

陈 越,郭 波,邢海双,等.生物纳米铁/铈联用过碳酸钠改善污泥脱水性能 [J]. 中国环境科学, 2023,43(9):4708-4717.

Chen Y, Guo B, Xing H S, et al. The improvement of sludge dewaterability by bio-iron/cerium nanoparticles combined with sodium percarbonate [J]. China Environmental Science, 2023,43(9):4708-4717.

生物纳米铁/铈联用过碳酸钠改善污泥脱水性能

陈 越,郭 波*,邢海双,孟家琪,曹 群 (太原理工大学环境科学与工程学院,山西 太原 030024)

摘要: 采用葡萄皮渣多酚提取液、亚铁盐和三价铈盐制得生物纳米铁/铈(Fe/Ce-NPs),联用过碳酸钠(SPC)对活性污泥进行调理.优化条件下:铁铈摩尔比 4:1、投加 30mgFe/Ce-NPs/g·TSS、200mgSPC/g·TSS、pH3、反应 30min,污泥比阻(SRF)、过滤时间(TTF)和泥饼含水率(Wc)分别由 9.74×10^{13} m/kg、92s 和 80.5%降至 2.67×10^{13} m/kg、42s 和 71.2%.进一步联用聚丙烯酰胺(PAM), Wc 降至 65.8%;初始 pH6 时,调理后的污泥 pH7.1(后续可免去 pH 值调节)且仍保持良好脱水性能.类芬顿(Fe/Ce-NPs+SPC)反应中,铁铈间的电子传递促使·OH 产生量大幅提高(比传统芬顿提高 0.9 倍),Zeta 电位绝对值大大降低(由-17.5 ~ -4.6mV).三维荧光光谱(3D-EEM)与 FTIR 表征分析显示: Fe/Ce-NPs+SPC 氧化能够断裂维持 α -螺旋的氢键,改变蛋白质二级结构的构象,导致蛋白质结构更加松散,促进污泥中更多结合水的释放.与芬顿法($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)和($\text{Fe}^{2+}/\text{SPC}$)比较,类芬顿体系(Fe/Ce-NPs+SPC)能够显著提高污泥脱水性能,尤其是近中性 pH6 下调理污泥,可以大大减少酸碱投加量.研究表明类芬顿体系(Fe/Ce-NPs+SPC)是一种新型环境友好的、高效强化污泥脱水的实用技术.

关键词: 芬顿; 过碳酸钠; 胞外聚合物; 污泥脱水

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2023)09-4708-10

The improvement of sludge dewaterability by bio-iron/cerium nanoparticles combined with sodium percarbonate. CHEN Yue, GUO Bo*, XING Hai-shuang, MENG Jia-qi, CAO Qun (Department of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China). *China Environmental Science*, 2023,43(9): 4708~4717

Abstract: Bio-Fe/Ce-nanoparticles (Fe/Ce-NPs) prepared from grape-peel-seed extracts, Fe^{2+} and Ce^{3+} salts, were combined with sodium percarbonate (SPC) for activated sludge conditioning. Under the optimum conditions (molar ratio of iron to cerium 4:1, Fe/Ce-NPS dosage 30mg/g·TSS, SPC dosage 200mg/g·TSS, pH3 and 30min reaction), the specific resistance to filtration (SRF), Time to filtration (TTF) and water content of mud cake was reduced from 9.74×10^{13} m/kg, 92s and 80.5% to 2.67×10^{13} m/kg, 42s and 71.2%, respectively. Then, the water content can be further reduced to 65.8% with the combination of polyacrylamide (PAM). When at initial pH 6, the pH value of sludge after conditioning is 7.1 (free from subsequent adjusting pH to neutral), and the conditioned sludge still maintain good dewaterability. During the Fenton-like reaction (Fe/Ce-NPs+SPC), electron transfer between Fe and Ce promoted the production of ·OH greatly (0.9 times higher than the traditional Fenton reaction) and reduced the absolute value of Zeta potential drastically (from -17.5mV of raw sludge to -4.6mV after pretreatment). Three-dimensional fluorescence spectrum (3D-EEM) and FTIR characterization showed that Fe/Ce-NPs+SPC oxidation could interrupt the hydrogen bonds maintaining α -Helical and change the conformation of the secondary structure of extracellular protein, causing the looser protein structure, the more bound water in the sludge flocs releasing. Compared with Fenton systems ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) and ($\text{Fe}^{2+}/\text{SPC}$), sludge dewaterability could be improved distinctly by Fenton-like system (Fe/Ce-NPs+SPC), especially conditioning sludge at near-neutral pH 6 with great reduction of acid-base dosage. Hence, Fe/Ce-NPs+SPC would be a new eco-friendly, efficient and practical technology for enhancing sludge dewaterability.

Key words: fenton; sodium percarbonate; EPS; sludge dewatering

污泥是污水生物处理过程中不可避免的副产物,其体积庞大、含水极高(一般>98%)、且含有大量有毒有害的物质^[1].为了避免二次污染而进行的污泥处理处置十分必要.其中污泥脱水是污泥处理的必要环节,不仅可以最大限度地减少污泥量,方便运输,还能减轻后续处置成本^[2].然而污泥是一种由多相胶体构成的复杂系统,其中胞外聚合物(EPS)是影响

污泥脱水能力的主要因素^[3].由于 EPS 的高度水合性,使得大量存在其中的结合水很难通过常规的机械压滤脱除.因此,破解 EPS,释放结合水是改善污泥脱水性能的关键.(类)芬顿氧化技术已被证实是最

收稿日期: 2023-02-13

基金项目: 山西省专利转化专项计划项目(202202055)

* 责任作者, 副教授, 1226055501@qq.com

有效的强化污泥脱水性能的方法之一^[4]。

然而传统芬顿法的弊端在于:液态 H_2O_2 的使用和酸性的 pH 值适用范围.由于液态 H_2O_2 有毒、易爆、不稳定等特性,为其运输、贮存和使用带来危险和不便.近些年,研究者通过原位合成 H_2O_2 或使用廉价易得的 H_2O_2 固体来源物质(如过碳酸钠、过氧化钙),取代芬顿氧化中的液体 H_2O_2 ,同时加入各种络合剂维持稳定浓度的溶解态 Fe(II) ,扩大 pH 值适用范围^[4].例如,Xiao 利用纳米零价铁产生 H_2O_2 和释放 Fe^{2+} ,通过柠檬酸维持 Fe(II) 的稳定,实现了污泥调理的优化.类似地,Liang 采用 $\text{NTA-Fe}^0/\text{CaO}_2$ 方法在中性条件下,利用固体 CaO_2 取代液体 H_2O_2 ,提高了污泥脱水性能.Li 等人则尝试固体过碳酸钠(SPC)/ Fe^{2+} 的方法,在酸性条件下成功改善了污泥的脱水性能^[5-7].课题组前期的研究中,采用葡萄皮渣提取液与亚铁盐溶液原位合成的绿色纳米铁与 H_2O_2 构建的类芬顿体系, pH6.82(未经调节),联用高分子絮凝剂 PADS 调理污泥,泥饼 Wc 可低至 70.3%,溶解性化学需氧量、多糖和蛋白质分别增加 8.8、13.2 和 13.9 倍;其中绿色纳米铁具有环境友好、制备简单快速、成本远低于市售 nZVI 的特点,提取液中的活性基团起到分散纳米粒子和稳定 Fe(II) 的作用;然而存在问题:液态 H_2O_2 用量较大^[8]。

近期的研究证实,双金属协同催化的类芬顿法比单金属催化更加有效^[9].如掺入少量铈的铁铈双金属催化的类芬顿法可以显著提高水中甲氧苄啶的去除率^[8].而利用铁铈双金属的类芬顿法处理污

泥的研究鲜有报道.

本文以原位合成的生物纳米铁铈(Fe/Ce-NPs)作为催化剂,与安全易得的 SPC 构建类芬顿体系(Fe/Ce-NPs+SPC)调理污泥,分别考察 pH 值、 SPC 加入量和反应时间的影响;比较分析各调理方法强化污泥脱水性能的效果,对比调理前后污泥理化性质(如 Zeta 电位、粒径、EPS 成分等)的变化;结合自由基产生量与产生速率、SEM、3D-EEM 和 FTIR 的表征分析,探究 Fe/Ce-NPs+SPC 强化污泥脱水性能的作用机制,为进一步工艺条件的选择和实际应用提供理论指导.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用污泥取自太原市某污水处理厂二沉池,收集的污泥储存于 4°C 的冰箱中,重力沉降 24h 后,倒去部分上清液后的污泥用作原始污泥(WAS),所有测试均在采样后 1 周内完成.原始污泥的基本特性如表 1 所示.

实验试剂,如 H_2O_2 (30%)、硫酸亚铁($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫酸亚铈($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、过碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$)等均为分析纯.蛋白质含量测定所需的改进型 BCA 法蛋白质试剂盒由生工生物工程(上海)股份有限公司提供.

实验仪器:PHS-3C 数显台式 pH 计、HJ-4A 数显多头磁力加热搅拌器、HH-S6 数显恒温水浴锅、DZF-6021 真空干燥箱、Varioskan LUX 多功能酶标仪.

表 1 污泥的理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of WAS

污泥浓度(g/L)	污泥含水率(%)	滤饼含水率(%)	pH 值	污泥比阻(SRF)	总固体(TSS)	挥发性固体(VSS)	溶解性 COD
				($\times 10^{13} \text{ m/kg}$)	(g/L)	(g/L)	(mg/L)
12.5±0.5	98.5±0.2	80.0±0.5	6.84±0.02	9.7±0.5	20.4±0.3	14.7±0.1	274.4±20

1.2 实验方法

1.2.1 生物纳米铁铈(Fe/Ce-NPs)的制备 利用葡萄皮渣多酚提取液与一定量的 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶液制备得到,方法见文献[10].

1.2.2 污泥预处理 取一定量污泥样品、 Fe/Ce-NPs 和 SPC 放入锥形瓶中,置于磁力搅拌器上并以 200r/min 的转速反应,待反应完成后,取 100mL 预处理后的污泥样品测定其 SRF 和 Wc.初始 pH 值使用

H_2SO_4 和 NaOH 进行调节.

1.3 测定和分析方法

1.3.1 测定方法 pH 值、Wc、TSS 值的测定参考国家标准方法^[11]. SRF 值的测定采用污泥比阻测定装置,并根据卡门公式进行计算^[12].过滤时间(TTF)值是指经布氏漏斗抽滤所得滤液体积为样品体积的一半时所用时间^[13].

采用改进的热提取法^[14]从污泥中提取可溶性

EPS(S-EPS)、松散结合 EPS(LB-EPS)和紧密结合的 EPS(TB-EPS).分析前,将 EPS 提取样品通过 0.22 μm 滤膜以去除不溶性杂质. EPS 中蛋白质含量采用改良型 BCA 法试剂盒进行测定;EPS 中多糖采用苯酚-硫酸法测定,以葡萄糖为标准物^[15].褪色光度法测 $\cdot\text{OH}$ 的产生量^[16],使用叔丁醇作为自由基淬灭掩蔽剂^[17].采用 Bettersize2600 激光粒度分布仪测定污泥颗粒粒径;JS94K2 微电泳仪测定污泥上清液的 Zeta 电位.利用荧光分光光度计 (RF6000, SHIMADZU) 获得三维荧光光谱 (3D-EEM),表征解析 EPS 的组成^[7];由傅里叶红外光谱仪 (FTIR) (Spectrum Two, PerkinElme) 表征分析样品官能团^[6];Sigma-300 场发射扫描电子显微镜获得样品形貌图.

1.3.2 分析方法 污泥样品的 3D-EEM 使用荧光区域积分(FRI)进行分析.利用 Matlab R2021b 软件对数据进行处理.使用 Domflour 工具箱进行三维荧光瑞利散射和拉曼散射的去除,并进行归一化^[18].利用工具箱内置的 FRI 积分函数对求解峰面积,用以分析不同种类有机物含量的变化^[19].

针对 FTIR 光谱中酰胺 I 带(1600~1700 cm^{-1}),使用 PeakFit v4.12 软件反卷积以分离重叠峰,由 Savitzky-Golay 导函数获取二阶导数光谱拟合酰胺 I 带,进一步分析蛋白质二级结构含量的变化^[20].

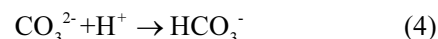
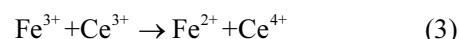
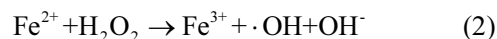
2 结果与讨论

2.1 类芬顿(Fe/Ce-NPs+SPC)调理污泥的影响因素分析

参考之前的研究结果^[12],本文中 Fe/Ce-NPs 的铁铈摩尔比 4:1,其投加量为 30 $\text{mg/g}\cdot\text{TSS}$.

2.1.1 初始 pH 值 SPC 投加量 100 $\text{mg/g}\cdot\text{TSS}$ 、反应 60min 下,初始 pH 值对污泥脱水性能的影响如图 1(a)所示.随着 pH 值的升高,SRF 和 Wc 增大,表明污泥脱水能力下降.这是因为酸性条件有利于 SPC 的溶解(式 1)和芬顿反应产生 $\cdot\text{OH}$ (式 2).值得注意的是: pH3~6 范围内, SRF 和 Wc 数值变化较平缓,如当 pH3 和 pH6 时,对应 SRF 分别为 3.24 $\times 10^{13}\text{m/kg}$ 和 4.01 $\times 10^{13}\text{m/kg}$; Wc 分别为 73.7% 和 75.1%. pH6 时,调理后的污泥仍具有良好的脱水性能.这可能是多酚提取液的分散/稳定作用和铁铈离子间的电子传递(式 3),保持了 Fe(II)的相对稳定.另外,调理后的污泥 pH 值均有不同程度升高,对应初始 pH3~7, 调理

后 pH6.2~7.5,可以减轻甚至免去后期污泥的 pH 值调节.这与 SPC 溶解后生成碱性产物(式 1 和式 4)有关.再有 HCO_3^- 可以进一步通过反应(式 4~6)分解产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{CO}_3^{\cdot-}$,强化污泥脱水性能.综合以上因素,Fe/Ce-NPs+SPC 调理污泥,初始 pH 值可稍加调试至 pH6,调理后污泥 pH7.1,后期无须再做调节.为探寻最佳操作条件,本研究选取污泥初始 pH 3.



2.1.2 SPC 投加量 初始 pH 3、反应时间 60min 时,SPC 投加量对污泥脱水性能的影响如图 1(b)所示. SPC 投加量 300 $\text{mg/g}\cdot\text{TSS}$ 时,污泥脱水性能最好,SRF 和 Wc 分别达到 2.97 $\times 10^{13}\text{m/kg}$ 和 73.26%. 而当进一步增加 SPC 的投加量时,污泥脱水性能反而下降,这可能是由于过量 H_2O_2 与产生的自由基 $\cdot\text{OH}$ 发生反应而导致 $\cdot\text{OH}$ 的消耗减少,体系氧化能力减弱^[21].另外,由于 SPC 投加量 200 与 300 $\text{mg/g}\cdot\text{TSS}$ 时,对污泥脱水性能的影响相差很小.故本研究选取 SPC 的投加量为 200 $\text{mg/g}\cdot\text{TSS}$.

2.1.3 反应时间 初始 pH3、SPC 投加量 200 $\text{mg/g}\cdot\text{TSS}$ 的条件下,反应时间对污泥脱水性能的影响如图 1(c)所示.反应 30min 时,污泥脱水性能最佳,SRF 和 Wc 数值分别为 2.44 $\times 10^{13}\text{m/kg}$ 和 71.22%.

与(绿色纳米铁/ H_2O_2)类芬顿体系相比^[21],最佳反应时间由原先的 1h 缩短为 30min,且 SRF 下降 75%,这主要与 Ce 的加入有关,Fe/Ce 间的电子传递明显加快了反应,显著提高了脱水性能.而反应 30min 后,延长时间会导致污泥脱水能力变差,这是因为(类)芬顿预处理通过氧化破解污泥絮体(EPS)结构,释放结合水以促进污泥脱水,同时也会导致污泥絮体减小,而微小的泥粒会造成污泥脱水性能的恶化^[22].故类芬顿体系(Fe/Ce-NPs+SPC) 的反应时长确定为 30min.

2.1.4 不同预处理方法的对比 初始 pH3、投加催化剂 30 $\text{mg/g}\cdot\text{TSS}$ 、 H_2O_2 100 $\text{mg/g}\cdot\text{TSS}$ 、SPC 200 $\text{mg/g}\cdot\text{TSS}$ (相当于 H_2O_2 65 $\text{mg/g}\cdot\text{TSS}$)、反应 30min 的条件下,分别采用高分子絮凝剂 PAM(2 mg/

g·TSS)、芬顿($\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$)、($\text{Fe}^{2+}+\text{SPC}$)、类芬顿($\text{Fe}/\text{Ce}-\text{NPs}+\text{SPC}$)以及类芬顿联用 PAM 法($\text{Fe}/\text{Ce}-\text{NPs}+\text{SPC}+\text{PAM}$)调理污泥,以原泥泥饼做参照,通过测定 SRF、Wc 和 TFF,对比不同预处理后的污泥脱水性能,如图 1(d)所示。

可以看出,不同预处理法改善污泥脱水性能的效果: $(\text{Fe}/\text{Ce}-\text{NPs}+\text{SPC}+\text{PAM}) > (\text{Fe}/\text{Ce}-\text{NPs}+\text{SPC}) > (\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2) > (\text{Fe}^{2+}+\text{SPC}) > \text{PAM}$ 。由于催化剂中少量 Ce 的掺入,类芬顿法($\text{Fe}/\text{Ce}-\text{NPs}+\text{SPC}$)预处理后的污泥脱水性能明显优于传统芬顿法,证明 Fe/Ce 双金属催化效果优于单金属 Fe 催化,且 SPC 溶解释放

出的 H_2O_2 使用效率更高。联用类芬顿法($\text{Fe}/\text{Ce}-\text{NPs}+\text{SPC}+\text{PAM}$)更进一步提升污泥的脱水性能,尤其是 Wc 由原泥泥饼的 80.5% 降至 65.8%;TTF 由 92s 缩短至 40s。这是因为类芬顿氧化分解变得微小的污泥絮体,在 PAM 的絮凝作用下重新团聚,并挤出更多结合水,从而能够实现更深度的脱水。另外,单独使用 PAM 与(类)芬顿氧化法比较,强化污泥脱水性能的效果有限。絮凝剂只能促进颗粒之间间隙水的释放^[23],而(类)芬顿法主要利用 $\cdot\text{OH}$ 氧化破解 EPS,甚至破坏细胞结构,释放其中的结合水,从而能够实现污泥的深度脱水。

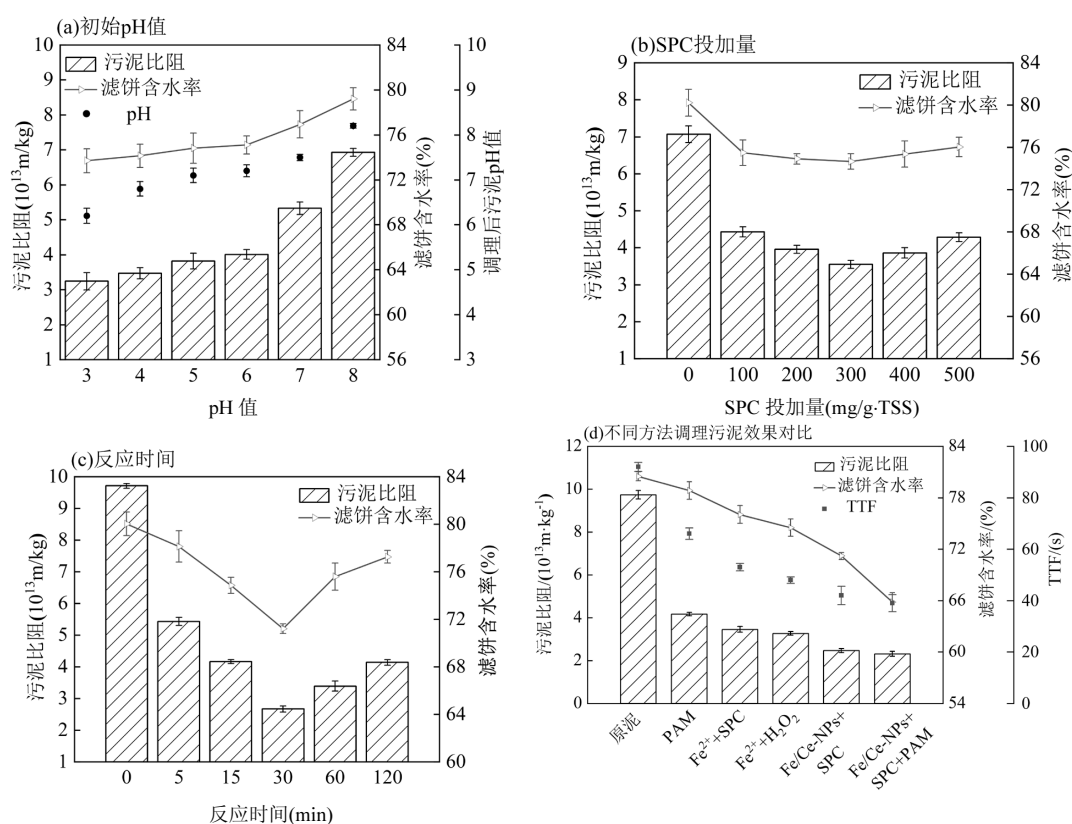


图 1 不同影响因素对污泥脱水性能的影响

Fig.1 The impact of different influencing factors on the dewaterability of sludge

2.2 不同预处理方法调理污泥的机理分析

2.2.1 Zeta 电位和粒径变化

Zeta 电位可以反映污泥絮体表面的带电性和稳定性,是影响污泥脱水性能的重要因素。由于污泥含有大量带负电的基团,导致污泥絮体之间产生静电斥力,阻碍絮体聚集沉降,不利于污泥脱水^[24]。而降低 Zeta 电位的绝对值,可以减少污泥颗粒间的静电斥力,从而提高污泥的脱水性能。

如图 2 所示,与原泥比较,经单金属芬顿法

($\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$)和($\text{Fe}^{2+}+\text{SPC}$)、双金属类芬顿法($\text{Fe}/\text{Ce}-\text{NPs}+\text{SPC}$)调理后的污泥, Zeta 电位绝对值降低,同时絮体粒径 D50 减小, Zeta 电位绝对值的降低,一方面是由于 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解污泥中带负电荷的基团使其脱离污泥絮体而进入液相;另一方面(类)芬顿反应中形成的正离子 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 以及 Ce^{3+} 、 Ce^{4+} 中和絮体表面的部分负电荷而导致 Zeta 电位的降低^[25]。如前所述,粒径的减小与(类)芬顿的氧化作用导致污泥絮体发生破解有关,且产生 $\cdot\text{OH}$ 越多,氧化降解能

力越强,污泥粒径变得越小^[26].

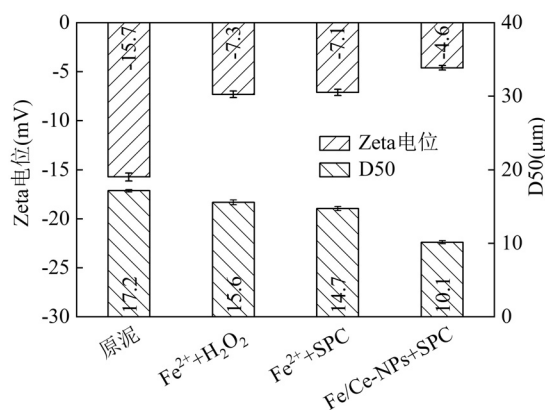


图2 不同方法调理前后污泥的 Zeta 电位和粒径
Fig.2 Zeta potential and particle size before and after different conditioning methods

2.2.2 自由基的贡献及其产生量 SRF 是表示污泥脱水性能的综合指标^[27],一般认为(类)芬顿反应改善污泥脱水性能的主要因素是·OH 的氧化和阳离子(Fe³⁺/Fe²⁺和 Ce⁴⁺/Ce³⁺)的絮凝作用.以叔丁醇(TBA)作为·OH 淬灭剂,考察清除·OH 对 SRF 的影响,结果如图 3 所示.

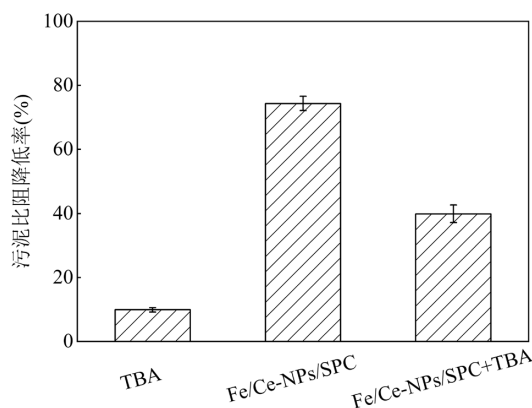


图3 自由基清除对 SRF 降低的影响
Fig.3 Effect of radical scavenging on SRF reduction

TBA 存在下,(Fe/Ce-NPs+SPC)预处理后的 SRF 降低率从 74.4%减少到 39.9%.估算可知^[28],·OH 的氧化和铁铈阳离子的絮凝等作用对污泥脱水性能的提高方面的贡献度分别占到 53.6%和 46.4%.显然,·OH 在调理污泥改善其脱水性能方面起到主要作用.

以 H₂O₂ 为对照,对比传统芬顿(Fe²⁺+H₂O₂)与双金属芬顿(Fe/Ce-NPs+SPC)反应 30min 的·OH 产生量,测定结果如图 4 所示.各体系·OH 的产生量和产生速率的比较结果:(Fe/Ce-NPs+SPC)>(Fe²⁺+H₂O₂)>H₂O₂.这与各预处理体系改善污泥脱水性能的结果相符(图 1(d)).说明·OH 的产生量和产生速率是 Fe/Ce 双金属类芬顿法在调理污泥方面优于传统芬顿法的关键所在.

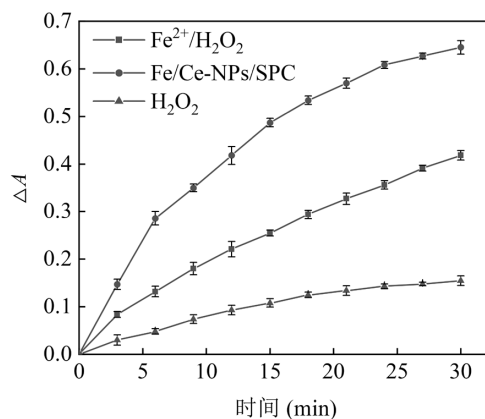


图4 不同方法调理污泥时·OH 的产生量
Fig.4 The production of ·OH in sludge conditioning by different pretreatments

2.2.3 污泥絮体的 SEM 表征分析 比较类芬顿(Fe/Ce-NPs+SPC)调理前后污泥的 SEM 图谱(图 5),发现调理前后的污泥外观形貌有很大变化,原泥絮体(调理前)相对光滑致密、少有孔洞;而经调理后的污泥絮体表面更加粗糙、凹凸不平,且分布有大量孔洞和裂纹,说明 Fe/Ce-NPs+SPC 预处理改变了污泥絮体的稳定结构,絮体间出现的孔道和裂隙,为结合水的释放创造了有利条件.)

2.2.4 EPS 中蛋白质和多糖含量的变化 蛋白质和多糖是 EPS 中主要的两种有机物,二者的含量变化可以直接体现 EPS 组分含量的变化^[29].图 6 显示芬顿(Fe²⁺+H₂O₂)和类芬顿(Fe/Ce-NPs+SPC)调理前后各 EPS 中蛋白质与多糖的分布及其含量.可以看出,调理后各 EPS 中蛋白质(图 6a)和多糖(图 6b)含量呈现相似的变化趋势:LB-EPS 和 TB-EPS 含量都有下降,且体系氧化能力越强(脱水性能越好),下降幅度越大.此外,随着 TB-EPS 和 LB-EPS 蛋白质和多糖总量的降低,S-EPS 的总量则是升高.表明氧化破解的 TB-EPS 和 LB-EPS 中的蛋白质和多糖转移至液相的 S-EPS 中.值得注意:经体系(Fe/Ce-NPs+SPC)调理后的污泥中蛋白质和多糖的总量低于原泥和芬顿(Fe²⁺+H₂O₂)调理后的污泥,这与部分蛋白质尤其是多糖的矿化有关^[30].

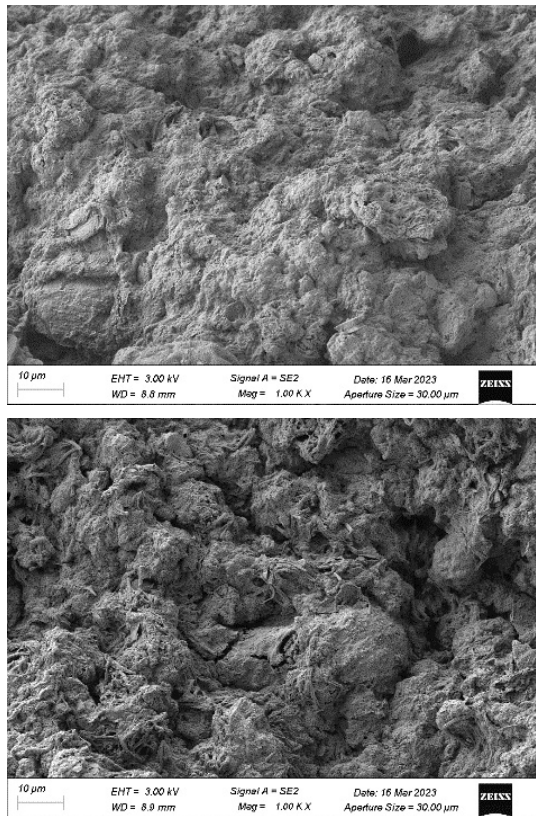


图 5 污泥絮体的 SEM 图
Fig.5 SEM images of sludge flocs

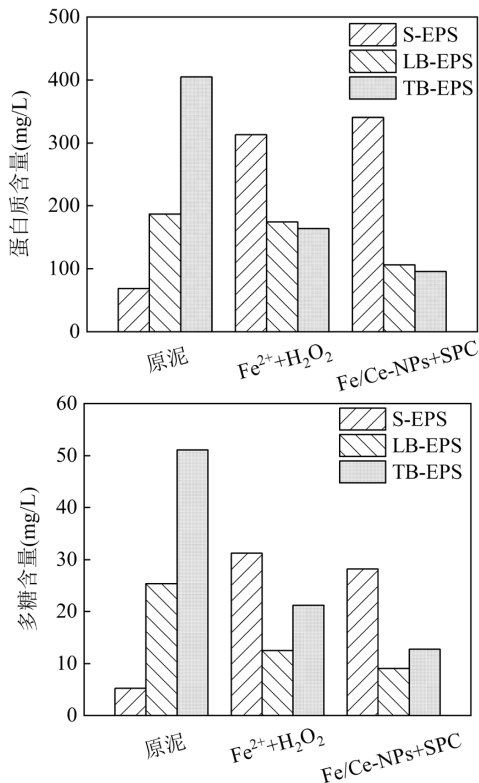


图 6 调理前后 EPS 中蛋白质和多糖的含量
Fig.6 Contents of protein and polysaccharide in EPS before and after conditioning

2.2.5 EPS 的 3D-EEM 表征分析 EPS 中的蛋白质、腐殖酸、富里酸等有机物与污泥的脱水性能密切相关.采用芬顿($\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$)和类芬顿(Fe/Ce-NPs+SPC)调理前后各 EPS 的 3D-EEM 如图 7 所示. 3D-EEM 可分为 5 个区域^[20](I 酪氨酸蛋白区,II 色氨酸蛋白区,III 富里酸蛋白区,IV 溶解性微生物副产物,V 腐殖酸类化合物).针对 3D-EEM 图中 5 个区域进行积分(FRI),FRI 数值可以体现有机物含量变化^[18],结果见表 2.由原泥 3D-EEM(图 7(a))可见,绝

大部分的有机物都结合在 TB-EPS 和 LB-EPS 中,因处于絮体内层中而很难被分离.而由芬顿(图 7(b))和 Fe/Ce-NPs+SPC (图 7(c))调理后污泥的 3D-EEM 中可见:TB-EPS 和 LB-EPS 的峰强度明显降低,而 S-EPS 的峰强度显著上升.进一步印证:调理后结合型 EPS 中的有机物因分解而减少并转入 S-EPS 中^[2].与芬顿反应主要降解 II 区有机物相比, Fe/Ce-NPs+SPC 的氧化对 I 区和 II 区的有机物均有显著降解作用.这点也可以从表 2 的 FRI 数值看出.已有研究表明^[31],色氨酸可以降低污泥中胶体粒子聚集的能量屏障,因此色氨酸的降解有利于污泥颗粒的聚集;而酪氨酸作为典型的亲水性氨基酸,直接影响 EPS 中结合水的释放,TB-EPS 中酪氨酸的有效降解,更有利于污泥絮体中结合水的去除.

表 2 不同调理方法对污泥 EPS 的荧光区域强度影响
Table 2 The effects of different treatments on EEM fluorescence regional intensity

S-EPS	I	II	III	IV	V
原泥	10.31	1.51	3.66	2.07	15.41
芬顿反应	4.32	11.18	1.61	20.73	16.83
Fe/Ce-NPs+SPC	28.17	20.69	11.17	17.41	14.38
LB-EPS	I	II	III	IV	V
原泥	16.70	32.17	7.62	37.70	12.06
芬顿反应	16.55	4.99	4.77	6.83	11.50
Fe/Ce-NPs+SPC	28.03	10.89	5.15	16.38	12.21
TB-EPS	I	II	III	IV	V
原泥	75.30	56.27	23.20	86.55	48.02
芬顿反应	21.19	2.43	4.21	4.29	10.83
Fe/Ce-NPs+SPC	7.00	6.44	9.14	9.94	8.59

2.2.6 EPS 的 FTIR 表征分析 污泥 EPS 中含大量的亲水和疏水性官能团,与污泥的脱水和絮凝特性密切相关.而不同调理方法对这些官能团产生的影响不同.利用 FTIR 图谱可以解析官能团的变化对污泥脱水性能的影响.图 8 显示了芬顿($\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$)和

类芬顿(Fe/Ce-NPs+SPC)调理前后污泥中结合型 EPS 的 FTIR 图谱.

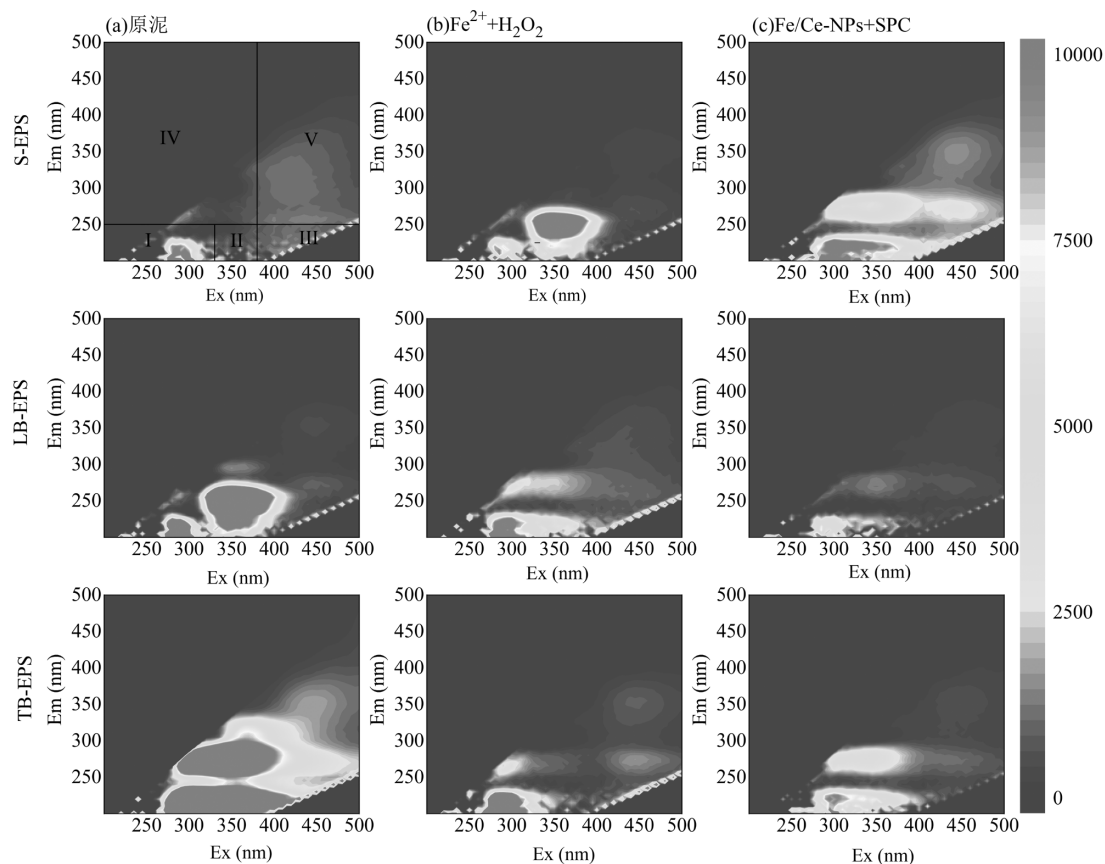


图7 EPS 三维荧光光谱图

Fig.7 3D-EEM spectra of EPS

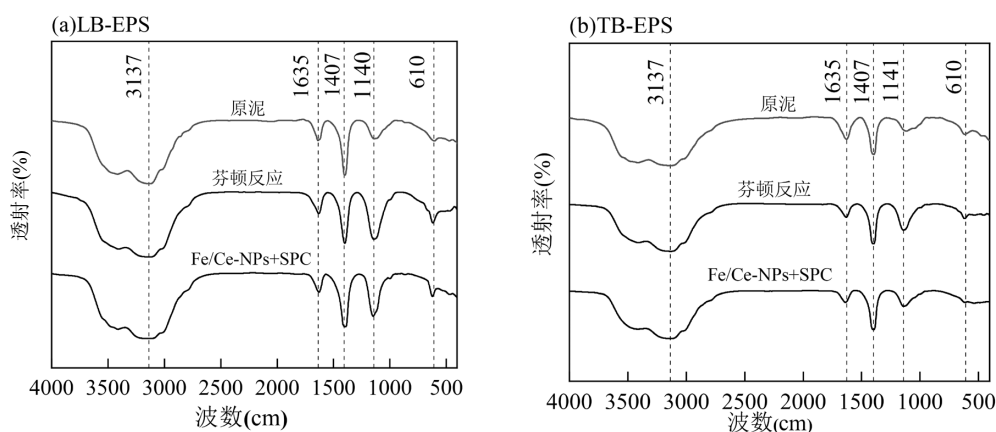


图8 调理前后的(a)LB-EPS 和(b)TB-EPS 的 FT-IR 图谱

Fig.8 FT-IR spectra of (a)LB-EPS and(b) TB-EPS before and after conditioning

$3000\text{cm}^{-1}\sim 3650\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是羟基官能团中的 O-H 键的拉伸振动; 1635cm^{-1} 对应的是与蛋白质二级结构相关的 C-N 键(酰胺 I)的拉伸和振动; 1407cm^{-1} 则对应的是 N-H 键(酰胺 II)的变形^[28]; 1141cm^{-1} 处的吸收峰是与多糖或碳水化合物相关的

C-C、C-O-C 和 O-H 键的振动;而 610cm^{-1} 是芳香族氨基酸和核苷酸相关的 C-C 和 C-OH 的环振动^[22].可以看出, 调理后变化的吸收峰大多与污泥 EPS 中的蛋白质和多糖有关. 为进一步获取蛋白质二级结构发生的变化, 针对 FTIR 光谱中的酰胺 I 带

(1600cm⁻¹~1700cm⁻¹)处的吸收峰进行自解卷积与二阶导数分辨率曲线拟合的结果见图 9.该谱段的蛋白质二级结构可分为 5 种,即聚合结构(1610cm⁻¹~1625cm⁻¹)、β-折叠/无规卷曲(1630cm⁻¹~1645cm⁻¹)、α-螺旋(1648cm⁻¹~1657cm⁻¹)、3-转螺旋(1659cm⁻¹~

1672cm⁻¹)、反平行 β-折叠(1680cm⁻¹~1695cm⁻¹)^[7].由图可见,经调理后的二级结构中,α-螺旋含量变化最为明显,呈现减小的趋势.这是因为(类)芬顿反应使得维持 α-螺旋结构的氢键发生断裂,导致蛋白质结构松散甚至分解^[28].

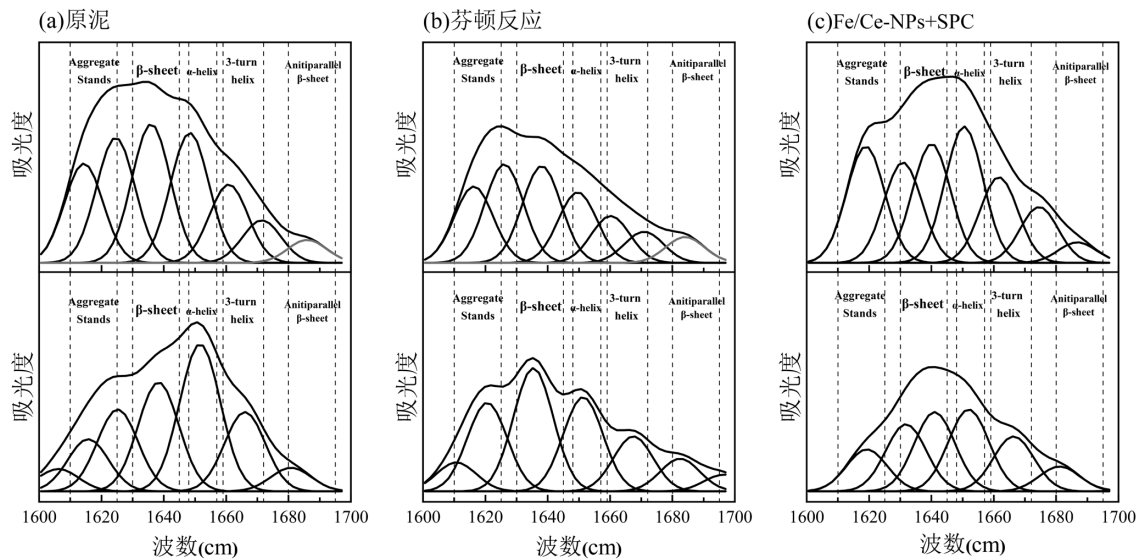


图 9 酰胺 I 区蛋白质二级结构曲线拟合(a)原泥(b)芬顿调理后(c) Fe/Ce-NPs+SPC 调理后

Fig.9 The curve-fitted analysis of secondary structure of amide I region protein (a) Raw WAS (b) After Fenton conditioning (c) After Fe/Ce-NPs+SPC conditioning.

表 3 基于拟合曲线的蛋白质二级结构的计算

Table 3 Calculations for protein secondary structure based on fitted curves

样品名称	不同蛋白质二级结构的百分含量(%)					α-螺旋/(β-折叠/无规卷曲)(%)
	聚合结构	β-折叠/无规卷曲	α-螺旋	3 转螺旋	反平行 β 折叠	
对照组	30.34	21.16	28.57	15.37	4.56	135.04
LB-EPS						
对照组	38.11	19.48	21.46	18.6	2.33	110.14
TB-EPS						
芬顿反应后	39.19	21.71	15.82	17.48	5.79	72.88
LB-EPS						
芬顿反应后	26.75	28.03	21.44	12.53	11.25	76.52
TB-EPS						
类芬顿后	18.37	34.60	21.47	22.33	3.23	62.06
LB-EPS						
类芬顿后	11.91	41.54	23.24	15.59	7.73	55.96
TB-EPS						

注:对照组(原泥);芬顿反应(Fe²⁺+H₂O₂); 类芬顿后(Fe/Ce-NPs+SPC).

基于图 9 中的酰胺 I 区蛋白质二级结构曲线拟合结果,计算得到调理前后结合型 EPS 中各二级结构的百分含量及 α-螺旋/(β-折叠+无规卷曲)比值,如

表 3 所示.其中 α-螺旋/(β-折叠+无规卷曲)的比值可以表示蛋白质结构的松散程度^[17].污泥调理后该比值明显减小,尤其是 Fe/Ce-NPs+SPC 调理后,LB-EPS 和 TB-EPS 中该比值由调理前(原泥)的 135.04%和 110.14%分别降至调理后 62.06%和 55.96%;降低程度明显高于芬顿(Fe²⁺+H₂O₂)调理后污泥.表明双金属类芬顿(Fe/Ce-NPs+SPC)的高反应活性使得蛋白质二级结构破坏更为明显, EPS 破解程度更高,结合水释放更多,污泥的脱水性能更好.

3 结论

3.1 最佳条件下:铁铈摩尔比 4:1、投加 Fe/Ce-NPs 30mg/g·TSS、SPC 200mg/g·TSS、反应 30min,初始 pH3,调理后的 SRF 和 Wc 分别可降至 2.44×10¹³ m/kg 和 71.2%,与 PAM 联用后泥饼 Wc 可低至 65.8%.当初始 pH6 时,调理后污泥 pH7.1 且仍具有良好的脱水性能.

3.2 对比不同方法调理污泥的结果显示:双金属类芬顿法(Fe/Ce-NPs+SPC)预处理污泥的效能明显优

于芬顿法($\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$);与 $\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$ 相比, Fe/Ce-NPs+SPC 反应中 $\cdot\text{OH}$ 产生速率和产生量大幅提升,是其优于芬顿法的主要因素;同时调理后污泥的 Zeta 电位绝对值和污泥粒径大幅降低,铁铈阳离子的絮凝在污泥脱水方面也起着重要作用.

3.3 EPS 组分含量的变化显示:经(类)芬顿调理后污泥 LB-EPS 和 TB-EPS 中蛋白质和多糖含量下降,而 S-EPS 中的含量升高;与 $\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$ 相比, Fe/Ce-NPs+SPC 调理后的污泥中有更多蛋白质和多糖由结合型 EPS 转入液相的 S-EPS 中; SEM 图谱可见:调理后的污泥絮体表面粗糙、出现大量的孔道和裂隙,为结合水的释放创造了有利条件;进一步的 3D-EEM 与 FTIR 表征分析显示: Fe/Ce-NPs+SPC 氧化能够促使维持蛋白质二级结构 α -螺旋的氢键发生断裂,从而改变蛋白质的二级构象(尤其是色氨酸和酪氨酸类蛋白);且比 $\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$ 调理后的蛋白质结构更加松散,从而促进更多结合水的释放.

参考文献:

- [1] Cao B D, Zhang W J, Wang D S. Enhanced technology based for sewage sludge deep dewatering: A critical review [J]. *Water Research*, 2021,189:116650.
- [2] Wu B, 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.
- [3] 董黎明,郑心愿,胡修玉,等.丝状真菌调理对柠檬酸污泥脱水性能的影响 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(6):2467-2474.
Dong L M, Zheng X Y, Hu X Y, et al. The effects on citric acid sludge dewatering with filamentous fungi conditioning [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(6):2467-2474.
- [4] Masihi H, Gholikandi G B. Employing electrochemical-fenton process for conditioning and dewatering of anaerobically digested sludge: A novel approach [J]. *Water Research*, 2018,144:373-382.
- [5] 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.
- [6] Liang J L, Zhang L, Yan W W, et al. Mechanistic insights into a novel nitrilotriacetic acid- Fe^0 and CaO_2 process for efficient anaerobic digestion sludge dewatering at near-neutral pH [J]. *Water Research*, 2020,184:116149.
- [7] 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.
- [8] 郭波,田瑜,范晨,等.绿色纳米铁/ H_2O_2 联用两性脱水剂调理污泥研究 [J]. *中国给水排水*, 2020,36(13):62-67.
- Guo B, Tian Y, Fan C, et al. Sludge conditioning by green iron nanoparticles/ H_2O_2 combined with amphoteric dewatering agent [J]. *China Water&Wastewater*, 2020,36(13):62-67.
- [9] 朱紫琦,李立,徐铭骏,等.菱形片状铁锰催化剂活化过硫酸盐降解四环素 [J]. *中国环境科学*, 2021,41(11):5142-5152.
Zhu Z Q, Li L, Xu M J, et al. Rhombic sheet iron-manganese catalyst-activating peroxymonosulfate for tetracycline degradation [J]. *China Environmental Science*, 2021,41(11):5142-5152.
- [10] 张磊,范晨,郭波.绿色合成纳米铁/铈催化剂联用过氧化氢降解甲氧苄啶的研究 [J]. *现代化工*, 2022,42(2):157-162.
Zhang L, Fan C, Guo B. Degradation of trimethoprim by green synthesized iron /cerium nanoparticles and H_2O_2 [J]. *Modern Chemical Industry*, 2022,42(2):157-162.
- [11] 魏复盛.国家环保总局,水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法 [M]. 4 版.中国环境科学出版社, 2002.
Wei F S. *Water and wastewater monitoring and analysis methods* [M]. 4th edition. China Environmental Science Press, 2002.
- [12] 谢敏,施周,李淑展.污泥脱水性能参数一比阻检测的若干问题研讨 [J]. *环境科学与技术*, 2006,(3):15-16,42.
Xie M, Shi Z, Li S Z. Discussion on several issues of specific resistance to filtration for sludge dewatering performance parameters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006,(3):15-16,42.
- [13] Hamidreza M, Gagik B G. Using acidic-modified bentonite for anaerobically digested sludge conditioning and dewatering [J]. *Chemosphere*, 2020,241:125096.
- [14] Chen C T, Zhang T, Li L, et al. Destroying the structure of extracellular polymeric substance to improve the dewatering performance of waste activated sludge by ionic liquid [J]. *Water Research*, 2021,199:117161.
- [15] A F Gaudy, K C Goel, E T Gaudy. Application of continuous oxidative assimilation and endogenous protein synthesis to the treatment of carbohydrate wastes deficient in nitrogen [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1969,11(1):53-65.
- [16] 张乃东,郑威,彭永臻.褪色光度法测定芬顿体系中产生的羟自由基 [J]. *分析化学*, 2003,(5):552-555.
Determination of hydroxyl radicals generated in Fenton system by fading spectrophotometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2003,(5):552-555.
- [17] 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*, 2019,163:114912.
- [18] 吕晶晶,龚为进,窦艳艳,等. PARAFAC 和 FRI 解析 ISI 中 DOM 分布 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(5):2039-2047.
The distribution of DOM in aeration pretreatment improved soil infiltration system based on FRI and PARAFAC [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(5):2039-2047.
- [19] Cao B D, Zhang T, Zhang W J, et al. Enhanced technology based for sewage sludge deep dewatering: A critical review [J]. *Water Research*, 2021,189:116650.
- [20] Li Y F, Wang D, Yang G, et al. In-depth research on percarbonate expediting zero-valent iron corrosion for conditioning anaerobically digested sludge [J]. *Journal of hazardous materials*, 2021,419:126389.
- [21] Guo, B, Xu T T, Zhang L, et al. A heterogeneous fenton-like system

- with green iron nanoparticles for the removal of bisphenol A: Performance, kinetics and transformation mechanism [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020,272.
- [22] Chen Y S, Chen H P, Li J, et al. Rapid and efficient activated sludge treatment by electro-Fenton oxidation [J]. *Water Research*, 2019,152: 181-190.
- [23] Wang H F, Wang H J, Hu H, et al. Applying rheological analysis to understand the mechanism of polyacrylamide (PAM) conditioning for sewage sludge dewatering [J]. *RSC Advances*, 2017,7(48):30274-30282.
- [24] Hu S G, Hu J P, Liu B C, et al. In situ generation of zero valent iron for enhanced hydroxyl radical oxidation in an electrooxidation system for sewage sludge dewatering [J]. *Water Research*, 2018,145:162-171.
- [25] 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.
- [26] Guo Z Y, Ma L P, Dai Q X, et al. Dewatering performance of sewage sludge under pretreatment with modified corn-core powder [J]. *Science of The Total Environment*, 2019,684:402-412.
- [27] He D Q, Chen J Y, Bao B, et al. Optimizing sludge dewatering with a combined conditioner of Fenton's reagent and cationic surfactant (Article) [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2020,88(2): 21-30.
- [28] Liang J L, Zhang L, Zhou Y. Pyrite assisted peroxymonosulfate sludge conditioning: Uncover triclosan transformation during treatment [J]. *Journal of hazardous materials*, 2021,413:125368.
- [29] 徐文迪,何 茜,常 沙,等.基于 Fe^{3+} /EDTA-2Na 的类芬顿对剩余污泥脱水性能的影响 [J]. *环境科学研究*, 2022,35(6):1475-1481.
- Xu W D, He Q, Chang S, et al. Effect of fenton-like sludge conditioner on waste activated sludge dewatering performance based on Fe^{3+} /EDTA-2Na [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(6):1475-1481.
- [30] Wei L L, Xia X H, Zhu F Y, et al. Dewatering efficiency of sewage sludge during Fe^{2+} -activated persulfate oxidation: Effect of hydrophobic/hydrophilic properties of sludge EPS [J]. *Water Research*, 2020,181:115903.
- [31] Zhu Y W, Xiao K K, Zhou Y, et al. Profiling of amino acids and their interactions with proteinaceous compounds for sewage sludge dewatering by Fenton oxidation treatment [J]. *Water Research*, 2020, 175:115645.

作者简介: 陈 越(1997-),男,山西临汾人,太原理工大学硕士研究生,主要从事污泥资源化利用的研究.发表论文 2 篇.839854032@qq.com.