

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2024. 03. 005

过氧化钙强化剩余污泥热解液脱氮效能的研究

彭星源^{1,2}, 肖岳冰^{1,2}, 郑梦启^{1,2}, 汪炎³, 钱军³, 梅红³,
王伟^{1,2,3}

(1. 合肥工业大学 土木与水利工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽省农村水环境治理
与水资源利用工程实验室, 安徽 合肥 230009; 3. 工业废水及环境治理安徽省重点实验
室, 安徽 合肥 230022)

摘要: 剩余污泥富含有机质, 易造成二次污染且处理成本高, 探索其资源化的方法非常必要。为此, 采用过氧化钙联合热解处理剩余污泥, 并将其热解液用于强化生物脱氮。相比于剩余污泥的纯热解处理, 过氧化钙联合热解处理的热解液中TCOD量增加了11.3%, 反硝化速率和脱氮率分别提升了59.5%和19.6%, 污泥毛细吸水时间(CST)降低了33.7%。单因素对比实验结果表明, 添加氧化剂对热解液的成分和脱氮效能没有明显改善, 添加碱能促使热解液中的TCOD量增加约3倍, 添加钙絮凝可使热解液的溶解性COD(SCOD)与TCOD的比值增加25.3%、污泥CST降低72.0%。综上所述, 过氧化钙对热解液脱氮效能的强化机制在于钙絮凝作用去除了剩余污泥中的大分子惰性物质, 从而提升了热解液中可生化碳源的比例。

关键词: 污泥热解; 过氧化钙; 污泥脱水性能; 脱氮效能

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)03-0031-07

Calcium Peroxide Enhanced Nitrogen Removal Efficiency of Excess Sludge Pyrolytic Liquid

PENG Xing-yuan^{1,2}, XIAO Yue-bing^{1,2}, ZHENG Meng-qi^{1,2}, WANG Yan³,
QIAN Jun³, MEI Hong³, WANG Wei^{1,2,3}

(1. College of Civil Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Provincial Engineering Laboratory for Rural Water Environment and Resources, Hefei 230009, China; 3. Anhui Provincial Key Laboratory of Industrial Wastewater and Environmental Treatment, Hefei 230022, China)

Abstract: The excess sludge is rich in organic matter, easy to cause secondary pollution and has high treatment cost, so it is necessary to explore the method of its resource recovery. In this study, calcium peroxide (CaO_2) combined with pyrolysis was employed to treat excess sludge to enhance biological nitrogen removal. Compared with the pyrolysis treatment of excess sludge, the total chemical oxygen demand (TCOD) in the pyrolysis liquid from the combined process increased by 11.3%, the denitrification rate and nitrogen removal efficiency increased by 59.5% and 19.6%, respectively, and the sludge

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC0408502); 企业研发项目(W2020JSKF0733); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(PA2021KCPY0029)

通信作者: 王伟 E-mail: dwhit@126.com

capillary suction time (CST) decreased by 33.7%. The results of single factor experiment showed that the addition of oxidant had no obvious improvement on the composition and nitrogen removal efficiency of the sludge pyrolytic liquid, the addition of alkali increased the TCOD of the pyrolytic liquid by approximately 3 times, and the addition of flocculent calcium increased the ratio of soluble COD (SCOD) to TCOD of the pyrolytic liquid by 25.3% and decreased the CST of the sludge by 72.0%. In summary, the mechanism of calcium peroxide enhanced nitrogen removal efficiency was that the calcium flocculation removed the macromolecular inert substances in the excess sludge, thereby increasing the proportion of biodegradable carbon sources in the pyrolytic liquid.

Key words: sludge pyrolysis; calcium peroxide; sludge dewatering performance; nitrogen removal efficiency

截至2019年我国已建成5 476座污水处理厂, 剩余污泥年产量达到了 $3\,904 \times 10^4$ t(按80%含水率计)^[1]。显然,我国污水处理厂的剩余污泥处置任务仍然严峻。通常,剩余污泥先经过浓缩处理,然后通过厌氧消化实现稳定化和资源化,再加药调理并脱水制成泥饼外运,最后再对污泥进行最终处置^[2]。虽然剩余污泥厌氧消化能够回收沼气,但这种方法的水力停留时间长且难以控制。除此之外,污泥热水解也能促进剩余污泥高效释放有机物,并可用于生物脱氮的补充碳源^[3-4]。该技术近年来在我国得到快速推广,污泥处理能力在2019年达到8 342 t/d,相比2014年提高了近4倍^[1]。剩余污泥的融胞热解是释放有机碳源的限速步骤,为此研究者不断尝试新方法来提升剩余污泥的破壁效果。例如,碱热处理能有效促进污泥破碎为细小颗粒^[5];臭氧处理也能促进污泥破壁,从而加快污泥水解酸化进程^[6]。

过氧化钙是一种安全的固态过氧化物,其与剩余污泥进行反应不仅能有效降低污泥比阻,而且还能促进污泥絮体的溶解^[7]。有研究将 CaO_2 应用于剩余污泥厌氧消化中,既能有效促进污泥产酸,又能提升污泥脱水性能^[8-9]。另外, CaO_2 还能够促进污泥中有机污染物的去除,使难降解物质种类减少约35%^[10]。然而, CaO_2 对剩余污泥热解液脱氮效果的作用尚不清楚。为此,笔者探究了过氧化钙联合热解处理剩余污泥的碳源释放效果、污泥脱水性能和热解液脱氮效能,分析了其作用机制,以期对剩余污泥的处理处置和资源化利用提供参考。

1 材料与方法

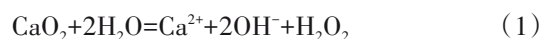
1.1 剩余污泥的来源及性质

实验用剩余污泥取自合肥市朱砖井污水处理

厂,分3次取样,于4℃下保存,其pH为7.50~7.69、含水率为97.93%~98.18%、MLSS为18.18~20.73 g/L、MLVSS为6.51~7.96 g/L。

1.2 剩余污泥热解实验

剩余污泥热解实验采用DF-101Z集热式恒温磁力搅拌器进行,均在90℃下加热1 h。首先设置不同投加量的 CaO_2 (浓度为75%):0.10、0.20和0.30 g/gVS,考察热解联合 CaO_2 处理剩余污泥的效能。然后,进行单因素实验,根据式(1)和0.30 g/gVS的 CaO_2 投加量来换算得到相同物质的量浓度的 CaCl_2 、 NaOH 、 H_2O_2 和 CaO ,并将其分别联合热解处理剩余污泥,以研究 CaO_2 在污泥热解中的作用机制。 CaCl_2 、 NaOH 、 H_2O_2 (浓度为30%)、 CaO 和 CaO_2 (浓度为75%)的投加量分别为0.46 g/gVS、0.33 g/gVS、0.43 mL/gVS、0.23 g/gVS和0.30 g/gVS。



1.3 反硝化活性实验

污泥反硝化活性实验中TCOD和硝态氮初始浓度分别为180和30 mg/L,接种污泥的MLVSS为2 g/L。其中,TCOD和硝态氮分别由污泥热解液和硝酸钠配制,接种污泥采用污水厂的活性污泥。实验采用稀盐酸调节pH,并利用磁力搅拌器保持溶液为混匀状态,同时用塑料膜封口以维持缺氧环境^[11]。测定第0和24小时水样的TCOD浓度,并定时测定滤后水样中硝态氮和亚硝态氮的浓度之和($\text{NO}_x^- - \text{N}$)。污泥的反硝化速率按下式计算:

$$\text{NUR} = \frac{K_{\text{NO}_x^- - \text{N}}}{C} \quad (2)$$

式中:NUR为反硝化速率(以 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 计),mg/(gVS·h); $K_{\text{NO}_x^- - \text{N}}$ 为 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 浓度的下降斜率,mg/(L·

h);C为污泥浓度(以MLVSS计),g/L。

1.4 分析项目与测定方法

污泥毛细吸水时间(CST)采用 Triton304M 型 CST测定仪测定;污泥离心处理后测定 TCOD,再由 0.45 μm 滤头过滤后测定 SCOD,两者均采用快速消解法测定;硝态氮采用紫外分光光度法测定,亚硝态氮采用磺胺-盐酸萘乙二胺分光光度法测定;三维荧光光谱采用日立 F4600 型荧光光谱仪测定,利用 MATLAB 的 drEEM 工具箱去除瑞利散射和拉曼散射。

2 结果与讨论

2.1 剩余污泥的脱水性能

污泥毛细吸水时间(CST)是指污泥中的水分在特定滤纸上平行渗透指定距离所耗费的时间,CST值越小,则表示污泥的脱水性能越好。在本研究中,不同药剂联合热解处理剩余污泥的脱水性能如图1所示。

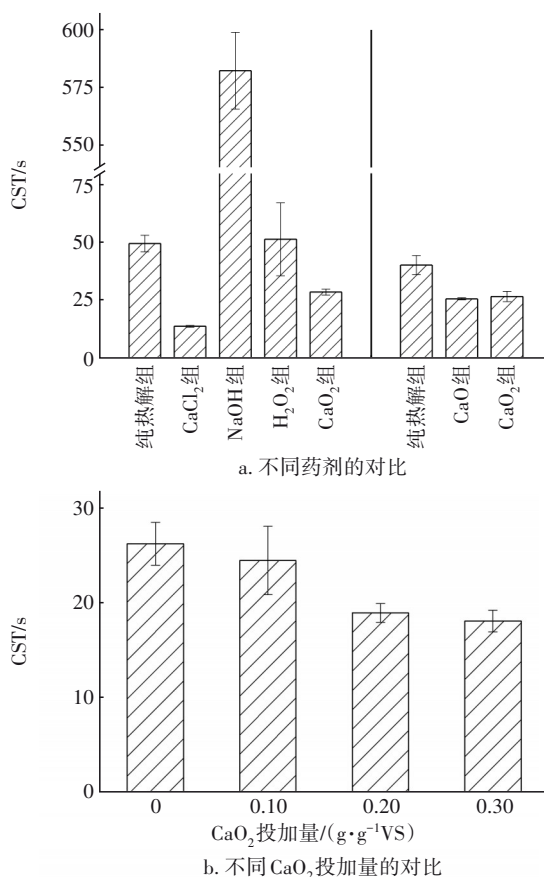


图1 不同药剂联合热解处理剩余污泥的脱水性能

Fig.1 Dewatering performance of excess sludge treated by thermal hydrolysis coupled with different chemicals

单因素实验结果表明,相比纯热解组,NaOH组

的污泥 CST增加了 10.72 倍[见图 1(a)],这是因为碱会进一步提升污泥破壁程度,而大量 1~10 μm 粒径微粒的释放会增大污泥比阻和污泥黏度,从而恶化污泥脱水性能^[12]。 CaCl_2 组的污泥脱水性能明显改善,相比纯热解组,污泥 CST下降了 72.0%; CaO 组和 CaO_2 组的处理效果相接近,污泥 CST分别下降了 36.0% 和 33.7%。这是因为 Ca^{2+} 与 Fe^{3+} 一样,均能够改善污泥的脱水性能^[13]。钙絮凝会生成氢氧化钙和碳酸钙来改善污泥絮体结构,也能够与溶解性微生物聚合物结合形成致密的絮体,使得污泥颗粒之间具有稳定的过水通道,从而改善污泥的脱水性能^[14-15]。

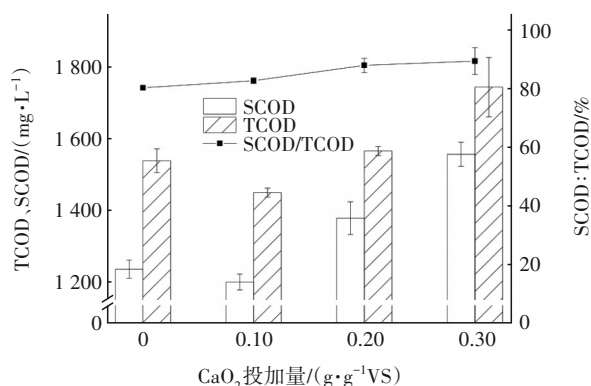
不同 CaO_2 投加量的实验结果表明, CaO_2 组的污泥 CST随其投加量的增加而逐渐下降,并在投加量为 0.20 g/gVS 时比纯热解组明显降低了 27.8%[见图 1(b)]。CST 值虽然在 CaO_2 投加量为 0.30 g/gVS 下存在继续下降的趋势,但是效果并不显著。因此在改善热解污泥脱水性能方面,投加 0.20 g/gVS 的 CaO_2 更加经济高效。

2.2 剩余污泥热解液的碳源释放量

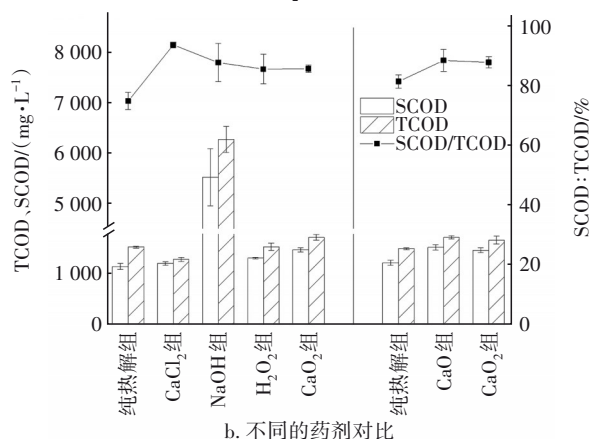
CaO_2 联合热解处理剩余污泥的碳源释放量如图 2 所示。从图 2(a)可以看出,随着 CaO_2 投加量的增加,SCOD 和 TCOD 浓度均呈增大趋势,当 CaO_2 投加量为 0.30 g/gVS 时,SCOD 和 TCOD 浓度均达到了最大值,分别为 1 555.56、1 742.22 mg/L ,相比纯热解组分别提高了 25.9% 和 13.3%。SCOD/TCOD(即 SCOD:TCOD)值随着 CaO_2 投加量的增加而略微上升,这说明热解液中小分子有机质的占比在逐渐提升,但是效果并不显著。

如图 2(b)所示,在单因素实验中,NaOH 组的 TCOD 浓度最高,达到了 6 266.67 mg/L ,相比纯热解组增加了约 3 倍。NaOH 组不仅在碱热作用下促进了污泥颗粒中胞外聚合物(EPS)的溶解,有助于碳水化合物和蛋白质分解成多糖和氨基酸等更小的可溶性物质;同时,碱作用还会促使微生物细胞膜和细胞壁上的脂类物质因皂化反应而溶出,从而使得微生物细胞在受热时更容易破壁并释放出更多的胞内物质,因此碱是进一步提升污泥颗粒热解程度的关键^[16]。同样具有碱作用的 CaO 组和 CaO_2 组的 TCOD 浓度也分别比纯热解组增加了 14.9% 和 11.3%,但是仅约为 NaOH 组的 1/4。 CaCl_2 组的 TCOD 浓度相比纯热解组减少了 15.9%,从 SCOD/

TCOD值来看, CaCl_2 组的比值最高, 比纯热解组增加了25.3%, 并且含 Ca^{2+} 各组的比值相比纯热解组均有不同程度的提升, 这都反映了 Ca^{2+} 的絮凝作用能够有效去除热解液中的惰性有机物。



a. 不同 CaO_2 投加量的对比



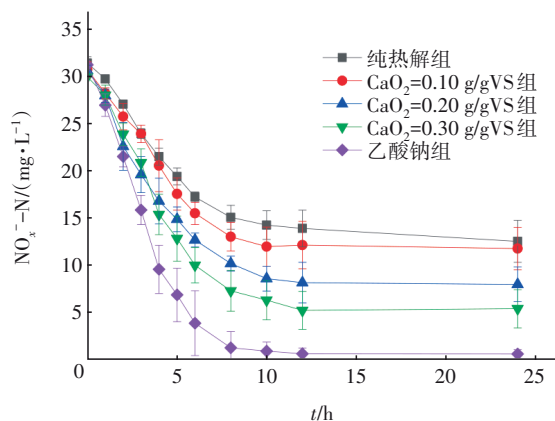
b. 不同的药剂对比

图2 不同药剂联合热解处理剩余污泥的碳源释放量

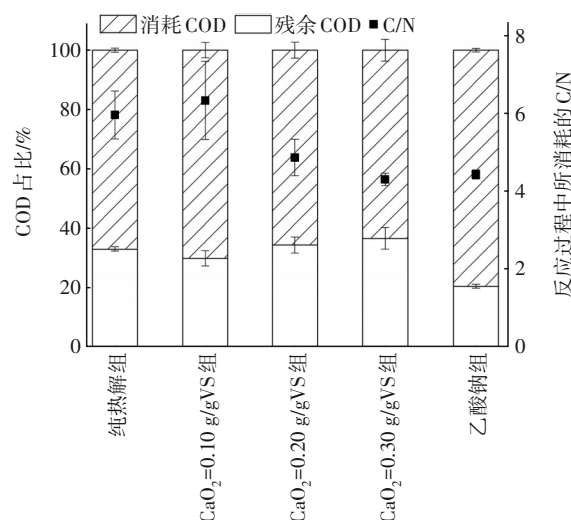
Fig.2 Carbon source release of excess sludge treated by thermal hydrolysis coupled with different chemicals

2.3 剩余污泥热解液的脱氮效能

不同 CaO_2 投加量下剩余污泥热解液的反硝化脱氮效能如图3所示。



a. 热解液的脱氮效率



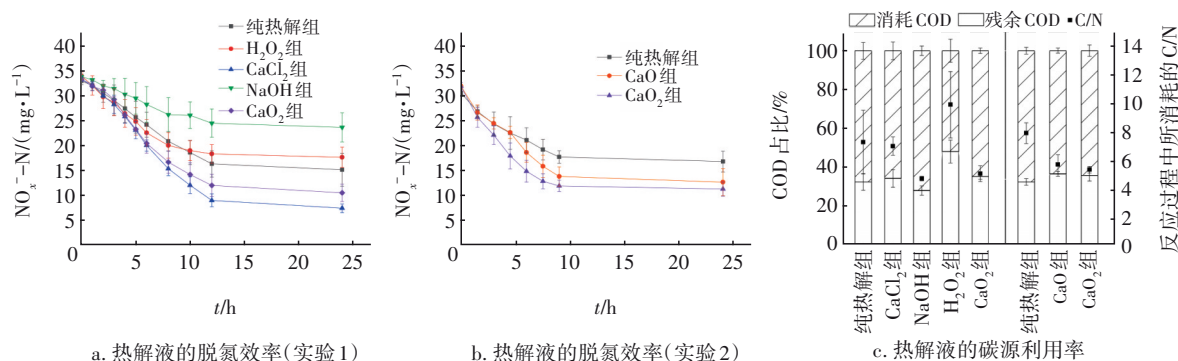
b. 热解液的碳源利用率

图3 不同 CaO_2 投加量下剩余污泥热解液的反硝化脱氮效能

Fig.3 Denitrification efficiency of excess sludge thermal hydrolyzed liquid at different CaO_2 dosages

由图3(a)可知, 随着 CaO_2 投加量的增加, 污泥热解液的反硝化脱氮效能逐步提升, 其脱氮率相比纯热解组最多提高了21.8%。由图3(b)可知, 纯热解组和 CaO_2 联合热解组的热解液碳源利用率都在60%~70%之间, 这与他人的研究结果相近^[3]; 当 CaO_2 投加量为0.30 g/gVS时, 其反应的C/N(化学需氧量消耗量与脱氮量之比)降至4.3, 远低于纯热解组。虽然污泥热解液的脱氮效能低于乙酸钠, 但实验证明污泥热解液可以用作反硝化补充碳源, 并且 CaO_2 的添加能进一步提升其反硝化脱氮效能。

在单因素实验中, CaO_2 联合热解处理剩余污泥的作用机制分析结果如图4所示。可以看出, NaOH组的热解液反硝化脱氮效果最差。虽然碱热作用能促进有机物大量释放, 但是其脱氮效能显著下降。相比之下, 纯热解组的TCOD浓度远低于NaOH组, 但是其反硝化效果更好。 H_2O_2 组的反硝化速率和纯热解组相近, 仅在碳源利用率和脱氮率上分别比纯热解组低1.8%和6.0%。钙絮凝能够显著改善热解液的脱氮效能。其中, CaCl_2 组仅在纯热解条件下发挥钙絮凝作用, 其反硝化脱氮效果最好, 反硝化速率和脱氮率分别为1.06 $\text{mg}/(\text{gVS}\cdot\text{h})$ 和78.0%, 比纯热解组分别提升了49.6%和23.8%, 碳源利用率也达到了72.3%。 CaO 组和 CaO_2 组在碱热条件下发挥钙絮凝作用, 它们的脱氮效能相近, 反硝化速率分别比纯热解组提升了47.3%和59.5%, 脱氮率也分别提升了15.2%和19.6%。

图4 CaO_2 联合热解处理剩余污泥的作用机制分析Fig.4 Mechanism analysis of CaO_2 coupled thermal hydrolysis treatment of excess sludge

2.4 剩余污泥热解液的组分分析

不同药剂组剩余污泥热解液的三维荧光光谱如图5所示,荧光类物质占比如图6所示。可以看出,碱作用显著促进了污泥热解,所以NaOH组的荧光范围最广,其腐殖酸类物质占比达到了29.1%。腐殖酸类物质是一类大分子、难降解的有机物,它能与微生物聚合物紧密结合,阻碍水解酶工作^[17],

也能通过共价键作用或絮凝作用与水解酶结合来阻碍有机质水解^[18-19],从而抑制脱氮过程。纯热解组的腐殖酸类物质仅占10.2%,而纯热解组的碳源利用率比NaOH组提高了15.7%,反硝化脱氮效果也更好。 H_2O_2 组的荧光光谱与纯热解组相近,这表明氧化作用在污泥热解过程中未能显著改变热解液的成分。

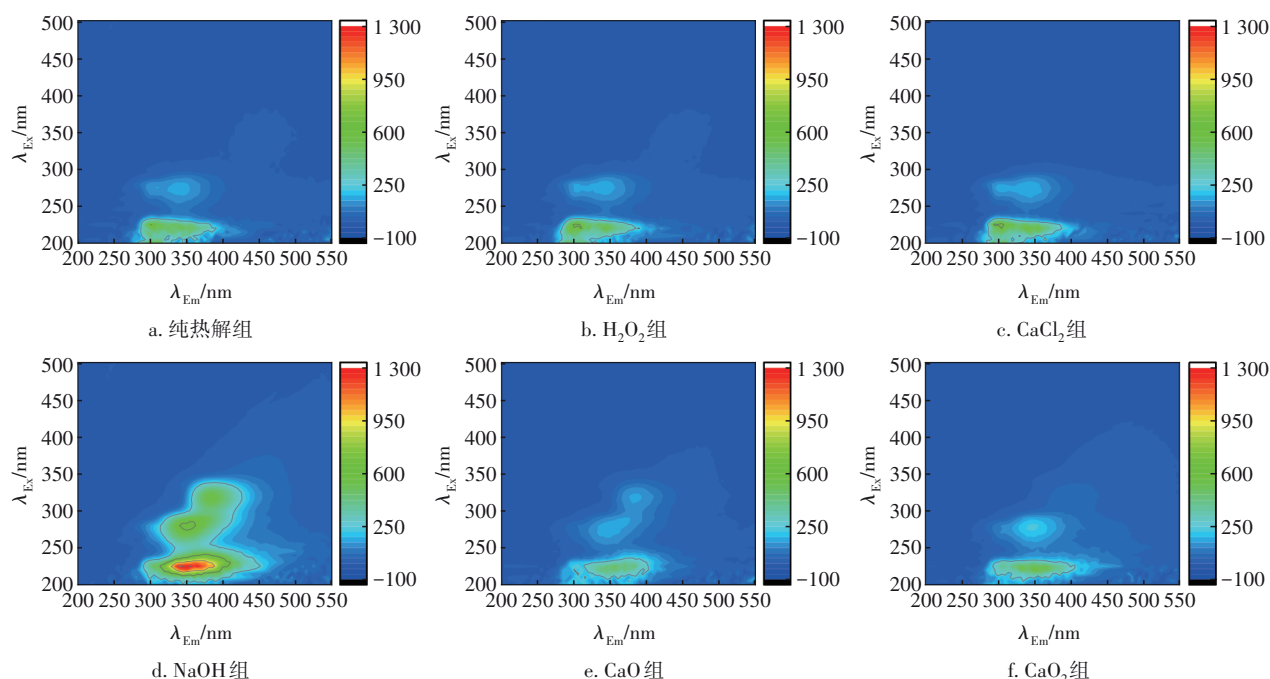


图5 不同药剂组剩余污泥热解液的三维荧光光谱

Fig.5 Three-dimensional fluorescence spectra of excess sludge pyrolytic liquid in different chemicals group

如图5(c)所示,钙絮凝明显去除了腐殖酸类物质。相比纯热解组和 H_2O_2 组, CaCl_2 组在 $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}=325\sim 375\text{ nm}/400\sim 500\text{ nm}$ 的腐殖酸类区域的荧光强度明显降低,其蛋白类物质相对含量增加,而蛋白类物质能提升反硝化效果^[20-21]。

CaO_2 组和CaO组的腐殖酸类物质占比较NaOH

组分别降低了5.6%和8.2%,而蛋白类物质占比分别增加了7.3%和8.8%,富里酸类物质占比分别增加了2.6%和2.2%。同时,这两组的富里酸类物质占比也比纯热解组分别提高了6.4%和6.0%。富里酸类物质比腐殖酸类物质具有更低的分子质量和更多的活性含氧基团^[22],它能够提高反硝化关键

酶的活性,从而提升反硝化效果^[23]。在热碱条件下利用钙絮凝作用可以获得分子质量更小、易生物降解的有机物,从而有助于提升污泥热解液的脱氮效果。

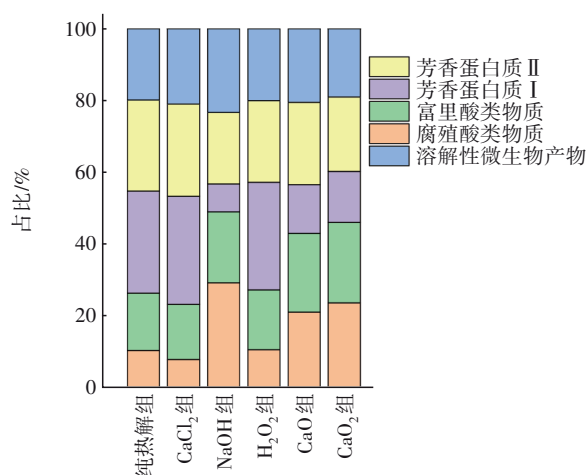


图6 不同药剂组剩余污泥热解液的荧光类物质占比

Fig.6 Proportion of fluorescent substances in excess sludge pyrolytic liquid of different chemicals group

3 结论

① 针对剩余污泥有机质含量高、易污染的问题,采用过氧化钙联合热解处理剩余污泥用于强化生物脱氮。相比于污泥纯热解处理,过氧化钙联合热解处理的污泥CST值可降低33.7%,热解液的TCOD浓度增加11.3%,热解液的反硝化速率和脱氮率分别提升59.5%和19.6%。

② 单因素对比实验结果表明,相较于纯热解处理,碱热作用促进了有机物的释放,可使热解液的TCOD浓度增加约3倍;钙絮凝改善了热解液的可生化性,可使其反硝化速率和脱氮率分别增加49.6%和23.8%,同时钙絮凝还可提升热解污泥的脱水性能,使CST值降低72.0%。

参考文献:

- [1] WEI L L, ZHU F Y, LI Q Y, *et al.* Development, current state and future trends of sludge management in China: based on exploratory data and CO₂-equivalent emissions analysis [J]. *Environment International*, 2020, 144: 106093.
- [2] 郝晓地, 张璐平, 兰荔. 剩余污泥处理/处置方法的全球概览 [J]. *中国给水排水*, 2007, 23(20): 1-5.
HAO Xiaodi, ZHANG Luping, LAN Li. Global overview of excess sludge treatment and disposal methods [J]. *China Water & Wastewater*, 2007, 23(20): 1-5 (in Chinese).
- [3] GUO Y D, GUO L, SUN M, *et al.* Effects of hydraulic retention time (HRT) on denitrification using waste activated sludge thermal hydrolysis liquid and acidogenic liquid as carbon sources [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 224: 147-156.
- [4] WU Y Q, SONG K, JIANG Y H, *et al.* Effect of thermal hydrolysis sludge supernatant as carbon source for biological denitrification with pilot-scale two-stage anoxic/oxic process and nitrogen balance model establishment [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2018, 139: 132-138.
- [5] 李卓君, 王旭东, 吕永涛, 等. 碱热处理对污泥颗粒及脱水性能的影响特性 [J]. *中国给水排水*, 2019, 35(13): 11-15.
LI Zhuojun, WANG Xudong, LÜ Yongtao, *et al.* Influence of alkaline-thermal treatment on sewage sludge particle and dewatering performance [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(13): 11-15 (in Chinese).
- [6] 赵玉鑫, 杨静, 张军军, 等. 臭氧投量对污泥水解酸化过程的影响 [J]. *中国给水排水*, 2016, 32(9): 123-126.
ZHAO Yuxin, YANG Jing, ZHANG Junjun, *et al.* Effect of ozone dosage on sludge hydrolysis acidification [J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(9): 123-126 (in Chinese).
- [7] CHEN Z, ZHANG W J, WANG D S, *et al.* Enhancement of waste activated sludge dewaterability using calcium peroxide pre-oxidation and chemical re-flocculation [J]. *Water Research*, 2016, 103: 170-181.
- [8] 范子奇, 王应军, 任垠安. CaO₂联合热预处理对污泥产酸的影响及菌群分析 [J]. *中国给水排水*, 2021, 37(15): 21-27.
FAN Ziqi, WANG Yingjun, REN Yin'an. Effect of calcium peroxide combined with thermal pretreatment on acid production of sludge and analysis of bacterial community [J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(15): 21-27 (in Chinese).
- [9] HUANG X, DONG W Y, WANG H J, *et al.* Enhance primary sludge acidogenic fermentation with CaO₂ addition: investigation on soluble substrate generation, sludge dewaterability, and molecular biological characteristics [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 228: 1526-1536.

- [10] ZHANG A, WANG J, LI Y M. Performance of calcium peroxide for removal of endocrine-disrupting compounds in waste activated sludge and promotion of sludge solubilization [J]. *Water Research*, 2015, 71: 125–139.
- [11] 郑晓浩. 外回流/钙离子强化污泥热碱解及改善其脱水性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021: 13.
ZHENG Xiaohao. Research on Enhancing Thermal Alkaline Hydrolysis of Sludge by External Reflux/Calcium Ion and Improving Its Dewatering Performance [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2021: 13 (in Chinese).
- [12] WU B R, DAI X H, CHAI X L. Critical review on dewatering of sewage sludge: influential mechanism, conditioning technologies and implications to sludge re-utilizations [J]. *Water Research*, 2020, 180: 115912.
- [13] YU J, ZHAO Y, MA X, *et al.* Effect of cations on simultaneous enhancement of dewaterability and settleability of activated sludge under mild thermal treatment [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(14): 6217–6223.
- [14] YU J, GUO M H, XU X H, *et al.* The role of temperature and CaCl_2 in activated sludge dewatering under hydrothermal treatment [J]. *Water Research*, 2014, 50: 10–17.
- [15] YU Y, WEI H Z, YU Y H, *et al.* Influence of calcium compounds as a compression framework on activated sludge dewaterability and calorific value [J]. *Environmental Technology*, 2018, 39(8): 1025–1031.
- [16] NEYENS E, BAEYENS J, CREEMERS C. Alkaline thermal sludge hydrolysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 97(1/3): 295–314.
- [17] XU Y, LU Y Q, ZHENG L K, *et al.* Effects of humic matter on the anaerobic digestion of sewage sludge: new insights from sludge structure [J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125421.
- [18] LI J, HAO X D, VAN LOOSDRECHT M C M, *et al.* Effect of humic acids on batch anaerobic digestion of excess sludge [J]. *Water Research*, 2019, 155: 431–443.
- [19] HUANG F, LIU H, WEN J, *et al.* Underestimated humic acids release and influence on anaerobic digestion during sludge thermal hydrolysis [J]. *Water Research*, 2021, 201: 117310.
- [20] GAO L J, HAN F, ZHANG X W, *et al.* Simultaneous nitrate and dissolved organic matter removal from wastewater treatment plant effluent in a solid-phase denitrification biofilm reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 314: 123714.
- [21] SUN J, SUN M, GUO L, *et al.* The effects of denitrification with sludge alkaline fermentation liquid and thermal hydrolysis liquid as carbon sources [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(76): 72333–72341.
- [22] RIGOBELLO E S, CAMPOS S X, AZEVEDO E R D, *et al.* Comparative characterization of humic substances extracted from freshwater and peat of different apparent molecular sizes [J]. *Revista Ambiente & Água*, 2017, 12: 774–785.
- [23] LI M, SU Y L, CHEN Y G, *et al.* The effects of fulvic acid on microbial denitrification: promotion of NADH generation, electron transfer, and consumption [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(12): 5607–5618.

作者简介: 彭星源(1997–), 男, 湖南湘潭人, 硕士研究生, 主要研究方向为污泥处置技术。

E-mail: 1603794311@qq.com

收稿日期: 2022-03-02

修回日期: 2022-05-06

(编辑: 刘贵春)