

基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素

贾瑞来¹ 魏源送^{1,2*} 刘吉宝¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心 北京 100085; 2. 中国科学院生态环境研究中心鄂尔多斯固体废弃物资源化工程技术研究所 鄂尔多斯 017000)

摘要: 预处理能有效提高污泥的碳源利用效果. 本研究通过批量试验, 考察了经过微波-过氧化氢-碱(MW-H₂O₂-OH)预处理后的污泥水解的影响因素, 包括水解时间、接种比例和温度, 并考察了优化条件下的污泥水解效果及其有机物特征. 结果表明, 预处理后的污泥优化水解时间为12 h, 优化接种比例 I/S 为 0.07. 在此优化条件下(12 h, I/S 为 0.07), SCOD(溶解性 COD)、溶解性蛋白质、溶解性糖类、总挥发性脂肪酸(VFA)的含量均随着温度的升高而增加, 在65℃时达到最大. VFA的主要组分均为乙酸、丙酸和异戊酸, 其中乙酸所占比例为42.7%~59.7%. 在碳源组成方面, SCOD占污泥TCOD(混合液总COD)的37.8%~40.8%, 其中溶解性蛋白质占SCOD的38.3%~41.3%, 溶解性糖类占SCOD的9.0%~9.3%, VFA占总SCOD的3.3%~5.5%. 污泥上清液中的COD/TN为15.79~16.50. 三维荧光光谱和有机物表观分子质量分布的分析结果表明, 污泥上清液中以溶解性微生物产物类酪氨酸荧光强度最强, 并且荧光强度随着水解温度的升高而增强; 经过MW-H₂O₂-OH预处理后, 有机物大量释放, 其中包括M_r 100~350的小分子有机物, 而经过水解后, M_r 3 000~60 000的有机物得到降解.

关键词: 微波; 过氧化氢; 污泥; 预处理; 水解

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-2222-10 DOI: 10.13227/j.hjx.2015.06.041

Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H₂O₂-Alkaline Process

JIA Rui-lai¹, WEI Yuan-song^{1,2*}, LIU Ji-bao¹

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Ordos Institute of Solid Waste Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Ordos 017000, China)

Abstract: Pretreatment can improve carbon source utilization of sludge. In this study, influencing factors of hydrolysis including hydrolysis time, ratio of seed sludge and temperature were investigated for sewage sludge pretreated by microwave-H₂O₂-alkaline process through batch experiments. Meanwhile, effects of hydrolysis and releasing characteristics of organic matters were also investigated under the optimized conditions. The results showed that the optimal hydrolysis time was 12 h and the optimized inoculum to substrate ratio (I/S) was 0.07. Under optimized conditions (12 h, I/S = 0.07), SCOD, soluble proteins, soluble sugars and total VFAs content increased with increasing temperature, reaching the maximum at 65°C. Acetic, propionic and iso-valeric acids were the dominant VFAs produced, and the percentage of acetic acid accounting for total VFAs was between 42.7% and 59.7%. In terms of carbon source composition, SCOD accounted for 37.8%~40.8% of total COD, soluble proteins accounted for 38.3%~41.3% of SCOD, soluble sugars accounted for 9.0%~9.3% of SCOD and total VFAs accounted for 3.3%~5.5% of SCOD. The COD/TN ratio was between 15.79 and 16.50 in the sludge supernatant. The results of the three-dimensional fluorescence spectra and apparent molecular weight distributions showed that the fluorescence intensity of tyrosine-like substances in the soluble microbial products was the highest and increased with the increasing temperature in the sludge supernatant. After the sewage sludge was pretreated by microwave-H₂O₂-OH process, a lot of organic matters were released, including small molecule organics (M_r 100~350), while after hydrolysis, M_r 3 000~60 000 organics were degraded.

Key words: microwave; H₂O₂; sludge; pretreatment; hydrolysis

在市政污水处理厂的运行当中, 污泥产量巨大, 其处理与处置是十分重要并且复杂的难题之一^[1,2]. 厌氧消化是污泥减量化、稳定化、资源化的常用手段之一. 厌氧消化分为4个阶段: 第一阶段是水解阶段, 固态有机物被细菌的胞外酶水解, 产生单体或二聚体; 酸化和乙酸化是接下来的两个阶段; 第四阶段是甲烷化阶段^[3]. 污泥水解产物富含易生物降解有机物, 可用作外加碳源, 用于生物脱氮除磷^[4~7]. 水解是污泥厌氧消化过程的限速阶段^[2,8,9],

微生物细胞壁阻碍了污泥中有机物的释放与利用, 而污泥预处理技术能够很好地实现污泥溶胞, 促进污泥中有机物的释放^[2,10], 提高污泥的水解效率, 减少水解时间, 节省反应装置的占地面积^[11].

收稿日期: 2014-11-27; 修订日期: 2015-01-13
基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07202-005, 2015ZX07203-005); 中国科学院重大突破择优支持项目(ZDTP20140201)

作者简介: 贾瑞来(1990~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污泥减量化与资源化, E-mail: jiaruilai_dlut@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: yswei@rcees.ac.cn

为了提高污泥的水解效率,热处理、碱处理、Fenton、臭氧氧化、超声、机械处理、生物处理、辐射以及多种联合预处理技术已被用于提高污泥的水解效率。

微波辐射技术作为热处理方式之一,具有加热均匀、升温速度快、易于操控、节能高效等优点^[12-14]。逐步受到重视并应用于污泥预处理。越来越多的研究表明,微波预处理能有效实现污泥溶胞,释放出污泥中的EPS和微生物细胞中的蛋白质、多糖等有机物^[15,16]。Pino-Jelicic等^[17]研究发现微波加热与传统加热达到相似的温度,微波加热能够使更多的COD溶解。本课题组前期开展了大量常温常压下微波及其组合工艺污泥预处理研究,例如,有研究表明^[16,18-21],优化后的MW-H₂O₂-OH预处理工艺比微波其他组合工艺具有更好的污泥破壁溶胞效果。尽管污泥破解后释放了大量的有机物,但是其中也包含一些大分子、难降解有机物,这些物质较难被生物脱氮除磷过程中的微生物利用,其中易生物降解COD(readily biodegradable chemical oxygen demand, RBCOD)的含量是影响生物脱氮除磷效果的重要因素之一^[22]。然而,课题组前期的研究工作表明,经过MW-H₂O₂-OH预处理后,污泥释放的易生物降解底物(readily biodegradable substances, S_s)少于SCOD的30%,总可生物降解底物仅占SCOD的46%^[23],这导致只有一部分COD可以促使硝酸盐氮转化为氮气。众所周知,水解酸化过程可以将难生物降解的大分子物质转化为易生物降解的小分子物质,小分子物质进一步转化为挥发性脂肪酸,从而增加溶解性有机物与易生物降解有机物的比例。

因此,为了有效提高微波预处理污泥的利用效果,本研究将MW-H₂O₂-OH预处理与污泥水解技术结合,考察水解时间、接种比例和温度对MW-H₂O₂-OH预处理后的污泥水解的影响,同时分析碳源组成情况,优化微波预处理污泥的水解条件,以期为后续的污泥高效资源化利用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验采用自主研发的微波反应器JWFY-1T(定制于巨龙微波能设备有限公司)频率为2 450 MHz,磁控管最大输出功率为1 kW,最高温度为100℃。微波反应器具有可升降搅拌装置和热电偶温度传感器,可实时监测温度。

批量水解试验分别采用容积为2 L和0.65 L的玻璃反应器,反应器以及水浴加热装置是产甲烷活性(specific methanogenic activity, SMA)测试系统(AMPTS II, Bioprocess Control, 瑞典)的一部分。反应器配有搅拌装置,搅拌速度设置为80 r·min⁻¹。

1.2 试验方法

剩余污泥取自北京某污水处理厂,接种污泥取自北京小红门污水处理厂中温(35℃)厌氧消化出泥,污泥经过静置浓缩之后置于4℃保存。污泥试验前过筛(18目)除去大颗粒杂质。本试验采用MW-H₂O₂-OH预处理工艺,操作条件如下:加入5 mol·L⁻¹ NaOH溶液,调节样品pH至10,600 W微波功率,辐射样品,升温至80℃,然后按H₂O₂/TS=0.2(质量比)加入30%的过氧化氢溶液,继续辐射升温至100℃,结束。不同污泥的主要性质列于表1。①批次一,采用3个2 L反应器进行60 h的水解试验。根据前人的研究成果,高温更利于污泥水解^[22,24,25],因此,本批次采用高温55℃进行恒温水浴加热。剩余污泥经过MW-H₂O₂-OH预处理后,按照I/S(inoculum to substrate)为0.07、0.26、0.62的比例进行接种污泥接种,反应器中污泥混合液总量为1.7 L,取样时间设置为0、3、6、9、12、18、24、30、36、42、48、54、60 h。②批次二,采用8个0.65 L反应器进行水解试验。根据批次一的研究成果,采用I/S为0.07的接种比例和12 h的水解时间。本批次采用35、45、55、65℃进行恒温水浴加热,每一温度平行设置两个反应器,反应器中污泥混合液总量为0.4 L。

表1 试验所用污泥的主要性质¹⁾

Table 1 Main characteristics of sludge used in the experiment

参数	批次一			批次二		
	剩余污泥	接种污泥	MW-H ₂ O ₂ -OH	剩余污泥	接种污泥	MW-H ₂ O ₂ -OH
TS(总固体浓度)/g·L ⁻¹	17.63(0.15)	14.69(0.01)	20.36(0.37)	14.18(0.44)	5.75(0.02)	17.93(0.06)
VS(挥发性固体浓度)/g·L ⁻¹	13.25(0.03)	8.77(0.00)	14.26(0.27)	9.78(0.34)	3.25(0.00)	11.50(0.08)
VS/TS	0.75	0.60	0.70	0.69	0.57	0.64
pH	6.63	7.21	7.54	6.72	7.50	8.01

1) 括号内数值为标准偏差

1.3 分析方法

TS、VS、总氮、总磷按照标准方法^[26,27]测定; pH 采用 pH 计测定; 污泥经 8 000 r·min⁻¹ 离心 20 min 后, 上清液过 0.45 μm 或 0.22 μm 醋酸纤维滤膜, 滤液用来测定 SCOD、溶解性糖类、溶解性蛋白质、VFA、总氮和总磷. TCOD 和 SCOD 采用 DR2800 HACH 分光光度计 (HACH, USA) 测定; 糖类、蛋白质分别采用 Dubois 法^[28] 和 Lowry 法^[29] 测定. 标准物质分别为牛血清蛋白和 D-glucose (国药集团, 中国); C₂~C₅ 的 VFA 组分 (乙酸、丙酸、异丁酸、正丁酸、异戊酸、正戊酸) 采用气相色谱 (Agilent 6890N, USA) 进行测量. 检测器为火焰离子化检测器, 色谱柱为 HP-FFAP 毛细管柱 (内径 0.25 mm, 长 25 m). 为了测定 VFA 组分, 滤液需要用 2 mol·L⁻¹ HCl 调至 pH 2.0 以下, 然后转移到 1.5 mL 的气相色谱瓶中. VFA 组分通过以下转换因子转换成 COD 浓度: 1.07 g·g⁻¹ (COD/乙酸), 1.51 g·g⁻¹ (COD/丙酸), 1.82 g·g⁻¹ (COD/正丁酸或异丁酸), 2.04 g·g⁻¹ (COD/正戊酸或异戊酸)^[30]. 总 VFA 的含量按照各 VFA 组分的加和计算得出. 使用日本 HITACHI F-7000 型荧光光度计进行三维荧光光谱的测定. 激发波长 E_x 范围为 200~400 nm, 发射扫描波长 E_m 范围为 220~550 nm, 扫描间隔皆为 5 nm, 狭缝宽度皆为 5 nm, 扫描速度为 12 000 nm·min⁻¹, 三维荧光测定后用 Origin 软件 (OriginLab, USA) 进行图像处理. 样品中有机物的表观分子质量分布采用高效体积排阻色谱法 (HPSEC) 测定^[31]. 所有样品均测量 2~3 次, 取平均值并给出标准偏差.

2 结果与讨论

2.1 不同接种比例和水解时间对水解效果的影响

从图 1 中可以看出, 不同的接种比例 (I/S 为 0.07、0.26、0.62) 下, SCOD 的浓度都随着水解时间的延长而增大. 在 48 h 时 SCOD 的浓度达到最大, 分别为 9 240、8 250、6 630 mg·L⁻¹, 分别比初始 SCOD 增长了 31.6%、49.5%、65.8%, SCOD/TCOD 分别为 44.1%、41.7%、34.7%. 比初始分别增加了 10.6%、13.8%、13.8%. 当水解时间为 12~42 h 期间, SCOD 的量基本保持不变, 波动不大, 与 Xiong 等^[24] 在 50℃, VSS = 23.78 g·L⁻¹ 时的研究结果比较一致. 水解 12 h 时不同的接种比例 (I/S 为 0.07、0.26、0.62) 下, SCOD 的浓度分别为 8 510、7 450、5 640 mg·L⁻¹, 分别占 48 h SCOD 浓

度最大值的 92%、90%、85%, 都在 85% 以上. 由于水解时间的延长, 将增加工程实践中反应器的体积, 增加占地和成本, 所以优化水解时间确定为 12 h.

水解过程的初始产物为可溶性单体, 可以用 SCOD 表示. 水解程度的变化可以表示为 SCOD 浓度的变化^[11]. Eastman 等^[8] 研究发现颗粒有机物的水解过程符合一级反应动力学方程. Yuan 等^[32] 的研究中完全混合的间歇试验的水解过程表示为:

$$X_a = X_{a0} + X_s \{ 1 - \exp[-k_{hT_0} \theta (T_0 - T) t] \} \quad (1)$$

式中 X_a 为水解产物 (mg·L⁻¹, 以 COD 计); X_{a0} 为溶解性有机物 (mg·L⁻¹, 以 COD 计); X_s 为可降解颗粒性组分 (mg·L⁻¹, 以 COD 计); T 为温度 (°C); t 为时间 (d); k_{hT_0} 为在 T_0 °C 下的水解速率系数 (d⁻¹); θ 为 k_{hT_0} 的温度系数. 合并多项式后公式 (1) 变为:

$$X_a = X_{A0} - X_s \exp(-k_{hT} t') \quad (2)$$

式中, $X_{A0} = X_{a0} + X_s$ (mg·L⁻¹, 以 COD 计); t' 为时间 (d), 但在本研究中 t' 的单位为小时 h; $k_{hT} = k_{hT_0} \theta (T_0 - T)$, 为 T °C 下的水解速率系数 (d⁻¹).

依据公式 (2), 本研究对不同接种比例 (I/S 为 0.07、0.26、0.62) 下, 水解 36 h 过程进行了指数拟合, 如图 2 所示, 得到的指数拟合公式如下:

$$X_a = 8 833.42 - 1 765.74 \exp(-0.14t')$$

$$R^2 = 0.95 \quad I/S = 0.07$$

$$X_a = 7 302.89 - 1 763.79 \exp(-0.28t')$$

$$R^2 = 0.93 \quad I/S = 0.26$$

$$X_a = 5 751.03 - 1 733.11 \exp(-0.32t')$$

$$R^2 = 0.95 \quad I/S = 0.62$$

基于这 3 个公式, 不同的接种比例 (I/S 为

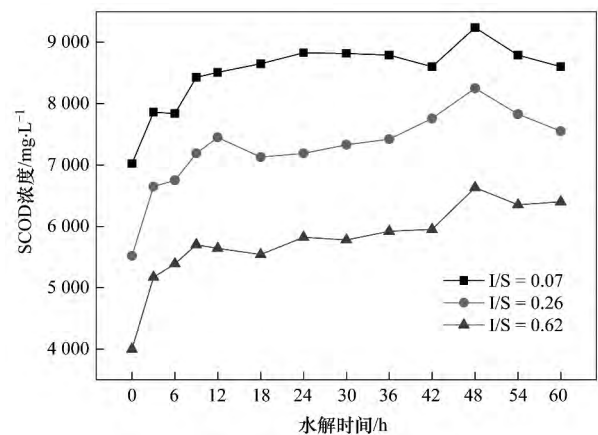


图 1 不同的 I/S 接种比例和水解时间对 SCOD 释放的影响

Fig. 1 Effect of different I/S ratios and hydrolysis time on SCOD release

0.07、0.26、0.62) 下 k_{HT} 的值分别为 0.14、0.28、0.32 h^{-1} 。可以看出, 污泥的水解速率常数随着 I/S 的增加而增加。说明增加接种污泥接种比例可以提高水解速率。Ahn 等^[22] 研究表明在 20、35、55℃ 时, 水解速率常数分别为 0.119、0.236、0.282 d^{-1} , 单位换算后为 0.005、0.010、0.012 h^{-1} 。Xiong 等^[24] 研究表明在 40、50、60℃, 浓缩污泥 ($VS = 23.78 g \cdot L^{-1}$) 的水解速率常数分别为 0.114 2、0.127 0、0.200 9 h^{-1} 。这些结果表明, 经过 MW- H_2O_2 -OH 预处理后的剩余污泥在高温 55℃ 条件下水解速率显著提升了。虽然增加接种比例, 可以提高水解速率, 但是从 SCOD 的总量上来说, 接种比例越少, SCOD 的总量越高, 可以用于生物脱氮除磷的碳源就越多。因此, 确定优化接种比例 I/S 为 0.07。

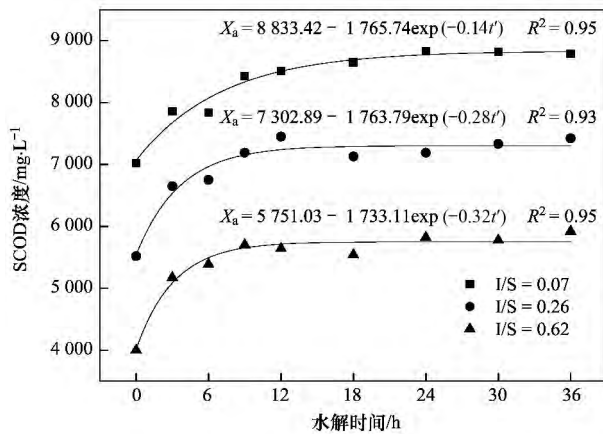


图2 不同的 I/S 接种比例下水解时间为 0 ~ 36 h 的 SCOD 释放的指数拟合曲线

Fig. 2 Fitting exponential curves of SCOD production when the hydrolysis time was from 0 h to 36 h at different I/S ratios

2.2 不同温度对水解效果和碳源组成的影响

温度是水解过程的重要影响因素之一。它通过影响微生物代谢活动与生长速率, 进而影响微生物生长动力学。高温可以提高生化反应速率, 提高微生物生长速率, 进而提高水解效率^[24]。同时, 将 MW- H_2O_2 -OH 预处理与污泥水解技术结合, 还可以有效地利用污泥微波辐照后的余热^[33], 有效地节约了能源。

2.2.1 温度对 SCOD 的影响

从图 3 (a) 可知, 污泥初始 SCOD 为 426 $mg \cdot L^{-1}$, SCOD 仅占 TCOD 的 2.6%, 经过 MW- H_2O_2 -OH 预处理后, SCOD 大幅度提高, 为 7820 $mg \cdot L^{-1}$, 增加率为 1735.7%, SCOD/TCOD 提高至 36.3%。按照 I/S 为 0.07 接种后, SCOD 为 6303 $mg \cdot L^{-1}$, 经过不同温度下 12 h 的水解, SCOD 增加

至 7080、7390、7460、7640 $mg \cdot L^{-1}$, 增加率分别为 11.0%、14.7%、15.5%、17.5%, SCOD/TCOD 变为 37.8%、39.4%、39.8%、40.8%。相对于 35℃ 时, 45、55、65℃ 下 12 h 水解后 SCOD 分别提高了 4.4%、5.4%、7.9%。综上所述可以看出 SCOD 以及 SCOD/TCOD 都随着温度的升高而升高, 说明污泥水解程度随温度升高而提高。

2.2.2 温度对溶解性蛋白质与溶解性糖类浓度的影响

从图 3 (b) 可知, 污泥初始的溶解性蛋白质为

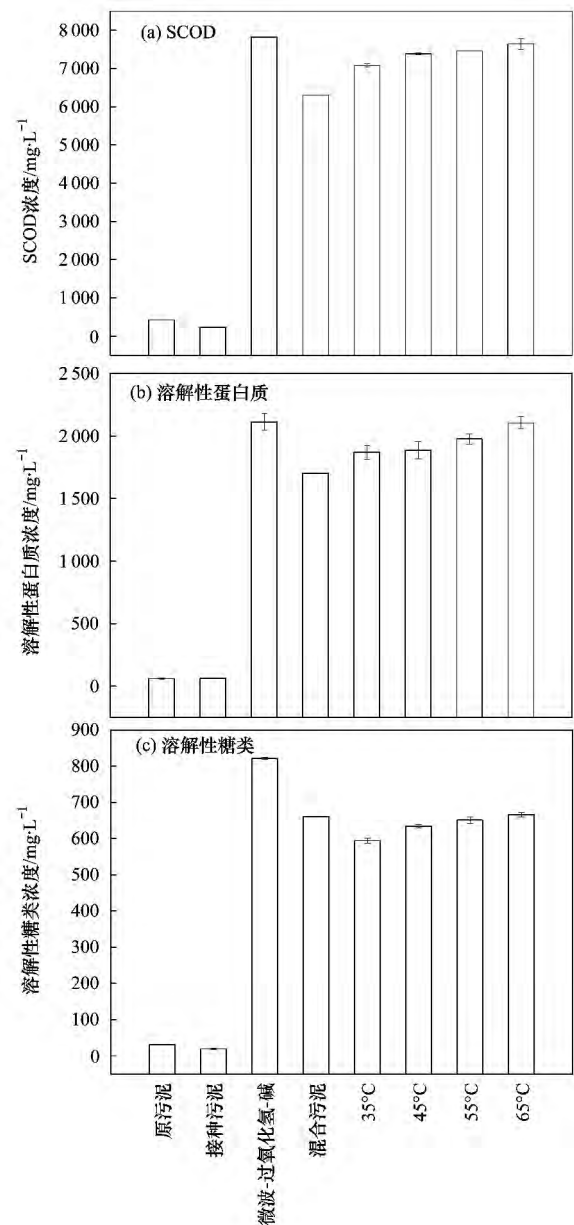


图3 水解 12 h I/S 为 0.07 时不同污泥中 SCOD、溶解性蛋白质、溶解性糖类的溶出特征

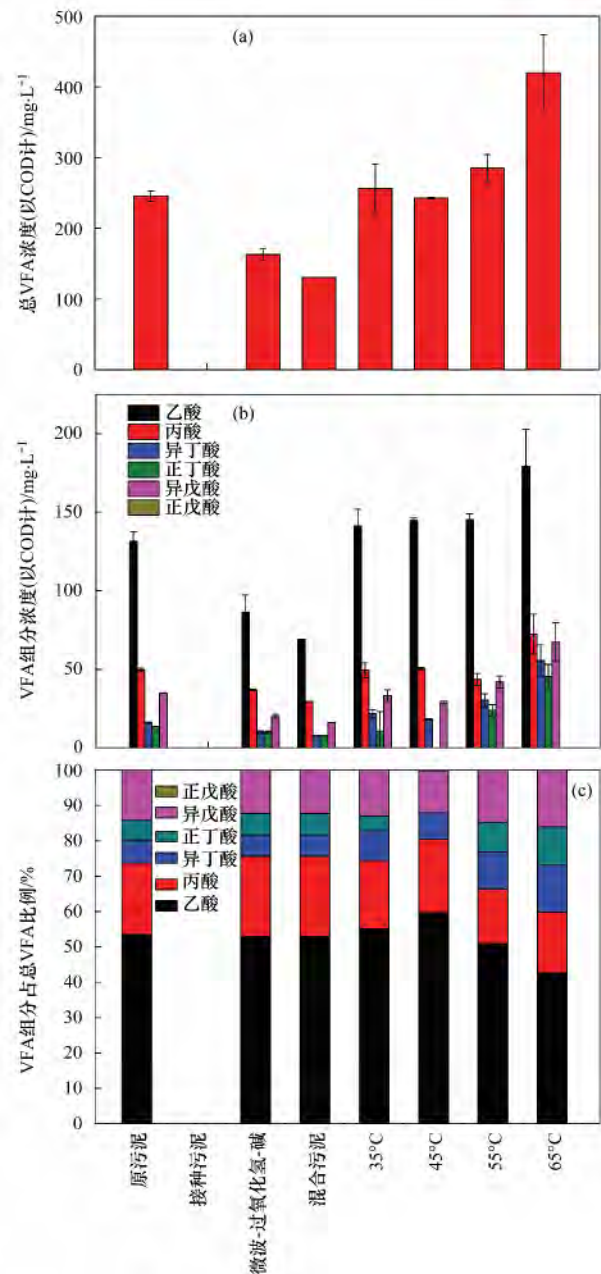
Fig. 3 Releasing characteristics of SCOD, soluble proteins and soluble sugars when the hydrolysis time was 12 h and I/S ratio was 0.07

59.1 mg·L⁻¹ 经过 MW-H₂O₂-OH 预处理后,溶解性蛋白质大幅度提高,为 2 112.8 mg·L⁻¹,增加率 3 477.3%。按照 I/S 为 0.07 接种后,溶解性蛋白质为 1 702.7 mg·L⁻¹,经过不同温度下 12 h 的水解,溶解性蛋白质增加至 1 869.5、1 885.5、1 976.4、2 104.9 mg·L⁻¹,增加率分别为 9.8%、10.7%、16.1%、23.6%。相对于 35℃ 时,45、55、65℃ 下 12 h 水解后溶解性蛋白质分别提高了 0.8%、5.7%、12.6%。从图 3(c) 可知,污泥初始的溶解性糖类为 30.1 mg·L⁻¹,经过 MW-H₂O₂-OH 预处理后,溶解性糖类也大幅度提高,为 821.2 mg·L⁻¹,增加率 2 623.9%。按照 I/S 为 0.07 接种后,溶解性糖类为 660.7 mg·L⁻¹,经过不同温度下 12 h 的水解,溶解性糖类增加至 594.3、634.4、651.0、665.8 mg·L⁻¹。相对于 35℃ 时,45、55、65℃ 下 12 h 水解后溶解性糖类分别提高了 6.8%、9.5%、12.0%。众所周知,蛋白质和糖类为污泥中两种主要组分^[34-37],颗粒有机物的水解程度可以通过溶解性蛋白质和溶解性糖类的浓度间接表示出来^[15,34,37]。可以看出随着温度的升高,溶解性蛋白质和溶解性糖类随之升高,间接说明水解程度也随之提高,这与文献^[34]一致。Zhang 等^[25]研究发现在 pH 为 4.0~11.0 的条件下,高温厌氧消化的水解程度都要高于中温厌氧消化,这可能是由于高温微生物相对于中温微生物具有更高的底物利用率和生长速率^[38]。很多研究者发现,在水解初期,溶解性蛋白质有下降的趋势^[34,37],但是也有研究者的研究表明,在水解前期,pH=7 或 8 时溶解性蛋白质的含量在提高^[11]。本研究中不同温度下水解 12 h 之后的溶解性蛋白质的浓度都要高于接种后混合污泥的溶解性蛋白质浓度。从图 3(c) 可以看出,水解 12 h 之后不同温度下的溶解性糖类的浓度都要比接种后混合污泥的溶解性糖类低或者持平,这可能是由于在 12 h 水解时间内,MW-H₂O₂-OH 预处理后释放的有机物被水解酸化细菌等作为底物大量利用,这与文献^[11,34,37]一致。其实,这主要取决于颗粒性底物水解释放和消耗溶解性蛋白质与多糖的速率。如果释放速率大于消耗速率,则表现为溶解性蛋白质和多糖浓度的积累,反之,则为溶解性蛋白质和多糖浓度的降低。通过比较不同温度下溶解性蛋白质与溶解性多糖的浓度,可以得到,溶解性蛋白质和糖类的浓度均随着温度的升高而升高,与 SCOD 浓度的变化相一致,这说明温度越高,水解程度越高,其中,水解 12 h,65℃ 时溶解性蛋白质与溶解性多糖的浓度

最高,水解程度也最高。

2.2.3 温度对总 VFA 及其组分浓度的影响

从图 4(a) 可知,污泥初始的总 VFA 为 245.5 mg·L⁻¹(以 COD 计,下同),经过 MW-H₂O₂-OH 预处理后,总 VFA 的浓度小幅下降,为 163.0 mg·L⁻¹,这可能是由于 MW-H₂O₂-OH 预处理过程中温度较高,造成部分挥发性脂肪酸的损失。按照 I/S 为



(a) 总 VFA 的溶出特征 (b) VFA 组分的溶出特征, (c) VFA 组分占总 VFA 的比例

图 4 水解 12 h I/S 为 0.07 时,不同污泥的总 VFA 及 VFA 组分的溶出特征

Fig. 4 Releasing characteristics of total VFAs and VFA components when the hydrolysis time was 12 h and I/S ratio was 0.07

0.07 接种后,总 VFA 为 $130.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,经过不同温度下 12 h 的水解,总 VFA 增加至 256.4、242.7、285.0、419.9 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,增加率分别为 96.7%、86.1%、118.6%、222.1%。可以看出 35、45、55 $^{\circ}\text{C}$ 总 VFA 的浓度相差不大,65 $^{\circ}\text{C}$ 时总 VFA 显著提高,这可能是由于 65 $^{\circ}\text{C}$ 时,水解释放的溶解性蛋白质和溶解性糖类更多,酸化菌可以利用充足的底物,产生更多的 VFA。但是总体来说,产生 VFA 的量还很少,说明酸化过程还没有完全进行,可能是由于水解时间太短导致的。也有研究者认为产甲烷菌的最适 pH 为 6.6~7.6 的中性条件,在不调节 pH 的条件下,VFA 可能被产甲烷菌大量消耗,但是本研究中,不同温度下 12 h 积累产甲烷量为 10~20 mL,非常小,所以不存在 VFA 被产甲烷菌大量消耗的可能。

众所周知,不同种类的 VFA 对于氮磷去除效率会有不同的影响^[39],如果将污泥的水解酸化产物用于外加碳源,那么每种 VFA 含量的分布就变得十分重要。I/S 为 0.07,水解时间为 12 h 时,各 VFA 组分的含量以及各 VFA 组分占总 VFA 的比例,如图 4(b)、4(c) 所示,含量比例大小排序如下:乙酸>丙酸>异戊酸>异丁酸>正丁酸>正戊酸。VFA 的主要组分为乙酸、丙酸、异戊酸,这与之前的研究结果相一致,但是主要组分的排序稍有差异^[24,34,36,37]。其中,乙酸所占比例为 42.7%~59.7%。

2.2.4 温度对总氮(TN)、总磷(TP)浓度的影响

从图 5 可知,污泥初始的 TN 浓度为 35.4

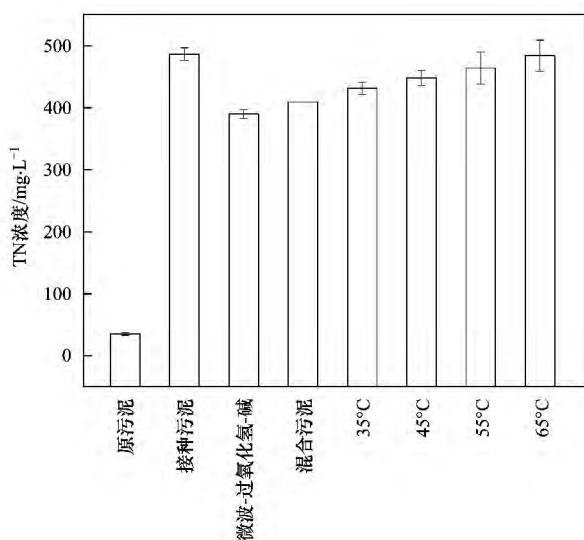


图5 水解 12 h, I/S 为 0.07 时不同污泥中 TN 溶出特征

Fig. 5 Releasing characteristics of TN when the hydrolysis time was 12 h and I/S ratio was 0.07

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,经过 MW-H₂O₂-OH 预处理后,TN 浓度提高了 11.01 倍,为 $389.75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。按照 I/S 为 0.07 接种后,TN 浓度为 $409.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,经过不同温度下 12 h 的水解,TN 浓度稍有增加,并且随着水解温度的增加而增加。碳源缺乏(一般 COD/TN 在 4~7 之间)是我国目前城市污水处理厂所面临的主要问题^[40]。经过不同温度下 12 h 的水解后,污泥上清液中的 COD/TN 为 15.79~16.50,远远高于市政污水的 COD/TN,可以作为外加碳源进行投加。经过不同温度下 12 h 的水解后,污泥上清液中的 TP 浓度为 $65.6\sim71.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,随着水解温度的增加变化不大。

2.2.5 碳源组成变化

据报道^[41],1 g 蛋白质[假定为(C₄H_{6.1}O_{1.2}N)_x]相当于 1.5 g COD,1 g 糖类(假定为 C₆H₁₂O₆)相当于 1.07 g COD。本研究在碳源组成方面,SCOD 占污泥混合液总 COD 的 37.8%~40.8%,其中溶解性蛋白质占 SCOD 的 38.3%~41.3%,溶解性糖类占 SCOD 的 9.0%~9.3%,VFA 仅占总 SCOD 的 3.3%~5.5%。溶解性蛋白质所占比例远远大于溶解性糖类所占比例,这主要是由于蛋白质是污泥的最主要有机组分,其含量远远大于糖类。

为了更深入地研究碳源有机物类型及其含量信息,对原污泥、经过 MW-H₂O₂-OH 预处理后以及经过不同温度下 12 h 水解后的上清液进行了三维荧光测定和有机物表观分子量分布测定。由图 6 可见,原污泥、预处理后污泥,以及不同温度下水解 12 h 后的上清液三维荧光光谱中,均具有 3 个相同的荧光峰。其中峰 A, E_x/E_m 为 270/295 nm; 峰 B, E_x/E_m 为 220/295~300 nm; 峰 C, E_x/E_m 为 225/325 nm。只有预处理后在 65 $^{\circ}\text{C}$ 下水解 12 h 后出现了峰 D, E_x/E_m 为 225/335 nm。这说明原污泥经过 MW-H₂O₂-OH 预处理后以及经过不同温度下 12 h 的水解后,有机物的组分和物质结构基本相同。根据报道^[42-47],它们都属于类蛋白荧光,峰 A 属于溶解性微生物产物的类酪氨酸荧光,峰 B、峰 C、峰 D 都属于芳香族蛋白质类荧光。由表 2 可知,原污泥、经过 MW-H₂O₂-OH 预处理后以及经过不同温度下 12 h 的水解后,类酪氨酸的荧光强度都是最高的,这与 Li 等^[48]的研究结果相一致,并且水解温度越高,类酪氨酸的荧光强度越高,类酪氨酸组分越多。另一类有机物组分便是芳香族蛋白质类物质,并且水解温度越高,芳香族蛋白质类物质的荧光强度也越高,芳香族蛋白质类物质越多。这与温度越高,溶解性蛋白质浓度越高相一致。

表 2 试验所用污泥的三维荧光分析结果

Table 2 3DEEM fluorescence analysis results of different sludge used in the experiment

项目	原污泥	接种污泥	MW-H ₂ O ₂ -OH	35℃	45℃	55℃	65℃
峰 A (E_x/E_m)/nm	270.0/295.0	270.0/295.0	270.0/295.0	270.0/295.0	270.0/295.0	270.0/295.0	270.0/295.0
荧光强度	3 271	3 223	3 366	4 158	4 908	5 577	5 947
峰 B (E_x/E_m)/nm	220.0/295.0	220.0/300.0	220.0/300.0	220.0/295.0	220.0/300.0	220.0/300.0	220.0/300.0
荧光强度	316.6	304.1	385.4	548.4	785.5	1 093	1 357
峰 C (E_x/E_m)/nm	225.0/325.0	225.0/325.0	225.0/325.0	225.0/325.0	225.0/325.0	225.0/325.0	225.0/325.0
荧光强度	242.5	224.9	381	559.1	803.7	980.3	1 315
峰 D (E_x/E_m)/nm							225.0/335.0
荧光强度							1 275

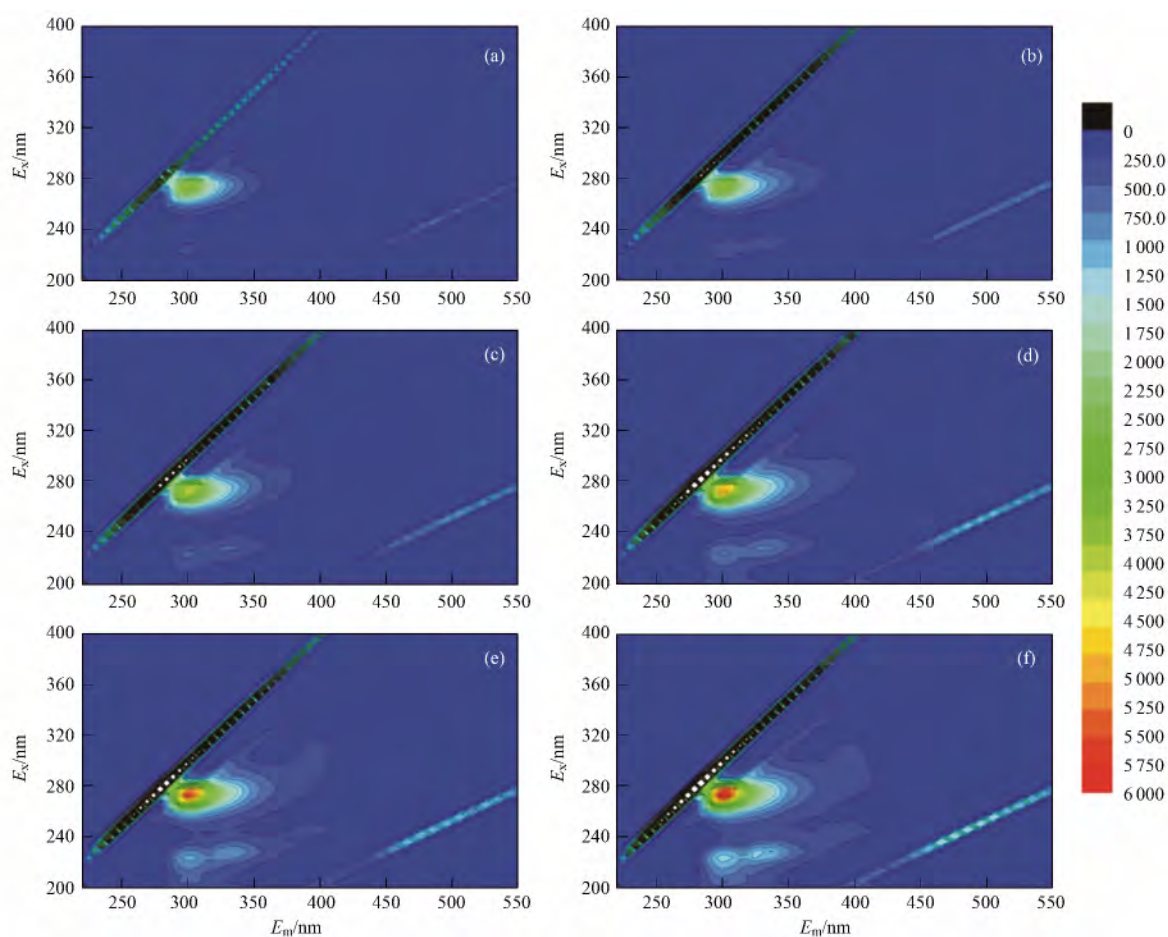
(a) 原污泥上清液 (b) MW-H₂O₂-OH 预处理后污泥上清液 (c) ~ (f) 分别为 35、45、55、65℃ 下 J/S 为 0.07 水解 12 h 后的污泥上清液

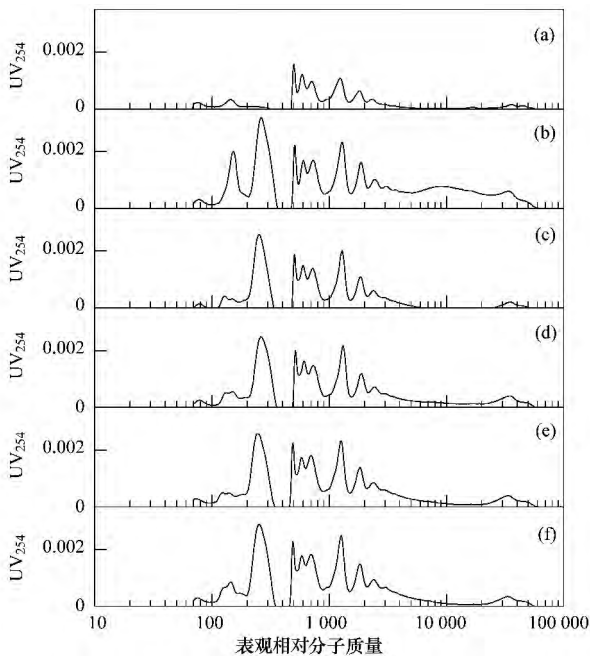
图 6 不同污泥上清液的三维荧光光谱图

Fig. 6 3DEEM fluorescence spectra of different sludge supernatants

根据报道^[49-51], 相对分子质量 $M_r > 10\ 000$, 尤其是 $10\ 000 \sim 30\ 000$, 主要是多糖、蛋白质、氨基糖等微生物代谢产物以及处理过程中产生的一些胞外聚合物等; $500 < M_r < 3\ 000$, 主要是腐殖质类难降解脂肪物; $M_r < 500$, 主要是小分子的有机酸或者氨基酸, 其中 $350 < M_r < 500$, 主要是腐殖质类水解产物; $M_r < 200$, 主要是乙酸等小分子挥发性脂肪酸、小分子氨基酸或者简单的糖类等。由图 7 所示, 经

过 MW-H₂O₂-OH 预处理后, 有机物大量释放。 M_r 100 ~ 200 的有机物紫外吸收强度明显增加, 在 M_r 200 ~ 350 出现一个强的有机物紫外吸收峰, 说明预处理过程产生了小分子有机物。 M_r 500 ~ 3 000 的有机物紫外吸收强度稍有增加, 说明预处理过程使得腐殖质类难降解有机物进一步积累, 但是有机物种类没有发生变化。 在 M_r 3 000 ~ 60 000 出现了一个大的扁平的吸收峰, 表明预处理过程出现了不同 M_r

(3 000 ~ 60 000) 的有机物。但是经过不同温度下 12 h 的水解后, M_r 100 ~ 200 的有机物紫外吸收强度有不同程度的降低, 这可能是由于经过 12 h 水解, 乙酸等小分子挥发性有机酸、小分子氨基酸或者简单的糖类等被大量利用。经过不同温度下 12 h 的水解后, M_r 200 ~ 350 的有机物紫外吸收强度变化不大, 但比预处理后都稍有降低, 表明该类有机物被微生物利用得很慢, 或者被大量利用的同时也在大量地产生, 可能是腐殖质类水解产物等。经过不同温度下 12 h 的水解后, M_r 500 ~ 3 000 的有机物紫外吸收强度基本保持不变, 说明腐殖质类难降解有机物性质比较稳定, 水解过程中不易被利用。经过不同温度下 12 h 的水解后, M_r 3 000 ~ 60 000 出现的比较大而扁平的吸收峰消失, 仅在 M_r 20 000 ~ 60 000 留下了一个小的紫外吸收峰, 表明 M_r 3 000 ~ 60 000 的有机物都已被水解为了 M_r 更低的有机物。Shon 等^[50] 研究表明, M_r 在 30 000 左右的有机物为多聚糖、蛋白质、氨基糖等物质。



(a) 原污泥上清液 (b) MW-H₂O₂-OH 预处理后污泥上清液,
(c) ~ (f) 分别为 35、45、55、65℃ 下 I/S 为 0.07,
水解 12 h 后的污泥上清液

图 7 不同污泥上清液的有机物表观相对分子质量分布

Fig. 7 Change of apparent molecular weight distributions of organics in different sludge supernatants

3 结论

(1) 本研究通过 60 h, 不同接种比例 (I/S 为 0.07、0.26、0.62) 下的水解试验得到预处理后污泥的优化水解时间为 12 h。通过比较水解速率常数

以及 SCOD 的释放总量等因素, 确定优化接种比例 I/S 为 0.07。

(2) I/S 为 0.07, 在不同温度下, 水解 12 h 后 SCOD、溶解性蛋白质、溶解性糖类、总 VFA 的含量均随着温度的升高而增加, 在 65℃ 时达到最大。VFA 的主要组分均为乙酸、丙酸和异戊酸, 乙酸所占比例为 42.7% ~ 59.7%。

(3) 碳源组成方面, SCOD 占污泥混合液总 COD 的 37.8% ~ 40.8%, 其中溶解性蛋白质占 SCOD 的 38.3% ~ 41.3%, 溶解性糖类占 SCOD 的 9.0% ~ 9.3%, VFA 仅占总 SCOD 的 3.3% ~ 5.5%。污泥上清液中的 COD/TN 为 15.79 ~ 16.50。通过三维荧光光谱, 污泥上清液中出现了比较强的类蛋白荧光, 以溶解性微生物产物类酪氨酸为主, 并且荧光强度随着水解温度的升高而增强。通过有机物表观分子质量分布, 可以看出, 经过 MW-H₂O₂-OH 预处理后, 有机物大量释放, 其中包括 M_r 100 ~ 350 的小分子有机物。经过不同温度下水解后, M_r 3 000 ~ 60 000 的有机物得到降解。

参考文献:

- [1] Weemaes M P J, Verstraete W H. Evaluation of current wet sludge disintegration techniques [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1998, **73**(2): 83-92.
- [2] 袁光环, 周兴求, 伍健东. 酸-碱预处理促进剩余污泥厌氧消化的研究 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(6): 1918-1922.
- [3] Pavlostathis S G, Giraldo-Gomez E. Kinetics of anaerobic treatment: a critical-review [J]. *Critical Reviews in Environmental Control*, 1991, **21**(5-6): 411-490.
- [4] Tong J, Chen Y G. Enhanced biological phosphorus removal driven by short-chain fatty acids produced from waste activated sludge alkaline fermentation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(20): 7126-7130.
- [5] Gali A, Dosta J, Mata-Gilvarez J. Use of hydrolyzed primary sludge as internal carbon source for denitrification in a SBR treating reject water via nitrite [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, **45**(22): 7661-7666.
- [6] Kampas P, Parsons S A, Pearce P, et al. An internal carbon source for improving biological nutrient removal [J]. *Bioresource Technology*, 2009, **100**(1): 149-154.
- [7] Tong J, Chen Y G. Recovery of nitrogen and phosphorus from alkaline fermentation liquid of waste activated sludge and application of the fermentation liquid to promote biological municipal wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2009, **43**(12): 2969-2976.
- [8] Eastman J A, Ferguson J F. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion [J]. *Journal Water Pollution Control Federation*, 1981, **53**(3): 352-366.
- [9] Eliosov B, Argaman Y. Hydrolysis of particulate organics in

- activated-sludge systems [J]. *Water Research*, 1995, **29**(1): 155-163.
- [10] 李晓玲, 彭永臻, 柴同志, 等. 提高污泥碱性发酵挥发酸积累的新方法[J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2658-2663.
- [11] Kang X R, Zhang G M, Chen L, *et al.* Effect of initial pH adjustment on hydrolysis and acidification of sludge by ultrasonic pretreatment [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, **50**(22): 12372-12378.
- [12] 魏玉芹. 微波-厌氧消化联合工艺处理水解酸化残余污泥的实验研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [13] Jones D A, Lelyveld T P, Mavrofidis S D, *et al.* Microwave heating applications in environmental engineering—a review [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2002, **34**(2): 75-90.
- [14] Chang C J, Tyagi V K, Lo S L. Effects of microwave and alkali induced pretreatment on sludge solubilization and subsequent aerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(17): 7633-7640.
- [15] Ahn J H, Shin S G, Hwang S. Effect of microwave irradiation on the disintegration and acidogenesis of municipal secondary sludge [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **153**(1-3): 145-150.
- [16] 肖庆聪, 魏源送, 王亚炜, 等. 微波及其组合工艺的污泥溶胞效果比较研究[J]. *中国给水排水*, 2012, **28**(11): 61-64.
- [17] Pino-Jelcic S A, Hong S M, Park J K. Enhanced anaerobic biodegradability and inactivation of fecal coliforms and *Salmonella* spp. in wastewater sludge by using microwaves [J]. *Water Environment Research*, 2006, **78**(2): 209-216(8).
- [18] Wang Y W, Wei Y S, Liu J X. Effect of H₂O₂ dosing strategy on sludge pretreatment by microwave-H₂O₂ advanced oxidation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **169**(1-3): 680-684.
- [19] 王亚炜. 微波-过氧化氢协同处理剩余污泥的效能与机理研究[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2009.
- [20] 阎鸿. 微波及其组合工艺在污泥预处理中的比较研究[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2010.
- [21] Xiao Q C, Yan H, Wei Y S, *et al.* Optimization of H₂O₂ dosage in microwave-H₂O₂ process for sludge pretreatment with uniform design method [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24**(12): 2060-2067.
- [22] Ahn Y H, Speece R E. Elutriated acid fermentation of municipal primary sludge [J]. *Water Research*, 2006, **40**(11): 2210-2220.
- [23] Xu R, Zhang Q, Tong J, *et al.* Internal carbon source from sludge pretreated by microwave-H₂O₂ for nutrient removal in A²/O-membrane bioreactors [J]. *Environmental Technology*, 2014, **36**(7): 827-836, doi: 10.1080/09593330.2014.963694.
- [24] Xiong H, Chen J, Wang H, *et al.* Influences of volatile solid concentration, temperature and solid retention time for the hydrolysis of waste activated sludge to recover volatile fatty acids [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **119**: 285-292.
- [25] Zhang P, Chen Y G, Zhou Q. Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under mesophilic and thermophilic conditions: Effect of pH [J]. *Water Research*, 2009, **43**(15): 3735-3742.
- [26] CJ/T 221-2005. 城市污水处理厂污泥检验方法[S]. 2005.
- [27] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [28] Dubois M, Gilles K A, Hamilton J K, *et al.* Colorimetric method for determination of sugars and related substances [J]. *Analytical Chemistry*, 1956, **28**(3): 350-356.
- [29] Lowry O H, Rosebrough N J, Farr A L, *et al.* Protein measurement with the folin phenol reagent [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1951, **193**(1): 265-275.
- [30] 卓英莲. 污水厂剩余污泥水解酸化产挥发性脂肪酸的试验研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [31] Wang D S, Xu Z Z, Zhao Y M, *et al.* Change of genotoxicity for raw and finished water: Role of purification processes [J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(1): 14-20.
- [32] Yuan Q, Sparling R, Oleszkiewicz J A. VFA generation from waste activated sludge: Effect of temperature and mixing [J]. *Chemosphere*, 2011, **82**(4): 603-607.
- [33] Toreci I, Kennedy K J, Droste R L. Evaluation of continuous mesophilic anaerobic sludge digestion after high temperature microwave pretreatment [J]. *Water Research*, 2009, **43**(5): 1273-1284.
- [34] Zhuo G H, Yan Y Y, Tan X J, *et al.* Ultrasonic-pretreated waste activated sludge hydrolysis and volatile fatty acid accumulation under alkaline conditions: Effect of temperature [J]. *Journal of Biotechnology*, 2012, **159**(1-2): 27-31.
- [35] Tanaka S, Kobayashi T, Kamiyama K, *et al.* Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge [J]. *Water Science and Technology*, 1997, **35**(8): 209-215.
- [36] Yang Q, Yi J, Luo K, *et al.* Improving disintegration and acidification of waste activated sludge by combined alkaline and microwave pretreatment [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2013, **91**(6): 521-526.
- [37] Yan Y Y, Feng L Y, Zhang C J, *et al.* Ultrasonic enhancement of waste activated sludge hydrolysis and volatile fatty acids accumulation at pH 10.0 [J]. *Water Research*, 2010, **44**(11): 3329-3336.
- [38] Kim M, Ahn Y H, Speece R E. Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic [J]. *Water Research*, 2002, **36**(17): 4369-4385.
- [39] Moser-Engeler R, Udert K M, Wild D, *et al.* Products from primary sludge fermentation and their suitability for nutrient removal [J]. *Water Science and Technology*, 1998, **38**(1): 265-273.
- [40] 高景峰, 彭永臻, 王淑莹. 有机碳源对低碳氮比生活污水好氧脱氮的影响 [J]. *安全与环境学报*, 2005, **5**(6): 11-15.
- [41] Miron Y, Zeeman G, Van Lier J B, *et al.* The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems [J]. *Water Research*, 2000, **34**(5): 1705-1713.

- [42] Pang L N , Ni J R , Tang X Y. Fast characterization of soluble organic intermediates and integrity of microbial cells in the process of alkaline anaerobic fermentation of waste activated sludge [J]. *Biochemical Engineering Journal* , 2014 , **86**: 49-56.
- [43] 闫丽红. 基于三维荧光光谱-平行因子分析技术的黄东海有色溶解有机物(CDOM) 的分布特征研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [44] Chen W , Westerhoff P , Leenheer J A , *et al.* Fluorescence excitation - Emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology* , 2003 , **37**(24) : 5701-5710.
- [45] Shao L M , Wang G Z , Xu H C , *et al.* Effects of ultrasonic pretreatment on sludge dewaterability and extracellular polymeric substances distribution in mesophilic anaerobic digestion [J]. *Journal of Environmental Sciences* , 2010 , **22**(3) : 474-480.
- [46] 傅平青, 刘丛强, 吴丰昌. 溶解有机质的三维荧光光谱特征研究 [J]. *光谱学与光谱分析* , 2005 , **25** (12) : 2024-2028.
- [47] 何品晶, 赵有亮, 郝丽萍, 等. 模拟废水高温厌氧消化出水中 SMP 的特性研究[J]. *中国环境科学* , 2010 , **30**(3) : 315-321.
- [48] Li X W , Dai X H , Takahashi J , *et al.* New insight into chemical changes of dissolved organic matter during anaerobic digestion of dewatered sewage sludge using EEM-PARAFAC and two-dimensional FTIR correlation spectroscopy [J]. *Bioresource Technology* , 2014 , **159**: 412-420.
- [49] Jarusutthirak C , Amy G. Understanding soluble microbial products (SMP) as a component of effluent organic matter (EfOM) [J]. *Water Research* , 2007 , **41**(12) : 2787-2793.
- [50] Shon H K , Vigneswaran S , Aim R B , *et al.* Influence of flocculation and adsorption as pretreatment on the fouling of ultrafiltration and nanofiltration membranes: Application with biologically treated sewage effluent [J]. *Environmental Science & Technology* , 2005 , **39**(10) : 3864-3871.
- [51] Guo J , Peng Y Z , Guo J H , *et al.* Dissolved organic matter in biologically treated sewage effluent (BTSE) : Characteristics and comparison [J]. *Desalination* , 2011 , **278**(1-3) : 365-372.