

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.03.014

溶菌酶预处理对剩余污泥脱水性能的影响

罗璐^{1,2}, 施周^{1,2}, 许仕荣^{1,2}, 周石庆^{1,2}, 李广超^{1,2}, 周先敏^{1,2}

(1. 湖南大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410082; 2. 湖南大学 建筑安全与节能教育部重点实验室, 湖南 长沙 410082)

摘要: 将溶菌酶应用于剩余污泥的预处理,考察了不同酶投加量对污泥脱水性能的影响,通过测定滤饼含水率、污泥比阻、污泥毛细吸水时间(CST)、Zeta电位及污泥上清液中的蛋白质和多糖含量,并采用显微镜和扫描电镜观测污泥絮体和颗粒结构的变化,同时结合三维荧光光谱分析,研究原污泥和酶处理后污泥的脱水性能差异。结果表明,适宜的溶菌酶投加量可显著改善剩余污泥的脱水性能,与原污泥相比,当酶投加量为15%时,真空抽滤后的含水率由91.4%降到63.6%,比阻降低了82%,CST降低了65%,Zeta电位从-14.8 mV上升到2.7 mV。溶菌酶对污泥结构的破坏是其改善污泥脱水性能的重要原因。

关键词: 剩余污泥; 溶菌酶; 脱水性能; 污泥结构

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)03-0087-05

Effect of Lysozyme Pretreatment on Dewatering Performance of Excess Activated Sludge

LUO Lu^{1,2}, SHI Zhou^{1,2}, XU Shi-rong^{1,2}, ZHOU Shi-qing^{1,2}, LI Guang-chao^{1,2}, ZHOU Xian-min^{1,2}

(1. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Key Laboratory of Building Safety and Energy Efficiency <Ministry of Education>, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The lysozyme was used in the pretreatment of activated sludge, and the effect of lysozyme dosage on sludge dewatering performance was investigated. The moisture content of vacuum filtration sludge cake, sludge filtration resistance, sludge capillary suction time (CST), Zeta potential and the protein & polysaccharides contents in sludge supernatant were analyzed. Moreover, the change of sludge flocs and granular structure were measured by normal microscope and scanning electron microscope. Based on the three-dimensional fluorescence spectrum, the sludge dewatering performance before and after lysozyme pretreatment was evaluated. The results showed that the appropriate lysozyme dosage could enhance the sludge dewatering performance. When the lysozyme dosage was 15%, the moisture content of vacuum filtration sludge cake decreased from 91.4% to 63.6%, the sludge filtration resistance decreased by 82%, CST decreased by 65%, and the Zeta potential increased from -14.8 mV to 2.7 mV. The results showed that the destruction of sludge structure by lysozyme was an important reason

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51878257、51508174); 湖南省自然科学基金资助项目(2018JJ3059)

通信作者: 施周 E-mail: zhous61@163.com

for improving sludge dewatering performance.

Key words: excess activated sludge; lysozyme; dewatering performance; sludge structure

污泥脱水是污泥处理处置流程中的一个重要环节,而污泥的预处理在污泥脱水过程中起着关键作用,目前国内外学者广泛采用投加絮凝剂、超声波、微波、臭氧等物理化学预处理方法,而随着生物技术的发展,操作方便、处理效率高且无二次污染的生物预处理方法备受关注。利用生物溶胞技术进行污泥预处理时,可以投加能分泌胞外酶的细菌,也可以直接投加酶制剂或抗菌素对细菌进行溶胞^[1]。溶菌酶是一种专门作用于微生物细胞壁的水解酶,具有催化细胞壁中肽聚糖分解的特殊作用,使细胞壁变得松弛,导致其因渗透压不平衡而破裂,最后溶解死亡^[2]。近年来有研究者把溶菌酶应用到污水和污泥处理中,取得了一定效果^[3-5]。笔者选用成品溶菌酶对污水厂剩余污泥进行调质,以期改善污泥的脱水性能。研究了溶菌酶投加量对污泥脱水效果、过滤性能和 Zeta 电位的影响;采用光学显微镜和扫描电镜观测污泥絮体和颗粒结构的变化,考察溶菌酶调理前后污泥中有机物的释放、胞外聚合物(EPS)组成的变化,以及污泥脱水性能的差异;同时分析了污泥上清液三维荧光光谱与污泥破解促进其脱水性能的关系,在此基础上探讨了溶菌酶调理促进污泥脱水的机理。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验污泥取自某城市污水厂二沉池的回流污泥,取回后静置沉降,进行重力浓缩和 0.9 mm×0.9 mm 筛网过滤后备用。其 MLSS 为 24 020~25 743 mg/L,含水率为 97.37%~99.42%,TS 为 25 296~28 231 mg/L,VS 为 7 739~8 856 mg/L,pH 值为 7.04。

主要试剂:溶菌酶型号为 L7876,购自 Sigma 公司(国产分装);牛血清白蛋白,购自 Sigma 公司;其他化学试剂均为分析纯,试验用水为双蒸水。

主要仪器:电热鼓风干燥箱;微波消解 COD 测定仪;台式 CST 测试分析仪;紫外分光光度计;高速台式冷冻离心机;扫描电镜;倒置显微镜;电子目镜;电势/激光光散射粒度测定仪;分子荧光光谱仪。

1.2 试验方法

污泥调理试验:在烧杯中加入试验污泥样品,

依次加入约为干污泥质量的 2%、5%、10%、15%、20%、25%、30% 的溶菌酶,充分搅拌混合,发现酶能瞬时和污泥反应,待其反应完毕,取样检测,并与空白剩余污泥样品对比,考察溶菌酶对剩余污泥脱水性能的影响。

真空抽滤泥饼含水率的测定:将 50 mL 污泥倒入真空过滤脱水装置,在 0.05 MPa 恒压下真空过滤 30 min。取滤纸上的湿泥饼并称质量,记为 ω_1 ;然后置于烘箱烘干至恒质量,记为 ω_2 。真空抽滤泥饼含水率 $\eta = [(\omega_1 - \omega_2) / \omega_1] \times 100\%$ 。

污泥毛细吸水时间(CST)的测定:采用台式 CST 测试分析仪,将 5 mL 污泥倒入直径为 18 mm 的不锈钢圆柱中,通过 Whatman 17# 滤纸产生的毛细吸水压力从污泥中吸收水分,以滤液润湿半径自 1 cm 至 3 cm 所需时间为 CST 值。

三维荧光光谱分析:将污泥样品上清液用 0.45 μm 滤膜过滤,再经由分子荧光光谱仪检测,利用荧光光谱强度来分析污泥上清液中有机物的变化。激发波长(λ_{ex})采用 200~450 nm,发射波长(λ_{em})采用 250~550 nm,扫描间隔均为 5 nm。

污泥比阻(SRF)的测定方法参见文献[6],Zeta 电位采用电势/激光光散射粒度测定仪测定,蛋白质含量采用 Lowry 法测定,多糖含量采用苯酚-硫酸法测定,污泥絮体和颗粒结构的变化采用显微镜和扫描电镜观测。

2 结果与讨论

2.1 溶菌酶对污泥脱水效果的影响

试验测定结果表明,原污泥的真空抽滤泥饼含水率为 91.4%。与原污泥相比,当溶菌酶投加量为 2% 时,泥饼含水率几乎无变化;当投加量增加到 5% 时,泥饼含水率开始明显降低;当投加量为 10% 时,泥饼含水率已下降了 20% 左右;当投加量达到 15% 时,泥饼含水率降到最低为 63.6%;继续增加溶菌酶投加量,泥饼含水率没有继续下降,酶促污泥脱水作用达到饱和。由此表明,溶菌酶的调质作用可以增加污泥中易被脱除水的比例,对剩余污泥的脱水性能有明显的促进作用。

2.2 溶菌酶对污泥过滤性能的影响

污泥比阻(SRF)是表征污泥过滤脱水特性的综合指标之一,SRF值越小,则污泥过滤脱水性能越好;毛细吸水时间(CST)亦可表征污泥的脱水性能,CST值越小,则污泥的脱水性能越好。溶菌酶投加量对剩余污泥SRF值和CST值的影响如图1所示。可知,原污泥比阻为 3.3×10^{12} m/kg,不属于易于脱水的比阻范围(小于 1.0×10^{12} m/kg)^[7],当投入溶菌酶对其进行调理后,污泥的SRF值随着溶菌酶投量的增加而逐渐降低。当溶菌酶投加量为5%时,SRF值迅速降低到 1.9×10^{12} m/kg,较原污泥比阻下降了42%;当溶菌酶投加量增加到15%时,SRF值降为 0.6×10^{12} m/kg,较原污泥比阻下降了82%,达到了容易脱水的比阻范围;继续增加溶菌酶投加量,SRF值变化不大,污泥过滤脱水性能趋于稳定。另外,投加溶菌酶后,污泥的CST值也呈下降趋势。当溶菌酶投加量为5%时,CST值从原污泥的81 s降低到42 s;当投加量为15%时,CST值降到28.2 s,降幅为65%。有研究指出,CST主要受污泥胞外聚合物和污泥絮体颗粒的影响^[8],溶菌酶作用于污泥脱水时可以引起EPS在污泥表面和溶液中的含量和分布发生变化,影响了污泥絮体表面性质和形态保持,从而增强剩余污泥的过滤脱水性能。综上,剩余污泥SRF值和CST值的变化与真空抽滤泥饼含水率的变化趋势有较好的一致性,溶菌酶不仅可以增强剩余污泥的脱水性能,而且显著提高了污泥的过滤性能,改善了污泥脱水的容易程度。

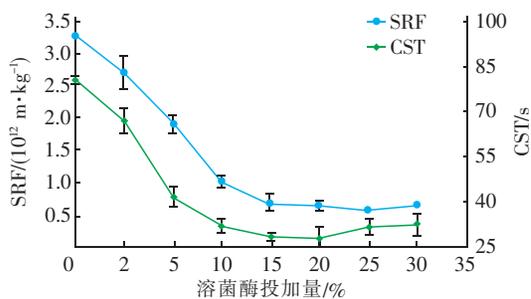


图1 溶菌酶投加量对污泥比阻和毛细吸水时间的影响

Fig.1 Effect of lysozyme dosage on SRF and CST of sludge

2.3 溶菌酶对污泥Zeta电位的影响

测定不同溶菌酶投加量下污泥的pH值和Zeta电位,结果表明,原始污泥的pH值为7.04,Zeta电位为-14.8 mV,符合有机污泥带负电荷的一般性特征。经溶菌酶预处理后,污泥的pH值基本无变化,

但对污泥Zeta电位的影响较大。随着溶菌酶投加量的增加,污泥Zeta电位从负值迅速升高到正值,当投加量为15%时,Zeta电位变为2.7 mV。一般Zeta电位为零时,污泥中的胶体颗粒脱稳,脱水性最好,而在实际生产中发现,污泥的Zeta电位稍正时,污泥的脱水效果最佳^[9]。本试验结果也证实这一观点,溶菌酶预处理后污泥呈较低的正电性,表明溶菌酶可以使污泥脱稳,改善其脱水性能。

2.4 溶菌酶对污泥破解程度的影响

通过检测不同溶菌酶预处理后的污泥上清液三维荧光强度,并与原始污泥进行比较,考察溶菌酶对污泥破解程度的影响,结果见图2。可以看出,原始污泥出现两种类型的荧光峰:非常少量的荧光峰A($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=225 \sim 240$ nm/ $350 \sim 360$ nm),被普遍认为是类蛋白荧光物质;荧光峰B($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=260 \sim 280$ nm/ $370 \sim 420$ nm),被认为是生物类腐殖质^[10]。从图2(b)可以看出,剩余污泥中投加溶菌酶进行调理后,荧光峰A区域增大($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=210 \sim 240$ nm/ $290 \sim 380$ nm),且荧光强度增强,表明有更多类蛋白质从污泥中析出至上清液;荧光峰B近乎消失,溶菌酶对类腐殖质物质有显著的去除作用;并出现荧光峰C($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=260 \sim 300$ nm/ $300 \sim 400$ nm),被认为是蛋白类荧光,为色氨酸/酪氨酸类物质,同微生物生存相关^[11]。这表明原污泥中的有机物主要以固体状态存在,而溶解性有机物含量很少,溶菌酶的加入可促进污泥胶团的解聚和微生物细胞的水解破壁,污泥细胞内的蛋白质类有机物质被释放,并转移到上清液中。

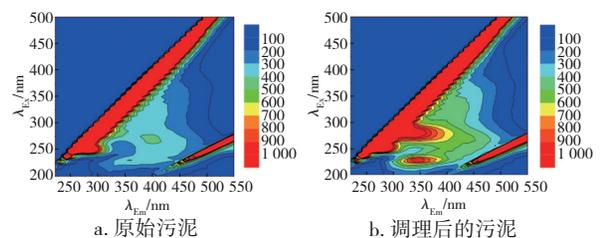


图2 溶菌酶调理前后污泥上清液的三维荧光光谱

Fig.2 3DEEM for the supernatant of sludge before and after lysozyme pretreatment

2.5 溶菌酶对污泥EPS成分的影响

活性污泥中含有大量菌胶团,胞外附着有聚合物(EPS),EPS主要由多糖、蛋白质和部分DNA组成,其中蛋白质和多糖两者约占EPS总量的70%~80%。EPS环绕细菌细胞形成一层类似于胶囊的保

护膜,并高度水合。EPS的存在对于活性污泥的絮凝、沉淀和脱水过程影响较大,是活性污泥难于脱水的一个重要原因^[12]。

图3为溶菌酶加入到剩余污泥后,上清液中EPS含量和成分的变化情况。可以看出,原始污泥上清液中的蛋白质含量很少,随着溶菌酶投加量的增大,上清液中的蛋白质含量开始缓慢增加,当溶菌酶投加量超过15%时,蛋白质含量开始剧增。这说明溶菌酶强烈的水解破壁作用,使污泥释放出大量的可溶性大分子有机质。溶菌酶对污泥的调质过程中,存在一个蛋白质被破解溶出到水解的过程:在溶菌酶的破壁和水解催化的共同作用下,污泥中的EPS被溶解,蛋白质的溶出过程占主导地位,其中不溶性大分子蛋白质水解成溶解性的小分子,而使污泥上清液中的蛋白质含量增加;同时活性污泥也是一个很好的酶反应底物,随着溶菌酶投加量的增多,水解效应也逐渐增强,促使蛋白质水解生成多肽、二肽、氨基酸,氨基酸进一步通过脱氨作用水解成低分子有机酸、氨及二氧化碳。

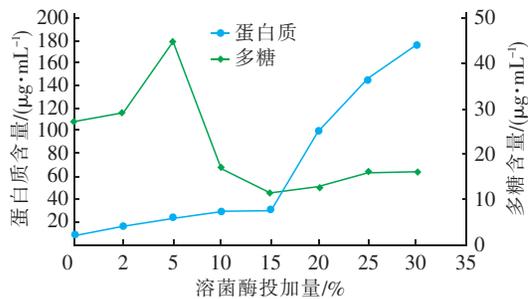


图3 污泥上清液中的蛋白质和多糖含量随溶菌酶投加量的变化

Fig.3 Variation of polysaccharide and protein contents in the supernatant with lysozyme dosage

另外,由图3可知,上清液中的多糖含量随溶菌酶投加量的增加而呈先上升后下降并最终趋于稳定的变化趋势。Houghton等^[13]发现EPS含量与脱水性能之间不存在简单的线性关系,由试验数据观察到,污泥上清液EPS中的蛋白质/多糖比值随着溶菌酶投加量的增加而变大,在投加量为15%时污泥脱水性能最好,继续增大投加量,蛋白质/多糖比值继续增大,但污泥脱水性能并没有进一步变好,污泥在EPS含量分布于某一特定水平时最易实现脱水,如过量则没有更多帮助。

2.6 溶菌酶对污泥絮体结构的影响

为了能够从微观角度分析溶菌酶促进污泥脱水性能的原因,在放大100倍的光学显微镜下观察原污泥和调质后污泥的结构特性,如图4所示。原污泥絮体结构完好,污泥中明显可见钟虫、丝状菌等;经溶菌酶预处理后,微生物大为减少,污泥絮体结构被破坏,絮体分散且间隙增大,变为较为明显的颗粒状。接着采用扫描电镜进一步放大显微倍数观察,如图5所示。原污泥表面结构松散、形状不规则、比表面积和孔隙率高,而经溶菌酶预处理后,污泥细胞结构遭到破坏,污泥多孔的絮体结构被破坏,污泥结构细密紧实,污泥密度的增大使其更易被压缩,以脱除更多的水分。

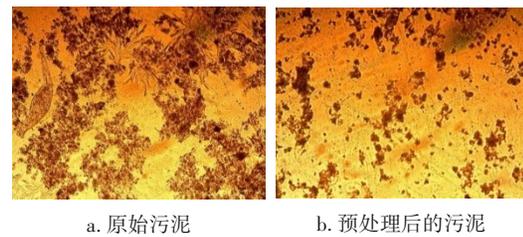


图4 溶菌酶预处理前后污泥的显微镜像

Fig.4 Microscope images of sludge before and after lysozyme pretreatment

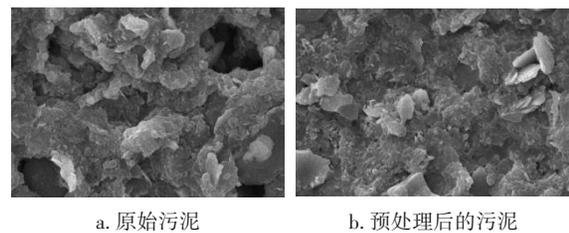


图5 溶菌酶预处理前后污泥的电镜镜像

Fig.5 SEM images of sludge before and after lysozyme pretreatment

3 结论

① 在剩余污泥中投加溶菌酶能够高效破解污泥细胞,显著提高污泥的脱水性能和过滤性能。随着溶菌酶投加量的增加,酶解污泥细胞作用越完全,抽滤泥饼含水率逐渐降低,当溶菌酶投加量为15%时,抽滤泥饼含水率降到了63.6%,比阻较原污泥降低了82%,CST降低了65%;而继续增加溶菌酶投加量并不能进一步提高污泥的脱水性能。

② 溶菌酶调理后污泥颗粒所带的电荷与电量发生了变化,Zeta电位从原来的-14.8 mV上升为2.7 mV,接近于等电点电位。通过光学显微镜及扫

描电镜观察发现,溶菌酶的作用使污泥絮体被分散,污泥颗粒的多孔性结构被破坏、颗粒粒径减小、均匀性提高,机械过滤脱水效率得到显著提高。污泥絮体结构的变化、所带电荷性质和电量的改变,是溶菌酶提高污泥脱水性能的内在原因。

③ 通过三维荧光光谱和EPS含量分布分析可知,溶菌酶可促进污泥胶团的解聚和污泥絮体的分散,EPS在污泥中的含量和分布随之发生改变,可促进污泥溶出大量有机物,减少了污泥絮体表面的亲水基团数量,降低了对水分子的束缚力,活性污泥的脱水性能得以增强。

参考文献:

- [1] DURSUN D, TURKMEN M, ABU-ORF M, *et al.* Enhanced sludge conditioning by enzyme pre-treatment: comparison of laboratory and pilot scale dewatering results [J]. *Water Science and Technology*, 2006, 54 (5):33-41.
- [2] 朱奇,陈彦. 溶菌酶及其应用[J]. *生物学通报*, 1998, 33(10):40-41.
ZHU Qi, CHEN Yan. Research advances on lysozyme and its application [J]. *Bulletin of Biology*, 1998, 33 (10):40-41 (in Chinese).
- [3] 罗琨,杨麒,李小明,等. 外加酶强化剩余污泥水解的研究[J]. *环境科学*, 2010, 31(3):763-767.
LUO Kun, YANG Qi, LI Xiaoming, *et al.* Enhanced hydrolysis of excess sludge by external enzymes [J]. *Environmental Science*, 2010, 31 (3) : 763-767 (in Chinese).
- [4] 宋勇,施周,陈世洋,等. 水解溶菌酶污泥减量过程中的污泥特性[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(6):1007-1010.
SONG Yong, SHI Zhou, CHEN Shiyang, *et al.* Characterization of activated sludge in a sludge reduction process using lysozyme [J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(6): 1007-1010 (in Chinese).
- [5] BONILLA S, TRAN H, ALLEN D G. Enhancing pulp and paper mill biosludge dewaterability using enzymes [J]. *Water Research*, 2015, 68: 692-700.
- [6] 谢敏. 净水厂排泥水浓缩脱水特性及调质形态学研究[D]. 长沙:湖南大学,2007.
- XIE Min. Study on Concentrated Dewatering Characteristics and Tempering Morphology of Muddy Water in Water Purification Plant [D]. Changsha: Hunan University, 2007 (in Chinese).
- [7] 高廷耀. 水污染控制工程[M]. 北京:高等教育出版社,2002.
GAO Tingyao. *Water Pollution Control Engineering*[M]. Beijing: Higher Education Press, 2002 (in Chinese).
- [8] NEYENS E, BAEYENS J, DEWIL R, *et al.* Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 106 (2/3) : 83-92.
- [9] 赵庆祥. 污泥资源化技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2002.
ZHAO Qingxiang. *Sludge Resource Technology* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002 (in Chinese).
- [10] ISHII S K, BOYER T H. Behavior of reoccurring PARAFAC components in fluorescent dissolved organic matter in natural and engineered systems: a critical review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(4): 2006-2017.
- [11] MURPHY K R, STEDMON C A, WAITE T D, *et al.* Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 2008, 108(1/2): 40-58.
- [12] TIAN Y, ZHENG L, SUN D Z. Functions and behaviors of activated sludge extracellular polymeric substances (EPS): a promising environmental interest [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18(3): 420-427.
- [13] HOUGHTON J I, QUARMBY J, STEPHENSON T. Municipal wastewater sludge dewaterability and the presence of microbial extracellular polymer [J]. *Water Science and Technology*, 2001, 44(2/3):373-379.

作者简介:罗璐(1986-),女,湖南长沙人,博士,研究方向为水质净化与水污染控制。

E-mail:86326360@qq.com

收稿日期:2019-04-30

修回日期:2019-07-25

(编辑:刘贵春)