

# 钛白废酸耦合 $H_2O_2$ 制备芬顿试剂 对剩余污泥的减量研究

李航<sup>1,2</sup>, 张太亮<sup>1\*</sup>, 吕利平<sup>1,3</sup>

(1.西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500; 2.重庆市三峡水务涪陵排水有限责任公司, 重庆 408000; 3.长江师范学院化学化工学院, 重庆 408100)

**摘要:**采用钛白废酸耦合双氧水制备芬顿试剂并用于处理剩余污泥, 选择可溶性参数 SCOD、TN、TP 和  $NH_3-N$  及 MLSS 减少率来描述减量效果。结果表明, 在常温条件下,  $Fe^{2+}$  质量浓度为 0.82 g/L,  $H_2O_2$  质量浓度为 9.30 g/L, 作用 90 min 后, 剩余污泥减量效果最佳。该操作条件下, SCOD、TN、TP 和  $NH_3-N$  分别增加了 2 995%、674%、4 827% 和 1 364%, MLSS 减少率达 29.5%。MLVSS/MLSS 比值未出现明显波动, 表明对后续生化处理及水质不会产生明显影响。

**关键词:**芬顿试剂; 剩余污泥; 钛白废酸;  $H_2O_2$ ; 减量; MLVSS/MLSS

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)07-0109-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.07.025

## Reduction of excess sludge by Fenton reagent prepared by coupling $H_2O_2$ and waste acid

LI Hang<sup>1,2</sup>, ZHANG Tai-liang<sup>1\*</sup>, LV Li-ping<sup>1,3</sup>

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2.Fuling Drainage Co., Ltd., Chongqing Three Gorges Water Service Co., Ltd., Chongqing 408000, China;

3.School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

**Abstract:** Fenton reagent is prepared by coupling  $H_2O_2$  with waste acid from production of titanium dioxide, and is used to treat with the excess sludge. Parameters including SCOD, TN, TP,  $NH_3-N$  and MLSS reduction rate are chosen to evaluate the effect of reduction. The results show that the reduction effect of excess sludge is the best after 90 min of treatment at the conditions of normal temperature, the mass concentration of  $Fe^{2+}$  being  $0.82\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  and the mass concentration of  $H_2O_2$  being  $9.30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Under such conditions, SCOD, TN, TP and  $NH_3-N$  increase by 2995%, 674%, 4827% and 1364% respectively, MLSS reduction rate reaches 29.5%. MLVSS/MLSS ratio does not show significant fluctuations, showing that there is no significant effect on the subsequent biochemical treatment and water quality.

**Key words:** Fenton reagent; excess sludge; waste acid in the production of titanium dioxide;  $H_2O_2$ ; reduction; MLVSS/MLSS

目前绝大多数的污水处理厂处理污水都采用活性污泥法, 因其操作简单、技术成熟、抗冲击能力强等优点而受到世界各国污水处理行业的广泛青睐, 但该方法会产生大量的剩余污泥, 其含水率高达 98% 左右<sup>[1]</sup>, 且排放的剩余污泥中含有大量有毒有害和难降解物质。芬顿氧化技术在国内外生活污水和工业废水的污泥处理中已经进行了深入研究<sup>[2-3]</sup>, 其主要机理是  $Fe^{2+}$  催化分解  $H_2O_2$ , 产生强氧化性的  $HO\cdot$  自由基<sup>[4]</sup>, 他破解污泥表面的细胞聚合物以改善其絮凝和脱水性<sup>[5]</sup>, 从而降低排放剩余污泥的含水率和体积。李小平等<sup>[6]</sup>进行了 Fenton 氧化破解污水处理厂污泥的研究, 得出 Fenton 氧化破解污泥能够有效促进污泥絮体分解, TSS 去除率达到 23.12%; 杜艳等<sup>[7]</sup>利用 Fenton 试剂进行了剩余污泥好氧消化研究, 得出往污泥中加入 Fenton 试

剂, 经 15d 好氧消化后, 污泥的 SS 和 VSS 去除率相比对照组可提高 8.0% 和 9.6%。芬顿氧化能将污泥氧化为无害的  $CO_2$ 、水和无机盐等, 不会产生二次污染, 能去除污泥的恶臭, 减少有毒有害气体的排放<sup>[8]</sup>。此外, 芬顿氧化消除了污泥中的一些有机物质的同时, 杀灭了病原菌并提高了污泥的稳定性<sup>[9]</sup>。但芬顿氧化技术在实际生产运行中会消耗大量  $Fe^{2+}$ , 从而提高了处理成本, 使得这一技术工业化推广较为困难。

在钛白粉的生产工艺中会产生大量的钛白废酸溶液(含硫酸约 20%,  $Fe^{2+}$  约 3%), 每生产 1 t 钛白粉, 会产生 8 t 左右约 20% 的废硫酸及大量酸性废水<sup>[10]</sup>, 数量如此庞大的废液如果肆意排放将会对大气、水体、土壤产生巨大不利影响, 但如果经处理后排放又会花费大量处理费用。因此, 笔者将钛白废

收稿日期: 2017-01-16

基金项目: 重庆市涪陵区应用技术与开发资金项目(FLKJ, 2015ABA1036); 长江师范学院校级科研项目(2015XJXM03)

作者简介: 李航(1986-), 男, 硕士在读, 工程师, 主要从事水处理理论与技术研究, lihango213@163.com; 张太亮(1971-), 男, 博士, 教授, 主要从事环境污染治理技术研究, 通讯联系人, 575863166@qq.com。

酸作为配制芬顿试剂的原材料用于剩余污泥处理,不仅使废酸资源得到有效利用,还节省了大量的废酸治理费用<sup>[11]</sup>,同时也实现了剩余污泥的减量化,达到了以废治废,变废为宝的目的。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料、试剂与仪器

#### 1.1.1 污泥来源及性质

污泥取自重庆市某污水处理厂经浓缩后的剩余污泥。经检测,剩余污泥基本参数如表 1 所示。

表 1 剩余污泥基本参数

参数	样品 1	样品 2	样品 3	平均值
pH	6.88	6.92	6.93	6.91
含水率/%	98.66	98.90	97.94	98.50
SCOD/(mg·L <sup>-1</sup> )	25.61	25.26	25.43	25.43
TN/(mg·L <sup>-1</sup> )	9.66	9.50	9.37	9.51
TP/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.51	0.53	0.61	0.55
NH <sub>3</sub> -N/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.37	0.31	0.31	0.33
MLSS/(mg·L <sup>-1</sup> )	4582	4643	4872	4699
MLVSS/(mg·L <sup>-1</sup> )	2178	2215	2363	2252
VSS/TSS	0.475	0.477	0.485	0.479

#### 1.1.2 钛白废酸来源及性质

钛白废酸取自重庆市某钛白粉生产企业。经检测,钛白废酸性质如下:密度为 1.33 g/mL,硫酸质量分数为 20%,Fe<sup>2+</sup>质量分数为 3.49%。

#### 1.1.3 实验仪器

DK-31D 型电子控温电热器;721 型分光光度计;DR5000 型紫外分光光度计;YM30 型压力蒸汽灭菌锅;SHA-B 型恒温水浴振荡器;GZX-DH.400BS 型电热干燥箱;2.5-10 型马弗炉;HCA-100 型 COD 消解器;KA-1000 型台式离心机。

## 1.2 实验方法

取 200 mL 污泥样品于 500 mL 锥形瓶中,加入

一定量的钛白废酸溶液和 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,混合均匀,然后置于恒温水浴振荡器中振荡,待反应一段时间后取出,经离心后,用 0.45 μm 滤膜抽滤,测量可溶性参数及污泥固体。

### 1.3 分析方法

SCOD 用重铬酸钾法进行测定;TN 用碱性过硫酸钾紫外分光光度计法进行测定;TP 用钼酸铵分光光度法进行测定;NH<sub>3</sub>-N 用蒸馏中和滴定法进行测定;MLSS 和 MLVSS 用重量法进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 芬顿试剂中 Fe<sup>2+</sup> 质量浓度对污泥减量效果的影响

在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 质量浓度为 2.66 g/L,室温下反应 90 min<sup>[12]</sup>,芬顿试剂中 Fe<sup>2+</sup> 质量浓度[分别为 0.47、0.58、0.82、1.05、1.40、1.86 g/L (其体积分别为 2.0、2.5、3.5、4.5、6.0、8.0 mL)]对污泥减量效果的影响如图 1 和图 2 所示。

从图 1 可以看出,剩余污泥经芬顿试剂处理后,污泥微生物细胞被氧化分解,胞内基质从污泥相进入水相,导致上清液中 SCOD、TN、TP 和 NH<sub>3</sub>-N 值增加。当芬顿试剂中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 质量浓度为 2.66 g/L

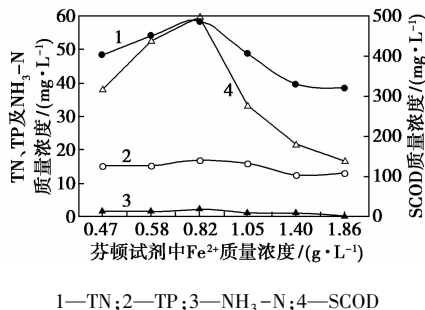
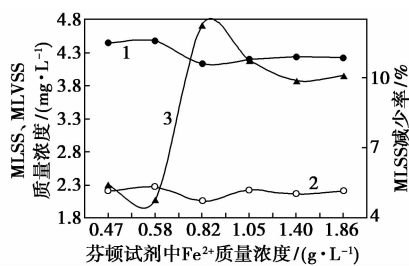


图 1 Fe<sup>2+</sup> 质量浓度对上清液中 SCOD、TN、TP 及 NH<sub>3</sub>-N 质量浓度的影响

貌[J].催化学报,1994,15(6):422-425.

- [10] Lewandowski M, Sarbak Z. The effect of boron addition on hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Fuel, 2000, 79(5):487-495.
- [11] Maity S K, Lemus M, Ancheyta J. Effect of preparation methods and content of boron on hydrotreating catalytic activity[J]. Energy Fuels, 2011, 25(4):3100-3107.
- [12] Kraus H, Prins R. Composition of impregnation solutions and wet impregnated Mo-P/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts as investigated by <sup>31</sup>P and <sup>95</sup>Mo NMR[J]. J. Catal, 1996, 164(2):251-259.
- [13] 刘越男,吕效率,韩萍芳.超声浸渍法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂及其表征、活性研究[J].化工学报,2007,58(11):2805-2809. ■
- [5] 孙剑峰,刘建忠,王洁,等.超声浸渍法制备高温煤气脱硫剂及其表征和活性研究[J].中国电机工程学报,2009,29(35):83-88.
- [6] 陈子莲,王继锋,杨占林,等.硼对 Ni/Mo-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加氢处理催化剂性能影响[J].石油学报(石油加工),2016,32(1):55-63.
- [7] 韩璐,周亚松,魏强,等.NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂酸性与加氢活性的调变及对重油加氢脱氮性能的影响[J].燃料化学学报,2014,42(10):1233-1238.
- [8] Zhang Dengqian, Duan Aijun, Zhao Zhen, et al. Preparation characterization and hydrotreating performances of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported NiMo catalysts[J]. Catalysis Today, 2010, 149:62-68.
- [9] 倪月琴,藏憬龄,赵琰.工业用加氢脱氮催化剂所含 MoS<sub>2</sub> 的形

(上接第 108 页)



1—MLSS;2—XLVSS;3—MLSS 减少率

图2  $Fe^{2+}$  质量浓度对 MLSS、MLVSS 质量浓度及 MLSS 减少率的影响

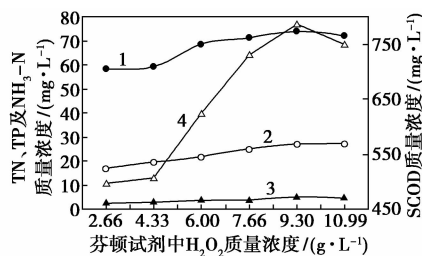
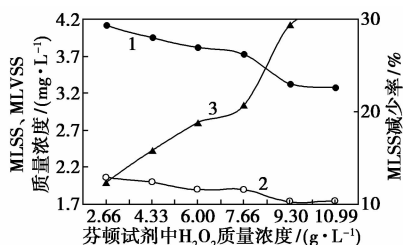
时,随着  $Fe^{2+}$  质量浓度(用钛白废酸投加体积来控制,下同)的增加,上清液中 SCOD、TN、TP 和  $NH_3-N$  值逐渐升高并在  $Fe^{2+}$  质量浓度为 0.82 g/L 时达到最大值,此时上清液中可溶性参数 SCOD、TN、TP 和  $NH_3-N$  质量浓度较原剩余污泥分别增加了 1 850%、516%、2 973% 和 530%。随着芬顿试剂中  $Fe^{2+}$  质量浓度的进一步增加,可溶性参数 SCOD、TN、TP 及  $NH_3-N$  质量浓度呈下降趋势,最后趋于平稳。从而得出芬顿试剂中,达到最佳污泥减量效果的  $Fe^{2+}$  质量浓度为 0.82 g/L,此时 MLSS 减少率为 12.2%。

从图2可以看出,当芬顿试剂中  $H_2O_2$  质量浓度为 2.66 g/L 时,随着  $Fe^{2+}$  质量浓度的增加,MLSS 和 MLVSS 均呈现下降趋势。在  $Fe^{2+}$  质量浓度小于 0.58 g/L 时,下降趋势并不明显,这主要是因为受接触氧化时间和对新的外界环境的不适应及微生物的自我修复功能导致,而此时 MLSS 减少率出现了短暂的下降趋势,主要是因为  $Fe^{2+}$  质量浓度过低,催化分解产生的  $HO \cdot$  自由基质量浓度不够,导致微生物细胞的氧化分解不彻底所致。随着  $Fe^{2+}$  质量浓度的增加,接触氧化时间相应延长,微生物的自我修复功能难以抵消高质量浓度  $HO \cdot$  自由基的氧化分解作用,MLSS 和 MLVSS 均呈现显著下降趋势,并在  $Fe^{2+}$  质量浓度为 0.82 g/L 时达到最低值,这一过程中,MLSS 减少率呈指数增长,并在  $Fe^{2+}$  质量浓度为 0.82 g/L 时达到最大值。随着  $Fe^{2+}$  质量浓度的进一步增加,MLSS 和 MLVSS 质量浓度趋于平稳,且 MLSS 减少率逐渐降低并趋于稳定。

## 2.2 芬顿试剂中 $H_2O_2$ 质量浓度对污泥减量效果的影响

在  $Fe^{2+}$  质量浓度为 0.82 g/L, 室温下反应 90 min 时,芬顿试剂中  $H_2O_2$  质量浓度[分别为 2.66、4.33、6.00、7.66、9.30、10.99 g/L(其体积分别为 1.60、2.60、3.60、4.60、5.60、6.60 mL)]对污

泥减量效果的影响如图3和图4所示。

1—TN;2—TP;3— $NH_3-N$ ;4—SCOD图3  $H_2O_2$  质量浓度对上清液中 SCOD、TN、TP 及  $NH_3-N$  质量浓度的影响

1—MLSS;2—XLVSS;3—MLSS 减少率

图4  $H_2O_2$  质量浓度对 MLSS、MLVSS 质量浓度及 MLSS 减少率的影响

从图3可以看出,当芬顿试剂中  $Fe^{2+}$  质量浓度为 0.82 g/L 时,随着  $H_2O_2$  质量浓度的增加,上清液中可溶性参数 SCOD、TN、TP 和  $NH_3-N$  均呈增长趋势,且这种趋势较  $Fe^{2+}$  质量浓度的影响明显。当  $H_2O_2$  质量浓度为 9.30 g/L 时,SCOD、TN、TP 和  $NH_3-N$  质量浓度达到最大值,此时上清液中可溶性参数 SCOD、TN、TP 和  $NH_3-N$  质量浓度较原剩余污泥分别增加了 2 995%、674%、4 827% 和 1 364%。随着芬顿试剂中  $H_2O_2$  质量浓度的进一步增加,可溶性参数 SCOD、TN、TP 及  $NH_3-N$  质量浓度呈下降趋势。从而得出芬顿试剂中,达到最佳污泥减量效果的  $H_2O_2$  质量浓度为 9.30 g/L,此时 MLSS 减少率为 29.5%。通过分析发现,SCOD 由于催化分解产生  $HO \cdot$  自由基的强氧化性分解微生物细胞,使得细胞内有机质从污泥固相溶出进入液相,致使 SCOD 值增加,当  $H_2O_2$  质量浓度达到 9.30 g/L 时,氧化分解效果达到最佳值。随着  $H_2O_2$  质量浓度的增加,污泥微生物细胞被氧化分解殆尽,加之芬顿试剂对溶出的有机质的矿化作用<sup>[13]</sup>,使得 SCOD 值下降。 $NH_3-N$  质量浓度的变化主要有以下原因: $HO \cdot$  自由基的强氧化性,使得细胞内含氮物质的释放; $HO \cdot$  自由基在氧化过程中将细胞分解破碎后进一步作用于胞内基质,将其转化为  $NH_3-N$ ;在  $NH_3-N$  质量浓度

达到最大值后,随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度的进一步增加,  $\text{HO}\cdot$  自由基对其氧化的速率大于生成速率。从而使  $\text{NH}_3\text{-N}$  质量浓度的变化趋势呈现先上升后下降。 $\text{TN}$ 、 $\text{TP}$  质量浓度的变化趋势与  $\text{SCOD}$  相似。

从图 4 可以看出,当芬顿试剂中  $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度为  $0.82\text{ g/L}$  时,随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度的增加,  $\text{MLSS}$  和  $\text{MLVSS}$  均呈明显下降趋势,在  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度为  $9.30\text{ g/L}$  时达到最低值。相反,  $\text{MLSS}$  减少率随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度的增加呈快速增长趋势,并在  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度为  $9.30\text{ g/L}$  时达到最大值。随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度的增加,  $\text{HO}\cdot$  自由基质量浓度随之增加,微生物污泥氧化分解效果增强,细胞内基质被大量释放<sup>[14]</sup>,细胞膜、细胞壁被氧化分解,致使  $\text{MLSS}$  和  $\text{MLVSS}$  质量浓度降低,  $\text{MLSS}$  减少率增加,且  $\text{MLSS}$  减少率相比  $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度的影响增加了 17.3 个百分点,增长显著。

### 2.3 芬顿试剂对 $\text{MLVSS}/\text{MLSS}$ 比值的影响

$\text{MLVSS}/\text{MLSS}$  是表征污泥活性的指标,在一定程度上能对水质的影响起到指示作用。 $\text{MLSS}$  中的有效成分为  $\text{MLVSS}$ ,  $\text{MLVSS}$  才是有效降解有机污染物的关键指标,而  $\text{MLVSS}/\text{MLSS}$  是指混合液中挥发性悬浮固体占悬浮固体的比重。芬顿试剂中  $\text{Fe}^{2+}$  的质量浓度和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的质量浓度对  $\text{MLVSS}/\text{MLSS}$  比值的影响分别如图 5、图 6 所示。

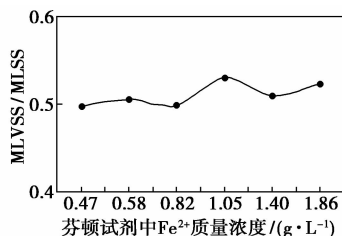


图 5  $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度对  $\text{MLVSS}/\text{MLSS}$  的影响

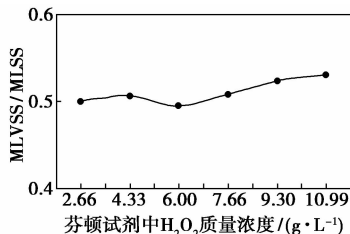


图 6  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度对  $\text{MLVSS}/\text{MLSS}$  的影响

从图 5、图 6 可以看出,剩余污泥经芬顿试剂处理后,  $\text{MLVSS}/\text{MLSS}$  均徘徊于 0.5 左右,较未处理前的 0.479 没有出现明显波动,说明剩余污泥在经芬顿试剂处理后,  $\text{MLVSS}$  在  $\text{MLSS}$  中的比例未出现明显变化,对后续生化处理及水质不会产生明显影响。

## 3 结论

芬顿试剂氧化分解剩余污泥后,上清液中的  $\text{SCOD}$ 、 $\text{TN}$ 、 $\text{TP}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$  及  $\text{MLSS}$  减少率增加显著。最佳操作条件下,  $\text{MLVSS}/\text{MLSS}$  较未处理前没有出现明显波动,不会影响后续生化处理及水质。

根据可溶性参数  $\text{SCOD}$ 、 $\text{TN}$ 、 $\text{TP}$  和  $\text{NH}_3\text{-N}$  质量浓度变化及  $\text{MLSS}$  减少率并从经济学角度分析得出,在常温条件下,由钛白废酸耦合  $\text{H}_2\text{O}_2$  制备的芬顿试剂经 90 min 处理后达到最佳污泥减量效果的适宜参数是:  $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度为  $0.82\text{ g/L}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度为  $9.30\text{ g/L}$ 。此时,  $\text{SCOD}$ 、 $\text{TN}$ 、 $\text{TP}$  和  $\text{NH}_3\text{-N}$  分别增加了 2 995%、674%、4 827% 和 1 364%,  $\text{MLSS}$  减少率达 29.5%。

## 参考文献

- [1] Vaxelaire J, Cezac P. Moisture distribution in activated sludges; A review [J]. *Water Res*, 2004, 38(9): 2215-2230.
- [2] Trujillo D, Font X, Sanchez A. Use of Fenton reaction for the treatment of leachate from composting of different wastes [J]. *J Hazard Mater*, 2006, 138B: 201-204.
- [3] Perez M, Torrades F, Domenech X, et al. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents [J]. *Water Res*, 2002, 9(36): 2703-2710.
- [4] Serkan, Sahinkaya, Erkan Kalipci, et al. Disintegration of waster activated sludge by different applications of Fenton process [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2014, 93: 274-281.
- [5] 李娟, 张盼月, 曾关明, 等. Fenton 氧化破解剩余污泥中的胞外聚合物 [J]. *环境科学*, 2009, 30(2): 475-479.
- [6] 李小平, 张建, 洗萍, 等. Fenton 氧化破解污水处理厂污泥 [J]. *环境工程学报*, 2013, 7(12): 4709-4713.
- [7] 杜艳, 孙德栋, 郭思晓, 等. Fenton 试剂用于剩余污泥好氧消化的研究 [J]. *大连工业大学学报*, 2011, 30(4): 274-277.
- [8] 梁秀娟. Fenton 试剂氧化破解剩余污泥的研究 [J]. *广东化工*, 2015, 42(13): 60-63.
- [9] Jun Yin, Wang Wanyao, Ying Hu. study on excess sludge disintegration by fenton oxidation; International conference on materials science and energy engineering (CMSEE) [C]. Sanya, 2014.
- [10] 阮林叶. 钛白废酸回收技术研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [11] 范兵, 李志广, 李昭, 等. 硫酸法钛白废酸的处理 [J]. *河南化工*, 2013, 30(3/4): 12-15.
- [12] 李航, 张太亮, 江波, 吕利平. 超声波耦合过氧乙酸对剩余污泥的减量研究: 第十八届中国科协年会第九分会场 2016 能源环境监测与管理国际会议 [C]. 中国陕西西安, 2016.
- [13] 张彦平, 李芬, 樊伟, 等. 高铁酸盐溶液破解剩余污泥效能研究 [J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(6): 65-69.
- [14] Gong Changxiu, Jiang Jianguo, Li De'an, et al. Ultrasonic application to boost hydroxyl radical formation during Fenton oxidation and release organic matter from sludge [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(2): 252-255. ■