



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201910091

中图分类号 X705

文献标识码 A

高诗卉, 王毅力. Fe⁰/Fe₃C@CS 激发 PMS 调理对活性污泥脱水性能的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(7): 1915-1923.

GAO Shihui, WANG Yili. Effect of conditioning with Fe⁰/Fe₃C@CS activating PMS on activated sludge dewaterability[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(7): 1915-1923.

Fe⁰/Fe₃C@CS 激发 PMS 调理对活性污泥脱水性能的影响

高诗卉, 王毅力*

北京林业大学环境科学与工程学院, 北京市污染水体源控制技术重点实验室, 北京 100083

第一作者: 高诗卉(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 环境污染控制与生态修复。E-mail: gshmail6@163.com

*通信作者: 王毅力(1972—), 男, 博士, 教授。研究方向: 环境污染控制与生态修复。E-mail: wangyilimail@126.com

摘要 为研究 Fe⁰/Fe₃C@CS 激发过一硫酸盐(PMS)调理对活性污泥脱水性能的影响, 采用单因子实验法确定了调理的最佳投药量以及该投药量下调理前后污泥胞外聚合物(EPS)中有机物含量及分布变化。结果表明: 当 Fe⁰/Fe₃C@CS 与 PMS 投加量分别为 35.9 mg·g⁻¹(以 TSS 计)和 0.43 g·g⁻¹(以 TSS 计)时, 污泥的抽滤含水率下降至 69.45%; 调理过程对污泥紧密附着(TB-EPS)与松散附着层(LB-EPS)有破解作用, 部分多糖和蛋白质迁移至黏液层, 使得黏液层多糖和蛋白质的含量分别从 0.12 g·g⁻¹、2.9 mg·g⁻¹ 升高至 0.15 g·g⁻¹、7.75 mg·g⁻¹。腐殖酸从细胞相被释放至 TB-EPS 和 LB-EPS 中, 其中 TB-EPS 腐殖酸含量由 1.51 mg·g⁻¹ 升高至 3.09 mg·g⁻¹。此外, 调理后 LB-EPS 和 TB-EPS 中的酪氨酸和微生物副产物被降解或迁移至黏液层, 污泥 EPS 中总荧光强度由调理前的 760.26×10⁷ AU·nm² 降低至调理后的 38.43×10⁷ AU·nm², 其中, LB-EPS 的总荧光强度降至 0.344 2×10⁷ AU·nm², 有利于污泥脱水性能的提高。调理后各典型有机物的荧光强度占比变化不同, 其中酪氨酸的占比增加, 而微生物副产物的占比下降。Fe⁰/Fe₃C@CS 激发 PMS 调理可有效提高活性污泥的脱水性能。

关键词 活性污泥; 污泥调理; Fe⁰/Fe₃C@CS; 过一硫酸盐(PMS); 污泥脱水性; 胞外聚合物(EPS)

随着城市化进程的加快, 我国城市污水产量不断增加, 污泥产量也随之增长。截至 2013 年底, 我国城市污泥年产量达到 3.5×10⁷ t(以含水率 80% 计)^[1]。2016 年底, 全国城市污水排放量达 7.1×10⁹ t, 污泥产量达 4×10⁷ t(以含水率 80% 计); 预计到 2020 年, 我国污泥产量将达到 6×10⁷ t^[2]。急速增长的污泥产量使污泥的处理处置形势愈发严峻, 污泥的减量化也变得十分重要。2015 年, 我国颁布的《水污染防治行动计划》^[3] 提出, 需要推进污泥处理处置, 对污水处理设施产生的污泥需要进行减量化、稳定化、无害化和资源化处理处置。其中, 污泥的减量化是其进行后续处理的前提, 而污泥调理和脱水是实现其减量化的关键步骤。

污泥的调理方法可分为物理法、化学法、生物法^[4]。在化学法中, 硫酸根自由基(SO₄⁻)的高级氧化过程(SR-AOP)因其能够有效地降解有机物而受到越来越多的关注。ZHOU 等^[5]指出, SO₄⁻的氧化电位比·OH 更高。ANIPSITAKIS 等^[6]、HUANG 等^[7]的研究均发现, SO₄⁻能够有效去除各种类型的顽固性污染物。SO₄⁻通常由经过活化的过一硫酸盐(PMS)或过硫酸盐(PDS)产生。徐文迪等^[8]、

收稿日期: 2019-10-18; 录用日期: 2020-03-28

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51678053, 51978054)

王森等^[9]发现, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可有效破坏污泥胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 结构, 释放胞内水。KIM 等^[10]、HU 等^[11]的研究指出, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化不仅可以显著降低污泥 EPS 中黏液层和松散附着层 (LB-EPS) 的含量, 而且有效地破坏了紧密附着层 (TB-EPS)。LI 等^[12]利用 ZVI 激发过硫酸盐 (PDS) 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 发现这些自由基降低了厌氧消化污泥的表面负电荷, 导致胞外聚合物 (EPS) 的破坏和细胞内物质的释放, 并改变了蛋白质的二级结构; 而且, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 相较于 $\cdot\text{OH}$ 对污泥脱水性能的提高更有效。VOLPE 等^[13]、GHANBARI 等^[14]利用 Fe^0 激活 PMS 来获得 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 研究指出 PMS 由于其键解离能和分子结构的差异, 比 PDS 更容易被催化剂活化。

SUN 等^[15]研究发现, Fe^0 在反应中活性较低, 因此, 采用纳米零价铁包裹在微米级的碳球 ($\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}@\text{CS}$) 中, 来激活 PMS 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。但纳米零价铁在酸性条件下消耗很快, 且纳米复合材料的催化稳定性较差。WANG 等^[16]采用原位水热碳化法制备了一种新型磁性碳包封纳米 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}$ ($\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}@\text{CS}$), 激发 PMS 来降解水中苯酚。与传统的以硼氢化物盐用于液相还原来制备负载型纳米 Fe^0 复合材料的方法相比, 这种新型的水热法制备过程简单, 且成本低廉。该材料中由于存在 Fe_3C , 使得所合成的磁性碳包裹的纳米 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}$ 催化剂的稳定性比 Fe^0/CS 更高。在处理含苯酚废水时, 由于被碳球包裹, 可以使材料更好地分布在水中, 与纳米零价铁相比, 增加了与 PMS 的反应效率。并且在非均相 PMS 活化过程中不仅产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 还可以产生具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, 因此, $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}@\text{CS}$ 激发 PMS 可以替代产生单一自由基的传统均相芬顿反应。

尽管 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}@\text{CS}$ 激发 PMS 产生自由基在水中有机的氧化降解方面具有技术优势, 但该方法在污泥调理方面的效果尚未得到评价。本研究以污水处理厂回流污泥为研究对象, 通过改进的水热法合成 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}@\text{CS}$, 利用 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}@\text{CS}$ 活化 PMS 改善污泥的脱水性能, 通过单因素变量法确定调理的最佳投药量, 分析调理前后污泥脱水性能的差异以及污泥 EPS 中典型有机物分布和浓度的变化特征。

1 材料与方法

1.1 供试污泥样品

污泥为北京某污水处理厂回流活性污泥, 处理厂采用 AO 工艺, 日处理水量达 $1 \times 10^6 \text{ m}^3$ 。污泥样品自然沉降 2 h, 弃去上清液, 将沉淀的污泥通过孔径为 0.18 cm 的网筛进行过滤, 收集过滤后的污泥置于 $(4.0 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱保存。为了避免污泥性质的变化, 所有实验在 5 d 内完成。本研究共采集 2 批污泥样品进行不同阶段实验。相应的污泥基本性质见表 1。每次开始实验之前, 污泥样品需要自然升至室温。

表 1 原始活性污泥的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of raw activated sludge

污泥批次	含水率/%	pH	TSS/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	电导率/($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	CST/s	Zeta电位/mV
1	97.47±0.012	7.08±0.01	25.6±0.18	1.39±0.02	38.6±1.28	-8.37±0.28
2	97.22±0.006	6.93±0.01	22.3±0.07	1.49±0.03	23.5±0.7	-9.13±0.59

1.2 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}@\text{CS}$ 材料的制备

采用原位水热碳化法合成具有磁性的 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}@\text{CS}$ 材料。将 0.02 mol 的三聚氰胺和 0.02 mol 的 D-葡萄糖溶解在 50 mL 超纯水中, 然后将 0.02 mol 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.01 mol 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解在上述溶液中, 搅拌 1 h。搅拌的同时, 在 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氮气流下以 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率滴加 28% 的氨水溶液, 使溶液 pH 达到 10。然后, 将混合溶液转移到 120 mL 的水热反应釜中, 并在 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中处理 18 h。自然冷却至室温后, 将得到的黑色悬浮液过滤并用乙醇/水洗涤 3 次。然后将沉淀

物在 80 °C 的烘箱中干燥后在通入 N₂ 的管式炉中以 550 °C 的温度进一步处理 4 h, 得到 Fe⁰/Fe₃C@CS 材料。

1.3 Fe⁰/Fe₃C@CS 激发 PMS 调理污泥

取 250 mL 预处理后的污泥置于 250 mL 的烧杯中, 向污泥中投加一定量的 Fe⁰/Fe₃C@CS 和 PMS。根据 WANG 等^[15]的研究中所选投加比及初步实验, 综合考虑污泥的后续处理及经济因素, 将 Fe⁰/Fe₃C@CS 与 PMS 的投药比设置为 1:12; 随后, 以 300 r·min⁻¹ 的转速搅拌 10 min, 然后采集污泥样品, 测定污泥 CST、真空抽滤后泥饼含水率^[17], 并测定污泥 EPS 中多糖、蛋白质、腐殖酸以及典型有机物的组成和含量。污泥 EPS 采用离心-超声法^[18]进行提取。

1.4 污泥理化性质分析

污泥含水率和脱水率采用质量法^[19]进行测定; 污泥毛细吸水时间 (capillary suction time, CST) 采用毛细吸水时间测定仪 (304M 型, Triton Electronics)^[20]测定。

1.5 污泥 EPS 组分分析

PS 中多糖 (polysaccharide, PS) 含量依据硫酸-葱酮法^[21]进行测量, 蛋白质 (protein, PN) 和腐殖酸 (humic acid, HA) 的含量依据 Folin-酚法^[22]进行测量。EPS 中典型有机物采用 EEM 荧光光谱法, 利用分子荧光光谱仪 (F-7000, Hitachi, 日本) 进行测定, 发射波长设定为 220~600 nm, 接收波长为 200~400 nm, 以 5 nm 的增量增加。采用荧光区域整合 (FRI) 技术分析并计算每个 EEM 区域下的体积分^[23]和荧光响应百分比。

2 结果与讨论

2.1 Fe⁰/Fe₃C@CS 和 PMS 投加量的确定

图 1 为当 PMS 投加量为 0.43 g·g⁻¹ (以 TSS 计) 时, 不同 Fe⁰/Fe₃C@CS 投加量对污泥 CST 值的影响曲线。图 1 显示, 随着投加量的升高, 污泥 CST 值整体上呈现先降低后增加趋势, 但均比原泥的 CST 值高。产生此现象的原因可能是, 由于当投加量不断增加时, 污泥破解程度增大, 一方面污泥絮体过小不利于水分与污泥颗粒分离^[24]; 另一方面污泥破解后孔隙率变小, 使得水分难以通过^[25], 从而降低了污泥的过滤性能, 增大了污泥的 CST 值。当 Fe⁰/Fe₃C@CS 投加量为 8.97 mg·g⁻¹ 时, 污泥 CST 值达到最低值为 25.2 s, 但依然比原泥的 CST 值高 1.7 s。当 Fe⁰/Fe₃C@CS 投加量大于 26.9 mg·g⁻¹ 时, 污泥 CST 值随投加量增加而持续升高。图 2 为不同投加量对污泥抽滤含水率的影响曲线。由图 2 可知, 调理后污泥的抽滤含水率随 Fe⁰/Fe₃C@CS 投加量增加均有不同程度的

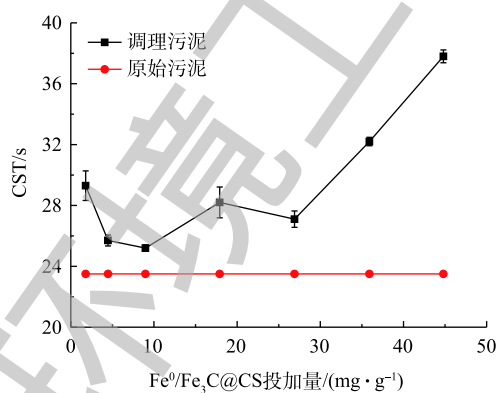


图 1 Fe⁰/Fe₃C@CS 投加量对活性污泥 CST 值的影响

Fig. 1 Effect of Fe⁰/Fe₃C@CS dosage on the CST value of activated sludge

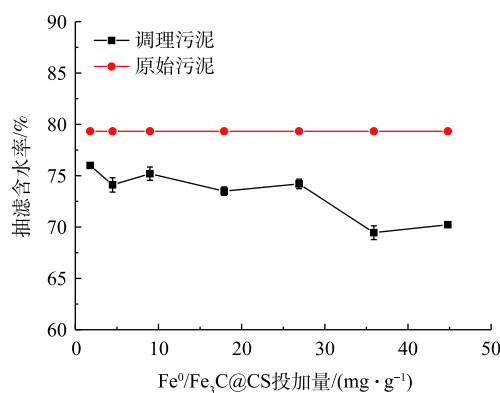


图 2 Fe⁰/Fe₃C@CS 投加量对活性污泥抽滤含水率的影响

Fig. 2 Effect of Fe⁰/Fe₃C@CS dosage on the filtered moisture content of activated sludge

降低, 当 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}@\text{CS}$ 的投加量为 $35.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (以 TSS 计) 时, 污泥的抽滤含水率最低下降至最低值 69.45%, 这说明此时污泥脱水效果较好。综合图 1、图 2 可知, 虽然在重力作用下污泥的 CST 值升高, 过滤性能降低, 但在抽滤作用下, 负压不仅可以克服由于污泥破解所带来的过滤性能不利的影响, 而且可以提升污泥的脱水效果。因此, 在后续的污泥调理研究中, 确定当 PMS 投加量为 $0.43 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}@\text{CS}$ 的最优投加量为 $35.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.2 调理前后 EPS 组分的变化

多糖和蛋白质是污泥 EPS 中的主要组分^[26]。有研究^[27]发现, 污泥中蛋白质含量影响污泥的絮凝能力。本研究测定了确定当 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}@\text{CS}$ 与 PMS 的投加量分别为 $35.9 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.43 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 调理前后污泥 EPS 不同组分中多糖 (图 3(a))、蛋白质 (图 3(b)) 与腐殖酸 (图 3(c)) 的含量。如图 3(a) 所示, 污泥胞外聚合物中多糖的总量在调理后增加, 调理前, 污泥黏液层、LB-EPS、TB-EPS 中多糖含量分别为 0.12 、 0.14 、 $0.61 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$; 调理后, 黏液层和 LB-EPS 中多糖含量增加。其中, LB-EPS 多糖含量增加至 $1.47 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 TB-EPS 中的多糖含量略有降低, 且在 LB-EPS 中的迁移转化较明显。多糖总量增加的原因可能是由于污泥中多糖和蛋白质主要以复合物的形式存在^[28], 而某些氧化过程只作用于蛋白质长链上。由图 3(b) 可知, 经过调理后, 污泥 EPS 中蛋白质总含量从原泥的 $30.84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低至 $17.47 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其中, 黏液层中蛋白质含量从 $2.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 升高至 $7.75 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, LB-EPS、TB-EPS 中的蛋白质含量降低。此现象说明, 在调理过程中, 一部分蛋白质被降解; 同时, LB-EPS 和 TB-EPS 中一部分蛋白质被迁移至黏液层。可见, 蛋白质的迁移和转化主要发生在 TB-EPS, 这与 KIM 等^[29]的研究结果一致。产生这一结果的原因可能是由于蛋白质在 EPS 中逐层迁移。如图 3(c) 所示, 调理后污泥 EPS 中腐殖酸的总量从 $7.83 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低至 $6.09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 TB-EPS 中的含量由 $1.51 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加至 $3.09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 黏液层与 LB-EPS 的腐殖酸含量降低。这说明黏液层和 LB-EPS 中的腐殖酸被氧化降解, 且在 LB-EPS 中被降解的腐殖酸更多, 而 TB-EPS 中腐殖酸含量的增加可能是由于被 EPS 包裹着的细胞相中的物质被释放至 EPS 中^[30]。由上述结果可知, $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}@\text{CS}$ 激发 PMS 对污泥中有机物有一定的降解效果, 且对于污泥 EPS 中多糖、蛋白质、腐殖酸 3 种不同有机物的释放、降解效果不同。

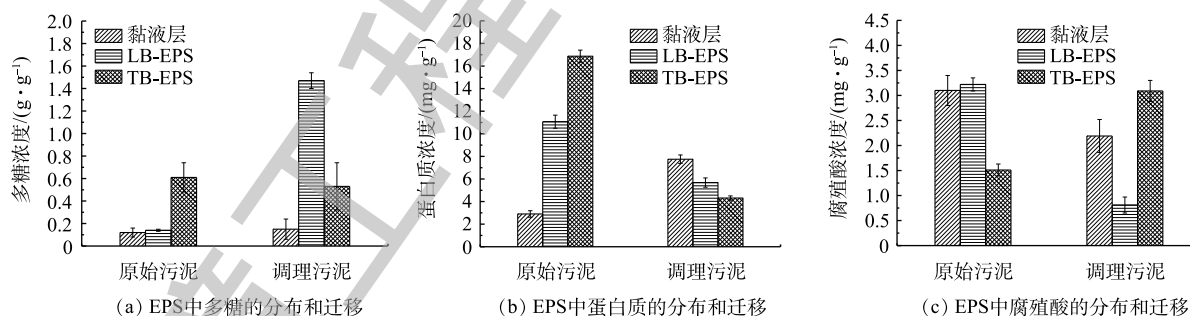


图 3 EPS 中多糖、蛋白质、腐殖酸的分布和迁移

Fig. 3 Distribution and migration of polysaccharides, proteins and humic acids in EPS

2.3 调理前后 EPS 三维荧光光谱分析

对调理前后污泥各层 EPS 进行三维荧光光谱扫描, 经过标准化处理, 得到谱图 (图 4)。由图 4(a)~图 4(c) 可知, 调理前污泥 EPS 各层中均含有酪氨酸和微生物副产物 2 种物质, 而且 TB-EPS 的浓度最高。调理后污泥 EPS 中有机物种类增加, 主要含有微生物副产物、酪氨酸和腐殖酸类物质。其中, 酪氨酸和微生物副产物主要存在于黏液层。由图 4(d)~图 4(f) 可知, 调理后污泥黏液层中的酪氨酸和微生物副产物的浓度升高, 这可能是由于内层 EPS 中的有机物被迁移或转化; 此外, 调理后的黏液层中还出现了腐殖酸类物质。调理后 LB-EPS 与 TB-EPS 中的典型有机物浓度

明显降低, 这与 LI 等^[31]的研究结果一致。污泥 LB-EPS 与 TB-EPS 在调理前后的典型有机物浓度变化类似, 调理后代表酪氨酸的峰 A 与代表微生物副产物的峰 B 消失, 同时出现了代表腐殖酸类物质的峰 C 与峰 D。此现象说明酪氨酸和微生物副产物在调理过程中被降解为其他类型的中间产物, 或者迁移至黏液层。ZHEN 等^[32]的研究发现, 污泥 EPS 中酪氨酸浓度增加会导致污泥脱水性能变差, 可见污泥调理可改善脱水性能。腐殖酸类物质的出现可能来自污泥内部细胞相的破解和释放。而 EPS 各层中腐殖酸浓度变化与图 3 结果不同的原因可能是由于腐殖酸的检测方法不同所导致的。

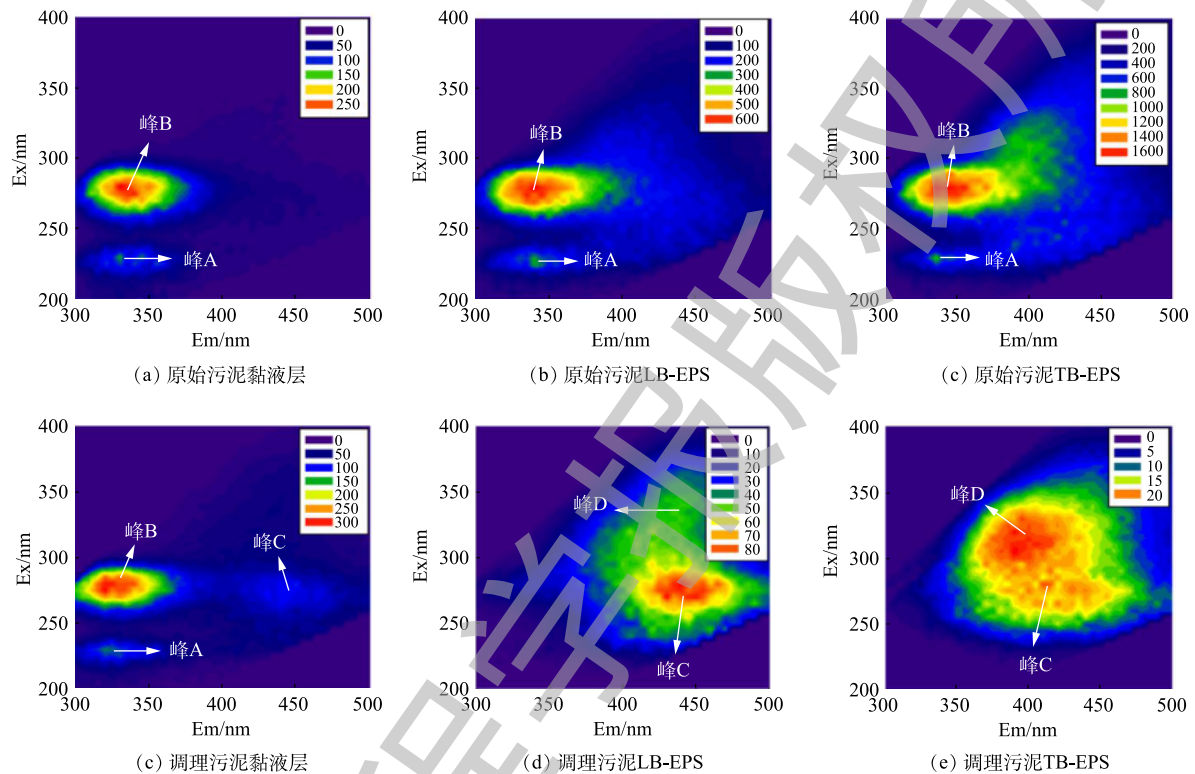


图 4 原始污泥和调理污泥的 EPS 三维荧光光谱图

Fig. 4 EEM fluorescence spectra of EPS in raw and conditioned activated sludge

采用 FRI 方法对 EEMs 谱图进行分区整合后得到荧光强度及其占比, 结果如图 5 所示。由图 5(a) 可知, 原始污泥各层 EPS 的 EEM 谱图的总区域标准体积 $\Phi_{T,n}$ 由小到大依次为黏液层、LB-EPS、TB-EPS。可见, 污泥 EPS 中各层典型有机物分布浓度由外层至内层逐渐增加。调理后污泥 EPS 中总区域标准体积由 760.26×10^7 AU·nm² 减少至 38.43×10^7 AU·nm², 总体荧光强度呈下降趋势。其中, LB-EPS 和 TB-EPS 中各物质的荧光强度降低, 而黏液层的荧光强度略有升高。此外, 调理后 EEM 谱图的总区域标准体积 $\Phi_{T,n}$ 最小的 EPS 分层由黏液层变为 LB-EPS, 其总荧光强度为 $0.344 2 \times 10^7$ AU·nm²。因此, 可以推测 EPS 中的典型有机物在调理过程中被降解和转化, 调理后污泥中的部分典型有机物从 LB-EPS、TB-EPS 迁移至黏液层, 且调理过程对 LB-EPS 的有机物的迁移和转化影响最大。YANG 等^[33]的研究证明, LB-EPS 的含量与束缚水含量呈正比关系; WU 等^[34]也发现, 污泥的 CST 值和 LB-EPS 的含量呈显著正相关, 因此 LB-EPS 含量的降低可以提高污泥的脱水性能。

$P_{i,n}$ 为相应区域荧光强度的占比, 其变化趋势如图 5(b) 所示。可以看出, 各层 EPS 中酪氨酸 (I 区) 在调理后的荧光强度占比增加, 而色氨酸 (II 区) 的荧光强度占比在调理前后基本不变。富里酸类物质 (III 区) 荧光强度在黏液层中的占比降低, 在 LB-EPS 和 TB-EPS 中的占比增加。各层的微生物副产物 (IV 区) 荧光强度占比在调理后均降低, 可见污泥调理可将 EPS 中的微生物副产物降

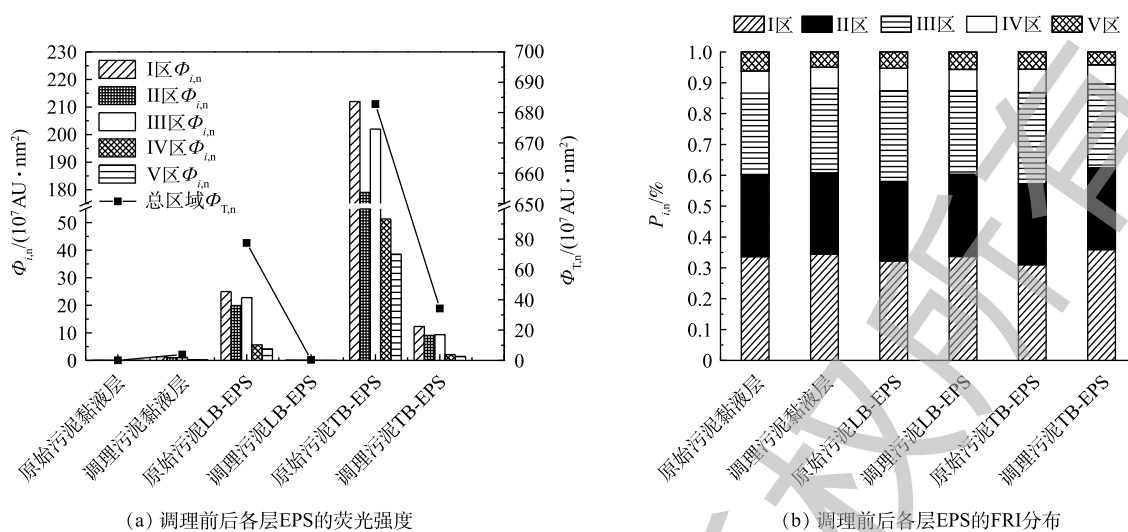


图5 荧光区域整合法下调理前后各层EPS的荧光强度和FRI分布

Fig. 5 Fluorescence intensities and FRI distributions of EPS in raw and conditioned activated sludge

解或转化。此外，腐殖酸类物质(V区)在LB-EPS的占比增加，在黏液层和TB-EPS的占比降低。

3 结论

1) $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}@CS$ 激发 PMS 调理污泥可以有效提高污泥的脱水性能，为了综合考虑污泥的后续处理与经济因素，采用单因素变量法确定 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}@CS$ 激发 PMS 调理活性污泥的最佳投药量为 $35.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.43 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2) $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}@CS$ 激发 PMS 调理过程对污泥中有机物有一定的降解和释放效果，对于污泥 EPS 中多糖、蛋白质、腐殖酸 3 种有机物的释放、降解效果不同。多糖和腐殖酸在 LB-EPS 中的迁移活动最为活跃，理过程可以释放 TB-EPS 中的多糖和蛋白质，且 LB-EPS 中的多糖更易被降解，而对于腐殖酸则是从被 EPS 包裹的细胞内释放至 TB-EPS，同时 LB-EPS 与黏液层中的腐殖酸得到降解。

3) 调理后污泥 EPS 中典型有机物种类增加，黏液层中的酪氨酸和微生物副产物的浓度升高，而 LB-EPS 和 TB-EPS 中的酪氨酸和微生物副产物的浓度降低，腐殖酸浓度增加。且调理过程对细胞有一定的破解作用，细胞相中部分腐殖酸类物质被释放至 EPS 中。

参考文献

- [1] 刘洪涛, 王燕文, 孔祥娟, 等. 城市污泥土地利用近期发展趋势及其原因研究[J]. *环境科学与管理*, 2015, 40(11): 37-40.
- [2] 朱盛胜, 陈宁, 李剑华. 城市污泥处置技术及资源化技术的应用进展[J]. *广东化工*, 2018, 45(24): 34-38.
- [3] 中华人民共和国国务院. 水污染防治行动计划: 国发[2015]17号[Z]. 北京, 2015.
- [4] YANG G, ZHANG G M, WANG H C. Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China[J]. *Water Research*, 2015, 78: 60-73.
- [5] ZHOU X, WANG Q L, JIANG G M, et al. A novel conditioning process for enhancing dewaterability of waste activated sludge by combination of zero-valent iron and persulfate[J]. *Bioresour Technol*, 2015, 185: 416-420.

- [6] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(20): 4790-4797.
- [7] HUANG K C, ZHAO Z Q, HOAG G E, et al. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(4): 551-560.
- [8] 徐文迪, 常沙, 明铁山, 等. 基于硫酸根自由基(SO₄⁻)的污泥预处理技术[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(5): 256-263.
- [9] 王森, 程赛鸽, 肖雪莉, 等. Fe²⁺活化过硫酸盐对市政污泥EPS性能的影响[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(9): 2243-2249.
- [10] KIM M S, LEE K M, KIM H E, et al. Disintegration of waste-activated sludge by thermally-activated persulfates for enhanced dewaterability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(13): 7106-7115.
- [11] HU L L, LIAO Y, HE C, et al. Enhanced dewaterability of sewage sludge with zero-valent iron-activated persulfate oxidation system[J]. *Water Science & Technology*, 2015, 72(2): 245-251.
- [12] LI Y F, PAN L Y, ZHU Y Q, et al. How does zero valent iron activating peroxydisulfate improve the dewatering of anaerobically digested sludge[J]. *Water Research*, 2019, 163: 1-13.
- [13] VOLPE A, PAGANO M, MASCOLO G, et al. Simultaneous Cr(VI) reduction and non-ionic surfactant oxidation by peroxymonosulphate and iron powder[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(9): 1250-1256.
- [14] GHANBARI F, MORADI M, MANSHOURI M. Textile wastewater decolorization by zero valent iron activated peroxymonosulfate: Compared with zero valent copper[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(3): 1846-1851.
- [15] SUN H Q, ZHOU G L, LIU S Z, et al. Nano-Fe⁰ encapsulated in microcarbon spheres: Synthesis, characterization, and environmental applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(11): 6235-6241.
- [16] WANG Y X, SUN H Q, DUAN X G, et al. A new magnetic nano zero-valent iron encapsulated in carbon spheres for oxidative degradation of phenol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 172: 73-81.
- [17] 荀锐, 王伟, 乔玮. 水热改性污泥的水分布特征与脱水性能研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(3): 851-856.
- [18] YU G H, HE P J, SHAO L M, et al. Stratification structure of sludge flocs with implications to dewaterability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(21): 7944-7949.
- [19] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [20] LI H X, WANG Y L, ZHENG H L. Variations of moisture and organics in activated sludge during Fe⁰/S₂O₈²⁻ conditionin-

- horizontal electro-dewatering process[J]. *Water Research*, 2017, 129: 83-53.
- [21] 陈钧辉. 生物化学实验[M]. 3版. 北京: 科学出版社, 2003.
- [22] FRØLUND B, GRIEBE T, NIELSEN P H. Enzymatic activity in the activated sludge sludge flocs matrix[J]. *Applied Microbiology Biotechnology*, 1995, 43(4): 755-761.
- [23] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [24] CHEN W, GAO X H, XU H, et al. Influence of extracellular polymeric substances (EPS) treated by combined ultrasound pretreatment and chemical re-flocculation on water treatment sludge settling performance[J]. *Chemosphere*, 2017, 170: 196-206.
- [25] LIN F, ZHU X L, LI J G, et al. Effect of extracellular polymeric substances (EPS) conditioned by combined lysozyme and cationic polyacrylamide on the dewatering performance of activated sludge[J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 679-689.
- [26] 李娟英, 王肖颖, 解满俊, 等. 磺胺和四环素类抗生素对活性污泥性能的影响[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(2): 573-580.
- [27] WILEN B M, JIN B, LANT P. The influence of key chemical constituents in activated sludge on surface and flocculating properties[J]. *Water Research*, 2003, 37(9): 2127-2139.
- [28] CHEN Z, ZHANG W J, WANG D S, et al. Enhancement of activated sludge dewatering performance by combined composite enzymatic lysis and chemical re-flocculation with inorganic coagulants: Kinetics of enzymatic reaction and re-flocculation morphology[J]. *Water Research*, 2015, 83: 367-376.
- [29] KIM M S, LEE K M, KIM H E, et al. Disintegration of waste-activated sludge by thermally-activated persulfates for enhanced dewaterability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50: 7106-7115.
- [30] ZHEN G Y, LU X Q, LI Y Y, et al. Novel insights into enhanced dewaterability of waste activated sludge by Fe(II)-activated persulfate oxidation[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 119: 7-14.
- [31] LI Y, YUAN X Z, WANG D B, et al. Recyclable zero-valent iron activating peroxymonosulfate synchronously combined with thermal treatment enhances sludge dewaterability by altering physicochemical and biological properties[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 262: 294-301.
- [32] 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.

- [33] YANG S F, LI X Y. Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on the characteristics of activated sludge under non-steady-state conditions[J]. *Process Biochemistry*, 2009, 44(1): 91-96.
- [34] WU B, CHAI X L, ZHAO Y C. Enhanced dewatering of waste-activated sludge by composite hydrolysis enzymes[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2016, 39(4): 627-639.

(本文编辑: 金曙光, 郑晓梅, 张利田)

Effect of conditioning with Fe⁰/Fe₃C@CS activating PMS on activated sludge dewaterability

GAO Shihui, WANG Yili*

Beijing Key Laboratory for Source Control Technology of Water Pollution, College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China

*Corresponding author, E-mail: wangyilimail@163.com

Abstract In order to study the effect of conditioning with Fe⁰/Fe₃C@CS activating persulfate (PMS) on the dewaterability of activated sludge, the single factor test was used to determine the optimum dosage of conditioning, and the changes of organic matter concentration and distribution in extracellular polymeric substances (EPS) before and after conditioning. The results showed that at Fe⁰/Fe₃C@CS dosage of 35.9 mg·g⁻¹ (TSS) and PMS dosage of 0.43 g·g⁻¹ (TSS), the filtered water content of activated sludge decreased to 69.45%. Due to the disruption effect of the conditioning process on the tightly bound EPS (TB-EPS) and loosely bound EPS (LB-EPS), some polysaccharides and proteins migrated to slime layer of EPS, their contents in slime increased from 0.12 g·g⁻¹ and 2.9 mg·g⁻¹ to 0.15 g·g⁻¹ and 7.75 mg·g⁻¹, respectively. Humic acid released from the cell phase into TB-EPS and LB-EPS, and humic acid content in TB-EPS increased from 1.51 mg·g⁻¹ to 3.09 mg·g⁻¹. In addition, after sludge conditioning, tyrosine and soluble microbial byproduct-like materials in LB-EPS and TB-EPS were degraded or migrated to slime layer, the total fluorescence intensity of EPS decreased from 760.26×10⁷ AU·nm² before conditioning to 38.43×10⁷ AU·nm² after conditioning. Of which the total fluorescence intensity of LB-EPS decreased to 0.344 2×10⁷ AU·nm², which was beneficial to sludge dewaterability improvement. The percent fluorescence response of each typical organic substance after conditioning showed different variations, the percent fluorescence response of tyrosine increased, while the percent fluorescence response of soluble microbial byproduct-like materials decreased. Conditioning with Fe⁰/Fe₃C@CS activating persulfate (PMS) could effectively improve the dewaterability of activated sludge.

Keywords activated sludge; sludge conditioning; Fe⁰/Fe₃C@CS; peroxymonosulfate (PMS); sludge dewaterability; extracellular polymeric substances (EPS)