蓝 梅,杨培森,张慧龙,等.紫外光联合二价铁活化次氯酸钠对污泥脱水影响及调理机制 [J]. 中国环境科学, 2026,46(1):238-247.
Lan M, Yang P S, Zhang H L, et al. Effects and conditioning mechanisms of sludge dewaterability by activating persulfate with a combination of ultraviolet light and ferrous iron [J]. China Environmental Science, 2026,46(1):238-247.

紫外光联合二价铁活化次氯酸钠对污泥脱水影响及调理机制

蓝 梅*,杨培森,张慧龙,孔嘉璐 (河北工程大学,污水处理及资源化利用河北省工程研究中心,邯郸市城市水利用技术重点实验室,河北省水污染控制与水生态修复技术创新中心,河北 邯郸 056038)

摘要：以 NaClO 作氧化剂,采用联合调理体系对污泥进行调理,考察调理前后污泥脱水性能的变化,验证紫外光对高级氧化体系的促进作用,同时对单独投加 NaClO 调理污泥时,出现脱水性能恶化的原因进行探讨.以毛细吸水时间(CST),污泥比阻(SRF)作为污泥脱水性能评价指标,考察药剂投加量比 NaClO/$FeSO_4$,Fe^{2+}投加量和 pH 值对污泥脱水性能的影响.结果表明紫外光可在Fe^{2+}对次氯酸盐的活化基础上进一步活化出更高浓度的强氧化性自由基对 EPS 破解,添加 UV 照射后污泥 CST 降低率由 61.5%提升至 65.4%,污泥 SRF 降低率由 71.4%提升至 79.8%.实验过程中污泥 TB-EPS 向 LB-EPS 中转化,转化过程结束后,蛋白质物质的分解与氧化是污泥脱水性能提升的关键.分析发现单独投加 NaClO 时脱水恶化的原因是体系中氧化能力不足和投加 NaClO 调理污泥后产生的大量气泡.

关键词：污泥脱水；UV/Fe^{2+}/NaClO；高级氧化；胞外聚合物(EPS)
中图分类号：X703 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)01-0238-10

Effects and conditioning mechanisms of sludge dewaterability by activating persulfate with a combination of ultraviolet light and ferrous iron. LAN Mei*, YANG Pei-sen, ZHANG Hui-long, KONG Jia-lu (Hebei Engineering Research Center of Sewage Treatment and Resource Utilization, Key Laboratory of Urban Water Utilization Technology of Handan City, Hebei Provincial Technology Innovation Center for Water Pollution Control and Water Ecological Restoration, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China). *China Environmental Science*, 2026,46(1)：238~247

Abstract：A combined conditioning system using NaClO as the oxidizing agent was employed to condition sludge. The variations in sludge dewatering performance before and after conditioning were investigated to validate the enhancing effect of ultraviolet irradiation on the advanced oxidation process. Meanwhile, the reasons for the deterioration in dewatering performance were discussed when NaClO was added alone. The effects of dosage ratios (NaClO/$FeSO_4$), Fe^{2+} dosage, and pH value on sludge dewatering performance were investigated using the capillary suction time (CST) and specific resistance to filtration (SRF) as key evaluation indicators. The results demonstrated that the ultraviolet irradiation activated a higher concentration of strong oxidative free radicals based on the activation of Fe^{2+} towards NaClO, thereby promoting the decomposition of EPS. With the addition of UV irradiation, the CST reduction rate increased from 61.5% to 65.4%, while the SRF reduction rate increased from 71.4% to 79.8%. During the experiment, the TB-EPS of the sludge were converted into the LB-EPS of the sludge. As a result of this conversion, the decomposition and oxidation of protein played a crucial role in enhancing sludge dewaterability. Analysis revealed that the deterioration in dewatering when NaClO was added alone was attributable to the insufficient oxidation capacity within the system and the excessive formation of bubbles during the conditioning process.

Key words：sludge dewatering；UV/Fe^{2+}/NaClO；advanced oxidation process；extracellular polymeric substances (EPS)

市政污泥是污水处理中产生的副产物,其含水率超过 95%[1],过高的含水率不仅增加了污泥的运输和处置难度,还对后续处理工艺提出了更高要求.因此污泥脱水具有重要现实意义.研究表明污泥脱水的关键是污泥的胞外聚合物(EPS)[2],由于 EPS 的结构主要由蛋白质和多糖组成,其中蛋白质高度亲水且有丰富的带负电荷功能基团[3],吸附更多自由水.因此如何最大程度对 EPS 破解仍是当前污泥处理的关键问题.

近年来,高级氧化技术在污泥调理领域受到广泛关注,凭借其产生活性自由基实现对污泥 EPS 的破解,从而提高污泥脱水性能[4].如研究发现活化次氯酸钠类芬顿技术具有强氧化性,能够有效破坏污泥 EPS,其中羟基自由基(·OH)氧化电位为 2.8V[5],是自然界仅次于氟的氧化剂,因此如何活化出次氯酸

收稿日期：2024-07-07
基金项目：河北省高等学校科学技术研究重点项目(ZD2022065)
* 责任作者, 教授, lanmei@hebeu.edu.cn

钠体系的·OH 十分重要.在相关活化体系研究中 Yang 等[6]利用 Fe^{2+}活化 NaClO,活化出更多的·OH,增强污泥脱水性能,但有研究发现 NaClO 单独作氧化剂使用处理市政污泥时,脱水效果恶化[7],却并未给出过多解释,缺乏对恶化原因进行探讨.除利用 Fe^{2+}活化外,其他外加活化方式也逐渐受到关注,如 Zhang 等[8]就使用 UV 活化过硫酸钠,产生更多的硫酸根自由基(SO_4^{-}·),提高 EPS 的破坏效率,从而提升脱水性能.而 Priyanka 等利用 UV 活化亚硫酸盐和硫化物产生活性氢自由基(·H)同样展现出良好的脱水效果[9],但目前未有研究利用 UV 联合 Fe^{2+}共同活化 NaClO 提升其氧化性能.

基于此,本文采用 4 种体系 NaClO,UV/NaClO,Fe^{2+}/NaClO,UV/Fe^{2+}/NaClO 对市政污泥进行调理,考察调理前后污泥脱水性能的变化,以此推测 UV 对 NaClO 的活化情况,最大程度提高污泥脱水效能,最后对 RS,UV/NaClO,UV/Fe^{2+}/NaClO 体系进行三维荧光,红外光谱的测定,对 RS,UV/Fe^{2+}/NaClO 体系进行 XPS 图谱的测定,揭示不同联合反应体系调理机制,分析单独投加次氯酸钠脱水恶化的原因,促进高级氧化技术在污水厂污泥脱水领域的应用.

1　材料与方法

1.1　实验材料

实验污泥 2024 年 3 月 19 日取自邯郸市新区污水处理厂,取回后保存于聚乙烯容器中静置 18h,静置结束后使用 14 目滤网对污泥过筛,筛离较大的杂质和其他沉淀后,保存污泥于 4℃冰箱中保存备用.为保证实验的准确性与可靠性,实验 3 日内完成,污泥基本性质如下,CST:105±2.50,污泥比阻:20.36±2.15,挥发性悬浮固体:8.463±0.13,污泥 pH 值:6.98.试剂:次氯酸钠和硫酸亚铁七水合物,均为分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司.

1.2　标准仪器

主要检测仪器有 CST 测定仪(DFC10A,杭州典范科技有限公司),COD 消解仪(HCA-102,泰州市华晨仪器有限公司),场发射电子显微镜(Hitachi SU-8220,日本株式会社日立制作所),X 射线光电子能谱仪(岛津 AXIS SUPRA+英国曼切斯特),荧光分光光度计(F-7100,日本株式会社日立那珂事务所),傅里叶变换红外光谱仪(IRAffinity-1S,日本岛津公司),紫外光学反应仪(XC231027,广州星创电子有限公司)等.

1.3　实验方法

实验装置为一封闭长方形立体系统,该系统四周中心位置均放置紫外灯管(100W,254nm).首先 500mL 烧杯中加入 300mL 污泥,并根据设定条件依次投加一定量的次氯酸钠(NaClO)和硫酸亚铁($FeSO_4·7H_2O$).实验开始时均使用磁力搅拌器以 500r/min 的转速使反应体系药物快速混合均匀,然后降低转速至 200r/min 维持反应体系匀速转动,磁力搅拌器置于实验装置中心位置,紫外灯管距离反应锥形瓶距离约为 6cm,确保有效的 UV 照射(对照组不进行 UV 照射),调理结束后测定各组的 CST,SRF,上清液 SCOD.

实验分阶段考察 3 个主要因素对污泥脱水性能的影响:(1)$FeSO_4$ 投加量固定为 1.0mmol/gVSS 条件下,调节 NaClO 与 Fe^{2+}的物质的量比为 0.2,0.4,0.6,0.8,1.0 和 1.2;(2)在 NaClO/Fe^{2} 物质的量比固定为 0.6 的条件下,考察 $FeSO_4$ 投加量为 1.2,1.4,1.6,1.8,2.0 和 2.2mmol/gVSS 时的处理效果;(3)在 NaClO/Fe^{2+} 物质的量比为 0.6,$FeSO_4$ 投加量为 1.6mmol/gVSS 的最佳条件下,调整初始污泥 pH 值为 2,4,6,8 和 10,评估 pH 值对脱水性能的影响.

调理结束后分析 RS,NaClO,UV/NaClO,Fe^{2+}/NaClO,UV/Fe^{2+}/NaClO 体系中蛋白质,多糖浓度变化,最后对 RS,UV/NaClO,UV/Fe^{2+}/NaClO 体系进行 EPS 三维荧光图谱和红外光谱以及对 RS,UV/Fe^{2+}/NaClO 体系进行 XPS 图谱的测定,分析该调理体系对污泥脱水调理机制.

1.4　测定和分析方法

pH 值以及 VSS 方法见国家标准方法[10].SRF 值的测定采用污泥比阻测定装置,并根据卡门公式进行数据计算[11].CST 采用 CST 测定仪测定得出[12].EPS 的提取及分类:溶解性胞外聚合物(S-EPS)提取:取污泥样品 50mL 放置于离心机中,以 4000r/min 离心 15min,上清液过 0.45μm 滤膜后得到 S-EPS;松散附着型胞外聚合物(LB-EPS)提取:向 S-EPS 提取后的污泥沉淀中放入 70℃的 0.05% NaCl 溶液,定容至 50mL 后置于恒温振荡器中振荡 2min,将振荡后的污泥混合物再次置于离心机中,以 4000r/min 离心 15min 上清液过 0.45μm 滤膜后得到 LB-EPS;紧密附

着型胞外聚合物(TB-EPS)提取:向 LB-EPS 提取后的污泥沉淀中放入 0.05% NaCl 溶液,定容至 50mL 后置于恒温振荡器中振荡 2min,将振荡后的污泥混合物放入恒温水浴锅中 60℃水浴加热 30min,加热后的污泥样品置于离心机中,以 4000r/min 离心 15min,上清液过 0.45μm 滤膜后得到 TB-EPS[13].测定 EPS 中蛋白质浓度采用考马斯亮蓝法,多糖采用苯酚-硫酸法进行测定[14].蛋白质和多糖浓度之和是 EPS 的含量.CST 和 SRF 降低率计算公式为:

$$\text{CST降低率}=\frac{\text{原泥CST}-\text{处理后污泥CST}}{\text{原泥CST}}\times 100\% \quad (1)$$

$$\text{SRF降低率}=\frac{\text{原泥SRF}-\text{处理后污泥SRF}}{\text{原泥SRF}}\times 100\% \quad (2)$$

2 结果和讨论

2.1 调理污泥影响因素分析

2.1.1 NaClO 与 Fe^{2+}投加比的影响 采用 UV/Fe^{2+}/NaClO 和 Fe^{2+}/NaClO 两种体系,pH 值为 6.98,$FeSO_4$ 投加量为 1mmol/gVSS,反应时间 30min 时,研究 NaClO/Fe^{2+}投加比由 0.2~1.2 变化对污泥脱水性能的影响,结果如图 1.

由图 1 可知,Fe^{2+}/NaClO 和 UV/Fe^{2+}/NaClO 两种体系随着 NaClO/Fe^{2+}比(药物投加量之比)的上升,脱水效果趋势基本相同,但 UV/Fe^{2+}/NaClO 体系调理污泥脱水的效果更好,污泥 CST 降低率由 Fe^{2+}/NaClO 的 61.5%提升至 UV/Fe^{2+}/NaClO 的 65.4%,污泥 SRF 降低率由 Fe^{2+}/NaClO 的 63.8%提升至 UV/Fe^{2+}/NaClO 的 66.5%,证明紫外光对 Fe^{2+}/NaClO 体系具有进一步的促进作用,NaClO 转化生成反应活性更高的 HClO,其氧化能力的增强造成污泥絮体的破坏,提高污泥脱水性能.此外,Fe^{2+}活化 HClO 产生的羟基自由基(·OH)和氯自由基(·Cl)可以有效破坏 EPS 结构[15],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,进而在机械脱水过程中更易除去.值得注意的是,两种处理体系处理污泥效果均在 NaClO/Fe^{2+}=0.6 时迎来拐点,体现在 CST 和 SRF 数值上升,污泥脱水性能没有进一步改善反而恶化,归因于过量 HClO 会消耗·OH 并生成氧化能力相对较弱的氯氧自由基(ClO·)(式 3),因此降低了该高级氧化体系的氧化能力,体系中污泥 EPS 无法完全破解,从而导致污泥脱水性能恶化.

$$HClO+\cdot OH=H_2O+ClO\cdot \quad (3)$$

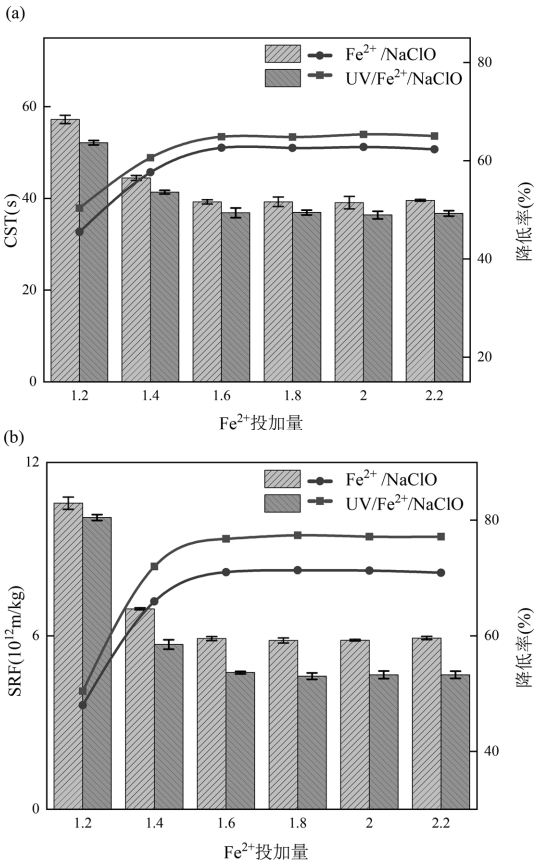


图 1 NaClO 与 Fe^{2+}投加比对 CST(a)和 SRF(b)影响

Fig.1 Effect of NaClO and Fe^{2+} dosage ratio on CST (a) and SRF (b)

曲线为相较于原泥降低率

2.1.2 Fe^{2+}投加量对污泥脱水影响 NaClO/Fe^{2+}=0.6,反应时间 30min,改变 $FeSO_4$ 投加量 1.2~2.2mmol/gVSS,反应结果如图 2.

由图 2 可知,随着 Fe^{2+}投加量的升高,污泥脱水效果逐步提升,这是由于该高级氧化体系所生成的羟基自由基(·OH)和氯自由基(·Cl)的浓度逐步增加(式 4,5),其氧化能力得到显著强化,使污泥中存在的 EPS 被氧化,直接导致污泥的持水能力得到弱化,同时反应体系中的 Fe^{2+}以及反应生成的 Fe^{3+}(式 6),起到有效的絮凝作用,使得处理后污泥过滤和脱水性能显著提高[16].随着 Fe^{2+}投加量的升高,处理体系中 Fe^{2+}浓度过高,污泥的脱水性能趋于稳定,这主要是由于过量的亚铁消耗了所产生的活性物质,导致该体系氧化能力降低,污泥絮体中细胞与 EPS 的独特结构破坏程度难以继续提高,污泥脱水效果难以提升,从脱水效果看,Fe^{2+}和 Fe^{3+}起到的絮凝作用有限,

絮凝作用对污泥脱水性能的改善低于氧化降解 EPS 和裂解细胞结合水的释放.与 Fe^{2+}/NaClO 体系相比,UV/Fe^{2+}/NaClO 体系 CST 和 SRF 进一步下降,污泥处理后脱水效果进一步提升.

$$Fe^{2+} + HClO = Fe^{3+} + \cdot OH + Cl^- \quad (4)$$

$$Fe^{2+} + HClO = Fe^{3+} + OH + \cdot Cl \quad (5)$$

$$Fe^{2+} + \cdot OH = Fe^{3+} + OH^- \quad (6)$$

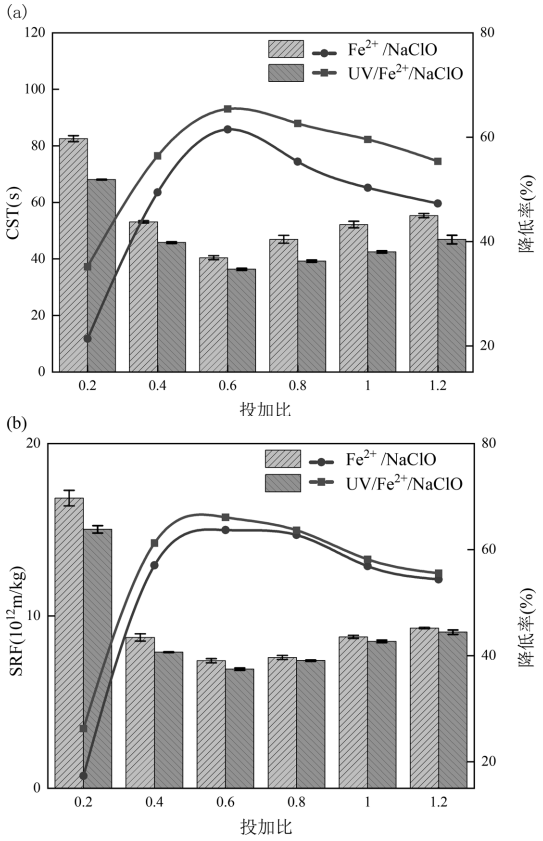


图 2　Fe^{2+}投加量对 CST(a)和 SRF(b)影响

Fig.2　Effect of Fe^{2+}dosage on CST (a) and SRF (b)

曲线为相较于原泥降低率

2.1.3　初始 pH 值对污泥脱水性能和破解效果分析　在 $FeSO_4$ 投加量为 1.6mmol/gVSS,NaClO/Fe^{2+} 至 0.6 时,反应时间 30min 条件下,改变初始污泥 pH 值为 2,4,6,8,10,污泥 CST,SRF 随初始 pH 值变化如图 3.

由图 3 可知,UV/Fe^{2+}/NaClO 体系在 pH=6 时,CST,SRF 下降至 26.4s,3.88×10^{12}m/kg,相较于原泥降低了 71.4%和 79.8%.酸性条件下(式 7),污泥体系中 H+浓度较高,此环境下在 H+,Fe^{2+}对 NaClO 共同的活化作用下产生高浓度的羟基自由基(·OH)和氯自由基(·Cl),UV/Fe^{2+}/NaClO 体系的脱水效果优于 Fe^{2+}/NaClO 体系[17],由此看出紫外光对 Fe^{2+}/NaClO 体系的也具有一定的协同活化作用.当 pH 值由原泥升高至 10 时污泥脱水效果也迎来恶化,这是因为随着 pH 的升高,NaClO 稳定性增加,分解速度较慢,在 pH 值>10 的强碱环境下,次氯酸根的水解平衡进行逆反应(式 8),HClO 减少,影响·OH 的生成效率,从而影响污泥脱水的能力[18].另外 Fe^{2+}在碱性条件下也容易与氢氧根发生反应,使得高级氧化体系中活化出的羟基自由基(·OH)和氯自由基(·Cl)浓度进一步降低,影响该系列高级氧化体系处理效果,污泥脱水效果变差(式 9).考虑到 UV/Fe^{2+}/NaClO 体系在 pH 值=6 时较不调整污泥 pH 值在污泥脱水性能上提升有限,综合经济成本及脱水性能考虑,实际应用中可不调整初始 pH 值.

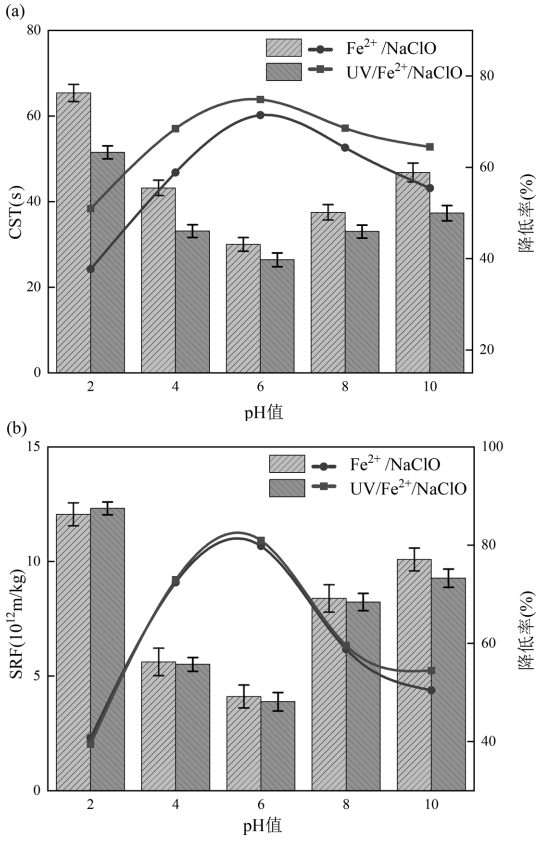


图 3　初始 pH 值对 CST(a)和 SRF(b)影响

Fig.3　Effect of initial pH dosing on CST (a) and SRF (b)

曲线为相较于原泥降低率

$$NaClO + H^+ = Na^+ + HClO \quad (7)$$

$$HClO = ClO^- + H^+ \quad (8)$$

$$NaClO + H_2O \Leftrightarrow NaOH + HClO \Leftrightarrow Na^+ + OH + H^+ + ClO^- \quad (9)$$

2.2　投加 NaClO 污泥脱水效果恶化原因分析

2.2.1 EPS 含量的变化 反应时间 30min 时对原污泥 RS 和经 NaClO,UV/NaClO,Fe^{2+}/NaClO,UV/Fe^{2+}/NaClO 体系处理后污泥 S-EPS,LB-EPS,TB-EPS 中蛋白质及多糖含量进行测定,测定结果如图 4.

从图 4 可以看出,UV/Fe^{2+}/NaClO 高级氧化体系调理后污泥在 LB-EPS 和 TB-EPS 上的蛋白质含量有明显下降,S-EPS 的蛋白质含量变化不大,而在脱水性能恶化的 NaClO,UV/NaClO 处理体系中蛋白质总量上升,结合 PMS 体系[19]以及 NaClO 体系 CST 和 SRF 的数据情况以及污泥脱水性能的变化,证实了污泥脱水性能的强弱与污泥中蛋白质的浓度有关,体现了体系中氧化能力强弱对污泥脱水性能提升的重要性.各高级氧化体系中 S-EPS 多糖含量均有上升,在脱水性能恶化的 NaClO,UV/NaClO 处理体系中增加趋势明显,Fe^{2+}/NaClO,UV/Fe^{2+}/NaClO 高级氧化体系调理后污泥中 TB-EPS 储存了最大的多糖浓度,但 NaClO 系列体系在多糖的整体含量上变化不大,说明多糖含量对污泥脱水性能影响不大

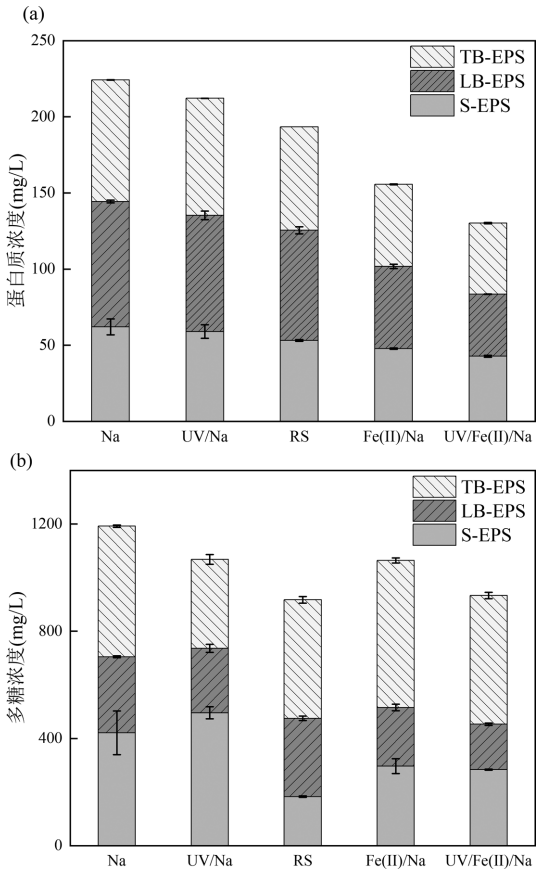


图 4 不同调理体系对蛋白质(a)与多糖(b)的影响

Fig.4 Effect of different conditioning systems on proteins (a) and polysaccharides (b)

2.2.2 污泥 CST,SRF 和 SCOD 的变化 在初始 pH 值为 6.98,$FeSO_4$ 投加量为 1.6mmol/gVSS,NaClO/Fe^{2+}(药物投加量之比)为 0.6 条件下,污泥 CST,SRF 和 SCOD 的变化如图 5 所示.

经 UV/Fe^{2+}/NaClO 体系调理的污泥脱水效果最佳,在反应时间 30min 时,污泥 CST 和 SRF 分别为 33.7s,4.61×10^{12}m/kg.对比 Fe^{2+}/NaClO 体系可以看出 UV 的照射能够进一步活化次氯酸钠从而释放出更多羟基自由基(·OH)和氯自由基(·Cl)(式 10,11),这些高活性自由基能够有效破坏污泥絮体结构,释放污泥内部结合水,从而进一步改善脱水性能.另外 Fe^{2+}/NaClO,UV/Fe^{2+}/NaClO 体系中存在氧化能力更强的·OH 和·Cl,SCOD 指标的剧烈提升也证实了 NaClO,UV/NaClO 体系对污泥的作用效果较强,但污泥脱水效果却恶化严重,除去单独使用 NaClO 时自由基浓度较低导致氧化能力弱这一原因外,实验过程中发现经 NaClO 体系处理后的污泥,在反应烧杯的最外围出现密集泡沫,且在污泥滤饼抽滤结束时,滤饼表面泡沫状明显,这一现象可能源于 NaClO 与污泥中有机物(如蛋白质,表面活性物质等)反应生成了气体或发泡产物,从而导致污泥结构变化不利于水分释放,最终影响脱水效果.该结果表明即使氧化剂本身具有较强氧化能力,其实际效果还可能受到反应副产物,自由基路径以及物质反应性等因素的共同影响.

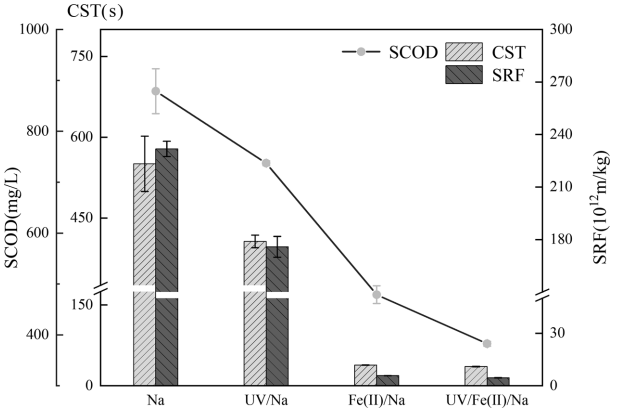


图 5 不同调理体系对 CST,SRF 和 SCOD 的影响(t=30min)

Fig.5 Effect of different conditioning systems on CST, SRFandSCOD (t=30min)

$$UV: Fe^{2+} + HClO = Fe^{3+} + \cdot OH + Cl^- \quad (10)$$

$$UV: Fe^{2+} + HClO = Fe^{3+} + OH^- + \cdot Cl \quad (11)$$

2.2.3 次氯酸钠处理后的污泥变化 图 6(a)为单

独投加 NaClO 调理后的污泥,搅拌后气泡上浮并聚集于表面,而原泥经搅拌后无气泡产生.图 6(b)是 NaClO 处理后的污泥滤饼图 6(c)为原泥滤饼,对比发现 NaClO 调理后的污泥滤饼可见更多的气泡孔,且直径较大,说明污泥内部存在较多气体.抽滤过程中发现,NaClO 调理后的污泥抽出部分水后,便开始持续抽取气泡,气泡堵塞抽滤口,导致抽滤速度变慢,计算污泥 SRF 时也会出现误差.

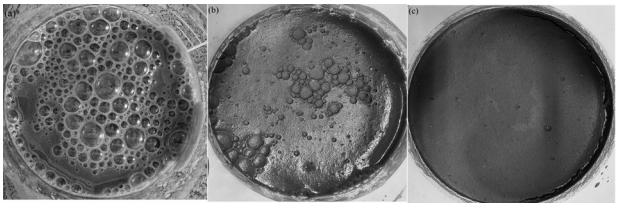


图 6　不同调理体系的污泥状态 NaClO

Fig.6　Sludge conditions in different conditioning systems

(a)调理后的污泥絮体 NaClO(b)调理后污泥滤饼(c)原污泥滤饼

由于单独使用次氯酸钠调理污泥后生成的次氯酸钠极不稳定,易分解产生氧气,污泥絮体中出现旗袍且污泥更加粘稠(式 12)

$$2HClO = 2HCl + O_2 \quad (12)$$

如图 7,NaClO 处理后的污泥,有细小气泡附着在污泥颗粒表面或间隙中,增加了颗粒间的空隙率,阻碍了颗粒紧密聚集和水分排出通道的形成,这种物理隔离效应直接削弱了机械脱水,如压滤,离心的压缩效率[20],同时气泡与毛细结合水形成复合体,通过气-液界面张力将水分固定在污泥骨架中,使得机械力难以有效分离这部分水分.最后气泡也导致脱水设备如带式压滤机或离心脱水机的滤布堵塞或离心分离效率下降,以上多方面的原因共同导致单独加入次氯酸钠后污泥脱水性能恶化.

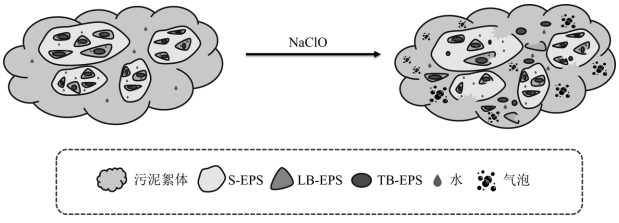


图 7　恶化机理

Fig.7　Deterioration mechanism

2.3　机制分析

2.3.1　不同调理体系对污泥表面形貌的影响　以下为扫描电镜对经过每种污泥调理体系后的污泥放大图片,利用扫描电镜观察污泥颗粒表面形貌变化,有助于理解污泥脱水机理.

从图 8 中观察原污泥颗粒由于菌胶团结构未受到的破坏,表面光滑密实,难以释放污泥絮体内部的水分.经过 NaClO 体系后,污泥表面形态粗糙不平,但并未出现明显孔洞,污泥絮体仍具有吸水性.UV/NaClO 体系的污泥受严重蚀刻,开始出现小范围塌陷.Fe^{2+}/NaClO 体系的污泥呈现出不规则的裂隙,孔洞及塌陷区域,结构变得松散,部分区域还可见片状或纤维状结构,表明原本致密,光滑的污泥结构被严重破坏.UV/Fe^{2+}/NaClO 体系的污泥表面结构已被更显著地破坏,整体呈现出网状或絮状的结构特征,难以辨识出原始污泥部分.在 UV 辅助作用下,Fe^{2+}/NaClO 体系进一步激发强氧化性自由基(如·OH,Cl·),使得有机高分子结构彻底断裂,絮体进一步解体,导致污泥结构松散化,表面更为粗糙疏松,显著增强了污泥内部结合水和毛细水的释放通道,提高了水分扩散效率,减少了水分在污泥中的滞留,相较于其他调理体系提升了脱水性能.

2.3.2　不同体系 EPS 的三维荧光分析　蛋白质浓度代表 EPS 含量的变化[21].由图 9 中各列分别展示了 S-EPS,LB-EPS,TB-EPS 中荧光有机物在不同处理方式下的组成与分布.

其中原泥的 S-EPS 主要荧光峰表现出类络氨酸和类色氨酸,但荧光强度较弱,峰值远小于其他两类 EPS.经过 UV/NaClO 体系处理后两类荧光峰值下降,产生了少量腐殖酸类物质,表明蛋白质结构部分破坏.经过 UV/Fe^{2+}/NaClO 体系处理后荧光强度大幅下降,说明该处理方式对蛋白质破坏效果最显著.原泥的 LB-EPS 荧光强度比 S-EPS 略强,组成仍以类络氨酸,类色氨酸为主,同时也有少量微生物代谢产物峰,UV/NaClO 处理后荧光强度下降,说明该体系对污泥 EPS 有一定的氧化作用,但破解程度无法抵消该体系处理后产生大量气泡的影响,导致污泥脱水性能恶化.经过 UV/Fe^{2+}/NaClO 体系后荧光几乎消失,仅有类络氨酸微弱残留,说明处理效果进一步增强.TB-EPS 作为胞外基质中最内层,结构复杂,蛋白密集,图 9 中原泥的 TB-EPS 荧光最强,且分布广泛,尤其是类色氨酸最为集中.Zhu 提出类色氨酸是污泥颗粒稳固的关键原因[22],

对比 UV/NaClO 和 UV/Fe^{2+}/NaClO,可以明显看出 UV/Fe^{2+}/NaClO 氧化后污泥的 TB−EPS 中类色氨酸的荧光强度降低更多.说明该体系可最大程度提高污泥脱水性能.

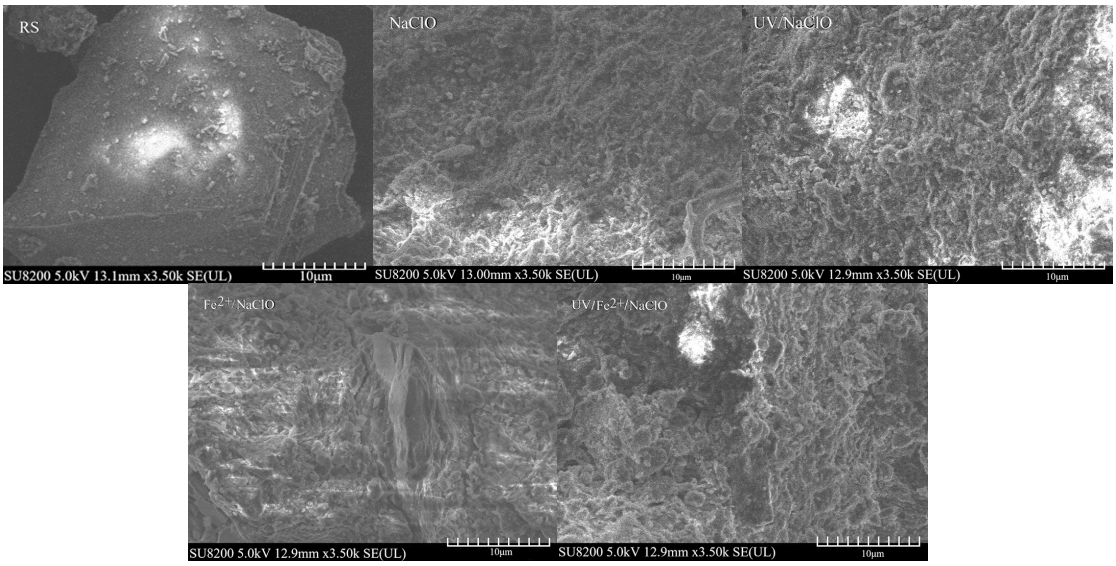


图 8 不同调理体系对污泥表面形貌的影响

Fig.8 Effect of different conditioning systems on sludge surface morphology

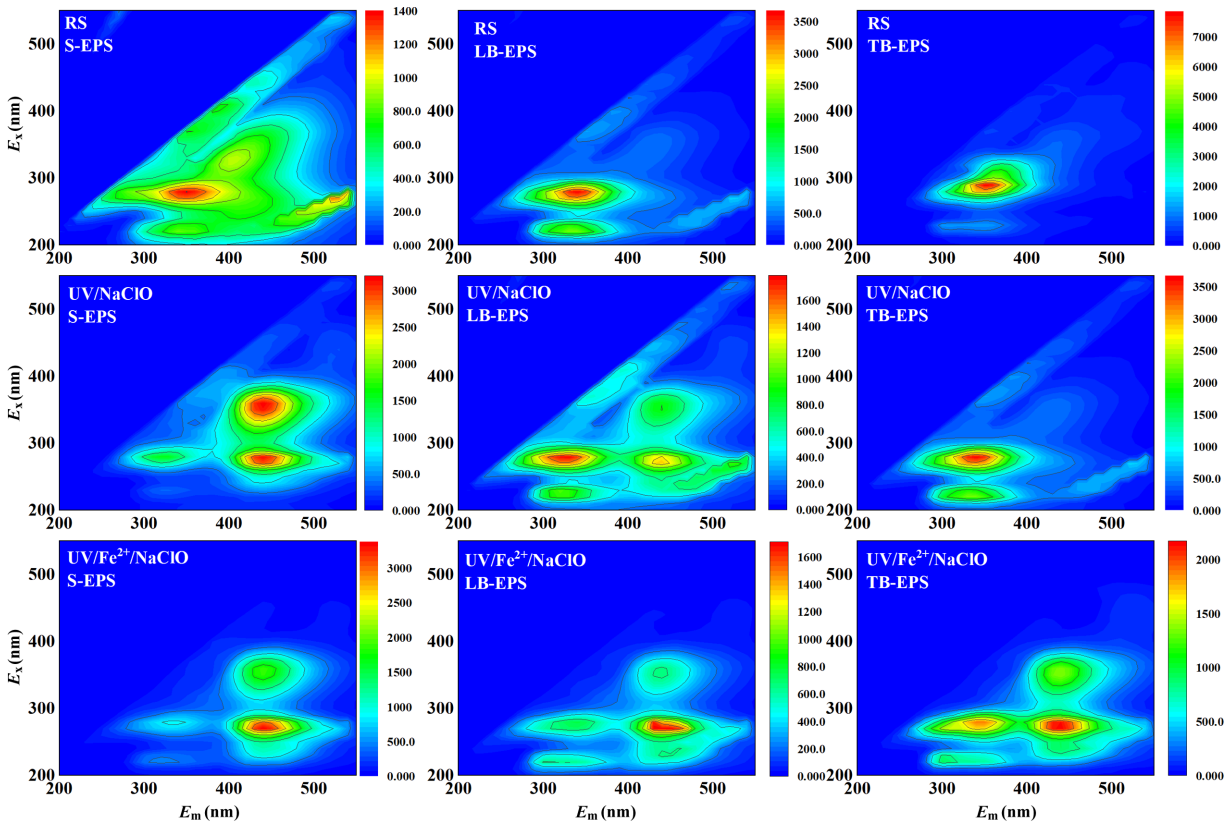


图 9 不同处理条件下 S−EPS,LB−EPS 和 TB−EPS 3D−EEM 图谱

Fig.9 3D−EEM fluorescence spectra of S−EPS,LB−EPS andTB−EPS under various pretreatment conditions

综上所述污泥脱水过程中三类蛋白的含量逐渐减弱,其中 TB−EPS 作为污泥中结构最为致密,稳定的 EPS 组分,不仅蛋白质含量高,而且空间结构复杂,显著阻碍了水分的释放,是影响污泥脱水性能的

关键因素,wai 等[23]对三类氧化剂的对比也提出相同的说法.

2.3.3　不同体系红外图谱分析　图 10 中可以看出,原始污泥中存在大量蛋白质,多糖,脂类等有机成分,分别体现在 3402cm^{-1} 羟基官能团中 O−H 键拉伸振动表明体系中存在大量羟基化合物[24],2933cm^{-1} 脂类分子中 CH 基团的不对称与对称伸缩振动[25], 1630cm^{-1} (酰胺 I 带)1533cm^{-1}(酰胺 II 带)的吸收峰分别表征蛋白质中 C=O/C−N 键和 N−H/C−N 键的伸缩振动和 1130cm^{-1} 波段的多重峰对应于 C−OH 键伸缩振动模式[26].经过 UV/NaClO 体系处理后,这些官能团特征峰均出现不同程度减弱,说明部分大分子有机物被氧化分解,污泥结构破坏.进一步引入 Fe^{2+}构建 UV/Fe^{2+}/NaClO 高级氧化体系后,红外吸收峰强度进一步降低,尤其是 3402cm^{-1} 处蛋白质相关峰值显著下降,表明该体系对污泥中的蛋白质有良好的降解效果.这种更彻底的有机物降解破坏作用,有助于减少污泥亲水性,降低 EPS 浓度.因此,UV/Fe^{2+}/NaClO 体系在污泥调理方面表现出更优的处理效果.

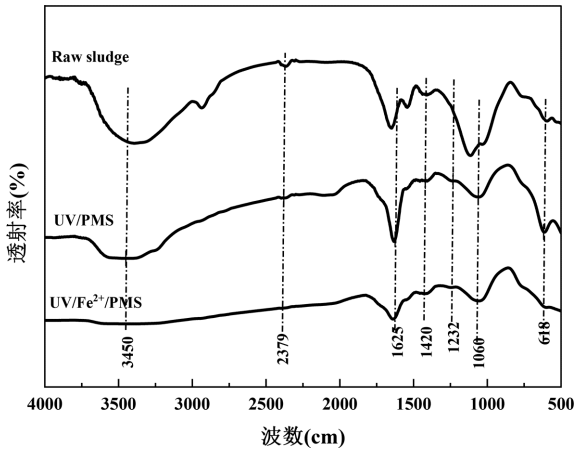


图 10　不同工艺处理后污泥的 FT−IR 光谱

Fig.10　FT−IR spectra for sludge treated under different processes

2.3.4　不同调理体系 XPS 图谱分析　采用 X 射线光电子能谱(XPS)技术对 EPS 复合物中 C,N,O 元素的化学态进行表征,以揭示其配位化学行为.

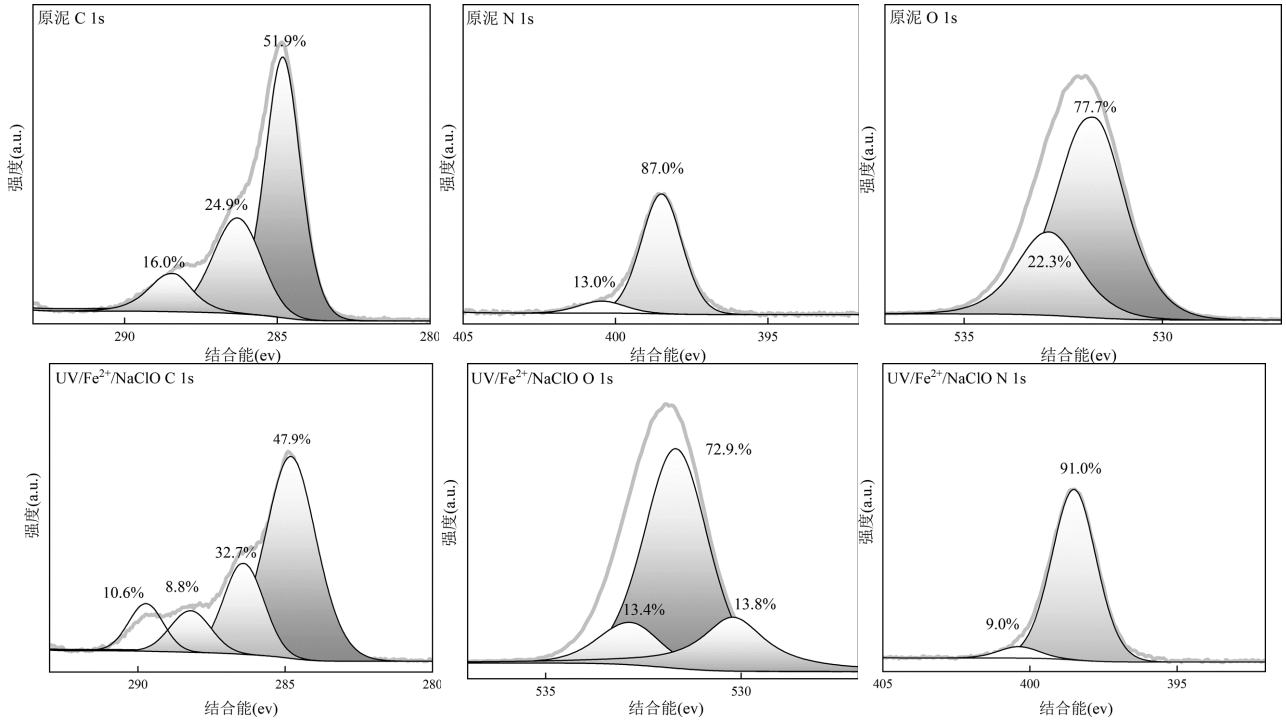


图 11　污泥调理前后的 XPS 谱图:C1s;N1s;O1s

Fig.11　XPS spectra before and after sludge conditioning:C1s; N1s;O1s

基于 XPS 技术对 C1s,N1s 和 O1s 轨道进行高分辨率扫描,通过反卷积分峰拟合识别局部化学环境特征.如图 11 所示,原污泥 C1s 谱图可解卷积为三个特征峰:284.8eV 特征峰归属 C−(C,H)配位基团,286.47eV 峰表征 C−(O,N)单键配位(醇/醚/胺基团),288.32eV 峰指示 C=O/O−C−O 双键结构(羧酸酯/酰

胺/羰基),对官能团来源解析,上述特征峰证实污泥中存在羧酸盐($RCOO^-$),酰胺($CONH_2$)及缩醛($R_2C(OR)_2$)等典型有机结构单元,共同反映 EPS 中极性官能团的富集程度[27].UV/Fe^{2+}/NaClO 体系对污泥有机组分的氧化重构具有轻微差异:C=O/O−C−O 基团(288.3eV)相对含量降至 8.8%,证实羧酸酯与酰胺类物质的部分矿化;C−(C,H)键合(284.8eV)丰度提升至 47.9%,反映脂肪链与芳香结构的相对富集;C−(O,N)配位(286.5eV)占比增至 28.9%与 32.7%,表明醇羟基,醚键及氨基化合物的生成.XPS 高分辨谱学分析表明,蛋白质大分子氧化裂解生成小分子氨基酸,多糖与脂肪族化合物降解,UV/Fe^{2+}/NaClO 体系对 C=O 键的氧化效率较高,证实了·OH 的靶向氧化优势.

XPS 对 N1s 轨道分峰拟合揭示两种含氮基团的显著变化,一是酰胺基团(C=O−NH−,400.2eV),原污泥中相对丰度为 13.0%,表征完整的蛋白质结构.UV/Fe^{2+}/NaClO 体系下降至 9.0%,证实·OH 对蛋白质的氧化;二是氨基酸基团(C−O−NH−,398.5eV),处理后丰度显著提升,这与酰胺氧化产物(氨基酸,肽段)的积累相关,酰胺键断裂导致蛋白质二级结构解离,疏水残基暴露.

O1s 在 531.68 和 532.73eV 处的峰分别对应 EPS 中色氨酸蛋白/多糖中末端以及羧酸盐,羰基,酯或酰胺中的 C=O 和糖苷中的 C−O−C/C−O−H[28],经过该高级氧化体系处理后这两处峰的占比分别降低,说明经过处理后色氨酸中多糖与蛋白质的结构被破坏,变成小分子物质,并且在 529.97eV 处出现新峰 Fe−O.

综上,该分析揭示了高级氧化体系对胞外聚合物 EPS 中氧官能团的结构演变,为解析污泥有机组分的化学结构与脱水性能的限制因素提供分子水平依据.

3 结论

3.1 UV 可对经 Fe^{2+}活化后的 NaClO 进一步活化,提高水中自由基浓度,增强污泥脱水性能.

3.2 NaClO 体系和 UV/NaClO 体系调理污泥后,污泥脱水性能恶化严重,处理后污泥絮体中存在大量泡沫,抽滤后的污泥泥饼上泡沫状明显,这导致 NaClO 作为氧化剂时污泥脱水效果恶化.

3.3 UV/NaClO 和 UV/Fe^{2+}/NaClO 体系对污泥进行调理,只有在 UV/Fe^{2+}/NaClO 体系调理后,污泥表面更为粗糙疏松,该体系 EPS 破解能力最强,蛋白质总量下降最多,污泥脱水性能提升最大.

3.4 UV/Fe^{2+}/NaClO 体系处理后 C1s,N1s,O1s 与原污泥相对应峰的占比降低,说明经过处理后污泥中多糖与蛋白质结构被破坏,变成小分子物质,有利于污泥脱水.

参考文献:

[1] Dai, X. Status and development trend of sludge treatment and disposal in China [J]. Science, 2020,72(6):30−34.

[2] HeS, Feng L, Zhao W, et al. Composition and molecular structure analysis ofhydrophilic/hydrophobic extracellular polymeric substances (EPS) with impacts on sludge dewaterability [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,462:142234.

[3] Yan L, Fang H H P. Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on flocculation, settling, and dewatering of activated sludge [J]. Environmental Science and Technology, 2003,33(3):237–273.

[4] Zhu Y W, Xao K K, Bei O, et al. Behavior of organic components and the migration of heavy metals during sludge dewatering by different advanced oxidation processes via optical spectroscopy and molecular fingerprint analysis [J]. Water Research, 2023,243:120336.

[5] Zhao H, Liu H, Hu C, et al. Effect of aluminum speciation and structure characterization on preferential removal of disinfection byproduct precursors by aluminum hydroxide coagulation [J]. Environmental Science & Technology, 2009,43(13):5067−5072.

[6] Yang P, Li D D, Zhang W J, 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.

[7] Zhang L, Fang W, Zhang P Y. Ferrous activated calcium hypochlorite process combined with tannic acid conditioning for improving dewaterability of waste activated sludge [J]. Chemical Engineering Journal, 2025,503:158275.

[8] 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.

[9] Priyanka K M, Saravanakumar M P. New insights into extracellular polymeric substance degradation during dewaterability of sludge by UV−driven advanced reduction processes: Role of hydrated electron and spectroscopic profiling of dissolved organic components in sludge filtrate [J]. Journal of Environmental Management, 2025,373:123583.

[10] 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.北京:中国环境科学出版社, 2002.
Wei F S. Water and wastewater monitoring and analysis methods [M]. 4th edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.

[11] 谢 敏,施 周,李淑展.污泥脱水性能参数—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 parameter [J]. Environmental Science & Technology, 2006,(3):15−16,42.

[12] 刘　欢,杨家宽,时亚飞,等.不同调理方案下污泥脱水性能评价指标的相关性研究 [J]. 环境科学, 2011,32(11):3394−3399.
Liu H, Yang J K, Shi Y F, et al. Relationship of evaluation indexes of sludge dewatering performance under different conditioning programs [J]. Environmental Science, 2011,32(11):3394−3399.

[13] 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.

[14] Gaudy A F, Goel K C, Gaudy E T. Application of continuous oxidativeassimilation and endogenous protein synthesis to the treatment ofcarbohydrate wastes deficient in nitrogen [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1969,11(1):53−65.

[15] 郭绍东,尹　希,黄雨欣,等.电解活化次氯酸钠和过硫酸钠对污泥脱水的影响 [J]. 环境科学学报, 2024,44(5):112−119.
Guo S D, Yin X, Huang Y X, et al. Comparison of the effects of electrolytic activation of sodium hypochlorite and sodium persulfate on sludge dewatering [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2024,44(5): 112−119.

[16] Lu Y, Zhang C M, Zheng G Y, et al. Improving the compression dewatering of sewage sludge through bioacidification conditioning driven by Acidithiobacillusferrooxidans: dewatering rate vs. dewatering extent [J]. Environmental Technology, 2018,40(24):3176–3189.

[17] Cheng X S, Wang S, Huang W X, et al. Current status of hypochlorite technology on the wastewater treatment and sludge disposal: Performance, principals and prospects [J]. Science of the Total Environment, 2022,803:150085.

[18] Estrela C, Estrela C R A, Barbin E L, et al. Mechanism of action of sodium hypochlorite [J]. Brazilian Dental Journal, 2002,13:113−117.

[19] 蓝　梅,张慧龙,孔嘉璐,等.紫外光联合二价铁活化过硫酸盐对污泥脱水影响及调理机制 [J]. 环境科学学报, 2025,45(2):133−142.
Lan M, Zhang H L, Kong J L, et al. The influence of persulfate activation with a combination of ultraviolet light and ferrous iron on sludge dewaterability and its underlying mechanism [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2025,45(2):133−142.

[20] Ge D D, Bian C, Yuan H P, et al. An in−depth study on the deepdewatering mechanism of waste activated sludge by ozonation preoxidation and chitosan re−flocculation conditioning [J]. Science of the Total Environment, 2020,714:136627.

[21] 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.

[22] Zhu L, Zhou J H, Lv M L, et al. Specific component comparison of extracellular polymeric substances (EPS) in flocs and granular sludge using EEM and SDS−PAGE [J]. Chemosphere, 2015,121:26−32.

[23] Wei H, Tang Y N, 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 [J]. Chemosphere, 2019,234:942−952.

[24] 李文秀,宋秀兰,吴宇琦.酸化联合钢渣催化过硫酸盐预处理对污泥脱水性能的影响研究 [J]. 中国环境科学, 2023,43(7):3509−3517.
Li W X, Song X L, Wu Y Q. Effect of pretreatment though acidification combined with persulfate catalyzed by steel slag on dewaterability of sludge [J]. China Environmental Science, 2023, 43(7):3509−3517.

[25] Hu Y, Chen D Z, Zhang R, et al. Singlet oxygen−dominated activation of peroxymonosulfate by passion fruit shell derived biochar for catalytic degradation of tetracycline through a non−radical oxidation pathway [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,419:126495.

[26] Li M, Li D Y, Guan Z Y, et al. Carboxy−functionalized sludge−derived biochar for efficiently activating peroxymonosulfate to degrade bisphenol A [J]. Separation and Purification Technology, 2022,297: 121525.

[27] Ding P P, 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, 2018,41:781−791.

[28] Shou W J, Kang F X, Lu J H. Nature and value of freely dissolved EPS ecosystem services: insight into molecular coupling mechanisms for regulating metal toxicity [J]. Environmental Science & Technology, 2018,52(2):457−466.

作者简介：蓝　梅(1969−),女,广东梅州人,教授,博士,主要研究方向为高级氧化技术及其模型.发表论文 10 余篇.lanmei@hebeu.edu.cn.