doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2016.02.017

过氧乙酸破解和化学重絮凝改善活性污泥过滤脱水性能

曹秉帝[1],张伟军[2],王东升[3],段晋明[1]

(1.西安建筑科技大学 市政与环境工程学院,710055 西安; 2.中国地质大学(武汉) 环境学院,
430074 武汉; 3.中国科学院生态环境研究中心 环境水质学国家重点实验室,100085 北京)

摘 要: 活性污泥中的胞外聚合物(EPS)高度亲水,破坏EPS结构是促使结合水释放的必要过程.为此,研究利用过氧乙酸(PAA)预氧化破解污泥和化学絮凝过程以同步实现污泥减量和脱水性改善,深入解析组合调理过程中污泥絮体形态特征及EPS分布和组成的变化特征.结果表明:PAA处理污泥对其过滤特性影响不大,但有效降低滤后泥饼的含水率;PAA能够有效破解污泥,破坏EPS中蛋白质类有机物,促使结合水释放;随着pH的降低,PAA对污泥脱水性的改善效果更佳,这主要是因为酸性环境有效提高了PAA对污泥EPS的氧化效率;高剂量PAA处理污泥后未见到有完整结构的絮体.投加聚合氯化铝(PAC)和氯化铁后,污泥絮体重新形成,同时污泥更容易过滤且脱水性随之提高.由于具有更强的吸附架桥能力,PAC在改善脱水性方面的效果优于氯化铁.

关键词: 污泥;过氧乙酸;胞外聚合物;脱水性;氧化;化学絮凝

中图分类号: X799 **文献标志码**: A **文章编号**: 0367-6234(2016)02-0100-09

Enhancement of activated sludge dewatering performance with combined peroxyacetic acid oxiution and chemical re-flocculation with inorganic coagulants

CAO Bingdi[1], ZHANG Weijun[2], WANG Dongsheng[3], DUAN Jinming[1]

(1.School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, 710055 Xi'an, China; 2.School of Environmental Studies, China University of Geosciences (Wuhan), 430074 Wuhan, China; 3.State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, 100085 Beijing, China)

Abstract: Extracellular polymeric substances (EPS) in sewage sludge are highly hydrophilic, and the destruction of EPS structure is very essential for the high-performance dewatering process. In this study, the peracetic acid lysis and chemical re-flocculation was used to achieve the volume reduction and dewaterability improvement of waste activated sludge. Moreover, dynamic variations of the floc morphology and EPS properties of sludge were also investigated. The results indicated that PAA treatment had very limited effect on sludge filterability, while filtration drying performance was effectively improved. PAA could effectively solubilize the sludge particle and destroy the protein-like substances, resulting in an efficient releasing of bound water. Sludge dewatering was enhanced under a low pH level after PAA oxiution, ascribing to the higher oxiutive ability of PAA under acid conditions. No integral sludge floc could be observed after PAA treatment at high dosages. Floc reformed after the additive of PAC and ferric chloride, meanwhile both filterability and dewaterability were improved. Furthermore, PAC performed better in improving sludge dewatering performance than ferric chloride due to its high adsorption and bridging abilities.

Keywords: activated sludge; PAA; EPS; dewaterability; oxiution; chemical coagulation

污水生化处理过程中会产生大量的剩余污泥,这些污泥的含水率通常超过99%.由于高的污泥含水率伴随着大的污泥体积,污泥的运输费用高、难度大、占用大量的处理场地[1],故2009年住建部出台的混合填埋用泥质标准中明确规定,污泥含水率必须降至50%以下.一般来讲,污泥中的水分包括游离水(约占70%)、间隙水(约占20%)、吸附水(约占7%)和结合水(约占3%)等[2].污泥的化学组成是决定其脱水性的关键.其中,胞外聚合物(extracellular polymeric substances,EPS)占污泥总量

收稿日期: 2015-01-25.
基金项目: 国家自然科学基金(51178360;51338010).
作者简介: 曹秉帝(1989—),男,硕士研究生;
王东升(1970—),男,研究员,博士生导师;
段晋明(1957—),男,教授,博士生导师.
通信作者: 张伟军,zhwj_1986@126.com.

的 60%～80%[3]，EPS 分布和组成对污泥脱水性的影响最为显著[4]. 传统的化学调理药剂如 PAC、$FeCl_3$和 PAM 等主要是通过电中和架桥作用促使污泥颗粒絮凝来改善污泥脱水性[5-7]，而高级调理过程主要是利用氧化、酸碱、热处理等破坏污泥絮体结构，促使 EPS 溶解，从而使结合水转化为自由水，降低脱水污泥的含水率[8].

过氧乙酸(PAA)在污泥处理方面的研究较少，现有研究侧重于 PAA 对污泥破解减量方面. 苏凤宜等[9]研究了 PAA 氧化对剩余污泥的减容效率，发现 PAA 的污泥破解率为 10%左右，经过超声分散后破解率可以进一步提高，处理后的污泥混合液具有较好的生物可降解性. 孙德栋等[10]的研究表明，微波和 PAA 氧化同剩余污泥破解方面表现出明显的协同效应，处理后污泥上清液的蛋白质和多糖质量分数明显上升. 截至目前，PAA 处理过程中活性污泥的理化性质如何变化，尚未有深入认识. 如何将 PAA 和重絮凝相结合，从而形成基于污泥深度脱水的化学调理技术，国内外均未见报道. 为此，本研究旨在了解 PAA 处理对活性污泥脱水性及 EPS 组成和分布的影响，采用常规化学分析、三维荧光光谱和高效体积排阻色谱等方法深入解析 PAA 处理过程，研究不同无机混凝剂的重絮凝过程产生絮体形态及对污泥溶解性 EPS 特性的影响.

1　实　验

1.1　实验材料

1.1.1　化学试剂

实验用过氧乙酸为质量分数 21%的溶液，其余化学药品均为分析纯. 盐酸和氢氧化钠为质量分数 10%的溶液.

1.1.2　活性污泥来源与特性

污泥取自北京市北小河再生水厂的剩余污泥，该水厂处理规模为 10 万 $m^3 \cdot d^{-1}$，采用膜生物反应器(MBR)工艺. 活性污泥的基本性质见表 1.

表 1　活性污泥的基本性质

参数	含水率/%	pH	VSS 与 TSS 比	毛细吸水时间/s	$d_{0.5}$/μm	Zeta 电位 /mV	SCOD /(mg · L^{-1})
数值	98.3	7.5	0.75	320	62	−15.2	130

1.2　实验方法

1.2.1　PAA 氧化调理污泥

室温条件下，取 150 mL 污泥体系，在不同 pH 条件下，投加相应剂量 PAA，反应 1 h 后将污泥 pH 调节至 7 左右，然后取 50 mL 样品提取 EPS 进行化学分析，剩余 100 mL 污泥进行污泥比阻的测定.

1.2.2　污泥脱水性的测定

采用污泥比阻(R_{SF})来评价污泥的脱水性能，其测量方法取待测污泥样品 100 mL 于量筒中，在恒定气压 $p=0.56$ MPa 的条件下过滤，每隔 10 s 记录 1 次滤液体积，直到漏斗中滤饼层出现裂缝为止，停止抽滤，利用差量法测定滤饼含水率，然后进行污泥比阻测定. 其表达式为

$$r = \frac{2pA^2b}{\mu\omega}. \tag{1}$$

式中：p 为过滤压力(kg/m^2)，A 为过滤面积(m^2)，μ 为滤液的动力黏度(kg · s/m^2)，ω 为滤过单位体积的滤液在过滤介质上截留的干固体质量(kg/m^3)，b 为过滤方程 $t/V=bV+a$ 所代表的直线的斜率，t 为过滤时间(s)，V 为滤液体积(m^3).

1.2.3　EPS 的提取

50 mL 离心管取 50 mL 污泥在 5 000 r/min 下离心 10 min，收集上清液中有机物即为溶解性 EPS (soluble EPS, SEPS). 然后向离心管中加入 0.05% NaCl 溶液至 50 mL，通过搅拌使污泥重新悬浮后在 20 kHz 超声下处理 10 min，重复离心操作，收集上清液中有机物即为疏松结合型 EPS(LB-EPS). 重新补充 0.05% NaCl 溶液至 50 mL，在 60 ℃水浴中放置 30 min，紧接着在 5 000 r/min 下离心 10 min，分离上清液中有机物为紧密结合型 EPS(TB-EPS)[11]. 本实验采用溶解性有机碳(DOC)定量 EPS.

1.2.4　EPS 的分析和测定

1.2.4.1　EPS 中多糖和蛋白质的测定

所有化学分析均进行两次. 蛋白质和多糖的分析按照 Frølund 等[12]提出的方法. 多糖采用蒽酮法测定，以葡萄糖(Sinopharm)为标准. 蛋白质采用 Lowry 法测定，牛血清蛋白(Sigma)为标准物质[12].

1.2.4.2　三维荧光

三维荧光光谱采用荧光光度计(Hitachi F-4500，Japan)测定. 激发波长区间为 200～400，波长间距为 10 nm，发射波长区间为 220～550 nm，波长间距亦为 10 nm. 光谱的扫描速度为 12 000 nm/min. Sheng 等[13]的研究显示，荧光峰的位置、强度和不同荧光峰的强度比例均不受离子强度的影响.

1.2.4.3　高效体积排阻色谱(HPSEC)

高效体积排阻色谱(HPSEC)采用 Waters 液相色谱系统，由 Waters 2487 双波长吸收检测器、Waters 1525 泵组成. 分离所用色谱柱为 Shodex KW 802.5 柱(Shoko co., Japan). 流动相为用 Milli Q 水配制的 5 mmol/L的磷酸盐缓冲液和 0.01 mol/L NaCl 溶液，

配制后用 0.22 μm 的膜过滤，然后超声波脱气 15 min.流动相流速为 0.8 mL/min，进样量为 200 μL. 聚苯乙烯磺酸钠（PSS）作为分子质量的标准物质，标线中所用的 PSS 分子质量分别为 1.8、4.2、6.5 和 32 ku（Sigma，Aldrich）[14-15].需要指出的是，由于多糖分子中不含有共轭双键，只有以糖蛋白或糖脂的形式存在时才能被紫外测出.

1.2.5 其他指标测定方法

TOC 采用 Torch 燃烧自动进样分析仪（Teledyne Tekmar，USA）测定.pH 测定采用 pHS-3C（中国上海）pH 计.

2 结果与讨论

2.1 PAA 投加量对污泥特性的影响

2.1.1 R_{SF}和滤后泥饼含水率

PAA 投加量对污泥 R_{SF}和泥饼含水率的影响如图 1 所示.相比原泥，PAA 在投加量 0.06 g/g 时，R_{SF}明显上升，而滤后泥饼含水率无明显变化；而当 PAA 投加量大于 0.1 g/g 时，R_{SF}下降至原泥的水平，而泥饼含水率由 87.4 %降至 84.4 %.这说明 PAA 处理有效破解了污泥 EPS，促使结合水释放，从而提高了污泥的过滤脱水干化效果.

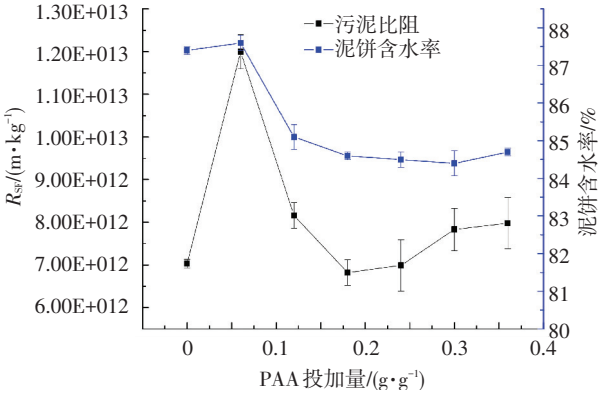


图 1 PAA 投加量对污泥 R_{SF}和泥饼含水率的影响

2.1.2 PAA 投加量对污泥 EPS 分布和组成的影响

PAA 投加量对污泥 EPS 分布和组成的影响见图 2 所示.随着 PAA 投加量的升高，TB-EPS 降低，说明 PAA 对 EPS 有较强的破解作用，而 LB-EPS 和 SEPS 质量分数逐渐升高.由图 2(b)和(c)看出，随着 PAA 投加量的增加，SEPS 中蛋白质呈下降趋势而多糖基本没有变化，而 SEPS 总量却明显增加，说明蛋白质和多糖被氧化为其他小分子有机物.当 PAA 投加量上升至 0.06 g/g 的过程中，LB-EPS 和 SEPS 中蛋白质质量分数逐渐上升，而后随 PAA 投加量的进一步升高而降低.Yu 等[16-17]的研究显示，污泥脱水性能（以 SRF 计）主要取决于 SEPS 和 LB-EPS中蛋白质质量分数.不难看出，当 PAA 投加量为 0.06 g/g 时，污泥 LB-EPS 和 SEPS 中蛋白质质量分数达到最高，故此时 SRF 值也达到最高.

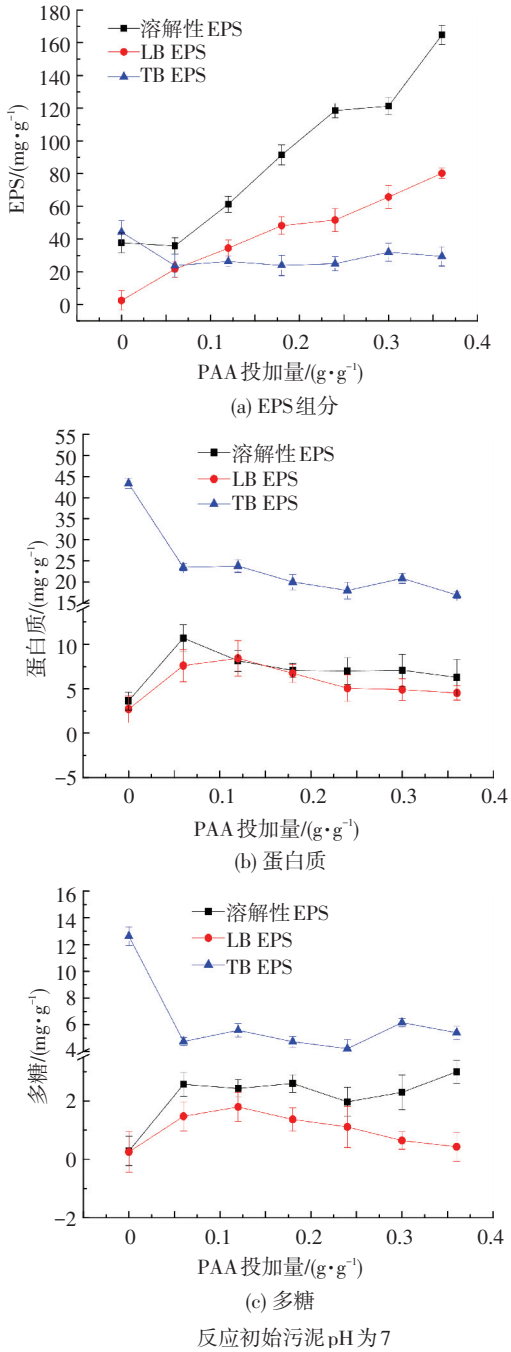
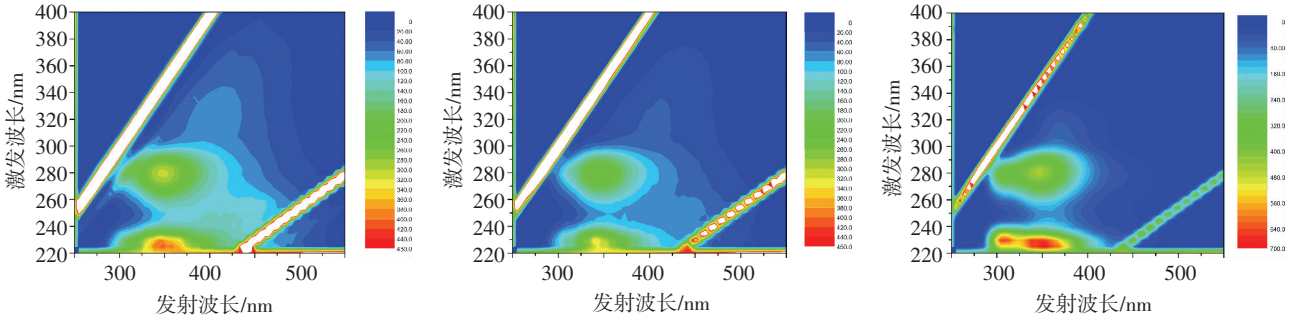


图 2 PAA 投加量对污泥 EPS 分布和组成的影响

三维荧光光谱是一种高灵敏度和选择性的分析工具，在生物源物质的表征方面具有独特的优势[18].从图 3 可以看出，原始污泥 SEPS 和 LB-EPS 光谱中有 Peak A（$\lambda_{ex/em}$=280/335）——色氨酸类蛋白、Peak B（$\lambda_{ex/em}$=225/340）——芳香类蛋白、Peaks C（$\lambda_{ex/em}$=330/410）——腐殖酸和 Peak D（$\lambda_{ex/em}$=275/425）——富里酸 4 个荧光峰；而TB-BEPS中仅有 Peak A 和 Peak B 两个峰[19].这与 Zhang 等[17]的研究结果一致，SEPS 和 LB-EPS 的化学组成类似，同时含有蛋白质和腐殖酸类物质，而 TB-EPS 往往只含有蛋白

质类有机物.Sheng 等[13]的研究显示，当样品的 DOC 质量浓度小于 10 mg/L 时，EEM 光谱中的荧光强度可以反映定量 EPS 的质量分数.PAA 投加量对污泥不同 EPS 组分荧光峰强度的影响见表 2.经过 PAA 处理后，各个 EPS 组分中蛋白峰的荧光强度均减弱.例如，在 SEPS 中，PAA 投加量由 0.06 g/g 上升至 0.36 g/g，Peak A 和 Peak B 的荧光强度分别由 182.0 和 208.4 降至 42.5 和 32.4.这与化学分析的结果一致.当 PAA 投加量大于0.3 g/g时，SEPS 和 TB-EPS 中蛋白峰荧光峰几乎无法检出.另外，PAA 处理对 SEPS 腐殖酸和富里酸荧光强度影响不大.通常，EPS 中各有机组分（蛋白质、多糖、腐殖酸和富里酸）以结合态的形式存在，PAA 氧化导致 EPS 结构发生破解，蛋白质的分子结构被彻底破坏，但腐殖酸和富里酸具有较强的抗氧化性，在 PAA 的作用下无法有效降解.



SEPS 和 LB-EPS 样品稀释 10 倍，TB-EPS 样品稀释 100 倍

图 3　原泥不同 EPS 层组分荧光光谱

表 2　PAA 投加量对不同 EPS 组分荧光强度的影响

PAA 投量/（g·g^{-1}）	SEPS				LB-EPS				TB-EPS			
	色氨酸类蛋白	芳香类蛋白	腐殖酸	富里酸	色氨酸类蛋白	芳香类蛋白	腐殖酸	富里酸	色氨酸类蛋白	芳香类蛋白	腐殖酸	富里酸
	280/335	225/340	330/410	275/425	280/335	225/340	330/410	275/425	280/335	225/340	330/410	275/425
0	286.90	384.20	71.88	91.51	237.10	338.00	41.25	63.77	427.30	649.50	16.340	56.63
0.06	182.00	208.40	82.79	211.00	148.10	210.80	46.88	116.90	110.20	262.90	5.200	17.88
0.12	29.10	33.20	69.50	124.40	105.90	136.80	59.43	127.40	64.09	124.70	6.240	16.02
0.18	56.30	74.00	68.53	137.20	66.78	83.42	57.81	111.80	50.26	157.90	7.226	14.97
0.24	57.50	62.10	77.39	133.10	45.49	58.58	50.73	90.00	32.33	103.00	7.300	12.97
0.30	56.01	51.50	79.95	121.50	47.96	61.88	53.90	91.17	27.63	58.51	8.281	15.04
0.36	42.50	30.40	68.26	88.86	46.68	44.52	56.05	90.75	19.05	31.95	8.467	14.25

注：样品稀释 10 倍.

PAA 投加量对污泥不同 EPS 组分分子质量的组成影响见图 4 所示.SEPS 包括 3 000、2 200、1 300和 900 u 4 个峰；LB-EPS 中分子质量峰为 46 000、2 000、1 300 和 900 u；TB-EPS 中存在 46 000、2 500、1 200、850、500、220 u 几个峰.Ramesh 等[20]的研究结果显示 SEPS 包含一些小颗粒物质，而结合型 EPS 主要由更大的胶体颗粒物组成.根据 Lyko 等[21]的分类方法，EPS 的分子质量可以大致分为 3 个部分：大分子有机物大分子组分（>5 000 u）——蛋白质和多糖、中分子质量组分（1 000～5 000 u）——主要为腐殖酸和低分子质量组分（<1 000 u）——分子骨架物质[21].经过 PAA 氧化处理后，SEPS 的中分子质量区间强度增加，同时出现 330 和 150 u 两个小分子质量物质，且其强度随 PAA 投加量的增加而逐渐增强.结合化学分析，这两种小分子物质极有可能属于氨基酸类，说明腐殖酸类物质质量分数上升，同时高分子物质被溶解为小分子，这与荧光分析结果一致.经过 PAA 处理后 LB-EPS 和 TB-EPS 和 SEPS 表现出类似的现象，即小分子质量有机物明显增多，同时新出现一个高分子质量峰（750 000 u），这可能是 PAA 裂解污泥处理过程中产生的.在高 PAA 剂量条件下，该大分子质量物质被溶解.

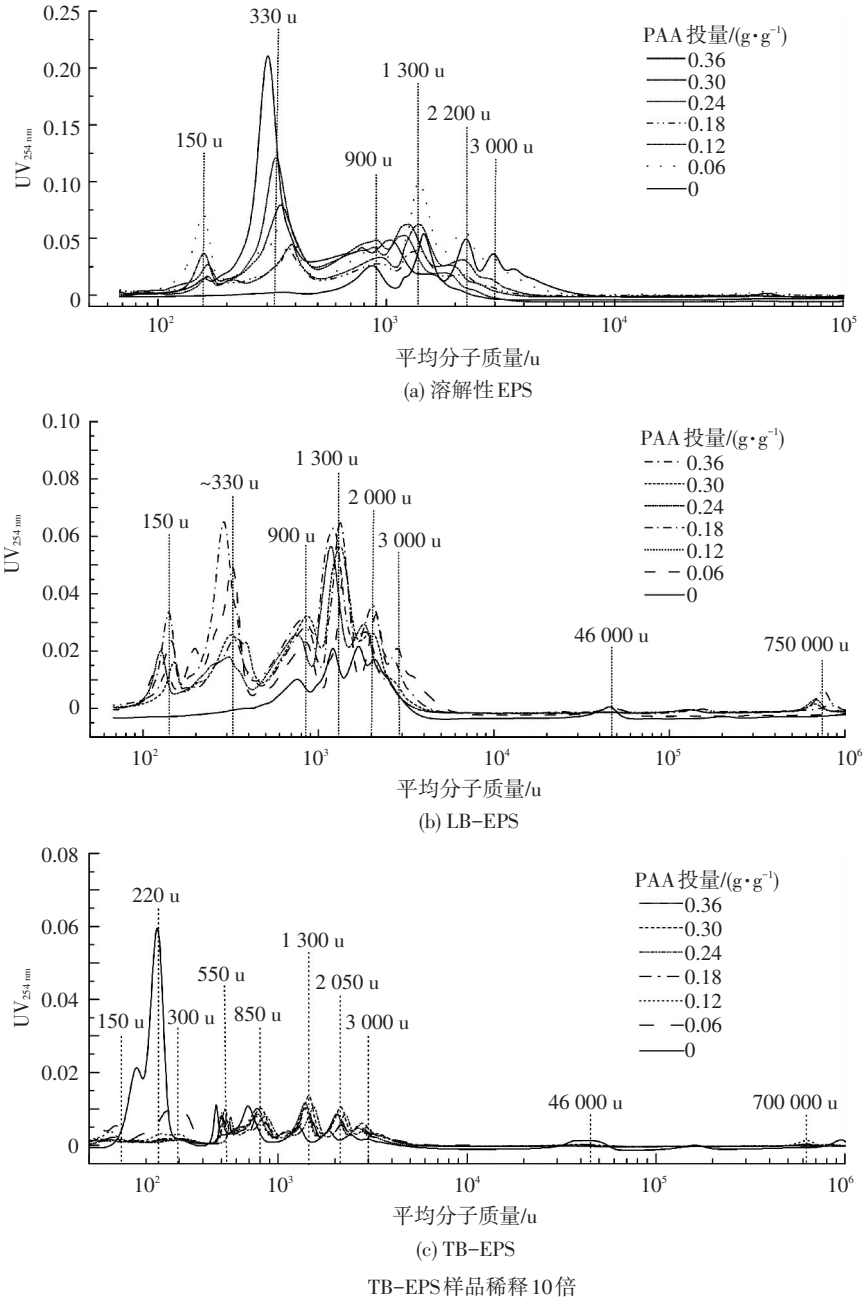


图 4 PAA 投加量对不同 EPS 组分分子质量分布的影响

2.2 pH 对 PAA 处理后污泥特性的影响

2.2.1 pH 对 PAA 处理后污泥过滤脱水性能的影响

先通过 HCl 和 NaOH 调理出几个不同 pH 梯度的污泥样品,然后向每组样品投加 PAA(0.36 g/g)进行处理,对每组污泥的脱水性和滤后泥饼含水率的影响见图 5 所示.可以看出,当 pH 由 9 降至 3,污泥 R_{SF}和泥饼含水率分别由 8.7E+012 m/kg 减小至 5.1E+012 m/kg 和 85%降至 77.6%.上述现象表明,酸性条件有利于污泥的过滤脱水.为了揭示其机理,进一步分析污泥 EPS 的变化.

2.2.2 pH 对 PAA 处理后污泥 EPS 特性的影响

pH 对 PAA 处理后污泥 EPS 分布和组成的影响见图 6.由图 6(a)可以看出,当 pH 为 3 时,SEPS 质量分数达到最高,后随 pH 上升无明显变化.pH 由 3 上升至 9 的过程中,LB-EPS 和 TB-EPS 质量分数分别由 62.0 和 16.8 mg/g 上升至 93.8 和 23.4 mg/g.上述结果说明,酸性条件下 PAA 对污泥的氧化破解效率更高,可以更加有效地将 LB-EPS 和 TB-EPS 溶解.污泥的 EPS 高度亲水,酸性条件强化了 PAA 对污泥的破解作用,促使结合水释放出来,故过滤脱水后泥饼含水率更低.pH 对 PAA 处理后不同 EPS 组分中多糖和蛋白质质量分数的影响见图 6(b)和(c)所示.不难看出,SEPS 中蛋白质和多糖的变化呈现相反的变化趋势.随着 pH 上升,蛋白质质量分数逐渐降低,而多糖质量分数持续增加.然而,在 LB-EPS 和 TB-EPS 中,多糖和蛋白质质量分数随 pH 的升高均有所增加,这与 BEPS 总量的变化一致.需要指出的是,PAA 对蛋白质的溶解效率更强地依赖于 pH.

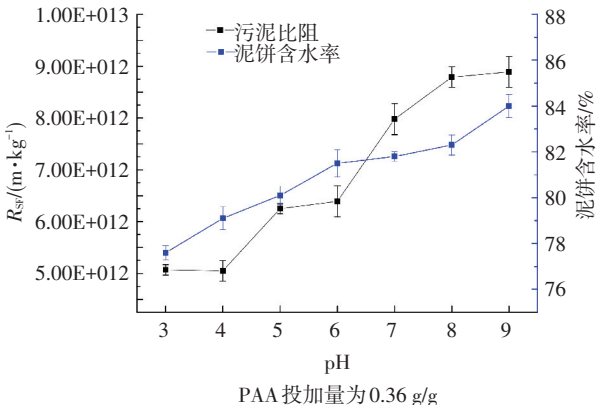


图 5　pH 对 PAA 处理后污泥 R_{SF} 和过滤脱水后泥饼含水率的影响

从表 3 中可以看出，经过 PAA 处理后，两个蛋白峰强度明显降低，而腐殖酸和富里酸类有机物的荧光强度有所上升.这说明 PAA 可以有效破坏污泥 EPS 中蛋白质，而腐殖酸和富里酸类在污泥溶解过程中释放出来.诸多研究显示，EPS 中的蛋白质组分是决定污泥脱水性的关键因素[22]，高剂量下 PAA 对蛋白质的氧化溶解是导致污泥脱水性改善的主要原因.此外，在不同 pH 条件下，PAA 氧化处理后 SEPS 和 LB-EPS 的荧光特性变化不大，而酸性条件下处理后的 TB-EPS 中两个蛋白峰强度低于中性和碱性条件下.这是由于 PAA 的解离常数 pK_a 为 8.2，发生解离后的 PAA 反应活性会下降[23].因此，酸性条件下 PAA 对蛋白质的氧化降解能力更强.

如图 7 所示，在不同 pH 情况下，PAA 处理后 SEPS 的中等分子质量有机物（1 000~3 000 u）均被有效去除，新出现分子质量为 320 和 200 u 两个小分子降解产物.在 pH 小于 6 时，PAA 处理后的320 u 分子质量峰强度较高，明显高于 pH 大于 7 的条件下，这说明酸性环境有利于 PAA 对污泥 EPS 的溶解.总体而言，对于 PAA 处理后的 LB-EPS，中等分子质量有机物（800、1 300 和 2 200 u）随着 pH 的降低而减少，而 300 u 分子质量峰增强.前述已经提到中等分子质量的有机物主要为腐殖酸类，从而进一步证实酸性环境强化了 PAA 对 LB-EPS 中腐殖酸物质的氧化，这与荧光的分析结果一致.另外，随着 pH 的降低，PAA 对 TB-EPS 中各分子质量有机物的去除效率均有所提高.

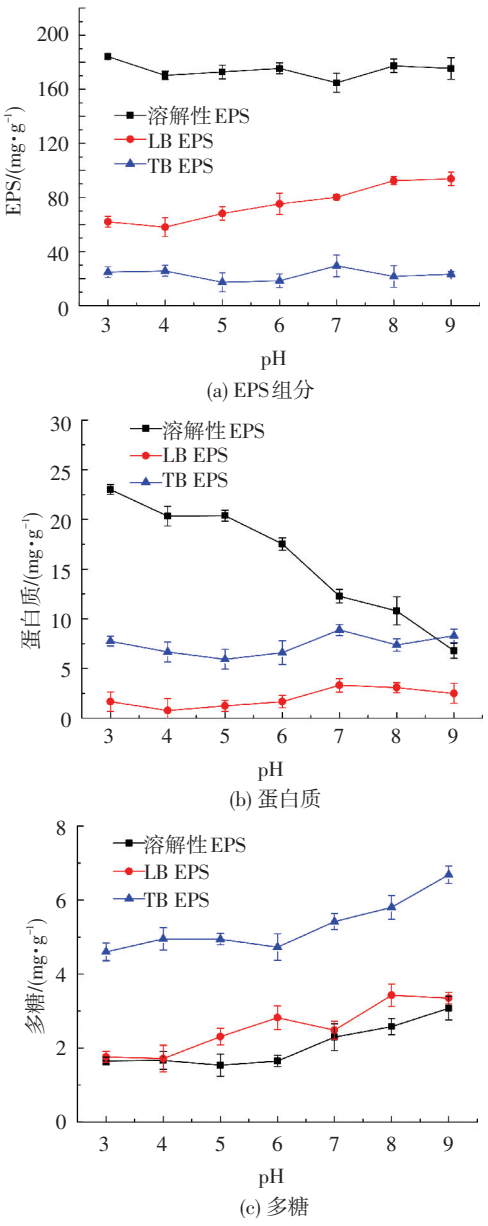
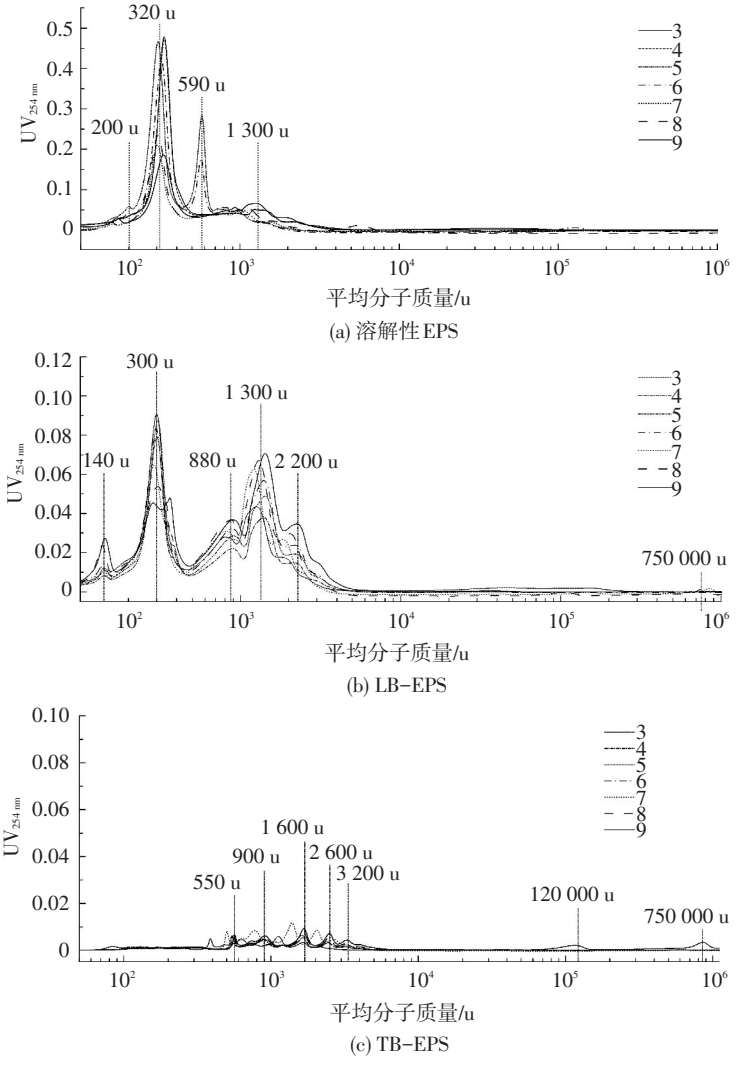


图 6　pH 对 PAA 处理后污泥 EPS 分布和组成的影响

表 3　不同 pH 条件下 PAA 处理后 EPS 荧光强度

pH	SEPS				LB-EPS				TB-EPS			
	色氨酸类蛋白	芳香类蛋白	腐殖酸	富里酸	色氨酸类蛋白	芳香类蛋白	腐殖酸	富里酸	色氨酸类蛋白	芳香类蛋白	腐殖酸	富里酸
	280/335	225/340	330/410	275/425	280/335	225/340	330/410	275/425	280/335	225/340	330/410	275/425
3	42.23	20.49	87.67	107.80	28.05	25.82	41.19	62.82	6.461	7.147	5.553	7.800
4	45.59	17.41	80.70	104.30	30.09	37.17	39.69	60.28	6.220	6.987	5.685	8.597
5	50.05	24.49	82.76	109.20	37.15	39.12	50.07	78.93	4.681	4.544	4.410	7.048
6	50.93	27.82	80.66	112.00	56.11	55.08	62.64	101.50	5.770	5.788	4.806	8.368
7	42.51	30.41	68.26	88.86	46.68	44.52	56.05	90.75	19.050	31.950	8.467	14.250
8	48.57	26.44	74.02	107.20	56.11	55.08	62.64	101.50	8.729	8.125	5.573	7.791
9	48.68	29.41	70.17	103.20	54.97	66.06	61.12	100.20	10.380	9.673	6.264	10.240

注：PAA 投加量为 0.36 g/g.



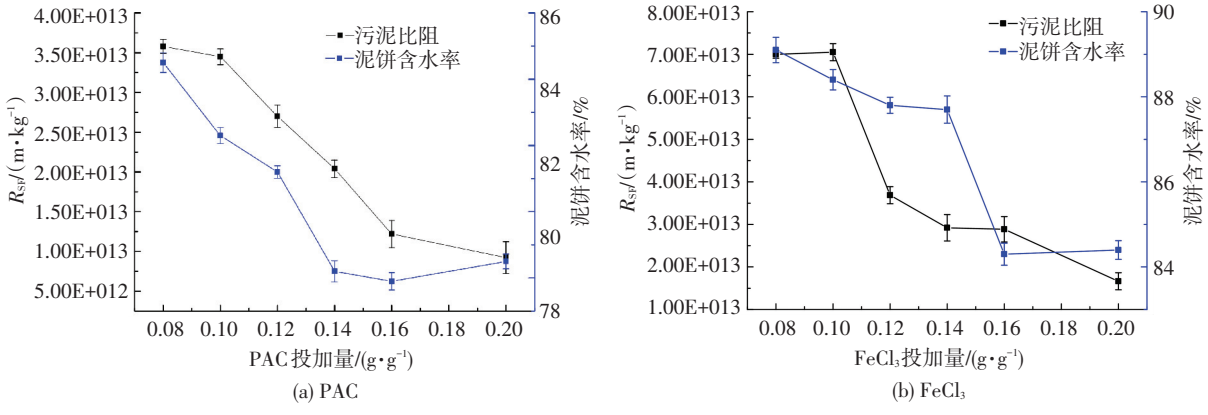
PAA 投加量为 0.36 g/g; TB-EPS 样品稀释 10 倍

图 7　pH 对 PPA 处理后污泥不同 EPS 组分分子质量分布的影响

2.3　化学絮凝对污泥特性的影响

2.3.1　化学絮凝对污泥 R_{SF} 和泥饼含水率的影响

氯化铁和 PAC 投加量对污泥 R_{SF} 和泥饼含水率的影响见图 8.可以看出,经过化学重絮凝后,污泥 R_{SF} 和泥饼含水率均明显下降,即达到了本研究的目的.当 PAC 和氯化铁的投加量为 0.16 g/g,R_{SF} 和泥饼含水率降至最低,分别为 1E+013 和 79%与 3E+013 和 84.2%.总体而言,PAC 在过滤速率和干化效果方面均优于氯化铁.这可能是由于高分子无机絮凝剂具有更强的电中和架桥作用,从而在混凝效果方面优于低分子无机盐.



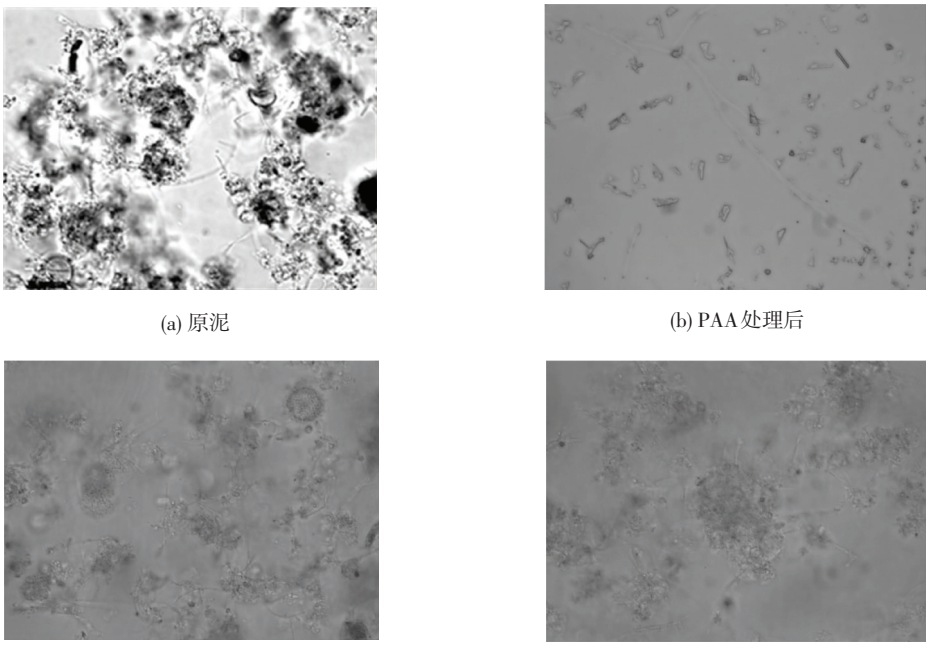
PAA 投加量为 0.36 g/g

图 8　不同混凝剂重絮凝对污泥脱水性的影响

2.3.2　化学絮凝对污泥絮体形态的影响

不同处理阶段污泥的显微照片如图 9 所示.原始污泥呈絮团状,丝状菌缠绕在絮体之间,起到架桥的作用,胶态的 EPS 包覆和镶嵌在絮体之中.经过

PAA 处理后，污泥絮体被有效破解，溶液中散落着菌胶团破解之后的碎片，无法观察到具有完整结构的絮体.投加混凝剂后，可见的污泥絮体重新形成，且新絮体的外周更加规则，无胶态状物质包裹.此外，从外观看，氯化铁和 PAC 重絮凝的絮体无明显的差别.



(a) 原泥　(b) PAA 处理后　(c) $FeCl_3$ 重絮凝　(d) PAC 重絮凝

图 9　不同处理阶段污泥絮体的显微照片

2.3.3　化学絮凝对污泥 SEPS 特性的影响

由图 10 可以看出，经过化学重絮凝后，污泥上清液有机物质量分数降低，且氯化铁对 SEPS 中有机物的去除效率略高于 PAC.但总体而言，投加混凝剂后，污泥 SEPS 质量分数变化不大.这可能是由于经过氧化后大分子的蛋白质被转化为小分子物质，而混凝对小分子有机物的吸附去除效率较低，故对上清液有机物质量分数的影响并不是很大[6].氯化铁和 PAC 投加量对污泥 EPS 荧光光谱特性的影响如表 4 所示.随着两种无机混凝剂投加量的升高，蛋白质荧光峰均明显减弱.此外，铁盐对蛋白荧光峰削减效果要高于铝盐.这是由于相比多糖，铁离子与蛋白质之间有更强的作用力，故铁离子的混凝作用对其去除效率更佳[22].

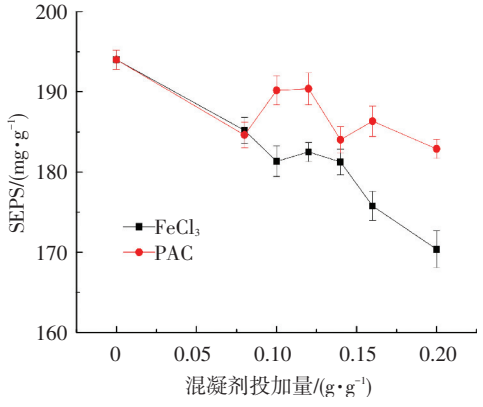


图 10　不同混凝剂絮凝对污泥 SEPS 质量分数的影响

表 4　不同絮凝剂投加量对 SEPS 荧光强度的影响

投量/(g·g⁻¹)	$FeCl_3$				PAC			
	色氨酸类蛋白	芳香类蛋白	腐殖酸	富里酸	色氨酸类蛋白	芳香类蛋白	腐殖酸	富里酸
	280/335	225/340	330/410	275/425	280/335	225/340	330/410	275/425
8	97.48	94.89	73.87	130.20	182.50	132.90	96.07	153.20
10	86.30	78.44	66.33	124.00	201.10	150.80	100.10	164.60
12	143.80	119.10	76.85	134.60	185.70	127.60	94.99	159.60
14	76.10	77.05	64.28	114.80	157.90	132.10	80.58	141.90
16	87.31	65.95	64.53	116.20	164.30	118.30	86.58	150.40
20	91.56	69.21	69.50	112.50	142.00	125.10	76.26	138.90

注：样品稀释 10 倍.

3　结　论

1）PAA 在投加量 0.06 g/g 时，导致 LB-EPS 和 TB-EPS 质量分数上升，污泥絮体结构强度下降，从而污泥可滤性下降，在较高剂量 PAA 处理后有效破解了污泥 BEPS 组分，同时降解了其中的蛋白质类有机物，

促使结合水释放,从而提高了污泥的过滤干化性能.

2)pH 降低,PAA 调理后污泥可滤性和泥饼含水率均下降.酸性条件下,PAA 对污泥的氧化破解效率更高,使得 TB-EPS 质量分数降低,故提高了污泥的脱水效率.另外,相比多糖,pH 对 PAA 氧化降解蛋白质的过程影响更大.

3)化学重絮凝过程有效地提高了污泥的可滤性和干化效率.PAC 絮凝在污泥可滤性和脱水效率的改善方面均优于氯化铁.这可能是由于高分子无机絮凝剂具有更强的电中和架桥作用,从而其混凝效果好于低分子无机盐.

参考文献

[1] 张强, 刘欢, 刘鹏, 等. 调理剂对深度脱水污泥热解特性的影响[J]. 化工学报, 2014,65(4):1396-1402.

[2] VAXELAIRE J,CÉZAC P. Moisture distribution in activated sludges: a review[J].Water Research,2004,38: 2215-2230.

[3] LIU Y, FANG H H. Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on flocculation, settling, and dewatering of activated sludge [J]. Crit Rev Environ Sci Technol, 2003,33:237-273.

[4] MIKKELSEN L H, KEIDING K. Physico-chemical characteristics of full scale sewage sludges with implications to dewatering[J]. Water Research, 2002,36: 2451-2462.

[5] NIU M,ZHANG W, WANG D, et al. Correlation of physicochemical properties and sludge dewaterability under chemical conditioning using inorganic coagulants[J]. Bioresource Technology, 2013,144:337-343.

[6] ZHANG W, XIAO P, LIU Y, et al. Understanding the impact of chemical conditioning with inorganic polymer flocculants on soluble extracellular polymeric substances in relation to the sludge dewaterability[J]. Separation and Purification Technology,2014,132:430-437.

[7] 牛美青, 张伟军, 王东升, 等. 不同混凝剂对污泥脱水性能的影响研究[J].环境科学学报, 2012,32: 2126-2133.

[8] NEYENS E, BAEYENS J, DEWIL R. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004,106: 83-92.

[9] SU F, XING X, SUN X.Reduction of excess sludge by peracetic acid[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2004,18:471-476.

[10] SUN D, GUO S, MA N, et al. Pretreatment of excess sludge by microwave combined with peracetic acid[J]. Environmental Pollution and Control, 2011,33: 50-53.

[11] ZHANG H, LEI Ming, LI Ying, et al. Extraction of extracellular polymeric substances from activated sludge in membrane bioreactor[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2008,59:1531-1534.

[12] FRØLUND B, PALMGREN R, KEIDING K, et al.Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin[J]. Water Research, 1996,30:1749-1758.

[13] SHENG G P, YU H Q. Characterization of extracellular polymeric substances of aerobic and anaerobic sludge using three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence spectroscopy[J]. Water Research, 2006,40: 1233-1239.

[14] WANG D S, XING L N, XIE J K, et al. Application of advanced characterization techniques to assess DOM treatability of micro-polluted and un-polluted drinking source waters in China[J]. Chemosphere,2010,81:39-45.

[15] CHOW C W K, FABRIS R, VAN LEEUWEN J, et al. Assessing natural organic matter treatability using high performance size exclusion chromatography[J]. Environmental Science & Technology, 2008,42: 6683-6689.

[16] YU G H, HE P J, SHAO L M. Novel insights into sludge dewaterability by fluorescence excitation-emission matrix combined with parallel factor analysis[J]. Water Research, 2010,44:797-806.

[17] ZHANG W, PENG S, XIAO P,et al. Understanding the evolution of stratified extracellular polymeric substances in full-scale activated sludges in relation to dewaterability[J]. RSC Advances, 2015,5:1282-1294.

[18] HENDERSON R K, BAKER A, MURPHY K R, et al. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: a review[J]. Water Research, 2009,43:863-881.

[19] 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, 2003,37:5701-5710.

[20] RAMESH A, LEE D J, HONG S. Soluble microbial products (SMP) and soluble extracellular polymeric substances (EPS) from wastewater sludge[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2006,73:219-225.

[21] LYKO S, AL-HALBOUNI D, WINTGENS T, et al. Polymeric compounds in activated sludge supernatant characterisation and retention mechanisms at a full-scale municipal membrane bioreactor[J]. Water Research,2007,41:3894-3902.

[22] YU G H, HE P J, SHAO L M, et al. Stratification structure of sludge flocs with implications to dewaterability[J]. Environmental Science & Technology, 2008,42:7944-7949.

[23] KITIS M. Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review[J]. Environment International, 2004,30:47-55.

(编辑 刘 彤)