

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第11期

Vol.36 No.11

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京市大气气溶胶中糖类化合物的组成及来源 梁林林, Guenter Engling, 段凤魁, 马永亮, 程远, 杜祯宇, 贺克斌 (3935)
北京大气 PM_{2.5} 与惰性 SiO₂ 的生物毒性比较 刘梦娇, 黄艺, 文航, 邱国玉 (3943)
APEC 期间北京及周边城市 AQI 区域特征及天气背景分析 高庆先, 刘俊蓉, 王宁, 李文涛, 高文康, 苏布达 (3952)
2000 ~ 2014 年北京市 SO₂ 时空分布及一次污染过程分析 程念亮, 张大伟, 李云婷, 陈添, 李金香, 董欣, 孙瑞雯, 孟凡 (3961)
利用 SPAMS 研究石家庄市冬季连续灰霾天气的污染特征及成因 周静博, 任毅斌, 洪纲, 路娜, 李治国, 李雷, 李会来, 靳伟 (3972)
长江三角洲夏季一次典型臭氧污染过程的模拟 张亮, 朱彬, 高晋徽, 康汉青, 杨鹏, 王红磊, 李月娥, 邵平 (3981)
珠江三角洲区域污染分布及其垂直风场特征 刘建, 吴兑, 范绍佳 (3989)
春季黄渤海海水中尿素分布特征及溶解态氮的组成 李志林, 石晓勇, 张传松 (3999)
洱海流域农业用地与入湖河流水质的关系研究 庞燕, 项颂, 储昭升, 薛力强, 叶碧碧 (4005)
大辽河主要污染源营养盐输入特征 马迎群, 张雷, 赵艳民, 秦延文, 潘晓雪, 曹伟, 刘志超, 杨晨晨 (4013)
三峡库区大宁河沉积物营养盐时空分布及其与叶绿素的相关性分析 张永生, 李海英, 任家盈, 卢佳 (4021)
不同地质背景水库区夏季水-气界面温室气体交换通量研究 李建鸿, 蒲俊兵, 孙平安, 袁道先, 刘文, 张陶, 莫雪 (4032)
周丛生物存在下不同水层氧化还原带的分布及其与微生物的关联 王逢武, 刘玮, 万娟娟, 杨嘉利, 刘雪梅, 向速林, 吴永红 (4043)
华北低平原区地下水中氟分布特征及形成原因: 以南皮县为例 孔晓乐, 王仕琴, 赵焱, 袁瑞强 (4051)
某市典型地段地表水及地下水中氟喹诺酮类抗生素分布特征 崔亚丰, 何江涛, 苏思慧, 杨蕾, 乔肖刚 (4060)
乳山湾邻近海域沉积物中好氧氨氧化微生物分布特征 贺惠, 甄毓, 米铁柱, 张玉, 付璐璐, 于志刚 (4068)
青木关地下河中溶解态甾醇来源及迁移、转化特征 梁作兵, 沈立成, 孙玉川, 王尊波, 江泽利, 张媚, 廖昱, 谢正兰, 张远瞩 (4074)
多环芳烃在岩溶地下河表层沉积物-水相的分配 蓝家程, 孙玉川, 肖时珍 (4081)
降雨期间岩溶地下河溶解态多环芳烃变化特征及来源解析 江泽利, 孙玉川, 王尊波, 梁作兵, 任坤, 谢正兰, 张媚, 廖昱 (4088)
重庆南山老龙洞地下河系统重金属分布、迁移及自净能力 任坤, 梁作兵, 于正良, 张宇, 王蓉, 袁道先 (4095)
三峡水库消落带植物汞的分布特征 梁丽, 王永敏, 李先源, 唐振亚, 张翔, 张成, 王定勇 (4103)
物理和生物组合扰动对底泥微界面过程的影响 王忍, 李大鹏, 黄勇, 刘焱见, 陈俊 (4112)
超声、过硫酸钾协同去除水中诺氟沙星的效果 魏红, 史京转, 李佳霖, 李克斌, 赵琳, 韩凯 (4121)
载银活性炭活化过硫酸钠降解酸性橙 7 王忠明, 黄天寅, 陈家斌, 李文卫, 张黎明 (4127)
TiO₂ 降解迪美唑的动力学及活性物质分析 陈冬梅, 喻泽斌, 孙蕾, 黄俊, 高丽红, 李明洁 (4135)
单宁酸铁吸附去除水中无机氮的性能与机制研究 张瑞娜, 李琳, 刘俊新 (4141)
间歇曝气式膜生物反应器对养猪沼液中兽用抗生素的去除特性 丁佳丽, 刘锐, 郑炜, 宋小燕, 余卫娟, 叶朝霞, 陈吕军, 张永明 (4148)
单级和两级串联臭氧-生物活性炭深度处理垃圾渗滤液比较研究 杜安静, 范举红, 刘锐, 邱松凯, 文晓刚, 陈吕军 (4154)
水力停留时间和溶解氧对陶粒 CANON 反应器的影响 王会芳, 付昆明, 左早荣, 仇付国 (4161)
氨氮对 AOB 抑制的形态及规律 崔剑虹, 李祥, 黄勇, 朱亮, 杨朋兵 (4168)
厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮处理城市污水 张诗颖, 吴鹏, 宋吟玲, 沈耀良, 张婷 (4174)
同步硝化反硝化耦合除磷工艺的快速启动及其运行特征 冷璐, 信欣, 鲁航, 唐雅男, 万利华, 郭俊元, 程庆锋 (4180)
HCO₃⁻ 对部分亚硝化-厌氧氨氧化联合工艺脱氮效能的影响 李祥, 陈宗姮, 黄勇, 袁怡, 刘忻, 张大林 (4189)
ABR 耦合 CSTR 一体化工艺好氧颗粒污泥亚硝化性能调控及稳态研究 巫恺澄, 吴鹏, 沈耀良, 李月寒, 王建芳, 徐乐中 (4195)
活化过硫酸盐对市政污泥调理效果的影响 徐鑫, 濮文虹, 时亚飞, 虞文波, 张诗楠, 宋健, 张昊, 何姝, 杨昌柱, 杨家宽 (4202)
温度分化对 APBR 反应器性能及产甲烷菌群落的影响 谢海迎, 汪鑫, 李牧原, 阎叙酉, 五十岚泰夫, 罗锋 (4208)
污染场地修复技术筛选方法及应用 白利平, 罗云, 刘俐, 周友亚, 颜增光, 李发生 (4218)
基于 Monte Carlo 模拟的土壤重金属综合风险评价与案例分析 杨阳, 代丹, 蔡怡敏, 陈卫平, 侯瑜, 杨锋 (4225)
大港工业区土壤重金属污染及生态风险评价 张倩, 陈宗娟, 彭昌盛, 李发生, 谷庆宝 (4232)
缙云山不同土地利用方式对土壤团聚体微生物量碳氮的影响 李增全, 江长胜, 郝庆菊 (4241)
不同秸秆翻埋还田对旱地和水田土壤微生物群落结构的影响 兰木岭, 高明 (4252)
生草果园土壤微生物群落的碳源利用特征 杜毅飞, 方凯凯, 王志康, 李会科, 毛鹏娟, 张向旭, 王婧 (4260)
不同有机物料对东南景天修复重金属污染土壤效率的影响 姚桂华, 徐海舟, 朱林刚, 马嘉伟, 柳丹, 叶正钱 (4268)
组配改良剂对土壤-蔬菜系统铅镉转运调控的场地研究 朱维, 刘丽, 吴燕明, 周航, 邓贵友, 杨文毅, 彭佩钦, 曾敏, 廖柏寒 (4277)
水稻品种及典型土壤改良措施对稻米吸收镉的影响 王美娥, 彭驰, 陈卫平 (4283)
大庆湖泊群水体和淡水鱼中多环芳烃污染特征及生态风险评估 王晓迪, 臧淑英, 张玉红, 王凡, 杨兴, 左一龙 (4291)
覆盖层甲烷氧化动力学和甲烷氧化菌群落结构 邢志林, 赵天涛, 高艳辉, 何芝, 杨旭, 彭绪亚 (4302)
阳极内添加阳离子交换树脂提升钼压“三合一”膜电极 MFC 性能 梅卓, 张哲, 王鑫 (4311)
应用基于单克隆抗体的免疫传感器检测环境中的萘和苯并芘 李鑫, 乔琰, 钟国祯 (4319)
《环境科学》征订启事 (4224) 《环境科学》征稿简则 (4318) 信息 (4080, 4173, 4290, 4301)

活化过硫酸盐对市政污泥调理效果的影响

徐鑫^{1,2}, 濮文虹¹, 时亚飞¹, 虞文波¹, 张诗楠¹, 宋健¹, 张昊¹, 何姝³, 杨昌柱¹, 杨家宽^{1*}

(1. 华中科技大学环境科学与工程学院, 武汉 430074; 2. 江苏省环境科学研究院, 南京 210036; 3. 宇星科技发展(深圳)有限公司, 深圳 518057)

摘要: 常规污泥脱水技术只能将市政污泥含水率降到80%左右, 难以满足日益严格的污泥处理处置要求. 活化过硫酸盐产生硫酸根自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有强氧化性, 可用于破坏污泥的絮体结构. 本研究利用 Fe^{2+} 活化过硫酸钠(SPS)的方法进行污泥调理, 以到达改善污泥的脱水性能的目的. 结果表明, 当 Fe^{2+} 与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 投加量(以绝干污泥计)分别为 $25.88 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Fe^{2+} 与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 摩尔比为1.1:1)时, 污泥毛细吸水时间CST和污泥比阻SRF降低率最大, 滤液中蛋白质和多糖浓度达到最大. 进一步的研究表明, 污泥Zeta电位值由负向正变化, 颗粒比表面积增大, 絮体由密集的团状变成结构松散的层状结构, 污泥脱水性能提高.

关键词: 过硫酸盐; 污泥调理; 胞外聚合物; 高级氧化; 脱水性

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)11-4202-06 DOI: 10.13227/j.hjks.2015.11.035

Influence of the Application of Activated Persulfate on Municipal Sludge Conditioning

XU Xin^{1,2}, PU Wen-hong¹, SHI Ya-fei¹, YU Wen-bo¹, ZHANG Shi-nan¹, SONG Jian¹, ZHANG Hao¹, HE Shu³, YANG Chang-zhu¹, YANG Jia-kuan^{1*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China; 2. Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing 210036, China; 3. Universtar Science & Technology (Shenzhen) Co., Ltd., Shenzhen 518057, China)

Abstract: The water content of dewatered sewage sludge can decrease at about 80% by traditional sludge dewatering technologies. High water content has negative impacts on the sequent sludge disposal with a stricter standard. The sulfate free radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$, generated by activated persulfate, is a powerful oxidant. This article found that it could improve sludge dewatering properties by using the Fe^{2+} activated sodium persulfate (SPS). The results showed that when using Fe^{2+} $25.88 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (based on dry sludge solid) and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ $80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (the mole ratio of Fe^{2+} to $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ was 1.1:1) for sludge conditioning, it could reduce the capillary suction time (CST) and specific resistance to filtration (RSF) of sludge, increased the protein and polysaccharide as well as the COD concentration in the filtrate. The further research showed that this method could change the zeta potential of sludge, increased the sludge particle specific surface area, and made flocs become a loose layered structure from dense clusters, which was beneficial to improve the sludge dewaterability.

Key words: persulfate; sludge conditioning; extracellular polymeric substances (EPS); advanced oxidation; dewaterability

根据住房和城乡建设部关于全国城镇污水处理设施2013年第三季度建设和运行情况的最新通报, 截至2013年9月底, 全国设市城市、县累计建成城镇污水处理厂3501座, 生活污水处理能力约1.47亿 $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$, 比2012年底新增污水处理厂161座, 新增污水处理能力约450万 $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$. 对于二级城市污水处理厂, 按含水率97%计算, 市政污泥的产生量通常为污水处理量的0.3%~0.5%, 污泥绝干产量一般为1万 m^3 污水产生约1.0~2.0 $\text{t}^{[1]}$. 按照此经验推算, 2013年全国97%含水率的污泥产量约为2400~4000万 $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$, 干泥约530~1000万 $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$. 可见, 污泥产生量巨大. 污水处理规模增加以及处理率的提高导致大量污泥产生, 如得不到妥善处理

会给环境造成新的污染, 这是人们亟需面对和解决的问题.

由于污泥特殊的絮体结构, 尤其是胞外聚合物EPS(extracellular polymeric substances)的水合作用及复杂的表面特性极大地影响污泥絮体结构和脱水性能^[2-5]. 现有的污泥脱水技术只能将污泥含水率降到80%左右, 不符合污泥填埋对含水率控制在60%以内或者焚烧含水率在50%以内的要求^[6, 7].

为了破坏污泥絮体的EPS亲水结构, 有研究者

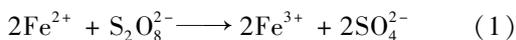
收稿日期: 2014-12-25; 修订日期: 2015-07-06

基金项目: 教育部科学技术研究项目(113046A); 中央高校基本科研业务费专项(2013TS071)

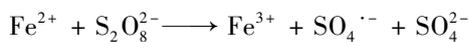
作者简介: 徐鑫(1988~), 女, 硕士, 主要研究方向为市政污泥处理与处置, E-mail: xuxin930@126.com

* 通讯联系人, E-mail: jkyang@hust.edu.cn

采用 Fenton 试剂作为高级氧化试剂来进行市政污泥的化学调理^[8-10]. 然而, Fenton 反应一般需要在酸性的条件下 (pH 为 2~3) 才能获得较优的高级氧化的效果. 硫酸根自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的过硫酸盐活化技术在中性等条件也具有较好的氧化效果, 是一类新型的高级氧化技术^[11, 12]. 过硫酸盐在水中电离产生的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 分子中有过氧基 O—O, 属强氧化剂, 但由于过硫酸盐在常温下反应速度较慢, 对污染物降解效果不明显. 过渡金属离子 (Fe^{2+} 等) 在常温 (20℃) 和中性条件下就能分解过硫酸盐, 产生硫酸根自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[13], 其氧化还原电位为 2.5~3.1V, 在环境污染治理方面有广阔应用前景. 本研究选用 Fe^{2+} 活化过硫酸盐, 反应过程如下所示^[14].



反应式(1)由以下两个反应式组成:



现阶段, Zhen 等^[15, 16] 研究发现在 pH 为 3.0~8.5 下使用 Fe^{2+} 投加量为 (以 VSS 计, 下同) $1.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 投加量为 $1.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 污泥毛细吸水时间 CST (capillary suction time) 降低率达到 88.8%, 可对污泥絮体中 EPS 进行降解并对微生物

细胞进行了破解. Shi 等^[17, 18] 的前期研究也表明活化过硫酸盐改变了蛋白质和多糖在不同结合态 EPS 的含量分布. 现有的研究报道中 Fe^{2+} 与过硫酸盐的反应摩尔比变化幅度较大. 本文拟通过过渡金属离子 Fe^{2+} 活化过硫酸钠产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化技术对污泥进行调理, 以 CST 和比阻 SRF (specific resistance to filtration) 为指标, 研究过硫酸钠和硫酸亚铁的投加量和投加比例对污泥脱水效果的影响, 对比分析污泥调理前后的比表面积、Zeta 电位以及滤液中蛋白质、多糖浓度等指标, 初步探讨其脱水机制, 以期过硫酸盐在污泥脱水中的应用提供参考.

1 材料与方法

1.1 实验原料

1.1.1 污泥样品

实验所用污泥均取自湖北省武汉市龙王嘴污水处理厂剩余浓缩污泥 (作为实验原泥, RS). 本实验中污泥分 2 次从污水处理厂获得. 为减小存放时间对污泥特性的影响, 取回后的污泥立刻放入 4℃ 冰柜中冷藏保存, 3 日内完成实验. 实验污泥基本性质见表 1.

表 1 实验污泥的基本性质

Table 1 Characteristics of raw sludge studied

污泥批次	pH	含水率/%	COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	有机物含量/%	Zeta 电位/mV	SRF $\times 10^{13} / \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$	CST/s
I	6.88	96.55	20 200	52.60	-14.83	2.55	215.9
II	7.16	97.12	20 705	40.98	-21.28	1.06	68.0

1.1.2 实验药剂

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$: 过硫酸钠 (SPS), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司提供.

Fe^{2+} : $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司提供. 用去离子水配制成质量分数为 40% 的溶液, 现配现用.

1.2 实验方法

1.2.1 污泥调理

烧杯实验采用六联式搅拌仪对污泥进行调理. 污泥调理方式为: 加入 SPS \longrightarrow 反应 10 min, 搅拌速度为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ \longrightarrow 加入 Fe_2SO_4 溶液 \longrightarrow 反应 10 min, 搅拌速度为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$. 其中, 在 SPS 和 Fe^{2+} 的配比实验中, 调理方式如表 2 所示.

调理完成后, 对调理污泥进行 CST、SRF 测定, 对冷冻干燥样品进行微观形貌观察, 并对过滤液

进行蛋白质、多糖、COD 等指标测定.

表 2 调理剂投加量

Table 2 Dosage of conditioners for the conditioning procedures

编号	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 投加量 $/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Fe^{2+} 投加量 $/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ (mol: mol)
RS	0	0	0
A-1	80	11.76	0.5
A-2	80	18.82	0.8
A-3	80	25.88	1.1
A-4	80	32.94	1.4
A-5	80	47.06	2.0
A-6	80	54.12	2.3

1.2.2 分析方法

(1) SRF 及 SRF 降低率

本实验中 SRF 测定采用本实验室自制装置^[19], 其计算公式见式(2)^[20]:

$$\text{SRF} = \frac{2PA^2b}{\mu\omega} \quad (2)$$

式中, P 为过滤压力 ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$); A 为过滤面积 (m^2); μ 为滤液的动力黏度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$); ω 为单位体积滤液所对应的滤饼干固体质量 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); b 为过滤方程 $t/V = bV + a$ 所代表的直线的斜率 ($\text{s}\cdot\text{m}^{-6}$), t 为过滤时间 (s), V 为滤液体积 (m^3).

SRF 降低率采用公式(3)计算:

$$\text{SRF 降低率} = \frac{\text{SRF}_r - \text{SRF}_c}{\text{SRF}_r} \times 100\% \quad (3)$$

式中, SRF_r 为原污泥的比阻 ($\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}$); SRF_c 为调理后污泥比阻测定结果的平均值 ($\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}$).

(2) CST 及 CST 降低率:

CST 测定采用 CST 仪 (304M, 英国 Triton Electronics 公司), 选用直径 1 cm 的漏斗. CST 降低率采用公式(4)计算:

$$\text{CST 降低率} = \frac{\text{CST}_r - \text{CST}_c}{\text{CST}_r} \times 100\% \quad (4)$$

式中, CST_r 为原污泥的 CST (s); CST_c 为调理后污泥比阻测定结果的平均值 (s).

(3) Zeta 采用 Zeta 电位分析仪 (BI-ZetaPlus, 美国 Brookhaven 公司) 对污泥上清液进行测定.

(4) 蛋白质测定采用 Folin-酚法, 牛血清蛋白作为标准样^[21]. 多糖的测定采用蒽酮-硫酸法, 以葡萄糖为标准样^[22].

(5) COD 测定采用重铬酸钾法, 采用 COD 快速消解仪 (ET125SC, 德国 Lovibond 公司) 进行消解.

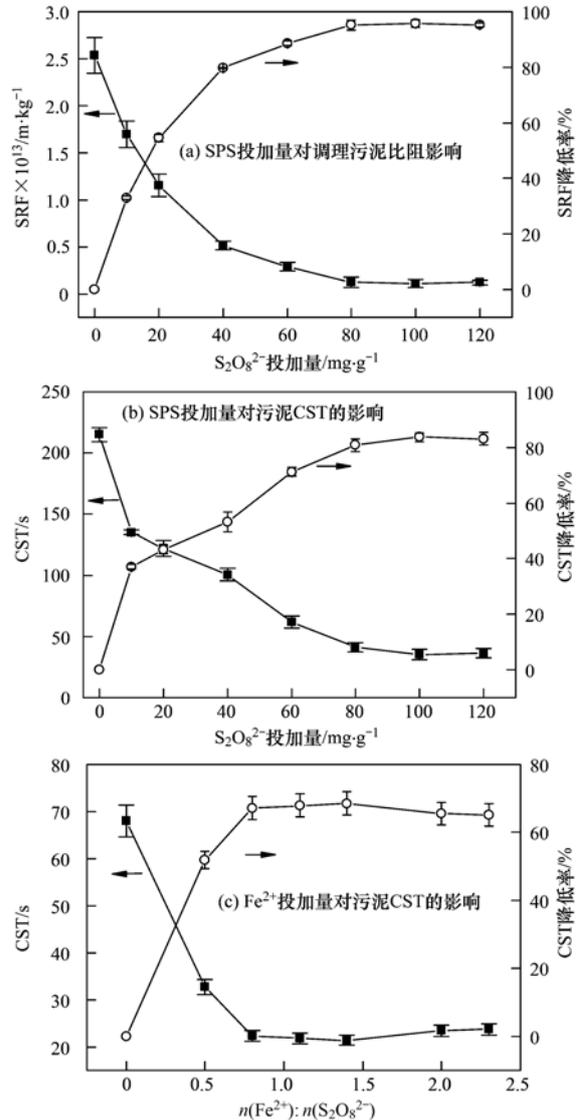
(6) 微观形貌: 将调理好的污泥放入冰柜中冰冻 (-40°C), 再放入冷冻干燥机中进行干燥, 干燥样品喷金处理后, 采用扫描电子显微镜 (Quanta, 美国 FEI 公司) 进行微观结构观察.

2 结果与讨论

2.1 调理剂对污泥脱水效果的影响

用不同调理剂配方下调理污泥的 SRF、SRF 降低率、CST 和 CST 降低率结果如图 1 所示.

SRF 和 CST 都是污泥过滤脱水性能的评价指标, SRF、CST 的值越小, 污泥的脱水过滤性能就越好. 由图 1(a) 和图 1(b) 看出, SRF 和 CST 的变化趋势大体相同. 当 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 投量由 0 增至 $80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, SRF 迅速下降, 污泥的过滤性能变好, SRF 达到最低值 $0.2278 \times 10^{13} \text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$, 降低率为 91.07%. 当投量由 $80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增至 $120 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, SRF 变化很小, 过滤性能逐渐趋于稳定. 当加投量由 0 增至 $80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, CST 迅速下降, 其变化趋势和 SRF 一致, 由 215.9 s 下降至 41.4 s, 降低率为 80.82%. 当



(a) 和 (b) 中采用第 1 批污泥, Fe^{2+} 投加量为 $25.88 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

(c) 中采用第 2 批污泥, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 投加量为 $80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$

图 1 药剂投加量对污泥 CST 和 SRF 的影响

Fig. 1 Effects of the dosage on CST and SRF of conditioned sludge

投加量由 $80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增至 $120 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, CST 下降缓慢, 由 41.4 s 降至 36 s, 降低率为 83.33%.

由图 1(c) 可知, 当 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 投加量固定为 $80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 随着 Fe^{2+} 投加量的增加, 当 $\text{Fe}^{2+}:\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的摩尔比小于 1.1:1 时, CST 为下降趋势, 当 Fe^{2+} 与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的摩尔比为 1.1:1 时, 污泥 CST 降至 20.1 s, 其降低率为 70.44%. 随着两者摩尔比的增加, CST 反而有所上升.

当 Fe^{2+} 与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 摩尔比为 1:1.1 时, Fe^{2+} 活化 SPS 污泥调理效果较好. 这可能是因为: 一方面, 室温条件下会有少量的 SPS 分解生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基, 另一方面, 污泥中存在的其他物质也会促进 SPS 进行

分解. 这与 Zhen 等^[15]的结果一致,其研究 Fe^{2+} 活化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的摩尔比为 1.25:1 时,调理污泥达到最大的 CST 降低率. 这也与 Liang 等^[23]的结果一致,其在研究 Fe^{2+} 活化 SPS 处理三氯乙烯时发现, Fe^{2+} 与 SPS 的摩尔比为 1.37~1.54:1 时能够获得较好的三氯乙烯降解率,本实验中最佳效果时, Fe^{2+} : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的摩尔比较已有报道值低,可能是污泥有机物含量差异,以及污泥调理与降解三氯乙烯两者体系不同等原因造成的.

在 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 投加量为 $80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ 为 1.1:1 时,使用课题组的过面积为 $250 \text{ mm}\times 250 \text{ mm}$ 的隔膜板框压滤机进行脱水实验,在最大进泥压力 0.8 MPa,隔膜压力 1.2 MPa 的操作条件下(进泥时间+隔膜压榨时间为 40 min),脱水泥饼的含水率可稳定降低至 60% 以下.

2.2 对 Zeta 电位的影响

对原污泥和用配方 A1~A6 调理过后的污泥进行 Zeta 电位的测定,结果如图 2 所示.

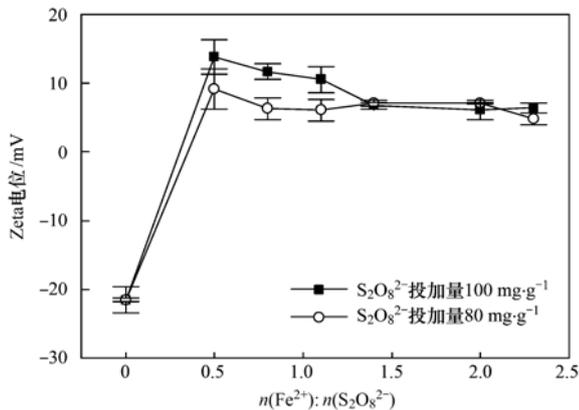


图 2 污泥调理前后 Zeta 电位的变化

Fig. 2 Changes of zeta potential between raw and conditioned sludge

由图 2 看出,污泥表面带有负电荷,经过调理剂调理以后,Zeta 电位值由负向正变化,体系中随着活化反应的进行,在产生自由基的同时, Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转变也会与污泥颗粒结合,从而使 Zeta 电位向更少的负电荷的方向变化. 根据 DLVO 理论,Zeta 电位是反映胶体和悬浮物稳定性的重要指标,Zeta 电位负值越大,说明污泥絮体间静电排斥越大,最终导致污泥絮体颗粒变小不易絮凝,使得沉降及脱水性能变差^[24]. 因此,活化反应过程中,污泥 Zeta 电位值的升高对于污泥脱水性能的改善也有一定程度的贡献,但并非是药剂投加量越高越好,因为当 Fe^{2+} 与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 摩尔比大于 1:1.1,药剂的增加并未使 Zeta 电位大幅上升.

2.3 对滤液中蛋白质、多糖和 COD 的影响

对原污泥和 A1~A6 调理污泥进行真空抽滤,其滤液中蛋白质、多糖和 COD 的结果如图 3 和图 4 所示.

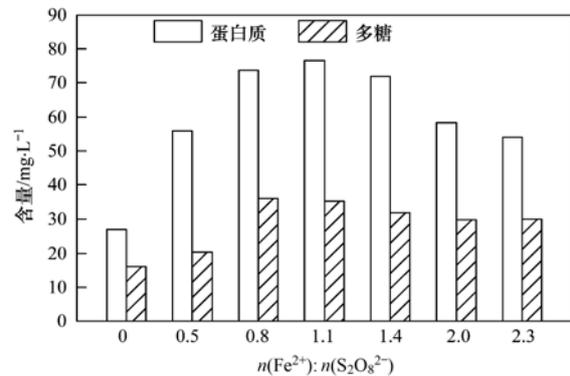


图 3 滤液中蛋白质与多糖浓度

Fig. 3 Dosage effects on proteins and polysaccharides in filtrate

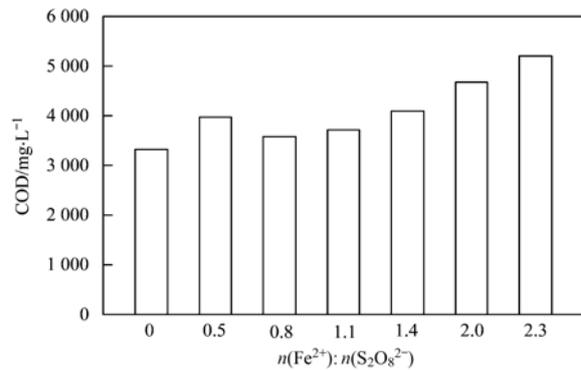


图 4 调理前后污泥脱水滤液 COD 的变化

Fig. 4 Changes of COD between raw and conditioned sludge in filtrate

由图 3 看出,蛋白质和多糖含量虽然差距很大,但是变化规律一致. 原污泥滤液的蛋白质和多糖含量分别为 $27.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $16.07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,经过调理剂调理后,滤液中蛋白质和多糖含量都大于原泥中的含量,而且都呈先增高再减小的趋势,当 Fe^{2+} 与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的摩尔比为 1.1 时,达到最大值. 这也与之前的 CST 实验结果相符合. 由此说明 Fe^{2+} 活化过硫酸盐氧化有机物的过程首先是破坏依靠 EPS 架桥作用形成的絮体结构,使 EPS 结构被破坏,LB-EPS (loosely-bound EPS) 脱离絮体结构, TB-EPS (tightly-bound EPS) 也由致密结合态向疏松态变化,故滤液中蛋白质和多糖浓度变大.

由图 4 看出,未投加药剂的原污泥滤液 COD 为 $3314 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,投加药剂后,COD 呈上升趋势. 这是因为氧化作用造成絮体 EPS 破坏,蛋白质、多糖可能会被降解转化为 COD 类物质,从而致使液相中

COD 浓度升高.

2.4 对污泥外观形貌的影响

对原污泥和调理过的污泥进行 SEM 分析,结果如图 5 所示.

从图 5 看出,原污泥的絮体密集地聚结成团,表面呈不规则颗粒状,污泥颗粒比表面积大,有很强的

吸附作用,使絮体内部水分很难脱去.经高级氧化调理后,絮体由密集团状结构变成结构松散的层状,甚至出现圆片的物质堆积形成孔洞结构,这可能是高级氧化调理过程中产生的铁盐沉淀或促使新的矿物相生成所致.这种结构为水分提供了通道,使污泥脱水性能大大提高.

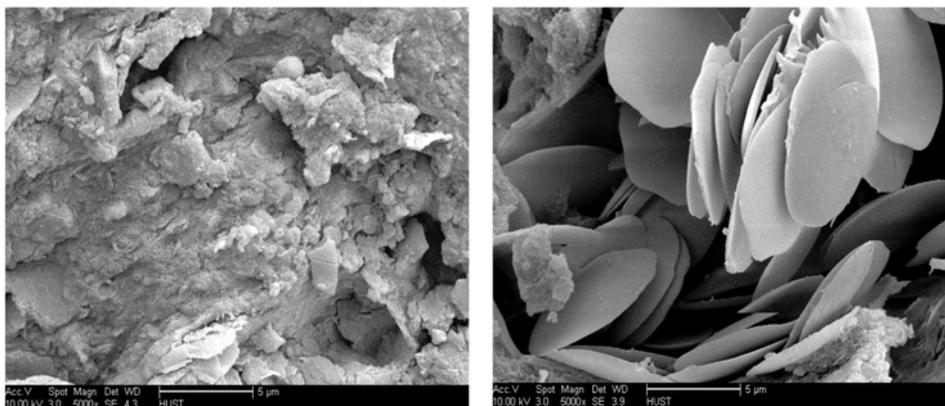


图 5 调理前后污泥的 SEM 图片

Fig. 5 SEM image of raw and conditioned sludge

3 结论

(1) 利用 Fe^{2+} 活化过硫酸盐高级氧化技术调理污泥,可以改善污泥脱水效果,当 Fe^{2+} 投加量为 $25.88 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 投加量为 $80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (即 Fe^{2+} 与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 摩尔比为 1.1:1) 时,污泥比阻降低率可达到 91.07%.

(2) Fe^{2+} 活化过硫酸盐高级氧化技术可以破坏污泥絮体,改变污泥絮体的形貌.污泥 Zeta 电位值由原泥的负值变为正值,污泥絮体 EPS 破坏使滤液中蛋白质、多糖和 COD 浓度增大.

(3) Fe^{2+} 活化过硫酸盐,改变了污泥絮体结构,使絮体由密集团状结构变成结构松散的层状,出现孔洞结构,从而提高污泥的可脱水性.

参考文献:

[1] 孙玉焕, 杨志海. 我国城市污水污泥的产生及研究概况[J]. 广西轻工业, 2007, 101(4): 72-74.
 [2] Bruus J H, Nielsen P H, Keiding K. On the stability of activated sludge flocs with implications to dewatering [J]. Water Research, 1992, 26(12): 1597-1604.
 [3] Neyens E, Baeyens J, Dewil R, et al. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 106(2-3): 83-92.
 [4] Mikkelsen L H, Keiding K. Physico-chemical characteristics of full scale sewage sludges with implications to dewatering [J]. Water Research, 2002, 36(10): 2451-2462.

[5] Liao B Q, Allen D G, Droppo I G, et al. Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability [J]. Water Research, 2001, 35(2): 339-350.
 [6] GB/T 23485-2009, 城镇污水处理厂污泥处置 混合填埋用泥质[S].
 [7] GB/T 24602-2009, 城镇污水处理厂污泥处置单独焚烧用泥质[S].
 [8] 刘昌庚, 张盼月, 蒋娇娇, 等. 生物沥浸耦合类 Fenton 氧化调理城市污泥[J]. 环境科学, 2015, 36(1): 333-337.
 [9] He D Q, Wang L F, Jiang H, et al. A Fenton-like process for the enhanced activated sludge dewatering [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 272: 128-134.
 [10] Mo R, Huang S S, Dai W C, et al. A rapid Fenton treatment technique for sewage sludge dewatering [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 269: 391-398.
 [11] Cuypers C, Grotenhuis T, Nierop K G J, et al. Amorphous and condensed organic matter domains: The effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter [J]. Chemosphere, 2002, 48(9): 919-931.
 [12] Ahmad M, Teel A L, Watts R J. Persulfate activation by subsurface minerals [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2010, 115(1-4): 34-45.
 [13] Ebersohn L. Electron transfer reactions in organic chemistry [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1987.
 [14] Costanza J, Otaño G, Callaghan J, et al. PCE oxidation by sodium persulfate in the presence of solids [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(24): 9445-9450.
 [15] Zhen G Y, Lu X Q, Zhao Y C, et al. Enhanced dewaterability of sewage sludge in the presence of $\text{Fe}(\text{II})$ -activated persulfate oxidation [J]. Bioresource Technology, 2012, 116: 259-265.

- [16] Zhen G Y, Lu X Q, Wang B Y, *et al.* Synergetic pretreatment of waste activated sludge by Fe(II)-activated persulfate oxidation under mild temperature for enhanced dewaterability [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **124**: 29-36.
- [17] Shi Y F, Yang J K, Yu W B, *et al.* Synergetic conditioning of sewage sludge via Fe²⁺/persulfate and skeleton builder: Effect on sludge characteristics and dewaterability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **270**: 572-581.
- [18] Shi Y F, Yang J K, Mao W, *et al.* Influence of Fe²⁺-sodium persulfate on extracellular polymeric substances and dewaterability of sewage sludge [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, **53**(10): 2655-2663.
- [19] 杨家宽, 何姝, 王荣, 等. 多联式污泥比阻测定装置[P]. 中国专利: CN 201010516309. 8, 2010-10-22.
- [20] Liu H, Yang J K, Shi Y F, *et al.* Conditioning of sewage sludge by Fenton's reagent combined with skeleton builders [J]. *Chemosphere*, 2012, **88**(2): 235-239.
- [21] Frølund B, Palmgren R, Keiding K, *et al.* Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin[J]. *Water Research*, 1996, **30**(8): 1749-1758.
- [22] DuBois M, Gilles K A, Hamilton J K, *et al.* Colorimetric method for determination of sugars and related substances[J]. *Analytical Chemistry*, 1956, **28** (3): 350-356.
- [23] Liang C J, Bruell C J, Marley M C, *et al.* Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple [J]. *Chemosphere*, 2004, **55**(9): 1213-1223.
- [24] 周雨珺, 付豪逸, 范先锋, 等. 改善污泥脱水性能的丝状真菌的分离及其促进污泥脱水的机制初探[J]. *环境科学*, 2015, **36**(2): 612-618.

CONTENTS

Composition and Source Apportionments of Saccharides in Atmospheric Particulate Matter in Beijing	LIANG Lin-lin, Guenter Engling, DUAN Feng-kui, <i>et al.</i> (3935)
Comparing Cell Toxicity of <i>Schizosaccharomyces pombe</i> Exposure to Airborne PM _{2.5} from Beijing and Inert Particle SiO ₂	LIU Meng-jiao, HUANG Yi, WEN Hang, <i>et al.</i> (3943)
Analysis on Regional Characteristics of Air Quality Index and Weather Situation in Beijing and Its Surrounding Cities During the APEC	GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, WANG Ning, <i>et al.</i> (3952)
Analysis About Spatial and Temporal Distribution of SO ₂ and An Ambient SO ₂ Pollution Process in Beijing During 2000-2014	CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> (3961)
Characteristics and Formation Mechanism of a Multi-Day Haze in the Winter of Shijiazhuang Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	ZHOU Jing-bo, REN Yi-bin, HONG Gang, <i>et al.</i> (3972)
Modeling Study of A Typical Summer Ozone Pollution Event over Yangtze River Delta	ZHANG Liang, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i> (3981)
Distribution of Regional Pollution and the Characteristics of Vertical Wind Field in the Pearl River Delta	LIU Jian, WU Dui, FAN Shao-jia (3989)
Distribution Characteristics of Urea and Constitution of Dissolved Nitrogen in the Bohai Sea and the Huanghai Sea in Spring	LI Zhi-lin, SHI Xiao-yong, ZHANG Chuang-song (3999)
Relationship Between Agricultural Land and Water Quality of Inflow River in Erhai Lake Basin	PANG Yan, XIANG Song, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (4005)
Input Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients Pollution in the Primary Pollution Source of the Daliao River	MA Ying-qun, ZHANG Lei, ZHAO Yan-min, <i>et al.</i> (4013)
Temporal and Spatial Distribution of Nutrients in Daning River Sediments and Their Correlations with Chlorophyll in the Three Gorges Reservoir Area	ZHANG Yong-sheng, LI Hai-ying, REN Jia-ying, <i>et al.</i> (4021)
Summer Greenhouse Gases Exchange Flux across Water-air Interface in Three Water Reservoirs Located in Different Geologic Setting in Guangxi, China	LI Jian-hong, PU Jun-bing, SUN Ping-an, <i>et al.</i> (4032)
Distribution of Redox Zone at Different Water Layers in the Presence of Periphyton and the Responsible Microorganisms	WANG Feng-wu, LIU Wei, WAN Juan-juan, <i>et al.</i> (4043)
Distribution Characteristics and Source of Fluoride in Groundwater in Lower Plain Area of North China Plain: A Case Study in Nanpi County	KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, ZHAO Huan, <i>et al.</i> (4051)
Distribution Characteristics of Fluoroquinolones Antibiotics in Surface Water and Groundwater from Typical Areas in A City	CUI Ya-feng, HE Jiang-tao, SU Si-hui, <i>et al.</i> (4060)
Distribution of Aerobic Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Sediments from Adjacent Waters of Rushan Bay	HE Hui, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (4068)
Sources, Migration and Conversion of Dissolved Sterols in Qingmuguan Underground River	LIANG Zuo-bing, SHEN Li-cheng, SUN Yu-chuan, <i>et al.</i> (4074)
Water-Sediment Partition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Underground River	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, XIAO Shi-zhen (4081)
Variation Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Subterranean River During Rainfall Events	JIANG Ze-li, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (4088)
Distribution and Transportation Characteristics of Heavy Metals in Nanshan Laolongdong Subterranean River System and Its Capacity of Self-Purification in Chongqing	REN Kun, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (4095)
Distribution of Mercury in Plants at Water-Level-Fluctuating Zone in the Three Gorges Reservoir	LIANG Li, WANG Yong-min, LI Xian-yuan, <i>et al.</i> (4103)
Development of Sediment Micro-Interface Under Physical and <i>Chironomus plumosus</i> Combination Disturbance	WANG Ren, LI Da-peng, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4112)
Norfloxacin Solution Degradation Under Ultrasound, Potassium Persulfate Collaborative System	WEI Hong, SHI Jing-zhuan, LI Jia-lin, <i>et al.</i> (4121)
Degradation of Acid Orange 7 with Persulfate Activated by Silver Loaded Granular Activated Carbon	WANG Zhong-ming, HUANG Tian-yin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (4127)
Kinetics and Reactive Species Analysis of Dimetridazole Degradation by TiO ₂	CHEN Dong-mei, YU Ze-bin, SUN Lei, <i>et al.</i> (4135)
Performance and Mechanism of Ferric Tannate in the Removal of Inorganic Nitrogen from Wastewater	ZHANG Rui-na, LI Lin, LIU Jun-xin (4141)
Performance of an Intermittent Aeration Membrane Bioreactor for Removal of Veterinary Antibiotics from Piggery Wastewater	DING Jia-li, LIU Rui, ZHENG Wei, <i>et al.</i> (4148)
Advanced Treatment of Incineration Leachate with O ₃ -BAC and Double O ₃ -BAC	DU An-jing, FAN Ju-hong, LIU Rui, <i>et al.</i> (4154)
Effects of Hydraulic Retention Time and Dissolved Oxygen on a CANON Reactor with Haydite as Carrier	WANG Hui-fang, FU Kun-ming, ZUO Zao-rong, <i>et al.</i> (4161)
Inhibiting Form of Ammonium to AOB and Inhibiting Rule	CUI Jian-hong, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4168)
Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Denitrification for Treatment of Municipal Sewage	ZHANG Shi-ying, WU Peng, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (4174)
Rapid Start-up of Simultaneous Nitrification and Denitrification Coupled Phosphorus Removal Process and Its Performing Characteristics	LENG Lu, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (4180)
Effect of HCO ₃ ⁻ on Nitrogen Removal Efficiency in Partial Nitritation-ANAMMOX Process	LI Xiang, CHENG Zong-heng, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4189)
Research on Cultivation and Stability of Nitritation Granular Sludge in Integrated ABR-CSTR Reactor	WU Kai-cheng, WU Peng, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (4195)
Influence of the Application of Activated Persulfate on Municipal Sludge Conditioning	XU Xin, PU Wen-hong, SHI Ya-fei, <i>et al.</i> (4202)
Influence of Temperature on the Anaerobic Packed Bed Reactor Performance and Methanogenic Community	XIE Hai-ying, WANG Xin, LI Mu-yuan, <i>et al.</i> (4208)
Research on the Screening Method of Soil Remediation Technology at Contaminated Sites and Its Application	BAI Li-ping, LUO Yun, LIU Li, <i>et al.</i> (4218)
Comprehensive Risk Assessment of Soil Heavy Metals Based on Monte Carlo Simulation and Case Study	YANG Yang, DAI Dan, CAI Yi-min, <i>et al.</i> (4225)
Heavy Metals Pollution in Topsoil from Dagang Industry Area and Its Ecological Risk Assessment	ZHANG Qian, CHEN Zong-juan, PENG Chang-sheng, <i>et al.</i> (4232)
Effects of Land Use Type on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen in Water-Stable Aggregates in Jinyun Mountain	LI Zeng-quan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (4241)
Influence of Different Straws Returning with Landfill on Soil Microbial Community Structure Under Dry and Water Farming	LAN Mu-ling, GAO Ming (4252)
Carbon Source Utilization Characteristics of Soil Microbial Community for Apple Orchard with Interplanting Herbage	DU Yi-fei, FANG Kai-kai, WANG Zhi-kang, <i>et al.</i> (4260)
Effects of Different Kinds of Organic Materials on Soil Heavy Metal Phytoremediation Efficiency by <i>Sedum alfredii</i> Hance	YAO Gui-hua, XU Hai-zhou, ZHU Lin-gang, <i>et al.</i> (4268)
<i>In-situ</i> Study on Effects of Combined Amendment on Translocation Control of Pb and Cd in Soil-Vegetable System	ZHU Wei, LIU Li, WU Yan-ming, <i>et al.</i> (4277)
Effects of Rice Cultivar and Typical Soil Improvement Measures on the Uptake of Cd in Rice Grains	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (4283)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of PAHs in Water and Fishes from Daqing Lakes	WANG Xiao-di, ZANG Shu-ying, ZHANG Yu-hong, <i>et al.</i> (4291)
Depth Profiles of Methane Oxidation Kinetics and the Related Methanotrophic Community in a Simulated Landfill Cover	XING Zhi-lin, ZHAO Tian-tao, GAO Yan-hui, <i>et al.</i> (4302)
Enhanced Performance of Rolled Membrane Electrode Assembly by Adding Cation Exchange Resin to Anode in Microbial Fuel Cells	MEI Zhuo, ZHANG Zhe, WANG Xin (4311)
Development of a Monoclonal Antibody-Based Sensor for Environmental Pyrene and Benzo(a)pyrene Detection	LI Xin, QIAO Yan, ZHONG Guo-zhen (4319)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年11月15日 第36卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 11 Nov. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人