

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.23.019

利用污水污泥制备有机聚集介质的条件及性能

孙 昕^{1,2}, 查 晓^{1,2}, 黄 勇^{1,2,3}, 郁永蕊^{1,2}

(1. 苏州科技大学 环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009; 2. 苏州科技大学 环境生物
与技术研究所, 江苏 苏州 215009; 3. 城市生活污水资源化利用技术国家地方联合工程
实验室, 江苏 苏州 215009)

摘 要: 以污水污泥作为原料,通过水热处理和酸提取得到液相大分子物质(HL-MMP),再通过接枝共聚甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(DMC)制备成聚集介质,用于污水中有机物的去除和富集。考察了不同水热温度、时间、固体与碱的质量投加比(简称碱投加比,下同)条件下HL-MMP产率、分子质量、官能团、有机组分及水热产物中有机物分布等特性的变化,并与剩余污泥水热产物特性进行对比。探究聚集介质对生活污水中有机物及氮、磷的去除和保留效果。结果表明,随着温度和碱投加量的增加,液化率不断提高,有机物在酸提取物中的占比,即HL-MMP产率呈现先升后降的变化趋势。随着温度的上升,HL-MMP的腐殖质特性增强且富里酸类物质含量和分子质量增加,并且具备脂肪族化合物的特性,同时含有蛋白质及氨基酸组分。在150℃、30 min、碱投加比为1:0.10的水热条件和50℃、过硫酸钾(KPS)投加比为1:0.2、DMC投加比为1:0.7的条件下制得聚集介质。当聚集介质投加量为30 mg/L时,其对生活污水中浊度和COD的去除率分别达到96.9%和75.0%,且对氨氮和磷的保留率分别达到85.6%和58.6%以上。

关键词: 污水污泥; 水热反应; 接枝共聚; 聚集介质

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)23-0124-08

Preparation of Coarse Organic Flocculant from Sewage Sludge: Parameter Optimization and Performance Evaluation

SUN Xin^{1,2}, ZHA Xiao^{1,2}, HUANG Yong^{1,2,3}, YU Yong-rui^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Institute of Environmental Biology and Technology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 3. National and Local Joint Engineering Laboratory of Urban Water Resources Utilization Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: Liquid-phase macromolecular substances (HL-MMP) were obtained from sewage sludge through hydrothermal treatment followed by acid extraction. Subsequently, a coarse organic flocculant was prepared via graft copolymerization of methylacryloyloxy ethyltrimethyl ammonium chloride (DMC), which was employed for the removal and enrichment of organic matters from wastewater. The variations in yield, molecular weight, functional groups, organic components, and the distribution of organic matters in the hydrothermal products of HL-MMP were systematically investigated under different hydrothermal conditions, including temperature, reaction time, and the mass ratio of solid to alkali (hereinafter referred

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51938010)

通信作者: 黄勇 E-mail: yhuang@mail.usts.edu.cn

to as the alkali dosage ratio). These characteristics were further compared with those of hydrothermal products derived from excess sludge. The removal and retention effects of coarse organic flocculant on organic matters, nitrogen, and phosphorus in domestic wastewater were investigated. As the temperature and alkali dosages increased, the liquefaction rate steadily improved, while the proportion of organic matters in the acid extract, indicating the yield of HL-MMP, exhibited an initial increase followed by a subsequent decrease. With increasing temperature, the humic characteristics of HL-MMP were enhanced, accompanied by an increase in the content and molecular weight of fulvic acid. Additionally, HL-MMP exhibited aliphatic compound characteristics and contained protein and amino acid components. The coarse organic flocculant was prepared under hydrothermal conditions at 150 °C for 30 minutes with an alkali dosage ratio of 1:0.10, followed by treatment at 50 °C using a potassium persulfate (KPS) dosage ratio of 1:0.2 and a DMC dosage ratio of 1:0.7. When the dosage of the coarse organic flocculant was 30 mg/L, the removal efficiencies of turbidity and COD from domestic wastewater reached 96.9% and 75.0%, respectively, while the retention rates of ammonia nitrogen and phosphorus exceeded 85.6% and 58.6%, respectively.

Key words: sewage sludge; hydrothermal reaction; grafting copolymerization; coarse organic flocculant

在污水资源化理念下,污水中的有机物被视为可回收资源,通过相关技术能将其转化为生物油、吸附剂、甲烷等^[1]。而现行污水处理方式主要采用有机物好氧转化法,处理过程中有机物被转化成CO₂,导致资源破坏、高能耗和高碳排放。因此,在避免被生物转化的情况下如何去除并富集有机物成为城市污水资源化处理潜在发展方向^[2]。由于城市污水中的有机物浓度偏低,影响了资源回收的经济可行性。而利用有机絮凝剂进行化学强化絮凝可在去除和富集有机物的同时保留污水中的氮、磷,这为后续生物处理及资源回收提供基础。基于此,可利用水热反应和改性技术将污泥制备成聚集介质(粗有机絮凝剂),并将其用于去除和富集污水中的有机物,从而实现污泥资源化利用的创新思路。

前期研究中,先以污水污泥作为原料,通过对污泥水热液相产物进行酸提取得到液相大分子聚合物(HL-MMP),将其作为改性制备过程中甲基丙烯酸氧基乙基三甲基氯化铵(DMC)的大分子骨架,并利用HL-MMP、DMC和丙烯酰胺(AM)在较高的比例下制备聚集介质^[2],同时对比了接枝共聚和醚化两种改性技术^[3]。在此基础上,利用剩余污泥作为原料,优化水热参数的同时通过接枝共聚在更低的DMC投加比及不添加AM的条件下制备聚集介

质^[4]。HL-MMP在接枝共聚过程中可以作为DMC单体的大分子骨架,但水热及改性制备参数优化的研究针对的是剩余污泥。因此,笔者将针对污水污泥,研究水热条件对污水污泥HL-MMP特性的影响,同时与剩余污泥HL-MMP特性进行对比,并利用HL-MMP与DMC在较低的投加比例下制备聚集介质,探究不同制备条件下聚集介质的絮凝性能。

1 材料与方 法

1.1 实验原材料

污泥取自苏州某城市污水厂中试混凝沉淀装置中的初沉污泥,其含水率为(96.7±0.76)%,总固体(SS)为(4.07±0.90) mg/L,挥发性固体(VSS)为(2.74±0.80) mg/L。

1.2 实验方法

水热反应:称取一定量污泥于水热反应釜内,设置固体与NaOH的质量投加比(1:0.03、1:0.04、1:0.05、1:0.06、1:0.10、1:0.12,简称碱投加比,下同)和水热温度(80、100、120、130、140、150 °C),并保持搅拌桨转速为250 r/min,待达到相应温度后持续反应一定时间(20、30、60、90、120 min),反应完成后,冷却至室温开釜。

HL-MMP的提取:将水热产物在转速为4 000 r/min下离心15 min,收集固液分离后的液相产物,利用HCl调节水热液pH为2~3进行酸沉降,弃去上清

液,取沉淀部分在转速为4 000 r/min下离心5 min,所得固相产物即为HL-MMP。

接枝共聚反应:将HL-MMP与去离子水按照1 g:70 mL进行溶解,用NaOH溶液调节pH至5后加入四颈烧瓶中,并将其置于集热式恒温加热磁力搅拌器中,升温至50℃后,以过硫酸钾(KPS)为引发剂,反应20 min,保持约10 s一滴的速度滴加DMC溶液,滴加结束后立即升温至需要的反应温度(50、70℃)。达到目标温度后开始计时3 h,其中前30 min持续通入N₂以去除系统中的氧气,防止引发剂失效。反应结束后得到的液相产物即为粗制聚集介质,用于混凝实验。经丙酮溶液清洗3次后,在70℃下烘干,磨粉获得精制产品用于表征分析。

混凝沉淀实验:混凝过程设为快速、中速和慢速搅拌三个阶段,时间分别为1、4、15 min,对应转速分别为250、80、30 r/min,沉淀时间为30 min。

将1 g干燥的高岭土样品溶解到4 L水中,配制浓度为250 mg/L的高岭土悬浊液。生活污水取自苏州某城市污水厂,浊度为325 NTU,COD为493 mg/L,其中颗粒态COD(pCOD)、胶体态COD(cCOD)、溶解态COD(sCOD)浓度分别为269、140和84 mg/L。

1.3 检测项目及方法

HL-MMP产率(Y)按式(1)计算,污泥液化率(Q)按式(2)计算。通过测定固相、HL-MMP及液相剩余中有机物含量,计算有机物在不同水热产物中的占比,其中液相剩余中的占比(P)利用差减法计算,见式(3)。

$$Y = \frac{V_1}{V_2} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = \frac{G_1 - G_2}{G_1} \times 100\% \quad (2)$$

$$P = 100\% - P_1 - P_2 \quad (3)$$

式中: Y 为HL-MMP产率,%; V_1 为HL-MMP的VSS含量,mg/L; V_2 为污泥的VSS含量,mg/L; Q 为污泥液化率,%; G_1 为污泥干质量,g; G_2 为水热后固相干质量,g; P 为液相剩余中有机物的占比,%; P_1 为固相中有机物占比,%; P_2 为HL-MMP中有机物占比,%。

取液面以下2 cm处水样测定浊度、COD及氮和磷。浊度采用浊度仪测定。COD采用重铬酸钾法测定,cCOD和sCOD分别经过25 μm滤膜和0.22

μm滤膜过滤后测定,pCOD通过差减法计算获得。氨氮、磷酸盐及总磷分别采用纳氏试剂分光光度法、钼锑抗分光光度法和过硫酸钾氧化-钼酸铵分光光度法测定。

相对分子质量采用高效液相色谱进行测定。采用傅里叶变换红外光谱仪分析有机物官能团。采用三维荧光分光光度计分析有机物组分。

2 结果与讨论

2.1 水热参数对水热产物特性的影响

2.1.1 对水热产物有机物分布的影响

在碱投加比为1:0.06、反应时间为30 min的条件下,温度对HL-MMP产率的影响如图1所示。可以看出,随着温度的升高,污泥液化率不断增大,由33.2%增加至50.3%,并且在130℃后趋于平缓。HL-MMP产率呈先升后降的趋势,在120℃时产率达到峰值30.3%。可见,温度对HL-MMP产率和污泥液化率的影响较为明显。

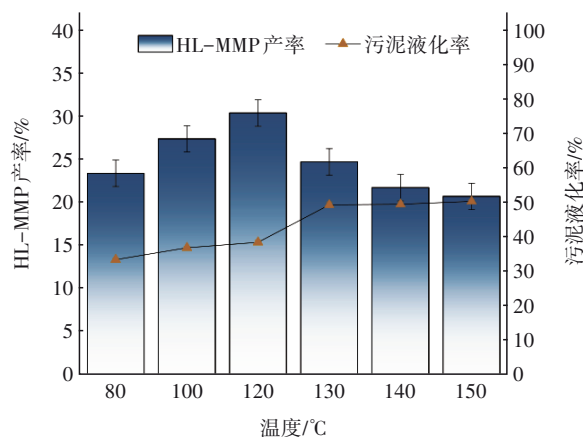


图1 温度对HL-MMP产率的影响

Fig.1 Effect of temperature on yield of HL-MMP

在温度为120℃、碱投加比为1:0.06条件下,反应时间对HL-MMP产率和污泥液化率的影响表明,随反应时间的延长,HL-MMP产率在28%~33%之间,整体差距较小。可见,反应时间对HL-MMP产率和污泥液化率的影响较小。

在温度为120℃、反应时间为30 min的条件下,碱投加量对HL-MMP产率和液化率的影响表明,随着碱投加量的增加,水热液pH由8.23升至10.45,污泥液化率由29.9%升至55.3%,并在碱投加比为1:0.10后趋于稳定。而HL-MMP产率先升后降,且在碱投加比为1:0.10时达到峰值31.7%。碱的投加提高了污泥液化率和HL-MMP产率,但过高的碱

投加量反而使 HL-MMP 产率下降。

在碱投加比为 1:0.06、反应时间为 30 min 条件下,温度对水热产物中有机物分布的影响见图 2。可知,随着温度的升高,有机物在固相中的占比不断下降,由 58% 降至 32%,在液相剩余中的占比则呈相反的趋势,由 19% 增至 48%,而在 HL-MMP 中的占比先升后降,且在 120 °C 时达到峰值 31%。

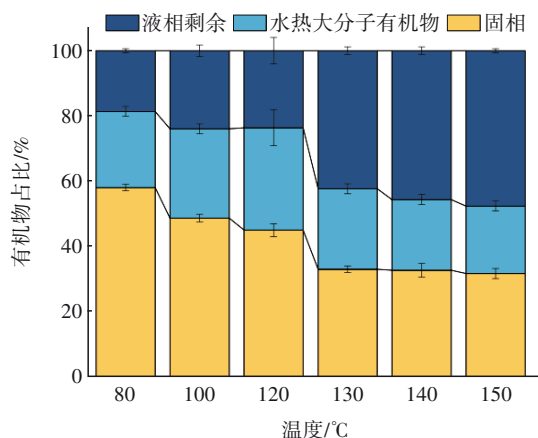


图 2 温度对水热产物中有机物分布的影响

Fig.2 Effect of temperature on organic distribution of hydrothermal products

在碱投加比为 1:0.06、温度为 120 °C 下,反应时间对有机物分布的影响表明,随着反应时间的增加,有机物在固相、HL-MMP 和液相剩余三项组分中占比的变化较小。当反应 30、60 min 时,有机物在 HL-MMP 中的占比较高,且均为 33%。因此,反应时间对水热产物中有机物占比的影响较小。

在温度为 120 °C、反应时间为 30 min 条件下,碱投加比对有机物分布的影响如图 3 所示。

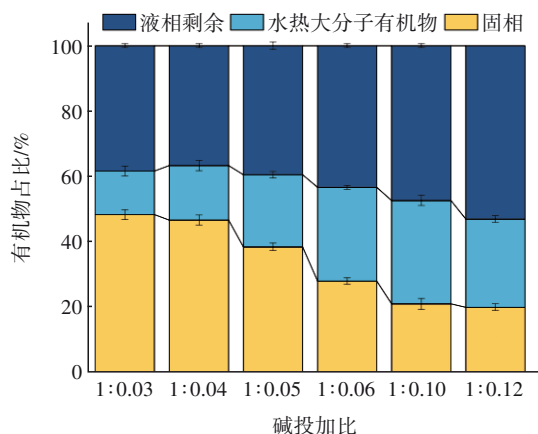


图 3 碱投加比对水热产物中有机物分布的影响

Fig.3 Effect of alkali dosage ratio on organic distribution of hydrothermal products

由图 3 可知,随着碱投加量的增加,有机物在固相组分中的占比不断下降,由 48% 降至 20%,而在液相剩余中的占比不断升高,由 38% 升至 53%。有机物在 HL-MMP 中的占比先升后降,且当碱投加比为 1:0.10 时达到峰值 32%。碱的投加显著提高了污泥液化率,使液相组分中的有机物含量增加。

综合 HL-MMP 产率及有机物分布结果发现,相比反应时间,水热温度和碱投加比对 HL-MMP 产率、污泥液化率及有机物分布的影响更明显。随着温度和碱投加量的增加,污泥液化率不断提高。而有机物在酸提取物中的占比,即 HL-MMP 产率却呈先升后降的趋势。综上所述,较低温度下 HL-MMP 产率低主要是污泥液化效果较差所致。温度升至 120 °C 后,污泥中的脂肪、蛋白质等大分子有机物溶解释放至液相中,提高了 HL-MMP 产率。而随着温度进一步升高,大分子有机物发生水解,被分解成氨基酸和还原糖等小分子物质^[5],无法以大分子有机物的形式被酸提取,导致 HL-MMP 产率下降。

2.1.2 对 HL-MMP 特性的影响

分子质量是表征 HL-MMP 特性的重要指标。通过凝胶色谱法分析不同水热温度、时间及碱投加比下,HL-MMP 分子质量的变化,并采用多分散性指数 PDI(重均分子质量 M_w 与数均分子质量 M_n 之比)表示分子质量分布特征。在碱投加比为 1:1.06、反应时间为 30 min 条件下,温度对 HL-MMP 分子质量的影响如图 4 所示。可知, M_w 和 M_n 均随温度的升高而增加,且 140 °C 时 M_w 和 M_n 分别达到 10.67 和 6.07 ku, PDI 提高至 1.8 左右。

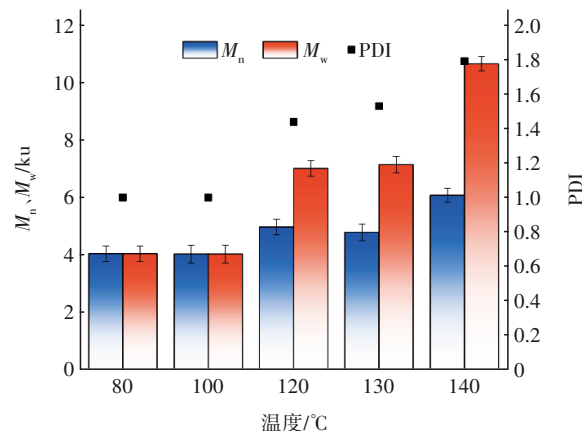


图 4 温度对 HL-MMP 分子质量的影响

Fig.4 Effects of temperature on molecular weight of HL-MMP

在温度为120℃、碱投加比为1:1.06条件下,反应时间对HL-MMP分子质量的影响表明,随着反应时间的增加,HL-MMP的 M_w 和 M_n 在30 min后下降,PDI集中在1.0左右,整体差异较小。

在温度为120℃、反应时间为30 min下,碱投加比对HL-MMP分子质量的影响表明,随着碱投加比从1:0.03变为1:0.05, M_w 和 M_n 分别由11.2和6.9 ku迅速降至4.5 ku,PDI集中至1.0左右。而进一步增大碱投加量,分子质量和PDI变化均不大。

综上所述,相较于水热时间,温度和碱投加量对HL-MMP分子质量的影响比较明显。温度升高使得分子质量增加,且PDI增大;而一定程度增加碱投加量使分子质量呈相反的变化趋势,且分布更为集中。在进行水热反应时会发生溶解、水解、聚合及再缩合等过程^[5]。较低温度下主要发生水解、脱羧等反应,大分子有机物被水解成分子质量较小的单体。与此同时,美拉德等聚合反应随着水热温度的升高而加剧,使小分子物质聚合成分子质量较大的物质^[6];肖本益等^[7]也发现,高温和高pH均会促进美拉德反应,使其产物的水溶性降低。因此,较高温度时HL-MMP分子质量增大,可能是由美拉德等聚合、缩合反应加剧所致,而一定的碱投加量有助于污泥固相溶解,同时也会促进聚合反应。

在水热反应时间为30 min、碱投加比为1:0.06条件下,利用红外光谱进一步考察温度对HL-MMP官能团的影响,结果如图5所示。

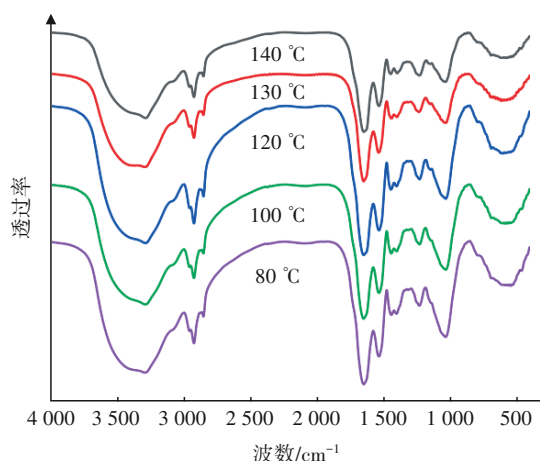


图5 不同水热温度下HL-MMP的红外光谱

Fig.5 Infrared spectra of HL-MMP at different hydrothermal temperatures

由图5可知,HL-MMP在3 295~3 500 cm^{-1} 范围内的吸收峰代表羟基(—OH)或氨基(—NH₂)或不

饱和C—H键。随着温度的升高,吸收峰强度减弱,表明羟基(—OH)或氨基(—NH₂)或不饱和C—H键减少;2 850~2 930 cm^{-1} 范围内的吸收峰代表脂肪族—CH_n不对称及对称共振吸收峰^[8];1 655、1 554 cm^{-1} 处的峰为C=N伸缩振动峰、酰胺Ⅱ带和N—H的弯曲振动峰。且1 554 cm^{-1} 处是蛋白质二级结构所特有的峰^[9]。N特征峰的出现说明HL-MMP中含有蛋白质和氨基酸组分^[9];1 450~1 465 cm^{-1} 范围的吸收带被指定为芳香族化合物的C=C拉伸^[10],随着温度的升高,吸收峰强度减弱,表明芳香族化合物的C=C键减少;1 200~1 260 cm^{-1} 范围内的峰可能是酯类、醚类和酚类的C=O拉伸振动^[10],不同温度下该官能团差异不明显;1 040 cm^{-1} 处代表醚中C—O—C的吸收峰。随着温度的升高,C—O—C键和C=O键明显减少。

通过三维荧光光谱对HL-MMP的有机组分进行分析。在水热反应时间为30 min、碱投加比为1:0.06条件下,温度对HL-MMP有机组分分布的影响见图6。可知,不同水热温度下HL-MMP主要含有色氨酸物质(区域Ⅱ)、富里酸类物质(区域Ⅲ)、可溶性副产物(区域Ⅳ)及类腐殖酸组分(区域Ⅴ)。随着水热温度的升高,区域Ⅲ荧光特性明显增强,表明HL-MMP中富里酸类物质增多,且150℃下区域Ⅴ荧光特性增强,表明温度升高使HL-MMP的腐殖质特性增强。类腐殖质中含有丰富的酚羟基、羧基和羰基等官能团,且羟基及不饱和基团与还原糖、蛋白质及类腐殖质含量呈正相关^[11]。

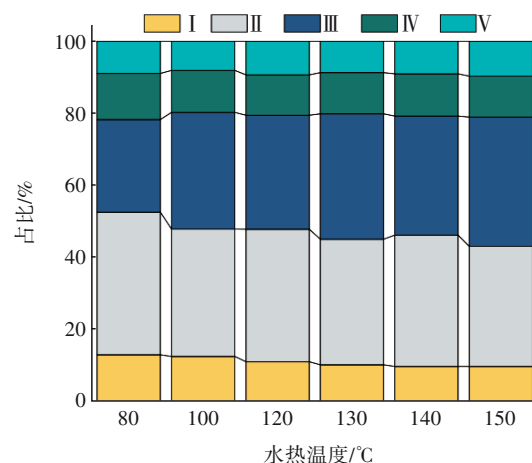


图6 温度对HL-MMP有机组分分布的影响

Fig.6 Effect of temperature on distribution of organic components in HL-MMP

结合分子质量、红外光谱及三维荧光光谱分析

发现,HL-MMP具备脂肪族化合物特性,而且含有较多的蛋白质和氨基酸组分。随着温度的升高,HL-MMP中氨基($-\text{NH}_2$)或不饱和C—H键有所减少,这可能是由于水热反应过程中富含羟基聚合物(如多糖)的缩合反应或者脱水、脱羧的增强。而HL-MMP的腐殖质特性增强且富里酸类物质含量和分子质量增加,这可能导致HL-MMP中酚羟基、羧基和羰基等含氧官能团增多。

2.1.3 污水污泥和剩余污泥的HL-MMP特性

在120~200℃范围内,随着水热温度的升高,HL-MMP产率呈先增后减的趋势,有机物在固相及HL-MMP中的占比均降低,而分子质量增加^[12]。随着碱投加量的增加,有机物在HL-MMP中的占比先增后减^[12]。并且,延长水热时间对HL-MMP产率等特性影响较小^[12]。这些变化趋势与上述污水污泥水热反应特性的变化趋势相同。主要差异在于两种污泥HL-MMP的产率峰值所对应的温度区间不同,污水污泥在更低的温度区间内得到峰值产率。

污泥性质不同可能是导致其水热特性差异的主要原因。任征然等^[13]发现,两种污泥的有机质均以脂肪、蛋白质和糖类为主。相比之下,污水污泥中脂肪含量较高,而蛋白质和糖类含量较低。经过生物处理后,剩余污泥中的有机质大量存在于微生物细胞内,而碳水化合物比蛋白质更易水解,这使得剩余污泥相较于污水污泥更难被水解。同时,高pH环境会影响细胞内部膨压,从而导致细胞破裂,使有机物由固相转移至液相^[14],进而提高了污泥液化率。因此,相比剩余污泥,污水污泥在发生水热反应时,可以在更低的水热温度和碱投加量下发生固相中有机质的释放。

2.2 聚集介质的絮凝性能及特性分析

利用HL-MMP作为原料,通过接枝共聚DMC制备聚集介质。考察了不同水热温度(120、140、150、180℃)、碱投加比(1:0.06、1:0.10)、制备温度(50、70℃)、引发剂投加比(1:0.1、1:0.2)、DMC投加比(1:0.7、1:1.0)下聚集介质的絮凝性能,结果表明,在150℃、30 min、碱投加比为1:0.10的水热条件下制备的聚集介质具有良好的絮凝性能。其余制备条件下,相同投加量的聚集介质对高岭土悬浊液中浊度的去除率均在30%以下,絮凝效果较差。因此,将以150℃、30 min、碱投加比为1:0.10作为水热条件,探究不同制备条件下聚集介质对高

岭土悬浊液及生活污水的絮凝效果。

2.2.1 对高岭土悬浊液中浊度的去除效果

在水热时间为30 min、碱投加比为1:0.10、KPS投加比为1:0.2条件下,以150和120℃的水热温度制备聚集介质作为对比,探究不同制备温度(50、70℃)及DMC投加比(1:0.7、1:1.0)对聚集介质絮凝性能的影响。不同聚集介质投加量下的絮凝效果如图7所示。

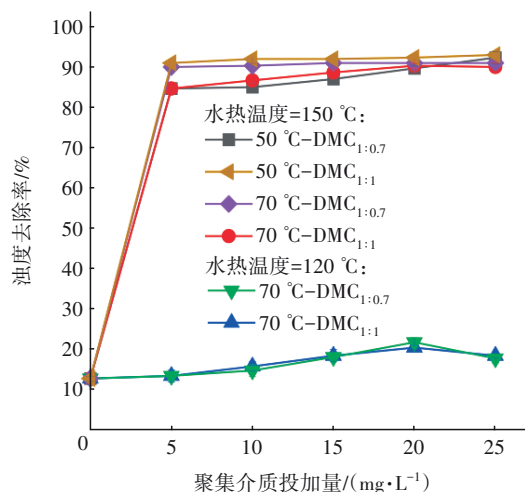


图7 不同聚集介质投加量下的絮凝效果

Fig.7 Flocculation effect of coarse organic flocculant at different dosages

由图7可知,当水热温度为150℃时,在聚集介质投加量为5 mg/L下,不同制备温度及DMC投加比下的聚集介质对浊度的去除率均达到84.6%以上;在投加量为25 mg/L下,浊度去除率达到90.0%以上。当制备温度为50℃时,将DMC投加比由1:0.7提高至1:1.0时,聚集介质的性能有所提升,当投加量为5 mg/L时浊度去除率由84.6%提高至91.0%。当DMC投加比为1:0.7时,将制备温度提升至70℃,在投加量为5 mg/L下,聚集介质对浊度的去除率同样能够达到91.0%。因此,通过提高制备温度和DMC单体质量均可以提升聚集介质的絮凝性能。

2.2.2 对生活污水中浊度及COD的去除效果

将温度为50℃、DMC投加比为1:0.7、KPS投加比为1:0.2作为制备条件,考察聚集介质投加量对生活污水中浊度、COD和不同形态有机物的去除效果。结果表明,当聚集介质投加量为5 mg/L时,对浊度和COD的去除率分别为84.4%和63.6%;当投加量增至30 mg/L时,相应去除率分别为96.9%和

75.0%。由此可见,聚集介质具有相对良好的絮凝性能。

聚集介质投加量对不同形态有机物去除效果的影响见图8。可知,pCOD和cCOD的去除率均随着投加量的增加而升高,去除率由投加量为5 mg/L时的82.0%和61.0%分别增至投加量为30 mg/L时的92.7%和78.0%,而对sCOD的去除率仅为9.7%~12.0%。

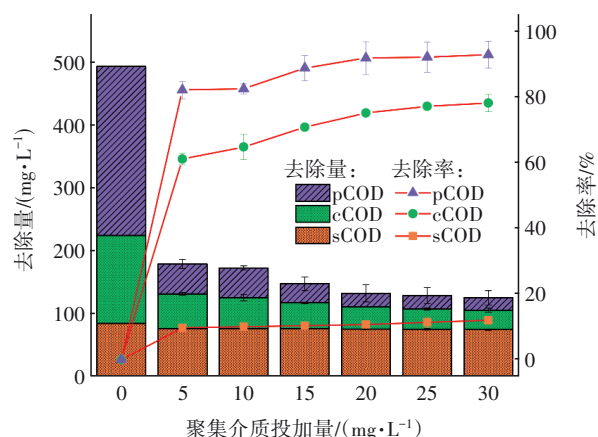


图8 不同聚集介质投加量下对各形态有机物的去除效果

Fig.8 Removal effect of different forms of organic matters under different coarse organic flocculant dosages

利用不同水热条件下的HL-MMP制备聚集介质时,其絮凝性能存在明显差异。接枝共聚反应主要发生在物质的酚羟基及羟基基团上,在引发剂的作用下,引发羧基、酚羟基等基团产生自由基与DMC相结合,使聚集介质携带正电荷。郁永蕊等^[11]同样发现,在120~180℃范围内,随着水热温度的升高,剩余污泥HL-MMP中的羧基含量先减后增,且在140℃时最低;酚羟基、总酸性基团含量先增后减,且在140℃时达到峰值。不饱和基团含量逐渐增多。而HL-MMP中酚羟基、羧基及不饱和基团等官能团含量与聚集介质的电荷密度及Zeta电位密切相关,随着酚羟基含量的增加,电荷密度和Zeta电位增大^[11]。因此,在本实验中较高的水热温度下,污水污泥的HL-MMP具有更强的腐殖质特性而且富里酸类物质含量和分子质量增加,使其具备更多的酚羟基及羧基等基团,可以在制备过程中提供更多的活性位点,从而增加聚集介质的电荷密度和Zeta电位。可见,不同水热温度条件下HL-MMP的组分差异,导致150℃水热温度时制备的聚集介质具有更好的絮凝性能。

2.2.3 对生活污水中氮、磷的保留效果

聚集介质对氨氮的保留效果表明,随着其投加量增加,对氨氮的保留率由92.1%降至85.6%。对磷的保留效果表明,随着聚集介质投加量的增加,污水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 及其余形态磷的占比均明显下降, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 由57.6%降低至47.1%,其余形态磷由21.5%降低至11.6%。不同聚集介质投加量下对氨氮的去除效果不明显,这可能是由于氨氮携带的正电荷较弱,而聚集介质同样携带正电荷,因此对氨氮的影响较小,但由于污泥中含有一定量的氨氮,因此随着有机物去除量的增加,这部分氨氮也随之被去除。可见,聚集介质在富集污水中有机物的同时可保留部分氨氮和磷,保留率分别达到85.6%和58.6%以上,这为后续氮的生物处理和磷资源回收奠定了基础。

3 结论

① 利用污水污泥的水热液相大分子物质HL-MMP,通过接枝共聚的方法制备了具有良好絮凝性能的聚集介质,其适宜的水热温度为150℃。在150℃、30 min、碱投加比为1:0.10的水热条件和50℃、KPS投加比为1:0.2、DMC投加比为1:0.7的制备条件下,获得的聚集介质在投加量为30 mg/L时,对生活污水中浊度和COD的去除率分别为96.9%和75.0%,其中,对颗粒态COD和胶体态COD的去除率分别为92.7%和78.0%,且对氨氮和磷的保留率分别达到85.6%和58.6%以上。

② 水热温度和碱投加量对HL-MMP的产率、污泥液化率和有机物分布的影响较大,而时间的影响较小。随着温度和碱投加量的增加,污泥液化率增大,而HL-MMP产率先升后降,在120℃时达到峰值30.3%。温度低时产率低主要是由于液化效果差,而温度升高后水解作用的增强也会导致产率下降。

③ 在达到一定水热温度条件时,HL-MMP具有更强的腐殖质特性且富里酸类物质含量和分子质量较高,使其具备更多的酚羟基及羧基等基团,可以在制备过程中提供更多的活性位点,使聚集介质的电荷密度和Zeta电位增加,从而具有更好的絮凝性能。

参考文献:

[1] CHEN H H, RAO Y, CAO L C, *et al.* Hydrothermal

- conversion of sewage sludge: focusing on the characterization of liquid products and their methane yields[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 367–375.
- [2] GUO C R, WANG L Z, HUANG Y, *et al.* Capturing organics from municipal wastewater using a primary sludge-derived polymer[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 46: 102567.
- [3] YU Y R, ZHA X, HUANG Y, *et al.* Comparison of modification methods for the preparation of coarse organic flocculant with macromolecular products from the hydrothermal liquid phase of sludge[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 58: 104727.
- [4] 王灵芝. 利用水热液相产物制备污水有机物聚集介质研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2022.
- WANG Lingzhi. Study on Preparation of Wastewater Organic Matter Aggregation Medium from Hydrothermal Liquid Products [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2022 (in Chinese).
- [5] WANG T F, ZHAI Y B, ZHU Y, *et al.* A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: process conditions, fundamentals, and physicochemical properties [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 90: 223–247.
- [6] URREA J L, GARCÍA M, COLLADO S, *et al.* Sludge hydrothermal treatments: oxidising atmosphere effects on biopolymers and physical properties [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 206: 284–290.
- [7] 肖本益, 刘俊新. 不同预处理方法对剩余污泥性质的影响研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(2): 327–331.
- XIAO Benyi, LIU Junxin. Impacts of different pretreatments on characteristics of excess sludge [J]. *Environmental Science*, 2008, 29 (2) : 327–331 (in Chinese).
- [8] ZHOU Y, ENGLER N, LI Y Q, *et al.* The influence of hydrothermal operation on the surface properties of kitchen waste-derived hydrochar: biogas upgrading[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 259: 121020.
- [9] BOLEIJ M, SEVIOUR T, WONG L L, *et al.* Solubilization and characterization of extracellular proteins from anammox granular sludge [J]. *Water Research*, 2019, 164: 114952.
- [10] WANG L P, LI A M, CHANG Y Z. Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: heavy metals, volatile organic compounds and combustion characteristics of hydrochar [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 297: 1–10.
- [11] 郁永蕊, 查晓, 黄勇, 等. 污泥水热液相大分子物质组成对聚集介质特性的影响[J]. *环境科学学报*, 2024, 44(8): 288–301.
- YU Yongrui, ZHA Xiao, HUANG Yong, *et al.* Effect of composition of the macromolecular products derived from the hydrothermal liquid phase on the characteristics of coarse organic flocculant [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2024, 44(8): 288–301 (in Chinese).
- [12] 张悦. 污水污泥水热生成大分子聚合物的特性研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2022.
- ZHANG Yue. Research on the Characteristics of Macromolecular Polymers Formed by Hydrothermal Reaction of Wastewater and Sewage Sludge [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2022 (in Chinese).
- [13] 任征然, 王佳伟, 高金华, 等. 初沉污泥与剩余污泥热水解厌氧消化性能研究[J]. *中国沼气*, 2024, 42 (1): 23–29.
- REN Zhengran, WANG Jiawei, GAO Jinhua, *et al.* Performance of biogas production by anaerobic digestion of primary sludge and waste activated sludge [J]. *China Biogas*, 2024, 42(1): 23–29 (in Chinese).
- [14] LI X, WANG J, YOU J G, *et al.* Hazardous waste dewatering and dry mass reduction through hydrophobic modification by a facile one-pot, alkali-assisted hydrothermal reaction[J]. *Water Research*, 2019, 155: 225–232.

作者简介: 孙昕(1996–), 男, 江苏南京人, 硕士研究生, 主要研究方向为废水处理与资源化利用技术。

E-mail: 1292754713@qq.com

收稿日期: 2024-04-15

修回日期: 2024-08-20

(编辑: 任莹莹)