

## 添加 SDS 对剩余污泥水解系统中硫的影响

王 怡<sup>1</sup>, 张 洁<sup>1</sup>, 冯 莎<sup>2</sup>, 彭党聪<sup>1</sup>, 夏四清<sup>1,3</sup>, 王社平<sup>4</sup>

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 安康市汉滨区环境监测站, 陕西 安康 725000; 3. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 4. 西安市政设计研究院有限公司, 陕西 西安 710068)

**摘 要:** 添加表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)对剩余污泥水解有促进作用,但由于其本身含有硫,因此可能对污泥水解系统的硫形态和组成产生影响。对比研究了添加 SDS 对剩余污泥水解系统中不同形态含硫物质的影响。结果表明:添加 SDS 可促进剩余污泥水解释放溶解性碳、氮、磷,但同时会引起污泥水解系统中总硫绝对量的增加以及污泥中有机硫向溶解硫的快速转化。添加 SDS 的污泥水解系统,液相中  $S^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ -S、有机硫和总硫的浓度均明显升高,其中  $SO_4^{2-}$ -S 增量最大,高达液相总硫增量的 61.45%,固相总硫中有机硫占比降低而使硫化物占比升高,因此,添加 SDS 对污泥水解产生的(重)金属固定可能起到一定作用。此外,添加 SDS 的第 1 天,水解系统的气相中  $H_2S$  浓度即大幅升高,其浓度为控制反应器的 3.04 倍,为《城镇污水处理厂污染物排放标准》中  $H_2S$  气体一级排放限值的 4 600 倍。

**关键词:** 剩余污泥; 十二烷基硫酸钠; 水解; 硫

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)03-0102-05

## Effect of Sodium Dodecyl Sulfate Addition on Sulfur in Hydrolysis System of Excess Sludge

WANG Yi<sup>1</sup>, ZHANG Jie<sup>1</sup>, FENG Sha<sup>2</sup>, PENG Dang-cong<sup>1</sup>, XIA Si-qing<sup>1,3</sup>,  
WANG She-ping<sup>4</sup>

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Environmental Monitoring Station of Hanbin District, Ankang 725000, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 4. Xi'an Municipal Engineering Design and Research Institute Co. Ltd., Xi'an 710068, China)

**Abstract:** The addition of sodium dodecyl sulfate (SDS) would promote the hydrolysis process of excess sludge from the wastewater treatment plant (WWTP). However, the form and composition of sulfur in the hydrolysis system may be affected by SDS addition because SDS contains sulfur element itself. The effect of SDS addition on different forms of sulfur-containing substances in the sludge hydrolysis system was investigated. The results showed that the addition of SDS could promote the release of soluble carbon, nitrogen and phosphorus, but it could also cause the increase in total sulfur and the fast transfor-

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51108368); 陕西省教育厅产业化项目(2013JC20); 陕西省教育厅重点实验室项目(13JS046)

mation of organic sulfur into soluble sulfur in the hydrolysis system. At the same time, SDS addition led to the increase in concentrations of  $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}-S$ , organic sulfur and total sulfur in the liquid phase of sludge system, among which  $SO_4^{2-}-S$  accounted for 61.45% of the increment of the total sulfur. On the other side, SDS addition caused the abatement of organic sulfur and the increase in sulfide in the hydrolyzed sludge, which may contribute to the fixation of the (heavy) metals from hydrolysis process. In addition, the concentration of  $H_2S$  in the SDS addition reactor on the first day was 3.04 times of that in the control one and 4 600 times of that in the first class discharge standard specified in the *Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant*.

**Key words:** excess sludge; SDS; hydrolysis; sulfur

表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)作为一种两亲物质,具有增溶和分散作用,能够显著降低界面表面张力,对污水处理厂污泥的水解具有促进作用,可以加速污泥水解产生挥发性脂肪酸并快速释放其中的营养素<sup>[1,2]</sup>。但是,由于 SDS 本身含硫,因此其在促进污泥水解的同时必然会增加水解系统的硫负荷,这部分额外增加的硫对污泥水解及随后的消化是否产生影响目前尚未有报道。笔者研究了添加 SDS 促进剩余污泥水解过程中对系统各项硫指标的影响,以期为 SDS 强化水解剩余污泥的应用提供客观、全面的评价。

## 1 材料与方法

### 1.1 污泥来源及预处理

剩余污泥取自西安市第四污水处理厂污泥回流泵房。污泥经过筛、淘洗、稀释等预处理步骤后,加入水解反应器中。预处理后的污泥特性如下:pH 值为 7.18、MLSS 为 6 126.2 mg/L、MLVSS 为 3 798.3 mg/L、 $NH_4^+-N$  为 4.17 mg/L、 $PO_4^{3-}-P$  为 8.50 mg/L、TP 为 122.17 mg/L、TN 为 372.46 mg/L、SCOD 为 29 mg/L、TCOD 为 5 755 mg/L。

### 1.2 添加 SDS 对硫的影响试验

试验分为两部分。

第一部分监测水解过程液相中 SCOD、 $BOD_5$ 、 $NH_4^+-N$ 、 $PO_4^{3-}-P$ 、 $S^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}-S$ 、总硫的浓度及固相中硫的含量,以研究添加 SDS 促进污泥水解的同时对液相和固相中硫的影响。试验采用 2 个平行反应器,其中一个为控制反应器,只加入一定量的剩余污泥,另一个为添加 SDS 反应器,在加入等量剩余污泥的同时,按 0.1 gSDS/gTS 加入一定量的 SDS。平行反应器均采用内径为 13 cm、总高为 50 cm、有效容积为 3.5 L 的有机玻璃反应器;反应器外壁为双层水套,通过恒温循环水来控制试验温度为(35

$\pm 1$ )  $^{\circ}C$ ;反应器内污泥通过恒速磁力搅拌器混合。

第二部分研究添加 SDS 对剩余污泥水解系统中硫化氢气体浓度的影响。试验采用 2 套血清瓶排水集气装置进行 2 次重复试验,血清瓶容积均为 125 mL。其中一个血清瓶作为空白,仅加入 100 mL 预处理污泥,另一个加入相同量污泥后再按照 0.1 gSDS/gTS 比例加入一定量的 SDS。然后,采用氮气流驱除血清瓶中空气后,迅速用橡胶塞密封,置于控温磁力搅拌器中使其温度维持在(35  $\pm$  1)  $^{\circ}C$ 。

### 1.3 采样与测定方法

试验中每隔一天取样测定各指标。第一部分试验的泥水混合液通过虹吸方法取样;第二部分试验的硫化氢气体采用 500  $\mu L$  的微量进样器取样,取样后迅速将针头插到胶垫中堵住针头眼并立即测定。pH 值:玻璃电极法; $NH_4^+-N$ :纳氏试剂分光光度法; $PO_4^{3-}-P$ :钼酸盐比色法;SCOD:重铬酸钾法; $BOD_5$ :稀释接种法;硫酸盐:铬酸钡光度法;硫化物:对氨基二甲苯胺光度法;总硫: $HNO_3 + HClO_4$  消煮-BaSO<sub>4</sub> 比浊法<sup>[3]</sup>;硫化氢气体浓度:采用 PE Clarus600 气相色谱仪测定,检测器为火焰光度(FPD),色谱柱采用 Porapak Q 填充柱,柱箱温度为 120  $^{\circ}C$ ,检测器温度为 350  $^{\circ}C$ ,载气为氮气,载气流量为 40 mL/min,氢气流量为 76 mL/min,空气流量为 98 mL/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 添加 SDS 对剩余污泥水解的促进作用

添加 SDS 对剩余污泥水解的促进作用见图 1。从图 1(a)可以看出,与控制组相比,添加 SDS 的剩余污泥在相同时间内释放出更多的氨氮和正磷酸盐:水解过程中  $NH_4^+-N$  浓度随时间逐渐增大,第 1 天即达到第 13 天的 63.96%,且这时已高于控制反

反应器第13天时的浓度; $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 浓度在第7天达到最大值后慢速回落,但第1天时 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 浓度即达到最大浓度的88.44%,且这时的浓度已与控制反应器第13天时的浓度相当。这一结果与课题组之前的研究结果一致<sup>[2]</sup>。从图1(b)可以看出,与控制组相比,相同时间内添加SDS的剩余污泥水解时液相SCOD和 $\text{BOD}_5$ 浓度也有大幅提高,第13天时分别为控制组的3.12和1.45倍,说明在SDS促进下污泥中有机物的水解产物大部分为不可生物降解的SCOD。根据SDS的分子式及试验添加量计算可知,添加SDS可使系统中COD的理论增长量为1243.62 mg/L,因此水解第13天时SCOD增加的3409.56 mg/L中SDS本身有一定的贡献,但这并不影响添加SDS对污泥中有机物水解的促进<sup>[4]</sup>。

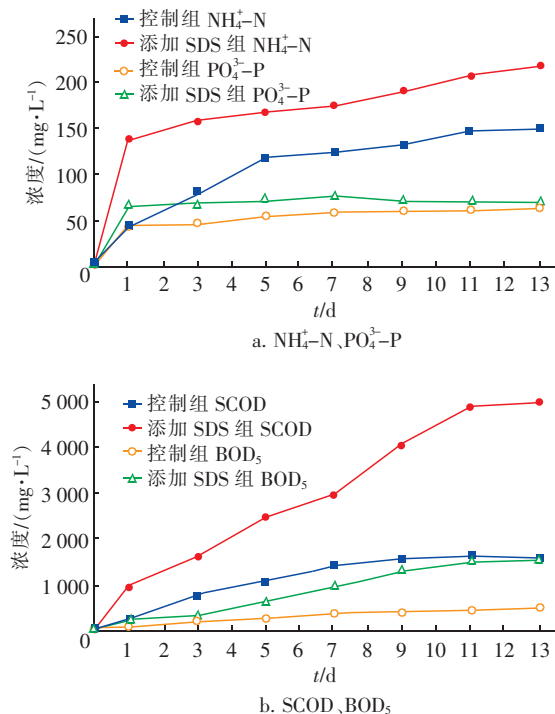


图1 SDS促进污泥水解过程中污泥上清液指标随时间的变化

Fig. 1 Parameters of sludge supernatant during hydrolysis

## 2.2 添加SDS对剩余污泥水解系统中硫的影响

根据SDS的分子式,1 g SDS中含有0.11 g硫元素。根据试验添加的SDS量,可知每升剩余污泥水解液中输入的总硫为68 mg。本研究通过测定液相(上清液)、固相(污泥)及气相中各种形态硫的浓度,描述SDS到剩余污泥水解系统后的转化途径。

### 2.2.1 添加SDS对液相中硫的影响

图2为添加SDS对剩余污泥水解系统中 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}-\text{S}$ 、有机硫及总硫浓度影响的历时变化。可以看出,液相中各种形态硫的浓度均呈现先增加再减少最后达到平稳的趋势。

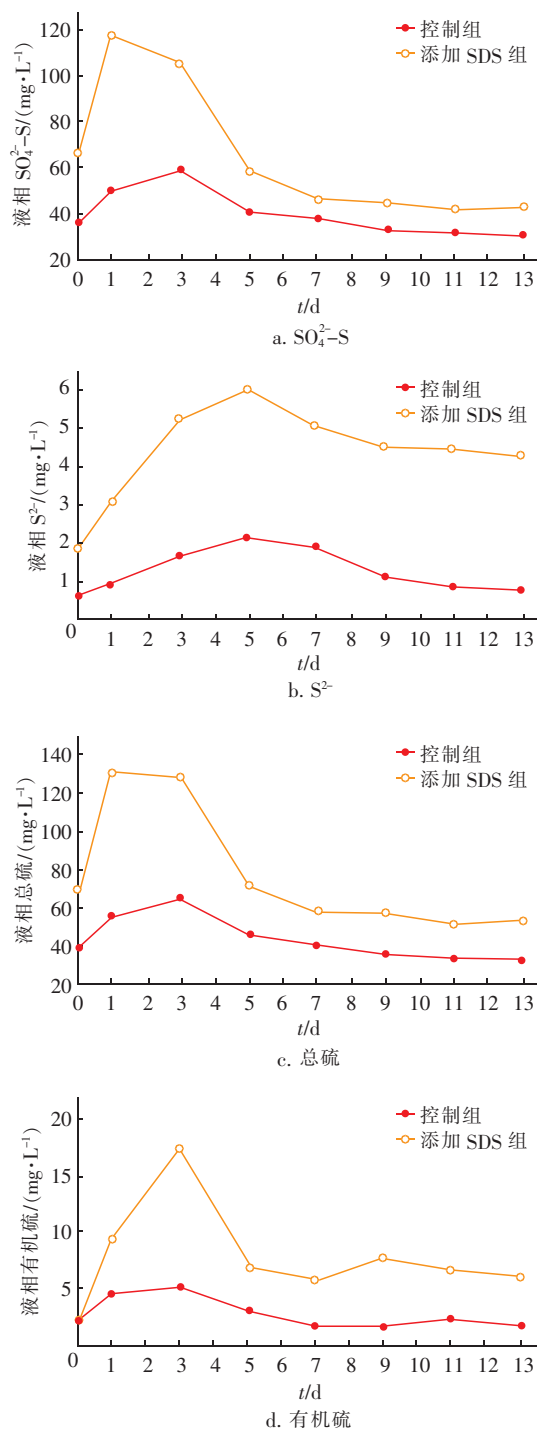


图2 液相硫浓度随时间的变化

Fig. 2 Changes of sulphur content in sludge supernatant during hydrolysis

图 2(a) 显示,添加 SDS 的剩余污泥水解反应器中  $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$  浓度始终明显高于控制组,第 1 天即达到最大值 (117.83 mg/L),为同时期控制组的 2.34 倍,然后按  $y = 126.1x^{-0.61}$  ( $R^2 = 0.907$ ) 下降;而控制反应器的最大值出现在第 3 天,仅为 58.26 mg/L。添加 SDS 反应器中的  $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$  浓度明显较高的原因,一方面在于 SDS 本身在厌氧条件下将与烷链结合的酯分裂为硫酸盐释放至液相;另一方面来源于 SDS 对污泥中含硫有机物水解的产物,吴正松等研究表明投加一定量的 SDS 后,剩余污泥中溶解性蛋白质含量可由 11.72 mg/L 增加到 541.08 mg/L<sup>[5]</sup>,相应的硫酸盐也会增加。此外,虽然目前对阴离子表面活性剂的好氧降解研究较多<sup>[6]</sup>,但也有研究者发现阴离子表面活性剂能够厌氧降解<sup>[7]</sup>。控制组及添加 SDS 试验组的  $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$  浓度均先出现峰值然后再逐渐下降,这可能主要由于厌氧系统中硫酸盐还原菌 (SRB) 的普遍存在,使部分硫酸盐转化为硫化物,图 2(b) 的硫化物历时变化即证实了这一点。从图 2(b) 可以看出,控制组及添加 SDS 试验组的  $\text{S}^{2-}$  浓度均呈逐渐上升然后下降的趋势,两者的峰值均出现在第 5 天,但前者浓度仅为后者浓度的 35.02%。如前所述,液相中  $\text{S}^{2-}$  浓度的升高主要由于 SRB 对硫酸盐的转化,而  $\text{S}^{2-}$  浓度降低的原因,一方面可能在于液相中硫化氢过饱和而逸出,另一方面则可能由于  $\text{S}^{2-}$  与水解产生的金属离子形成硫化物沉淀<sup>[8]</sup>。

由于总硫的主要部分是  $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$ ,其他形态硫含量极少,所以液相总硫变化趋势与  $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$  几乎相同。第 9 天时控制组和添加 SDS 试验组的总硫浓度基本稳定,此时控制反应器中  $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$  和液相  $\text{S}^{2-}$  分别占液相总硫的 91.33% 和 4.71%,其余为有机硫;而添加 SDS 反应器中的  $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$  和液相  $\text{S}^{2-}$  分别占其总硫的 80.88% 和 8.86%,其余也为有机硫。在污泥厌氧消化前后,控制组液相总硫从 38.31 mg/L 下降到 32.75 mg/L,而添加 SDS 的水解系统到第 13 天时,液相总硫浓度增加至 52.63 mg/L,增加的 19.88 mg/L 中  $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$  和  $\text{S}^{2-}$  分别占 61.45% 和 17.56%,其余 20.99% 为有机硫。

剩余污泥厌氧水解过程中,有机硫主要来源于蛋白质的水解。但是由于有机硫的测定无标准方法,本研究通过液相中总硫与  $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$  和  $\text{S}^{2-}$  浓度的差值来计算有机硫。从图 2(d) 可以看出,控制组

和添加 SDS 试验组的液相有机硫浓度变化趋势相似,均为先增加至第 3 天达到最大值,然后逐渐下降到相对稳定值。但是添加 SDS 试验组的液相有机硫浓度均明显高于控制组,且其达到最大值的速率约为后者的 5.35 倍。

总之,添加 SDS 使污泥水解系统液相中  $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$ 、有机硫和总硫的浓度均明显升高,其中  $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$  增加量最多,高达液相总硫增加量的 61.45%,其次为有机硫和  $\text{S}^{2-}$ 。

## 2.2.2 添加 SDS 对固相中硫的影响

污泥中硫存在的形态主要有两种,一种为无机硫(主要为硫化物),另一种为有机硫。本试验污泥水解过程中其硫化物含量及总硫含量历时变化如图 3 所示,据此核算的有机硫变化如表 1 所示。

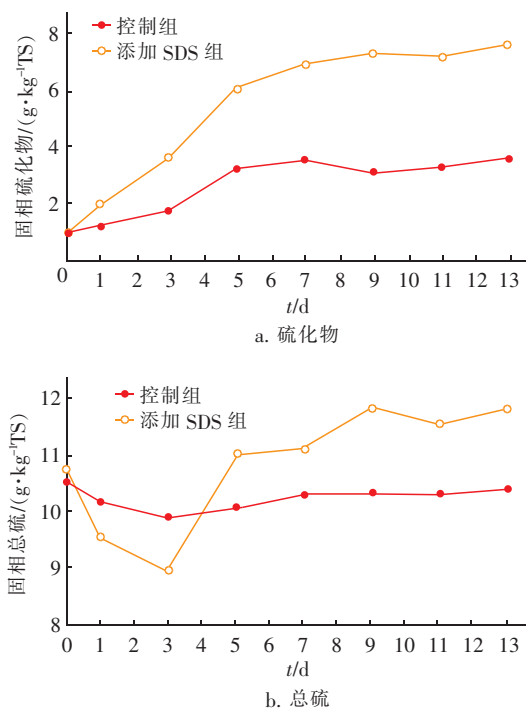


图 3 固相硫随时间的变化

Fig. 3 Changes of sulphur content in solid phase during hydrolysis

表 2 污泥中有机硫随时间的变化

Tab. 2 Calculation results of organic sulfur in sludge during hydrolysis  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TS}$

项 目	0	1 d	3 d	5 d	7 d	9 d	11 d	13 d
控制组	9.55	8.92	8.10	6.84	6.78	7.23	7.01	6.80
添加 SDS 组	9.73	7.60	5.38	4.87	4.15	4.56	4.36	4.22

由图 3(a) 可以看出,污泥水解过程中硫化物浓度逐渐增加,到第 7 天后趋于稳定,但是添加 SDS



试验组的硫化物增长速率明显大于控制组,前5 d的平均速率为控制组的2.28倍。由图3(b)可以看出,控制组污泥在水解过程中其总硫含量最大为10.51 g/kgTS,最小为9.88 g/kgTS,变化平稳;而添加SDS污泥的总硫含量呈先降低后增大趋势,第3天时达到最小值(8.96 g/kgTS)。添加SDS的污泥中硫化物一直上升而总硫含量在前3 d迅速降低,表明污泥中有机硫含量在前3 d下降较快(见表1),即污泥中的蛋白质由于SDS的添加发生了快速水解。3 d后由于污泥所含有机物(包括蛋白质)量趋于稳定而硫化物的形成速率仍然较大,因此表现为总硫含量逐渐增大。至第9天基本稳定时,控制组污泥的硫化物和有机硫含量分别占总硫含量的34.14%和65.86%,而添加SDS污泥的硫化物和有机硫含量分别占总硫含量的62.63%和37.37%。因此,添加SDS使污泥的总硫含量中有机硫占比降低、硫化物占比升高,这对污泥水解产生的重金属固定可能起到一定的作用。

### 2.2.3 添加SDS对气相中硫的影响

本试验中 $\text{H}_2\text{S}$ 气体的产生源于污泥中不同形态的硫在厌氧水解和消化过程中的转化和释放,其中起主导作用的是液相中的硫化物和硫酸盐<sup>[9]</sup>。试验结果表明,添加SDS系统中 $\text{H}_2\text{S}$ 气体浓度始终高于控制反应器的对应浓度,但其变化趋势完全相同,第1天即达到最高值(138 mg/m<sup>3</sup>),为控制组的3.04倍,为《城镇污水处理厂污染物排放标准》中 $\text{H}_2\text{S}$ 气体一级排放浓度限值(0.03 mg/m<sup>3</sup>)的4 600倍。即使是水解各项指标达到稳定的第13天,添加SDS系统中 $\text{H}_2\text{S}$ 气体浓度仍为158 mg/m<sup>3</sup>,为此时控制组的30.92倍。因此,添加SDS促进污泥水解的同时,释放的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体浓度会大幅增加,这将成为困扰该方法工程应用的主要问题。

## 3 结论

① 添加SDS可促进剩余污泥水解释放溶解性碳、氮、磷,但同时会引起污泥水解系统中总硫绝对量的增加以及有机硫向溶解态硫的快速转化。

② 污泥水解时添加SDS,对系统产生以下影响:液相中 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ -S、有机硫和总硫的浓度均明显升高,其中 $\text{SO}_4^{2-}$ -S增加量最多,高达液相总硫增加量的61.45%,其次为有机硫和 $\text{S}^{2-}$ ;污泥固相中有机硫占比降低而使无机硫(主要为硫化物)占比

升高; $\text{H}_2\text{S}$ 浓度明显高于控制组。

### 参考文献:

- [1] Jiang S, Chen Y G, Zhou Q. Effect of sodium dodecyl sulfate on waste activated sludge hydrolysis and acidification [J]. Chem Eng J, 2007, 132(1/3): 311-317.
- [2] 王怡, 曲鹏程, 郑淑健, 等. 除磷系统剩余污泥中营养元素的快速释放及回收[J]. 中国给水排水, 2012, 28(11): 29-32.
- [3] 中国土壤学会农业化学专业委员会. 土壤农业化学常规分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [4] 姜苏. 表面活性剂促进污水厂剩余污泥发酵生产短链脂肪酸的研究[D]. 上海: 同济大学, 2007.
- [5] 吴正松, 彭晨, 胡学斌, 等. SDS和SDBS强化污泥水解的实验研究[J]. 土木建筑与环境工程, 2013, 35(5): 25-30.
- [6] Mungray A K, Kumar P. Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: A review[J]. Int Biodeterior Biodegrad, 2009, 63(8): 981-987.
- [7] Paulo A M S, Plugge C M. Anaerobic degradation of sodium dodecyl sulfate SDS by denitrifying bacteria[J]. Int Biodeterior Biodegrad, 2013, 84(5): 14-20.
- [8] Mokone T P, Lewis A E, van Hille R P. Effect of post-precipitation conditions on surface properties of colloidal metal sulphide precipitates[J]. Hydrometallurgy, 2012, 119/120(5): 55-66.
- [9] 戴前进, 李艺, 方先金. 污泥中硫浓度与产气中硫化氢含量的相关性探讨[J]. 中国给水排水, 2008, 24(2): 36-39.



作者简介:王怡(1971-),女,陕西蓝田人,博士,教授,研究方向为环境工程中的有害生物膜控制以及污泥资源化利用。

E-mail: wangyi1003@sina.com

收稿日期: 2016-07-12