



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202206139 中图分类号 TU991 文献标识码 A

黄致远, 凌霄, 陈民杰, 等. Fe²⁺联合 NaClO 强化污泥脱水性能与作用机理[J]. 环境工程学报, 2022, 16(11): 3664-3675. [HUANG Zhiyuan, LING Xiao, CHEN Minjie, et al. Performance and Mechanisms of Fe²⁺ Combined with NaClO for Enhanced Sludge Dewatering[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(11): 3664-3675.]

Fe²⁺联合 NaClO 强化污泥脱水性能与作用机理

黄致远¹, 凌霄¹, 陈民杰¹, 邓靖¹, 崔福义², 朱世俊^{1,✉}, 谈超群³, 石希⁴, 沈松土⁵

1. 浙江工业大学土木工程学院, 杭州 310023; 2. 重庆大学环境与生态学院, 重庆 400044; 3. 东南大学土木工程学院, 南京 211189; 4. 浙江浙工大检测技术有限公司, 杭州 310011; 5. 钱江水利开发股份有限公司, 杭州 310013

摘要 为了强化污泥脱水性能, 采用亚铁离子 (Fe²⁺) 活化次氯酸钠 (NaClO) 氧化工艺改善其脱水效果, 考察了 Fe²⁺/NaClO 体系中 Fe²⁺和 NaClO 投加量、初始 pH 对污泥脱水性能的影响, 并探究强化污泥深度脱水的作用机制。研究表明, 初始 pH 为 5.0、Fe²⁺和 NaClO 投加量 (以总悬浮固体计) 分别为 48.61 和 39.04 mg·g⁻¹ 时, 污泥的脱水性能最佳, 污泥含水率和比阻分别由 91.32% 和 11.81×10¹² m·kg⁻¹ 降低至 71.74% 和 1.71×10¹² m·kg⁻¹。Fe²⁺/NaClO 氧化体系使胞外聚合物 (EPS) 降解和部分细胞裂解, 反应生成的强氧化性的·OH 会降解松散附着型 EPS (LB-EPS) 和紧密黏附型 EPS (TB-EPS) 中的蛋白质和多糖, 改变蛋白质二级结构, 导致蛋白质结构松散, 暴露了更多的疏水位点, 同时减少污泥表面的亲水性官能团, 释放 EPS 结合水。Fe³⁺使污泥絮体颗粒在絮凝形成松散、多孔的絮体结构, 有利于胞内结合水的排出, 从而改善污泥脱水性能。本研究结果可为有效去除污泥中的结合水和提高污泥的脱水性能提供参考。

关键词 亚铁; 次氯酸钠; 污泥脱水; 氧化; 强化混凝

随着城市化进程的不断推进, 城镇污水处理厂产生了大量剩余污泥, 而剩余污泥通常具有较高的含水率 (97%~99%), 这不仅造成运输困难, 也增加了对其处置的难度和成本^[1]。此外, 污泥中含有大量的病原体、有机物和重金属等毒害物质, 随意处置会造成环境污染和生态失衡。对污泥进行减量化脱水能节省后续处理成本, 避免二次污染^[2]。因此, 寻求一种经济高效的污泥脱水处理工艺具有重要意义。

有研究发现, 胞外聚合物 (EPS) 是阻碍污泥脱水的重要因素之一^[1]。EPS 主要是由蛋白质、多糖和核酸等组成的高分子聚合物, 其中含有大量结合水。EPS 质量浓度会影响剩余污泥的生物絮凝和泥水分离效能, 因此, 有效处理 EPS 是改善污泥脱水性能的关键因素^[3]。近年来, 超声波^[4]、电化学法^[5]、紫外^[6]、酸碱消化^[7]和高级氧化^[8]等方法被广泛应用于强化污泥脱水性能。其中, 高级氧化技术是解决污水脱水问题的有效方法之一。

次氯酸钠 (NaClO) 是一种水处理中广泛使用的强氧化剂。与传统芬顿法中的 H₂O₂ 相比, NaClO 具有水亲和力强、不易腐蚀金属、便于运输、易于制备以及储存安全等优势, 具有十分广

收稿日期: 2022-06-26; 录用日期: 2022-11-08

基金项目: 浙江省自然科学基金 (LY21E080018); 国家大学生创新创业训练计划项 (202110337002); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题资助 (PCRRF21027)

第一作者: 黄致远 (2000—), 男, 大学本科, 15397011655@189.cn; ✉通信作者: 朱世俊 (1990—), 男, 博士, 副研究员, zhushijun@zjut.edu.cn

阔的市场前景和研究价值。BEHIN 等^[9]利用 Fe²⁺活化 NaClO 处理工业废水中的芳香化合物, 表现出良好的处理效果。ZHAO 等^[10]研究发现, Fe²⁺/NaClO 工艺可以去除垃圾渗滤液中难降解组分。JESSIELEENA 等^[11]研究了 Fe²⁺/NaClO 工艺在提高制革厂污泥脱水性、有机物降解性和铬浸出性方面的效果, 但缺乏对污泥内部各类型结合水的迁移转化与污泥亲疏水性结构、官能团的关联性探究。

本研究拟对 Fe²⁺/NaClO 工艺强化剩余污泥脱水性能的可行性进行探究, 并考察 pH、Fe²⁺和 NaClO 投加量对污泥脱水性能的影响。同时, 通过对比分析 Fe²⁺/NaClO 处理前后污泥结合水质量分数、粒径分布、絮体结构、表面官能团以及 EPS 的组成与分布等理化性质的变化, 拟阐明该工艺实现污泥脱水的作用机理。本研究结果可为污水厂剩余污泥脱水减量化提供参考。

1 材料与方法

1.1 剩余污泥

本实验中使用的剩余活性污泥取自于杭州市七格污水处理厂四期的二沉池, 该污水处理厂采用“改良型 AAO+反硝化深床滤池”处理工艺, 设计日处理污水规模 3×10^5 t, 取泥时采用 20 目筛子进行筛分, 以去除砂石、碎粒等不均匀物质; 经筛分后的污泥静置 2 h, 除去上清液后运回实验室, 储存在 4 °C 冰箱中。经测试, 剩余活性污泥基本指标为: 含水率 $98.63\% \pm 0.01\%$ 、pH 6.99 ± 0.07 、污泥比阻 $(13.47 \pm 0.85) \times 10^{12} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、挥发性固体量 (VS) $(12.73 \pm 0.47) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、总悬浮固体量 (TSS) $(20.58 \pm 1.27) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、平均粒径 (D50) $(28.19 \pm 0.03) \mu\text{m}$ 。

1.2 标准物质和试剂

次氯酸钠 (NaClO, 化学纯)、七水硫酸化亚铁 (FeSO₄·7H₂O, 分析纯)、酒石酸钾钠 (C₄H₄KNaO₆·4H₂O, ≥30%)、福林酚 (生物纯)、牛血清白蛋白 (BSA, 生物纯)、硫酸 (H₂SO₄, 分析纯)。

1.3 实验方法

分 3 组探讨实验参数对污泥脱水性能的影响。NaClO 投加量影响实验在溶液 pH=5, Fe²⁺投加量为 $48.61 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, NaClO 投加量分别为 9.76、19.52、29.28、39.04 和 $48.80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 下进行。Fe²⁺投加量影响实验在溶液 pH=5, NaClO 投加量为 $39.04 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, Fe²⁺投加量分别为 16.20、32.41、48.61、64.82 和 $81.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 下进行。在不同初始 pH 影响实验中, NaClO 和 Fe²⁺投加量分别为 39.04 和 $48.61 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 调节 pH 分别为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 和 8.0。

采用浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H₂SO₄ 将污泥混合液 pH 调至 5.0, 将 100 mL 污泥倒入 250 mL 锥形瓶中, 先后加入 FeSO₄·7H₂O 和 NaClO, 摇晃均匀后用封口膜封口, 放入恒温振荡器中 ($250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 25 °C) 反应 40 min, 通过测定含水率和污泥比阻考察污泥脱水性能。在此基础上提取 EPS, 通过分析多糖、蛋白质质量浓度和三维荧光激发光谱的变化探究 Fe²⁺/NaClO 体系强化污泥脱水的作用机理。所有测试实验均重复进行 3 次。

污泥脱水试验完成后, 对含水污泥样品进行抽滤得到污泥固体样品, 取 3 mL 污泥固体样品倒入 5 mL 离心管中, 放至冰箱预冷冻至固体状态; 再将预冷冻后的待测样品放入真空冷冻离心机中在 -55 °C 下冷冻干燥 36 h, 得到粉末状污泥样品。

1.4 分析方法

1) 污泥脱水性能测定。污泥比阻 (SRF) 和含水率 (Wc) 是表征污泥脱水性能的重要指标, 污泥比阻采用真空过滤法完成, 含水率采用标准方法测定, 如式 (1)~式 (3) 所示。

$$\text{SRF} = \frac{2PA^2}{\mu} \times \frac{b}{C} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{0.00178}{1+0.337T+0.000221T^2} \quad (2)$$

$$W_c = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1 - m_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中： P 为过滤压强，Pa； A 为过滤面积， m^2 ； μ 为动力粘度， 1×10^{-3} Pa·s； b 为 t/V 与 V 的线性斜率， $s \cdot m^{-6}$ ； C 为滤过单位面积体积的滤液在过滤介质上截留的干固体重量，g； T 为温度， $^{\circ}C$ ； m_0 为坩埚重量，g； m_1 为烘干滤纸重量，g； m_2 为坩埚、滤纸和泥饼抽滤后的总重量，g； m_3 为坩埚、滤纸和泥饼烘干后的总重量，g。

2) EPS的提取与测定。采用改良的热提取法^[12]，分为提取溶解型EPS(S-EPS)、松散附着型EPS(LB-EPS)和紧密黏附型EPS(TB-EPS)。提取S-EPS时，首先取35 mL污泥放入50 mL的离心管内，经高速离心(4 000 r·min⁻¹，10 min)处置后将离心后上清液倒出，再经0.45 μ m滤膜过滤后收集。提取LB-EPS时，首先将0.05%的NaCl溶液(70 $^{\circ}C$)加入离心管中，使污泥样品体积恢复至35 mL，再使用涡旋振荡器震荡2 min，以相同条件离心处理并取上清液，最后经0.45 μ m滤膜过滤后收集。提取TB-EPS时，首先将0.05%的NaCl溶液(70 $^{\circ}C$)加入离心管中，使污泥样品体积恢复至35 mL，再使用涡旋振荡器震荡2 min，然后放入60 $^{\circ}C$ 的水浴中保持30 min，再以相同条件离心处理15 min，后经0.45 μ m滤膜过滤后收集。提取完的各层EPS保存在4 $^{\circ}C$ 冰箱中待分析。蛋白质和多糖质量浓度的测定分别采用Lowry法^[13]和苯酚-硫酸法^[14]。

3) 其它指标。采用差示扫描量热仪(瑞士梅特勒SERIES 2000，瑞士Mettler Toledo公司)分析测试污泥处理前后结合水质量分数的变化；采用纳米粒度仪(NanoZS 90型，英国Marvern有限公司)测定污泥上清液颗粒的Zeta电位；通过自动激光粒度分析仪(LAP-W2000H，中国厦门易仕特仪器有限公司)测定污泥样品的粒径分布；采用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700，美国Thermo公司)分析检测污泥样品中的蛋白质二级结构和官能团的变化规律；通过扫描电子显微镜(Gemini 50，美国Zeiss公司)观察污泥颗粒表面微观形貌结构；采用X-射线光电子谱仪(XPS，Thermo Kalpha，美国Thermo Fisher Scientific公司)分析污泥表面官能团的元素形态变化。

2 结果与讨论

2.1 Fe²⁺和NaClO投加量与pH对污泥脱水性能的影响

当污泥液初始pH为5.00，Fe²⁺投加量为48.61 mg·g⁻¹，NaClO投加量对污泥脱水性能的影响如图1(a)所示。当NaClO投加量从0增加至39.04 mg·g⁻¹时，污泥比阻和含水率分别从20.81 $\times 10^{12}$ kg·m⁻¹和89.51%降至1.85 $\times 10^{12}$ kg·m⁻¹和71.48%，这是由于在酸性条件下，NaClO转化生成反应活性更高的HClO，其氧化能力对污泥絮体的破坏也有一定的贡献。此外，Fe²⁺活化HClO产生的羟基自由基(\cdot OH)和氯自由基(\cdot Cl)可以有效破坏EPS结构，造成污泥絮体的崩解和细胞的裂解，促使结合水转化为游离水并转移至液相中，进而在机械脱水过程中更易除去^[15]，如式(4)和(5)所示。然而，随着NaClO投加量增加至48.80 mg·g⁻¹时，污泥脱水性能没有进一步改善反而恶化，归因于过量ClO⁻会消耗 \cdot OH并生成氧化能力相对较弱的氯氧自由基(ClO \cdot)，如式(6)所示，降低了体系氧化能力从而导致污泥脱水性能恶化。BEHIN等^[9]在探究类芬顿工艺去除模拟工业废水中的污染物时，同样发现过量的ClO⁻会造成自由基淬灭，抑制工业废水中COD的去除。

图1(b)展示了Fe²⁺投加量对于污泥脱水性能的影响。当pH=5，NaClO=39.04 mg·g⁻¹时，随着Fe²⁺投加量从0增加至48.61 mg·g⁻¹，污泥比阻和含水率分别从11.81 $\times 10^{12}$ kg·m⁻¹和91.32%降低到1.71 $\times 10^{12}$ kg·m⁻¹和71.74%。结果表明，污泥脱水性能随着Fe²⁺投加量的增加而提高。这是因为，一方面Fe²⁺浓度的提高促进Fe²⁺/NaClO体系中 \cdot OH的释放，导致EPS的氧化，弱化污泥的持水能力；另一方面，反应过程中原位生成的Fe³⁺可以起到有效絮凝作用，改善污泥的固液分离性能，如式

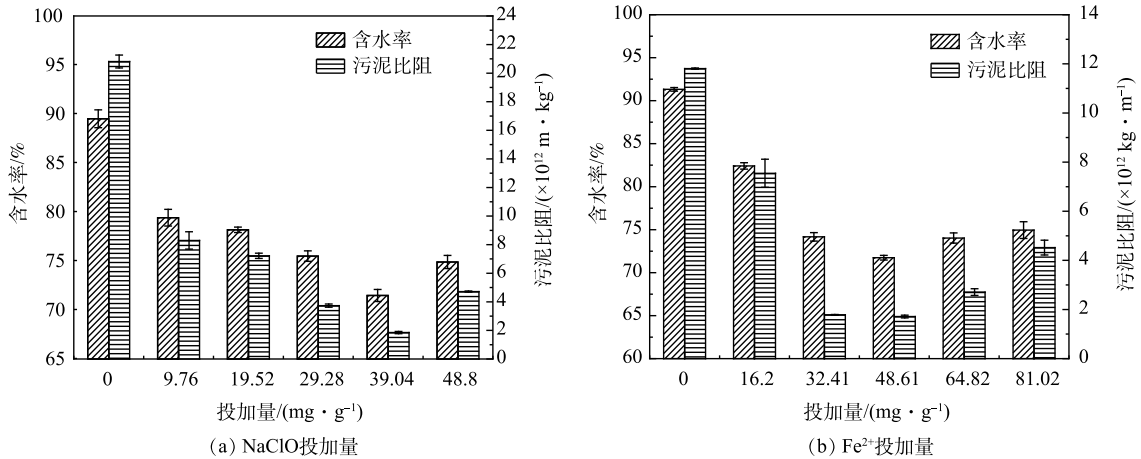
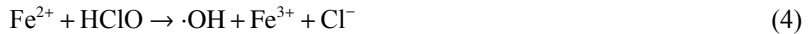


图 1 NaClO 和 Fe²⁺投加量对污泥脱水性能的影响

Fig. 1 Effects of NaClO dosage and Fe²⁺ dosage on the performance of sludge dewaterability

(4) 和式 (7) 所示。当 Fe²⁺投加量从 48.61 mg·g⁻¹ 进一步增加至 81.02 mg·g⁻¹ 时, 污泥脱水性能也出现一定恶化。一方面, 过量的 Fe²⁺会生成更多的 Fe³⁺, 这对污泥的絮凝是有利的; 另一方面, 过量的 Fe²⁺会淬灭·OH, 导致该体系氧化能力变弱。结果表面单一絮凝作用对污泥脱水性能的改善并不明显, 氧化降解 EPS 和裂解细胞在结合水的释放中起关键作用。



如图 2 所示, 实验探究了 6 组 pH (3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0) 对 Fe²⁺/NaClO 工艺改善污泥脱水性能的影响。结果表明, Fe²⁺/NaClO 工艺在 pH 范围为 3.0~5.0 时脱水性能达到最佳, 在此范围内, 污泥比阻和含水率范围分别降至 (3.32~3.82)×10¹² kg·m⁻¹ 和 69.97%~71.38%, 这说明 Fe²⁺/NaClO 工艺在酸性环境中脱水性能更好。主要由于酸性条件下 NaClO 转化生成氧化活性更高的 HClO, 有助于破坏污泥细胞和释放结合水, 并且 H⁺能使污泥 EPS 表面的阴离子官能团(羰基、羧基、羟基等)质子化, 从而促进污泥胶体颗粒脱稳聚集, 提高沉降性能^[16]。但当 pH 从 6.0 上升到 8.0 时, 污泥比阻和含水率分别从 5.54×10¹² kg·m⁻¹ 和 75.91% 迅速增至 11.20×10¹² kg·m⁻¹ 和 83.91%, 污泥脱水性能恶化趋势明显。这是因为, pH 升高会导致体系中 Fe²⁺易于 OH⁻反应生成 Fe(OH)₂ 沉淀, 使得其对 NaClO 的催化活性下降, 从而减少了·OH 的生成, 减弱了 Fe²⁺/NaClO 工艺的氧化能力^[9]。结果表明, Fe²⁺/NaClO 工艺的 pH 作用范围较为广泛, 该工艺在 pH=3~5 范围内对污泥脱水性能的强化作用最佳。

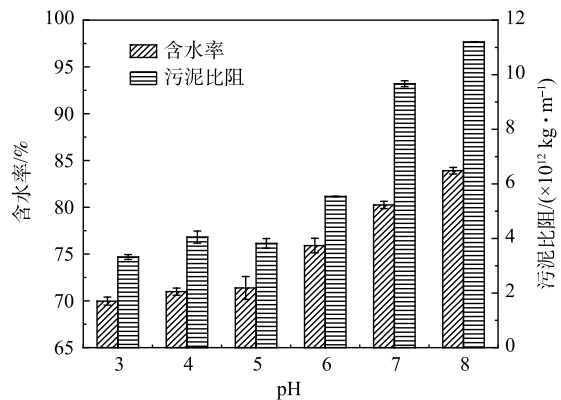


图 2 初始 pH 对污泥脱水性能的影响

Fig. 2 Effects of initial pH on sludge dewaterability

2.2 Fe²⁺/NaClO 工艺对于污泥理化性质的影响

1) Zeta 电位与粒径分布。不同调理工艺对污泥 Zeta 电位的影响如图 3 (a) 所示, 原污泥的

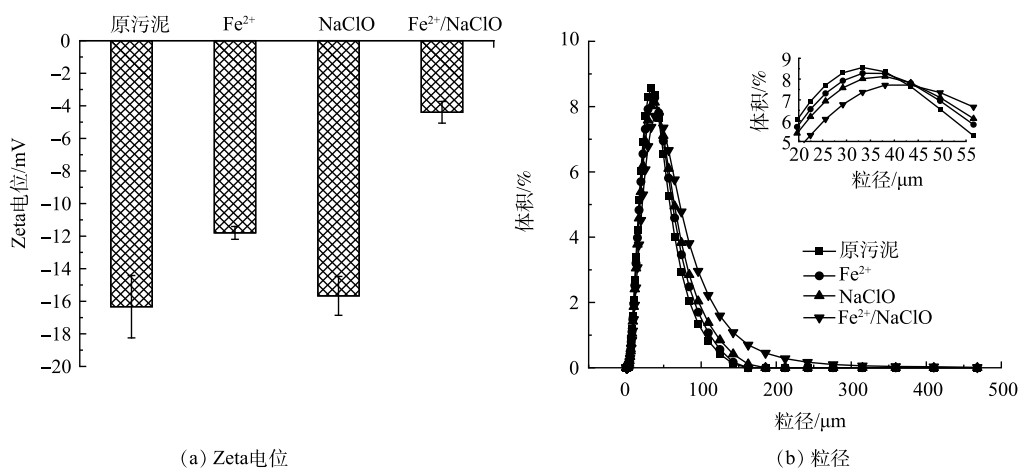


图3 不同工艺对污泥理化性质的影响
Fig. 3 Effects of different treatments on sludge physicochemical properties

Zeta 电位值为 -16.33 mV, 其表面负电性是由于 EPS 表面的阴离子官能团电离造成的, 其电负性较强, 使得污泥颗粒间的静电斥力较大, 阻碍了污泥的有效沉降^[17]。在 pH=5 时, 经 Fe²⁺、NaClO 和 Fe²⁺/NaClO 工艺处理后, 污泥的 Zeta 电位从 -16.33 mV 分别增至 -11.80 、 -15.67 和 -4.40 mV。其中, Fe²⁺/NaClO 工艺处理后的 Zeta 电位绝对值最低, 这表明 Fe²⁺/NaClO 体系中生成的强氧化性的活性物种可将 EPS 表面的阴离子官能团氧化, 同时生成的 Fe³⁺可起到电中和的作用, 共同影响污泥颗粒的表面负电性, 减弱静电斥力, 从而提高污泥絮体密度^[18]。污泥粒径在不同处理工艺下的变化情况如图 3 (b) 所示, 污泥的粒径分布通常被认为是影响污泥脱水性能的一个关键因素。经调理后的各污泥样品 D50 大小依次为: Fe²⁺/NaClO ($35.46 \mu\text{m}$) > Fe²⁺ ($30.98 \mu\text{m}$) > NaClO ($29.62 \mu\text{m}$) > 原污泥 ($28.19 \mu\text{m}$)。粒径的变化结果与 Zeta 电位的结果相一致, 较低的 Zeta 电位能够促使胶体颗粒聚集成大颗粒, 从而提高污泥的脱水性能。然而, RUAN 等^[19]的研究结果发现, 热活化过硫酸盐工艺调理污泥时发现预处理后的污泥粒径减小。这可能是因为在 Fe²⁺/NaClO 工艺氧化污泥过程中, $\cdot\text{OH}$ 并非直接破坏污泥大分子物质的长链骨干 (如蛋白质中的 $-\text{CO}-\text{NH}-$), 而是被氧化降解的中间产物在 Fe³⁺的絮凝作用下更容易聚合, 使污泥粒径变大, 从而表现出更加优异的固液分离性能^[20]。

2) 污泥的表面微观形态。如图 4 所示, 原污泥的表面相对光滑且较为密实, 孔隙较小, 限制了内部结合水的排出。经 Fe²⁺和 NaClO 处理后的污泥絮体表面呈现出松散的孔隙结构, 有利于水分的流动和排出。一方面, EPS 的结构被破坏, 网状结构中的间隙水得到释放; 另一方面, EPS 表面的亲水官能团被氧化降解, 有机物和水相的水合作用被弱化, 结合水与固相污泥间的氢键相互作用被减弱, 进而导致结合水更易从形成的孔隙中排出^[1,8,19]。DAI 等^[20]以改性磷石膏预处理污泥时也发现, 污泥絮体形成的孔隙结构增多有利于结合水的释放。因此, Fe²⁺/NaClO 工艺影响了污泥絮体的空间结构, 使污泥由致密结构转变为多孔隙松散结构, 从而改善污泥的脱水性能。

3) 结合水的变化。污泥的 EPS 具有复杂的网状结构, 其中有机相使部分水嵌入生物聚合物的网状结构中, 从而改变这部分水分的迁移性质, 传统机械脱水过程难以将其除去, 此部分水被定义为结合水^[21]。本实验将总结合水分为胞内水和 EPS 结合水, 分析了不同预处理工艺对各类型结合水转移的影响。图 5 展示了不同预处理工艺后污泥的总结合水、胞内水和 EPS 结合水质量分数的变化。Fe²⁺/NaClO 工艺处理后, 各类型结合水质量分数均大幅降低。Fe²⁺、NaClO 和 Fe²⁺/NaClO 处理后总结合水质量分数 (以干泥固体计) 由 $1.95 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 分别降低至 1.55 、 1.64 和 $1.49 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是因为, Fe²⁺/NaClO 体系中产生的自由基破坏了污泥絮体结构, 降低了污泥表面的亲水性, 促进了结合

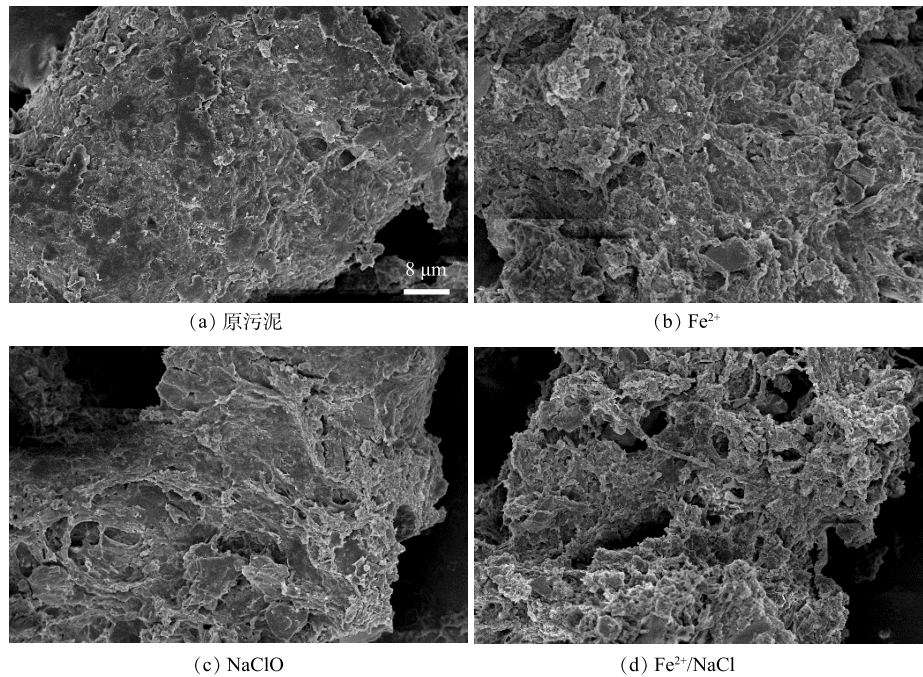


图 4 不同预处理工艺对污泥微观形态的影响

Fig. 4 Effects of different pre-treatments on sludge microscopic morphology

水向游离水的转化,从而提高了污泥脱水性能。LIU 等^[22]研究也发现,自由基可以破坏污泥絮体周围复杂的胶体结构,释放大量结合水。此外,EPS 结合水的质量分数明显高于胞内结合水质量分数,且 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 工艺对于去除 EPS 结合水的效果最为明显。该结果表明, EPS 作为污泥细胞的保护层,是污泥具有较高持水能力的主要因素,在氧化过程中更容易受到强氧化性自由基的破坏,因而仅有少部分的细胞发生裂解并释放胞内水。因此,在 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 体系中,发生了大量的 EPS 降解和少部分的细胞裂解,并将 EPS 结合水和胞内结合水转化为自由水,实现了剩余污泥的深度脱水。

4) 不同工艺对 EPS 组分的影响。EPS 基质是由不同微生物分泌物、细胞裂解副产物和介质中的有机物聚集而成的复杂聚合物。有研究表明, EPS 的主要成分是蛋白质和多糖,其对污泥的亲疏水性、表面电荷、絮体结构和脱水性能有着显著影响^[1]。因此,本实验通过分析不同处理工艺对污泥 EPS 各组分质量浓度的变化,探究强化污泥深度脱水的潜在机制。图 6 (a) 展示了不同工艺处理前后各 EPS 中蛋白质的质量浓度变化。如图所示,原污泥的蛋白质主要集中在 TB-EPS 中,经 Fe^{2+} 和 NaClO 单独处理后, TB-EPS 的蛋白质质量浓度由 $216.07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 分别降低至 120.94 和 $130.20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而 S-EPS 中的蛋白质质量浓度从 $77.57 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 分别增加至 127.03 和 $172.29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这是因为, TB-EPS 中的不溶性有机质被降解成可溶性有机质,并转移至 S-EPS 中。上述变化趋势在 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 工艺处理后的污泥中最为明显,表明 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 与单独 Fe^{2+} 和 NaClO 处理相比对 TB-

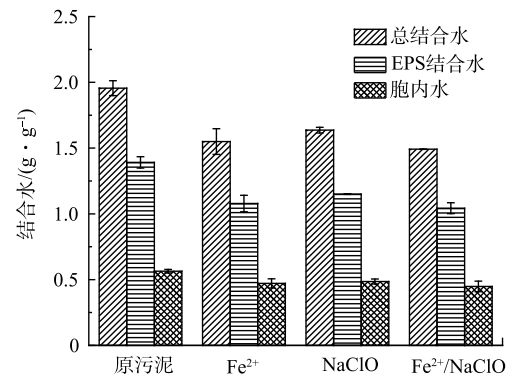


图 5 不同工艺对结合水质量分数的影响

Fig. 5 The effects of different pre-treatments on the bound water content of sludge

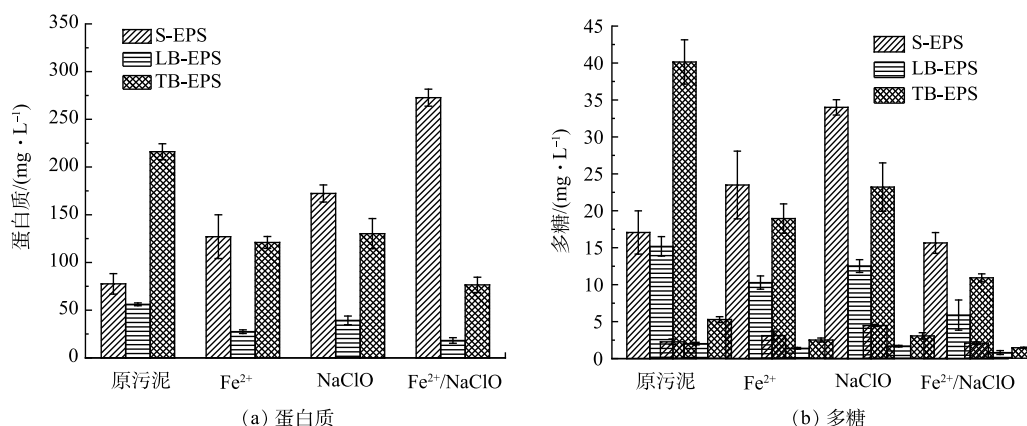


图6 不同工艺处理前后各EPS中成分质量浓度变化

Fig. 6 The variation of ingredients contained in different EPS fractions after different pre-treatments

EPS的破坏程度更大,导致TB-EPS中更多的蛋白质发生降解,从而导致EPS结合水的释放^[23]。图6(b)呈现了不同工艺处理前后各EPS中多糖质量浓度的变化。如图所示,TB-EPS中的多糖变化趋势与蛋白质保持一致,而Fe²⁺/NaClO处理后S-EPS中多糖质量浓度反而降低。这可能是由于蛋白质相比多糖更容易被氧化,多糖从TB-EPS增溶至S-EPS后又被·OH矿化成无机物,因此S-EPS中的多糖质量浓度并没有显著增加^[24]。综上,经Fe²⁺/NaClO处理后LB-EPS的蛋白质和多糖质量浓度变化较小,TB-EPS和S-EPS的蛋白质和多糖质量浓度变化较大。因此,TB-EPS的破坏和S-EPS的增加可以有效改善污泥脱水性能,而LB-EPS对污泥脱水性能的影响不大^[25]。此外,多糖的质量浓度普遍小于蛋白质,且工艺处理前后变化较小,这说明蛋白质质量浓度的变化在污泥脱水性能中起主导作用^[26]。

5) 表面官能团分析。上述研究表明,污泥的脱水性能与EPS中的亲水性蛋白质和多糖有关。采用FTIR进一步探究了污泥表面的亲疏水性官能团变化,官能团特征峰反映出污泥的主要成分为碳氢化合物、蛋白质、多糖和芳香族氨基酸。如图7所示,3 290 cm⁻¹处的峰值与碳氢化合物中羟基官能团O-H键的伸缩振动有关;1 653 cm⁻¹的峰值对应蛋白质中酰胺I区C-O和C-N的伸缩振动;1 541 cm⁻¹的峰值对应蛋白质酰胺II区-CO-NH-中N-H和C-N的伸缩振动;1 408 cm⁻¹的峰值对应质子化羧基中C=O的对称伸缩振动;1 035 cm⁻¹的峰值对应多糖中C-OH和C-O-C的伸缩振动;777 cm⁻¹和693 cm⁻¹的峰值对应芳香族氨基酸的C-C和C-OH的环振动^[27]。Fe²⁺/NaClO工艺处理后的污泥所呈现出的特征峰表现出更高的透射率,表明Fe²⁺/NaClO可显著降低污泥中此类官能团的质量分数。这是因为,在弱酸性条件下,H⁺的存在会引起羧基官能团的质子化;而且,反应过程产生的强氧化性的活性物种会破坏蛋白质酰胺I区中的N-H和C-N基团,导致蛋白质二级结构发生变化,进一步影响蛋白质的空间结构,使更多的疏水位点暴露,降低污泥表面亲水性,从而提高其脱水性能^[28]。此外,芳香族氨基酸中C-C和C-OH基团的环振动表明,氧化活性物种可引起芳香环的羟基化作用,有利于EPS的破坏和结合水的释放。

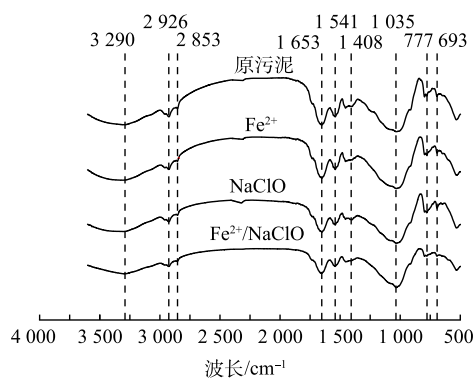


图7 不同预工艺处理前后的红外光谱

Fig. 7 The FTIR spectra of sludge sample treated by different pre-treatments

为了进一步分析污泥脱水性能与污泥表面亲疏水性的相关性,通过分析对酰胺 I 区得到蛋白质二级结构的质量分数。如图 8 所示,在 $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ 范围内表现出 6 个峰值,同时表 1 列出了各种蛋白质二级结构的质量分数。经 $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ 工艺处理后, α -螺旋的质量分数 24.37% 降至 21.90%, $[\alpha\text{-螺旋}/(\beta\text{-折叠}+\text{无规则卷曲})]$ 的比值从 67.07% 降至 52.62%, 此结果会引起蛋白质结构的松散,暴露更多的疏水点位,从而促进污泥脱水性能^[29]。此外, α -螺旋影响蛋白质二级结构的关键是氢键的断裂,这是由于氢键能够维持羰基氧(位于肽键号 N 上)和酰胺氢(位于肽键号 N+4 上)之间的稳定性。而且,蛋白质中 S-S 键的断裂,使得 α -螺旋可以转化为 β -折叠,这可能会改变蛋白质的二级结构质量分数变化^[30]。

通过 XPS 对不同处理工艺对污泥表面 C、N、O 元素变化的影响进行分析。如图 9 (a) 所示, C 1s 高分辨率光谱显示了 3 种主要含碳物种的特征峰, C 1s 在 284.8 eV 的峰代表脂质或氨基酸侧链

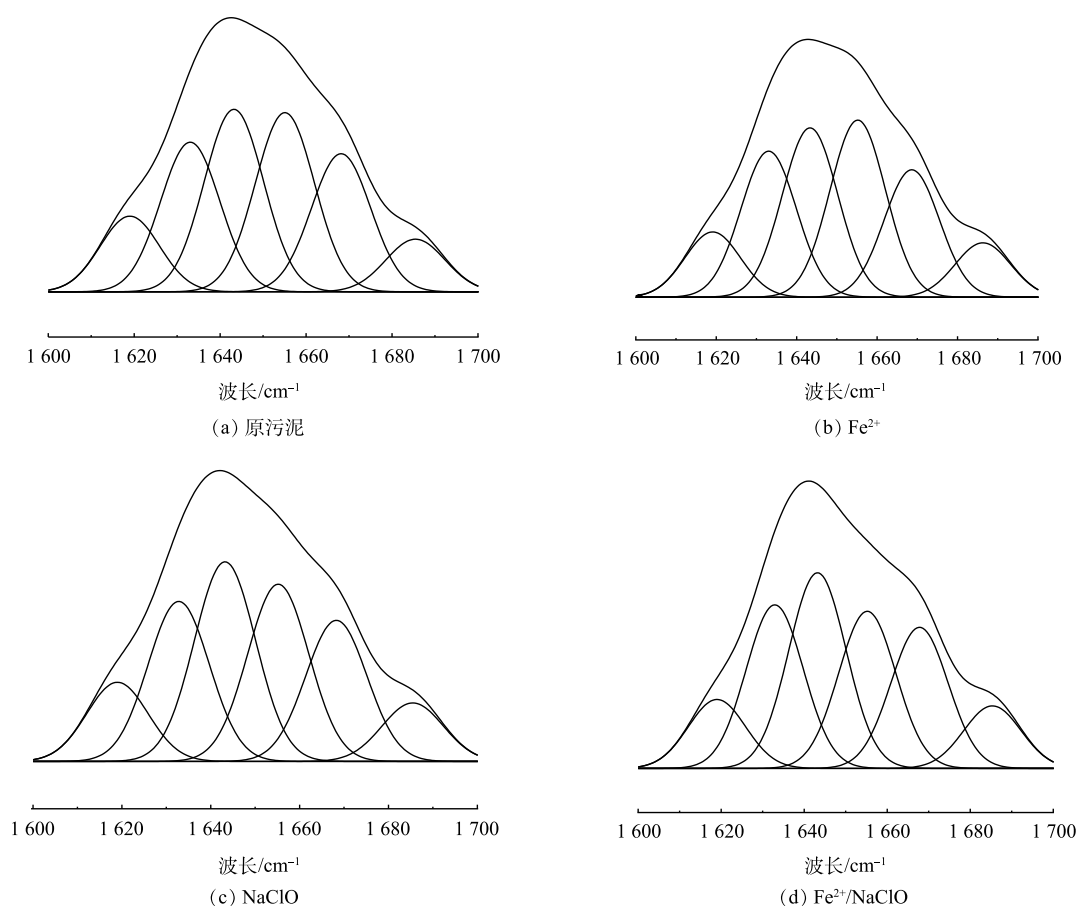


图 8 不同工艺处理后的蛋白质二级结构变化

Fig. 8 The variation of the secondary structure of proteins after different processes

表 1 不同蛋白质二级结构的占比

Table 1 Percentage of different protein secondary structures

% (质量分数)

反应体系	聚集链	β -折叠	无规则卷曲	α -螺旋	3-旋转螺旋	反平行 β -折叠/聚集链	α -螺旋/ $(\beta$ -折叠+无规则卷曲)
原污泥	7.74	16.31	20.02	24.37	20.94	10.62	67.07
Fe^{2+}	4.46	17.59	23.25	22.62	21.62	10.27	55.39
NaClO	5.96	16.93	22.34	23.08	21.35	10.33	58.76
$\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$	4.64	18.41	23.21	21.90	21.59	10.25	52.62

中的 C-(C, H), 在 286.3 eV 的峰代表醚、乙醇或胺中的 C-(O/N), 在 286.3 eV 的峰代表羧酸酯, 羰基, 酰胺, 缩醛或半缩醛中的 C=O、O-C-O^[31-32]。有研究表明, 脂肪族碳质量分数与污泥表面疏水性质有关, 其质量分数越高, 表面相对疏水性越强^[33]。由表 2 可知, 经过 Fe²⁺/NaClO 处理后, 脂肪族碳质量分数由 57.09% 增加至 67.21%。这说明, 污泥表面疏水性显著提高, 而酰胺和羰基等亲水性物质显著减少, 进一步证实了之前的结论。由图 9 (b) N 1s 高分辨率光谱可知, 经过 Fe²⁺/NaClO 处理后的质子态氮 (N_{pr} 401.3 eV) 质量分数减少, 非质子态氮 (N_{nonpr} 399.0 eV) 质量分数增加。N_{nonpr} 中的胺和酰胺与蛋白质二级结构中 β-折叠的 C=O 拉伸以及蛋白质羧基的 COO-和 C-O 的拉伸有关^[34]。因此, N_{nonpr} 质量分数的减少可以显著减弱蛋白质的强度和刚度, 导致蛋白质结构的稳定性下降而更容易被破坏, 从而改善污泥脱水性能。如图 9 (c) 所示, Fe²⁺/NaClO 工艺处理后污泥中 O 1s 的 C=O 质量分数下降, C-O-C 和 C-O-H 质量分数上升, 这与红外光谱图中 C-OH、C-O-C 和 C=O 基团的对称伸缩振动变化一致。

3 结论

1) Fe²⁺/NaClO 工艺能显著强化污泥脱水性能, 且适用的 pH 范围宽泛。当初始 pH 为 5.0, Fe²⁺和 NaClO 投加量分别为 48.61 和 39.04 mg·g⁻¹ 时, 污泥含水率和污泥比阻分别从 91.32% 和 11.81×10¹² m·kg⁻¹ 降至 71.74% 和 1.71×10¹² m·kg⁻¹, 总结合水质量分数下降了 23.59%。

2) Fe²⁺/NaClO 工艺通过提高污泥的 Zeta 电

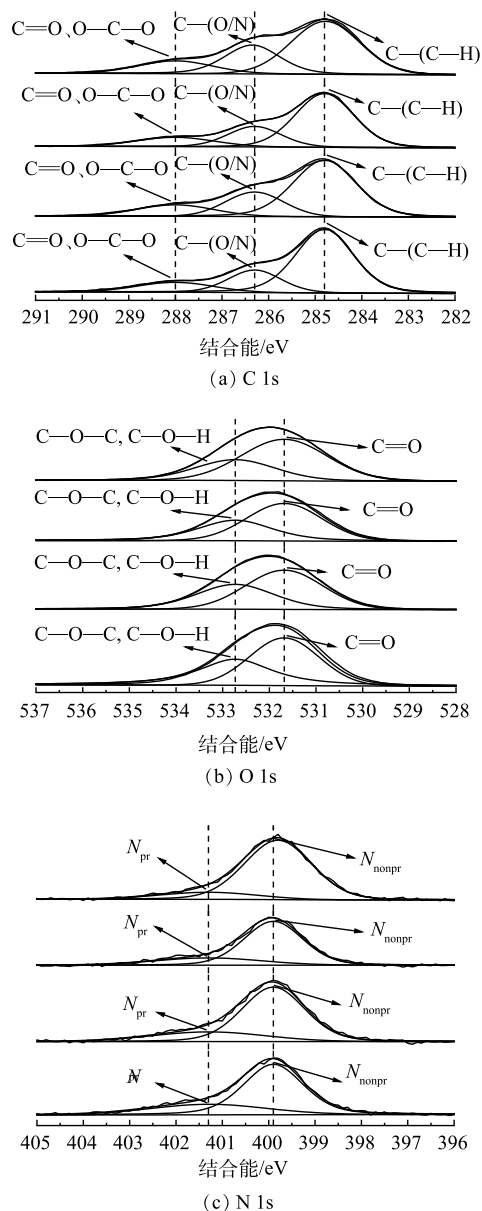


图 9 不同预处理工艺的污泥 XPS 能谱中元素的变化
Fig. 9 Variation of elements in the XPS spectra of different pre-treated sludge

表 2 不同工艺 C 1s、O 1s 和 N 1s 在不同结合能下的峰面积比例

Table 2 Proportions of peak areas of different processes C 1s, O 1s, and, N 1s under different binding energies

反应体系	元素						
	C 1s/eV			O 1s/eV		N 1s/eV	
	284.8	286.3	288.0	531.7	532.7	399.9	401.3
原污泥	57.09	27.48	15.43	86.03	13.97	66.26	33.74
Fe ²⁺	63.74	22.34	13.92	78.11	21.89	60.04	39.96
NaClO	62.90	22.91	14.19	77.03	22.97	57.87	42.13
Fe ²⁺ /NaClO	67.21	20.49	12.30	72.81	27.19	55.00	45.00

位, 并减小污泥胶体颗粒间的静电斥力, 增大污泥粒径, 且反应过程中原位生成的 Fe³⁺会附着于污泥表面, 在污泥絮体间形成一种多孔隙通道的结构, 结合水通过絮体中的孔隙通道排出, 转变为自由水, 促进了污泥的固液分离。

3) Fe²⁺/NaClO 工艺处理污泥的过程中, 在酸性条件下会形成 HClO, 既能裂解部分细胞, 还能与 Fe²⁺反应生成氧化活性物种, 氧化降解 TB-EPS 和 LB-EPS 中的蛋白质和多糖, 引起蛋白质结构的松散, 导致更多的表面疏水位点暴露; 该工艺还可以氧化表面亲水性含 O、N 类官能团, 提高污泥表面疏水性, 改善污泥脱水性能。

参 考 文 献

- [1] WU B R, DAI X H, CHAI X L. Critical review on dewatering of sewage sludge: Influential mechanism, conditioning technologies and implications to sludge re-utilizations[J]. *Water Research*, 2020, 180: 115912.
- [2] QI Y, THAPA K B, HOADLEY A F A. Application of filtration aids for improving sludge dewatering properties –A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(2): 373-384.
- [3] 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.
- [4] GAO J L, LIU Y, YAN Y X, et al. Promotion of sludge process reduction using low-intensity ultrasonic treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021: 325.
- [5] WANG G J, GE D D, BAI L, et al. Insight into the roles of electrolysis-activated persulfate oxidation in the waste activated sludge dewaterability: Effects and mechanism[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 297: 113342.
- [6] ZHANG Y P, LI T T, TIAN J Y, et al. Enhanced dewaterability of waste activated sludge by UV assisted ZVI-PDS oxidation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 113: 152-164.
- [7] 汪辉, 肖庆聪, 赵阳, 等. 基于不同破解方法的市政污泥厌氧消化产气量优化[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(1): 572-577.
- [8] LING X, DENG J, YE C, et al. Fe(II)-activated sodium percarbonate for improving sludge dewaterability: Experimental and theoretical investigation combined with the evaluation of subsequent utilization[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 799: 149382.
- [9] BEHIN J, AKBARI A, MAHMOUDI M, et al. Sodium hypochlorite as an alternative to hydrogen peroxide in Fenton process for industrial scale[J]. *Water Research*, 2017, 121: 120-128.
- [10] ZHAO X, WEI X Y, XIA P F, et al. Removal and transformation characterization of refractory components from biologically treated landfill leachate by Fe²⁺/NaClO and Fenton oxidation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 116: 107-113.
- [11] JESSIELEENA A A, M P, MP S. Comparative study of Fenton, Fe²⁺/NaOCl and Fe²⁺/(NH₄)₂S₂O₈ on tannery sludge dewaterability, degradability of organics and leachability of chromium[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123495.
- [12] WEI H, HU P, LI A M, et al. Evaluation of acidification and oxidation of sludge to improve the effect of a starch-based flocculant on the dewaterability of sewage sludge[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 231: 405-412.
- [13] 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.
- [14] DUBOIS M, A E, HAMILTON J K, et al. Calorimetric Dubois Method for Determination of Sugar and Related Substances[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 28: 350-356.
- [15] YANG P, LI D, ZHANG W, et al. Study of sludge conditioning using organic acids chelated ferrous ion catalyzed NaClO oxidation: Evolution of extracellular polymeric substances and floc structure[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 280: 111757.
- [16] DEBORDE M, VON GUNTEN U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: a critical review[J]. *Water Research*, 2008, 42(1/2): 13-51.
- [17] XU Q Y, WANG Q D, ZHANG W J, et al. Highly effective enhancement of waste activated sludge dewaterability by altering proteins properties using methanol solution coupled with inorganic coagulants[J]. *Water Research*, 2018, 138: 181-191.
- [18] BAI L, WANG G J, GE D D, et al. Enhanced waste activated sludge dewaterability by the ozone-peroxymonosulfate oxidation process: Performance, sludge characteristics, and implication[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 807(Pt 3): 151025.
- [19] RUAN S Y, DENG J, CAI A H, et al. Improving dewaterability of waste activated sludge by thermally-activated persulfate oxidation at mild temperature[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 281: 111899.
- [20] DAI Q X, MA L P, REN N Q, et al. Investigation on extracellular

- polymeric substances, sludge flocs morphology, bound water release and dewatering performance of sewage sludge under pretreatment with modified phosphogypsum[J]. *Water Research*, 2018, 142: 337-346.
- [21] LEE D J. Moisture distribution and removal efficiency of waste activated sludges[J]. *Water Science and Technology*, 1996, 33(12): 269-272.
- [22] LIU C G, WU B R, CHEN X E. Ultrasound enhanced zero-valent iron-activated peroxymonosulfate oxidation for improving dewaterability of aerobically digested sludge[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 124850.
- [23] ZHEN G Y, LU X Q, SU L H, et al. Unraveling the catalyzing behaviors of different iron species (Fe^{2+} vs. Fe^0) in activating persulfate-based oxidation process with implications to waste activated sludge dewaterability[J]. *Water Research*, 2018, 134: 101-114.
- [24] ZHANG D X, WANG Y L, GAO H Y, et al. Variations in macro and micro physicochemical properties of activated sludge under a moderate oxidation-in situ coagulation conditioning: Relationship between molecular structure and dewaterability[J]. *Water Research*, 2019, 155: 245-254.
- [25] LIANG J L, ZHANG S W, HUANG J J, et al. Mechanism of zero valent iron and anaerobic mesophilic digestion combined with hydrogen peroxide pretreatment to enhance sludge dewaterability: Relationship between soluble EPS and rheological behavior[J]. *Chemosphere*, 2020, 247: 125859.
- [26] XIAO K K, PEI K Y, WANG H, et al. Citric acid assisted Fenton-like process for enhanced dewaterability of waste activated sludge with in-situ generation of hydrogen peroxide[J]. *Water Research*, 2018, 140: 232-242.
- [27] SHCHUKAREV A, GOJKOVIC Z, FUNK C, et al. Cryo-XPS analysis reveals surface composition of microalgae[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 526: 146538.
- [28] LI Y F, ZHU Y Q, WANG D B, et al. Fe(II) catalyzing sodium percarbonate facilitates the dewaterability of waste activated sludge: Performance, mechanism, and implication[J]. *Water Research*, 2020, 174: 115626.
- [29] YOU G X, WANG P F, HOU J, et al. Insights into the short-term effects of CeO_2 nanoparticles on sludge dewatering and related mechanism[J]. *Water Research*, 2017, 118: 93-103.
- [30] WU B R, NI B J, HORVAT K, et al. Occurrence State and Molecular Structure Analysis of Extracellular Proteins with Implications on the Dewaterability of Waste-Activated Sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(16): 9235-9243.
- [31] DING P F, SONG W F, YANG Z H, et al. Influence of Zn(II) stress-induction on component variation and sorption performance of extracellular polymeric substances (EPS) from *Bacillus vallismortis*[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2018, 41(6): 781-791.
- [32] HE C S, DING R R, CHEN J Q, et al. Interactions between nanoscale zero valent iron and extracellular polymeric substances of anaerobic sludge[J]. *Water Research*, 2020, 178: 115817.
- [33] NAKAO R, RAMSTEDT M, WAI S N, et al. Enhanced biofilm formation by *Escherichia coli* LPS mutants defective in Hep biosynthesis[J]. *PLoS One*, 2012, 7(12): e51241.
- [34] ZHANG X R, SUN J, LIU X X, et al. Production and flocculating performance of sludge bioflocculant from biological sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146: 51-56.

(责任编辑: 金曙光)

Performance and Mechanisms of Fe²⁺ Combined with NaClO for Enhanced Sludge Dewatering

HUANG Zhiyuan¹, LING Xiao¹, CHEN Minjie¹, DENG Jing¹, CUI Fuyi², ZHU Shijun^{1,*}, TAN Chaoqun³, SHI Xi⁴, SHEN Songtu⁵

1. College of Civil Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China; 2. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 3. School of Civil Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China; 4. Zhejiang University of Technology Testing Technology Company Limited, Hangzhou 310011, China; 5. Qianjiang Water Resources Development Company Limited, Hangzhou 310013, China

*Corresponding author, E-mail: zhushijun@zjut.edu.cn

Abstract The application of ferrous iron (Fe²⁺)-activated sodium hypochlorite (NaClO) could improve the waste-activated sludge dewatering. The impacts of Fe²⁺ dosages, NaClO dosages, and initial pH values on sludge dewatering performance were explored. In addition, the mechanisms of enhancing deep sludge dewatering were investigated. The results indicated that the water content and specific resistance to filtration of sludge decreased from 91.32% and $11.81 \times 10^{12} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$ to 71.74% and $1.71 \times 10^{12} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively, when Fe²⁺ dosage, NaClO dosage, and initial pH were fixed at, 48.61 mg·g⁻¹, 39.04 mg·g⁻¹ and 5.0. The oxidation of Fe²⁺/NaClO system resulted in the destruction of extracellular polymeric substances (EPS) and partial cell lysis. Meanwhile, the strongly oxidizing ·OH degraded the proteins and polysaccharides in TB-EPS/LB-EPS, and altered protein secondary structure, resulting in loosening of protein structure and exposure of additional hydrophobic sites. In addition, this process lowered hydrophilic functional groups on the sludge surface and released EPS-bound water. Simultaneously, Fe³⁺ induced the sludge floc particles to form a loose and porous structure, which aided in the outflow of intracellularly bound water, thus enhancing the dewatering performance of the sludge. This result has developed a novel and cost-effective method for rapidly removing bound water from sludge and enhancing sludge dewatering performance.

Keywords ferrous iron; sodium hypochlorite; sludge dewatering; oxidation; enhanced coagulation