



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202210077 中图分类号 X703 文献标识码 A

张彦平, 吕宁, 裴佳华, 等. 铁基污泥炭活化过硫酸盐调理污泥脱水[J]. 环境工程学报, 2023, 17(3): 938-947. [ZHANG Yanping, LV Ning, PEI Jiahua, et al. Preparation of iron-based sludge biochar and its application in sludge dewatering as a activator for persulfate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(3): 938-947.]

铁基污泥炭活化过硫酸盐调理污泥脱水

张彦平[✉], 吕宁, 裴佳华, 马丽然, 邱文韬

河北工业大学土木与交通学院, 天津 300401

摘要 利用给水厂含铁污泥和污水厂污泥混合热解制备铁基污泥炭 (Iron-SBC), 作为过硫酸盐活化剂, 用于调理污泥脱水。研究了 Iron-SBC 的最佳制备条件及其活化 PDS 调理污泥脱水的效果, 并探究其活化机制。结果表明, Iron-SBC 最佳制备条件为给水厂含铁污泥和污水厂污泥比例 3:1、热解温度 800 °C、热解时间 1 h。XRD、FT-IR 及 BET 分析结果表明, 与原混合污泥相比, Iron-SBC 比表面积和孔容增大, 表面负载了 Fe⁰ 和 FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄ 等铁的氧化物, 并含有大量官能团。在活化 PDS 过程中, Iron-SBC 表面的 Fe⁰、铁的氧化物及官能团等均能有效活化 PDS, 产生 SO₄⁻ 和 ·OH 自由基。XPS 分析结果表明, Iron-SBC 表面部分 Fe²⁺ 被氧化为 Fe³⁺, 官能团 C-C、C-OH 和 C=O 等被氧化, 并有 Fe-O 键生成。经 Iron-SBC/PDS 调理污泥后, CST、SRF 和 W_c 分别由原泥的 19.1 s、14.9×10¹² m·kg⁻¹ 和 85.06% 下降到 8.4 s、5.4×10¹² m·kg⁻¹ 和 73.48%。本研究结果可为含铁污泥和剩余污泥资源化及污泥深度脱水提供参考。

关键词 铁基污泥炭; 过硫酸盐; 污泥脱水; 高级氧化

我国污泥产量日渐增多, 污泥的处理处置问题日益突出。对污泥进行脱水是最终处置前必不可少的环节, 也是实现污泥减量的方式之一^[1]。过硫酸盐高级氧化调理技术是近年来发展起来的新兴氧化技术, 主要活性物质为 SO₄⁻, 具有氧化性强、稳定性高、适用范围广等优点^[2], 可以有效破坏污泥絮体和污泥微生物细胞, 释放胞内结合水, 改善污泥脱水性能^[3], 因此其在污泥调理中具有很高的研究价值。活化过硫酸盐的方法有热活化、微波活化、超声波活化、碱活化、过渡金属活化等^[4]。其中, 过渡金属 Fe²⁺ 因为价格低廉、无污染而得到广泛关注^[5]。如 ZHEN 等^[6] 采用 Fe²⁺ 活化 PDS 调理污泥脱水, 在 1.2 mmol·g⁻¹ VSS PDS、1.5 mmol·g⁻¹ VSS Fe²⁺、pH 3.00~8.50 条件下, 1 min 内 CST 可降低 88.80%。这是因为, Fe²⁺ 活化过硫酸盐产生的强氧化自由基可以破坏微生物细胞、EPS 结构和其中的某些特定的荧光官能团遭到显著破坏, 使得絮体中包含的结合水被释放出来, 污泥的脱水性能得到改善^[7]。然而, Fe²⁺ 在溶液中不稳定, 且过量存在时容易淬灭 SO₄⁻, 导致其活化效率较低^[8-9]。为此, 研究人员将铁负载在活性炭等材料表面来提高其催化效率^[10]。例如, 丁敬林^[11] 采用生物质和高铁酸钾共热解制备负载纳米零价铁的生物炭活化过硫酸盐去除雌二醇 (E2), 发现其对 E2 的去除效果明显优于单独生物炭和纳米零价铁; WANG 等^[12] 采用氧化铁改性废咖啡渣生物炭联合过硫酸盐对氯四环素的去除率显著提高, 达到 83.48%。由此可知, 采用生物质炭负载铁元素活化过硫酸盐可在一定程度上提高催化氧化效率, 解决 Fe²⁺ 活化存在的问题, 但目前该方法在调理污泥脱水方面研究的较少, 有关机理需要深入探讨。

收稿日期: 2022-10-23; 录用日期: 2023-02-27

第一作者: 张彦平 (1978—), 女, 博士, 副教授, zyphit@163.com; ✉通信作者

污水厂污泥中有机质含量较高, 有文献^[13-14]证明, 可以通过热解将其制备成具有丰富孔隙结构和表面官能团的污泥生物炭。而给水厂含铁污泥中铁含量较多, 可以作为铁源。如果将给水厂铁污泥和污水厂污泥共热解制备铁基污泥炭材料, 不仅可以解决 Fe^{2+} 催化效率较低的问题, 还可实现 2 种污泥的资源化利用, 有利于水厂的碳减排。此外, 还研究表明, 在污泥调理过程中, 炭材料还可以作为骨架颗粒, 降低污泥的可压缩性, 构建过水通道, 有利于污泥的脱水性能的提高^[15-16]。

本研究拟以给水厂含铁污泥为铁源, 污水厂污泥为碳源, 将 2 者混合后热解制备铁基污泥炭 (Iron-SBC), 探究 Iron-SBC 的最佳制备条件并对其进行了表征, 对比 Iron-SBC/PDS 体系与其他体系对污泥的调理效果, 并探究其活化机制, 以期对污泥调理中过硫酸盐的活化提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

污水厂脱水污泥和给水厂含铁污泥分别取自天津市某污水处理厂和某给水厂。分别将取回的污水厂污泥和给水厂含铁污泥去除杂质, 在自然条件下风干, 研磨粉碎, 过 100 目筛, 置于干燥器中备用。用 X 射线衍射法分析污水厂污泥和给水厂含铁污泥的元素组成, 见表 1。

剩余污泥取自同一污水处理厂的二次沉淀池。每次取足量实验用泥, 通过 4 mm 的筛网去除污泥中的杂质, 经自由沉淀后, 去除上清液, 在 4 °C 条件下存放。实验用泥基本性质见表 2。

1.2 铁基污泥炭的制备方法

采用热解法制备铁基污泥炭。即将粉碎、研磨、过 100 目筛的给水厂含铁污泥与污水厂污泥以一定的比例混合, 取一定量混合后的污泥投入去离子水中, 搅拌 2 h 使其混合均匀, 离心过滤后将固体物质放入烘箱在 105 °C 下烘 2 h, 得到混合污泥 (mixed sludge, MS)。将 MS 粉碎、研磨, 过 100 目筛后放入磁舟, 将磁舟放至管式炉, 封闭后通 15 min 氮气 (气体流速 200 mL·min⁻¹) 以排出炉腔内的空气, 将气体流速调至 100 mL·min⁻¹, 开启管式炉加热程序, 在 5 °C·min⁻¹ 的速率下升温至一定温度, 热解一定时间后, 冷却至室温, 得到铁基污泥炭 (iron-sludge biochar, Iron-SBC), 并对材料进行了 XRD、FT-IR 和 BET 表征分析。

1.3 实验方法

取 200 mL 供试污泥置于 300 mL 锥形瓶中, 将锥形瓶置于恒温水浴锅中调至 65 °C, 投加 350 mg·g⁻¹ (以污泥干固体计, 下同) Iron-SBC 和 150 mg·g⁻¹ PDS, 将数显增力电动搅拌器转速调整为 250 r·min⁻¹, 反应 20 min。反应结束后, 测定污泥毛细吸水时间 (capillary suction time, CST)、污泥比阻 (specific resistance to filtration, SRF) 和泥饼含水率 (moisture content, W_c); 将调理后的污泥滤液经 0.45 μm 滤膜过滤, 测定滤液中 SCOD、TN 和 TP 质量浓度; 对比 Iron-SBC/PDS、Fe⁰/SBC/PDS、Fe⁰/PDS 和 SBC/PDS 4 种体系调理污泥脱水的效果, 其中 SBC 为采用污水厂污泥按照 1.2 所述方法制备的污泥生物炭。以上 4 种体系中 Iron-SBC 和 SBC 投加量均为 350 mg·g⁻¹, PDS 投加量均为 150 mg·g⁻¹, Fe⁰ 与 PDS 摩尔比选用文献 [17] 中的最优值 (5:1), 操作条件同本节所述实验操作, 反应结束后测定 CST、SRF 和 W_c 。以上实验均重复 3 次。采用自由基猝灭实验对反

表 1 给水厂脱水污泥与污水厂脱水污泥的化学组成

Table 1 Chemical composition of water supply plant dewatered sludge and sewage dewatered sludge %

供试污泥	C	O	Si	Al	Fe	其他
给水厂含铁污泥	40.09	34.76	4.97	5.92	8.14	6.12
污水厂污泥	48.49	34.62	3.45	2.96	0.94	9.54

表 2 剩余污泥的基本参数

Table 2 Basic parameters of waste activated sludge

TSS/ (g·L ⁻¹)	含水 率/%	滤饼 含水率/%	CST/s	SRF/ (×10 ¹² m·kg ⁻¹)	pH
16.0±0.3	98.5±0.2	85.12±0.53	19.1±0.4	14.9±0.2	6.68±0.1

应过程中产生的自由基种类进行分析,采用XPS分析反应前后Iron-SBC表面元素种类和官能团变化,综合探讨Iron-SBC活化PDS的机理。

1.4 分析方法

样品的组成成分和晶相结构采用X射线粉末衍射仪(Smartlab 9KW,日本株式会社理学)测定;样品的特征官能团采用傅里叶红外光谱仪(V80,德国布鲁克公司)分析;材料的比表面积和孔容采用全自动比表面积与孔隙度分析仪(ASAP 2460,美国麦克仪器公司)分析;样品材料中的元素组成、化学价态和电子态以及相对含量采用X射线光电子能谱仪(ESCALAB 250Xi,美国赛默飞世尔科技有限公司)分析;CST采用CST测定仪(DFC-10A,杭州典范科技有限公司)测定;SRF采用布氏漏斗法^[18]测定;W_c采用重量法^[19]测定。

2 结果与讨论

2.1 Iron-SBC 的表征

为探究Iron-SBC的组成成分,对Iron-SBC进行了XRD测试,并以MS为对照(图1(a))。MS在 2θ 为 21.4° 、 26.6° 处存在较大的特征峰,这说明存在SiO₂^[20]。与MS相比,高温热解后形成的Iron-SBC的XRD图谱上出现很多新的衍射峰。其中, 31.2° 处的衍射峰代表存在Fe₃O₄^[21]; 44.5° 和 65.0° 处的衍射峰与Fe⁰的标准PDF卡片一致^[22]; 24.3° 和 27.8° 处存在衍射峰,这说明存在Fe₂O₃^[23]; 36.0° 处的衍射峰代表存在FeO^[24]。XRD分析表明Iron-SBC的表面形成了Fe⁰及多种形式的铁氧化物。

图1(b)为Iron-SBC和MS的傅里叶变换红外光谱图。MS分别在 3423 、 1652 、 1080 cm⁻¹处存

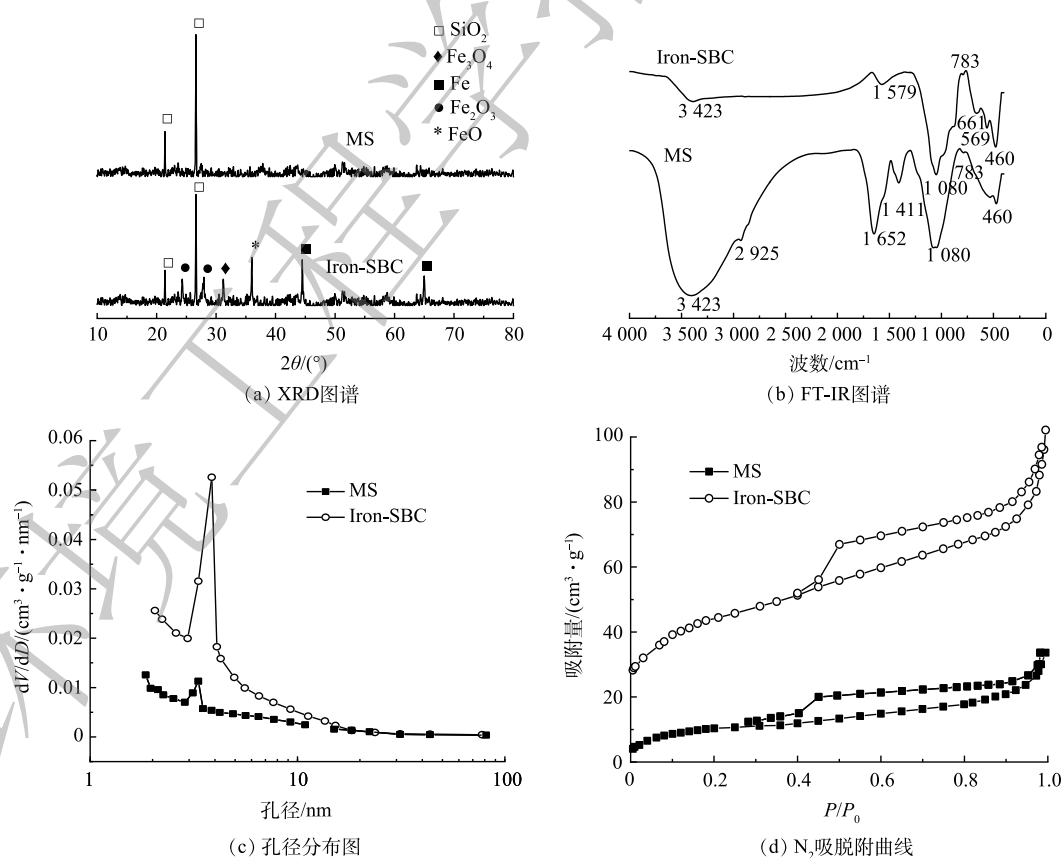


图1 Iron-SBC和MS的不同表征图

Fig. 1 Different characterization diagrams of Iron-SBC and MS

在较大的吸收峰, 分别说明存在醇、酚类 (-OH)^[25]、烯烃类 -C=C- 和 Si-O。另外, 在 2 925 cm^{-1} 处和 1 411 cm^{-1} 处也出现吸收峰, 分别对应 -CH₂- 和 -CH₃ 的振动特征峰; 783 cm^{-1} 附近为 C-H 苯环间二取代^[26-27]; 460 cm^{-1} 附近为 Fe-O 的特征峰^[28]。与 MS 相比, Iron-SBC 在 3 423 cm^{-1} 处的特征峰明显减小, 说明经过高温热解, -OH 减少; 在 1 579 cm^{-1} 处出现特征峰, 表明存在烯烃类 -C=C-, 与混合污泥中 1 652 cm^{-1} 处的特征峰相比较小, 说明经过热解 -C=C- 部分发生分解; 661、569 cm^{-1} 处也出现新的特征峰, 说明铁与周围氧离子结合形成新的物质, 分别归因于 Fe₃O₄ 和 FeO^[29]; 460 cm^{-1} 附近的峰也略微增强, 表明 FeO 含量增多。

表 3 列出了 Iron-SBC 和 MS 的比表面积和孔容大小。MS 的比表面积和孔容分别为 38.22 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 0.052 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 与 MS 相比, Iron-SBC 的比表面积和孔容都增大了很多, 分别达到 89.51 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 0.158 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是因为, 在高温热解过程中, 污泥中的有机物挥发, 增大了污泥炭的比表面积与孔容。图 1(c)、

表 3 MS 和 Iron-SBC 的比表面积及孔容

Table 3 Specific surface area and pore volume of MS and Iron-SBC

样品名称	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
MS	38.22	0.052
Iron-SBC	89.51	0.158

图 1(d) 为 MS 和 Iron-SBC 的孔径分布和 N₂ 吸脱附曲线图。由图 1(c) 可知, MS 和 Iron-SBC 的峰值孔径主要集中在 3~5 nm, 说明这 2 种材料的孔径在这个范围内出现的频率最大。孔径分析表明, 2 种材料的孔径大多处于介孔 (2~50 nm) 范围内, 大孔 (>50 nm) 占比非常少。氮气吸附脱附曲线的形状能够反映固体表面结构、孔结构和固体-吸附质的相互作用^[30]。由图 1(d) 可知, MS 和 Iron-SBC 的 N₂ 吸附-脱附曲线均具有 IUPAC 分类中的 IV 等温线特征, 低压时发生的为单分子层吸附; 随着压力增加, 等温线近似线性, 样品表面发生的是多分子层吸附; 相对压力接近饱和蒸汽压时, 发生毛细凝聚现象, 吸附等温线表现为突跃。介孔回滞环属于 H4 类, 回滞环等温线没有明显的饱和吸附平台, 表明孔结构很不规整^[31]。Iron-SBC 的 N₂ 吸脱附曲线的滞后环较宽, 表示比表面积较大^[30]。

2.2 铁基污泥炭制备条件优化

给水厂含铁污泥和污水厂污泥质量的比例、热解温度、热解时间对制备的 Iron-SBC 活化 PDS 调理污泥脱水性能的影响见图 2。由图 2(a) 可知, 当给水厂含铁污泥和污水厂污泥比例取 1:0, 即只使用给水厂含铁污泥时, CST、SRF 和 W_c 分别为 12 s、10.8×10¹² $\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 81.12%。随着污水厂污泥比例的增多, CST、SRF 和 W_c 都逐渐下降, 在给水厂含铁污泥和污水厂污泥比例为 3:1 时均达到最小。此后再增加污水厂污泥的比例, CST、SRF 和 W_c 都逐渐变大。这可能是由于, 污水厂污泥中有机质含量较高, 高温热解过程中可作为碳源将高价态铁还原为低价态铁^[32], 当不添加或添加污水厂污泥比例过小时, 不能有效还原给水厂污泥中高价态的铁, 从而使得活化过程中可提供电子的还原态铁较少, 从而产生的自由基较少, 污泥脱水效果较差; 而污水厂污泥添加比例过高时, 混合污泥中的铁含量相对变少, 部分活性位点-铁被包裹在热解后的生物炭中, 无法有效活化 PDS。

图 2(b) 为热解温度对 Iron-SBC 活化 PDS 调理污泥脱水性能的影响。图 2(b) 结果显示, 热解温度为 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, CST、SRF 和 W_c 均达到最低值, 污泥脱水效果最好。喻江维^[22] 的研究表明, 600 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 热解的温度未达到将污泥中固化的铁还原改性的条件。当热解温度大于 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, 在热解过程中, 泥饼中含有有机物转化得来的还原性的炭, 在高温热解条件下可将污泥中固化的铁改性还原^[22]。有研究^[33] 表明, 当热解温度低于 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, Fe₃O₄ 是碳热还原的主要铁产物; 在热解温度为 800 和 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时, 产物中均存在 Fe⁰。而这些铁的氧化物及 Fe⁰ 都可以有效活化 PDS, 从而氧化破解污泥, 提高污泥的脱水性能。

图2(c)为热解时间对Iron-SBC活化过硫酸盐调理污泥脱水的影响。由图2(c)可知,热解时间由0.5 h增加到1 h时,CST、SRF和 W_c 都降低,这说明所制备的Iron-SBC活化PDS调理污泥脱水的效果增强。这是因为,热解时间过短时,热解过程中碳热还原不足以进行完全;1 h之后,随着热解时间的增加,CST、SRF和 W_c 都逐渐升高,活化过硫酸盐调理污泥的效果逐渐下降。有研究提出,随着热解时间增长,污泥中有机物逐渐分解,灰分物质增加,孔隙被大量无机化合物充填或堵塞^[34],造成污泥炭中孔的大小和数量降低,减少污泥滤水通道,从而降低污泥的脱水性能。

2.3 调理污泥脱水的效果

对比Iron-SBC/PDS、 Fe^0 /SBC/PDS、 Fe^0 /PDS、SBC/PDS 4种体系调理污泥后,污泥脱水性能的变化如图3所示。由图3可看出,Iron-SBC/PDS联合调理污泥脱水的效果更为明显,反应20 min后,CST、SRF和 W_c 分别由原泥的19.1 s、 $14.9 \times 10^{12} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和85.06%下降到8.4 s、 $5.4 \times 10^{12} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和73.48%,是4种污泥调理体系中效果最佳的1种。这是因为,Iron-SBC/PDS体系中存在的PDS同时由Iron-SBC表面的 Fe^0 、铁的氧化物以及官能团活化,产生了 $SO_4^{\cdot-}$, $SO_4^{\cdot-}$ 的强氧化作用破坏了污泥絮体,释放出内部结合水,从而大幅降低了污泥含水率;且体系中的Iron-SBC可以作为骨架支撑,为水分脱出提供通道,同样有利于污泥脱水。SBC/PDS和 Fe^0 /PDS 2种体系对污泥脱水的调理作用不如Iron-SBC/PDS体系。前者是由于可以活化PDS的物质不足,只有污泥炭表面官能团;后者虽然PDS可以被 Fe^0 充分活化,但无法构建过水通道,污泥可压缩性较高,不利于水分脱出。SBC/ Fe^0 /PDS体系对污泥脱水的调理效果与Iron-SBC/PDS相差较大,但从经济角度分析,额外加入 Fe^0 会使经济耗费增加,而采用给水厂含铁污泥与污水厂污泥混合热解制备Iron-SBC,可以回收利用给水厂污泥中的铁,达到废物利用的目的。

2.4 调理后污泥滤液的性质

污泥上清液中溶解性化学需氧量(SCOD)、总氮(TN)和总磷(TP)的质量浓度随PDS投加量的

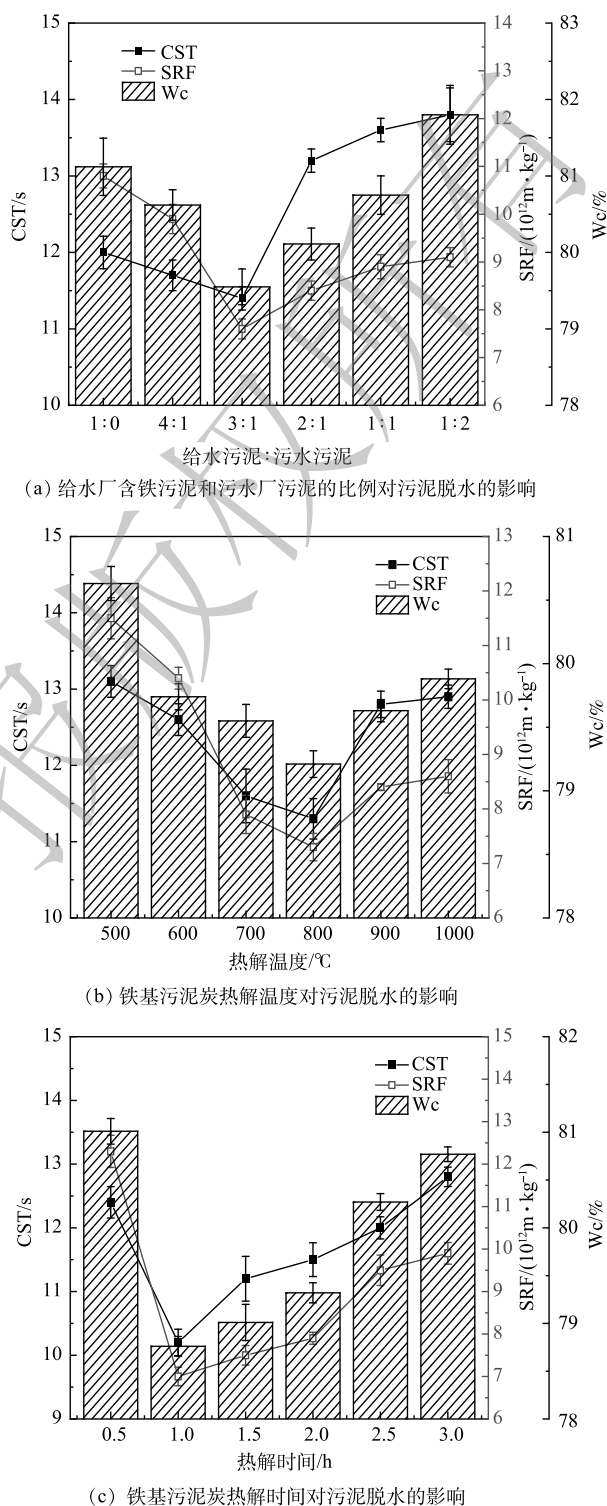


图2 不同条件制备的铁基污泥炭对污泥脱水的影响

Fig. 2 Effect of iron-based sludge biochar prepared under different conditions on sludge dewatering efficiency

变化如图4所示。由图4可知, 上清液中SCOD随PDS投加量的增多而增大。当PDS投加量为 $150\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, SCOD由原泥的 $95.54\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升为 $402.30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这是因为, PDS的投加量是影响污泥破解效果的关键因素, 随着PDS投加量的增加, 体系中产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 就越多, 对污泥的破解效果越显著, 污泥中有机物质溶出, SCOD随之增大, 该结果与万甜等^[35]的研究结论一致。经Iron-SBC/PDS体系调理后, 污泥滤液中SCOD增加, 滤液回流至生物处理系统后, 能够增加系统的碳源, 有利于生物处理系统中反硝化的进行。

原污泥中TN和TP的质量浓度分别为 18.27 和 $3.63\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。投加PDS后, TN和TP的质量浓度都较原污泥增多, PDS投加量为 $150\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, TN和TP的质量浓度分别达到 24.53 和 $14.82\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这说明, 在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化作用下, 污泥细胞被破解, 释放出了细胞内部的氮和磷。PDS投加量越多, TN质量浓度越高, 这是因为, 体系产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 随PDS的增多而增多, 污泥细胞的破解程度随之增强, 释放出的氮也变多。TP的质量浓度随PDS投加量的增多而逐渐减小。这是因为, Iron-SBC活化PDS后, 活化剂表面的铁离子溶出, 产生了 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} , 体系中的铁盐与磷发生反应形成沉淀物, 在污泥脱水过程中进入到了泥饼中。

2.5 自由基猝灭反应

为了探究Iron-SBC/PDS体系调理污泥过程中发挥作用的主要自由基种类, 分别采用甲醇、叔丁醇和苯酚3类自由基抑制剂进行猝灭反应。甲醇和苯酚都对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基均有较高的反应活性, 可以作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的猝灭剂^[25, 36]。其中, 苯酚作为强猝灭剂, 更容易接近催化剂表面。叔丁醇对 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数高($K_{\cdot\text{OH}}=3.8\sim 7.6\times 10^8\text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$), 而对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率常数较低($K_{\text{SO}_4^{\cdot-}}=4.0\sim 9.1\times 10^8\text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$), 是良好、高效的 $\cdot\text{OH}$ 猝灭剂^[37]。

取猝灭剂与PDS的初始浓度比为 $100:1$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)^[25], 自由基猝灭反应实验结果见图5。不添加猝灭剂的情况下, 随着反应时间的进行, CST快速大幅下降, 20 min时达到 8 s ,

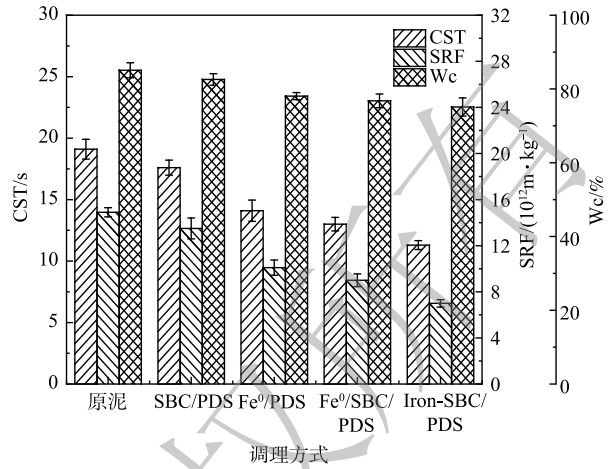


图3 不同调理体系对污泥脱水性能的影响

Fig. 3 Effect of different conditioning systems on sludge dewatering performance

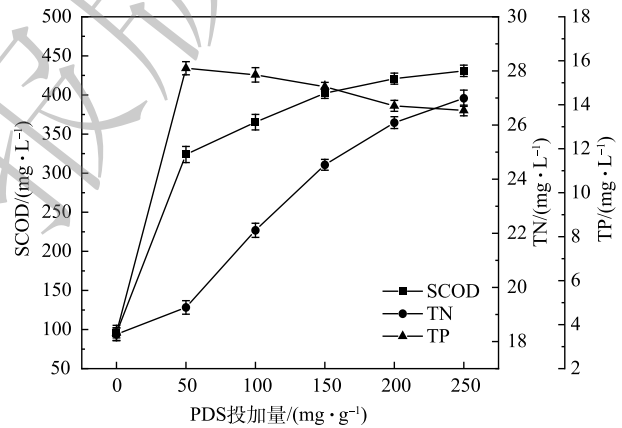


图4 上清液中的SCOD值, TN和TP的质量浓度随PDS投加量的变化

Fig. 4 Change of SCOD, TN and TP in supernatant with PDS dosage

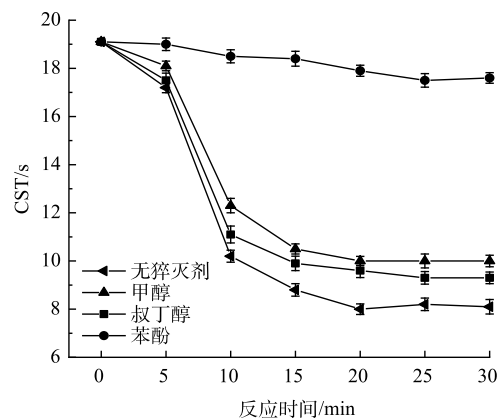


图5 不同自由基抑制剂对污泥脱水性能的影响

Fig. 5 Effects of different free radical inhibitors on sludge dewatering performance

此后趋于平稳。分别添加甲醇或叔丁醇时, 20 min 时 CST 分别下降到 10 和 9.6 s, 此后下降不明显。实验结果表明, 加入甲醇或叔丁醇均对 CST 的降低有一定的抑制作用, 这主要是因为, 在反应过程中加入猝灭剂能够抑制 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 对污泥的氧化破解作用减弱, 从而使 CST 值上升。而且, 甲醇比叔丁醇抑制作用更明显, 这说明体系中既存在 $\cdot\text{OH}$, 又存在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。反应体系中加入苯酚时, CST 在 20 min 时仅由最初的 19.1 s 下降到 17.9 s。这说明, 苯酚对体系中自由基的猝灭作用远大于甲醇和叔丁醇, 该结果与张倩等^[25]的研究结果相似。其原因可能是, 苯酚是一种强猝灭剂, 不仅可以猝灭溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 也可以接近到 Iron-SBC 的表面, 猝灭催化剂表面的自由基。这说明, 活化过程主要发生在非均质催化剂的表面, 即除了 Iron-SBC 上的 Fe^0 及铁氧化物产生的溶解性 Fe^{2+} 活化过硫酸盐外, Iron-SBC 表面的含氧官能团, 如羟基、羧基等, 也对过硫酸盐具有一定的活化作用^[38]。

2.6 XPS 检测

为分析 Iron-SBC 活化 PDS 调理污泥脱水的反应机理, 对反应前后 Iron-SBC 进行 XPS 表征, 分析了材料表面 Fe、C、O 元素的变化, 结果见图 6。图 6(a) 为 Iron-SBC 的 XPS 全谱扫描图, 724.1 eV 附近为 Fe2p 的峰^[39], 说明 Iron-SBC 中含有铁元素; 532.1 eV 附近为 O1s 的峰, 306.1 eV 附近为 C1s 的峰^[39], 且 2 峰较高, 说明 Iron-SBC 中含有较多的氧和碳元素。图 6(b) 为 Fe2p 分峰后的图谱, 反应前铁元素在结合能 709.2 和 722.8 eV 处的峰分别属于 Fe^{2+} 的 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2p_{1/2}$; 在 711.8 和 725.4 eV 处的特征峰相对较弱, 分别属于 Fe^{3+} 的 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2p_{1/2}$ 。其中, Fe^{2+} 的质量分数占 59.42%, Fe^{3+} 的质量分数占 40.58%。经过调理污泥的反应后, Fe^{2+} 的质量分数下降到 55.51%, Fe^{3+} 的相对含量增加到 44.49%, 这说明反应过程中有部分 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 。XPS 检测中并没有分析出

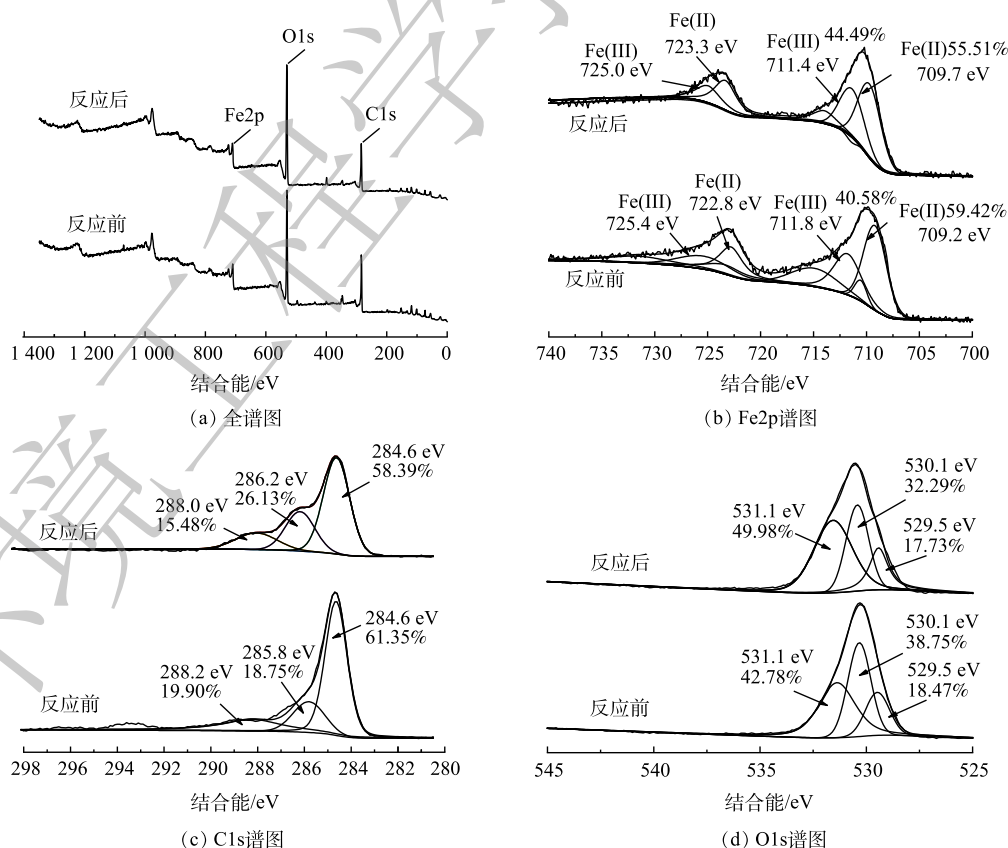


图 6 反应前后 Iron-SBC 的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of Iron-SBC before and after reaction

Fe⁰, 这可能是材料表面被比较厚的物质包覆形成了核壳结构, 而 XPS 只能探测材料表面 <10 nm 范围的元素分布情况^[40], 因此, 此处 XPS 的特征峰不明显。图 6(c) 为 C1s 分峰后对应的谱图, 反应前在 284.6、285.8 和 288.2 eV 处对应的官能团分别为 C-C 官能团^[37]、C-OH 官能团和 C=O 官能团^[41], 3 种官能团分别占比为 61.53%、18.75% 和 19.9%。反应后, 在 284.6、286.2 和 288.0 eV 处对应的官能团分别为 C-C 官能团、C-O 官能团和 O-CO 官能团, 占比分别为 58.39%、26.13% 和 15.48%, 这种变化可能是因为 Iron-SBC 表面发生了氧化反应。图 6(d) 为 O1s 的谱图, 在结合能为 530.1 eV 处对应的为 C-O 键^[42], 结合能 531.1 eV 处存在的应该是 Fe-O 键^[42]。

3 结论

1) Iron-SBC 的最佳制备条件为给水厂含铁污泥和污水厂污泥比例为 3:1、热解温度 800 °C、热解时间 1 h。最佳条件下制备的 Iron-SBC 上负载了 Fe⁰ 和多种形式的铁氧化物, 包括 FeO、Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄; 与混合污泥相比, Iron-SBC 上 -OH 和烯烃类 -C=C- 含量减少; 比表面积和孔容增大, 孔径主要集中在 3~5 nm。

2) Iron-SBC/PDS 联合调理污泥脱水的效果优于 Fe⁰/SBC/PDS、Fe⁰/PDS 和 SBC/PDS 3 种体系。Iron-SBC/PDS 反应体系中强氧化自由基作用, 导致污泥破解后有机物质和细胞内氮和磷的溶出, 污泥滤液中 SCOD、TN 和 TP 的质量浓度升高。

3) Iron-SBC/PDS 体系中主要有 SO₄⁻· 和 ·OH 2 种自由基, 且活化过程主要发生在 Iron-SBC 的表面。XPS 分析表明 Iron-SBC 主要含有 Fe、C、O 元素, 活化 PDS 过程中 Iron-SBC 表面发生官能团的氧化反应, 且部分 Fe²⁺ 转化为 Fe³⁺。

参 考 文 献

- [1] 陈彦秀, 李刚. 市政污泥脱水技术研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2021, 44(S1): 308-311.
- [2] LI Y F, PAN L Y, ZHU Y Q, et al. How does zero valent iron activating peroxydisulfate improve the dewatering of anaerobically digested sludge?[J]. *Water Research*, 2019, 163: 114912.
- [3] 张彦平, 裴佳华, 郑松超, 等. 污泥炭负载 Fe²⁺ 活化过硫酸盐联合 PAM 调理污泥[J]. *环境科学与技术*, 2021, 44(12): 113-119.
- [4] LIU C G, WU B, CHEN X E. Sulfate radical-based oxidation for sludge treatment: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 865-875.
- [5] GE D D, DONG Y T, ZHANG W R, et al. A novel Fe²⁺/persulfate/tannic acid process with strengthened efficacy on enhancing waste activated sludge dewaterability and mechanism insight[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 733: 139146.
- [6] ZHEN G Y, LU X Q, ZHAO Y C, et al. Enhanced dewaterability of sewage sludge in the presence of Fe(II)-activated persulfate oxidation[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 116: 259-265.
- [7] ZHEN G Y, LU X Q, LI Y Y, et al. Novel insights into enhanced dewaterability of waste activated sludge by Fe(II)-activated persulfate oxidation[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 119: 7-14.
- [8] XIONG Q, ZHOU M, YANG H, et al. Improving the dewaterability of sewage sludge using rice husk and Fe²⁺-sodium persulfate oxidation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 6(1): 872-881.
- [9] FENG Y, ZHONG J, ZHANG L Y, et al. Activation of peroxy monosulfate by Fe⁰@Fe³⁺O₄ core-shell nanowires for sulfate radical generation: electron transfer and transformation products[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 247: 116942.
- [10] 简铃, 严丽丽, 鞠梦灿, 等. 铁/炭复合材料的制备及其类 Fenton 反应的研究进展[J]. *应用化工*, 2023, 52(2): 625-632.
- [11] 丁敬林. 负载纳米零价铁的生物炭活化过硫酸盐去除雌二醇的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2021.
- [12] WANG Y, TIAN Q B, YANG G Y, et al. Enhanced chlortetracycline removal by iron oxide modified spent coffee grounds biochar and persulfate system[J]. *Chemosphere*, 2022, 301: 134654.
- [13] 李玉双, 杨嘉鑫, 魏建兵, 等. 城市污泥资源化利用技术研究进展[J]. *工业水处理*, 2022, 42(12): 41-46.
- [14] 郝晓地, 李佳勇, 郝丽婷, 等. 剩余污泥制取生物炭可行性分析与评价[J/OL]. *中国给水排水* (2023-03-02). <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1073.tu.20230109.1728.001.html>.
- [15] WEI H, GAO B Q, REN J, et al. Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: a review[J]. *Water Research*, 2018, 143: 608-631.
- [16] 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.
- [17] HU L L, LIAO Y, HE C, et al. Enhanced dewaterability of sewage

- sludge with zero-valent iron-activated persulfate oxidation system[J]. *Water Science & Technology*, 2015, 72(2): 245-251.
- [18] 王澜. 基于 $\text{Fe}^{2+}/\text{HSO}_3^-$ 体系的污泥氧化调理工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [19] 曾婧, 苟久玉. 过硫酸钠与PAM联合改善污泥脱水效果的研究[J]. *江西化工*, 2020, 150(4): 45-49.
- [20] WU H L, CHE X D, DING Z H, et al. Release of soluble elements from biochars derived from various biomass feedstocks[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, 23(2): 1905-1915.
- [21] LI R N, WANG Z W, ZHAO X T, et al. Magnetic biochar-based manganese oxide composite for enhanced fluoroquinolone antibiotic removal from water[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(31): 31136-31148.
- [22] 喻江维. 臭氧与零价铁/铁基生物炭协同调理市政污泥促进污泥深度脱水的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- [23] 邹意义, 袁怡, 沈涛, 等. FeCl_3 改性污泥生物炭对水中吡虫啉的吸附性能研究[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(9): 3478-3486.
- [24] ALIREZA N E, AREZOO S. Enhancement of the photocatalytic activity of ferrous oxide by doping onto the nano-clinoptilolite particles towards photodegradation of tetracycline[J]. *Chemosphere*, 2014, 107: 136-144.
- [25] 张倩, 谢陈飞洋, 仇玥, 等. Fe /污泥基生物炭持久活化过硫酸盐降解酸性橙G[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(9): 3879-3886.
- [26] 胡益, 李培生, 余亮英. 污泥与煤混烧中含碳官能团的演化过程[J]. *武汉大学学报(工学版)*, 2013, 46(5): 649-653.
- [27] 胡艳军, 王琳洁, 卢艳军, 等. 污泥含碳有机官能团分布及其模型化合物构建[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(9): 3872-3878.
- [28] WU W, ZHU S S, HUANG X C, et al. Mechanisms of persulfate activation on biochar derived from two different sludges: Dominance of their intrinsic compositions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124454.
- [29] OU Y D, YAN J, QIAN L, et al. Degradation of 1, 4-dioxane by biochar supported nano magnetite particles activating persulfate[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 609-617.
- [30] 方帅. 地下水厂铁泥制备磁性吸附剂的研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2015.
- [31] 高少敏. 磁性氧化铈材料的制备及其在染料废水处理中的应用[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2019.
- [32] XU Z H, ZHOU Y W, SUN Z H, et al. Understanding reactions and pore-forming mechanisms between waste cotton woven and FeCl_3 during the synthesis of magnetic activated carbon[J]. *Chemosphere*, 2020, 241: 125120.
- [33] LIU X Y, YANG L, ZHAO H T, et al. Pyrolytic production of zerovalent iron nanoparticles supported on rice husk-derived biochar: simple, in situ synthesis and use for remediation of Cr(VI)-polluted soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 708(C): 134479.
- [34] 郑松超. 污泥炭负载 Fe(II) 活化过硫酸盐对污泥脱水及重金属去除的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2021.
- [35] 万甜, 闫幸幸, 任杰辉, 等. Fe(II) 活化过硫酸盐改善污泥脱水性能[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(1): 189-196.
- [36] 彭小明, 吴健群, 戴红玲, 等. Ni-N-C单原子催化剂活化过硫酸盐降解苯酚[J]. *高等学校化学学报*, 2021, 42(8): 2581-2591.
- [37] WANG D, SUN Y, TANG D C, et al. Synergistic utilization of inherent halides and alcohols in hydraulic fracturing wastewater for radical-based treatment: a case study of di-(2-ethylhexyl) phthalate removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121321.
- [38] 肖鹏飞, 安璐, 韩爽. 炭质材料在活化过硫酸盐高级氧化技术中的应用进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(8): 3293-3306.
- [39] 梁宇坤. 生物炭负载纳米零价铁镍激活过硫酸盐降解诺氟沙星废水[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- [40] LI J X, ZHANG X Y, LIU M C, et al. Enhanced reactivity and electron selectivity of sulfidated zerovalent iron toward chromate under aerobic conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(5): 2988-2997.
- [41] HAN Q, WANG Z H, XIA J F, et al. Facile and tunable fabrication of Fe_3O_4 /graphene oxide nanocomposites and their application in the magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples[J]. *Talanta*, 2012, 101: 388-395.
- [42] 曹华莉. 基于过硫酸盐的铁基复合材料制备及去除活性黑5的效能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2020.

(责任编辑: 金曙光)

Preparation of iron-based sludge biochar and its application in sludge dewatering as a activator for persulfate

ZHANG Yanping*, LV Ning, PEI Jiahua, MA Liran, QIU Wentao

School of Civil Engineering and Transportation, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China

*Corresponding author, E-mail: zyphit@163.com

Abstract Iron-based sludge biochar (Iron-SBC) was prepared by pyrolysis using mixed iron-contained sludge from water supply plant and waste activated sludge from sewage treatment plant. It was used as a activator for persulfate to condition sludge for dewatering. The optimal preparation conditions of Iron-SBC, and the effect and mechanism of PDS/Iron-SBC on sludge dewatering were studied. The results showed that the optimum preparation conditions of Iron-SBC were as follows: the ratio of iron-contained sludge to waste activated sludge was 3:1, pyrolysis temperature was 800 °C, and the pyrolysis time was 1 hour. XRD, FT-IR and BET analysis showed that compared with the original mixed sludge, the specific surface area and pore volume of Iron-SBC increased, and its surface was loaded with iron oxides, as Fe⁰, FeO, Fe₂O₃ and Fe₃O₄, and contained a large number of functional groups. During the process of activating PDS, Fe⁰, iron oxides and functional groups on the surface of Iron-SBC all could effectively activate PDS and generate SO₄⁻· and ·OH free radicals. XPS analysis showed that Fe²⁺ on the surface of Iron-SBC was oxidized to Fe³⁺, and functional groups as C-C, C-OH and C=O were also oxidized, and Fe-O bonds were formed. After the sludge treatment by Iron-SBC/PDS, CST, SRF and W_c were reduced from 19.1 s, 14.9×10¹² m·kg⁻¹ and 85.06% of the raw sludge to 8.4 s, 5.4×10¹² m·kg⁻¹ and 73.48%, respectively. The results of this study can provide a technical reference for the utilization of iron-contained sludge and waste activated sludge, and also for the sludge deep dewatering.

Keywords iron-based sludge biochar; persulfate; sludge dewatering; advanced oxidation