

Fenton 氧化破解剩余污泥中的胞外聚合物

李娟, 张盼月*, 曾光明, 宋相国, 董金华, 张海燕, 吴珍, 贾晓蕾

(湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要: 利用 Fenton 试剂的强氧化性破解剩余污泥中的胞外聚合物(EPS), 通过释放出的多聚糖、蛋白质浓度以及 SCOD 的变化表征 EPS 的破解程度, 旨在找出 Fenton 氧化破解 EPS 的适宜反应条件. 结果表明, pH = 2.5, 反应时间 90 min, H_2O_2/Fe^{2+} (质量比) = 8:1, 温度 65 ~ 70℃ 为适宜反应条件. 该条件下经 Fenton 氧化, 污泥上清液中的 SCOD、多聚糖和蛋白质浓度分别由 45.88、10.96 和 11.99 $mg \cdot L^{-1}$ 增加到 684.93、382.17 和 302.62 $mg \cdot L^{-1}$; 污泥颗粒平均粒径和中值粒径分别由供试污泥的 838.89 μm 和 859.20 μm 减小到 137.22 μm 和 148.69 μm . Fenton 氧化可以有效破解污泥中的 EPS, 提高污泥的无机化程度, 有利于污泥的减量化和资源化.

关键词: Fenton 试剂; 胞外聚合物; 剩余污泥; 多聚糖; 蛋白质; SCOD; 污泥粒径分布

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2009)02-0475-05

Extracellular Polymeric Substances Disintegration by Fenton Oxidation of Excess Sludge

LI Juan, ZHANG Pan-yue, ZENG Guang-ming, SONG Xiang-guo, DONG Jin-hua, ZHAGN Hai-yan, WU Zhen, JIA Xiao-lei

(College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Fenton oxidation was used to disintegrate extracellular polymeric substances (EPS) of excess sludge with its strong oxidation ability. The concentration of polysaccharide, protein and the change of soluble chemical oxygen demand (SCOD) disintegrated from EPS represent the EPS disintegration degree. The objective of this study is to optimize the operational conditions for EPS disintegration with Fenton oxidation. It is shown that the optimal operational condition is as following: pH = 2.5, reaction time = 90min, H_2O_2/Fe^{2+} (weight dosage ratio) = 8:1 and reaction temperature is about 65-70℃. Under this condition after the Fenton oxidation, SCOD, concentration of polysaccharide, protein in the supernate increase from 45.88, 10.96 and 11.99 $mg \cdot L^{-1}$ to 684.93, 382.17 and 302.62 $mg \cdot L^{-1}$, respectively; the average diameter and the median diameter of sludge particulates reduce from 838.89 μm and 859.20 μm to 137.22 μm and 148.69 μm , respectively. As a result, EPS is effectively disintegrated by Fenton oxidation and the sludge is greatly mineralized, which benefits the further sludge reduction and utilization.

Key words: Fenton reagent; extracellular polymeric substances (EPS); excess sludge; polysaccharide; protein; soluble chemical oxygen demand (SCOD); sludge particulate distribution

城市生活污水处理厂剩余污泥体积庞大、成分复杂制约着污泥减量化和资源化^[1~4], 脱水是污泥减量的关键, 其困难在于大量胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)的存在. EPS 是细菌细胞壁周围用以保护细胞并阻止(其脱水的水合胶囊或粘液的聚合体, 决定污泥的理化性质和生物特性, 其质量(包括其结合水)约占污泥固体质量的 80%, 主要成分是具有亲水性和粘性的多聚糖、蛋白质、核酸、脂质和 DNA 等高分子物质^[5~7]. Fenton 试剂在生活污水和特种废水处理中已得到深入研究^[8~10], 国内外有关 EPS 性质、提取和应用的研究也相当深入^[11,12]. 而将 Fenton 试剂用于污泥处理领域的研究尚少, Tokumura、Lu、Buyukkamaci、钟恒文等^[13~16]选取不同参数, 考察 Fenton 或类 Fenton 试剂对污泥的调理. 尚鲜见有关利用 SCOD、多聚糖、蛋

白质及污泥粒度表征 Fenton 试剂调理污泥的报道. 本研究利用 Fenton 试剂氧化破解剩余污泥中的 EPS, 考察 pH、反应时间、 H_2O_2/Fe^{2+} 、温度等条件对污泥上清液中 SCOD、多聚糖和蛋白质浓度的影响, 得出 Fenton 试剂氧化污泥的适宜条件, 并结合污泥粒度和显微镜观察直观说明 EPS 破解程度, 以期污泥资源化(如堆肥或直接农用)提供良好的基础.

1 材料与方法

1.1 供试污泥

收稿日期: 2008-02-29; 修订日期: 2008-03-22

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(531105050030); 长江学者和创新团队发展计划项目(IRT0719)

作者简介: 李娟(1979~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制工程, E-mail: lemonautumn@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhangpy@hnu.cn

供试污泥为长沙市金霞污水处理厂浓缩后的剩 余污泥,基本性质如表 1.

表 1 供试污泥的基本性质						
Table 1 Characteristics of the activated sludge sample						
pH	含水率/%	TSS/mg·L ⁻¹	VSS/mg·L ⁻¹	SCOD/mg·L ⁻¹	蛋白质浓度/mg·L ⁻¹	多聚糖浓度/mg·L ⁻¹
6.80	96.39	7980	3097	45.88	11.99	10.96

1.2 试剂与仪器

硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、30% 过氧化氢(H_2O_2)、浓硫酸(H_2SO_4)、氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠(Na_2CO_3)、酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、牛血清白蛋白、Folin 酚 F-9252、苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)、抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)、重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)和硫酸亚铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,均为分析纯.

721 分光光度计(上海精密科学仪器有限公司);MS-3 型微波消解 COD 测定仪(国家环保局华南环境科学研究所);E-331pH 复合电极(上海大普仪器有限公司);SHA-C 水浴恒温振荡器(江苏省金坛市医疗仪器厂);WKYI 微量可调移液器(上海安亭微量进样器厂);JB-1A 磁力搅拌器(常州荣冠实验分析仪器厂);安米德 CIS-100 粒度粒型分析仪(荷兰安米德有限公司);FA1004N 型电子天平(杭州东新仪器有限公司);显微镜(奥林巴斯 CX40).

1.3 实验方法

用 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液和 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节供试污泥 pH,按一定质量比($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)投加 $0.5\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液和 30% 的 H_2O_2 ,摇匀,置于水浴恒温振荡器中振荡,控制反应温度和时间,反应完成后取样,用中速定性滤纸过滤,测定滤液中多聚糖、蛋白质浓度和 SCOD.

1.4 分析方法

TSS、VSS 测定采用标准方法;COD 测定采用微波快速消解法;多聚糖测定采用硫酸-苯酚法,以葡萄糖为标准物;蛋白质测定采用 Folin-酚试剂法,以牛血清白蛋白(BSA)为标准物;粒径用安米德 CIS-100 粒度分析仪分析.

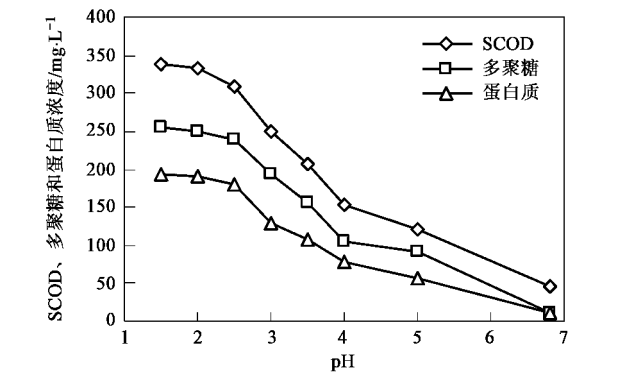
2 结果与讨论

2.1 pH 对 EPS 破解的影响

不同 pH 条件下,供试污泥经 Fenton 试剂氧化后,释放出的 SCOD、多聚糖和蛋白质浓度变化如图 1 所示.随着 pH 降低,SCOD、多聚糖和蛋白质浓度都呈明显的上升趋势,且表现出较强的一致性.按

pH 从高到低,曲线大致可分为 3 个阶段:6.8(原泥)~4、4~2.5、2.5~1.5.第 1 阶段各参数都呈现一定的上升趋势;第 2 阶段各参数迅速增加;第 3 阶段各参数略有增加,变化趋于平缓.

Fenton 反应的实质是 H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化作用下生成具有高反应活性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), $\cdot\text{OH}$ 能氧化大多数有机物使其降解.pH 是 Fenton 试剂氧化反应中的重要参数,它决定 $\cdot\text{OH}$ 的产率和溶解性 Fe^{2+} 浓度^[13].pH 较高时,Fenton 试剂的氧化效率由于铁离子形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 而降低;pH 过低时,较高浓度的 H^+ 使中间产物 FeOOH^{2+} 的形成速率减慢,导致 Fe^{2+} 和 $\cdot\text{OH}$ 的产率降低,从而降低 Fenton 试剂的氧化能力,理论上讲,pH 2~4 是 Fenton 氧化的最佳范围^[17~19].实验所得结果与理论分析基本一致,考虑到经济成本,选 2.5 为最佳 pH.



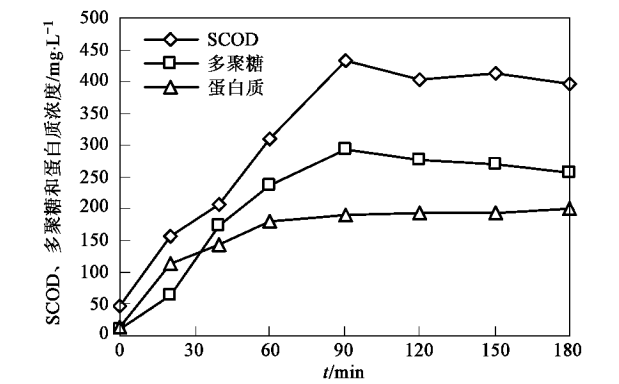
室温 28℃,时间 60min, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 5:1$, H_2O_2 投加量 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

图 1 pH 对 EPS 破解的影响
Fig.1 Effect of pH on EPS disintegration

2.2 反应时间对 EPS 破解的影响

图 2 是反应时间对 EPS 破解的影响.开始阶段,SCOD、多聚糖和蛋白质浓度均快速增高,60 min 后蛋白质浓度略有小幅升高,在 90 min 时 SCOD 和多聚糖浓度达到体系的最大值,之后略微呈下降趋势.Fenton 试剂作用于污泥,首先是 EPS 分解、细胞壁破解并释放出溶解性有机物,如糖类和蛋白质等,表现为 SCOD、多聚糖和蛋白质浓度快速升高;随着反应

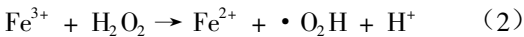
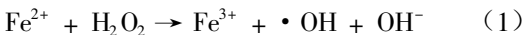
时间的延长,释放出的部分溶解性有机物进一步被氧化为小分子物质,如挥发性脂肪酸、H₂O 和 CO₂ 等,SCOD 和多聚糖浓度曲线呈下降趋势;相对于糖类而言,蛋白质不易被进一步氧化,故其浓度曲线未出现下降趋势.反应时间过短,EPS 中的多聚糖和蛋白质不能有效释放,时间过长,释放出的部分有机物被进一步氧化,90 min 为最佳反应时间.



室温 28℃, pH = 2.5, H₂O₂/Fe²⁺ = 5:1, H₂O₂ 投加量 5 g·L⁻¹
图 2 反应时间对 EPS 破解的影响
Fig.2 Effect of reaction time on EPS disintegration

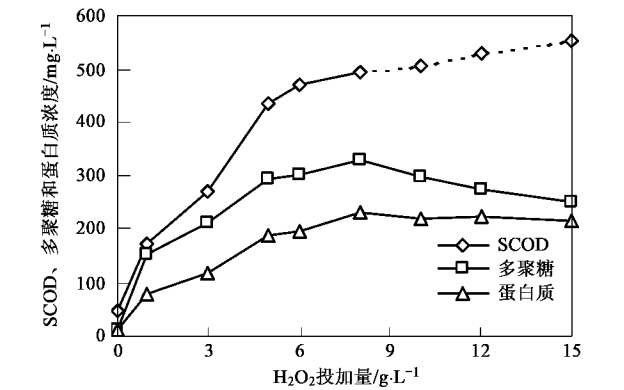
2.3 H₂O₂ 和 Fe²⁺ 投加量对 EPS 破解的影响

H₂O₂ 和 Fe²⁺ 投加量是 Fenton 氧化效果最直接的影响因素.铁盐催化 H₂O₂ 分解主要是通过 Fe²⁺ 与 Fe³⁺ 之间的相互转化进行的,其机制为^[17,20,21]:



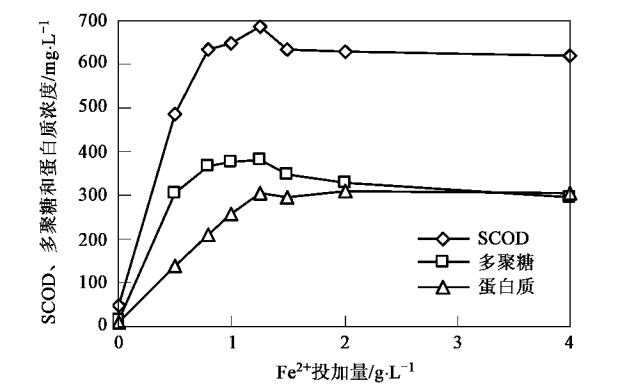
H₂O₂ 投加量对 EPS 破解的影响如图 3 所示. H₂O₂ 投加量低于 8 g·L⁻¹ 时,SCOD、多聚糖和蛋白质浓度都随着 H₂O₂ 投加量增加而升高,随着 H₂O₂ 投加量增加,产生的·OH 的量增加,Fenton 反应的效率增大,从 EPS 中破解出的多聚糖和蛋白质的量相应增加;H₂O₂ 投加量为 8 g·L⁻¹ 时,多聚糖和蛋白质浓度达到最大值,Fenton 试剂对污泥中 EPS 的破解最充分,此时 H₂O₂/Fe²⁺ = 8:1;之后多聚糖和蛋白质浓度呈下降趋势,当 H₂O₂ 投加量过高时,过量的 H₂O₂ 迅速将 Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺,使得之后的反应主要在 Fe³⁺ 的催化下进行,由于反应(2)的速率远小于反应(1)的速率,既消耗了 H₂O₂ 又抑制了·OH 的产生,使 Fenton 反应的效率明显降低^[22],但是 SCOD 则随着 H₂O₂ 投加量的增加继续升高.实验中发现,H₂O₂ 投加量高于 8 g·L⁻¹ 时,测定 SCOD 过程中,向消解罐中滴加 K₂Cr₂O₇ 消解液,罐中出现深蓝色.这是由于

过量的 H₂O₂ 与 K₂Cr₂O₇ 生成蓝色的双氧化重铬酸 H₂Cr₂O₁₂,颜色干扰导致 SCOD 值高于实际值^[23](图 3 中以虚线表示实测值).



pH = 2.5, 时间 90 min, 温度 45℃, Fe²⁺ 投加量 1 g·L⁻¹
图 3 H₂O₂ 投加量对 EPS 破解的影响
Fig.3 Effect of H₂O₂ dosage on EPS disintegration

图 4 是催化剂 Fe²⁺ 投加量对 EPS 破解的影响.各曲线在 Fe²⁺ 投加量为 1.25 g·L⁻¹ 处出现了折点,折点之前,SCOD、多聚糖和蛋白质的浓度均随 Fe²⁺ 投加量的升高而增大,折点之后略有降低或保持基本不变,折点处 H₂O₂/Fe²⁺ = 8:1,与图 3 得到的结论一致.为验证 H₂O₂/Fe²⁺ = 8:1 这一结果,在进行 Fe²⁺ 投加量对 EPS 破解影响的实验时,H₂O₂ 的用量选择 10 g·L⁻¹.Fenton 氧化破解 EPS 主要通过·OH 的强氧化性来实现,Fe²⁺ 是催化 H₂O₂ 产生·OH 的必要条件,当 Fe²⁺ 投加量过低时,反应(1)速度较慢,·OH 产量低,EPS 的破解受到抑制;Fe²⁺ 投加量过高时,它还原 H₂O₂ 的同时自身被氧化成 Fe³⁺,消耗体系中可供有效利用的 H₂O₂ 的量^[22],削弱了 Fenton

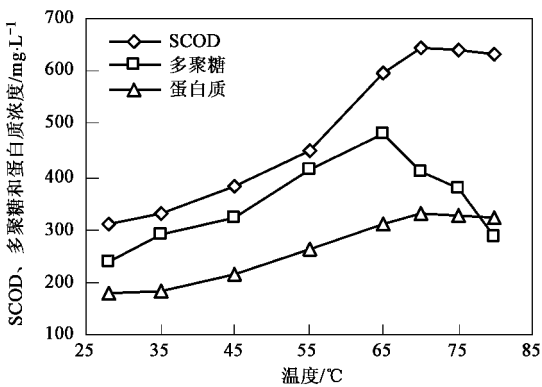


pH = 2.5, 时间 90 min, 温度 45℃, H₂O₂ 投加量 10 g·L⁻¹
图 4 Fe²⁺ 投加量对 EPS 破解的影响
Fig.4 Effect of Fe²⁺ dosage on EPS disintegration

试剂的氧化能力.只有当 H_2O_2 投加量和 Fe^{2+} 投加量达到一定比例时,才能达到最佳的氧化效果.在 Fenton 氧化破解 EPS 的反应中, H_2O_2 和 Fe^{2+} 最佳投量配比为 8:1.

2.4 温度对 EPS 破解的影响

温度对 EPS 破解的影响如图 5 所示.当温度低于 65℃时,温度升高可增加反应物质分子的平均动能,加快反应速率,SCOD、多聚糖和蛋白质的浓度逐渐增大,Fenton 氧化以破解污泥中的 EPS 为主;65℃时,多聚糖浓度达到最大值,继续升温,浓度快速降低;而 SCOD 和蛋白质浓度在 70℃达到最大值,之后随温度升高,略有下降.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,EPS 破解的同时伴随着破解产物的进一步氧化.相对于蛋白质的三维结构而言,多聚糖结构简单,较易被进一步氧化分解,温度较高时,多聚糖浓度下降较快;而蛋白质的结构和性能较多聚糖稳定,同一反应体系中的蛋白质浓度在较高温度下变化较小.从整体上分析,当

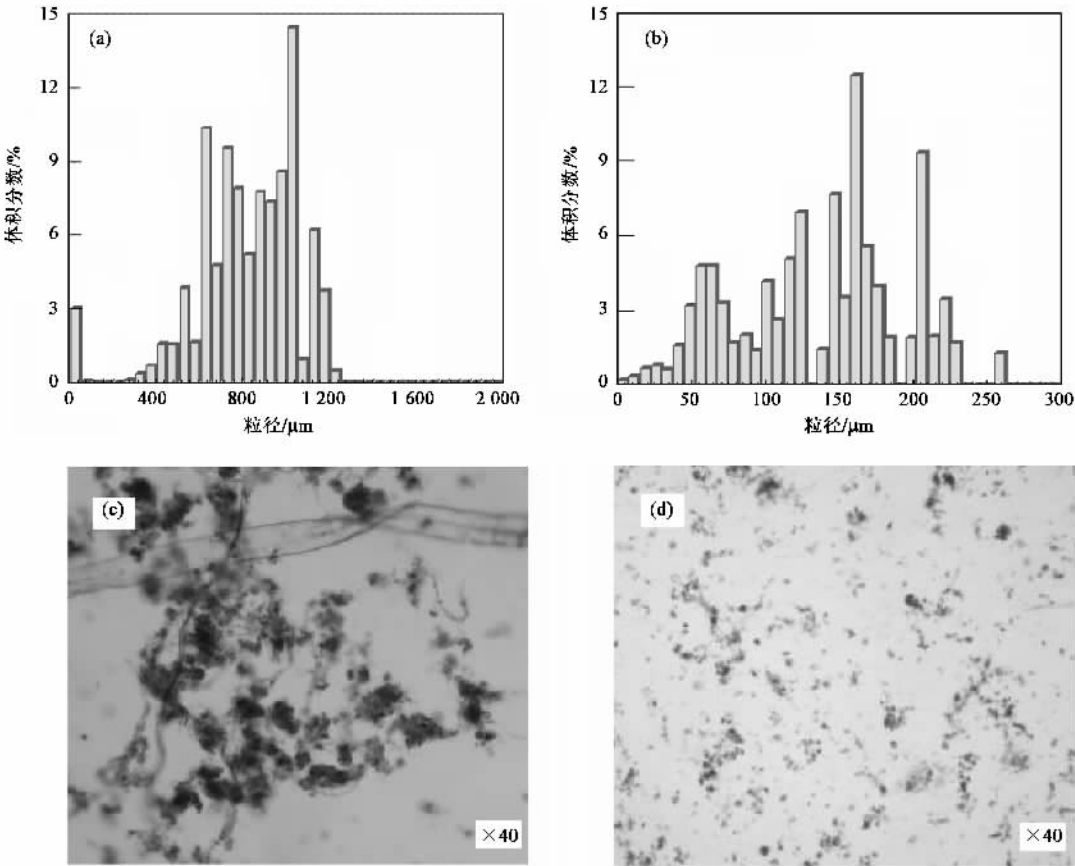


pH = 2.5, 时间 90 min, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 5:1$, H_2O_2 投加量 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
图 5 温度对 EPS 破解的影响
Fig.5 Effect of temperature on EPS disintegration

温度控制在 65 ~ 70℃时,Fenton 试剂对 EPS 的破解可达到较好的效果.

2.5 Fenton 氧化破解前后污泥粒度分布

Fenton 氧化处理前后污泥粒度情况如图 6 所



pH = 2.5, 时间 90 min, 温度 65℃, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 8:1$, H_2O_2 投加量 $8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

图 6 氧化破解前后污泥的粒度情况

Fig.6 Sludge particulates before and after oxidation disintegration

示,其中图 6(a)、6(b)分别为原污泥和反应后污泥的粒度分布,原污泥粒径主要集中在 600 ~ 1 080 μm 之间,最大粒径为 1 240 μm ;氧化处理后污泥粒径主要集中在 50 ~ 230 μm 之间,最大粒径只有 260 μm .图 6(c)、6(d)分别为污泥反应前后放大 40 倍的光学显微镜照片,原污泥中较大的污泥絮体经 Fenton 氧化后变为较小的颗粒,污泥中的 EPS 和其他胶团结构被有效破坏.

表 2 总结了反应前后污泥颗粒特性的变化.经 Fenton 氧化处理后,污泥颗粒的平均粒径和中值粒径均明显减小、比表面积增加、均匀性提高.Fenton 氧化使污泥的无机化程度和疏水性提高,EPS 中的结合水得以释放,可有效改善污泥的脱水性能,并增加脱水后泥饼的含固率,有利于污泥的减量化和资源化.

表 2 氧化破解前后污泥颗粒的特性变化

样品	Table 2 Change of sludge particulate characteristics before and after oxidation disintegration			
	平均粒径 / μm	中值粒径 / μm	比表面积 / $\text{cm}^2 \cdot \text{mL}^{-1}$	均匀性
原污泥	838.89	859.20	89.4	0.39
反应后污泥	137.22	148.69	128	0.67

3 结论

(1) Fenton 试剂可有效氧化破解活性污泥中的 EPS,释放的多聚糖和蛋白质的浓度以及 SCOD 可用于表征 EPS 被破解的程度.

(2) Fenton 氧化对活性污泥中 EPS 的破解受体系的 pH、反应时间、 H_2O_2 和 Fe^{2+} 的投加量以及反应温度等条件的影响,污泥破解的适宜条件为: pH = 2.5,反应时间 90 min, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 8:1$,温度 65 ~ 70 $^{\circ}\text{C}$.该条件下,SCOD、多聚糖和蛋白质浓度均有明显的升高,污泥颗粒粒径明显减小、比表面积增加、均匀性提高.Fenton 氧化增加了污泥颗粒的均匀性和无机化程度,有利于改善污泥的脱水性能,便于后续的减量化和资源化.

参考文献:

[1] Vaxelaire J, C  zac P. Moisture distribution in activated sludges: a review[J]. Water Res, 2004, 38(9): 2215-2230.

[2] 张光明,张信芳,张盼月.城市污泥资源化技术进展[M].北京:化学工业出版社,2006.

[3] Andrews J P, Asaadi M, Clarke B, et al. Potentially toxic element release by Fenton oxidation of sewage sludge[J]. Water Sci Technol, 2006, 54(5): 197-205.

[4] Wang J L, Wang J Z. Application of radiation technology to sewage sludge processing: a review[J]. J Hazard Mater, 2007, 143(1-2): 2-7.

[5] Neyens E, Baeyens J. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering[J]. J Hazard Mater, 2004, 106B: 83-92.

[6] Flemming H C, Wingender J. Relevance of microbial extracellular polymeric substances(EPSs)-Part I .Structural and ecological aspects[J]. Water Sci Technol, 2001, 43(6): 1-8.

[7] Fr  lund B, Palmgren R, Keiding K, et al. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin[J]. Water Res, 1996, 30(8): 1749-1758.

[8] Trujilloa D, Font X, Sánchez A. Use of Fenton reaction for the treatment of leachate from composting of different wastes[J]. J Hazard Mater, 2006, 138B: 201-204.

[9] Pérez M, Torrades F, Dom  nech X, et al. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents[J]. Water Res, 2002, 9(36): 2703-2710.

[10] Martínez N S, Fernández J F, Segura X F, et al. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton’s reagent[J]. J Hazard Mater, 2003, 101B: 315-322.

[11] Janga N, Ren X H, Kim G, et al. Characteristic of soluble microbial products and extracellular polymeric substances in the membrane bioreactor for water reuse[J]. Desalination, 2007, 202(1-3): 90-98.

[12] Comte S, Guibaud G, Baudu M. Relations between extraction protocols for activated sludge extracellular polymeric substances(EPS) and EPS complexation properties Part I . Comparison of the efficiency of eight EPS extraction methods[J]. Enzyme Microb Technol, 2006, 38(1-2): 237-245.

[13] Tokumura M, Sekine M, Yoshinari M, et al. Photo-Fenton process for excess sludge disintegration[J]. Process Biochem, 2007, 42(4): 627-633.

[14] Lu M C, Lin C J, Liao C H, et al. Dewatering of activated sludge by Fenton’s reagent[J]. Adv Environ Res, 2003, 7(3): 667-670.

[15] Buyukkamaci N. Biological sludge conditioning by Fenton’s reagent[J]. Process Biochem, 2004, 39(11): 1503-1506.

[16] 钟恒文,二宫加奈.生污泥的 Fenton 氧化处理[J].中国给水排水,2003,19(8): 46-47.

[17] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique[J]. J Hazard Mater, 2003, 98B: 33-50.

[18] 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 Sci Technol, 2001, 44(10): 327-332.

[19] Bossmann S H, Oliveros E, Gob S, et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton Reaction[J]. J Phys Chem A, 1998, 102(28): 5542-5550.

[20] Yoon J, Lee Y, Kim S. Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment[J]. Water Sci Technol, 2001, 44(5): 15-21.

[21] Kitis M, Adams C D, Daigger G T. The effects of Fenton’s reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants[J]. Water Res, 1999, 33(11): 2561-2568.

[22] 陈传好,谢波,任源,等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J].环境科学,2000,21(5): 93-96.

[23] 李金莲,金永峰,李会. Fenton 技术破解 HPAM 中 COD 测定干扰的消除[J].石油与天然气化工,2006,35(4): 316-317.