

焦玲洁,李咏梅,魏海娟,等.铁及其化合物控制污泥厌氧消化 VSCs 机理研究进展 [J]. 中国环境科学, 2023,43(7):3454~3463.

Jiao L J, Li Y M, Wei H J, et al. A review on the mechanism of adding iron and iron compounds to control volatile sulfur compounds during anaerobic digestion of sludge [J]. China Environmental Science, 2023,43(7):3454~3463.

铁及其化合物控制污泥厌氧消化 VSCs 机理研究进展

焦玲洁¹,李咏梅^{1*},魏海娟²,陈广² (1.同济大学环境科学与工程学院,污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092; 2.上海城投污水处理有限公司,上海 201203)

摘要: 厌氧消化是污泥减量化和资源化的有效方法,然而,污泥厌氧消化过程中形成的挥发性硫化物(VSCs)引发了许多问题,如降低消化效率、造成设备腐蚀、损害人体健康等.投加金属铁或铁化合物等原位硫化物去除技术在控制 VSCs 排放方面效果显著.为了深入理解铁在厌氧消化过程中的作用,本文在总结 VSCs 产生机制的基础上,综述了投加铁盐、废铁屑、铁矿石控制 VSCs 的机理,评估其在厌氧消化中的实际适用性,并对铁及其化合物控制 VSCs 的未来研究方向进行了展望,为厌氧消化过程中 VSCs 经济有效的原位控制提供思路与对策.

关键词: 污泥; 厌氧消化; 铁; 挥发性硫化物; 机理

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2023)07-3454-10

A review on the mechanism of adding iron and iron compounds to control volatile sulfur compounds during anaerobic digestion of sludge. JIAO Ling-jie¹, LI Yong-mei^{1*}, WEI Hai-juan², CHEN Guang² (1.State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2.Shanghai Chengtou Wastewater Treatment Co., Ltd., Shanghai 201203, China). *China Environmental Science*, 2023,43(7): 3454~3463

Abstract: Anaerobic digestion is an effective method for sludge reduction and resource recovery. However, volatile sulfur compounds (VSCs) formed during the anaerobic digestion of sludge have caused many problems, such as reducing digestion efficiency, causing equipment corrosion, and damaging human health. In-situ sulfide control technologies like using iron or iron compounds are effective in controlling VSCs emissions. To deeply understand the role of iron in the anaerobic digestion process, this review summarized the formation mechanism of VSCs and focuses on the mechanism of controlling VSCs by adding iron salts, scrap iron, and iron ore. The practical applicability of adding iron and iron compounds to control VSCs in anaerobic digestion is evaluated, and the future research direction is prospected. This review provides ideas and strategies for cost-effective in situ VSCs control during anaerobic digestion processes.

Key words: sludge; anaerobic digestion; iron; volatile sulfur compounds; mechanism

随着我国生活污水处理量不断增加,产生了大量污泥副产物^[1].剩余污泥成分复杂,其中存在重金属、二噁英、呋喃和病原微生物等潜在致癌物^[2].厌氧消化是一种生物转化方法,可将污泥中的有机物转化为高热值的沼气.消化产生的沼气和残渣作为不可再生能源和化肥的替代品,有利于温室气体减排,同时减缓能源短缺问题^[3].但随着厌氧消化技术实际应用的推进,消化效率低、设备腐蚀、恶臭气味释放等问题逐渐暴露,降低环境和经济效益,限制了该技术的广泛应用.研究表明,污泥中的硫经生物转化产生的挥发性硫化物(VSCs)是造成上述问题的主要因素^[4-5].VSCs 是污泥厌氧消化过程中产生的主要致臭化合物^[6].消化形成的 VSCs 包括硫化氢(H₂S)与挥发性有机硫化物(VOSC),如甲硫醇

(MT)、二甲基硫醚(DMS)、二甲基二硫醚(DMDS)等^[7].VSCs 具有毒性高、嗅觉阈值低等特点,挥发至沼气中可能造成金属管道、燃烧设备、检测设备的腐蚀^[8].此外,VSCs 也是影响消化效率的重要因素.硫化物通过还原和结合酶的金属中心降低酶的活性,对参与污泥厌氧消化的厌氧菌具有抑制作用,严重时甚至导致厌氧反应器运行失败^[9-10].

因此,去除厌氧消化系统中的 VSCs 是提高反应器性能、利于沼气后续利用的关键步骤.目前,用于控制沼气中 VSCs 的技术可分为预处理、过程调节

收稿日期: 2022-12-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52170048);国家重点研发计划项目(2019YFC1905004)

* 责任作者, 教授, liyongmei@tongji.edu.cn

和后处理^[11].其中,过程调节,即原位脱硫,因成本低、工艺简单等优点受到广泛关注.投加铁沉淀硫化物是一种重要的原位脱硫方法,在控制恶臭气味和沼气腐蚀等方面效果显著,同时有利于提升污泥厌氧消化性能,因此被广泛用于实际脱硫工艺.

国内外学者先后研究了不同形态的铁对剩余污泥厌氧消化及脱硫效率的影响,然而,很少有文献全面总结铁的除硫机理及其对污泥中硫迁移转化的影响.因此,本文回顾了污泥中含硫化物的生物转化过程以及 VSCs 的形成途径,综述了投加铁及其化合物控制 VSCs 排放的机理,旨在为解决消化效率低、设备腐蚀等实际工程问题提供参考.

1 挥发性硫化物的形成机制

1.1 污泥中硫的来源与形态

废水和污泥中的含硫化合物来源于食物垃圾、粪便、药物和个人护理产品,通过住宅和工业(食品、纸张和牲畜)废水排放,以及海水和地下水的渗透进入污水处理系统^[12-13].污泥中的硫以无机、有机两种形态存在,其含量通常在 0.3%~2.3%(wt %)之间变化^[14].无机硫以硫酸盐(CaSO_4 、 FeSO_4 、 BaSO_4 等)和硫化物(Na_2S 、 FeS_2 等)为主,此外还包括少量元素硫、硫代硫酸盐等^[15-16].污泥中的有机硫含量高、成分相对复杂,占污泥总硫的 73%~99%^[15];这部分硫主要与有机质结合形成含硫官能团,根据硫原子与碳、氧原子结合的形态,可划分为以下 4 大类^[17]:(1)脂肪族硫:与硫原子直接相连的是链状或环状(非苯环)烃类结构中的碳原子,且硫原子上不以双键形式结合氧,如硫醇、硫醚、二硫化物;(2)芳香族硫:与硫原子直接相连的为芳香环上的碳原子,且硫原子上不以双键形式结合氧,如苯硫醚、苯硫醇等;(3)亚砷类:含有亚硫酰基($>\text{S}=\text{O}$)官能团的硫化物,可由硫醚氧化而来;(4)砷类:含有磺酰基($-\text{SO}_2-$)官能团的化合物,一般较为稳定,可由其他有机硫化物氧化得到^[18].

1.2 污泥中硫的迁移转化

由于硫具有较宽的氧化还原价态范围(-2~+6)和多相性质(液态、固态、气态),其在厌氧条件下的迁移转化途径十分复杂^[19].目前,已有不少学者探究了污泥厌氧消化过程中硫化物的转化与分布. Yang 等^[20]描述了污泥中有机硫异化与硫酸盐还原过程,并评价了物理、化学和生物控制方法对 H_2S

的抑制效果;Higgins 等^[4]提出了厌氧消化污泥释放的关键气味化合物——VSCs 的产生和降解机制.在污泥厌氧消化过程中,有机硫和无机硫同时进行着固-液-气三相的物理、化学、生物转化^[21].

1.2.1 硫酸盐还原 硫酸盐还原是污泥厌氧消化过程中硫转化的重要途径之一,参与硫酸盐还原的关键微生物为硫酸盐还原菌(SRB)^[20].SRB 的代谢与厌氧消化过程关系密切,可以简单分为 3 个阶段:分解代谢阶段、电子传递阶段和氧化阶段.第一阶段,在厌氧条件下进行有机碳源的降解,同时通过基质水平磷酸化产生少量 ATP;第二阶段利用一阶段释放的高能电子通过 SRB 中特有的电子传递链(如黄素蛋白、细胞色素 C 等)逐级传递,产生大量 ATP;最后,电子被传递给氧化态的硫,即 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} ,SRB 消耗 ATP 获得能量,经四步将硫酸盐还原为硫化物:硫酸盐转运、硫酸盐活化、腺嘌呤磷酸硫酸盐还原和亚硫酸盐还原,代谢过程如图 1 所示^[22-24].

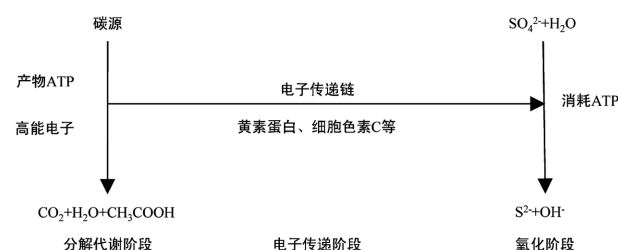
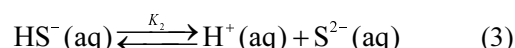
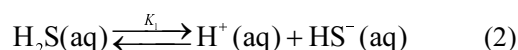
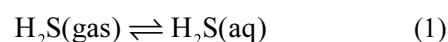


图 1 SRB 的代谢过程^[24]

Fig.1 The metabolic process of SRB

硫酸盐还原形成的 H_2S 与污泥液相中初始存在的 S^{2-} 在所处的 pH 值-温度条件下遵循硫化氢的解离和溶解平衡规律,在液/气相中重新进行分布^[25].溶解于液相的 H_2S 分级电离为 HS^- 、 S^{2-} ,溶解、电离平衡如下所示:



式中: K_1 、 K_2 分别是 H_2S 的一级电离常数和二级电离常数。 H_2S 在溶液中的解离程度取决于反应器的 pH 值,当 pH 值降低时, H_2S 的电离平衡向生成溶解性 H_2S 的方向移动,溶解性 H_2S 增量中的一部分转化为 H_2S 气体随沼气逸出^[26].

1.2.2 含硫氨基酸的形成与降解 异化作用对污

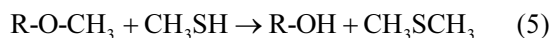
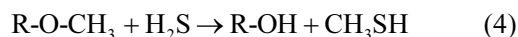
泥厌氧消化过程中的硫转化影响显著,这意味着复杂的有机硫化物被降解为无机硫化物^[27].含硫氨基酸是污泥中有机硫的主要来源,尤其是半胱氨酸和蛋氨酸^[28].氨基酸是蛋白质的单体,由蛋白质分解产生.研究表明,从活性污泥和消化污泥中提取的蛋白质中,均含有半胱氨酸和蛋氨酸^[29-30].

厌氧条件下,半胱氨酸和蛋氨酸的降解会产生硫化氢和甲硫醇.首先,蛋白质在厌氧微生物分泌的蛋白酶作用下,被分解为肽,肽酶再进一步将肽分解形成含硫氨基酸^[31].随后,蛋氨酸脱氨基、脱甲基为 α -酮丁酸、氨和甲硫醇,其降解过程由常见的 L-蛋氨酸 γ -裂解酶催化^[32].发酵细菌 *Thermovirga lienii* 参与了半胱氨酸的降解过程,它可以发酵有机酸和一些氨基酸(精氨酸、丙氨酸、谷氨酸、亮氨酸、半胱氨酸),并将半胱氨酸和元素硫还原为 H_2S ^[33].

1.2.3 挥发性有机硫化物的形成与转化 研究发现,沼气中的含硫成分除了 H_2S 外,还存在毒性更高、嗅觉阈值更低的 VSCs.

含硫氨基酸降解产生的 MT 和 H_2S 经微生物作用,继续转化为其他 VSCs. Higgins 等^[34]基于口腔细菌研究和淡水沉积物中硫循环的相关研究中对 VSCs 产生的机理探讨,梳理了厌氧消化过程 VSCs 形成的 3 个重要机制:①含硫氨基酸生物降解产生 H_2S 和 MT;② H_2S 和 MT 经甲基化分别形成 MT 和 DMS;③以及 MT 氧化形成 DMDS.

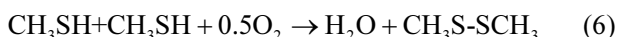
(1)MT 和 DMS 的形成:VSCs 形成的关键机制—— H_2S 和 MT 的甲基化,最初是在淡水沉积物和土壤中发现,其中厌氧细菌利用甲氧基芳香化合物提供的甲基将 H_2S 、MT 转化为 MT、DMS^[35].后续研究也证明,DMS 是 MT 甲基化的产物,厌氧条件下,DMS 主要来源于含硫氨基酸的降解^[36-37]. Higgins 等^[34]向消化反应器中投加蛋氨酸、半胱氨酸、丁香酸(一种甲基供体),研究结果表明 H_2S 、MT 的甲基化同样可以发生在污泥厌氧消化过程中.反应可写为:



式中:R 指母体化合物,一般是芳香族化合物.研究表明,生物污泥中含有大量的腐殖酸类物质,这也许是污泥厌氧消化中 H_2S 、MT 甲基化的供体来源^[38].

(2)DMDS 的形成:DMDS 似乎并非通过微生物

介导的途径形成.先前人们普遍认为 DMDS 直接由生物作用形成,但 Persson 等^[39]研究发现,当产甲硫醇的细菌在厌氧条件下生长时,并未生成 DMDS.他们认为,之前研究中检测到的 DMDS 可能是 MT 氧化的结果.Chin 等^[40]也表明,由 MT 经非生物作用形成 DMDS 的过程并非在厌氧条件下发生,而是在有氧气的条件下进行的,该反应可以写成:



(3)VSCs 的转化:Forbes 等^[41]在污泥储存期间发现,VSCs 产生之后会再次被消耗.Lomans 等^[42]也观察到同样的现象,并指出消化系统中可能存在一种 VSCs 的降解与转化机制.进一步研究发现,产甲烷菌可以利用 MT、DMS、DMDS 等 VSCs,将其降解(脱甲基化)为 H_2S ;除产甲烷菌外,DMS 和 MT 的厌氧降解还与硫酸盐还原菌和反硝化细菌有关^[43-44].当产甲烷菌浓度较高时主导 DMS 降解,将 DMS 还原为甲烷和 MT,后者歧化为甲烷、二氧化碳和 H_2S ,在歧化过程中释放的过量还原当量用于 DMS 的初始还原(反应式(7))^[45].



VSCs 的降解机制对于维持厌氧消化器中低水平的 VSCs 非常重要,通过该机制产生的 H_2S 可通过与污泥中的金属结合,达到除臭的目的.图 2 总结了 VSCs 的形成与转化路径^[4].

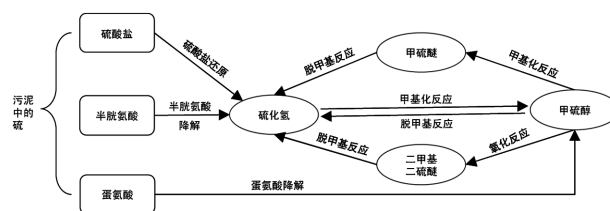


图2 污泥厌氧消化过程中 VSCs 产生和降解的途径^[4]

Fig.2 The pathways of VSCs generation and degradation during anaerobic digestion of sludge

方框内为形成 VSCs 的主要底物,椭圆形文本框内为沼气中的主要 VSCs

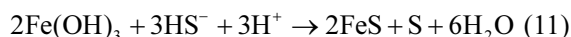
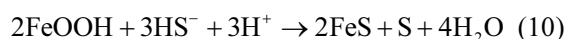
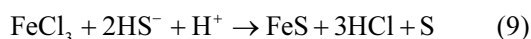
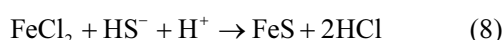
2 铁及其化合物控制挥发性硫化物的机理

研究发现,投加铁或铁化合物对去除厌氧消化中的 VSCs 具有积极作用.铁是一种廉价、无毒的活性金属,可以通过与硫化物结合形成沉淀的方式控制 VSCs 的排放,目前常用于除硫的含铁物质包括铁盐(如 $FeCl_3$ 、 $FeCl_2$)、铁氧化合物(Fe_2O_3 、 Fe_3O_4)、

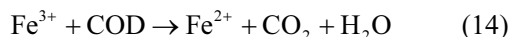
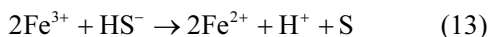
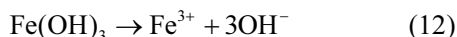
零价铁(ZVI)等.表 1 总结了现有研究中不同形态的铁对 VSCs 的去除效果.

2.1 铁盐/亚铁盐除硫机理

铁盐与亚铁盐因具有较高的除硫效率和低毒性等优点,被广泛用于沼气厂控制恶臭气体——VSCs 的排放.Park 等^[46]表明 FeCl_3 可以减少 H_2S 和 VOSCs 的产生,有效控制恶臭气味的排放. Nägele 等^[47]比较了不同铁化合物的脱硫效率,其中 FeCl_2 除硫效率最高, FeCl_3 的除硫效率略低于 FeCl_2 ,而 FeOOH 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 FeSO_4 的除硫效果较差.这些铁化合物在厌氧消化系统中与硫化物发生如下反应:



铁盐与亚铁盐控制 VSCs 释放的主要原因在于 Fe^{2+} 可与硫化物(H_2S 、 HS^- 、 S^{2-})结合形成硫化亚铁(FeS)沉淀.进入消化系统的铁盐先发生水解反应,产生一系列具有较高正电场的含羟基聚合离子和简单离子,分级水解后形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ^[48];在厌氧环境下, Fe^{3+} 经化学还原、生物还原作用转化为 Fe^{2+} ,同时将硫离子氧化为硫单质.在污泥厌氧消化过程中,pH 值基本维持在 6.5~8.0 的范围内^[49];根据硫化物在不同 pH 值下的分布规律,此时硫化物大多以 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 和 HS^- 的形式存在,易与亚铁盐电离产生的 Fe^{2+} 以及铁盐还原形成的 Fe^{2+} 结合形成沉淀^[50].这一过程消除了游离硫,硫化物从气、液相中转移至固相,从而减少了 VSCs 排放^[51].铁盐与硫化物发生的主要反应如下^[52]:



Fe^{3+} 在反应器中还可结合蛋白质、硫醇等物质,降低其生物可利用度,以减少沼气中恶臭气体的排放.硫醇可以通过巯基官能团($-\text{SH}$)与金属盐(如铁盐)结合生成不溶于水的硫醇盐,降低甲硫醇的释放^[53];许多情况下铁均可与氨基酸和蛋白质形成金属或羟基金属络合物,阻碍蛋白质降解,抑制 VSCs 的形成^[54].Higgins 等^[55]发现添加 FeCl_3 可以有效降低 MT 和 DMS 的峰值浓度,延迟达到峰值的时间,

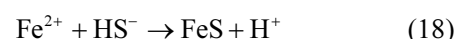
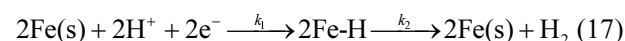
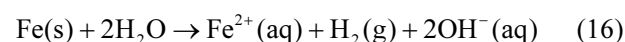
这是由于 FeCl_3 能够螯合蛋白质,降低其生物可利用度,以此减少 H_2S 或其他 VSCs 的产生.Luo 等^[51]也证实,铁基混凝剂可以结合脱水生物固体中的生物可利用蛋白,减少 VOSCs 前体物的聚集.

此外,铁盐对消化系统中的 SRB 具有抑制作用,阻止硫酸盐的生物转化,达到从源头上脱硫的目的.Zhang 等^[56]采集了厌氧消化污泥样品进行高通量测序,发现投加 FeCl_3 的污泥中 SRB 序列数相比对照组降低了 67.4%; FeCl_3 表现出对 SRB 的强烈抑制,这与系统中硫化氢浓度降低的变化趋势一致.张玲等^[49]也观察到同样现象,并推断 FeCl_3 对 SRB 的抑制是沼气中 VSCs 含量降低的重要原因之一:投加 FeCl_3 后形成的硫化物沉淀会覆盖 SRB 细胞表面,影响其生长所需营养和代谢产物的运输,进而阻碍 SRB 细胞生长增殖;同时由于细胞表面被 FeS 沉淀覆盖,SRB 细胞膜通透性变差,活性受到抑制,最终导致死亡.

因此,铁盐可以通过化学和生物的方法,有效抑制硫化物的产生及其向 H_2S 、VOSCs 转化.尽管使用铁盐控制 VSCs 排放技术上可行且有效,但实际应用过程中要实现高效的除硫效率,需要持续地为消化池供应铁盐,增加了运营成本,限制了铁盐除硫技术大规模应用的经济可行性.

2.2 废铁屑除硫机理

为克服铁盐除硫方法的局限性,已经开发了几种新型原位脱硫剂用于低成本、高效率的沼气脱硫.废铁屑是钢铁生产工艺中产生的主要废弃物之一,为减轻环境污染并实现废物最大化利用,有学者研究了废铁屑用于厌氧消化控制 H_2S 排放的效果^[57].废铁屑的主要成分为 ZVI(含量>99.50%),进入厌氧消化系统后会发生各种形态变化,这些反应影响着污泥消化性能和 H_2S 的去除效果^[72].厌氧环境下,ZVI 在溶液中发生复杂的析氢反应:水分子接受铁提供的电子,生成氢原子吸附在铁的表面,两个氢原子再进一步结合生成氢气,同时 Fe^0 被氧化为 Fe^{2+} ^[78].废铁屑的加入增加了消化液的 pH 值,根据 H_2S 的解离平衡,pH 值上升,平衡向产生 HS^- 和 S^{2-} 的方向移动,减少了气相中 H_2S ,同时有利于硫化物与亚铁离子结合,形成沉淀去除 H_2S .



研究表明,活性污泥中存在 *Aspergillus spp.*、*Clostridium sporogenes*、*Alteromonas putrefaciens* 等可以形成 DMS、DMDS 的菌属,抑制这些微生物的活性是减少 DMS、DMDS 产生的关键^[79].舒中亚等^[80]发现 ZVI 的添加抑制了这类微生物的活性:

(1)ZVI 与微生物细胞吸附紧密,其氧化形成的针状产物与细菌发生物理接触,造成穿刺伤害;(2)ZVI 具有强还原作用,改变了微生物细胞膜上的氧化还原电位状态,影响细胞信号传导、基因转录等正常生命活动,造成细胞死亡.

表 1 铁及其化合物控制厌氧消化中挥发性硫化物的研究

Table 1 Studies on the control of volatile sulfur compounds by iron and iron compounds during the anaerobic digestion

铁种类	底物	反应器类型	铁剂量	去除效果	参考文献
FeCl ₃	活性污泥	SBR	维持总铁浓度为 7.40mg Fe/g TS	沼气中的 VOSCs 去除率达 87%	[58]
	活性污泥	CSTR	24~50mg FeCl ₃ /L	沼气中 H ₂ S 浓度从初始 7800~8070 μg/L 降低至 4000~4300 μg/L	[59]
	硫酸盐工业废水	UASB	20~30mg Fe/L	反应器中的硫化物含量降低了 99%	[60]
	活性污泥	Batch	10mg FeCl ₃ /g TS	H ₂ S 含量降低了 46%	[61]
	初沉污泥+活性污泥	CSTR	4500mg FeCl ₃ /kg TS	沼气中的 VSCs 去除率为 93%	[62]
	脱水污泥	CSTR	125g Fe ³⁺ /kg 干固体	MM、DMS 产量分别减少了 92%、99%	[63]
FeCl ₂	活性污泥	Batch	1.5mg FeCl ₂ /mg S ²⁻	溶解性硫化物和 H ₂ S 分别减少了 66%和 46%,甲硫醇含量降低了 14%	[64]
	乳清蛋白	CSTR	247~370 mg Fe/L	H ₂ S 去除率为 68.0%~88.2%	[65]
	石莼浆液+奶酪乳清	CSTR	112~224 mg Fe/L	H ₂ S 去除率为 97.8%~100%	[66]
FeSO ₄	初沉污泥+活性污泥	CSTR	1.84mg Fe/mg P	H ₂ S 浓度从(1161 ± 428) × 10 ⁻⁶ 显著降至(0.41 ± 0.13) × 10 ⁻⁶	[67]
nZVI	活性污泥	Batch	0.10wt% nZVI	H ₂ S 产量减少 98%	[68]
	活性污泥	Batch	0.20wt% nZVI	加入 nZVI 的实验组 H ₂ S 浓度为 0.5mg/m ³ ,对照组为 300mg/m ³	[69]
	牛粪	Batch	30mg/L nZVI	H ₂ S 产量降低了 93%	[70]
铁屑	活性污泥	UASB	300g 铁屑加至 9.4L 反应器中	实验组 H ₂ S 浓度为 70mg S/L,远低于对照组 (150mg S/L)	[71]
	屠宰场剩余污泥	Batch	0.2g Fe/g VSS	消化液中硫化物的浓度减少了 93.61%;H ₂ S 累积产量减少了 62%	[72]
Fe ₃ O ₄	牛粪	Batch	500mg Fe ₃ O ₄ /L	H ₂ S 含量降低了 53.89%	[73]
	活性污泥	Batch	20g/L 褐铁矿 ⁺	对照组中 H ₂ S 的浓度约为 3100 × 10 ⁻⁶ ,加入褐铁矿后 H ₂ S 浓度低于 100 × 10 ⁻⁶	[74]
	硫酸盐废水	Batch	16.67g/L 赤铁矿 ⁺	有效去除 H ₂ S,反应器中固体硫含量占总硫含量的 96.9%	[75]
	活性污泥	Batch	0.25% 水合氧化铁	生物气中的平均 H ₂ S 浓度从 219.9mg/m ³ 下降到 1.06mg/m ³	[76]
	活性污泥	Batch	20g/L 磁铁矿 ⁺	H ₂ S 浓度从 4500 × 10 ⁻⁶ 降低至 1500 × 10 ⁻⁶	[74]
Fe ₃ O ₄	石莼浆液+奶酪乳清	Batch	0~20mmol Fe	沼气中的 H ₂ S 浓度降低至 100 × 10 ⁻⁶ 以下	[66]
	初沉污泥+活性污泥	Batch	100mg/L Fe ₃ O ₄	H ₂ S 产量降低了 52.57%	[77]

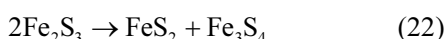
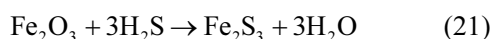
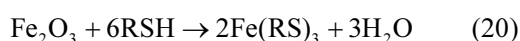
废铁屑是一种有前景的新型原位脱硫剂,可以解决铁盐在原位脱硫过程中存在的使用量大、成本高等问题.然而,目前关于废铁屑除硫效果的研究主要围绕着 H₂S 展开,很少有文献探讨废铁屑对消化过程中 VOSCs 形成的影响及其控制.此外,较大粒径的 ZVI(如废铁屑、铁粉)可能会刺激 SRB 的活性:(1)ZVI 被氧化为 Fe²⁺并释放 H₂,为 SRB 代谢过程提供电子用于硫酸盐还原^[81];(2) ZVI 通过调节 pH 值和释放 Fe²⁺与 H₂S 结合,消除其对 SRB 的抑制^[82].

废铁屑在消化过程中利用率不高,进入系统的 ZVI 仅部分溶解转化为羟基氧化铁(FeOOH),大多数仍以 Fe⁰ 的形式存在,这意味着需要更多的铁投加量才能达到理想的硫去除效率^[83].ZVI 的粒径和剂量均会对沼气中 VSCs 的浓度产生直接影响.因此,未来需要进一步研究探讨废铁屑对沼气中 VSCs 的控制效果和硫代谢过程的影响,以及提高铁屑利用率并降低其用量的有效途径.

2.3 铁氧化物除硫机理

研究废铁屑除硫的同时,天然铁矿石也进入了人们的视野.天然铁矿石价格低廉、可广泛获得,且种类繁多,包括磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿等.铁矿石中含有大量铁氧化合物,赤铁矿和褐铁矿主要成分为氧化铁(Fe_2O_3),磁铁矿则以四氧化三铁(Fe_3O_4)为主,具有强磁性,氧化后可转变为赤铁矿或褐铁矿.这些铁氧化物可作为脱硫剂,应用于厌氧消化过程抑制 VSCs 的释放.

Fe_2O_3 具有优秀的热力学性能、较高的硫容和反应活性,因此脱硫效率较高.Zhou 等^[74]探讨了赤铁矿、褐铁矿、磁铁矿、锰矿、火山石五种矿石在厌氧消化反应器中的脱硫效果,结果表明,褐铁矿与赤铁矿对 H_2S 的去除效果最佳.Gao 等^[84]发现在消化过程中添加 Fe_2O_3 ,DMS 和 DMDS 的排放量分别减少了 69.3%和 50.2%.赤铁矿、褐铁矿等活性铁矿可以通过吸附、氧化和沉淀等多重作用实现 VSCs 的高效去除:(1)铁矿中的 Fe (III)释放至液相,一部分直接将硫化物氧化为单质硫,另一部分经化学或生物还原为 Fe (II),再与硫化物结合形成沉淀;(2)铁矿中的水合氧化铁是 VSCs 的有效吸附剂,如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等, H_2S 与硫醇在水合氧化铁表面被吸附的反应如式(19)(20)所示^[85-86];(3) Fe_2O_3 通过表面反应位点与 H_2S 结合生成 Fe_2S_3 ,进一步生成酸不溶性的黄铁矿和 Fe_3S_4 ,如反应式(21)、(22)所示^[87].



Fe_2O_3 还可以通过抑制硫酸盐还原和 SRB 活性以控制 VSCs 形成.黄绍福等^[75]发现,赤铁矿的加入使得更多的 Fe^{3+} 释放至溶液中. Fe^{3+} 作为电子受体与硫酸盐竞争电子,影响了厌氧体系中电子的再分配过程;同时 Fe^{3+} 浓度升高导致亚硫酸盐还原酶活性受到抑制,阻碍硫酸盐还原过程,有助于降低溶液中硫化物含量^[88].Gao 等^[84]认为,DMS 主要由 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 的还原贡献,较低的 DMS 排放与 Fe_2O_3 对 SRB 活性的抑制作用有关,通过限制 H_2S 的产生以减少 DMS 的甲基化形成;DMDS 的排放减少可能是由于 Fe_2O_3 投加释放的 Fe^{3+} 与 H_2S 相互作用,限制其逐步甲基化的结果($\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{MM} \rightarrow \text{DMS} \rightarrow \text{DMDS}$).

磁铁矿(Fe_3O_4)是一种导电的铁氧化物,因其导

电性能良好、能促进厌氧消化过程中的互营细菌和产甲烷古菌之间的直接种间电子转移(DIET),提升污染物高效降解和产甲烷性能而逐渐受到关注^[89].与铁盐、氧化铁等原位硫化物去除技术相比,使用磁铁矿颗粒可以触发一系列去除硫化物的非生物和生物反应^[90]:(1)溶解态硫化物被磁铁矿表面的 Fe^{3+} 化学氧化为硫单质(S^0),释放出的 Fe^{2+} 与硫化物反应形成 FeS 沉淀.Yang 等^[91]在 x 射线光电子能谱分析中发现 S^0 相关信号可以在磁铁矿中检测到,证实了硫化物氧化为单质硫耦合 Fe(III)还原的可能性.(2)硫化物的去除增强了铁的生物还原过程,铁还原微生物与 SRB 竞争乙酸盐等常见底物进一步抑制硫化物的产生^[92].(3)金属氧化物是去除 DMS、DMDS 的常用吸附剂,其中, Fe_3O_4 可以有效吸附 VSCs 实现沼气脱硫^[93].(4)含硫氨基酸的降解是 MM、DMS、DMDS 形成主要途径之一,Zuo 等^[94]发现,添加 Fe_3O_4 后使得实验组内氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)浓度急剧上升,最高达到 1621mg/L;氨氮浓度过高(>500mg/L)将直接抑制半胱氨酸裂解酶和甲硫氨酸裂解酶的活性,从而影响 VSCs 的转化^[95].

然而,Jung 等^[66]认为磁铁矿对硫化物的去除主要与磁铁矿的导电性质有关,而与其溶解产生的铁离子关系不大.该研究将磁铁矿添加至有机固废厌氧消化池中,期间并未观察到磁铁矿的显著溶解或化学转化,但沼气中 H_2S 含量却显著下降,从 7000×10^{-6} 降至 100×10^{-6} 以下,并形成了胞外 S^0 .针对此结果,研究提出了一种新型电协同策略,即厌氧硫化物氧化细菌(ASOBs)与电营养型产甲烷菌之间通过 DIET 耦合 H_2S 氧化反应与 CO_2 还原反应;其中, Fe_3O_4 主要作为电子通道促进微生物间的 DIET,辅助 ASOBs 将硫化物氧化为 S^0 ,减少了沼气中 H_2S 的释放.

铁矿石用于原位脱硫是一项极具潜力的 VSCs 控制技术.铁氧化物在消化过程中可发挥吸附、氧化等多重作用,也可通过 DIET 在微生物之间建立电连接耦合化学反应和生物反应,实现硫化物的高效去除.此外,回收再利用磁铁矿和 S^0 的可能性,使铁矿石除硫技术在经济和环境方面更具吸引力.

3 总结与展望

厌氧消化过程中,铁盐通过氧化、沉淀硫化物,

结合蛋白质、硫醇以及降低 SRB 活性等方法抑制硫的生物转化,实现控制 VSCs 排放的目的.尽管铁盐除硫在技术上可行、有效,但实际应用中需持续供应大量的铁盐以维持较高的硫去除效率.相比之下,利用废铁屑、铁矿石抑制 VSCs 的产生更具经济效益和大规模应用的潜力.但目前有关废铁屑、铁矿石除硫技术的研究仍存在一些局限性,今后的研究工作可从以下几个方面着重展开:

(1)废铁屑用于控制 VSCs 的主要问题在于零价铁利用率低,因此还需进一步探索提高铁屑利用率和降低其用量的有效途径;(2)磁铁矿通过刺激直接种间电子转移可以减少 H_2S 的排放,但目前有关电子互营氧化还原反应对硫代谢途径影响的研究仅处于起步阶段,影响机制仍未明晰,需要深入探究;(3)废铁屑和铁矿石用于 VSCs 控制的技术和经济可行性尚未得到验证,现有的研究仅处于实验室水平,未来需要更多的研究评估其在实际消化过程中除硫的适用性,以满足提升沼气质量的需求.

参考文献:

- [1] Luo J, Zhang Q, Zhao J, et al. Potential influences of exogenous pollutants occurred in waste activated sludge on anaerobic digestion: A review [J]. *J Hazard Mater*, 2020,383:121176.
- [2] Rulkens W. Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: Overview and assessment of the various options [J]. *Energy and Fuels*, 2008,22(1):9–15.
- [3] Yang G, Zhang G, Wang H. Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China [J]. *Water Research*, 2015,78:60–73.
- [4] Higgins M J, Chen Y-C, Yarosz D P, et al. Cycling of Volatile Organic Sulfur Compounds in Anaerobically Digested Biosolids and its Implications for Odors [J]. *Water Environment Research*, 2006,78(3): 243–252.
- [5] 东 东,赵 珊,郭学彬,等.典型污泥高级厌氧消化工艺中恶臭物质的分布特征 [J]. *中国给水排水*, 2021,37(21):7–12.
Dong D, Zhao S, Guo X B, et al. Distribution characteristics of odorants in typical sludge advanced anaerobic digestion process [J]. *China Water & Wastewater*, 2021,37(21):7–12.
- [6] Higgins M, Murthy S, Toffey W, et al. Factors affecting odor production in Philadelphia Water Department Biosolids [J]. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2002,2002:299–321.
- [7] 孙茗歆,张洪海,马乾耀,等.春季东海挥发性有机硫化物(VSCs)分布的研究 [J]. *中国环境科学*, 2018,38(4):1490–1498.
Sun M X, Zhang H H, Ma Q Y, et al. Distribution of volatile sulfur compounds in the East China Sea during spring [J]. *China Environmental Science*, 2018,38(4):1490–1498.
- [8] Rasi S, Veijanen A, Rintala J. Trace compounds of biogas from different biogas production plants [J]. *Energy*, 2007,32(8):1375–1380.
- [9] Chen J L, Ortiz R, Steele T W J, et al. Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review [J]. *Biotechnology Advances*, 2014,32(8):1523–1534.
- [10] 陈 洁,王彩霞,王 倩,等.废铁屑缓解硫化物抑制厌氧氨氧化脱氮性能的研究 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(4):1636–1645.
Chen J, Wang C X, Wang Q, et al. Performance of iron scrap to alleviate the inhibition of sulfides on denitrification by anaerobic ammonium oxidation [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(4):1636–1645.
- [11] Vu H P, Nguyen L N, Wang Q, et al. Hydrogen sulphide management in anaerobic digestion: A critical review on input control, process regulation, and post-treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 346:126634.
- [12] Du W, Parker W. Characterization of Sulfur in Raw and Anaerobically Digested Municipal Wastewater Treatment Sludges [J]. *Water Environment Research*, 2013,85(2):124–132.
- [13] 陈思思,董 滨,徐祖信.矿山生态修复及市政污泥稳定化产物应用潜力 [J]. *中国环境科学*, 2022,42(12):5734–5747.
Chen S S, Dong B, Xu Z X. Mine land ecological restoration and application potential of sewage sludge stabilization products [J]. *China Environmental Science*, 2022,42(12):5734–5747.
- [14] Ros A, Lillo-Ródenas M A, Canals-Batlle C, et al. A New Generation of Sludge-Based Adsorbents for H_2S Abatement at Room Temperature [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007,41(12):4375–4381.
- [15] Sommers L, Tabatabai M, Nelson D. Forms of sulfur in sewage sludge [R]. *Journal of Environmental Quality*, 1977,6:42–46.
- [16] Gostelow P, Parsons S A, Stuetz R M. Odour measurements for sewage treatment works [J]. *Water Research*, 2001,35(3):579–597.
- [17] Yan J, Yang J, Liu Z. SH Radical: The Key Intermediate in Sulfur Transformation during Thermal Processing of Coal [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005,39(13):5043–5051.
- [18] 成 珊.污泥热干化过程中有机硫、氮转化特性及释放规律研究 [J]. 武汉:华中科技大学, 2018.
Cheng S. Organic sulfur / nitrogen transformation and release characteristics during thermal drying process of sewage sludge [J]. Wuhan:Huazhong University of Science & Technology, 2018.
- [19] Hao T-w, Xiang P-y, Mackey H R, et al. A review of biological sulfate conversions in wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2014,65:1–21.
- [20] Yang G, Zhang G, Zhuan R, et al. Transformations, inhibition and inhibition control methods of sulfur in sludge anaerobic digestion: a review [J]. *Current Organic Chemistry*, 2016,20(26):2780–2789.
- [21] 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):129–133,148.
Duan N N. Main approaches and influencing factors of sulfur in sludge anaerobic digestion system [J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(12):129–133,148.
- [22] Lei X, Wang Z, Wang K. A wideband low power low phase noise dual-modulus prescaler [J]. *Journal of Semiconductors*, 2011,32(2): 025011.
- [23] Lopes S I C, Lens P N L. 6.32 – Anaerobic Treatment of Organic

- Sulfate-Rich Wastewaters [M]. Comprehensive Biotechnology (Second Edition), 2011,6:399-418.
- [24] Koschorreck M. Microbial sulphate reduction at a low pH [J]. FEMS Microbiol Ecol, 2008,64(3):329-342.
- [25] Zhang L, De Schryver P, De Gussem B, et al. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review [J]. Water Research, 2008,42(1):1-12.
- [26] 赵剑强,未浚黄.厌氧消化中 COD、 SO_4^{2-} 、 S^{2-} 及 Fe^{2+} 之间的相互作用 [J]. 化工给排水设计, 1992,3:25-28.
- Zhao J Q, Wei J H. Interactions between COD, SO_4^{2-} , S^{2-} and Fe^{2+} in anaerobic digestion [J]. Industrial Water & Wastewater, 1992,3:25-28.
- [27] Guang Y, Guangming Z, Run Z, et al. Transformations, Inhibition and Inhibition Control Methods of Sulfur in Sludge Anaerobic Digestion: A Review [J]. Current Organic Chemistry, 2016,20(26):2780-2789.
- [28] Higgins M J, Chen Y C, Yarosz D P, et al. Cycling of volatile organic sulfur compounds in anaerobically digested biosolids and its implications for odors [J]. Water Environment Research, 2006,78(3): 243-252.
- [29] Dignac M F, Urbain V, Rybacki D, et al. Chemical description of extracellular polymers: Implication on activated sludge floc structure [J]. Water Science and Technology, 1998,38(8):45-53.
- [30] Higgins M J, Novak J T. Characterization of Exocellular Protein and Its Role in Bioflocculation [J]. Journal of Environmental Engineering, 1997,123(5):479-485.
- [31] Higgins M J, Yarosz D P, Chen Y-C, et al. Mechanisms of volatile sulfur compound and odor production in digested biosolids [J]. Proceedings of the Water Environment Federation, 2003,2003(1):993-1006.
- [32] Lomans B P, van der Drift C, Pol A, et al. Microbial cycling of volatile organic sulfur compounds [J]. Cellular and Molecular Life Sciences CMLS, 2002,59(4):575-588.
- [33] Amin F R, Khalid H, El-Mashad H M, et al. Functions of bacteria and archaea participating in the bioconversion of organic waste for methane production [J]. Science of The Total Environment, 2021, 763:143007.
- [34] Higgins M J, Chen Y C, Yarosz D P, et al. Cycling of volatile organic sulfur compounds in anaerobically digested biosolids and its implications for odors [J]. Water Environ Res, 2006,78(3):243-252.
- [35] Chen Y, Higgins M J, Maas N A, et al. Roles of methanogens on volatile organic sulfur compound production in anaerobically digested wastewater biosolids [J]. Water Sci Technol, 2005,52(1/2):67-72.
- [36] 赵茹涵,杨 庆,彭赵旭,等.污水处理厂挥发性硫化物释放特征与风险评价 [J]. 中国环境科学, 2021,41(12):5570-5577.
- Zhao R H, Yang Q, Peng Z X, et al. Release characteristics and risk evaluation of VSCs in municipal wastewater treatment plants [J]. China Environmental Science, 2021,41(12):5570-5577.
- [37] Cheng X, Wodarczyk M, Lendzinski R, et al. Control of DMSO in wastewater to prevent DMS nuisance odors [J]. Water research, 2009, 43(12):2989-2998.
- [38] 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.
- [39] Persson S, Edlund M B, Claesson R, et al. The formation of hydrogen sulfide and methyl mercaptan by oral bacteria [J]. Oral microbiology and immunology, 1990,5(4):195-201.
- [40] Chin H-W, Lindsay R C. Ascorbate and transition-metal mediation of methanethiol oxidation to dimethyl disulfide and dimethyl trisulfide [J]. Food Chemistry, 1994,49(4):387-392.
- [41] Forbes R H, Adams G, Witherspoon J, et al. Impacts of in-plant operational parameters on biosolids odor quality: preliminary results of WERF phase 2study; proceedings of the Residuals and Biosolids Conference 2003, F, 2003 [C]. Water Environment Federation.
- [42] Lomans B P, Op den Camp H J, Pol A, et al. Anaerobic versus aerobic degradation of dimethyl sulfide and methanethiol in anoxic freshwater sediments [J]. Applied and environmental microbiology, 1999,65(2): 438-443.
- [43] Visscher P T, Taylor B F. A new mechanism for the aerobic catabolism of dimethyl sulfide [J]. Applied and environmental microbiology, 1993,59(11):3784-3789.
- [44] Lomans Bart P, Op den Camp Huub J M, Pol A, et al. Role of Methanogens and Other Bacteria in Degradation of Dimethyl Sulfide and Methanethiol in Anoxic Freshwater Sediments [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1999,65(5):2116-2121.
- [45] Kiene R P, Oremland R S, Catena A, et al. Metabolism of reduced methylated sulfur compounds in anaerobic sediments and by a pure culture of an estuarine methanogen [J]. Applied and environmental microbiology, 1986,52(5):1037-1045.
- [46] Park C M, Novak J T. The effect of direct addition of iron(III) on anaerobic digestion efficiency and odor causing compounds [J]. Water Science and Technology, 2013,68(11):2391-2396.
- [47] Nägele H J, Steinbrenner J, Hermanns G, et al. Innovative additives for chemical desulphurisation in biogas processes: A comparative study on iron compound products [J]. Biochemical Engineering Journal, 2017, 121:181-187.
- [48] 王素春.利用 Fe(III)抑制污泥厌氧消化中硫化氢形成的研究 [J]. 西安:西安建筑科技大学, 2013.
- Wang S C. Inhibiting the formation of H_2S in primary sludge digestion using wastes containing Fe(III) [J]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2013.
- [49] 张 玲,郑西来,余宗莲,等. FeCl_3 及 AlCl_3 对中温厌氧消化系统产生 H_2S 的抑制作用 [J]. 环境工程学报, 2015,9(12):5907-5914.
- Zhang L, Zheng X L, She Z L, et al. Inhibition effect of FeCl_3 and AlCl_3 on H_2S from sludge mesotherm anaerobic digestion system [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015,9(12):5907-5914.
- [50] Lens P, Visser A, Janssen A, et al. Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters [J]. Critical reviews in environmental science and technology, 1998,28(1):41-88.
- [51] Luo H, Sun Y, Taylor M, et al. Impacts of aluminum- and iron-based coagulants on municipal sludge anaerobic digestibility, dewaterability, and odor emission [J]. Water Environment Research, 2022,94(1): e1684.
- [52] 代 璐.高含固污泥厌氧消化特性及硫控制技术的研究 [J]. 西安:西安建筑科技大学, 2016.
- Dai L. The characteristics and the sulfur control technology of the high solid sludge anaerobic digestion in WWTP [J]. Xi'an: Xi'an

- University of Architecture and Technology, 2016.
- [53] Golovnya R, Arsenyev Y N, Svetlova N. Use of heavy metal salts in the analysis of organic sulphur compounds [J]. *Journal of Chromatography A*, 1972,69(1):79–86.
- [54] Farkas E, Sovago I. Metal complexes of amino acids and peptides [J]. *Amino Acids Peptides and Proteins*, 2002,33:295–364.
- [55] Higgins M, Murthy S, Yarosz D, et al. Effect of Chemical addition on Production of Volatile Sulfur Compounds and Odor from Anaerobically Digested Biosolids [J]. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2002,2002:454–467.
- [56] Zhang J, Zhang Y, Quan X, et al. Bioaugmentation and functional partitioning in a zero valent iron-anaerobic reactor for sulfate-containing wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011,174(1):159–165.
- [57] Andriamanohiarisoamanana F J, Shirai T, Yamashiro T, et al. Valorizing waste iron powder in biogas production: Hydrogen sulfide control and process performances [J]. *Journal of environmental management*, 2018,208:134–141.
- [58] Abbott T, Eskicioglu C. Effects of metal salt addition on odor and process stability during the anaerobic digestion of municipal waste sludge [J]. *Waste Management*, 2015,46:449–458.
- [59] Erdirencelebi D, Kucukhemek M. Control of hydrogen sulphide in full-scale anaerobic digesters using iron (III) chloride : performance, origin and effects [J]. *Water SA*, 2018,44(2):176–183.
- [60] Ali M, Singh Nitin K, Bhatia A, et al. Sulfide Production Control in UASB Reactor by Addition of Iron Salt [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2015,141(6):06014008.
- [61] Zhuan R, Yang G, Zhang G M, et al. Effects of Ferric Salts on Sludge Anaerobic Digestion and Desulphurization [J]. *Materials Science Forum*, 2018,913:887–892.
- [62] Akgul D, Abbott T, Eskicioglu C. Assessing iron and aluminum-based coagulants for odour and pathogen reductions in sludge digesters and enhanced digestate dewaterability [J]. *Science of The Total Environment*, 2017,598:881–888.
- [63] Higgins M, Murthy S, Yarosz D, et al. Effect of Chemical addition on Production of Volatile Sulfur Compounds and Odor from Anaerobically Digested Biosolids [J]. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2002,2002(11):454–467.
- [64] Dhar B R, Youssef E, Nakhla G, et al. Pretreatment of municipal waste activated sludge for volatile sulfur compounds control in anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2011,102(4):3776–3782.
- [65] Ayaa P, McFarland M. Effect of Magnetite on Anaerobic Digester Biogas, Hydrogen Sulfide Gas, Digester Effluent, and Related Processes [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2021,147(12):05021005.
- [66] Jung H, Baek G, Lee C. Magnetite-assisted in situ microbial oxidation of H₂S to S₀ during anaerobic digestion: A new potential for sulfide control [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,397:124982.
- [67] Parker W, Celmer-Repin D, Bicudo J, et al. Assessment of the use of mainstream iron addition for phosphorous control on H₂S content of biogas from anaerobic digestion of sludges [J]. *Water Environment Research*, 2020,92(3):338–346.
- [68] 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 and Waste Management*, 2013,15(4):461–468.
- [69] Su L, Zhen G, Zhang L, et al. The use of the core-shell structure of zero-valent iron nanoparticles (NZVI) for long-term removal of sulphide in sludge during anaerobic digestion [J]. *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, 2015,17(12):2013–2021.
- [70] Abdelwahab T A M, Mohanty M K, Sahoo P K, et al. Impact of iron nanoparticles on biogas production and effluent chemical composition from anaerobic digestion of cattle manure [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2020,12(12):5583–5595.
- [71] Liu Y, Zhang Y, Ni B-J. Zero valent iron simultaneously enhances methane production and sulfate reduction in anaerobic granular sludge reactors [J]. *Water Research*, 2015,75:292–300.
- [72] 许 东. 废铁屑促进污泥厌氧消化及原位硫化氢控制研究 [J]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- Xu D. Effect of waste scrap iron on sludge anaerobic digestion and in situ H₂S control [J]. Changsha: Hunan University, 2018.
- [73] Farghali M, Andriamanohiarisoamanana F J, Ahmed M M, et al. Prospects for biogas production and H₂S control from the anaerobic digestion of cattle manure: The influence of microscale waste iron powder and iron oxide nanoparticles [J]. *Waste Management*, 2020, 101:141–149.
- [74] Zhou Q, Jiang X, Li X, et al. The control of H₂S in biogas using iron ores as in situ desulfurizers during anaerobic digestion process [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016,100(18):8179–8189.
- [75] 黄绍福, 叶 捷, 周顺桂. 赤铁矿抑制硫酸盐废水厌氧消化产甲烷过程中硫化氢形成与机制 [J]. *环境科学*, 2019,40(4):1857–1864.
- Huang S F, Ye J, Zhou S G. Effect of hematite on the inhibition of hydrogen sulfide formation and its mechanism during anaerobic digestion and methanogenesis of sulfate wastewater [J]. *Environmental Science*, 2019,40(4):1857–1864.
- [76] 苏良湖, 张明珠, 张龙江, 等. 水合氧化铁对污泥厌氧消化过程的硫化氢控制 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(4):1349–1357.
- Su L H, Zhang M Z, Zhang L J, et al. The removal of hydrogen sulphide by ferrihydrite during anaerobic digestion of sewage sludge [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(4):1349–1357.
- [77] Gran S, Motiee H, Mehrdadi N, et al. Impact of Metal Oxide Nanoparticles (NiO, CoO and Fe₃O₄) on the Anaerobic Digestion of Sewage Sludge [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2022,13(11): 4549–4563.
- [78] Zhang J, Qu Y, Qi Q, et al. The bio-chemical cycle of iron and the function induced by ZVI addition in anaerobic digestion: A review [J]. *Water Research*, 2020,186:116405.
- [79] 杨一烽. 挥发性有机硫化物二甲基二硫醚气体治理方法的研究进展 [J]. *净水技术*, 2021,40(3):42–47,60.
- Yang Y F. Research progress of treatment methods for volatile organic sulfide dimethyl disulfide gas [J]. *Water Purification Technology*, 2021,40(3):42–47,60.
- [80] 舒中亚, 汪 杰, 黄 艺. 零价铁纳米颗粒对硫酸盐还原菌的杀灭作用研究 [J]. *环境科学*, 2011,32(10):3040–3044.
- Shu Z Y, Wang J, Huang Y. Study of inactivating sulfate reducing bacteria with zero-valent iron nanoparticles [J]. *Environmental*

- Science, 2011,32(10):3040–3044.
- [81] 孔 鑫.零价铁对生活垃圾有机质高负荷厌氧消化的调控效应研究 [J]. 北京:清华大学, 2017.
- Kong X. Effects of zero valent iron on anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste at high organic loading [J]. Beijing:Tsinghua University, 2017.
- [82] Zhang C, Lu Q, Li Y. A review on sulfur transformation during anaerobic digestion of organic solid waste: Mechanisms, influencing factors and resource recovery [J]. Science of The Total Environment, 2023,865:161193.
- [83] Kong X, Liu J, Yue X, et al. Fe⁰inhibits bio-foam generating in anaerobic digestion reactor under conditions of organic shock loading and re-startup [J]. Waste Management, 2019,92:107–114.
- [84] Gao X, Yang F, Cheng J, et al. Emission of volatile sulphur compounds during swine manure composting: Source identification, odour mitigation and assessment [J]. Waste Management, 2022,153: 129–137.
- [85] Thanakunpaisit N, Jantarachai N, Onthong U. Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas using Laterite Materials as an Adsorbent [J]. Energy Procedia, 2017,138:1134–1139.
- [86] A. de Angelis. Natural gas removal of hydrogen sulphide and mercaptans [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012,113–114: 37–42.
- [87] Davydov A, Chuang K T, Sanger A R. Mechanism of H₂S Oxidation by Ferric Oxide and Hydroxide Surfaces [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998,102(24):4745–4752.
- [88] 赵阳国,任南琪,王爱杰,等.铁元素对硫酸盐还原过程的影响及微生物群落响应 [J]. 中国环境科学, 2007,2:199–203.
- Zhao Y G, Ren N Q, Wang A J, et al. The influence of Fe elements on sulfate reduction process and the response of microbial community [J]. China Environmental Science, 2007,2:199–203.
- [89] 王梦妍,王 倩,李雅婕,等.导电材料强化厌氧处理技术研究进展 [J]. 工业水处理, 2022,7:1–24.
- Wang M Y, Wang Q, Li Y J, et al. Research progress of conductive material enhanced anaerobic treatment technology [J]. Industrial Water Treatment, 2022,7:1–24.
- [90] Sun J, Wei L, Yin R, et al. Microbial iron reduction enhances in-situ control of biogenic hydrogen sulfide by FeOOH granules in sediments of polluted urban waters [J]. Water Research, 2020,171:115453.
- [91] Li Y, Dong C, Li Y, et al. Independent of direct interspecies electron transfer: Magnetite-mediated sulphur cycle for anaerobic degradation of benzoate under low-concentration sulphate conditions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,423:127051.
- [92] Jung H, Kim D, Choi H, et al. A review of technologies for in-situ sulfide control in anaerobic digestion [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022,157:112068.
- [93] Li W, Han Z, Sun D. Preparation of sludge-based activated carbon for adsorption of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide during sludge aerobic composting [J]. Chemosphere, 2021,279:130924.
- [94] Zuo T, Qian Y, Zhang H, et al. Impact of Fe₃O₄ Nanoparticles on Methane Production from Anaerobic Digestion and Kinetic Analysis [J]. Revista de Chimie Revista de Chimie SRL, 2022,73:87–98.
- [95] Li X, Xiong N, Wang X, et al. New insight into volatile sulfur compounds conversion in anaerobic digestion of excess sludge: Influence of free ammonia nitrogen and thermal hydrolysis pretreatment [J]. Journal of Cleaner Production, 2020,277:123366.

作者简介: 焦玲洁(1999-),女,湖南邵阳人,同济大学硕士研究生,从事水污染控制与资源化利用研究.J751721079@qq.com.