

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2022.082



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



游离亚硝酸等电点预处理促进初沉污泥 固液分离的特性

何强, 廖琪琪, 李麟, 刘彩虹

(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要: 城镇污水厂每天产生大量初沉污泥, 初沉污泥成分复杂, 无机质含量高, 沉降性能不佳。等电点预处理能有效破坏初沉污泥的絮凝状态, 游离亚硝酸通过有效破坏细菌结构促进有机物水解, 经预处理后的污泥更有利于发酵回收利用和最终的处理处置。研究游离亚硝酸对初沉污泥作等电点预处理的效果, 结果表明, 在等电点条件下, 初沉污泥沉降性能得到改善, CST 从 203.10 s 降低至 101.65 s, 有机质在固相中得到最大程度保留, 上清液中 COD 从 1 246.59 mg/L 降低至 1 048.80 mg/L, 同时, 有效促进污泥中金属污染物溶出, 减少了污泥外运处置可能导致的二次污染, 但也促进了氮磷类污染物的溶出。投加 300 mg/L NO_2^- -N 后进行预处理, 初沉污泥 SCOD 溶出增大, 但明显减少了氮磷类污染物的释放, 预处理后 NH_4^+ -N 仅为 118.88 mg/L, PO_4^{3-} -P 为 6.91 mg/L。结果表明, NO_2^- -N 投加量为 300 mg/L、预处理时长取 1 h 为最佳条件。

关键词: 等电点; 游离亚硝酸; 预处理; 初沉污泥; 污泥预处理

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 2096-6717(2023)06-0189-09

Efficiency of promoting solid-liquid separation of primary sludge by free nitrous isoelectric point pretreatment

HE Qiang, LIAO Qiqi, LI Lin, LIU Caihong

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: WWTPs (Wastewater Treatment Plants) produce a large amount of daily primary sludge. The composition of primary sludge is complex. The inorganic content is high while the settleability is poor. Isoelectric point pretreatment can effectively destroy the flocculation state of the primary sludge. Free nitrous acid can effectively destruct bacterial structure and promote the hydrolysis of organic matter, the pre-treated primary sludge is more conducive to its fermentation, recycling, final treatment and disposal. The effect of isoelectric point pretreatment by free nitrous acid on primary sludge was studied in this study. Experimental results showed that the settling property of primary sludge is improved. The CST reduced from 203.10 s to

收稿日期: 2022-04-06

基金项目: 重庆市技术创新与应用发展专项(cstc2019jscx-tjsbX0002)

作者简介: 何强(1965-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事小城镇污水处理和城市水环境综合整治研究, E-mail: Hq0980@126.com。
刘彩虹(通信作者), 女, 博士, E-mail: caihong.liu@cqu.edu.cn。

Received: 2022-04-06

Foundation items: Technology Innovation and Application Development of Chongqing (No. cstc2019jscx-tjsbX0002)

Author brief: HE Qiang (1965-), professor, doctoral supervisor, main research interests: treatment of town sewage and comprehensive improvement of water ecological environment in urban area, E-mail: Hq0980@126.com.

LIU Caihong (corresponding author), PhD, E-mail: caihong.liu@cqu.edu.cn.

101.65 s. Organic matter is retained to the maximum extent in the solid phase. The COD in supernatant decreased from 1 246.59 mg/L to 1 048.80 mg/L. The metal pollutants in the sludge were released efficiently. The secondary pollution in transport and disposal was prevented and reduced. However, this condition also promoted the dissolution of nitrogen and phosphorus pollutants after 300 mg/L NO_2^- -N was added for pretreatment, SCOD dissolution increased, but the release of nitrogen and phosphorus pollutants was significantly reduced. After pretreatment, NH_4^+ -N was only 118.88 mg/L and PO_4^{3-} -P was 6.91 mg/L. These results showed that the best pretreatment condition for primary sludge is 300 mg/L NO_2^- -N for 1 h.

Keywords: isoelectric point; free nitrous acid; pretreatment; primary sludge; sludge pretreatment

据中国住房和城乡建设部《2020年城乡建设统计年鉴》统计,全国城市已建成2 618座污水厂,每日可处理19 267.1万 m^3 污水,其他污水处理设施每日可处理1 138万 m^3 污水^[1]。随着污水处理能力的提高,初沉污泥的产量也迅速增加。据统计,2019年中国污泥(含水率80%)产量已超过6 000万 t ^[2],初沉污泥作为城镇污水厂中污泥的重要组成部分,采用合适的方法实现其减量化和资源化已成为迫在眉睫的问题。

厌氧发酵产酸技术可以分解初沉污泥中的有机质,但发酵过程存在水解缓慢、转化效率低^[3]的问题,通过预处理技术可以对其有效改善。当前的预处理技术主要包含以机械粉碎^[4]、微波^[5-6]、超声波^[7-8]、高压均质破解^[9]、热解预处理^[10-11]为代表的物理方法,以酸^[12-13]、碱^[14-15]预处理为代表的化学方法,以及以酶^[16]预处理为代表的生物方法。其中,酸预处理具有装置简单、操作方便、成本低等优点^[17-18],可以在室温或中温条件下进行操作,有研究认为^[19]有机物分子在等电点附近的溶解度最小,可以将有机质最大程度地保留在污泥固相中。还有研究^[20]认为亚硝酸盐具有促进细胞壁和有机物水解的作用。笔者提出一种通过游离亚硝酸调节pH来调节污泥Zeta电位的方法进行等电点预处理,改善污泥沉降性能,并对初沉污泥在游离亚硝酸预处理条件下的性质变化进行探究和分析。

1 试验

1.1 试验材料

试验所用初沉污泥取自重庆市鸡冠石污水处理厂,取回的新鲜污泥经过筛后备用,测定初沉污泥相关性质,污泥总化学需氧量(TCOD)为 (37.80 ± 0.12) g/L,混合液悬浮固体浓度(MLSS)为 (40.398 ± 0.163) g/L,混合液挥发性悬浮固体浓度(MLVSS)为 (17.710 ± 0.200) g/L。初沉污泥上清液的基本性质见表1。

表1 初沉污泥上清液的基本性质

Table 1 Basic properties of primary sludge supernatant

pH值	溶解性化学需氧量(SCOD)/(mg/L)	总氮(TN)/(mg/L)	氨氮(NH_4^+ -N)/(mg/L)
7.12±0.30	620.5±50.4	98.0±20.1	78.0±12.4
硝酸盐(NO_3^- -N)/(mg/L)	磷酸盐(PO_4^{3-} -P)/(mg/L)	可挥发性脂肪酸(VFAs,以COD计)/(mg/L)	氧化还原电位(ORP)/mV
12.6±4.2	1.34±0.45	560.5±30.9	-260.4±0.8

1.2 试验方法及测试方法

1.2.1 试验方案

在采集后使用便携式多参仪(HACH哈希,美国)对污泥进行污泥温度(Primary sludge temperature, Temp)、溶解氧DO(dissolved oxygen)、氢离子浓度(pH)和氧化还原电位(Oxidoreduction potential, ORP)的测定。取回的新鲜污泥放置4℃冷库中沉降24 h,静沉去掉上清液中的表层漂浮杂质,并使用8目的筛网进行筛选,以筛除大于2 mm的无机物颗粒和有机物残渣。筛选完成的初沉污泥使用棕色血清瓶保存,并存放在4℃的冰箱内待用。

污泥的酸性预处理使用1 mol/L的HCl溶液和NaOH溶液调节pH值为1~7,使用酸度计(PB-10, Sartorius赛多利斯,德国)测定污泥pH值,待pH值稳定后使用量筒量取200 mL污泥加入250 mL血清瓶,拧紧瓶盖保证不漏气后放入35℃、140 r/min转速恒温水浴摇床,定期通过取样针取样并测定相关指标。

经同样处理后,投加亚硝酸盐组别根据体积投加100、200、300、400 mg/L NO_2^- -N,在35℃条件下以140 r/min转速进行预处理,定期通过取样针取样并测定相关指标。

1.2.2 测试方法

1) 化学分析

基本指标测试参考第4版的《水和废水监测分析方法》中推荐的方法^[21]。具体来说,用重量法测定MLVSS和MLSS。初沉污泥经离心机8 000 r/min

离心 10 min 后,通过 0.45 μm 混合纤维素滤膜(Φ 47/0.45, Whatman)过滤水样,滤后水用于 SCOD、金属元素、TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 测试。SCOD 采用重铬酸钾消解法,使用光程为 10 mm 的玻璃比色皿在波长为 400 nm 处测定吸光度。TN 采用 TOC 仪器检测法。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 采用纳氏试剂分光光度法,在波长为 420 nm 处测定吸光度。 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 采用紫外分光光度法,在波长为 220 和 275 nm 处测定吸光度。 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法,在波长为 540 nm 处测定吸光度。 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 采用过硫酸钾消解-钼锑抗分光光度法,在波长为 700 nm 处测定吸光度。采用使用气相色谱仪(天美, GC7900/热导检测器,中国)测定气体和挥发性脂肪酸(VFAs)的组分和含量,采用 ICP-OES 仪器(Thermo Fisher iCAP PRO, 美国)测定上清液中 Fe、Ca 和 Mg 含量。

2) 毛细吸水时间(CST, Capillary suction time)

CST 是已知体积的悬浮液因为标准 CST 滤纸所产生的毛细吸收压力而滤出所需要的时间,用于判断悬浮液的脱水性能。使用 CST 测定仪(北京恒奥德, HDFC-10A, 中国)进行测定。

3) 电子显微镜分析

将反应前后的污泥样品经冷冻干燥后固定在铜片上,再经过喷金镀膜以增强导电性,通过扫描电子显微镜(ZEISS Gemini SEM 300, 德国)观察初沉污泥样品微观形态的变化。

4) 三维荧光光谱分析

为分析初沉污泥释放的溶解性有机物种类和特性,使用荧光分光光度计(F-7000, HITACHI, 日本)对稀释后的污泥上清液进行分析。三维激发发射光谱 1 200 nm/min 的扫描速度以 5 nm 为增量,扫描范围为激发波长(E_x)200~550 nm,发射波长(E_m)200~600 nm。获得的矩阵光谱数据采用 Origin2018 进行数据分析。参照 Chen 等^[22]的方法划分荧光区域。

2 试验结果与讨论

2.1 等电点预处理对初沉污泥基本性质的影响

2.1.1 对沉降、脱水性能的影响

初沉污泥的原始 pH 值为 7.4,通过 1 mol/L HCl 溶液调节初沉污泥 pH 值,30 min 的沉降效果如图 1 所示,可以看出初沉污泥的沉降性随 pH 的减小而增大。

在相同条件下测定初沉污泥的 Zeta 电位和毛细吸水时间,结果如图 2、图 3 所示。由图 2 可以看出,在 pH 值接近 3 时 Zeta 电位为 0,此时认为是初

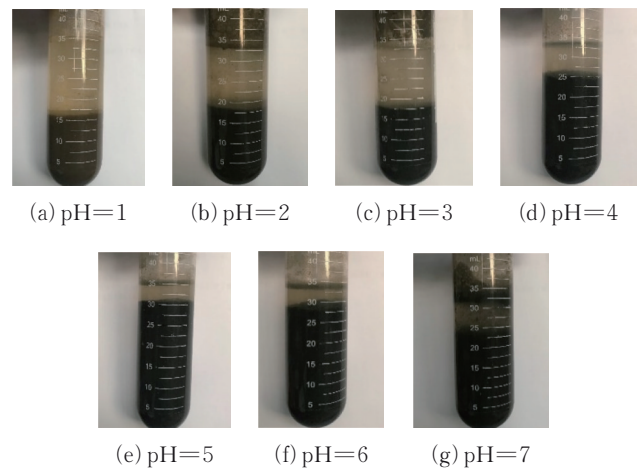


图 1 初沉污泥在不同 pH 值的沉降效果

Fig. 1 Sedimentation effect of primary sludge with different pH

沉污泥的等电点。污泥的原始 CST 为 203.10 s,由图 3 可以看出,在等电点附近,污泥的 CST 最短,为 101.65 s,可认为在这个 pH 值条件下脱水性能达到最优。

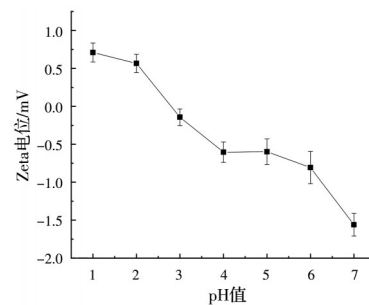


图 2 初沉污泥在不同 pH 值的 Zeta 电位

Fig. 2 Variation of Zeta-potential of primary sludge with different pH

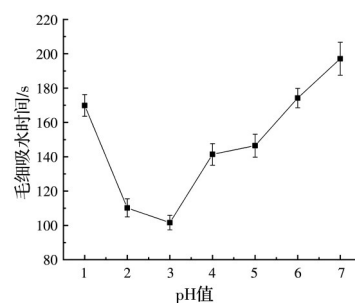


图 3 初沉污泥在不同 pH 值的毛细吸水时间

Fig. 3 Variation of capillary suction time of primary sludge with different pH

由分形维数数据发现,空白条件下,污泥分形维数为 2.167,在 pH=1~7 条件下,分形维数分别为:2.114、2.138、2.138、2.150、2.168、2.155 和 2.146,8 组分形维数都在 2.1 左右,表明等电点预处理对初沉污泥的絮体颗粒的紧密程度并未造成明

显改变,因此,等电点预处理主要改变了初沉污泥的带电性,通过减少污泥絮体表面电荷可能是提高沉降性能的主要原因。

2.1.2 对初沉污泥微观形态的影响

采用电子扫描电镜对经过预处理和未经预处理的污泥颗粒表面进行观察,结果如图4所示。从图4可以看出,在初沉污泥中原聚集在一起的较大

污泥颗粒经过预处理的作用后成为分散且无规则分布的小污泥颗粒。初沉污泥的表面结构,在预处理前初沉污泥表面相对粗糙,并且在污泥表面附着了较多的,如无机物、微生物、细菌、有机质等,而在预处理过后污泥表面变得更光滑,其表面附着的物质也明显减少,说明预处理有效地使初沉污泥解聚,并使部分附着在污泥表面的物质脱落。

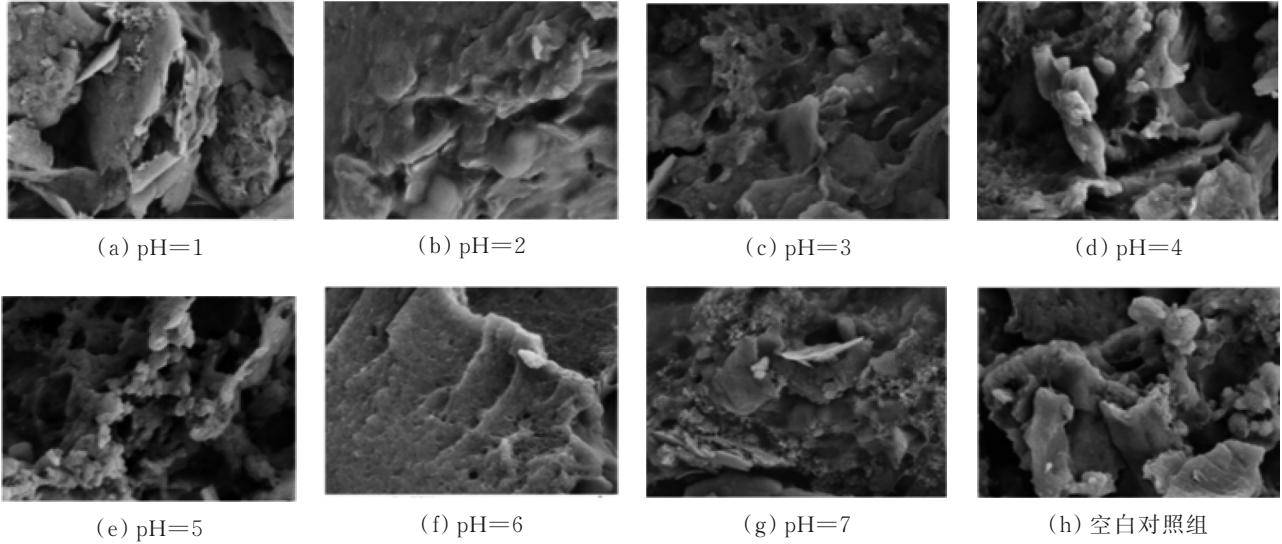


图4 初沉污泥经不同pH值预处理后的电镜结构

Fig. 4 Electron microscopic structure of primary sludge by free acid pretreatment with different pH

2.1.3 对金属元素的溶出影响

在不同pH值酸预处理后,测定污泥溶出的以Fe、Mg和Ca为代表的主要金属元素,结果如图5所示。通过图5可以看出,以Fe、Mg、Ca为代表的金属元素溶出与pH值呈明显的负相关。pH值越低,金属物质含量越高,Fe的初始含量为25.62 mg/L, Mg初始含量为23.21 mg/L, Ca初始含量为120.76 mg/L,在pH=1时,Ca的溶出量为1163.25 mg/L,Fe的溶出量为868.65 mg/L。Mg的溶出量随pH的降低出现一定的上升,从23.21 mg/L上升至94.82 mg/L。这些结果表明,预处理可以有效

释放污泥固相中的金属元素,减小金属元素对污泥固相资源化利用的影响。

2.1.4 对有机质的溶出影响

1) SCOD

预处理后初沉污泥上清液中的SCOD如图6所示,pH值可以明显影响初沉污泥中有机质的溶出,在等电点附近SCOD的溶出达到最低,pH=3时为650.00 mg/L,此时有机质被有效浓缩在固相之中,在pH=5时SCOD最大,为891.39 mg/L。

2)有机质种类

将荧光区域划分成5个子区域(Aera):Aera I

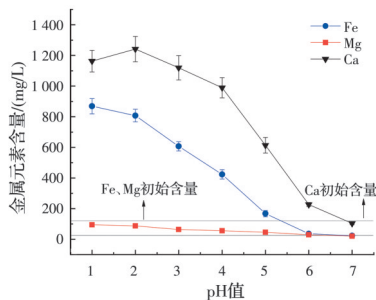


图5 初沉污泥在不同pH值的金属元素含量

Fig. 5 Variation of metallics of primary sludge with different pH

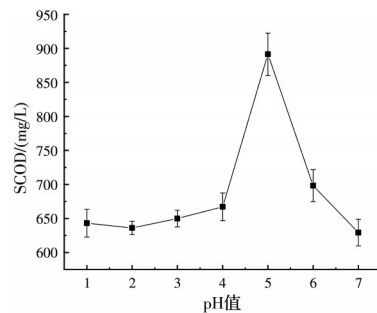


图6 初沉污泥在不同pH值的SCOD含量

Fig. 6 Variation of SCOD of primary sludge with different pH

和 II ($\lambda_{ex} < 250 \text{ nm}, \lambda_{em} < 350 \text{ nm}$) 表征简单的芳香蛋白类物质; Aera III ($\lambda_{ex} < 250 \text{ nm}, \lambda_{em} > 350 \text{ nm}$) 表征类富里酸物质; Aera IV ($250 \text{ nm} < \lambda_{ex} < 280 \text{ nm}, \lambda_{em} < 380 \text{ nm}$) 表征溶解性微生物代谢产物, 如络氨酸、色氨酸等物质; Aera V ($\lambda_{ex} > 280 \text{ nm}, \lambda_{em} > 380 \text{ nm}$) 表征类腐殖酸物质。

pH=3、5 时是有机质分别时溶出最低和最高的

情况, 因此, 作为典型进行对比分析。如图 7 所示, 初沉污泥中的有机质类型主要集中在: 1) M 区域: 溶解性微生物代谢产物, 如络氨酸、色氨酸等物质; 2) N 区域: 简单的芳香蛋白类物质和富里酸物质。对比空白对照组中有机质的区域及浓度, 可以看出与 SCOD 的溶出效果一致, 有机质的浓度在 pH=5 的条件下远高于 pH=3。

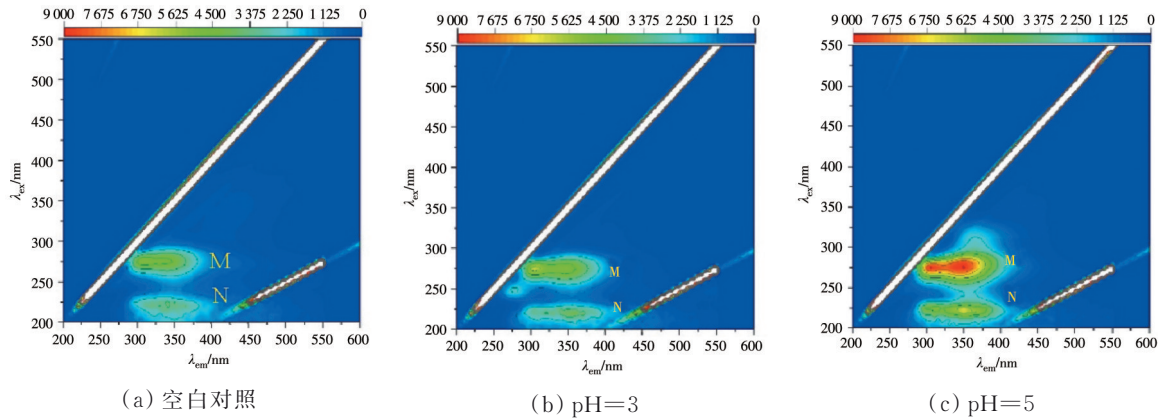


图 7 初沉污泥上清液中 DOM 的荧光 EEM

Fig. 7 Fluorescence EEM for DOM of the supernatant in the primary sludge

2.1.5 对氮磷污染物溶出影响

酸预处理前后对污泥溶出的氮磷污染物进行测定, 结果如图 8 所示。由图 8 可以看出, 氮磷污染物的溶出受到 pH 的显著影响, 调节初沉污泥 pH 值后, 污泥上清液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的含量随 pH 值的降低出现明显的上升, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 初始 83.94 mg/L, 在 pH 值等于 2 时, 出现最高值为 173.47 mg/L, 是初始条件下的氨氮含量的 2.07 倍。而磷酸盐污染物 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的溶出受到 pH 的影响更为明显, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 初始为 5.73 mg/L, 在 pH=1 时达到 188.02 mg/L, 约为初始值的 21.54 倍。

溶解性 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 不会随着有机物沉淀, 等电点预处理可能会释放原本吸附于无机物以及污泥絮体表面的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 。对于磷元素, 很可

能有一大部分来自于无机物, 酸性条件下金属离子溶出, 与其结合的磷酸根也被释放, 因此, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的释放远高于 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 。

这些结果表明, 等电点预处理可以有效保留污泥中的有机质, 但也促进了初沉污泥中氮、磷元素的释放。

2.2 投加亚硝酸盐对等电点预处理的影响

通过以上试验发现, pH=3 是初沉污泥的等电点, 可以有效改善污泥的沉降性和脱水性, 但不能有效保留氮磷元素。因此, 在实验中, 在等电点预处理后, 首先对比是否投加亚硝酸盐对有机质和氮磷元素释放的影响, 确定亚硝酸盐处理的有效性, 再定量投加亚硝酸盐, 测定氮磷元素释放量以获得最佳投加量和最佳处理时长。

2.2.1 投加亚硝酸盐对有机质的溶出影响

O 组为无预处理空白对照组, A 组为 1 mol/L HCl 预处理至 pH=3 组, B 组为 1 mol/L HCl 预处理 pH=3 后投加 300 mg/L $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 组。

在 24 h 预处理后分别取样测定其中的有机质变化情况, 根据相关研究结果^[23], 认为亚硝酸盐在水中产生的 COD_{cr} 与其浓度呈正相关关系, 1 mg/L 的亚硝酸盐产生 0.369 3 mg/L 的 COD_{cr} , 在本组实验结果中对应扣除投加 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 对 COD 造成的影响, 最终效果如图 9。可以看出, 24 h 预处理后, 上清液中 SCOD 含量从初始的 635.00 mg/L 出现了不同

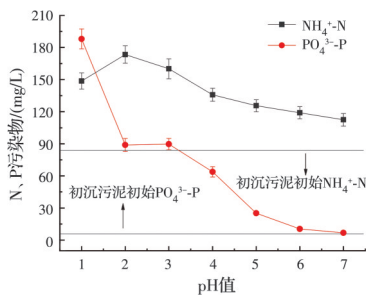


图 8 初沉污泥上清液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 随 pH 值的变化情况
Fig. 8 The variation of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in the supernatant of primary sludge with pH

程度的增加。O组的SCOD在24 h后达到806.03 mg/L,增加了大约26.9%,A组的SCOD在24 h后达到676.72 mg/L,增加了大约6.6%,溶出低于空白对照组,而外加游离亚硝酸在24 h则使得SCOD溶出为764.21 mg/L,增加了20.3%。

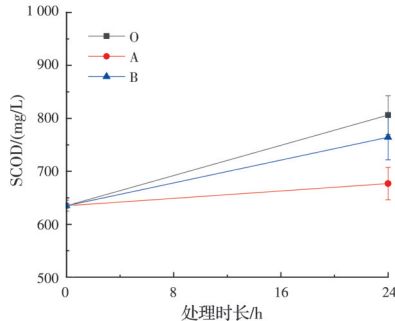


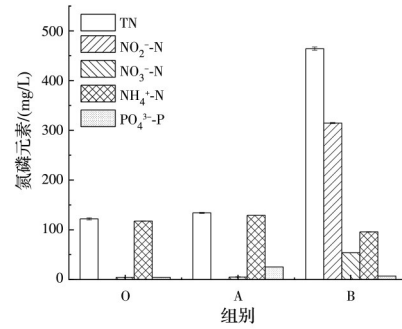
图9 污泥上清液中SCOD随预处理酸种类的变化情况

Fig. 9 The variation of SCOD in the supernatant of primary sludge with different acid after pre-treatment

2.2.2 投加亚硝酸盐对基本污染物的溶出影响

投加亚硝酸盐后,测定预处理24 h前后污泥上清液中氮磷污染物的含量,结果如图10和11所示。从图10和图11可以看出,氮类污染物的组间区别不大。氮类污染物的主要存在形式为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,3个组别的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 初始含量达到117.56、128.97、95.78 mg/L, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 初始含量分别为4.45、4.97、53.81 mg/L, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 则分别为0、0、314.64 mg/L。在处理24 h后,O组和A组中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 含量无增长,而B组中含量降低为304.78 mg/L,根据投加 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的量可以看出,部分 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 迅速转化为了 $\text{NO}_3^-\text{-N}$,使得 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的含量增长为66.15 mg/L。O组中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 从117.56 mg/L增长到206.34 mg/L,A组增长到180.77 mg/L,B组则仅增长到118.88 mg/L,在本研究中,预处理时间较短,在反应的初始阶段污泥中可能存在一定含量的氧气,有研究^[24]认为 $\text{DO}=0.1$ mg/L左右,就可以满足反硝化脱氮所需的缺氧条件, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 是反硝化中间过程的电子受体,在有机物含量充足的条件下,反应过程非常迅速,因此,可能通过反硝化将其迅速转化为了 N_2O 和 N_2 ,实现了 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的消耗。同时可以看出,投加亚硝酸盐抑制了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的释出,可能是在厌氧环境下出现了厌氧氨氧化,以氨氮为电子供体,亚硝酸盐为电子受体,将水体中的氮类物质转化为氮气和硝酸,消耗了氨氮和亚硝酸盐。

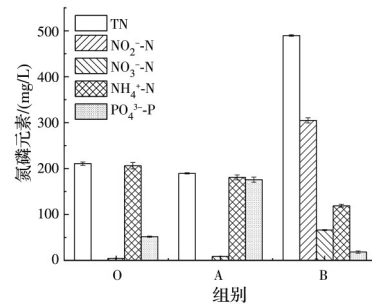
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 初始含量为4.40 mg/L,在处理24 h后,测样结果表明,O组中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出量为51.68 mg/L,相对于初始含量增长了10.75倍;A组中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出量为175.73 mg/L,相对于初始含量增



注:O为空白组;A为pH=3, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 为0;B为pH=3, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 为300 mg/L

图10 亚硝酸等电点预处理后初沉污泥上清液中氮磷元素初始含量

Fig.10 The initial content of nitrogen and phosphorus pollutants in the supernatant of primary sludge after free nitrous isoelectric point pretreatment



注:O为空白组;A为pH=3, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 为0;B为pH=3, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 为300 mg/L

图11 亚硝酸等电点预处理1 d后初沉污泥上清液中氮磷元素含量

Fig. 11 The content of nitrogen and phosphorus pollutants in the supernatant of primary sludge after 1 d with free nitrous isoelectric point pretreatment

长了38.94倍;B组中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出量为18.28 mg/L,相对于初始含量增长了3.15倍,明显低于其他两组的溶出量。

同时,在仅盐酸预处理后极短时间内, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 就出现了明显的溶出, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量迅速增长为25.22 mg/L,增长了约24.22倍,而增加了游离亚硝酸根的组别 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出量为6.91 mg/L,仅比空白组增长了0.57倍,远低于仅盐酸预处理的组别,说明投加了游离亚硝酸对于 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的溶出有一定的抑制作用。有研究认为,这是因为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 是反硝化过程中的电子受体,作为中间产物具有快速传递电子的能力,使得初沉污泥中出现了快速的厌氧反硝化作用,同时可能存在的反硝化除磷菌(DPAOs, Denitrifying Phosphorus Accumulating Organisms)在反硝化中吸收了部分磷,使得在酸性环境下 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的溶出减少^[25]。

2.2.3 亚硝酸盐投加量及处理时长对预处理的影响

在投加不同含量的游离亚硝酸盐的条件下,每隔 15 min 取样测定其中的主要污染物。O 组为仅使用盐酸预处理组别,A 组为使用盐酸预处理后,投加 100 mg/L NO₂⁻-N,B 组为使用盐酸预处理后,投加 200 mg/L NO₂⁻-N,C 组为使用盐酸预处理后,投加 300 mg/L NO₂⁻-N,D 组为使用盐酸预处理后,投加 400 mg/L NO₂⁻-N。

1) 氮类污染物的溶出变化

氮类污染物的主要存在形式为 NH₄⁺-N,在 0、15、30、45、60、90 min 时取样测定含量,结果如图 12 所示。

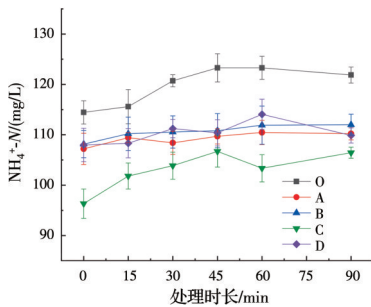


图 12 游离亚硝酸预处理不同时间后污泥上清液中 NH₄⁺-N 的含量随时间的变化

Fig. 12 The variation of NH₄⁺-N in the supernatant of primary sludge after free nitrous acid pretreatment with time

5 个组别的 NH₄⁺-N 初始含量分别为 114.45、107.20、108.15、96.35、107.98 mg/L。在处理的 90 min 内,添加了游离亚硝酸的 4 个组别 NH₄⁺-N 含量均低于仅盐酸预处理组别,并且这 4 个组别的变化趋势总体与仅盐酸预处理组的变化水平相当。在后续的处理时间中,5 个组别的 NH₄⁺-N 含量持续上升,但是添加了 300 mg/L 游离亚硝酸的组别中, NH₄⁺-N 增长最为缓慢,并且其含量均低于其他组别,在处理 60 min 后,C 组的 NH₄⁺-N 含量为 103.36 mg/L,仅上升了 7.01 mg/L,而投加 100、200、400 mg/L 游离亚硝酸组 NH₄⁺-N 含量变化相似,随时间增长但是幅度不大,在 60 min 时溶出量为 110 mg/L 左右。

针对 NO₃⁻-N 与 NO₂⁻-N 的反应前后变化,其含量如图 13 和图 14 所示,初沉污泥初始 NO₂⁻-N 的含量为 0。在投加游离亚硝酸盐的 4 个组别中,初沉污泥的 NO₂⁻-N 初始含量分别迅速降为 0、1.54、6.015、24.22、49.6 mg/L,在前 15 min 中的消耗速率最快,在后续处理时间内,4 个投加了的组别中 NO₂⁻-N 都继续被消耗,在 45~60 min 的 15 min 内,5 个组别中 NO₂⁻-N 消耗量为 0、0、0.21、0.45、0.93 mg/L,在 60~90 min 的 30 min 内,5 个组别中 NO₂⁻-N

消耗量为 0、0、0.284、0.72、0.66 mg/L,速率明显减小。

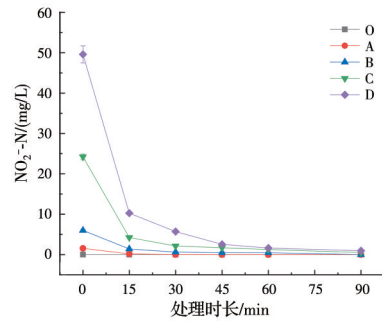


图 13 游离亚硝酸预处理不同时间后污泥上清液中 NO₂⁻-N 的含量变化

Fig. 13 The variation of NO₂⁻-N in the supernatant of primary sludge after free nitrous acid pretreatment with time

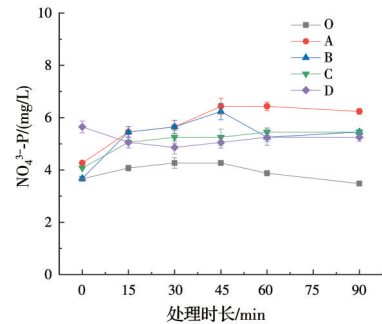


图 14 游离亚硝酸预处理不同时间后污泥上清液中 NO₃⁻-N 的含量变化

Fig. 14 The variation of NO₃⁻-N in the supernatant of primary sludge after free nitrous acid pretreatment with time

由图 14 可知,在投加游离亚硝酸盐的 4 个组别中,初沉污泥的 NO₃⁻-N 初始含量分别为 3.66、4.23、3.68、4.07、5.65 mg/L,投加了游离亚硝酸使得污泥上清液中 NO₃⁻-N 的含量增加,但是总体增幅不大,增加量在 2 mg 以内,相较于投加的 NO₂⁻-N 的量,认为初期只有极少量的 NO₂⁻-N 转化为了 NO₃⁻-N,且投加 300 mg NO₂⁻-N 时,NO₃⁻-N 的增长量相较于投加 100 mg NO₂⁻-N 和 200 mg NO₂⁻-N 的投加量更低,与投加 400 mg NO₂⁻-N 的增长量区别不大,认为投加 300 mg NO₂⁻-N 是最优的投量。

虽然投加亚硝酸盐从外界输入了额外的氮元素负荷,但依然对于氮元素释放有一定的抑制作用,并且可以被快速消耗。

2) 磷酸盐污染物

如图 15 所示,通过盐酸调节 pH 后,初沉污泥上清液中 PO₄³⁻-P 初始含量为 118.62、112.93、114.10、112.88、92.93 mg/L,说明酸预处理会使得初沉污泥溶出大量的 PO₄³⁻-P。

测样结果表明,随预处理时间的增加,PO₄³⁻-P

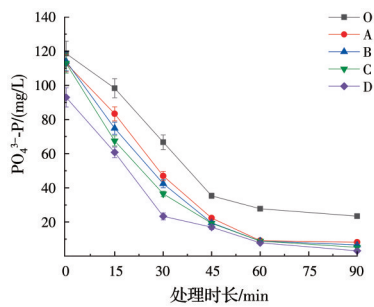


图 15 游离亚硝酸预处理不同时间后污泥上清液中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的含量变化

Fig. 15 The variation of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in the supernatant of primary sludge after free nitrous acid pretreatment with time

含量逐步减少,投加 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 可以促使 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 减少,且 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 减少量与 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的投量成正比,时间上在 60 min 后减幅减缓。其中,60 min 时,仅盐酸预处理的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出量为 23.45 mg/L,而其他组别溶出量均在 9 mg/L 左右,显著降低了初沉污泥固相中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的释放。

$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量出现了明显下降,可能是因为是在厌氧条件下,DPAOs 利用碳源,出现了反硝化除磷作用,在快速反硝化的过程中,消耗 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的同时吸收了大量的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 。与 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的含量下降的原因一致^[24]。

综上所述,可以认为,投加 300 mg/L $\text{NO}_2^- \text{-N}$,预处理 1 h 为使用游离亚硝酸进行等电点预处理的最佳条件。

3 结论

通过等电点的酸预处理,可以有效改善初沉污泥沉降性能差的问题,减少了上清液中的有机物质的溶出,促进了金属物质的溶出,但是同时导致了 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的大量释放,以上情况导致了初沉污泥预处理后的上清液氮、磷负荷增大,不利于其后续处理。通过投加 300 mg/L $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 进行预处理,初沉污泥 SCOD 溶出增大,但是显著减少了 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 污染物的释放,为初沉污泥的后续厌氧发酵创造了合适的环境。投加 300 mg/L $\text{NO}_2^- \text{-N}$,预处理 1 h 为使用游离亚硝酸进行等电点预处理的最佳条件。

参考文献

[1] 城乡建设统计年鉴[R]. 北京:住房和城乡建设部,2020. China urban-rural construction statistical yearbook [R]. Beijing: Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China, 2020 (in Chinese).

[2] 戴晓虎. 我国污泥处理处置现状及发展趋势[J]. 科学,

2020, 72(6): 30-34, 4.

DAI X H. Applications and perspectives of sludge treatment and disposal in China [J]. Science, 2020, 72 (6): 30-34, 4. (in Chinese)

- [3] GONZALEZ A, HENDRIKS A T W M, VAN LIER J B, et al. Pre-treatments to enhance the biodegradability of waste activated sludge: Elucidating the rate limiting step [J]. Biotechnology Advances, 2018, 36(5): 1434-1469.
- [4] WANG X B, CHEN T T, QI X F, et al. Organic matter release from primary sludge by mechanical cutting [J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 40: 101896.
- [5] ESKICIOGLU C, KENNEDY K J, DROSTE R L. Initial examination of microwave pretreatment on primary, secondary and mixed sludges before and after anaerobic digestion [J]. Water Science and Technology, 2008, 57(3): 311-317.
- [6] BOZKURT Y C, APUL O G. Critical review for microwave pretreatment of waste-activated sludge prior to anaerobic digestion [J]. Current Opinion in Environmental Science & Health, 2020, 14: 1-9.
- [7] WANG D B, HUANG Y X, XU Q X, et al. Free ammonia aids ultrasound pretreatment to enhance short-chain fatty acids production from waste activated sludge [J]. Bioresource Technology, 2019, 275: 163-171.
- [8] 王琦, 石寒松, 李文超, 等. 超声处理初沉污泥研究[J]. 广东化工, 2017, 44(1): 87-88, 102.
- WANG Q, SHI H S, LI W C, et al. Research on ultrasonic treatment of primary sludge [J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(1): 87-88, 102. (in Chinese)
- [9] NABI M, ZHANG G M, ZHANG P Y, et al. Contribution of solid and liquid fractions of sewage sludge pretreated by high pressure homogenization to biogas production [J]. Bioresource Technology, 2019, 286: 121378.
- [10] KOR-BICAKCI G, ESKICIOGLU C. Recent developments on thermal municipal sludge pretreatment technologies for enhanced anaerobic digestion [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 110: 423-443.
- [11] LU D, SUN F Q, ZHOU Y. Insights into anaerobic transformation of key dissolved organic matters produced by thermal hydrolysis sludge pretreatment [J]. Bioresource Technology, 2018, 266: 60-67.
- [12] XU Y, ZHENG L K, GENG H, et al. Enhancing acidogenic fermentation of waste activated sludge via isoelectric-point pretreatment: Insights from physical structure and interfacial thermodynamics [J]. Water Research, 2020, 185: 116237.

- [13] XU Y, LU Y Q, DAI X H, et al. Enhancing anaerobic digestion of waste activated sludge by solid-liquid separation via isoelectric point pretreatment [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 14774-14784.
- [14] 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 Z J, WANG X D, LÜ Y T, 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)
- [15] 窦川川, 刘玉玲, 赵鹏鹤, 等. 碱预处理对剩余污泥DOM的溶出特征及平行因子分析[J]. *中国给水排水*, 2021, 37(19): 14-21.
DOU C C, LIU Y L, ZHAO P H, et al. Effect of alkaline pretreatment on DOM dissolution characteristics of excess sludge and parallel factor analysis [J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(19): 14-21. (in Chinese)
- [16] BAHREINI G, NAZARI L, HO D, et al. Enzymatic pre-treatment for enhancement of primary sludge fermentation [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 305: 123071.
- [17] ZHEN G Y, LU X Q, KATO H, et al. Overview of pretreatment strategies for enhancing sewage sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: Current advances, full-scale application and future perspectives [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 69: 559-577.
- [18] ZHEN G Y, LU X Q, LI Y Y, et al. Combined electrical-alkali pretreatment to increase the anaerobic hydrolysis rate of waste activated sludge during anaerobic digestion [J]. *Applied Energy*, 2014, 128: 93-102.
- [19] NAOUM C, FATTA D, HARALAMBOUS K J, et al. Removal of heavy metals from sewage sludge by acid treatment [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2001, 36(5): 873-881.
- [20] WANG X L, ZHANG L, PENG Y Z, et al. Enhancing the digestion of waste activated sludge through nitrite addition: Insight on mechanism through profiles of extracellular polymeric substances (EPS) and microbial communities [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 369: 164-170.
- [21] 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 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
State Environmental Protection Agency, Editorial Board of Methods for Monitoring and Analysis of Water and Wastewater. *Methods for monitoring and analysis of water and wastewater* [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002. (in Chinese).
- [22] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [23] 孟彩霞. 焦化废水中亚硝酸盐和固体悬浮物对COD_{Cr}值的影响研究[J]. *价值工程*, 2010, 29(36): 242-243.
MENG C X. The influence of nitrite and suspended solid of coking wastewater to COD_{Cr} [J]. *Value Engineering*, 2010, 29(36): 242-243. (in Chinese)
- [24] 李航, 董立春, 吕利平. 低C/N值污水强化生物脱氮性能研究[J]. *中国给水排水*, 2022, 38(7): 80-85.
LI H, DONG L C, LÜ L P. Enhanced biological nitrogen removal performance of low carbon to nitrogen ratio wastewater [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(7): 80-85. (in Chinese)
- [25] 巩有奎, 冯华, 任丽芳, 等. pH调控反硝化除磷过程PAOs-GAOs竞争及N₂O释放特性[J]. *环境科学与技术*, 2021, 44(7): 145-153.
GONG Y K, FENG H, REN L F, et al. Utilization of pH to regulate the PAOs-GAOs competition and N₂O release in denitrification phosphorus removal process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 44(7): 145-153. (in Chinese)

(编辑 胡玲)