稳定运行90 d后,随反应器运行时间的延长,各反应器内活性污泥的辅酶 F_{420} 均呈上升趋势,其中R2反应器内的辅酶 F_{420} 浓度始终高

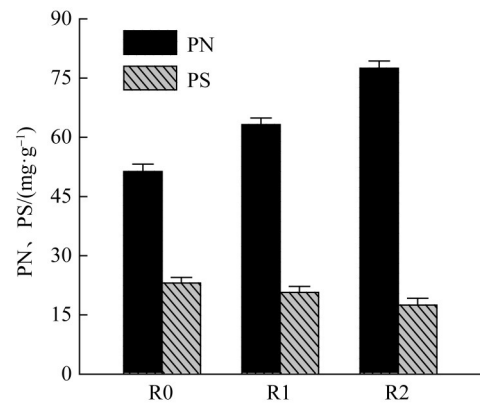


图4 高铁粉煤灰对厌氧活性污泥EPS的影响

Fig. 4 Effect of high iron fly ash on anaerobic activated sludge EPS

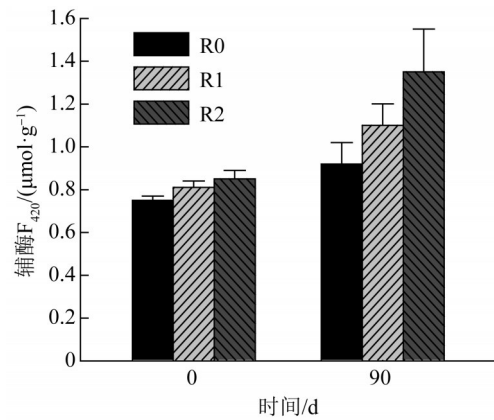


图5 高铁粉煤灰对厌氧活性污泥辅酶 F_{420} 的影响

Fig. 5 Effect of high iron fly ash on F_{420} in anaerobic activated sludge

于其他反应器,这与其具有最高的甲烷产量相一致。

添加高铁粉煤灰对厌氧活性污泥导电性的影响如图6所示。

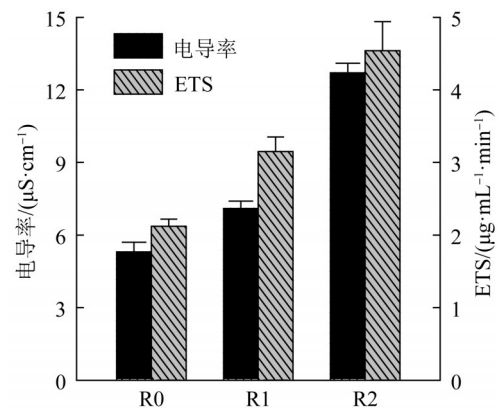


图6 高铁粉煤灰对厌氧活性污泥导电性的影响

Fig. 6 Effect of high iron fly ash on the electrical conductivity of anaerobic activated sludge

由图6可见,R0、R1、R2反应器的ETS活性分别为2.12、3.15、4.54 $\mu\text{g}/(\text{mL}\cdot\text{min})$,R2反应器内的活性污泥导电活性最高。同时,R2反应器内的活性污泥电导率显著提高,与R0反应器相比提高了2.4倍。

高铁粉煤灰提高了厌氧工艺对造纸废水COD的转化,厌氧活性污泥具有更高的导电活性和导电能力。据此推测添加高铁粉煤灰的厌氧工艺具有更高效电子传递能力,有效强化了造纸废水污染物向甲烷转化的程度,提升了厌氧工艺的降解性能^[14],可实现粉煤灰的资源化利用。

3 结论

(1)以大宗固体废物粉煤灰为原料,通过球磨破碎、磁分离制备高铁粉煤灰,并用SEM、XPS、XRD、BET进行表征。结果表明高铁粉煤灰直径为微米级,具有更高的比表面积和孔体积,铁氧化物主要为 Fe_3O_4 ,质量分数达41.35%。

(2)高铁粉煤灰显著强化了厌氧降解造纸废水的效能,与对照组R0相比,COD去除率增加22.3%(R2),甲烷产量提高145%,可生化性显著增加。

(3)高铁粉煤灰能促进厌氧活性污泥辅酶 F_{420} 和EPS的产生,显著提高污泥的导电活性和电导率,加速厌氧降解过程的电子传递过程,进而强化造纸废水污染物向甲烷转化的程度,实现废弃粉煤灰的资源化利用,具有良好的经济性和技术应用性。

参考文献

- [1] KAMALI M, GAMEIRO T, COSTA M E V, et al. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes-An overview of the developments and improvement opportunities[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 298: 162-182.
- [2] PING Lifeng, ZHUANG Haifeng, SHAN Shengdao. New insights into pollutants removal, toxicity reduction and microbial profiles in a lab-scale IC-A/O-membrane reactor system for paper wastewater reclamation[J]. The Science of the Total Environment, 2019, 674: 374-382.
- [3] BARUA S, DHAR B R. Advances towards understanding and engineering direct inter species electron transfer in anaerobic digestion[J]. Bioresource Technology, 2017, 244: 698-707.
- [4] HU Qian, SUN Dezhi, MA Yong, et al. Conductive polyaniline nanorods enhanced methane production from anaerobic wastewater treatment[J]. Polymer, 2017, 120: 236-243.
- [5] 王福振, 万红友, 赵子升, 等. 生物炭负载纳米 Fe_3O_4 强化活性红2厌氧降解[J]. 工业水处理, 2021, 41(5): 58-61. WANG Fuzhen, WAN Hongyou, ZHAO Zisheng, et al. Biochar loaded with nano- Fe_3O_4 enhances the anaerobic degradation of reactive red 2[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(5): 58-61.
- [6] 庄海峰, 唐浩杰, 单胜道, 等. 纳米 Fe_3O_4 强化厌氧活性污泥降解偶氮染料废水[J]. 工业水处理, 2019, 39(12): 41-44. ZHUANG Haifeng, TANG Haojie, SHAN Shengdao, et al. Degradation performance of azo dye wastewater by Fe_3O_4 nanoparticles-enhanced anaerobic activated sludge[J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(12): 41-44.
- [7] LOWRY O, ROSEBROUGH N, FARR A L, et al. Protein measurement with the folin phenol reagent[J]. Journal of Biological Chemistry, 1951, 193(1): 265-275.
- [8] ZHAO Zhiqiang, ZHANG Yaobin, HOLMES D E, et al. Potential enhancement of direct inter species electron transfer for syntrophic metabolism of propionate and butyrate with biochar in up-flow anaerobic sludge blanket reactors[J]. Bioresource Technology, 2016, 209: 148-156.
- [9] TIAN Tian, QIAO Sen, YU Cong, et al. Distinct and diverse anaerobic respiration of methanogenic community in response to MnO_2 nanoparticles in anaerobic digester sludge[J]. Water Research, 2017, 123: 206-215.
- [10] ESFANDIARI N, KASHEFI M, MIRJALILI M, et al. Role of silica mid-layer in thermal and chemical stability of hierarchical Fe_3O_4 - SiO_2 - TiO_2 nanoparticles for improvement of lead adsorption: Kinetics, thermodynamic and deep XPS investigation[J]. Materials Science and Engineering: B, 2020, 262: 114690.
- [11] ZHUANG Haifeng, ZHU Hao, SHAN Shengdao, et al. Potential enhancement of direct inter species electron transfer for anaerobic degradation of coal gasification wastewater using up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) with nitrogen doped sewage sludge carbon assisted[J]. Bioresource Technology, 2018, 270: 230-235.
- [12] SHENG Guoping, YU Hanqing, LI Xiaoyan. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review[J]. Biotechnology Advances, 2010, 28(6): 882-894.
- [13] ZHUANG Haifeng, ZHU Hao, ZHANG Jin, et al. Enhanced 2, 4, 6-trichlorophenol anaerobic degradation by Fe_3O_4 supported on water hyacinth biochar for triggering direct inter species electron transfer and its use in coal gasification wastewater treatment[J]. Bioresource Technology, 2020, 296: 122306.
- [14] ZHUANG Haifeng, XIE Qiaona, SHAN Shengdao, et al. Performance, mechanism and stability of nitrogen-doped sewage sludge based activated carbon supported magnetite in anaerobic degradation of coal gasification wastewater[J]. Science of the Total Environment, 2020, 737: 140285.

[作者简介] 胡剑泉(1970—),高级工程师。E-mail:771214108@qq.com。通讯作者:刘万鹏,博士,讲师。E-mail:liu_wp@hdec.com。

[收稿日期] 2022-07-17(修改稿)