中国科学: 技术科学 2024 年 第 54 卷 第 7 期: 1368 ~ 1378
SCIENTIA SINICA Technologica techcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

论 文

高铁酸钾预氧化联用改性木质素混凝工艺的污泥脱水性能研究

潘宇, 孙亿倍, 杨琥*

南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023
* E-mail: yanghu@nju.edu.cn

收稿日期: 2024-02-29; 接受日期: 2024-05-09; 网络版发表日期: 2024-07-15
国家自然科学基金(批准号: 42061144014)资助项目

摘要 污水处理过程中产生大量亟需减量化处理的活性污泥, 而污泥中胞外聚合物(EPS)是影响污泥脱水性能的关键因素. 传统混凝预处理工艺难以有效地破坏EPS, 释放结合水. 本研究以南京市仙林某市政污水处理厂活性污泥为研究对象, 先采用高铁酸钾(K_2FeO_4)对污泥进行预氧化, 再以一种阳离子改性木质素(LN-CD)为混凝剂对污泥进行混凝处理. 系统考察了K_2FeO_4预氧化联用LN-CD混凝工艺对活性污泥的调理性能及其协同污泥脱水机制. 研究结果表明, K_2FeO_4预氧化联用LN-CD混凝工艺具有良好的污泥调理效果, 氧化剂投加量和混凝剂电荷密度(CD)是影响脱水性能的重要因素. 经适量K_2FeO_4预氧化并联用CD最高的LN-CD1混凝处理, 混凝剂用量最少而脱水效果最佳, 且获得的污泥絮体尺寸最大结构也最为紧密. EPS不同形态中蛋白质(PN)二级结构分析结果表明, 经预氧化-混凝工艺处理后PN结构从有序紧密转变为松散结构, 有利于进一步脱水. 这是由于经K_2FeO_4氧化作用, EPS结构被破坏, EPS中结合水得以释放, 并且K_2FeO_4氧化后生成的三价铁还可起到一定协同混凝作用; 而LN-CD通过电中和及黏结架桥作用有效抑制EPS, 进一步聚集污泥颗粒实现有效脱水; 此外, LN-CD还可利用其刚性结构特征起到骨料支撑作用, 有利于改善泥饼可压缩性, 协同促进污泥脱水. 综上, K_2FeO_4预氧化联用LN-CD混凝工艺在污泥脱水工艺中具有良好的应用前景.

关键词 预氧化-混凝工艺, 高铁酸钾, 阳离子改性木质素混凝剂, 污泥脱水性能, 胞外聚合物, 蛋白质二级结构, 脱水机制

1 引言

随着城市化和工业化的飞速发展, 生活污水和工业废水排放量急剧增加, 城市污水处理厂在水处理过程中产生大量活性污泥[1]. 这些污泥含水率普遍高达95%以上[2,3]. 大量污泥带来了巨大的经济和环境负担, 常规污泥处置成本普遍占到污水处理厂运营成本的50%以上[4]. 此外, 污泥内亲水性细胞外聚合物(EPS)与部分水紧密结合截留水分并提高污泥黏度导致实际脱水困难, EPS是污泥脱水性能的重要影响因素[5~8]. 因

引用格式: 潘宇, 孙亿倍, 杨琥. 高铁酸钾预氧化联用改性木质素混凝工艺的污泥脱水性能研究. 中国科学: 技术科学, 2024, 54: 1368–1378
Pan Y, Sun Y B, Yang H. Potassium ferrate preoxidation coupled with modified lignin coagulation process for sludge dewatering study (in Chinese). Sci Sin Tech, 2024, 54: 1368–1378, doi: 10.1360/SST-2024-0070

© 2024 《中国科学》杂志社

此针对有效破坏EPS，开发高效污泥调理工艺是目前水处理技术的热点课题之一[9].

混凝、氧化、酸化、碱化、生物法等是目前最为常用的污泥调理技术[9~14]，其中混凝法最为常用，其操作简易，成本也相对低廉，但混凝法对EPS破坏效果有限，导致其脱水效果难以达到理想要求. 而氧化工艺可以有效解决这一问题，其处理时间短，且能有效破坏EPS释放结合水，并能改变污泥表面结构和组分，便于后继脱水处理，其在污泥处置中受到越来越多的关注[15~17]. 高铁酸钾(K_2FeO_4)是一种高效无毒的新型氧化剂，由于FeO_4^{2-}的强氧化作用，容易分解为三价铁，具有氧化、混凝、杀菌等功能，可应用于污泥调理[18~20]. 已有研究发现，经K_2FeO_4处理可显著提高污泥脱水性能，这是由于K_2FeO_4不仅可通过氧化作用有效破坏EPS，其氧化生成的Fe^{3+}还具有混凝作用[18~20]. 但是，K_2FeO_4在水中稳定性较低，氧化性能对pH敏感，成本也相对较高，单独应用于污泥调理时其性价比并不理想[18]. 因此开发基于K_2FeO_4氧化与其他污泥调理技术的联用工艺具有重要的现实意义.

本研究以南京市仙林区某市政污水处理厂活性污泥为实验对象，先采用K_2FeO_4作为氧化剂对污泥进行预氧化处理，并针对传统无机盐混凝剂和聚丙烯酰胺类合成高分子混凝剂使用过程中，存在残留高毒性有机单体和金属离子等问题，进一步采用本课题组自制的一种阳离子改性木质素混凝剂(LN-CD)[21]对经K_2FeO_4预氧化后的污泥进行混凝处理. 木质素是自然界中广泛存在的一种具有绿色环保特点的芳香族天然高分子材料[22]，其也是造纸工业的副产品[23,24]，木质素主要由三种不同的苯丙烷单元结构组成，且含有丰富的含氧功能基团，通过适当化学改性，其可制成混凝剂用于水处理[25~27]. 相比于传统混凝剂，LN-CD具有较大的分子量和电荷密度，木质素特有的芳香环结构不仅可起到骨料支撑作用，有利于改善泥饼可压缩性，增强泥饼渗透性，同时其疏水性能还可通过疏水缔合作用与EPS中疏水片段结合有效压缩EPS，并且木质素特有的大分子结构还赋予LN-CD混凝剂良好的黏结架桥絮凝作用[21].

本文系统考察了K_2FeO_4预氧化联用LN-CD混凝工艺对活性污泥的调理性能，具体测定了泥饼含水率(FCMC)、污泥比阻(SRF)、毛细吸水时间(CST)和压缩系数(s)，并结合污泥絮体结构、泥饼表面形貌和EPS不同形态及成分含量与分布变化情况以及EPS中的蛋白质二级结构经预氧化-混凝联用调理后的结构变化，详细讨论了K_2FeO_4预氧化联用LN-CD混凝工艺的协同污泥脱水机制. 为K_2FeO_4预氧化联用改性木质素混凝剂工艺的开发及其在污泥脱水中的应用提供一定的理论参考及实验实践.

2　实验

2.1　试剂污泥和样品

高铁酸钾(A.R.)购于源叶生物有限公司，葸酮(A.R.)、牛血清蛋白(A.R.)、磷酸(85 wt%水溶液)、硫酸(95 wt%水溶液)、考马斯亮蓝G-250(A.R.)、葡聚糖(A.R.)、氯化十六烷基吡啶(A.R.)和甲苯胺蓝O(TBO, A.R.)均购于国药集团化学试剂有限公司，甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)和丙烯酰胺(AM)购自美国阿拉丁公司. 木质素改性混凝剂(LN-CD)为实验室自制[21]，以DMC和AM为改性单体通过接枝共聚制得; 通过控制DMC和AM用量获得系列不同电荷密度的混凝剂样品(LN-CD1~LN-CD5)，其电荷密度列于表1中.

所用活性污泥取自南京仙林某市政污水处理厂活性污泥池，在4℃冰箱中储存，最长储存时间不超过5 d. 其污泥实际含水率为99.5%~99.7%，电导率为1.05±0.02 ms/cm，pH为6.89±0.20，溶解性化学需氧量为44~78 mg/L，挥发性悬浮物与总悬浮物(TSS)比值为43.0%; 由于取泥时间及气候条件等因素差异，每批次污泥性质略有不同，为减少实验误差，每组实验均采用同一批次污泥，实验前统一将污泥的含水率调节至98.50%[28].

2.2　污泥调理实验

使用TA6-1程控混凝实验搅拌仪(武汉恒岭科技有限公司)进行污泥调理实验，在250 mL烧杯中加入100 mL污泥悬浊液，将一定量新鲜配制的K_2FeO_4溶液(浓度为7.5 g/L)加入到污泥悬浊液中. 单独氧化处理时，先在150 r/min搅速下氧化5.0~10.0 min，随后在50 r/min下搅拌5.0 min，最后静置10.0 min; 联用LN-CD混凝处理时，首先投加定量K_2FeO_4溶液，同样在150 r/min搅速下氧化5.0~10.0 min，随后投加配制好的一定量LN-CD溶液(浓度为15.0 g/L)，在250 r/min下快速搅拌1.0 min，再在50 r/min下慢搅5.0 min，最后静置

表 1 K_2FeO_4单独及联用LN-CD混凝工艺在最佳投加量条件下脱水效果和污泥絮体特性[a)]

Table 1 Dewatering effect and sludge floc characteristics by K_2FeO_4 alone and in combination with LN-CD

混凝剂	电荷密度 CD (mmol/g)	K_2FeO_4 投加量 (mg/g TSS)	LN-CD 投加量 (mg/g TSS)	泥饼含水率 FCMC (%)	污泥比阻 SRF ($\times10^{12}$ m/kg)	毛细吸水时间 (s)	压缩系数 s	平均絮体粒径l (μm)	二维分形维数D_2	处理成本 (RMB/t TSS)
原泥	–	0.00	0.00	92.50±1.50	2.56±0.10	31.5±2.5	1.24±0.02	44.72±1.32	1.73±0.03	–
K_2FeO_4	–	7.00	0.00	86.42±1.46	2.42±0.02	26.3±0.3	1.21±0.04	58.81±1.45	1.80±0.02	59.5
LN-CD1	2.69	7.00	25.00	70.05±0.10	0.74±0.01	13.5±0.1	0.76±0.02	145.60±2.06	1.95±0.02	483.5
LN-CD2	2.32	7.00	28.00	71.02±0.15	0.90±0.02	14.2±0.1	0.81±0.03	122.40±1.54	1.92±0.01	523.5
LN-CD3	2.27	7.00	35.00	71.57±1.03	0.93±0.04	16.0±0.1	0.88±0.04	108.90±1.31	1.91±0.01	607.0
LN-CD4	2.07	7.00	40.00	72.21±0.49	0.97±0.04	16.5±0.1	0.90±0.06	91.21±1.52	1.88±0.02	638.4
LN-CD5	1.61	7.00	45.00	72.81±0.51	0.98±0.05	17.1±0.2	0.93±0.05	86.73±1.67	1.88±0.03	642.5

a) 表中参数计算公式: $\mathrm{FCMC}=\frac{m_1-m_2}{m_1-m_0}\times100\%$, $\mathrm{SRF}=\frac{2PS_a^2b}{\mu\omega}$, $\frac{\mathrm{SRF}_1}{\mathrm{SRF}_2}=\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^s$, $A\propto l^{D_2}$, 其中m_0为培养皿质量, m_1与m_2分别为烘干前后含泥饼培养皿质量; P (N/m^2)为抽滤压力; S_a (m^2)为滤纸面积, μ ((N s)/m^2)为滤液的动力黏度, b (s/m^6)为滤液体积变化曲线斜率, ω (kg/m^3)为单位体积滤液截得的固体质量; SRF_1和SRF_2分别是抽滤压力为P_1和P_2时所得污泥比阻值, P_2固定设定为0.02 MPa, P_1为0.03, 0.04及0.05 MPa. 处理成本: 主要结合不同药剂成本和投加量估算.

10.0 min, 具体药剂投加量参见表1. 每组实验均重复3次, 最终结果为其平均值, 实验相对误差均小于4%.

2.3 污泥脱水性能

将调理后的污泥装入400 mL压滤杯(山东博隆生物科技公司)中, 密闭完全后通入氮气, 保持压力为0.45 MPa, 压力稳定后开始计时, 直至时间为8.0 min或泥饼破裂为止. 取出泥饼, 放入DHG-9070A电热鼓风干燥箱(上海一恒仪器公司), 温度控制在105℃, 测定烘干前后泥饼质量, 计算FCMC[29,30]. 利用布氏漏斗抽滤法进行SRF测定[30], 将调理后的污泥倒入放有0.45 μm微滤膜的漏斗中, 在0.05 MPa压力下抽滤, 所得滤液收集在100 mL量筒中, 从开始抽滤, 每隔5 s记录滤液体积, 直到抽滤累计6.0 min或泥饼提前破裂为止, 计算SRF; 通过改变抽滤压力(0.02, 0.03, 0.04 MPa)测量不同压力下SRF, 进一步计算出s[31]. 此外, 使用英国Triton Electronics 304m型CST仪测量污泥CST[32]. 上述各污泥脱水性能参数计算公式参见表1脚注.

利用配备有光学显微镜的Pentax K-m型数码相机, 固定放大倍数, 对污泥絮体进行拍照成像, 通过图像分析软件(Image pro® Plus 6.0)测量污泥絮体尺寸(l)及投影面积(A), 并计算二维分形维数(D_2)[9,10], D_2计算公式参见表1脚注. 此外, 使用 LC-10N-80A冷冻干燥机(力辰仪器公司)中在−60℃下对调理后的污泥泥饼冻干72 h, 采用Quanta 250扫描电子显微镜(SEM) (美国FEI公司)直接观察泥饼的表面微观形貌[33].

2.4 EPS的提取和分析

根据文献[34]报道, 采用改良的超声波热萃取法分步提取溶解型EPS(S-EPS)、松散结合型EPS(LB-EPS)和紧密结合型EPS(TB-EPS). 使用Multi N/C 3100总有机碳分析仪(美国OI Analytical公司), 采用差减法测定各EPS组分中总有机碳(TOC)含量[35]. 各EPS组分中蛋白质(PN)及多糖(PS)分别采用考马斯亮蓝法[36]及蒽酮比色法[37]提取分析, 并计算含量. 使用F-7000荧光分光光度计(日本日立公司), 测量EPS不同组分的三维荧光(3D-EEM)光谱, 将三维光谱图分为5个区域, 包括芳香族PN ($\lambda_{ex/em}$ = 230/340 nm, 峰A)、色氨酸类PN ($\lambda_{ex/em}$ = 280/350 nm, 峰B)、富里酸($\lambda_{ex/em}$ = 240/420 nm, 峰C)以及腐殖质类物质($\lambda_{ex/em}$ = 350/440和270/450 nm, 峰D和E)[38,39].

将提取好的S-EPS, LB-EPS和TB-EPS在−60℃冷冻干燥, 使用IFS 66/S红外光谱(FTIR)仪(德国Bruker公司)测量各组分EPS的FTIR光谱, 检测波数范围为500~4000 cm^{-1}[40]. 并进一步采用Origin 9.1软件, 选用Voigt函数对1600~1700 cm^{-1}区域内FTIR特征峰进行拟合, 利用所得各拟合特征峰及其峰面积数值估算EPS中不同PN二级结构的组成和含量变化[41,42], 进一步分

析K_2FeO_4预氧化联用LN-CD混凝工艺对PN二级结构的影响.

3　结果与讨论

3.1　单独投加K_2FeO_4对污泥脱水性能的影响

图1是不同用量下，单独使用K_2FeO_4调理后污泥脱水性能的变化情况. 随着K_2FeO_4投加量的增加，K_2FeO_4调理后污泥FCMC，SRF和CST均呈现先快速下降，达到最佳值后又迅速上升的趋势. 在K_2FeO_4投加量为7 mg/g TSS时达到脱水效果最佳，污泥FCMC，SRF和CST分别降至86.42%，2.42×10^{12} m/kg及26.3 s. 这是由于K_2FeO_4投加到pH接近中性的污泥中，K_2FeO_4快速氧化分解，如式(1)所示[18]，从而有效破坏污泥中EPS，释放结合水；而当K_2FeO_4投加量过量时，污泥中大量EPS结构被氧化破坏，导致污泥中S-EPS含量升高，体系黏度变大[9,34]；此外，污泥絮体尺寸变小，污泥过滤性能下降，上述结果均导致了污泥脱水性能的恶化，这一现象与文献报道一致[43,44]. 然而，相比于常规污水处理厂污泥FCMC要求(<80%)，单独投加K_2FeO_4的污泥脱水性能并不理想.

$$4FeO_4^{2-} + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 3O_2 + 8OH^- \quad (1)$$

3.2　K_2FeO_4预氧化联用LN-CD混凝处理工艺

3.2.1　污泥脱水性能

进一步将K_2FeO_4氧化与混凝工艺联用，进行污泥脱水. 混凝剂采用本实验室自制的一种阳离子改性木质素混凝剂(LN-CD)[21]. 根据图1，选用K_2FeO_4投加量为7 mg/g TSS，分别与5种不同阳离子度的LN-CD混凝剂联用，考察LN-CD电荷密度对其污泥脱水性能影响. 其各污泥脱水性能参数随LN-CD投加量变化情况列于图2中. 相比于单独投加K_2FeO_4 (图1)，氧化-混凝联用工艺污泥脱水性能得到大幅提高，FCMC均能低于80%，直接证实了该联用工艺的有效性.

根据图2，不同LN-CD混凝剂，在K_2FeO_4预氧化-混凝联用调理过程中，其调理效能显示相似的随投加量变化的趋势：随着混凝剂投加量增加，经过预氧化处理后污泥的FCMC，SRF和CST均先迅速下降后逐渐达到最佳点，随后有所上升. 这是由于经过K_2FeO_4预氧化后，污泥结构遭到破坏，部分EPS和小分子物质释放到了污泥悬浊液中；随后加入不同LN-CD，其结构相似，仅所含阳离子基团数量不同，因此其具有相似的变化趋势. 该阳离子改性木质素混凝剂可与表面带负电性的污泥颗粒间发生有效电中和作用，导致污泥颗粒脱稳团聚，同时LN-CD大分子长链结构可通过黏结架桥作用进一步促进污泥絮体聚集[21,26,34,45]；而氧化后产生的Fe^{3+}也起到一定混凝作用；此外，木质素芳香环刚性结构还可起到一定的骨料作用改善泥饼渗透性，提高污泥脱水性能，导致FCMC，SRF和CST快速下降[21]. 而LN-CD过量时，由于再稳定效应[9,35]，导致其脱水性能略有下降.

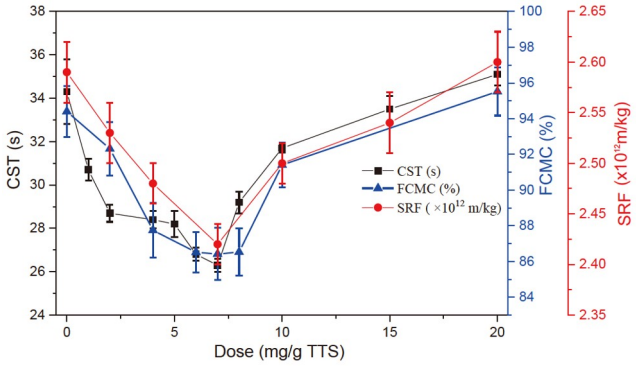


图 1　(网络版彩图)单独投加K_2FeO_4对污泥FCMC，SRF和CST的影响

Figure 1　(Color online) Effects of K_2FeO_4 on FCMC, SRF, and CST of sludge.

根据图2，将各LN-CD的最佳投加量以及最佳投加量条件下各污泥脱水性能参数数据列于表1中. 在相同K_2FeO_4预氧化条件下，5个LN-CD样品中，LN-CD阳离子度越大，调理后污泥FCMC越低，SRF越小，且CST越短，而所需混凝剂投加量越少；其中经阳离子度最大的LN-CD1混凝剂在25.00 mg/g TSS投加量下调理后，FCMC，SRF及CST可分别降至70.05%，0.74×10^{12} m/kg和13.5 s，进一步证实LN-CD电中和作用在其混凝污泥调理过程中的重要性. 此外，结合不同药剂成本与最佳投加量粗略估算了不同调理工艺的处理成本，结果列于表1中，尽管单独使用K_2FeO_4调理成本最低，但其污泥脱水效果不佳；而联合调理工艺中，K_2FeO_4与电荷密度最大的LN-CD1联用的脱水性能最佳且使用成本最低，其应具有良好的实际应用前景.

3.2.2　污泥絮体及泥饼性质

除了上述表观污泥脱水性能，本文对K_2FeO_4预氧

化联用LN-CD混凝工艺在最佳投加量条件下所得污泥絮体性质也进行了考察，包括平均絮体尺寸(l)及二维分型维数(D_2)[46,47]，结果列于表1中. 单独投加K_2FeO_4时，相比于原泥，污泥絮体l及D_2略有增加；而经K_2FeO_4/LN-CD联用工艺调理后所得絮体l及D_2均大幅增大，LN-CD通过电中和作用有效聚集经氧化处理的污泥颗粒，使得絮体尺寸变大内部结构也更为密实，这与图3中光学显微镜下直接观察结果一致. LN-CD电荷密度越大，所得污泥絮体l及D_2越大，有利于后继机械压滤成饼[35]，这与图2中表观污泥脱水性能结果一致.

进一步通过SEM直接观察经机械压滤后所得泥饼的表面微观形貌，如图4所示. 原泥泥饼表面光滑平整，没有明显孔道，经K_2FeO_4预氧化联用LN-CD1调理后的泥饼表面粗糙褶皱多孔，有利于压滤排水[31]. 此外，根据表1中所列泥饼压缩系数，经K_2FeO_4/LN-CD联用工艺后，其s值均大幅降低，其泥饼可压缩性及渗透性得到有效改善，且LN-CD电荷密度越大，所得泥饼s越小，这一结果与其表观污泥脱水性能(图2)及污泥絮体性质(表1)完全一致.

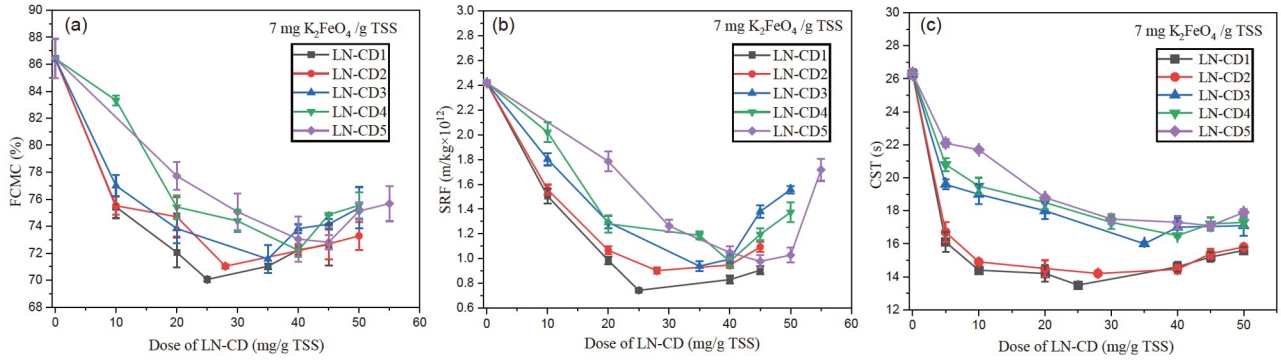


图 2 (网络版彩图) K_2FeO_4预氧化联用不同LN-CD混凝剂对(a) FCMC, (b) SRF和(c) CST的影响

Figure 2 (Color online) Effects of K_2FeO_4 pre-oxidation combined with different LN-CD coagulants on (a) FCMC, (b) SRF, and (c) CST.

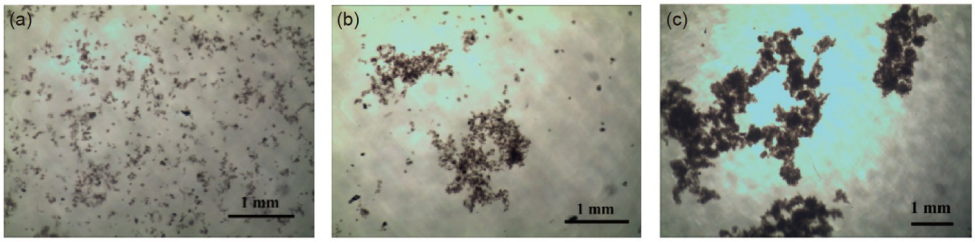


图 3 (网络版彩图) (a) 原泥、(b) K_2FeO_4以及(c) K_2FeO_4/LN-CD1联用工艺调理后污泥絮体光学显微镜照片

Figure 3 (Color online) Optical microscope and SEM images of sludge floc treated by (a) raw sludge, (b) K_2FeO_4, and (c) K_2FeO_4/LN-CD1 combined process.

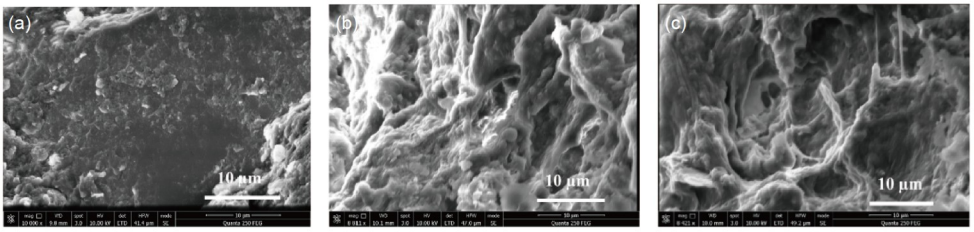


图 4 (网络版彩图) (a) 原泥、(b) K_2FeO_4以及(c) K_2FeO_4/LN-CD1联用工艺调理后污泥泥饼SEM图像

Figure 4 (Color online) SEM images of sludge cake after preparation of (a) raw sludge, (b) K_2FeO_4, and (c) K_2FeO_4/LN-CD1 combined process.

3.2.3　EPS变化

EPS是影响污泥脱水性能的关键[9,20,48]，对污泥进行预氧化及混凝处理，均可有效改变污泥EPS形态及组成[49,50]．如图5(a)所示，与原泥相比，单独投加K_2FeO_4时，S-EPS和LB-EPS的TOC含量上升，而TB-EPS含量下降；根据图5(b)和(c)，与EPS中TOC含量一致，单独投加K_2FeO_4导致S-EPS和LB-EPS中PN与PS含量上升，而TB-EPS中PN与PS含量下降．这是由于K_2FeO_4氧化作用破坏了EPS原有结构与分布，使得污泥中TB-EPS向S-EPS及LB-EPS转变，EPS结构变得更为松散，有利于释放结合水[51]．而K_2FeO_4预氧化联用LN-CD混凝工艺最佳条件下污泥调理后，相比于单独K_2FeO_4调理，S-EPS和LB-EPS中TOC，PN与PS含量均下降，而TB-EPS中TOC，PN与PS含量有所增加(图5)．这是由于LN-CD通过电中和及黏结架桥作用有效抑制S-EPS和LB-EPS，发生无规聚集，促进S-EPS和LB-EPS向TB-EPS转化，进一步提高污泥脱水性能，这与此前研究报道一致，S-EPS和LB-EPS，特别是S-EPS是影响污泥脱水效果的关键因素[9,10,21]．

图6是不同工艺条件下所得EPS的三维荧光光谱图，其与EPS形态及组成结果(图5)基本一致，K_2FeO_4氧化作用促进了S-EPS和LB-EPS中PN类物质(峰A和峰B)含量增高，破坏其结构，但随后加入的LN-CD通过电中和及黏结架桥作用使得S-EPS和LB-EPS中PN类物质无规聚集向TB-EPS转变，导致S-EPS和LB-EPS中PN含量下降，TB-EPS中PN增加．而腐殖质物质(峰C、峰D和峰E)含量整体与PN类物质(峰A和峰B)变化趋势相近，这说明预氧化及混凝作用对EPS中主要带负电性的腐殖质类物质也有相似的作用，但EPS中腐殖质类物质对污泥脱水性能的影响还有待深入研究[52]．

为了进一步探究EPS中PN对污泥脱水性能的影响，本研究对S-EPS，LB-EPS和TB-EPS中PN二级结构组成及含量变化通过FTIR进行检测，如图7(a)~(c)所示．根据文献报道，1600~1700 cm^{-1}处EPS的FTIR特征谱与以下4种PN二级结构相关[40]：1610~1642和1680~1695 cm^{-1}处反映α-螺旋(α-helix)结构，而1650~1660，1660~1680及1642~1650 cm^{-1}分别对应β-折叠(β-sheet)，β-转角(β-turn)及无规卷曲(Random coil)结构．

根据FTIR峰值的拟合结果，得到了4种PN二级结构占比(图7(d)~(f))，结合图5(b)中PN总量，可进一步估算得到经不同混凝工艺在最佳投加量条件下EPS中各PN二级结构的含量；许多研究指出，*K*值，即α-helix/(β-sheet+Random coil)，可反映PN结构的松散程度[40,41,53,54]，参见式(2)；一般情况下*K*值越小，说明PN结构越松散无序[40,41,53,54]，上述计算结果一并列于表2中．β-turn是连接两个β-sheet条带的转角结构，其含量与β-sheet有关[40,53]，表2显示β-turn与β-sheet含量呈正相关性．此外，比较不同调理工艺对PN二级结构的影响，单独投加K_2FeO_4，相比于原泥，TB-EPS中PN总量大幅下降，且*K*值也下降；而S-EPS和LB-EPS中PN含量上升，但*K*值基本不变甚至下降；说明K_2FeO_4氧化作用促进了TB-EPS向S-EPS和LB-EPS转化，同时使得各EPS中PN结构变得更为松散，有利于释放结合水，提高污泥脱水性能[53,55]．而与之相反，经K_2FeO_4预氧化联用LN-CD混凝工艺最佳条件下污泥调理后，S-EPS和LB-EPS中PN总量下降，而TB-EPS中PN含量大幅上

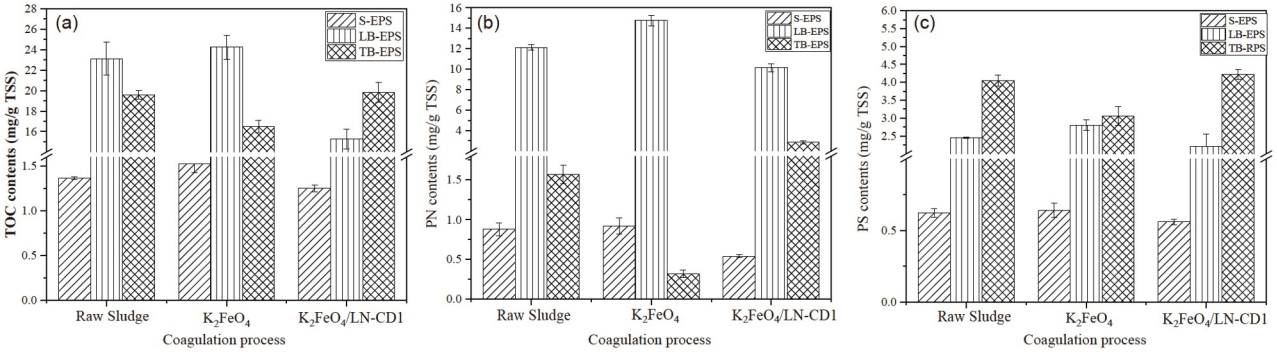


图 5　(网络版彩图)最佳条件下，不同工艺调理后各EPS形态中(a) TOC，(b) PN及(c) PS含量的变化

Figure 5　(Color online) Contents of (a) TOC, (b) PN, and (c) PS in different EPS fractions conditioned by different processes under optimum conditions.

升，并且LB-EPS和TB-EPS中*K*值大幅下降，这是氧化与混凝工艺协同作用的结果，K_2FeO_4氧化作用破坏了PN的有序结构，而LN-CD通过电中和与黏结架桥作用进一步促进EPS发生无规聚集，实现有效污泥脱水. 有

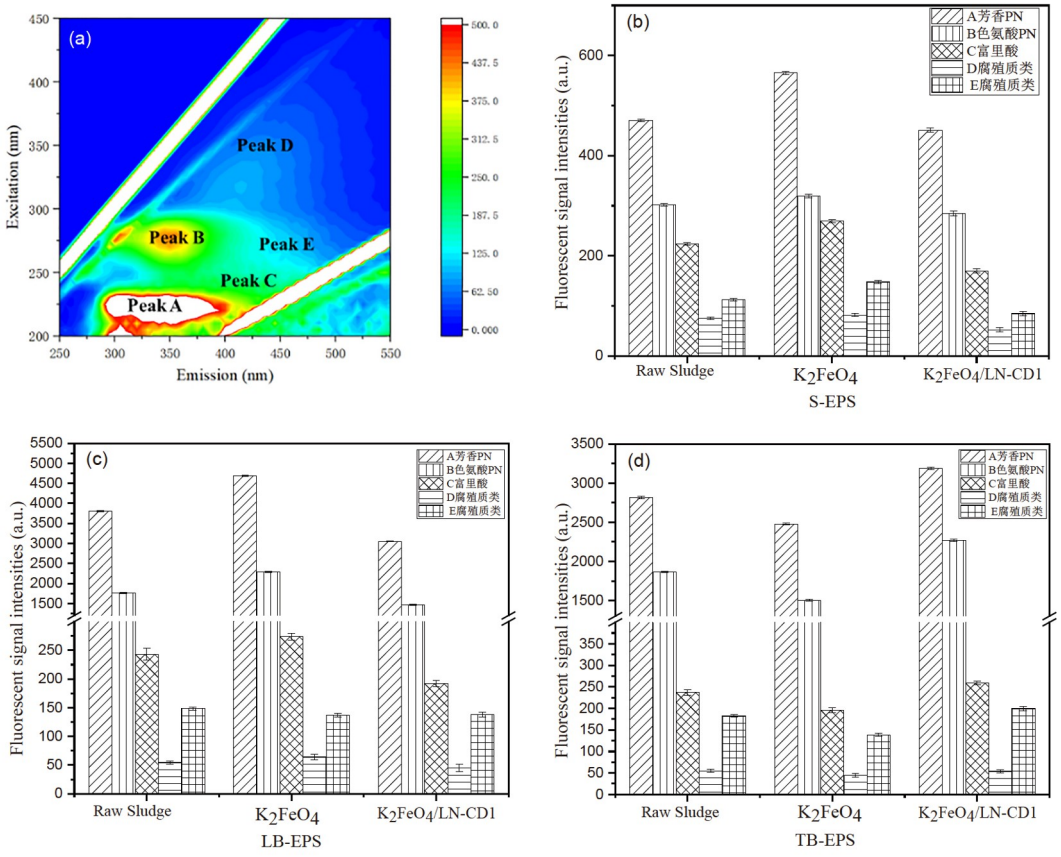


图 6 (网络版彩图) (a) EPS三维荧光光谱. 最佳条件下, 不同工艺调理后各EPS形态的三维荧光光谱特征峰信号强度: (b) S-EPS; (c) LB-EPS; (d) TB-EPS

Figure 6 (Color online) (a) Three-dimensional fluorescence spectrum of EPS. Characteristic peak signal intensity of different EPS fractions: (b) S-EPS, (c) LB-EPS, and (d) TB-EPS conditioned by different processes under optimum conditions.

表 2 K_2FeO_4单独及联用LN-CD1混凝工艺在最佳投加量条件下EPS中的蛋白质二级结构含量

Table 2 Contents of PN secondary structure in EPS by K_2FeO_4 alone and in combination with LN-CD1

混凝工艺	EPS形态	蛋白质含量 (mg/g TSS)	蛋白质二级结构含量 (mg/g TSS)				*K*
			α-螺旋	β-折叠	β-转角	无规卷曲	
原泥	S-EPS	0.89	0.15	0.40	0.26	0.08	0.28
K_2FeO_4		0.91	0.12	0.42	0.25	0.12	0.23
K_2FeO_4/LN-CD1		0.55	0.14	0.22	0.14	0.05	0.51
原泥	LB-EPS	12.15	2.64	5.00	1.89	2.62	0.35
K_2FeO_4		14.76	3.23	7.84	2.54	1.15	0.36
K_2FeO_4/LN-CD1		10.16	1.44	4.98	2.07	1.67	0.22
原泥	TB-EPS	1.51	0.33	0.68	0.32	0.18	0.39
K_2FeO_4		0.32	0.07	0.15	0.05	0.05	0.36
K_2FeO_4/LN-CD1		2.85	0.30	1.48	0.80	0.27	0.16

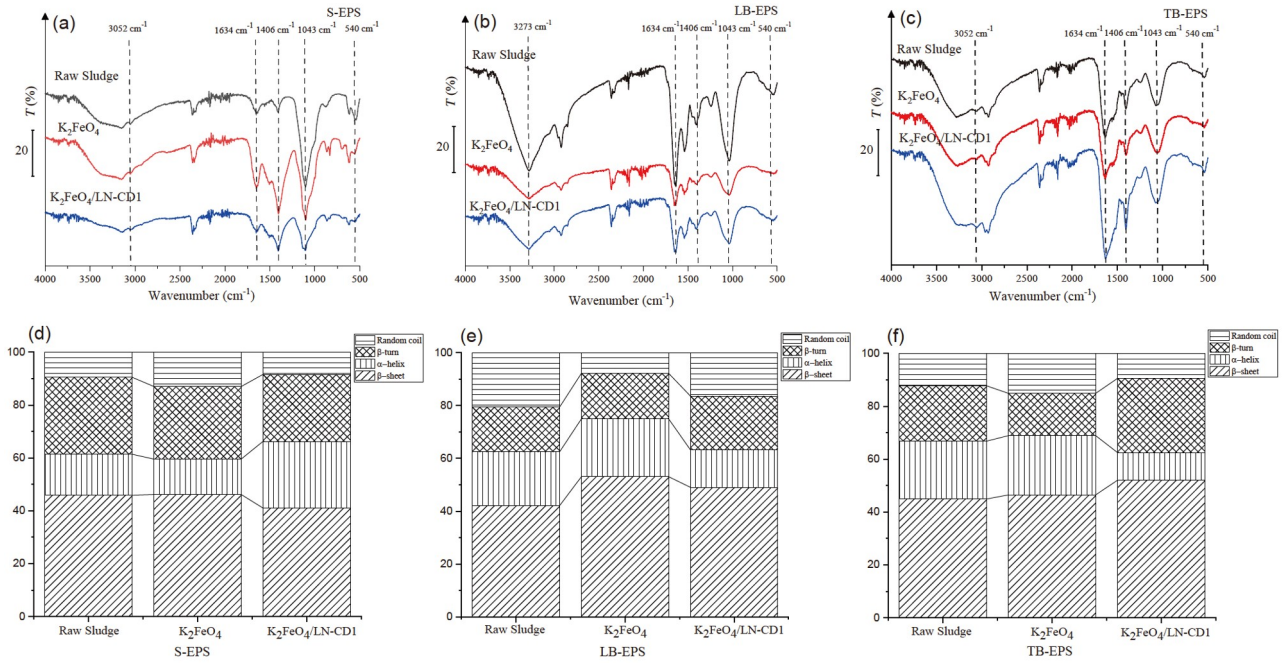


图 7　(网络版彩图)最佳条件下, 不同工艺调理后污泥(a) S-EPS, (b) LB-EPS和(c) TB-EPS的红外图谱. 根据图7(a)~(c)分析得到的各EPS组分中蛋白质二级结构占比: (d) S-EPS; (e) LB-EPS; (f) TB-EPS

Figure 7　(Color online) FTIR spectra of (a) S-EPS, (b) LB-EPS, and (c) TB-EPS conditioned by different processes under optimum conditions. The fractions of the protein secondary structure in various EPS fractions: (d) S-EPS; (e) LB-EPS; (f) TB-EPS.

趣的是, 经氧化-混凝联用工艺调理后, S-EPS的K值却大幅上升, 但结合表2中所列PN及PN各二级结构含量看, 联用调理后S-EPS中PN主要反映紧密有序结构的α-helix含量并未增加, 而β-sheet和Random coil等松散结构成分均显著减少, 进一步佐证氧化随后的混凝作用主要是促进了PN的无规聚集, 有效去除污泥中水溶性EPS, 从而提高污泥脱水性能.

$$K=\frac{\alpha-\text{helix}}{\beta\text{-sheet}+\text{Random coil}}. \tag{2}$$

4　结论

本文对K_2FeO_4预氧化联用LN-CD混凝污泥脱水工艺进行了详细考察, K_2FeO_4预氧化对改善污泥脱水性能具有一定促进作用, 但氧化剂投加量需控制在合理的范围内, LN-CD混凝剂在联用工艺中发挥着重要作用, LN-CD电荷密度越大, 脱水效果越好. 经7 mg/g TSS K_2FeO_4预氧化处理, 联用系列中CD最高的LN-CD1混凝处理后投加量最低(25.00 mg/g TSS)而脱水效果最佳, FCMC, SRF, CST和s分别为: 70.05%, 0.74×10^{12} m/kg, 13.5 s及0.76; 且获得的污泥絮体尺寸最大结构也最为紧密, 使用成本最低. K_2FeO_4氧化作用破坏了EPS原有结构与分布, 使得TB-EPS向S-EPS和LB-EPS转变, EPS中PN从有序紧密转变为松散结构, 有利于释放结合水; 而随后LN-CD通过电中和及黏结架桥作用有效抑制S-EPS和LB-EPS, 促进PN发生无规聚集, 使得S-EPS和LB-EPS反向转化聚集为TB-EPS, 经上述氧化与混凝协同作用进一步提高其污泥脱水性能. 综上, 尽管K_2FeO_4预氧化联用LN-CD混凝工艺还需进一步更为深入的研究与优化, 但由于兼具绿色高效和价格低廉等特征, 其在污泥脱水中应用前景广阔.

参考文献

1　Zhang X, Ye P, Wu Y. Enhanced technology for sewage sludge advanced dewatering from an engineering practice perspective: A review. J

Environ Manage, 2022, 321: 115938
2 Cao B, Zhang T, Zhang W, et al. Enhanced technology based for sewage sludge deep dewatering: A critical review. Water Res, 2021, 189: 116650
3 Wu B, Dai X, Chai X. Critical review on dewatering of sewage sludge: Influential mechanism, conditioning technologies and implications to sludge re-utilizations. Water Res, 2020, 180: 115912
4 Hyrycz M, Ochowiak M, Krupińska A, et al. A review of flocculants as an efficient method for increasing the efficiency of municipal sludge dewatering: Mechanisms, performances, influencing factors and perspectives. Sci Total Environ, 2022, 820: 153328
5 Neyens E, Baeyens J, Dewil R, et al. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering. J Hazard Mater, 2004, 106: 83–92
6 Wang F, Lu S, Ji M. Components of released liquid from ultrasonic waste activated sludge disintegration. Ultrasons Sonochem, 2006, 13: 334–338
7 Urbain V, Block J C, Manem J. Bioflocculation in activated sludge: An analytic approach. Water Res, 1993, 27: 829–838
8 Mowla D, Tran H N, Allen D G. A review of the properties of biosludge and its relevance to enhanced dewatering processes. Biomass Bioenergy, 2013, 58: 365–378
9 Wei H, Gao B, Ren J, et al. Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review. Water Res, 2018, 143: 608–631
10 Turchiuli C, Fargues C. Influence of structural properties of alum and ferric flocs on sludge dewaterability. Chem Eng J, 2004, 103: 123–131
11 Yu W, Yang J, Shi Y, et al. Roles of iron species and pH optimization on sewage sludge conditioning with Fenton's reagent and lime. Water Res, 2016, 95: 124–133
12 Li H, Jin Y, Mahar R B, et al. Effects and model of alkaline waste activated sludge treatment. Bioresour Tech, 2008, 99: 5140–5144
13 Masihi H, Badalians Gholikandi G. Using acidic-modified bentonite for anaerobically digested sludge conditioning and dewatering. Chemosphere, 2020, 241: 125096
14 Lü F, Wang J, Shao L, et al. Enzyme disintegration with spatial resolution reveals different distributions of sludge extracellular polymer substances. Biotech Biofuels, 2016, 9: 29
15 Tony M A, Zhao Y Q, Tayeb A M. Exploitation of Fenton and Fenton-like reagents as alternative conditioners for alum sludge conditioning. J Environ Sci, 2009, 21: 101–105
16 Tony M A, Zhao Y Q, Fu J F, et al. Conditioning of aluminium-based water treatment sludge with Fenton's reagent: Effectiveness and optimising study to improve dewaterability. Chemosphere, 2008, 72: 673–677
17 Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. J Hazard Mater, 2003, 98: 33–50
18 Zhang X, Lei H, Chen K, et al. Effect of potassium ferrate (K_2FeO_4) on sludge dewaterability under different pH conditions. Chem Eng J, 2012, 210: 467–474
19 Wu F, Li Z, Li H, et al. The disintegration of excess sludge enhanced by short-term interaction with potassium ferrate: Characteristics and mechanism. J Taiwan Inst Chem Eng, 2020, 117: 164–170
20 Zhang W, Cao B, Wang D, et al. Variations in distribution and composition of extracellular polymeric substances (EPS) of biological sludge under potassium ferrate conditioning: Effects of pH and ferrate dosage. Biochem Eng J, 2016, 106: 37–47
21 Pan Y, Jiang D P, Sun Y B, et al. Sludge dewatering performance of a cationically modified lignin coagulant (in Chinese). Environ Chem, 2024, 43: 1719–1731 [潘宇, 蒋大鹏, 孙亿倍, 等. 阳离子改性木质素混凝剂污泥脱水性能研究. 环境化学, 2024, 43: 1719–1731]
22 Chio C, Sain M, Qin W. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects. Renew Sustain Energy Rev, 2019, 107: 232–249
23 Wang B, Wang S F, Lam S S, et al. A review on production of lignin-based flocculants: Sustainable feedstock and low carbon footprint applications. Renew Sustain Energy Rev, 2020, 134: 110384
24 Ghazisaidi H, Wang V, Fatehi P, et al. Determining the performance of lignin-based flocculants in improving biosludge dewaterability. J Environ Manage, 2023, 325: 116509
25 Kai D, Tan M J, Chee P L, et al. Towards lignin-based functional materials in a sustainable world. Green Chem, 2016, 18: 1175–1200
26 Guo K, Gao B, Li R, et al. Flocculation performance of lignin-based flocculant during reactive blue dye removal: Comparison with commercial flocculants. Environ Sci Pollut Res, 2018, 25: 2083–2095
27 Wang S, Kong F, Gao W, et al. Novel process for generating cationic lignin based flocculant. Ind Eng Chem Res, 2018, 57: 6595–6608

28 Chen W, Shen S H, Min G Y, et al. Application and mechanism of a graft cationic starch-based flocculant in sludge dewatering (in Chinese). Environ Chem, 2021, 40: 2217–2225 [陈炜, 沈少航, 闵广宇, 等. 接枝型阳离子淀粉絮凝剂在污泥脱水中的应用与机理研究. 环境化学, 2021, 40: 2217–2225]

29 APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Washington: American Public Health Association, 1998

30 Chen Z, Zhang W, Wang D, 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. Water Res, 2015, 83: 367–376

31 Guo J, Jiang S, Pang Y. Rice straw biochar modified by aluminum chloride enhances the dewatering of the sludge from municipal sewage treatment plant. Sci Total Environ, 2019, 654: 338–344

32 Chen G W, Lin W W, Lee D J. Capillary suction time (CST) as a measure of sludge dewaterability. Water Sci Tech, 1996, 34: 443–448

33 Chen G H, Saby S, Djafer M, et al. New approaches to minimize excess sludge in activated sludge systems. Water Sci Tech, 2001, 44: 203–208

34 Hu P, Zhuang S, Shen S, et al. Dewaterability of sewage sludge conditioned with a graft cationic starch-based flocculant: Role of structural characteristics of flocculant. Water Res, 2021, 189: 116578

35 Shen S, Wei H, Pan Y, et al. The enhanced dewaterability of sludge by a starch-based flocculant combined with attapulgite. Sci Rep, 2023, 13: 402

36 Bradford M M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. Anal Biochem, 1976, 72: 248–254

37 Frølund B, Palmgren R, Keiding K, et al. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin. Water Res, 1996, 30: 1749–1758

38 Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. Environ Sci Tech, 2003, 37: 5701–5710

39 Jacquin C, Lesage G, Traber J, et al. Three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence (3DEEM) for quick and pseudo-quantitative determination of protein- and humic-like substances in full-scale membrane bioreactor (MBR). Water Res, 2017, 118: 82–92

40 He S, Feng L, Zhao W, et al. Composition and molecular structure analysis of hydrophilic/hydrophobic extracellular polymeric substances (EPS) with impacts on sludge dewaterability. Chem Eng J, 2023, 462: 142234

41 Zhang D, Wang Y, Gao H, 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. Water Res, 2019, 155: 245–254

42 Li Y, Wang D, Yang G, et al. In-depth research on percarbonate expediting zero-valent iron corrosion for conditioning anaerobically digested sludge. J Hazard Mater, 2021, 419: 126389

43 Ye F, Liu X, Li Y. Effects of potassium ferrate on extracellular polymeric substances (EPS) and physicochemical properties of excess activated sludge. J Hazard Mater, 2012, 199-200: 158–163

44 Wei H, Tang Y, Shoeib T, et al. Evaluating the effects of the preoxidation of H_2O_2, NaClO, and $KMnO_4$ and reflocculation on the dewaterability of sewage sludge. Chemosphere, 2019, 234: 942–952

45 Liu Z, Wei H, Li A, et al. Evaluation of structural effects on the flocculation performance of a co-graft starch-based flocculant. Water Res, 2017, 118: 160–166

46 Zhang W, Chen Z, Cao B, et al. Improvement of wastewater sludge dewatering performance using titanium salt coagulants (TSCs) in combination with magnetic nano-particles: Significance of titanium speciation. Water Res, 2017, 110: 102–111

47 Námer J, Ganczarczyk J J. Settling properties of digested sludge particle aggregates. Water Res, 1993, 27: 1285–1294

48 Mahata C, Dhar S, Ray S, et al. Flocculation characteristics of anaerobic sludge driven-extracellular polymeric substance (EPS) extracted by different methods on microalgae harvesting for lipid utilization. Biochem Eng J, 2021, 167: 107898

49 Zhen G, Lu X, Zhao Y, et al. Enhanced dewaterability of sewage sludge in the presence of Fe(II)-activated persulfate oxidation. Bioresour Tech, 2012, 116: 259–265

50 Zhen G Y, Lu X Q, Li Y Y, et al. Innovative combination of electrolysis and Fe(II)-activated persulfate oxidation for improving the dewaterability of waste activated sludge. Bioresour Tech, 2013, 136: 654–663

51 Lee D J, Hsu Y H. Fast freeze/thaw treatment on excess activated sludges: Floc structure and sludge dewaterability. Environ Sci Tech, 1994, 28: 1444–1449

52 Zhang W, Yang P, Yang X, et al. Insights into the respective role of acidification and oxidation for enhancing anaerobic digested sludge dewatering performance with Fenton process. Bioresour Tech, 2015, 181: 247–253

53 Li Y, Pan L, Zhu Y, et al. How does zero valent iron activating peroxydisulfate improve the dewatering of anaerobically digested sludge? Water Res, 2019, 163: 114912

54 Li Y, Zhu Y, Wang D, et al. Fe(II) catalyzing sodium percarbonate facilitates the dewaterability of waste activated sludge: Performance, mechanism, and implication. Water Res, 2020, 174: 115626

55 You G, Wang P, Hou J, et al. Insights into the short-term effects of CeO_2 nanoparticles on sludge dewatering and related mechanism. Water Res, 2017, 118: 93–103

Potassium ferrate preoxidation coupled with modified lignin coagulation process for sludge dewatering study

PAN Yu, SUN YiBei & YANG Hu

State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China

The treatment of sewage generates a significant volume of activated sludge, requiring efficient volume reduction methods. Extracellular polymeric substance (EPS) in the sludge plays a crucial role in affecting dewatering performance. Traditional coagulation pretreatment struggles to effectively destroy EPS and release bound water. In this study, activated sludge from a municipal sewage treatment plant in Xianlin, Nanjing, was preoxidized with potassium ferrate (K_2FeO_4), and then a cationically modified lignin (LN-CD) as a coagulant to condition the oxidized sludge. We systematically investigated the dewatering performance and the synergistic mechanisms of combining K_2FeO_4 preoxidation and LN-CD coagulation. Our findings show that K_2FeO_4 preoxidation, combined with LN-CD coagulation, significantly enhances the sludge conditioning effect. The dose of the oxidizer and the charge density (CD) of the coagulant are important factors affecting the dewatering performance. Employing an optical dose of K_2FeO_4 preoxidation followed by LN-CD1 coagulation, which has the highest CD in this series of LN-CDs, minimized the need for coagulant while maximizing dewatering efficiency. This treatment resulted in the formation of the largest, most compact sludge flocks. Analysis of the secondary structure of proteins (PNs) in different forms of EPS revealed a transition from an ordered, compact arrangement to a looser structure following the combined preoxidation and coagulation process, which was conducive to deep dewatering. This effect is attributed to the disruption of EPS structure by K_2FeO_4 oxidation, releasing bound water and allowing the trivalent iron generated after the oxidation. LN-CD supports sludge particle aggregation through charge neutralization and bridging flocculation effects. Its rigid structure also serves as a skeleton builder, improving sludge cake and promoting compressibility and dewatering performance. In summary, K_2FeO_4 preoxidation combined with the LN-CD coagulation process should have a good application prospect in the sludge dewatering process.

preoxidation and coagulation process, potassium ferrate, cationically modified lignin coagulant, sludge dewatering performance, extracellular polymeric substance, protein secondary structure, dewatering mechanism

doi: 10.1360/SST-2024-0070