



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202011011

中图分类号 X705

文献标识码 A

孙雪, 方迪, 周立祥. 热活化过二硫酸盐改善污泥-餐厨垃圾厌氧消化物脱水性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1417-1423.

SUN Xue, FANG Di, ZHOU Lixiang. Improved dewaterability of anaerobic digestate of sewage sludge and food waste by thermally activated peroxydisulfate oxidation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(4): 1417-1423.

热活化过二硫酸盐改善污泥-餐厨垃圾厌氧消化物脱水性能

孙雪, 方迪*, 周立祥

南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095

第一作者: 孙雪(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 污泥生物处理及资源化。E-mail: 2018103051@njau.edu.cn

*通信作者: 方迪(1980—), 男, 博士, 教授。研究方向: 固体废物处理处置及资源化。E-mail: di.fang@njau.edu.cn

摘要 为了解热活化过硫酸盐氧化对污泥-餐厨垃圾厌氧消化物脱水性能的影响, 以毛细吸水时间(CST)、过二硫酸盐(PDS)分解速率、自由基产生种类、胞外聚合物(EPS)组分含量以及厌氧消化物的微观形貌等观察指标, 比较了不同温度条件下(50~80 ℃)的热活化PDS氧化对脱水性能的影响, 并探讨了其作用机理。结果表明, 热活化PDS氧化可显著提高污泥-餐厨垃圾厌氧消化物的脱水性能, 且升高温度可进一步促进脱水效果。在温度70 ℃、PDS投加量4 mmol·g⁻¹(以干物质计)、反应时间为240 min的最佳条件下, 厌氧消化物的CST从初始1 064.9 s大幅降至39.4 s, 脱水效果明显提升, 沉淀后的上清液也较为清澈。处理体系中有大量SO₄⁻和·OH生成, TB-EPS中蛋白质的降解率高达76.6%, 絮体结构变得较为松散, 其表面和内部均有大量孔洞。热活化PDS处理污泥-餐厨垃圾厌氧消化物的过程中产生的自由基促使消化物絮体破解和物质释放并降解, 可能是脱水性能改善的主要原因。该研究结果可为热活化过硫酸盐氧化技术在污泥-餐厨垃圾厌氧消化物脱水中的应用提供参考。

关键词 污泥; 餐厨垃圾; 厌氧消化产物; 脱水; 过二硫酸盐; 热活化

截至2019年底, 全国城镇累计建成污水处理厂超过1×10⁴座, 污泥的年产生量近6×10⁷t(以含水率80%计)。厌氧消化是国际上大力推行的污泥处置利用技术^[1-2], 然而, 由于我国城镇污泥中有机质的含量偏低(40%~60%), 厌氧消化产甲烷的效能低^[3], 导致目前配备厌氧消化设施的污水处理厂的比例不足30%。与此同时, 随着餐饮业的快速发展, 餐厨垃圾的产生急剧增多。据报道, 我国目前餐厨垃圾的年产量已达6×10⁷t^[4]。餐厨垃圾中易腐有机质含量高(>80%), 厌氧消化过程中常出现挥发性脂肪酸积累、酸化抑制产甲烷的现象^[5]。鉴于此, 有研究者提出了将污泥与餐厨垃圾混合厌氧消化的技术思路^[6-8]。从长沙、大连、襄阳等地的污泥-餐厨垃圾厌氧消化的工程运行实效来看, 该方式可显著提升厌氧消化的稳定性和甲烷产率(500 t·d⁻¹的处理条件下, 标准状况下产气可达3×10⁴ m³·d⁻¹)。然而, 混合厌氧消化后所产生的消化产物的含水率一般仍很高(>95%), 从而给后续的转运、堆肥、焚烧以及土地利用等带来了很大的困难。如何促进污泥-餐厨垃圾厌氧消化物的

收稿日期: 2020-11-03; 录用日期: 2021-01-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(21677077)

高效脱水是一个亟需解决的技术难题。

近10年来,过硫酸盐高级氧化在促进城镇污泥脱水时具有快速、简便等特点,受到了众多研究者的广泛关注。其原理为:通过能量(光、热)或过渡金属(Fe^0 , Co^{2+} 等)活化,过一硫酸盐(PMS)或过二硫酸盐(PDS)产生高活性 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($E^0(\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_4^{2-})=2.43\text{ V}$,以NHE计),氧化裂解污泥细胞和降解胞外聚合物(EPS),促使大量结合态水的释放(转化为自由水),进而提升脱水性能。KIM等^[9]发现,热活化PDS(投加量 $2\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ VSS)可提高剩余活性污泥脱水,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下,处理 60 min ,污泥CST可降低77%。宋秀兰等^[10]发现, Fe^{2+} 活化PDS可使浓缩污泥的过滤比阻(SRF)下降96%。NI等^[11]发现,通过 Fe^0 活化PDS亦可明显改善好氧消化污泥的脱水性能,处理 30 min 后,CST从 119.1 s 降至 21.9 s 。然而,与剩余活性污泥和浓缩污泥相比,污泥-餐厨垃圾混合厌氧消化产物的碱度更高、絮体粒径尺寸更小^[12],因此,相对而言更难脱水。

目前,关于过硫酸盐氧化促进污泥-餐厨垃圾厌氧消化物脱水的报道还相对较少,对于相关作用机理的认识也十分有限。为此,本研究以污泥-餐厨垃圾厌氧消化物为研究对象,探究了热活化过硫酸盐处理对其脱水性能的影响,并从处理体系中过硫酸盐分解、自由基的产生、胞外聚合物(EPS)含量和组成的变化以及消化物微观形貌等方面分析其可能的作用机制,旨在为污泥-餐厨垃圾厌氧消化物的高效脱水提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试样品

供试污泥取自南京某城镇污水处理厂的污泥浓缩池。该污水处理厂采用AO工艺,日处理水量达 $2\times 10^5\text{ m}^3$ 。污泥pH为7.3、含水率为97.5%、有机质含量为48.3%。餐厨垃圾取自南京农业大学校园餐厅,实验前去除纸巾、塑料等杂物并机械破碎至粒径 5 mm 左右。污泥-餐厨垃圾混合厌氧消化物来自于本实验室长期运行的中温湿式厌氧消化反应器,污泥与餐厨垃圾按1:1(以挥发性固体含量VS计)序批式进料。消化周期为 30 d 、温度为 $(35\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ 。供试消化物的基本特性为:pH为8.4、含水率97.2%、有机质含量43.7%、多糖和蛋白质的含量分别为 300.3 和 $636.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2 温度对热活化过硫酸盐氧化促进污泥-餐厨垃圾厌氧消化物脱水影响的实验设计

为探讨热活化温度的影响,根据KIM等^[9]的报道和本研究前期预实验的结果,本研究设置了 50 、 60 、 70 、 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 4组处理,固定PDS(过硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)的投加量为 $4\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (以干物质计)。具体实验步骤为:将厌氧消化物置于 $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下搅拌并分别加热至上述温度,随后添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。反应过程中分别在 30 、 60 、 120 、 180 、 240 min 取样,经冰浴淬灭 3 min 后,分别测定其pH、CST、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 含量等指标。

1.3 分析方法

采用CST分析仪(304M型, Triton Electronics)测定消化物毛细吸水时间(capillary suction time, CST);采用 NaHCO_3/KI 法^[13]测定PDS浓度;采用电子自旋共振波谱仪(EPR)(EMX10/12,德国Bruker公司)测定自由基种类;采用扫描电子显微镜(SEM)(S-3400N,日本Hitachi公司)观察消化物处理前后的微观形貌。

EPS的提取参考SHENG等^[14]的三层提取方法,分别为:溶解型EPS(SL-EPS)、松散型EPS(LB-EPS)和紧密型EPS(TB-EPS)。EPS化学组分中的蛋白质采用修正的Folin-Lowry法测定,多糖采用蒽酮比色法^[15]测定。

2 结果与讨论

2.1 热活化过PDS对污泥-餐厨垃圾厌氧消化物脱水性能的影响

在不同温度条件下的热活化PDS处理过程中,厌氧消化物CST的变化如图1(a)所示。由图可

知,热活化 PDS 氧化可显著提高污泥-餐厨垃圾厌氧消化物的脱水性能,且随着温度的升高,脱水的改善效果愈显著。具体而言:随着反应的进行,4组不同温度下的处理体系的 CST 均呈现下降趋势,但下降的速率有较大的不同。在 50、60、70、80 °C 条件下,处理 240 min 时,CST 从初始 1 064.9 s 分别下降到 657、296.6、39.4、39 s,降低了 33%、72%、96%、96%。KIM 等^[9]利用热活化 PDS 调理剩余活性污泥的过程中发现,在 80 °C 条件下反应 60 min,污泥 CST 可降低 77%。此外,从厌氧消化物沉淀后的上清液的浊度来看(图 1(b)),80 °C 条件下反应 60 min,上清液浊度为 228 NTU;进一步延长反应时间至 120 min,浊度可降至 1.4 NTU,水质清澈。与此同时,在 70 °C 下,处理 240 min,厌氧消化物 CST 也可降至 39 s,此时的上清液水质也较为清澈透明(浊度 1.46 NTU)。另外,从最终压滤泥饼的含水率来看,70 °C、处理 240 min 和 80 °C、处理 120 min 的样品含水率分别为 60.1% 和 59.5%。因此,在脱水性能改善程度基本相近的条件下,综合考虑今后实际工程处理时控温所需的能耗成本,本研究推荐热活化 PDS 促进污泥-餐厨垃圾厌氧消化物脱水的最佳条件为 70 °C、240 min。

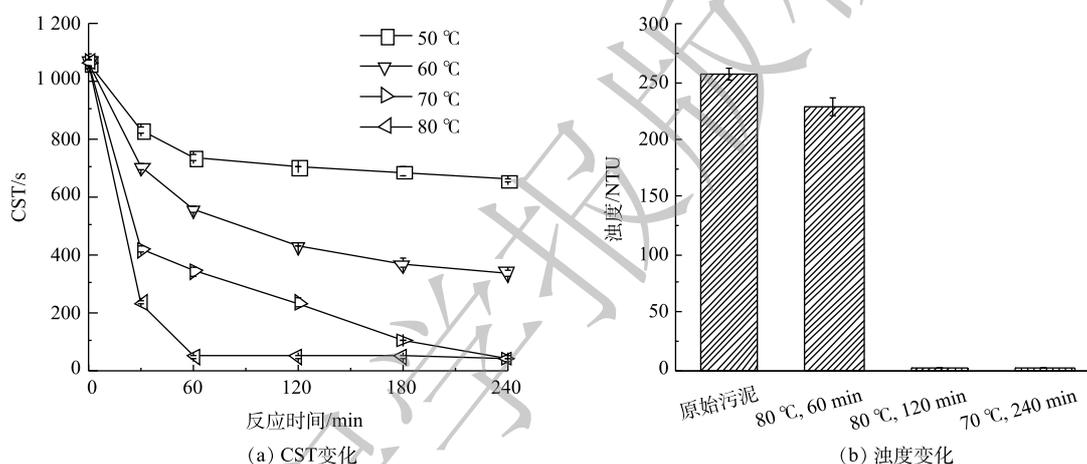


图 1 不同活化温度下厌氧消化物毛细吸水时间 (CST) 和上清液浊度的变化

Fig. 1 Variations of capillary suction time (CST) and supernatant turbidity during thermally activated PDS treatment of anaerobic digestate at different temperatures

2.2 不同热活化温度条件下处理体系中 PDS 的分解及自由基的产生

已有报道^[16]证实,热活化过硫酸盐氧化为吸热反应,当加热量大于 $140.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,过硫酸盐中的 O—O 键可断裂,生成强氧化性的 $\text{SO}_4\cdot^-$ 。由图 2 可知,升高温度明显促进了反应体系中 PDS 的分解,这与前人的研究结果一致^[16-17]。例如:50 °C 条件下反应 240 min, PDS 的浓度仅从 $4.00 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (以 DS 计) 降到 $3.07 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 分解极为缓慢;而在相同时间,在 80 °C 的反应条件下, PDS 浓度则从 $4.00 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 大幅降至 $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 减少了 98.8%。EPR 检测的自由基信号强度也证实了这一结果。如图 3 所示,热活化 PDS 体系在 80 °C 条件下反应 60 min 检测出 2 种自由基特征峰,其中峰型为 1:2:2:1 的特征峰是典型的 DMPO 捕获 $\cdot\text{OH}$ 产生的超精细分裂图谱,同时还检测出较强的硫酸根自由基的特征峰^[18];而 50 °C 的反应条件下体系中并未检测到明显的自由基特征峰。此外,值得关注的是,在 70 °C 条件下延长反应时间至 240 min,体系中产生的 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基的峰强与 80 °C 条件下反应 60 min 基本相当。这也解释了图 1(a) 中所观测到的 70 °C 条件下反应 240 min 的脱水性能与 80 °C 条件下反应 60 min 基本一致的原因。热活化过硫酸盐反应体系中自由基的产生的机理见式 (1)~式 (3)^[16]。一些研究^[18-19]表明,强氧化性的自由基 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 攻击污泥絮体、降解高度亲水性的 EPS,可促进絮体细胞中的结合水转变为自由水,进而提高厌氧消化物脱水性能。

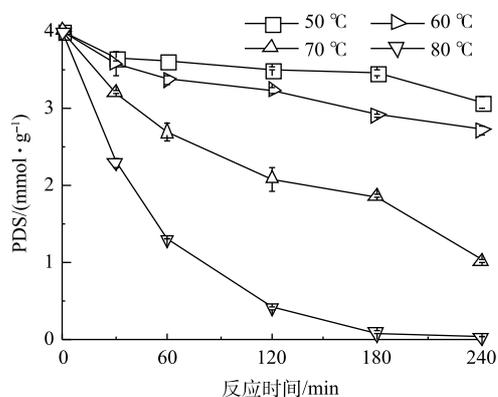


图2 不同活化温度下处理体系中PDS分解动态

Fig. 2 Decomposition of PDS during thermally activated PDS treatment of anaerobic digestate at different temperatures

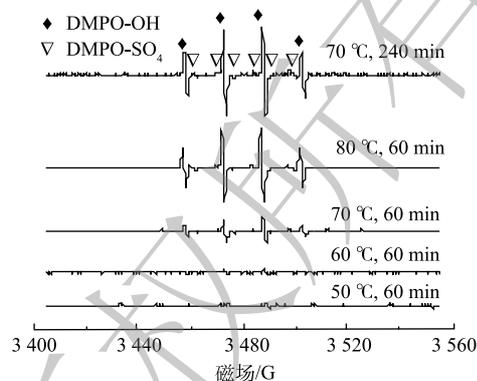
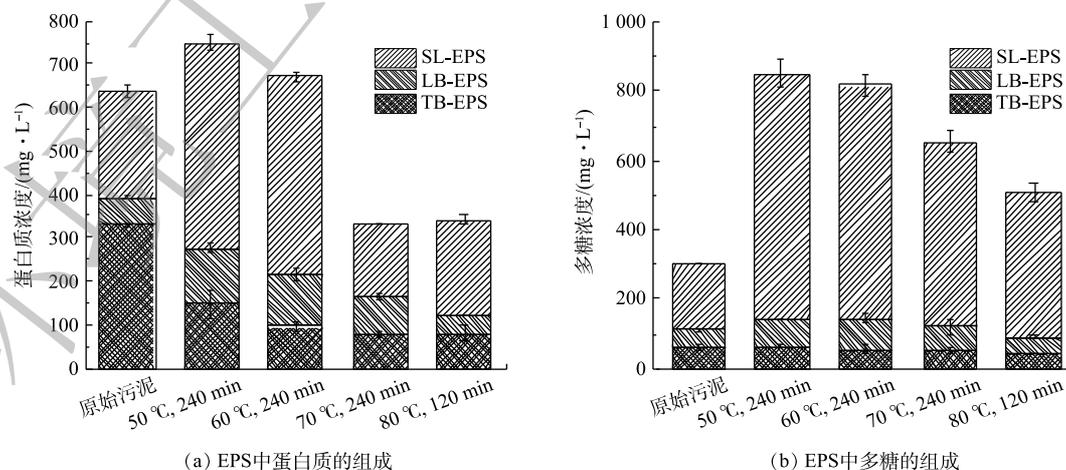


图3 不同活化温度下处理体系中自由基的鉴定

Fig. 3 Radical identification during thermally activated PDS treatment of anaerobic digestate at different temperatures

2.3 不同热活化温度条件下处理前后厌氧消化物EPS含量及组成

不同热活化温度下处理体系中EPS的组成如图4所示。从图4(a)中可以看出,原始消化物EPS中蛋白质含量主要集中在SL层和TB层中。在50和60 °C条件下反应240 min, TB层蛋白质浓度分别从327.5 mg·L⁻¹降至146.9和95.0 mg·L⁻¹, SL层和LB层蛋白质浓度增多, EPS中的蛋白质浓度分别从636.1 mg·L⁻¹增加到748.6和670.5 mg·L⁻¹。这说明,加热使絮体细胞破解,释放EPS,一部分TB层蛋白质转移到SL层和LB层。在70 °C下反应240 min和80 °C下反应120 min的条件下, TB层蛋白质浓度分别从327.5 mg·L⁻¹减少至76.7和77.4 mg·L⁻¹; EPS中的蛋白质浓度从636.1 mg·L⁻¹降至331.8和340.5 mg·L⁻¹。此时污泥脱水速率提高可能的原因为:首先加热破解污泥细胞,释放EPS,并且一部分TB层蛋白质转至SL层,同时体系中产生的SO₄^{·-}和·OH会破坏微生物细胞,氧化分解蛋白质,此时蛋白质分解消耗的速率远大于其释放的速度^[20]。有研究指出, EPS中的蛋白质因含有大量的亲水基团,具有更强的持水能力,故EPS中蛋白质含量被广泛认为是影响污泥脱水



(a) EPS中蛋白质的组成

(b) EPS中多糖的组成

图4 不同活化温度下EPS中蛋白质和多糖的组成

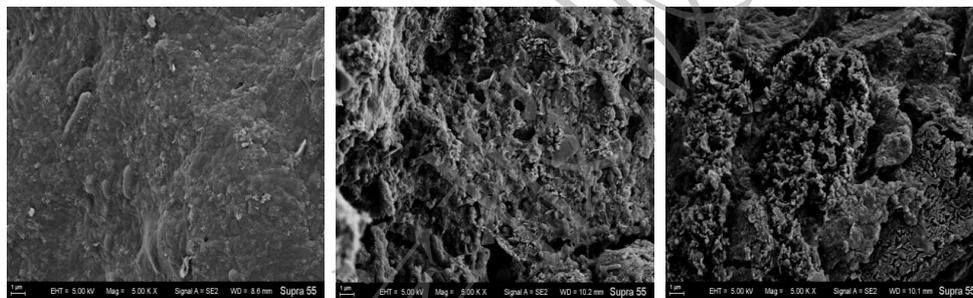
Fig. 4 Variation of composition of protein and polysaccharides in EPS during thermally activated PDS treatment of anaerobic digestate at different temperatures

性能的关键^[9,11]。据此可以推测, TB-EPS 中蛋白质的大幅削减可能是本研究中厌氧消化物脱水提高的重要原因之一。

EPS 中的多糖含量在不同活化温度下变化趋势与蛋白质含量总体一致(图 4(b))。在 50、60、70、80 °C 条件下, EPS 中总的多糖浓度由 300.3 mg·L⁻¹ 分别增加到 853.2、818.4、656.4、507.3 mg·L⁻¹。这表明, 在热活化 PDS 处理过程中, 微生物细胞破裂, 胞内物质释放到胞外并被自由基的攻击、降解。EPS 中多糖总量随着温度的升高, 呈先上升后下降的趋势。但由于多糖的亲水性不如蛋白质, 所以多糖含量的变化可能并不是影响污泥脱水性能提高的关键^[21]。

2.4 热活化过 PDS 处理前后污泥-餐厨垃圾厌氧消化物的形貌特征

不同热活化温度处理条件下 PDS 氧化前后的厌氧消化物的微观结构特征如图 5 所示。由图可见, 原始样品(图 5(a))的絮体表面是光滑致密的, 孔隙较少; 而经过 70 °C 条件下 PDS 反应 240 min(图 5(b))和 80 °C 条件下反应 120 min(图 5(c)), 厌氧消化物絮体变得较为松散, 且其表面和内部都出现了大量的孔洞。这些大量增加的过滤通道对絮体内部的水分释放、排出十分有利, 脱水性能进而得到较大的改善, 这与许多研究学者的观测结果一致^[9,22]。



(a) 原始消化物 (b) 70 °C, 240 min处理后的消化物 (c) 80 °C, 120 min处理后的消化物

图 5 热活化 PDS 处理前后厌氧消化物的形貌结构

Fig. 5 Microstructure of anaerobic digestate before and after thermally activated PDS treatment

3 结论

1) 热活化 PDS 氧化可大幅度提高污泥-餐厨垃圾厌氧消化物的脱水性能, 且随着温度从 50 °C 升至 80 °C, 脱水的改善效果也相应提高。

2) 在过硫酸钠的投加量 4 mmol·g⁻¹、温度 70 °C、处理时间 240 min 的条件下, 厌氧消化物 CST 可从初始 1 064.9 s 降至 39.4 s。

3) 热活化 PDS 过程中产生 SO₄^{·-}和·OH 自由基攻击厌氧消化物, 促使其絮体结构破坏和物质释放并降解, 这可能是脱水性能提高的主要原因。

参考文献

- [1] 董滨, 高君, 陈思思, 等. 我国剩余污泥厌氧消化的主要影响因素及强化[J]. 环境科学, 2020, 41(7): 3384-3391.
- [2] XU Y, LU Y Q, ZHENG L K, et al. Perspective on enhancing the anaerobic digestion of waste activated sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 121847.
- [3] CLIMENT M, FERRER I, BAEZA M M, et al. Effects of thermal and mechanical pretreatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 133(1/2/3): 335-342.
- [4] 邴君妍, 罗恩华, 金宜英, 等. 中国餐厨垃圾资源化利用系统建设现状研究[J]. *环境科学与管理*, 2018, 43(4): 39-43.

- [5] YANG L L, HUANG Y, ZHAO M X, et al. Enhancing biogas generation performance from food wastes by high-solids thermophilic anaerobic digestion: Effect of pH adjustment[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2015, 105: 153-159.
- [6] 段妮娜, 董滨, 李江华, 等. 污泥和餐厨垃圾联合干法中温厌氧消化性能研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(1): 321-327.
- [7] 郝晓地, 唐兴, 曹达啓. 剩余污泥厌氧共消化技术研究现状及应用趋势[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(12): 6809-6818.
- [8] DAI X H, DUAN N A, DONG B, et al. High-solids anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste in comparison with mono digestions: Stability and performance[J]. *Waste Management*, 2013, 33(2): 308-316.
- [9] KIM M S, LEE K M, KIM H E, et al. Disintegration of waste activated sludge by thermally-activated persulfates for enhanced dewaterability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(13): 7106-7115.
- [10] 宋秀兰, 石杰, 吴丽雅. 过硫酸盐氧化法对污泥脱水性能的影响[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(11): 5585-5590.
- [11] NI B J, YAN X F, SUN J, et al. Persulfate and zero valent iron combined conditioning as a sustainable technique for enhancing dewaterability of aerobically digested sludge[J]. *Chemosphere*, 2019, 232: 45-53.
- [12] 张超, 李本高, 陈银广. 影响剩余污泥脱水的关键因素研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(6G): 152-156.
- [13] LIANG C J, HUANG C F, MOHANTY N, et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(9): 1540-1543.
- [14] SHENG G P, YU H Q, LI X Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review[J]. *Biotechnology Advances*, 2010, 28(6): 882-894.
- [15] FRØLUND B, PALMGREN R, KEIDING K, et al. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin[J]. *Water Research*, 1996, 30(8): 1749-1758.
- [16] ZRINYI N, PHAM A L T. Oxidation of benzoic acid by heat-activated persulfate: Effect of temperature on transformation pathway and product distribution[J]. *Water Research*, 2017, 120: 43-51.
- [17] JOHNSON R L, TRATNYEK P G, JOHNSON R O. Persulfate persistence under thermal activation conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(24): 9350-9356.
- [18] GE D D, DONG Y T, ZHANG W R, et al. A novel Fe^{2+} /persulfate/tannic acid process with strengthened efficacy on enhancing waste activated sludge dewaterability and mechanism insight[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 733: 139146.
- [19] WANG X M, WANG W, ZHOU B, et al. Improving solid-liquid separation performance of anaerobic digestate from food waste by thermally activated persulfate oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398: 122989.
- [20] 高诗卉, 王毅力. $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}@\text{CS}$ 激发PMS调理对活性污泥脱水性能的影响[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(7): 1915-1923.
- [21] YU G H, HE P J, SHAO L M, et al. Stratification structure of sludge flocs with implications to dewaterability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(21): 7944-7949.
- [22] LI Y F, ZHU Y Q, WANG D B, et al. $\text{Fe}(\text{II})$ catalyzing sodium percarbonate facilitates the dewaterability of waste activated sludge: Performance, mechanism, and implication[J]. *Water Research*, 2020, 174: 115626.

(责任编辑: 金曙光)

Improved dewaterability of anaerobic digestate of sewage sludge and food waste by thermally activated peroxydisulfate oxidation

SUN Xue, FANG Di*, ZHOU Lixiang

College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China

*Corresponding author, E-mail: di.fang@njau.edu.cn

Abstract The influence of thermally activated peroxydisulfate (PDS) oxidation process with different temperature (50~80 °C) on the dewaterability of the anaerobic digestate of sewage sludge and food waste was investigated in this study. The key parameters affecting the dewatering, such as capillary suction time (CST), PDS decomposition, radical species, the compositions and contents of extracellular polymer substances (EPS) and microstructure of anaerobic digestate, were determined to reveal the potential conditioning mechanism. The results indicated that thermally activated PDS oxidation significantly improved the dewaterability of the sludge-food waste anaerobic digestate, and that the extent of the improvement in the dewaterability increased with the increase in temperature. The optimal conditions for thermally activated PDS treatment were as follows: temperature of 70 °C, sodium persulfate dosage of 4 mmol·g⁻¹ PDS, and the reaction time of 240 min. After the PDS treatment, the CST of the anaerobic digestate decreased from 1 064.9 s to 39.4 s and the final supernatant is clear. It was also found that 76.6% of protein in TB-EPS was degraded and significant signals for SO₄⁻· and ·OH were produced during the PDS treatment. Besides, surface morphology of the anaerobic digestate treated by PDS exhibited a porous structure, building a favorable condition for the release of internal water. These results suggest that during thermally activated PDS treatment, the production of radicals resulted in the destruction of the floc structure of anaerobic digestate and the degradation of microbial EPS, which may be responsible for the improvement in the dewaterability of the sludge-food waste anaerobic digestate. The results of this study can provide a fundamental guidance for the application of thermally activated persulfate oxidation technology to improve the dewatering of sewage sludge-food waste anaerobic digestate.

Keywords sewage sludge; food waste; anaerobic digestate; dewaterability; peroxydisulfate; thermal activation