

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.03.016

聚二甲基二烯丙基氯化铵-硫酸铁调理污泥的性能

孔海霞¹, 王凯冲², 吕永涛²

(1. 中国市政工程华北设计研究总院有限公司 西安分公司, 陕西 西安 710018; 2. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 采用水热法制备聚二甲基二烯丙基氯化铵-硫酸铁(PDMAAC-PFS)污泥复合调理剂,在反应温度为70℃、反应时间为3.50 h的最佳制备条件下,其黏度为49.3 mPa·s、Zeta电位为19.42 mV。当该调理剂投加量为0.6 mL/g(以干污泥计)时,污泥的含水率与毛细吸水时间分别可降至63.3%和36.3 s。进一步分析发现,该复合调理剂可显著降低污泥中的紧密结合型胞外聚合物(TB-EPS)及其蛋白质(尤其是色氨酸蛋白)含量,从而大量释放其所束缚的水分;与此同时,Fe³⁺可促进污泥微粒的再絮凝,形成更大粒径絮体,协同改善污泥脱水性能。

关键词: 污泥脱水; 调理剂; 聚二甲基二烯丙基氯化铵; 硫酸铁; 胞外聚合物; 蛋白质

中图分类号: TU992 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2026)03-0109-06

Performance of Polydimethyldiallylammonium Chloride-Ferric Sulfate in Conditioning Sludge for Dewatering

KONG Haixia¹, WANG Kaichong², LÜ Yongtao²

(1. Xi'an Branch, North China Municipal Engineering Design & Research Institute Co. Ltd., Xi'an 710018, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: A composite conditioner of polydimethyldiallylammonium chloride and ferric sulfate (PDMAAC-PFS) was prepared via a hydrothermal method. Under the optimal synthesis conditions of reaction temperature of 70 °C and reaction time of 3.50 h, the product exhibited viscosity of 49.3 mPa·s and Zeta potential of 19.42 mV. When dosed at 0.6 mL/gDS, the conditioner reduced the moisture content of the treated sludge to 63.3% and the capillary suction time to 36.3 s. Further analysis indicated that the conditioner significantly decreased the content of tightly bound extracellular polymeric substances (TB-EPS), particularly tryptophan-like proteins, thereby releasing a substantial amount of bound water. Meanwhile, Fe³⁺ promoted the re-flocculation of sludge particles into larger aggregates, synergistically improving sludge dewaterability.

Keywords: sludge dewatering; conditioner; polydimethyldiallylammonium chloride (PDMAAC); ferric sulfate (PFS); extracellular polymeric substances (EPS); protein

基金项目: 陕西省重点产业链(群)项目(2022ZDLSF06-05)

通信作者: 吕永涛 E-mail: hybos2000@126.com

活性污泥法作为主流污水处理工艺,其广泛的应用伴随产生了大量的剩余污泥。为实现减量化并降低后续储存与运输成本,剩余污泥在最终处置前需进行有效地调理与脱水^[1-2]。研究表明,微生物分泌的胞外聚合物(EPS)具有强大的持水能力,是制约污泥脱水性能的关键因素之一^[3]。因此,基于溶解EPS的污泥脱水技术备受关注。其中,污泥调理剂聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMAAC)因成本低且绿色环保而备受青睐,然而,其在溶解EPS的同时会破坏污泥絮体结构,产生的大量细小颗粒反而导致脱水困难^[4]。为解决此问题,有研究尝试联合使用盐酸与氯化铁,在利用前者强化PDMAAC溶胞效率的同时,借助后者实现细小颗粒的再絮凝,从而提升脱水性能^[5]。但这种多试剂复配方案带来了投加系统复杂、运行控制难度大等问题,限制了其工程应用。鉴于此,笔者以PDMAAC和聚合硫酸铁(PFS)为原料制备PDMAAC-PFS复合材料,利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对其官能团变化进行表征,同时系统评估该调理剂对污泥脱水性能的提升效果,并通过对EPS及污泥理化性质的剖析揭示其改善污泥脱水性能的机理。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

PDMAAC、PFS、牛血清白蛋白(BSA)、葡萄糖等均为分析纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司。

剩余污泥取自西安市某污水处理厂浓缩池,其含水率为 $(96.0 \pm 2.0)\%$, Zeta电位为 (-16.32 ± 0.61) mV,粒径为 (43.61 ± 2.0) μm ,毛细吸水时间(CST)为 (102.0 ± 0.42) s, EPS含量为 (172.99 ± 8.63) mg/g(以VSS计,下同),其中紧密结合型EPS(TB-EPS)、松散结合型EPS(LB-EPS)和溶解性EPS(S-EPS)含量分别为 (152.68 ± 7.62) 、 (5.09 ± 0.25) 和 (15.22 ± 0.76) mg/g。

1.2 PDMAAC-PFS的制备

采用水热法制备PDMAAC-PFS复合材料。将PDMAAC与浓度为33%的PFS溶液按质量比为1:6混合,置于数显恒温磁力搅拌器上进行反应。为探究最优制备条件,设计了两组试验:①固定反应时间为3.50 h,考察不同反应温度(55、60、65、70、75 $^{\circ}\text{C}$)对产物的影响;②固定反应温度为65 $^{\circ}\text{C}$,考

察不同反应时间(2.50、2.75、3.00、3.25、3.50、3.75 h)对产物的影响。

1.3 PDMAAC-PFS调理污泥试验

取500 mL剩余污泥,投加不同剂量(0.3~0.8 mL/g,以干污泥计,下同)的PDMAAC-PFS并搅拌5 min,随后采用滤袋手动压榨脱水,测定污泥的含水率与CST。每种工况下重复进行3次平行试验。另外,考察了PDMAAC与PFS的质量配比(1:2.3、1:3.6、1:4、1:6和1:9)对污泥脱水性能的影响。

1.4 分析项目与方法

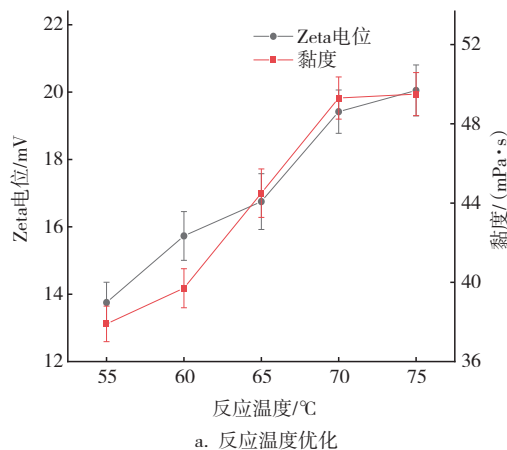
黏度采用LVDV-2-PRO型黏度计测定;污泥含水率采用烘干称重法测定;CST采用便携式CST测试仪测定;pH和Zeta电位分别采用标准酸度计和Zeta电位仪测定;EPS及其组分采用改进加热法提取,其中的蛋白质(PN)和多糖(PS)含量采用分光光度法测定,分别以BSA和葡萄糖作为标准样品。

2 结果与讨论

2.1 PDMAAC-PFS的制备及其条件优化

① 反应温度和反应时间的优化

固定反应时间为3.50 h,研究了不同反应温度对PDMAAC-PFS黏度与Zeta电位的影响,结果见图1(a)。随着反应温度由55 $^{\circ}\text{C}$ 升至70 $^{\circ}\text{C}$,产物黏度逐渐升至较高值49.3 mPa·s,之后趋于稳定。这一变化是由于升温加剧了分子运动,促进了反应的进行,从而使黏度上升;而当温度达到一定值后,反应趋于完全,黏度随之稳定。与此同时,Zeta电位也从13.75 mV升至19.42 mV,表明聚合程度不断提高。当温度处于70~75 $^{\circ}\text{C}$ 时,黏度与Zeta电位均无明显波动,表明此时PDMAAC-PBS已基本达到稳定状态,故确定70 $^{\circ}\text{C}$ 为最佳反应温度。



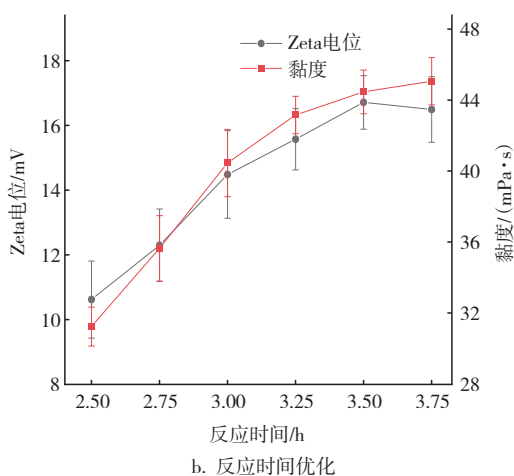


图1 PDMDAAC-PFS制备条件优化

Fig.1 Optimization of preparation conditions for PDMDAAC-PFS

如图1(b)所示,PDMDAAC-PFS的黏度随着反应时间的延长而逐步增大,并在3.75 h达到最大值(45.1 mPa·s)。反应初期单体充足,聚合速率快,黏度因而显著上升;随着反应的进行,单体消耗殆尽,反应趋缓,黏度随之进入平台期。与此同时,Zeta电位随时间呈先升后降的趋势,并在3.50 h时取得最大值(16.75 mV),表明此时产物带电性强、稳定性佳。综合黏度与Zeta电位的变化趋势,确定最佳反应时间为3.50 h。黏度直接影响EPS的溶解效率和药剂投加量,而Zeta电位高低决定污泥颗粒间斥力大小及凝聚效果,二者均为影响污泥脱水性能和成本的关键指标。

② PDMDAAC-PFS官能团的变化

对比PDMDAAC、PFS和PDMDAAC-PFS的傅里叶红外光谱,分析PDMDAAC-PFS官能团的变化,结果见图2。可知,PDMDAAC在2 935和1 373 cm^{-1} 处的吸收峰分别为次甲基中C—H键的伸缩振动以及—CH—的伸缩振动^[6];而在1 141和990 cm^{-1} 处的吸收峰均为C—N键的伸缩振动。PFS在591和1 116 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 SO_4^{2-} 的伸缩振动和Fe—O—H的弯曲振动。此外,PDMDAAC和PFS拥有共同的官能团,在3 431、1 655 cm^{-1} 附近的吸收峰为典型水分子中—OH的振动^[7]。PDMDAAC-PFS在597 cm^{-1} 处的吸收峰为 SO_4^{2-} 的伸缩振动,与PFS的一致;而在1 130和1 080 cm^{-1} 处的吸收峰则与PDMDAAC的相对应,为C—N键的伸缩振动;此外,在3 420、1 640 cm^{-1} 处的吸收峰与PDMDAAC和PFS

的相对应,为典型水分子中—OH的振动。同时,PDMDAAC-PFS在1 470和1 230 cm^{-1} 处的吸收峰为新出现的峰,这可能与PDMDAAC中—CH—的吸附相关。由此可知,PDMDAAC与PFS发生了聚合反应,而并非二者简单的物理混合。

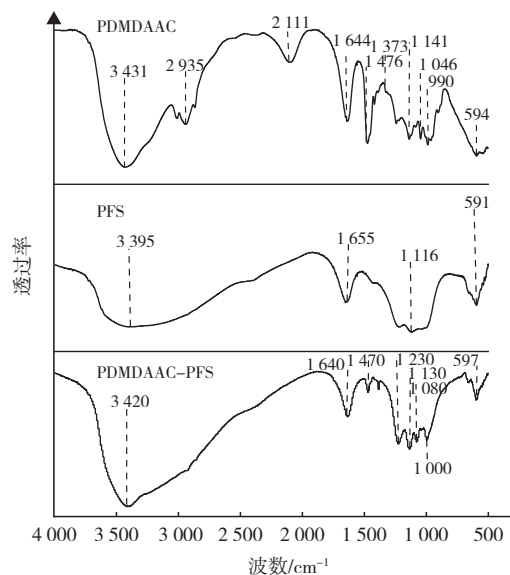
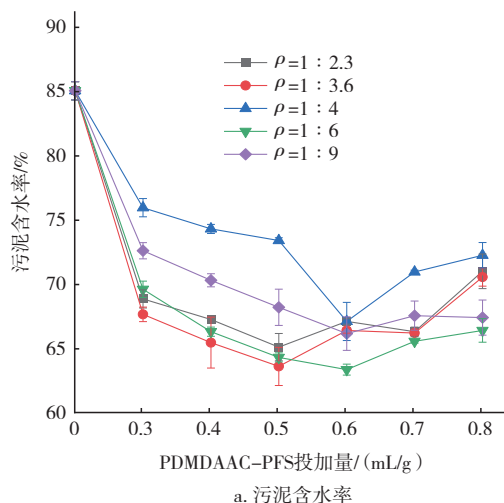


图2 PDMDAAC、PFS和PDMDAAC-PFS的傅里叶红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of PDMDAAC, PFS, and PDMDAAC-PFS

2.2 PDMDAAC-PFS对污泥脱水性能的影响

不同质量配比(ρ)下制备的PDMDAAC-PFS对污泥脱水性能的影响见图3。可知,在不同质量配比条件下,污泥含水率和CST均随PDMDAAC-PFS投加量的增加而呈现出先下降后上升的趋势,当PDMDAAC与PFS的质量配比为1:6、投加量为0.6 mL/g时,污泥含水率和CST最小,分别为63.3%和36.3 s。



a. 污泥含水率

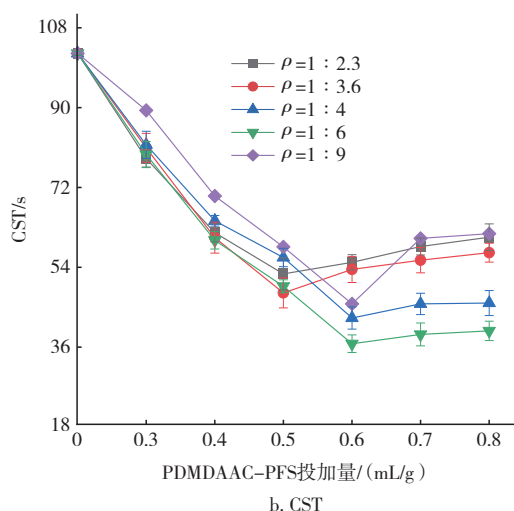


图3 PDMDAAC-PFS投加量对污泥脱水性能的影响
Fig.3 Effect of PDMDAAC-PFS dosage on sludge dewatering performance

PDMDAAC-PFS能够将污泥的pH改变为酸性,减少污泥表面负电荷,有利于絮体脱稳;同时,酸性pH还有利于细胞破壁,促进胞内水分子的释放,进而降低污泥含水率^[8]。但是,过量的PDMDAAC-PFS可能会导致污泥黏性变大,使脱水性能恶化^[9]。

2.3 PDMDAAC-PFS对EPS的影响

① EPS含量和组分的变化

PDMDAAC-PFS投加量对EPS的影响见图4。

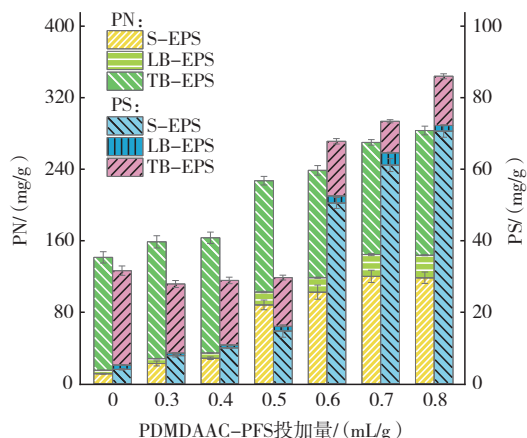


图4 PDMDAAC-PFS投加量对污泥EPS的影响

Fig.4 Effect of PDMDAAC-PFS dosage on EPS of sludge

从图4可以看出,总体上,EPS的总量随着PDMDAAC-PFS投加量的增加而升高,当投加量为0.8 mL/g时EPS总量达到369.3 mg/g,较原泥提升了113.4%。从空间分布看,S-EPS含量的急剧增加(达到原泥的11.43倍)是主因,而TB-EPS含量则呈先降后升趋势,并在投加量为0.6 mL/g时降至最

低。TB-EPS含量的初始下降归因于其被有效溶解而转化为S-EPS;而当PDMDAAC-PFS投加量过高时,剧烈的细胞破壁作用导致大量胞内物质(尤其是蛋白质)释放至TB-EPS层,加之由此产生的大量基质与细小颗粒^[10],共同导致了污泥脱水性能的恶化。有研究证实,TB-EPS因富含氨基、羟基等亲水基团,是束缚结合水的关键组分^[10]。

② EPS中荧光物质的变化

当PDMDAAC与PFS的质量配比为1:6、投加量为0.6 mL/g时,污泥脱水性能最佳,且其EPS中的PN组分发生了明显变化。为识别其中的关键蛋白质组分,开展了三维荧光光谱分析,结果见图5。

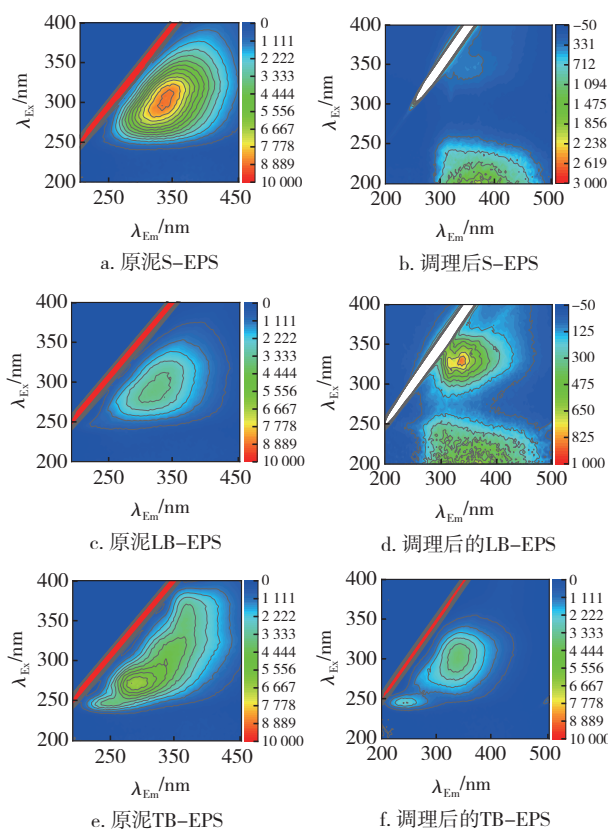


图5 EPS中荧光物质的变化

Fig.5 Changes in fluorescent substances in EPS

由图5可知,与原泥相比,调理后污泥的S-EPS和LB-EPS中腐殖酸荧光峰明显减弱,并出现了代表色氨酸蛋白的新荧光峰。结合此前发现的脱水性能改善常伴随PN总量降低的现象,排除了新出现的色氨酸蛋白作为关键组分的可能性。与此同时,TB-EPS中酪氨酸蛋白与腐殖酸荧光峰强度均有所减弱^[9],结合图4的数据,共同证实了TB-EPS中被去除的蛋白质主要是酪氨酸蛋白,进而推断酪

氨酸蛋白是影响污泥脱水的关键蛋白质组分。

综上,三维荧光光谱分析证实,污泥脱水性能的提升与TB-EPS中酪氨酸蛋白的选择性减少密切相关,因此推断该类蛋白质在污泥脱水中起重要作用;与此相对应,S-EPS与LB-EPS中出现并增加的色氨酸蛋白,很可能源自细胞破壁所释放的物质,但并非影响脱水效果的关键组分。

2.4 PDMDAAC-PFS对污泥理化性质的影响

不同PDMDAAC-PFS投加量下污泥Zeta电位的变化见图6(a)。Zeta电位随调理剂投加量的增加而持续升高,这归因于该阳离子调理剂的电性中和作用,减少了污泥颗粒间的排斥力,从而改善了污泥脱水性能^[11]。然而,当过量投加时,例如投加量达到0.8 mL/g时,尽管Zeta电位升至7.82 mV,但过低的pH环境会引发微生物细胞的严重破裂,导致大量黏性胞内基质释放,此负面效应超过了Zeta电位升高的正面作用,最终导致脱水性能恶化^[12]。

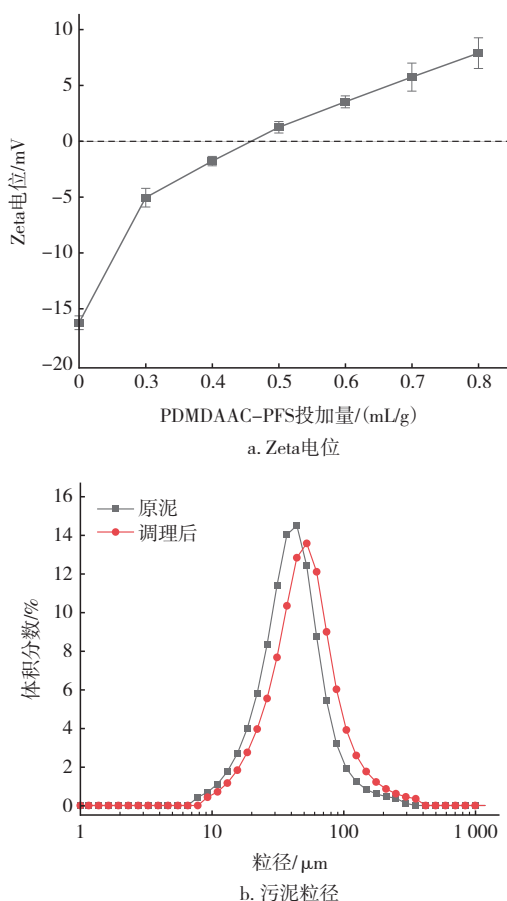


图6 PDMDAAC-PFS对污泥Zeta电位和粒径的影响

Fig.6 Effect of PDMDAAC-PFS on sludge Zeta potential and particle size

当PDMDAAC-PFS投加量为0.6 mL/g时,污泥粒径的变化如图6(b)所示。可知,调理后污泥的中位粒径增大了23.5%,但同时其体积占比有所下降,粒径分布也变得更宽。这是因为调理过程包含了两方面的作用:一方面,破坏原有絮体和细胞壁,使大颗粒变小;另一方面,升高的Zeta电位与 Fe^{3+} 的架桥作用共同驱动了细小颗粒的再聚集^[13],从而形成更有利水分脱除的絮体结构^[10]。

综上,经过PDMDAAC-PFS调理后,污泥含水率大幅降低。首先,PDMDAAC-PFS的加入使得污泥的pH改为酸性,破坏了污泥絮体结构,同时将TB-EPS溶解,释放了大量结合水;其次, Fe^{3+} 将细小的污泥重新絮凝形成大粒径结构,该结构中的结合水已释放,因此,可获得良好的脱水性能。

3 结论

① 阳离子型污泥复合调理剂PDMDAAC-PFS(两者的质量配比为1:6)的最佳制备条件如下:反应时间为3.50 h、反应温度为70℃,此时调理剂的黏度为49.3 mPa·s,Zeta电位为19.42 mV。

② 当PDMDAAC与PFS的质量配比为1:6、复合调理剂投加量为0.6 mL/g时,污泥的含水率和CST降至最低,分别为63.3%和36.3 s。

③ PDMDAAC-PFS作为污泥复合调理剂的关键作用机制是通过组分间的协同效应建立了级联反应路径。首先,PDMDAAC在酸性环境中高效溶解TB-EPS并破坏细胞壁,从而释放内部结合水;然后,体系中的 Fe^{3+} 立即与被解离的污泥碎片发生原位絮凝,重建出具有优良脱水特性的絮体结构。该复合试剂突破了单一药剂的局限性,解决了多试剂分步投加带来的系统复杂性问题,为污泥高效脱水提供了新路径。

参考文献:

- [1] 郭毅斌,陈琪,郝宗娣,等. 生物炭改善污泥脱水性能及其机理研究进展[J]. 应用化工, 2024, 53(2): 479-483, 488.
- GUO Y B, CHEN Q, HAO Z D, et al. Research progress of biochar to improve sludge dewatering performance and its mechanism[J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(2): 479-483, 488 (in Chinese).
- [2] FAN F, XU R, WANG D, et al. Application of activated sludge for odor control in wastewater treatment

- plants: approaches, advances and outlooks [J]. Water Research, 2020, 181: 115915.
- [3] FLEMMING H C. EPS—then and now [J]. Microorganisms, 2016, 4(4): 41.
- [4] HE D, SUN M, BAO B, et al. Rethinking the timing of flocculant addition during activated sludge dewatering [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 47: 102744.
- [5] LV Y T, WANG K, LIU J, et al. Achievement of waste sludge deep dehydration under acidic conditions with polydimethyldiallylammonium chloride and ferric chloride: performance and mechanism [J]. RSC Advances, 2024, 14(21): 15031–15038.
- [6] 蒋绍阶, 冯欣蕊, 李晓恩, 等. 响应面法优化制备 PAC-PDMAAC 杂化絮凝剂及其表征 [J]. 化工学报, 2014, 65(2): 731–736.
- JIANG S J, FENG X R, LI X E, et al. Preparation of PAC-PDMAAC hybrid flocculant by response surface method and its characterization [J]. CIESC Journal, 2014, 65(2): 731–736 (in Chinese).
- [7] ZHANG J, YANG H, LI W, et al. Variations of sludge characteristics during the advanced anaerobic digestion process and the dewaterability of the treated sludge conditioning with PFS, PDMDAAC and synthesized PFS-PDMDAAC [J]. Water Science and Technology, 2018, 78: 1189–1198.
- [8] WU X, LI X, YANG Q, et al. Effect of citric acid on extracellular polymeric substances disruption and cell lysis in the waste activated sludge by pH regulation [J]. Bioresource Technology, 2020, 302: 122859.
- [9] LI Y, CHEN Z, LI H, et al. Improving dewaterability of sewage sludge by inoculating acidified sludge and Fe^{2+} : performance and mechanisms [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 158: 210–220.
- [10] CAO B, ZHANG T, ZHANG W, et al. Enhanced technology based for sewage sludge deep dewatering: a critical review [J]. Water Research, 2021, 189: 11650.
- [11] ZHU Y, LI H, YANG P, et al. Aluminum speciation in polymerized aluminum chloride: roles and chloride ion migration in sludge dewatering [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12: 111749.
- [12] NEYENS E, BAEYENS J, DEWIL R, et al. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 106: 83–92.
- [13] LI H, WEN Y, CAO A, et al. The influence of additives (Ca^{2+} , Al^{3+} , and Fe^{3+}) on the interaction energy and loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) of activated sludge and their flocculation mechanisms [J]. Bioresource Technology, 2012, 114: 188–194.
- 作者简介: 孔海霞(1982—), 女, 山西忻州人, 硕士, 高级工程师, 主要从事给排水、污泥处理与资源化研究。
- E-mail: 50250667@qq.com
- 收稿日期: 2025-08-04
- 修回日期: 2025-11-20

(编辑: 刘贵春)

坚持以高水平保护支撑高质量发展,
筑牢国家生态安全屏障