

# 采用活性污泥富集与回收废水中碳源的实验研究

刘宏波<sup>1</sup>, 文湘华<sup>1\*</sup>, 赵芳<sup>1</sup>, 梅益军<sup>2</sup>

(1. 清华大学环境科学与工程系, 环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084; 2. 苏州科技学院环境科学与工程学院, 苏州 215011)

**摘要:**以活性污泥为吸附剂, 研究了城市污水中的有机物的强化富集与有效回收的方法与参数. 在连续运行模式下, 活性污泥对废水中的有机物具有较好的富集效果, COD 平均吸附率达到 63%, 且约 50% 的溶解性碳源分布在细胞外部, 在温和条件下就能被解吸; 对氮、磷的吸附效果差异较大, 磷的吸附量可达 76%, 对氮的吸附量较小, 氨氮吸附率仅 13%. 同时, 实验还研究了常规 (pH = 7.5, 20℃)、加热 (pH = 7.5, 60℃) 和碱性加热 (pH = 11, 60℃) 条件下, 污泥水解对有机物、氮和磷的释放情况. 结果表明, 碱性加热条件更有利于碳源的释放, 水解 24 h 后, 挥发性悬浮固体 (VSS) 对 COD 的释放率达到了 320 mg/g; 但氮、磷的释放量有限, 释放率 (水解 8 h, 稳定) 分别为 18 mg/g 和 2 mg/g. 利用活性污泥对污染物的吸附与解吸作用, 能够实现废水中碳源的回收, 且回收碳源中氮、磷浓度低, 对回收碳源的再利用效果影响较小.

**关键词:**活性污泥; 污泥水解; 碳源回收; COD; TP; 富集

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)04-0442-06

## Harvest of the Carbon Source in Wastewater by the Adsorption and Desorption of Activated Sludge

LIU Hong-bo<sup>1</sup>, WEN Xiang-hua<sup>1</sup>, ZHAO Fang<sup>1</sup>, MEI Yi-jun<sup>2</sup>

(1. ESPC State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, China)

**Abstract:** The carbon source in municipal wastewater was adsorbed by activated sludge and then harvested through the hydrolysis of activated sludge. Results indicated that activated sludge had high absorbing ability towards organic carbon and phosphorus under continuous operation mode, and the average COD and TP absorption rate reached as high as 63% and 76%, respectively. Moreover, about 50% of the soluble carbon source was outside of the sludge cell and could be released under mild hydrolysis condition. Whereas the absorbed amount of nitrogen was relatively low, and the removal rate of ammonia was only 13%. Furthermore, the releases of organic carbon, nitrogen and phosphorus from the sludge absorbing pollutants in the wastewater were studied. By comparing different hydrolysis conditions of normal (pH 7.5, 20℃), heating (pH 7.5, 60℃) and the alkaline heating (pH 11, 60℃), the last one presented the optimum hydrolysis efficiency. Under which, the release rate of COD could reach 320 mg/g after 24 hours, whereas nitrogen and phosphorus just obtained low release rates of 18 mg/g and 2 mg/g, respectively. Results indicate that the carbon source in wastewater could be harvested by the adsorption and desorption of activated sludge, and the concentrations of nitrogen and phosphorus are low and would not influence the reuse of the harvested carbon source.

**Key words:** activated sludge; sludge hydrolysis; carbon harvest; COD; TP; up-concentration

活性污泥絮凝体是高度亲水的极性物质, 其絮凝体上的菌胶团对污染物物质有强烈的吸附性能, 当污染物与活性污泥絮凝体接触时, 污染物即被吸附<sup>[1]</sup>. 国内外许多学者对于活性污泥吸附理论及其应用作了大量工作, Mehmet 等<sup>[2]</sup>研究了活性污泥对 Hg(II) 和 Pb(II) 的吸附效果, 结果表明, 活性污泥对 Hg(II) 和 Pb(II) 的吸附主要是通过离子交换来实现的; Julien 等<sup>[3]</sup>采用超声波对活性污泥进行预处理, 并用处理后的污泥吸附 Cd(II) 和 Cu(II), 发现活性污泥的表面积和结合面的增加, 有利于 Cd(II) 等重金属的吸附, 而对 Cu(II) 和有机物的吸附影响不大; Moura 等<sup>[4]</sup>比较了粉碎后的活性污

泥与活性炭的吸附效果, 实验表明, 粉碎后的活性污泥与活性炭具有相似的色度和染料吸附能力; Basibuyuk 等<sup>[5]</sup>研究了活性污泥对染料的吸附动力学, 发现污泥对染料的吸附更符合拟二阶速率模型. 前期实验显示, 活性污泥对污水中的悬浮物、重金属、难降解有机物等都有良好的吸附效果, 且利用活性污泥的吸附作用回收废水中有机物的研究也有报道, Kim 等<sup>[6]</sup>采用加碱和  $\gamma$  射线辐照的方法对剩余

收稿日期: 2010-04-11; 修订日期: 2010-05-27

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2009ZX07313)

作者简介: 刘宏波 (1980 ~), 男, 博士后, 主要研究方向为污水处理技术及设备的研发, E-mail: lewterme@126.com

\* 通讯联系人, E-mail: xhwen@tsinghua.edu.cn

污泥进行水解,并将水解释放的碳源用于反硝化碳源,同时实现了污泥减量化和生物脱氮效果的提高。

我国南方地区城市污水水质呈现低碳氮比的现象十分普遍,如何在进水易生物降解有机物(rbCOD)和挥发性脂肪酸(VFAs)低的情况下有效去除氮、磷营养物是目前污水生物处理的难题之一。常采用外加碳源来弥补反硝化碳源的不足,如谭佑铭等<sup>[7]</sup>通过外加甲醇来提高固定化反硝化菌的脱氮效果;张立卿等<sup>[8]</sup>采用乙酸钠为外加碳源来提高反硝化聚磷菌的脱氮除磷效果;邵留等<sup>[9]</sup>还分别对不同种类外加碳源的优缺点进行了归纳,并指出使用外加碳源普遍存在操作复杂,成本很高,容易造成二次污染的缺点。

因此,开发出适量“潜在”的rbCOD和VFAs,可能是解决生物脱氮除磷过程碳源不足的有效方法,而污泥水解就是一种开发“潜在”内碳源的新技术。目前所开展的污泥水解研究,主要以减少剩余污泥排放或提高污泥预处理为目的,史吉航等<sup>[10]</sup>采用超声破解法提高污泥的厌氧消化效率;郑正等<sup>[11]</sup>通过 $\gamma$ 射线对污泥进行预处理;何玉凤等<sup>[12]</sup>研究了污泥热解(170℃)时,碱性条件(pH约13)对污泥水解的影响。

但是,简单地水解活性污泥来获得碳源,产碳率较低<sup>[13-16]</sup>。笔者提出将活性污泥吸附与污泥水解释碳结合,在生物处理工艺前端增加一个吸附单元,提高对进水中碳源的富集效率,减少去除有机物的能耗,并将这部分碳源有效回收,用于反硝化或其它用途。这将有利于降低系统整体能耗与物耗,提高废弃碳源的利用率,符合污水处理新工艺的发展要求。本实验重点研究了活性污泥对碳源的富集效果和富集碳源的水解释放。

## 1 材料与方法

### 1.1 用水与分析方法

实验进水采用无锡市某污水处理厂旋流沉沙池出水,污水的平均COD、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、TN和TP浓度分别为597.5、24.9、40.1和9.38 mg/L。用于监测污水和污泥特征的分析项目和方法主要包括:SS、MLSS、VSS采用称重法测定;TCOD、SCOD测定用标准重铬酸钾法;pH采用pB-10精密pH计测定;总氮采用过硫酸钾氧化紫外分光光度法测定;氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定;硝酸盐测定使用紫外分光光度法测定;总磷采用钼锑抗分光光度法测定<sup>[17]</sup>。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 吸附实验

采用一套中试装置,研究了活性污泥对废水中碳源的吸附效果。如图1所示,在连续运行模式下,污水进入吸附池,完成吸附反应后,进入沉淀池,实现泥水分离,上清液流入下一个处理单元(硝化池),污泥大部分回流,少部分进入水解池。吸附池污泥浓度保持在3000 mg/L左右,HRT为36 min,SRT为10 h;并通过监测进出水中COD、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、TN和TP等指标,评价活性污泥对污水中污染物的吸附效果。

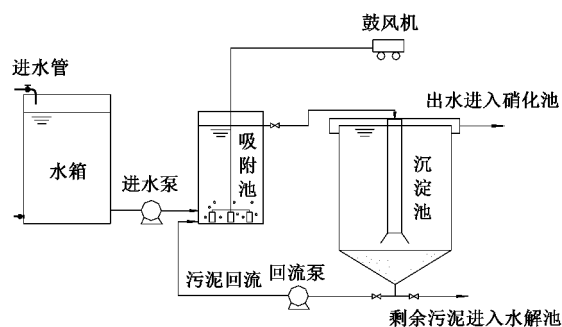


图1 活性污泥对废水中碳源的吸附流程示意

Fig.1 Schematic diagram of carbon absorption by activated sludge

#### 1.2.2 解吸实验

采用静态小试研究了吸附碳源后的活性污泥(富碳污泥)的水解释碳效果。如图2所示,分别取定量富碳后的污泥(污泥浓度为10 g/L)于3个不同的500 mL锥形瓶中,并用磁力搅拌机持续搅拌,使污泥处于悬浮状态。在水解过程中,采用pH计实时监测水解液pH,并及时补充NaOH;实验所使用的磁力搅拌机自带有加热系统,可以同时给水解液进行加热,且通过恒温仪将水解污泥的温度控制在60℃。在不同的反应时间点,取定量水解液样品,过滤后测量其有机物、氨氮、总氮和总磷等指标,研究污泥水解过程中对污染物的释放情况。为了确保实验的可重复性,污泥的解吸实验采用3组实验平行进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 活性污泥对废水中主要污染物的富集

活性污泥对污水中有机物的降解包括2个过程:吸附和稳定<sup>[18]</sup>。在吸附阶段,主要是有机物转移到活性污泥表面,而稳定阶段才是微生物对有机物的真正降解;改变运行参数,将活性污泥对有机物控制在吸附阶段,然后快速地解吸,就可实现对废水中

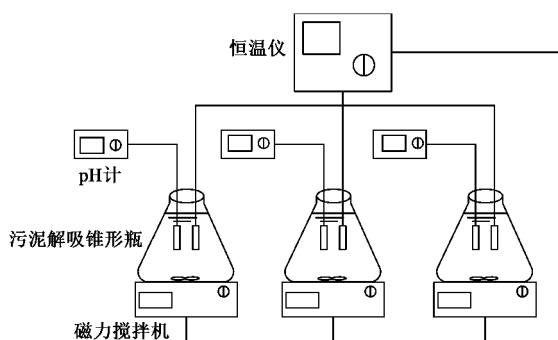


图2 富碳污泥热碱性水解示意

Fig.2 Schematic diagram of alkaline thermal hydrolysis of activated sludge

碳源的回收.

### 2.1.1 碳源的富集效果

实验采用连续进水,通过控制水力停留时间和污泥有机负荷,缩短反应时间,减少污泥对有机物的降解,实现活性污泥对废水中碳源的有效富集.在前期实验中,以回收有机物量为指标,获得了优化的反应时间与污泥浓度.本研究在此条件下,研究了连续运行过程中,有机物的富集效果,结果如图3所示.虽然进水COD浓度波动较大,平均值为497.5 mg/L,通过污泥吸附后,出水中COD浓度稳定,平均值为161.7 mg/L,去除率为68%.孔海霞等<sup>[19]</sup>小试研究表明,在间歇式进水模式下,活性污泥对COD的吸附率可以达到83.2%.这种差别主要是因为连续运行模式下,吸附与沉淀总体时间长于间歇实验,污泥也没有进行淘洗.

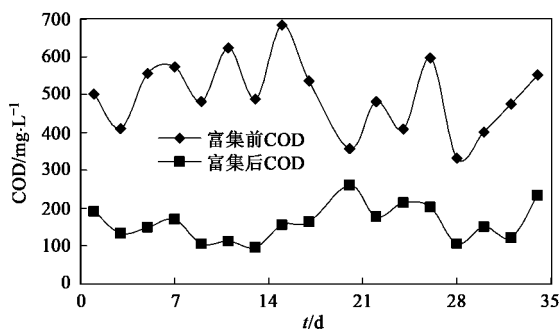


图3 活性污泥对废水中碳源的吸附效果

Fig.3 Absorption of carbon source in wastewater by activated sludge

### 2.1.2 氮的富集效果

如图4所示,活性污泥对氨氮的吸附作用较小,平均去除率仅13%.且原水中氮的主要存在形式一般都是氨氮,所以总氮的去除效果也不好,平均去除

率为30%(如图5).此实验结果说明,在回收碳源时,解吸的氨氮和总氮含量将不会很大,即利用回收碳源时,不会导致氨氮浓度升高;同时也有利于在后续工艺中,形成低COD/ $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 环境,促进自养硝化菌的富集,提高硝化效果.

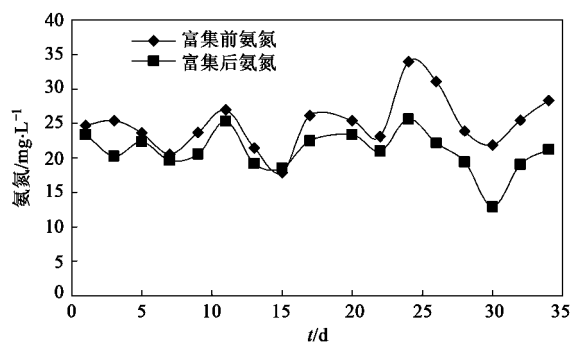


图4 活性污泥对废水中氨氮的吸附效果

Fig.4 Absorption of ammonia in wastewater by activated sludge

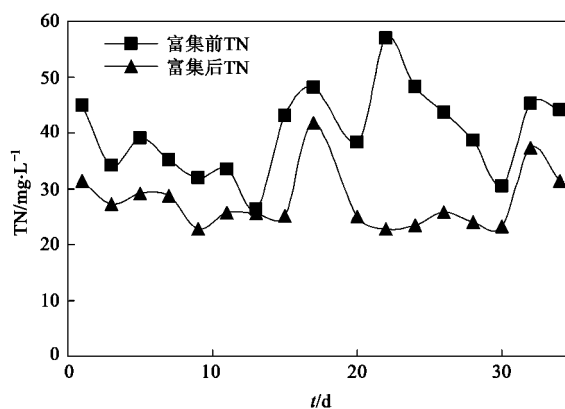


图5 活性污泥对废水中总氮的吸附效果

Fig.5 Absorption of total nitrogen in wastewater by activated sludge

### 2.1.3 磷的富集效果

实验所用废水中SS含量较高(平均值为253.6 mg/L),大量磷以不溶性的有机磷形式存在,如图6所示,进水TP平均值为9.38 mg/L.通过污泥吸附池后,出水TP浓度稳定,平均值为2.24 mg/L,去除率达到76%.实验结果表明,活性污泥对总磷的去除主要是通过对SS的吸附而实现的,以SS存在的有机态磷容易被活性污泥吸附,而溶解性的正态磷则吸附量较小.

### 2.1.4 富集碳源在污泥内的分布

为了了解碳源在污泥内的分布情况,通过小试研究了逐步提高污泥水解强度下碳源的释放情况.首先取定量吸附碳源后的污泥,在常温(约20℃)和

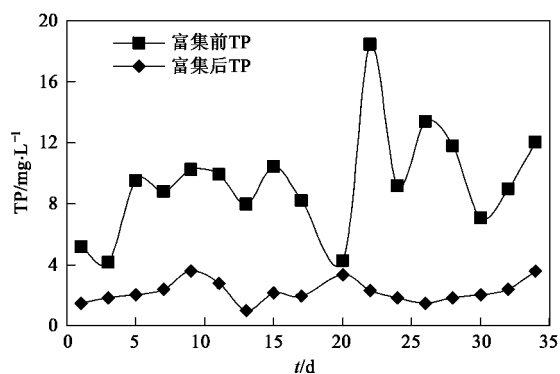


图6 活性污泥对废水中磷的吸附效果

Fig. 6 Absorption of phosphorus in wastewater by activated sludge

pH 为 9.5 的条件进行水解释碳,如图 7 所示,此条件下,SCOD 浓度最终稳定在 1 200 mg/L 左右,由于此条件比较温和,释放的有机物可被视为污泥细胞外吸附的溶解性碳源。当污泥释碳达到平衡后,在其它条件保持不变的情况下,将 pH 调节到 11.0 左右,如图 7 所示,SCOD 浓度得到快速的增加,达到 1 400 mg/L 左右。研究结果表明,当  $\text{pH} > 10.0$  时,微生物的细胞将会被破坏<sup>[20]</sup>,因此,此次碳源的增加应该主要是污泥细胞内物质所含的溶解性碳源;但从 SCOD 浓度变化来看,仅增加了 200 mg/L,说明此条件下,有机体水解程度较低,大部分碳源为非溶解性的。最后,在上阶段水解条件的基础上,进一步将温度提高到 60℃,如图 7 所示,SCOD 浓度迅速提高到 2 200 mg/L 左右,污泥中的不溶性有机物大量被水解为可溶性的。可见,在不同程度的水解强度下,污泥所解吸的碳源组分将有所不同,约 50% 的碳源可以在温和条件 ( $\text{pH} 9.5, 20^\circ\text{C}$ ) 下水解;但在实际操作中,可以根据回收碳源的成分和需求量

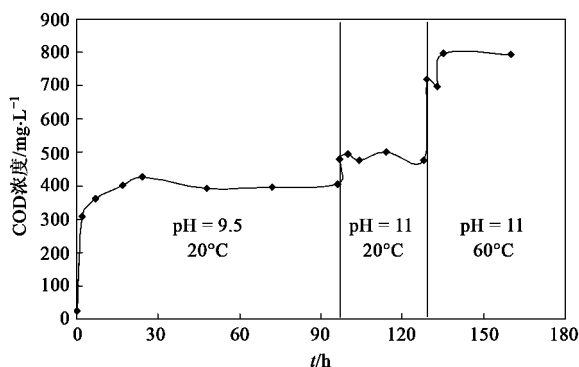


图7 水解条件逐渐加强的过程中污泥释碳变化

Fig. 7 Variation of carbon amount released by sludge hydrolysis with intensifying condition

来选择合适的水解方法。

## 2.2 活性污泥中主要富集组分的解吸

为了回收活性污泥所吸附的碳源,采用间歇式小试实验研究了加热水解和碱性加热水解条件下,活性污泥对碳的释放情况;并记录了释碳过程中氮磷的释放情况,分析氮磷的释放是否会给回收水解碳源造成影响。

### 2.2.1 碳源的解吸

当污泥浓度为 10 g/L,水温分别为常温和高温 (60℃), pH 分别为 7.5 和 11.0,缓慢搅拌(使污泥处于悬浮状态)时,污泥中的碳源释放情况如图 8 所示。可见原状污泥在搅拌条件下,释碳量有限,而碱性加热条件下,碳源释放量最大。从 COD 释放量的变化曲线来看,强化条件下(加热和碱性)污泥水解与无外加条件下的有所不同,在无外加条件下, COD 释放量先快速增加,然后减少,最后再缓慢增加,这是由于污泥对所吸附 COD 的快速释放,接着降解,最后污泥本身解体释碳。强化条件(加热或碱性加热)下, COD 释放量没有下降的过程,一直保持着增加,但前期增加很快,后期较慢,这主要是强化水解条件下,污泥对有机物的解吸和降解过程发生了改变,前期 COD 的增加是由于污泥表面吸附 COD 的释放和污泥细胞迅速地裂解,后期是由于不溶性有机物的进一步溶解。

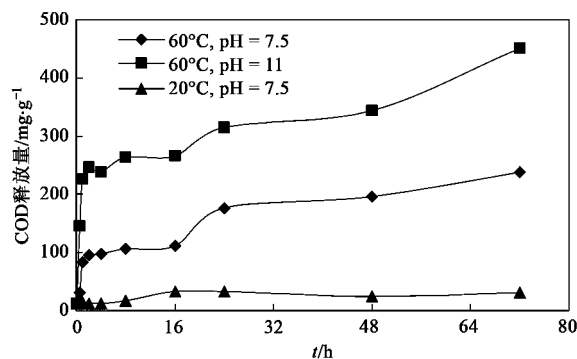


图8 污泥水解时碳的释放过程

Fig. 8 Release of carbon source in the hydrolysis process of activated sludge

### 2.2.2 氮的解吸

实验研究了污泥在不同水解条件下氮的释放情况。如图 9 所示,原状污泥在搅拌条件下,污泥的释氮效果不明显,碱性加热水解较加热水解更能促进污泥对氮的释放。这主要是因为碱性条件下,污泥细胞失去了部分活性,不能很好地维持平衡渗透压

而受到破坏,碱性物质进入细胞后,与细胞壁以不同方式发生反应(包括与脂类物质的皂化反应),造成了细胞膜的溶解,使胞内物质逐渐被释放出来<sup>[21,22]</sup>.此水解条件不仅促进了 COD 的快速释放,还导致了总氮含量的增加.同时,从各种水解条件下总氮释放量的增加曲线来看,总氮的释放主要是在水解开始后的 1 h 内完成的,这可能是污泥细胞破裂后,溶解性含氮胞内物质大量释放的结果,且之后的有机体降解氮不明显.

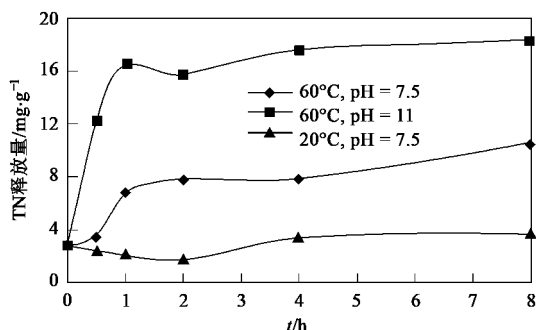


图9 污泥水解过程中的总氮释放

Fig. 9 Release of total nitrogen in the hydrolysis process of activated sludge

### 2.2.3 磷的解吸

在不同水解条件下,VSS 的总磷解吸效果如图 10 所示.可以看出,加热(60℃)对 VSS 的水解释磷量影响不大,但碱性加热条件能够大大提高其释磷量,最高能达到 6.0 mg/g;这是因为碱性加热条件下,污泥细胞膜的溶解,使胞内物质逐渐被释放出来<sup>[23]</sup>.同时,从磷释放量的变化曲线看,3 种条件下,总磷的浓度都是先增加,然后再下降,最终稳定的过程,且在碱性加热条件下变化更剧烈.分析原因,液相中总磷量开始的增加,可能是因为污泥水解,固相有机磷的不断溶解,而碱性加热条件更有利于污泥水解.特别是碱性条件下,使污泥细胞破裂,细胞内的异染粒等富磷物质等得到水解释磷;液相中总磷含量之后的减小,可能是污泥对磷的物理吸附作用,但其机制还有待进一步研究.此实验结果,可为污泥水解时间的选择提供参考,如在碳源回收工艺中,可以延长污泥水解时间,回收更多的碳源,而减少磷的释放量;而在回收磷时,则污泥水解可以控制在较短的水解时间内.同时,从磷的解吸量来看,在回用水解碳源时,不需对其中的磷进行分离处理;但是,结合污泥对磷的富集效果分析可知,本实验所用废水中正磷酸盐含量较低,有机磷在此水解条件下,不能完全溶解,因此,在利用回收碳源时,还

有必要根据进水中磷的存在形式来确定回收碳源中磷的分离工序.

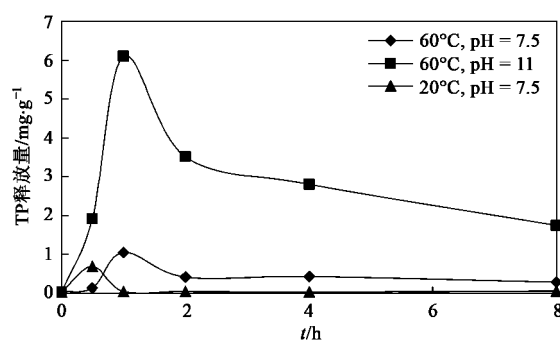


图10 污泥水解过程中的磷释放

Fig. 10 Release of phosphorus in the hydrolysis process of activated sludge

## 3 结论

(1) 活性污泥对废水中的有机物和总磷具有良好的富集效果,吸附率分别达到 68% 和 76%;对氮的吸附效果较差,氮吸附率仅 13%.说明通过活性污泥的富集作用,有利于减少硝化单元中有机物的含量,促进自养型硝化菌的生长,提高硝化效果.

(2) 从富集碳源在污泥内的分布实验来看,活性污泥从废水中吸附的有机物,约 50% 分布在污泥细胞外面,温和水解条件下就能将其解吸;在高碱性环境下,污泥释放的溶解性碳源较少;碱性加热条件能够促进污泥有机体的分解,导致溶解性 COD 迅速增加.

(3) 通过比较常规 (pH = 7.5, 20℃)、加热 (pH = 7.5, 60℃) 和碱性加热 (pH = 11, 60℃) 3 种水解条件可知,加热和碱性环境都有利于 VSS 的水解释碳.在碱性加热条件下,有机物的释放率(水解 24 h 后)为 320 mg/g,且氮和磷的释放量较小,分别为 18 mg/g 和 2 mg/g,在回用水解碳源时,不需对氮磷进行分离处理.

### 参考文献:

- [1] 曾国驱,肖晓科,贾宗剑,等. 活性污泥吸附预处理重油裂化制气废水[J]. 城市环境与城市生态, 2002, 4 (15): 55-57.
- [2] Mehmet K, Mustafa E K, Süleyman M, et al. Hg(II) and Pb(II) adsorption on activated sludge biomass: Effective biosorption mechanism [J]. International Journal of Mineral Processing, 2008, 87: 1-8.
- [3] Julien L, Magali C, Christophe D. Heavy metals uptake by sonicated activated sludge: Relation with floc surface properties [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162: 652-660.
- [4] Moura M N, Marín M J, Burguillo F J. A comparative study of

- the adsorption of humic acid, fulvic acid and phenol onto *Bacillus subtilis* and activated sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **149**: 42-48.
- [5] Basibuyuk M, Forster C F. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system [J]. Process Biochemistry, 2003, **38**: 1311-1316.
- [6] Kim T H, Nam Y K, Park C. Carbon source recovery from waste activated sludge by alkaline hydrolysis and gamma-ray irradiation for biological denitrification [J]. Bioresource Technology, 2009, **100**: 5694-5699.
- [7] 谭佑铭, 罗启芳. 固定化反硝化菌去除水中硝酸盐氮的研究[J]. 环境与健康杂志, 2001, **18**(6): 371-373.
- [8] 张立卿, 袁林江, 王磊, 等. 乙酸钠浓度对反硝化聚磷效果的影响试验研究[J]. 西安建筑科技大学学报, 2007, **39**(3): 349-352.
- [9] 邵留, 徐祖信, 尹海龙. 污染水体脱氮工艺中外加碳源的研究进展[J]. 工业水处理, 2007, **27**(12): 10-14.
- [10] 史吉航, 吴纯德. 超声破解促进污泥两相厌氧消化性能研究[J]. 中国给水排水, 2008, **21**(24): 21-25.
- [11] 郑正, 袁守军, 张继彪, 等.  $\gamma$ 射线辐照预处理加速污泥厌氧消化[J]. 环境化学, 2006, **3**(25): 297-300.
- [12] 何玉凤, 杨凤林, 胡绍伟, 等. 碱处理促进剩余污泥高温水解的试验研究[J]. 环境科学, 2008, **8**(29): 2260-2265.
- [13] Zhang P, Chen Y G, Huang T Y, et al. Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation in the presence of SDBS in semi-continuous flow reactors: Effect of solids retention time and temperature [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, **148**: 348-353.
- [14] Feng L Y, Yan Y Y, Chen Y G. Kinetic analysis of waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids production at pH 10 [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, **21**: 589-594.
- [15] Wilson C A, Novak J T. Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment [J]. Water Research, 2009, **43**: 4489-4498.
- [16] Chen Y G, Jiang S, Yuan H Y, et al. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs [J]. Water Research, 2007, **41**: 683-689.
- [17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1985.
- [18] 高廷耀, 顾国维. 水污染控制工程[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2001.
- [19] 孔海霞, 袁林江, 王晓昌. 活性污泥对污水中有机物、铵和磷酸盐的生物吸附试验研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2007, **5**(39): 735-740.
- [20] Neyens E, Baeyens J, Creemers C. Alkaline thermal sludge hydrolysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **B97**: 295-314.
- [21] 崔静, 董岸杰, 张卫江, 等. 热碱水解提取污泥蛋白质的实验研究[J]. 环境工程学报, 2009, **3**(10): 1889-1892.
- [22] 胡亚冰, 张超杰, 张辰, 等. 碱解处理对剩余污泥融胞效果及厌氧消化产气效果[J]. 四川环境, 2009, **28**(1): 1-4.
- [23] 刘爽, 袁林江, 王振. 污泥水解酸化过程中污染物的释出及其影响因素研究[J]. 环境工程学报, 2009, **7**(3): 1316-1320.