

柠檬酸-微波联合对污泥破解的研究

胡潇鹏¹, 邓 风^{1*}, 艾乐仙¹, 黄思琦², 余谱颖¹

(1. 南京工业大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210000;

2. 江苏省环境科学研究院, 江苏 南京 210036)

摘要: 对比研究了单独微波和柠檬酸-微波联合处理对污泥破解的影响。以微波辐射时间和微波功率为控制参数, 研究了不同条件下污泥有机物溶出的情况和污泥沉降性能的变化。研究表明, 在微波功率为 616 W、辐射时间为 150 s、投加 0.05 g/g·SS 柠檬酸处理污泥时, 样品的溶出率为 24.66%, 对比单独微波法作用, 污泥有机物溶出明显增加; 使用柠檬酸-微波联合破解污泥, 可使污泥 SV_{30} 降至 21.22%, SVI 降至 27.99 mL/g, 较单独微波法效果显著, 可有效改善污泥沉降性能。

关键词: 柠檬酸; 微波; 污泥破解

中图分类号: TU992.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)05-0173-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.05.038

Experimental study on disintegrating sludge by citric acid-microwave jointly

HU Xiao-peng¹, DENG Feng^{1*}, AI Le-xian¹, HUANG Si-qi², SHE Pu-ying¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210000, China;

2. Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing 210036, China)

Abstract: The effects of microwave alone and citric acid-microwave combining treatments on sludge disintegration are compared and studied. Taking microwave irradiation time and microwave power as control parameters, the dissolution of sludge organic matters and the change of sludge sedimentation performance under different conditions are studied. The research shows that the dissolution rate of organic matters can achieve 24.66% when the microwave power is 616 W, the irradiation time is 150 s, and 0.05 g·g⁻¹·SS citric acid is added to treat the sludge. Compared with the microwave-alone method, the citric acid-microwave combining method can gain a significant higher dissolution of sludge organic matters. Using citric acid-microwave to disintegrate sludge, sludge SV_{30} can reduce to 21.22% and SVI can drop to 27.99 mL·g⁻¹, which is more effective than using the microwave-alone method and can improve effectively the sludge settling performance.

Key words: citric acid; microwave; sludge disintegration

我国绝大多数污水处理厂目前采用活性污泥法作为主要的污水处理技术, 该方法虽然基础投资少、处理效果好, 但是运行过程会产生大量的剩余污泥^[1]。随着我国经济的快速发展及污水处理水量的不断增加, 剩余污泥的产量也在逐年增加, 若不加处理直接排放, 会对环境造成新的污染^[2]。目前, 污泥破解作为污泥处理处置的一项预处理技术, 能有效地促进污泥资源化。

微波技术具有高效、清洁、方便的优点。利用微波作用于剩余污泥, 使污泥中的有机物和水分吸收微波能量后, 温度迅速升高, 从而导致污泥中的微生物细胞变性, 胞内物质大量溶出^[3]。

柠檬酸作为一种缓冲溶剂, 在较中性的条件下, 能有效与胞外聚合物 (EPS) 中的大量阳离子络合, 瓦解 EPS 的凝胶状结构, 释放污泥絮体中的结合水, 达到降低污泥体积的效果。而且柠檬酸在好氧或厌氧条件下可实现较快速的降解, 不会对污泥造成二次污染^[4-5]。

EPS 指的是附着在菌体表面或者围绕在周围的有机物质。EPS 的大分子能形成稳定的凝胶, 同时引起大量的间隙水滞留在污泥絮体中, 增加了污泥处理处置的难度^[6-7]。

目前国内主要处于通过微波使剩余污泥脱水、破坏污泥结构的研究阶段, 由于污泥中 EPS 的存在, 限制了污泥压缩后的体积, 同时也影响了污泥破解的效果。故笔者通过利用柠檬酸-微波法联合破解污泥。

1 材料与amp;方法

1.1 污泥来源

本试验中使用的剩余污泥均来自南京某污水处理厂二沉池。该污水处理厂使用好氧-厌氧-沉淀工艺, 处理规模为 26 万 m³/d, 采样时间为 2017 年 9 月, 将收集到的剩余污泥自然浓缩 12 h 后于 4℃ 保存待用。为防止微生物变性失活, 样品储存时间不超过 48 h, 剩余污泥的各项性能指标如表 1 所示。

收稿日期: 2018-08-16; 修回日期: 2019-03-15

作者简介: 胡潇鹏 (1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为污泥的资源化利用, 358911387@qq.com; 邓风 (1970-), 女, 博士, 教授, 研究方向为污水及污泥的资源化利用, 通讯联系人, deng99@126.com。

表 1 污泥特性

项目	平均值	误差
含水率/%	99	1
pH	6.87	0.3
温度/°C	20	4.0
TS/(g·L ⁻¹)	13.25	1.2
VS/(g·L ⁻¹)	8.12	1.2
TCOD/(mg·L ⁻¹)	8050	300
SCOD/(mg·L ⁻¹)	110	30
ρ(蛋白质)/(mg·L ⁻¹)	4.58	2
ρ(多糖)/(mg·L ⁻¹)	8.2	1.5
ρ(DNA)/(mg·L ⁻¹)	4.12	0.5

1.2 实验方法

单独微波:采用型号为 Midea-MM823EA6·PS 的微波设备破解污泥,频率为 2 450 MHz,功率为 800 W,温度范围为 30~96°C。采用一批 500 mL 烧杯装 250 mL 污泥样品进行实验,微波炉分解过程中用保鲜膜覆盖烧杯,避免分解过程造成污泥损失。实验微波时间控制为 0~240 s,间隔 30 s;微波功率控制为 0~800 W;污泥含水率控制为 99%。

柠檬酸-微波联合:采用同步处理方法,根据设定条件向污泥样品中投加浓度为 0.05 g/g·SS 的柠檬酸,投加后将污泥置于磁力搅拌器搅拌 10 min,待反应后马上放入微波设备。微波时间控制为 0~240 s,间隔 30 s;微波功率控制为 0~800 W;污泥含水率控制为 99%。

1.3 指标分析方法

采用溶出率(DD)作为评价污泥破解的指数。多糖、蛋白质也均可表示污泥破解的效果。溶出率(DD)的计算方法为:

$$DD = (SCOD_1 - SCOD_0) / (TCOD_0 - SCOD_0)$$

式中:SCOD₁表示污泥处理后溶解性 COD 的质量浓度,mg/L;TCOD₀表示污泥样品的总 COD 的质量浓度,mg/L;SCOD₀表示污泥处理前溶解性 COD 的质量浓度,mg/L。COD 的测定采用重铬酸钾法;污泥 SS 的测定采用重量法;蛋白质质量浓度的测定采用考马斯亮蓝法;多糖质量浓度的测定采用苯酚-硫酸法;pH 测量采用玻璃电极法^[8]。

SV₃₀为将 100 mL 污泥样品倒入 100 mL 量筒中自由沉降 30 min 的污泥体积。计算式为:

$$SV_{30} = (V/V_0) \times 100\%$$

式中:V为污泥样品 30 min 沉降后的体积;V₀为污泥样品沉降前的体积。

污泥容积指数 SVI 的计算式为:

$$SVI = SV_{30} / MLSS$$

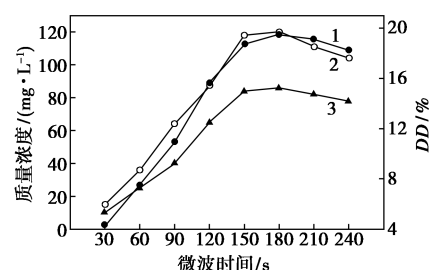
式中:SV₃₀为污泥的 30 min 沉降比;MLSS(g/L)为混

合液污泥质量浓度。

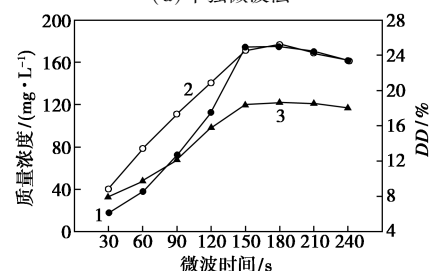
2 结果与讨论

2.1 微波辐射时间对污泥有机物溶出的影响

通过微波辐射加柠檬酸处理污泥样品,考察微波辐射时间对污泥有机物溶出的影响。在微波功率为 616 W、污泥含水率为 99%、微波辐射时间为 30~240 s 的情况下,比较单独微波辐射和投加 0.05 g/g·SS 的柠檬酸再进行微波辐射时,污泥的有机物溶出随时间的变化情况,结果如图 1 所示。



(a) 单独微波法



(b) 柠檬酸-微波法

1—DD;2—多糖的质量浓度;3—蛋白质的质量浓度

图 1 有机物溶出与微波辐射时间的关系

微波辐射时间是影响微波破解污泥的重要因素之一。微波能快速溶解污泥细胞,使固态 COD 转化成液态 COD,溶出率 DD 可有效评价微波处理后剩余污泥的有机物释放程度,同时也代表了剩余污泥的水解程度^[10]。

从图 1 中可以看出,多糖、蛋白质的变化规律与 DD 的变化规律基本一致。柠檬酸是一种有机化合物,投加进样品中能增加污泥混合液中可溶性有机物的含量,因此,试验结果已扣除柠檬酸的理论 COD 值,从而避免高估混合液中的 SCOD。

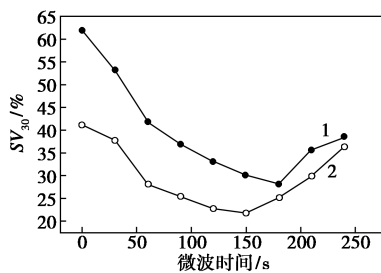
从图 1 中还可以看出,随着辐射时间的增加,有机物溶出持续增加,在辐射时间为 150 s 时,单独微波法和柠檬酸-微波法的 DD、多糖质量浓度、蛋白质质量浓度分别为 18.50%、118.11 mg/L、86.97 mg/L 和 24.66%、172.65 mg/L、121.26 mg/L,辐射时间超过 150 s 有机物溶出仍有少量增加,但增加并不明显。而且,进一步增加辐射时间到 240 s,

DD、多糖和蛋白质均略微有所降低,原因是随着微波辐射时间的增加,混合液的温度快速上升,小分子有机物蒸发,从而导致上述情况出现^[9]。由于进一步延长微波辐射时间并没有对污泥有机物溶出产生明显影响,因此,从经济角度考虑,本试验条件下最佳微波辐射时间取 150 s。

对比单独微波法,柠檬酸-微波法对污泥的有机物溶出效果更显著,溶出率 *DD* 比微波单独作用提高 6.16%。可见,使用柠檬酸去除 EPS 后,能有效提高后续污泥破解的效果。

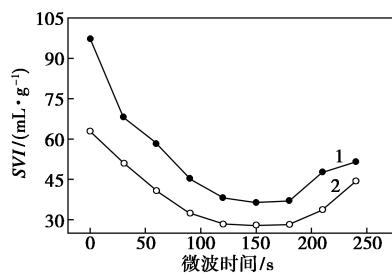
2.2 微波辐射时间对污泥沉降性能的影响

污泥的沉降性能对污泥的处理效果具有重要的影响,良好的沉降性能可使污泥快速完成泥水分离,有利于污泥进一步脱水处理。取 100 mL 处理后的污泥搅拌均匀后,置于量筒中进行沉降试验,污泥 30 min 沉降性能 *SV*₃₀、*SVI* 与微波辐射时间的关系如图 2、图 3 所示。



1—单独微波;2—柠檬酸-微波

图 2 沉降性能与微波时间的关系



1—单独微波;2—柠檬酸-微波

图 3 *SVI* 与微波时间的关系

由图 2 可以看出,微波辐射时间对于污泥沉降性能 *SV*₃₀ 并非越长越好。原泥 *SV*₃₀ 为 61.87%,对于单独微波法,在 180 s 之前,污泥沉降性能随着微波辐射时间的增长而越来越好,作用时间仅为 60 s 时,污泥沉降性能已得到迅速改善, *SV*₃₀ 降至 41.88%,说明微波处理能显著改善污泥的脱水性能。而微波辐射时间超过 180 s 后, *SV*₃₀ 缓慢回升,造成这种现象的原因有两方面:一方面是微波辐射破解污泥,释放出大量胞内胞外物质,导致混合液中

的黏度增加,同时导致很多不利于沉降的细小碎片产生,使污泥沉降性能变差^[10];另一方面是随着微波辐射时间增长,混合液温度升高,虽提前覆盖保鲜膜,但仍会有部分水分蒸发,导致污泥浓缩,从而使沉降性能变差。

对于柠檬酸-微波法,仅投加柠檬酸未经微波处理时,其沉降性能已得到大大改善, *SV*₃₀ 较原泥降低 21.39%,可见,投加柠檬可去除污泥中的 EPS,能有效解体污泥絮体,降低污泥的体积。经微波处理后,污泥的沉降性能进一步改善,当辐射时间为 150 s 时, *SV*₃₀ 降至 21.22%,变化趋势与单独微波法相似,随着微波辐射时间的增加, *SV*₃₀ 缓慢回升。

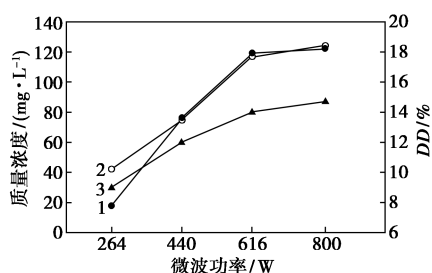
污泥指数 *SVI* 是反应污泥沉降性能的指标之一。 *SVI* < 100 时污泥沉降性能优异; 100 < *SVI* < 200 时污泥沉降性能良好; 200 < *SVI* < 300 时污泥沉降性能不佳; *SVI* > 300 时污泥已经出现膨胀。原泥 *SVI* 为 98.45 mL/g,单独微波作用 150 s 后, *SVI* 下降至 35.88 mL/g,沉降性能大大改善。而同样的微波时间,柠檬酸-微波法将 *SVI* 降至 27.99 mL/g,比原泥降低 71%。对于一定质量的污泥,微波辐射时间是影响污泥沉降性能的重要因素,但微波作用时间过长,会破坏污泥的沉降性,因此,本试验中最佳微波处理时间为 150 s。

2.3 微波功率对污泥有机物溶出的影响

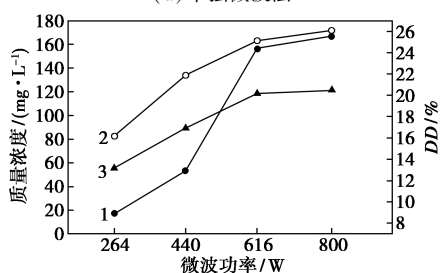
采用微波辐射加柠檬酸处理污泥样品,考察微波辐射功率对污泥有机物溶出的影响。在微波辐射时间为 150 s、污泥含水率为 99% 的情况下,比较投加 0.05 g/g·SS 的柠檬酸和单独微波辐射时污泥的有机物溶出随微波辐射功率的变化情况,结果如图 4 所示。

微波功率同样也是影响微波破解污泥程度的重要因素之一。由图 4(a)、图 4(b) 中可以看出,随着微波功率增大,有机物的溶出逐渐增加。对于单独微波法,当微波功率达到 800 W 时,有机物溶出达到最高点, *DD*、多糖质量浓度和蛋白质质量浓度分别为 18.37%、126.64 mg/L、88.94 mg/L。而对于柠檬酸-微波法,在微波功率为 616 W 时, *DD*、多糖和蛋白质已达到 24.13%、168.56 mg/L、117.68 mg/L。此时污泥絮体被微波打碎,再进一步增加微波功率到 800 W,污泥细胞的破碎程度和水解程度相差不大, *DD* 仅增加 0.84%。因此继续增大微波功率并不能显著提高污泥的破解程度,反而会增加能耗。本次试验结果与 Chang 等^[11]、Kuglarz 等^[12] 的研究相似。因此,在时间一定的条件下投加适量柠檬酸

能有效节约微波能源,616 W 为本次试验条件下最优的微波功率。



(a) 单独微波法



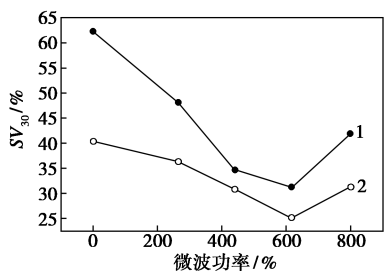
(b) 柠檬酸-微波法

1—DD;2—多糖的质量浓度;3—蛋白质的质量浓度

图 4 有机物溶出与微波功率的关系

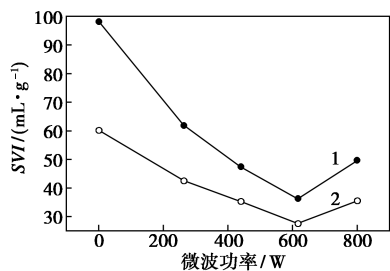
2.4 微波功率对污泥沉降性能的影响

取 100 mL 处理后的污泥搅拌均匀后,置于量筒中进行沉降试验,污泥 30 min 沉降性能 SV_30 、 SVI 与微波辐射功率的关系如图 5、图 6 所示。



1—单独微波;2—柠檬酸-微波

图 5 沉降性能与微波功率的关系



1—单独微波;2—柠檬酸-微波

图 6 SVI 与微波功率的关系

由图 5 可以看出,在 0~800 W 的微波功率下,污泥 SV_30 随着微波功率增加而快速降低。微波作用

能快速提高污泥沉降性能,对于单独微波法,功率仅为 616 W 已能将 SV_30 降至 30.4%;进一步提高微波功率, SV_30 改善程度不大。原因是因为微波将污泥絮体快速打破,变成了较小的碎片释放大量贮存水^[10],同时,这些较小的碎片在有机物的作用下,结合成大片矾花,从而提高污泥沉降性能。

对于柠檬酸-微波法,投加柠檬酸后, SV_30 较原泥降低 21.39%,增加微波作用后 SV_30 进一步降低,在 616 W 时 SV_30 降至 24.98%,较单独微波法仅降低 5.42%。柠檬酸-微波法联合作用效果与单独微波法的作用效果相似,在 616 W 就能大大改善污泥 SV_30 。

由图 6 可以看出,对于单独微波法,随着微波功率增加,污泥 SVI 指数总体呈下降趋势,当微波功率为 616 W 时, SVI 为 35.88 mL/g,沉降性能得到很好的改善。

对于柠檬酸-微波法,随着微波功率增加,污泥 SVI 指数先下降后略微回升,微波功率为 616 W 时 SVI 达到最优为 26.79 mL/g,而对于 SVI 回升的情况,原因是由于柠檬酸-微波处理后,有机物大量溶出,污泥含固量大大降低而造成的。

3 结论

柠檬酸-微波联合破解污泥能有效提高污泥破解的效果。研究表明:

(1) 含水率 99% 的污泥在微波辐射功率为 616 W、辐射时间为 150 s 和每克 SS 投加 0.05 g 柠檬酸处理污泥时,污泥样品的溶出率 (DD) 为 24.66%,多糖和蛋白质的质量浓度分别为 172.65 mg/L、121.26 mg/L,对比单独微波法,溶出率 (DD) 增加了 6.16%,多糖和蛋白质的质量浓度分别增加了约为 0.5 倍和 0.4 倍。因此,与单独微波法相比,柠檬酸-微波法破解污泥对污泥的有机物溶出效果更显著。

(2) 使用柠檬酸-微波联合处理污泥后,污泥 30 min 沉降性能 SV_30 降至 21.22%,污泥容积指数 SVI 降至 27.99 mL/g,与单独微波法相比,效果显著。可见使用柠檬酸-微波联合处理污泥能有效改善污泥的沉降性能。

参考文献

[1] Buys B R, Klapwijk A, Elissen H, et al. Development of a test method to assess the sludge reduction potential of aquatic organisms in activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99 (17): 8360-8366.

(下转第 178 页)

四乙酯(TEOS), 国药集团化学试剂有限公司生产; β 粉[Si:Al(质量比)=25], 抚顺催化剂厂生产; 二苯并噻吩(DBT), Sigma-Aldrich 公司生产; 十二烷, 上海化工有限公司生产; H_2O_2 (质量分数为30%), 国药集团化学试剂有限公司生产; N,N -二甲基甲酰胺, 分析纯, 东莞市乔科化学有限公司生产; EA5000 型综合分析仪, 德国耶拿分析仪器股份公司生产。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 β -SBA-15 复合分子筛的制备

β -SBA-15 复合分子筛的制备过程参考文献[16]。

1.2.2 Co- β -SBA-15 催化剂的制备

称取一定质量的 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 放入 100 mL 的小烧杯中, 加入 40 mL 去离子水搅拌使其溶于去离子水中, 溶解后加入适量干燥的 β -SBA-15 复合分子筛, 在 42℃ 带有磁力搅拌器的水浴锅中搅拌 3 h。待产物蒸干后放入 110℃ 的烘箱中干燥 12 h, 然后放入 550℃ 的马弗炉中焙烧 3 h, 最终得到 Co- β -SBA-15 催化剂。

1.3 催化剂氧化脱硫性能评价

在 150 mL 的锥形瓶中依次加入 Co- β -SBA-15 催化剂、模拟柴油、氧化剂、 N,N -二甲基甲酰胺, 混合均匀后接入冷凝回流装置, 放入带有磁力搅拌器的水浴锅中, 在一定温度下反应一段时间, 反应结束后, 用去离子水洗涤上层清液, 目的是洗去上层清液中残留于萃取剂中的氮化物。然后用 EA5000 型综合分析仪测定样品中的硫的质量浓度, 并计算脱硫率:

$$\eta = [(W_1 - W_1^*) / W_1] \times 100\%$$

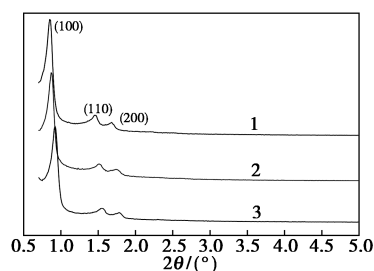
式中: η 为脱硫率; W_1 为反应前模拟柴油中的硫的质量浓度, mg/L; W_1^* 为反应后模拟柴油中的硫的质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 表征分析

样品的小角 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出, 改性后的 SBA-15 分子筛在 2θ 为 0.8、1.6° 和 1.8° 处保留了 SBA-15 的 3 个晶面衍射峰, 分别为 100、110、200 晶面, 保持了纯 SBA-15 的六方孔道有序结构^[17], 说明改性后没有破坏 SBA-15 的骨架结构; 与 SBA-15 相比, 改性后的分子筛的特征衍射峰的峰强度减弱, 并且均略向大角度偏移, 说明 β 分子筛和钴的加入降低了分子筛的有序度。



1—SBA-15; 2— β -SBA-15; 3—Co- β -SBA-15

图 1 样品的 XRD 小角谱图

样品的大角 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出, β 分子筛在 2θ 为 7.64° 和 22.78° 处有 2 个明显的特征衍射峰, 这与文献[18]中描述的 β 特征衍射峰位置相同; 负载钴后, 并没有发现金属氧化

(上接第 176 页)

- [2] 班福忱, 刘明秀, 李亚峰, 等. 城市污水处理厂污泥资源化研究探讨[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(8): 45-47.
- [3] 温超, 曹珊珊, 蒋雪, 等. 微波法处理污泥的研究进展[J]. 广州化工, 2016, (3): 8-10.
- [4] 闵甜, 王林, 曹珂, 等. 微波-柠檬酸浸出剩余污泥中重金属[J]. 应用化工, 2012, 41(12): 2081-2084.
- [5] Wawrzynczyk J, Recktenwald M, W O N, et al. Solubilisation of sludge by combined chemical and enzymatic treatment[J]. African Journal of Biotechnology, 2007, 6(17): 1994-1999.
- [6] Chen Y, Yang H, Gu G. Effect of acid and surfactant treatment on activated sludge watering and settling[J]. Water Research, 2001, 35(11): 2615-2620.
- [7] Hii K, Baroutian S, Parthasarathy R, et al. A review of wet air oxidation and ThermalHydrolysis technologies in sludge treatment[J]. Bioresource Technology, 2014, 155(4): 289-299.

- [8] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [9] Eskicioglu C, Kennedy K J, Droste R L. Enhancement of batch waste activated sludge digestion by microwave pretreatment[J]. Water Environment Research A Research Publication of the Water Environment Federation, 2007, 79(11): 2304-2317.
- [10] 梁仁礼, 雷恒毅, 俞强, 等. 微波辐射对污泥性质及脱水性能的影响[J]. 环境工程学报, 2012, 6(6): 2087-2092.
- [11] Chang C J, Tyagi V K, Lo S L. Effects of microwave and alkali induced pretreatment on sludge solubilization and subsequent aerobic digestion[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(17): 7633-7640.
- [12] Kavitha S, Adish K S, Yagalakshmi K N, et al. Effect of enzyme secreting bacterial pretreatment on enhancement of aerobic digestion potential of waste activated sludge interceded through EDTA[J]. Bioresource Technology, 2013, 150(3): 210-219. ■