



污泥厌氧消化在游离氨调控下强化磷与有机物释放的作用效果

郭新宇^{1,2,3}, 孙广垠¹, 孙观来^{1,2,3}, 林新宇^{2,3}, 郁达伟^{2,3,✉}, 魏源送^{2,3}

1. 河北工程大学能源与环境工程学院, 邯郸 056038; 2. 中国科学院生态环境研究中心水污染控制实验室, 北京 100085; 3. 中国科学院生态环境研究中心环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085

摘要 基于污泥资源化与能源化的目的, 采用游离氨调控的方式, 利用系统中有机质提高沼气中甲烷体积分数的同时分析系统中磷浓度和形态的变化情况。结果表明, 与空白阶段相比, 游离氨调控后系统中溶解性蛋白、多糖质量浓度分别提升 16.34% 和 26.43%; 沼气中甲烷平均体积分数由 73.61% 提升至 85.04%。通过三维荧光光谱 (3D-EEM) 和平行因子法 (PARAFAC) 分析两个反应阶段厌氧污泥上清液, 芳香类蛋白质 I 占比分别从 35%、47% 下降至 29% 与 40%。这表明经过游离氨调控后芳香类蛋白质 I 利用效果略有提高。在磷形态分析方面, 游离氨调控使得进出水总磷、磷酸盐质量浓度分别提升 948.64%、1 219.35%、2 254.55% 与 2 280%, 磷释放效果明显。根据 X 射线能量色散谱 (EDS)、傅里叶红外光谱 (FTIR) 与 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析结果表明, 污泥中 P 主要与 Fe、Al 等金属元素以复合盐的形式存在; 并在厌氧消化过程中发生了一定比例的磷形态转化。但游离氨诱导磷形态转化的机理仍需进一步探究。该研究结果进一步表明游离氨在厌氧消化过程中调控强化了有机物的利用效果, 促进磷的释放与形态变化。该研究结果可为基于游离氨调控下有机物与磷的释放提供参考。

关键词 污泥厌氧消化; 游离氨调控; 有机物释放; 磷形态分析; 资源化

随着我国经济发展以及城市化进程不断加快, 城市污水排放量也在不断增长^[1-2]。如何高效处理污水, 利用污水开发绿色能源正在成为社会关注的热点^[1]。截至 2021 年, 全国城市污水年排放量达 $6\ 250\ 762.73 \times 10^4\ \text{m}^3$, 干污泥总产量 $1\ 422.90 \times 10^4\ \text{t}$ (含水率 80%)^[3]。污泥属于高产型可利用资源, 在能源回收和资源回收等方面有着重要意义^[4]。目前, 我国处理剩余污泥主要采用土地利用、焚烧、卫生填埋等方式^[5]。这些处理方式不仅会产生污染、占用土地, 还使得大量有机质与诸如磷等不可再生资源的浪费。与其他处理手段相比, 厌氧消化所产生的资源、能源消耗较少; 在利用有机质、回收高品质磷的同时, 实现病原菌的弱化与污泥减量, 是一种行之有效的处理方式^[6]。污泥中有机质的主要利用方式为厌氧发酵产沼气, 然而, 在传统处理条件下厌氧发酵产生的沼气存在甲烷浓度较低, 沼气纯化成本偏高等问题, 这极大限制了其应用范围。同时, 磷是一种应用广泛的工业、农业原料^[7-8], 正面临枯竭的风险^[9]。因此, 在污泥减量的同时利用有机质提升沼气中甲烷浓度, 开发磷富集调理和高品质磷回收技术极具经济效益与环境效益。

细胞膜、细胞壁等结构限制了微生物对有机物的利用以及磷的释放回收工作^[10]。而游离氨不仅在强化污泥厌氧消化水解方面具有巨大潜力^[11], 同时对细胞膜的破解作用可使磷元素释放到液相中, 为后续高品质磷的回收工作提供基础^[12]。这与目前所采用的投加酸、碱、利用电渗析法与超声波^[13-15]裂解细胞膜、细胞壁相比, 有着低能耗、低成本的显著优势, 同时也提供了进一步规模化, 产业化的可能。但目前关于游离氨调控对污泥中有机物利用和磷的释放与形态分析研究较少。

基于此, 本研究针对污泥游离氨调控对有机物利用和磷形态变化的影响, 利用厌氧生物膜反应器进行连续实验, 考察在此调控下微生物对有机物的利用转化情况及磷形态转化途径, 以期优化污泥资源回收及能量

收稿日期: 2023-08-03; 录用日期: 2023-09-18

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFC3203102)

第一作者: 郭新宇 (1998—), 男, 硕士研究生, 1531259768@qq.com; ✉通信作者: 郁达伟 (1982—), 男, 博士, 副研究员, dwyu@rcees.ac.cn

利用技术。

1 材料与方法

1.1 实验材料

为探究游离氨调控对污泥中有机物释放与利用以及污泥中磷形态的影响,进行空白阶段(49 d)和游离氨调控阶段(100 d)的实验。浓缩污泥取自密云某污水处理厂高效沉淀池,各阶段同源浓缩污泥基本特征参数如表1所示。

表1 不同阶段实验浓缩污泥初始特性

Table 1 Initial characteristics of concentrated sludge at different experiment stages

| 阶段 | TCOD/ (mg·L ⁻¹) | SCOD/ (mg·L ⁻¹) | TOC/ (mg·L ⁻¹) | 总固体/ (g·L ⁻¹) | 挥发性固体/ (mg·L ⁻¹) | 可溶性蛋白质/ (mg·L ⁻¹) | 可溶性多糖/ (mg·L ⁻¹) | pH | TIC/(mg·L ⁻¹) | [NH ₄ ⁺ -N]/ (mg·L ⁻¹) |
|-----|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------|---------------------------|---|
| 阶段1 | 19 970±40.50 | 56.50±1.50 | 18.69±0.89 | 23.29±0.24 | 14.23±0.15 | 25.07±1.39 | 16.06±0.45 | 7.22±0.10 | 139.05±30.35 | 368.50±96.50 |
| 阶段2 | 19 315±165 | 70.5±1.25 | 22.59±3.01 | 21.55±0.97 | 13.17±0.12 | 27.88±1.24 | 14.13±0.83 | 7.93±0.21 | 121±13.15 | 1 531.61±297.37 |

实验装置为圆柱形内循环厌氧生物反应器(internal circulation anaerobic bioreactor),其尺寸为:R×H=0.15 m×1.8 m,工作容积为27 L。反应器材质为聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA),结构包含一级、二级反应器内置集气网、三相分离器,为顶部出水、集气。外置设备包括:蠕动泵(Model-YZ1515X, Q = 570 mL·min⁻¹, 350 r·min⁻¹, 220 V, <50 W)、微量沼气流计(Model-BPµ, Q=4 000 mL·h⁻¹, 4~20 mA passive, CV≤1%)及集气瓶(300 mL超纯水、300 mL 3 mol·L⁻¹ NaOH溶液),管路均采用18#泵管、循环管,保温方式采用反应器外壁盘管并利用循环水浴锅(HH-1, KOY)恒温控制((37±1)℃)。厌氧生物反应器如图1所示。

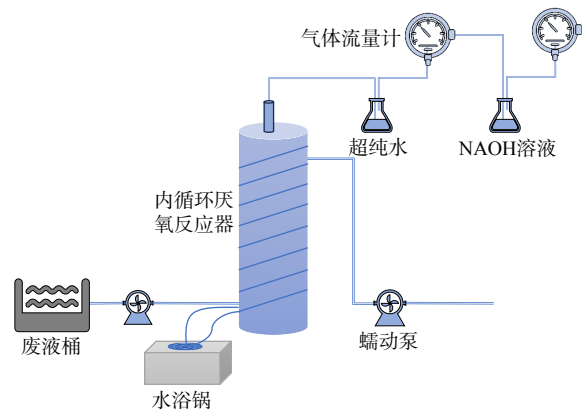


图1 内循环厌氧生物反应器运行系统

Fig. 1 Operation system of internal circulation anaerobic bioreactor.

连续实验根据反应器运行策略设计为2个阶段,分别为空白阶段(0~49 d)、游离氨调控阶段(49~149 d)。基于稳定pH,提高系统中氨氮质量浓度的目的,结合前期批次实验中游离氨调控最优条件(游离氨质量浓度为400 mg·L⁻¹)下进行实验^[16]。将一定体积且浓度为3 mol·L⁻¹ NH₄Cl溶液作为额外氮源加入到浓缩污泥中体积混合至1 L,游离氨计算如公式(1)和(2)所示^[17]。通过添加3 mol·L⁻¹ NaOH溶液或3 mol·L⁻¹ HCl溶液将污泥pH调节至8左右,并放置于恒温水浴锅((37±1)℃)中24 h完成预处理阶段的游离氨调控过程。在两个运行阶段,反应器每天需进泥2次,每次进泥1 L,时间间隔为12 h。同时,从出水处利用蠕动泵排出同体积污泥至废液桶,保持反应器内污泥体积不变。产生的气体利用2个气体流量计与配套的集气瓶进行沼气和甲烷的产气数据计量。沼气再循环系统控制循环速率为30 r·min⁻¹,进行部分气液再循环。每周对反应器进水与出水各取样2次进行各项指标的分析工作。

$$\text{FAN} = \frac{([\text{NH}_3 - \text{N}] + [\text{NH}_4^+ - \text{N}])^{10^{\text{pH}}}}{K_b/K_w + 10^{\text{pH}}} \quad (1)$$

$$\frac{K_b}{K_w} = e^{6334/(273+T)} \quad (2)$$

式中: K_b/K_w 表示氨平衡方程与水平衡的电离常数比值。

1.2 理化指标测试及分析方法

实验样品测试分为有机物释放与磷形态分析2个部分。1)有机物释放部分。总化学需氧量(total

chemical oxygen demand, TCOD)、溶解性化学需氧量 (soluble chemical oxygen demand, SCOD) 使用哈希试剂管 (HACH DR1 500) 与紫外可见多参数分析仪 (HACH DR6 000, USA) 测定; 蛋白质、多糖和氨氮分别根据实际质量浓度稀释后通过修正 Lowry^[18]、Dubious^[19] 和纳氏试剂分光光度法测定; 溶解性有机碳 (Total organic carbon, TOC) 与溶解性无机碳 (Total inorganic carbon, TIC) 利用总有机碳分析仪 (TOC-LCPH, Shimadzu, Japan) 测定; 污泥组分由三维荧光光谱仪 (F-7 000 Hitachi, Japan) 测定, 并利用 Matlab2017a 软件 (Mathworks, USA) 进行分析; pH、ORP 使用便携式计量器 (WTW, Multi 3 420, Germany) 测定。2) 磷形态分析部分。总磷与磷酸盐采用钼酸盐分光光度法测定。分析中所用到的仪器主要为紫外可见多参数析仪、傅里叶变换红外光谱 (Thermo Scientific, Nicolet iN10MX, Germany)、X 射线光子能谱仪 (Thermo Scientific K-Alpha, USA)、能量色散 X 射线谱仪 (Quattro, FEI, USA)

2 结果与分析

2.1 调控过程中有机物的释放及利用

1) 游离氨预处理对甲烷产量的影响。图 2(a) 为在相同初始 pH 条件下, 空白阶段与游离氨调控阶段中甲烷日产量、沼气中甲烷体积分数、有机负荷 (organic loading rate, OLR) 随时间变化情况。空白阶段甲烷日产量、沼气中甲烷体积分数、OLR 分别为 (4043.16 ± 3978.27) $\text{mL} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $(73.61\% \pm 18.37\%)$ 、 (73.71 ± 10.87) $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 游离氨调控阶段甲烷日产量、沼气中甲烷体积分数、有机负荷分别为 (3283.79 ± 2130.40) $\text{mL} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $(85.04\% \pm 2.09\%)$ 、 (82.74 ± 10.37) $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。与空白阶段相比, 游离氨调控阶段产气效果更稳定, 沼气中甲烷平均体积分数从 73.61% 提升至 85.04%。同时该阶段有机负荷与空白阶段相比提升约 15.5%, 这表明反应器在此阶段运行效率有一定提升。

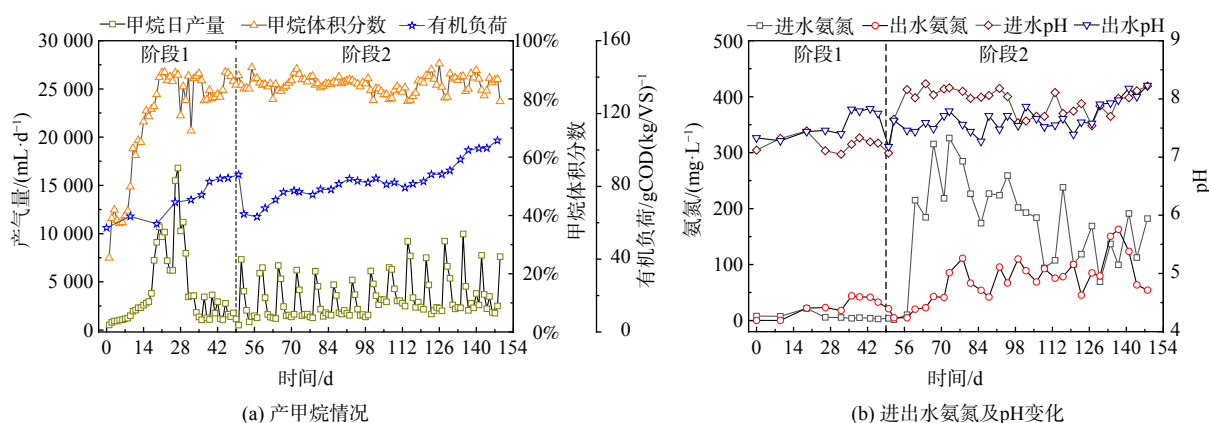


图 2 不同阶段产甲烷及氨氮、pH 变化情况

Fig. 2 Changes of methanogenesis, ammonia nitrogen concentration and pH in different stages.

反应器运行至 49 d 后, 空白运行阶段结束。随着经过游离氨调控的污泥不断加入到反应器中, 氨氮在系统中累积, 浓度随之上升; 与空白阶段相比, 出水氨氮提升约 197.37%。内源性 NH_4^+ 的释放会影响系统中 pH 变化, 每克氨氮 (以 N 计) 贡献 3.57 g 碳酸盐碱度 (以 CaCO_3 计)^[20]。如图 2(b) 所示, 随着游离氨调控过程的进行, 出水 pH 随时间推移呈现较为明显的增长, 氨氮变化趋势与 pH 一致。在其他条件相同的情况下表明游离氨是影响 pH 变化的主要因素。

本研究中, 游离氨对沼气中甲烷体积分数提升有较为明显的推动作用。这一结果与以往研究结果略有不同。氨氮一般被认为是抑制厌氧消化的因素, 而游离氨又作为氨氮抑制的主要存在形式。一些研究结果表明, 参与甲烷生成的微生物菌一般分为氢营养型产甲烷菌和乙酸型产甲烷菌两大类。氢营养型产甲烷途径以 H_2 和 CO_2 为底物, 具有效率较高, 多种模式的特殊能量利用系统等特点^[21]。然而在实际反应过程中, 氢营养型产甲烷途径的贡献比例为 (30%~40%) 一般低于乙酸型产甲烷途径 (60%~70%)。与乙酸型产甲烷菌相比, 氢营养型产甲烷菌对游离氨有更强的耐受性^[22]。由此推断, 游离氨可能使得厌氧消化系统中菌种群落发生了一定变化, 使得对游离氨适应性更强且产能效率较高的氢营养型产甲烷菌富集, 进一步强化了乙酸盐氨

化分解-氢营养型产甲烷途径,从而提升了厌氧发酵产沼气中甲烷体积分数。另一方面,产甲烷菌对 pH 较为敏感,根据先前的研究来看,产甲烷菌较适 pH 为 8 左右,较低的 pH 会对甲烷菌活性产生抑制^[23]。在厌氧消化过程中, pH 呈上升趋势,并基本稳定在最适 pH 范围内,可能也在一定程度上促进了沼气中甲烷体积分数的提升。

2) 游离氨对有机物浓度的影响。不同阶段中以 TCOD、溶解性蛋白和溶解性多糖作为污泥液相中碳化物及溶解性有机物的指标进行分析。图 3 分别显示了反应器运行过程中进出水的 TCOD、TOC、溶解性蛋白与多糖等 4 种有机物指标的变化情况。随着厌氧消化过程中游离氨的累积,TCOD 也随之上升。进出水 TCOD 在 2 个阶段分别为 (19 546.16±1 195.31)、(12 540.197±4 194.07)、(18 772.56±2 105.88)、(18 298±4 381.87) mg·L⁻¹。研究表明,游离氨能破坏胞内外质子、影响钾离子浓度平衡,促使胞内小分子有机物在氨渗透压的作用下,穿透细胞壁进行释放,从而加速有机物在水解阶段的溶出。这解释了在游离氨调控阶段中,出水处 TCOD 提升且部分时段高于同期进水。

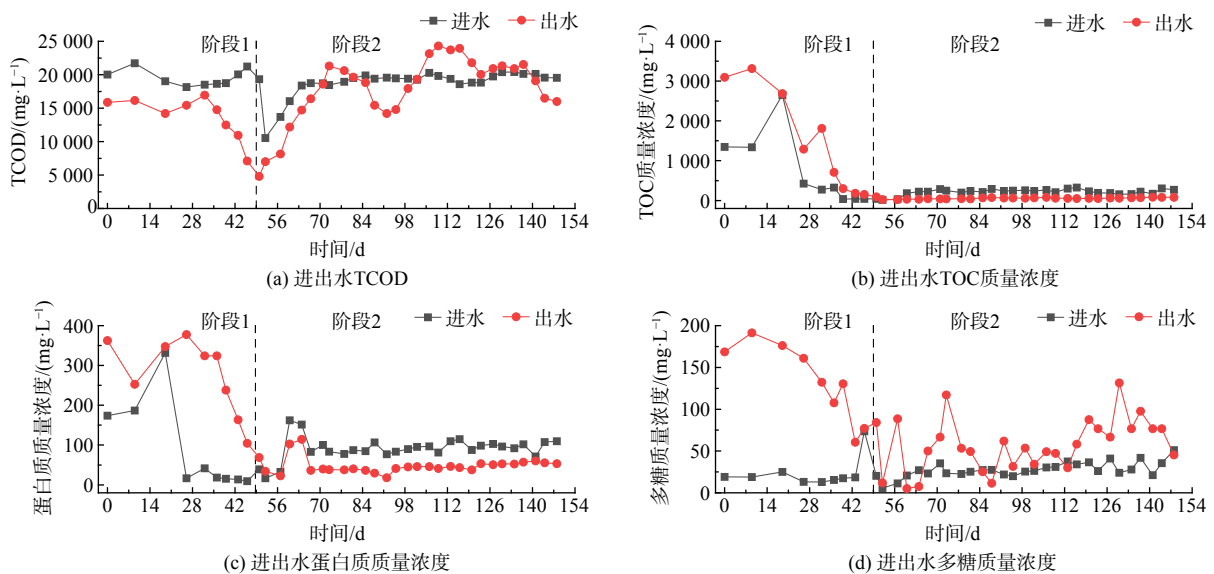


图 3 厌氧消化过程中有机物质量浓度变化情况

Fig. 3 Change of organic matter concentration during anaerobic digestion

TOC 与溶解性蛋白质质量浓度变化趋势有较高的一致性。在空白阶段,出水 TOC 和溶解性蛋白的质量浓度远高于进水。随着游离氨调控的进行,2 个指标出水时逐渐低于进水。可能原因是空白阶段微生物活性较弱,污泥中不断释放的溶解性蛋白等有机物无法被微生物所利用而滞留于系统中。后随着游离氨调控下微生物活性增强,强化了对蛋白等溶解性有机物的利用效果。在该过程中,溶解性蛋白与 TOC 利用率分别为 49.41% 与 65.64%。与之不同的是,溶解性多糖质量浓度与空白阶段相比虽有所下降。这可能是由于微生物对多糖的利用能力低于其他有机物,使得释放的部分溶解性多糖在系统中不断累积。

3) 微生物降解特征参数分析。前述研究已对 TCOD、TOC、溶解性蛋白与多糖等有机物质量浓度变化情况进行分析。为进一步明确游离氨调控对厌氧消化过程中生物降解性物质的影响,采用三维荧光光谱对空白阶段、游离氨调控阶段反应器进出水污泥上清液中各有机组分的荧光区域面积和强度进行分析。利用不同组分中的溶解性有机物浓度、荧光峰偏移位置、荧光面积和强度差异,获取相应分区和组分类型的有机组分荧光光谱图 (three-dimensional excitation emission matrix, 3D-EEM)。通过 Matlab R2021b 结合平行因子分析方法对厌氧污泥上清液进行识别。图 4(a) 和 (b) 分别为运行过程中 2 个阶段进出水污泥中有机物组分占比情况。在进水阶段,污泥经过游离氨调控后,组分 I 占比上升明显,组分 II 占比对应下降。在出水阶段,游离调控使组分数量由 2 种变为 3 种,推测新产生的组分可能是某种微生物反应的副产物。

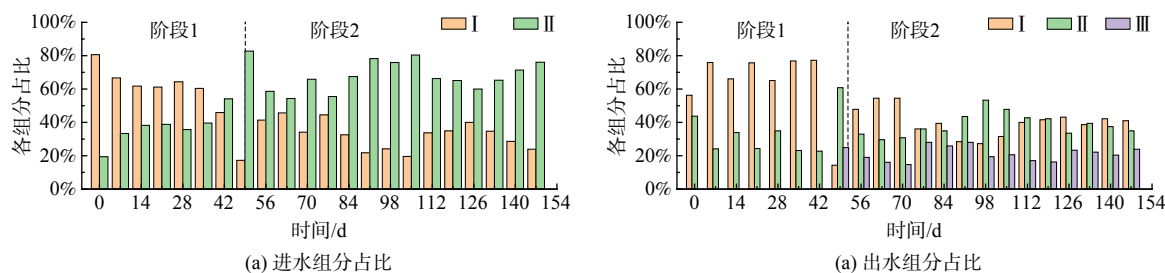


图4 不同阶段有机物组分的变化

Fig. 4 Changes of organic components at different stages

对上清液中主要存在的3种有机物组分进一步分析，特征峰分别为 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=235\text{ nm}/400\text{ nm}$ 、 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=220\text{ nm}/295\text{ nm}$ 、 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=280\text{ nm}/325\text{ nm}$ ，所对应的有机物分别为富里酸类物质、芳香类蛋白质I与溶解性微生物副产物类物质^[24]，如图5所示。游离氨调控阶段出水中3种组分都存在于上清液中，其余3个过程中主要存在组分I、II，即富里酸类物质、芳香类蛋白质I两种物质。2个运行阶段中富里酸类物质占比平均值经过厌氧消化反应后分别从31%、53%上升至71%与60%；而芳香类蛋白质I占比平均值从35%、47%下降至29%与40%。研究表明，厌氧消化过程对芳香类蛋白质I利用效果较好，同时游离氨也在一定程度上促使芳香类蛋白质I向其他有机物及溶解性微生物副产物类物质的转化，这使得游离氨调控后的系统中微生物副产物占比显著提升。

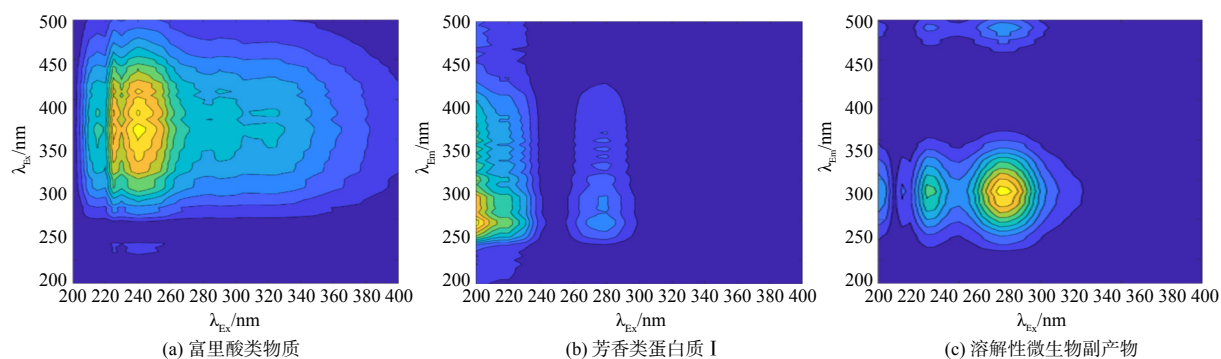


图5 上清液中各组分峰值位置及分布情况

Fig. 5 Peak position and distribution of each component in supernatant

2.2 磷形态分析

2.2.1 污泥中磷质量浓度变化情况

如何高效、低耗将污泥中的磷释放到系统中是磷回收的关键。图6表明，游离氨调控使得液相中磷质量浓度明显上升，与空白阶段相比，进出水总磷、磷酸盐质量浓度分别提升948.64%、1219.35%、2254.55%与2280%。研究表明，一定浓度的游离氨可使细胞的细胞膜和包囊破裂^[25-26]，使得磷释放到液相之中，该研究与本实验研究结果相一致。同时，在游离氨的调控作用下，磷酸盐在总磷中占比与空白阶段相比分别由30%、73.79%提升至48.39%与87.29%，这一过程可能伴随着一定程度的磷形态转化。

2.2.2 污泥EDS分析

通过SEM与EDS对污泥的物相情况进行表征，图7为空白阶段的物相表征情况，Al、Fe、Mg、Ca等易与P相结合的金属元素均存在于系统中。根据EDS所给出的半定量分析来看，系统中Al元素最多，Fe元素次之，而Ca与Mg元素较少。

根据几种元素的面分布情况来看，Al、Mg、Fe这3种元素与P元素分布有较高的重合性，而与Ca元素的分布重合性较差。由此推断，P元素主要是以铝盐、镁盐及铁盐的形态存在于污泥体系中。而Ca元素与P形成化合物的含量远低于其他3种元素。

游离氨调控阶段出水污泥的EDS与SEM表征情况，如图8所示。P仍主要与Al、Mg、Fe等元素组成

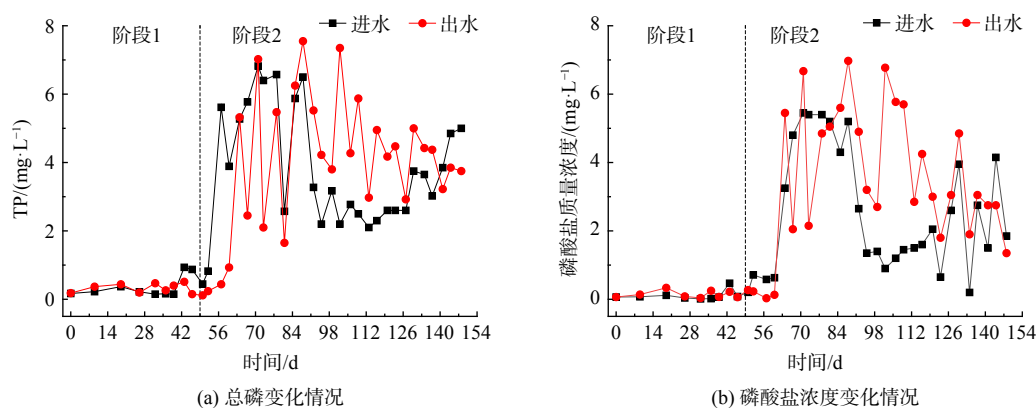
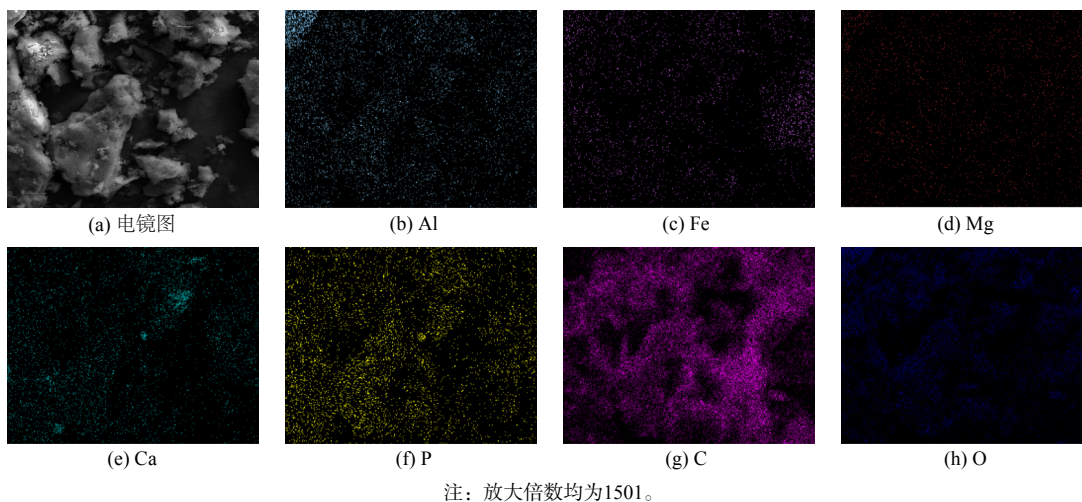


图6 不同阶段磷浓度变化情况

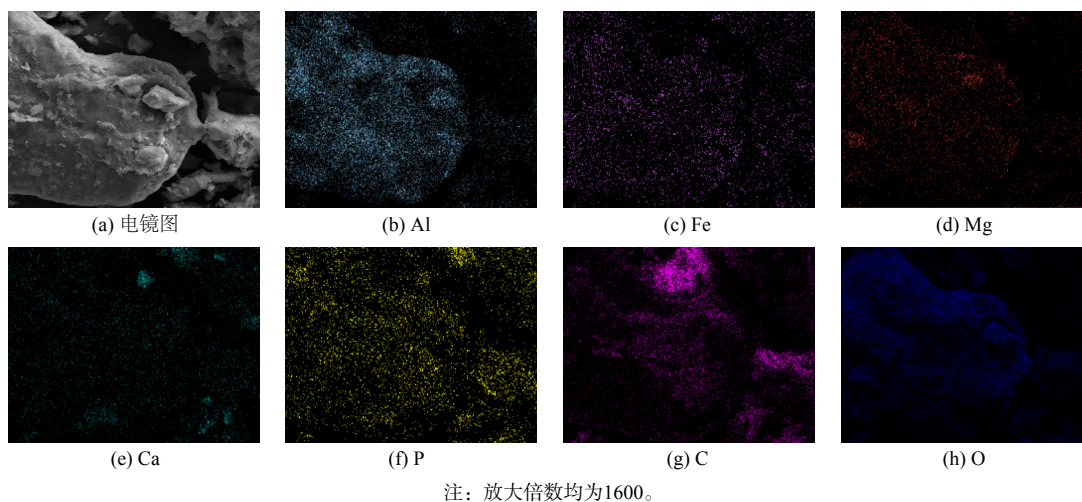
Fig. 6 Changes of phosphorus concentration at different stages



注：放大倍数均为1501。

图7 空白阶段污泥中各元素分布情况

Fig. 7 Distribution of elements in sludge in blank stage



注：放大倍数均为1600。

图8 游离氨调控阶段污泥中各元素分布情况

Fig. 8 Distribution of elements in sludge during the stage of free ammonia regulation

化合物存在于系统中，而与 Ca 元素的分布相关性较差。与图 7 相比，Fe 元素与 P 元素分布的重合程度与未处理前有明显提高，而 Al 元素与 P 元素的分布重合度有所下降。因此，经过游离氨调控后污泥中磷形态可能发生了较为明显的转化，部分与 Al 元素结合的 P 元素被释放出来与系统中的 Fe 形成新的化合物。

2.2.3 污泥 FTIR 分析

为进一步探究污泥中磷可能的存在形式，采用 FTIR 对污泥相中官能团进行分析。FTIR 主要原理是通过红外照射使其分子发生震动而引起偶极矩的变化，形成分子吸收光谱，进而确定其官能团^[27]

图 9 分别为 2 个实验阶段反应器进出水污泥 FTIR 图谱。4 条谱线均在 537、1 020、1 240、1 635 cm^{-1} 处出现了较为明显的吸收峰。这 4 个吸收峰分别为 Fe—O 键、C—O 键、P—O 键与 C=O 键^[28]。透光率主要与样品对光的吸收强度相关，根据透光率可在一定程度反应系统中官能团含量的大致变化情况。图中第一阶段出水 P—O 键所在位置透光率高于进水，这表明厌氧消化过程中发生了磷的释放，导致 P—O 键含量上升。随着游离氨调控，该官能团所在峰位透光率下降更为明显，这证明游离氨强化了厌氧消化过程中磷的释放效果。

2.2.4 XPS 分析

前述研究 EDS 与 FTIR 分析结果表明，Al、Mg、Fe、Ca 元素与 P 元素形成复合物存在于系统中，推测磷主要与 Fe、Al 以磷酸盐的形式存在。选择这 4 种金属元素与 P、O、C 3 种非金属元素进行 XPS 分析(图 10)，进一步确定其赋存状态。经过 X 射线照射后，电离产生的光电子从产生处迁移到表面，用能量分析器分析光电子的动能，进而分析污泥中物相的存在状态。结果表明，污泥系统中主要含有 C、O、N、Fe、Al 等元素。同时随着游离氨在系统中累积，Al 元素位于 134.17 eV 所对应峰强度明显减弱，Fe 元素位于 712.04 eV 处的波峰强度有所增强。

结合前述分析结果，对 P 进行分峰处理。根据 XPS 数据库显示，在 132~134 eV 时，磷的形态为磷酸盐与焦磷酸盐。图 11 为空白阶段与游离氨调控阶段的进出水部分的 XPS 分析图。磷的主要存在形式是与 Al、Fe 元素形成磷酸盐存在于系统中，其中 FePO_4 、 AlPO_4 分别对应 133.4、133.9 eV 特征峰， $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 对应 133.4~134 eV 峰位^[29]。与图 11(a) 和 (b) 相比，经过游离氨调控后 FePO_4 对应峰面积有明显增大，这说明系统中与铁组成的磷酸盐的占比有所提升，而与之对应的是 AlPO_4 所对应的峰面积

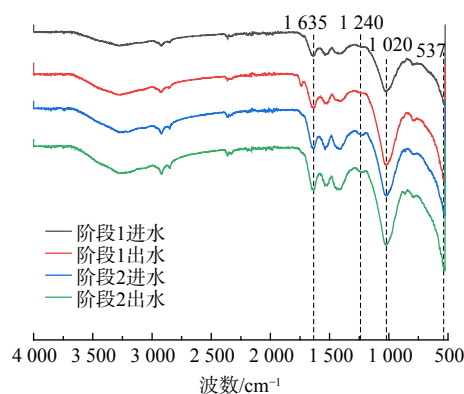


图 9 游离氨调控前后的 FTIR 图

Fig. 9 FTIR diagram before and after the regulation of free ammonia

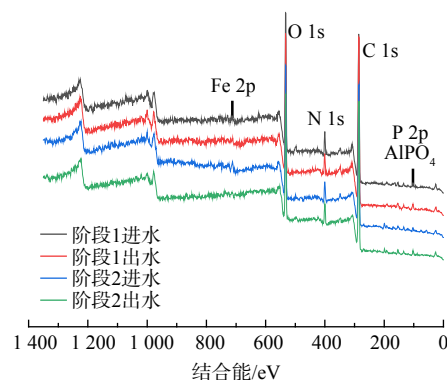
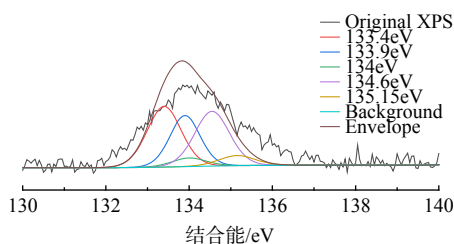
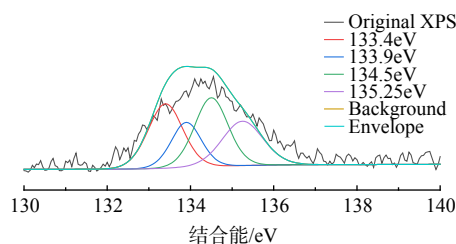


图 10 游离氨调控磷的 XPS 分析

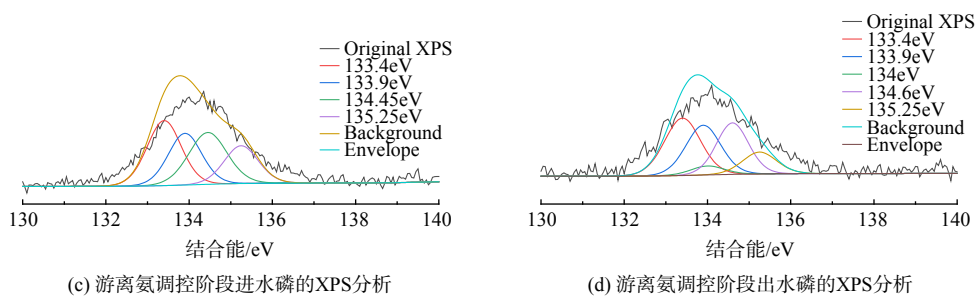
Fig. 10 XPS Analysis of phosphorus regulated by free ammonia.



(a) 空白阶段进水磷的XPS分析



(b) 空白阶段出水磷的XPS分析



(c) 游离氨调控阶段进水磷的XPS分析

(d) 游离氨调控阶段出水磷的XPS分析

图 11 不同阶段对污泥中磷的 XPS 分析

Fig. 11 XPS Analysis of phosphorus in sludge at different stages

有所减少。而 Ca、Mg 等元素在本次对 P 的分峰处理中基本没有较为明显的波峰出现。同时，有机磷(磷酸酯、磷酸二酯等)所对应的波峰(大于 135 eV)强度有所减弱，这表明部分有机磷转化为无机磷，故有机磷的质量浓度下降。

经过游离氨调控，系统中磷发生了一定比例的形态变化(图 12)，部分有机磷(磷酸脂，磷酸二脂等)在厌氧消化过程中转化为以磷酸盐为主的无机磷；无机磷中占比较多的铁磷与铝磷也发生了一定的转化，部分铝磷转化为更容易回收利用的铁磷。

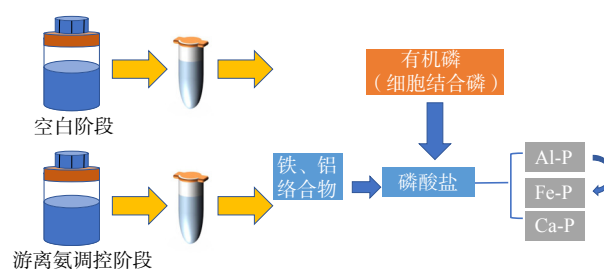


图 12 磷形态转化途径

Fig. 12 Transformation pathway of phosphorus speciation

3 结论

1) 与空白阶段对比，游离氨调控促进了系统中有机物的进一步释放，溶解性蛋白质、多糖质量浓度与空白阶段相比分别提高 16.34%、26.43%；沼气中甲烷平均体积分数由 73.61% 提升至 85.04%，并基本稳定于约 85%。2) 游离氨可促进系统中磷的释放，与空白对照组相比，经过游离氨预处理后，进出水总磷与磷酸盐质量浓度分别提升 948.64%、1 219.35%、2 254.55% 与 2 280%。这主要得益于游离氨对细胞膜的破解作用，另一方面，污泥中 P 主要是与 Fe、Al 等金属元素以磷酸盐的形式存在于系统当中。同时，根据 EDS、XPS 图像分析，游离氨的投加使得系统中发生一定比例的磷形态转化。污泥中部分有机磷转化为无机磷，同时无机磷中也有一定比例的铝磷转化为铁磷。

参考文献

- [1] 安叶, 张义斌, 黎黎, 等. 我国市政生活污泥处置现状及经验总结[J]. 给水排水, 2021, 57(S1): 94-98.
- [2] 刘鑫, 惠秀娟, 唐凤德. 我国典型城市污泥产生量处理处置现状及经济学趋势分析[J]. 环境保护与循环经济, 2021, 41(4): 88-93.
- [3] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 2021 年城市建设统计年鉴 [J]. 北京: 中国统计出版社, 2022.
- [4] 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.
- [5] 戴晓虎, 张辰, 章林伟, 等. 碳中和背景下污泥处理处置与资源化发展方向思考[J]. 给水排水, 2021, 57(3): 1-5.
- [6] 胡德秀, 张艳, 朱玲, 等. 污泥厌氧过程中磷释放与 SMP 特性研究[J]. 中国环境科学, 2018, 38(8): 2974-2980.
- [7] ZHU F, CAKMAK E K, CETECIOGLU Z. Phosphorus recovery for circular Economy: Application potential of feasible resources and engineering processes in Europe[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140153.
- [8] CHRISPIM M C, SCHOLZ M, NOLASCO M A. Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries[J]. *Journal of environmental management*, 2019, 248: 109268.
- [9] SAKTAYWIN W, TSUNO H, NAGARE H, et al. Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery[J]. *Water research*, 2005, 39(5): 902-910.
- [10] 刘博文. 游离氨预处理对污泥厌氧消化的影响机理研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [11] 沈嘉辉, 王侃宏, 郁达伟, 等. 游离氨调理污泥厌氧消化过程研究进展[J]. 现代化工, 2022, 42(S2): 22-28.
- [12] XU Q, LIU X, WANG D, et al. Free ammonia-based pretreatment enhances phosphorus release and recovery from waste activated sludge[J]. *Chemosphere*, 2018, 213: 276-284.
- [13] TAN Z, LAGERKVIST A. Phosphorus recovery from the biomass ash: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(8): 3588-3602.
- [14] GUEDES P, COUTO N, OTTOSEN L M, et al. Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electrodialytic process[J]. *Waste Management*, 2014, 34(5): 886-892.
- [15] XU D C, ZHONG C Q, YIN K H, et al. Alkaline solubilization of excess mixed sludge and the recovery of released phosphorus as magnesium ammonium phosphate[J]. *Bioresour Technol*, 2018, 249: 783-790.

- [16] 沈嘉辉, 王佩宏, 郁达伟, 等. 游离氨调理污泥厌氧消化优化产甲烷过程与强化有机物释放[J]. 化工学报, 2022, 73(9): 4147-4155.
- [17] MENG X, YU D, WEI Y, et al. Endogenous ternary pH buffer system with ammonia-carbonates-VFAs in high solid anaerobic digestion of swine manure: An alternative for alleviating ammonia inhibition?[J]. *Process Biochemistry*, 2018, 69: 144-152.
- [18] WANG Y, WANG J, PANG J, et al. Introduction of protonic potential of Brønsted-Lowry acids and bases to the quantification of the energy of proton translocation and elucidation of oxidative phosphorylation[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 860: 113909.
- [19] SCHLESNER S K, VOSS M, HELFER G A, et al. Smartphone-based miniaturized, green and rapid methods for the colorimetric determination of sugar in soft drinks[J]. *Green Analytical Chemistry*, 2022, 1: 100003.
- [20] FANG H H P, ZHANG T. Anaerobic biotechnology: environmental protection and resource recovery [M]. World Scientific, 2015.
- [21] 冷欢, 杨清, 黄钢锋, 等. 氢营养型产甲烷代谢途径研究进展[J]. *微生物学报*, 2020, 60(10): 2136-2160.
- [22] COSTA J, BARBOSA S, ALVES M, et al. Thermochemical pre-and biological co-treatments to improve hydrolysis and methane production from poultry litter[J]. *Bioresourcetechnology*, 2012, 111: 141-147.
- [23] MAJD S S A M A, KARBASSI A, ET AL. Effect of physical and chemical operating parameters on anaerobic digestion of manure and biogas production: A review [J]. *Journal of Environmental Health and Sustainable Development*, 2017.
- [24] LI L, WANG Y, ZHANG W, et al. New advances in fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy for the characterization of dissolved organic matter in drinking water treatment: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122676.
- [25] WANG D, LIU Y, NGO H H, et al. Approach of describing dynamic production of volatile fatty acids from sludge alkaline fermentation[J]. *Bioresourcetechnology*, 2017, 238: 343-351.
- [26] XU Q, LIU X, FU Y, et al. Feasibility of enhancing short-chain fatty acids production from waste activated sludge after free ammonia pretreatment: role and significance of rhamnolipid[J]. *Bioresourcetechnology*, 2018, 267: 141-148.
- [27] ONG H C, CHEN W H, SINGH Y, et al. A state-of-the-art review on thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A TG-FTIR approach[J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 209: 112634.
- [28] 许光眉, 施周, 邓军. 石英砂负载氧化铁吸附除镉, 磷的 XRD, FTIR 以及 XPS 研究[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(3): 402-407.
- [29] 唐明珠, 王志英, 王云山, 等. EBSD-XPS 法分析磷石膏中杂质物相[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(1): 136-140.

(责任编辑: 靳炜)

Effect of sludge anaerobic digestion on enhanced release of phosphorus and organic matter under the control of free ammonia

GUO Xinyu^{1,2,3}, SUN Guangyin¹, SUN Guanlai^{1,2,3}, LIN Xinyu^{2,3}, YU Dawei^{2,3,*}, WEI Yuansong^{2,3}

1. School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. China Laboratory of Water Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Research Center of Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

*Corresponding author, E-mail: dwyu@rcees.ac.cn

Abstract For the purpose of sludge resource utilization and energy utilization, free ammonia was adopted to control the organic matter in the system to increase the volume fraction of methane in biogas while analyzing the changes of phosphorus concentration and form in the system. The experimental results showed that, compared with the blank stage, the mass concentration of soluble protein and polysaccharide in the system increased by 16.34% and 26.43% respectively, and the average volume fraction of methane in biogas increased from 73.61% to 85.04%. Through three-dimensional fluorescence spectroscopy (3D-EEM) and parallel factor method (PARAFAC) analysis of the two reaction stages of anaerobic sludge supernatant, the proportion of aromatic protein I decreased from 35% and 47% to 29% and 40%, respectively, indicating that the utilization of aromatic protein I was slightly improved after free ammonia regulation. In the aspect of phosphorus speciation analysis, the free ammonia regulation increased the total phosphorus and phosphate concentration in the water inlet and outlet by 948.64%, 1219.35%, 2254.55% and 2280% respectively, and the phosphorus release effect was obvious. According to the analysis results of X-ray energy dispersion spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), it was found that P mainly existed in the form of complex salt with Fe, Al and other metal elements in the sludge, and a certain proportion of phosphorus transformation occurred in the process of anaerobic digestion. However, further study was still needed to investigate the mechanism of phosphorus transformation induced by free ammonia. The results further showed that the regulation of free ammonia enhanced the utilization of organic matter and promoted the release and morphological change of phosphorus in the process of anaerobic digestion. The results of this study can provide a reference for the release of organic matter and phosphorus under the regulation of free ammonia.

Keywords anaerobic digestion of sludge; free ammonia regulation; organic matter release; phosphorus speciation analysis; resource utilization