

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2015.04.001

冷冻温度对冻融污泥有机物变化的影响

陈悦佳¹, 赵庆良¹, 柳成才^{1, 2}

(1.哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨; 2.哈尔滨工业大学 建筑设计研究院, 150090 哈尔滨)

摘 要: 为了明确冷冻温度对冻融处理剩余污泥时有机物变化的影响, 寻求最佳的冻融处理方式, 考查了-20、-10 以及-5 ℃ 条件下冷冻, 再于 20 ℃ 融化后污泥中有机物质量浓度的变化, 并通过红外光谱分析冻融污泥中有机物组分的变化. 结果表明, 冻融后的污泥内固体物质溶出主要发生在未完全冷冻阶段, 延长冷冻时间, 固体破解程度趋于稳定. 完全冷冻即进入固化阶段(-20 ℃ 时 2.5 h; -10 ℃ 时 3~4 h; -5 ℃ 时 4~6 h) 的污泥, 污泥絮体网状结构被破坏; 融化后, 污泥胞内有机物大量溶出. 在-5/20 ℃ 条件下冻/融, 污泥上清液中亲水性有机物(hydrophilic fraction, HPI) 组分所占比例增加到 59.3%, 并可较彻底地破解污泥胞外有机物(extracellular biological organic matter, EBOM) 疏水性组分中的蛋白质, 同时烃类及糖类化合物吸收峰在处理后显著增加. 相对-20/20 ℃ 条件下冻/融, -5/20 ℃ 下冻/融可以更好地释放污泥胞内有机物并改善污泥的可生化性. 为了获得更好的冻融效果, 可在-5 ℃ 的条件下进行冷冻, 当污泥完全冷冻后(即冷冻 4~6 h) 再将污泥转入相对较低的冷冻温度条件下进行后续的固化, 最后在室温条件下融化.

关键词: 剩余污泥; 冻融; 冷冻温度; 有机物; 胞外聚合物

中图分类号: X705 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2015)04-0001-08

Effect of freezing temperature on freeze/thaw sludge organic matter transformation

CHEN Yuejia¹, ZHAO Qingliang¹, LIU Chengcai^{1, 2}

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

2. Architecture Design and Research Institute, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China)

Abstract: To research the effect of freezing temperature on organic matter transformation during freeze/thaw treatment of excess sludge, and to seek the best way of freeze/thaw process, the organic matter transformation during excess sludge disintegration, frozen at -20, -10 and -5 ℃ and thawed at room temperature (20 ℃), respectively, were investigated. The characteristics of organic matter changes of freeze/thaw sludge were also examined using infrared spectrum analysis. The results indicated that the dissolution of solid matter in sludge mainly occurred in the freezing stage, reaching stable after prolonged freezing time. The floc matrix structure was disrupted for the completely frozen sludge (-20 ℃, after 2.5 h; -10 ℃, after 3~4 h and -5 ℃, after 4~6 h), and organic matter sharply released after thawing for 12 h. Under the condition of -5/20 ℃ (freeze/thaw) treatment, the proportion of hydrophilic fraction (HPI) component was increased to 59.3% and the proteins of hydrophobic components in extracellular biological organic matter (EBOM) were disintegrated thoroughly. In addition, hydrocarbon and carbohydrate absorption peak were increased under -5 ℃ freezing. Compared with the -20/20 ℃ (freeze/thaw) treatment, the intracellular organic matter could be released more thoroughly and the sludge biodegradability was improved via -5/20 ℃ (freeze/thaw) treatment. To obtain the better performance of freeze/thaw treatment, sludge could be firstly frozen at -5 ℃. When sludge was frozen completely (frozen 4~6 h), it could be transferred into the lower freezing temperature for subsequent curing and finally thawed at room temperature.

Keywords: sewage sludge; freeze/thaw; freezing temperature; organic matter; extracellular biological organic matter (EBOM)

收稿日期: 2014-04-20.

基金项目: 国家创新研究群体基金(51121062).

作者简介: 陈悦佳(1984—), 女, 博士研究生;

赵庆良(1962—), 男, 教授, 博士生导师.

通信作者: 赵庆良, qlzhao@hit.edu.cn.

冻融作为一种污泥处理技术^[1-2], 可以有效地压缩污泥絮体结构从而改善污泥的脱水性能^[3]. 污泥水分子冷冻时形成不规则的冰针, 冰针

不断获取污泥絮体中的自由水,部分污泥颗粒被推挤包裹在冰晶内部,絮体网状结构被破坏,释放大部分的间隙水^[4].Gao^[5]考查了冷冻温度以及循环冷冻对污泥特性的影响.Örmeci 等^[6]的研究表明,冻融处理后上清液中胞外聚合物浓度显著提高.Montusiewicz 等^[7]指出冻融可以促使污泥胞内有机物释放,同时促进污泥的厌氧消化.Hu 等^[8]指出,固化阶段对污泥有机物溶出效果至关重要.

同超声及碱预处理技术^[9]相比,自发进行的冻融具有不输入额外的能量、不添加化学试剂等优点.在寒冷地区(如中国哈尔滨),冬季到春季的温度变化有利于冻融的自发进行.文献[8]研究了冷冻时间对污泥破解的作用.有研究^[10]表明,污泥必须在较慢的冷冻速率下完全冷冻,快速冷冻

的效果相对较差,冷冻速率同冷冻过程所处的冷冻温度有关.因此,对冻融处理中冷冻温度的研究势在必行.本研究从冷冻温度角度考查冻融对剩余污泥有机物释放、固体物质以及脱水性能的影响,并利用红外光谱分析不同冷冻温度下污泥有机物组分的变化,以期寻求更有效的污泥冻融方式,为冻融预处理技术的应用提供技术参考.

1 实 验

1.1 实验污泥

本实验污泥取自哈尔滨太平污水处理厂二沉池剩余污泥.取回的污泥经重力浓缩后,弃去上清液,控制污泥含水率在 97%左右,厌氧条件下贮存于冰箱(4 ℃)内保存.污泥的特性指标如表 1 所示.

表 1 污泥的特性指标

pH	碱度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) (以 CaCO_3 计)	电导率/ ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	TCOD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SCOD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	碳水化合物/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	蛋白质/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{DNA})$ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{TS})$ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{VS})$ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
6.89	550	1.44	26 280	480	13.3	59.5	4.2	85.9	26 400	16 900

1.2 实验方法

1.2.1 冻融实验

将 4 ℃ 保存的污泥从冰箱中取出,置于室温(20 ℃,相对湿度 47%~56%)条件下进行后续操作.取 150 mL 污泥置于 250 mL 塑料烧杯中,共计 27 份样品.将所有污泥样品分别置于-5、-10和-20 ℃ 的冷冻箱中进行冷冻,在冷冻 0.5,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0,4.0,6.0,8.0 h 的各个时间点分别取出 3 个平行样品,置于室温下融化 12 h 后进行指标分析.实验结果为 3 个平行样的平均值.

有机物组分变化实验所用冻融污泥的制备:将 4 ℃ 保存的污泥从冰箱中取出,置于室温(20 ℃,相对湿度 47%~56%)条件下进行后续操作.分别取 250 mL 污泥置于 500 mL 塑料烧杯中,分别放置于-5 和-20 ℃ 的冷冻箱中冷冻 12 h,再置于室温下融化 12 h,而后进行 EBOM 的提取和分离.

1.2.2 EBOM 的提取和分离

污泥的 EBOM 采用 28% (质量分数) 的氨水(NH_4OH)提取^[11].将污泥样品在 4 000g 下离心 30 min,离心管上部液体为污泥上清液.取离心管底部污泥 100 g 于 500 mL 具塞锥形瓶中,加入 200 mL 氨水,缓慢搅拌 24 h.随后将污泥与氨水的混合液在 4 000g 下离心 30 min,取离心管上部溶液.将氨水提取物与相应污泥样品的上清液分别用 0.45 μm 滤膜进行过滤.上清液溶解性有机物过滤后水样用去离子水稀释 5 倍,EBOM 提取物过滤后水样稀释 20 倍.过滤后水样在 4 ℃ 条件下保存.

滤后水样用 HCl 调节 pH 至 2,依次通过串联的 XAD-8 和 XAD-4 树脂柱,按其在不同树脂柱上的吸附特性分为 5 部分:疏水性酸性有机物(hydrophobic acid, HPO-A)、疏水性中性有机物(hydrophobic neutral, HPO-N)、过渡性亲水酸性有机物(transphilic acid, TPI-A)、过渡性亲水中性有机物(transphilic neutral, TPI-N)和亲水性有机物(hydrophilic fraction, HPI).具体操作见文献[12].

1.2.3 仪器与分析方法

为测定污泥溶解性组分,需对冻融后的污泥样品进行离心.在转速 4 000 r/min 的条件下离心 30 min.离心后上清液经 0.45 μm 的滤膜过滤. COD、碱度、VS(挥发性固体)、TS(总固体)、VSS(挥发性悬浮固体)、SS(悬浮固体)、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 均按标准方法测定^[13].可溶性蛋白质质量浓度采用 Folin-酚试剂法^[14](以牛血清蛋白为标准),可溶性碳水化合物采用苯酚-硫酸法^[15]测定, DNA 质量浓度的测定采用二苯胺法^[16].

pH 采用 pHs-3CpH 计(上海雷磁仪器厂)测定.毛细吸收时间(t_{cs})采用 304M 型 CST 测试仪(上海博师通电器有限公司)测定.溶解性有机碳 DOC(dissolved organic carbon)采用日本岛津公司 TOC-5000 型总有机碳分析仪测定.有机物组分红外光谱分析是将 2~5 mg 的溶解性有机物 DOM(dissolved organic matter)组分提取物加溴化钾晶体共同研碎压片进行分析.红外光谱仪为美国 Perkin-Elmer Spectrum One B 型,扫描范围为

4 000~400 cm^{-1} .将样品的红外谱图用基线校正并标准化为 1.0 以便比较.

2 结果与讨论

经过冻融处理的污泥从外观上看,污泥絮体松散,沉降性能增加.

2.1 冷冻温度对污泥有机物溶出及酸碱度变化的影响

本课题组前期研究表明^[8],随着冷冻时间的增加,污泥细胞发生破解,污泥融化后表现为胞内有机物大量溶出,污泥液相中溶解性有机物的质量浓度显著增加.

2.1.1 冷冻温度对污泥中有机物溶出的影响

污泥中有机物的大量溶出是改善污泥后续处理的必要条件,污泥冻融预处理的目的就是提高溶解性有机物的质量浓度.依据污泥冻融处理后污泥中溶解性有机物(SCOD)、溶解性蛋白质、溶解性碳水化合物、DNA 以及 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度的变化,可确定冷冻温度对污泥破解及有机物溶出的影响.

实验中发现,污泥在-20 $^{\circ}\text{C}$ 下冷冻 2.5 h 后,污泥完全固化;在-10 $^{\circ}\text{C}$ 下冷冻 3~4 h 后完全固化;在-5 $^{\circ}\text{C}$ 下冷冻 4~6 h 后完全固化.污泥经不同冷冻温度进行冷冻,再在室温条件下融化,各指标的变化如图 1 所示.

各温度下冻融的污泥 SCOD 均随着冷冻时间延长呈线性增加(图 1(a)).-20 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻的污泥样品,在冷冻 3 h 后 SCOD 质量浓度急剧上升,冷冻 8 h 后,冻融污泥的 SCOD 为 $(1\,581\pm79)\,\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,为原泥 SCOD 的 3.3 倍;-10 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻的样品,冷冻 4 h 左右 SCOD 质量浓度明显上升;-5 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻的污泥样品,在冷冻 5 h 后 SCOD 质量浓度才急剧上升,至冷冻 8 h 后,冻融污泥的 SCOD 为 $(1\,720\pm86)\,\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,是原泥 SCOD 的 3.6 倍,为 3 组实验中最高.SCOD 增加的原因是^[4]:随着冷冻过程的进行,污泥中的水分逐渐冷冻形成冰针,在继续冷冻过程中冰针不断获取污泥絮体中的自由水,部分在冰针前方的污泥絮体被推挤,部分被包裹在冰晶内部,污泥絮体的网状结构被破坏,释放絮体中大部分的间隙水.“包裹-破坏絮体”这一过程在冷冻过程中不断重复,引起巨大的局部压缩,造成了污泥絮体结构的改变和污泥内有机物的释放,SCOD 的数值也相应升高.

污泥溶解性蛋白质质量浓度的变化与 SCOD 相似(图 1(b)).-20 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻的污泥样品,在冷冻 1~2 h 的过程中,蛋白质质量浓度急剧上升,至冷冻 8 h 后,冻融污泥的溶解性蛋白质质量浓度达原泥的 14.7 倍;-10 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻的污泥,在冷冻 3 h 后,

蛋白质质量浓度开始急剧上升,至 8 h 后,蛋白质质量浓度为原泥的 6.5 倍;-5 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻的污泥,冷冻 5 h 后,蛋白质质量浓度开始轻微增加.完全冷冻后再融化的污泥样品,冷冻时的温度越低,污泥蛋白质的溶出效果越明显.

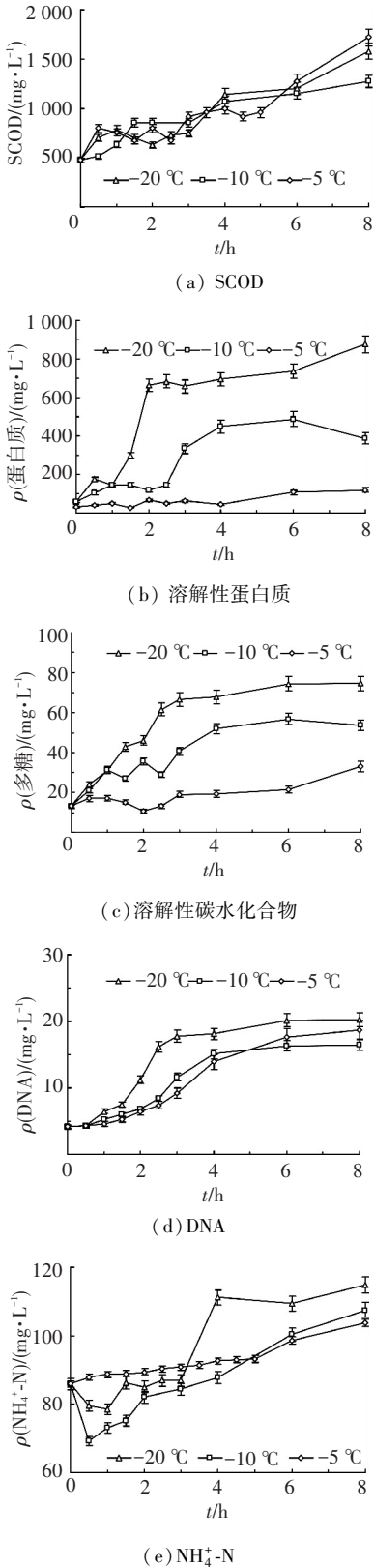


图 1 冷冻温度对污泥破解效果的影响

在污泥完全冷冻后,冷冻的温度越低,污泥碳水化合物的溶出效果越明显(图 1(c)).Jan 等^[17]指出冻融过程中增加的 SCOD 主要为溶解性碳水化合物.冷冻至 8 h, -20、-10 以及 -5 °C 下冷冻的污泥,碳水化合物质量浓度分别达原泥的 5.6、4.0 和 2.5 倍.由于污泥细胞中蛋白质占其干质量的 50%~60%^[18],与溶解性蛋白质的增加相比,污泥 SCOD 和碳水化合物质量浓度的升高相对较小.

有研究表明^[6],冻融污泥上清液中溶解性蛋白质和多糖质量浓度的增加有两个途径:一是冻融导致污泥絮体胞外聚合物释放;二是冻融导致细胞破裂,胞内物质溶出.胞内物质主要由蛋白质、多糖、各种离子、RNA 及 DNA 组成.冻融后污泥中 DNA 的质量浓度可反映出胞内物质的释放,由此可判定冻融过程是否致使细胞破解.从 DNA 质量浓度的变化(图 1(d))可以看出,污泥经冻融处理后,污泥上清液中 DNA 的质量浓度增加.不同温度下冷冻的污泥,只有当污泥完全冷冻后才发生污泥细胞的明显破解,致使胞内物质溶出.

污泥的冻融过程亦导致污泥中氮素的释放(图 1(e)).在初始的 0~2.5 h 内, -20 °C 下冷融的污泥氨氮溶出效果不明显,3~4 h 内氨氮急剧溶出,达原泥的 1.3 倍($(111.1 \pm 5.6) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); -10 °C 下冷冻的污泥在冷冻 4 h 后氨氮明显溶出; -5 °C 下冷冻的污泥,氨氮明显溶出发生在冷冻 5 h 后.冷冻 8 h 后氨氮的溶出,在 -20 °C 下效果最好,其次为 -10 和 -5 °C. Nam 等^[19]认为,相对较高的氨氮质量浓度($<500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)因可增加微生物燃料电池阳极液的导电性而促进其产电,污泥的冻融可作为以污泥为底物的微生物燃料电池简单可行的预处理方式.

综上,污泥样品只有在完全冷冻后,冻融处理才会对污泥有机物溶出产生明显影响,这一结果符合 Vesilind 等^[10]提出的污泥冷冻模型.该模型将污泥的冷冻过程分为 6 个步骤:1)集中在污泥中的自由水开始冷冻;2)表面形成细长的冰针刺入污泥中;3)当冰针继续增长,在冰针生长前方的一些污泥固体没有被推开而被包裹在冰晶内部;4)冰晶继续生长,包裹更多的污泥固体;5)污泥絮体的网状结构被破坏,固体粒子更紧密地压实在一起,释放絮体中大部分的间隙水.6)冷冻温度足够低时,污泥表面水继续冷冻,使得粒子进一步压缩从而更加紧密.结合这一模型进一步分析本实验结果,表明污泥在没有发生固化的情况下,水分子未完全形成冰晶,同时包裹的污泥固体有限,污泥絮体结构并没有完全被破坏,

故融化后污泥中的有机物溶出效果并不明显;而当污泥固化后,污泥絮体完全破坏,且污泥粒子进一步被压缩变得更加紧密,此时再经 12 h 的融化阶段,污泥有机物溶出效果更明显.因此,污泥完全冷冻后的固化阶段对污泥有机物的溶出至关重要.

本研究中,污泥的初始 TCOD 值为 $(26\,275 \pm 1\,051) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,不同温度下冻融的污泥样品 TCOD 有不同程度的降低(图 2),其中以 -5 °C 下冷冻的污泥样品 TCOD 减少最多, -10 °C 次之, -20 °C 下冷冻的污泥 TCOD 减少的最少. TCOD 有不同程度的降低,该结果同 Örmeci 等^[6-7]的研究一致(即 TCOD 降低). Montusiewicz 等^[7]认为产生该现象的原因可能是:体系中存在的胞外酶以及由于冻融使得细胞破裂而溶出的胞内酶之间的相互作用,再则是污泥在冷冻过程中仍旧有微生物的生命活动,可以继续降解污泥中有机物.此外,剩余污泥中诸如蛋白质和脂肪等低温保护剂组分可以使微生物免受冷冻损伤,在长达 12 h 的污泥融化阶段中仍可能发生污泥的生物降解而导致 TCOD 的降低.

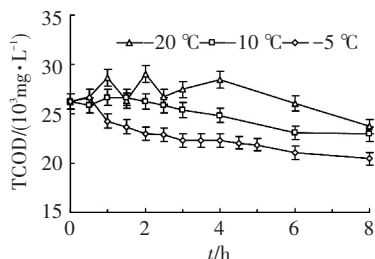


图 2 冷冻温度对污泥 TCOD 的影响

2.1.2 冷冻温度对污泥 pH 及碱度的影响

污泥在不同温度下进行冷冻再在室温下融化后的 pH 和碱度变化见图 3.显然,不同冷冻温度下, pH 均随冷冻时间的延长降低,而碱度则升高.污泥经过冻融处理后,污泥细胞会发生有效的破解(参见 2.1.1)并释放出氮磷化合物及有机物等,所释放的磷酸盐以及硝酸盐会增加污泥样品的碱度,而有机物溶出以及细胞内物质的释放则会导致污泥挥发性脂肪酸(VFA)质量浓度的增加.本实验的结果表明,污泥经冻融破解后会形成特殊的缓冲环境,在碱度增加的同时 VFA 质量浓度也同时增加,而 VFA 质量浓度的增加超过碱度增加的速度,因而导致污泥 pH 的下降^[7]. Jan 等^[17]指出产甲烷相启动的临界 pH 为 5.5,本实验中各个冷冻温度下的冻融污泥最低 pH 均满足产甲烷相启动的边界条件,表明污泥经冻融处理后不会妨碍而会促进后续的污泥厌氧消化.

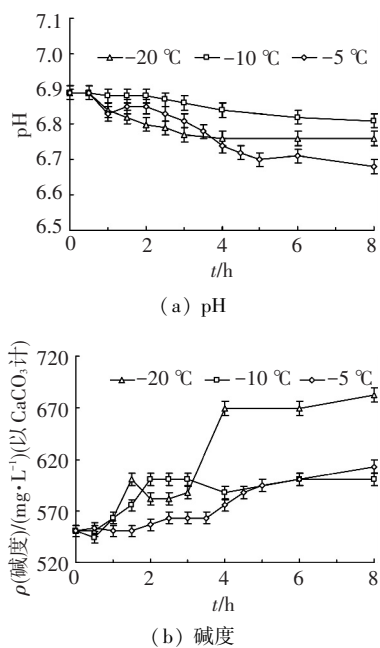


图 3 冷冻温度对污泥 pH 及碱度的影响

2.2 冷冻温度对污泥固体质量浓度及脱水性能的影响

2.2.1 冷冻温度对污泥固体质量浓度的影响

图 4 分别给出了不同温度下冷冻再融化后, 污泥的 TS、VS、SS 和 VSS 随时间的变化. 可以看出, 不同冷冻温度下各污泥样品的固体物质变化趋势相似. TS 与 VS 均有轻微降低 (图 4(a)), 但随冷冻时间变化不大, 同 TCOD 的变化一致. Montusiewicz 等^[7]认为该现象可能是发生在较长的融化阶段 (12 h) 中. 冻融污泥 VSS 以及 SS 的变化较明显 (图 4(b)), 污泥固体破解程度的变化主要发生在冷冻阶段, 而后续的固化阶段对污泥固体物质破解的影响较小, 这与 Hu 等^[8]对混合污泥以及剩余污泥固体物质变化的讨论结果一致. 由 VSS 与 SS 比的结果可以看出 (图 5), 污泥经冻融处理后可促进污泥的厌氧消化.

污泥经冻融后 SS 和 VSS 的变化较大, 说明冻融污泥中固相颗粒逐渐发生了液化. 固体破解主要发生在污泥尚未完全冷冻的阶段, 继续延长冷冻时间, 污泥的固体破解程度趋于稳定. 虽然冻融处理能够破解污泥絮体, 促进细胞内含物溶出, 但是破解污泥的能力有限. 这种预处理方式对 VS 的去除率很低, 表明单独的冻融预处理虽然可以实现污泥的破解, 但不能实现污泥有机物的稳定.

2.2.2 冷冻温度对污泥脱水性能的影响

污泥冻融过程会破坏污泥絮体的胞外聚合物 (EPS), 而 EPS 中所含的水分与污泥脱水性能有直接关系. 不同冷冻温度下冻融后污泥毛细吸水时间 (t_{CS}) 随时间的变化 (图 6) 表明, -20 °C 下冷冻的污泥样品, 当冷冻超过 2.5 h 后 t_{CS} 急剧下降;

-10 °C 下冷冻的污泥样品, 当冷冻 3 h 后 t_{CS} 开始下降; -5 °C 下冷冻的污泥, 当冷冻 4 h 后 t_{CS} 才开始明显下降. 污泥冷冻 8 h 后, 在 -20、-10 以及 -5 °C 下冷冻再融化后污泥的 t_{CS} 分别为 9.0、38.8、40.5 s. 污泥在完全冷冻后的固化时间对污泥 t_{CS} 的影响显著, 污泥脱水性能得到明显改善; 污泥的冷冻温度越低, 冻融对污泥脱水性能的改善效果越佳. 由于冷冻温度影响冷冻过程中污泥絮体的移动以及固体粒子的压实过程, 如果冷冻温度足够低, 污泥固体颗粒周围的自由水便冷冻成为冰晶的一部分, 这迫使污泥中固体颗粒因其表面引力影响而聚合成较大的颗粒. 因此, 冻融处理后的污泥具有较大的粒径分布和更好的脱水性能.

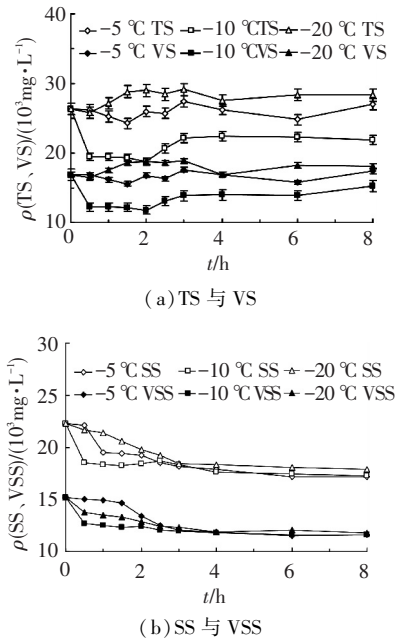


图 4 冷冻温度对污泥固体物质的影响

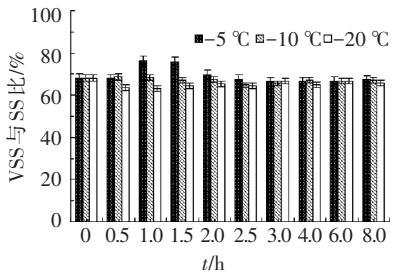


图 5 冷冻温度对污泥 VSS 与 SS 比的影响

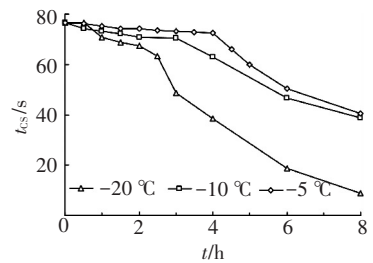


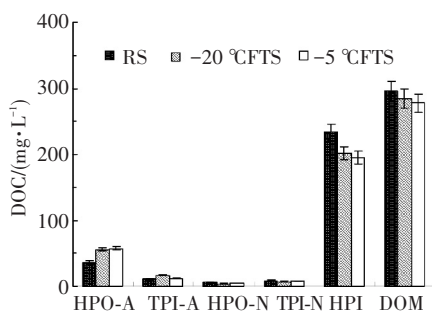
图 6 冷冻温度对污泥 t_{CS} 的影响

2.3 不同冷冻温度下冻融污泥有机物组分变化

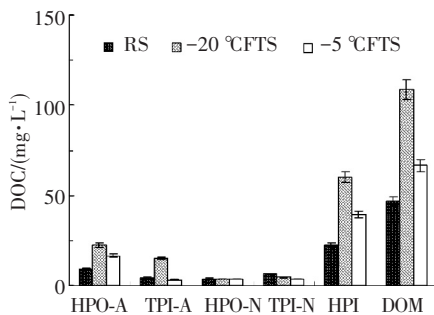
2.3.1 不同冷冻温度下冻融污泥 DOM 的变化

图 7 为污泥在 -20 、 -5 $^{\circ}\text{C}$ 下冷冻 12 h, 再在 20 $^{\circ}\text{C}$ 下融化 12 h 后, 污泥 EBOM 和污泥上清液中有机组分 DOC 质量浓度的变化。可以看出, 污泥在 -20 $^{\circ}\text{C}$ 下冷冻, 污泥 EBOM 中总 DOC 降低了 3.6%, HPO-N、TPI-N 和 HPI 分别降低了 32.9%、18.5% 和 13.8%, HPO-A 和 TPI-A 分别增加了 52.9% 和 54.3%; 污泥上清液中总 DOC 增加了 1.3 倍, HPO-A、TPI-A 和 HPI 分别增加了 1.5、2.3 和 1.7 倍, HPO-N 和 TPI-N 分别降低了 9.9% 和 27.3%。污泥在 -5 $^{\circ}\text{C}$ 下冷冻, 污泥 EBOM 中总 DOC 降低了 5.9%, HPO-N、TPI-N 和 HPI 分别降低了 16.6%、8.5% 和 16.3%, HPO-A 和 TPI-A 分别增加了 57.7% 和 12.8%; 污泥上清液中总 DOC 增加了 42.3%, HPO-A 和 HPI 分别增加了 83.0% 和 74.2%, TPI-A、HPO-N 和 TPI-N 分别降低了 29.9%、4.2% 和 43.7%。由于 EBOM 为污泥固体

物质通过氨水作用的提取物, 在冻融之后对污泥 EBOM 进行提取, 相当于冻融处理后的碱处理, 提取效率也随之增强, 因此, EBOM 中 DOC 的减少数值与上清液 DOC 的增加数值有一定的偏差。污泥冻融处理能有效促进污泥中非溶解性有机物向污泥水相中溶出, 并且破解效果随冷冻温度的降低而增强。HPO-A 和 HPI 组分是冻融处理后污泥的主要组成部分, 并且污泥上清液 DOM 中总 DOC 的增加主要归功于 HPI 组分的增加。在 -20 $^{\circ}\text{C}$ 下处理污泥上清液 DOM 中, HPI 组分所占比例由原污泥的 48.6% 增加到 55.1%, 在 -5 $^{\circ}\text{C}$ 下处理污泥上清液 DOM 中, HPI 组分所占比例增加到 59.3%。有研究表明^[20], HPI 具有较强的可生物降解性, 通常由如氨基酸、脂肪酸和糖类化合物这种低分子量的有机物组成, 可在后续的生物处理中优先去除。因此, 冻融预处理可有效提高污泥的可生化性。



(a) EBOM



(b) 上清液

图 7 原污泥、冻融污泥 EBOM 以及上清液中有机物组分 DOC 质量浓度分布

2.3.2 不同冷冻温度下污泥有机组分红外光谱特征变化

图 8 分别为原泥、 -20 和 -5 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻/融化后污泥 EBOM 以及相应污泥上清液 DOM 中有机组分红外光谱图。在 -20 $^{\circ}\text{C}$ 下冷冻的污泥 EBOM 以及污泥上清液 DOM 中, HPO-N 和 TPI-N 组分中的羟基吸收峰 ($3\ 670\sim3\ 300\ \text{cm}^{-1}$) 增强 (图 8(c) 及图 8(d)), 说明 -20 $^{\circ}\text{C}$ 下冷冻可以促进污泥 EBOM 中中性组分羟基类化合物的提取以及溶出。污泥上清液 DOM 中, HPO-A 和 TPI-A 组分中羟基吸收峰强度增强, 相应 EBOM 中吸收峰强度降低, 说明 EBOM 中酸性组分的羟基化合物在冻融作用下水解溶出。冻融处理后污泥 EBOM 中酸性组分脂肪族 C—H 吸收峰 ($2\ 970\sim2\ 850\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 465\sim1\ 440\ \text{cm}^{-1}$) 强度减弱, 在相应的上清液 DOM 中发现酸性组分物质吸收峰增强, 说明冻融

处理可促进污泥酸性组分中非溶解性脂肪族化合物溶出。在 -20 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻处理后污泥 EBOM 的 HPO-A 组分中酰胺 I 带吸收峰在冻融处理后消失, 表明冻融处理将污泥 EBOM 的 HPO-A 组分中与酰胺 I 带化合物相关的蛋白质彻底破解。但冻融处理后污泥 EBOM 中的酰胺 II 带吸收峰强度降低, 而上清液 DOM 中的酰胺 II 带吸收峰强度增强, 表明冻融处理促进原污泥中与酰胺 II 带化合物相关的蛋白质水解。在 -20 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻处理的污泥上清液 DOM 的 TPI-A 组分中发现羧酸类化合物 C=O ($1\ 730\sim1\ 700\ \text{cm}^{-1}$) 吸收峰, 在其他组分中未见。污泥 EBOM 中酸性物质中的烃类及糖类化合物吸收峰 ($1\ 250\sim1\ 000\ \text{cm}^{-1}$) 在冻融处理后强度降低, 但在污泥上清液 DOM 中这类物质的强度相应增加, 表明烃类及糖类化合物在冻融处理过程中易被水解溶出。

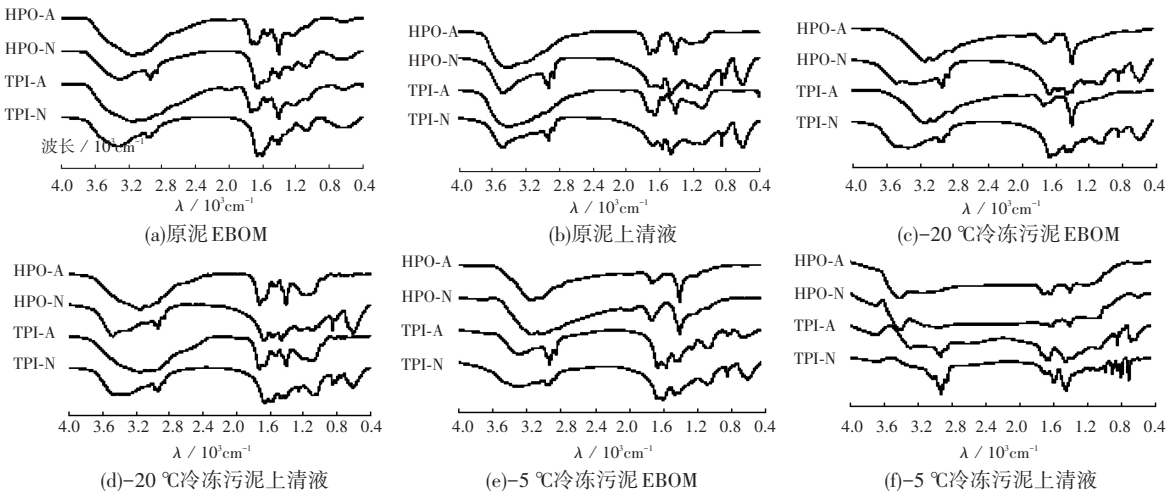


图 8 原污泥、冻融污泥 EBOM 及上清液 DOM 中有机物组分红外光谱

在-5 °C 下冷冻后污泥上清液 DOM 的疏水性有机组分 (HPO-A 和 HPO-N) 中羟基吸收峰 (3 670~3 300 cm^{-1}) 增强 (图 8(f)), 相应污泥 EBOM 中疏水性有机组分中的羟基吸收峰强度降低 (图 8(e)), 说明 EBOM 中疏水性有机组分的羟基化合物在-5 °C 冷冻作用下水解溶出. 对比-5 °C 以及-20 °C 下冷冻污泥 HPO-A 组分发现, -20 °C 条件下冷冻污泥 HPO-A 组分中的羟基吸收峰在污泥液相以及固相中均相对减少 (图 8(c) 及 (d)), 说明相对较高的冷冻温度可以促进冻融污泥 HPO-A 组分中羟基化合物的溶出. 对比-5 °C 以及-20 °C 下冷冻污泥 TPI-N 组分发现, -5 °C 下冷冻污泥 EBOM 中该组分羟基吸收峰强度减少, 说明相对较高的冷冻温度更有利于污泥 EBOM 中 TPI-N 组分中羟基化合物的水解. 在污泥上清液 DOM 以及 EBOM 中 (图 8(c)~(f)), 过渡亲水性有机物组分 (TPI-A 和 TPI-N) 中脂肪族化合物的烷基吸收峰 (2 970~2 850 cm^{-1}) 增强, 但随着冷冻温度降低而减弱, 表明相对较高的冷冻温度可以有效地促进脂肪族化合物的提取及从非溶解态溶出. 在-5 °C 下冷冻的污泥 EBOM 中 HPO-N 组分脂肪族化合物的烷基吸收峰消失 (图 8(e)), 说明较高温度下冷冻可使 HPO-N 组分脂肪族化合物完全破解. 脂肪族化合物水解发酵的产物为脂肪酸、丙酸盐、丁酸盐、乙醇等, 这些化合物均为后续污泥消化过程中容易被微生物利用的易降解的有机底物. 污泥 EBOM 疏水性物质中的酰胺 II 吸收峰在-5 °C 冷冻后消失, 说明疏水性有机组分中的酰胺 II 带化合物在冻融下溶出. 同时, 该现象仅发生在-5 °C 下, 表明相对较高的温度下冷冻处理可较彻底地破解污泥 EBOM 疏水组分中的蛋白质, 促进其有效地溶出. 在

-5 °C 下冷冻处理后污泥 EBOM 酸性物质的脂肪族 C—H 吸收峰 (1 465~1 440 cm^{-1}) 强度减弱, 但在相应的上清液 DOM 中发现该类物质的吸收峰增强 (图 8(f)), 与-20 °C 下冷冻处理结果相似. 在-5 °C 下冷冻处理后污泥上清液 DOM 和污泥 EBOM 的 TPI-A 组分中均出现 C—H 吸收峰. 污泥 EBOM 酸性组分中的羧基化合物吸收峰减少, 相应污泥上清液 DOM 酸性组分中羧基化合物吸收峰 (1 250~1 150 cm^{-1}) 增强, 污泥 EBOM 中酸性组分的羧基化合物在冻融作用下溶出, 这点在两个温度下冻融作用是相似的. 污泥 EBOM 中烃类及糖类化合物吸收峰 (1 250~1 000 cm^{-1}) 在-5 °C 下冷冻处理后强度均降低, 在污泥上清液 DOM 中强度均增加, 这与-20 °C 下冷冻的变化趋势不同. 污泥在-20 °C 下冷冻, 处理后污泥 EBOM 中酸性物质中的烃类及糖类化合物吸收峰 (1 250~1 000 cm^{-1}) 强度降低 (图 8(c)), 在污泥上清液 DOM 中这类物质的强度相应增加 (图 8(d)). 由于在相对较高的温度下冷冻, 污泥细胞通过缓慢冷冻致使一些胞内有机物溶出. 而在较低的温度下冷冻, 快速冷冻只是将污泥絮体结构破坏并释放出胞外附着的有机物. 因此, 在相对较高的温度下冷冻可以更彻底地释放污泥胞内有机物.

Vesilind 等^[10]指出, 要获得较好的冻融效果, 需要相对较慢的冷冻速率、相对较低的最终冷冻温度以及较长的冷冻时间; 而冷冻速率和污泥达到完全冷冻时的环境温度有关. 本实验证实了这一点, 即冷冻在相对较高的冷冻温度下 (-5 °C) 进行有利于促进污泥破解以及有机物的溶出, 可为后续的冻融研究提供借鉴. 因此, 要获得更好的冻融效果, 可以在-5 °C 的条件下进行冷冻, 当污泥完全冷冻后 (即冷冻 4~6 h), 将污泥转入相对

较低的冷冻温度下进行后续的固化。

3 结 论

1) 冻融处理可以使污泥破解、有机物溶出, 实现有机物从固相到液相的转化。只有当污泥完全冷冻后, 污泥絮体被破坏, 融化后污泥破解、有机物溶出等冻融效果才变得显著。污泥 TS 与 VS 的降解发生在融化阶段, 与冷冻时间长短关系不大, 当污泥完全冷冻后再融化, 固体溶解程度的变化趋于稳定。同时, 冻融污泥上清液 DNA 质量浓度的增加证明了冻融使得污泥细胞破裂。冷冻温度越低, 冻融污泥的脱水性能越好。

2) 污泥上清液 DOC 质量浓度增加显著, 且随冷冻温度的降低而增加。污泥中 HPI 组分相对含量的显著增加, 说明冻融处理可有效改善污泥的可生物降解性。

3) 相对较高的温度 ($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下冷冻可以较彻底地破解污泥 EBOM 疏水组分中的蛋白质, 烃类及糖类化合物吸收峰在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻处理后增加显著。因此, 在相对较高的冷冻温度下冻融可以更加彻底地释放污泥胞内有机物。

4) 为了获得更好的冻融效果, 可以在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行冷冻, 当污泥完全冷冻后 (即冷冻 $4\sim 6\text{ h}$), 将污泥转入相对较低的冷冻温度下进行后续的固化。

参 考 文 献

- [1] JEAN D S, CHU C P, LEE D J. Effects of electrolyte and curing on freeze/thaw treatment of sludge [J]. *Water Res*, 2000, 34, 1577-1583.
- [2] ANGİN I, AKSAKAL E L, OZTAS T, et al. Effects of municipal solid waste compost (MSWC) application on certain physical properties of soils subjected to freeze-thaw [J]. *Soil & Tillage Research*, 2013, 130: 58-61.
- [3] LV Y, WAN C L, LIU X, et al. Freezing of aerobic granules for storage and subsequent recovery [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013, 44 (2013): 770-773.
- [4] CHEN L C, CHIAN C Y, YEN P S, et al. High-speed sludge freezing [J]. *Water Res*, 2001, 35: 3502-3507.
- [5] GAO W. Freezing as a combined wastewater sludge pretreatment and conditioning method [J]. *Desalination*, 2011, 268 (1/2/3): 170-173.
- [6] ÖRMECI B, VESILIND P A. Effect of dissolved organic material and cations on freeze-thaw conditioning of activated and alum sludges [J]. *Water Res*, 2001, 35 (18) 4299-4306.

- [7] MONTUSIEWICZ A, LEBIOCKA M, ROZEJ A, et al. Freezing/thawing effects on anaerobic digestion of mixed sewage sludge [J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101 (10): 3466-3473.
- [8] HU K, JIANG J Q, ZHAO Q L, et al. Conditioning of wastewater sludge using freezing and thawing: role of curing [J]. *Water Res*, 2012, 45: 5969-5976.
- [9] JIANG J Q, ZHAO Q L, WEI L L, et al. Effect of ultrasonic and alkaline pretreatment on sludge degradation and electricity generation by microbial fuel cell [J]. *Water Sci Technol*, 2010, 61 (11): 2915-2921.
- [10] VESILIND P A, MARTEL C J. Freezing of water and wastewater sludges [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1990, 116(5): 854-862.
- [11] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37 (24): 5701-5710.
- [12] XUE S, ZHAO Q L, WEI L L, et al. Trihalomethane formation potential of organic fractions in secondary effluent [J]. *J Environ Sci Chin*, 2008, 20(5): 520-527.
- [13] 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [14] LEE S Y. Plastic bacterias progress and prospects for polyhydroxyalkanoate production in bacteria [J]. *Trends Biotechnol*, 1996, 14(11): 431-438.
- [15] 中华人民共和国建设部. CJ/T 221—2005 城市污水处理厂污泥检验方法 [S]. 北京: 中华人民共和国建设部, 2005.
- [16] SUNIL S, LEE D J. Extraction of extracellular polymeric substances from aerobic granule with compact interior structure [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 154 (1/2/3): 1120-1126.
- [17] JAN T W, ADAV S S, LEE D J, et al. Hydrogen fermentation and methane production from sludge with pretreatments [J]. *Energy Fuels*, 2008, 22(1): 98-102.
- [18] 李萍, 李登新, 苏瑞景, 等. 2 种处理方法水解剩余污泥蛋白质的研究 [J]. *环境工程学报*, 2011, 5 (12): 2859-2863.
- [19] NAM J Y, KIM H W, SHIN H S. Ammonia inhibition of electricity generation in single-chambered microbial fuel cells [J]. *J Power Sources*, 2010, 195 (19): 6428-6433.
- [20] WEI L L, ZHAO Q L, HU K, et al. Extracellular biological organic matters in sewage sludge during mesophilic digestion at reduced hydraulic retention time [J]. *Water Res*, 2011, 45: 1472-1480.