

# 绿色纳米铁/铈联用过碳酸钠改善厌氧消化污泥脱水性能的研究

陈越,曹群,郭波\*

(太原理工大学环境科学与工程学院,山西太原030024)

**摘要:**采用绿色合成的纳米铁/铈(Fe/Ce-NPs)联用过碳酸钠(SPC)对厌氧消化(AD)污泥进行调理,考察了Fe/Ce-NPs投加量、SPC投加量、调理时间、初始pH对AD污泥脱水性能的影响。通过Box-Behnken响应面设计对前3个单因素进行优化,以确定其交互作用和最优解。结果表明,构建了响应值为含水率的二次模型,模型的 $P < 0.05$ ,  $R^2 = 0.9899 > 0.95$ ,模型拟合效果显著。根据响应值的分布特点,确定AD污泥脱水的最佳条件为:Fe/Ce-NPs投加量为 $41.3 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{TSS})$ 、SPC投加量为 $308 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{TSS})$ 、反应时间为 $43 \text{ min}$ ,最佳条件下泥饼含水率降至 $73.6\%$ ,与模型预测值相差仅 $0.118\%$ ,具有较高的精确度。同时,对厌氧消化(AD)污泥的脱水机理进行了分析。

**关键词:**厌氧消化污泥;过碳酸钠;胞外聚合物;污泥脱水

中图分类号:TU992

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S2-0201-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.040

## Improvement of dewatering performance of anaerobically digested sludge by green nano iron/cerium combined with sodium percarbonate

CHEN Yue, CAO Qun, GUO Bo\*

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

**Abstract:** The anaerobically digested sludge is conditioned by using environmentally friendly synthesized nano iron/cerium (Fe/Ce-NPs) in conjunction with sodium bicarbonate. This study aims to investigate the influences of Fe/Ce-NPs dosage, sodium bicarbonate dosage, conditioning time, and initial pH on the dewatering performance of sodium bicarbonate sludge. The first three single factors are optimized through a Box-Behnken response surface experimental design to determine their interaction and the optimal solution. A quadratic model is established with the moisture content as the response variable. The model has a  $P < 0.05$ ,  $R^2 = 0.9899 > 0.95$ , indicating a significant fitting effect. According to the distribution characteristics of the response variables, the optimal conditions for dewatering of anaerobically digested sludge are determined as follows: Fe/Ce-NPs dosage is  $41.3 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{TSS})$ , sodium percarbonate dosage is  $308 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{TSS})$ , and the reaction time is 43 minutes. Under these optimal conditions, the moisture content of the sludge cake drops to  $73.6\%$ , representing a  $0.118\%$  of deviation from the predicted model value. Additionally, a comprehensive analysis is given on the dewatering mechanism for anaerobically digested sludge.

**Key words:** anaerobically digested sludge; sodium percarbonate; extracellular polymers; sludge dewatering

活性污泥法在现代污水处理中发挥着至关重要的作用<sup>[1]</sup>。废活性污泥(WAS)消耗的成本占污水处理厂总运营成本的 $30\% \sim 60\%$ <sup>[2]</sup>。因此,有必要对WAS进行适当的减量化处理以减少其体积<sup>[3]</sup>。厌氧消化(AD)是污泥减量化处理的常规手段,同时还有稳定污泥、回收能量(沼气)的作用。在此阶段后,WAS会被转化为厌氧消化污泥(AD污泥)<sup>[4]</sup>。

胞外聚合物(EPS)是影响活性污泥脱水能力的关键因素之一。EPS具有高度的水合性质,会在污泥絮体中结合大量的水<sup>[5]</sup>。AD污泥在厌氧消化过程中会释放大量的生物聚合物和黏性可溶性微生物产

物。因此,相较于WAS,AD污泥的脱水更加困难<sup>[6]</sup>。为提高AD污泥的脱水能力,开发了物理、化学和生物等多种处理方法<sup>[7]</sup>。其中,高级氧化工艺因其卓越性能而受到关注,该方法通过原位产生强氧化剂,对有机化合物进行氧化分解。迄今为止,基于羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的芬顿反应、超声波芬顿反应和电芬顿反应技术已广泛应用于污泥脱水<sup>[8]</sup>,这些技术利用 $\cdot\text{OH}$ 的高反应活性,通过改进传统Fenton反应来提高反应速率和效率,从而有效地分解和去除污泥中的有机污染物。相较于传统方法,高级氧化工艺具有更高的处理效率和更广泛的适用性<sup>[9]</sup>。

收稿日期:2023-03-24;修回日期:2023-07-07

基金项目:山西省专利转化专项计划项目(202202055)

作者简介:陈越(1997-),男,硕士生,研究方向为市政污泥的资源化利用,chenyue521074@163.com;郭波(1968-),女,博士,副教授,研究方向为水污染控制与水质保障,通讯联系人,guobo@tyut.edu.cn。

双金属协同催化的类芬顿反应近些年被广泛应用于废水处理领域。梁贺等<sup>[10]</sup>利用其制备的铁铜双金属有机骨架材料活化  $H_2O_2$  降解亚甲基蓝染料,最佳条件下仅用 20 min 便可完全去除;Zeng 等<sup>[11]</sup>合成了负载生物炭的纳米零价铁/镍双金属 (BC@nZVI/Ni) 用于处理水中的 Cr(VI),在较宽的 pH 范围内(2.1~9.2)表现出良好的去除效果。此外,液态的  $H_2O_2$  因其易于爆炸和不稳定性,且运输、贮存和使用带来的危险和不便,导致人们越来越倾向于采用廉价且易于保存和运输的  $H_2O_2$  固体来源物质(如过碳酸钠、过氧化钙)来替代液态  $H_2O_2$ 。Li 等<sup>[12]</sup>使用  $Fe^{2+}$ /过碳酸钠的类芬顿法研究其对活性污泥的脱水性能的影响,结果表明,该反应生成的  $\cdot OH$  通过氧化反应破坏了半胱氨酸残基中保持  $\alpha$  螺旋的氢键和 S—S 键,从而提高了 EPS 的疏水性,增强了污泥的脱水性能。

综上所述,笔者拟构建双金属催化的类芬顿体系(Fe/Ce-NPs+SPC)调理 AD 污泥,以污泥比阻(SRF)、滤饼含水率( $W_c$ )为评价指标,分别考察 Fe/Ce-NPs 投加量、SPC 投加量、初始 pH、调理时间 4 种单因素对 AD 污泥脱水效果的影响;通过对 EPS 部分有机组分含量的测定以及 Zeta 电位、粒径、SEM 表征分析,探究了该调理方法对污泥脱水性能的影响机制。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

实验中所用的污泥来自太原市某污水处理厂的厌氧消化池。收集的污泥储存于 4℃ 的冰箱中,经过 24 h 的重力沉降后,倒去上清液部分,剩余的污泥用作原始污泥。所有测试均在采样后 1 周内完成。原始污泥的基本特性如表 1 所示。

表 1 污泥的理化性质

污泥质量浓度/( $g \cdot L^{-1}$ )	污泥含水率/%	滤饼含水率/%	pH	污泥比阻(SRF)/( $10^{13} m \cdot kg^{-1}$ )	总固体(TSS)/( $g \cdot L^{-1}$ )	挥发性固体(VSS)/( $g \cdot L^{-1}$ )	溶解性 COD/( $g \cdot L^{-1}$ )
15.5±0.5	97.0±0.2	82.4±0.5	7.1±0.02	10.2±0.5	21.6±0.3	16.7±0.1	366.2±20

实验试剂:过氧化氢( $H_2O_2$ , 30%)、硫酸亚铁( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ )、硫酸亚铈[ $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ]、过碳酸钠( $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$ )、苯酚( $C_6H_5OH$ )、硫酸

( $H_2SO_4$ , 98%)等,均为分析纯。蛋白质含量测定所需的改进型 BCA 法蛋白质试剂盒由生工生物工程(上海)股份有限公司提供。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 绿色纳米铁铈(Fe/Ce-NPs)的制备

根据郭波等<sup>[13]</sup>的研究,利用葡萄籽粉多酚提取液还原  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  和  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  制备 Fe/Ce-NPs,因材料在空气中易被氧化,故材料在实验前现场制备。

#### 1.2.2 AD 污泥预处理

取一定量 AD 污泥样品于锥形瓶中,使用  $H_2SO_4$  和 NaOH 调节其初始 pH,然后将适量的 Fe/Ce-NPs 和 SPC 放入锥形瓶中,置于磁力搅拌器上以 200 r/min 的转速进行反应,待反应完成后,量取 100 mL 样品测定其 SRF 和  $W_c$ 。

#### 1.2.3 EPS 的提取

采用改进的热提取法从污泥中提取可溶性 EPS(S-EPS)、松散结合 EPS(LB-EPS)和紧密结合的 EPS(TB-EPS)<sup>[14]</sup>。分析前,将 EPS 提取样品通过 0.22  $\mu m$  滤膜去除不溶性杂质。

### 1.3 测定和分析方法

#### 1.3.1 测定方法

AD 污泥的 pH、 $W_c$ 、SCOD 等基本参数的测定参考国家标准方法<sup>[15]</sup>。SRF 参考 Yuan 等<sup>[16]</sup>的方法进行测定。将一定量污泥样品转移到预先衬有定量滤纸的布氏漏斗中。然后将样品置于 80 kPa 的真空压力下,在 15 min 内以 15 s 的间隔测量收集量筒中的滤液的体积。SRF 通过计算体积与时间/体积的线性图的斜率来确定。采用 Bettersize 2600 激光粒度分布仪测定污泥颗粒粒径。采用 JS94K2 微电泳仪测定污泥上清液的 Zeta 电位。采用改良型 BCA 法蛋白质浓度测定试剂盒对 EPS 中的蛋白质含量进行测定。多糖采用苯酚-硫酸法测定,以葡萄糖为测定标准物<sup>[17]</sup>。污泥的微观形态由 Zeiss Sigma 300 扫描电子显微镜测得。

#### 1.3.2 分析方法

以 Fe/Ce-NPs+SPC 调理 AD 污泥的单因素实验结果为依据,设定 Fe/Ce-NPs 投加量( $x_1$ )、反应时间( $x_2$ )、SPC 投加量( $x_3$ )为自变量,以污泥  $W_c$ ( $y$ )为响应值,通过 Design-Expert 10 软件对污泥脱水能力相关参数进行 Box-Behnken 试验设计,共包含 17 项试验点。Box-Behnken 试验设计的因素和其对应水平如表 2 所示。相关因素拟合的多项式为:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j=2}^3 \beta_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

式中:  $y$  为预测响应值;  $x_i$  和  $x_j$  为因素水平编码;  $\beta_0$  为偏移项;  $\beta_i$  为线性偏移系数;  $\beta_{ii}$  为二阶偏移系数;  $\beta_{ij}$  为交互作用系数。

表2 设计因素水平编码

因素	因素描述	水平		
		-1	0	1
$x_1$	Fe/Ce-NPs 投加量/[g·(g·TSS) <sup>-1</sup> ]	30	40	50
$x_2$	反应时间/min	5	32.5	60
$x_3$	SPC 投加量/[g·(g·TSS) <sup>-1</sup> ]	0.1	0.3	0.5

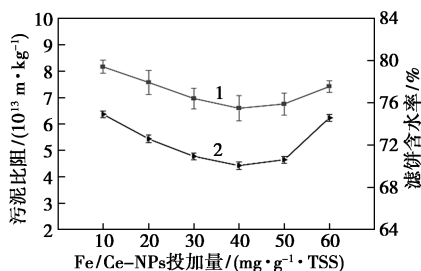
## 2 结果与讨论

### 2.1 Fe/Ce-NPs+SPC 调理 AD 污泥的影响因素分析

采用  $SRF$  和  $W_c$  评价污泥的脱水性能。根据课题组前期研究成果<sup>[18]</sup>, 在整个实验中 Fe/Ce-NPs 中的 Fe/Ce 摩尔比均为 4:1, 为保证 SPC 的溶解以及提高实验效率, 调节 AD 污泥样品的 pH 为 5, 在此基础上着重分析 Fe/Ce-NPs 投加量、SPC 投加量、初始 pH 以及反应时间对 AD 污泥脱水效果的影响。

#### 2.1.1 Fe/Ce-NPs 投加量的影响

在 SPC 投加量为 100 mg/(g·TSS)、反应时间为 60 min、初始 pH 为 5 的条件下, Fe/Ce-NPs 投加量对污泥脱水性能的影响如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 随着催化剂投加量的增多, 污泥脱水能力也在不断升高。当催化剂的投加量从 10 mg/(g·TSS) 增加到 40 mg/(g·TSS) 时,  $SRF$  由  $6.37 \times 10^{13}$  m/kg 降低至  $4.42 \times 10^{13}$  m/kg,  $W_c$  由 79.4% 降低到了 75.5%, 脱水能力得到改善。这主要是由于催化剂投加量的增多使得·OH 的生成量增加。而随着投加量的进一步增多, 脱水效果开始变差, 这是因为 SPC 投加量不变的情况下, 过量的铁不仅会消耗芬顿反应产生的·OH, 还会还原 SPC 原位产生的  $H_2O_2$ <sup>[19]</sup>。



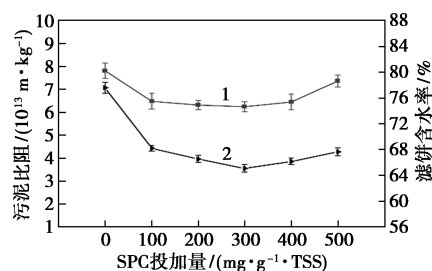
1—滤饼含水率; 2—污泥比阻

图1 Fe/Ce-NPs 投加量对污泥脱水性能的影响

所以, Fe/Ce-NPs 的最佳投加量应控制在 30~50 mg/(g·TSS) 之间, 后续实验将采用 40 mg/(g·TSS) 的投加量作为反应条件。

#### 2.1.2 SPC 投加量的影响

在 Fe/Ce-NPs 投加量为 40 mg/(g·TSS)、反应时间为 60 min、初始 pH 为 5 的条件下, 考察 SPC 投加量对污泥脱水性能的影响, 结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 随着 SPC 投加量的增多, AD 污泥脱水能力呈现先升高后下降的趋势, 当 SPC 投加量为 300 mg/(g·TSS) 时,  $SRF$  和  $W_c$  分别为  $3.55 \times 10^{13}$  m/kg 和 74.7%。SPC 作为  $H_2O_2$  的固体来源物质和·OH 的直接提供者, 适当地增大投加量有利于污泥的脱水; 而当 SPC 的投加量进一步增大时, 过量的  $H_2O_2$  会消耗原位产生的·OH, 生成氧化还原电位较低的·OOH, 不利于芬顿反应的进行<sup>[20]</sup>。所以, SPC 的最佳投加量应控制在 200~400 mg/(g·TSS) 之间, 后续实验采用 300 mg/(g·TSS) 的投加量作为反应条件。

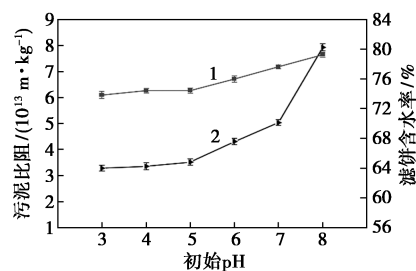


1—滤饼含水率; 2—污泥比阻

图2 SPC 投加量对污泥脱水性能的影响

#### 2.1.3 初始 pH 的影响

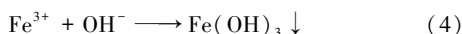
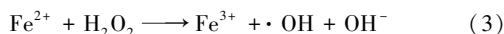
在 Fe/Ce-NPs 投加量为 40 mg/(g·TSS)、反应时间为 60 min、SPC 投加量为 300 mg/(g·TSS) 的条件下, 考察初始 pH 对 AD 污泥脱水性能的影响, 结果如图 3 所示。酸性条件 (pH 2~5) 有利于 SPC 的溶解, 从而推动芬顿反应的进行 [见式 (2)、式 (3)], 所以在 pH 为 3、4、5 实验条件下的 AD 污泥



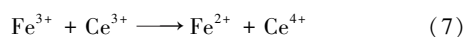
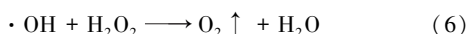
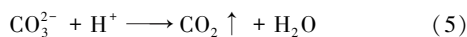
1—滤饼含水率; 2—污泥比阻

图3 初始 pH 对污泥脱水性能的影响

表现出良好的脱水性能 (pH 为 5 时,  $SRF$  为  $3.52 \times 10^{13}$  m/kg,  $W_c$  为 74.4%), 而当 pH 为近中性到碱性阶段, AD 污泥脱水能力则迅速恶化, 这是因为碱性条件下  $Fe^{2+}$  不能催化 SPC 产生  $\cdot OH$ , 而是产生  $Fe(OH)_3$  沉淀失去催化能力 [ 见式 (4) ]。

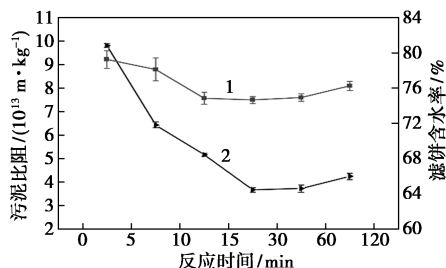


pH 为 3、4、5 的实验条件下调理后的 AD 污泥的  $SRF$  和  $W_c$  值相差较小, 其原因是 pH 越低, SPC 的溶解速度越快, 发生式 (5)、式 (6) 的反应, 生成大量由  $CO_2$  和  $O_2$  组成的气泡, 这些气泡会打散污泥絮体并裹挟部分污泥颗粒上浮, 不利于污泥的脱水。此外, Ce 的加入显著提高了  $Fe^{2+}$  的稳定性和  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  的转化 [ 见式 (7) ], 使得 AD 污泥在弱酸环境下 (pH 5) 经 Fe/Ce-NPs+SPC 调理后能够表现出不弱于常规酸性条件下的脱水能力。故本实验的最佳初始 pH 应为 5。



### 2.1.4 反应时间的影响

在 Fe/Ce-NPs 投加量为 40 mg/(g·TSS)、初始 pH 为 5、SPC 投加量为 300 mg/(g·TSS) 的条件下, 考察反应时间对 AD 污泥脱水性能的影响, 结果如图 4 所示。在反应时间 < 60 min 时, AD 污泥的脱水能力随着反应时间的延长得到明显改善。在反应时间为 60 min 时,  $SRF$  为  $3.72 \times 10^{13}$  m/kg、 $W_c$  为 74.94%, 与 30 min 的反应结果基本相当。表明该实验的最佳反应时间应在 15~60 min 之间。若进一步加大反应时间, 污泥的脱水能力反而变差, 这是因为长时间的预处理会破坏污泥絮体的结构, 使污泥颗粒难以聚集, 不利于 AD 污泥的脱水 [8]。



1—滤饼含水率; 2—污泥比阻

图 4 反应时间对污泥脱水性能的影响

综上所述, Fe/Ce-NPs+SPC 催化的类芬顿反应调理 AD 污泥以提高其脱水性能的最佳条件为: 初

始 pH 为 5、Fe/Ce-NPs 投加量为 30~50 mg/(g·TSS)、SPC 投加量在 200~400 mg/(g·TSS) 之间、反应时间为 15~60 min。

## 2.2 响应面实验设计优化联合调理的最优条件

### 2.2.1 响应面模型拟合及显著性检验

从单因素实验的数据结果可以看出, Fe/Ce-NPs 投加量、SPC 投加量、反应时间 3 个单因素的最优条件区间都存在一个极值, 满足 Box-Behnken 试验设计的基本要求 [21]。所以, 为了确定该实验准确的最佳条件, 基于 Box-Behnken 试验设计流程进行实验, 结果如表 3 所示。

表 3 响应面设计及其结果

实验 编号	因素			$W_c$ /%	
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	实验值	预测值
1	30	15.0	300	77.04	76.99
2	50	15.0	300	75.60	75.62
3	30	60.0	300	75.50	75.45
4	50	60.0	300	75.37	75.37
5	30	37.5	200	76.45	76.41
6	50	37.5	400	75.50	75.53
7	30	37.5	200	75.90	75.95
8	50	37.5	400	75.35	75.39
9	40	15.0	200	75.95	75.99
10	40	60.0	400	75.20	75.25
11	40	15.0	200	75.92	75.87
12	40	60.0	400	74.90	74.86
13	40	37.5	300	73.95	73.84
14	40	37.5	300	74.10	73.84
15	40	37.5	300	73.79	73.84
16	40	37.5	300	73.92	73.84
17	40	37.5	300	73.82	73.84

根据实验数据, 利用 Design-Expert 10 软件进行拟合, 得到  $W_c$  的三元二次回归方程模型:

$$W_c = 73.84 - 0.38x_1 - 0.44x_2 - 0.13x_3 + 0.31x_1x_2 + 0.100x_1x_3 - 0.067x_2x_3 + 1.17x_1^2 + 0.86x_2^2 + 0.79x_3^2 \quad (8)$$

对该模型进行方差分析以及真实性检测, 结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出, 一次项  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$  的偏回归系数均显著 ( $P < 0.01$ ), 说明 Fe/Ce-NPs 投加量、SPC 投加量、反应时间对 AD 污泥含水率有极显著的影响 [22], 且 3 个因素的影响作用为反应时间 > Fe/Ce-NPs 投加量 > SPC 投加量。而在交互项中  $x_1x_2$  交互作用显著, 说明 SPC 投加量和反应时间

协同作用对 AD 污泥脱水性能影响更大。在二次项中,  $x_1^2$ 、 $x_2^2$ 、 $x_3^2$  对  $W_e$  均有极显著的影响。此模型的回归系数  $R^2 = 0.9899$ , 拟合度极好;  $R_{adj}^2 = 0.9770$ ,  $R_{pred}^2 = 0.9687$ ,  $R_{adj}^2 - R_{pred}^2 = 0.0083 < 0.2$ , 说明该模型的可靠性高, 可通过该模型预测每个实验点的  $W_e$ 。

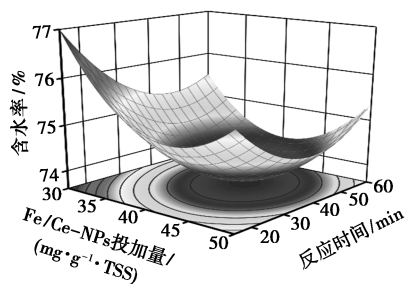
表4 方差分析及其结果

项目	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	16.06	9	1.78	76.54	<0.0001	**
$x_1$	1.14	1	1.14	48.91	0.0002	**
$x_2$	1.52	1	1.52	65.32	<0.0001	**
$x_3$	0.13	1	0.13	5.69	0.0485	*
$x_1x_2$	0.40	1	0.40	17.03	0.0044	*
$x_1x_3$	0.040	1	0.040	1.72	0.2315	
$x_2x_3$	0.018	1	0.018	0.78	0.4059	
$x_1^2$	5.74	1	5.74	246.13	<0.0001	**
$x_2^2$	3.11	1	3.11	133.53	<0.0001	**
$x_3^2$	2.66	1	2.66	114.10	<0.0001	**
残差	0.16	7	0.023			
失拟项	0.017	3	0.006	0.16	0.9180	
绝对误差	0.15	4	0.036			
总误差	16.22	16				

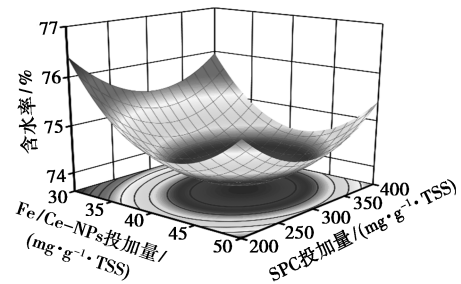
注: \*\* 为差异极其显著 ( $P < 0.01$ ); \* 为差异显著 ( $P < 0.05$ )。

### 2.2.2 三维响应曲面图分析与模型验证

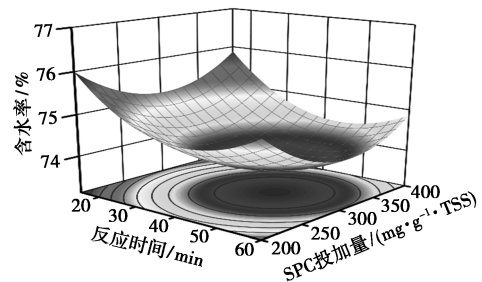
在线性回归分析的基础上, 作出 AD 污泥含水率预测模型对应的三维响应曲面图, 结果如图 5 所示。曲面图的坡度反映了各因素对 AD 污泥滤饼含水率的影响程度。坡度越大, 说明其对含水率的影响也越大。曲面等高线的形状和密度反映了因素之间交互作用的强度。如果等高线趋于椭圆且密集, 则意味着因素之间的交互作用更强<sup>[23]</sup>。从图 5 中可以看出, Fe/Ce-NPs 投加量、SPC 投加量、反应时间对 AD 污泥滤饼含水率的影响程度大小依次为反应时间 > Fe/Ce-NPs 投加量 > SPC 投加量, 这与表 4 中进行的方差分析所得出的结论一致。此外, AD



(a) Fe/Ce-NPs 投加量和反应时间对含水率的交互影响



(b) Fe/Ce-NPs 投加量和 SPC 投加量对含水率的交互影响



(c) 反应时间和 SPC 投加量对含水率的交互影响

图5 预测模型的三维响应曲面图

污泥滤饼含水率与 Fe/Ce-NPs 投加量、SPC 投加量、反应时间之间存在显著的交互作用, 各曲面均呈现开口向上的形态, 表明存在联合调理污泥脱水时的最佳投加量。

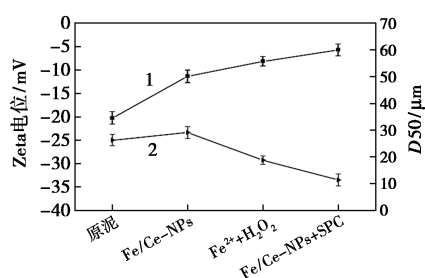
根据 Design Expert 10 的预测结果, 采用 Fe/Ce-NPs+SPC 催化的类芬顿反应是一种有效的 AD 污泥调理方法。在该反应条件下, 最佳的反应参数为 Fe/Ce-NPs 投加量为 41.264 mg/(g·TSS)、反应时间为 42.760 min、SPC 投加量为 308.298 mg/(g·TSS)、初始 pH 为 5, 对应的  $W_e$  最小值为 73.758%。为了便于实验操作, 对该反应条件进行了参数优化, 具体为 Fe/Ce-NPs 投加量为 41.3 mg/(g·TSS)、反应时间为 43 min、SPC 投加量为 308.00 mg/(g·TSS)、初始 pH 为 5, 在该实验条件下进行了 3 组平行实验, 得到的  $W_e$  平均值为 73.64%, 与预测值相比, 其偏差仅为 0.118%, 充分说明该模型具有较高的精度和可行性。

### 2.3 Fe/Ce-NPs+SPC 调理 AD 污泥机理分析

#### 2.3.1 Zeta 电位和粒径变化

污泥的 Zeta 电位和粒径是反映其絮凝能力和脱水能力的重要指标<sup>[24]</sup>。为了深入了解 Fe/Ce-NPs+SPC 处理对 AD 污泥的影响, 测量了最佳处理条件下的污泥 Zeta 电位和粒径大小, 结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 未经处理的 AD 污泥的 Zeta 电位为 20.2 mV, 表明污泥絮体表面存在大量带负电荷的官能团, 处理后的 AD 污泥 Zeta 电位显

著降低,其中以 Fe/Ce-NPs+SPC 处理的 AD 污泥 Zeta 电位最低(5.73 mV),其次为传统芬顿(8.14 mV)和 Fe/Ce-NPs(11.4 mV)。Fe/Ce-NPs+SPC 处理的 AD 污泥 Zeta 电位显著增加是由于 EPS 中的阴离子官能团的破坏以及 Fe/Ce 离子的中和作用。从粒径的角度来看,Fe/Ce-NPs 处理后的 AD 污泥粒径增大,这是由于 Fe 离子的絮凝作用促使污泥絮体团聚<sup>[25]</sup>。而经过传统芬顿和 Fe/Ce-NPs+SPC 处理后的 AD 污泥粒径减小。尽管 Fe 离子具有絮凝作用,但(类)芬顿反应产生的·OH 可以氧化分解 EPS 和细胞结构,促使污泥絮体分解,最终表现为污泥粒径的减小<sup>[26]</sup>。因此,Fe/Ce-NPs+SPC 处理同时包括絮凝和氧化过程,通过降低 Zeta 电位和污泥颗粒粒径,促进了污泥絮体的压缩和结合水的释放,从而有利于污泥的脱水。



1—Zeta 电位;2—D50

图 6 不同方法调理污泥后的 Zeta 电位和粒径

### 2.3.2 EPS 中有机物质量分数的变化

蛋白质(PN)和多糖(PS)是 EPS 具有代表性的 2 种有机物,二者含有大量的亲水性官能团,其质量分数直接影响着污泥的脱水性和絮凝特性<sup>[24]</sup>。因此,研究了 Fe/Ce-NPs+SPC 调理 AD 污泥前后 PN 和 PS 质量分数的变化并将其与传统芬顿反应和未经调理的 AD 污泥进行对比,结果如表 5 所示。从表 5 中可以看出,PN 和 PS 质量分数呈现相同的变化趋势。与未调理的污泥相比,经过调理后的污泥中 LB-EPS 和 TB-EPS 的 PN 质量分数下降了 47.43%和 89.86%;PS 质量分数分别下降了 50.9%和 77.85%。此外,随着 LB-EPS 和 TB-EPS 蛋白质和多糖总量的降低,S-EPS 总量则有所增加,表明氧化破解的 LB-EPS 和 TB-EPS 中的蛋白质和多糖转移到 S-EPS 中。值得注意的是,经过体系(Fe/Ce-NPs+SPC)调理后的污泥中蛋白质和多糖的总量低于未调理的原污泥和经过芬顿(Fe<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)调理后的污泥,说明双金属体系催化的类芬顿反应具有更强的氧化能力,导致了部分多糖尤其是蛋白质的矿

化<sup>[27]</sup>。DOC 质量分数的变化与 PN 和 PS 相同可以印证上述结论。

表 5 不同方法调理 AD 污泥前后 EPS 中蛋白质、多糖和 DOC 的质量分数 %

调理方式	S-EPS			LB-EPS			TB-EPS		
	PN	PS	DOC	PN	PS	DOC	PN	PS	DOC
原泥	54.8	25.1	40.8	83.8	31.4	57.2	194.6	46.1	149.9
Fe <sup>2+</sup> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	182.1	32.4	100.4	64.9	19.5	42.2	44.1	15.4	40.6
Fe/Ce-NPs+SPC	155.4	28.8	88.3	44.1	15.4	40.6	19.7	10.2	42.8

### 2.3.3 污泥颗粒的 SEM 表征

利用 SEM 表征分析了 Fe/Ce-NPs+SPC 调理前后 AD 污泥絮体的表面形态特征变化情况,如图 7 所示。从图 7 中可以看出,未经处理的 AD 污泥表面光滑且致密,几乎没有大的开口,阻碍了污泥中间隙水和结合水的脱除<sup>[12]</sup>。相比之下,处理后的污泥的絮体呈现出无序而粗糙的分布,表明 Fe/CeNPs+SPC 预处理破坏了污泥絮体的稳定结构,导致他们之间分布着大量的孔隙和裂缝,从而为结合水的释放创造了有利的条件<sup>[28]</sup>。

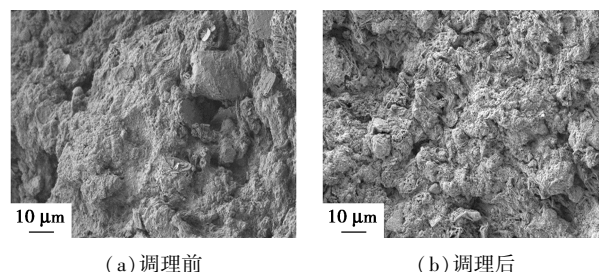


图 7 Fe/CeNPs+SPC 调理 AD 污泥前后的 SEM 图

## 3 结论

采用绿色合成的 Fe/Ce-NPs 与 SPC 组合的类芬顿体系调理 AD 污泥以改善其脱水性能并分析其中潜在机理。

(1) 在铁铈摩尔比为 4:1、Fe/Ce-NPs 投加量为 40 mg/(g·TSS)、SPC 投加量为 300 mg/(g·TSS)、pH 为 5、反应时间为 30 min 的优化条件下,泥饼含水率和污泥比阻由 82.4%和 10.2×10<sup>13</sup> m/kg 降至 74.9%和 3.7×10<sup>13</sup> m/kg,AD 污泥的脱水能力得到大幅度强化。

(2) 针对 Fe/Ce-NPs 投加量、反应时间、SPC 投加量 3 个单因素进行 Box-Behnken 响应面试验设计,以 W<sub>g</sub> 为响应值构建三元二次回归方程模型。

此模型的回归系数  $R^2 = 0.9899$ , 拟合度极好, 根据响应值的分布特点, 确定 AD 污泥脱水的最佳条件为: Fe/Ce-NPs 投加量为  $41.3 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{TSS})$ 、SPC 投加量为  $308 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{TSS})$ 、反应时间为  $43 \text{ min}$ , 最佳条件下泥饼含水率降至  $73.6\%$ , 与模型预测值相差仅  $0.118\%$ 。该模型具有较高的精确度和可信度。

(3) 相关机理实验分析表明, Fe/Ce-NPs+SPC 的类芬顿反应相较于传统芬顿体系具有更高的反应活性, 具体表现在其调理的 AD 污泥具有更低的 Zeta 电位和粒径, 同时对 EPS 中的蛋白质、多糖等有机物的分解更彻底。

### 参考文献

- [1] Wei L, Xia X, Zhu F, *et al.* Dewatering efficiency of sewage sludge during  $\text{Fe}^{2+}$ -activated persulfate oxidation: Effect of hydrophobic/hydrophilic properties of sludge EPS [J]. *Water Research*, 2020, 181: 115903.
- [2] Zhen G, Lu X, Su L, *et al.* Unraveling the catalyzing behaviors of different iron species (Fe vs. Fe) in activating persulfate-based oxidation process with implications to waste activated sludge dewaterability [J]. *Water Research*, 2018, 134: 101-114.
- [3] 王丽苹, 李平, 木合塔尔·吐尔洪, 等.  $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$  类芬顿法提高污泥脱水性能及机理分析 [J]. *现代化工*, 2018, 12: 119-123.
- [4] Liang J, Yan W, Zhou Y. Mechanistic insights into a novel nitrilotriacetic acid- $\text{Fe}^0$  and  $\text{CaO}_2$  process for efficient anaerobic digestion sludge dewatering at near-neutral pH [J]. *Water Research*, 2020, 184(0): 116149.
- [5] 董黎明, 郑心愿, 胡修玉, 等. 丝状真菌调理对柠檬酸污泥脱水性能的影响 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39(6): 2467-2474.
- [6] Li Y, Pan L, Zhu Y, *et al.* How does zero valent iron activating peroxydisulfate improve the dewatering of anaerobically digested sludge? [J]. *Water Research*, 2019, 163: 114912.
- [7] 郭俊元, 文小英, 羊润锦, 等. 玉米秸秆生物炭改善污泥脱水性能 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39(8): 3316-3322.
- [8] Chen Y, Chen H, Li J, *et al.* Rapid and efficient activated sludge treatment by electro-Fenton oxidation [J]. *Water Research*, 2019, 152: 181-190.
- [9] Hu S, Hu J, Liu B, *et al.* In situ generation of zero valent iron for enhanced hydroxyl radical oxidation in an electrooxidation system for sewage sludge dewatering [J]. *Water Research*, 2018, 145: 162-171.
- [10] 贺梁, 刘锐平, 安晓强, 等. 铁铜双金属有机骨架 MIL-101 (Fe, Cu) 活化双氧水降解染料性能 [J]. *环境科学*, 2020, 41(10): 4607-4614.
- [11] Zeng S, Zhong D, Xu Y, *et al.* Biochar-loaded nZVI/Ni bimetallic particles for hexavalent chromium removal from aqueous solution [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2022, 44(10): 1953-1964.
- [12] Li Y, Zhu Y, Wang D, *et al.*  $\text{Fe}(\text{II})$  catalyzing sodium percarbonate facilitates the dewaterability of waste activated sludge: Performance, mechanism, and implication [J]. *Water Research*, 2020, 174: 115626.
- [13] 郭波, 田瑜, 范晨, 等. 绿色纳米铁/ $\text{H}_2\text{O}_2$  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.
- [14] Chen C, Lv L, Chen Y, *et al.* Destroying the structure of extracellular polymeric substance to improve the dewatering performance of waste activated sludge by ionic liquid [J]. *Water Research*, 2021, 199: 117161.
- [15] 国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法编委会编. 水和废水监测分析方法. 第4版 [M]. 北京: 中国环境出版社, 2002.
- [16] Yuan H, Yan X, Yang C, *et al.* Enhancement of waste activated sludge dewaterability by electro-chemical pretreatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187(1-3): 82-88.
- [17] Gaudy A F, Goel K C, Gaudy E T, *et al.* Application of continuous oxidative assimilation and endogenous protein synthesis to the treatment of carbohydrate wastes deficient in nitrogen [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1969, (1): 53-65.
- [18] 张磊, 范晨, 郭波. 绿色合成纳米铁/钼催化剂联用过氧化氢降解甲氧苄啶的研究 [J]. *现代化工*, 2022, 42(2): 157-162.
- [19] Bian C, Ge D, Wang G, *et al.* Enhancement of waste activated sludge dewaterability by ultrasound-activated persulfate oxidation: Operation condition, sludge properties, and mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 128385.
- [20] Guo B, Xu T, Zhang L, *et al.* A heterogeneous fenton-like system with green iron nanoparticles for the removal of bisphenol A: Performance, kinetics and transformation mechanism [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 272: 111047.
- [21] 郭俊元, 文小英, 贾晓娟, 等. 磁性壳聚糖改善污泥脱水性能的研究 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39(7): 2944-2952.
- [22] 李国君, 邱珊, 朱英实, 等. 响应面法对泡沫铜阴极电芬顿产  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\cdot\text{OH}$  性能优化 [J]. *环境工程学报*, 2018, 1: 93-101.
- [23] He D, Chen J, Bao B, *et al.* Optimizing sludge dewatering with a combined conditioner of Fenton's reagent and cationic surfactant (Article) [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2020, 88(2): 21-30.
- [24] Cao B, Zhang W, Wang D. Enhanced technology based for sewage sludge deep dewatering: A critical review [J]. *Water Research*, 2021, 189: 116650.
- [25] Wang Y, Xi D, Yang Z, *et al.* "In-situ synthesized" iron-based bi-metal promotes efficient removal of  $\text{Cr}(\text{VI})$  in by zero-valent iron-loaded hydroxyapatite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420: 126540.
- [26] Zhang Y, Li T, Tian J, *et al.* Enhanced dewaterability of waste activated sludge by UV assisted ZVI-PDS oxidation [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 113: 152-164.
- [27] Liang J, Zhou Y. Pyrite assisted peroxymonosulfate sludge conditioning: Uncover triclosan transformation during treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125368.
- [28] Feng J, Zhang T, Sun J, *et al.* Improvement of sewage sludge dewatering by piezoelectric effect driven directly with pressure from pressure filtration: Towards understanding piezo-dewatering mechanism [J]. *Water Research*, 2021, 209: 117922. ■