

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.21.016

基于 RSM 模型的微波耦合 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 破解污泥分析

马姝雅, 李洋洋, 郝梦亚, 朱 薇, 岳秀萍, 端 允
(太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘 要: 采用微波耦合 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ (MW- $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$) 工艺调理剩余污泥, 探究其对污泥破解性能的影响。运用以响应曲面法 (RSM) 为依据的 Box-Behnken 设计, 以 pH 值、微波能量 (W)、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ 值为影响因素, 建立污泥破解率 (DD) 和 MLVSS/MLSS 值的预测模型, 以实现工艺参数的优化。结果表明, 当初始 pH 值为 2、 W 为 450 kJ/L、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ 值为 3 时, 污泥氧化破解程度达到最佳, 此时 DD 的响应值为 $(32.42 \pm 0.30)\%$, MLVSS/MLSS 的响应值为 $(23.12 \pm 0.47)\%$, 与模型预测结果吻合较好。结合污泥粒径测定结果和扫描电镜观察结果可知, 该工艺可使污泥颗粒显著减小, 污泥絮体结构破坏完全, 从而提高污泥破解程度。

关键词: 污泥破解率; MLVSS/MLSS; 响应曲面法; 微波; 类芬顿反应

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)21-0100-07

Analysis of Microwave Coupled with $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ for Sludge Disintegration Based on Response Surface Methodology

MA Shu-ya, LI Yang-yang, HAO Meng-ya, ZHU Wei, YUE Xiu-ping, DUAN Yun
(School of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The microwave coupled with $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ (MW - $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$) process was applied to condition the excess sludge, and its effect on the disintegration performance of the sludge was investigated. The Box-Behnken design based on response surface methodology (RSM) was applied to establish the prediction models of sludge disintegration degree (DD) and MLVSS/MLSS ratio with pH, microwave energy (W) and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ ratio as the influencing factors, so as to realize the optimization of the process parameters. When the initial pH was 2, microwave energy was 450 kJ/L and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ ratio was 3, the disintegration degree of the sludge was the best. Under these conditions, the response value of DD and MLVSS/MLSS were $(32.42 \pm 0.30)\%$ and $(23.12 \pm 0.47)\%$ respectively, which were in good agreement with the predicted values of the model. According to the measurement results of sludge particle size and the observation results of scanning electron microscope, the process could significantly reduce the sludge particle size and completely destroy the structure of the sludge flocs, so as to improve the sludge disintegration degree.

Key words: sludge disintegration degree; MLVSS/MLSS ratio; response surface methodology (RSM); microwave; Fenton-like reaction

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52170045); 国家重点研发计划项目(2019YFC0408601、2019YFC0408602)
通信作者: 端允 E-mail: duanyun@tyut.edu.cn

污泥微生物细胞壁的半刚性结构是污泥破解的主要因素,而且污泥中的有机物大部分以细胞壁包裹的胞内物质和难生物降解的胞外多聚物(EPS)形式存在,这使得污泥处理越发困难^[1]。因此,击破细胞壁和细胞膜,促进胞内及EPS中有机物质溶出,是提高污泥破解程度的关键。

目前,常用的污泥破解方法有超声法、酸碱处理法、热处理法、微波法及其联用技术等^[2]。微波的作用主要有热效应和非热效应,热效应可使污泥温度迅速升高;而非热效应可使微生物活性降低,物化性质发生改变^[3]。升温 and 变性可使细胞壁发生机械性破裂,大分子物质降解为小分子物质,胞内物质水解溶出,从而破解污泥。芬顿氧化法是 Fe^{2+} 在酸性环境下加速诱发 H_2O_2 催化,产生活泼的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),从而引发和传递链反应,加快污泥体系的氧化破解速率^[4]。然而, Fe^{2+} 在空气中容易被氧化为 Fe^{3+} ,生成大量铁泥。与 Fe^{2+} 相比, Fe^0 是一种绿色、稳定、廉价的催化剂,且可磁力回收。但是采用 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 类芬顿氧化法破解污泥时,存在药剂投加量大、反应时间长、 Fe^{2+} 释放率不高等问题^[5],故可通过耦合微波法进行改善。目前已有学者将MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 类芬顿体系用于废水处理^[6],但在污泥破解方面尚未见报道。为此,笔者以污泥破解率(DD)和MLVSS/MLSS为考察指标,利用微波耦合 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 类芬顿反应体系,探索不同pH值、微波能量 W ($W = \text{微波功率} \times \text{反应时间} / \text{污泥体积}$)及 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ 值对污泥破解效果的影响;同时,基于响应曲面法(RSM)优化污泥破解条件,结合粒径变化和扫描电镜观察结果,分析污泥破解机理,以期剩余污泥的破解及资源化利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 污泥来源与特性

实验污泥取自晋中市正阳污水处理厂的污泥浓缩池,其pH值为7.1,含水率为98.18%,TCOD和SCOD分别为17 760、160 mg/L,MLSS、MLVSS分别为41.54、19.82 g/L, d_{50} 为31.34 μm 。

1.2 仪器与设备

微波反应器为定制产品,功率可连续调节;电子天平;pH计;马福炉;离心机;电热鼓风干燥箱;激光粒度分析仪;扫描电镜。

1.3 实验方法

取200 mL污泥,用5 mol/L的HCl溶液调节

pH值,投加不同比例的 H_2O_2 和 Fe^0 ,搅拌3 min,微波反应后,加入4 mol/L的NaOH溶液调至中性,冷却至室温后离心(12 000 r/min)15 min,用0.45 μm 的水相滤膜提取上清液,供分析检测。

采用滤纸烘干灼烧法测定MLSS和MLVSS;采用密闭消解—重铬酸钾法测定TCOD和SCOD。DD的计算方法参见文献[7]。

2 结果与讨论

2.1 Box-Behnken 实验设计

根据RSM设计方法和Box-Behnken设计原理,以DD和MLVSS/MLSS分别作为响应值 X 、 Y ,并用A、B、C对自变量pH值、 W 和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ 值进行编码,分析其对污泥破解效果的影响,具体如表1和表2所示。

表1 Box-Behnken 实验设计

Tab.1 Box-Behnken design

水平	因素 A:pH 值	因素 B: $W/(\text{kJ} \cdot \text{L}^{-1})$	因素 C: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ 值
-1	1	375	1.5
0	2	450	3
1	3	525	4.5

表2 Box-Behnken 设计实验结果

Tab.2 Results of Box-Behnken design test

编号	因素水平			响应值/%	
	A	B	C	DD	MLVSS/MLSS
1	-1	-1	0	21.67	29.60
2	1	-1	0	24.55	33.78
3	-1	1	0	24.70	28.76
4	1	1	0	24.10	33.06
5	-1	0	-1	15.00	32.06
6	1	0	-1	18.93	33.75
7	-1	0	1	23.48	31.51
8	1	0	1	24.40	33.46
9	0	-1	-1	18.33	32.55
10	0	1	-1	16.21	33.36
11	0	-1	1	24.40	28.26
12	0	1	1	23.79	32.71
13	0	0	0	30.60	24.06
14	0	0	0	32.42	22.11
15	0	0	0	32.72	23.44
16	0	0	0	32.58	22.60
17	0	0	0	32.27	22.11

2.2 DD 方差分析

利用Design-Expert处理实验数据,得到DD的方差分析结果见表3。

表 3 DD 为响应值时的方差分析结果

Tab. 3 Results of regression analysis with DD as the response

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	522.96	9	58.11	55.41	<0.000 1
A	6.34	1	6.34	6.04	0.043 6
B	2.87×10^{-3}	1	2.87×10^{-3}	2.73×10^{-3}	0.959 8
C	95.05	1	95.05	90.65	<0.000 1
误差	7.34	7	1.05		
失拟项	4.36	3	1.45	1.95	0.264 0

注: $R^2 = 0.986 2$, 信噪比(S/N) = 21.341。

由表 3 可知, 污泥破解后 DD 回归模型项的 F 值为 55.41, $P < 0.000 1$, 表明该回归模型具有高度

的显著性。模型的失拟项为 0.264 0 > 0.05 (不显著), 说明实验误差很小。相关系数 R^2 为 0.986 2, S/N 为 21.341 (> 4), 表明该模型能够解释 98% 以上的响应值变化, 可信度和精密度极高, 适用于预测不同影响因素下的 DD。

各因素之间的交互作用强弱可以通过曲线坡度和等高线形状来表征, 曲线坡度越陡(等高线越近椭圆形), 说明影响因素之间的交互作用就越显著; 反之则说明各因素之间的交互作用不显著^[8]。在本研究中, 不同因素之间的交互作用对 DD 的影响如图 1 所示。

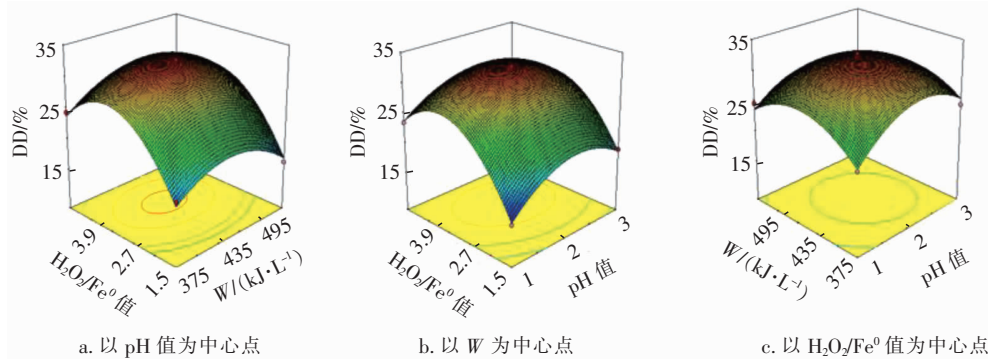


图 1 不同因素的交互作用对 DD 的影响

Fig. 1 Effect of interaction of different factors on DD

图 1(a) 是以 pH 值为中心点、 H_2O_2/Fe^0 值和 W 交互作用时对 DD 的影响。可以看出, H_2O_2/Fe^0 值对 DD 的影响要高于 W , 说明 H_2O_2/Fe^0 值为主要影响因素。当 W 一定时, H_2O_2/Fe^0 值在一定范围内增大能提高污泥破解率, 说明在酸性环境下微波作用会加快 $\cdot OH$ 的生成, 提高氧化能力。但是随着 H_2O_2/Fe^0 值进一步增大, DD 呈下降趋势, 说明体系中的 H^+ 被消耗。同时, 过量溶出的 Fe^{2+} 和 $\cdot OH$ 反应, 导致氧化能力降低, 从而不利于污泥破解。

图 1(b) 是以 W 为中心点、 H_2O_2/Fe^0 值与 pH 值交互作用时对 DD 的影响。根据三维曲面坡度可知, H_2O_2/Fe^0 值轴的下降程度大于 pH 值轴, 即 H_2O_2/Fe^0 值的影响更为显著。当 H_2O_2/Fe^0 值一定时, DD 在 pH 值为 1~2 范围内变化明显, 说明与 pH 值为 3 时相比, pH 值为 2 时会提供更多的 H^+ , 促进 H_2O_2 分解和 Fe^{2+} 生成, 提高对污泥的氧化能力, 促使更多的有机物溶出, 污泥破解率增加。而当 pH 值继续降至 1 时, 体系中的 H^+ 浓度过高, 导致 Fe^{3+} 不能顺利地转化为 Fe^{2+} , 使污泥中 Fe^{2+} 催化

H_2O_2 生成 $\cdot OH$ 的效果减弱, 污泥氧化破解程度也随之降低。Harada 等人^[9]研究发现, 低 pH 值环境有利于溶解 Fe^0 的表面钝化物, 但升高 pH 值会降低 $\cdot OH$ 的产量, 从而降低污泥破解效率。

图 1(c) 是以 H_2O_2/Fe^0 值为中心点、pH 值与 W 交互作用时对 DD 的影响。由三维曲面图可知, pH 值和 W 对 DD 的交互影响相差不大。当 W 从 375 kJ/L 升至 450 kJ/L 时, 微波的热效应和非热效应击破细胞壁, 促进污泥溶胞释放有机物, DD 提高; 继续升高 W , 污泥的破解程度缓慢降低, 这是因为微波功率高, 温度升高快, H_2O_2 分解迅速, H_2O_2 浓度降低, 从而对污泥体系的氧化能力下降。

结合表 3 及图 1 可知, 各因素对 DD 的影响程度为: H_2O_2/Fe^0 值 $>$ pH 值 $>$ W 。

2.3 MLVSS/MLSS 的方差分析

MLVSS/MLSS 为响应值时的方差分析结果见表 4。MLVSS/MLSS 模型项的 F 值为 18.01, P 值为 0.000 5 (< 0.01), 表明该模型极显著; 其失拟项 0.053 0 > 0.05 (不显著), 说明无失拟因素。该回归方程的 R^2 为 0.958 6, 表明该模型能够解释 95% 以

上的响应值变化,说明拟合度和准确度良好,可准确预测几种影响因素下的MLVSS/MLSS。

表4 MLVSS/MLSS为响应值时的方差分析结果

Tab.4 Results of regression analysis with MLVSS/MLSS as the response

来源	平方和	自由度	均方	F值	P值
模型	304.20	9	33.80	18.01	0.000 5
A	18.36	1	18.36	9.78	0.016 7
B	1.72	1	1.72	0.92	0.370 5
C	4.16	1	4.16	2.22	0.180 2
误差	13.14	7	1.88		
失拟项	10.86	3	3.62	6.36	0.053 0

注: $R^2=0.958\ 6$,信噪比(S/N)=11.185。

不同因素交互作用对MLVSS/MLSS的影响如

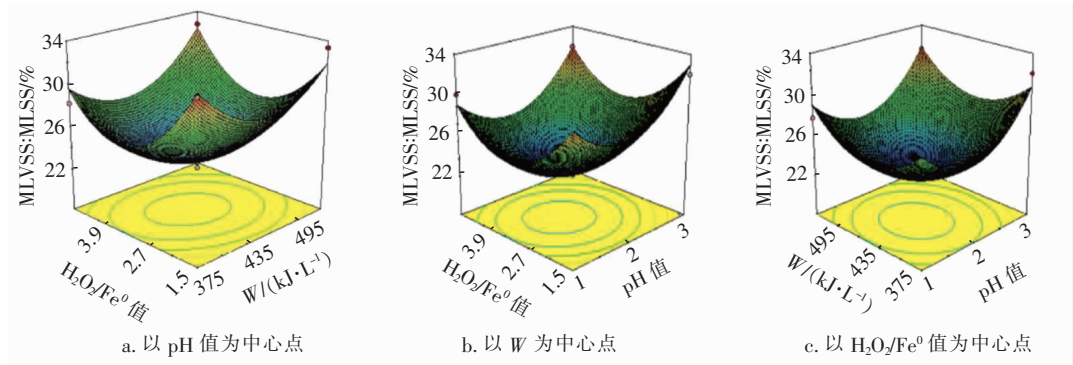


图2 不同因素的交互作用对MLVSS/MLSS的影响

Fig.2 Effect of interaction of different factors on MLVSS/MLSS

图2(b)是以W为中心点、H₂O₂/Fe⁰值与pH值交互作用时对MLVSS/MLSS的影响。可以看出,响应面的等高线为近圆形,说明pH值与H₂O₂/Fe⁰值的交互作用不显著。当H₂O₂/Fe⁰值一定时,pH值在一定范围内时,H⁺可促进反应快速进行,增大Fe²⁺的浓度,促进微生物细胞的氧化破解,导致微生物活性降低,具体表现为MLVSS/MLSS的降低。但继续升高或降低pH值,都会抑制H₂O₂的分解,从而导致对污泥的氧化破解效果降低。

图2(c)是以H₂O₂/Fe⁰值为中心点、pH值与W交互作用时对MLVSS/MLSS的影响。可以看出,等高线为椭圆形,表明W和pH值的交互作用明显,且pH值的影响更显著。当pH为定值时,MLVSS/MLSS随着W的增大而逐渐降低,这主要是因为微波的热效应打破了微生物的细胞壁和细胞膜,使胞内有机质溶出,非热效应降低了微生物活性。但超过最佳W时,反应体系中的分子会产生更加剧烈的

图2所示。图2(a)是以pH值为中心点、H₂O₂/Fe⁰值和W交互作用时对MLVSS/MLSS的影响。根据三维曲面坡度,H₂O₂/Fe⁰值的影响程度比W显著。当W一定时,H₂O₂/Fe⁰值在1.5~3范围内增加时,MLVSS/MLSS先明显降低后逐渐上升,说明在开始阶段,随着H₂O₂/Fe⁰值的增加,Fe²⁺加速诱发H₂O₂生成·OH,提高了对污泥体系的氧化破解速率,加速了微生物细胞内有机质的释放,使得MLVSS/MLSS迅速降低,污泥快速破解。张彦平等^[10]研究高铁酸盐氧化剩余污泥溶胞减量时发现,MLVSS和VSS/SS值在5 min后快速降低,EPS被氧化破解。但是,H₂O₂/Fe⁰值继续增加会捕集·OH,导致污泥氧化破解效率下降。

运动,导致自由基发生终止反应,降低污泥破解效果;且温度过高会使污泥产生大量难降解有机物,不利于污泥厌氧消化。王子文等^[11]在敏化剂耦合微波强化污泥破解研究中也观察到类似现象。

综上所述,各因素对MLVSS/MLSS的影响程度为:pH值>H₂O₂/Fe⁰值>W。

RSM优化分析表明,pH值为2、W为450 kJ/L、H₂O₂/Fe⁰为3时,DD达到最大(32.42±0.30)%,MLVSS/MLSS降到最低(23.12±0.47)%。在最佳反应条件下进行验证,进行三组平行实验,得到DD为(32.61±0.24)%,MLVSS/MLSS为(23.03±0.36)%,预测精度均高于95%,表明该方法能够有效预测MW—Fe⁰/H₂O₂体系对污泥的破解程度。

2.4 不同方法处理后DD和MLVSS/MLSS的变化

以原污泥为对照组,在最佳实验条件下比较MW、Fe⁰/H₂O₂、MW—Fe⁰/H₂O₂三种处理方法对污泥的破解效果。MW处理实验条件:W为450 kJ/L;Fe⁰/H₂O₂处理实验条件:温度为70℃(水浴)、pH

值为2、处理时间为60 min、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ 值为3; MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理实验条件: pH 值为2、 W 为450 kJ/L、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ 值为3。实验结果见图3。

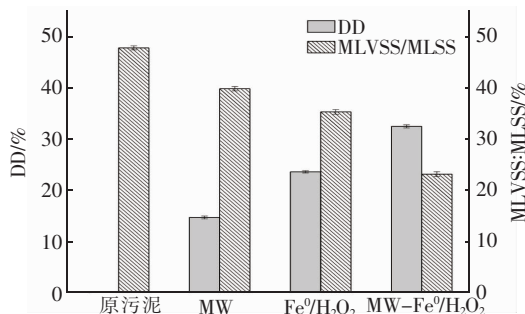


图3 不同条件下的DD和MLVSS/MLSS

Fig. 3 DD and MLVSS/MLSS under different conditions

由图3可知,经MW、 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 和MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理后,DD分别可以达到 $(14.68 \pm 0.28)\%$ 、 $(23.57 \pm 0.22)\%$ 和 $(32.42 \pm 0.30)\%$, MLVSS/MLSS则分别由原污泥的 $(47.71 \pm 0.39)\%$ 降至 $(39.76 \pm 0.42)\%$ 、 $(35.24 \pm 0.46)\%$ 和 $(23.12 \pm 0.47)\%$ 。DD和MLVSS/MLSS在单独MW处理条件下的变化幅度最小,其次为 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理方法。这是由于在酸性条件下, $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中高活性的 $\cdot\text{OH}$ 可加快胞内有机物的释放,降低微生物细胞的活性,从而改善污泥破解效果;而MW的热效应虽然使污泥温度升高,但由于没有氧化能力,对污泥的破解程度有限。MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 耦合工艺对污泥的破解效果最佳,SCOD 达到 $(5\,867 \pm 53) \text{ mg/L}$ 。这是由于 Fe^0 会吸收MW的热量并形成局部高温热点,加快了 Fe^0 向 Fe^{2+} 转化的速率,而且MW提高了 H_2O_2 分解生成 $\cdot\text{OH}$ 的速度,增强了对污泥的氧化能力,从而使得污泥破解效果显著。

2.5 不同方法处理后污泥粒径的变化

污泥粒径是反映污泥破解程度的一个重要指标。以原污泥为对照组,分析了MW、 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 和MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 三种处理方法下污泥粒径的变化,频度分布及区间分布见图4。由图4(a)可知,原污泥粒径在 $31.7 \mu\text{m}$ 处出现峰值,频度为5.1%。经MW和 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理后,污泥粒径峰值左移,频度分别为5.3%和5.7%,而经MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理后,污泥粒径峰值左移更多,出现在 $25.18 \mu\text{m}$ 处,频度为5.6%。峰值不断左移,说明污泥粒径不断减小。耦合工艺对污泥的破解效果最佳,这与上述

结果一致。由图4(b)可知,处理后污泥粒径绝大多数在 $500 \mu\text{m}$ 以下,且污泥粒径的变化主要体现在 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 和 $100 \sim 500 \mu\text{m}$ 两个区间内。在 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 区间内,原污泥粒径频度为56.7%,经MW、 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 和MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 三种方法处理后,污泥粒径频度分别上升到59.6%、65.0%和65.6%;而在 $100 \sim 500 \mu\text{m}$ 区间内,污泥粒径频度从13.8%分别降到11.5%、6.4%和6.0%。污泥粒径百分比在小粒径范围内增加、在大粒径范围内减小,进一步说明污泥被氧化破解。根据粒径频度变化可知,粒径减小幅度为MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{MW}$,说明耦合工艺具有最佳的污泥破解效果。

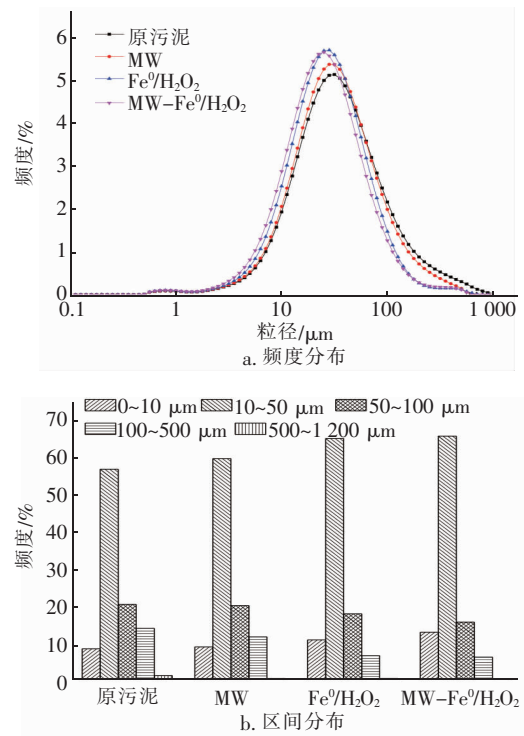


图4 污泥粒径频度分布和区间分布

Fig. 4 Frequency distribution and interval distribution of sludge particle size

三种处理方法均可不同程度地降低污泥颗粒的表面加权平均粒径($D[3,2]$)和体积加权平均粒径($D[4,3]$)。其中,耦合工艺处理的影响程度最大, $D[3,2]$ 从原污泥的 $17.89 \mu\text{m}$ 降低到 $13.90 \mu\text{m}$,降幅为22.3%; $D[4,3]$ 从原污泥的 $56.78 \mu\text{m}$ 降低到 $35.24 \mu\text{m}$,降幅为37.9%,表明污泥中的大颗粒被氧化破碎,污泥颗粒分布变得更均匀。经MW、 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 和MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理后,污泥的 d_{50} 分别降至 29.45 、 25.45 和 $22.86 \mu\text{m}$,与原污泥($31.34 \mu\text{m}$)

相比,分别降低了6.1%、18.8%和27.1%。对于一个污泥颗粒群体, d_{90} 的变化显然比 d_{50} 更加敏感^[12],经MW、 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 和MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理后, d_{90} 从原污泥的119.03 μm 分别降至98.64、73.47、66.83 μm ,降幅分别达到17.1%、38.3%和43.9%,可见 d_{90} 的变化更加显著。 d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90} 的变化趋势一致,经处理后都相应减少。由此可见,在耦合工艺处理条件下,对污泥的絮体结构氧化破解最显著,使得污泥粒径减小幅度最大。

2.6 不同方法处理后污泥微观结构的变化

不同方法处理后污泥样品的微观结构如图5所示。可以看出,原污泥的表面平整光滑且致密,絮体聚集在一起,粒径最大。经MW处理后,污泥絮体结构较原污泥松散,并出现了通道和微孔,说明微波效应破坏了污泥絮体表面,使胞内有机质溶出。经 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理后,污泥中的微生物细胞壁发生破解,部分为丝状结构。经MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理后,污泥表面呈现出多孔蓬松的状态,出现大量的丝状结构,污泥粒径进一步减小,形态变化更为显著。

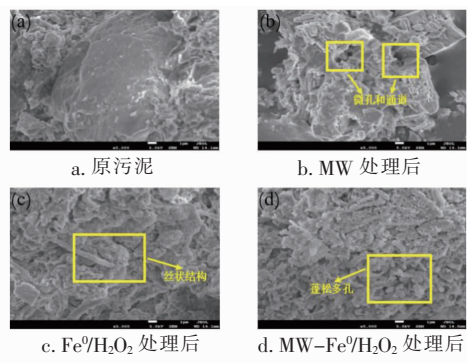


图5 不同方法处理后污泥的微观结构变化

Fig. 5 Microstructure changes of sludge treated by different methods

2.7 机理分析

通过上述实验结果,推测MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 破解污泥的机理如图6所示。在酸性条件下, Fe^0 与 H^+ 反应生成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 催化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$,同时 $\cdot\text{OH}$ 也可将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,且 Fe^0 能与 Fe^{3+} 反应生成 Fe^{2+} ,加快了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环速率,避免了铁泥产生。此外,污泥中的水分子是良好的微波吸收介质,微波热效应增强了 Fe^0 的反应活性,提高了 Fe^{2+} 的生成速率并快速诱发催化合成大量 $\cdot\text{OH}$ 。 $\cdot\text{OH}$ 是最活泼的氧化剂之一,能快速破坏污泥絮体结构,提高细胞膜渗透性,使胞内物质得到释放,

提高DD;微波的非热效应导致细胞壁受到损伤,微生物活性降低,MLVSS/MLSS下降。经MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 耦合工艺处理后,污泥粒径显著减小,污泥表面蓬松多孔,比表面积明显增大,污泥氧化破解更加完全。

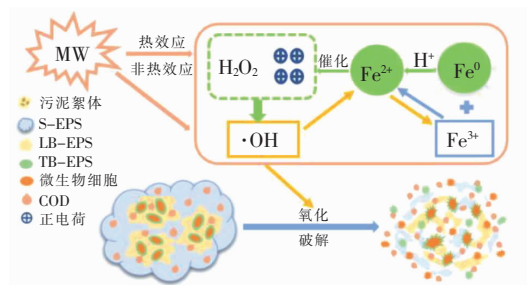


图6 MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 破解污泥的机理

Fig. 6 Disintegration mechanism of sludge by MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$

2.8 经济效益分析

与文献[13]的微电解—Fenton工艺相比,其DD(4.33%)远低于本研究的(32.42 ± 0.30)%,且处理时间(40 min)远高于本研究的3 min,这表明与微电解相比,MW更能激发类芬顿反应的活性位点,加速 $\cdot\text{OH}$ 的释放,从而提高污泥破解效果,使得经济成本大幅降低。

3 结论

① 基于RSM优化分析,建立了pH值、W和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ 值三种因素交互作用下DD和MLVSS/MLSS的预测模型,三种因素对DD的影响程度为 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ 值>pH值>W,对MLVSS/MLSS的影响程度为pH值> $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ 值>W。

② 当pH值为2、W为450 kJ/L、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ 值为3时,DD达到最大[(32.42 ± 0.30)%],MLVSS/MLSS降到最低[(23.12 ± 0.47)%],与预测模型高度吻合。

③ 类比分析MW、 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 和MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 三种处理方法对污泥的破解效果,DD的大小为:MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ > $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ >MW,反应时间由MW的60 min大幅缩短至MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 的3 min。同时,经过MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理后,SCOD达到($5\,867 \pm 53$) mg/L,可为污泥的厌氧消化及污水处理提供大量碳源。

④ 通过污泥粒径和微观结构分析,经MW— $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理后,污泥颗粒的 d_{10} 、 d_{50} 和 d_{90} 显著降

低,且主要是100~500 μm 区间内的污泥颗粒被氧化破解。微观结构分析也表明,经 $\text{MW}-\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理后污泥絮体结构更为松散。

参考文献:

- [1] 郭波,田瑜,范晨,等. 绿色纳米铁/ H_2O_2 联用两性脱水剂调理污泥研究[J]. 中国给水排水,2020,36(13):62-67.
GUO Bo, TIAN Yu, FAN Chen, *et al.* Sludge conditioning by green iron nanoparticles/ H_2O_2 combined with amphoteric dewatering agent[J]. China Water & Wastewater,2020,36(13):62-67 (in Chinese).
- [2] 胡潇鹏,邓风,艾乐仙,等. 柠檬酸-微波联合对污泥破解的研究[J]. 现代化工,2019,39(5):173-176,178.
HU Xiaopeng, DENG Feng, AI Lexian, *et al.* Experimental study on disintegrating sludge by citric acid-microwave jointly [J]. Modern Chemical Industry,2019,39(5):173-176,178(in Chinese).
- [3] ZHEN G Y, WANG J H, LU X, *et al.* Effective gel-like floc matrix destruction and water seepage for enhancing waste activated sludge dewaterability under hybrid microwave-initiated $\text{Fe}(\text{II})$ -persulfate oxidation process[J]. Chemosphere,2019,221(1):141-153.
- [4] SAHINKAYA S, KALIPCI E, ARAS S, *et al.* Disintegration of waste activated sludge by different applications of Fenton process[J]. Process Safety and Environmental Protection,2015,93:274-281.
- [5] 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.
- [6] CHEN W M, ZHANG A P, GU Z P, *et al.* Enhanced degradation of refractory organics in concentrated landfill leachate by $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ coupled with microwave irradiation[J]. Chemical Engineering Journal,2018,354:680-691.
- [7] ERKAN H S, ENGIN G O. A comparative study of waste activated sludge disintegration by electrochemical pretreatment process combined with hydroxyl and sulfate radical based oxidants [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering,2020,8(4):103918.
- [8] GHAFARZADEH M, ABEDINI R, RAJABI R. Optimization of ultrasonic waves application in municipal wastewater sludge treatment using response surface method[J]. Journal of Cleaner Production,2017,150:361-370.
- [9] HARADA T, YATAGAI T, KAWASE Y. Hydroxyl radical generation linked with iron dissolution and dissolved oxygen consumption in zero-valent iron wastewater treatment process[J]. Chemical Engineering Journal,2016,303:611-620.
- [10] 张彦平,呼瑞琪,李一兵,等. 高铁酸盐氧化剩余污泥溶胞减量研究[J]. 中国给水排水,2020,36(15):59-64.
ZHANG Yanping, HU Ruiqi, LI Yibing, *et al.* Lysis and reduction of excess sludge by ferrate oxidation [J]. China Water & Wastewater,2020,36(15):59-64 (in Chinese).
- [11] 王子文,张正豪,王燕,等. 敏化剂特性及其耦合微波强化污泥破解研究[J]. 中国环境科学,2020,40(4):1586-1593.
WANG Ziwen, ZHANG Zhenghao, WANG Yan, *et al.* Sensitizer characteristics and its enhancement performance to sludge decomposition associated with microwave[J]. China Environmental Science,2020,40(4):1586-1593 (in Chinese).
- [12] MARZO L D, CREE P, BARBANO D M. Prediction of fat globule particle size in homogenized milk using Fourier transform mid-infrared spectra [J]. Journal of Dairy Science,2016,99(11):8549-8560.
- [13] 李仕文,温炜彬,宁寻安. 微电解-Fenton对印染污泥破解及脱水性能研究[J]. 环境科学与管理,2016,41(4):52-56.
LI Shiwen, WEN Weibin, NING Xun'an, *et al.* Effects of micro-electrolysis-Fenton on disintegration and dewaterability of textile dyeing sludge [J]. Environmental Science and Management,2016,41(4):52-56 (in Chinese).

作者简介:马姝雅(1995-),女,山西吕梁人,硕士研究生,主要研究方向为污泥处理、处置与资源化利用。

E-mail:1814548770@qq.com

收稿日期:2020-10-18

修回日期:2020-12-12

(编辑:刘贵春)