

过硫酸钾-PAM-硅藻土改善污泥的脱水性能研究

刘 浩¹, 丁照杰¹, 刘 强², 赵 准²

(1. 青岛水务集团环境能源有限公司, 山东青岛 266042;

2. 山东科技大学地球科学与工程学院, 山东青岛 266590)

[摘要] 采用过硫酸钾-聚丙烯酰胺(PAM)-硅藻土联合调理污泥, 研究联合调理对污泥脱水性能的影响。以污泥比阻(SRF)为脱水性能评价指标, 通过响应曲面优化法(RSM)确定联合预调理时各药剂的最佳用量。结果表明, 在单位质量的绝干污泥(DS)中, 过硫酸钾用量为 60.3 kg/t、PAM 用量为 4.2 kg/t、硅藻土用量为 150.8 kg/t 时, SRF 最低可降至 4.84×10^{12} m/kg, 污泥脱水性能明显改善。对其脱水机理进行分析, 表明过硫酸钾能氧化破坏污泥的胞外聚合物(EPS), 改变污泥中有机物的种类和含量, PAM 发挥吸附絮凝作用, 硅藻土起到骨架作用, 建立良好的脱水通道, 三者共同作用下改善了污泥脱水性能。

[关键词] 过硫酸钾; 硅藻土; 响应面优化; 脱水

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)04-0092-06

Improving of sludge dewatering performance with potassium persulfate-PAM-diatomite

LIU Hao¹, Ding Zhaojie¹, LIU Qiang², ZHAO Zhun²

(1. Qingdao Water Affairs Group Environmental Energy Co., Ltd., Qingdao 266042, China; 2. College of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266000, China)

Abstract: Potassium persulfate-polyacrylamide (PAM)-diatomite was used for combined conditioning of sludge. The effect of combined conditioning on the dewatering performance of sludge was investigated. The optimal dosage of each agent in the combined preconditioning was determined by response surface optimization method (RSM), taking specific resistance of sludge (SRF) as the evaluation index of dewatering performance. The results showed that SRF decreased to 4.84×10^{12} m/kg with the addition of potassium persulfate at 60.3 kg/t, PAM at 4.2 kg/t and diatomite at 150.8 kg/t per unit mass of absolute dry sludge (DS), and the sludge dewatering performance was significantly improved. The analysis of the dehydration mechanism showed that potassium persulfate could oxidize and destroy the extracellular polymer substance (EPS) of sludge, and change the type and content of organic matter in sludge. PAM could play the role of adsorption and flocculation. Diatomite could play the role of skeleton and establish a good dehydration channel. The combined effect improved the dewatering performance of sludge.

Key words: potassium persulfate; diatomite; response surface optimization; dehydration

近年来我国污水处理厂的建设发展迅速, 污水处理量急剧上升, 由此产生大量污泥^[1]。未经处理的污泥含水率一般高达 98%~99%^[2], 且含有细菌、病原体和重金属等有毒有害物质, 直接进入环境会造成不良影响。但极高的含水率导致污泥体量庞大, 不利于输送及满足后续处置要求。提高污泥脱

水性能, 帮助污泥进行高效脱水极其重要^[3]。目前一般通过化学法、物理法、生物法等调理污泥以改善脱水性能^[4-6]。在实际生产中常采用一种或多种方式联用。

过硫酸钾常用于废水处理中, 其生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有强氧化性。有研究发现, 过硫酸钾处理污泥可以

[基金项目] 山东省自然科学基金项目(ZR2021MD021)

很好地改善污泥的脱水性能^[7]。为增强过硫酸钾的氧化性,达到更好的污泥调理效果,研究者对催化方式进行了研究,如加热升温、光辐射、超声波、微波及过渡金属离子催化等^[8-11]。同时,采用其他方法配合过硫酸盐氧化改善污泥脱水性能,也是研究重点之一^[12]。

聚丙烯酰胺(PAM)是应用较为广泛的絮凝剂,可通过吸附絮凝作用快速凝聚细小污泥颗粒,减少污泥亲和水的能力,有利于污泥脱水^[13],且其对污泥胞外聚合物的破坏效果与自身离子度相关^[14]。硅藻土具有丰富的孔结构,可在污泥脱水过程中起到骨架作用,构建脱水通道^[15]。

笔者以污泥比阻(SRF)作为评价污泥脱水性能的指标,研究过硫酸钾、PAM、硅藻土联合调理对污泥脱水性能的影响,采用响应曲面优化法(RSM)确定各因素最佳用量,并通过多种分析手段探究联合调理的作用机理。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

试剂:过硫酸钾、考马斯亮蓝(G-250)、氯化钠、浓硫酸、牛血清蛋白(BSA)、无水葡萄糖、苯酚、聚丙烯酰胺(PAM)、硅藻土。污泥取自青岛李村河污水处理厂四期项目工程二沉池,置于聚丙烯塑料密封桶中运输至实验室,4℃下密封保存。污泥含水率在97%~98%,pH为6.7~7.0,CST在44~47 s,SRF为 $(1.56\sim 1.6)\times 10^{13}$ m/kg。

仪器:污泥比阻(SRF)实验装置;DHG-9053A电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;LC-EC-200SH污泥搅拌机,力辰科技;F-4600荧光分光光度计、UH4150紫外可见近红外分光光度计,日本Hitachi;ZEN1690纳米粒度分析仪,马尔文帕纳科;TDL-5M低速冷冻离心机。

1.2 实验方法

1.2.1 单一药剂调理实验

将100 mL污泥加入200 mL烧杯中,分别控制 $K_2S_2O_8$ 、PAM、硅藻土的用量,抽滤,测定污泥比阻,探究单一药剂调理对污泥SRF的影响,确定药剂用量的最优区间。

1.2.2 联合药剂调理实验

将100 mL污泥加入200 mL烧杯中,温度在22~25℃,向污泥中添加PAM,200 r/min下搅拌5 min,再

添加过硫酸钾溶液,200 r/min下搅拌5 min,最后添加硅藻土,200 r/min下搅拌5 min,抽滤,测定污泥比阻。

联合药剂实验按响应曲面法进行,根据单一药剂用量的最优区间,获得系统生成的17组多因素组合实验方案并进行实验。将实验结果输入系统,通过模拟方程、RSM求解确定过硫酸钾、PAM和硅藻土的最优用量。

1.2.3 验证实验

根据RSM法确定的过硫酸钾、PAM和硅藻土最优用量进行验证实验,测定污泥比阻,对比系统计算的结果。

1.3 分析方法

采用布氏抽滤法测定污泥SRF;采用考马斯亮蓝法和硫酸-蒽酮法测定污泥EPS中的多糖和蛋白质含量;采用荧光分光光度法分析污泥三维荧光光谱;采用纳米粒度分析仪测定污泥粒径;采用超高分辨场发射扫描电镜分析污泥絮体形态。

2 结果与讨论

2.1 单一药剂调理对污泥脱水性能的影响

将100 mL污泥加入200 mL烧杯中,分别单独添加不同用量的 $K_2S_2O_8$ 、PAM、硅藻土[以下均以单位质量绝干污泥(DS)计],温度为22~25℃,在200 r/min下搅拌5 min,抽滤,测定污泥比阻,探究单一药剂调理对污泥SRF的影响规律,结果如图1所示。

由图1可见, $K_2S_2O_8$ 用量在0~120 kg/t时,SRF随 $K_2S_2O_8$ 用量的增加呈降低趋势,但用量继续增加后SRF反而呈上升趋势。同样,PAM和硅藻土用量在一定范围内SRF呈下降趋势,继续增加用量SRF呈上升趋势。结合SRF变化趋势,同时考虑经济因素,可得到单一药品用量最佳范围: $K_2S_2O_8$ 40~80 kg/t, PAM 3~5 kg/t,硅藻土 100~200 kg/t。

2.2 响应面优化实验

2.2.1 实验方案设计及结果

根据唐海等^[16]的研究结果,先将单一药剂调理实验获得的最优区间输入响应曲面BBD模型中,以污泥SRF为脱水性能评价指标, $K_2S_2O_8$ 用量、PAM用量、硅藻土用量为自变量,用A、B、C对自变量进行编码,编码结果如表1所示。BBD实验设计及结果见表2,共计17组。

由BBD模型计算出3种药剂的最优用量:过硫酸钾用量为60.3 kg/t、PAM用量为4.2 kg/t、硅藻土用

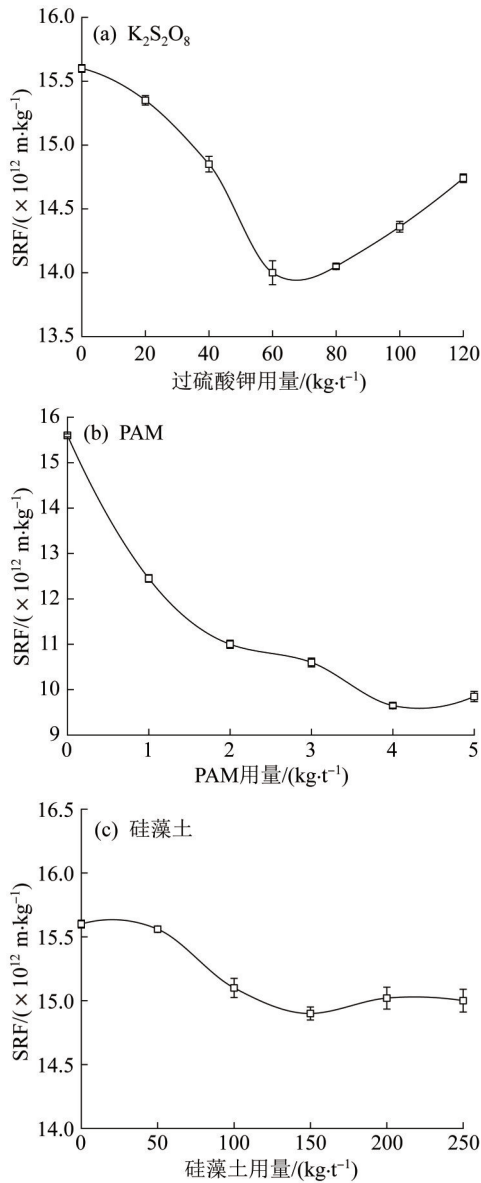


图1 药剂用量对SRF的影响

Fig. 1 Effect of reagent dosage on SRF

表1 自变量的实际值与编码值对应关系

Table 1 Actual and coding values of independent

自变量	编码水平	
	最低	最高
硅藻土用量(A)/(kg·t ⁻¹)	-1	1
$K_2S_2O_8$ 用量(B)/(kg·t ⁻¹)	100	200
PAM用量(C)/(kg·t ⁻¹)	40	80

量为150.8 kg/t, SRF最低为 4.9×10^{12} m/kg, 与实验实测 SRF 值 4.84×10^{12} m/kg 较吻合。

2.2.2 模型显著性分析

回归模型的方差分析见表3。

表2 BBD 实验设计及结果

Table 2 Variables BBD experimental design and results

序号	A	B	C	SRF/(10 ¹² m·kg ⁻¹)
1	100	40	4	7.18
2	200	40	4	7.13
3	100	80	4	7
4	200	80	4	6.99
5	100	60	3	9.06
6	200	60	3	9
7	100	60	5	7.12
8	200	60	5	7
9	150	40	3	9.08
10	150	80	3	9.12
11	150	40	5	7.11
12	150	80	5	7.1
13	150	60	4	4.95
14	150	60	4	5
15	150	60	4	4.98
16	150	60	4	4.9
17	150	60	4	4.9

表3 回归模型的方差分析

Table 3 Variance analysis of regression model

来源	平方和	df	均方	F 值	P 值	备注
模型	38.12	9	4.24	1151.5	<0.000 1	显著
A	0.007 2	1	0.007 2	1.96	0.204 5	
B	0.011	1	0.11	2.86	0.134 7	
C	7.86	1	7.86	2 137.28	<0.000 1	
AB	0.000 4	1	0.000 4	0.11	0.751 2	
AC	0.000 9	1	0.000 9	0.24	0.636	
BC	0.000 6	1	0.000 6	0.17	0.692 5	
A ²	4.52	1	4.52	1 228.15	<0.000 1	
B ²	5.03	1	5.03	1 368.3	<0.000 1	
C ²	17.92	1	17.92	4 873.55	<0.000 1	
残差	0.026	7	0.003 7			
失拟项	0.017	3	0.005 8	2.79	0.173 2	不显著
标准差	0.060 6		R ²	0.999 3		
均数	6.918 9		R ² _{adj}	0.998 4		
变异系数/%	0.876 5		R ² _{Pred}	0.992 3		
预测误差平方和	0.291 8		信噪比	89.684 9		

由表3可见,回归模型的P值<0.000 1,失拟项为0.017,该模型拟合显著;信噪比89.68>4,模型平均预测误差小;模型决定系数为0.999 3,校正决定系数为0.998 4,均接近1;变异系数为0.87%<10%;模型准确度高,可重复性好。回归方程见式(1)。

$$SRF = 4.95 - 0.03 \times A - 0.036 \times B - 0.99C + 0.01 \times AB - 0.015 \times AC - 0.012 \times BC + 1.04 \times A^2 + 1.09 \times B^2 + 2.06 \times C^2 \quad (1)$$

该方程中二次项的系数为正,方程抛物线开口向上,有最小值。

2.2.3 响应曲面图及药剂用量分析

三因素的响应曲面结果见图2。

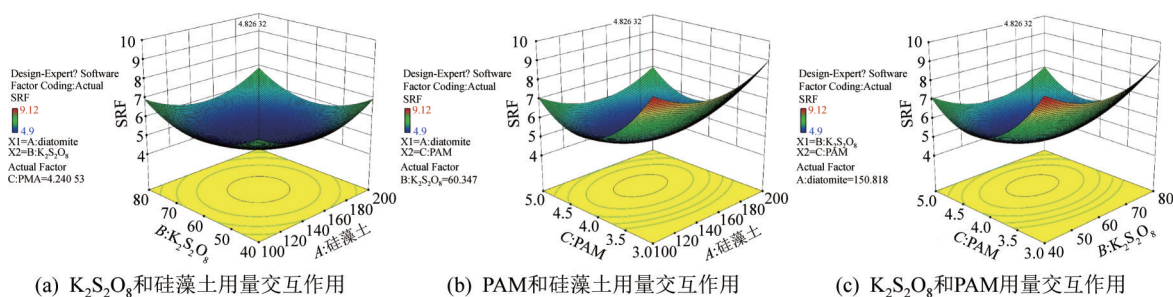


图2 药剂用量交互作用响应曲面

Fig. 2 Interaction response surface of reagent dosage

由图2可见,与单独添加 $K_2S_2O_8$ 相比,在PAM和硅藻土的作用下,污泥SRF明显降低,模型预测药剂最优用量: $K_2S_2O_8$ 用量为60.3 kg/t,硅藻土用量为150.8 kg/t,PAM用量为4.2 kg/t,此时SRF值为 4.83×10^{12} m/kg,与验证实验中SRF(4.84×10^{12} m/kg)相近。图2(a)中PAM用量一定时,增加 $K_2S_2O_8$ 用量,SRF呈现先减小后增大的趋势,是因为 $K_2S_2O_8$ 氧化破坏EPS中的蛋白质,释放部分结合水,但过量添加后其反而会成为自由基的猝灭剂,影响氧化效果。硅藻土具有特殊的多孔结构,在污泥调理中主要起骨架作用,形成良好的脱水通道,增加抽滤时滤饼的通透性。由图2(b)、(c)可以看出,随着PAM用量的增加,污泥的SRF呈现先减小后增大的趋势,这是因为带有正电荷的PAM和带有负电荷的污泥颗粒相互吸引,降低了污泥颗粒表面的Zeta电位,使得污泥颗粒互相吸引、絮凝结团。随着PAM用量增加,PAM带来过量正电荷,反而不利于污泥颗粒絮凝,并使污泥具有黏性。

2.3 实验机理分析

2.3.1 三维荧光光谱

图3为原污泥和过硫酸钾处理后污泥的三维荧光光谱。

由图3可见,原污泥主要含有芳香蛋白I、芳香蛋白II、黄腐酸和类腐殖酸,其中芳香蛋白I和类腐殖酸含量较低。经过硫酸钾处理后污泥有机物荧光强度明显降低,原本含量较低的芳香蛋白I基本消失不见,而芳香蛋白II、黄腐酸和类腐殖酸荧光峰变弱。过硫酸钾产生的 $SO_4^{\cdot-}$ 可分解类蛋白质物质色氨酸,从而降低芳香蛋白I和芳香蛋白II的荧光强度,同时将黄腐酸和类腐殖酸氧化分解成为低分子质量的化合物。有机物的氧化分解为改善污泥脱水性能提供帮助。

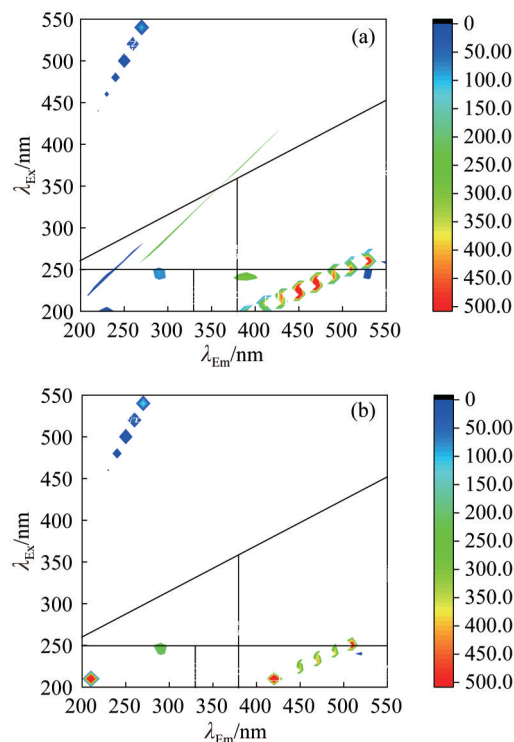


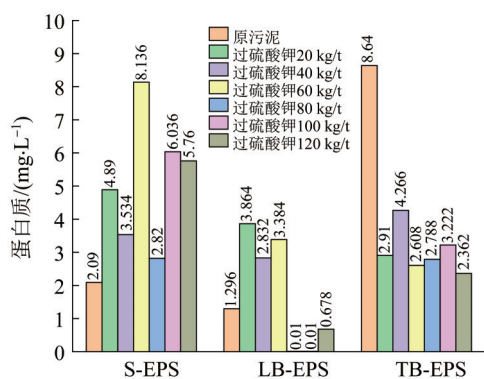
图3 原污泥(a)及过硫酸钾处理后污泥(b)的三维荧光光谱

Fig. 3 Three dimensional fluorescence spectra of raw sludge (a) and sludge treated with potassium persulfate (b)

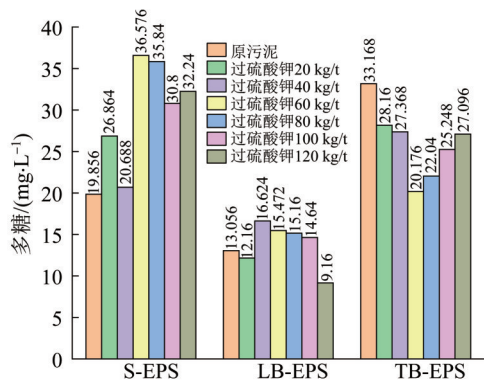
2.3.2 EPS中的蛋白质、多糖

考察了不同用量过硫酸钾对污泥EPS中蛋白质和多糖的影响,如图4所示。

从图4可见,原污泥TB-EPS中的蛋白质为8.64 mg/L,S-EPS和LB-EPS中的蛋白质分别仅有2.09、1.296 mg/L。随着过硫酸钾用量的增加,污泥TB-EPS中的蛋白质含量大幅减少,S-EPS和LB-EPS中的蛋白质随之增加;当过硫酸钾用量为60 kg/t时,TB-EPS中的蛋白质为2.608 mg/L,S-EPS和LB-EPS中的蛋白质分别升至8.136、3.384 mg/L,污泥EPS结构被氧化作用破坏,TB-EPS中的蛋白质



(a) 蛋白质



(b) 多糖

图4 蛋白质和多糖含量变化

Fig. 4 Changes of protein and polysaccharide

含量降低,流入S-EPS和LB-EPS中,释放了部分结合水,同时蛋白质中的氨基酸带有正电荷,可与带负电的污泥颗粒发生电中和。过量添加过硫酸钾会影响氧化自由基的氧化作用,不利于改善污泥脱水性能,因此过硫酸钾的最佳用量为60 kg/t。

多糖的变化趋势与蛋白质类似,原污泥的S-EPS、LB-EPS和TB-EPS中多糖分别为19.856、13.056、33.168 mg/L,过硫酸钾氧化分解污泥EPS后,TB-EPS中的多糖部分被破坏,部分向S-EPS、LB-EPS中运移。随着过硫酸钾用量的增加,多糖破坏和运移效果越明显,说明破坏TB-EPS中的多糖对改善污泥脱水性能起到积极影响。

2.3.3 粒径分析

调理前后的污泥絮体粒径如图5所示。

由图5可以看出原污泥的 D_{10} 为28.21 μm ,而中值粒径 D_{50} 为50.75 μm , D_{90} 为164.2 μm ;经过处理后,污泥粒径有所增大, D_{10} 为37.84 μm , D_{50} 为68.06 μm , D_{90} 为220.2 μm ,说明污泥絮体经过硅藻土-PAM的架桥、吸附和絮凝作用下,污泥粒径增大。

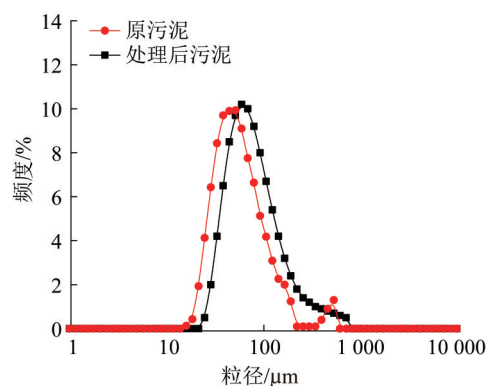
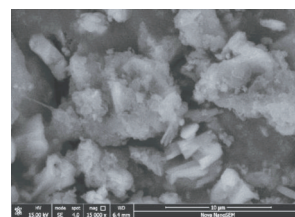


图5 调理前后污泥的粒度

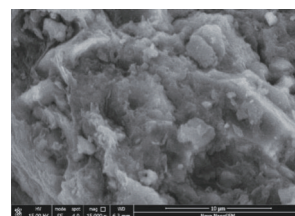
Fig. 5 Particle size of sludge before and after treatment

2.3.4 絮体形态分析

调理前后的污泥的扫描电镜照片如图6所示。



(a) 原污泥



(b) 联合处理后的污泥

图6 处理前后污泥电镜扫描照片

Fig. 6 SEM images of sludge before and after treatment

由图6可以观测到污泥形态结构的变化:未经处理的污泥絮体表面比较光滑,絮体结构较完整,结合水分被锁住,导致污泥脱水性能较差;经联合调理后,污泥表面较粗糙,絮体结构较疏松。说明联合调理改变了污泥结构,从而改善污泥脱水性能。过硫酸钾的氧化作用破坏污泥EPS,PAM的絮凝作用配合硅藻土的骨架作用,有利于污泥形成致密的颗粒,脱水通道的建立使水分更容易脱出。

3 结论

(1)通过RSM法得出:过硫酸钾用量为60.3 kg/t、PAM用量为4.2 kg/t、硅藻土用量为150.8 kg/t时,SRF最低,为 4.84×10^{12} m/kg,污泥脱水性能最好。

(2)在过硫酸钾的强氧化作用下,EPS结构被破坏,

TB-EPS中的蛋白质和多糖含量降低,流入S-EPS和LB-EPS,释放了部分结合水。但过量氧化剂的添加反而会成为猝灭剂,影响氧化能力。此外,过硫酸钾对污泥中类腐殖酸和黄腐酸同样具有破坏作用。

(3)PAM 吸附絮凝作用配合硅藻土的骨架作用,可以增大污泥颗粒的粒径,同时硅藻土形成的脱水通道使污泥中水分更易脱出,污泥脱水性能得到改善。

参考文献

- [1] 汤连生,罗珍贵,张龙舰,等. 污泥脱水研究现状与新认识[J]. 水处理技术,2016,42(6):12-17.
TANG Liansheng, LUO Zhengui, ZHANG Longjian, et al. Research status and new views of sludge dewatering[J]. Technology of Water Treatment, 2016, 42(6): 12-17.
- [2] 何璐,李小凤. 活性污泥脱水调理的应用研究进展[J]. 绿色科技,2016(4):81-83.
HE Lu, LI Xiaofeng. Application and research progress of activated sludge dewatering and conditioning[J]. Journal of Green Science and Technology, 2016(4): 81-83.
- [3] MENTZER C, DRINKWATER M, PAGILLA K R. Investigation of direct waste-activated sludge dewatering benefits and costs in a water resource recovery facility [J]. Water Environment Research, 2021, 93(12): 2998-3010.
- [4] 张彦平,裴佳华,高珊珊,等. 生物质材料用于污泥深度脱水的研究进展[J]. 工业水处理,2022,42(7):24-32.
ZHANG Yanping, PEI Jiahua, GAO Shanshan, et al. Research progress of biomass materials for sludge deep dewatering[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(7): 24-32.
- [5] ZHANG Ruiliang, LU Xueqin, TAN Yujie, et al. Disordered mesoporous carbon activated peroxydisulfate pretreatment facilitates disintegration of extracellular polymeric substances and anaerobic bio-conversion of waste activated sludge[J]. Bioresource Technology, 2021, 339: 125547.
- [6] MOHAMMADI A R, MEHRDADI N, BIDHENDI G N, et al. Excess sludge reduction using ultrasonic waves in biological wastewater treatment[J]. Desalination, 2011, 275(1/2/3): 67-73.
- [7] 宋秀兰,石杰,吴丽雅. 过硫酸盐氧化法对污泥脱水性能的影响[J]. 环境工程学报,2015,9(11):5585-5590.
SONG Xiulan, SHI Jie, WU Liya. Effect of persulfate oxidation on sewage sludge dewaterability[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(11): 5585-5590.
- [8] 刘梦佳,熊巧,周旻,等. $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化法改善污泥脱水性能研究[J]. 环境科学与技术,2018,41(7):71-76.
LIU Mengjia, XIONG Qiao, ZHOU Min, et al. Improvement of sludge dewatering performance by $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ oxidation process[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(7): 71-76.
- [9] 吴秀,方迪,危亚云,等. 热活化过一硫酸盐调理强化厌氧消化污泥脱水的研究[J]. 环境科学学报,2021,41(11):4547-4553.
WU Xiu, FANG Di, WEI Yayun, et al. Improved dewaterability of anaerobically digested sewage sludge by thermally activated peroxy-monosulfate [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41(11): 4547-4553.
- [10] TAN Yujie, ZHANG Ruiliang, LU Xueqin, et al. Mechanistic insights into promoted dewaterability, drying behaviors and methane-producing potential of waste activated sludge by Fe^{2+} -activated persulfate oxidation [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 298: 113429.
- [11] LI Xiaoran, SHI Yafei, ZHOU Xi, et al. Adaptability of organic matter and solid content to Fe^{2+} /persulfate and skeleton builder conditioner for waste activated sludge dewatering[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2022, 29(10): 14819-14829.
- [12] 李澜. 壳聚糖、硅藻土及过硫酸盐联合调理市政污泥研究[D]. 成都: 西华大学, 2017.
LI Lan. Study on combined conditioning municipal sludge with chitosan, diatomite and persulfate [D]. Chengdu: Xihua University, 2017.
- [13] 蔡灵敏,罗西子,周珉,等. CPAM 及与 FeCl_3 联用改善污泥脱水性能的研究[J]. 工业水处理,2019,39(6):81-85.
CAI Lingmin, LUO Xizi, ZHOU Min, et al. Research on CPAM and CPAM coupled with FeCl_3 for the improvement of sludge dewatering capability[J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(6): 81-85.
- [14] 冯齐云,高宝玉,岳钦艳,等. 不同阳离子聚丙烯酰胺有机脱水剂对污泥脱水性能的影响[J]. 环境科学,2022,43(2):928-935.
FENG Qiyun, GAO Baoyu, YUE Qinyan, et al. Effect of different cationic polyacrylamide organic dehydrating agents on sludge dewatering performance [J]. Environmental Science, 2022, 43(2): 928-935.
- [15] 杨勤桃,解庆林,陈南春. 壳聚糖改性硅藻土对水中 As(V) 的吸附特性[J]. 非金属矿,2021,44(5):103-106.
YANG Qintao, XIE Qinglin, CHEN Nanchun. Adsorption behaviors of As(V) in water by chitosan-modified diatomite [J]. Non-Metallic Mines, 2021, 44(5): 103-106.
- [16] 唐海,沙俊鹏,欧阳龙,等. Fe(II) 活化过硫酸盐氧化破解剩余污泥[J]. 化工学报,2015,66(2):785-792.
TANG Hai, SHA Junpeng, OUYANG Long, et al. Persulfate activated by Fe(II) for oxidation and disintegration of excess sludge[J]. CIESC Journal, 2015, 66(2): 785-792.

[作者简介] 刘浩(1977—), 博士, 研究员。E-mail: liuhao@163.com。通讯作者: 刘强, 博士, 副教授。E-mail: sunnyseasea@163.com。

[收稿日期] 2023-03-12(修改稿)