

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.12
第41卷 第12期

目次(卷终)

我国地级及以上城市臭氧污染来源及控制区划分 闫慧, 张维, 侯墨, 李银松, 高平, 夏青, 孟晓艳, 范丽雅, 叶代启(5215)

2015~2018年我国PM_{2.5}健康损害价值的动态评估 李惠娟, 周德群, 魏永杰(5225)

2011~2017年中国PM_{2.5}多尺度时空分异特征分析 杨文涛, 谯鹏, 刘贤赵, 雷雨亮(5236)

关中地区PM_{2.5}时空演化及人口暴露风险 黄晓军, 祁明月, 李艳雨, 王森, 黄馨(5245)

中原城市冬季两次重污染形成机制及来源 贾佳, 丛怡, 高清敏, 王玲玲, 杨静静, 张国辉(5256)

西北工业城市冬季PM_{2.5}污染特征及理化性质 杨燕萍, 陈强, 王莉娜, 杨丽丽(5267)

基于PMF模型的PM_{2.5}中金属元素污染及来源的区域特征分析 邓林俐, 张凯山, 殷子渊, 李欣悦, 武文琪, 向铎鹏(5276)

重庆主城大气降尘中重金属污染特征及评价 张夏, 刘斌, 肖柏林, 王佳, 万达(5288)

鄂尔多斯市夏秋季气溶胶新粒子生成过程影响因素分析 孔祥晨, 王红磊, 张连霞, 呼群, 李瑞峰, 许彩琴(5295)

杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性 景盛翱, 高雅琴, 沈建东, 王倩, 彭亚荣, 李英杰, 王红丽(5306)

成都市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王波, 李英杰, 王成辉, 刘政, 钱骏(5316)

石家庄市挥发性有机物和臭氧的污染特征及源解析 王帅, 崔建升, 冯亚平, 刘大喜, 陈静, 田亮, 冯超, 王梦璇, 王学臣, 王婷婷(5325)

厦门市工业源VOCs排放清单及控制对策分析 吴冬阳, 庄马展, 吴艳聪, 金磊, 吴义诚, 高攀峰, 刘建福, 金月正, 潘亚雷, 傅海燕(5336)

建筑胶黏剂使用VOCs排放系数与排放清单 梁小明, 孙西勃, 苏燕花, 黄礼海, 陈锋, 任璐, 卢清, 赖君怡, 陈朋龙, 陈来国(5345)

我国西北工业城市大气多氯联苯来源及健康风险 毛潇萱, 李子璇, 宋世杰, 章晓冬, 高宏, 李春新, 黄韬, 马建民(5352)

基于广州塔观测的城市近地面甲醛垂直分布特征 黄山, 裴成磊, 张莹, 宋奇聪, 齐吉朋, 赵一鸣, 王鸣, 邵敏(5362)

新水沙条件下长江中下游干流水体总磷时空变化分析 卓海华, 姜保锋, 吴云丽, 王瑞琳, 陈杰, 兰静(5371)

三峡库区汉丰湖水体氮磷及化学计量比季节变化特征 钱田, 黄祺, 何丙辉, 李天阳, 刘淑婧, 付适, 曾荣昌, 向可翠(5381)

衡水湖沉积物营养盐形态分布特征及污染评价 张嘉雯, 魏健, 刘利, 王俭, 朱元荣, 段亮(5389)

宜兴市横山水库底泥内源污染及释放特征 崔会芳, 陈淑云, 杨春晖, 唐婉莹, 殷鹏, 尹洪斌(5400)

梅江流域清凉山水库沉积物重金属污染、生态风险评价及来源解析 江涛, 林伟稳, 曹英杰, 黎坤, 翟映雪, 李睿, 陈建耀(5410)

汉江流域金水河与淇河潜在硝化速率及硝化功能基因的影响因子 赵彬洁, 王旭, 张健, 谭香, 何睿, 周全, 史航, 张全发(5419)

山东省滨海旅游度假区水体环境典型全氟化合物污染特征及潜在生态风险 王世亮, 曹雪雅(5428)

太湖重点区域多介质水体中有机磷酸酯的分布特征及来源解析 吕佳佩, 张振飞, 刘杨, 张恒, 王春英, 罗莹, 郭昌胜, 徐建(5438)

岩溶地下水水体中有机氯农药和多氯联苯的残留特征及健康风险评价 叶凯, 孙玉川, 贾亚男, 朱琳跃, 徐昕(5448)

澜沧江硅藻的地理分布模式与关键驱动因素 孙胜浩, 陈娟, 王沛芳, 王超, 王洵, 苗令占, 刘胜, 袁秋生(5458)

白洋淀优势鱼类中喹诺酮类抗生素的生物累积特征及其与环境因子相关性 申立娜, 付雨, 张璐璐, 秦珊, 剧泽佳, 姚波, 崔建升(5470)

生物质粒径对负载MgO生物炭吸附水体中磷的影响 王鹏飞, 甄蒙蒙, 储昭升, 崔冠楠(5480)

Bi₂MoO₆/Bi₂S₃异质结构催化降解四环素-铜复合物 黄文鑫, 魏虎, 蒋彩云, 王玉萍(5488)

超滤膜负载UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66强化PPCPs去除和膜污染控制 尹越, 吴道文, 孙梦瑶, 吕路, 张炜铭(5500)

低温季节水平潜流和垂直潜流人工湿地尾水深度处理中试 廖雪珂, 严晗璐, 王智源, 陈诚, 何东, 吴月龙, 陈求稳(5509)

盐度渐增对水解微生物群落结构与功能的影响 高京, 张少华, 王锐, 金鹏康(5518)

限NH₄⁺和限NO₂⁻厌氧氨氧化系统的运行特性及微生物种群特征 宋家俊, 朱明奕, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良(5527)

厌氧氨氧化菌富集培养过程微生物群落结构及多样性 闫冰, 夏嵩, 桂双林, 付嘉琦, 吴九九, 熊继海, 魏源送(5535)

二价铁活化过氧化钙提高剩余活性污泥的脱水性能 毕薇薇, 阮书瑜, 陈吴傲啸, 梁方艺, 陈智文, 谢松儒, 唐晶, 邓靖(5544)

中国北方某城市绿地土壤重金属空间分布特征、污染评价及来源解析 赵靛, 梁云平, 陈倩, 徐谦, 荆红卫(5552)

我国南方水稻产地镉环境质量类别划分技术 窦韦强, 安毅, 秦莉, 林大松, 董明明(5562)

晒在土壤-农作物系统中的分布特征及富硒土壤阈值 王锐, 邓海, 贾中民, 严明书, 周皎, 何忠庠, 梁绍标, 董金秀, 苏黎明(5571)

广东鼻咽癌高发区土壤-作物系统重金属迁移特征及健康风险评价 叶脉, 张景茹, 张路路, 李朝晖, 李兴远, 周永章(5579)

胺鲜酯与螯合剂GLDA联合强化柳枝稷吸收积累镉效果 王正, 孙兆军, SAMEH Mohamed, 王珍, 何俊, 韩磊(5589)

毛竹遗态Fe/C复合材料对As(V)污染土壤的钝化修复性能 赵宁宁, 何豪, 冯国杰, 朱宗强, 方雅莉, 李超, 朱义年, 张立浩(5600)

大麦虫幼虫肠道菌群对聚苯乙烯泡沫塑料降解 杨莉, 刘颖, 高婕, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮(5609)

1株耐油甲醛降解菌的分离鉴定及降解特性 韩茜, 王蓉蓉, 史纯珍(5617)

铜尾矿白羊草叶际和根际细菌群落特征 贾彤, 姚玉珊, 王瑞宏(5628)

生物质炭施用对再生水灌溉空心菜根际微生物群落结构及多样性的影响 崔丙健, 崔二革, 胡超, 樊向阳, 高峰(5636)

废弃物基水热炭改良对水稻产量及氮素吸收的影响 侯朋福, 薛利红, 冯彦房, 余姍, 杨林章(5648)

基于GIS和PMF模型的石嘴山市土壤多环芳烃空间分布及来源解析 夏子书, 王玉玉, 钟艳霞, 白一茹, 王幼奇, 杨帆, 李鸣驥(5656)

氮肥和秸秆还田方式对麦玉米轮作土壤N₂O排放的影响 许宏伟, 李娜, 冯永忠, 任广鑫, 谢呈辉, 吕宏菲, 马星霞, 郝嘉琪(5668)

《环境科学》第41卷(2020年)总目录 (5677)

《环境科学》征订启事(5344) 《环境科学》征稿简则(5361) 信息(5287, 5499, 5508)

二价铁活化过氧化钙提高剩余活性污泥的脱水性能

毕薇薇¹, 阮书瑜¹, 陈吴傲啸¹, 梁方艺¹, 陈智文¹, 谢松儒¹, 唐晶², 邓靖^{1*}

(1. 浙江工业大学土木工程学院, 杭州 310014; 2. 中冶华天工程技术有限公司, 南京 210019)

摘要: 采用 Fe^{2+} 活化过氧化钙 ($\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$) 提高剩余污泥的脱水性能, 考察初始 pH 值、 Fe^{2+} 和 CaO_2 投加量对污泥脱水性能的影响, 并进一步探究了实现污泥深度脱水的内在机制。结果表明, 初始 pH 值为中性, Fe^{2+} 和 CaO_2 投加量 (以 VSS 计) 分别为 $3.31 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $3.68 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 污泥的脱水效果最好, 污泥比阻 (SRF) 和含水率 (W_c) 分别由 $20.99 \times 10^{12} \text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 86.61% 降低至 $3.91 \times 10^{12} \text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 76.15%。 $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 的氧化使污泥微生物细胞裂解, 胞内有机物释放, 胞外聚合物 (EPS) 降解; 同时, Fe^{3+} 促使污泥颗粒再絮凝形成致密、多孔的絮体结构, 有利于 EPS 结合水释放, 实现污泥深度脱水。从技术和经济角度来看, $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 工艺经济实用, 在提高剩余污泥脱水能力方面具有一定的应用前景。

关键词: 二价铁; 过氧化钙; 胞外聚合物; 污泥脱水; 高级氧化工艺

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)12-5544-08 DOI: 10.13227/j.hjck.202004180

Enhanced Dewaterability of Waste-Activated Sludge in Presence of $\text{Fe}(\text{II})$ -Activated Calcium Peroxide

BI Wei-wei¹, RUAN Shu-yu¹, CHEN Wu-ao-xiao¹, LIANG Fang-yi¹, CHEN Zhi-wen¹, XIE Song-ru¹, TANG Jing², DENG Jing^{1*}

(1. College of Civil Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. MMC Huatian Engineering & Technology Corporation, Nanjing 210019, China)

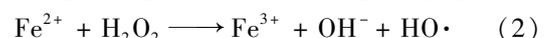
Abstract: Ferrous iron-activated calcium peroxide ($\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$) was innovatively put forward to improve the dewaterability of waste-activated sludge. The effects of initial pH, Fe^{2+} , and CaO_2 dosages on sludge dewatering performance were investigated and its internal mechanism for achieving deep sludge dewatering was thoroughly explored. The results indicated that the best dewatering performance was obtained by dosing $3.31 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ and $3.68 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1} \text{ CaO}_2$ under neutral pH, in which specific resistance to filtration (SRF) and water content (W_c) reduced from $20.99 \times 10^{12} \text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 86.61% to $3.91 \times 10^{12} \text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 76.15%, respectively. $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ oxidation caused sludge microbial cell lysis, release of intracellular organic matter, and degradation of extracellular polymeric substances (EPS). Meanwhile, the generated Fe^{3+} facilitated re-flocculation of sludge particles into rigid and porous structure flocs, which was beneficial to the release of EPS-bound water to achieve deep sludge dewatering. From the perspective of technology and economy, the $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ process is economical and practical, and has a promising application prospect in improving the dewatering performance of waste-activated sludge.

Key words: ferrous iron; calcium peroxide; extracellular polymeric substances; sludge dewatering; advanced oxidation process

随着城市化进程的不断推进, 城市污水处理厂的污水量递增导致剩余污泥产量剧增, 预计到 2020 年, 我国市政污泥年产量将超过 $6 \times 10^7 \text{ t}^{[1]}$ 。剩余污泥中残留大量重金属、病原体和内分泌干扰物等有毒有害物质, 若不妥善处置, 将对人类健康和生态环境产生威胁^[2]。近年来, 为了减少污泥体积和管理费用, 已经开发了各种技术提高污泥脱水性能, 如: 酸化、微波、超声、水力空化、混凝剂、高级氧化、地衣芽孢杆菌和酵母菌等^[3-8]。

过氧化钙 (CaO_2) 是一种运输安全、操作方便和储存时间长的环境友好型金属过氧化物, 被视为“固体形式”的过氧化氢 (H_2O_2)^[9]。近年来, 基于 CaO_2 的类芬顿工艺被广泛研究, 羟基自由基 ($\text{HO}\cdot$) 的生成是去除污泥中难降解有机物和提高污泥脱水能力的主要原因 [式 (1) ~ (2)]^[10, 11]。 $\text{HO}\cdot$ 能够破坏污泥表面的胞外聚合物 (EPS) 和细胞膜, 减小污泥的

可压缩性, 将结合水转化为自由水释放出来, 进而改善污泥的脱水性能^[4]。在地下水修复中, CaO_2 能够替代 H_2O_2 在更宽的 pH 值范围降解有机污染物^[12]。有研究表明, $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 工艺可成功降解地下水中的 2,4-二氯苯酚、甲基橙、三氯乙烯和苯等难降解有机污染物, 是一种经济、高效和极具应用前景的原位化学氧化修复技术^[13-15]。目前, $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 改善剩余污泥脱水性能和机制的研究鲜见报道。



收稿日期: 2020-04-21; 修订日期: 2020-06-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51978618, 51808497); 浙江省自然科学基金项目 (LY18E080036LY20E080021); 浙江省大学生创新创业训练计划项目 (CXCY2019055); 浙江省教育厅科研项目 (Y201636517)

作者简介: 毕薇薇 (1983 ~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为城市供水管网水质控制与模拟, E-mail: weiweibi@zjut.edu.cn
* 通信作者, E-mail: zjut_djing@163.com

本研究深入探究 $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 工艺增强剩余污泥脱水性能的可行性, 考察 pH 值、 Fe^{2+} 和 CaO_2 投加量对污泥脱水性能的影响. 通过研究 $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 处理后污泥理化特性, 如污泥比阻、含水率、Zeta 电位、粒径和 EPS 含量等的变化, 阐明该工艺实现污泥深度脱水的内在机制, 以期为污泥脱水提供新的技术选择, 也可为 $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 工艺在污泥减量化中的应用提供理论依据与技术支持.

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 实验污泥

本实验中使用的剩余活性污泥取自杭州市七格污水处理厂的二沉池内, 该污水处理厂采用 A^2O 活

性污泥工艺处理生活污水, 日处理污水量为 $3.5 \times 10^5 \text{ t}$. 采用孔径为 0.9 mm 筛子筛分污泥, 以去除沙石、碎屑, 经筛分后的污泥使用前储存在冰箱内 (4°C), 活性污泥的基本性质见表 1. 本实验使用同一批次的污泥, 所有实验在一周内完成.

1.1.2 标准物质与试剂

CaO_2 (分析纯, 上海 Sigma-Aldrich 贸易有限公司); 1, 10-邻菲罗啉和牛血清白蛋白 (分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 盐酸羟胺、苯酚和冰乙酸 (分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司); HCl 、 H_2SO_4 、 NaOH 、 NaCl 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 、 CaCl_2 、考马斯亮蓝 G-250、乙酸铵、乙酸钠、葡萄糖和 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司).

表 1 活性污泥的基本性质¹⁾

Table 1 Basic characteristics of activated sludge

参数	pH	$W_c/\%$	TSS/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	VSS/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	SRF $\times 10^{12}/\text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$	$D_{50}/\mu\text{m}$
数值	6.78	98.86	10.64	5.91	20.9	47.02

1) W_c 为含水率, TSS 为总悬浮固体, VSS 为挥发性悬浮固体, SRF 为污泥比阻, D_{50} 为平均粒径

1.2 实验方法

1.2.1 污泥脱水实验

将 100 mL 污泥样品倒入 200 mL 锥形瓶中, 添加 H_2SO_4 或 NaOH 调节 pH 值 (如果需要) → 添加 CaO_2 ($200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 5 min) → 添加 FeSO_4 溶液 ($150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 55 min). 锥形瓶放置在恒温振荡器 (SHA-B 型, 江苏常州智伯瑞仪器制造有限公司) 中反应 1 h, 实验温度保持 20°C . 所有实验均设置平行组, 取两次实验的平均值进行分析.

1.2.2 实验参数优化

为了优化 $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 工艺中 Fe^{2+} 、 CaO_2 投加量和初始 pH 值, 共设计 3 组实验: ①初始 pH 值为 6.78, CaO_2 定量投加 $1.84 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (以 VSS 计, 下同), 探究不同 Fe^{2+} 投加量 (0.92 、 1.29 、 1.66 、 2.02 和 $2.39 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 对污泥脱水性能的影响; ②初始 pH 值为 6.78, $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{CaO}_2)$ 为 0.9, 探究不同 CaO_2 投加量 (0.92 、 1.84 、 2.76 、 3.68 和 $4.60 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 以 VSS 计, 下同) 对污泥脱水性能的影响; ③ Fe^{2+} 、 CaO_2 分别定量投加 $3.31 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $3.68 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 探究不同初始 pH 值 (3.0 、 5.0 、 6.78 、 8.0 和 10.0) 对污泥的脱水性能的影响.

1.2.3 对照实验

为了探究 $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 提高污泥脱水性能的机制, 在优化投加量的基础上设置 5 组对照实验: 生污泥 (RS)、 Fe^{2+} 处理、 CaO_2 处理、 Ca^{2+} 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 处理污泥. Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 和 CaO_2 投加浓度分别为

3.31 、 3.31 和 $3.68 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

1.3 分析方法

1.3.1 基本性质测定

采用便携式 pH 计 (PHB-4 型, 上海雷磁仪器有限公司) 测定污泥 pH 值; 参照《城市污水处理厂污泥检测方法》(CTJ221-2005) 测定污泥的 W_c 、TSS 和 VSS; 采用定制污泥比阻实验装置 (上海大名教育仪器有限公司) 测定 SRF 值; 采用激光粒度仪 (LAP-W2000H 型, 福建厦门易仕特仪器有限公司) 测定粒径与粒径分布.

1.3.2 EPS 的提取与测定

参照 Li 等^[16] 在研究中使用的热提取法分别提取可溶性胞外聚合物 (SEPS)、疏松结合性胞外聚合物 (LB-EPS) 和紧密结合性胞外聚合物 (TB-EPS). EPS 提取液应使用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤去除液体中的悬浮颗粒. 采用考马斯亮蓝法测定蛋白质 (PN) 的含量^[17]; 采用苯酚-硫酸法测定多糖 (PS) 的含量^[11]; 采用荧光分光光度计 (F97 型, 上海棱光技术有限公司) 测量 EPS 的三维荧光激发-发射光谱 (3D-EEM), 分析 EPS 中天然有机物成分和含量的变化.

1.3.3 Zeta 电位的测定

采用纳米粒度仪 (NanoZS 90 型, 英国马尔文仪器有限公司) 分析污泥上清液的 Zeta 电位.

1.3.4 Fe^{3+} 的提取及测定

污泥脱水实验完成后, 立即取 5 mL 污泥以

12 000g 转速离心 10 s 以分离出上清液中的 Fe^{3+} ; 将沉淀在离心管底部的污泥重悬于 20 mL ($2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 盐酸中, 振荡 4 h, 该萃取溶液中 Fe^{3+} 浓度认为是泥饼中的 Fe^{3+} 浓度. 采用 1,10-邻菲罗啉法计算测定污泥上清液和泥饼中 Fe^{3+} 浓度^[18].

2 结果与讨论

2.1 Fe^{2+} 与 CaO_2 的投加量对污泥脱水性能的影响

当污泥初始 pH 值为 6.78, CaO_2 定量投加 $1.84 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, Fe^{2+} 的投加量范围为 $0 \sim 2.39 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 不同 Fe^{2+} 投加量对污泥脱水性能的影响如图 1(a) 所示. 当 Fe^{2+} 投加量从 $0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加至 $1.66 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, SRF 和 W_c 由 $20.99 \times 10^{12} \text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 86.61% 迅速降低至最小值 $3.18 \times 10^{12} \text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 77.05%, 此时, 污泥的脱水性能最佳. 这可能是因为 Fe^{2+} 活化 CaO_2 生成了 $\text{HO}\cdot$, 它能够破坏污泥絮体结构, 促使污泥絮体释放胞内结合水, 进而改善污泥的脱水性能. 这与 Xue 等^[19] 的研究结果相似, 其在研究 Fe^{2+} 活化 CaO_2 降解苯时发现, Fe^{2+} 、 CaO_2 和苯的摩尔比为 8:8:1 时, 可在 30 min 内将苯完全降解. 然而, 当 Fe^{2+} 投加量增加至 $2.39 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, SRF 和 W_c 小幅增加至 3.45×10^{12}

$\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 78.50%, 说明进一步增大 Fe^{2+} 的投加量并不会促进更多 $\text{HO}\cdot$ 的生成, 也不会明显提升污泥的脱水性能. Liu 等^[20] 使用 Fe^{2+} 活化过氧单硫酸盐调理剩余污泥也观察到类似的实验现象, 这主要是因为过量的 Fe^{2+} 消耗反应体系中生成的 $\text{HO}\cdot$ [式(3)].

当污泥初始 pH 值为 6.78, $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{CaO}_2)$ 为 0.9 时, CaO_2 投加量范围为 $0 \sim 4.60 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 不同 CaO_2 投加量对污泥脱水性能的影响见图 1(b). 当 CaO_2 的投加量由 0 增加至 $3.68 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, SRF 和 W_c 分别由 $20.99 \times 10^{12} \text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、86.61% 迅速降低至 $3.91 \times 10^{12} \text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、76.15%, 这是因为 CaO_2 投加量增加, H_2O_2 释放量增加, $\text{HO}\cdot$ 生成量增加, 污泥絮体的氧化程度也随之增大. 当 CaO_2 投加量继续增加至 $4.60 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, SRF 和 W_c 的下降速率放缓, 污泥的脱水性能并没有显著提高. 这一方面是因为过量的 CaO_2 会生成过量的 H_2O_2 , 而 H_2O_2 会淬灭部分 $\text{HO}\cdot$ [式(4)]; 另一方面, CaO_2 溶解的过程中, 也伴随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的生成, 因此, 过量的 CaO_2 会使污泥的 pH 值升高至碱性, 不利于 Fenton 反应的进行^[19].

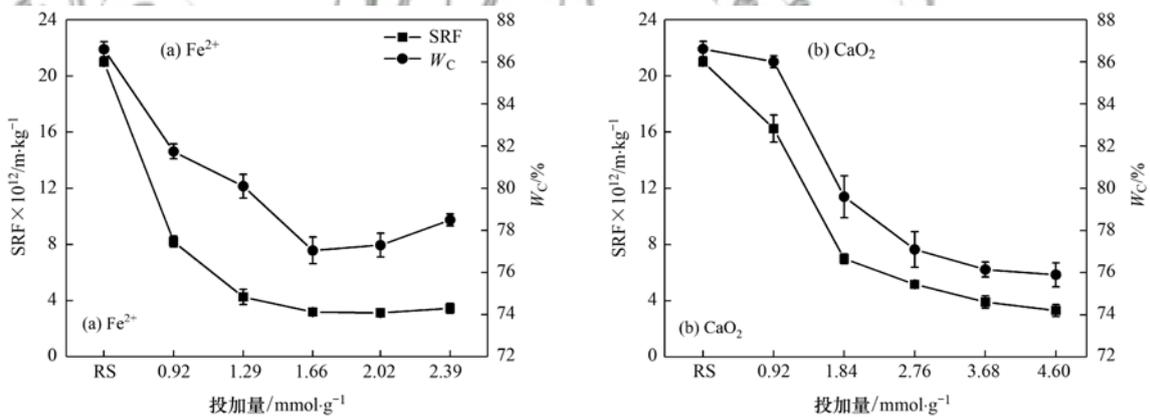
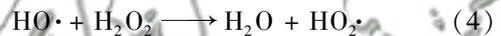
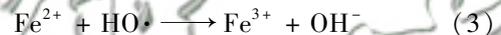


图 1 Fe^{2+} 和 CaO_2 投加量对污泥脱水性能的影响

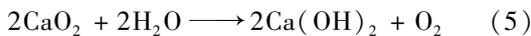
Fig. 1 Effect of Fe^{2+} dose and CaO_2 dose on the performance of sludge dewaterability

2.2 初始 pH 值对污泥脱水性能的影响

图 2 探究了 5 组 pH 值 (3.0、5.0、6.78、8.0 和 10.0) 对 $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 改善污泥脱水性能的影响. 污泥初始 pH 值从 6.78 降至 3.0 时, SRF 和 W_c 分别由 $3.74 \times 10^{12} \text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 76.15% 降低为 $2.83 \times 10^{12} \text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 75.70%, 这表明在较低的初始污泥 pH 值下, 污泥脱水性能更好. 酸性条件能降低污泥表面电荷, 也能够引起 EPS 结构的破坏, 提高污泥的相对疏水性, 对结合水的释放产生积极的影响^[3]. 当污泥初始 pH 值由 8.0 升至 10.0 时, SRF

和 W_c 迅速由 $5.95 \times 10^{12} \text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 78.50% 增加至 $9.98 \times 10^{12} \text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 82.90%, 明显抑制了污泥的脱水性能. 这是因为污泥初始 pH 值的升高会导致 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀生成, 减少 H_2O_2 有效浓度, 导致 $\text{HO}\cdot$ 产量较少. 虽然研究表明, 碱处理可使污泥细胞释放结合水, 而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 可作为污泥骨架构建剂降低污泥的可压缩性, 在一定程度上改善污泥的脱水性能, 但这并不足以弥补反应体系中 $\text{HO}\cdot$ 的缺失对提高污泥脱水性能的影响^[21]. Wang 等^[13] 的研究发现, $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 体系的 pH 值大于 10 时, CaO_2 主要通过

式(5)生成 O_2 与 $Ca(OH)_2$, 导致反应体系内的 pH 值急剧升高, 使得 2, 4-二氯苯酚的氧化效果大大降低。



与传统 Fenton 反应相比, Fe^{2+}/CaO_2 工艺无需在低 pH 值(3.0 ~ 5.0)下反应, 当污泥初始 pH 值为 6.78 时, 具有较好的污泥脱水效果。从技术和经济方面综合考虑, 后续实验中, Fe^{2+} 和 CaO_2 的投加量分别为 $3.31 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $3.68 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 且 pH 值无需调节。

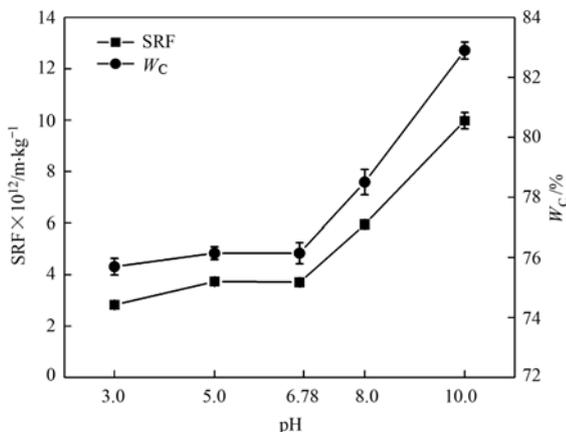


图2 初始 pH 值对污泥脱水性能的影响

Fig. 2 Effect of initial pH on sludge dewaterability

2.3 Fe^{2+}/CaO_2 工艺对污泥理化性质的影响

2.3.1 不同工艺下的污泥脱水性能

如图3所示, 污泥经 Fe^{2+} 和 Ca^{2+} 单独处理后, SRF 和 W_c 分别从初始的 $21.96 \times 10^{12} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 86.50% 降低至 $13.13 \times 10^{12} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 83.20% 及 $13.58 \times 10^{12} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 82.04%, 表明 Fe^{2+} 与 Ca^{2+} 的添加可在一定程度上改善污泥的脱水性能。污泥经 CaO_2 单独处理后, SRF 和 W_c 分别显著增加至 $34.69 \times 10^{12} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 88.6%, 这由于具有强氧化性的 CaO_2 将污泥絮体裂解, 增大了污泥的比表面积和黏性, 导致污泥脱水性能恶化^[22]。然而, 污泥经 Fe^{2+}/CaO_2 处理后, SRF 和 W_c 降低为 $2.06 \times 10^{12} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 77.15%, 远小于 Fe^{2+} 和 Ca^{2+} 单独处理后的 SRF 与 W_c , 说明 Fe^{2+} 与 CaO_2 对提高污泥脱水性能具有良好的协同效果。

2.3.2 Zeta 电位与粒径分布

Zeta 电位是评价污泥脱水性能的关键指标之一。由图4(a)可见, 生污泥的 Zeta 电位为 -13.77 mV , 这主要是由于 EPS 表面的阴离子官能团(羧基、氨基和磷酸基等)的电离作用导致的^[23]。经 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Fe^{2+}/CaO_2 处理后, 污泥的 Zeta 电位分别增至 -9.80 、 -8.47 和 -2.5 mV , 这说明污泥表面负电荷减少, 污泥絮体之间相互作用力减小, 从

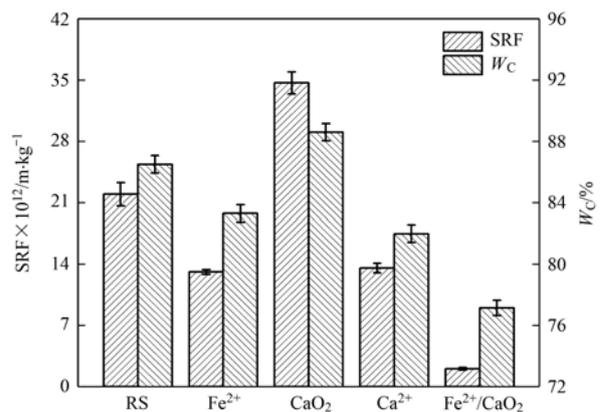


图3 不同工艺的污泥脱水性能

Fig. 3 Sludge dewaterability under different treatments

而导致污泥絮状物凝聚形成更致密的絮体。Zeta 电位的升高表明污泥脱水性能的提升, 这一结果与上述对照实验中 SRF 和 W_c 的变化趋势一致。值得关注的是, 经 Fe^{2+}/CaO_2 处理后污泥的 Zeta 电位远大于经 Fe^{2+} 和 Ca^{2+} 分别处理后污泥的 Zeta 电位, 这主要是因为 Fe^{2+} 能够活化 H_2O_2 生成 $HO \cdot$ 和 Fe^{3+} 。具体来说, $HO \cdot$ 能氧化分解阴离子官能团, 促使 EPS 表面电荷升高; 与二价阳离子(Ca^{2+} 和 Fe^{2+})相比, 三价阳离子(Fe^{3+})更容易与污泥絮体紧密结合, 获得更好的混凝效果^[24]。然而, 经 CaO_2 处理后污泥的 Zeta 电位降至 -15.9 mV , 这可能因为污泥絮体的裂解, 细胞内蛋白质上大量的亲水性官能团暴露在污泥絮体表面, 使更多的自由水附着在污泥絮体内, 恶化了污泥的脱水性能。

污泥脱水的难易程度还与粒径的大小有关。图4(b)描述了污泥处理前后粒径的变化情况。各污泥样品的 D_{50} 大小依次为: Ca^{2+} ($48.68 \mu\text{m}$) > Fe^{2+} ($48.18 \mu\text{m}$) > RS ($47.02 \mu\text{m}$) > Fe^{2+}/CaO_2 ($43.43 \mu\text{m}$) > CaO_2 ($42.25 \mu\text{m}$)。这一结果表明 CaO_2 单独处理可有效地破坏污泥絮体, 减小污泥粒径; Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 作为无机混凝剂, 可中和污泥絮体表面负电荷, 迅速聚集成粒径更大的污泥颗粒; Fe^{2+}/CaO_2 工艺将 CaO_2 、 $HO \cdot$ 的强氧化性和 Fe^{3+} 良好的絮凝性相结合, 巧妙地解决了污泥因 CaO_2 单独处理裂解为更小的污泥颗粒而堵塞排水通道的问题, 还充分利用 $HO \cdot$ 在污泥絮体内氧化有机物, 疏通排水通道, 便于污泥絮体内的水流出。此外, Fe^{3+} 被静电吸附至污泥表面, 促使小的污泥颗粒重新聚集为更致密和粒径更大的污泥颗粒, 降低污泥的可压缩性, 扩大自由水流出的间隙, 从而提高污泥的脱水性能^[25]。

2.3.3 不同工艺对 EPS 组分的影响

EPS 是一种由微生物分泌、细胞溶解而产生的复合聚合物, 是污泥絮体中的重要组成部分, 有研究

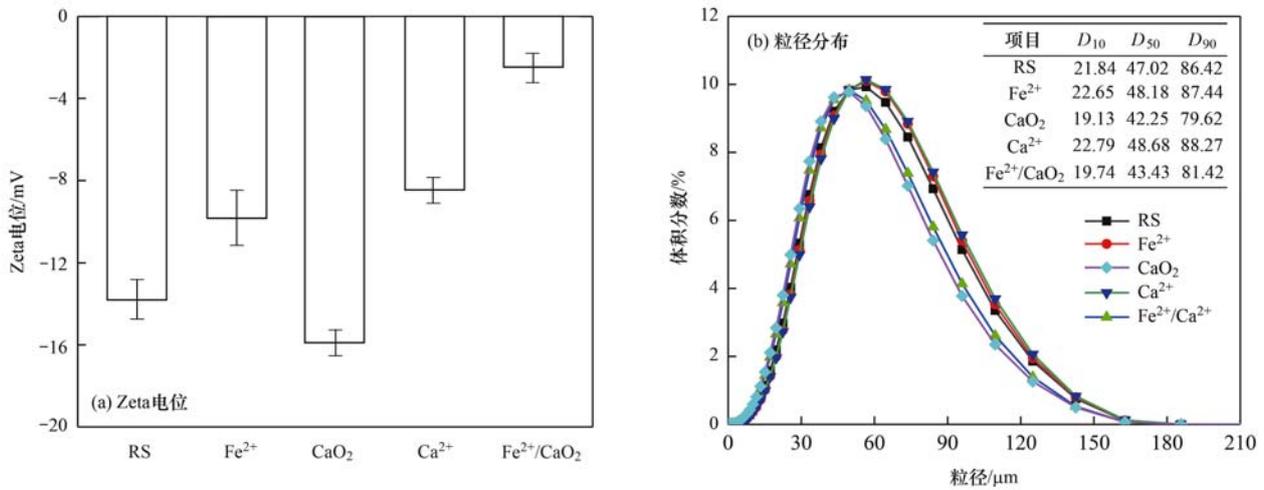


图4 不同工艺处理后污泥 Zeta 电位和粒径分布的变化

Fig. 4 Variations in zeta potential and size distribution of sludge after treatment by different processes

表明, EPS 主要由 PN 和 PS 等物质组成, 能显著影响污泥的结构、表面电荷、沉降、絮凝和脱水性能^[26, 27]. 因此, 本研究通过分析污泥样品中 EPS 各组分含量的变化情况, 探讨 Fe²⁺/CaO₂ 工艺改善污泥脱水性能的内在机制. 从图 5 可知, 经 CaO₂ 单独处理后, 污泥中各层 EPS 内的 PN 和 PS 均显著增加, 这是因为 CaO₂ 导致了细胞膜或絮体上类似封闭结构的破坏, 污泥细胞内物质释放到 EPS 内^[28]. 与单独 CaO₂ 处理相比, Fe²⁺/CaO₂ 处理后的污泥中 S-EPS、LB-EPS 和 TB-EPS 的 PN 浓度分别从 16.80、15.31 和 20.31 mg·L⁻¹ 降至 5.11、4.39 和 10.10 mg·L⁻¹, 这是由于 PN 在自由基的作用下降解所致. PS 的变化趋势与 PN 一致. 虽然 Fe²⁺/CaO₂ 处理后污泥内 EPS 含量大于生污泥内 EPS 的含量, 但脱水效果却明显优于生污泥. Yu 等^[18] 使用 Fe²⁺ 催化次氯酸钙调理污泥时也报道了类似现象, 其认为胞内有机物的释放可以促进污泥脱水.

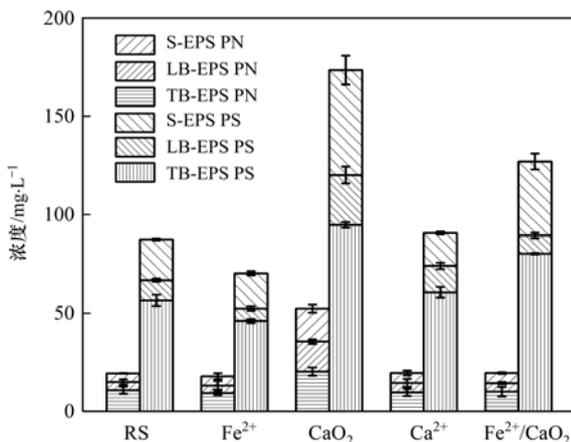


图5 经不同工艺处理后污泥 EPS 组分变化

Fig. 5 Variations in EPS compositions of waste-activated sludge after treatment by different processes

为了进一步研究 Fe²⁺/CaO₂ 工艺对 EPS 的影响, 图 6 呈现了 RS、CaO₂ 和 Fe²⁺/CaO₂ 这 3 组样品中不同 EPS 的三维荧光强度. 从 S-EPS 和 LB-EPS 的荧光图谱中可确定 2 个荧光峰: 类色氨酸蛋白 ($E_x/E_m = 280/350$) 等微生物副产物和类腐植酸物质 ($E_x/E_m = 360/450$), 此外, TB-EPS 的荧光图谱中还能观察到类富里酸物质 ($E_x/E_m = 320/400$) 的荧光峰^[29]. 经 CaO₂ 单独处理后, 污泥 EPS 中荧光物质的强度均增加, 这是因为 CaO₂ 诱导污泥絮体裂解并释放出类色氨酸蛋白、类腐植酸和类富里酸物质. 与 CaO₂ 单独处理相比, Fe²⁺/CaO₂ 处理污泥的 S-EPS 和 LB-EPS 中的类色氨酸蛋白和类腐植酸物质都明显减小, TB-EPS 中的类腐植酸和类富里酸物质也同样降低, 这是因为 HO· 能够将释放出来的天然有机物降解. 此外, 释放到 EPS 内的类蛋白质物质能够为 Fe³⁺ 提供许多亲和位点, 使大部分 Fe³⁺ 附着在污泥表面, 压缩双电层, 削弱污泥表面的张力, 提高自由水的含量^[30]. Yu 等^[31] 在研究 TB-EPS 中各类溶解性有机物含量与污泥脱水性能相关性时发现, 污泥的脱水性能与类色氨酸蛋白、类腐植酸物质具有强相关性. Zhen 等^[32] 也报道了 TB-EPS 是防止污泥絮体细胞溶解与细胞内部水分释放的关键物质. 因此, 开发一种能有效分解 TB-EPS、破坏细胞膜、降低污泥细胞保水性的工艺, 将剩余污泥合理处置, 是十分有必要的.

2.4 污泥上清液中 Fe³⁺ 浓度

污泥与上清液中的 Fe³⁺ 浓度随时间变化情况如图 7 所示. 往生污泥中加入 Fe²⁺ 后迅速被氧化为 Fe³⁺, 反应 1 min 后污泥泥饼中 Fe³⁺ 含量 (以 VSS 计, 下同) 可增至 83.21 mg·g⁻¹, 并在 30 min 时达到最大浓度 100.84 mg·g⁻¹. 而上清液中

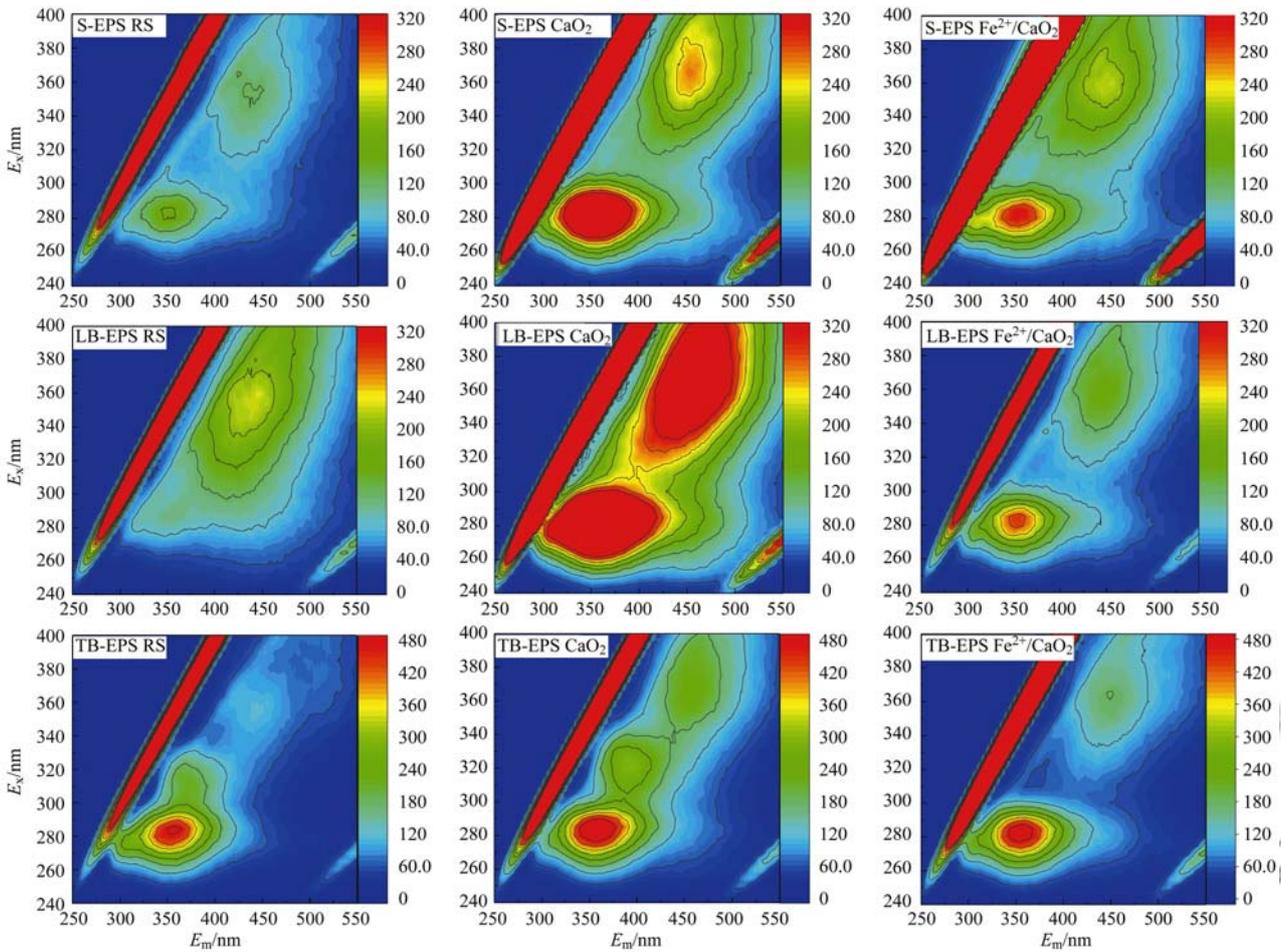


图6 不同工艺的EPS组分的三维荧光图

Fig. 6 3D-EEMs fluorescence spectra of different EPS fractions under different treatments

Fe^{3+} 浓度急剧下降, 30 min 后就检测不到 Fe^{3+} , 这说明 Fe^{2+}/CaO_2 工艺的反应速率很快, Fe^{2+} 可通过式(2)快速氧化成 Fe^{3+} . Fe^{3+} 使分散的小粒径污泥颗粒重新聚集起来, 有效地减小污泥絮体的比表面积, 降低自由水与EPS结合的可能性, 促进污泥的深度脱水^[33].

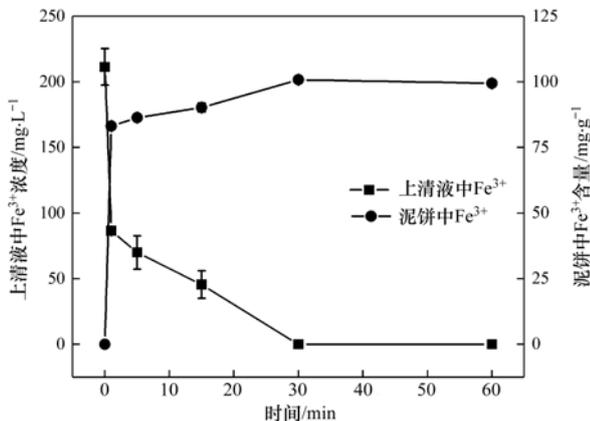


图7 污泥和上清液中 Fe^{3+} 含量的变化

Fig. 7 Variation in Fe^{3+} content of sludge filtrate and sludge cake

2.5 不同类 Fenton 污泥脱水工艺的对比

表2 比较了5种常见类Fenton工艺污泥脱水性

能的技术和经济参数. 剩余污泥经 Fe^{2+}/H_2O_2 、 Fe^{2+}/CaO_2 、 Fe^{2+} /过硫酸钠(PS)、 Fe^{2+} /过氧单硫酸钾(PMS)和 Fe^{2+} /次氯酸钙[$Ca(ClO)_2$]工艺的最佳条件处理后, SRF、 W_c 和毛细孔停留时间(CST)均明显下降, 说明剩余污泥经不同工艺处理后均能达到良好的脱水效果. 不同工艺泥饼的 W_c 存在差异, 这可能是因为泥饼获取方法(抽滤法和压滤法)不同, 压滤法能通过机械作用将泥饼内的更多水分排出, 使污泥泥饼 W_c 降低. 与 Fenton 工艺相比, 类 Fenton 工艺无需调节 pH, 能在中性 pH 条件下显著提高脱水性能. 此外, 类 Fenton 工艺中使用的氧化剂[PS、PMS、 $Ca(ClO)_2$ 和 CaO_2]还能克服 H_2O_2 运输、使用不便的缺陷^[18].

根据本实验所使用的投加量, 计算出 Fe^{2+}/CaO_2 工艺每处理 1 t 干污泥约消耗 453 kg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 189 kg CaO_2 . 不同工艺处理 1 t 干污泥的成本高低顺序为 Fe^{2+}/PMS (2 383.87 元·t⁻¹) > Fe^{2+}/PS (2 295.03 元·t⁻¹) > Fe^{2+}/H_2O_2 (2 045.11 元·t⁻¹) > Fe^{2+}/CaO_2 (1 181.54 元·t⁻¹) > $Fe^{2+}/Ca(ClO)_2$ (1 148.14 元·t⁻¹). Fe^{2+}/H_2O_2 工艺的投

加量远大于其它工艺,导致处理成本偏高. $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$ 和 Fe^{2+}/PS 工艺成本远高于 $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 工艺,主要是因为 $\text{PS}(7\,799\text{元}\cdot\text{t}^{-1})$ 、 $\text{PMS}(11\,344\text{元}\cdot\text{t}^{-1})$ 的价格高于 $\text{CaO}_2(4\,892\text{元}\cdot\text{t}^{-1})$ 的价格.

$\text{Fe}^{2+}/\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 与 $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 作为新型高级氧化工艺,成本都较为低廉. 综上所述, $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 工艺应用于污水脱水具有高效性和经济性的优势,具备良好的应用前景.

表 2 不同类 Fenton 工艺对污泥脱水的影响及经济分析

Table 2 Effect and economic analysis of different Fenton-like processes on sludge dewatering

工艺	SS / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	CST		SRF		W_c /%	Fe^{2+} (以 VSS 计) / $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	氧化剂 (以 VSS 计) / $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	单价 ¹⁾ / $\text{元}\cdot\text{t}^{-1}$	初始 pH	总费用 ²⁾ / $\text{元}\cdot\text{t}^{-1}$	文献
		RS /s	减少率 /%	RS / $\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}$	减少率 /%							
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	20.0	30.5	48.5	9.2×10^{10}	93.3	— ³⁾	8.85	17.49	3 899	3.00	2 045.11	[34]
Fe^{2+}/PS	16.1	210.0	88.8	—	—	—	1.20	1.50	7 799	6.95	2 295.03	[35]
$\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$	12.3	201.8	90.1	9.5×10^{13}	97.0	64.2	0.81	0.90	11 344	6.80	2 383.87	[20]
$\text{Fe}^{2+}/\text{Ca}(\text{ClO})_2$	15.2	172.0	83.0	1.9×10^{13}	94.7	51.9	1.89	1.64	8 508	6.80	1 148.14	[18]
$\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$	10.6	—	—	2.2×10^{13}	90.6	76.2	3.31	3.68	4 892	6.78	1 181.54	本研究

1) H_2O_2 、PS、PMS、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 和 CaO_2 价格从 www.alibaba.com 中查询获得; 2) $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$ 、 Fe^{2+}/PS 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺成本参考文献[20], $\text{Fe}^{2+}/\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 工艺成本为作者根据投加量计算所得,以干污泥计,元 $\cdot\text{t}^{-1}$ 是根据实时汇率(人民币兑换美元为 7.09:1.00)从美元 $\cdot\text{t}^{-1}$ 换算而来; 3)“—”表示文章中没有相关数据

3 结论

(1) $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 工艺能显著提高剩余活性污泥的脱水性能,当初始 pH 值为 6.78, Fe^{2+} 和 CaO_2 的投加量分别为 $3.31\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $3.68\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,污泥 SRF 和 W_c 分别由 $20.99\times 10^{12}\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 86.61% 降至 $3.91\times 10^{12}\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 76.15%.

(2) $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 工艺可提高污泥的 Zeta 电位,破坏污泥絮体,释放和降解 EPS 中的 PN、PS、类色氨酸蛋白和类腐植酸等物质,有效减小污泥絮体内的水分.

(3) $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 工艺处理污泥的过程中, CaO_2 溶于水释放 H_2O_2 , H_2O_2 既能破坏细胞膜释放胞内有机物,还能与 Fe^{2+} 发生类 Fenton 反应,生成 $\text{HO}\cdot$ 来去除部分 EPS,将结合水转化为自由水; Fe^{3+} 能附着在污泥表面,通过絮凝作用与污泥颗粒形成大量排水通道,便于污泥絮体的固液分离.

(4) $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 工艺经济实用,优化的工艺参数对其在工程中的应用具有一定的指导作用.

参考文献:

[1] Wang J Q, Yang M, Liu R P, *et al.* Anaerobically-digested sludge conditioning by activated peroxymonosulfate: Significance of EDTA chelated- Fe^{2+} [J]. *Water Research*, 2019, **160**: 454-465.

[2] 徐鑫, 濮文虹, 时亚飞, 等. 活化过硫酸盐对市政污泥调理效果的影响[J]. *环境科学*, 2015, **36**(11): 4202-4207.

Xu X, Pu W H, Shi Y F, *et al.* Influence of the application of activated persulfate on municipal sludge conditioning [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(11): 4202-4207.

[3] Chen N, Tao S Y, Xiao K K, *et al.* A one-step acidification strategy for sewage sludge dewatering with oxalic acid [J]. *Chemosphere*, 2020, **238**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124598.

[4] Guan R P, Yuan X Z, Wu Z B, *et al.* Principle and application of hydrogen peroxide based advanced oxidation processes in activated sludge treatment: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **339**: 519-530.

[5] Cai M Q, Hu J Q, Lian G H, *et al.* Synergetic pretreatment of waste activated sludge by hydrodynamic cavitation combined with Fenton reaction for enhanced dewatering [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, **42**: 609-618.

[6] 王晓萌, 王鑫, 杨明辉, 等. 铝、铁、钛 3 种金属盐基混凝剂调质污泥的性能比较 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 2274-2282.

Wang X M, Wang X, Yang M H, *et al.* Sludge conditioning performance of polyaluminum, polyferric, and titanium xerogel coagulants [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 2274-2282.

[7] 何品晶, 王英, 胡洁, 等. 应用解蛋白菌生物预水解剩余污泥 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(11): 4317-4325.

He P J, Wang Y, Hu J, *et al.* Biological pre-treatment of surplus sludge using the protease-secreting bacteria [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(11): 4317-4325.

[8] 俞心怡, 向金豪, 刘英, 等. 酵母菌降解胞外聚合物提升剩余活性污泥的脱水性能 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(12): 5465-5472.

Yu X Y, Xiang J H, Liu Y, *et al.* Improvement of the dewaterability of excess activated sludge with mixed yeasts by degrading extracellular polymeric substances [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(12): 5465-5472.

[9] 朱峥嵘, 王明新, 张金永, 等. $\text{Fe}(\text{VI})/\text{CaO}_2$ 双氧化体系降解水环境中的 DMP [J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(7): 2838-2846.

Zhu Z R, Wang M X, Zhang J Y, *et al.* Degradation performance of dimethyl phthalate from aqueous environment by dual oxidant of ferrate/calcium peroxide [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(7): 2838-2846.

[10] Zheng M, Li Y M, Ping Q, *et al.* MP-UV/ CaO_2 as a pretreatment method for the removal of carbamazepine and primidone in waste activated sludge and improving the solubilization of sludge [J]. *Water Research*, 2019, **151**: 158-169.

[11] Cai M Q, Wang Q, Wells G, *et al.* Improving dewaterability and

- filterability of waste activated sludge by electrochemical Fenton pretreatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **362**: 525-536.
- [12] Goi A, Viisimaa M, Trapido M, *et al.* Polychlorinated biphenyls-containing electrical insulating oil contaminated soil treatment with calcium and magnesium peroxides [J]. *Chemosphere*, 2011, **82**(8): 1196-1201.
- [13] Wang H F, Zhao Y S, Su Y, *et al.* Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using calcium peroxide particles: performance and mechanisms[J]. *RSC Advances*, 2017, **7**(8): 4563-4571.
- [14] Yuan D L, Zhang C, Tang S F, *et al.* Enhancing CaO₂ fenton-like process by Fe(II)-oxalic acid complexation for organic wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2019, **163**, doi: 10.1016/j.watres.2019.114861.
- [15] Xue Y F, Sui Q, Brusseau M L, *et al.* Insight into CaO₂-based Fenton and Fenton-like systems: strategy for CaO₂-based oxidation of organic contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **361**: 919-928.
- [16] Li Y F, Yuan X Z, Wang D B, *et al.* Recyclable zero-valent iron activating peroxymonosulfate synchronously combined with thermal treatment enhances sludge dewaterability by altering physicochemical and biological properties [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **262**: 294-301.
- [17] Huang Q J, Shen Y W, Wang Y H, *et al.* Synergy between denitrification and calcium bridging improves dewaterability of waste activated sludge[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **242**, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118438.
- [18] Yu W B, Wen Q Q, Yang J K, *et al.* Unraveling oxidation behaviors for intracellular and extracellular from different oxidants (HOCl vs. H₂O₂) catalyzed by ferrous iron in waste activated sludge dewatering[J]. *Water Research*, 2019, **148**: 60-69.
- [19] Xue Y F, Gu X G, Lu S G, *et al.* The destruction of benzene by calcium peroxide activated with Fe(II) in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **302**: 187-193.
- [20] Liu J, Yang Q, Wang D B, *et al.* Enhanced dewaterability of waste activated sludge by Fe(II)-activated peroxymonosulfate oxidation[J]. *Bioresource Technology*, 2016, **206**: 134-140.
- [21] Wei H, Gao B Q, Ren J, *et al.* Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: a review [J]. *Water Research*, 2018, **143**: 608-631.
- [22] Chen Z, Zhang W J, Wang D S, *et al.* Enhancement of waste activated sludge dewaterability using calcium peroxide pre-oxidation and chemical re-flocculation [J]. *Water Research*, 2016, **103**: 170-181.
- [23] 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**, doi: 10.1016/j.watres.2019.114912.
- [24] Yu G H, He P J, Shao L M. Characteristics of extracellular polymeric substances (EPS) fractions from excess sludges and their effects on bioflocculability [J]. *Bioresource Technology*, 2009, **100**(13): 3193-3198.
- [25] 黄绍松, 梁嘉林, 张斯玮, 等. Fenton 氧化联合氧化钙调理对污泥脱水的机理研究[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(5): 1906-1919.
- Huang S S, Liang J L, Zhang S W, *et al.* A comprehensive mechanism for deeply dewatering sludge using Fenton's reagent with lime[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(5): 1906-1919.
- [26] Dai Q X, Ma L P, Ren N Q, *et al.* Investigation on extracellular polymeric substances, sludge flocs morphology, bound water release and dewatering performance of sewage sludge under pretreatment with modified phosphogypsum[J]. *Water Research*, 2018, **142**: 337-346.
- [27] Xu Q Y, Wang Q D, Zhang W J, *et al.* Highly effective enhancement of waste activated sludge dewaterability by altering proteins properties using methanol solution coupled with inorganic coagulants[J]. *Water Research*, 2018, **138**: 181-191.
- [28] Wu B R, Ni B J, Horvat K, *et al.* Occurrence state and molecular structure analysis of extracellular proteins with implications on the dewaterability of waste-activated sludge [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(16): 9235-9243.
- [29] 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**(24): 5701-5710.
- [30] Chen Z, Zhang W J, Wang D S, *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 [J]. *Water Research*, 2015, **83**: 367-76.
- [31] Yu J W, Xiao K K, Yang J K, *et al.* Enhanced sludge dewaterability and pathogen inactivation by synergistic effects of zero-valent iron and ozonation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(1): 324-331.
- [32] Zhen G Y, Lu X Q, Su L H, *et al.* Unraveling the catalyzing behaviors of different iron species (Fe²⁺ vs. Fe⁰) in activating persulfate-based oxidation process with implications to waste activated sludge dewaterability [J]. *Water Research*, 2018, **134**: 101-114.
- [33] Yu W B, Yang J K, Shi Y F, *et al.* Roles of iron species and pH optimization on sewage sludge conditioning with Fenton's reagent and lime[J]. *Water Research*, 2016, **95**: 124-33.
- [34] Buyukkamaci N. Biological sludge conditioning by Fenton's reagent [J]. *Process Biochemistry*, 2004, **39**(11): 1503-1506.
- [35] Zhen G Y, Lu X Q, Zhao Y C, *et al.* Enhanced dewaterability of sewage sludge in the presence of Fe(II)-activated persulfate oxidation[J]. *Bioresource Technology*, 2012, **116**: 259-265.

CONTENTS

Sources and Control Area Division of Ozone Pollution in Cities at Prefecture Level and Above in China	YAN Hui, ZHANG Wei, HOU Mo, <i>et al.</i> (5215)
Dynamic Assessment of PM _{2.5} Health Damage Value in China from 2015 to 2018	LI Hui-juan, ZHOU De-qun, WEI Yong-jie (5225)
Analysis of Multi-scale Spatio-temporal Differentiation Characteristics of PM _{2.5} in China from 2011 to 2017	YANG Wen-tao, QIAO Peng, LIU Xian-zhao, <i>et al.</i> (5236)
Spatio-temporal Evolution and Population Exposure Risk to PM _{2.5} in the Guanzhong Area	HUANG Xiao-jun, QI Ming-yue, LI Yan-yu, <i>et al.</i> (5245)
Formation Mechanism and Source Analysis of Two Heavy Pollution Periods in Winter in a Central Plains City	JIA Jia, CONG Yi, GAO Qing-min, <i>et al.</i> (5256)
Winter Pollution Characteristics and Physicochemical Properties of PM _{2.5} in a Northwest Industrial City	YANG Yan-ping, CHEN Qiang, WANG Li-na, <i>et al.</i> (5267)
Characterization of Metal Pollution of Regional Atmospheric PM _{2.5} and Its Sources Based on the PMF Model	DENG Lin-li, ZHANG Kai-shan, YIN Zi-yuan, <i>et al.</i> (5276)
Pollution Characteristics and Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in Core Urban Areas, Chongqing	ZHANG Xia, LIU Bin, XIAO Bo-lin, <i>et al.</i> (5288)
Factors Influencing New Atmospheric Particle Formation in Ordos During Summer and Autumn 2019	KONG Xiang-chen, WANG Hong-lei, ZHANG Lian-xia, <i>et al.</i> (5295)
Characteristics and Reactivity of Ambient VOCs in Urban Hangzhou, China	JING Sheng-ao, GAO Ya-qin, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (5306)
Characteristics and Sources of Atmospheric Volatile Organic Compounds Pollution in Summer in Chengdu	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (5316)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs and O ₃ in Shijiazhuang	WANG Shuai, CUI Jian-sheng, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (5325)
Analysis of Industrial VOCs Emission Inventory and Countermeasures in Xiamen	WU Dong-yang, ZHUANG Ma-zhan, WU Yan-cong, <i>et al.</i> (5336)
Emission Inventory and Emission Factors of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Architectural Adhesives	LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, SU Yan-hua, <i>et al.</i> (5345)
Sources and Health Risks of Atmospheric Polychlorinated Biphenyls in an Urban/Industrial Areas, Northwest China	MAO Xiao-xuan, LI Zi-xuan, SONG Shi-jie, <i>et al.</i> (5352)
Vertical Distribution of Surface Formaldehyde in the Pearl River Delta Urban Area Based on Observations at the Canton Tower	HUANG Shan, PEI Cheng-lei, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (5362)
Temporal and Spatial Characteristics of Total Phosphorus in the Middle and Lower Yangtze River Mainstem Under New Water and Sediment Conditions	ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, WU Yun-li, <i>et al.</i> (5371)
Seasonal Variations in Nitrogen and Phosphorus Concentration and Stoichiometry of Hanfeng Lake in the Three Gorges Reservoir Area	QIAN Tian, HUANG Qi, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (5381)
Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients in Hengshui Lake Sediments	ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LIU Li, <i>et al.</i> (5389)
Endogenous Pollution and Release Characteristics of Bottom Sediments of Hengshan Reservoir in Yixing City	CUI Hui-fang, CHEN Shu-yun, YANG Chun-hui, <i>et al.</i> (5400)
Pollution and Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Sediments of Qingliangshan Reservoir in the Meijiang Basin	JIANG Tao, LIN Wei-wen, CAO Ying-jie, <i>et al.</i> (5410)
Influence Factors of Potential Nitrification Rates and Functional Genes Abundance in the Jinshui River and the Qihe River of the Hanjiang River Basin	ZHAO Bin-jie, WANG Xu, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (5419)
Contamination Characteristics and Potential Ecological Risks of Typical Perfluoroalkyl Substances in the Water and Sediment of Coastal Tourism Resorts in Shandong Province	WANG Shi-liang, CAO Xue-zhi (5428)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organophosphate Esters in Key Waters Areas of Taihu Lake	LÜ Jia-pai, ZHANG Zhen-fei, LIU Yang, <i>et al.</i> (5438)
Residual Characteristics and Health Assessment Analysis of OCPs and PCBs in Karst Groundwater	YE Kai, SUN Yu-chuan, JIA Ya-nan, <i>et al.</i> (5448)
Biogeographic Distribution Patterns of Diatoms in Lancang River and Their Key Drivers	SUN Sheng-hao, CHEN Juan, WANG Pei-fang, <i>et al.</i> (5458)
Bioaccumulation Characteristics of Quinolones (QNs) in Dominant Fish Species and Their Correlation with Environmental Factors in Baiyangdian Lake	SHEN Li-na, FU Yu, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5470)
Effect of Biomass Particle Size on the Adsorption of Phosphorus from Aqueous Solution by MgO-loaded Biochar	WANG Peng-fei, ZHI Meng-meng, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (5480)
Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Copper Complex by Bi ₂ MoO ₆ /Bi ₂ S ₃ Heterojunction	HUANG Wen-xin, WEI Hu, JIANG Cai-yun, <i>et al.</i> (5488)
Enhancing PPCPs Removal and Membrane Fouling Control of Ultrafiltration Membrane by UiO-66@Fe ₃ O ₄ @UiO-66	YIN Yue, WU Dao-wen, SUN Meng-yao, <i>et al.</i> (5500)
Advanced Treatment of Tail Water Using Pilot-scale Horizontal and Vertical Subsurface Flow Constructed Wetlands in Low-temperature Seasons	LIAO Xue-ke, YAN Han-lu, WANG Zhi-yuan, <i>et al.</i> (5509)
Metagenomic Insights into Salinity Build-up in Microbial Communities and Metabolism of Hydrolytic Bioreactor Treating High-color PDWW	GAO Jing, ZHANG Shao-hua, WANG Rui, <i>et al.</i> (5518)
Performance and Microbial Characteristics of Ammonium-limited and Nitrite-limited ANAMMOX Systems	SONG Jia-jun, ZHU Ming-yi, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (5527)
Microbial Community Structure and Diversity During the Enrichment of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria	YAN Bing, XIA Song, GUI Shuang-lin, <i>et al.</i> (5535)
Enhanced Dewaterability of Waste-Activated Sludge in Presence of Fe(II)-Activated Calcium Peroxide	BI Wei-wei, RUAN Shu-yu, CHEN Wu-ao-xiao, <i>et al.</i> (5544)
Spatial Distribution, Contamination Assessment, and Sources of Heavy Metals in the Urban Green Space Soils of a City in North China	ZHAO Liang, LIANG Yun-ping, CHEN Qian, <i>et al.</i> (5552)
Technological Classification of Cadmium Quality in the Rice Producing Areas of South China	DOU Wei-qiang, AN Yi, QIN Li, <i>et al.</i> (5562)
Distribution Characteristics of Selenium in a Soil-Crop System and the Threshold of Selenium-Rich Soils	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (5571)
Transfer Factor and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Crop System in a High Incidence Area of Nasopharyngeal Carcinoma, Guangdong	YE Mai, ZHANG Jing-ru, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5579)
DA-6 and GLDA Enhanced <i>Panicum virgatum</i> L. to Phytoextract Cd from Contaminated Soils	WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh Mohamed, <i>et al.</i> (5589)
Remediation Performance via the Passivation of a Porous Biomorph Genetic Composite of α -Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ /C Using a Bamboo Template on As(V) Contaminated Soils	ZHAO Ning-ning, HE Hao, FENG Guo-jie, <i>et al.</i> (5600)
Biodegradation of Expanded Polystyrene Foams in <i>Zophobas morio</i> : Effects of Gut Microbiota	YANG Li, LIU Ying, GAO Jie, <i>et al.</i> (5609)
Isolation, Identification, and Degrading Characteristics of an Oil Resistant Formaldehyde-Degrading Bacterium	HAN Xi, WANG Rong-rong, SHI Chun-zhen (5617)
Characteristics of Phyllosphere and Rhizosphere Bacterial Communities in <i>Bothriochloa ischaemum</i> in Copper Tailings	JIA Tong, YAO Yu-shan, WANG Rui-hong (5628)
Effects of Selected Biochars Application on the Microbial Community Structures and Diversities in the Rhizosphere of Water Spinach (<i>Ipomoea aquatica</i> Forss.) Irrigated with Reclaimed Water	CUI Bing-jian, CUI Er-ping, HU Chao, <i>et al.</i> (5636)
Effects of Modified Biowaste-based Hydrochar on Rice Yield and Nitrogen Uptake	HOU Peng-fu, XUE Li-hong, FENG Yan-fang, <i>et al.</i> (5648)
Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil PAHs in Shizuishan City Based on GIS and PMF Model	XIA Zi-shu, WANG Yu-yu, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5656)
Effects of Nitrogen Fertilizer and Straw Returning Methods on N ₂ O Emissions in Wheat-Maize Rotational Soils	XU Hong-wei, LI Na, FENG Yong-zhong, <i>et al.</i> (5668)