

冻融对碱性发酵污泥脱水性能的影响

朱建平¹, 彭永臻^{1,2}, 李晓玲¹, 苏高强², 王淑莹²

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室 哈尔滨 150090;
2. 北京工业大学 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室 北京 100022)

摘要: 为了考察冻融对碱性发酵污泥脱水性能的影响,在自然条件(-19~-13℃)和恒温条件(-8℃)分别对Ca(OH)₂和NaOH作为碱试剂的发酵污泥进行了冻融处理,测定了冻融过程中毛细吸水时间(CST)、粒径、70 minSV以及各物质的变化情况。结果表明,冻融对碱性发酵污泥能起到较好的调理效果:对Ca(OH)₂作为碱试剂的发酵污泥,CST在自然条件下经6 h冰冻由101.5 s下降到了21.4 s,在-8℃条件下经24 h冰冻可以下降到18.5 s。对NaOH作为碱试剂的发酵污泥在自然条件下冻融72 h,CST由1 058.6 s下降到了33.9 s,而-8℃条件下仍然在300 s以上。通过对冻融过程各溶出物的分析,得出NaOH作为碱试剂的发酵污泥在冻融过程中SCOD(溶解性有机物)、蛋白、多糖、氨氮和磷均有不同程度的下降,而Ca(OH)₂作为碱试剂发酵污泥的变化则不大,两种过程中有机酸的均有小幅度上升。试验表明冻融是一种较好的改善碱性污泥脱水性能并且获得较高有机物回收率的方法。

关键词: 冻融; 碱性发酵污泥; 碱试剂; 脱水性能

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 1672-0946(2014)02-0176-06

Study on effects of freezing – thawing on alkline fermentation sludge dewater ability

ZHU Jian-ping¹, PENG Yong-zhen^{1,2}, LI Xiao-ling¹, SU Gao-qiang², WANG Shu-ying²

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
2. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: In order to study the effects of freezing – thawing on the alkline fermentation sludge dewater ability, experiments were carried out to the alkline sludge pH adjusted by Ca(OH)₂ and NaOH respectively by measuring the capillary suction time (CST), particle, 70 minSV, soluble COD, proteins, carbohydrates, ammonia and orthophosphate. The results showed freezing – thawing conditioning can improve the dewater ability of alkline fermentation sludge well. The CST of sludge pH adjusted by Ca(OH)₂ decreased to 21.4 s under -19~-13℃ after 6 h and 18.5 s under -8℃ after 24 h from 101.5 s. For the sludge pH adjusted by NaOH the CST decreased from 1 058.6 s to 33.9 s at the end of freezing – thawing conditioning under natural conditioning, but remained at 300 s above under -8℃. It demonstrated that the SCOD, soluble proteins, carbohydrates, ammonia, and orthophosphate declined in different degrees for sludge pH adjusted by NaOH, but unchanged for sludge pH adjusted by Ca(OH)₂ during freezing – thawing conditioning. The SCFAs (shorty chain acids) increased slightly for both of them. In total, the freezing – thawing is a possible way to improve the alkline fermentation sludge dewater ability and to obtain high organics recover-

收稿日期: 2013-06-19.

基金项目: 国家自然科学基金(51178007).

作者简介: 朱建平(1987-),男,硕士,研究方向: 污泥内碳源开发及其碱性污泥脱水.

y efficiency.

Key words: freezing - thawing; alkline fermentation sludge; alkaline reagent; dewater ability

研究表明,经碱性发酵后的污泥会溶出大量有机酸^[1-3],这部分有机酸可以作为城市污水脱氮除磷的外加碳源,与普通碳源相比存在诸多优点^[4-5]。然而经碱性发酵后的污泥难于进行泥水分离,这一问题成为了发酵液工程应用的关键步骤。Li^[6]等通过无机助凝剂和CPAM联合调理实现了发酵液的泥水分离,但药剂用量大。

我国北方地区一年冬季通常在100 d左右,可以对污泥实现冻融处理,它是一种较好的污泥调理方法,同时也是微生物的灭活过程^[7],调理后的活性污泥脱水性能大为改善,黄玉成^[8]等研究了人工模拟自然低温条件下冻融调理的影响因素,表明-6℃条件下冻融污泥的脱水性能最好;Hu^[9]等的研究表明冻融过程不仅能改善污泥的脱水性能,同时伴随有机物和氨氮的释放;Gao^[10]的研究也得到了相似的结果,认为冻融过程释放的有机物,氨氮和磷均较酸理后再冻融的高;李恺等^[11]的研究表明阳离子表面活性剂和冻融联合能进一步降低污泥的含水率。但对于碱性发酵污泥的冻融调理目前鲜见报道,基于此,本文研究了冻融对Ca(OH)₂和NaOH条件下的碱性发酵污泥脱水性能的影响及冻融过程中各物质的变化规律。

1 材料与方法

1.1 碱性发酵污泥来源

试验所用污泥取自于哈尔滨市太平污水处理厂污泥泵房二沉池排泥管。取回污泥后,用滤网(0.5 mm×0.5 mm)过滤掉较大的无机颗粒等杂质,将污泥静沉后撇去上清液,使其悬浮固体质量浓度(SS)在(17 265±224) mg/L,然后将所得污泥在4℃冰箱中冷藏备用。

分别将5 L污泥置于发酵装置中,在(25±1)℃对上述污泥进行静态碱性发酵,每天9点和21点分别用Ca(OH)₂(80 g/L)和NaOH(160 g/L)溶液将两个反应器的pH值调节至10,经8 d发酵后取出混合液进行冻融处理。发酵污泥的初始性质如表1所示。

1.2 碱性发酵污泥的冻融实验

将两种碱试剂调节下得到的污泥各自混匀,24个100 mL量筒分为4组,均编号1、2、3、4、5、6。第1、3组分别量取100 mL Ca(OH)₂条件下的发酵污泥,第2、4

组分别量取100 mL NaOH条件下的发酵污泥。为考查冻融方法在东北寒冷地区的适用性,将1、2组发酵污泥置于自然环境中,另外两组不同碱试剂调节的碱性发酵污泥则在-8℃恒温的冰箱中。

在6、12、24、36、48、72 h分别从4组中取对应的1、2、3、4、5、6号量筒,在30℃恒温水浴中解冻3 h。待溶解完全后测定各组对应编号的CST、粒径分布、SCOD、蛋白、多糖、CST、NH₄-N、PO₄-P、有机酸以及70 min沉降比。见表1。

表1 碱性发酵污泥的初始性质

指标	Ca(OH) ₂ 条件下	NaOH条件下
	发酵污泥	发酵污泥
SCOD/(mg·L ⁻¹)	3 649	7 676
蛋白质/(mgCOD·L ⁻¹)	735.94	2 465.6
多糖/(mgCOD·L ⁻¹)	163.2	663.4
有机酸/(mgCOD·L ⁻¹)	1 448.37	3 619.4
PO ₄ -P/(mg·L ⁻¹)	7.17	232.15
NH ₄ -N/(mg·L ⁻¹)	266	344.8
CST/s	101.5	1 058.6
平均粒径/μm	72.476	56.807
SV(70min)/%	99	100

1.3 分析项目与方法

检测项目与方法见表2。

表2 检测项目与方法

项目	测定方法	仪器类型
SCOD	快速消解法	联华科技5B-3C
蛋白质	lowry试剂法	—
碳水化合物	苯酚硫酸法	—
挥发酸	气相色谱法	安捷伦6890
NH ₄ -N	纳式试剂光度法	—
PO ₄ -P	氯化亚锡还原光度法	—
CST	CST测定仪	304M型
粒径	激光粒度仪	Zetasizer2000, Malvern
TSS	马弗炉燃烧减量法	Nabertherm
pH值	WTW Oxi 340i	WTW Oxi 340i

2 结果与讨论

2.1 发酵污泥冻融过程中CST的变化

图1表明了冻融过程中CST的变化,由图可

以看出自然条件下(-19 ~ -13 ℃)冻融 CST 的下降速度比 -8 ℃ 快. Ca(OH)₂ 条件下得到的发酵污泥 CST 在 6 h 内大幅降低,由 101.5 s 下降到了 21.4 s,下降约 80% 此后下降缓慢,最终为 10.8 s. NaOH 条件下的污泥在自然条件下冻融, CST 在 24 h 内降低了 91.99% ,从 1 058.6s 下降到了 84.7 s,此后持续下降,最终达到 33.9 s,取得了良好的脱水效果.

-8 ℃ 恒温下对应的发酵污泥 CST 降低速度较为缓慢. Ca(OH)₂ 条件下的发酵污泥 CST 在冰冻 24 h 后才有大幅度的降低, CST 在前 6 h 基本不变, 6 h 到 24 h 之内 CST 迅速下降,由 99.3 s 下降到 18.5 s,此后变化趋向缓慢,最终达到 8.4 s. -8 ℃ 恒温下 NaOH 作为碱试剂的发酵污泥的 CST 在 72 h 冻融后仍保持在 310.6 s,未能很好的改善污泥的脱水性能,需要进一步的化学调理.

由以上分析可知, Ca(OH)₂ 条件下的发酵污泥在 -19 ~ -13 ℃ 的自然条件下经 6 h 冰冻即能改善脱水性能,而且能取得较高的有机物回收率,在 -8 ℃ 恒温下则需要 24 h 达到同样的效果. NaOH 作为碱试剂的发酵污泥在 -19 ~ -13 ℃ 的自然条件下经 72 h 脱水性能得到改善,有机物回收率也较高.

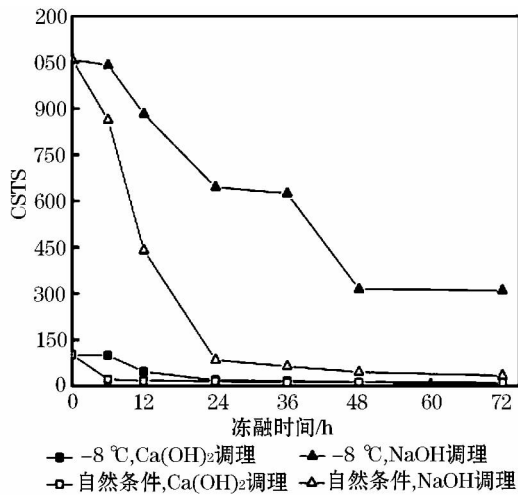


图 1 冻融过程中 CST 的变化

2.2 发酵污泥冻融过程中平均粒径的变化

图 2 为冻融过程中粒径的变化趋势. 在初始粒径相差不大的情况下, NaOH 条件下的发酵污泥粒径变化不明显,且其中自然条件下冻融的增加量比 -8 ℃ 大,在自然冰冻条件下它的粒径由开始的 56.807 μm 上升到了 24 h 的 155.853 μm,这与其 CST 的变化相对应. 而在 -8 ℃ 恒温条件下粒径变化较为缓慢,至 72 h 冰冻结束仅为 107.121 μm.

而 Ca(OH)₂ 条件下的发酵污泥粒径增加明显,约增长了 7~8 倍. 自然条件下冰冻的污泥在开始 6 h 粒径快速增长,由 72.476 μm 上升到了 235.979 μm,与其 CST 迅速减小相对应. 而 -8 ℃ 条件下粒径在前 12 h 增长量很小,在 12~24 h 之间有一个突起,平均粒径由 95.534 μm 上升到了 499.899 μm. 这也说明了该组的 CST 在 12~24 h 之间突然降低的原因.

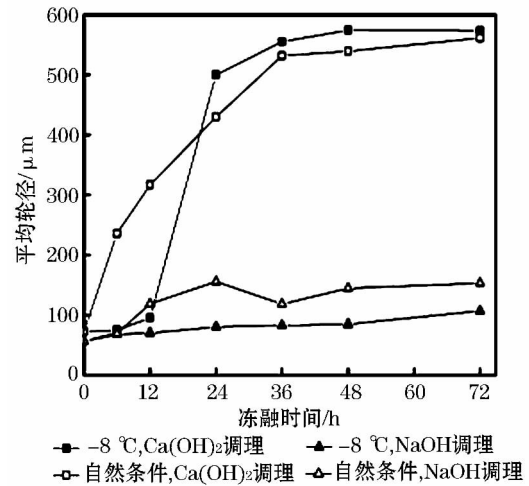


图 2 冻融过程中平均粒径的变化

2.3 发酵污泥冻融过程中 SV(70 min) 的变化

由图 3 可以得出自然条件下冻融 SV(70 min) 值下降速度比 -8 ℃ 快. 在自然冰冻条件下 Ca(OH)₂ 调节 pH 值的发酵污泥的 SV(70 min) 值在 6 h 之内即降到了 35 mL 左右,这也是其脱水性能在 6 h 内得到改善的原因之一. 而相同的污泥在 -8 ℃ 恒温条件下经 24 h 冰冻降至 30 mL,在前 12 h 基本保持不变,这也与它 CST 和粒径的变化相对应.

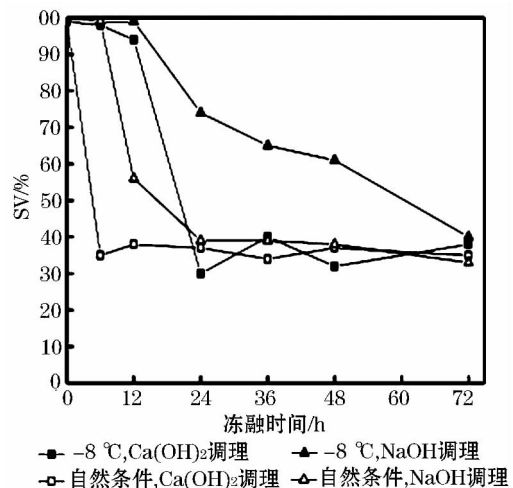


图 3 冻融过程中 SV(70min) 的变化

与此同时,NaOH 条件下的发酵污泥 SV(70 min) 值在冰冻 12 h 内均无大的变化. 自然冰冻下, SV(70 min) 值在 6 到 24 h 时突然降低, 由 100 mL 降至了 39 mL. 与其 CST 突然降低, 粒径突然增大相对应, 此后其 SV(70 min) 趋于稳定. -8 °C 恒温条件下的 SV(70 min) 值在 12 h 后开始以一定速度下降, 到 72 h 为 40 mL, 比黄玉成冷冻二沉池污泥得到的 20 mL 高^[8] 与 Hu 等冷冻二沉池结果的结果相近^[9].

2.4 发酵污泥冻融过程中有机物的变化

本文主要考察了冻融过程中 SCOD、蛋白、多糖、和有机酸的变化. 如图 4 所示. 从图 4 可以看出, SCOD、蛋白、多糖的变化规律基本相同.

2.4.1 SCOD、蛋白、多糖的变化

NaOH 条件下的发酵污泥在自然冻融条件下 SCOD、蛋白、多糖在冰冻开始的 12 h 内有较大幅

度的下降, 分别由 7 676 mg/L、2 465.6 mgCOD/L、663.4 mgCOD/L 下降到了 6 307 mg/L、1 970.3 mgCOD/L、465.5 mgCOD/L. 此后降速趋向缓慢, 从 12 到 72 h 分别下降到了 5 748 mg/L、1 629.2 mg. COD/L、443.6 mgCOD/L. 而在 -8 °C 恒温条件下, 其 SCOD、蛋白、多糖在 0 到 12 h 基本保持不变, 分别由 7 676 mg/L、2 465.6 mgCOD/L、663.4 mgCOD/L 变为 7 468 mg/L、2 465.6 mgCOD/L、583.4mgCOD/L, 而在 12 ~ 24 h 下降幅度较大, 此后变化趋于缓慢.

这种现象的原因可能是 NaOH 条件下的发酵污泥在冰冻前经过高速离心后仍然有较多的胶体颗粒, 即使少量有机物融入液相, 但经冻融后胶体颗粒凝聚, 离心后脱离上清液, 导致总的 SCOD、蛋白、多糖含量比初始值减少, 前 12 h, -8 °C 条件下

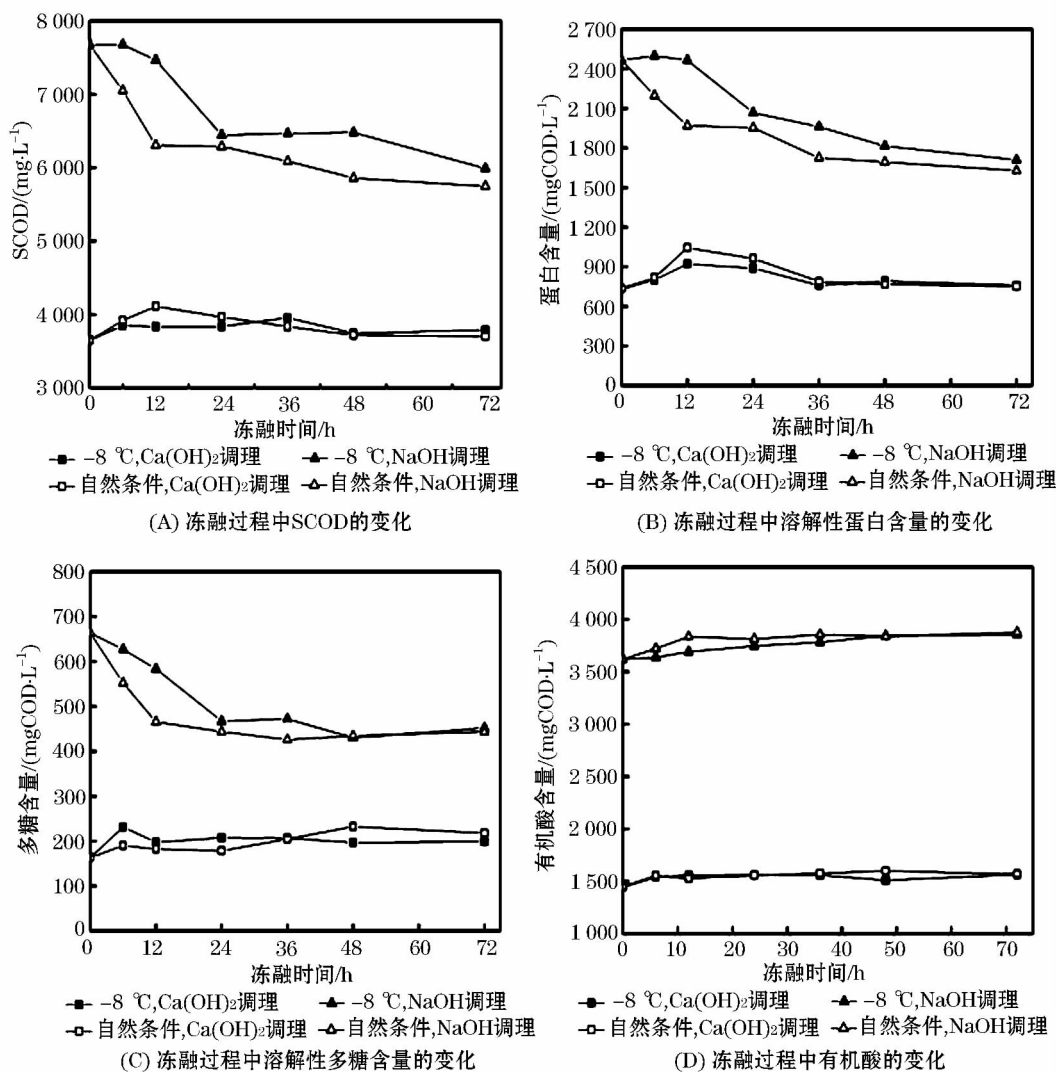


图 4 冻融过程中 SCOD、溶解性蛋白、溶解性多糖及有机酸的变化

的 SCOD、蛋白、多糖含量基本不变,可能是此时的胶体颗粒还未凝聚,这可以从图 2 中粒径的变化数据看出,NaOH 条件下的污泥自然冻融下前 12h 粒径不断增大,而 -8 °C 恒温下前 12 h 基本不变。CST 和 SV(70 min) 的变化幅度也同样可以反映这个问题。

Ca(OH)₂ 条件下的发酵污泥的 SCOD、蛋白、多糖在 0 到 12 h 有小幅度的上升,而且自然条件下冻融的 SCOD 和蛋白上升的幅度比 -8 °C 恒温条件下大, Hu 等对二沉污泥的冻融也出现了有机物释放的现象^[9]。自然条件下由 SCOD 和蛋白分别由 3 649 mg/L 和 735.94 mgCOD/L 分别上升到了 4 113 mg/L 和 1 044.99 mgCOD/L,此后此两者缓慢下降,最后趋于稳定。而二者条件下的多糖变化差别不明显,而且前 24 h 自然条件下的多糖含量低于恒温条件。

对于 Ca(OH)₂ 条件下的发酵污泥在冻融的过程中可能释放了附着在污泥表面的有机物,与此同时颗粒凝聚,释放的有机物导致了 SCOD 的小幅度上升,而且这种作用在自然冻融条件下强于 -8 °C 恒温条件,此后的减少可能是蛋白和多糖在冻融条

件下发生了沉淀。

2.4.2 有机酸的变化

图 4(D) 冻融过程中有机酸的变化,冰冻 6 h 内,四种条件下的有机酸含量有小幅度的上升,Ca(OH)₂ 调节的污泥 1 448.37 mgCOD/L 分别上升到了 -8 °C 的 1 545.03 mgCOD/L 和自然冻融条件下的 1 554.31 mgCOD/L,NaOH 调节的污泥由 3 619.4 mgCOD/L 上升到了 -8 °C 的 3 638.2 mg·COD/L 和自然冻融条件下的 3 721.7 mgCOD/L,此后基本保持在一个相对稳定的水平。

冻融过程中有机酸的略微上升的原因可能是在冻融的过程中固相中的挥发酸转移到了液相^[12-16]。

2.5 发酵污泥冻融过程中氨氮、磷的变化

从图 5 可以看出,NaOH 和 Ca(OH)₂ 条件下的发酵污泥上清液,冻融初期上清液中 NH₄-N 的量均有较大幅度的上升,前者由初始的 344.8 mg/L 分别上升到了 438.6 mg/L 和 414.9 mg/L,而后者由初始的 266 mg/L 分别上升到了 346.2 mg/L 和 313.4 mg/L。随着时间的推移 NH₄-N 质量浓度逐渐减少,并降至初始值以下。

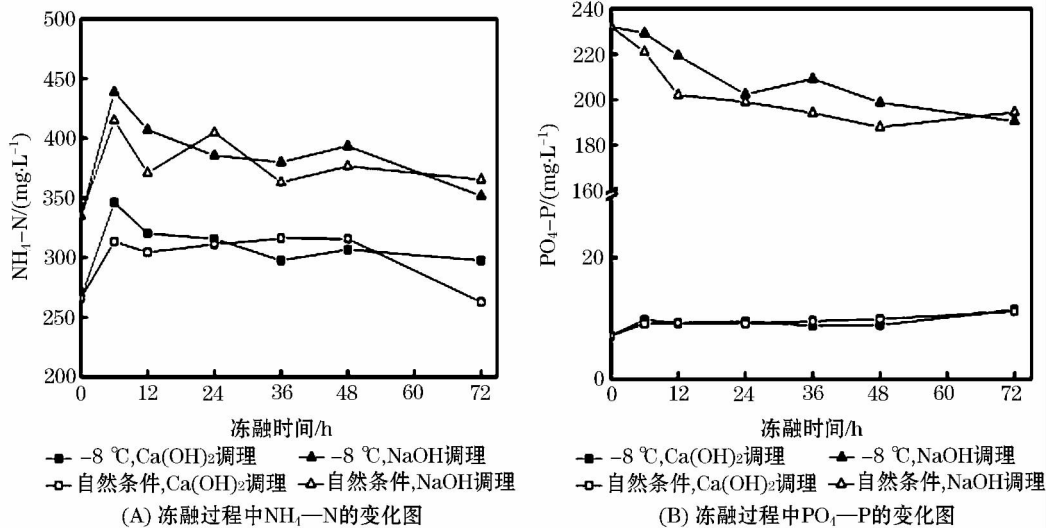


图 5 冻融过程中 NH₄-N 及 PO₄-P 的变化图

NaOH 作为碱试剂的发酵污泥上清液在冻融的过程中 PO₄-P 的量逐渐减少,可能是因为初始测得的 PO₄-P 一部分来自于胶体粒子,随着冻融的进行,这部分 PO₄-P 随离心而沉淀。而 Ca(OH)₂ 条件下的发酵污泥上清液中的 PO₄-P 因为大部分生成了 Ca₃(PO₄)₂ 而含量较少,调理过程中基本保持不变,甚至有小幅度上升。

3 结 语

通过对冻融过程中 CST、粒径和 SV(70 min) 的测定,说明冻融对 Ca(OH)₂ 条件下的发酵污泥的脱水性能能起到良好的调理效果,自然条件下冰冻 6 h, -8 °C 冰冻 24 h, CST 分别降低到 21.4 s 和 18.5 s,此后 CST 变化幅度不大。而对 NaOH 条件下的发酵污泥在自然条件下冰冻 72 h 后 CST 变为

33.9 s,脱水效果良好,在 $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下冰冻72 h后CST仍在300 s以上,需要进一步的化学调理。

NaOH条件下的发酵污泥在冻融的过程中SCOD、蛋白、多糖、氨氮、和磷均有不同程度的减少,原因可能是在冰冻的过程中微小颗粒的凝聚导致了上清液中这些物质含量的减少,而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 条件下的发酵污泥在两种条件的冻融过程中SCOD、蛋白、多糖、氨氮、和磷的含量基本不变或有少量上升,而两种污泥的有机酸含量在冻融过程中均有少量增加。

参考文献:

- [1] YUAN H Y, CHEN Y G, ZHANG H X, *et al.* Improved bioproduction of short-chain fatty acids (SCFAs) from excess sludge under alkaline conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(6): 2025-2029.
- [2] ZHANG D, CHEN Y G, ZHOU Q, *et al.* Understanding Short-Chain Fatty Acids Accumulation Enhanced in Waste Activated Sludge Alkaline Fermentation: Kinetics and Microbiology [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 43(22): 1867-1875.
- [3] FENG L Y, WANG H, CHEN Y G, *et al.* Effect of solids retention time and temperature on waste activated hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under alkaline conditions in continuous-flow reactors [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(1): 44-49.
- [4] ZHENG X, CHEN Y G, LIU C C. Waste Activated Sludge Alkaline Fermentation Liquid as Carbon Source for Biological Nutrients Removal in Anaerobic Followed by Alternating Aerobic-Anoxic Sequencing Batch Reactors [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010, 18(3): 478-85.
- [5] JI Z Y, CHEN Y G. Using sludge fermentation liquid to improve wastewater short-cut nitrification denitrification and denitrifying phosphorus removal via nitrite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(23): 8957-8963.
- [6] Li Xiang, Chen Hong, Chen Yinguang. Pilot-Scale Waste Activated Sludge Alkaline Fermentation, Fermentation Liquid Separation, and Application of Fermentation Liquid To Improve Biological Nutrient Removal [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(5): 1834-1839.
- [7] 尹军, 谭学军. 污水污泥处理处置与资源化利用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [8] 黄玉成, 张维佳, 金秋冬, 等. 自然冷融法对污泥沉降及脱水性能研究 [J]. *安全与环境工程*, 2008, 5(4): 43-46.
- [9] HU K, JIANG J Q, ZHAO Q L, *et al.* Conditioning of wastewater sludge using freezing and thawing: Role of curing [J]. *Water Research*, 2011, 45(18): 5969-5976.
- [10] GAO W. Freezing as a combined wastewater sludge pretreatment and conditioning method [J]. *Desalination*, 2011, 268(1): 170-173.
- [11] 李恺, 叶志平, 王凤英, 等. 冷融技术联合化学调理对污泥脱水性能的影响及其机理 [J]. *环境科学学报*, 2010, 30(3): 536-543.
- [12] MONTUSIEWICZ A, LEBIOCKA M, ROZEJ A, *et al.* Freezing/thawing effects on anaerobic digestion of mixed sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(10): 3466-3473.
- [13] STABNIKOVA O, LIU X Y, WANG J Y. Digestion of frozen/thawed food waste in the hybrid anaerobic solid-liquid system [J]. *Waste Management*, 2008, 28(9): 654-659.
- [14] RMECI B, AARNE VESILIND P. Effect of dissolved organic material and cations on freeze-thaw conditioning of activated and alum sludges [J]. *Water Research*, 2001, 35(18): 4299-4306.
- [15] LIU H, WANG G, ZHU D, *et al.* Enrichment of the hydrogen-producing microbial community from marine intertidal sludge by different pretreatment methods [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(24): 9696-9701.
- [16] 于振波, 彭永臻, 彭赵旭, 等. 氮缺乏对活性污染系统的影响 [J]. *哈尔滨商业大学学报: 自然科学版*, 2013, 29(1): 27-31.