

不同预处理方式下剩余污泥中磷释放及有机物变化

胡德秀, 张 聪, 张 艳

(西安理工大学 省部共建西北旱区生态水利工程国家重点实验室, 陕西 西安 710048)

摘 要: 为了系统掌握同种污泥在不同处理方式下磷释放过程及伴生有机物的变化情况, 采用厌氧、EDTA-厌氧、超声以及厌氧-超声4种预处理方式, 探究处理前后 TP、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 、SCOD、蛋白质、多糖及 DNA 浓度变化特性, 以及溶解性有机物的组分分布。结果表明, 在不同预处理方式下污泥释磷效果及各类有机物产生量存在差异, 联合处理的释磷效果优于单一处理方式; 经 EDTA-厌氧、厌氧-超声处理后污泥释放的 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 浓度最高, 分别达到 6.04、10.72 mg/gVSS, 其中经过 EDTA-厌氧处理后产生的蛋白质、多糖、微生物副产物及腐殖酸类物质的量少, 有利于后续磷回收。综合而言, EDTA-厌氧预处理的效果最优。

关键词: 剩余污泥; 预处理; 磷释放; 有机物; 三维荧光光谱

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)07-0021-06

Phosphorus Release and Variation of Organic Matter of Excess Activated Sludge in Different Pretreatments

HU De-xiu, ZHANG Cong, ZHANG Yan

(State Key Laboratory of Eco-hydraulics in Northwest Arid Region of China, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: In order to systematically grasp the release process of phosphorus and the changes of organic matter of the same sludge in different treatment methods, sludge was pretreated by anaerobic process, EDTA-anaerobic process, ultrasonic process and anaerobic-ultrasonic process. The characteristics of TP, $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$, SCOD, protein, DNA and polysaccharide before and after treatment were investigated. And the components distribution of dissolved organic matter in supernatant was analyzed. The results showed that different pretreatment methods had different influence on phosphorus release and organic matter production, and combined pretreatment improved phosphorus concentrations which was better than single treatment. The sludge pretreated by EDTA-anaerobic and anaerobic-ultrasonic process released the most $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$, and the concentration of $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ in the supernatant was 6.04 mg/gVSS and 10.72 mg/gVSS. And the amount of protein, polysaccharide, by-product-like and humic acid-like matters pretreated by EDTA-anaerobic process was less, which was beneficial to phosphorus recovery. In summary, EDTA-anaerobic pretreatment is the best.

Key words: excess activated sludge; pretreatment; phosphorus release; organic matter; 3-dimensional excitation-emission matrix (EEM) fluorescence spectra

磷是不可再生的非金属矿产资源,据统计,世界上现有的磷矿石最多维持100年^[1],我国的富磷矿也仅够供给10~20年^[2]。而污水处理过程中会产生大量的富磷污泥,若能回收这部分磷,不仅可以实现磷资源的可持续利用,还可以减少磷对环境产生的富营养化危害,为污泥处置和资源化开辟新方向。

污泥磷回收首先需要将污泥中的磷以可溶性磷的形式释放到液相中,之后添加试剂形成晶体实现回收的目的。目前主要预处理方式有厌氧消化、超声波、热解、氧化法等。不同预处理方式对污泥磷释放的效果存在差异,毕东苏等^[3]在pH值为5、30℃条件下对污泥厌氧消化20 d,TP释放率为55.1%。陈树俊^[4]向污泥中添加10 mmol/L的EDTA后在80℃下加热1 h,TP释放率可达65%,远高于单独热水解。赵婧婧等^[5]采用声能密度为1.2 W/mL对污泥超声作用20 min,TP释放率达到67.8%。污泥磷回收技术有结晶法、离子交换法、吸附法等^[6-7],其中鸟粪石结晶法备受学者青睐。同时,有研究发现污泥释磷过程中伴随产生的有机物如蛋白质、多糖等会对鸟粪石结晶过程产生负面影响^[8],导致磷回收率和鸟粪石纯度下降,晶体晶形发生变化。

然而,目前研究者多针对单种处理方式的磷释放或有机物对磷回收的影响展开研究,无法综合比较不同预处理方式的优劣。因此,笔者选取4种典型的预处理方法(厌氧、EDTA-厌氧、超声、厌氧-超声)对同种污泥进行同期释磷处理,探索污泥中磷释放过程及伴生有机物的浓度与组分的变化特性,以期对剩余污泥中磷的高效释放及工艺优化提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 污泥来源与性质

试验所采用的污泥取自西安市第三污水处理厂二沉池剩余污泥。该厂主要处理西安市东郊浐河两岸及纺织城地区的生活污水及工业废水,采用Orbal氧化沟工艺,设计处理能力为 $15 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。污泥的pH值为7.93,MLSS为22.23 g/L,MLVSS为13.09 g/L,其他成分的含量见表1。

表1 污泥基本性质

Tab.1 Characteristics of excess sludge

mg · g⁻¹ VSS

项目	TCOD	SCOD	TP	PO ₄ ³⁻ -P	蛋白质	多糖	DNA
数值	1 230.08	13.26	0.75	0.60	0.96	0.37	0.14

1.2 试验方法

采用厌氧、EDTA-厌氧、超声、厌氧-超声4种方式预处理污泥,根据Zou等^[9-11]的研究进行预试验确定其最优工作参数如下:厌氧5 d,EDTA添加量为5 mmol/L,超声声能密度为1 W/mL,超声时间为30 min。

厌氧处理:量取500 mL原污泥于厌氧瓶中,氮气吹脱至溶解氧接近于零,以此为时间节点,密封静置5 d,然后取泥进行指标测定。

EDTA-厌氧处理:量取500 mL原污泥于厌氧瓶中,添加5 mmol/L EDTA,氮气吹脱至溶解氧接近于零,以此为时间节点,密封静置5 d,然后取泥进行指标测定。

超声处理:取200 mL原污泥于烧杯中,调节超声声能密度为1 W/mL,作用30 min后取泥进行指标测定。

厌氧-超声处理:量取500 mL原污泥于厌氧瓶中,添加5 mmol/L EDTA,氮气吹脱至溶解氧接近于零,以此为时间节点,密封静置5 d;然后取200 mL厌氧污泥于烧杯中,调节超声声能密度为1 W/mL,超声作用30 min后取泥进行指标测定。

经预处理后的污泥以4 000 r/min的转速离心5 min,以0.45 μm膜过滤,测定滤液中TP、PO₄³⁻-P、SCOD、蛋白质、多糖、DNA的浓度,并对上清液进行三维荧光扫描。

1.3 检测与分析方法

1.3.1 检测方法

TP、PO₄³⁻-P采用钼锑抗分光光度法测定,SCOD采用快速消解分光光度法测定,MLSS、MLVSS采用重量法测定。蛋白质采用Lorry法测定,多糖采用蒽酮-硫酸法测定,DNA采用二苯胺比色法测定,分别以牛血清白蛋白、葡萄糖、小牛胸腺核糖核苷酸为标准样品进行标准曲线绘制。每种检测均设置3组平行样,平行样间的数据稳定,最终结果取其平均值。

1.3.2 污泥破解程度

污泥破解程度(DD)以SCOD来评估,计算方法如下^[12]:

$$DD = \frac{SCOD_t - SCOD_0}{TCOD - SCOD_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:SCOD_t表示污泥破解一定时间 t 后上清液中的SCOD;SCOD₀表示污泥未破解时上清液中

的 SCOD;TCOD 表示污泥中的总 COD。

1.3.3 三维荧光光谱分析方法

三维荧光光谱采用荧光分光光度计测定,激发波长(E_x)为 190~502 nm,发射波长(E_m)为 250~602 nm,狭缝均为 3 nm,步长为 4 nm,以 Milli-Q 超纯水为空白水。根据 Chen、Yu 等人^[13-14]的研究,将三维荧光光谱分为 5 个区域,其中区域 I 表示酪氨酸类物质,荧光范围为 $E_x/E_m = 190 \sim 250/250 \sim 320$ nm;区域 II 表示色氨酸类物质,荧光范围为 $E_x/E_m = 190 \sim 250/320 \sim 380$ nm;区域 III 表示紫外区富里酸类物质,荧光范围为 $E_x/E_m = 190 \sim 250/>380$ nm;区域 IV 表示微生物副产物,荧光范围为 $E_x/E_m = 250 \sim 502/250 \sim 380$ nm;区域 V 表示腐殖酸类物质,荧光范围为 $E_x/E_m = 250 \sim 502/>380$ nm。

2 结果与讨论

2.1 不同预处理方式下污泥释磷特性

经不同方式预处理后上清液的 TP 含量都较原泥明显上升(见图 1)。其中,厌氧-超声处理的 TP 释放量最高,超声、EDTA-厌氧处理次之,厌氧处理的最低,TP 浓度分别达到 19.35、12.15、8.66、4.22 mg/gVSS,分别是原泥的 25.8、16.2、11.5、5.6 倍。EDTA-厌氧处理的 TP 浓度是厌氧处理的 2 倍,说明 EDTA 促进了污泥中磷的释放,其原因可能有两个方面,一是 EDTA 与 EPS 和细胞膜上的金属离子络合引起胞外聚合物(EPS)和细胞膜损伤^[15],导致污泥的分解和细胞内物质的释放;二是 $PO_4^{3-}-P$ 会与释放的金属元素形成不溶性物质,而 EDTA 会阻止大部分的金属元素释放,从而使 $PO_4^{3-}-P$ 能够释放到上清液中^[16]。厌氧-超声处理后的 TP 浓度分别是厌氧处理、超声处理的 4.6 倍和 1.6 倍,说明联合处理的释磷效果优于单一处理,厌氧和超声存在协同作用,提高了污泥中磷的释放量。

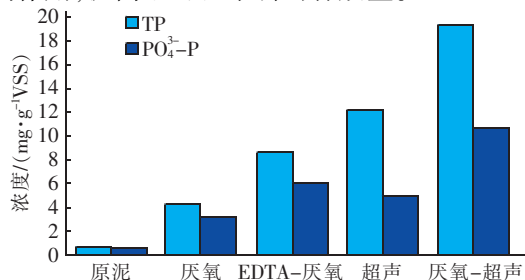


图 1 不同方式处理后污泥上清液中的磷浓度

Fig. 1 Concentration of phosphorus in the supernatant after different pretreatments

从污泥上清液中回收磷的方法诸如沉淀法、结晶法等均需将磷转化为 PO_4^{3-} 的形式再回收,因此正磷酸盐的量是下一步回收的基础。经 4 种不同的方式预处理后 $PO_4^{3-}-P$ 释放量存在差异,厌氧-超声处理后上清液的 $PO_4^{3-}-P$ 浓度最高,达到 10.72 mg/gVSS,是原泥的 17.9 倍,EDTA-厌氧、超声处理次之,厌氧处理后上清液的 $PO_4^{3-}-P$ 浓度增加最少,浓度仅为原泥的 5.1 倍。超声处理后的 TP 浓度高于 EDTA-厌氧处理,但 $PO_4^{3-}-P$ 浓度却低于 EDTA-厌氧处理,说明 EDTA-厌氧处理对 $PO_4^{3-}-P$ 的释放效果更好。经厌氧、EDTA-厌氧、超声、厌氧-超声 4 种不同方式处理后污泥上清液的 $PO_4^{3-}-P$ 占 TP 的比例分别为 72.7%、69.7%、42.0%、55.4%,即污泥中释放的磷以 $PO_4^{3-}-P$ 为主要存在形式,这与前人研究结果^[17]一致。

2.2 污泥破解程度及有机物变化

污泥上清液中 SCOD 可用来评估污泥的破解情况,不同处理方法下 DD 的变化情况见图 2,厌氧处理后的 DD 最小(3.96%),EDTA-厌氧、超声处理的破解效果稍好于厌氧处理,DD 分别达到 14.8%、22.2%,厌氧-超声处理后 DD 最高(42.17%)。分析出现上述现象的原因是经过厌氧处理后产生少量的甲烷、CO₂、醇类及有机酸等,提高了超声空化作用的效能^[18]。

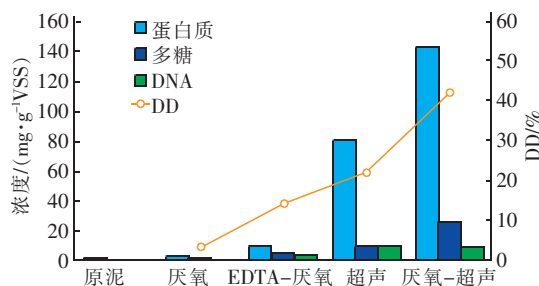


图 2 不同方式处理后 DD、蛋白质、多糖以及 DNA 浓度变化

Fig. 2 The DD and protein, polysaccharide, DNA

concentration in the supernatant after different pretreatments

污泥经处理后会大量产生蛋白质、多糖,其中厌氧和 EDTA-厌氧处理后污泥上清液蛋白质和多糖浓度增加较少,蛋白质是原污泥的 3.3、9.5 倍,多糖是原污泥的 4.7、14.2 倍;而经超声和厌氧-超声处理后污泥上清液蛋白质、多糖浓度大幅上升,其中蛋白质是原污泥的 84、150 倍,多糖则是原污泥的 25、69 倍,这与 DD 的变化结果一致。有研究表明预处

理会导致污泥细胞破壁,胞内和胞外聚合物中有机质由固相向液相转移,使得溶解性有机质(如溶解性蛋白质、溶解性多糖)浓度不断增加,且污泥破解程度越高,溶解性有机质释放越多^[19]。考虑有机物对后续磷回收的影响,EDTA-厌氧处理后蛋白质、多糖浓度低且释磷量较高,处理效果最优。

污泥上清液中DNA可以表示污泥中微生物细胞破解程度及胞内物质溶出情况^[20]。由图2可知,经厌氧、EDTA-厌氧处理后DNA溶出变化不明显,分别仅有0.74、3.61 mg/gVSS,约为原泥的3.9、19倍,而超声、厌氧-超声处理后DNA浓度较高,分别达到10.1、9.61 mg/gVSS,约为原泥的53、49倍,即超声、厌氧-超声处理的DNA浓度远高于厌氧、EDTA-厌氧处理。厌氧-超声处理的蛋白质、多糖浓度明显高于超声处理,但经两者处理后的DNA浓度相当,说明厌氧处理对DNA溶出影响较小,李现瑾等^[21]亦得出相同的结论。

2.3 不同预处理方式对污泥三维荧光特征的影响

不同预处理方式下污泥三维荧光图谱如图3所示,原污泥的三维荧光图谱中出现3个荧光峰,峰A($E_x/E_m = 240/440$ nm)位于区域Ⅲ,属于紫外区富

里酸类物质;峰B($E_x/E_m = 330/410$ nm)位于区域Ⅴ,属于腐殖酸类物质;峰C($E_x/E_m = 280/300$ nm)位于区域Ⅳ,属于微生物副产物。经处理后污泥三维荧光图谱发生变化,厌氧、超声、厌氧-超声处理后峰A、峰B、峰C均显著增强,说明预处理使污泥大量释放出富里酸类、腐殖酸类和微生物副产物等物质;并且峰A出现蓝移现象,说明有机物结构中羰基、羟基、烷氧基、氨基等基团被去除^[22]。另外,超声处理后图谱中出现了新的荧光峰D($E_x/E_m = 230/340$ nm),位于区域Ⅱ,属于类色氨酸蛋白质类物质,该物质出现的原因可能是超声波作用破坏了微生物细胞壁,溶出了大量的蛋白质。此外,与另外3种预处理方法不同的是,经过EDTA-厌氧处理后峰C发生淬灭现象,并且峰B稍稍减少,可能是加入EDTA后减少了微生物副产物和腐殖酸类物质的产生。

多项研究表明腐殖酸会对鸟粪石磷回收产生不利影响^[8],经厌氧、超声、厌氧-超声处理后腐殖酸类物质显著增加,会阻碍鸟粪石晶体生长、降低磷回收率;而经EDTA-厌氧处理后腐殖酸类物质减少,更有利于后续鸟粪石结晶反应。

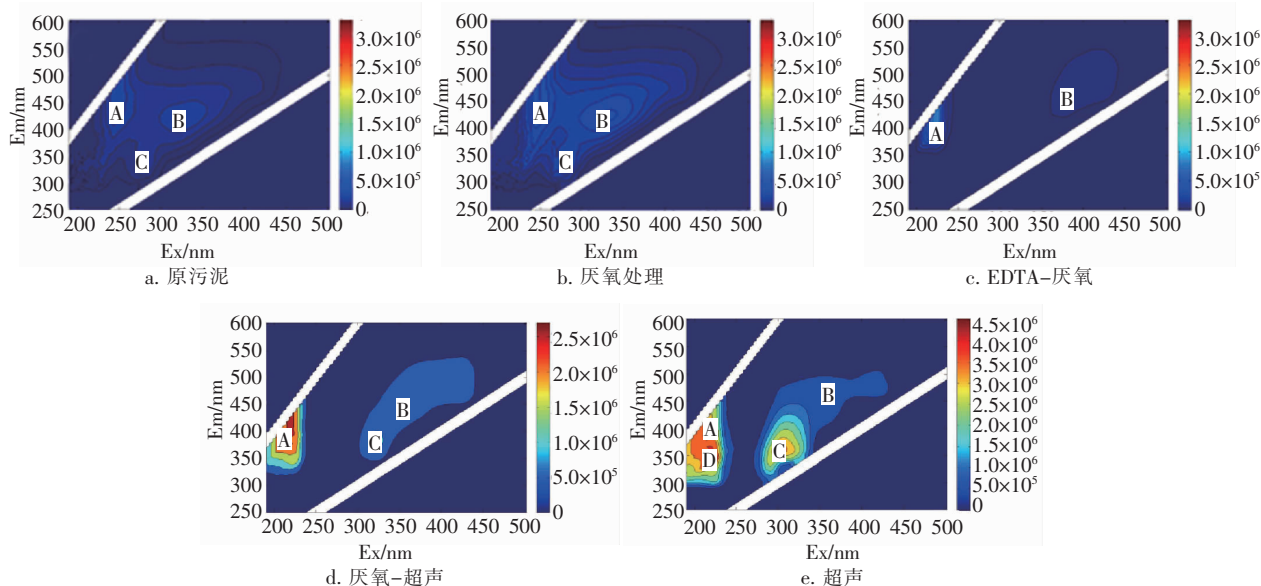


图3 不同方式处理后污泥的三维荧光图谱

Fig. 3 DEEM contour charts of sludge after different pretreatments

3 结论

① 在不同预处理方式下污泥中磷的释放量存在差异,但都以 $PO_4^{3-}-P$ 为主要存在形式,其中厌氧-超声处理和EDTA-超声处理的释磷效果最

好,处理后上清液中的 $PO_4^{3-}-P$ 浓度分别达到10.72、6.04 mg/gVSS。

② 不同预处理方式均能破解污泥,使得污泥上清液中有机物含量增加。超声、厌氧-超声处理

后产生大量的蛋白质、多糖、微生物副产物和腐殖酸类物质,其产生量远大于EDTA-厌氧处理,对后续磷回收的影响较大。

③ 经综合比较,EDTA-厌氧是4种预处理方式中的最佳处理方式,其释放的 PO_4^{3-} -P量较高,而蛋白质、多糖、微生物副产物与腐殖酸类物质的释放量较少。

参考文献:

- [1] Cooper J, Lombardi R, Bcardman D, *et al.* The future distribution and production of global phosphate rock reserves [J]. *Resources Conservation & Recycling*, 2011, 57(4): 78-86.
- [2] 王文瀚, 王林, 李咏梅. 富磷污泥厌氧消化磷释放与回收的研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2014, 36(4): 75-79.
Wang Wenhao, Wang Lin, Li Yongmei. Phosphorus release and recycling during the anaerobic digestion of phosphorus-rich waste activated sludge—a review [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2014, 36(4): 75-79 (in Chinese).
- [3] 毕东苏, 郭小品, 陆烽. 富磷剩余污泥厌氧消化过程中的水解与生物释磷机制[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(12): 2445-2449.
Bi Dongsu, Guo Xiaopin, Lu Feng. Hydrolysis and biological release mechanisms of phosphorus from phosphorus-rich waste activated sludge during anaerobic digestion [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(12): 2445-2449 (in Chinese).
- [4] 陈树俊. 基于低温热处理技术的城市污泥磷回收[D]. 广州: 广东工业大学, 2017.
Chen Shujun. Phosphorus Recover from Sewage Sludge Based on Thermal Treatment [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2017 (in Chinese).
- [5] 赵婧婧, 姚重华, 王晓霞, 等. 超声波工作参数对污泥中磷释放的影响[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(2): 895-900.
Zhao Jingjing, Yao Chonghua, Wang Xiaoxia, *et al.* Effects of ultrasonic operating parameters on phosphorus released from sludge [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(2): 895-900 (in Chinese).
- [6] Xu H C, He P J, Gu W M, *et al.* Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(8): 1533-1538.
- [7] 林亲铁, 刘国光, 尹光彩, 等. 磷酸铵镁法回收污泥浓缩液中氮磷的影响因素研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(9): 2029-2032.
Lin Qintie, Liu Guoguang, Yin Guangcai, *et al.* Nitrogen and phosphorus recovery via magnesium ammonium phosphate sedimentation from sludge concentrated liquor [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(9): 2029-2032 (in Chinese).
- [8] 胡德秀, 张艳, 骆瑜, 等. 有机物对鸟粪石结晶法回收污水中磷的影响[J]. *中国给水排水*, 2018, 34(3): 1-6.
Hu Dexiu, Zhang Yan, Luo Yu, *et al.* Effect of organic matters on phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization method [J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(3): 1-6 (in Chinese).
- [9] Zou J, Zhang L, Wang L. Enhancing phosphorus release from waste activated sludge containing ferric or aluminum phosphates by EDTA addition during anaerobic [J]. *Chemosphere*, 2017, 171: 601-608.
- [10] 胡德秀, 张艳, 朱玲, 等. 污泥厌氧过程中磷释放与SMP特性研究[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(8): 2974-2980.
Hu Dexiu, Zhang Yan, Zhu Ling, *et al.* Characteristics of phosphorus released and soluble microbial products in anaerobic conditions of sludge [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(8): 2974-2980 (in Chinese).
- [11] 王晓霞, 邱兆富, 范吉, 等. 超声波处理剩余污泥有机物、氮和磷的释放特性研究[J]. *环境污染与防治*, 2009, 31(3): 66-69.
Wang Xiaoxia, Qiu Zhaofu, Fan Ji, *et al.* Characteristics of organic matter, nitrogen and phosphorus release from excess activated sludge after ultrasonic treatment [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2009, 31(3): 66-69 (in Chinese).
- [12] 许德超, 周礼杰, 尹魁浩, 等. 低温热碱破解低有机质污泥及磷形态分析[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(10): 5621-5629.
Xu Dechao, Zhou Lijie, Yin Kuihao, *et al.* Disintegration and phosphorus forms of alkaline pretreatment with low-temperature heating for low-organic sludge [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(10): 5621-5629 (in Chinese).
- [13] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(24): 5701-5710.

- [14] Yu B, Lou Z Y, Zhang D L, *et al.* Variations of organic matters and microbial community in thermophilic anaerobic digestion of waste activated sludge with the addition of ferric salts [J]. *Bioresour Technol*, 2015, 179:291–298.
- [15] Kavitha S, Adish K S, Yogalakshmi K N, *et al.* Effect of enzyme secreting bacterial pretreatment on enhancement of aerobic digestion potential of waste activated sludge interceded through EDTA [J]. *Bioresour Technol*, 2013, 150(3):210–219.
- [16] Vintiloiu A, Boxriker M, Lemmer A, *et al.* Effect of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) on the bioavailability of trace elements during anaerobic digestion [J]. *Chem Eng J*, 2013, 223(5):436–441.
- [17] 彭信子, 刘志刚, 周思琦, 等. 市政污泥中磷的释放研究进展综述 [J]. *净水技术*, 2017, 36(1):27–32.
Peng Xinzi, Liu Zhigang, Zhou Siqi, *et al.* Review of research and progress on phosphorus release from urban sewage sludge [J]. *Water Purification Technology*, 2017, 36(1):27–32 (in Chinese).
- [18] Yuan Y F, Wang Y N, Sun W, *et al.* RBF networks-based adaptive inverse model control system for electronic throttle [J]. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 2010, 18(3):750–756.
- [19] Dhar B R, Nakhla G, Ray M B. Techno-economic evaluation of ultrasound and thermal pretreatments for enhanced anaerobic digestion of municipal waste activated sludge [J]. *Waste Manage*, 2012, 32(3):542–549.
- [20] Xu D C, Zhong C Q, Yin K H. Alkaline solubilization of excess mixed sludge and the recovery of released phosphorus as magnesium ammonium phosphate [J]. *Bioresour Technol*, 2018, 249:783–790.
- [21] 李现瑾, 苑春丽, 余宏, 等. 厌氧处理结合超声空化高效破解剩余污泥 [J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2015, 36(6):868–871.
Li Xianjin, Yuan Chunli, Yu Hong, *et al.* Disintegrating efficiently of excess sludge by combined anaerobic treatment and ultrasonic cavitation [J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2015, 36(6):868–871 (in Chinese).
- [22] Chen J, Gu B H, LeBoeuf E J, *et al.* Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions [J]. *Chemosphere*, 2001, 48(1):59–68.



作者简介:胡德秀(1973–),女,重庆人,博士,副教授,研究方向为水工程风险与水污染控制。

E-mail: hudexiu@126.com

收稿日期:2018–11–05

加强湖泊管理保护

改善湖泊生态环境

维护湖泊健康生命