

# 高温厌氧下腐殖土对改善活性污泥性质的影响

李伟英<sup>1</sup>, 许京晶<sup>2</sup>, 吴敏<sup>1</sup>, 陆辉<sup>3</sup>

(1. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 中国海诚工程科技股份有限公司, 上海 200031;  
3. 同济大学 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092)

**摘要:** 以提高活性污泥脱水性能、减量化、稳定化为目标, 通过考察毛细吸水时间、有机元素组成、有机物分子量分布、傅立叶红外光谱等指标, 探讨在 55 °C 高温厌氧条件下腐殖土的投加量、反应时间对活性污泥脱水性能、元素组成及结构特征的影响。研究表明, 污泥脱水性能随腐殖土投加量的增加而提高, 且脱水时间减少 9.5%~38.4%; 在腐殖土的作用下污泥中富里酸(FA)相对分子量分布指数  $M_w/M_n$  随投加量递减, 小分子量有机物数量的比值由 50% 提升至 70%; 污泥中腐殖酸(HA)的傅立叶红外光谱图中腐殖土投加前后在 1 654, 1 540, 2 925  $\text{cm}^{-1}$  峰处有明显的降低, 表明腐殖土投加增强 HA 芳构化程度, 提高处理后污泥的稳定性和成熟度; 有机元素、总有机碳分析亦得到类似的结论。

**关键词:** 活性污泥; 污泥稳定; 高温厌氧消化; 腐殖土

**中图分类号:** TU 991.21

**文献标识码:** A

## Improvement of Humus Soil on Activated Sludge Properties Under Condition of Thermophilic Anaerobic Digestion

LI Weiying<sup>1</sup>, XU Jingjing<sup>2</sup>, WU Min<sup>1</sup>, LU Hui<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. China Haisum Engineering Co. Ltd., Shanghai 200031, China; 3 Key Laboratory of Yangtze Aquatic Environment, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** This study aims to improve the dewater ability and the stability of the activated sludge with the sludge production being reduced. The parameters, such as capillary suction time (CST), elemental compositions, distribution of organic matter molecular weights and Fourier transform infrared spectrum were investigated to study the influence of humus soil on activated sludge properties under the condition of thermophilic anaerobic digestion (at 55 °C). The CST results show that humus soil can greatly improve dewater ability of the sludge. The  $M_w/M_n$  of FAs isolated from activated sludge

decreases according to the dosage of humus soil, and the micromolecular proportion raises from 50% to 70%. All HAs isolated from activated sludge show similar spectra with different intense absorbance during the region of 1 654, 1 540, 2 925  $\text{cm}^{-1}$  which suggests that humus soil improves the aromatization degree and the stability of activated sludge. Similar results are also found in organic elemental and total organic carbon analysis.

**Key words:** activated sludge; sludge stability; thermophilic anaerobic digestion; humus soil

我国 80% 的小型污水处理厂采用活性污泥法处理污水<sup>[1]</sup>。该方法虽具有处理水量大、出水水质好、技术成熟灵活、运行稳定、抗冲击负荷能力强等特点, 但是活性污泥法因在处理过程中产生大量的剩余污泥、污泥分离特性较差等缺陷一直困扰污水厂设计及运行, 从而成为该方法在实际应用中的瓶颈问题。随着我国城市污水处理厂规模和数量的不断增加, 污泥产量也日趋庞大。因此, 若无污泥减量化、稳定性的处理方法, 将造成严重污染问题。

目前的污泥处置主要有直接农用、堆肥后农用、填埋、海洋处置、焚烧、污泥湿式氧化等方法<sup>[2]</sup>。基于技术、经济等可行性因素考量, 污泥堆肥农用是目前最广泛的使用方式, 然而为了避免污泥对农作物的次生污染, 首先需要对其进行稳定化处理。

腐殖土是一类含有大分子土壤有机质及土壤微生物的物质, 在日、韩两国主要将其运用于改良传统活性污泥法, 即在原工艺中增加腐殖土反应器, 使污泥流经反应器时, 通过土壤微生物的作用改善污泥性能, 进而提高对氮、磷的去除效率, 有效抑制臭味产生<sup>[3]</sup>。然而, 迄今为止, 将腐殖土直接投加于污泥中, 考察其对污泥脱水、沉降、减量、稳定性能的国内

外研究鲜有报道.

基于此,本试验在 55 °C 高温厌氧条件下,在污泥中投加腐殖土对其进行稳定处理,通过考察腐殖土的投加量和反应时间对于污泥性质的影响程度来评价该污泥减量、稳定手段的可行性.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集与预处理

#### 1.1.1 污泥

污泥取自上海市曲阳污水厂二沉池回流污泥,

其混合液悬浮固体(mixed liquor suspended solids, MLSS)质量浓度为  $8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,经重力浓缩将质量浓度调节为  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  左右.浓缩后的污泥放入聚乙烯瓶密闭,置于 55 °C 高温摇床待用.

#### 1.1.2 腐殖土

腐殖土为直径约 2 cm、长约 7 cm 的褐色柱状体,由日本 W. T. M 公司提供,表 1 列出了腐殖土的相关理化指标.腐殖土投加前,先将其研磨成粉末后过筛,筛孔大小为 0.074 mm.过筛后的腐殖土粉末置于玻璃容器,于干燥、阴凉处保存待用.

表 1 腐殖土理化指标

Tab.1 Physical and chemical parameters of humus soil

湿度/ %	密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	pH 值	有机质质量 分数/%	质量分数/%				
				$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO
$\leq 10$	2.47	4.0~5.5	$\leq 30.0$	$\geq 80.0$	$\leq 2.5$	$\leq 7.0$	$\leq 0.5$	$\leq 0.6$

### 1.2 实验方法

原泥经浓缩处理后装入 1 L 聚乙烯瓶,投加过筛后的腐殖土,使腐殖土质量浓度分别达到 0,1,2,3,5  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,均匀搅拌后密封,置于 55 °C 恒温摇床,转速为  $140 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ .

分别在反应 0,7,14,21,35 d 时取样,测定各个活性污泥理化性质参数.

### 1.3 分析参数及方法

为考察污泥浓度及其有机质含量,采用 103~

105 °C 烘干法测定污泥 MLSS<sup>[4]</sup>,采用 550 °C 灼烧法测定污泥混合液挥发悬浮固体浓度(mixed liquor volatile suspended solid, MLVSS<sup>[5]</sup>).为了研究污泥的各项理化性质随投加量、投加时间的变化规律,本实验针对不同测定对象进行 pH 值、毛细吸水时间(capillary suction time, CST)、氧化还原电位(oxidation reduction potential, ORP)、分子量分布、C,H,N 有机元素含量分析、有机官能团等参数测定,表 2 为本试验相关仪器及其型号.

表 2 试验仪器及型号

Fig.2 Instruments and models

测定参数	测定对象	型号
pH 值	污泥样本 <sup>1)</sup>	上海精科 PHBJ-260 便携式 pH 计
毛细吸水时间(CST)	污泥样本 <sup>1)</sup>	英国 Triton Electronics 有限公司产 304M CST 测定仪
氧化还原电位(ORP)	污泥样本 <sup>1)</sup>	上海精科产 PHBJ-260 便携式 pH 计
分子量分布	溶解性有机物(DOM) <sup>2)</sup> 、富里酸(FA) <sup>3)</sup>	日本岛津 LC-10ADVP 凝胶过滤色谱测定仪
C,H,N 有机元素含量	腐殖酸(HA) <sup>4)</sup>	德国 Elementar 公司 Vario EL III 有机元素分析仪
有机官能团	腐殖酸(HA) <sup>4)</sup>	NICOLET 5700 FT-IR 傅立叶红外光谱仪

1) 指在高温厌氧消化条件下,每个周期取样后的污泥样本;2),3),4) 分别为 DOM, FA, HA 在污泥样本内提取.

## 2 结果与讨论

### 2.1 厌氧消化时间确定

#### 2.1.1 pH 值

图 1 为 pH 值随腐殖土投加量及反应时间的变化.从图 1 中可以看到, pH 值在 6.16~7.96 范围内变化,随着反应的进行, pH 值呈倒 U 型趋势.这符合厌氧反应的两个阶段,即酸化阶段和产气阶段所表现的 pH 值变化特征.实践表明,环境 pH 值介于 6.8~7.2 之间更有利于产甲烷菌的活动,本实验

当反应时间达到 35 d 时, pH 值达到了 7.16~7.96,基本不适宜厌氧消化反应.这可能由于每次取样后污泥样品减少的同时有部分空气进入聚乙烯瓶,导致厌氧反应实验条件被破坏,因此从 pH 值考虑,试验厌氧消化时间主要考察 0~21 d.

从腐殖土投加量上来看,高温厌氧反应下的污泥 pH 值随着腐殖土投加量的增加而递减,这主要与腐殖土的性质有关.本实验用腐殖土 pH 在 4.0~5.5 之间,属于酸性物质,所以随着腐殖土投加量的增加,实验污泥的 pH 值会降低.

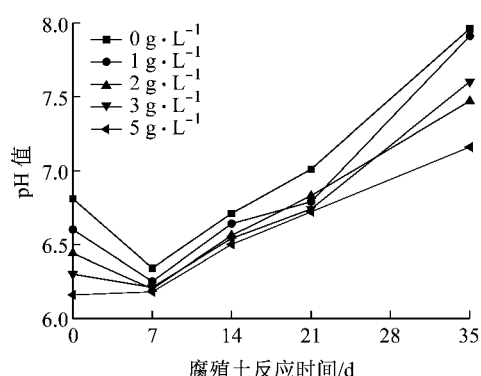


图1 pH随腐殖土投加量及反应时间的变化

Fig.1 Effects of dosage and contact time on pH of sewage sludge

### 2.1.2 ORP

在厌氧生物处理工艺中,ORP是一个重要的控制参数.总体而言,厌氧反应的ORP需控制在-100 mV以下,当ORP在-100~50 mV之间时为缺氧状态.从表3中可以看到,0~21 d的污泥ORP均小于-200 mV,满足厌氧条件下ORP小于-100 mV的条件,但当实验进行到35 d时,腐殖土投加量为0及1 g·L<sup>-1</sup>的污泥的ORP分别达到了-27及-41 mV,可以判断为缺氧状态.因此,从ORP角度考量,将厌氧反应时间定为21 d.

表3 ORP随腐殖土投加量及反应时间的变化

Tab.3 Effects of dosage and contact time

on the ORP of sewage sludge					mV
腐殖土投加 量/(g·L <sup>-1</sup> )	反应时间				
	0 d	7 d	14 d	21 d	35 d
0	—335	—288	—288	—268	—27
1	—311	—285	—228	—313	—41
2	—308	—292	—321	—290	—225
3	—296	—292	—335	—284	—168
5	—276	—291	—326	—289	—187

### 2.2 污泥脱水性能

毛细吸水时间(CST)是指滤液在滤纸上渗透特定距离所需要的时间,用于表征污泥的脱水性,CST越大脱水性越差<sup>[6]</sup>.为探寻不同腐殖土投加量对污泥脱水性能影响,同时消除混合液悬浮固体浓度MLSS对污泥脱水性能的干扰,本试验将污泥CST与相应的污泥质量浓度的比值,即单位污泥毛细吸水时间作为研究对象,分析考察了腐殖土投加量与活性污泥单位浓度CST的关系.分析结果如图2所示.

结果表明,除了反应时间为7 d之外,污泥的CST均随着腐殖土投加量的增加而减少,表明在腐殖土的作用下污泥脱水性能在一定时间内得到提

高.当反应时间为14 d时,CST从未投加腐殖土时的36.95 s·L·g<sup>-1</sup>减少到投加量为5 g·L<sup>-1</sup>时的22.77 s·L·g<sup>-1</sup>,CST减少幅度为38.4%,减少幅度最为明显.其余反应时间段的污泥CST亦有从9.5%到37.7%的不同程度降幅,这主要与腐殖土的物理结构和化学组成相关.腐殖土具有多孔、疏松的物理结构,据研究表明<sup>[7]</sup>该结构特点对于活性污泥的脱水性能有较大的改善作用.除此之外,腐殖土中Ca<sup>2+</sup>,Mg<sup>2+</sup>,Al<sup>3+</sup>,Fe<sup>3+</sup>的含量相对较多,这些离子,尤其是Ca<sup>2+</sup>,Mg<sup>2+</sup>的存在亦可以影响到活性污泥脱水性能<sup>[7]</sup>.因此,投加腐殖土有利于改善污泥脱水性能,且腐殖土投加量与污泥脱水性能的改善程度正相关.

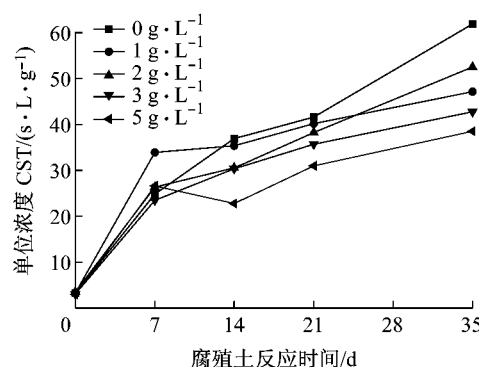


图2 单位浓度CST随腐殖土投加量和时间的变化

Fig.2 Effects of dosage and contact time on the CST of sewage sludge

### 2.3 污泥减量

活性污泥减量的程度由混合液悬浮固体质量浓度 $\rho_{MLSS}$ 与混合液可挥发性悬浮固体质量浓度 $\rho_{MLVSS}$ 两个参数来表征.

$\rho_{MLVSS}$ 随反应时间和腐殖土投加质量浓度的变化可参见图3a.从图中可以看到,随着反应的进行,污泥的 $\rho_{MLVSS}$ 逐渐降低,其中以0~7 d的污泥减量幅度最为明显.这主要是由于在厌氧反应初期的水解酸化阶段期间,污泥中有机物颗粒部分转化为溶解态物质,大分子的有机物转化为有机酸、醇、醛等,其中微生物的降解最为明显;气化阶段则是在兼性、厌氧细菌降解作用下,厌氧阶段发生转化的有机物质(溶解态、有机酸、醇、醛等)部分转化为CH<sub>4</sub>,CO<sub>2</sub>气体,或H<sub>2</sub>O,N<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>S等无机物,导致污泥浓度随反应时间的增加而减小.同时,不同投加量的腐殖土亦会影响污泥中 $\rho_{MLVSS}$ 的减量率,在21 d的厌氧反应过程中,活性污泥的 $\rho_{MLVSS}$ 减量率在37.67%~40.56%范围内,均高于未投加腐殖土的原污泥的减量率(37.18%),即表明腐殖土的投加能有效减少

MLVSS 的含量. MLVSS 可间接表征活性污泥中有机的含量,即在宏观上考察,投加腐殖土能有效降低活性污泥中有机的浓度. 然而研究结果亦表明,活性污泥中有机的减量率与腐殖土的投加量并没有明显的相关关系.

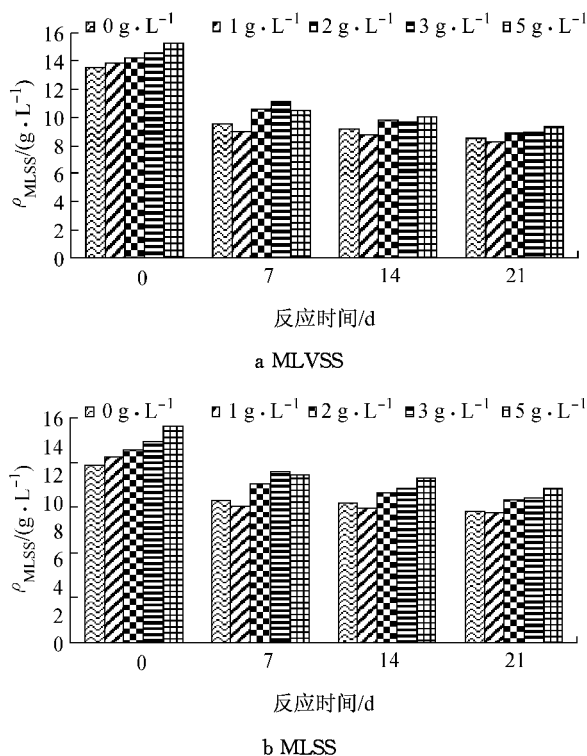


图 3 MLVSS, MLSS 质量浓度随时间和投加量的变化  
Fig.3 Effects of dosage and contact time on the MLVSS and MLSS of sewage sludge

同样的,活性污泥  $\rho_{MLSS}$  随时间和腐殖土投加浓度的变化可参见图 3b,其变化趋势和  $\rho_{MLVSS}$  相近. 在投加  $0, 1, 2, 3, 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  腐殖土后分别在反应 21 d 后,污泥  $\rho_{MLSS}$  浓度相较开始时分别减少了 25.95%, 29.69%, 26.19%, 28.07%, 28.76%, 其中以腐殖土投加量为  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  对  $\rho_{MLSS}$  减少最为明显. 由此可见,腐殖土的投加有利于污泥减量,这与多项国内外实践经验和理论研究相符合<sup>[8]</sup>.

## 2.4 污泥稳定性

### 2.4.1 $\rho_{MLVSS}/\rho_{MLSS}$

混合液可挥发性悬浮固体浓度与混合液悬浮固体浓度的比值  $\rho_{MLVSS}/\rho_{MLSS}$ ,主要是用以考察活性污泥中有机物质含量的变化,可从宏观上表征活性污泥的稳定程度,  $\rho_{MLVSS}/\rho_{MLSS}$  越低,活性污泥稳定程度越高.

通过比较  $\rho_{MLVSS}/\rho_{MLSS}$  可以发现,随着反应时间的增加活性污泥该比值逐渐下降,见图 4 所示. 这意

味着污泥中有机质含量随高温厌氧反应的进行逐渐减少,即高温厌氧消化有利于污泥趋于稳定的状态. 随着腐殖土投加量的增加,所有反应时间段的  $\rho_{MLVSS}/\rho_{MLSS}$  均呈递减趋势,这代表了从宏观上腐殖土有利于减少活性污泥中的有机质含量,从而促使污泥向稳定状态发展.

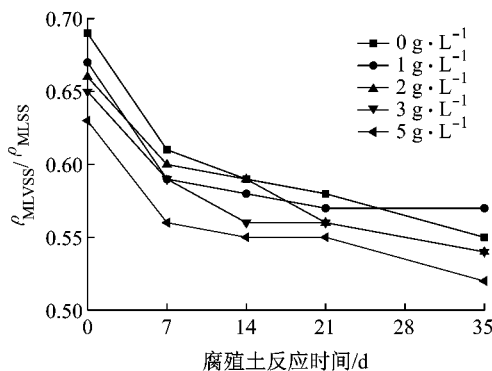


图 4  $\rho_{MLVSS}/\rho_{MLSS}$  随时间和投加量的变化  
Fig.4 Effects of dosage and contact time on the MLVSS/MLSS

### 2.4.2 凝胶过滤色谱分析

用于评价分子量分布的指标中,最常用的是重均分子量( $M_w$ )和数均分子量( $M_n$ )的比值. 数均分子量是按试样含有分子的数目统计的平均分子量,重均分子量是按试样的重量进行统计的平均分子量<sup>[9]</sup>. 随着相对分子量的分布变宽,  $M_w/M_n$  值会逐渐变大,  $M_w/M_n$  被称为相对分子量分布指数.

本实验针对污泥中提取的富里酸(FA)和污泥中溶解性有机物(DOM)进行凝胶过滤色谱(GFC)分析,结果如表 4. 从表 4 可以看到,从原泥到 21 d 高温厌氧消化后各污泥中的 FA,  $M_w/M_n$  值有了急剧的下降,降低幅度在 90%~92%. 该结果表明,随着高温厌氧消化的进行,污泥 FA 的分子量的分布变窄,即随着高温厌氧消化的进行,污泥中固态有机物发生了降解和转化,使得其分子构成发生了变化,使原高分子量的物质变为简单的低分子量物质.

表 4 原泥、21 d 厌氧反应后污泥 FA 相对分子量分布指数  
Tab.4 Molecular weight distribution index of FA isolated from sludge contacted with humus soil for 0 d or 21 d

反应时间/d	投加量/( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$M_w/M_n$
0	0	33.9
21	0	3.1
21	1	2.9
21	2	2.8
21	3	2.8
21	5	2.7

从表4中21 d污泥FA的相对分子量分布得知,活性污泥的相对分子量分布指数随腐殖土投加量增加呈缓慢下降趋势,从投加量为0到 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $M_w/M_n$  减少了12.9%。这说明,腐殖土的投加使得FA相对分子量分布变窄,即在腐殖土的作用下固态污泥更好地趋于稳定状态。

试验对污泥中DOM进行了凝胶过滤色谱分析,结果见表5。随着时间的增加,污泥DOM的  $M_w/M_n$  比值逐渐增加,其中以0~7 d的增加量最为明显,达到了10~30倍的增长,而7~21 d的污泥增加量有所减缓。

表5 污泥DOM相对分子量分布指数随时间变化

Tab.5 Different molecular weight distribution index of DOM isolated from sludge according to the contacted time

投加量/( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0 d	7 d	21 d
0	3.68	101.80	145.98
1	5.31	111.65	159.48
2	9.72	103.67	—
3	10.71	106.74	123.38
4	9.54	88.05	118.00

DOM开始时测定的GFC响应值在0.0018~0.0020;14,21 d时分别达到了0.0020~0.0025,0.0040~0.0045。响应值的变化情况反应出活性污泥溶解性物质数量的增加,而DOM的增加,有利于污泥作为土壤改良剂农用时改良效用的提高。

#### 2.4.3 有机元素分析

随着反应的进行,污泥腐殖酸(humic acid, HA)中的C,H,N质量分数逐步减少。C元素减少1.3%~20.3%不等,N减少幅度在19.2%~33.4%之间,H降低幅度在1.3%~13.8%范围内。总体来说,相对而言N的变化较为明显,其次为C元素,H元素的含量相对变化最小。

元素C和N的质量比值  $w(\text{C})/w(\text{N})$  常被用来表征不同来源腐殖酸的结构变化<sup>[10]</sup>。厌氧反应进行后,  $w(\text{C})/w(\text{N})$  在时间上呈现了先扬后抑的趋势,反应时间为7 d时各个投加量的污泥腐殖酸  $w(\text{C})/w(\text{N})$  比都达到了最大值,之后的  $w(\text{C})/w(\text{N})$  随着时间的增加而略微降低,但总体上仍高于0 d污泥的  $w(\text{C})/w(\text{N})$ 。高  $w(\text{C})/w(\text{N})$  是有机质成熟的表现,也表明污泥稳定程度的提高<sup>[11]</sup>。随着高温厌氧反应的进行,  $w(\text{C})/w(\text{N})$  在各反应时间区段内都高于原污泥的现象,说明了高温厌氧反应有利于污泥性质的稳定化,该结果与  $\rho_{\text{MLVSS}}$  随时间降低的结论也保持一致。

结合图5和表6—8可以清晰地看到,原污泥

(即不投加腐殖土的污泥)在C,N元素质量分数上,随着时间的变化较大,都有较大程度的降低或浮动;

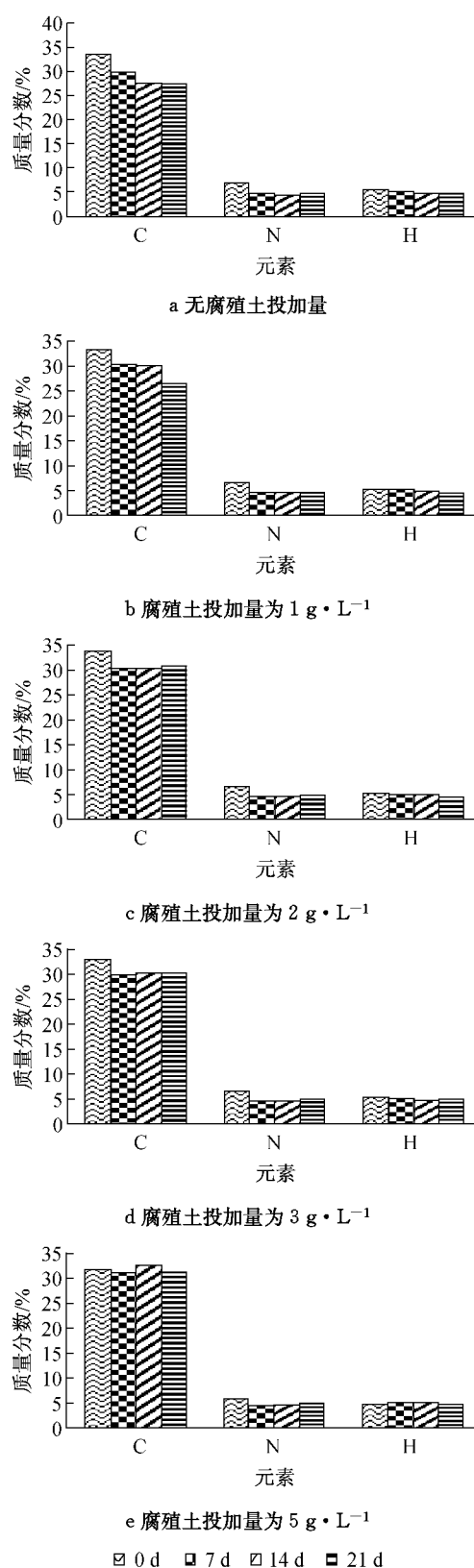


图5 各腐殖酸样品有机元素质量分数对比

Fig.5 Comparison of elements percentage in different humic acid samples isolated from sewage sludge

但是,随着腐殖土投加量的增加这种变化趋势减缓,当腐殖土投加量为  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时 C 元素的质量分数几乎都在 32% 左右窄幅波动,随时间变化不大,这说明经过腐殖土改良过的污泥 C, H, N 含量相对稳定。

表 6 各腐殖酸样品 C 元素质量分数对比

Tab. 6 Comparison of carbon percentage in different humic acid samples isolated from sewage sludge

反应时间/d	腐殖土投加量/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$				
	0	1	2	3	5
0	33.58	33.56	33.96	32.93	32.05
7	29.61	30.62	30.27	29.80	31.33
14	27.53	30.36	30.43	30.35	32.54
21	27.08	26.73	31.01	30.43	31.61

表 7 各腐殖酸样品 H 元素质量分数对比

Tab. 7 Comparison of hydrogen percentage in different humic acid samples isolated from sewage sludge

反应时间/d	腐殖土投加量/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$				
	0	1	2	3	5
0	6.87	6.60	6.53	6.39	6.07
7	4.55	4.63	4.58	4.56	4.61
14	4.45	4.72	4.62	4.62	4.78
21	4.57	4.41	4.91	4.94	4.90

表 8 各腐殖酸样品 N 元素质量分数对比

Tab. 8 Comparison of nitrogen percentage in different humic acid samples isolated from sewage sludge

反应时间/d	腐殖土投加量/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$				
	0	1	2	3	5
0	5.32	5.13	5.12	5.26	4.89
7	4.88	5.11	5.02	4.92	4.99
14	4.62	4.83	4.85	4.75	4.90
21	4.59	4.55	4.76	4.81	4.82

#### 2.4.4 傅立叶红外光谱分析

根据文献说明腐殖酸(humic acid, HA)红外光谱有以下主要特征峰<sup>[12]</sup>:  $3\ 000 \text{ cm}^{-1}$  (O—H 伸缩、脂族 C—H);  $2\ 920 \text{ cm}^{-1}$  (C—H 伸展),  $1\ 710 \text{ cm}^{-1}$  (C=O 伸展),  $1\ 540 \text{ cm}^{-1}$  (酰胺 II 带),  $1\ 650 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{COO}^-$  对称伸缩、芳族 C=C 伸缩),  $1\ 380 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{COO}^-$  伸展、酚的 OH 变形和 C—O 伸缩);  $1\ 230 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{COOH}$  的 C—O 伸缩和 OH 变形),  $1\ 030 \text{ cm}^{-1}$  (多糖 C—O 伸缩)。

从图 6 中可以看到,在反应初期腐殖土对原污泥官能团的影响不大,每个投加量均出现了十分类似的谱线,分别在  $3\ 420, 2\ 925, 1\ 654, 1\ 541, 1\ 230, 1\ 010 \text{ cm}^{-1}$  处出现较为明显的吸收峰。在  $3\ 420 \text{ cm}^{-1}$  附近范围内出现的主肩峰可能是由于 O—H 伸缩、脂族 C—H 引起的,也有文献表明这除 O—H 伸缩外,还可能是出现了官能团的 N—H 伸缩,在此范围内有吸收峰表明污泥样品的 HA 中含有苯环和酚基官能团。在  $2\ 925 \text{ cm}^{-1}$  处明显的吸收峰代表在 HA 中存在烷基上的 C—H 伸缩振动。在  $1\ 654 \text{ cm}^{-1}$  处,可以看到最强烈的吸收峰,这代表着 HA 样品中存在  $\text{COO}^-$  对称伸缩、芳族 C=C 伸缩,即表明存在芳香结构、酰胺结构的有机物。 $1\ 541 \text{ cm}^{-1}$  处的小肩峰是酰胺 II 带的吸收峰,也有文献指出这可能是 N—H 振动及酰胺类的 C—H 伸展。在各 HA 样品中还测出  $\text{COOH}$  的 C—O 伸缩和 OH 变形,这可以从谱图中  $1\ 230 \text{ cm}^{-1}$  处的小肩峰得到证实。而位于  $1\ 020 \sim 1\ 070 \text{ cm}^{-1}$  处产生的次肩峰,表明了样品中芳香脂类及多糖类物质的存在,因为在该范围内的吸收峰是多糖 C—O 伸缩的表现。

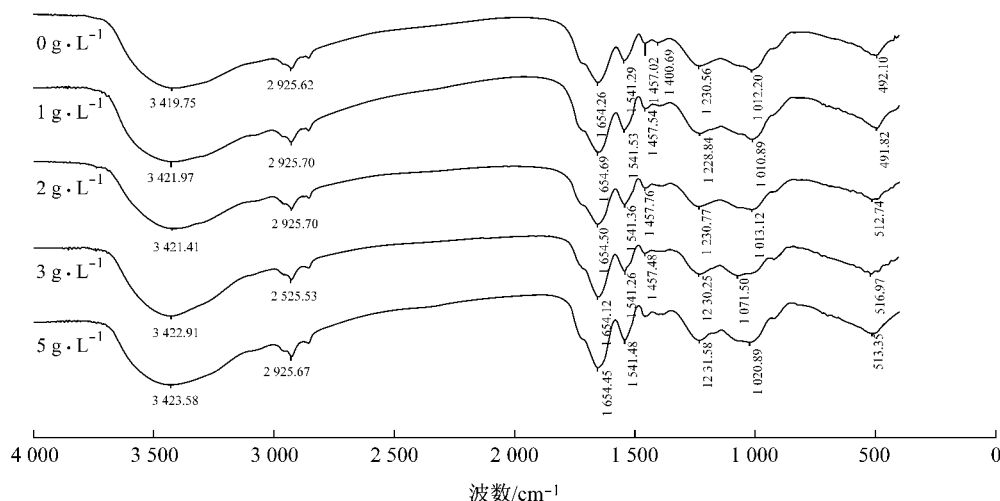


图 6 初始腐殖酸(反应时间为 0 d)傅立叶红外谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of original HA isolated from sewage sludge

在腐殖土与污泥反应 21 d 后,污泥中的吸收峰虽然种类无很大程度的改变,但是官能团的含量上都有了大幅度的减少,这从吸收峰峰强的大幅降低可以得到证明,相较于原泥,投加腐殖土后的污泥腐殖酸红外谱图明显趋于缓和,即吸收峰强度降低,这代表着腐殖酸中对应官能团含量的降低;而其中某些官能团数量的减少、谱图的简单化,则暗示了污泥形成了更多结构稳定的物质。

从图 7 可以看到,对应的各大特征峰的出峰强度都逐渐减弱,转化为小肩峰。这说明了随着高温厌氧反应的进行,污泥腐殖酸中的各类官能团的含量

都有了相应的减少。特别的是谱图在芳香族的特征峰  $1\,654\text{ cm}^{-1}$  处峰强有了大幅的衰减,在代表酰胺类基团的  $1\,540\text{ cm}^{-1}$  特征峰峰强也有了一定程度的缓和。这些结果表明:在反应过程中,腐殖酸中的小分子蛋白质和碳水化合物类物质减少,腐殖酸芳构化程度增强,向成熟方向发展。在  $2\,925\text{ cm}^{-1}$  处烷基上的 C—H 伸缩振动峰也随着时间的推移渐趋平缓,这反映了在污泥中脂类、酰胺等成分的减少<sup>[13]</sup>。

因此,随着高温厌氧消化反应的进行,污泥中腐殖酸的芳构化程度加强,渐渐趋于一种稳定的状态。

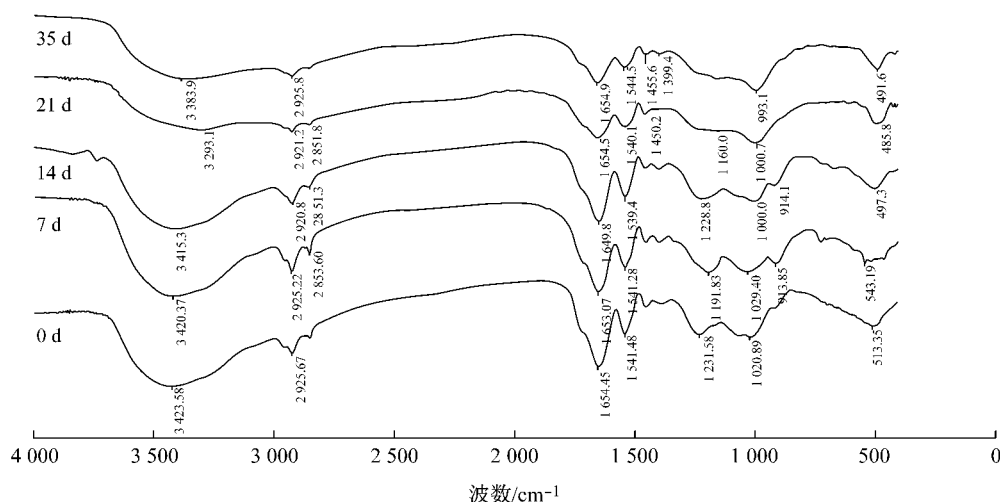


图 7  $0\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  腐殖酸样品随时间变化傅立叶红外谱图

Fig. 7 FT-IR spectra of HA isolated from sewage sludge with no humus soil

### 3 结论

在为期 35 d 的高温厌氧活性污泥试验中,通过考察在不同反应时间下,不同腐殖土投加量时活性污泥各项理化性质变化特点及特征,得到以下结论:

#### (1) 提高污泥脱水性能

CST 测定结果表明,在活性污泥的 CST 均随腐殖土投加量的增加而减少,幅度在 9.5% 到 38.4% 不等,即在腐殖土的作用下污泥脱水性能有所提高,且脱水性能的改善程度与腐殖土投加量正相关。

#### (2) 提高污泥的减量化

通过分析检测污泥的 MLSS 及 MLVSS 指标,得到高温厌氧条件下投加腐殖土后  $\rho_{\text{MLVSS}}$  的降低率在 37.67%~40.56% 之间,均高于原污泥相应数值的降低率(37.18%); $\rho_{\text{MLSS}}$  也得到与  $\rho_{\text{MLVSS}}$  变化相一致的结果,这表明投加腐殖土可有利于减少污泥含量及有机物含量。

#### (3) 提高污泥的稳定性

通过  $\rho_{\text{MLVSS}}/\rho_{\text{MLSS}}$  值分析表明投加腐殖土可使活性污泥中有机物含量降低,有利于污泥稳定。GFC 分析结果表明 FA 的相对分子量分布指数  $M_w/M_n$  随时间呈下降趋势,且下降程度与腐殖土投加量正相关;而污泥中 DOM 则逐步上升,DOM 含量的提高有利于污泥作为土壤改良剂帮助植物吸收污泥中的有机质及其他营养物质。

针对 HA 的有机元素分析表明,随着高温厌氧反应的进行,污泥中 C, N, H 含量都有所降低,相较于初始污泥,反应后污泥的  $w(\text{C})/w(\text{N})$  均较高,这意味着高温厌氧反应的进行,有利于污泥稳定性的提高。傅立叶红外光谱分析结果表明相较于未投加腐殖土的原泥,投加腐殖土后污泥 HA 红外谱图中位于芳香族、酰胺类基团的吸收峰强度有了明显的降低,这代表了 HA 中小分子蛋白质和碳水化合物的减少及芳构化程度的增强,污泥向成熟方向发展,说明投加腐殖土可有利于污泥的稳定性、成熟

化.随着高温厌氧消化的持续进行,污泥中 HA 的红外光谱吸收峰强度亦有所减弱,这代表着高温厌氧反应也有利于污泥中的 HA 逐渐趋于稳定.

通过试验表明,在高温厌氧反应过程中,投加腐殖土对污泥的脱水性能、有机元素组成、分子量分布、官能团种类及含量均有影响,可使其在脱水性能、污泥减量和污泥稳定程度上得到改善和提高.因此,将腐殖土运用于污泥处置具有一定的可行性和可操作性.

#### 参考文献:

- [1] 柯建明,王凯军,田宁宁.北京市城市污水污泥的处理和处置问题研究[J].中国沼气,2000,3:35.  
KE Jianming, WANG Kaijun, TIAN Ningning. Disposal of excess sludge from urban wastewater treatment plant in Beijing City [J]. China Biogas, 2000, 3: 35.
- [2] 徐永安.城市污水处理厂污泥利用和处置途径的研究[J].陕西环境,2001,8(3):27.  
XU Yongan. Utilization and disposal methods of excess sludge from wastewater treatment plant [J]. Shaanxi Environment, 2001, 8(3): 27.
- [3] Huck PM. Measurement of biodegradable organic matter and bacterial growth potential in drinking water [J]. Journal of the American Water Works Association, 1990, 82(7):78.
- [4] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,2002:105.  
State Environmental Protection Administration of People's Republic of China. Water and wastewater monitoring analysis methods [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 105.
- [5] 高大文,王淑莹,彭永康,等.温度变化对DO和ORP作为过程控制参数的影响[J].环境科学,2003,24(1):63.  
GAO Dawen, WANG Shuying, PENG Yongkang, et al. Temperature effects on DO and ORP in the wastewater treatment [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2003, 24(1): 63.
- [6] 吴敏,潘孝辉,朱睿,等.腐殖土改善活性污泥沉降与脱水性能的研究[J].中国给水排水,2009,25(9):45.  
WU Min, PAN Xiaohui, ZHU Rui, et al. Study on Improvement of settleability and dewatering characteristics of activated sludge by humus soil [J]. China Water & Wastewater, 2009, 25(9): 45.
- [7] 吴敏,朱睿,潘孝辉,等.腐殖土理化性质的研究[J].工业用水与废水,2009,40(1):61.  
WU Min, ZHU Rui, PAN Xiaohui, et al. Physicochemical characteristics of humus soil [J]. Industrial Water & Wastewater, 2009, 40(1): 61.
- [8] 尹军,赵可.腐殖活性污泥工艺在日本和韩国的应用[J].中国给水排水,2007,23(4):101.  
YIN Jun, ZHAO Ke. Application of humus activated sludge process in Japan and the Republic of Korea [J]. China Water & Wastewater, 2007, 23(4): 101.
- [9] 黄满红,李咏梅,顾国维.城市污水活性污泥处理系统中有机物分子量的分布及其变化[J].环境化学,2006,25(6):726.  
HUANG Manhong, LI Yongmei, GU Guowei. Distribution and transformation molecular weight of organic matter in municipal wastewater treatment plants of activated sludge [J]. Environmental Chemistry, 2006, 25(6): 726.
- [10] HE Mengchang, SHI Yehong, LIN Chunye. Characterization of humic acids extracted from the sediments of the various rivers and lakes in China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20: 1294.
- [11] José M Fernández, William C Hockaday, César Plaza, et al. Effects of long-term soil amendment with sewage sludges on soil humic acid thermal and molecular properties [J]. Chemosphere, 2008, 73: 1838.
- [12] 魏自民,席北斗,赵越,等.城市生活垃圾堆肥胡敏酸动态光谱特性研究[J].光谱学与光谱分析,2007,27(11):2275.  
WEI Zimin, XI Beidou, ZHAO Yue, et al. Study on dynamic spectral characteristics of humic acid in municipal solid wastes composting [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(11): 2275.
- [13] 张雪英,黄焕忠,周立祥.堆肥处理对污泥腐殖物质组成和光谱学特征的影响[J].环境化学,2004,23(1):96.  
ZHANG Xueying, HUANG Huanzhong, ZHOU Lixiang. The changes of fractionation and spectroscopic characterization of humic substances before and after sewage sludge composting [J]. Environmental Chemistry, 2004, 23(1): 96.