



金宝丹,李霞,覃贺鲜,等. 纳米零价铁协同硫酸盐对低浓度低有机质剩余污泥水解酸化性能的影响[J]. 轻工学报,2022,37(1):110-117.

JIN B D, LI X, QIN H X, et al. Effect of nanoscale zero-valent iron cooperating with sulphate on hydrolytic acidification performance of excess sludge with low concentration and low organic matter[J]. Journal of Light Industry, 2022, 37(1): 110-117. DOI: 10. 12187/2022. 01. 015

纳米零价铁协同硫酸盐对低浓度低有机质剩余污泥水解酸化性能的影响

金宝丹¹, 李霞², 覃贺鲜¹, 王冉¹, 王兰¹, 赵建国¹, 钮劲涛³

1. 郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 河北地质大学华信学院 资源与环境系, 河北 石家庄 050700;
3. 河南恒安环保科技有限公司, 河南 郑州 450001

摘要: 将低质量浓度低有机质剩余污泥在不同条件(自然条件、纳米零价铁(nZVI)、单过硫酸氢钾(PMS)、 K_2SO_4 、nZVI+PMS、nZVI+ K_2SO_4)下进行发酵处理,通过分析发酵过程中溶解性蛋白质、多糖和挥发性脂肪酸(SCFAs)质量浓度、生物酶活性等指标,研究nZVI对污泥在不同硫酸盐条件下水解酸化性能的影响。结果表明,nZVI+PMS发酵系统水解酸化性能最强,蛋白质、多糖和SCFAs的质量浓度(以化学需氧量(COD)计)分别为255.07 mg/L、138.31 mg/L和356.8 mg/L;nZVI+PMS发酵系统蛋白酶和 α -葡萄糖苷酶活性最强,但是nZVI发酵系统碱性磷酸酶和酸性磷酸酶活性最高,而 K_2SO_4 发酵系统生物酶活性与自然系统相似,可见nZVI能够有效提高PMS作用下的低浓度低有机质剩余污泥厌氧发酵性能。

关键词: 厌氧发酵; 纳米零价铁; 硫酸盐; 水解酸化; 生物酶活性

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-1553(2022)01-0110-08

0 引言

活性污泥法是常见的污水处理技术之一,具有抗冲击力强、运行简单、成本低的特点。然而,污水处理厂运行过程中将产生大量的剩余污泥,其中含有丰富的蛋白质、多糖、脂类等有机物质,若不进行有效处理将严重威胁环境安全。

在各种活性污泥法中,污泥厌氧发酵处理技术成本低、运行简单、处理效果好,被业界广泛关注,其发酵产物中的可挥发性短链脂肪酸(SCFAs)是污水脱氮除磷过程中的优选碳源,能够降低污水处理厂

低C/N污水的处理成本。Y. Yuan等^[1]研究表明,作为微生物细胞破壁并释放有机物的过程,污泥水解是污泥厌氧发酵处理的限制步骤,而通过物理、化学、生物及其联合方式能够有效提高污泥水解速率,进而促进污泥厌氧发酵产酸。微生物在污泥厌氧发酵过程中具有重要的作用,其中产甲烷菌(MPB)会消耗发酵产物SCFAs,有可能造成发酵产酸系统的崩溃,因此,抑制MPB生长是积累SCFAs的关键。任南琪等^[2]研究发现,广泛存在于自然界中的硫酸盐还原菌(SRB)具有较宽的生态位,可通过争夺电子 H_2 使基质电子发生分流以抑制MPB的活性,进

收稿日期:2021-03-23;修回日期:2021-07-07

基金项目:国家自然科学基金项目(42007340)

作者简介:金宝丹(1985—),女,吉林省农安县人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为污泥减量及资源化利用。E-mail:2016024@zzuli.edu.cn

通信作者:钮劲涛(1982—),男,河南省漯河市人,河南恒安环保科技有限公司高级工程师,主要研究方向为污水及污泥处理处置。E-mail:niuajt07@sina.cn

而实现自身的快速生长^[3]。若能为 SRB 提供额外电子 H_2 ,使其在污泥厌氧发酵系统快速富集,将有助于污泥高效发酵产酸。作为营养元素,纳米零价铁 (nZVI) 可与水发生反应生成 OH^- 、 Fe^{2+} 和 H_2 ,不仅能为 SRB 提供额外电子,而且具有高活化率、无毒和环境友好的特点^[4]。J. Wei 等^[5]研究发现,在高浓度污泥厌氧发酵系统中,nZVI 可通过改善发酵系统的 H_2 、pH 值和胞外聚合物 (Extracellular Polymeric Substance, EPS) 质量浓度提高 SCFAs 和 CH_4 的产量。但是,利用 nZVI 与 SBR 的协同作用处理低质量浓度低有机质剩余污泥方面的研究较少。

目前,污泥厌氧发酵研究中污泥有机质的占比一般为 60%~80%^[6],然而陈同斌等^[7]通过调查 29 个城市污水处理厂剩余污泥中有机物的含量发现,污泥中有机质占比平均值仅为 38%。研究者^[8-9]将有机质占比 <50% 的污泥定义为低有机质污泥。据统计,2020—2025 年我国市政污泥产量将超过 6500 万吨^[10],这意味着将会产生大量的低有机质剩余污泥。在不同季节中,剩余污泥的质量浓度具有显著差别,一般冬季剩余污泥质量浓度约为 10 000 mg/L,夏季剩余污泥质量浓度约为 6000 mg/L。然而,在污泥处理过程中需将污泥浓缩至 15 000~20 000 mg/L,这不仅增大了污泥处理难度,而且增加了处理成本。因此,开发一种能高效处理低质量浓度低有机质剩余污泥的技术成为当前污泥资源化研究的关键。

鉴于此,本文拟在污泥发酵系统中投加 nZVI、单过硫酸氢钾 ($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$, PMS) 和 K_2SO_4 以驯化 SRB,通过分析不同发酵系统中 SCFAs、蛋白质和多糖的质量浓度,以及生物酶活性等指标,探讨 nZVI 对不同污泥厌氧发酵系统性能的影响,并考查 nZVI 协同硫酸盐强化低质量浓度、低有机质剩余污泥厌氧发酵的可行性。

1 材料与方法

1.1 污泥来源及实验装置

本实验使用的污泥取自郑州市某污水处理厂二沉池剩余污泥,使用前利用自来水清洗 3 次去除水中残留的有机物。利用离心机进行污泥浓缩,控制混合液悬浮固体污泥 (MLSS) 质量浓度为 (8000 ± 150) mg/L,

混合液挥发性悬浮固体 (MLVSS, 下文简称为 VSS) 质量浓度为 (4000 ± 110) mg/L;以化学需氧量 (COD) 计算,滤液中 SCFAs 质量浓度为 (4.10 ± 0.50) mg/L,蛋白质质量浓度为 (2.30 ± 0.50) mg/L,多糖质量浓度为 (2.10 ± 0.50) mg/L,可溶性化学需氧量 (SCOD) 为 (10.00 ± 0.70) mg/L。

实验反应器采用有效容积为 2.0 L 的有机玻璃材质反应器,使用磁力搅拌器进行匀速搅拌,反应温度为室温。

1.2 实验方法

在前期利用 nZVI 和 PMS^[11-12] 对污泥厌氧发酵性能进行初步研究的基础上,结合其他学者研究结果^[13-14],确定 nZVI、PMS 和 K_2SO_4 的投加量分别为 20 mg/L、640 mg/L 和 20 mg/L。分别取 2 L 浓缩污泥投加至 1#—6#反应器,1#反应器为自然发酵系统,2#—6#反应器中分别投加药剂为 20 mg/L (nZVI)、20 mg/L (nZVI) + 640 mg/L (PMS)、640 mg/L (PMS)、20 mg/L (K_2SO_4)、20 mg/L (nZVI) + 20 mg/L (K_2SO_4),污泥龄均为 10 d。

1.3 检测方法

采用重铬酸钾-快速消解法测定 SCOD (5B-1F 型 COD 快速消解仪,北京连华永兴科技发展有限公司产)。参考文献 [15] 的方法测定 MLSS、MLVSS、 NH_4^+-N 和 $PO_4^{3-}-P$ 的质量浓度^[15]。采用 Lower-follin 法测定蛋白质质量浓度^[16]。采用硫酸-蒽酮法测定多糖质量浓度^[16]。采用偶氮酪蛋白分光光度法测定蛋白酶活性^[17]。采用对硝基- α -D-吡喃葡萄糖苷分光光度法测定 α -葡萄糖苷酶活性^[17]。采用对硝基苯磷酸二钠分光光度法测定碱性磷酸酶和酸性磷酸酶活性^[17] (UV2400 型紫外-可见分光光度计,上海舜宇恒平科学仪器有限公司产)。采用气相色谱仪测定 SCFAs 产量 (GC-6850B 型气相色谱仪,安捷伦科技有限公司产)^[16],需将 SCFAs 质量浓度换算成 COD 计量,其中乙酸 ($\times 1.07$)、丙酸 ($\times 1.51$)、异丁酸 ($\times 1.82$)、正丁酸 ($\times 1.82$)、异戊酸 ($\times 2.04$) 和正戊酸 ($\times 2.04$)。

2 结果与讨论

2.1 剩余污泥发酵系统水解性能分析

EPS 由蛋白质、多糖、脂类等组成,占污泥有机

物的50%~90%,通过物理、化学和生物的方法可破坏EPS结构,使蛋白质、多糖等有机质释放至发酵系统中,进而提高污泥厌氧发酵效率。

图1为不同发酵系统中蛋白质和多糖的质量浓度变化曲线。由图1可以看出,nZVI对厌氧发酵系统的污泥水解具有显著影响,且蛋白质和多糖质量浓度变化趋势基本一致,各发酵系统中蛋白质和多糖质量浓度变化由大到小依次为:nZVI+PMS>PMS>nZVI>nZVI+K₂SO₄>K₂SO₄>自然发酵;发酵末期,上述发酵系统中蛋白质质量浓度分别为255.07 mg/L、176.89 mg/L、94.98 mg/L、34.67 mg/L、31.44 mg/L、25.79 mg/L,多糖质量浓度分别为138.31 mg/L、87.24 mg/L、49.08 mg/L、25.34 mg/L、25.34 mg/L、11.60 mg/L。可见,nZVI能够有效提高PMS污泥厌氧发酵系统的水解性能,但是对K₂SO₄污泥厌氧发酵系统水解性能影响较小。分析原因可能有以下几点:1)当EPS结构被破坏时,均匀分布于微生物细胞中的蛋白质和多糖将同时释放至发酵系统中,因此,6个发酵系统中蛋白质和多糖质量浓度变化趋势基本一致;2)nZVI溶于水后能够产生大量的H₂、Fe²⁺及氧化物,这些物质能够优化厌氧环境,促进功能微生物的富集^[9],nZVI作为电子供体可增加发酵系统中的氢含量,其释放的Fe²⁺对SRB氢化酶的合成起着关键作用^[18],且nZVI的存在能够缩短SRB在反应系统中的适应时间,提高反应效率;3)PMS溶于水后能够产生大量的高活性小分子自由基、活性氧等物质,这些物质能够有效破坏微

生物的细胞膜,使细胞质释放至发酵系统中,从而提高污泥的水解性能,同时可与核酸中金属离子(如Ca²⁺、Fe²⁺等)结合^[19],降低发酵系统因长时间运行而释放的金属离子含量;4)nZVI的反应产物Fe²⁺不仅能够活化过硫酸盐,而且nZVI能够循环Fe³⁺生成新的Fe²⁺^[20],提高SRB氢化酶合成速率,促进污泥厌氧发酵系统产酸。因此,nZVI+PMS发酵系统具有较高的剩余污泥水解酸化能力。由于nZVI产生的活性物质氧化性远低于PMS,造成nZVI污泥厌氧发酵系统的水解性能低于PMS污泥厌氧发酵系统。而K₂SO₄溶于水后产生的K⁺和SO₄²⁻无氧化性,因此K₂SO₄污泥厌氧发酵系统的水解性能与自然发酵系统的水解性能相似。可见,nZVI协同PMS能够提高低浓度低有机质剩余污泥厌氧发酵系统的水解酸化性能。

2.2 剩余污泥发酵系统酸化性能分析

蛋白质和多糖作为水解酸化菌产酸的反应基质,是污泥厌氧发酵产酸的关键。图2为不同发酵系统中SCFAs质量浓度及SCOD变化情况。由图2a)可以看出,不同发酵系统的酸化性能具有显著差别,各系统中SCFAs产量的大小依次为nZVI+PMS>PMS>nZVI>nZVI+K₂SO₄>K₂SO₄>自然发酵,SCFAs最高质量浓度为356.8 mg/L,最低质量浓度为57.56 mg/L,即nZVI协同PMS能够有效提高污泥厌氧发酵系统的酸化性能。由图2b)可以看出,在6个污泥厌氧发酵系统中,nZVI+PMS系统的SCOD最高(716.3 mg/L),而自然发酵系统的SCOD

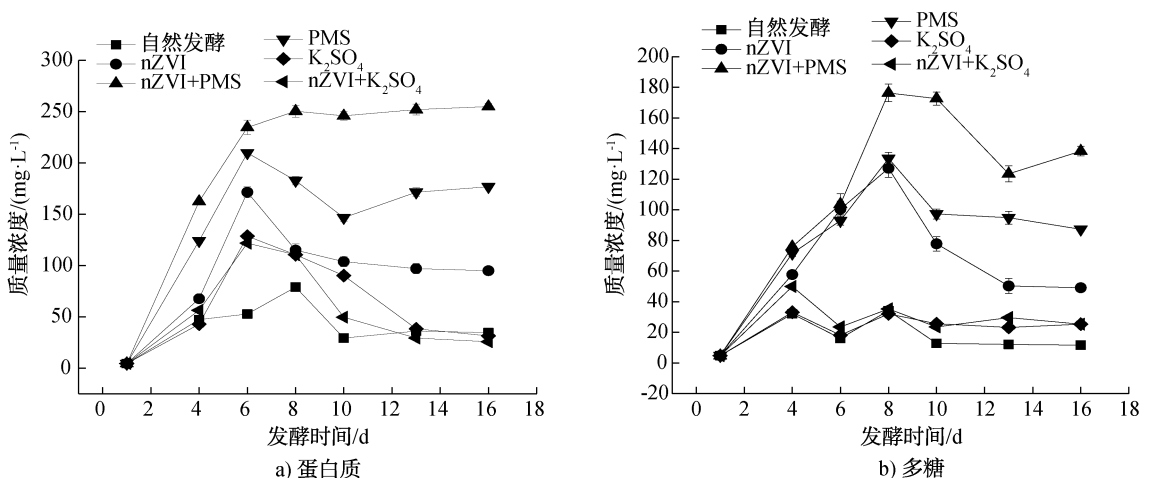


图1 不同发酵系统中蛋白质和多糖的质量浓度变化曲线

Fig. 1 The mass concentration of protein and polysaccharide in different fermentation systems

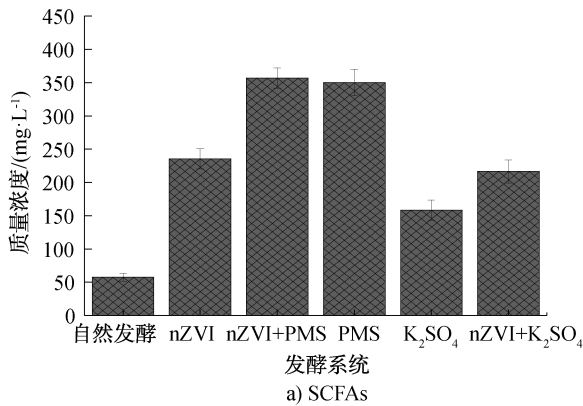
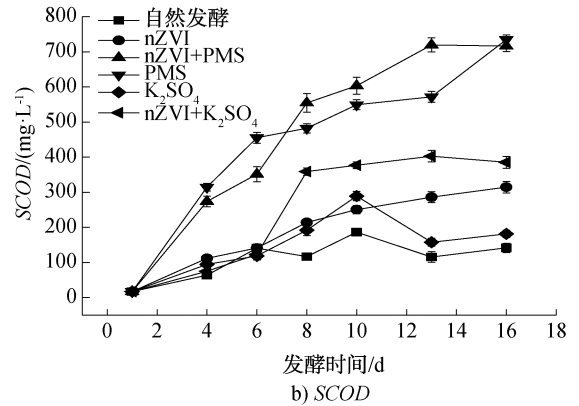


图2 不同发酵系统中 SCFAs 质量浓度及 SCOD 变化情况

Fig. 2 The mass concentration of SCFAs and SCOD in different fermentation systems



最低(141.7 mg/L),由此可知,nZVI 协同 PMS 能显著提高污泥溶解速率。这是因为,首先,nZVI+PMS 发酵系统中 nZVI 溶于水后产生的 H₂ 不仅能够优化发酵系统的厌氧环境,同时可为酸化菌提供额外电子,使其在污泥厌氧发酵系统中快速富集,有助于污泥高效发酵产酸;其次,富含 PMS 的发酵系统存在丰富的 SBR,其能够协同发酵产酸菌强化污泥产酸,且 nZVI 能够提高 SBR 菌群的丰度和活性^[21],同时,PMS 水解过程中会生成大量的高氧化电位物质([O]、·OH、·SO₄⁻),不仅能加速污泥水解,还能有效降解污泥厌氧发酵过程中产生的大量有毒有害物质,降低其对发酵系统的影响。nZVI 在发酵过程中释放的 Fe²⁺ 还是 PMS 释放氧化物质的催化剂,能提高 PMS 的化学性能^[11]。另外,PMS 发酵系统中含有较多的 SO₄²⁻,可为 SBR 提供更多的反应基质,提高 SBR 活性,并抑制 MPB。nZVI+K₂SO₄ 和 K₂SO₄ 污泥厌氧发酵系统的水解性能较差,蛋白质、多糖等酸化基质含量较少,造成酸化菌反应物质匮乏,故 SCFAs 产量低于 nZVI+PMS 及 PMS 发酵系统。由图 2 可以看出,6 个系统的 SCFAs 产量远低于其他学者所研究的碱性处理系统(1 660.15 mg/L)^[22]、PMS(716.72 mg/L)^[23]、CaO₂(800 mg/L)^[24],其原因可能与发酵污泥性质有关,本实验污泥为低质量浓度低有机质剩余污泥,污泥浓度和有机质含量远低于其他学者的研究对象(60%~80%)^[2]。同时,本实验采用微生物原位抑制产甲烷菌生长,进而促进生成 SCFAs,其水解性能远低于碱性发酵系统,这也是 SCFAs 含量较低的一个原因。

图 3 为不同发酵系统中酸成分比例情况。由图 3 可以看出,nZVI+PMS 污泥厌氧发酵系统中的乙酸质量浓度最大(226.23 mg/L),占 SCFAs 的 63.41%,高于碱性发酵系统(49.8%)^[22]。这是因为,nZVI+PMS 发酵系统中含有丰富的 SO₄²⁻,长期运行能够驯化富集 SBR,与丙酸利用菌相比,SBR 对丙酸更具亲和力,能够将丙酸更有效地转化为乙酸^[25],因此,nZVI+PMS 发酵系统具有较高的乙酸比例。同时发现,K₂SO₄ 及 nZVI+K₂SO₄ 发酵系统中乙酸比例分别为 38.08% 和 41.63%,而丙酸比例高达 16.51% 和 22.74%,可见,这两种发酵系统中丙酸转化率较低。这是因为这两种发酵系统中蛋白质、多糖的酸化基质较少,SRB 反应基质不足,抑制了 SRB 的生长。

2.3 剩余污泥发酵系统的 NH₄⁺-N 和 PO₄³⁻-P 释放分析

NH₄⁺-N 和 PO₄³⁻-P 是污泥中有机氮和有机磷

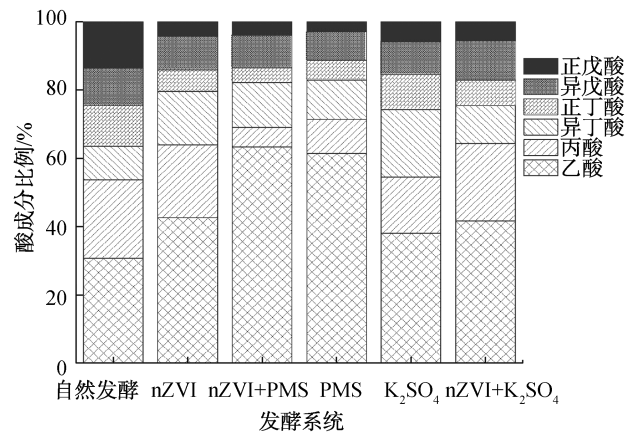


图3 不同发酵系统中酸成分比例情况

Fig. 3 The SCFAs composition ratio in different fermentation systems

物质水解酸化后的副产物,是衡量污泥厌氧发酵性能的重要指标。图4为不同发酵系统中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的质量浓度变化曲线。由图4a)可以看出,与 SCFAs(图2)相似,不同发酵系统中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度具有显著差别,发酵末期 nZVI+PMS 发酵系统中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度最高(86.97 mg/L),nZVI 与 PMS 发酵系统中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度相近,这进一步说明 nZVI+PMS 发酵系统具有较高的水解酸化性能。由图4b)可以看出,与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 不同,发酵末期 PMS 发酵系统中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度最高(30.53 mg/L),这可能是因为 nZVI 释放的 OH^- 和 Fe^{2+} 能够与 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 发生反应形成沉淀,进而降低该系统中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的质量浓度。因此,含有 nZVI 的发酵系统中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度较低。

2.4 剩余污泥发酵系统生物酶活性分析

2.4.1 蛋白酶和 α -葡萄糖苷酶

生物酶在污泥厌氧发酵过程中起着至关重要的作用。表1为不同发酵系统生物酶活性情况。由表1可知,不同发酵系统

nZVI+PMS 发酵系统中的蛋白酶和 α -葡萄糖苷酶活性最高,分别为 1.2125 U/mg VSS、0.0022 U/mgVSS,蛋白酶活性是其他发酵系统的 1.19~9.69 倍, α -葡萄糖苷酶活性是其他发酵系统中的 1.05~2.2 倍。PMS 发酵系统中蛋白酶和 α -葡萄糖苷酶活性次之。可见,nZVI 能够提高发酵系统中蛋白酶和 α -葡萄糖苷酶的活性。而 nZVI+ K_2SO_4 发酵系统蛋白酶和 α -葡萄糖苷酶活性仍较低,这是因为 K_2SO_4 对微生物作用较小,造成微生物体内的生物酶不能随着反应底物的迁移而迁移。各系统中蛋白酶活性均远高于 α -葡萄糖苷酶,这是因为后者位于球体层而前者位于悬浮层^[26],当反应底物从细胞内向细胞外转移时,生物酶也随之向外转移,因此,底物越丰富,相关生物酶活性越高^[27]。

2.4.2 碱性磷酸酶和酸性磷酸酶

微生物体内含有丰富的有机磷物质,磷酸酶在微生物分解有机磷物质的过程中具有重要作用^[28],能将有机磷水解成无机磷并参与微生物细胞内磷的合成^[29]。由表1可知,与蛋白酶和 α -葡萄糖苷酶不同,nZVI 发酵

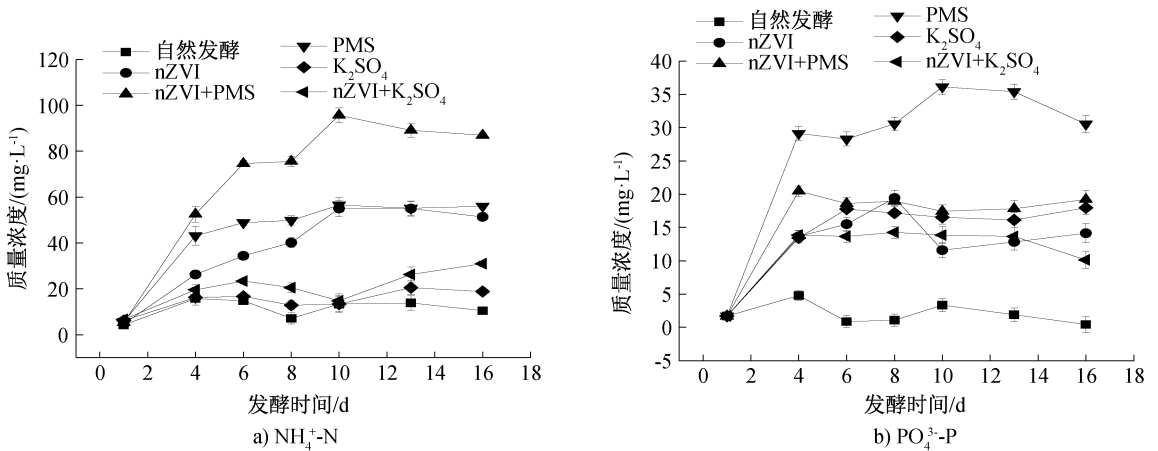


图4 不同发酵系统中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的质量浓度变化曲线

Fig. 4 The mass concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in different fermentation systems

表1 不同发酵系统生物酶活性情况

Table 1 The bio-enzyme activity in different fermentation systems

发酵系统	蛋白酶	α -葡萄糖苷酶	碱性磷酸酶	酸性磷酸酶
自然发酵	0.125 1±0.051 0 ^a	0.001 0±0.000 1 ^a	0.012 8±0.005 0 ^a	0.015 1±0.000 1 ^a
nZVI	0.915 1±0.075 0 ^b	0.001 9±0.000 2 ^b	0.049 2±0.004 0 ^b	0.295 1±0.012 6 ^b
nZVI+PMS	1.212 5±0.015 0 ^c	0.002 2±0.000 1 ^c	0.043 3±0.003 0 ^c	0.231 3±0.012 5 ^c
PMS	1.016 1±0.0210 ^c	0.002 1±0.000 1 ^d	0.032 2±0.003 0 ^d	0.252 4±0.062 2 ^c
K_2SO_4	0.156 2±0.011 0 ^d	0.000 9±0.000 1 ^e	0.010 2±0.004 0 ^e	0.016 2±0.000 3 ^e
nZVI+ K_2SO_4	0.556 3±0.011 0 ^d	0.001 3±0.000 1 ^f	0.021 3±0.004 0 ^f	0.101 4±0.056 1 ^c

注:不同字母代表不同发酵系统具有显著差异($P \leq 0.05$)。

系统中碱性磷酸酶和酸性磷酸酶活性最高,分别为 0.049 2 U/mg VSS、0.295 1 U/mg VSS,碱性磷酸酶活性是其他发酵系统的 1.14~4.82 倍,酸性磷酸酶活性是其他系统的 1.17~19.4 倍;PMS 及 K_2SO_4 发酵系统对碱性磷酸酶和酸性磷酸酶则具有一定的抑制性。这是因为 PMS 能够释放强氧化物质从而降低磷酸酶活性,同时,PMS 和 K_2SO_4 溶于水后产生的过量 SO_4^{2-} 在发酵系统中能够生成具有生物毒性的 H_2S ,因此 PMS 和 K_2SO_4 发酵系统磷酸酶活性较低;而 nZVI 副产物 Fe^{2+} 与 H_2S 可生成稳定沉淀,消减其对微生物的负面影响,所以 nZVI 污泥发酵系统中磷酸酶活性最高。

3 结论

本文系统地研究了 nZVI 协同硫酸盐对低质量浓度低有机质剩余污泥厌氧发酵性能的影响,结果表明,nZVI 处理能够提高发酵系统水解酸化性能,nZVI+PMS 发酵系统中蛋白质、多糖和 SCFAs 的质量浓度最高,由于 nZVI 及 K_2SO_4 细胞破壁性较差、水解速率较低,nZVI 与 nZVI+ K_2SO_4 发酵系统蛋白质和多糖质量浓度较低,导致其产酸性能较差。同时,nZVI+PMS 发酵系统中蛋白酶和碱性磷酸酶活性最高,但是 PMS 的强氧化性及过量 SO_4^{2-} 造成 PMS 发酵系统中碱性磷酸酶和酸性磷酸酶活性较 nZVI+PMS 发酵系统低。本研究结果为低质量浓度低有机质剩余污泥处理提供了理论支持,为污水处理厂剩余污泥处理提供了新的技术思路。

参考文献:

- [1] YUAN Y, WANG S Y, LIU Y, et al. Long-term effect of pH on short-chain fatty acids accumulation and microbial community in sludge fermentation systems[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 197:56-63.
- [2] 任南琪,王爱杰. 厌氧处理构筑物中 SRB 的生态学[J]. *哈尔滨建筑大学学报*, 2001(1):39-44.
- [3] JAN W J, EELCO A A, GABRIELLE T, et al. Optimisation of sulphate reduction in a methanol-fed thermophilic bioreactor[J]. *Water Research*, 2002, 36(7):1825-1833.
- [4] WEI J, HAO X D, MARK C M X, et al. Feasibility analysis of anaerobic digestion of excess sludge enhanced by iron: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 89:16-26.
- [5] ZHOU J, YOU X G, NIU B W, et al. Enhancement of methanogenic activity in anaerobic digestion of high solids sludge by nano zero-valent iron[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 703:135532.
- [6] LI X M, ZHAO J W, WANG D B, et al. An efficient and green pretreatment to stimulate short-chain fatty acids production from waste activated sludge anaerobic fermentation using free nitrous acid[J]. *Chemosphere*, 2016, 144:160-167.
- [7] 陈同斌,李艳霞,罗维,等. 中国城市污泥有机质及养分含量与土地利用[J]. *生态学报*, 2003, 11: 2463-2474.
- [8] LIAO X C, LI H. Biogas production from low-organic-content sludge using a high-solids anaerobic digester with improved agitation[J]. *Applied Energy*, 2015, 148:252-259.
- [9] 刘常青,王玉兰,林鸿,等. 低有机质污泥投加药剂联合低温热水解及后续厌氧发酵研究[J]. *化工学报*, 2017, 68(4):1608-1613.
- [10] XU Y, ZHENH L K, GENG H, et al. Enhancing acidogenic fermentation of waste activated sludge via isoelectric-point pretreatment: Insights from physical structure and interfacial thermodynamics[J]. *Water Research*, 2020, 185:116237.
- [11] 金宝丹,王淑莹,邢立群,等. 单过硫酸氢钾复合盐对剩余污泥厌氧发酵的影响[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2016, 46(2):434-443.
- [12] 金宝丹,王淑莹,邢立群,等. 不同发酵方式对污泥厌氧发酵性能的影响及其发酵液利用[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(7):2079-2089.
- [13] JIA T T, WANG Z Z, SHAN H Q, et al. Effect of

- nanoscale zero-valent iron on sludge anaerobic digestion [J]. *Resources Conservation & Recycling*, 2017, 127: 190–195.
- [14] 江峰, 孙容容, 梁振声, 等. 硫酸盐还原菌处理酸性矿山废水的研究进展 [J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2018, 50(2): 25–31.
- [15] ASSOCIATION C, WASHINGTON D A. Standard methods for the examination of water and wastewater [J]. *American Physical Education Review*, 1995, 24: 481–489.
- [16] YUAN H Y, CHEN Y G, ZHANG H X, et al. Improved bioproduction of short-chain fatty acids (SCFAs) from excess sludge under alkaline conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40: 2025–2029.
- [17] 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: 2081–2088.
- [18] GUO J, KANG Y K, FENG Y. Bioassessment of heavy metal toxicity and enhancement of heavy metal removal by sulfate-reducing bacteria in the presence of zero valent iron [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 203(1): 278–285.
- [19] 张跃华, 赵永勋. 过硫酸氢钾复合盐消毒作用实验研究 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2005, 1(15): 40–41.
- [20] KANG J, WU W C, LIU W X, et al. Zero-valent iron (ZVI) activation of persulfate (PS) for degradation of para-chloronitrobenzene in soil [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2019, 103: 140–146.
- [21] LI Y C, XU Z X, WU J X, et al. Efficiency and mechanisms of antimony removal from wastewater using mixed cultures of iron-oxidizing bacteria and sulfate-reducing bacteria based on scrap iron [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 246: 116756.
- [22] JIN B D, WANG S Y, XING L Q, et al. Long term effect of alkali types on waste activated sludge hydrolytic acidification and microbial community at low temperature [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 587–597.
- [23] JIN B D, NIU J T, DAI J W, et al. New insights into the enhancement of biochemical degradation potential from waste activated sludge with low organic content by potassium monopersulfate treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 265: 8–16.
- [24] 钮劲涛, 金宝丹, 周萍, 等. CaO₂ 对城市污水处理中剩余污泥厌氧发酵产酸性能与生物酶活性的影响 [J]. *轻工学报*, 2019, 34(4): 64–73.
- [25] CHEN Y, CHEN H J J, KURT S C. Inhibition of anaerobic digestion process: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 4044.
- [26] AURORE C, ARNAUD C, JEAN C B. Availability of low and high molecular weight substrates to extracellular enzymes in whole and dispersed activated sludges [J]. *Enzyme & Microbial Technology*, 2002, 31(1/2): 179–186.
- [27] HUANG X F, SHEN C M, LIU S, et al. Improved volatile fatty acid production during waste activated sludge anaerobic fermentation by different bio-surfactants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264: 280–290.
- [28] CGROST R J, SIUDA W, ALBRECHT D, et al. A method for determining enzymatically hydrolyzable phosphate (EHP) in natural waters [J]. *Limnology & Oceanography*, 1986, 31(3): 662–667.
- [29] KLOEKE F V, GEESEY G G. Localization and identification of populations of phosphatase-active bacterial cells associated with activated sludge flocs [J]. *Microbial Ecology*, 1999, 38: 201–214.

Effect of nanoscale zero-valent iron cooperating with sulphate on hydrolytic acidification performance of excess sludge with low concentration and low organic matter

JIN Baodan¹, LI Xia², QIN Hexian¹, WANG Ran¹, WANG Lan¹, ZHAO Jianguo¹, NIU Jintao³

1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Department of Resources and Environment, Huaxin College of Hebei GEO University, Shijiazhuang 050700, China;

3. He'nan Heng'an Environmental Protection Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China

Abstract: The waste activated sludge with low concentration and low organic matter was fermented under different conditions including natural, nanoscale zero-valent iron (nZVI), $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (PMS), K_2SO_4 , nZVI+PMS and nZVI+ K_2SO_4 . The soluble protein, polysaccharide, short volatile fatty acids (SCFAs) and biological enzyme were analyzed during the fermentation process, and the effects of nZVI on hydrolytic acidification performance of the excess sludge were studied. The results showed that hydrolytic acidification performance of the nZVI+PMS fermentation system was optimal, and the mass concentration of protein, polysaccharide and SCFAs was 255.07 mg/L, 138.31 mg/L and 356.8 mg/L respectively. The maximal activity of protease and α -glucosidase appeared in the nZVI+PMS fermentation system, however the maximal activity of alkaline phosphatase and acid phosphatase appeared in the nZVI fermentation system. In addition, the bioenzyme activity of the K_2SO_4 fermentation system was similar to that of natural fermentation system. These results indicated that nZVI could improve effectively the fermentation performance of the waste activated sludge with low concentration and low organic matter under PMS condition.

Key words: anaerobic fermentation; nanoscale zero-valent iron; sulphate; hydrolytic acidification; biological enzyme

(责任编辑:李晓峰)

(上接第 102 页)

different flavoring methods and different circumferences. Combined with the olfactory threshold/taste threshold olfactory contribution and taste contribution were defined and calculated. The results showed that in terms of the particulate phase transfer ratios of mainstream cigarette smoke, volatile organic acids (valeric acid) were more suitable to be added by breakable filter capsules, and semi volatile organic acids (octanoic acid and decanoic acid) were more suitable to be added by cut tobacco. Under different flavoring methods, the transfer ratios of volatile organic acids was the highest in thin cigarettes, while the transfer ratios of semi volatile organic acids increased with the increase of the circumference of the cigarette when adding flavor in breakable filter capsules. In cigarettes with different flavoring methods and different circumferences, caprylic acid had the best olfactory contribution, and valeric acid had the best taste contribution. The sensory contribution of the 3 acids was mainly olfactory effect.

Key words: acid flavor; particulate phase transfer ratios of mainstream cigarette smoke; olfactory contribution; taste contribution

(责任编辑:吴晓亭)