



利用污水污泥制备有机物聚集介质的可行性探析

王灵芝^{1,2}, 黄 勇^{1,2,3}, 查 晓^{1,2}, 张 悦^{1,2},
陈硕君^{1,2}, 王 璐^{1,2}, 李大鹏^{1,2,3}

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏苏州 215009; 2. 苏州科技大学环境生物与技术研究所, 江苏苏州 215009; 3. 城市生活水资源化利用技术国家地方联合工程实验室, 江苏苏州 215009)

[摘要] 将城市污水中富含的有机物质或化学能回收利用, 转化为有价值的产品或能源, 是当前城市污水处理领域的研究热点。低浓度有机物的富集浓缩是实现城市污水有机物回收利用的首要前提。利用絮凝捕集方法将污水有机物转移聚集至污泥中, 具有富集过程能耗低、碳转化损失少的优点。阐述分析了高分子有机絮凝剂的制备原理, 尤其是天然高分子絮凝剂改性制备过程中各组分的作用、特性与效果, 并将污泥水热处理液相产物中大分子有机物的组成和特性与之进行对比分析, 介绍了接枝共聚、醚化、氧化等几种常见改性手法。结合相关实验研究, 论证探析了以污水污泥为原料, 通过水热处理和改性制备获取可用于城市污水有机物富集回收的絮凝聚集介质的可行性及意义, 并提出了进一步深入研究需要解决的问题。

[关键词] 城市污水资源化; 污泥水热处理; 有机絮凝剂; 聚集介质

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)10-0022-09

The feasibility of using sewage sludge to prepare organic and aggregation medium

WANG Lingzhi^{1,2}, HUANG Yong^{1,2,3}, ZHA Xiao^{1,2}, ZHANG Yue^{1,2},
CHEN Shuojun^{1,2}, WANG Lu^{1,2}, LI Dapeng^{1,2,3}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Institute of Environmental Biology and Technology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 3. National and Local Joint Engineering Laboratory of Urban Water Resources Utilization Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: At present, it is a hot research topic in the field of urban sewage treatment to convert organic matter or chemical energy in urban sewage into valuable products or energy. Enrichment and concentration of low-concentration organic matter in municipal wastewater is the first prerequisite for achieving organic matter recycling. Using flocculation capture method to transfer organic matter from sewage to sludge has the advantages of low energy consumption and less loss of carbon conversion during the enrichment process. This paper analyzed the preparation principle of organic polymer flocculant, especially the function, characteristic and effect of each component of the natural macromolecule flocculant during the modification. The composition and properties of macromolecule organic matter in liquid phase product of sludge hydrothermal treatment were compared with that of organic polymer flocculant. Several common modification methods such as graft copolymerization, etherification and oxidation were introduced. Combining with related experimental researches, the feasibility and significance of using sewage sludge as raw material to obtain aggregation medium which could be used for the enrichment and recovery of organic matter in municipal sewage by hydrothermal treatment and modification were discussed, and the problems needed to be further studied and solved were put forward.

Key words: recycling urban sewage; sludge hydrothermal treatment; organic flocculant; aggregation medium

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51938010)

尽管城市污水浓度较低,但由于水量巨大,其中含有的有机物和氮磷营养物总量十分可观。在现行的污水处理工艺中,这些有机物和营养物质往往通过生物或化学方法转化为稳定的产物,如二氧化碳、氮气、废磷等,以满足出水无害化排放的要求^[1]。随着污水资源化理念日渐深入人心,国内外开展了大量污水有机物资源化利用的相关实践研究。除传统的污泥厌氧发酵产甲烷、产氢外,还可将污水中的多元有机物先转化为挥发性脂肪酸(VFA),进而转化为可销售的商品,包括酯类、塑料、饲料、海藻酸盐、聚羟基烷酸酯(PHA)等^[2]。将废水中潜在的能源或其他有用产品捕获并产品化,可使废水处理变成能源“生产者”而不是“耗费者”。现有的污水有机物资源化技术多关注在剩余污泥等污水处理的末端产物,而污水中有机物到剩余污泥等末端产物的转移过程中造成了大量的能耗损失和温室气体排放。若能直接利用污水中有机物将大大减少能耗和温室气体排放。然而,过低的浓度是限制城市污水资源回收技术应用的重要因素,将污水中有机物浓缩富集是实现其资源化利用的首要前提^[2]。高负荷活性污泥法^[3]、混凝法^[3]、膜分离法^[4]、气浮法^[5]等方法具有浓缩富集城市污水中有机物的作用。有研究围绕工艺成熟度、能耗及运行费用对几种常见的城市污水碳捕获富集技术进行了对比,指出混凝法能耗低、有机物转化损失少,值得更多关注^[6]。

利用混凝/絮凝方法去除污水中有机物并将其富集于污泥中,必须依赖混凝/絮凝剂的使用。Yun CHEN等^[7]通过投加无机混凝剂 FeCl_3 回收有机物,当 FeCl_3 质量浓度为25 mg/L时,78%的有机物被浓缩到污泥中。目前广泛应用的污水混凝剂可以划分为无机混凝剂和有机高分子絮凝剂,有机高分子絮凝剂包括人工合成絮凝剂和天然高分子絮凝剂^[8]。无机混凝剂会增加固相的无机组分含量,通常会将污水中的磷固化,不利于磷的回收^[9-10];而有机絮凝剂对溶解性氮磷化合物的截留率相对较低,具有选择性富集的优势^[10-13]。然而,无论是投加无机混凝剂还是有机絮凝剂,均会额外增加富集过程的物料消耗。因此,若能以絮凝浓缩富集后的污水污泥(指污水经絮凝沉淀后有机物被捕集浓缩所形成的污泥)为原料制备出具有絮凝特性的材料,则可省去外加商品混凝剂的物料消耗,且在实现污水中有机物富集的同时,实现部分有机物的直接循环利用。

水热处理是目前广泛应用的一种污泥预处理方式,可将固态有机物热水解转化为水溶性的大分子聚合物^[14],为实现利用污水污泥制备絮凝材料提供了可能途径。以污水污泥水热处理后液相产物中的大分子聚合物作为原料,采用现场改性粗制方法获取絮凝材料,并用于浓缩富集污水中的有机物具备一定的可行性。这种粗制材料具备一定的絮凝性能,满足富集污水有机物的要求,且不需经提纯、干燥等精制过程,可直接湿法投加,与通常意义上的絮凝剂尚有很大不同,故将其称之为“聚集介质”。笔者通过分析高分子有机絮凝剂的制备原理及制备原料在絮凝剂合成中的作用,比较污水污泥水热液相产物与天然高分子有机物的特性,结合相关前期实验研究,论证探析以污水污泥为原料制备这种聚集介质的可行性及原位利用技术路线,并提出需要深入探索研究的问题。

1 有机高分子絮凝剂原料特性

有机高分子絮凝剂的絮凝效果主要受分子质量、分子结构和分子链上所带活性基团性质的影响^[15-16]。有机絮凝剂分子质量一般较大,具有链状、环状等多种结构,分子链上的常见活性基团主要有 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{OH}$ 等^[17]。目前常见的有机高分子絮凝剂包括人工合成有机高分子絮凝剂和天然有机高分子絮凝剂,二者制备时所需原材料既有相同之处,也有不同特点^[18]。

1.1 人工合成高分子絮凝剂制备原料

人工合成高分子絮凝剂通常是将单体通过加成聚合、缩合聚合、开环聚合等反应制得的线型水溶性聚合物^[16,19],常见的单体原料包括丙烯酰胺、丙烯酸等^[19]。因合成原料、合成方法等的差异,人工合成高分子絮凝剂在分子质量、结构(线性或支链)、电荷量、电荷类型和组成上也可能有所不同^[19],但通常人工合成的高分子絮凝剂分为4种类型:阳离子型、阴离子型、非离子型和两性型。以聚丙烯酰胺(PAM)为例,4种类型的PAM结构见图1^[20]。

人工合成有机高分子絮凝剂的反应机理基本都遵循自由基聚合理论,制备原料一般含有烯键结构,烯键在聚合反应中断裂发生加成反应实现聚合^[21]。以PAM的制备为例,聚合反应见图2。

1.2 天然高分子絮凝剂改性原料

天然高分子材料为自然界大量存在的具有絮凝能力的高分子有机物,如壳聚糖、淀粉、木质素、纤维素、

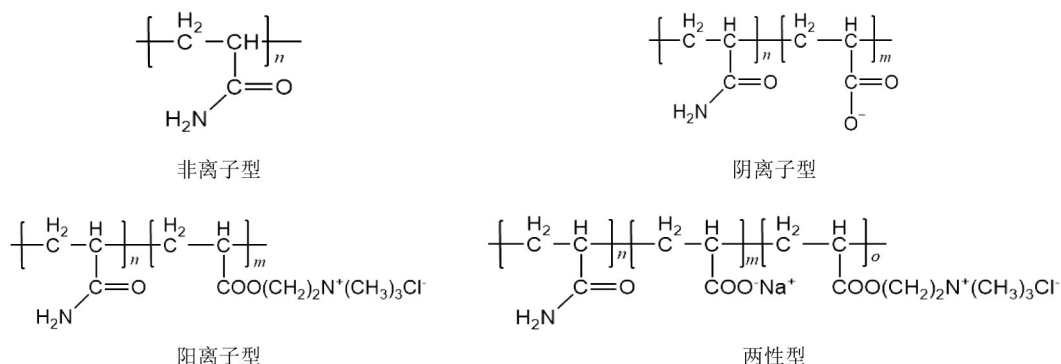


图1 聚丙烯酰胺的4种典型结构

Fig. 1 Four typical structures of PAM

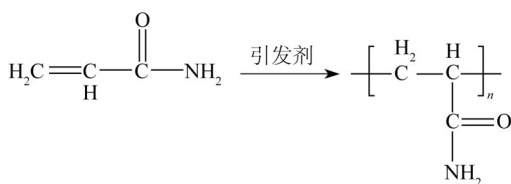


图2 丙烯酰胺合成聚丙烯酰胺反应示意

Fig. 2 Schematic diagram of synthesis of polyacrylamide by acrylamide

蛋白质等^[22]。这类天然高分子本身具有一定的絮凝特性,但直接使用存在电荷密度低、分子质量小、水溶性差和易分解等缺陷,限制了其作为絮凝剂的实际应用^[18]。因此,利用改性单体对具有絮凝能力的天然高分子材料进行改性,制备天然高分子改性絮凝剂,不仅减少了单体用量,还改善了絮凝剂的溶解性、电荷密度和分子结构的多样性等^[21]。表1列举了几种常见具有絮凝能力的天然高分子材料的分子结构、相对分子质量和官能团。天然高分子材料大多含有丰富的官能团,其中,氨基(—NH₂)和羟基(—OH)在天然高分子絮凝剂制备中常被用作反应的活性位点^[16]。

表1 几种常见天然高分子材料对比

Table 1 Comparison of several common natural polymers

种类	分子结构	相对分子质量	官能团	参考文献
木质素		1.0×10 ³ ~2.0×10 ⁴	甲氧基、酚羟基、醇羟基、羰基、羧基	[22]
壳聚糖		2.0×10 ⁵	氨基和羟基	[23]
淀粉		1.5×10 ⁵	羟基	[24]

天然高分子絮凝剂的制备,除天然高分子材料外,还需要添加引发剂和改性单体。改性单体在絮凝剂合成中占主导地位,其种类与性质决定了絮凝剂的絮凝性能;引发剂的作用主要为引发单体聚合^[24]。以天然高分子木质素和丙烯酰胺接枝共聚为例,木质素作为大分子骨架,在引发剂的作用下,木质素上的酚羟基生成自由基并引发改性单体丙烯酰胺聚合,单体活性基团的烯键被打开,加成形成具有更多单元结构链活性基团的絮凝剂,如图3所示^[23]。

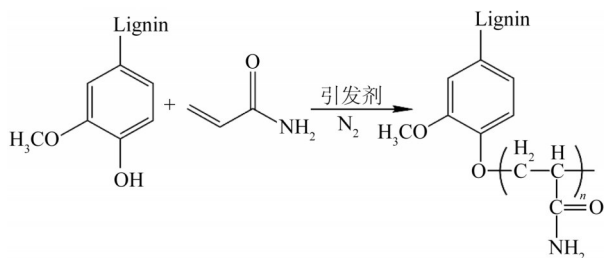


图3 木质素接枝丙烯酰胺反应示意

Fig. 3 Schematic diagram of lignin grafted polyacrylamide reaction

一些天然高分子材料本身就具备一定絮凝效果,但在不改性优化的情况下絮凝效果较差^[25]。天然高分子材料种类繁多、结构复杂,即使在相同改性单体的条件下,不同类别的天然高分子有机物在絮凝剂合成过程中所起的作用也存在一定差异^[26]。一般来说,天然高分子有机物的主要作用是为絮凝剂的制备提供大分子骨架和高化学反应性基团^[27],而改性单体则在天然絮凝剂的合成过程中起改性作用。

虽然人工合成高分子絮凝剂制备原料和天然高分子絮凝剂改性原料在絮凝剂制备过程中的作用存在差异,但是制备原料一般都为含有羟基(—OH)、氨基

($-\text{NH}_2$)、羧基($-\text{COO}^-$)、磺基($-\text{SO}_3^-$)等活性官能团的有机物。因此,若存在具有高化学反应性官能团(提供活性位点)且结构呈枝状或网状的大分子有机物,对其改性很有可能制备出絮凝性能更好的絮凝剂。

2 污泥水热产物特性

水热处理是一种将生物质转化为不同类型有机物的热化学法,通过控制温度、压力、催化剂和时间等变量可得到不同形式的碳产品,如生物炭、生物油、燃料气等^[28]。利用生物质水热处理的固相产物制备生物炭、或利用高温水热处理制备生物油现已被广泛研究。与之思路不同,在较低水热温度下生成的水热液相产物也同样值得关注。现有的城市污泥水热处理研究与实践多针对污水处理厂的初沉污泥、生物处理后的剩余污泥或二者混合后的污泥,其组成与污水污泥尽管不完全相同,但主要成分均含有蛋白质、多糖、脂肪等生物质,这些生物质在水热条件下发生水解并逐步分解成较小的单体,历经水解、脱水、脱羧等分解过程和聚合芳香化反应、美拉德反应等重聚与再缩合过程,形成水溶性的大分子聚合物^[29]。这些大分子聚合物也具有一定共性,如具有较大的分子质量、含有不饱和键、具备多种活性官能团等。污水污泥水热产物特性与污泥水热产物特性也应具有相似性,其水溶性大分子聚合物的分子骨架和官能团可能满足制备聚集介质的特性。由于对污水污泥水热产物特性的研究较少,本章节综述了污泥水热产物的特性,为污水污泥水热产物特性予以参考。

2.1 分子质量特性

污泥在不同的水热条件(水热温度、升温速率、水热时间等)下可形成不同的水热产物,分子质量特性差异较大。许多学者报道在城市污泥热水解过程中发现了特定的深棕色水溶性聚合物,其分子质量在 9 ku~28 ku,由羰基与氨基发生美拉德反应的产物是其中的代表^[30]。Qiandi WANG 等^[31]通过 3D-EEM、FT-IR、GC-MS 等多种手段检测了水热处理过程中活性污泥的有机物转化,发现在一定水热温度(120~200 °C)下,活性污泥中的蛋白质和多糖水解并经历美拉德反应,生成水溶性大分子。Shilai HAO 等^[32]利用尺寸排阻色谱-有机碳检测-有机氮检测(SEC-OCD-OND)系统对城市污水处理厂污泥水热液相产物中有机物的分子质量及分布进行了表征,在 170 °C 的水热条件下,分子质量 <5 ku、5 ku~

10 ku、10 ku~30 ku、>30 ku 的有机物占比分别为 52%、14%、18%、16%;其中,分子质量 <5 ku 的水溶性大分子占比接近总质量的 50%。因此,对污水污泥进行水热处理产生的水溶性大分子有望为絮凝剂的制备提供大分子骨架。

2.2 官能团特性

污泥在不同水热条件下脱水、分解、重聚,可形成含有不同官能团的水溶性分子。一定温度的污泥水热处理过程中,美拉德反应会与热水解反应同时出现。Dian ZHANG 等^[33]发现通过调控水热时间、温度、pH 等参数,既能得到低分子化合物(如醛、酮、二羰基、杂环胺等),又能得到高分子化合物(如糖基化终产物)的混合物。另有研究指出,污泥水热产物中高分子化合物不仅具有较高的分子质量,且具有呋喃、苯环或 N 杂环等聚合主链,还含有一些活性基团,如酚羟基和氨基等^[34]。Qiandi WANG 等^[31]对污泥高温处理过程中美拉德反应的典型产物进行了表征分析,一些典型产物的分子结构和官能团如表 2 所示。

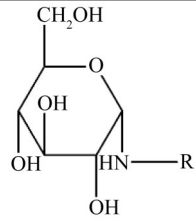
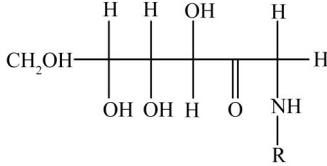
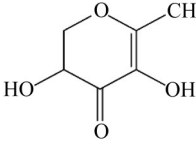
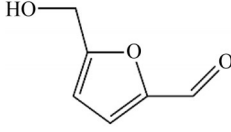
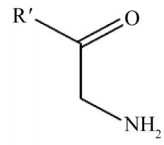
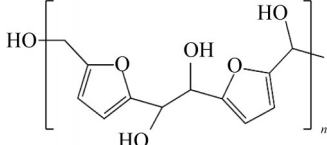
美拉德反应过程复杂,包括醇醛缩合、醛氨聚合、环化反应等,产物既有小分子单体,也有高分子化合物,且常含有羟基或氨基等活性基团,可提供絮凝剂制备的反应位点。典型产物中,N-葡萄糖基胺在结构上与葡萄糖类似,且含有羟基,具备絮凝改性潜力;丁间醇醛聚合物分子质量大且含有较多羟基,有利于为带电荷单体提供更多接枝位点,形成分子质量更大的聚合物,减少用于提高分子质量的单体的使用。

综上,污泥水热反应产生的水溶性有机物具备絮凝剂合成原料所需特征:(1)具有活性基团的高分子聚合物可以为制备絮凝剂提供大分子骨架和改性反应位点;(2)既包含具有活性基团的大分子骨架结构,又包含可产生共聚作用的聚合物单体,可能成为絮凝剂合成的主体材料。

污泥的水热产物种类多样、结构各异,通过调整水热参数可能得到具有大分子质量、特定结构、指定官能团的产物。此外,还可通过化学、物理等手段对水热产物进行改性,提高其电荷密度和分子质量。因而,与天然高分子絮凝剂的制备类似,利用污水污泥的水热产物作为主要原料,通过投加少量有机单体和化学改性药剂,可能制备具有较好絮凝性能的聚集介质。

表2 美拉德反应的典型产物

Table 2 Typical products of Maillard reaction

种类	分子结构	活性官能团
N-葡萄糖基胺		羟基
1-氨基-1-脱氧-2-酮糖		羟基
羰基化合物		羟基
糠醛衍生物		羟基
氨基酮		氨基
丁间醇醛聚合物		羟基

3 利用污水污泥水热产物制备聚集介质

以污水污泥水热处理产生的水溶性大分子有机物为原料改性制备具有絮凝性能的聚集介质,用以去除城市污水中悬浮态或胶体态有机物,是一种值得深入探究尝试的城市污水有机物资源化处理和利用的方式。尽管目前尚无针对污水污泥水热产物的研究,但污水污泥与各类污水厂产生的污泥具有相似的成分,因而水热产物也应具有相似性。已有研究显示,各类污泥的水热产物中的水溶性大分子有机物与天然高分子有机物相似,本身具有一定的絮凝性能,但不足以直接用于城市污水有机物的富集;但在适宜水热条件下获得的大分子有机物,结构中

通常含有氨基、羟基等活性基团,可以通过改性优化获得更好的絮凝性能。

对天然高分子有机物改性制备絮凝剂的现有研究表明,可通过N取代、O取代、自由基接枝共聚等方法,根据需求对天然高分子改性制备具有一种或多种功能的水处理剂^[16]。类似天然有机高分子絮凝剂制备改性的方法有望帮助污水污泥水热产物实现更好的絮凝效果,获得聚集介质。一些常见的天然高分子改性方法包括接枝共聚^[35]、醚化/胺化^[36]和氧化^[37]等。

3.1 自由基接枝共聚法

接枝共聚法是指将作为支链的聚合物接在聚合物主链上,形成支链型共聚物。天然高分子上的活性基团可作为接枝点引入诸如乙烯类物质的接枝单体。自由基接枝共聚法是天然高分子改性的常见手段,自由基的聚合通常由以下4个基元反应组成:(1)链引发,其主要作用是生成自由基和引发单体聚合,常见的化学引发剂有铈盐^[38]、过硫酸盐^[39]、锰盐^[40]等,还可以在微波^[41]、 γ 射线^[42]和超声^[43]等条件下引发;(2)链增长,其过程为单体自由基打开烯烃分子的 π 键,加成形成新的自由基,随后继续加成,形成结构单元更多的链自由基,加成单体可以是非离子型、阳离子型或阴离子型^[19],表3列出了几个示例;(3)链终止,这一步发生在自由基活性高并易相互作用的阶段;(4)链转移,除以上三步基元反应外,自由基聚合反应过程中还伴随链转移反应,即增长着的自由基从其他分子上夺取一个原子,终止成为稳定的大分子。

3.2 醚化/胺化

天然有机高分子上羟基或氨基基团中的质子在碱催化条件下可与改性剂(如氯代羧酸类化合物、丙烯酸、环氧乙烷、胺类化合物等)发生亲核置换反应^[50]。醚化过程中羟基基团转化成C—O—C结构,胺化过程中氨基基团转化成C—N—C结构^[51]。通常情况下,氨基的反应活性优于羟基。该合成方法的操作步骤较接枝共聚法简单,产物易分离提纯。以木质素和2,3-环氧丙基三甲基氯化铵反应为例,合成过程如图4所示^[52]。

3.3 氧化

天然高分子有机物上的羟基可与氧化剂作用,

表3 自由基接枝共聚的常见单体

Table 3 Common monomers of free radical graft copolymerization

单体类型	单体	分子结构	参考文献
非离子型	丙烯酰胺		[44]
	N-乙基甲基酰胺		[45]
阳离子型	3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵		[46]
	[2-(甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵]		[47]
阴离子型	甲基丙烯酸		[48]
	2-丙烯酰胺基乙醇酸		[49]

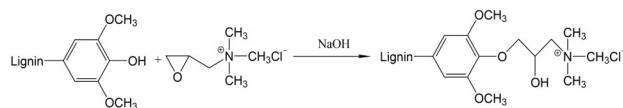


图4 木质素和2,3-环氧丙基三甲基氯化铵醚化反应

Fig. 4 Etherification of lignin and 2,3-epoxy propyl trimethylammonium chloride

被氧化成羧基或羰基^[53]。T. SUOPAJÄRVI等^[54]以从木桦和白桦废弃物中提取的纤维素为原料,在高碘酸钠和亚氯酸钠的氧化作用下制备了二羧酸钠纤维素(DCC)絮凝剂,反应式见图5^[55]。

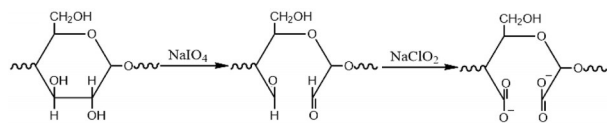


图5 纤维素氧化反应式

Fig. 5 Cellulose oxidation reaction formula

天然高分子材料改性制备絮凝剂主要根据目标污染物的性质和构效关系对大分子链进行化学修饰,如引入某些官能团等^[56],最终得到具备特定性能的水处理剂。此外,还可以结合多种技术对材料进行多步改性,以达到最佳的絮凝效果^[57]。

4 聚集介质原位利用碳捕获设想

污泥水热液相产物中的水溶性大分子的部分特性

符合絮凝剂制备要求。污水污泥与各类污泥具有相似性,因而水热产物也应具有共性,拥有符合絮凝剂制备要求的部分特性。在此基础上提出一种利用污水污泥为原料原位制备聚集介质、浓缩富集污水有机物并循环利用的城市污水资源化处理工艺,流程见图6。

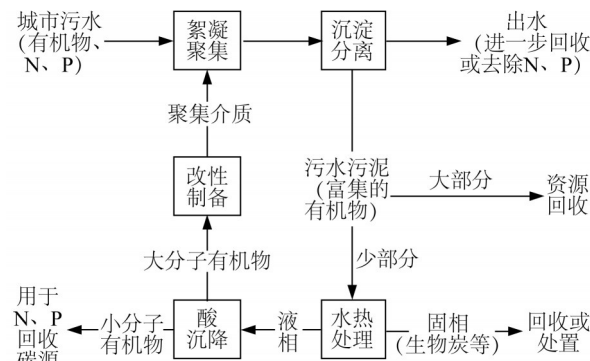


图6 以污水污泥为原料原位制备聚集介质的城市污水资源化处理工艺

Fig. 6 Urban sewage recycling treatment process with sewage sludge by in situ preparation of aggregation medium from sewage sludge

以污水污泥为原料原位制备聚集介质的工艺系统由絮凝聚集、沉淀分离、水热处理、改性制备等主要工艺单元组成。城市污水通过简单的预处理后,投加聚集介质进行絮凝聚集、沉淀分离以浓缩富集大部分有机物;去除大部分有机物的城市污水再进行氮、磷的去除回收;取部分富集有机物(含聚集介质)进行水热处理,提取水热液相产物中大分子聚合物进行改性,得到具有絮凝性能的聚集介质,回用于污水的絮凝聚集工艺。除少部分污水污泥继续用作聚集介质制备原料,其余大部分污水污泥可采用其他方法进行资源回收利用。聚集介质制备过程中水热处理后产生的固相产物主要为品质不高的水热炭,经分离干化后可作为低品质炭产品用于土壤改良或作为辅助燃料等回收利用;酸沉降产生的水溶性小分子有机物则可用作城市污水处理全过程后续N、P回收所需碳源。

课题组的前期研究首先对初沉污泥进行了水热处理,获得了具有高分子质量的水溶性聚合物。随后尝试使用醚化、接枝共聚法对水溶性聚合物进行阳离子改性,接枝共聚可以有效引入改性单体,获得较好的聚集性能;通过接枝AM(丙烯酰胺)与DMC(甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵)制备聚集介质,改善了聚集介质的结构与电荷特性,调整AM

与DMC比例还可以在在一定程度上改善聚集介质的絮凝效果;聚集介质实现了城市污水中60%的COD去除率,且保留了水中85%以上的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 及 $\text{NH}_4^+\text{-N}^{[58-59]}$ 。随后,课题组又在简化制备方法、减少改性单体使用比例等方面进行了优化。课题组的前期研究在实际制备与应用方面初步证实了以污水污泥为原料原位制备聚集介质的可行性。

以污水污泥为原料原位制备聚集介质的方法和原位循环利用工艺还面临很多理论基础研究和技術优化问题,包括优化水溶性大分子提取、减少改性单体物料投入、筛选改性方法等,距离实际工程应用仍有较大差距,还需要进一步深入研究。

5 总结与展望

目前,针对以污水污泥水热液相产物中的水溶性大分子为改性原料制备城市污水有机物聚集介质的研究尚处于起步阶段。今后对这种聚集介质的制备与应用研究还需着重考虑以下几点:(1)通过比较分析、相关分析、趋势分析,探明水热产物与水热条件间的响应机制,明确水热产物的定向调控机制,获得聚集介质前驱物的调控条件;(2)明确聚集介质的制备路径,探究不同合成参数对合成聚集介质的影响;(3)利用聚集介质开展生活污水有机物聚集/分离实验,探讨混凝参数对聚集/分离效果的影响,并比较不同聚集介质对有机物的聚集/分离效果,解析聚集介质的不同特性(结构、电荷、官能团)对有机物聚集效果的影响,建立聚集介质与聚集/分离效果间的构效关系,阐释聚集机制;(4)简化操作步骤,确保实际应用的经济性。

参考文献

- [1] 孙茜萍. 絮凝-超滤去除城市污水中有机物的实验研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(6): 73-76.
SUN Xiping. Experimental research on the removal of organic matter from urban sewage by the combined process flocculation-ultrafiltration[J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(6): 73-76.
- [2] ALLOUL A, GANIGUÉ R, SPILLER M, et al. Capture-fermentation upgrade: A three-step approach for the valorization of sewage organics as commodities [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(12): 6729-6742.
- [3] NOGAJ T M, RAHMAN A, MILLER M W, et al. Soluble substrate removal determination through intracellular storage in high-rate activated sludge systems using stoichiometric mass balance approach[J]. New Biotechnology, 2019, 52: 84-93.
- [4] KIMURA K, YAMAKAWA M, HAFUKA A. Direct membrane filtration (DMF) for recovery of organic matter in municipal wastewater using small amounts of chemicals and energy[J]. Chemosphere, 2021, 277: 130244.
- [5] CAGNETTA C, SAERENS B, MEERBURG F A, et al. High-rate activated sludge systems combined with dissolved air flotation enable effective organics removal and recovery[J]. Bioresource Technology, 2019, 291: 121833.
- [6] 郭超然, 黄勇, 朱文娟, 等. 城市污水有机物回收: 捕获技术研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(3): 1619-1633.
GUO Chaoran, HUANG Yong, ZHU Wenjuan, et al. Organics recovery from municipal wastewater: Research advances in capture technologies [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(3): 1619-1633.
- [7] CHEN Yun, LIN Hui, SHEN Nan, et al. Phosphorus release and recovery from Fe-enhanced primary sedimentation sludge via alkaline fermentation[J]. Bioresource Technology, 2019, 278: 266-271.
- [8] SALEHIZADEH H, YAN Ning, FARNOOD R. Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants [J]. Biotechnology Advances, 2018, 36(1): 92-119.
- [9] LIU Ruiting, CHI Lina, WANG Xinze, et al. Review of metal (hydr) oxide and other adsorptive materials for phosphate removal from water [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(4): 5269-5286.
- [10] FENG Qiyun, GAO Baoyu, YUE Qinyan, et al. Flocculation performance of papermaking sludge-based flocculants in different dye wastewater treatment: Comparison with commercial lignin and coagulants [J]. Chemosphere, 2021, 262: 128416.
- [11] 郭超然. 基于水热技术的城市污水有机碳捕获与利用方法[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2020.
GUO Chaoran. Organic carbon capture and utilization of municipal wastewater based on hydrothermal technology [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2020.
- [12] CHU Yongbao, LI Min, LIU Jinwei, et al. Molecular insights into the mechanism and the efficiency-structure relationship of phosphorus removal by coagulation [J]. Water Research, 2018, 147: 195-203.
- [13] GALARNEAU E, GEHR R. Phosphorus removal from wastewaters: Experimental and theoretical support for alternative mechanisms [J]. Water Research, 1997, 31(2): 328-338.
- [14] LIU Huan, BASAR I A, NZIHOU A, et al. Hydrochar derived from municipal sludge through hydrothermal processing: A critical review on its formation, characterization, and valorization [J]. Water Research, 2021, 199: 117186.
- [15] OWEN A T, FAWELL P D, SWIFT J D. The preparation and ageing of acrylamide/acrylate copolymer flocculant solutions [J]. International Journal of Mineral Processing, 2007, 84(1/2/3/4): 3-14.
- [16] 葛亚玲. 壳聚糖接枝共聚絮凝剂的制备及其絮凝性能[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
GE Yaling. Study on the preparation and flocculation performance

- of chitosan grafted copolymer flocculant[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
- [17] 舒型武, 郑怀礼. 阳离子型有机絮凝剂研究进展[J]. 现代化工, 2001, 21(10): 13-16.
- SHU Xingwu, ZHENG Huaili. Advances in cationic organic flocculant[J]. Modern Chemical Industry, 2001, 21(10): 13-16.
- [18] 高华星, 饶炬, 陆兴章, 等. 人工合成有机高分子絮凝剂[J]. 化工时刊, 2000(9): 5-10.
- GAO Huaxing, RAO Ju, LU Xingzhang, et al. Synthetic organic polymer flocculant[J]. Chemical Industry Times, 2000(9): 5-10.
- [19] LEE C S, ROBINSON J, CHONG M F. A review on application of flocculants in wastewater treatment [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2014, 92(6): 489-508.
- [20] YIN Zhihong, CHU Ruoyu, ZHU Liandong, et al. Application of chitosan-based flocculants to harvest microalgal biomass for bio-fuel production: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 145: 111159.
- [21] 郑怀礼. 聚丙烯酰胺类絮凝剂与絮凝科学[M]. 成都: 科学出版社, 2020: 0-333.
- ZHENG Huaili. Polyacrylamide flocculants and flocculation science[M]. Chengdu: Science Press, 2020: 0-333.
- [22] WANG Bin, WANG Shuangfei, LAM S S, et al. A review on production of lignin-based flocculants: Sustainable feedstock and low carbon footprint applications [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 134: 110384.
- [23] HASAN A, FATEHI P. Synthesis and characterization of lignin-poly(acrylamide)-poly(2-methacryloyloxyethyl) trimethyl ammonium chloride copolymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(23): 46338.
- [24] MOHD ASHARUDDIN S, OTHMAN N, ALTOWAYTI W A H, et al. Recent advancement in starch modification and its application as water treatment agent[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 23: 101637.
- [25] SANCHEZ-SALVADOR J L, BALEA A, MONTE M C, et al. Chitosan grafted/cross-linked with biodegradable polymers: A review [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 178: 325-343.
- [26] RAJ V, SHIM J J, LEE J. Grafting modification of okra mucilage: Recent findings, applications, and future directions[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 246: 116653.
- [27] KUMAR M, GEHLOT P S, PARIHAR D, et al. Promising grafting strategies on cellulosic backbone through radical polymerization processes: A review [J]. European Polymer Journal, 2021, 152: 110448.
- [28] YIN Jun, LIU Jiaze, CHEN Ting, et al. Influence of melanoidins on acidogenic fermentation of food waste to produce volatility fatty acids[J]. Bioresource Technology, 2019, 284: 121-127.
- [29] WANG Liping, LI Aimin. Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: The dewatering performance and the characteristics of products[J]. Water Research, 2015, 68: 291-303.
- [30] PENAUD V, DELGENÈS J, MOLETTA R. Characterization of soluble molecules from thermochemically pretreated sludge [J]. Journal of Environmental Engineering, 2000, 126(5): 397-402.
- [31] WANG Qiandi, XU Qiongying, DU Zhengliang, et al. Mechanistic insights into the effects of biopolymer conversion on macroscopic physical properties of waste activated sludge during hydrothermal treatment: Importance of the Maillard reaction[J]. Science of the Total Environment, 2021, 769: 144798.
- [32] HAO Shilai, REN Shuang, ZHOU Nan, et al. Molecular composition of hydrothermal liquefaction wastewater from sewage sludge and its transformation during anaerobic digestion [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 383: 121163.
- [33] ZHANG Dian, FENG Yiming, HUANG Haibo, et al. Recalcitrant dissolved organic nitrogen formation in thermal hydrolysis pretreatment of municipal sludge[J]. Environment International, 2020, 138: 105629.
- [34] DWYER J, STARRENBURG D, TAIT S, et al. Decreasing activated sludge thermal hydrolysis temperature reduces product colour, without decreasing degradability[J]. Water Research, 2008, 42(18): 4699-4709.
- [35] FENG Li, LI Xuhao, LU Wencong, et al. Preparation of a graft modified flocculant based on chitosan by ultrasonic initiation and its synergistic effect with kaolin for the improvement of acid blue 83(AB 83) removal[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 150: 617-630.
- [36] TIAN Zhenle, ZHANG Liping, SANG Xinxin, et al. Preparation and flocculation performance study of a novel amphoteric alginate flocculant [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2020, 141: 109408.
- [37] TAVAKOLIAN M, WIEBE H, SADEGHI M A, et al. Dye removal using hairy nanocellulose: Experimental and theoretical investigations [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(4): 5040-5049.
- [38] TANG Xiaomin, HUANG Ting, ZHANG Shixin, et al. The role of sulfonated chitosan-based flocculant in the treatment of hematite wastewater containing heavy metals[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 585: 124070.
- [39] HU Pan, XI Zhonghua, LI Yan, et al. Evaluation of the structural factors for the flocculation performance of a co-graft cationic starch-based flocculant[J]. Chemosphere, 2020, 240: 124866.
- [40] ZHOU LÜ, ZHOU Hongjie, YANG Xiaoyu. Preparation and performance of a novel starch-based inorganic/organic composite coagulant for textile wastewater treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 210: 93-99.
- [41] NGEMA S S, BASSON A K, MALIEHE T S. Synthesis, characterization and application of polyacrylamide grafted bioflocculant[J]. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 2020, 115:

- 102821.
- [42] IBRAHIM A G, SALEH A S, ELSHARMA E M, et al. Chitosan-*g*-maleic acid for effective removal of copper and nickel ions from their solutions[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 121: 1287-1294.
- [43] SONG Yuefei, HU Qihua, LI Tiemei, et al. Advanced reclamation of hairwork dyeing effluent using tree-shaped cellulose flocculants and subsequent optimization of dual-membrane performance and fouling behavior[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 268: 122348.
- [44] YANG Zhen, HOU Tianyang, MA Jiangya, et al. Role of moderately hydrophobic chitosan flocculants in the removal of trace antibiotics from water and membrane fouling control[J]. Water Research, 2020, 177: 115775.
- [45] HASAN A, FATEHI P. Cationic kraft lignin-acrylamide as a flocculant for clay suspensions: 1. Molecular weight effect[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 207: 213-221.
- [46] MISHRA D K, TRIPATHY J, SRIVASTAVA A, et al. Graft copolymer(chitosan-*g*-*N*-vinyl formamide): Synthesis and study of its properties like swelling, metal ion uptake and flocculation[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74(3): 632-639.
- [47] GUO Kangying, GAO Baoyu, YUE Qinyan, et al. Characterization and performance of a novel lignin-based flocculant for the treatment of dye wastewater[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2018, 133: 99-107.
- [48] WANG Shoujuan, KONG Fangong, GAO Weijue, et al. Novel process for generating cationic lignin based flocculant[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(19): 6595-6608.
- [49] KONG Fangong, WANG Shoujuan, PRICE J T, et al. Water soluble kraft lignin-acrylic acid copolymer: Synthesis and characterization[J]. Green Chemistry, 2015, 17(8): 4355-4366.
- [50] YADAV M, SAND A, BEHARI K. Synthesis and properties of a water soluble graft(chitosan-*g*-2-acrylamidoglycolic acid) copolymer[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2012, 50(5): 1306-1314.
- [51] BERTELLA S, LUTERBACHER J S. Lignin functionalization for the production of novel materials[J]. Trends in Chemistry, 2020, 2(5): 440-453.
- [52] GUO Kangying, GAO Yao, GAO Baoyu, et al. Structure-activity relationships of the papermill sludge-based flocculants in different dye wastewater treatment[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 266: 121944.
- [53] 王丹凤. 阳离子改性壳聚糖、纤维素合成污泥脱水絮凝剂[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- WANG Danfeng. Synthesis of novel sludge dewatering flocculant of chitosan and cellulose modified by cation[D]. Changchun: Jilin University, 2016.
- [54] SUOPAJÄRVI T, LIIMATAINEN H, HORMI O, et al. Coagulation-flocculation treatment of municipal wastewater based on anionized nanocelluloses[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 231: 59-67.
- [55] SUOPAJÄRVI T, LIIMATAINEN H, HORMI O, et al. Coagulation-flocculation treatment of municipal wastewater based on anionized nanocelluloses[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 231: 59-67.
- [56] ERAGHI KAZZAZ A, FATEHI P. Technical lignin and its potential modification routes: A mini-review[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 154: 112732.
- [57] YANG Ran, LI Haijiang, HUANG Mu, et al. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment[J]. Water Research, 2016, 95: 59-89.
- [58] GUO Chaoran, WANG Lingzhi, HUANG Yong, et al. Capturing organics from municipal wastewater using a primary sludge-derived polymer[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 46: 102567.
- [59] 王灵芝. 利用水热液相产物制备污水有机物聚集介质研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2022.
- WANG Lingzhi. Study on the preparation of wastewater organic matter aggregation media by hydrothermal liquid phase products[D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2022.
-
- [作者简介] 王灵芝(1999—), 硕士研究生。电话: 18896951601, E-mail: 357181429@qq.com。通讯作者: 黄勇, 教授, 博士。E-mail: yhuang_sz@sina.com。
- [收稿日期] 2022-03-14(修改稿)