

DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdtqk.2015.03.022

# 改良 Fenton 体系对疏浚底泥脱水性能的影响

田宇, 周兰, 吴燕

(天津科技大学 材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

**摘要:** Fenton 体系可有效降解污泥中的胞外聚合物(EPS), 改良污泥脱水性能。针对高有机质含量、高黏粒含量的超保水性污染底泥, 传统的絮凝脱水已不能满足需求, 系统研究了改良 Fenton 体系对疏浚底泥脱水性能的影响。结果表明, Fenton 体系与无机改良剂联用时, 生石灰效果最佳, 优于石膏和粉煤灰; 当生石灰加入量为 1% 时, 底泥比阻最小, 为  $6.19 \times 10^{12}$  m/kg, 比阻减小率为 55.70%。将 Fenton 体系与 CPAM 联用, 底泥脱水性能明显最优; 当浓度为 0.1% 的 CPAM 投入量为 50 mg/L 时, 比阻为  $0.83 \times 10^{11}$  m/kg, 比阻减小率可达 99.37%, 比仅使用 Fenton 处理的效果提高了 91.54%。

**关键词:** 疏浚底泥; Fenton; 比阻; 脱水性能

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-1683(2015)03-0502-04

## Effects of improved Fenton system on dredged sludge dehydration

TIAN Yu, ZHOU Lan, WU Yan

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Fenton system can degrade EPS in the sludge effectively and improve the performance of sludge sedimentation and flocculation. The traditional technology is not suitable for the sludge of super water retention with high organic and clay contents. In this paper, the effects of improved Fenton system on the dredged sludge dehydration were investigated. The results showed that (1) quick lime has better effects than gypsum and fly ash when the Fenton system is combined with inorganic modifier; (2) when the quick lime amount is 1%, the SRF of dredged sludge is the lowest with a value of  $6.19 \times 10^{12}$  m/kg and the SRF reduction efficiency is 55.70%; (3) sludge dehydration effect is the best when Fenton system is combined with CPAM; and (4) when the amount of 0.1% CPAM is 50 mg/L, the SRF is  $0.83 \times 10^{11}$  m/kg and the SRF reduction efficiency is 99.37%, which is about 91.54% higher than that treated by Fenton system only.

**Key words:** dredged sludge; Fenton; SRF; dehydration performance

在疏挖后尽快对疏浚底泥进行脱水处理, 是疏浚过程中实现减量化、稳定化、无害化以及资源化的必要过程, 不仅可以解决堆放疏浚底泥时造成的资源浪费问题, 也可以产生一定的经济效益。目前国内解决底泥的“减量化”问题时采用的脱水工艺一般以堆场自然沉降为主, 辅以加入絮凝剂处理。但是对于高有机质含量、高黏粒含量的超保水性污染底泥<sup>[1]</sup>, 由于其中存在较多胞外聚合物(EPS)<sup>[2,3]</sup>, 传统脱水工艺的处理效果并不明显, 需要在脱水工艺前加入调质工艺。

Fenton 体系<sup>[4]</sup>是一种强氧化性体系, 广泛应用于生活污水处理、特种废水处理和城市污泥处理领域, 而应用于疏浚底泥脱水处理相对较少。钟恒文等<sup>[5]</sup>将 Fenton 体系应用于处理城市生活污泥中, 发现体系中  $Fe^{2+}$  浓度与 pH 值的差异

导致城市生活污泥中难分解产物及 EPS、VSS 降解效率略有差别, 其对生活污泥中一般化学反应较难去除的污染物有着较好的去除效果。马俊伟等<sup>[6]</sup>将 Fenton 体系与应用最广泛的调理剂阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)联用, 应用于城市污泥脱水, 并结合泥饼含水率、COD、颗粒粒径等多个指标对改良 Fenton 体系的脱水性能进行表征, 发现经联合调理后, Fenton 的强氧化性与 CPAM 的强絮凝性可以充分结合, 优于 Fenton 体系单一处理。杨斌等<sup>[7]</sup>研究了生石灰与粉煤灰等无机物对城市生活污泥的脱水性能的影响, 发现在污泥脱水时添加定量无机改良剂, 可以使污泥比阻降低 90% 以上, 有效改善底泥脱水性能<sup>[8]</sup>。

本文以滇池外海北部的疏浚重度污染底泥为研究对象,

收稿日期: 2014-08-22 修回日期: 2015-04-28 网络出版时间: 2015-05-13

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/13.1334.TV.20150513.1506.002.html>

作者简介: 田宇(1988), 男, 天津人, 主要从事污染控制化学方面研究。E-mail: 809902836@qq.com

通讯作者: 吴燕(1976), 女, 湖南岳阳人, 副教授, 主要从事污染控制化学方面研究。E-mail: wuyan@tust.edu.cn

在 Fenton 处理底泥时添加 CPAM 以及无机改良剂(生石灰、石膏、粉煤灰),结合底泥过滤比阻和滤液水质指标,分别考察 Fenton 体系及改良 Fenton 体系对滇池底泥脱水性能的影响。

## 1 试验分析

### 1.1 主要试剂和原料

主要试剂:氯化亚铁,浓硫酸,30% 双氧水,重铬酸钾,硫酸银,硫酸亚铁,硫酸亚铁铵,CPAM,无机改良剂(生石灰、粉煤灰、石膏)。

原料:云南滇池疏浚底泥,其主要参数见表 1。

表 1 底泥参数

Tab.1 The basic properties of sludge

pH 值	容重 $/(g \cdot cm^{-3})$	密度 $/(g \cdot cm^{-3})$	孔隙度 (%)	有机质 (%)	渗透系数 $/(cm \cdot s^{-1})$
6.8	0.616	2.833	78.26	15.3	$1.862 \times 10^{-6}$

### 1.2 试验步骤与方法

(1) 将滇池底泥配制含水率为 95% 的泥浆,用  $H_2SO_4$  调节 pH 值,加入定量  $Fe^{2+}$  溶液与 30%  $H_2O_2$ ,调节一定的  $H_2O_2/Fe^{2+}$  摩尔比。

(2) 将体系混合均匀后置于恒温水浴振荡器上,在一定温度下震荡后,测试底泥比阻<sup>[9-10]</sup>。利用激光衍射粒度分析

仪(MS2000)测量经 Fenton 处理前后粒径变化规律。

(3) 使用 Fenton 体系与改良剂联合处理底泥。先将底泥进行 Fenton 处理,再分别投加生石灰、石膏、粉煤灰三种改良剂(投加量以干基记),分别测定改良后的比阻变化。

(4) 测定经以上处理方式的滤液水质。使用紫外可见分光光度计(Spectrum 756PC)浊度仪(HANNA HI93703-11)测定滤液透光率及浊度;通过过滤称重法与重铬酸钾法测定滤液中 SS 与 COD 值<sup>[11]</sup>。

(5) 烘干滤饼,并利用扫描电子显微镜(JSM6380LV)观察其断面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fenton 体系对滇池疏浚底泥脱水性能的影响

滇池底泥经 Fenton 处理前后,各项指标的对比数据见表 2。经测试,Fenton 体系对底泥的最佳投加方式为  $pH=6.2, T=25\text{ }^\circ\text{C}, H_2O_2$  为  $10\text{ mg/g}, H_2O_2/Fe^{2+}=8:1, t=10\text{ min}$ 。可以看出,经 Fenton 处理后,底泥的比阻由  $13.25 \times 10^{12}\text{ m/kg}$  降至  $10.41 \times 10^{12}\text{ m/kg}$ ,减小率达 21.43%;滤液浊度下降,透光率上升;底泥颗粒的平均粒径由  $5.52\text{ }\mu\text{m}$  降至  $4.605\text{ }\mu\text{m}$ ,经强氧化处理之后粒径有所减小。此外,滤液中的多糖含量由  $63\text{ mg/L}$  上升至  $124\text{ mg/L}$ ,表明 Fenton 将疏浚底泥的 EPS 降解,产生的分子量较小的多糖溶于清液。

表 2 Fenton 体系处理对滇池底泥的影响

Tab.2 Effects of Fenton system on dredged sludge

指标	比阻/ $(m \cdot kg^{-1})$	平均粒径/ $\mu\text{m}$	滤液浊度/NTU	滤液透光率(%)	滤液 COD/ $(mg \cdot L^{-1})$	清液多糖含量/ $(mg \cdot L^{-1})$
未处理底泥	$13.25 \times 10^{12}$	5.52	1.26	96.8	64	63
Fenton 处理底泥	$10.41 \times 10^{12}$	4.605	0.518	97.9	48	124

$H_2O_2$  经  $Fe^{2+}$  催化,生成高反应活性的羟基自由基,羟基自由基将底泥中较难降解的 EPS 分解为分子量较小的多糖、 $CO_2$  与  $H_2O$ ,有效降低了疏浚底泥体系中有有机质含量与粘性,从而降低了底泥比阻,减小了颗粒粒径,增加了颗粒之间的孔道,提高了底泥的脱水性能。

### 2.2 Fenton 体系与无机改良剂联用对底泥比阻的影响

滇池底泥在经 Fenton 处理后的比阻为  $10.41 \times 10^{12}\text{ m/kg}$ ,分别引入无机改良剂后,底泥的比阻均随着投加量的增加呈先减小后增大的趋势。联用生石灰,投加量为 1% 时,相对于原泥比阻减少率最高,为 55.20%;联用石膏,投加量为 0.5% 时,比阻为  $8.42 \times 10^{12}\text{ m/kg}$ ,减至最小,较未处理时减小率为 36.45%;联用粉煤灰作为改良剂较前两种效果较差,在投加量 0.25% 时,比阻为  $9.10 \times 10^{12}\text{ m/kg}$ 。

对比单独采用三种无机改良剂与分别联用 Fenton 体系联用处理疏浚底泥的效果(表 3),可以看出,三种无机改良剂单独作用于底泥时,其比阻减小量相对联用情况以及 Fenton 单独处理情况均有所降低。可见,联用处理对底泥沉降性能的改善效果比单独使用时更佳。

表 3 无机改良剂处理对底泥比阻的影响

Tab.3 Effects of inorganic modifier on dredged sludge

改良剂	原泥	生石灰	石膏	粉煤灰
比阻 $/(10^{12}\text{ m} \cdot \text{kg}^{-1})$	13.25	12.133	13.06	13.22

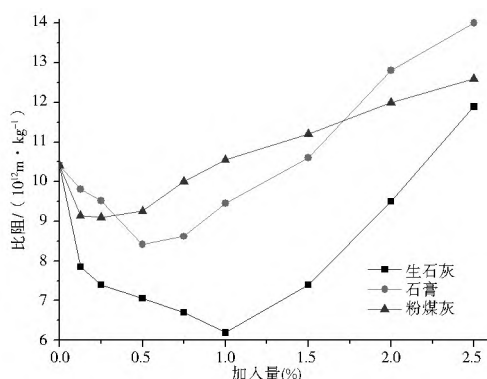


图 1 三种无机改良剂对底泥比阻的影响

Fig.1 Effects of three inorganic modifiers on the SRF of dredged sludge

生石灰主要原料为  $CaO$ ,遇水形成微溶于水的氢氧化钙,形成的络合物在底泥沉降脱水过程中能起到填充料的作用,在架桥现象中充当骨架,促使底泥颗粒化,降低底泥的黏度,增加渗透系数,让自由水更容易透过,从而提高底泥在 Fenton 处理后的沉降效率。同理,以硫酸钙为主要成分的石膏也起到支撑骨架的作用,加快自由水的脱除。粉煤灰颗粒粒径较小、比表面积相对较大,因而吸附性较强,在脱水时可以起到与底泥颗粒电性中和和吸附架桥的作用,破坏底泥胶体颗粒的稳定,使分散的小颗粒之间相互聚集形成大颗粒,仅加入少量就可以起到应有作用<sup>[13]</sup>。而生石灰和石膏在少

量时比阻随加入量增加而降低,但是超过一定值之后,比阻反而升高。

### 2.3 Fenton 体系与 CPAM 联用后对底泥比阻的影响

CPAM 是可以与 Fenton 体系联合使用的一种改良剂,其本身是一种用处极广的絮凝剂,使用浓度为 0.1% 的 CPAM 处理底泥,最佳量为 50 mg/L,可将底泥比阻降至  $8.83 \times 10^{11}$  m/kg。若使用 Fenton 体系处理滇池底泥后使用 CPAM 进行絮凝处理,在最佳投加量时,底泥比阻可达  $0.83 \times 10^{11}$  m/kg,对比未处理底泥减小了 99.37%,较仅使用 Fenton 处理时比阻减小率达 91.54%。

将 Fenton 体系与 CPAM 联用后再与前文所提无机改良剂(生石灰、石膏、粉煤灰)联用,其比阻与未处理底泥比阻减小率见图 2。

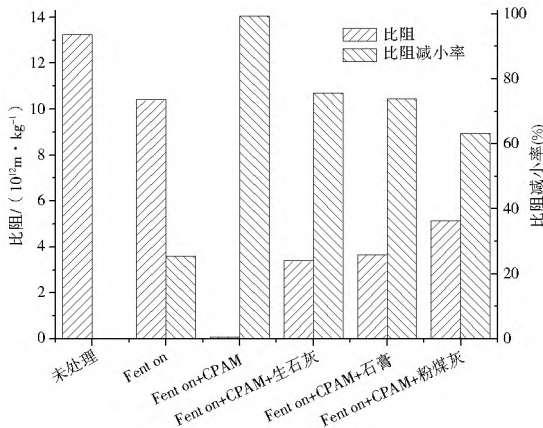


图 2 Fenton 体系与各类改良剂联用最佳量对底泥比阻的影响  
Fig. 2 Effects of combination of Fenton system and modifiers on the SRF of dredged sludge

向 Fenton+CPAM 体系中投加脱水效果最佳的加入量分别为:1%生石灰,0.5%石膏,0.125%粉煤灰。但是结果显示,联用处理后底泥的比阻反而略有上升,分别上升至  $3.4 \times 10^{12}$  m/kg、 $3.66 \times 10^{12}$  m/kg、 $5.14 \times 10^{12}$  m/kg。这表明无机改良剂不但没有起到促进底泥比阻降低的作用,反而阻碍了 Fenton 体系与 CPAM 联用的效果。究其原因,CPAM 属于有机长链高分子絮凝剂,其对疏浚底泥体系有吸附架桥、电中和作用,有利于对底泥体系的絮凝脱水作用<sup>[12,14]</sup>。但是 CPAM 对于高有机质含量、高黏粒含量的超保水性污染底泥作用效果不佳。经 Fenton 体系处理后,底泥颗粒中较难被絮凝的胞外聚合物(EPS)被强氧化性分解,产生多糖等小分子。分解后的颗粒经 CPAM 吸附架桥及电中和作用后,较单独使用 Fenton 体系或 CPAM 处理比阻均有较大幅度降低。Fenton 体系与无机改良剂联用时会在体系中形成骨架,而在使用 CPAM 后,其自身分子已可以充当骨架作用,此时再加入的无机改良剂会附着在底泥分子上,反而不利于比阻的减小和结合水的脱除。

### 2.4 经改良剂处理后 Fenton 体系对过滤水质的影响

从图 3-图 5 可以看出,底泥经 Fenton 处理后,滤液透明度均高于原泥,透光率达 98% 以上;滤液浊度只有 0.4 NTU。与 CPAM 联用后,上清液的浊度几乎与仅使用 Fenton 处理相似,均在 0.5 NTU 以下;但是 Fenton 及其改良体

系与无机改良剂联用后浊度均有不同程度上升。这是由于所选用的无机改良剂的分子较轻较小,若不能充分与底泥相结合,会有一部分浮于上清液中,导致浊度上升;但此类改良浊度仍均达到国家二级排放标准。

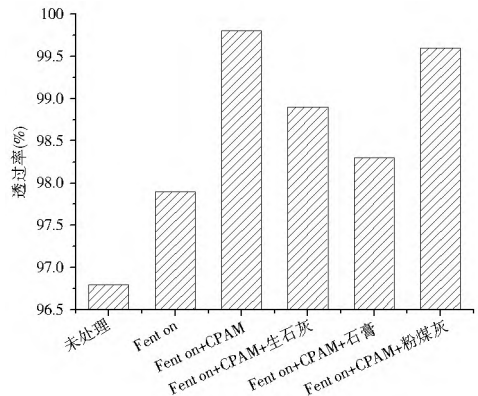


图 3 改良 Fenton 处理后对清液透光率的影响  
Fig. 3 Effects of improved Fenton system on the transmittance of clear liquid

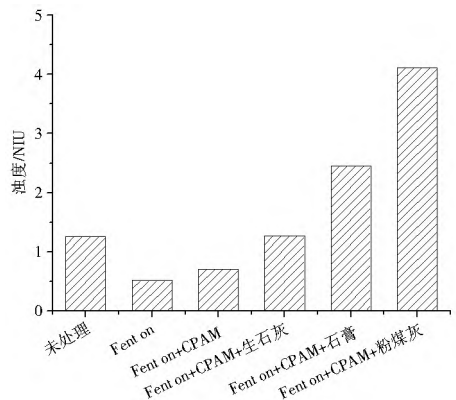


图 4 改良 Fenton 处理后对清液浊度的影响  
Fig. 4 Effects of improved Fenton system on the turbidity of clear liquid

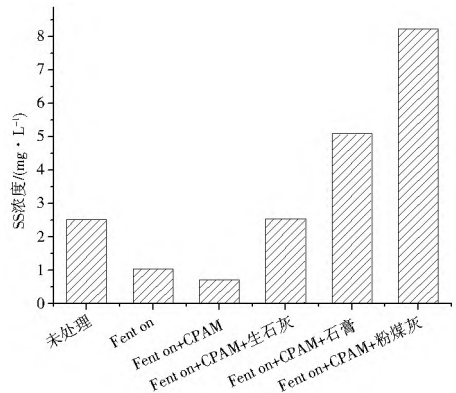


图 5 改良 Fenton 处理后对清液 SS 的影响  
Fig. 5 Effects of improved Fenton system on the SS of clear liquid

底泥脱水过滤后的清液 COD 为 64 mg/L,经 Fenton 处理后与经 Fenton+CPAM 处理后 COD 呈递减变化,分别为 48 mg/L 与 32 mg/L。在此复配的基础上加入无机改良剂(生石灰、石膏、粉煤灰)后,COD 值不降反升,分别上升至 80 mg/L、72 mg/L、144 mg/L,见图 6。这说明加入定量无机改良剂后会有一部分改良剂原料浮于过滤清液中,影响清液

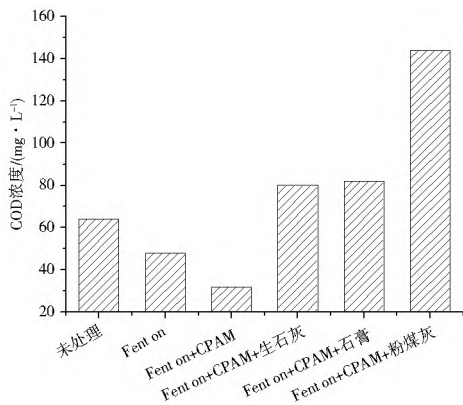
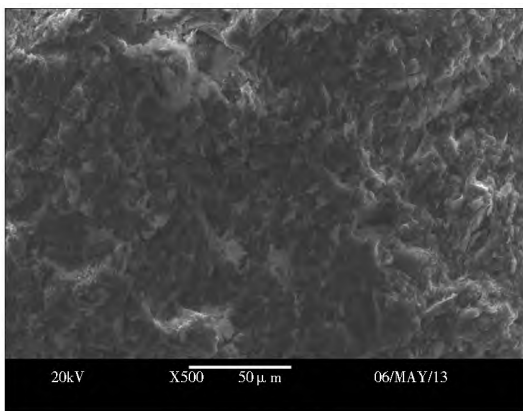


图 6 改良 Fenton 处理后对清液 COD 的影响

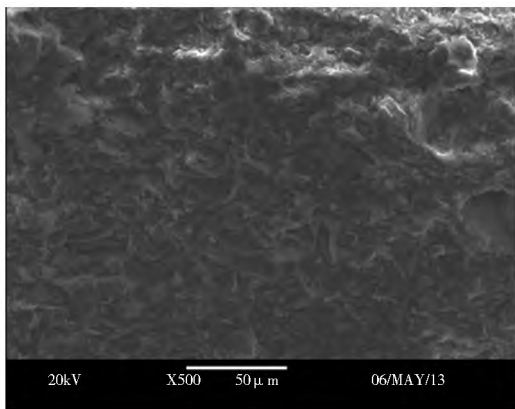
Fig. 6 Effects of improved Fenton system on the COD of clear liquid

### 2.5 经改良后 Fenton 体系对泥饼断面形貌的影响

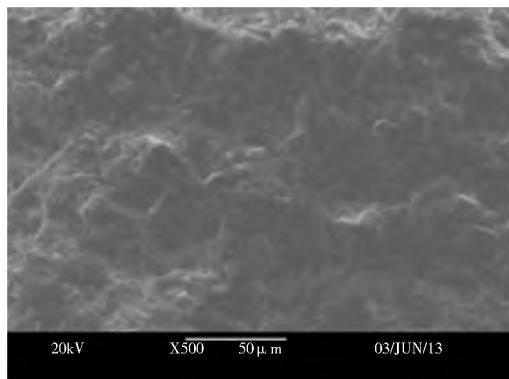
图 7 为抽滤泥饼的截面扫描电镜图,可以看出,原泥中由于 EPS 的存在,表现为孔隙结构分布不均,颗粒间黏合力较强。经过 Fenton 处理后,颗粒间黏结力降低,颗粒粒径减小,孔隙率增大,因此脱水性能提升。Fenton 联用生石灰,与单独使用 Fenton 体系,滤饼断面形貌变化不大,这是因为生石灰等无机改良剂更多的是起到支撑骨架的作用,并不改变颗粒的水和双电层结构,不能有效改变颗粒的团聚结构。Fenton 体系与 CPAM 联用, Fenton 体系降解 EPS, CPAM 压缩颗粒双电层结构,疏浚底泥出现絮团结构,滤饼断面出现比 Fenton 单独处理更大的孔洞,致使底泥在抽滤脱水时渗透速率大大加快,有效提升了底泥的脱水性能。



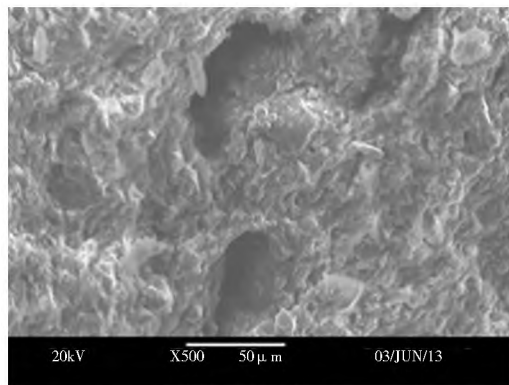
(a) 原泥(sludge)



(b) Fenton



(c) Fenton+生石灰(quick line)



(d) Fenton+CPAM

图 7 改良处理后底泥滤饼断面形貌

Fig. 7 Cross sectional morphology of modified dredged sludge

### 3 结论

(1) Fenton 体系可有效降低疏浚底泥比阻、提高淤泥的脱水性能,将 Fenton 与一些改良剂联用可以进一步减小底泥比阻,增强脱水性能。

(2) 当 Fenton 体系与生石灰联用时,加入量为 1% 时,比阻减少率最大可达 55.70%;当 Fenton 与 CPAM 联用时,比阻减少最大可达 93.71%。Fenton 与 CPAM 的联用效果要明显强于生石灰等无机改良剂。

(3) 若 Fenton 与 CPAM 联用后继续与生石灰等无机改良剂联用,底泥比阻会升高,影响底泥脱水效果。

#### 参考文献(References):

- [1] 李宝,丁士明,范成新,等.滇池福保湾底泥内源氮磷营养盐释放通量估算[J].环境科学,2008,29(1):114-120. (LI Bao, DING Shi-ming, FAN Cheng-xin. Estimation of releasing fluxes of sediment nitrogen and phosphorus in Fubao Bay in Dianchi Lake[J]. Environmental Science, 2008, 29(1): 114-120. (in Chinese))
- [2] Wingender J, New T R, Flemming H C, editors. Microbial Extracellular Polymeric Substances: Characterization, Structure and Function[M]. Berlin: Springer, 1999.
- [3] Kang S M, Kishimoto M, Shioya S, et al. Dewatering characteristics of activated sludges and effect of extracellular polymer[J]. Ferment Bioeng, 1989, 68(2): 117-122.
- [4] Naoki Abe, Yue Qin Tang, et al. Development of an efficient process for the treatment of residual sludge discharged from an anaerobic digester in a sewage treatment plant[J]. Bioresource Technology, 2011, 10: 1-4.

(下转第 567 页)

chamber in the large scale separate ship lock [J]. South to North Water Transfers and Water Science & Technology, 2013 (5): 133-137. (in Chinese)

[7] 卜丁, 杨斌. 船闸闸室结构三维有限元仿真分析[J]. 水运工程, 2010(445): 105-109. (BU Ding, YANG Bin. Three dimensional finite element simulation analysis of lock chamber structure [J]. Port and Waterway Engineering, 2010(445): 105-109. (in Chinese))

[8] 赵斌, 王志远, 王梅枝. 富春江船闸变形观测资料分析[J]. 大坝观测与土工测试, 2001(5): 7-11. (ZHAO Bin, WANG Zhiyuan, WANG Meizhi. Deformation data analysis for Fuchunjiang navigation lock [J]. Dam observation and geotechnical tests, 2001(5): 7-11. (in Chinese))

[9] 龙丽吉, 康海贵, 高鑫林. 有限元分析及应力配筋法在大型复杂混合式船闸结构设计中的应用[J]. 水运工程, 2013, 482(8): 141-146. (LONG Liji, KANG Haigui, GAO Xirilin. Application of finite element analysis and stress reinforcement method for structural design of large scale hybrid ship lock [J]. Port and Waterway Engineering, 2013, 482(8): 141-146. (in Chinese))

[10] JTJ 307-2001, 船闸水工设计规范[S]. (JTJ 307-2001, Code for Design of Hydraulic Structures of Shiplocks[S]. (in Chinese))

[11] SL 191-2008, 水工混凝土结构设计规范[S]. (SL 191-2008, Design Specification for Hydraulic Concrete Structures[S]. (in Chinese))

[12] Cook R D. Concepts and applications of finite element[M]. John Wiley & Sons, 2007.

[13] Schutter G D. Finite element simulation of thermal cracking in massive hardening concrete element using degree of hydration based material laws [J]. Computer and Structures, 2002, 80 (27-30): 2035-2042.

[14] Mathews P M. Vibrations of a beam on elastic foundation[J]. ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 1958, 38(3-4): 105-115.

[15] 姜弘道, 王国仪, 谈广鸣. 水工钢筋混凝土结构学[M]. 北京, 水利水电出版社, 2009: 193-226. (JIANG Hongdao, WANG Guoyi, TAN Guangming. Hydraulic reinforced concrete structures[M]. Beijing, China WaterPower Press, 2009: 193-226. (in Chinese))

[16] 李社平, 赖红兰. 船闸设计要点分析[J]. 中国水运, 2011(9): 22-23. (LI Shepin, LAI Honglan. The key point analysis of lock [J]. China Water Transport, 2011(9): 22-23. (in Chinese))

(上接第 505 页)

[5] 钟恒文. 生活污水的 Fenton 氧化处理[J]. 中国给水排水, 2003, 19(8): 46-47. (ZHONG Hengwen. sludge of Fenton oxidation treatment [J]. China Water & Waste Water, 2003, 19(8): 46-47. (in Chinese))

[6] 马俊伟, 刘杰伟, 曹芮, 等. Fenton 试剂与 CPAM 联合调理对污泥脱水效果的影响研究[J]. 环境科学, 2013, 34(9): 3538-3543. (MA Junwei, LIU Jiewei, CAO Rui. Sludge Dewaterability with combined conditioning using fenton's reagent and CPAM [J]. Environmental Science, 2013, 34(9): 3538-3543. (in Chinese))

[7] 杨斌, 杨家宽, 唐毅, 等. 粉煤灰和生石灰对生活污水污泥脱水影响研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(4): 98-99. (YANG Bin, YANG Jiaokuan, TANG Yi. Effect of fly ash and quick lime on sanitary sewage [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 30(4): 98-99. (in Chinese))

[8] Jennifer L, Dalton, Kevin H, Gardner, et al. Properties of Portland cement made from contaminated sediments [J]. Resources Conservation and Recycling, 2004, 41(3): 227-241.

[9] 谢敏, 施周, 李淑展. 污泥脱水性能参数比阻检测的若干问题研讨[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(3): 15-16. (XIE Min, SHI Zhou, LI Shuzhan. Sludge dewatering performance parameters [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 29(3): 15-16. (in Chinese))

[10] 王力. 利用磷石膏、粉煤灰和电石渣固化城市污水处理厂污泥试验研究[D]. 重庆大学, 2012. (WANG Li. Solidification of sludge from municipal wastewater treatment plants with phosphogypsum, fly ash and carbide slag [D]. Chongqing University, 2012. (in Chinese))

[11] Gaudy A F. Colorimetric determination of protein and carbohydrate [J]. Industrial Water Wastes, 1962, 7: 17-22.

[12] 刘宏. CPAM 污泥脱水絮凝剂的制备、性能及机理研究[D]. 重庆大学, 2007. (LIU Hong. Study on synthesis and properties and mechanism of sludge dewatering flocculant CPAM [D]. Chongqing University, 2007. (in Chinese))

[13] Gaudy A F. Colorimetric determination of protein and carbohydrate [J]. Industrial Water Wastes, 1962, 7: 17-22.

[14] Qian J W, Xiang X J, Yang W Y, et al. Flocculation performance of different polyacrylamide and the relation between optimal dose and critical concentration [J]. European polymer journal, 2004, 40(8): 1699-1704.