

过氧乙酸和亚铁联用调质强化活性 污泥过滤脱水性能

王彩霞^{1,2} 张伟军^{2*} 王东升² 王庆飞²

(1. 河北师范大学化学与材料科学学院, 石家庄 050000;

2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要 尝试采用过氧乙酸和亚铁联用来改善活性污泥过滤脱水干化效率, 分析了调理过程中污泥比阻(SRF)和泥饼含水率、絮体粒径分布以及胞外聚合物(EPS)组成和分布的变化特征。深入研究了过氧乙酸(peracetic acid, PAA)和亚铁离子联合调理污泥对其脱水性能的作用机制。研究表明, 投加适量PAA后, 污泥pH降至2.5~4, 加入亚铁离子会与PAA解离后产生的H₂O₂形成Fenton氧化体系, 从而有效地氧化裂解污泥, 降解EPS中蛋白质和多糖, 促使其中结合水的释放。当亚铁与过氧化氢摩尔比和PAA投加量分别为2:1和0.1 g/gTSS时, 污泥脱水性能达到最佳。最后, 将污泥pH值调为中性后, 由于反应过程中原位形成的三价铁的混凝作用, 污泥脱水性能进一步改善。本研究说明过氧乙酸和亚铁组合调理可以有效提高污泥的过滤和干化效能。

关键词 污泥 过氧乙酸 亚铁 脱水性能 胞外聚合物

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)08-3975-10

Enhancement of activated sludge dewatering performance with combined peroxyacetic acid and ferrous iron

Wang Caixia^{1,2} Zhang Weijun² Wang Dongsheng² Wang Qingfei²

(1. School of Chemistry and Materials Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050000, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract We attempted to use peracetic acid (PAA) and Fe²⁺ to improve activated sludge filtration dewatering and drying efficiency. The specific resistance to filtration (SRF), cake moisture content and particle size distribution were determined for understanding the underlying mechanism of combined conditioning process. The results showed that sludge pH was reduced to 2.5~4 after addition of peracetic acid. A further addition of Fe²⁺ resulted in formation of formed Fenton oxidation system. Thus, sludge was effectively solubilized and protein and polysaccharide of EPS were significantly destroyed under combined conditioning process, consequently leading to release of bound water. Sludge dewaterability reached the maximum when the molar ratio of Fe²⁺ and H₂O₂ in PAA and PAA dosage were 2:1 and 0.1 g/g TSS. Finally, when the sludge system was readjusted to neutral, the further improvement of sludge dewatering performance was observed due coagulation process of in-situ production ferric ions. Our study revealed that combined use of PAA and ferrous iron was very effective in improving sludge filtration and drying performance of activated sludge.

Key words sludge; peracetic acid; ferrous iron; dewaterability; extracellular polymeric substances

污水处理过程中会产生大量剩余污泥, 这些污泥的含水率大都超过了90%。剩余污泥的处理处置费用已占到水处理总成本的50%~80%^[1,2], 而且处理技术同样面临很大的挑战。因此, 开发高效的污泥脱水技术对于实现污泥的减量化具有十分重要的意义, 也成为眼下我国环保工作者研究的重要课题之一。如果不考虑污泥本身的性质, 污泥的脱

水效率主要取决于脱水设备的选型和化学调理方式。

基金项目: 国家“水体污染控制与治理”科技重大专项 (2012ZX07408001)

收稿日期: 2015-02-06; 修订日期: 2015-03-09

作者简介: 王彩霞(1989—), 女, 硕士研究生, 主要从事污泥化学调质技术开发方面的研究工作。E-mail: 92495042@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: zhwj_1986@126.com

大量研究表明,污泥中微生物存在于胞外聚合物 EPS (extracellular polymeric substances, EPS) 中, EPS 含量决定着污泥的带电量、过滤后干固体的含量和絮体的稳定性等^[3]。EPS 占活性污泥总量的 60%~80%,它们在去除废水污染物、污泥生物絮凝和沉降脱水过程中起着重要作用^[4],进而影响污泥处理的工艺效率和运行费用。研究发现,污泥 EPS 可以分为紧密粘附的胞外聚合物 (tightly bound EPS, TB-EPS) 和松散附着的胞外聚合物 (loosely bound EPS, LB-EPS) 两部分^[5-6],TB-EPS 位于细胞体表面,与细胞壁结合牢固;LB-EPS 在 TB-EPS 外层,结构松散,密度较小,具有流变特性。近来的研究表明,虽然 TB-EPS 的各组分含量要大于 LB-EPS,但对污泥沉降、絮凝和脱水性能起着决定性作用是 LB-EPS^[5-7-8]。最近研究表明^[9],污泥絮体可以划分为 5 个层次:上清液,SEPS, LB-EPS, TB-EPS 和 pellet 层,污泥脱水性能主要取决于溶解性 EPS 中蛋白质与多糖的含量与比例。因此,用溶解性 EPS 的化学性质来预测污泥的脱水性能^[10]。

传统的化学调理药剂如 PAC、FeCl₃ 和 PAM 等主要是通过电中和架桥作用促使污泥颗粒絮凝来改善污泥脱水性^[11-13],而高级调理过程主要是利用氧化、酸碱、热处理等破坏污泥絮体结构,促使 EPS 溶解,从而使结合水转化为自由水,降低脱水污泥的含水率^[14]。已经研究的高级调理技术主要有光 Fenton/Fenton 氧化技术^[15-18]、酸碱处理^[19]、热处理等^[14]。过氧乙酸(PAA)是一种弱酸型强氧化剂,是一种有机过氧化物,广泛应用于有机化学的各类特殊氧化反应中,但在其他工业领域的研究和应用极少。在国外,自 20 世纪 80 年代以来,PAA 用于工业水处理和废水治理的应用研究越来越引起人们的关注^[20]。苏凤宜等研究了 PAA 氧化对剩余污泥的减容效率,研究发现 PAA 的污泥溶解率为 10% 左右,超声分散可以进一步强化 PAA 对污泥的溶解作用,同时处理后的污泥混合液具有较好的生化性^[21]。之后,孙德栋等研究表明,微波和 PAA 氧化和剩余污泥溶解方面表现出明显的协同效应,处理后污泥上清液的蛋白质和多糖含量明显上升^[22]。目前,商用 PAA 普遍是含 H₂O₂ 和 CH₃OOH 的水溶液,当其加到污泥中反应后体系 pH 值降为 2.5~4,向其中加入亚铁离子会形成 Fenton 体系。Neyens 的研究发现,Fenton 氧化具有良好的溶胞效果,能够有效降解胞外聚合物,促使结合水释放^[14],同时水解的铁

盐絮凝作用也可以改善污泥脱水性^[16,17],由于三价铁的混凝效率较高,通过投加低成本的硫酸亚铁与过氧化氢形成 Fenton 体系,不但可以强化污泥 EPS 的裂解效率,同时能够原位产生三价铁离子。污泥经过三价铁离子的重絮凝过程实现絮体重建,从而污泥的过滤脱水性能也随着提高。与传统 Fenton 调理污泥相比较同时加入 PAA 和亚铁的污泥体系兼有 PAA 本身的氧化作用以及较高的酸性和 Fenton 氧化,且会省去调 pH 值所用酸和碱的费用,具有较高的研究价值。此外,PAA 可以看做 H₂O₂ 的一个氢原子被乙酰基取代的产物,根据电子效应,它可以让过氧键的原子上电子云密度降低,更易解离,所以 PAA 较过氧化氢氧化性和酸性更强一些。

在以往的研究中 PAA 氧化侧重于对污泥溶解减量方面,对 PAA 处理活性污泥的理化性质尚未有较深的认识,所以本实验的研究目的在于:第一,认识 PAA 和 Fe²⁺ 联用调质过程对污泥絮体形态、粒径分布和脱水性的影响;第二,采用常规化学分析方法并结合三维荧光光谱和高效液相体积排阻等方法,分析 PAA 和 Fe²⁺ 协同处理污泥后其 EPS 的溶解和降解情况,从而深入认识调理反应机制。

1 材料与方法

1.1 消化污泥来源与特性

实验用污泥取自北京市北小河污水处理厂的剩余污泥,该水厂处理规模为 10 万 m³/d,污水处理设施主要采用 MBR 和 RO 工艺使出水达到回用要求。其基本性质如下:剩余污泥含水率为 97.23%,pH 为 7.5,VSS/TSS 为 0.75,毛细吸水时间(CST)为 194.2 s,絮体粒径为 44.24 μm,Zeta 电位为 -16.2 mV,溶解性有机碳含量(DOC)为 4.02 mg/g TSS。

1.2 化学试剂

实验用到的化学试剂均为分析纯,过氧乙酸(PAA)含量为 21%,Ca(OH)₂ 和 HCl 浓度分别配制为 0.5 mol/L 和 1 mol/L。

1.3 实验方法

1.3.1 过氧化氢 H₂O₂ 亚铁离子不同摩尔比例实验

室温条件下,向污泥中投加一定量的过氧乙酸,用草酸钛钾分光光度法测定不同反应时间段污泥体系中剩余过氧化氢的浓度,经测定反应 10 min 时过氧化氢浓度达到最大。在此基础上加入不同剂量的亚铁离子,使 [Fe²⁺]/[H₂O₂] (mol/mol) 位于 0.1~

2 之间,反应 1 h 后将污泥调为中性,提取 EPS 进行测定。

1.3.2 不同投加量过氧乙酸(PAA)实验

室温条件下,投加不同剂量的过氧乙酸分别为(0.05~0.35 g/g TSS)于污泥中,在摇床中转速为 180 r/min 时反应 10 min 后加入 3 g/L 亚铁离子,反应 1 h 后将污泥调为中性,提取中性条件下的 EPS 进行测定。

1.4 分析方法

1.4.1 污泥脱水性的测定

污泥比阻(SRF)表示单位重量的污泥在一定压力下过滤时在单位过滤面积上的阻力。过滤开始时,滤液仅需克服过滤介质的阻力,当滤饼逐渐形成后,还必须克服滤饼本身的阻力。污泥比阻的公式可以表达为:

$$r = \frac{2PA^2b}{\mu\omega} \quad (1)$$

式中: P 为过滤压力(kg/m^2); A 为过滤面积(m^2); μ 为滤液的动力粘度($\text{kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$); ω 为滤过单位体积的滤液在过滤介质上截留的干固体重量(kg/m^3); b 为过滤方程 $t/V = bV + a$ 所代表的直线的斜率; t 为过滤时间(s); V 为滤液体积(m^3)。

取待测污泥 50 mL 于布氏漏斗中,在气压为 0.56 MPa 下进行过滤,每隔 10 s 记录一次体积,直到布氏漏斗中污泥出现裂缝为止,如果污泥一直不出现裂缝,最长时间不超过 15 min。

$$\text{泥饼含水率} = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_1 为抽滤脱水后泥饼质量, m_2 为烘干后泥饼质量。

1.4.2 EPS 提取

取 50 mL 污泥于离心管中,在 3 000 r/min 的转速下离心 10 min,收集污泥上清液即为溶解性 EPS(soluble EPS,SEPS);然后再加入 15 mL 0.05% NaCl 溶液,在漩涡震荡仪上迅速搅匀,然后在摇床中转速为 150 r/min 水平摇 10 min,之后在 5 000 r/min 的转速下离心 10 min,收集污泥上清液即为疏松结合型 EPS(loosely bound,EPsLB-EPS);最后再加入 15 mL 0.05% NaCl 溶液,在漩涡震荡仪上迅速搅匀,在 60°C 水浴中加热 30 min,之后在 5 000 r/min 的转速下离心 20 min,收集上清液即为紧密结合型 EPS(tightly bound EPS,TB-EPS)。以上所得到的上清液均需过 0.45 μm 的膜。

1.4.3 EPS 分析

(1) 三维荧光光谱分析(3D-EEM)。三维荧光光谱(Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy,3DEEM)的测定在三维荧光光度计(Hitachi F-4500,Japan)测定。激发光源为氙弧灯,激发波长 λ_{ex} 为 200 nm~400 nm,发射波长 λ_{em} 为 220 nm~550 nm,激发和发射狭缝宽度为 10 nm,扫描速度为 12 000 nm/min。Sheng 等人的研究显示,荧光峰的位置、强度和不同荧光峰的强度比例均不会受到离子强度的影响^[10]。

(2) 多糖(Polysaccharide)的测定。多糖浓度采用蒽酮比色法测定,采用的标准物质为葡萄糖(Sinopharm)^[23]。

(3) 高效体积排阻色谱。高效体积排阻色谱(HPSEC)采用 Waters 液相色谱系统,由 Waters 2487 双波长吸收检测器、Waters 1525 泵组成。分离所用色谱柱为 Shodex KW 802.5 柱(Shoko co.,Japan)。流动相为 5 mM 磷酸盐缓冲液和 0.01 M NaCl 溶液,之后过 0.22 μm 的滤膜,再超声 15 min,流动相流速为 0.8 mL/min,测定波长为 254 nm,进样体积为 200 μL 。聚苯乙烯磺酸钠(PSS)作为分子量的标准物质,标线中所用的 PSS 分子量分别为 1.8、4.2、6.5 和 32 kDa(Sigma,Aldrich)^[24,25]。

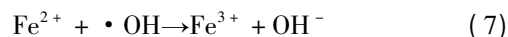
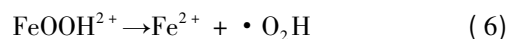
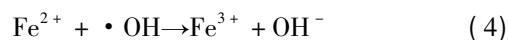
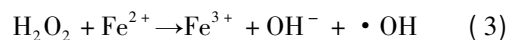
(4) 其他指标。TOC 测定采用 TOC 测定仪(TOC-L CPN 岛津)。粒径分布采用马尔文激光粒度仪(Malvern Mastersizer 2000,Malvern,UK)测定。pH 值采用 pHS-3C(Shanghai,China) pH 计测定。

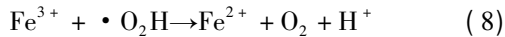
2 结果与讨论

2.1 PAA 与不同投加量的 Fe^{2+} 协同处理对污泥性质的影响

2.1.1 PAA 与不同投加量的 Fe^{2+} 协同处理对污泥脱水性能的影响

实验过程中发现,将不同剂量的 PAA 加入污泥后,会导致污泥的 pH 值位于 2.5~4 之间。同时反应过程中发现有一部分过氧化氢残留。因此,而后在污泥中投加亚铁离子会形成 Fenton 体系其反应机理如下:





此外,经过PAA氧化作用可以将亚铁转化为三价铁,其具有混凝效用,从而进一步通过混凝重建絮体,改善污泥过滤脱水性能。不同摩尔比例的 Fe^{2+} 和 H_2O_2 对污泥脱水性能的影响如图1(a)。可以看出,随着 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol/mol)的增大,污泥SRF值和泥饼含水率先升高后降低,在 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol/mol) = 1时,SRF值和泥饼含水率都降为最低,分别从初始 $3.46\text{E}+13$ (m/kg)和89.17%分别降为 $9.09\text{E}+12$ (m/kg)和78.63%。这可能是由于在过氧化氢定量条件下,亚铁离子投加量少时该体系氧化性较弱,污泥絮体部分裂解,随着 Fe^{2+} 投加量的增大,氧化能力增强,污泥絮体裂解彻底,脱水性能也相应增强,SRF值降低。

如图1(b)所示,随着 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol/mol)的增大,污泥粒径逐渐较小,在 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol/mol) = 2:1时,污泥粒径降为最低,从 $44.2\ \mu\text{m}$ 降为 $31.8\ \mu\text{m}$ 。污泥EPS主要由蛋白质和多糖组成,由于污泥表面分布有不同的功能基团如羧基、氨基和磷酸基等,故污泥通常带负电。由于Fenton过程兼有氧化和混凝的双重作用,反应过程中形成的铁离子可以起到絮凝的功能。当亚铁盐投加量增加的时候,污泥体系的带电会逐渐由负转正,这样絮体的正电荷斥力,使得絮体絮凝性能变差,污泥絮体粒径减小。此外,氧化过程会破坏污泥EPS结构,将生物絮凝作用中起主要作用的蛋白质降解为小分子有机物,电负性降低,分子量减小,从而无法与混凝剂发生有效的混凝,所以污泥絮体粒径会随之减小。这一猜测会通过后续EPS的分析进一步证实。

2.1.2 PAA与不同投加量的 Fe^{2+} 协同处理对EPS分布和组成的影响

如图2(a)所示,相比原泥经氧化处理的污泥DOC含量迅速升高,随着 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol/mol)的增大,DOC含量呈现先升高后降低趋势,同样从图2(b)中可以看出,经氧化处理过的SEPS层和LB-EPS层中多糖含量相比原泥都会升高,而TB-EPS层中多糖含量反而降低,随着 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol/mol)的增大,多糖含量又会降低。 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol/mol) = 2:1时,各指标都降为最低。Fenton氧化处理污泥,首先是EPS分解、细胞壁破解并释放出溶解性有机物,如糖类和蛋白等,表现为DOC、多糖和蛋白质浓度快速升高。污泥是一个复杂的缓冲体系,多种反应在这一体系中同时进行,

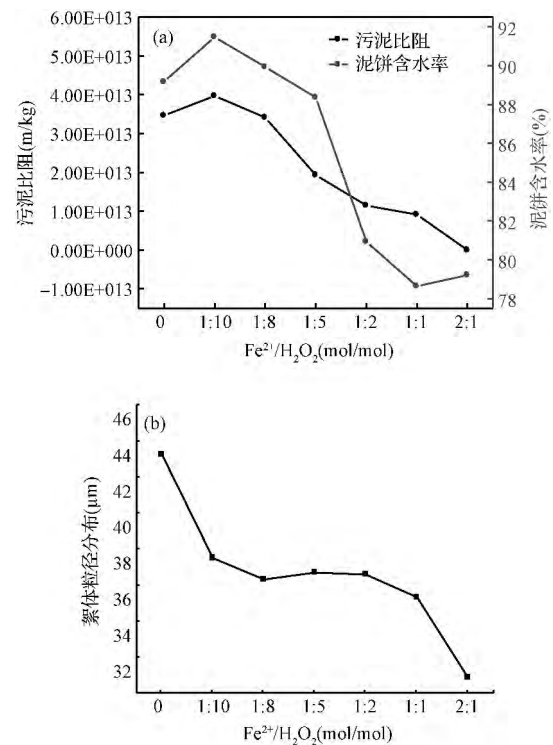


图1 Fe^{2+} 与 H_2O_2 不同摩尔比对污泥脱水性(a)和絮体粒径分布(b)的影响

Fig. 1 Effect of different molar ratios of Fe^{2+} and H_2O_2 on (a) sludge dewaterability and (b) floc size distribution

EPS破解的同时伴随着破解产物的进一步氧化。随着亚铁离子投加量的增加,释放出的部分溶解性有机物进一步被氧化为小分子物质,如挥发性脂肪酸、 H_2O 和 CO_2 等,故DOC和多糖浓度曲线呈下降趋势。

三维荧光光谱能够获得激发波长和发射波长同时变化时的荧光强度信息,能识别和表征复杂体系中荧光光谱重叠的对象,是非常有用的光谱指纹技术,具有高灵敏度、高选择性、高信息量、且不破坏样品结构等优点^[26]。原泥不同EPS组分的荧光光谱见图3所示。可以看出,原始污泥SEPS和LB-EPS光谱中有Peak A($\lambda_{\text{ex/em}} = 280/335$)——色氨酸类蛋白、Peak B($\lambda_{\text{ex/em}} = 225/340$)——芳香类蛋白、Peak C($\lambda_{\text{ex/em}} = 330/410$)——腐殖酸和Peak D($\lambda_{\text{ex/em}} = 275/425$)——富里酸4个荧光峰;而TB-BEPS中仅有Peak A和Peak B 2个峰^[27]。这与Zhang等的研究结果一致,SEPS和LB-EPS的化学组成类似,同时含有蛋白质和腐殖酸类物质,而TB-EPS往往只含有蛋白质类有机物^[28]。不同摩尔比

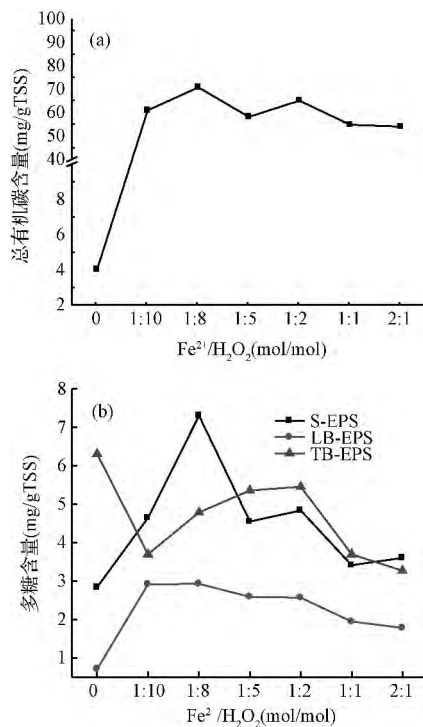


图 2 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 不同摩尔比对 EPS 溶解性总有机碳 DOC (a)、多糖 (b) 含量的影响

Fig. 2 Effects of different molar ratios Fe²⁺ and H₂O₂ on EPS solubility TOC (a) and polysaccharide (b) concentration in different EPS fractions

例的 Fe²⁺ 和 H₂O₂ 对污泥 EPS 荧光光谱特性的影响和荧光光谱强度如表 1 所示。[Fe²⁺]/[H₂O₂] (mol/mol) 从 0 增到 2:1, SEPS、LB-EPS、TB-EPS 中 PeakA 荧光强度从 882.9、706.2、1042 分别降为 137.7、97.68、66.74, PeakB 荧光强度从 679.9、623.7、1129 分别降为 129.2、107、87.6。说明 氧化

过程有效破坏了蛋白质有机物的分子结构,且随着亚铁离子投加量的增大氧化效率增强。据笔者以往的研究发现,溶解性 EPS 中的蛋白质是决定污泥脱水性的关键因素^[28-29]。经氧化调理后,SEPS 中蛋白质有机物的去除和降解对于改善污泥脱水性能具有重要作用。富里酸和腐殖酸荧光强度与之相反,调理后的污泥 SEPS、LB-EPS 层中两种物质的含量均升高,随着 [Fe²⁺]/[H₂O₂] (mol/mol) 进一步增大,PeakC 和 PeakD 荧光强度逐渐降低。很多研究显示,腐殖酸和富里酸类有机物的疏水性较强,它们易与金属离子结合,从而镶嵌在生物絮体中,同时腐殖酸类有机物还具有较强的抗氧化性。在低亚铁投加量下,氧化作用导致腐殖酸类有机物释放出来,而随着亚铁离子投加量的增大,混凝效率增强,腐殖酸会随着混凝吸附过程转入固相,所以腐殖酸和富里酸类有机物含量会减少。

不同摩尔比例的 Fe²⁺ 和 H₂O₂ 联合处理污泥后 EPS 分子量分布情况如图 4。需要指出的是,由于多糖分子中不含有共轭双键,故其只有以糖蛋白或糖脂的形式存在时才能被紫外测出^[26]。如图 4 所示,原始污泥 SEPS 中可以检测出 8 个峰: 300 Da、500 Da、900 Da、1 500 Da、2 500 Da、3 000 Da、4 000 Da 和 41k Da。根据 Lyko 等的分类方法, EPS 的分子量可以大致分为 3 个部分: 大分子有机物大分子组分 (>5 000 Da) ——蛋白质和多糖、中分子量组分 (1 000 ~ 5 000 Da) ——主要为腐殖酸和低分子量组分 (<1 000 Da) ——分子骨架物质^[30]。不难看出,经调理后污泥 EPS 分子量出现 150 Da 的峰,这与 EEM 分析结果一致,确实出现了小分子有机物。

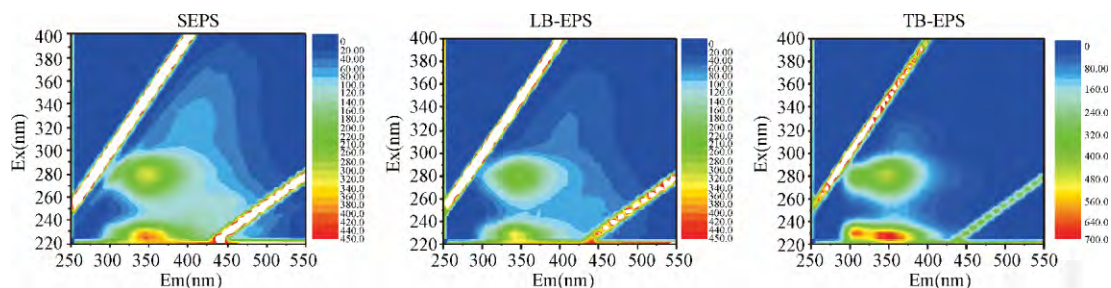


图 3 原泥中不同 EPS 的荧光光谱特性

Fig. 3 EEM contours of different EPS fractions in raw sludge

表1 不同摩尔比例的 Fe²⁺ 和 H₂O₂ 处理污泥后 EPS 荧光强度

Table 1 Influence of different molar ratios Fe²⁺ and H₂O₂ on fluorescence intensity of EPS

不同层 EPS	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (mol/mol)	色氨酸类蛋白质 (280/325)	芳香类蛋白质 (220/315)	富里酸 (275/440)	腐殖酸 (350/440)
S-EPS	0	882.9	679.9	124.7	72.18
	1:10	453.9	389.6	479.7	219.6
	1:8	342	301.1	485	212.6
	1:5	416.6	229.7	416.6	196.5
	1:2	296.3	194.3	398.3	152.8
	1:1	217.8	155.5	335	125.1
	2:1	137.7	129.2	243.2	99.9
LB-EPS	0	706.2	623.7	96.89	50.91
	1:10	298.9	308	355.4	143.5
	1:8	267	276.6	356.8	144.6
	1:5	266.1	206.8	338.5	129.2
	1:2	178.2	190.5	289.4	101
	1:1	139.9	159.3	230.3	80.81
	2:1	97.68	107	181.6	61.36
TB-EPS	0	1042	1129	101.6	30.43
	1:10	276.5	364.7	81.56	31.72
	1:8	279.7	341.7	83.56	33.85
	1:5	288.6	381.8	82.8	30.61
	1:2	192.6	247.1	78.72	29.16
	1:1	124	156.9	70.71	24.61
	2:1	66.74	87.6	52.51	19.03

注: SEPS 样品稀释 10 倍, LB-EPS 和 TB-EPS 样品稀释 50 倍。

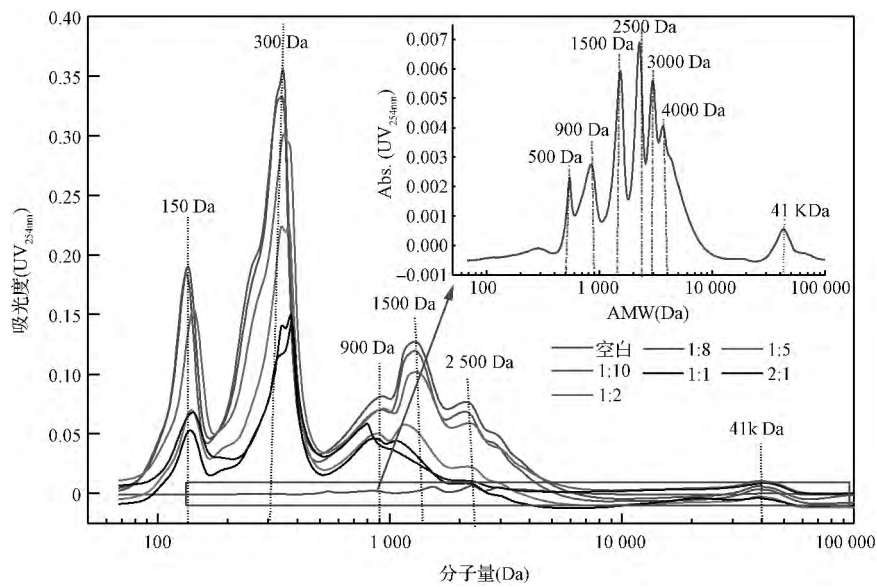


图4 不同摩尔比例的 Fe²⁺ 和 H₂O₂ 协同处理对 SEPS 分子量分布的影响

Fig. 4 Effect of different molar ratios Fe²⁺ and H₂O₂ on molecular weight distribution in SEPS

相比原泥,经调理后的 SEPS 层中各个分子量组分明显增强,说明氧化过程有效溶解了污泥 EPS。随着亚铁投加量的增加,污泥中分子量组分均逐渐减小,在分子量为大于 900 Da 的分子量峰逐渐消失,这也与之前 EEM 对腐殖酸的分析结果相一致。这可能是由于亚铁浓度的提高同步强化了 Fenton 氧化过程和混凝效率。

图 5 为 PAA 和 Fe^{2+} 协同处理后污泥絮体的显微照片。从图中可以看出,原泥中絮体颗粒较大且有原生动物,经 PAA 调理后的污泥裂解成较小的絮体颗粒,将反应完成后的污泥调为中性后裂解污泥的小颗粒又发生重新聚集。这是由于调中性后反应完成后 Fe^{2+} 会被氧化成 Fe^{3+} ,其中性条件下其水解产物发生混凝作用,从而实现絮体的重建过程。

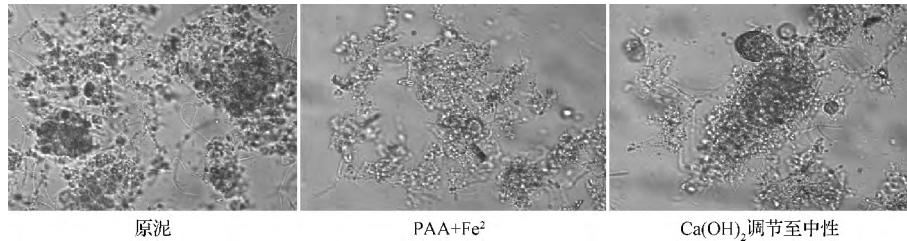


图 5 PAA 调理后污泥絮体结构变化

Fig. 5 Change of structure of sludge flocs under different treatment stage

2.2 不同投加量的 PAA 与 Fe^{2+} 协同调理对污泥性质的影响

2.2.1 不同投加量的 PAA 与 Fe^{2+} 协同调理对污泥脱水性质影响

不同 PAA 投加量对污泥脱水性的影响如图 6 (a) 所示。当 PAA 投加量为 0.1 g/g TSS 时,污泥 SRF 和泥饼含水率降至最低。然而,随着 PAA 投加量的继续升高,污泥脱水性能反而恶化。不同 PAA 投加量对污泥粒径大小的影响如图 6 (b)。从图中可以看出,相比原泥,经氧化处理后污泥的粒径会减小。随着 PAA 投加量的增大,污泥粒径先减小后增大,在 PAA 投加量为 0.1 g/g TSS 时污泥粒径降为最低,即从 44.2 μm 降为 38.5 μm 。

2.2.2 不同投加量 PAA 与 Fe^{2+} 协同调理对污泥 EPS 特性的影响

从图 7 (a) 中可以看出,随着 PAA 投加量的增大,SEPS、LB-EPS 和 TB-EPS 中 TOC 含量都相应升高,在 PAA 投加量为 0.35 g/gTSS 时升为最高,分别从原始 4.02、2.16 和 23.65 mg/g TSS 升高为 253.43、118.34 和 27.22 mg/g TSS,由此可看出, TB-EPS 含量变化不是很明显。从图 7 (b) 可以看出,随 PAA 投加量的增大,SEPS 和 LB-EPS 层中多糖含量先升高后降低,而 TB-EPS 层中多糖含量总体呈下降趋势。这说明在低 PAA 投加量下,污泥中多糖从 LB-EPS 中释放出来,转移至外层,而随着

PAA 投加量的继续提高,多糖被进一步降解。

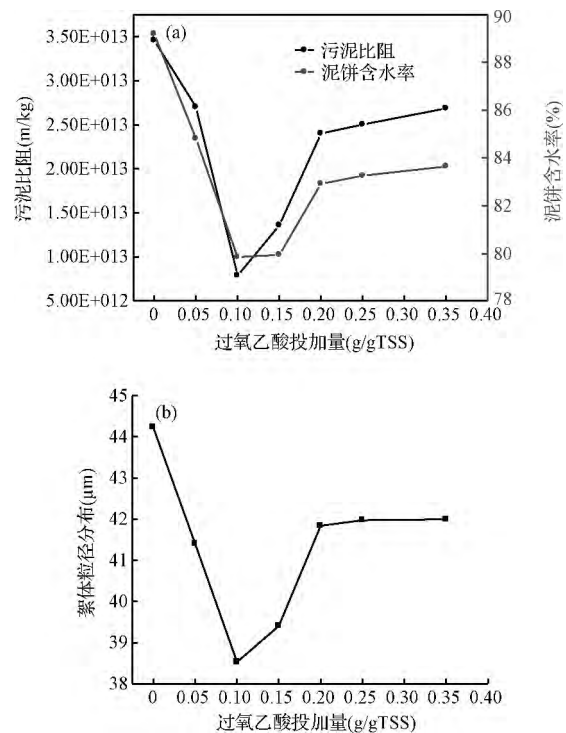


图 6 不同 PAA 投加量

(a) 污泥脱水性和 (b) 絮体粒径的影响

Fig. 6 Effect of dosage of peracetic acid on (a) sludge dewatering property and (b) floc size distribution

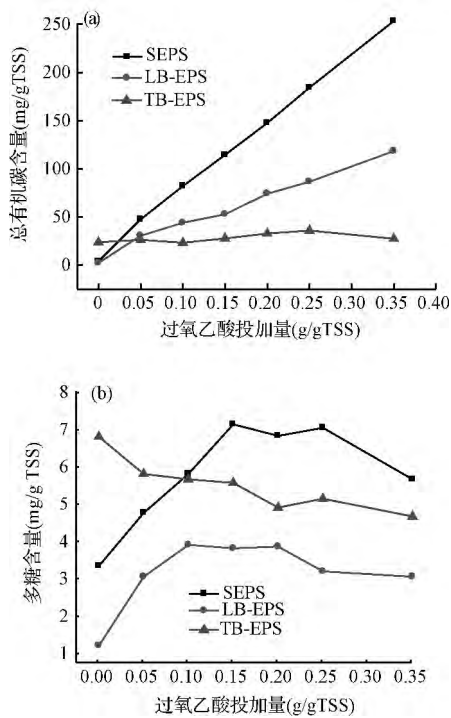


图7 PAA 投加量对 EPS 总有机碳 (a) 和多糖 (b) 含量的影响

Fig. 7 Effects of PAA dosage on EPS TOC (a) and polysaccharide (b) concentration in different EPS fractions

PAA 投加量对污泥 EPS 荧光强度的影响见表 2。随着 PAA 投加量的上升,SEPS、LB-EPS 和 TB-EPS 中 2 种蛋白质有机物含量均逐渐下降。相比原泥,经氧化处理后的污泥 SEPS 和 LB-EPS 层中富里酸和腐殖酸荧光强度增强,而 TB-EPS 层中这 2 种物质的荧光强度减弱。如前所述,腐殖酸类有机物具有较强的抗氧化性,故无法被 PAA 和 Fenton 氧化去除。Yu 等的研究显示,SEPS 和 LB-EPS 的性质是决定污泥脱水性的关键因素,且除蛋白质外,腐殖酸类有机物也会影响污泥的脱水性(以 SRF 表示)^[31,32]。虽然蛋白质类有机物被有效氧化降解,而腐殖酸浓度的上升恶化了污泥过滤性能,故适度氧化对保证调理后良好的污泥脱水性具有重要意义。

3 结论

研究了过氧乙酸和亚铁离子协同处理污泥对其脱水性能和 EPS 分布和组成的影响,主要结论如下:

(1) PAA 和 Fe^{2+} 协同处理污泥后体系显酸性,将反应后污泥调为中性的污泥 SRF 和泥饼含水率要低于酸性条件,这是由于中性条件下三价铁离子

表 2 PAA 投加量 (g/g TSS) 对 EPS 荧光强度的影响
Table 2 Effects of dosage of peracetic acid on EPS fluorescent intensity

不同层 EPS	过氧乙酸投加量 (g/g TSS)	色氨酸类蛋白质	芳香类蛋白质	富里酸	腐殖酸
		λ_{ex}/em (280/325)	λ_{ex}/em (220/315)	λ_{ex}/em (275/440)	λ_{ex}/em (350/440)
S-EPS	0	882.9	679.9	124.7	72.18
	0.05	562.7	564.8	272.9	115.6
	0.1	611.2	534.8	314.5	135.3
	0.15	652.9	575.3	318.9	160.6
	0.2	476.1	407.3	300	151.2
	0.25	639.9	445.9	318	182.9
	0.35	418.8	306	282.1	159.6
LB-EPS	0	706.2	623.7	96.89	50.91
	0.05	770.9	872.9	233.2	89.4
	0.1	735.3	684.6	222.5	87.75
	0.15	721.3	725.8	230.8	106.3
	0.2	461.8	491.9	192.3	88.18
	0.25	386.6	408.8	187.8	85.56
	0.35	328	299.9	174.8	84.88
TB-EPS	0	1042	1129	101.6	30.43
	0.05	851.2	1109	97.48	29.31
	0.1	502.4	699.3	72.27	27.55
	0.15	480.5	691.5	84.9	36
	0.2	337.9	478.2	55.97	27.62
	0.25	295.4	417.1	56.71	27.88
	0.35	227.1	313.6	56.7	27.69

注: SEPS 样品稀释 10 倍, LB-EPS 和 TB-EPS 样品稀释 50 倍。

的混凝效果会高于酸性条件。相比原泥,经氧化调质后的污泥脱水性能会明显提高。

(2) 三维荧光分析表明,PAA 氧化处理污泥的过程同时伴随着 EPS 的溶解和氧化裂解两个过程。PAA 和 Fe^{2+} 同时调质污泥兼有氧化和混凝的双重作用,其不仅有氧化裂解伴随的 LB-EPS 和 TB-EPS 的释放,同时还伴随着 Fe^{2+} 被氧化后 Fe^{3+} 的混凝功效。

(3) 当 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol/mol) = 2:1, PAA 投加量为 0.1 g/gTSS, Fe^{2+} 为 3 g/L 时污泥脱水性能达到最佳。PAA 投加量过大会导致污泥脱水性能反而会恶化,这可能是由于过量 PAA 会使大量结合型 EPS 释放,而混凝不足以将之去除。

参考文献

- [1] Bruus J. H., Nielsen P. H., Keiding K. On the stability of activated sludge flocs with implications to dewatering. *Water Research*, **1992**, 26(12): 1597-1604
- [2] Qi Ying, Thapa K. B., Hoadley A. F. A. Application of filtration aids for improving sludge dewatering properties - A review. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 171(2): 373-384
- [3] Mikkelsen L. H., Keiding K. Physico-chemical characteristics of full scale sewage sludges with implications to dewatering. *Water Research*, **2002**, 36(10): 2451-2462
- [4] Simon S., Pairo B., Villain M., et al. Evaluation of size exclusion chromatography (SEC) for the characterization of extracellular polymeric substances (EPS) in anaerobic granular sludges. *Bioresource Technology*, **2009**, 100(24): 6258-6268
- [5] Li X. Y., Yang S. F. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge. *Water Research*, **2007**, 41(5): 1022-1030
- [6] Poxon T. L., Darby J. L. Extracellular polyanions in digested sludge: Measurement and relationship to sludge dewaterability. *Water Research*, **1997**, 31(4): 749-758
- [7] Li Haisong, Wen Yue, Cao Asheng, 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. *Bioresource Technology*, **2012**, 114: 188-194
- [8] 葛利云,王红武,马鲁铭,等. 胞外聚合物物理法提取过程的优化. *环境化学*, **2006**, 25(6): 722-725
Ge Liyun, Wang Hongwu, Ma Luming, et al. Optimization of extraction process of extracellular polymeric substances by physics method. *Environmental Chemistry*, **2006**, 25(6): 722-725 (in Chinese)
- [9] Lyko S., Wintgens T., Al-Halbouni D., et al. Long-term monitoring of a full-scale municipal membrane bioreactor - Characterisation of foulants and operational performance. *Journal of Membrane Science*, **2008**, 317(1-2): 78-87
- [10] Sheng Guoping, Yu Hanqing. Characterization of extracellular polymeric substances of aerobic and anaerobic sludge using three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence spectroscopy. *Water Research*, **2006**, 40(6): 1233-1239
- [11] Niu Meiqing, Zhang Weijun, Wang Dongsheng, et al. Correlation of physicochemical properties and sludge dewaterability under chemical conditioning using inorganic coagulants. *Bioresource Technology*, **2013**, 144: 337-343
- [12] Zhang Weijun, Xiao Ping, Liu Yuanyuan, et al. Understanding the impact of chemical conditioning with inorganic polymer flocculants on soluble extracellular polymeric substances in relation to the sludge dewaterability. *Separation and Purification Technology*, **2014**, 132: 430-437
- [13] 牛美青,张伟军,王东升,等. 不同混凝剂对污泥脱水性能的影响研究. *环境科学学报*, **2012**, 32(9): 2126-2133
Niu Meiqing, Zhang Weijun, Wang Dongsheng, et al. Study on effect of chemical conditioning using different coagulants on sludge dewatering performance. *Acta Scientiarum Circumstantiae*, **2012**, 32(9): 2126-2133 (in Chinese)
- [14] Neyens E., Baeyens J., Dewil R., et al. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering. *Journal of Hazardous Materials*, **2004**, 106(2-3): 83-92
- [15] Tokumura M., Sekine M., Yoshinari M. Photo-Fenton process for excess sludge disintegration. *Process Biochemistry*, **2007**, 42(4): 627-633
- [16] Liu Huan, Yang Jiakuan, Zhu Nairuo, et al. A comprehensive insight into the combined effects of Fenton's reagent and skeleton builders on sludge deep dewatering performance. *Journal of Hazardous Materials*, **2013**, 258-259: 144-150
- [17] Neyens E., Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, **2003**, 98(1-3): 33-50
- [18] Zhang Weijun, Yang Peng, Yang Xiaoyin, et al. Insights into the respective role of acidification and oxidation for enhancing anaerobic digested sludge dewatering performance with Fenton process. *Bioresource Technology*, **2015**, 181: 247-253

- [19] Zhu Jianping , Peng Yongzhen , Li Xiaoling , et al. Change and mechanism of sludge dewaterability during alkaline fermentation. *CIESC Journal* , **2013** , 64(11) : 4210-4215
- [20] Kitis M. Disinfection of wastewater with peracetic acid: A review. *Environment International* , **2004** , 30(1) : 47-55
- [21] 苏凤宜 , 邢新会 , 孙旭临. 过氧乙酸对剩余污泥的减容研究. *高校化学工程学报* , **2004** , 18(4) : 471-476
Su Fengyi , Xing Xinhui , Sun Xulin. Reduction of excess sludge by peracetic acid. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* , **2004** , 18(4) : 471-476 (in Chinese)
- [22] 孙德栋 , 郭思晓 , 马妮娜 , 等. 微波-过氧乙酸联合作用处理剩余污泥的研究. *环境污染与防治* , **2011** , 33(4) : 50-53
Sun Dedong , Guo Sixiao , Ma Nina , et al. Pretreatment of excess sludge by microwave combined with peracetic acid. *Environmental Pollution and Control* , **2011** , 33(4) : 50-53 (in Chinese)
- [23] Frølund B. , Palmgren R. , Keiding K. , et al. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin. *Water Research* , **1996** , 30(8) : 1749-1758
- [24] Wang Dongsheng , Xing Linan , Xie Jiankun , et al. Application of advanced characterization techniques to assess DOM treatability of micro-polluted and un-polluted drinking source waters in China. *Chemosphere* , **2010** , 81(1) : 39-45
- [25] Chow C. W. K. , Fabris R. , Van Leeuwen J. , et al. Assessing natural organic matter treatability using high performance size exclusion chromatography. *Environmental Science & Technology* , **2008** , 42(17) : 6683-6689
- [26] Patel-Sorrentino N. , Mounier S. , Benaim J. Y. Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers. *Water Research* , **2002** , 36(10) : 2571-2581
- [27] Chen Wen , Westerhoff P. , Leenheer J. A. , et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology* , **2003** , 37(4) : 5701-5710
- [28] Zhang Weijun , Peng Siwei , Xiao Ping , et al. Understanding the evolution of stratified extracellular polymeric substances in full-scale activated sludges in relation to dewaterability. *RSC Advances* , **2015** , 5(2) : 1282-1294
- [29] Zhang Weijun , Yang Peng , Xiao Ping , et al. Dynamic variation in physicochemical properties of activated sludge floc from different WWTPs and its influence on sludge dewaterability and settleability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* , **2015** , 467: 124-134
- [30] Lyko S. , Al-Halbouni D. , Wintgens T. , et al. Polymeric compounds in activated sludge supernatant - Characterisation and retention mechanisms at a full-scale municipal membrane bioreactor. *Water Research* , **2007** , 41(17) : 3894-3902
- [31] Yu Guanghui , He Pinjing , Shao Liming. Novel insights into sludge dewaterability by fluorescence excitation-emission matrix combined with parallel factor analysis. *Water Research* , **2010** , 44(3) : 797-806
- [32] Yu Guanghui , He Pinjing , Shao Liming , et al. Stratification structure of sludge flocs with implications to dewaterability. *Environmental Science & Technology* , **2008** , 42(21) : 7944-7949