

Fenton 氧化对污泥脱水性能和溶解性物质作用效果的研究*

黄中林¹ 宫常修² 蒋建国^{2,3} 杨世辉²

(1. 深圳市下坪固体废弃物填埋场, 深圳 518001 2. 清华大学环境学院, 北京 100084;

3. 固体废物处理与环境安全教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要:研究了 Fenton 氧化技术在改善污泥脱水性能方面的效果, 以污泥比阻和毛细吸水时间来表征污泥的脱水性能, 探讨了体系的 pH 和反应时间对污泥脱水性能的影响以及 Fenton 氧化对污泥溶解性物质(SCOD+多聚糖+蛋白质)含量的影响。研究表明, Fenton 氧化能够明显改善污泥的脱水性能。在体系的 pH=3 时, 反应 1 h 后, Fenton 氧化处理后污泥的 CST 从处理前的 130.9 s 减少到 19.7 s, 降幅 85%; 污泥 SRF 从处理前的 $3.58 \times 10^8 \text{ s}^2/\text{g}$ 降低到 $1.05 \times 10^7 \text{ s}^2/\text{g}$, 降幅 97%。同体系处理污泥 SCOD、上清液中多聚糖和蛋白质的含量分别增加了 3.7 倍、2.6 倍和 1.5 倍。

关键词:污泥; Fenton 氧化; 脱水性能; 溶解性物质

EFFECTS OF FENTON OXIDATION ON SLUDGE DEWATERING PERFORMANCE AND SOLUBLE SUBSTANCES

Huang Zhonglin¹ Gong Changxiu² Jiang Jianguo^{2,3} Yang Shihui²

(1. Xiaping Municipal Solid Waste Landfill, Shenzhen 518001, China; 2. School of Environment,

Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Key Laboratory for Solid Waste Management and Environment Safety, Ministry of Education, Beijing 100084, China)

Abstract: Dehydration performance of Fenton oxidation was studied, which was reflected by capillary suction time (CST) and sludge specific resistance (SRF). Effect of pH and reaction time on dehydration was evaluated; and the impact of Fenton oxidation on soluble substances in the sludge was also studied. Fenton oxidation significantly increased the dewatering performance of sludge. CST in the sludge was decreased by 85% from 130.9 s to 19.7 s and SRF by 97% from $3.58 \times 10^8 \text{ s}^2/\text{g}$ to $1.05 \times 10^7 \text{ s}^2/\text{g}$ after 1 h of Fenton treatment when the pH of the reaction system was 3. Concentration of SCOD, polysaccharide and protein in the supernatant was increased by 3.7, 2.6 and 1.5 times respectively.

Keywords: sewage sludge; Fenton oxidation; dehydration behavior; soluble substances

0 引言

剩余污泥是城市污水处理过程中最主要的固体废弃物, 传统活性污泥法过程不可避免会产生剩余污泥^[1], 体积庞大以及成分复杂制约着剩余污泥的减量化和资源化, 剩余污泥的脱水性能是决定污泥减量化的关键问题^[2]。剩余污泥产量巨大(2009 年中国城市污水处理厂产生的含水率 80% 的污泥达 2336 万吨)^[3], 含水率高且不易脱水, 有机物含量高容易腐化发臭。因此, 如何对污泥进行减量化、无害化、资源化处理和处置成为国内外学者普遍关注的问题^[4-6]。

Fenton 氧化是 H_2O_2 在 Fe^{2+} 催化下, 产生活泼的羟基自由基($\text{OH} \cdot$), 从而引发和传递链反应, 加快有机物和还原物质的氧化反应^[7]。Fenton 试剂的氧化处理可以破坏污泥结构, 使污泥中的水分和有机物释放出来, 同时 Fenton 试剂可以氧化降解水中潜在的有毒有机污染物和还原性的恶臭物质, 杀灭病原菌, 稳定化污泥^[8]。有研究比较了 Fe^{2+} 离子浓度(1000~6000 mg/L)和 H_2O_2 浓度(2000~6000 mg/L)对污泥比阻和毛细吸水时间的影响, 结果表明, 高浓度 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的 Fenton 试剂处理后污泥脱水性能更好, 当 Fe^{2+} 的浓度为 5000 mg/L、 H_2O_2 的浓度为 6000 mg/L 时, 污泥达到最小的比阻和毛细吸水时间, 此时污泥

* 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07313-001)。

比阻从 9.162×10^{10} m/kg 减小到 6.149×10^9 m/kg, 毛细吸水时间从 30.5 s 缩短到 15.7 s^[9]。

1 实验材料和方法

1.1 供试污泥

表 1 供试污泥的基本性质

样品编号	pH	含水率/%	$\rho(\text{COD})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	TS/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	VS/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	(VS/TS)/%
1	6.81	98.93	127.66	10380	7630	73.51
2	6.87	98.81	94.40	11290	8470	75.02
3	6.91	98.87	121.79	10880	7871	72.34
4	6.81	98.95	127.66	9670	7240	74.87
5	6.75	98.42	132.38	14099	9519	67.52
6	6.71	98.76	118.82	12187	8939	73.35
均值	6.81	98.79	120.45	11418	8278	72.50

从表 1 可以看出:实验用浓缩污泥 pH 值接近中性,含水率高达 98.79%,而 VS/TS 较高,说明实验污泥中的有机物含量相对较高。

1.2 试剂和仪器

硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、质量分数为 30% 过氧化氢(H_2O_2)、36.5% 浓盐酸,均为分析纯。FE20 型 pH 计(梅特勒-托利多公司);CST 测定仪(Triton Electronics Ltd)。

1.3 分析方法

pH 值对污泥体系脱水性能的影响:取实验污泥,分别在 pH 值为 6.8(原污泥)、5.0、4.0、3.0、2.0、1.0 时,加入 0.4 g/L 的 Fe^{2+} (以硫酸亚铁配制)和 1 g/L 的 H_2O_2 (质量分数 30%),锡箔纸封口后,常温磁力搅拌 1.5 h,测定毛细吸水时间(CST)和污泥比阻(SRF)。

反应时间对污泥脱水性能的影响:取实验污泥,用稀盐酸把污泥的 pH 调为 3,加入 0.4 g/L 的 Fe^{2+} 和 0.5 g/L 的 H_2O_2 ,用锡箔纸封口,常温磁力搅拌,于 0.0、0.25、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h 时停止,测定污泥毛细吸水时间(CST)和比阻(SRF)。污泥毛细吸水时间采用 CST 测定仪测定;污泥比阻(SRF)采用污泥比阻实验装置测定。

溶解性化学需氧量的测定:用稀盐酸将污泥的 pH 调节为 3,加入 0.4 g/L 的 Fe^{2+} 和 0.50 g/L 的 H_2O_2 ,用锡箔纸封口,常温下用磁力搅拌破解 0.0、0.25、0.5、0.75、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、5.0 h,定时测定上清液中的 COD 含量,即为溶解性化学需氧量(Soluble Chemical Oxygen Demand, SCOD)。多聚糖和蛋白质的测定:用稀盐酸将污泥的 pH 调节为 3,加入 0.4 g/L 的 Fe^{2+} 和 0.50 g/L 的 H_2O_2 ,用锡箔纸封口,常温磁力搅拌破解 0.0、0.25、0.5、0.75、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、5.0 h,定时测定上清

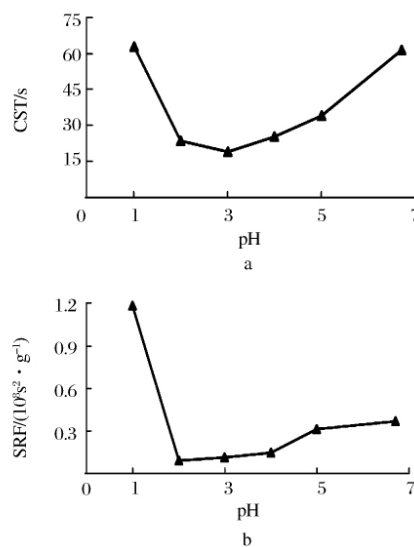
实验中所用的浓缩污泥取自北京市某污水处理厂,该厂采用卡罗塞尔氧化沟延时曝气活性污泥处理工艺。

液中的多聚糖和蛋白质的含量。多聚糖采用苯酚—硫酸法进行测定,以葡萄糖为测定标准物质^[10];蛋白质采用考马斯亮蓝法进行测定,以牛血清白蛋白为测定标准物质^[11]。

2 结果与讨论

2.1 pH 对污泥脱水性能的影响

pH 在 1~7 范围内, Fe^{2+} (以硫酸亚铁配制)和 H_2O_2 (质量分数 30%)的投加量分别为 0.4 g/L 和 1 g/L, Fenton 氧化和 US+Fenton 氧化处理 1.5 h 后,污泥的 CST 和 SRF 都是先随着 pH 的降低而降低,当 pH 值过低时污泥的 CST 和 SRF 反而快速上升, pH 值为 2~3 时, CST 和 SRF 最低,如图 1 所示。



a—污泥 CST 随 pH 变化情况;b—污泥 SRF 随 pH 变化情况

图 1 Fenton 处理中 pH 对污泥脱水性能的影响

这是由于 pH 对于 Fenton 反应中的中间产物有重要影响,当 pH 过高时, Fenton 反应中的催化剂 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子会与水中的 OH^- 形成络合物,游离态的铁离子浓度降低导致 Fenton 氧化的效率降低,而

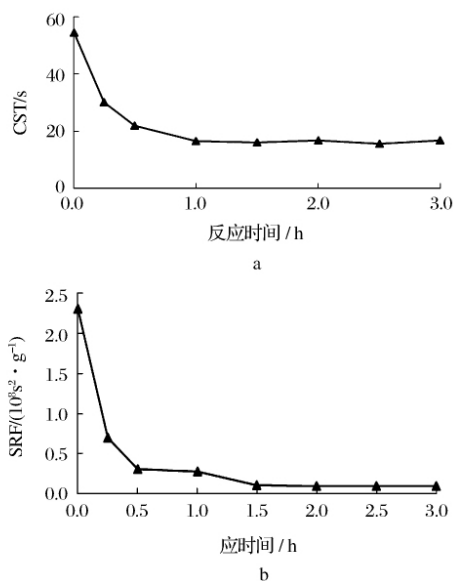
pH 过低时(H^+ 的浓度高),会导致反应的中间产物 $FeOOH^{2+}$ 的形成速率减慢,进而导致 Fe^{2+} 和 $OH\cdot$ 的产率降低,从而限制 Fenton 反应的进行^[12]。

pH 为 3 时,Fenton 氧化处理后污泥的 CST 从处理前的 130.9 s 减少到 18.9 s,降幅为 85.56%;污泥 SRF 从处理前的 $3.58 \times 10^8 s^2/g$ 降低到 $1.12 \times 10^7 s^2/g$,降幅为 96.86%。

2.2 反应时间对污泥脱水性能的影响

Fenton 氧化处理后污泥的 CST 和 SRF 随着反应时间增加而逐渐降低,最后逐渐趋于平缓(见图 2)。刚加入 Fe^{2+} 和 H_2O_2 时污泥 CST、SRF 就大幅减小(跟原污泥相比),这可能是因为反应刚开始时 Fenton 试剂产生大量的羟基自由基($OH\cdot$),反应很迅速,随着反应时间的增加,羟基自由基($OH\cdot$)快速消耗,Fenton 氧化对污泥的破解程度趋于缓慢,随着 Fenton 试剂逐渐消耗完,污泥结构不再被破解,有部分污泥颗粒可能在搅动过程中还发生了碰撞凝结,污泥 CST 和 SRF 都趋于稳定,代表其脱水性能稳定。

反应时间为 0.25 h 时,Fenton 氧化处理后污泥的 CST 从处理前的 130.9 s 减少到 30.1 s,降幅为 77.01%;污泥的 SRF 则从处理前的 $3.58 \times 10^8 s^2/g$ 降低到 $7.05 \times 10^7 s^2/g$,降幅为 80.30%。反应时间为 1 h 时,Fenton 氧化处理后污泥的 CST 从处理前的 130.9 s 减少到 19.7 s,降幅 84.95%;污泥的 SRF 从处理前的 $3.58 \times 10^8 s^2/g$ 降低到 $1.05 \times 10^7 s^2/g$,降幅 97.07%。



a—污泥 CST 变化情况;b—污泥 SRF 变化情况

图 2 Fenton 氧化处理中反应时间对污泥脱水性能的影响

2.3 Fenton 氧化后溶解性化学需氧量(SCOD)的变

化情况

Fenton 氧化处理后污泥 SCOD 有明显的增加,Fenton 氧化处理后污泥 SCOD 能从 120.45 mg/L 增加到 585.47mg/L,增加 3.86 倍(见图 3)。

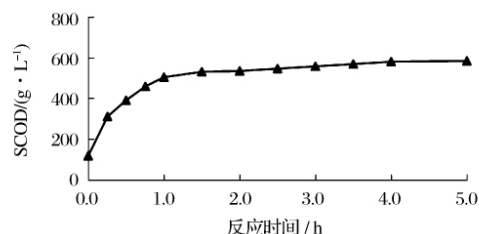


图 3 Fenton 氧化处理污泥 SCOD 变化情况

随着反应时间的延长,Fenton 氧化处理后污泥 SCOD 逐渐增加,但是当反应时间大于 1.5 h 后,SCOD 增幅逐渐降低,维持在 580 mg/L 左右。污泥 SCOD 随反应时间的变化规律说明反应初始时 Fenton 试剂快速破解污泥,使污泥中的有机质溶解,后来由于 Fenton 试剂的消耗,污泥破解速度逐渐降低,污泥 SCOD 逐渐趋向稳定。

2.4 Fenton 氧化后污泥上清液中多聚糖和蛋白质的含量变化

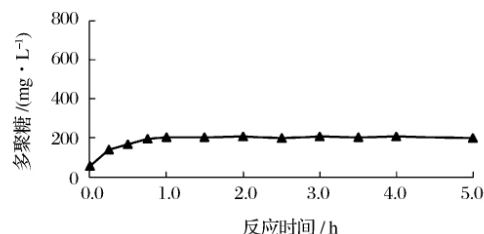


图 4 Fenton 氧化处理过程中多聚糖变化情况

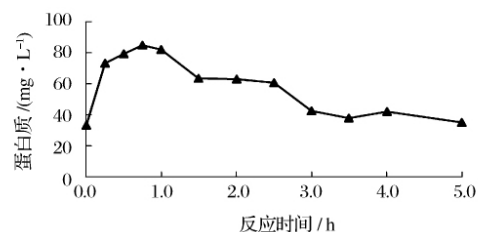


图 5 Fenton 氧化处理过程中蛋白质变化情况

污泥 Fenton 氧化处理,随着反应的进行,污泥上清液中多聚糖的浓度上升,最后逐渐趋于平缓(见图 4)。采用 Fenton 氧化处理时污泥上清液中多聚糖最高浓度为 209.74mg/L,相对于原污泥的 57.81 mg/L 增加了 2.63 倍。

随着反应的进行,污泥上清液中蛋白质浓度快速上升,然后又逐渐降低(见图 5)。Fenton 氧化处理时污泥上清液中蛋白质最高浓度为 84.87mg/L,相对于

原污泥的 33.33 mg/L 增加了 1.55 倍。反应时间超过 1 h 后污泥蛋白质含量开始降低,这可能是由于蛋白质比较容易变性,而 Fenton 氧化处理污泥的环境条件较为复杂,pH 较低(3~4),而且离子强度也较高,蛋白质发生了变性。

3 结论

在设定不同 pH 的污泥体系中,pH 为 3 时,经过 Fenton 氧化后,污泥 CST 和 SRF 的降低都最为明显。在体系 pH 为 3 时,反应为 1 h,Fenton 氧化处理后污泥的 CST 从处理前的 130.9 s 减少到 19.7 s,降幅 84.95%;污泥的 SRF 从处理前的 $3.58 \times 10^8 \text{ s}^2/\text{g}$ 降低到 $1.05 \times 10^7 \text{ s}^2/\text{g}$,降幅 97.07%。Fenton 氧化处理后污泥 SCOD、上清液中多聚体和蛋白质的含量都有明显的增加,处理 1 h 后,污泥 SCOD 能从 120.45 mg/L 增加到 566.1 mg/L,增加 3.7 倍;污泥上清液中多聚糖含量由原污泥的 57.81 mg/L 增加到 209.74 mg/L,增加了 2.63 倍;污泥上清液中蛋白质的含量由原污泥的 33.33 mg/L 增加到 83.33 mg/L,增加了 1.5 倍。

参考文献

- [1] Chockalingam L R, Georg S, Johannes M, et al. Influence of ultrasonic disintegration on sludge growth reduction and its estimation by respirometry[J]. Environ Sci Tech, 2004, 38:5779-5785.
- [2] Vaxelaire J, P Cézac. Moisture distribution in activated sludges: a review[J]. Water Research, 2004, 38(9):2215-2230.
- [3] Xu T, Ren B Y. China environment statistical yearbook[M]. Bei-

jing:China Statistics Press, 2010:24.

- [4] Chon D H, Rome M, Kim Y M. Investigation of the sludge reduction mechanism in the anaerobic side-stream reactor process using several control biological wastewater treatment processes[J]. Water Research, 2011,45(18):6021-6029.
- [5] Talat M, Allan E. A review of secondary sludge reduction technologies for the pulp and paper industry[J]. Water Research, 2006,40:2093-2112.
- [6] Hazrati H, Shayegan J. Upgrading activated sludge systems and reduction in excess sludge[J]. Bioresource Technology, 2011,102(22):10327-10333.
- [7] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique[J]. Journal of hazardous materials, 2003,98(1/3):33-50.
- [8] Ruzhong C, Joseph J P. Role of quinine inter mediates as electron shuttles in fenton and photoassisted fenton oxidations of aromatic compounds[J]. Environ Sci Tech,1997, 31(8):2399-2406.
- [9] Buyukkamaci N. Biological sludge conditioning by Fenton's reagent[J]. Process Biochemistry, 2004, 39(11):1503-1506.
- [10] Gaudy A F. Colorimetric determination of protein and carbohydrate[J]. Industrial Water Wastes, 1962, 7:17-22.
- [11] Lowry O H, Rosebrough N J, Farn A, et al. Protein measurement with the folin phenol reagent[J]. Journal of Biological Chemistry, 1951,193:265-275.
- [12] Lu M C, Lin C J, Liao C H, et al. Influence of pH on the dewatering of activated sludge by Fenton's reagent[J]. Water Science and Technology, 2001, 44(10):327-332.

作者通信处 官常修 100086 北京海淀区清华大学中意节能楼 806 办公室

E-mail zhaogong911@163.com

2012-05-03 收稿

(上接第 451 页)

强。具备应用于实际建设的潜质。

4)降雨径流污染的问题并不是一个工艺就可以解决的,需要区域整体规划,污染源头、中途控制,加上末端处理,群众教育等综合治理。本文提供的这种技术旨在为降雨径流污染综合治理提供一种可行的办法。

参考文献

- [1] 李养龙,金林.城市降雨径流水质污染分析[J].城市环境与城市生态,1996,9(1):55-58.
- [2] EPA. USA. Meeting the Environment Challenge [M]. USA:EPA, 1990:46.
- [3] Lee J H K, Bang W, Ketchum L H, et al. First flush analysis of urban storm runoff[J]. The Science of the Total Environment, 2002,293:163-175.
- [4] Greb S R, Bannerman R T. Influence of particle size on wet pond effectiveness[J]. Water Environ Res,1997,69:1134-1138.
- [5] Matthews S R. Extending retention time in a stormwater pond with petrofitted baffles[J]. Water Qual Res,1997,32:73.
- [6] 尹澄清.城市面源污染问题:中国城市化进程的新挑战——代“城市

面源污染研究”专栏序言[J].环境科学学报,2006,26(7):1053-1056.

- [7] 吴蓓.人工快速渗滤系统削减城市初雨径流污染应用性研究[D].南京:河海大学,2007.
- [8] 刘亮.城市雨水污染控制技术探讨[J].山西建筑,2010(8):204-206.
- [9] 黄莉.生态滤沟处理降雨径流中试的研究[D].重庆:重庆大学,2006.
- [10] 彭继峰,汤利华,马凯.人工湿地处理小流域地表径流污染工程设计[J].安徽建筑工业学院学报(自然科学版),2010,18(4):63-66.
- [11] 李立青,尹澄清,何庆慈,等.城市降水径流的污染来源与排放特征研究进展[J].水科学进展,2006,17(2):288-293.
- [12] 刘家宝.人工快速渗滤系统污染物去除机理及其处理效果研究[D].北京:中国地质大学,2006.

作者通信处 蔡信德 510655 广州市环境保护部华南环境科学研究所 电话 (020)85699473

E-mail xindecail@scies.com.cn

2011-09-04 收稿