

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.13.011

绿色纳米铁/ H_2O_2 联用两性脱水剂调理污泥研究

郭波，田瑜，范晨，张磊

(太原理工大学 环境科学与工程学院，山西 太原 030024)

摘要：针对污水处理厂污泥脱水难度大的问题,采用绿色合成纳米铁(GS-Fe-NPs)/ H_2O_2 类芬顿试剂联合两性高分子污泥脱水剂调理污泥。考察了 H_2O_2 投加量、初始pH值、温度、反应时间和GS-Fe-NPs投加量对类芬顿氧化调理污泥的影响。结果表明,当污泥初始pH值为6.82(未经调节)、 H_2O_2 和GS-Fe-NPs的投加量分别为3.0和1.0 g/L、温度为20℃、反应时间为1 h时,离心后污泥含水率可降至70.3%;经调理后污泥上清液中的溶解性化学需氧量(SCOD)、多糖和蛋白质分别增加了8.8、13.2和13.9倍,表明胞外聚合物(EPS)得到了有效破解;相同操作条件下,3个处理系统中羟基自由基($\cdot OH$)的相对含量从大到小依次为:GS-Fe-NPs/ H_2O_2 >纳米零价铁(nZVI)/ H_2O_2 > Fe^{2+}/H_2O_2 ,可见GS-Fe-NPs/ H_2O_2 体系具有更强的氧化能力。向氧化调理后的污泥中投加脱水剂PADS,可以进一步有效改善污泥的脱水性能。

关键词：类芬顿；污泥；两性高分子聚合物；脱水剂；绿色合成；纳米铁

中图分类号：TU992 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-4602(2020)13-0062-06

Sludge Conditioning by Green Iron Nanoparticles/ H_2O_2 Combined with Amphoteric Dewatering Agent

GUO Bo, TIAN Yu, FAN Chen, ZHANG Lei

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Aiming at the difficult problem of sludge dewatering in wastewater treatment plants, Fenton-like reagent [green synthetic iron nanoparticles (GS-Fe-NPs)/ H_2O_2] combined with amphoteric polymer sludge dewatering agent was used to condition the sludge. The influences of H_2O_2 dosage, initial pH value, temperature, reaction time and GS-Fe-NPs dosage on conditioning of sludge by the Fenton-like oxidization were investigated. When sludge initial pH was 6.82 (not adjusted), dosages of GS-Fe-NPs and H_2O_2 were 1.0 g/L and 3.0 g/L, temperature was 20℃ and reaction time was 1 hour, the sludge water content could be reduced to 70.3% after centrifugation. At the same time, the soluble COD (SCOD), polysaccharide and protein in the sludge supernatant increased by 8.8, 13.2 and 13.9 times respectively after conditioning, indicating that extracellular polymeric substance (EPS) of the sludge was effectively destroyed. Under the same operational conditions, the relative contents of hydroxyl radical ($\cdot OH$) in the three treatment systems were measured, and the relative content from large to small was GS-Fe-NPs/ H_2O_2 >nZVI/ H_2O_2 > Fe^{2+}/H_2O_2 , suggesting that the system of GS-Fe-NPs/ H_2O_2 had the

基金项目：山西省重点研发计划项目(201803D31040)；山西省应用基础研究计划项目(201901D111070)；国家自然科学基金资助项目(U1610105)

strongest oxidation capacity. It could further improve the dewatering performance of sludge effectively by adding dewatering agent PADS to the conditioned sludge.

Key words: Fenton-like; sludge; amphoteric polymer; dewatering agent; green synthesis; iron nanoparticle

众所周知,城市污水处理厂污泥含水率极高(可达95%~99.5%)。污泥富含有机物,其中胞外聚合物(EPS)占到有机物总量的50%~90%。呈网状结构聚合的EPS有着极强的亲水性,普遍存在于絮状污泥的内部和表面,因而破解EPS可以显著改善污泥的脱水性能。

芬顿(Fenton)法常用于处理污水和废水中的难降解有机物,近年来这项技术也被用于改善污泥的脱水性能^[1-3]。传统芬顿法是在酸性(一般pH值为2~5)条件下,以 Fe^{2+} 为催化剂,促使 H_2O_2 生成具有强氧化性的羟基自由基($\cdot OH$)来氧化分解有机物。用于污泥调理,需要预先对污泥进行酸化调节,在药剂费用增加的同时也带来了二次处理的不便。然而,在绿色合成纳米铁(GS-Fe-NPs)替代 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 氧化的类芬顿反应研究中发现^[4],pH值对有机染料的降解效果影响较小,中性甚至碱性条件下有机染料的降解与酸性条件下的相近。用于污泥调理时,这种类芬顿试剂适用的pH值范围较宽,近中性条件处理污泥优于Fenton试剂^[5];向处理后的污泥中投加两性高分子絮凝剂如PADS,可以进一步增强污泥的脱水性能^[6]。

笔者利用GS-Fe-NPs/ H_2O_2 类芬顿试剂联合PADS调理污泥。GS-Fe-NPs利用葡萄皮渣提取液制得,制备方法简单、快速,并且成本低廉,生物质材料中的含氧基团起着分散剂和稳定剂的作用,阻止粒子间的过快聚集,延长其反应活性^[7-9]。同时考察了pH值、 H_2O_2 和GS-Fe-NPs投加量等因素的影响,比较了调理前后污泥中EPS的破解情况,并探讨了污泥脱水机理,旨在为该方法的推广应用提供理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验污泥取自山西晋中某污水处理厂,污泥冷藏保存于4℃环境中。使用前将污泥样品摇匀,置于室温下恢复污泥活性。污泥样品必须在48 h内使用。

试验所用的试剂,如 H_2O_2 (30%)、硫酸亚铁

($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)等均为分析纯。纳米零价铁(nZVI)和改良型BCA法测定蛋白质的试剂分别由上海阿拉丁生化科技股份有限公司和生工生物工程(上海)股份有限公司提供。

试验仪器包括FE20型pH计、K-SW型马福炉、HJ-6A型磁力加热搅拌器、H1650R型高速离心机、紫外-可见分光光度计。

1.2 试验方法

GS-Fe-NPs/ H_2O_2 调理污泥:取一定量污泥样品置于锥形瓶中,用 H_2SO_4 和NaOH溶液调节pH值,加入GS-Fe-NPs和 H_2O_2 ,反应一段时间后取100 mL污泥,测定污泥比阻(SRF)及泥饼含水率;另取100 mL调理后污泥离心,分别测定上清液中蛋白质、SCOD和多糖的浓度,并与调理前的污泥样品进行比较,评价调理前后EPS的破解情况。试验使用的GS-Fe-NPs由葡萄皮渣提取物与硫酸亚铁溶液混合制得,其制备方法参见文献[10]。

PADS调理污泥:向上述经GS-Fe-NPs/ H_2O_2 类芬顿试剂调理后的污泥中加入适量PADS,待反应结束后,测定SRF和泥饼含水率。PADS的制备参见文献[6]。

1.3 分析项目及方法

采用褪色光度法测定 $\cdot OH$ 含量,分别测定3个体系 $FeSO_4/H_2O_2$ 、nZVI/ H_2O_2 和GS-Fe-NPs/ H_2O_2 的相对吸光度值 ΔA , ΔA 数值越大, $\cdot OH$ 的生成量越多;污泥含水率和SRF的测定参见文献[6];采用重铬酸钾法测定溶解性化学需氧量(SCOD)^[11];采用改良型BCA法测定蛋白质;采用苯酚-硫酸法测定多糖^[12]。

2 结果与讨论

2.1 GS-Fe-NPs/ H_2O_2 调理污泥的影响因素分析

2.1.1 H_2O_2 投加量的影响

在污泥初始pH值为6.8、污泥含水率为98.6%、污泥比阻为 $3.23 \times 10^{13} m/kg$ 、GS-Fe-NPs投加量为0.4 g/L、温度为20℃、反应时间为1 h的条件下,考察 H_2O_2 投加量对污泥脱水性能的影响,结果如图1所示。可以看出,当 H_2O_2 投加量为0.5~

3.0 g/L时,污泥的脱水性能随 H_2O_2 投加量的增大而增强。当 H_2O_2 投加量为3.0 g/L时,污泥含水率和污泥比阻分别降至约71%和 $1.2 \times 10^{13} m/kg$ 。增加 H_2O_2 会使污泥溶液中的·OH增多,氧化能力增强,有利于EPS的破解,因此污泥脱水性能得到提高。但是继续增加 H_2O_2 投加量,将促使GS-Fe-NPs迅速氧化为 Fe^{3+} ,从而抑制·OH的产生,反而导致氧化性下降^[13]。

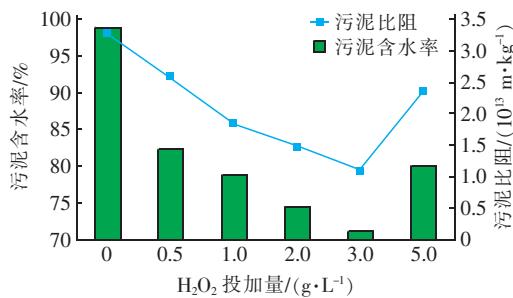


图1 H_2O_2 投加量对污泥脱水性能的影响

Fig. 1 Effect of H_2O_2 dosage on sludge dewaterability

2.1.2 初始pH值的影响

在污泥含水率为98.8%、污泥比阻为 $3.16 \times 10^{13} m/kg$ 、 H_2O_2 和GS-Fe-NPs的投加量分别为3.0和0.4 g/L、温度为20℃、反应时间为1 h的条件下,考察pH值对污泥脱水性能的影响,结果如图2所示。可以看出,当pH值为3~7时,污泥脱水性能保持良好;当pH值为7~11时,随着pH值的增大,污泥的脱水性能逐渐变差。当pH值较低时, H^+ 有利于 H_2O_2 分解产生·OH,有利于污泥脱水。在传统芬顿反应中,进行污泥调理时pH值需控制在2~5范围内,因此应预先酸化调节pH值,而GS-Fe-NPs/ H_2O_2 类芬顿试剂在pH值为3~9时都能保持良好的反应活性,用于调理污泥时可以省去调节pH值的操作,因此具有实际应用价值。

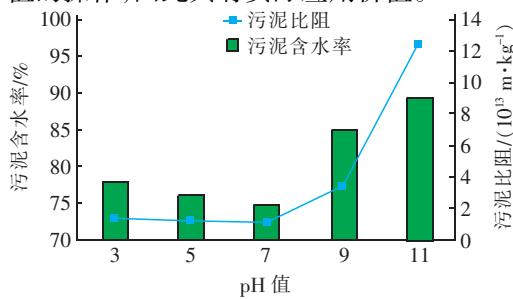


图2 pH值对污泥脱水性能的影响

Fig. 2 Effect of pH on sludge dewaterability

2.1.3 反应温度的影响

在污泥初始pH值为6.8、污泥的含水率为98.8%、污泥比阻为 $3.20 \times 10^{13} m/kg$ 、 H_2O_2 和GS-Fe-NPs的投加量分别为3.0和0.4 g/L、反应时间为1 h的条件下,考察反应温度对污泥脱水性能的影响,结果如图3所示。可以看出,当温度为10~40℃时,随温度的升高污泥的脱水性能增强,而当温度升高至50℃后脱水性能反而下降,这可能与温度过高导致 H_2O_2 分解无效有关^[14]。因此,实际应用中夏天的处理效果优于冬天,本试验中选取20℃作为操作温度。

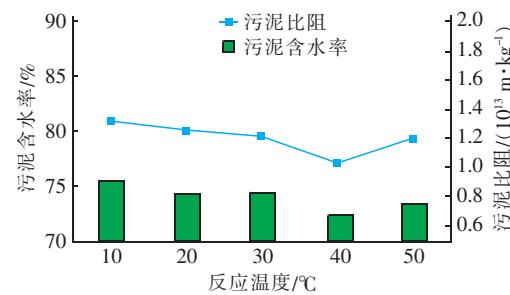


图3 温度对污泥脱水性能的影响

Fig. 3 Effect of temperature on sludge dewaterability

2.1.4 反应时间的影响

在污泥初始pH值=6.8、污泥含水率为98.4%、污泥比阻为 $3.03 \times 10^{13} m/kg$ 、 H_2O_2 和GS-Fe-NPs的投加量分别为3.0和0.4 g/L、温度为20℃的条件下,考察反应时间对污泥脱水性能的影响,结果如图4所示。可以看出,反应时间越长,污泥的脱水性能越好;但当反应时间为120 min时,污泥的脱水效果与反应60 min时相近。因此,本试验中选取的反应时间为60 min。

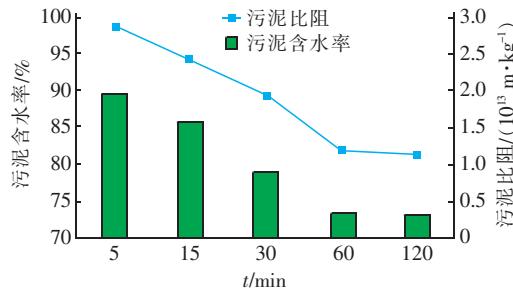


图4 反应时间对污泥脱水性能的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on sludge dewaterability

2.1.5 GS-Fe-NPs投加量的影响

在污泥初始pH值为6.8、污泥的含水率为98.4%、污泥比阻为 $2.91 \times 10^{13} m/kg$ 、 H_2O_2 投加量

为3.0 g/L、反应温度为20 ℃、反应时间为1 h的条件下,考察GS-Fe-NPs投加量对污泥脱水性能的影响,结果如图5所示。可以看出,当GS-Fe-NPs投加量为0.2~1.0 g/L时,GS-Fe-NPs投加量的增加有利于污泥脱水性能的增强;但进一步增大GS-Fe-NPs投加量时,污泥脱水性能反而略有下降,因此确定GS-Fe-NPs的投加量为1.0 g/L。

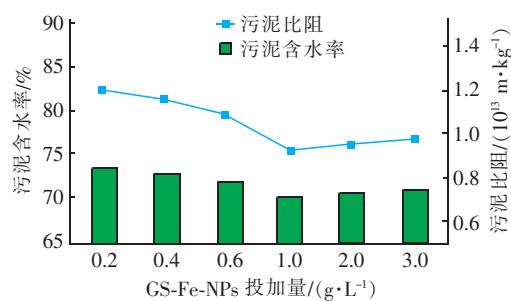


图5 GS-Fe-NPs投加量对污泥脱水性能的影响

Fig. 5 Effect of GS-Fe-NPs dosage on sludge dewaterability

2.2 GS-Fe-NPs/ H_2O_2 调理污泥的机理

2.2.1 羟基自由基的相对含量

芬顿与类芬顿氧化反应的实质是由于·OH的极强氧化能力,体系中·OH越多,氧化能力越强。本试验在污泥初始pH值为6.8、污泥含水率为98.6%、污泥比阻为 3.13×10^{13} m/kg的条件下,分别测定了 Fe^{2+}/H_2O_2 、nZVI/ H_2O_2 和GS-Fe-NPs/ H_2O_2 中·OH的相对含量。中性条件下,3个体系中·OH的相对含量由大到小依次为:GS-Fe-NPs/ H_2O_2 >nZVI/ H_2O_2 > Fe^{2+}/H_2O_2 ,其中,GS-Fe-NPs催化的类芬顿反应的氧化能力最强。

2.2.2 污泥调理前后的SEM分析

经GS-Fe-NPs/ H_2O_2 氧化调理前后污泥的微观结构变化如图6所示。

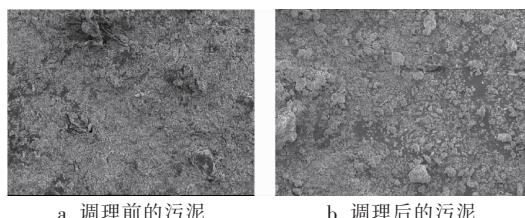


图6 污泥调理前后的SEM照片

Fig. 6 SEM images of sludge samples before and after conditioning

从图6可以看出,调理前污泥絮体结构较紧密,平整均匀;经过类芬顿试剂调理后,污泥形貌发生改

变,其表面不规整,絮体的结构松散,出现了较多的孔隙,这样有利于污泥中水分的释放。在GS-Fe-NPs/ H_2O_2 类芬顿试剂的氧化作用下,EPS结构的破裂分解导致絮体中产生了孔隙孔道,从而改善了污泥的脱水性能,促进了污泥水分的释放。这与Cai^[1]和Ning^[3]等人的研究结果相似。

2.2.3 污泥调理前后EPS的变化

EPS的成分主要是蛋白质、多糖和核酸等,广泛存在于污泥中的EPS非常不利于污泥的浓缩脱水^[15]。类芬顿氧化调理通过破解EPS,促使更多有机物溶入水相,使得水相中SCOD、蛋白质和多糖含量发生变化。图7为污泥调理前后EPS的变化。可以看出,经过GS-Fe-NPs/ H_2O_2 调理后,污泥上清液中的SCOD、蛋白质和多糖分别增加了8.8、13.9和13.2倍。可见,类芬顿氧化对于破解污泥中EPS具有显著作用。

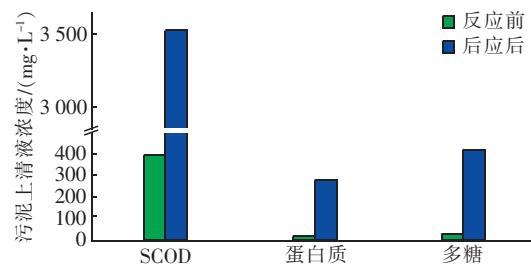


图7 污泥调理前后EPS的变化

Fig. 7 Change of EPS in sludge samples before and after conditioning

2.3 GS-Fe-NPs/ H_2O_2 联合PADS调理污泥分析

2.3.1 调理效果分析

在污泥样品的含水率为98.8%、污泥的比阻为 3.18×10^{13} m/kg条件下,分别采用GS-Fe-NPs/ H_2O_2 、PADS、GS-Fe-NPs/ H_2O_2 联合PADS三种方法调理污泥,比较3种方法调理后污泥的脱水性能,结果见图8。采用GS-Fe-NPs/ H_2O_2 调理污泥时,在污泥初始pH值为6.8、加入了3.0 g/L的 H_2O_2 和0.4 g/L的GS-Fe-NPs、反应温度为20 ℃的条件下,调理污泥1 h后与原泥进行比较,结果表明污泥含水率和污泥比阻分别降低了22.5%和39.0%。采用PADS调理污泥时,在pH值为6.8、PADS投加量为7 mg/g干泥、反应温度为20 ℃条件下,调理5 min后污泥含水率和污泥比阻相较于原泥分别降低了20.2%和21.7%。采用类芬顿试剂与PADS联合时,在上述经过GS-Fe-NPs/ H_2O_2 调理后的污泥中

加入7 mg/g干泥的PADS,相同温度下继续调理5 min,与原泥相比,污泥含水率和污泥比阻分别降低了25.7%和59.1%。可以看出,类芬顿试剂与PADS联用可以进一步改善污泥的脱水性能。采用类芬顿试剂处理后的污泥,其EPS破解后形成了许多微小污泥颗粒,借助PADS的吸附架桥作用发生凝聚,从而显著提高污泥脱水性能。

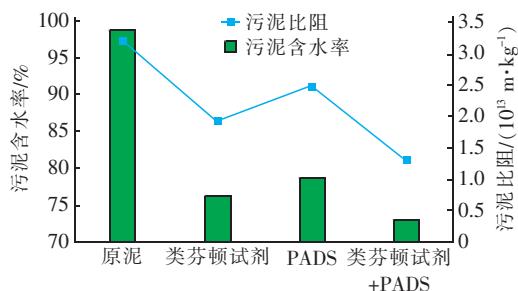


图8 不同工艺调理污泥后的脱水性能

Fig. 8 Sludge dewaterability after conditioning by different kinds of methods

2.3.2 调理污泥的脱水机理

类芬顿试剂联合PADS调理污泥的脱水机理如图9所示。可以看出,经过GS-Fe-NPs/H₂O₂的氧化调理后,污泥的絮体、基质发生分解, EPS结构破裂,污泥颗粒变小。EPS的破解过程主要包括:细胞外蛋白质、多糖和脂质的氧化分解;产生的较小分子的可溶性蛋白质和多糖等物质溶入水相中,同时形成的孔隙有利于表面吸附水等的脱除,即增强了污泥的脱水性能。再投加PADS后,可以将边界细小的污泥颗粒重新凝聚,从而形成适合压力过滤的污泥大颗粒和致密颗粒。

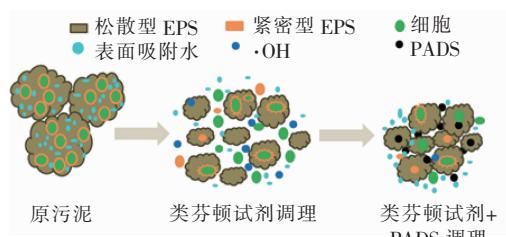


图9 类芬顿试剂联合PADS调理污泥的脱水机理

Fig. 9 Dewatering mechanism of sludge by GS-Fe-NPs/H₂O₂ combined with PADS

3 结论

① 采用GS-Fe-NPs/H₂O₂调理污泥时不需要预先酸化调节pH值,就可以显著增强污泥的脱水性能。当污泥初始pH值为6.8、污泥含水率为

98.4%、污泥比阻为2.91×10¹³ m/kg、H₂O₂和GS-Fe-NPs的投加量分别为3.0和1.0 g/L、反应温度为20℃、反应时间为1 h条件下,离心后污泥的含水率可降至70.3%;对比试验结果显示:与原泥相比,调理后的污泥上清液中SCOD、蛋白质和多糖分别增加了8.8、13.9和13.2倍,表明污泥中的EPS得到有效破解;相同操作条件下3个体系中·OH的相对含量从大到小依次为:GS-Fe-NPs/H₂O₂>nZVI/H₂O₂>Fe²⁺/H₂O₂,可见GS-Fe-NPs/H₂O₂具有更强的氧化能力。

② 采用类芬顿试剂联合PADS调理污泥时可以进一步提高污泥的脱水性能,这可能是由于类芬顿调理后的污泥絮体发生分解,使EPS结构破裂,可溶性的蛋白质和多糖等胞外物质、表面吸附水释放到水相中;絮体分解中产生的微小污泥颗粒在两性高分子脱水剂PADS的作用下,重新凝聚成适合压力过滤的污泥大颗粒和致密颗粒,从而提高了污泥脱水性能。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Liu H, Yang J K, Shi Y F, et al. Conditioning of sewage sludge by Fenton's reagent combined with skeleton builders [J]. Chemosphere, 2012, 88(2): 235–239.
- [3] Ning X A, Chen H, Wu J R, et al. Effects of ultrasound assisted Fenton treatment on textile dyeing sludge structure and dewaterability [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 242: 102–108.
- [4] 李美玲,李赛,田瑜,等. 绿色合成纳米铁联用过氧化氢降解水中酸性大红的研究[J]. 应用化工,2018,47(10):2103–2106.
Li Meiling, Li Sai, Tian Yu, et al. Research of the degradation of acid red from aqueous by green synthesis of nanoscale iron particles combine H₂O₂ [J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47 (10) : 2103 – 2106 (in Chinese).
- [5] 郭波,岳秀萍,田瑜,等. 基于生物纳米铁的类芬顿试剂联用两性高分子絮凝剂进行污泥脱水的方法[P]. 中国专利:201810149289.1,2018-02-13.
Guo Bo, Yue Xiuping, Tian Yu, et al. The Method of

- Sewage Sludge Dewatering by Fenton-like's Reagent Based on Biological Iron Nanoparticles Combined with Amphoteric Copolymer [P]. China: 201810149289.1, 2018-02-13 (in Chinese).
- [6] 田瑜,李赛,吕琳,等. 新型两性高分子污泥脱水剂 PADS 的合成及其表征[J]. 应用化工,2019,48(8):1837-1841.
Tian Yu, Li Sai, Lü Lin, et al. Synthesis and characterization of novel amphoteric polymer sludge dehydrator PADS [J]. Applied Chemical Industry, 2019,48(8):1837-1841 (in Chinese).
- [7] Wei Y F, Fang Z Q, Zheng L C, et al. Biosynthesized iron nanoparticles in aqueous extracts of *Eichhornia crassipes* and its mechanism in the hexavalent chromium removal[J]. Applied Surface Science,2017,399:322-329.
- [8] Weng X L, Guo M Y, Luo F, et al. One-step green synthesis of bimetallic Fe/Ni nanoparticles by eucalyptus leaf extract: Biomolecules identification, characterization and catalytic activity [J]. Chemical Engineering Journal,2017,308:904-911.
- [9] Yi Y Q, Wei Y F, Tsang P E, et al. Aging effects on the stabilisation and reactivity of iron-based nanoparticles green synthesised using aqueous extracts of *Eichhornia crassipes* [J]. Environmental Science Pollution Research,2019,26:28361-28371.
- [10] 李美玲,田瑜,李赛,等. 响应面法优化绿色合成纳米零价铁去除水中Cr(VI)的条件及其动力学研究[J]. 中国农村水利水电,2018(8):113-117,122.
Li Meiling, Tian Yu, Li Sai, et al. Optimization of removal of Cr (VI) from aqueous solution by green synthesis of zero-valent iron nanoparticles by response surface methodological analysis and its kinetic study [J]. China Rural Water and Hydropower, 2018 (8): 113-117,122 (in Chinese).
- [11] 毕惠珍. 水质化学需氧量(COD)的快速测定方法 [J]. 环保科技,2012,18(1):31-33.
Bi Huizhen. The fast method to determine the chemical oxygen demand (COD) for water quality [J]. Environmental Protection and Technology,2012,18(1):31-33 (in Chinese).
- Gaudy A F, Goel K C, Gaudy E T. Application of continuous oxidative assimilation and endogenous protein synthesis to the treatment of carbohydrate wastes deficient in nitrogen [J]. Biotechnology & Bioengineering,1969,11(1):53-65.
- 伍远辉,罗宿星,翟飞,等. 类芬顿试剂耦合超声对活性污泥脱水性能的影响[J]. 环境工程学报,2016,10(5):2655-2659.
Wu Yuanhui, Luo Suxing, Zhai Fei, et al. Effects of Fenton-like reagent with ultrasonic coupling on sludge dewaterability [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2016,10(5):2655-2659 (in Chinese).
- 潘胜,黄光团,谭学军,等. Fenton 试剂对剩余污泥脱水性能的改善[J]. 净水技术,2012,31(3):26-31,35.
Pan Sheng, Huang Guangtuan, Tan Xuejun, et al. Improvement of excess sludge dewatering performance with Fenton reagent [J]. Water Purification Technology, 2012,31(3):26-31,35 (in Chinese).
- Sheng G P, Yu H Q, Li X Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review [J]. Biotechnology Advances,2010,28(6):882-894.



作者简介:郭波(1968-),女,山西太原人,博士,副教授,主要研究方向为水处理与能源资源化。

E-mail:1226055501@qq.com

收稿日期:2020-03-03