

# 游离氨预处理污泥 促进有机物释放过程研究

沈嘉辉<sup>1,2,3</sup>, 王侃宏<sup>2</sup>, 梁玉帅<sup>1,2,3</sup>, 郁达伟<sup>1,3\*</sup>, 魏源送<sup>1,3</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心水污染控制实验室, 北京 100085;

2. 河北工程大学能源与环境工程学院, 河北 邯郸 056038;

3. 中国科学院生态环境研究中心, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085)

**摘要:**针对污泥厌氧消化水解阶段有机物释放受限、影响产甲烷的问题,通过优化游离氨预处理的剂量,考察了不同游离氨预处理浓度、持续时间下,污泥水解阶段的有机物释放效果。结果表明,与控制组相比,优化剂量的游离氨处理后 TCOD、SCOD 质量浓度分别提高了 134.64%~250.34%、154.70%~274.55%,表明优化的游离氨水平有效强化了污泥的预处理效果。组分分析结果表明,溶解性蛋白质、多糖浓度分别提高 111.70%、412.37%,VS 水解率增加 16.60%~80.38%。三维荧光光谱(3D-EEM)的 PARAFAC 分析表明,游离氨预处理后提高了生物可降解有机物占比,主要以溶解性微生物副产物(41.18%)、类酪氨酸(29.32%)为主;同时促进难降解有机物的转化。不同于高能耗预处理的强力溶胞破壁,以温和调节的游离氨预处理方式强化水解,可提高液相中溶解性有机物质量浓度,进而改善污泥中有机物释放效果。

**关键词:**游离氨;预处理;水解阶段;有机物释放;生物降解性

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)07-0104-09

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.07.021

## Study on promotion of organic matters release through pretreatment of sludge by free ammonia

SHEN Jia-hui<sup>1,2,3</sup>, WANG Kan-hong<sup>2</sup>, LIANG Yu-shuai<sup>1,2,3</sup>, YU Da-wei<sup>1,3\*</sup>, WEI Yuan-song<sup>1,3</sup>

(1. Water Pollution Control Laboratory, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 3. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract:** In order to solve the problems of limited release in sludge anaerobic digestion hydrolysis stage and affecting methane production, the dosage of free ammonia for pretreatment is optimized, and the release effect of organic matters in sludge hydrolysis stage is investigated under different concentration and duration of free ammonia pretreatment. It is shown that compared with the control group, the mass concentrations of TCOD and SCOD increase by 134.64%–250.34% and 154.70%–274.55%, respectively after the dosage of free ammonia is optimized, meaning that the optimized free ammonia level enhances the pretreatment effect of sludge effectively. The results from component analysis show that the concentrations of soluble protein and polysaccharide increase by 111.70% and 412.37%, respectively, and the hydrolysis rate of VS increases by 16.60%–80.38%. PARAFAC analysis based on 3D fluorescence spectroscopy shows that the pretreatment by free ammonia increases the proportion of biodegradable organic matters, which mainly include soluble microbial byproducts (41.18%) and tyrosines (29.32%). Meanwhile, the conversion of refractory organic matter is promoted. Different from pretreatment by high energy consumption method such as strong cell lysis and wall breaking, the hydrolysis is enhanced by gently regulated free ammonia pretreatment to improve the mass concentration of dissolved organic matters in the liquid phase, thus improving the release effect of organic matters in sludge.

**Key words:** free ammonia; pretreatment; hydrolysis stage; organic matters release; biodegradability

随着我国城市化和经济的持续增长,对城市水环境要求不断的提高<sup>[1]</sup>,我国“十四五”期间新建、改建和扩建再生水生产能力不少于  $1.5 \times 10^7$  m<sup>3</sup>/d,新增污泥(含水率 80%)无害化处置设施规模不少

于  $2 \times 10^4$  t/d<sup>[2-4]</sup>。而且在活性污泥法广泛应用下产生了大量剩余活性污泥<sup>[5-6]</sup>,污泥的处理与处置成本高达污水处理厂(WWTPs)运行成本的 60%<sup>[7-8]</sup>,处理不当较易引发环境问题<sup>[9]</sup>,但污泥中富含的有

收稿日期:2022-07-18;修回日期:2023-05-04

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52170062);国家重点研发计划(2016YFD0501405)

作者简介:沈嘉辉(1996-),男,硕士研究生,主要研究方向为可再生能源开发利用,18833020604@163.com;郁达伟(1982-),男,博士,副研究员,主要研究方向为膜生物反应器等,通讯联系人,dwyu@rcees.ac.cn。

物(糖类、蛋白质等)使得污泥成为高产型可回收资源<sup>[10-12]</sup>。通过采用预处理方法强化厌氧消化技术的方式,可以有效破坏污泥胞外聚合物(Extracellular polymeric substance, EPS)、胞壁等保护类物质甚至击破污泥细胞<sup>[13]</sup>,促进胞内外有机物的释放,提高污泥的水解率、生物降解性能、甲烷产率等<sup>[14]</sup>,但大部分预处理方法仍需输入大量能量或化学品,降低了污泥的回收价值,阻碍了规模化的应用<sup>[15]</sup>。

游离氨(FA)是铵( $\text{NH}_4^+$ )的非质子化,可直接从厌氧消化液(36~680 mg  $\text{NH}_3\text{-N/L}$ , pH 7.5~8.6, 温度为33℃)中获取,研究表明,游离氨(420~680 mg  $\text{NH}_3\text{-N/L}$ )预处理污泥的甲烷产量能最大限度提高22%<sup>[16]</sup>。Liu等<sup>[25]</sup>研究表明,利用游离氨(135.4 mg  $\text{NH}_3\text{-N/L}$ )、热能(70℃)、组合模式(135.4 mg  $\text{NH}_3\text{-N/L}$ , 70℃)预处理可以分别提升污泥水解速率52.2%、25.5%和30.2%,生化甲烷潜势(Biochemical methane potential, BMP) 25.2%、17.9%和16.5%。Wei等<sup>[17]</sup>利用游离氨(100~680  $\text{NH}_3\text{-N/L}$ )预处理污泥24 h,可提升污泥水解率140%、甲烷产量12%~22%。Wang等<sup>[18]</sup>研究表明,游离氨( $\text{NH}_4^+\text{-N}$  36~266 mg/L, pH 9.5)有效促进胞内外有机成分释放,为产氢过程(最大氢产量7.3~15.6 mL/g Vss)提供更多的底物。

因此,针对污泥游离氨预处理对水解阶段的影响,笔者通过批次实验考察游离氨对生物可利用性有机物的释放的作用程度、较优化的预处理时间、预处理后游离氨残留水平以及难降解有机物向易降解有机物的偏移转化。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

为明确游离氨预处理对污泥的作用机理、不同游离氨质量浓度下的影响效果以及促进有机物释放程度,进行了游离氨预处理市政污泥实验,预处理污泥来源于北京市密云某污水处理厂高效沉淀池。市政污泥的初始特征参数:pH为6.52、TCOD为140 mg/L、FA为0.42 mg/L,其他参数如表1所示。

表1 市政污泥的基本性质特征

TS/ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	VS/ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	SCOD/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	蛋白质/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	多糖/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
2.33	1.61	94	26.75	11.831

TOC/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	TIC/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	氨氮/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	ORP/ mV	EC/ ( $\text{ms}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
19.75	226.3	96	-155.2	0.02

注:TS为总固体量、VS为挥发性固体、TOC为总有机碳、TIC为总无机碳、ORP为氧化还原电位、EC为电导率。

### 1.2 游离氨预处理方案设计

通过批量实验评估游离氨预处理对污泥水解和理化性质的影响,实验中设计5组反应器,向每个反应器(体积1500 mL)中加入1000 mL的市政污泥,对于游离氨浓度水平设定,通过添加不同体积的 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 储备液(3 mol/L),总氨氮(Total ammonia nitrogen, TAN)水平在96~3896.5 mg/L,如表2所示。通过添加不同体积的NaOH、HCl储备液(3 mol/L)将pH均控制在(8.27±0.1),远低于其他研究条件设计的pH≥9、9.5或10,基于前期的研究结果<sup>[19]</sup>,并利于后续污泥的厌氧消化过程,利用超纯水补充至等体积1200 mL,确保污泥浓度一致。游离氨预处理过程采用恒温水浴方式将温度控制在(37±1)℃,通过TAN、pH条件调控游离氨水平在0.42~797.71 mg/L,预处理时间为1~7 d,实验启动后每间隔24 h进行取样(50 mL)。其中FA的计算式为<sup>[20]</sup>:

$$FA = S(\text{NH}_3 - \text{N} + \text{NH}_4^+ - \text{N})^{10^{\text{pH}}} / (K_b / K_w + 10^{\text{pH}}) \quad (1)$$

其中: $K_b / K_w = e^{6.334 / (273 + T)}$ ;  $S(\text{NH}_3 - \text{N} + \text{NH}_4^+ - \text{N})$ 为 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度和; $K_b / K_w$ 为氨平衡方程与水平平衡的电离常数比值。

表2 游离氨预处理条件设计

组别	污泥体积/ mL	$\text{NH}_4\text{Cl}$ 加入量/mL	超纯水/ mL	FA/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	TAN/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	T/ ℃
CK	1000	0	200.00	0.42	96.0	37
FA200	1000	26.37	173.63	199.43	896.5	37
FA400	1000	55.78	144.22	398.85	1896.5	37
FA600	1000	85.19	114.80	598.28	2896.5	37
FA800	1000	114.60	85.40	797.71	3896.5	37

### 1.3 理化指标测量方法

常规指标测量:离心未过膜混合液测定总化学需氧量(TCOD, HACH DR1500);样品离心(20 min, 1000 r/min)后取上清液过0.45 μm聚醚砜滤膜;测定过膜混合液理化指标包括:溶解性化学需氧量(SCOD, HACH DR1500);蛋白质、多糖和氨氮分别通过修正Lowry<sup>[21]</sup>、Dubious<sup>[22]</sup>和纳氏试剂分光光度

法(TU-1900 紫外分光光度计)测定;通过总有机碳分析仪(TOC-LCHPH, Japan Shimadu)测量溶解性有机碳(Total organic carbon, TOC)、溶解性无机碳(Total inorganic carbon, TIC);利用三维荧光光谱仪(F-7000 Hitachi, Japan)测量污泥组分,利用 Matlab 2017a 软件(Mathworks, USA)进行平行因子分析。污泥脱水性由 CST 污泥毛细吸水时间测试仪(Type30M, England Triton)测定。

#### 1.4 污泥流变性模型分析方法

污泥混合液是非牛顿流体,不同混合液表达出不同的流变特性,主要取决于混合液的悬浮物浓度<sup>[23]</sup>。污泥流动性由流变仪(M302, Austria Anton Paar)测定,采用同轴平板转子(R 12.493 mm)可以测量黏度较大的非牛顿流体。测量程序:预剪切 120 s,静置 5 min,以最大限度消除混合液本身记忆性,保证测试结果的可重复性,仪器的帕尔贴板将样品保持在(37±0.1)℃。剪切模式:剪切速率 1~1 000 s<sup>-1</sup>(300 s, 50 测试点)、1 000~1 000 s<sup>-1</sup>(60 s, 10 测试点)、1 000~1 s<sup>-1</sup>(300 s, 50 测试点)。采用 Ostwald(Power Law)、Herschel-Bulkley、Sisko、Cross 4 种流变性模型对流变数据进行校准优化<sup>[24]</sup>:

$$\eta = k\gamma^{(n-1)} \quad (2)$$

$$\eta = \tau_0/\gamma + k\gamma^{(n-1)} \quad (3)$$

$$\eta = \eta_\infty + k\gamma^{(n-1)} \quad (4)$$

$$\eta = \eta_0/[1 + (\lambda\gamma)^{(n-1)}] \quad (5)$$

式中: $\eta$  为黏度,Pa·s; $\tau_0$  为屈服应力,即流体初始状态下承受的压力,Pa; $\lambda$  为时间指数,s; $\gamma$  为剪切速率,s<sup>-1</sup>;  $n$  为流动性指数; $\eta_0$  为零剪切速率黏度,Pa·s; $K$  为稠度指数,Pa·sn。

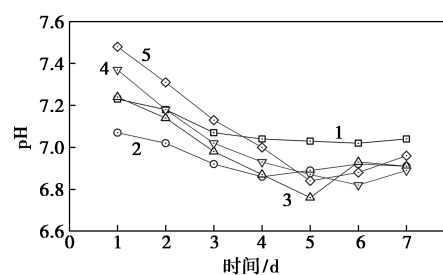
## 2 结果与分析

### 2.1 预处理过程中污泥理化参数变化

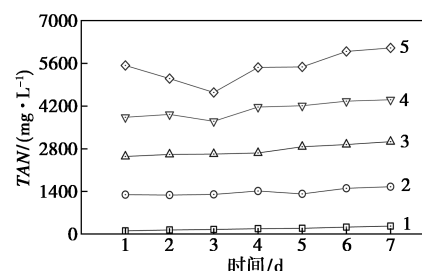
#### 2.1.1 游离氨及相关指标变化

通过游离氨浓度计算式(1)可知,预处理过程中游离氨的水平受到 TAN、温度、pH 等的制约。预处理过程中游离氨的相关指标变化情况如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,预处理 1 d 后 5 组反应器中的 pH 均有所下降,第 5 d 达到最低值,游离氨在预处理过程的持续作用促进了污泥中的有机物不断的释放、积累、酸化,导致 pH 在前 5 d 持续下降。从图 1(b)中可以看出,预处理 1 d 后反应器液相中的 TAN 存在明显上升,表明游离氨促进了蛋白质的释放,从而间接提高了氨氮的释放基数。从图 1(c)

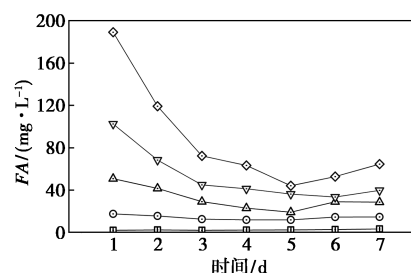
中可以看出,预处理第 5 d 时游离氨的质量浓度处在最低水平(CK~FA800, 2.38~44.11 mg/L),且约束游离氨质量浓度水平的主导因素为 pH<sup>[25]</sup>,因此在厌氧消化过程中可以通过 pH 调控反应器中游离氨的质量浓度水平,降低其对厌氧菌的抑制性。从图 1(d)中可以看出,有机物酸化后可转化的溶解性 CO<sub>2</sub>、碳酸盐(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)不断增多,在未接种厌氧菌的状态下,污泥自身存在的部分厌氧菌无法将挥发性脂肪酸(Volatile fatty acids, VFAs)充分利用,封闭模式下乙酸盐氧化分解和乙酸型产甲烷菌产生的



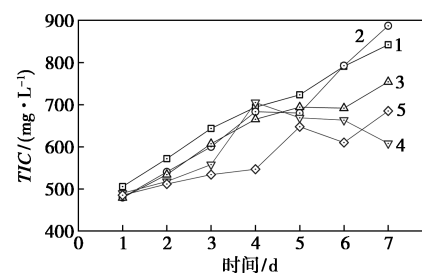
(a) 预处理过程中 pH 指标变化



(b) 预处理过程中 TAN 水平变化



(c) 预处理过程中 FA 水平变化



(d) 预处理过程中 TIC 水平变化

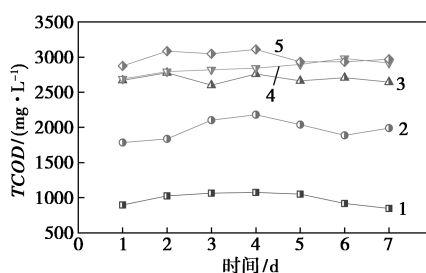
1—CK; 2—FA200; 3—FA400; 4—FA600; 5—FA800

图 1 预处理过程中游离氨的相关指标变化情况

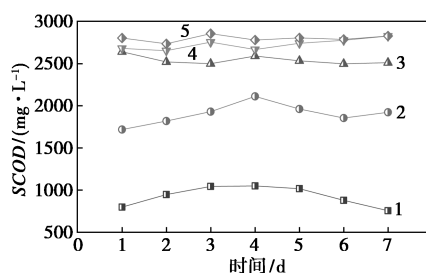
CO<sub>2</sub> 将再溶于微碱性液相中,导致游离氨预处理反应器中的 TIC 质量浓度不断上升,故在厌氧消化过程中可以利用该部分提升的 TIC 质量浓度强化碳酸盐缓冲体系,进一步稳定厌氧过程中 pH 的波动变化。

### 2.1.2 游离氨预处理对有机物增溶的影响

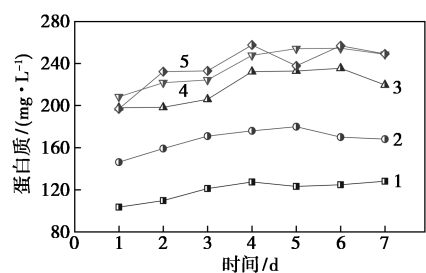
预处理过程中游离氨能破坏胞内外质子、钾离子浓度平衡,促使胞内小分子有机物在氨渗透压的作用下穿透细胞壁进行释放<sup>[16,26]</sup>。预处理过程中有机物的变化情况如图 2 所示。从图 2(a)中可以



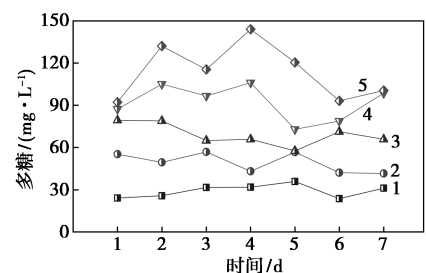
(a) 预处理过程中 TCOD 水平变化



(b) 预处理过程中 SCOD 水平变化



(c) 预处理过程中蛋白质水平变化



(d) 预处理过程中多糖水平变化

1—CK; 2—FA200; 3—FA400; 4—FA600; 5—FA800

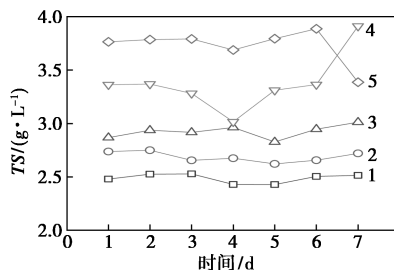
图 2 预处理过程中有机物的变化情况

看出,游离氨预处理后明显提升反应器中 TCOD 质量浓度,预处理 1 d 后,有机物释放就达到较高的释放程度,泥质中的缓慢释放物质仍在增溶,第 4 d 达到最高,第 5~7 d 基本停滞并且厌氧菌的利用消耗导致反应器中 TCOD 质量浓度下降,其中较 CK 组相比第 1 d 和第 4 d 时 FA200~FA800 组的 TCOD 质量浓度分别提升 98.82%、197.32%、199.63%、220.16%、102.81%、156.76%、164.52%、189.25%,预处理第 4 d 有机物释放水平下降的原因是有机物自身的溶出作用,因为 CK 组中第 4 d 比第 1 d 提升了 19.73%。从图 2(b)中可以看出,游离氨也同样明显促进溶解性有机物的释放,溶解性有机物的释放趋势与有机物总量的变化十分相近,其中与 CK 组相比第 1 d 和第 4 d 时 FA200~FA800 组的 SCOD 质量浓度分别提升 115.27%、230.79%、235.76%、251.30%、101.15%、146.78%、154.08%、164.91%,CK 组中第 4 d 比第 1 d 提升了 31.48%。从图 2(c)、图 2(d)中可以看出,第 4 d 多糖的释放基本达到稳定,但蛋白质的释放质量浓度在第 6 d 才开始下降,污泥中的有机物主要为多糖、蛋白质(60%~80%),所以大分子蛋白质是 TCOD、SCOD 中有机物释放较为缓慢原因。

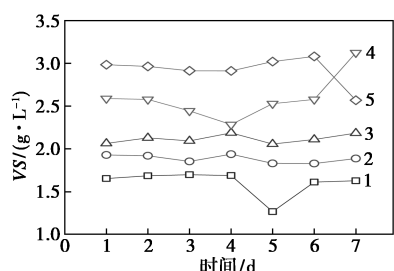
### 2.1.3 污泥中有机质、液相环境变化

TS 质量浓度偏高或偏低均不利于厌氧消化产气,极端值的 TS 质量浓度将对甲烷的产率、产量产生极大的影响。预处理过程中固含物、液相环境变化情况如图 3 所示。从图 3(a)~图 3(c)中可以看出,由于条件设定使得 NH<sub>4</sub>Cl、NaOH(TS 质量浓度为 2.61 g/L、VS 质量浓度为 2.57 g/L)增加,导致预处理过程中 TS 质量浓度随游离氨梯度升高,也是预处理过程中 pH 下降的影响因素之一,VS 在第 1 d 就达到较高的水解率,与 SCOD 的变化趋势较一致,表明了 VS 水解率的提升能有效促进厌氧过程 VS 的生物降解性能。从图 3(d)中可以看出,游离氨水平(≥400 mg/L)对 TOC 质量浓度的促进更加显著,预处理第 7 d 时 FA200、FA600、FA800 反应器中液相的有机物质量浓度仍在持续上升,与 CK 组相比,FA200~FA800 组在第 1 d、第 7 d TOC 质量浓度分别提升 94.54%、159.24%、190.64%、246.54%、107.48%、303.30%、453.90%、400.61%。从图 3(e)中可以看出,预处理第 1 d 明显降低氧化还原电位(Oxidation-Reduction Potential, ORP)的指标,对污泥的厌氧环境优化起到一定效果,但随着作用时

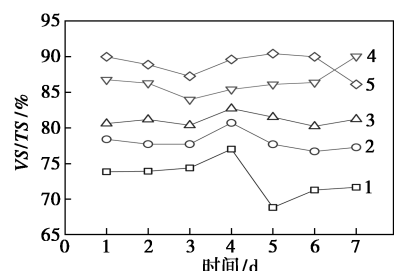
间的延长优势逐渐缩小。从图 3(f) 中可以看出,污泥中电导率 (Electrical conductivity, *EC*) 可以表征液相中总氮 (Total nitrogen, *TN*) 的质量浓度,且与 *TS*



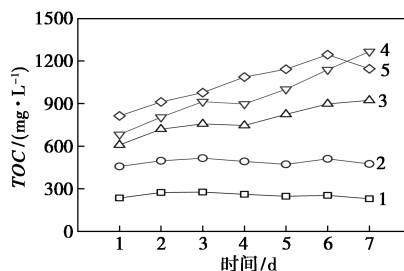
(a) 预处理过程中 *TS* 水平变化



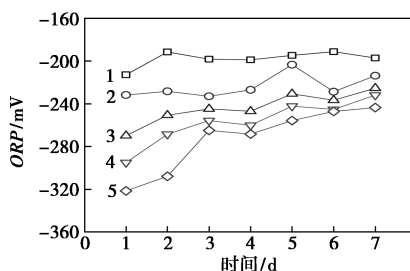
(b) 预处理过程中 *VS* 水平变化



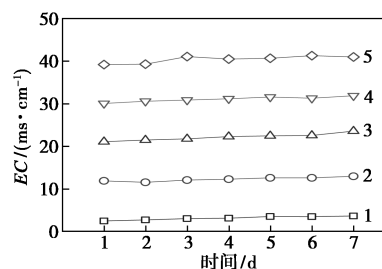
(c) 预处理过程中 *VS/TS* 指标变化



(d) 预处理过程中 *TOC* 水平变化



(e) 预处理过程中 *ORP* 水平变化



(f) 预处理过程中 *EC* 水平变化

1—CK; 2—FA200; 3—FA400; 4—FA600; 5—FA800

图 3 预处理过程中固含物、液相环境变化情况

呈正相关,可以有效提高电渗透污泥脱水性能,游离氨预处理能有效提高污泥的电导率。

## 2.2 释放有机质的转移转化

### 2.2.1 有机物的三维荧光表征分析

预处理作用表明,游离氨明显促进了有机物的释放,但游离氨作用促进可降解性物质释放的同时,仍有可能同步提高厌氧菌难降解性有机物以及不可降解性有机物的释放。利用各组分内物质的浓度、荧光强度和吸收峰的偏移位置不同,得到主要的组分类型和分区<sup>[16,27]</sup>,其中生物降解率较高物质区域 I 区 ( $Ex: 220 \sim 250; Em: 280 \sim 330$ )、II 区 ( $Ex: 200 \sim 250; Em: 330 \sim 380$ ) 和 IV 区 ( $Ex: 250 \sim 400; Em: 280 \sim 380$ ) 分别为芳香类蛋白质 I、II 和溶解性微生物副产物类物质。预处理第 1 d 的 3D-EEM 如图 4 所示。由图 4 中可以看出,原污泥经过 1 d 自然释放的有机物主要出现在 CK 组的 I、II、IV 区域中,在 III、V 区域仅有较少部分,初步表征为游离氨在促进可降解性有机物释放的同时也会导致难降解性、不可降解性有机物的析出。预处理 1~6 d 过程中, I、II、IV 区域的荧光强度和荧光面积不断增加, III、V 区域的提升较小。预处理第 6 d 有机物荧光光谱图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,通过第 6 d 的 CK 组的荧光光谱图可以发现, V 区域中仍然没有荧光物质出现,因此,这是游离氨 (FA200~FA800) 导致腐殖酸类物质的释放或可降解性有机物向其的转移转化。预处理第 7 d,由于自身厌氧菌对有机物的利用分解,CK~FA800 组的荧光光谱中 I、II、IV 区域有机物的荧光强度和荧光面积有所降低, III、V 区域变化较小。

### 2.2.2 有机物的 PARAFAC 和耦合面积的荧光强度分析

通过 3D-EEM 耦合平行因子分析法 (Parallel Factor Analysis, PARAFAC) 分析,将第 1 d 取样数据

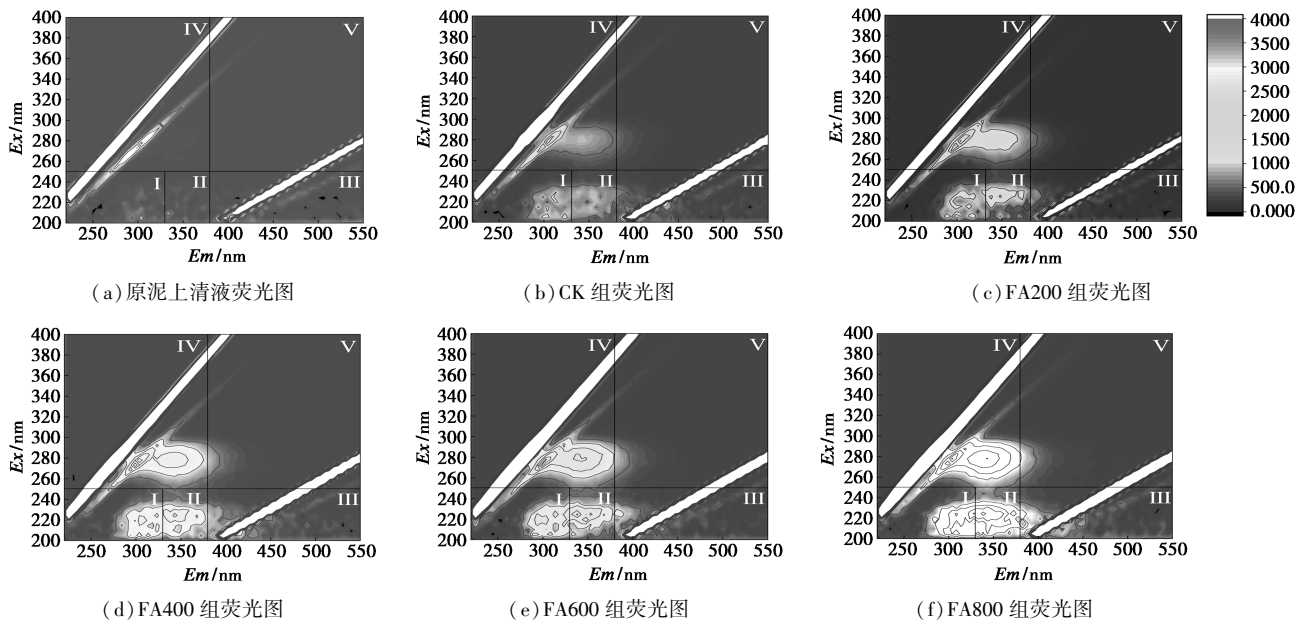


图 4 预处理第 1 d 的有机物荧光光谱图

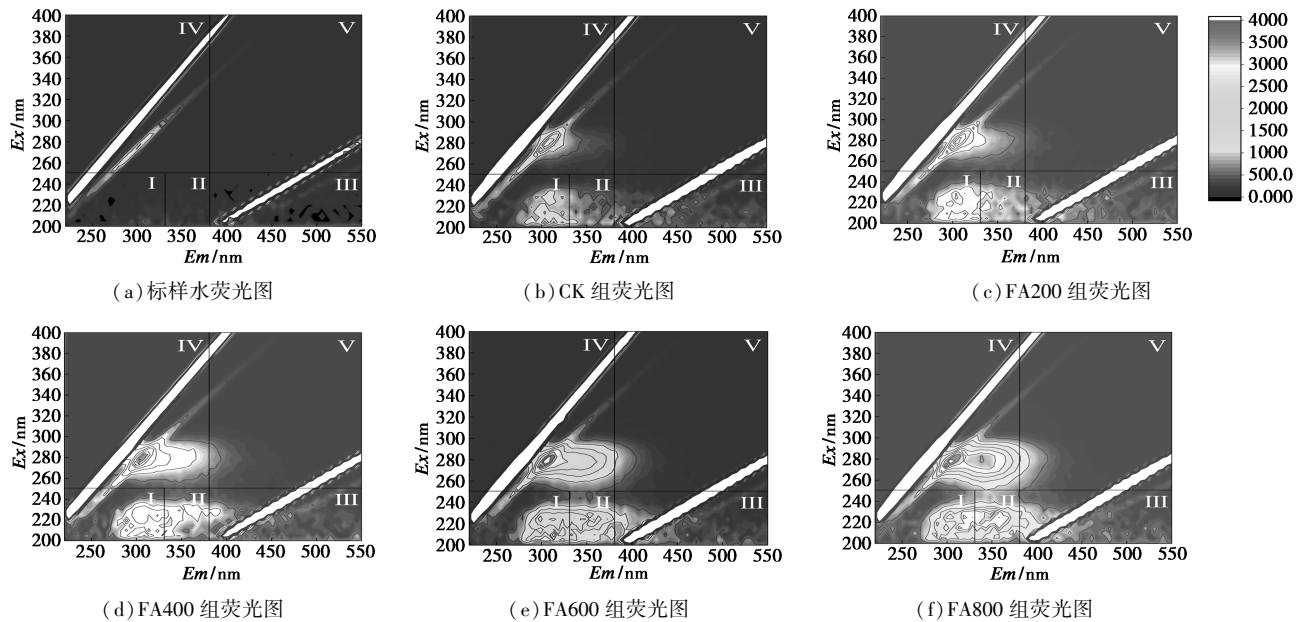
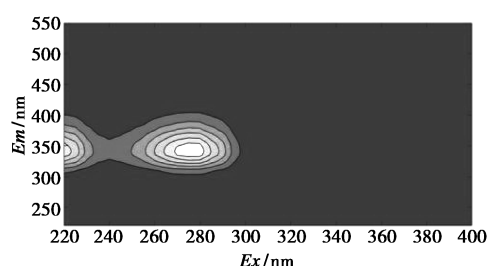


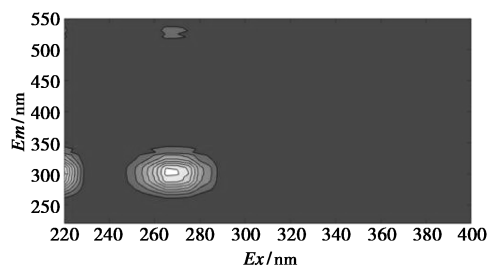
图 5 预处理第 6 d 有机物荧光光谱图

进行分解,共识别出 4 种有效的荧光组分,如图 6 所示。其中特征峰以及对应荧光基团分别为(a)  $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 220 \text{ nm}/340 \text{ nm}$  (类色氨酸)、 $280 \text{ nm}/350 \text{ nm}$  (溶解性细胞副产物);(b)  $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 220 \text{ nm}/300 \text{ nm}$  (类酪氨酸)、 $270 \text{ nm}/310 \text{ nm}$  (溶解性细胞副产物);(c)  $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 230 \text{ nm}/310 \text{ nm}$  (类酪氨酸)、 $285 \text{ nm}/310 \text{ nm}$  (溶解性细胞副产物);(d)  $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 225 \text{ nm}/290 \text{ nm}$  (类酪氨酸)、 $225 \text{ nm}/380, 450 \text{ nm}$  (类富里酸)。分析结果表明,预处理后上清液中可溶性有机物(DOM, Dissolved organic matter)主要以类酪氨酸物质、溶解性细胞副产物为主,但仍有类富里酸物

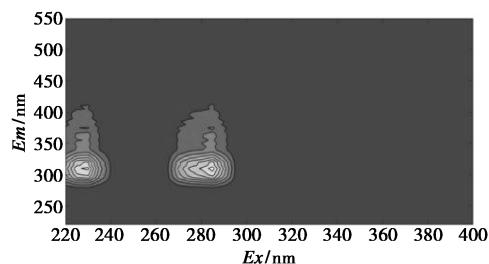
质存在<sup>[28]</sup>。预处理第 1 d 的上清液 DOM 荧光组分占比如表 3 所示。从表 3 中可以看出,预处理(FA800)作用下达到可降解性有机物最高荧光强度占比,不可降解、难降解有机物最低荧光占比,类酪氨酸物质占比为 29.32%,溶解性细胞副产物占比为 41.18%,溶解性细胞副产物较类酪氨酸物质占比更为显著,类富里酸物质占比为 5.6%,较 CK 组下降 41.74%,类腐殖酸物质占比为 1.94%,较 CK 组下降 24%,结果表明,游离氨明显促进可降解有机物的释放以及不可降解、难降解有机物向可降解有机物的转移转化。



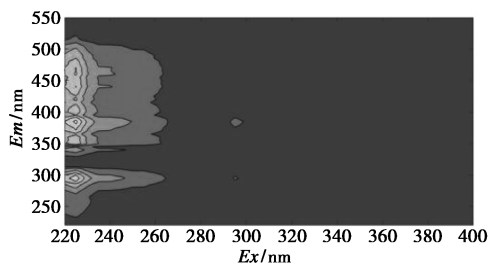
(a) 类色氨酸、溶解性细胞副产物荧光基团



(b) 类酪氨酸、溶解性细胞副产物荧光基团



(c) 类酪氨酸、溶解性细胞副产物荧光基团



(d) 类酪氨酸、类色氨酸荧光基团

图 6 预处理第 1 d 的 DOM 的荧光组分类别

表 3 预处理第 1 d 的上清液 DOM 荧光组分占比 %

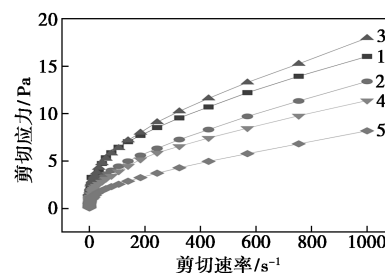
类型/区域	I 区	II 区	III 区	IV 区	V 区
原泥	15.36	24.86	20.67	21.90	17.22
CK	23.99	28.90	9.61	34.95	2.55
FA200	22.06	29.85	6.49	39.46	2.13
FA400	23.51	28.94	6.21	39.37	1.96
FA600	22.34	28.42	7.13	40.12	1.99
FA800	21.96	29.32	5.60	41.18	1.94

### 2.3 游离氨预处理对污泥物理性质的影响

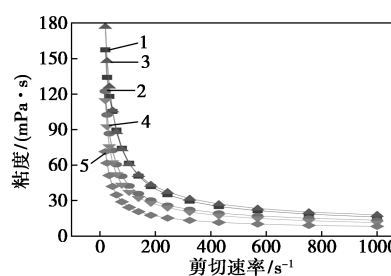
#### 2.3.1 污泥的流变、脱水性能分析

污泥混合液的流变行为较复杂,主要是其组成

为多相流体性质的离散相<sup>[29]</sup>。为了明确预处理作用下的流变行为和性能,进一步分析了游离氨预处理后污泥的流变、脱水性能,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,预处理过程中混合液均表现出非牛顿流体剪切变稀的流动行为,污泥的剪切应力和黏度大都降低(FA400,上升),呈现出相同的大小变化趋势,该变化是游离氨影响了污泥 TS、VS 的变化。有研究表明<sup>[30-31]</sup>,当混合液中多糖、蛋白质(降解为 DOM)的含量增加会增加污泥的流变性,游离氨促进了酪氨酸、色氨酸类蛋白质含量的增加,使得黏度降低,污泥的流动性增强。预处理后污泥的脱水性能如表 4 所示。从表 4 中可以看出,预处理后污泥的脱水性能与游离氨质量浓度呈线性正相关,这是由于游离氨提高了液相中的有机物质量浓度,以及 NaOH 溶液中 Na<sup>+</sup> 的引入导致污泥表面电荷产生变化,使得污泥脱水性能下降。



(a) 预处理过程中各组剪切应力变化



(b) 预处理过程中各组粘度变化

1—CK; 2—FA200; 3—FA400; 4—FA600; 5—FA800

图 7 游离氨预处理后污泥的流变性能

表 4 游离氨预处理后污泥的脱水性能

CST	CK	FA200	FA400	FA600	FA800
T/s	315.5	365.7	400.7	428.5	496.1

#### 2.3.2 不同模型下的污泥流变性

基于 4 种不同的流变模型分析结果如表 5 所示<sup>[31-32]</sup>,FA800 组相比于 CK 组的流动性指数  $n$  增大和稠度指数  $k$  减小,但其他预处理组表达出相反作用结果,这是由于较高游离氨处理水平(800 mg/L)

表 5 污泥的 4 种流变模型模拟结果

模型	NPW(r,p)		NHB(r,p)			NSisko(r,p)			NCross(r,p)		
公式	$\eta = k\gamma^{(n-1)}$		$\eta = \tau_0/\gamma + k\gamma^{(n-1)}$			$\eta = \eta_{\infty} + k\gamma^{(n-1)}$			$\eta = \eta_0/[1 + (\lambda\gamma)^{(1-n)}]$		
指数	k	n	$\tau_0$	k	n	$n_{max}$	k	n	$n_0$	$\lambda$	n
CK	0.9907	1.3933	0.4080	0.8835	1.4122	0.9893	0.4981	1.4888	6.1765	6.2344	1.3933
FA200	1.1613	1.3498	0.5287	0.9699	1.3800	1.6883	0.2695	1.5553	7.1927	6.1936	1.3498
FA400	1.7359	1.3348	0.7691	1.4368	1.3667	2.3641	0.4174	1.5342	2.1548	1.2413	1.3348
FA600	1.7752	1.2717	0.5379	1.4788	1.3033	2.2078	0.3036	1.5162	1.9679	1.1086	1.2717
FA800	0.3976	1.4190	0.2652	0.3342	1.4476	0.7752	0.0881	1.6340	2.4363	6.1269	1.4190
$R^2$	0.8979±0.0160		0.9924±0.019			0.9924±0.019			0.9924±0.019		

破坏了污泥的网络结构,导致污泥的表观黏度在预处理后降低,高水平游离氨促使胞内小分子有机物穿胞透壁释放更加迅速,进而增强了污泥流变性。

### 3 结论

考察了游离氨预处理促进污泥水解阶段中有机物的释放动力学特征、构成以及污泥流变性能变化的影响,结果表明:

(1) 游离氨预处理在水解阶段促进了污泥中有机物的释放,有效提高液相中的溶解性有机物质量浓度,优化的游离氨质量浓度、预处理时间分别为 400 mg/L、1 d。

(2) 游离氨增强释放的可降解性有机物以类酪氨酸物质、溶解性微生物副产物为主,且促进了难降解性有机物的转化。

(3) 游离氨预处理加强了大颗粒有机物分解,同步降低污泥剪切应力和表观黏度,优化剂量的游离氨(800 mg/L)改善了污泥流动性。

### 参考文献

- [1] 刘鑫,惠秀娟,唐风德.我国典型城市污泥产生量处理处置现状及经济学趋势分析[J].环境保护与循环经济,2021,41(4):88-93.
- [2] 区域再生水循环利用试点实施方案[J].国家发展改革委住房城乡建设部,出版业信息化迈入快车道[EB/OL].<https://www.mee.gov.cn/xxgk/2018/xxgk/xxgk05/202112/W020211231394136925051.pdf>.
- [3] “十四五”城镇污水处理及资源化利用发展规划[J].国家发展改革委住房城乡建设部,出版业信息化迈入快车道[EB/OL].(2021-06-11) [https://www.ndrc.gov.cn/xxgk/zcfb/g\\_hwb/202106/t20210611\\_1283168\\_ext.html](https://www.ndrc.gov.cn/xxgk/zcfb/g_hwb/202106/t20210611_1283168_ext.html).
- [4] 李乔洋.基于碳减排分析的我国城镇污泥处置现状及发展趋势研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2020.

- [5] Li Y, Yuan X, Wang D, et al. Recyclable zero-valent iron activating peroxymonosulfate synchronously combined with thermal treatment enhances sludge dewaterability by altering physicochemical and biological properties [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 262: 294-301.
- [6] Wang D, Wang Y, Liu Y, et al. Is denitrifying anaerobic methane oxidation-centered technologies a solution for the sustainable operation of wastewater treatment plants? [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 234: 456-465.
- [7] Zhao J, Gui L, Wang Q, et al. Aged refuse enhances anaerobic digestion of waste activated sludge [J]. *Water Research*, 2017, 123: 724-733.
- [8] Wang Q, Wei W, Gong Y, et al. Technologies for reducing sludge production in wastewater treatment plants: State of the art [J]. *Science of The Total Environment*, 2017, 587-588: 510-521.
- [9] Yang G, Wang D, Yang Q, et al. Effect of acetate to glycerol ratio on enhanced biological phosphorus removal [J]. *Chemosphere*, 2018, 196: 78-86.
- [10] Xu Q, Li X, Ding R, et al. Understanding and mitigating the toxicity of cadmium to the anaerobic fermentation of waste activated sludge [J]. *Water Research*, 2017, 124: 269-279.
- [11] Yang G, Xu Q, Wang D, et al. Free ammonia-based sludge treatment reduces sludge production in the wastewater treatment process [J]. *Chemosphere*, 2018, 205: 484-492.
- [12] Chen Y, Wu Y, Wang D, et al. Understanding the mechanisms of how poly aluminium chloride inhibits short-chain fatty acids production from anaerobic fermentation of waste activated sludge [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1351-1360.
- [13] Chen Y, Jiang X, Xiao K, et al. Enhanced volatile fatty acids (VFAs) production in a thermophilic fermenter with stepwise pH increase—Investigation on dissolved organic matter transformation and microbial community shift [J]. *Water Research*, 2017, 112: 261-268.
- [14] Wang D, Liu B, Liu X, et al. How does free ammonia-based sludge pretreatment improve methane production from anaerobic digestion of waste activated sludge [J]. *Chemosphere*, 2018, 206: 491-501.
- [15] Liu X, Xu Q, Wang D, et al. Improved methane production from

- waste activated sludge by combining free ammonia with heat pre-treatment: Performance, mechanisms and applications [ J ]. *Bioresource Technology*, 2018, 268: 230–236.
- [ 16 ] 刘博文. 游离氨预处理对污泥厌氧消化的影响机理研究 [ D ]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [ 17 ] Wei W, Zhou X, Wang D, *et al.* Free ammonia pre-treatment of secondary sludge significantly increases anaerobic methane production [ J ]. *Water Research*, 2017, 118: 12–19.
- [ 18 ] Wang D, Duan Y, Yang Q, *et al.* Free ammonia enhances dark fermentative hydrogen production from waste activated sludge [ J ]. *Water Research*, 2018, 133: 272–281.
- [ 19 ] 沈嘉辉, 王侃宏, 郁达伟, 等. 游离氨调理污泥厌氧消化优化产甲烷过程与强化有机物释放 [ J ]. *化工学报*, 2022: 1–11.
- [ 20 ] Yu D, Meng X, Liu J, *et al.* Formation and characteristics of a ternary pH buffer system for in-situ biogas upgrading in two-phase anaerobic membrane bioreactor treating starch wastewater [ J ]. *Bioresource Technology*, 2018, 269: 57–66.
- [ 21 ] Wang Y, Wang J, Pang J, *et al.* Introduction of protonic potential of Brønsted-Lowry acids and bases to the quantification of the energy of proton translocation and elucidation of oxidative phosphorylation [ J ]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 860: 113909.
- [ 22 ] Schlesner S K, Voss M, Helfer G A, *et al.* Smartphone-based miniaturized, green and rapid methods for the colorimetric determination of sugar in soft drinks [ J ]. *Green Analytical Chemistry*, 2022, 1: 100003.
- [ 23 ] 梁玉帅. 基于混合液流变性的膜污染物理机制研究 [ D ]. 邯郸: 河北工程大学, 2021.
- [ 24 ] Yu D, Liu M, Liu J, *et al.* Effects of mixed-liquor rheology on vibration of hollow-fiber membrane via particle image velocimetry and computational fluid dynamics [ J ]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 239: 116590.
- [ 25 ] Solon K, Flores-Alsina X, Mbamba C K, *et al.* Effects of ionic strength and ion pairing on (plant-wide) modelling of anaerobic digestion [ J ]. *Water Research*, 2015, 70: 235–245.
- [ 26 ] Nie Y, Liu H, Du G, *et al.* Enhancement of acetate production by a novel coupled syntrophic acetogenesis with homoacetogenesis process [ J ]. *Process Biochemistry*, 2007, 42(4): 599–605.
- [ 27 ] 杜士林, 李强, 丁婷婷, 等. 沙颍河流域水体中溶解性有机质 (DOM) 的荧光光谱解析 [ J ]. *环境化学*, 2019, 38(9): 2027–2037.
- [ 28 ] 高连敬, 杜尔登, 崔旭峰, 等. 三维荧光结合荧光区域积分法评估净水厂有机物去除效果 [ J ]. *给水排水*, 2012, 48(10): 51–56.
- [ 29 ] Ratkovich N, Horn W, Helmus F P, *et al.* Activated sludge rheology: A critical review on data collection and modelling [ J ]. *Water Research*, 2013, 47(2): 463–482.
- [ 30 ] Miryahyai S, Das T, Othman M, *et al.* Anaerobic co-digestion of sewage sludge with cellulose, protein, and lipids: Role of rheology and digestibility [ J ]. *Science of The Total Environment*, 2020, 731: 139214.
- [ 31 ] Zhang S, Liang J, Huang J, *et al.* Analysis of the relationship of extracellular polymeric substances to the dewaterability and rheological properties of sludge treated by acidification and anaerobic mesophilic digestion [ J ]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 369: 31–39.
- [ 32 ] 王彦祥, 何琴, 李蕾, 等. 餐厨垃圾中温干式厌氧消化污泥的流变特性研究 [ J ]. *环境科学学报*, 2014, 34(12): 3171–3178. ■

(上接第 103 页)

- [ 12 ] Ilaria Degano, Pietro Tognotti, Diane Kunzelman, *et al.* HPLC-DAD and HPLC-ESI-Q-ToF characterisation of early 20th century lake and organic pigments from Lefranc archives [ J ]. *Heritage Science*, 2017, 5(1): 34–45.
- [ 13 ] Arrizabalaga-Larrañaga A, Epigmenio-Chamú S, Santos F J, *et al.* Determination of banned dyes in red spices by ultra-high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure ionization-tandem mass spectrometry [ J ]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 11(64): 338–519.
- [ 14 ] Pouebrahim F, Ghaedi M, Dashtian K, *et al.* Simultaneous removing of Pb<sup>2+</sup> ions and alizarin red S dye after their complexation by ultrasonic waves coupled adsorption process: Spectrophotometry detection and optimization study [ J ]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 35: 51–60.
- [ 15 ] Yan F, Sun J, Zang Y, *et al.* Solvothermal synthesis of nitrogen-doped MXene quantum dots for the detection of alizarin red based on inner filter effect [ J ]. *Dyes and Pigments*, 2021, 195: 109–720.
- [ 16 ] Nuerbiya Yalikun, Xamxikamar Mamat, Yongtao Li, *et al.* Synthesis of an iron-nitrogen co-doped ordered mesoporous carbon-silicon nanocomposite as an enhanced electrochemical sensor for sensitive and selective determination of chloramphenicol [ J ]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, 172(1): 98–104.
- [ 17 ] Amrutha B M, Manjunatha J G, Bhatt A S, *et al.* Electrochemical sensor for the determination of alizarin red-S at non-ionic surfactant modified carbon nanotube paste electrode [ J ]. *Physical Chemistry Research*, 2019, 7(3): 523–533.
- [ 18 ] Hu G, Chen L, Zhang J, *et al.* Determination of alizarin red S using a novel BZ oscillation system catalyzed by a tetraazamacrocyclic complex [ J ]. *Open Chemistry*, 2009, 7(3): 291–297.
- [ 19 ] Pan F, Zhang Y, Yuan Z, *et al.* Determination of alizarin red S based on layered double hydroxides-improved chemiluminescence from hydrogen peroxide and luminol [ J ]. *Analytical Methods*, 2017, 9(46): 6468–6473.
- [ 20 ] 林玲玲, 陈峰, 刘锡尧, 等. 基于聚苯胺/金复合材料的多巴胺电化学检测 [ J ]. *化工新型材料*, 2020, 48(12): 170–174. ■