

纳米零价铁强化糖蜜乙醇废水厌氧处理效果

陈 阳^{1,2}, 赵明星^{*1,2,3}, 阮文权^{1,2,3}

(1. 江南大学 环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 江苏 无锡 214122; 3. 江苏省水处理技术与材料协同创新中心, 江苏 苏州 215009)

摘要: 研究了外源添加纳米零价铁(NZVI)对糖蜜乙醇废水厌氧处理的作用以及 NZVI 对厌氧微生物活性和厌氧消化效果的影响。向厌氧消化体系中分别添加 0、0.025、0.05、0.10、0.25、0.50、2.50 g NZVI 进行批次实验。结果表明,随着 NZVI 添加量的增加,糖蜜乙醇废水的厌氧处理效率先升高后降低。添加 0.50 g NZVI 实验组的 COD 降解率、产气率和气体中甲烷含量最高,分别为 71.1%、310.9 mL/g COD 和 58%,比空白组提高 14.7%、35.6 mL/g COD 和 18.8%;反应结束时该组 COD 和硫化物质量浓度最低,分别为 2 400 mg/L 和 33.3 mg/L。NZVI 添加量为 2.5 g 实验组 SO_4^{2-} 去除效率和污泥胞外聚合物(EPS)含量最高,硫酸根最终质量浓度为 288.2 mg/L,去除率为 72.8%,是空白组的 1.93 倍;EPS 中蛋白质和多糖质量分数分别为 46.00 mg/gVSS 和 5.05 mg/gVSS,分别是空白实验组的 4.43 和 1.66 倍。脱氢酶活性在添加 0.50 g NZVI 的实验组中最高,为 340.3 TF μ g/(mL·h),比空白组提高 192.5 TF μ g/(mL·h)。

关键词: 纳米零价铁;糖蜜乙醇废水;厌氧消化;胞外聚合物;脱氢酶

中图分类号:X703 文章编号:1673-1689(2019)07-0086-08 DOI:10.3969/j.issn. 1673-1689.2019.07.012

Study of Nano Zero-Valent Iron on Molasses Alcohol Wastewater Treatment by Anaerobic Digestion

CHEN Yang^{1,2}, ZHAO Mingxing^{*1,2,3}, RUAN Wenquan^{1,2,3}

(1. School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Water Treatment Technology & Material, Suzhou 215009, China)

Abstract: The effects of adding nano zero valent iron (NZVI) on the anaerobic disposal of molasses alcohol wastewater, the effects of NZVI on the anaerobic microbial activity were studied in this study. Batch experiments were carried out by adding 0, 0.025 g, 0.05 g, 0.10 g, 0.25 g, 0.50 g and 2.50 g NZVI, respectively to the anaerobic digestion systems. The results indicated that the treatment efficiency of molasses alcohol wastewater was first increased then decreased when NZVI was added. The COD degradation rate, biogas generation rate and methane content was maximum at the group

收稿日期: 2016-12-16

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2014BAC25B01)。

* 通信作者: 赵明星(1982—),男,博士,副教授,硕士研究生导师,主要从事生物质能源和厌氧发酵技术方面的研究。

E-mail: mxzhao@jiangnan.edu.cn

引用本文: 陈阳,赵明星,阮文权. 纳米零价铁强化糖蜜乙醇废水厌氧处理效果[J]. 食品与生物技术学报,2019,38(07):86-93.

of 0.50 g NZVI was added, the values were 71.1%, 310.9 mL/g COD and 58%, which was 14.7%, 35.6 mL/g COD and 18.8% higher than those of the control group, respectively. The concentration of COD and sulfide in the wastewater were the lowest at the end of the reaction, which were 2 400 mg/L and 33.3 mg/L, respectively. The degradation rate of sulfate radical and the concentration of extracellular polymeric substance (EPS) were the highest in the experimental group with 2.50 g NZVI. Finally, the concentration of sulfate radical was 288.2 mg/L and the removal rate of sulfate radical was 72.8%, which was 1.93 times as much as that of the control group. The concentration of protein and polysaccharide in this group were 46.00 mg/gVSS and 5.05 mg/gVSS, which were 4.43 and 1.66 times of the control group, respectively. The activity of dehydrogenase reached the maximum value of 340.3 TF μ g/ (mL $\cdot$ h) when 0.5g NZVI was added, it was 192.5 TF μ g/ (mL $\cdot$ h) higher than the control group.

Keywords: nano zero-valent iron, molasses alcohol wastewater, anaerobic digestion, extracellular polymeric substance, dehydrogenase enzyme

糖蜜乙醇废水是指采用糖蜜发酵蒸馏乙醇后排放的废液,具有有机污染物质量浓度(COD 80 000~130 000 mg/L)和硫酸盐质量浓度(SO_4^{2-} 8 000~10 000 mg/L)高的特点。糖蜜乙醇废水有机污染物的含量较高,排放总量很大,如果不进行处理而直接排入环境中,将会导致水体富营养化,对环境造成严重的污染^[1-2]。目前糖蜜乙醇废水的处理方法主要有:生化处理法、絮凝-沉淀法、催化氧化法等^[3],其中厌氧生物处理法因具有有机负荷承受率高、运行过程稳定,产生可再生能源沼气等优点而受到广泛的关注。

但是在厌氧生物处理过程中, SO_4^{2-} 会被硫酸盐还原菌(SRB)还原生成 H_2S ,从而对产甲烷细菌(MPB)产生抑制作用。研究表明,当有机废水中 SO_4^{2-} 质量浓度达到 800 mg/L 时就开始对 MPB 产生抑制^[4],所以降低或消除厌氧消化中的 H_2S 抑制作用非常重要。目前的研究主要集中在采用预处理方式来降低废水中的硫酸根,任守军^[5]等采用活性炭、 $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及铁碳微电池法对糖蜜乙醇废水中的硫酸盐进行预处理,产气性能得到较大的提升。除了预处理技术,直接降低或去除厌氧消化过程中产生的 H_2S 也有利于提高废水处理效果。而通过向反应体系中外源投加纳米材料来降低或解除糖蜜乙醇废水厌氧处理过程中 H_2S 抑制效应的研究较少。纳米零价铁具有粒子直径小、颗粒比表面积大,反应活性高等特性,从而具有良好的吸附性能和很高的还原活性^[6]。Li^[7]等研究了纳米零价铁

与硫的不同结合形态,发现硫化氢除了和铁直接形成 FeS 沉淀,还能够吸附于纳米铁颗粒的表面与 Fe 和 FeOOH 发生反应,生成表面配合物,而这些配合物也能够与硫化氢反应生成二硫化物和聚硫化物。在厌氧体系中,纳米零价铁可以作为电子供体。如在产甲烷过程中,嗜氢产甲烷菌可利用纳米零价铁提供的电子将 CO_2 还原生成甲烷。

作者通过向厌氧消化系统中添加 NZVI 对糖蜜乙醇废水进行中温厌氧消化处理。分析了反应过程中 COD 和 SO_4^{2-} 的去除率、产气率和沼气中甲烷含量、废水中硫酸根和硫化物质量浓度、污泥 EPS 和脱氢酶活性等。通过分析厌氧颗粒污泥中添加不同质量 NZVI 对糖蜜乙醇废水厌氧消化处理的影响,以期工程化应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

纳米零价铁粉(粒径 50 nm):购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;厌氧颗粒污泥(TS:12.2%,VS:9.5%):取自无锡某食品厂厌氧 UASB 反应器。颗粒污泥直径 1~3 mm,实验用水为广西某糖厂的糖蜜乙醇废水,废水稀释 10 倍后作为原水,主要水质参数为 COD 8 350 mg/L, SO_4^{2-} 1 060 mg/L,pH 4.15。

纳米零价铁粉的表征实验所用的表征设备为 X 射线衍射仪:日本理学 D/max;透射电子显微镜:S-570,日本;纳米铁粉的透射电镜图和 XRD 图谱见

图1、图2,图2中横坐标为 $2\theta/(\circ)$ 。从图1可知,本次实验所用纳米铁粉为球形结构,因磁性和静电引力作用,纳米零价铁易形成链状结构,出现了团聚的现象。在衍射图中 2θ 为 44.698° 和 65.054° 处出现较强特征峰,通过与JCPDF标准卡片对照,与铁的标准衍射峰出峰度数一致,说明铁粉没有被氧化或表面氧化程度极低。以上结果表明,用于本次实验的纳米铁粉纯度较高。

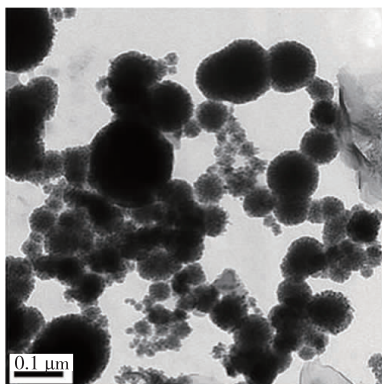


图1 纳米零价铁粉的TEM图

Fig. 1 TEM image of zero valent iron

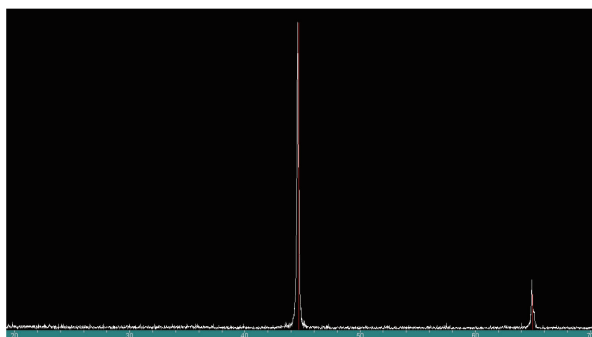


图2 纳米零价铁粉的XRD图谱

Fig. 2 XRD spectrum of zero valent iron

1.2 实验设计

每组实验采用有效容积为250 mL的反应瓶,产生的气体经过装有50 mL乙酸铅溶液的血清瓶吸收硫化氢后用集气袋收集,实验装置见图3。

实验共分为7组,依次编号为A、B、C、D、E、F和G,其中A组是空白对照组,每组做3个平行,文中数值为3组的平均值。各组添加废水体积、颗粒污泥和NZVI质量见表1。废水初始pH用碳酸钠调节至7.15左右,搅拌混匀,检查装置气密性保证气密性良好,放入 $(35\pm 1)^\circ\text{C}$ 水浴锅中反应3 d。

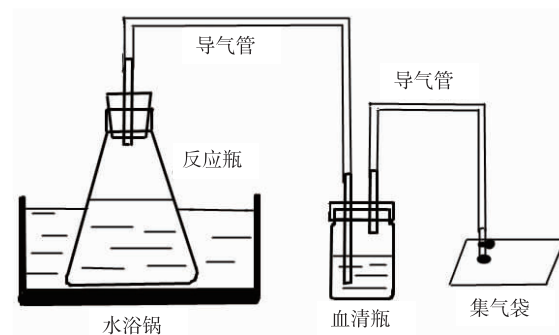


图3 实验装置简图

Fig. 3 Diagrammatic drawing of experiment device

表1 实验设计

Table 1 Design of experiment

组别	厌氧颗粒污泥/g	NZVI/g	糖蜜乙醇废水/mL
A	50	0	200
B	50	0.025	200
C	50	0.05	200
D	50	0.1	200
E	50	0.25	200
F	50	0.5	200
G	50	2.5	200

1.3 指标和测定方法

废水COD浓度:采用重铬酸钾法测定^[8];硫酸根质量浓度:采用络合滴定法测定^[9];硫化物:采用碘量法测定^[10];污泥胞外聚合物:采用硫酸法提取^[11];污泥胞外聚合物中蛋白质和多糖:分别采用Folin-酚法^[12]和苯酚-硫酸法^[13]测定;污泥脱氢酶活性:采用分光光度法测定^[14];沼气产量:采用排水法测定;气体中甲烷含量:采用气相色谱法测定^[15]。

2 结果与讨论

2.1 废水COD的降解情况

反应前后废水COD质量浓度和去除率变化见图4。由图4可知,经过3 d的反应,废水中的有机物被微生物大量降解,反应结束时,各组废水COD质量浓度分别为3 120、2 880、2 800、2 720、2 560、2 400、2 720 mg/L,COD的去除率随着NZVI添加量的增加呈现先上升后下降的趋势,各组降解率分别为62.5%、65.4%、66.3%、67.2%、69.3%、71.1%和67.4%。NZVI添加量为0.5 g,COD去除效果最好,去除率为71.1%,比空白组提高14.7%。

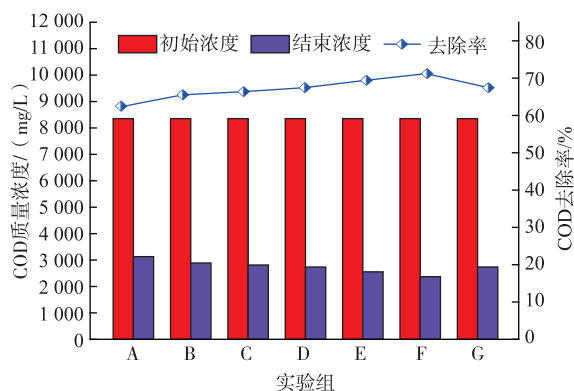


图 4 废水中 COD 质量浓度的变化情况

Fig. 4 Changes of COD concentration in wastewater

研究表明,NZVI 的添加量在一定范围内对 COD 的去除有促进作用,NZVI 产生的 Fe^{2+} 对厌氧微生物的生长繁殖有利,但是 NZVI 添加量并不是越多越好。本课题组前期研究表明,在厌氧消化系统中,当亚铁离子质量浓度高于 10 mg/L 时会对微生物产生毒害作用^[16]。过量的 NZVI 可能会对微生物细胞膜产生作用,影响微生物的代谢活动。Yang^[17]等发现 NZVI 的添加量超过 30 mmol/L 时会导致厌氧体系混合溶液中的 SCOD 浓度明显升高,这表明 NZVI 的添加量过多会对微生物细胞产生破坏作用。Lee^[18]等和 Li^[19]等的研究表明,NZVI 的具体作用方式可能是其强还原性分解细胞膜和蛋白质官能团。

2.2 添加 NZVI 对系统氧化还原电位 (ORP) 的影响

ORP 作为介质环境条件的一个综合性指标,表征介质氧化性或还原性的相对程度。向厌氧消化体系中添加 NZVI 后,厌氧消化系统的 ORP 呈下降趋势,见图 5。因为 NZVI 有强还原性,可导致厌氧消化系统的 ORP 降低。Li^[7]等的研究表明,向有机污泥悬浮液中加入 NZVI(0.5 g/L 等),厌氧体系 ORP 迅速从-200 mV 降低到-500~-600 mV。由图 5 可知,添加 NZVI 的量越多,系统的 ORP 越低,各组 ORP 分别为-308、-317、-324、-334、-346、-374、-409 mV。F 组和 G 组 ORP 分别比 A 组低-66 mV 和-101 mV。较低的 ORP 有利于 MPB 的生长,厌氧系统有利于向产甲烷的方向进行。

2.3 厌氧消化过程产气率及气体中甲烷体积分数情况

实验过程中产生的沼气通过乙酸铅溶液吸收

硫化氢气体后,用集气袋收集并测定体积,根据 COD 的降解量计算产气率,每组产气率和气体中甲烷体积分数见图 6。

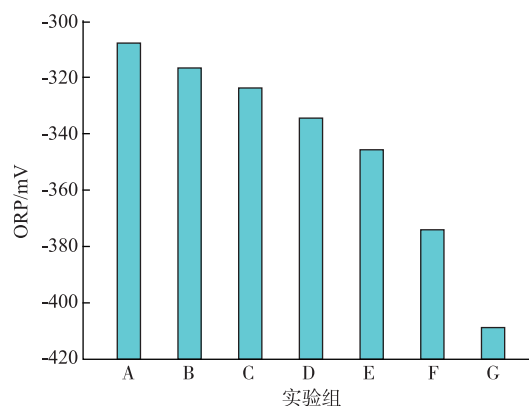


图 5 ORP 的变化情况

Fig. 5 Changes of ORP

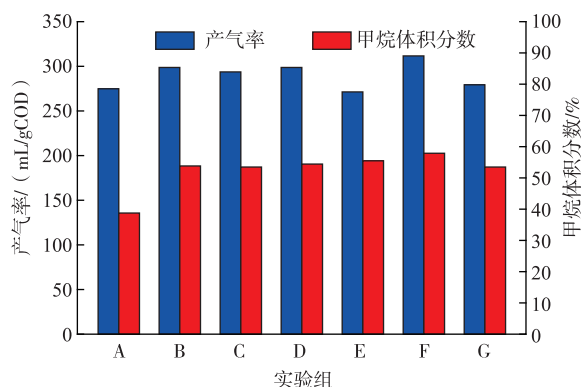


图 6 沼气产率和甲烷体积分数

Fig. 6 Biogas generation yield and the percentage of methane

图 6 表明,反应结束时空白组产气率为 275.3 mL/gCOD,气体中甲烷体积分数为 39.2%,其他组的产气率和甲烷含量均比空白组高,分别为 298.9、293.7、299.3、272.0、310.9、279.8 mL/gCOD 和 54.0%、53.5%、55%、55.4%、58%、53.5%。F 组产气率最大,比空白组提高 35.6 mL/gCOD,气体中甲烷含量也最高,为 58%,比空白组提高 18.8%。NZVI 在产甲烷的过程中可提供电子,Su^[20]等认为 NZVI 能够为产甲烷过程提供电子,对产甲烷菌的生长代谢有促进作用,使得厌氧消化系统中甲烷产量提高。同时,NZVI 产生的 Fe^{2+} 对产甲烷过程有较大的促进作用,马素丽^[21]等研究发现,当向厌氧消化体系中添加 Fe^{2+} 为 3 mg/L 时,反应瓶中甲烷累积产量最高,为 9 867 mL,

比空白组提高了 43 倍。但是本实验中 G 组的产气率比 F 组低, 说明 NZVI 添加过多会对产甲烷菌产生不利影响, 这与图 4 中 COD 的变化趋势较一致。

NZVI 加入厌氧消化系统可降低硫化氢对 MPB 的抑制作用。郭广寨^[22]等的研究发现, 向厌氧污泥中添加 0.1% 的 NZVI 后, 硫化氢的释放速率降低了 77.1%, 甲烷的产生量提高了 40.6%。硫化氢气体通过乙酸铅溶液会生成 PbS 黑色沉淀, 反应结束后发现, A 组血清瓶内产生黑色沉淀最多, B 组、C 组和 D 组的黑色沉淀也较多, 但呈逐渐减少的趋势, 而 E 组、F 组和 G 组则没有观察到黑色沉淀, 这也表明 NZVI 的添加量越多, 产生的 H_2S 气体就越少。

2.4 废水中硫酸根与硫化物质量浓度的变化情况

在富含硫酸盐的厌氧环境中, SRB 以硫酸盐作为最终电子受体, 分解水体中的有机物, 获得合成细胞物质和维持生命所需的能量^[23]。废水中硫酸根降解情况和反应结束时废水中硫化物质量浓度变化情况见图 7。

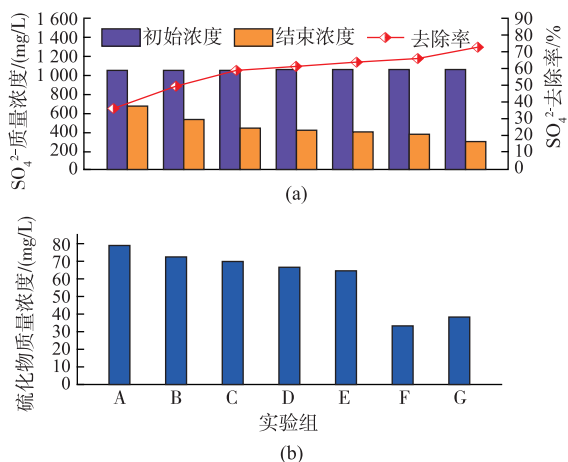


图 7 硫酸根和硫化物质量浓度变化情况

Fig. 7 Changes of sulfate concentration and sulfide concentration

由图 7 可知, 添加 NZVI 对硫酸根的去除有促进作用, NZVI 添加量越多, 硫酸根去除效果越好。反应结束时各组废水硫酸根质量浓度分别为 672.4、528.3、432.2、432.3、432.3、432.2、288.2 mg/L, 去除率分别为 37.7%、50.9%、59.4%、60.7%、58.8%、60.3%、72.8%, 硫酸根去除效果最好的是 G 组, 去除率为空白组的 1.93 倍。在 NZVI 加入厌氧消化系统中生成 Fe^{2+} 的过程中会提供大量电子, SRB 利用乙酸和氢气, 以 SO_4^{2-} 为电子受体, 形成硫化氢, 这可能

是 SO_4^{2-} 去除率变大的原因。

反应结束后测定各组硫化物质量浓度, 分别为 78.5、71.8、70.5、66.5、65.2、33.3、38.6 mg/L, 结果表明, 添加 NZVI 可以降低废水中硫化物质量浓度, 这有利于 MPB 和 SRB 的代谢活动。Li^[7]等研究发现, NZVI 加入到厌氧消化体系中, 可以和硫化氢反应生成 FeS 、 FeS_2 、 $FeSn$, 从而降低硫化氢的质量浓度。舒中亚^[24]等的研究发现, NZVI 以及铁的氧化产物对 SRB 有抑制其生长繁殖作用。这与本实验中观察到的现象不一致, 分析原因可能是本实验中 SRB 主要存在于厌氧颗粒污泥中, 而添加的 NZVI 主要分散在废水中, 与 SRB 细菌直接接触较困难, 而且 SRB 还原硫酸根产生的硫化氢释放到水中可以直接与 Fe^{2+} 反应生成 FeS 沉淀。舒中亚等的实验中 SBR 是直接分布在废水中, 与 NZVI 直接接触, 导致 SRB 被抑制或杀灭。

2.5 污泥 EPS 的变化情况

胞外聚合物 (EPS) 是活性污泥絮体中三大组成部分之一^[25], 主要包括聚集在细胞外部由细胞分泌的高分子聚合物形成的凝胶状物质和污水中含有的部分化合物^[26-27]。污泥 EPS 一方面可为细胞储备碳源和能源, 另一方面可减轻细胞所承受的外界环境压力。EPS 中主要是多糖和蛋白质, 其他成分为核酸、腐殖酸和脂类等^[28-31]。作者测定了反应结束后厌氧颗粒污泥 EPS 中蛋白质和多糖含量, 结果见图 8。

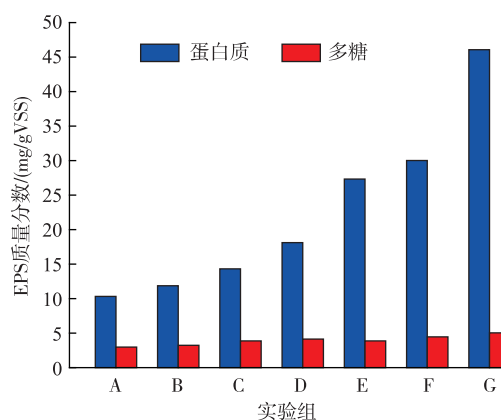


图 8 污泥 EPS 中蛋白质和多糖质量分数

Fig. 8 Content of protein and polysaccharide contained in EPS of the sludge

图 8 表明, NZVI 添加量越多, 污泥 EPS 中蛋白质和多糖质量分数越高, 各组污泥 EPS 中蛋白质质量分数分别为 10.39、11.73、14.26、18.18、27.37、

30.00、46.00 mg/gVSS; 多糖质量分数分别为 3.05、3.26、3.79、4.25、4.01、4.49、5.05 mg/gVSS。其他各组污泥 EPS 质量分数均比空白组高,由 EPS 来源^[26-28]可知,厌氧消化过程中微生物代谢活性的高低与污泥 EPS 质量分数的高低成正相关,这表明 NZVI 加入厌氧消化系统可使微生物代谢活性提高,加快废水中 COD 和硫酸根的降解,这与图 4 和图 7 所述的添加 NZVI 后,废水中 COD 和硫酸根去除效率增大的结果相符。另外,NZVI 的加入提供了 Fe^{2+} ,通常微生物的细胞表面主要由多聚糖、蛋白质和脂类组成,这些组成中可与金属离子相结合的主要官能基团有羧基、磷酸基、羟基、硫酸脂基、氨基和酰胺基等,其中 N、O、P、S 作为配位原子与金属离子配位络合^[30]。 Fe^{2+} 与这些官能团反应生成络合物,这也可能是污泥 EPS 质量分数增加的原因。

2.6 污泥脱氢酶活性的变化情况

脱氢酶可以催化反应体系中的氧化还原过程,能反映微生物菌群对底物的降解和转化能力,是厌氧发酵体系中污泥活性的表征参数^[32-33]。

反应结束后测定了各组污泥脱氢酶活性,结果见图 9。

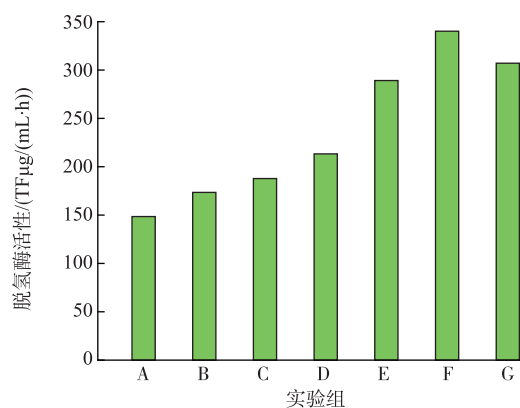


图 9 各组中污泥脱氢酶活性

Fig. 9 Activity of dehydrogenase in each group

由图 9 可知,空白组污泥脱氢酶活性最低为 147.8 TFμg/(mL·h),其他各组污泥脱氢酶活性分别为 172.8、187.8、211.8、288.3、340.3、306.3 TFμg/(mL·h)。结果表明,脱氢酶活性随着 NZVI 添加量的增加呈先升高后降低的趋势,F 组脱氢酶活性最大,比空白组提高 192.5 TFμg/(mL·h)。

铁和硫均是微生物合成脱氢酶的重要元素,NZVI 加入厌氧消化系统对污泥脱氢酶活性的提高有促进作用。铁元素是构成机体内许多代谢酶的活性成分,如:铁硫蛋白、细胞色素等;铁与某些酶的活性有密切的关系,如乙酰辅酶 A、琥珀酸脱氢酶、黄嘌呤氧化酶等,在细胞生物氧化过程中发挥着重要作用^[34]。实验结果表明,添加 NZVI 有利于脱氢酶活性的增加,而脱氢酶活性和底物降解密切相关,这也可解释添加 NZVI 后废水中 COD 和硫酸根降解率比空白实验组高的现象。

因为纳米材料的粒径较小,相对于普通材料更容易扩散到细胞表面^[35]。污泥与纳米材料之间存在的静电力使得它们能相互结合^[36],但如果纳米材料和污泥之间的电荷屏障被打破,纳米金属材料就会对细胞造成伤害,严重时会导致细胞死亡^[17]。G 组中脱氢酶活性低于 F 组,这表明 NZVI 的添加量需要有一个合适的浓度,NZVI 添加量过多反而会对微生物产生不利影响。

3 结语

NZVI 加入到厌氧反应系统中,由于其极高的还原活性,可提供大量电子和 Fe^{2+} ,降低了系统的 ORP,有利于产甲烷和硫酸盐还原过程,促进糖蜜乙醇废水 COD 和硫酸根的降解, Fe^{2+} 能够促进污泥 EPS 和脱氢酶活性的增加并降低废水中的硫化物浓度;另外,NZVI 具有极强吸附性能,能够吸附 H_2S 生成 FeS 沉淀,降低或消除硫化物对厌氧消化的抑制,提高糖蜜乙醇废水的厌氧处理效果。糖蜜乙醇废水中 COD 降解率、脱氢酶活性和产气性能随着 NZVI 添加量的增加呈现先升高后降低的趋势,NZVI 添加量为 0.5 g 实验组的 COD 降解率、脱氢酶活性、产气率和甲烷含量最大,分别达到 71.1%、340.3 TFμg/(mL·h)、310.9 mL/gCOD 和 58%。废水中硫化物质量浓度呈先降低后升高的变化趋势,硫化物质量浓度最低为 33.3 mg/L。硫酸根去除率和污泥 EPS 含量与 NZVI 添加量呈正相关,NZVI 添加量为 2.5 g 实验组的硫酸根去除率、蛋白质和多糖质量分数最大,分别达到 72.8%、46.00 mg/gVSS 和 5.05 mg/gVSS,分别是空白实验组的 1.93 倍、4.43 倍和 1.66 倍。

参考文献:

- [1] WEI Taoyuan, ZHANG Suqin. Discussion on ecological treatment of molasses and winery wastes[J]. **Environment and Exploitation**, 2001(1):26-29.(in Chinese)
- [2] GUO Ping, JIANG Xiliang, TIAN Yunlong, et al. Review on treatment techniques for waste slurry of molasses alcohol [J]. **Journal of Agro-Environment Science**, 2006, 25:378-381.(in Chinese)
- [3] LIU Wenjian, LIU Yanglin, LIU Shuyun, et al. The progress of research on treating molasses wastewater and resources[J]. **China Resources Comprehensive Utilization**, 2009, 27(7):39-41.(in Chinese)
- [4] HUANG Zhenlan, ZHANG Zhongming, LU Changqing, et al. Experimental study on anaerobic treatment of molasses alcohol wastewater[J]. **Industrial Water Treatment**, 2008, 28(11):45-47.(in Chinese)
- [5] REN Shoujun, SUN Yongming, KONG Xiaoying, et al. The comparison of physical and chemical method to remove the molasses alcohol wastewater sulfate effect and gas properties[J]. **Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering**, 2016, 32(5):251-256.(in Chinese)
- [6] GEN Bing, LI Tielong, JIN Chaohui, et al. Stability of chitosan preparation of iron nanoparticles and their removal performance of Cr(VI) in surface water[J]. **Chemical Journal of Chinese Universities**, 2009, 30(4):796-799.(in Chinese)
- [7] LI X, BROWN D G, ZHANG W. Stabilization of biosolids with nanoscale zero-valent iron (nZVI)[J]. **Journal of Nanoparticle Research**, 2007, 9(2):233-243.
- [8] 国家环保部. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- [9] LIU Hongzhi, ZHAI Can. Recycling of molten yellow phosphorus slag via direct moulding[J]. **Environmental Protection of Chemical Industry**, 2003, 23(1):42-45.(in Chinese)
- [10] 国家环境保护总局发布. 水质, 硫化物的测定, 碘量法[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2001.
- [11] LUO Xi, LEI Zhongfang, ZHANG Zhenya, et al. Study on the extraction of extracellular polymeric substances(EPS) from aerobic / anaerobic sludges[J]. **Acta Scientiae Circumstantiae**, 2005, 25(12):1624-1629.(in Chinese)
- [12] LOWRY O H, ROSEBROUGH N J, FARR A L, et al. The forint phenol reagent method determination of protein[J]. **Food and Drug**, 2011, 13(3):147-151.(in Chinese)
- [13] ZHANG Qing, ZHAG Tianming. Phenol-sulfuric acid colorimetry to determine polysaccharide content[J]. **Shandong Journal of Food Science and Technology**, 2004, 6(7):17-18.(in Chinese)
- [14] ZHOU Chunsheng, YI Jun. Study on TTC - dehydrogenase activity detection method[J]. **Journal of Environmental Science**, 1996, 4:400-405.(in Chinese)
- [15] PENG Shuiying, ZHAO Liying, WANG Yujie. Chromatography analysis on synthetic gas of methane, carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen gas[J]. **Sichuan Chemical Industry**, 2013, 16(1):38-40.(in Chinese)
- [16] YU Dan, RUAN Wenquan, ZOU Hua, et al. Study on phenol wastewater in anaerobic system[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2007, 26(5):84-87.(in Chinese)
- [17] YANG Y, GUO J, HU Z. Impact of nano zero valent iron(NZVI) on methanogenic activity and population dynamics in anaerobic digestion[J]. **Water Research**, 2013, 47(17):6790-6800.
- [18] LEE C, KIM J Y, LEE W I, et al. Bactericidal effect of zero-valent iron nanoparticles on *Escherichia coli*[J]. **Environmental Science & Technology**, 2008, 42(42):4927-4933.
- [19] LI Z Q, KARL G, ALVAREZ P J J, et al. Adsorbed polymer and nom limits adhesion and toxicity of nano scale zerovalent iron to *E.coli*[J]. **Environmental Science & Technology**, 2010, 44(9):3462-3467.
- [20] SU L, SHI X, GUO G, et al. Stabilization of sewage sludge in the presence of nanoscale zero-valent iron (nZVI): abatement of odor and improvement of biogas production[J]. **Journal of Material Cycles & Waste Management**, 2013, 15(4):461-468.
- [21] MA Suli, LIU Hao, YAN Qun. Effect of Fe²⁺ concentration on the enzymes during methane production from taihu blue algae by anaerobic digestion[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2011, 30(2):306-310.(in Chinese)
- [22] GUO Guangzhai, SU Lianghu, SUN Xu, et al. Effect of different particle sizes of zero-valent iron (ZVI) on H₂S and CH₄

- p>emission in sewage sludge[J].
- Chinese Journal of Environmental Engineering**
- , 2012, 6(5): 1693-1698. (in Chinese)
- [23] UTGIKAR V P, HARMON S M, CHAUDHARY N, et al. Inhibition of sulfate-reducing bacteria by sulfide formation in bioremediation of acid mine drainage[J]. **Environmental Toxicology**, 2002, 17(1): 40-48.
- [24] SHU Zhongya, WANG Jie, HUANG Yi, et al. Study of inactivating sulfate reducing bacteria with zero-valent iron nanoparticles [J]. **Environmental Science**, 2011, 32(10): 3040-3044. (in Chinese)
- [25] FROLUND B, PALMGREN R, KEIDING K, et al. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin[J]. **Water Science & Technology**, 1996, 30(8): 1749-1758.
- [26] DIGNAC M F, URBAIN V, RYBACKI D, et al. Chemical description of extracellular polymers implication on activated sludge floc structure[J]. **Water Science & Technology**, 1998, 38(8): 45-53.
- [27] NEYENS E, BAEYENS J, DEWIL R, et al. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2004, 106(2-3): 83-92.
- [28] URBAIN V, BLOCK J C, MANEM J. Bioflocculation in activated sludge: an analytic approach[J]. **Water Research**, 1993, 27(5): 829-838.
- [29] KEIDING K, NIELSEN P H. Desorption of organic macromolecules from activated sludge effect of ionic composition[J]. **Water Research**, 1997, 31(7): 1665-1672.
- [30] GUAN Wei, XIAO Pu, ZHOU Xiaotie, et al. Research advances on sludge extracellular polymeric substances (EPS) [J]. **Chemical Engineer**, 2009, 23(6): 35-39. (in Chinese)
- [31] LIU H, FANG H H. Extraction of extra cellular polymeric substances (EPS) of sludge[J]. **Journal of Biotechnology**, 2002, 95(3): 249-256.
- [32] TANG Ning, CHAI Liyuan, MIN Xiaobo, et al. Characteristic bacterial number of anaerobic activated sludge with dehydrogenase activity as indicator[J]. **Journal of Microbiology**, 2005, 25(2): 31-34. (in Chinese)
- [33] ZHANG Hongbin, GU Jie, SUN Wei, et al. Effects of different rations of materials on biogas production, VFA and the activity of dehydrogenase during anaerobic process[J]. **Journal of Agro-Environment Science**, 2012, 31(2): 422-427. (in Chinese)
- [34] SHI Wenyan, PAN Xiaoliang, WAN Pengcheng. The physiological functions of iron and its research progress[J]. **Chinese Journal of Animal Husbandry and Veterinary Medicine**, 2005(3): 15-18. (in Chinese)
- [35] BRAR S K, VERMA M, TYAGI R D, et al. Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge: evidence and impacts [J]. **Waste Management**, 2010, 30(3): 504-520.
- [36] ROTTMAN J, SHADMAN F, SIERRA A R. Interactions of inorganic oxide nanoparticles with sewage biosolids[J]. **Water Science & Technology**, 2012, 66(9): 1821-1827.