

问题探讨

市政改性污泥脱水性能探讨

王 瑛

(煤科集团杭州环保研究院有限公司, 浙江 杭州 311201)

摘要:采用正交实验设计方法,以氯化铁溶液及改性黏土为调理剂,探究不同温度下污泥脱水性能的改变。以污泥的毛细吸水时间(CST)为指标,对药剂最佳投配比例和最佳反应温度进行优化设计。结合扫描电镜、红外光谱分析、zeta 电位分析了改性机理。结果表明,在氯化铁投加 7%、改性黏土投加 50%(投加量均以污泥干基计)、反应温度为 60℃的条件下,CST 取得最小值 22.12 s;改性后污泥絮体结构松散,呈多孔状,有利于水分脱离。

关键词:污泥脱水;改性黏土;氯化铁;毛细吸水时间

中图分类号:X705 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2018)03-0040-04

DISCUSSION ON DEWATERING PERFORMANCE OF MUNICIPAL MODIFIED SLUDGE

WANG Ying

(Hangzhou Environmental Protection Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group, Hangzhou 311201, China)

Abstract: The effects of different temperatures on the dewatering performance of sludge were studied by applying the orthogonal experiment design method, using ferric chloride solution and modified clay as conditioner agents. Using capillary suction time (hereinafter referred to as CST) as the index, the optimum proportion of the cast and the optimum reaction temperature were optimized. The modification mechanism was analyzed by scanning electron microscope (SEM), infrared spectroscopy and zeta potential analysis. The experimental results show that CST reaches the minimum value of 22.12 s when the ferric chloride is added with 7% and the modified clay is added with 50% (the dosage is on the sludge basis) at a reaction temperature of 60℃. The flocculation structure of the modified sludge is loose and porous which facilitates dewatering.

Key words: Sludge dewatering; Modified clay; Ferric chloride; Capillary suction time.

随着我国城镇化水平不断提高,城市污水产生量日益增多。截止 2015 年,中国的污泥年产量超过 3 000 万吨^[1]。污泥处理的原则是减量化、稳定化、无害化,这与其他固体废弃物处理原则一致^[2]。而污泥“减量化”应该作为我国污泥处置的重点。^[1]目前常用的处理方法有热干化技术、厌氧消化技术、脱水干化技术等^[3]。主要目的是解决污泥深度脱水的难题,其中也有不少关于污泥调理脱水的研究,如添加无机或有机絮凝剂、Fenton 等氧

化剂、脱硫灰等无机材料^[3-6]。本研究利用氯化铁溶液、改性黏土作为调理剂对生活污泥进行调理,经过机械脱水,达到处理效果。实验设计采用正交实验设计方法以期得到调理剂的最佳投加量,并对部分工艺条件进行实验探究,结合 SEM 扫描、红外光谱分析、zeta 电位分析改性机理。

1 实验材料和方法设计

1.1 试验材料

本实验采用的污泥为杭州某污水处理厂二沉

池污泥,聚乙烯桶分装置于 4℃冰箱保存。污泥含水率为 80%左右,颜色发黑,有臭味。主要性质如表 1 所示。改性黏土主要原料(占 80%以上)为氧化硅和氧化铝,包括氧化镁、氧化铁、氧化钙、氧化钾等,另外配以一定比例的石灰和活化剂混合磨制而成。过 80 μm 筛,其主要化学组成如表 2 所示。氯化铁溶液由无水氯化铁(分析纯)粉剂配制而成,质量分数 35%。

表 1 污泥性质测定结果

参数	含水率/%	有机质含量/%	pH 值	CST/s
原污泥	75.62	38.28±0.5	7.6	423

表 2 黏土主要化学组成

组成	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
百分比/%	0.15	0.68	37.65	32.92	1.02	0.98	7.43

1.2 试验过程

1 000 g 原泥加水稀释至含水率 95%,充分搅拌均匀,过 1.2 mm 筛去除表面大颗粒杂质;混匀污泥中依次加入氯化铁溶液、改性黏土(投加量均以污泥干基计),先投加氯化铁溶液搅拌 3 min,继续投加改性黏土搅拌 5 min;改性后污泥测定污泥毛细吸水时间 CST 及泥饼含水率。

1.3 试验设计

本实验采用正交试验设计方法进行试验。正交试验设计法能通过比较少的实验组数来找出最优值,具有快速、高效、经济的优点。正交试验因素水平表格如下表 3。

表 3 试验因素水平及编码

变量	代码	编码水平		
		-1	0	1
FeCl ₃ /%	A	4	5.5	7
改性黏土/%	B	25	37.5	50
水浴温度/℃	C	40	60	80

表 4 试验方案

实验序号	FeCl ₃ /%	改性黏土/%	水浴温度/℃	CST/s
1	4	25	40	28.23
2	4	37.5	60	24.56
3	4	50	80	26.75
4	5.5	25	60	25.11
5	5.5	37.5	80	27.87
6	5.5	50	40	27.49
7	7	25	80	25.78
8	7	37.5	40	23.59
9	7	50	60	22.12

1.4 分析方法

试验中温度控制采用数显温控设备;原污泥及改性后污泥经过冷冻干燥,选取具有代表性块状污泥进行电镜扫描(FEI Quanta 200)、红外光谱分析、Zeta 电位,分析污泥改性机理。

2 结果与讨论

2.1 数据处理分析

由表 4 给出的数据分析可得表 5。

表 5 试验数据分析

计算值	FeCl ₃ /%	改性黏土/%	水浴温度/℃
K1	79.54	79.12	79.31
K2	80.47	76.02	71.79
K3	71.49	76.36	80.40
k1	26.51	26.37	26.44
K2	26.82	25.34	23.93
K3	23.83	25.45	26.80
R	2.99	1.03	2.87

由试验数据分析可知,反应温度、氯化铁、改性黏土的投加量均对污泥脱水效果均产生一定影响。从极差可看出在污泥脱水调理过程中氯化铁的添加量对污泥脱水性能影响较大,其次是反应温度,最后是改性黏土。从表 4 可以看出,当氯化铁浓度、改性黏土投加量和反应温度分别为 7%、50%、60℃时,CST 值最低,说明氯化铁和改性黏土的添加均有助于污泥的脱水效果。值得注意的是,在反应温度对污泥的脱水效果并非是线性影响,在反应温度为 40℃和 80℃的污泥脱水性能均没有反应温度在 60℃的时候效果好,因此可以推测在 40℃到 80℃间存在最佳的反应温度。

2.2 温度对试验效果影响

温度会影响化学反应速率^[7],不同的温度会影响脱水效果,因此反应温度对污泥脱水效果会产生一定影响。

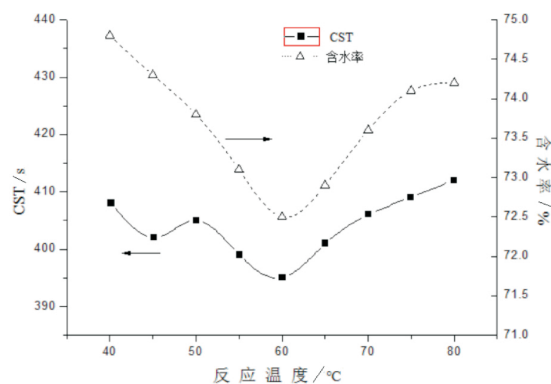


图 1 反应温度对 CST 和泥饼含水率的影响

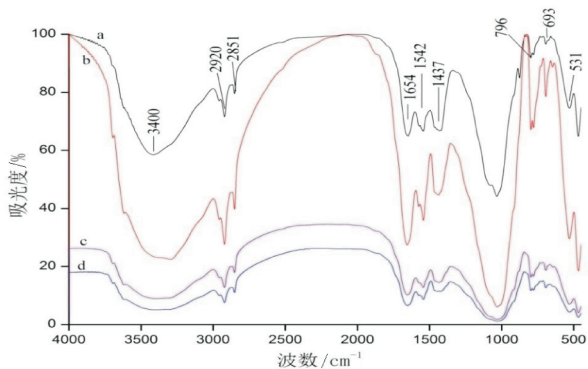
如上图 1 中实验结果显示,在随着温度升高,泥饼含水率先下降后增大趋势,并在 65℃附近出现最低点。在 40℃~60℃之间,污泥含水率下降趋势基本呈线性,降幅比较明显。在 60℃~80℃之间含水率变化不明显。而反应温度对 CST 的影响也体现出相同的趋势,在 40℃~50℃之间

有所波动,在 60 °C附近存在最低点。因此实验温度范围在 60±2 °C时效果最佳。

2.3 结合红外光谱分析探讨机理

为探究调理剂在一定水热温度下对污泥脱水性能的机理,本实验选取正交试验法中的最优点(氯化铁溶液投加量为 7%、改性黏土投加量为 50%、水热温度 60 °C)作为红外光谱测试点并对其进行机理分析,分析结果如图 2 所示。

由图 2 可知: 3 400 cm^{-1} 吸收带是由于 O-H 键的伸缩振动; 2 920 cm^{-1} 和 2 851 cm^{-1} 吸收带是由于脂肪族和脂质中 -CH₂ 的非对称和对称振动引起; 1 654~1 542 cm^{-1} 是来源于蛋白质吸收带, 1 654 cm^{-1} 是 C=O 键的拉伸; 1 542 cm^{-1} 对应 N-H 键变形振动; 1 437 cm^{-1} 处吸收可能是因为芳香烃中 C=C 键极化, 意味着含氧基团的存在。



a. 50%改性黏土+7%FeCl₃; b. 空白; c. 50%改性黏土; d. 7%FeCl₃

添加改性黏土引起吸收峰发生偏移, a、c、d 相对于空白组在 3 297 cm^{-1} 处均发生红移, 其中 c 组偏移大于 d 组, a 组偏移最大; 相对于空白组 1 655 cm^{-1} 处发生蓝移, a 组偏移最大, c、d 组偏移相当; 在 1 542 cm^{-1} 处, a 组发生红移, 偏移较小; 在 1 437 cm^{-1} 处, a、c 组均发生蓝移, a 组偏移较大。a 组在多处吸收带位置发生偏移, 偏移量相对于 c、d 组较大, 表明添加改性黏土和 FeCl₃ 引起污泥有机质中 O-H、C=O、C=C 键发生改变, 从而影响污泥絮体中表面电荷, 改善污泥脱水性能。

2.5 结合 Zeta 电位分析探讨机理

污泥中的胶体物质粒径较小其表面通常带有电荷, 在污泥改性过程中, 污泥中的胶体类物质通过凝聚作用脱稳沉降, 从而释放结合水, 提高污泥脱水性能。Zeta 电位是影响污泥脱水性能的重要因素之一, Zeta 电位的大小一定程度上反应出污

泥脱水性能好坏。

从图中可以看出, 25 °C、60 °C原泥 Zeta 电位为 -20 mv 左右, 投加改性黏土能明显降低污泥 Zeta 电位大小。25 °C条件下, 分别投加 50%改性黏土和 5.5%FeCl₃ 时, Zeta 电位大小降至 -12.1mv 和 -11.3 mv; 60 °C分别投加时, Zeta 电位大小降至 -5.9 mv 和 -8.2 mv, 相对于 25 °C条件下, 60 °C时 Zeta 电位降低值分别为 6.2 mv 和 3.1 mv, 可见温度上升对 Zeta 电位降低有显著影响, 对投加 50%改性黏土影响更大。25 °C及 60 °C条件下, 混合投加改性黏土和 FeCl₃ 对降低污泥 Zeta 电位大小作用均优于分别投加情况。

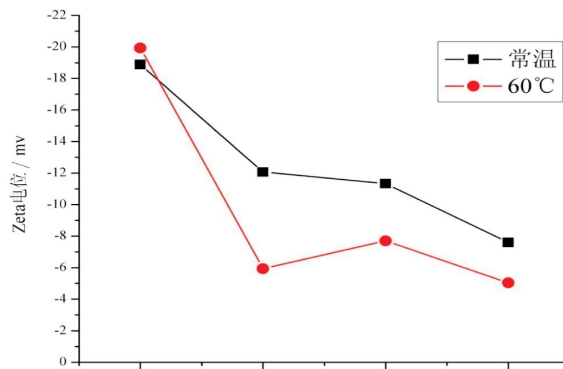


图 3 Zeta 电位测定结果

1. 空白组 2. 50%改性黏土 M 3. 7% FeCl₃ 4. 50%改性黏土+7% FeCl₃

2.5 结合 SEM 探讨机理

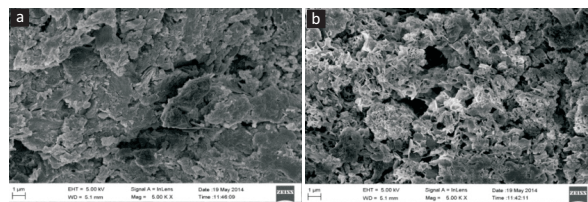


图 4 电镜扫描图, 其中 a 为原污泥, b 为改性后污泥

从图 a 可以看出, 未经过改性的污泥颗粒比较聚集, 间隙不明显, 颗粒结构呈层状。而经过改性处理的污泥结构较为分散, 而且孔状结构较多, 说明改进后污泥内部骨架构建较好, 脱水通道构筑较多, 进一步说明投加的改性黏土起到了吸附架桥的作用, 构成了脱水通道, 使得原本污泥中不易脱水的水分脱离。氯化铁是絮凝剂, 在污泥溶液体系中 FeCl₃·6H₂O 絮体的凝聚作用使得污泥颗粒和絮凝剂形成复合絮凝体, 提高了絮凝效果^[9]。而氧化钙能与污泥中的腐殖酸发生中和反应, 有利于污泥内部结合水的释放^[10]。

2.6 污泥调理剂对胞外聚合物 EPS 的影响

经研究发现,污泥的脱水性能的好坏跟胞外聚合物的含量和组成成分有一定的关系。Murthy 等^[1]发现污泥脱水性能恶劣是由于溶解态多糖的增加引起的。因此在污泥调理过程中水热温度和调理剂对污泥胞外聚合物 EPS 的影响可能是导致污泥脱水性能改善的原因之一。

胞外聚合物 EPS 是特定环境中微生物在代谢过程中分泌出的包裹在细胞壁外的多聚物,主要成分为多糖和蛋白质。但 EPS 自身具有选择性吸收、官能团电离等特点,可以充分吸附、吸收水分,污泥中大部分的结合水都被包裹与 EPS 中,表现出高度水和作用。

由于投加的三价铁盐是一种无机调理剂,主要是通过 Fe^{3+} 电性中和和带负电的污泥胶体颗粒,以及水解产生氢氧化铁带正电胶体的吸附架桥作用使污泥胶体失稳。在这个过程中,它们的静电引力和范德华力破坏了污泥表面的 EPS,使之脱落并溶于溶液中,从而破坏了污泥的絮体结构,释放出原先包裹在 EPS 中的部分结合水,使得污泥的深度脱水性能得到了改善。改性黏土中含有石灰、氧化硅、氧化铝。石灰的主要作用是起到了骨架构建体的作用,通过架构建体在原本破碎的污泥絮体中形成多孔网格状骨架,尤其是和 EPS 中的蛋白质及多糖之间的交联作用使得与聚合物之间的桥连作用更加稳固,从而阻碍了蛋白质的水解,导致留在污泥固体中的蛋白质增多。而氧化硅、氧化铝的加入首先在含有大量空隙的松散体系中形成骨架结构。

3 结论

本文主要采用正交试验设计方法设计污泥脱水改性调理剂最佳投配比例,并在此基础上探讨部分试验条件对污泥调理的影响,得到影响因素的最佳试验范围。

1) 确立以氯化铁、改性黏土为改善污泥脱水性能的调理剂,并探究了不同温度下对污泥脱水

的影响。采用正交试验设计方法优化试验方案,通过对所得数据的极差分析和优化,得到最佳药剂投配比例:氯化铁 7%,改性黏土 50%,反应温度为 60℃。

2) 分析改性前后污泥的 SEM 图可知,氯化铁在改性体系中主要起絮凝作用;改性黏土主要起骨架支撑和构建复合絮凝体的作用。两者的结合有效改善了污泥的机械脱水能力。

3) 通过将改性后污泥和原污泥的红外光谱测定结果进行对比分析,同时将投加不同调理剂改性后的污泥与原污泥在常温与 60℃ 条件下的 Zeta 电位进行测定对比分析,从不同角度分析了调理剂改善污泥脱水性能的作用机理。

参考文献

- [1] 郭力方. 污泥处理千亿级市场静待释放[N]. 中国证券报, 2014-02-14.
- [2] 边炳鑫, 张鸿波, 赵由才. 固体废物预处理与分选技术[M]. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] Ba?, D. and ?H. Boyac?. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 2007, 78(3): p. 836-845.
- [4] Bezerra, M.A., et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 2008, 76 (5): p. 965-977.
- [5] 荣宗根. 微生物絮凝剂 MBFGA1 与聚合氯化铝复配水中残铝影响研究[D]. 湖南大学, 2011.
- [6] 朱小丽. 聚硅酸的稳定性及聚硅酸金属盐复合絮凝剂的研究[D]. 武汉科技大学, 2012.
- [7] 王汉林, 钟子彦, 周旻, 等. 剩余活性污泥脱水性能影响因素探讨[J]. 湖北理工学院学报, 2016, 32(6): 26-29.
- [8] Zhen G. Synergetic pretreatment of waste activated sludge by Fe (II)-activated persulfate oxidation under mild temperature for enhanced dewaterability [J]. *BioresourceTechnology*, 2012, 124 (3): 29-36.
- [9] 谢小青, 黄珍艺, 戴兰华等. 厦门污泥深度脱水处理处置及资源化利用. 2010 年中国城镇污泥处理处置技术与应用高级研讨会论文集.
- [10] 万耀强. 城市污水处理厂污泥过滤脱水性能的试验研究. 郑州大学, 2007.
- [11] Box G E P, Behnken D W. Some New Three-Level Designs for the Study of Quantitative Variables. *Technometrics*, 1960, 2: 455-475