

表面活性剂在剩余污泥处理中的作用机制研究进展

黄翔峰 穆天帅 申昌明 彭开铭 陆丽君 刘佳*

(同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要 污水处理过程产生的大量剩余污泥具有含水率高、有机物含量高以及富集了多种有毒有害物质的特性, 必须进行适当预处理方能进行后续处置与利用。表面活性剂因其独特的两亲结构及表/界面活性近年来逐渐被应用于污泥处理过程。综述了常用表面活性剂对污泥脱水以及厌氧发酵过程的影响, 重点对表面活性剂的作用机制进行了总结归纳: 在污泥脱水过程中, 表面活性剂主要发挥增溶作用; 在污泥厌氧发酵产酸过程中, 表面活性剂的增溶作用以及对微生物活性的改变共同影响产酸效果。最后对表面活性剂应用于污泥处理中的研究前景进行了展望。

关键词 表面活性剂; 剩余污泥; 脱水; 厌氧发酵; 增溶

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)12-6819-08 DOI 10.12030/j.cjee.201507058

Research progress on action mechanism of surfactants in treatment of excess sludge

HUANG Xiangfeng MU Tianshuai SHEN Changming PENG Kaiming LU Lijun LIU Jia*

(Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract Large amounts of waste activated sludge (WAS), which has high moisture and organic matter content, as well as various poisonous substances, are produced during the treatment of wastewater. Appropriate pretreatment should be conducted before subsequent disposal or utilization of WAS. Due to its unique amphiphilic structure and interfacial properties, surfactants have been gradually applied to the treatment of excess sludge. In this paper, the influences of surfactants on sludge dewatering and anaerobic fermentation processes were reviewed. The mechanisms of surfactants were summarized as follows. In the process of sludge dewatering, surfactants mainly enhance the solubilization of macromolecular organic compounds. In addition to the enhancement of solubilization, the effect on microbial activities is another mechanism by which to affect fermentation products during anaerobic fermentation. Based on the above analysis, prospects for future research in the field of sludge treatment were proposed.

Key words surfactants; excess sludge; dewatering; anaerobic fermentation; solubilization

随着环境要求的日益提高以及城镇化进程的加速, 污水处理厂的建设步伐也在逐渐加快, 在实现污水达标排放的同时污水处理过程也产生了大量的剩余污泥。一方面, 剩余污泥中含有大量的水分, 致使其体量巨大, 增加了处理过程的成本, 对其进行脱水处理是剩余污泥最基本的减量化方式。另一方面, 污泥中含有大量的蛋白质、多糖、腐殖酸等有机物,

对其进行厌氧发酵是解决剩余污泥问题的有效途径^[1]。此外, 污泥中同时也可能含有由污水引入的重金属等有毒有害物质, 需进行无害化处理以利于污泥的处置及资源化利用过程。由此可见, 通过采取一定的手段处理污泥, 实现剩余污泥的减量化、无害化以及资源化是污水处理厂运行过程中需解决的主要问题。

基金项目: 国家科技支撑计划课题(2012BAC11B04); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2010ZX07319-001-02)

收稿日期: 2015-07-09; 修订日期: 2015-08-21

作者简介: 黄翔峰(1974—), 男, 工学博士, 教授, 研究方向: 水污染控制工程。E-mail: hxf@tongji.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: liujia@tongji.edu.cn

为提高污泥处理效率,近年来逐渐有研究者尝试将表面活性剂用于污泥脱水、厌氧发酵以及重金属去除等过程。表面活性剂指具有亲水亲油基团、可解离带有电荷并使表/界面张力下降的一类物质,其可与污泥中的大分子有机物、金属等发生相互作用,从而改变污泥絮体的结构^[2-3]、大分子有机物溶解性^[4-5]、微生物活性^[6-7]以及金属存在形态^[8]等。常用的表面活性剂包括化学表面活性剂和生物表面活性剂2种类型,前者主要为 SDS、SDBS、CTAB、BS-12、烷基多苷等,后者多为表面活性素、鼠李糖脂、茶皂素等。虽然采用表面活性剂具有操作简便、对设备腐蚀小等优点,但目前的研究并不深入,表面活性剂与剩余污泥絮体的作用机制尚未完全揭示;此外,由于成本等问题,表面活性剂尚未大规模应用于污泥处理过程中。

本文首先对表面活性剂在污泥处理中的作用进行了总结,随后综述了表面活性剂在污泥脱水、厌氧发酵中的影响因素,重点对表面活性剂的作用机理进行了归纳,有助于揭示表面活性剂的作用机制及推进表面活性剂在污泥处理中的应用。

1 表面活性剂在污泥处理中的作用

不同污泥处理处置方式,对处理工艺所强化的污泥处理目标有所不同。在污泥脱水过程中,需使脱水后污泥含有较低含水量和较小体积,从而节约运输处置成本;污泥厌氧发酵过程需尽可能促使微生物充分利用污泥中大量不溶性高分子有机物,以生产高附加值产物。在利用表面活性剂应用于污泥预处理过程中,要实现以上目标,表面活性剂在污泥絮体中发挥的作用主要归纳为以下几方面:

1) 表面活性剂的电中和作用。在溶液中,表面活性剂的极性基团可电离带有电荷,电离后带正电荷的表面活性剂更易于改变污泥絮体结构。因污泥絮体通常带有负电荷,两者一方面可发生电荷平衡作用,使得污泥絮体颗粒间排斥力减弱,结构紧密^[3];另一方面,当表面活性剂浓度较大时可进一步吸附于污泥絮体使其重新带电,产生静电斥力,污泥絮体发生分散^[9]。

2) 表面活性剂的增溶作用。当表面活性剂浓度大于临界胶束浓度(CMC)时,可在污泥体系中形成胶束,其极性基团与污泥胞外聚合物(EPS)中及微生物细胞膜表面的蛋白质、核酸等大分子有机物的极性基团连接^[9],形成复合物,亲水基团则朝向

液相,降低液固界面张力,从而使水不溶性或微溶性有机物的溶解度显著增加^[10],同时对污泥絮体结构造成破坏。

3) 表面活性剂的抑菌性。表面活性剂结构中的疏水烷基可与细胞壁相互作用,导致细胞溶解,破坏细胞结构^[6]。表面活性剂亦可改变微生物细胞活性,影响其对上述大分子有机物即底物的利用^[11],包括污泥中可能存在的难降解有机物^[12]。

以上各种作用对达到不同污泥处理目标的影响不尽相同,对同一过程的影响也各有利弊。如电中和作用、增溶作用、抑菌性均可改变污泥絮体结构及EPS,影响结合水及大分子有机物的释放;对结构的破坏使包裹于污泥絮体中的酶得以释放,利于微生物对大分子有机物的利用^[5]。因此表面活性剂在污泥处理过程中的作用机制将在后面的部分分别进行阐述。

2 表面活性剂对污泥脱水的影响

污泥脱水前需先通过物理^[13]、化学^[14]、生物^[15]方法对污泥进行调理,其中化学法为主要方式,常用无机絮凝剂以及有机高分子絮凝剂^[16-19],但均难以将脱水污泥含水率降至80%以下^[20]。与传统调理剂相比,表面活性剂可影响污泥EPS释放,较为明显地改善污泥脱水性能,大幅降低滤饼中水分含量^[17,20]。EPS在污泥脱水过程中扮演非常重要的角色^[21],其能够与水分、细胞等相互作用,阻碍污泥脱水过程^[22-23]。目前的研究中,研究者针对表面活性剂的影响因素开展了较多研究,对其作用机制的研究开展的较少。

2.1 影响表面活性剂对污泥脱水效果的因素

污泥自身所具有的理化性质如污泥絮体结构、污泥颗粒大小、Zeta电位、水分分布、EPS中有机物含量、泥龄等均是影响其脱水性能的重要因素^[3,24]。表面活性剂通过改变污泥性质从而影响污泥脱水性能,目前的研究多集中在表面活性剂的类型、投加剂量、投加方式等对污泥的脱水性能的影响。表1列出了不同表面活性剂对污泥脱水效果的影响。

表面活性剂的类型和投加剂量可显著影响污泥脱水性能。目前污泥脱水过程中,常采用化学表面活性剂进行处理,如对CTAB、BS-12、SDS等不同离子类型的化学表面活性剂研究的较多,而关于生物表面活性剂的研究较少。多数研究者认为,阳离子型或两性离子型表面活性剂相比于阴离子型或非离

子型表面活性剂更利于提高污泥的脱水性能,如同条件下,SDS 对原污泥毛细吸水时间(capillary suction time, CST)几乎不改变,而 CTAB 可使 CST 值降低为原污泥的一半^[2]。从投加剂量来看,绝大多数研究者认为表面活性剂在一定剂量范围内利于提高污泥脱水性能,超过一定值后污泥脱水性能随投加剂量增加而恶化或提高程度减慢,如 HONG 等^[25]投加 DDBAC 促进污泥脱水,随剂量增加,脱水污泥含水率及结合水含量随之降低;投加剂量高于 $75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 后,两者增加幅度减缓;增加至 $150 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,脱水污泥含水率由 79.36% 降低至 62.95%,污泥结合水含量由 $3.24 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低至 $1.64 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表面活性剂常配合其他化学物质如聚合电解质、 FeCl_3 等或结合其他手段如电解作用、调节 pH 等共同调理污泥,一定范围内可节约表面活性剂用量或提高脱水效果。如表面活性剂配合聚合电解质调理时,当两者带电性相同时利于脱水,通常阳离子表面活性剂可辅助阳离子聚合电解质提高污泥脱水效果;当以 FeCl_3 和 CaO 为调理剂时,CHEN 等^[17]配合使用甜菜碱可使泥饼含水量降至 74% ~ 78%,优于传统调理和过滤方法所能达到的脱水污泥含水率(通常为 80% ~ 82%),结合酸处理可使含水量进一步降低至 69% ~ 75%;YUAN 等^[26]的研究结果表明,在达到相同 CST 时,结合电解作用可节约表面活

性剂用量,相比于未进行电解作用时 CTAB 的投加剂量减小 66.7%,且对污泥脱水性能的提高效果明显,而投加 SDS 和 Triton X-100 则使污泥脱水性能恶化。

2.2 表面活性剂促进污泥脱水的机制

通过微观观察剩余污泥絮体结构,可以发现,污泥絮体内部微生物细胞与 EPS 交联结合^[32],形成布满孔隙和通道的聚合物网络^[33],使污泥体系中包含了大量的自由水及结合水,不利于污泥有效脱水。利用表面活性剂处理污泥,其能够与污泥中大分子有机物相互作用,主要通过改变污泥 EPS,包括改变污泥絮体结构、影响污泥 EPS 释放等,从而影响污泥脱水性能。此外,表面活性剂对微生物细胞的破裂作用亦会对污泥脱水作出小部分贡献。

2.2.1 对污泥胞外聚合物的改变

表面活性剂对污泥 EPS 释放的改变影响污泥絮体中水分的排出或释放,主要表现在对污泥液相中 EPS 形式及其各组分浓度的影响。从整体来看,表面活性剂的增溶和分散作用使 EPS 脱离污泥絮体溶于液相^[20,29,34]。当污泥液相中 EPS 浓度低时,污泥脱水性能随液相中 EPS 浓度增加而提高,污泥结合水含量降低^[27-28];但若表面活性剂投加剂量过高,使过多的 EPS 向污泥液相释放,其通过氢键作用力及静电作用力大量持有水分,不利于污泥脱水性能的提高^[35]。而多数研究中,表面活性剂对

表 1 不同表面活性剂对污泥脱水效果的影响

Table 1 Effect of different surfactants on sludge dewatering

表面活性剂	表面活性剂投加剂量/ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	处理效果						参考文献	
		含水率/%		CST/s		SRF/($10^{12} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$)			
		前	后	前	后	前	后		
阳离子型	CTAB	0.20	81.56	68.24	129	64	—	—	[2]
	CTAB	0.20	99.3	约 93.0	约 80	约 80	5.91	0.087	[28]
	CTAB	0.40	80.5	73.8	—	—	59.8	41.1	[11]
	CTAB	$0.50^{1)}$	—	—	68.0	54.8	—	—	[27]
	CTAB	1.50	—	—	73.0	53.1	—	—	[27]
	DTAB	0.40	80.5	76.7	—	—	59.8	34.2	[11]
	DDBAC	0.075	79.36	66.61	—	—	—	—	[26]
两性离子型	BS-12	$0.073^{2)}$	76.08	73.99	—	—	—	—	[21]
	BS-12	$0.080^{3)}$	85.40	78.92	—	—	—	—	[29]
	BS-12	0.20	82.11	76.93	—	—	—	—	[18]
	BS-12	$0.20^{4)}$	79.12	75.24	—	—	—	—	[18]
	阴离子型	SDS	0.15	81.56	75.29	129	约 132	—	—
SDS	0.40	73.1 ⁵⁾	85.3	21.1	107.8	11.8	115	[30]	
SDS	3.0	—	—	51.7	241.6	1.64	4.61	[27]	
鼠李糖脂	0.10	82.06	62.95	—	—	—	—	[31]	
非离子型	Triton X-100	3.0	—	—	提高 175.1%		提高 386.2%		[27]

注:CTAB 为十六烷基三甲基溴化铵,DTAB 为十二烷基三甲基溴化铵,DDBAC 为十二烷基二甲基苄基氯化铵,BS-12 为十二烷基二甲基甜菜碱,SDS 为十二烷基硫酸钠,Triton X-100 为聚乙二醇辛基苯基醚,CST 为毛细吸水时间,SRF 为污泥比阻。1) 配合电解作用;2),4) 配合 pH=2.5;3) $0.078 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ DS FeCl_3 和 $0.187 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ DS CaO 作为絮凝剂;5) SDS 投加量为 $0.104 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时测得。

EPS不同形式(S(slime layer)-EPS、LB(loosely bound)-EPS和TB(tightly bound)-EPS^[36-37])或其组分(蛋白质、碳水化合物、核酸等)的影响规律与对EPS总体浓度的影响规律基本吻合,如DDBAC能够减弱污泥絮体对TB-EPS和LB-EPS的结合,使TB-EPS向LB-EPS和S-EPS转化、LB-EPS向S-EPS转化,大幅提高蛋白质、多糖的水溶性并将其部分水解,由此结合水转变为自由水并释放,污泥脱水性能提高^[25]。

2.2.2 对污泥絮体中微生物细胞的破裂

表面活性剂同样可通过上述作用使微生物细胞表面的膜蛋白^[38]等大分子有机物溶于液相。表面活性剂结构中的疏水烷基还可与细胞壁相互作用,如CTAB能吸附在污泥表面,小分子体积的CTAB易渗透进入污泥絮体的内部孔隙,与细胞接触,通过静电吸引、氢键作用力以及疏水间作用力吸附在细胞上,使细胞壁聚集,抑制营养摄入,从而导致细胞破裂死亡,释放胞内物质^[2,6],使细胞内部水得以释放^[10]。但这部分水在污泥絮体中仅占有很小的比例,一般黏附于污泥颗粒表面的附着水和存在于污泥颗粒及微生物细胞内部的内部水占总水分的10%左右。因此,表面活性剂对微生物细胞的破裂释放出来的内部水对污泥整体脱水的贡献较小。

3 表面活性剂对污泥厌氧产酸的影响

在剩余污泥资源化研究方面,表面活性剂可用

于污泥厌氧发酵产生挥发性脂肪酸(VFAs)、污泥好氧堆肥、提高以剩余污泥为燃料的微生物燃料电池(MFC)的产电性能等,其中后两者的研究较少。诸多研究表明表面活性剂可提高厌氧发酵作为限速步骤的水解速率,提高VFAs累积产量,因此本部分主要阐述表面活性剂对污泥厌氧发酵过程的影响。

3.1 不同表面活性剂促进污泥厌氧发酵产酸情况

利用表面活性剂促进污泥厌氧发酵产酸的相关研究总结见表2。表面活性剂的类型是影响发酵产酸情况的重要因素之一,化学和生物表面活性剂均较为常用,其中化学表面活性剂的应用出现较早且更为普遍,如SDS、SDBS、CTAB、烷基多苷等;而生物表面活性剂在近年来逐渐被引入,因其通常无毒或低毒,可被生物降解,环境危害小,如表面活性素、鼠李糖脂、茶皂素等。

表面活性剂的投加剂量是另一重要影响因素,有机酸整体累积量随投加剂量增大而增大,超过最佳剂量后维持在相近水平;生物表面活性剂通常能够在相对化学表面活性剂更低的投加剂量下促使有机质含量较低的污泥在更短的厌氧发酵时间内达到更高的产酸量。此外,在投加剂量一定的情况下,随发酵时间的进行产酸量也随之先逐渐增大,一般在发酵第3~6天达到最大值,为800~3 800 mg·L⁻¹不等,之后维持不变或有所下降。从目前的研究情况来看,HUANG等^[11]的结果最具优势,在30℃条件

表2 不同表面活性剂对剩余污泥厌氧发酵产酸的促进效果

Table 2 Enhancement of different surfactants on VFAs production during WAS anaerobic fermentation

表面活性剂		投加剂量/ (g·g ⁻¹)	有机质含量/ (mg·L ⁻¹)	反应器类型和运行条件	有机酸累积量/ (mg·L ⁻¹)	最高产酸量 出现时间/d	参考 文献		
化学 表面 活性 剂	阳离子型	CTAC	0.1	15 194	批次反应器,21℃,发酵周期=20 d	864	4 d	[39]	
			0.02	14 878	批次反应器,发酵周期=21 d	2 599	6 d	[40]	
			0.02	14 878	批次反应器,21℃,发酵周期=21 d	2 599	6 d	[7]	
	阴离子型	SDBS		0.02	18 400	批次反应器,21℃,发酵周期=14 d	2 610	6 d	[41]
						批次反应器,55℃,发酵周期=14 d	2 040	6 d	[41]
				0.02	12 035	连续反应器,20℃,SRT=12 d	1 142	—	[5]
				0.02	12 035	连续反应器,21℃,SRT=12 d	1 150	—	[42]
				0.02	12 035	连续反应器,21℃,pH=10,SRT=12 d	2 056	—	[5]
		SDS	0.25	14 890	批次反应器,21℃,发酵周期=21 d	3 066	18 d	[43]	
	两性离子型	咪唑啉	0.3	15 194	批次反应器,21℃,发酵周期=20 d	990	4 d	[39]	
非离子型	APG	0.2	2 748	批次反应器,30℃,发酵周期=48 h	2 221	12 h	[44]		
生物 表面 活性 剂			0.04	20 127	批次反应器,35℃,发酵周期=8 d	3 840	4 d	[45]	
	阴离子型	鼠李糖脂		0.05	10 600	批次反应器,30℃,发酵周期=12 d	3 300	4 d	[11]
				0.3	9 760	批次反应器,30℃,pH=9,发酵周期=9 d	3 130	3 d	[46]
				0.3	9 760	批次反应器,30℃,发酵周期=12 d	1 830	3 d	[47]
				表面活性素	0.05	10 600	批次反应器,30℃,发酵周期=12 d	3 300	4 d
	非离子型	茶皂素	0.10	10 600	批次反应器,30℃,发酵周期=12 d	3 100	5 d	[11]	

注:CTAC,十六烷基三甲基氯化铵;SDBS,十二烷基苯磺酸钠;SDS,十二烷基硫酸钠;咪唑啉,APG,烷基多苷。

下,利用 $0.05 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ DS 鼠李糖脂使有机质含量为 $10\ 600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的污泥在厌氧发酵 4 d 后 VFAs 产生量达到 $3\ 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外,污泥来源、反应器及其运行参数等亦会影响污泥厌氧发酵过程中有机酸的累积情况。

3.2 表面活性剂促进污泥厌氧发酵产酸的作用机制

污泥厌氧发酵产酸过程主要包括大分子不溶性有机物水解为底物的过程和厌氧微生物将底物转化为发酵产物的过程。研究表明,表面活性剂在促进污泥厌氧发酵产酸过程中的作用机制主要包括 2 个方面:一方面是促进发酵底物溶出水解;另一方面是影响微生物活性进而影响厌氧发酵效率。

3.2.1 促进发酵底物溶出水解

在表面活性剂作用下的污泥厌氧发酵过程中,溶出的污泥絮体及细胞内部的碳水化合物、蛋白质、腐植酸等,是微生物所利用的底物;同时,表面活性剂对污泥絮体结构的破坏可使絮体内部、细胞表面或内部束缚的水解酶(如蛋白酶、葡萄糖苷酶等)释放,增加底物与水解酶等的接触机会,酶活力得以充分发挥,提高微生物水解酸化效率^[5]。生物表面活性剂通常具有更优良的表面活性,对发酵底物的溶出水解效果更好,如 HUANG 等^[11]选用的 3 种生物表面活性剂可使污泥厌氧发酵体系中有有机物持续溶出,易降解有机物的含量和比例也高于原污泥,主要原因在于生物表面活性剂在最佳投加剂量下使得酸性、碱性、中性蛋白酶及 α -葡萄糖苷酶的比酶活力提高至原污泥的 1.67 ~ 7.58 倍不等,提高了大分子物质的水解效率;此外,一些生物表面活性剂具有易生物降解的特性,如茶皂素的降解可对 VFAs 的累积作出一定贡献。

但值得注意的是,上述过程中表面活性剂也促进了氮、磷的释放,不利于底物向资源化产物方向转化^[48]。实际工程中常通过鸟粪石法对氨氮加以去除,去除效果与 N/P 比有关^[49],因此在实际应用中需对表面活性剂的类型及投加剂量加以控制。

3.2.2 影响微生物活性

大分子不溶性有机物转化为溶解态有机物后,产酸微生物将利用这些底物对其进行转化产生 VFAs,与此同时产甲烷菌将消耗部分 VFAs 产生 CH_4 。目前的研究中,多采用脱氢酶反映微生物活性^[50]、酸化过程关键酶乙酸激酶和甲烷化过程关键酶辅酶 F₄₂₀ 酶活力反映酸化和甲烷化过程微生物活

性^[51]。研究表明,生物表面活性剂可促进污泥酸化过程微生物活性^[7],化学表面活性剂主要表现为抑制作用^[5,11];而对于甲烷化过程微生物活性,表面活性剂则多表现出显著抑制作用^[43,45]。由以上分析可知,VFAs 的累积产量是表面活性剂对污泥颗粒态有机物溶出水解、酸化过程微生物活性及甲烷化过程微生物活性影响综合作用的结果。在底物充足的基础上,化学表面活性剂对微生物活性的抑制较为明显,使微生物不能有效利用溶出的有机物,有机酸产量受到一定程度的影响;而多数生物表面活性剂对微生物活性的抑制作用不显著,因而有机酸累积量高于化学表面活性剂^[11]。

3.2.3 改变微生物群落

除微生物活性外,表面活性剂可对微生物群落丰度及结构造成改变从而影响厌氧发酵产物,但目前相关研究很少。CHEN 等^[5]利用荧光原位杂交(FISH)技术得出,SDBS 可提高污泥厌氧发酵过程中细菌丰度而降低古菌丰度的结论。这一定程度上解释了 SDBS 促进 VFAs 产生而降低 CH_4 产量的现象。除此之外,近年来,高通量测序技术逐渐被引入环境领域,ZHOU 等^[52]利用 454 焦磷酸测序,比较了鼠李糖脂与 SDS、SDBS 对污泥厌氧发酵产 VFAs 的影响,结果表明,投加鼠李糖脂的污泥中,产酸细菌丰度显著高于投加 SDS 和 SDBS 的污泥,说明投加生物表面活性剂更有利于产酸微生物的富集和活性的发挥。

综合全文,将表面活性剂引入剩余污泥处理过程中,其对污泥絮体结构、大分子有机物溶解性、微生物细胞完整性以及微生物活性等均会产生影响,进而促进了污泥脱水及厌氧发酵效果。由于表面活性剂成本较高,目前尚无表面活性剂实际应用于污泥处理的报道,文献中已经报道的中试规模主要采用碱性条件促进污泥厌氧发酵产酸,并考察了发酵液进行絮凝脱水并作为补充碳源^[53]以及发酵液氮磷去除效果对污泥脱水性能影响^[54]的研究。表面活性剂应用于污泥产酸及后续处理的过程中,由于其具有多种作用机制,对污泥脱水及污泥厌氧发酵过程的影响并非相互独立,而是存在交互影响。推测投加合适剂量的表面活性剂,其对厌氧发酵过程中有机物溶解性的提高、污泥絮体结构的改变以及微生物细胞的破裂等作用,在提高产酸效率的同时,也将利于后续对发酵液的脱水效果。本课题组采用茶皂素结合 $\text{pH} = 9$ 的碱性条件作为中试污泥厌氧

发酵条件,发酵液经同步絮凝及氮磷去除后,可作为分点进水 A²O 工艺的优质补充碳源,使出水指标稳定且达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)一级 A 标准;发酵后产生的污泥混合液比阻降至 $5 \times 10^{12} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下,更易于脱水。

4 结语与展望

表面活性剂的两亲基团及优良的表面活性使其具有电中和、增溶以及抑菌等作用,可改变污泥絮体的结构、组成、微生物活性等,从而影响污泥脱水及厌氧发酵过程。

1) 机理方面,由于污泥絮体及 EPS 的复杂性,表面活性剂在污泥絮凝、脱水过程中的作用尚存在争议,导致作用机理尚不明晰。总体来讲,在污泥的各种处理过程中,表面活性剂与污泥絮体中 EPS 的相互作用是其根本,是研究表面活性剂对污泥絮体影响及处理效果的突破点和难点所在,具有重要的理论价值。关于表面活性剂与单一物质(如外膜蛋白 A、壳聚糖等)之间相互作用的研究可作为污泥体系研究的参考依据。

2) 实际应用方面,目前尚无将表面活性剂用于中试规模或实际污泥处理的案例,且关于表面活性剂对厌氧发酵及发酵液后续絮凝脱水等过程的交互影响缺乏针对性研究,是进一步探索表面活性剂实际应用效果的潜在方向。

3) 与化学表面活性剂相比,生物表面活性剂的处理效果更为优良,处理后污泥的环境危害相对较小,其在剩余污泥处理与资源化方面具有一定的应用潜力及广阔的应用前景。但生物表面活性剂生产成本相对较高,目前较难大规模应用于市政污泥的处理。因此,关于生物表面活性剂的促产、降低生产成本等方面的研究是促进其应用的核心。本课题组已针对利用废弃物生物合成表面活性剂进行了较多研究,有待展开进一步研究降低生物表面活性剂成本,为实现表面活性剂的广泛应用提供支撑。

参考文献

- [1] GHOSH S., CONRAD J. R., KLASS D. L. Anaerobic acidogenesis of wastewater sludge. *Journal Water Pollution Control Federation*, **1975**, 47(1): 30-45
- [2] FU Jiajun, XIA Chenjiao, WANG Ying, et al. An investigation for the key role of surfactants in activated sludge dewatering. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **2010**, 43(2): 238-246
- [3] MIKKELSEN L. H., KEIDING K. Physico-chemical characteristics of full scale sewage sludges with implications to dewatering. *Water Research*, **2002**, 36(10): 2451-2462
- [4] SUN Yongjun, ZHENG Huaili, ZHAI Jun, et al. Effects of surfactants on the improvement of sludge dewaterability using cationic flocculants. *PLoS One*, **2014**, 9(10): e111036
- [5] CHEN Yinguang, LIU Kun, SU Yinglong, et al. Continuous bioproduction of short-chain fatty acids from sludge enhanced by the combined use of surfactant and alkaline pH. *Bioresource Technology*, **2013**, 140: 97-102
- [6] MUTHUKUMAR N., MARUTHAMUTHU S., PALANISWAMY N. Role of cationic and nonionic surfactants on biocidal efficiency in diesel-water interface. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2007**, 57(2): 152-160
- [7] JIANG Su, CHEN Yinguang, ZHOU Qi, et al. Biological short-chain fatty acids (SCFAs) production from waste-activated sludge affected by surfactant. *Water Research*, **2007**, 41(14): 3112-3120
- [8] YUAN C., WENG C. H. Electrokinetic enhancement removal of heavy metals from industrial wastewater sludge. *Chemosphere*, **2006**, 65(1): 88-96
- [9] FLEMMING H. C., WINGENDER J. The biofilm matrix. *Nature Reviews Microbiology*, **2010**, 8(9): 623-633
- [10] WANG Longfei, HE Dongqin, TONG Zhonghua, et al. Characterization of dewatering process of activated sludge assisted by cationic surfactants. *Biochemical Engineering Journal*, **2014**, 91: 174-178
- [11] HUANG Xiangfeng, SHEN Changming, LIU Jia, et al. Improved volatile fatty acid production during waste activated sludge anaerobic fermentation by different bio-surfactants. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 264: 280-290
- [12] ZHENG Xuejing, BLAIS J. F., MERCIER G., et al. PAH removal from spiked municipal wastewater sewage sludge using biological, chemical and electrochemical treatments. *Chemosphere*, **2007**, 68(6): 1143-1152
- [13] TIEHM A., NICKEL K., ZELHORN M., et al. Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization. *Water Research*, **2001**, 35(8): 2003-2009
- [14] BORÁN J., HOUDKOVÁ L., ELSÄBER T. Processing of sewage sludge: Dependence of sludge dewatering efficiency on amount of flocculant. *Resources, Conservation and Recycling*, **2010**, 54(5): 278-282
- [15] YANG Qi, LUO Kun, LI Xiaoming, et al. Enhanced efficiency of biological excess sludge hydrolysis under anaero-

- bic digestion by additional enzymes. *Bioresource Technology*, **2010**, 101(9): 2924-2930
- [16] HUANG C., PAN J. R., FU C. G., et al. Effects of surfactant addition on dewatering of alum sludges. *Journal of Environmental Engineering*, **2002**, 128(12): 1121-1127
- [17] CHEN Yinguang, CHEN Yinsheng, GU Guowei. Influence of pretreating activated sludge with acid and surfactant prior to conventional conditioning on filtration dewatering. *Chemical Engineering Journal*, **2004**, 99(2): 137-143
- [18] NEYENS E., BAEYENS J., DEWIL R., et al. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering. *Journal of Hazardous Materials*, **2004**, 106(2/3): 83-92
- [19] RUIZ-HERNANDO M., MARTINEZ-ELORZA G., LABANDA J., et al. Dewaterability of sewage sludge by ultrasonic, thermal and chemical treatments. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 230: 102-110
- [20] CHEN Yinguang, YANG Haizhen, GU Guowei. Effect of acid and surfactant treatment on activated sludge dewatering and settling. *Water Research*, **2001**, 35(11): 2615-2620
- [21] HOUGHTON J. I., QUARMBY J., STEPHENSON T. Municipal wastewater sludge dewaterability and the presence of microbial extracellular polymer. *Water Science & Technology*, **2001**, 44(2/3): 373-379
- [22] POXON T. L., DARBY J. L. Extracellular polyanions in digested sludge: Measurement and relationship to sludge dewaterability. *Water Research*, **1997**, 31(4): 749-758
- [23] LIU Yan, FANG H. H. P. Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on flocculation, settling, and dewatering of activated sludge. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **2003**, 33(3): 237-273
- [24] 刘军, 顾国维. 对影响污泥脱水性能的污染性质的评价. *污染防治技术*, **1994**, 7(3): 16-18
- LIU Jun, GU Guowei. An assessment of sludge characteristics effecting sludge-dewater. *Pollution Control Technology*, **1994**, 7(3): 16-18 (in Chinese)
- [25] HONG Chen, SI Yanxiao, XING Yi, et al. Effect of surfactant on bound water content and extracellular polymers substances distribution in sludge. *RSC Advances*, **2015**, 5(30): 23383-23390
- [26] YUAN Haiping, ZHU Nanwen, SONG Fanyong. Dewaterability characteristics of sludge conditioned with surfactants pretreatment by electrolysis. *Bioresource Technology*, **2011**, 102(3): 2308-2315
- [27] 鹿雯, 张登峰, 胡开林, 等. 阳离子表面活性剂对污泥脱水性能的影响和作用机理. *环境化学*, **2008**, 27(4): 444-448
- LU Wen, ZHANG Dengfeng, HU Kailin, et al. Effect and mechanism of cationic surfactants on sludge dewaterability. *Environmental Chemistry*, **2008**, 27(4): 444-448 (in Chinese)
- [28] 李恺, 叶志平, 李焕文, 等. 表面活性剂 CTAC 对活性污泥的脱水性能及其机理研究. *华南师范大学学报(自然科学版)*, **2010**(2): 76-81
- LI Kai, YE Zhiping, LI Huanwen, et al. Study of surfactants CTAC on activated sludge's dewaterability and mechanism. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, **2010**(2): 76-81 (in Chinese)
- [29] 陈银广, 杨海真, 吴桂标, 等. 表面活性剂改进活性污泥的脱水性能及其作用机理. *环境科学*, **2000**, 21(5): 97-100
- CHEN Yinguang, YANG Haizhen, WU Guibiao, et al. Surfactant improving activated sludge dewaterability and its mechanism. *Environmental Science*, **2000**, 21(5): 97-100 (in Chinese)
- [30] WANG Longfei, WANG Lingling, LI Wenwei, et al. Surfactant-mediated settleability and dewaterability of activated sludge. *Chemical Engineering Science*, **2014**, 116: 228-234
- [31] 杨麒, 邓晓, 罗琨, 等. 生物表面活性剂对污泥脱水性能的影响. *湖南大学学报(自然科学版)*, **2014**, 41(7): 64-69
- YANG Qi, DENG Xiao, LUO Kun, et al. Effect of bio-surfactant on sludge dewaterability. *Journal of Hunan University (Natural Sciences)*, **2014**, 41(7): 64-69 (in Chinese)
- [32] JORAND F., ZARTARIAN F., THOMAS F., et al. Chemical and structural (2D) linkage between bacteria within activated sludge flocs. *Water Research*, **1995**, 29(7): 1639-1647
- [33] LI Dahong, GANCZARCZYK J. J. Structure of activated sludge flocs. *Biotechnology and Bioengineering*, **1990**, 35(1): 57-65
- [34] PAN J. R. S., HUANG C., FU C. G. Effect of surfactant on alum sludge conditioning and dewaterability. *Water Science & Technology*, **2000**, 41(8): 17-22
- [35] CHANG G. R., LIU J. C., LEE D. J. Co-conditioning and dewatering of chemical sludge and waste activated sludge. *Water Research*, **2001**, 35(3): 786-794
- [36] RASZKA A., CHORVATOVA M., WANNER J. The role and significance of extracellular polymers in activated

- sludge. Part I: Literature review. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, **2006**, 34(5): 411-424
- [37] MORE T. T., YADAV J. S. S., YAN S., et al. Extracellular polymeric substances of bacteria and their potential environmental applications. *Journal of Environmental Management*, **2014**, 144: 1-25
- [38] ANDERSEN K. K., OTZEN D. E. Folding of outer membrane protein A in the anionic biosurfactant rhamnolipid. *Febs Letters*, **2014**, 588(10): 1955-1960
- [39] 张礼平, 陈银广, 姜苏, 等. 两种表面活性剂对剩余污泥产酸影响的比较研究. *环境科学学报*, **2007**, 27(1): 96-100
ZHANG Liping, CHEN Yinguang, JIANG Su, et al. A comparative study on the influence of two surfactants on acidogenesis activated sludge. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2007**, 27(1): 96-100 (in Chinese)
- [40] 姜苏, 陈银广, 周琪. 直链烷基苯磺酸盐促进剩余污泥产生短链脂肪酸的研究. *环境科学学报*, **2007**, 27(8): 1300-1304
JIANG Su, CHEN Yinguang, ZHOU Qi. Improved short-chain fatty acids (SCFAs) production from waste activated sludge by linear alkylbenzene sulfonates (LAS). *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2007**, 27(8): 1300-1304 (in Chinese)
- [41] ZHANG Peng, CHEN Yinguang, ZHOU Qi. Effect of surfactant on hydrolysis products accumulation and short-chain fatty acids (SCFA) production during mesophilic and thermophilic fermentation of waste activated sludge: Kinetic studies. *Bioresource Technology*, **2010**, 101(18): 6902-6909
- [42] ZHANG Peng, CHEN Yinguang, HUANG Tianyin, 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. *Chemical Engineering Journal*, **2009**, 148(2/3): 348-353
- [43] JIANG Su, CHEN Yinguang, ZHOU Qi. Effect of sodium dodecyl sulfate on waste activated sludge hydrolysis and acidification. *Chemical Engineering Journal*, **2007**, 132(1/2/3): 311-317
- [44] 陈灿, 孙秀云, 黄诚, 等. 烷基多苷促进污泥水解产酸的研究. *环境科学*, **2014**, 35(3): 1009-1015
CHEN Chan, SUN Xiuyun, HUANG Cheng, et al. Enhanced hydrolysis and acidification of waste activated sludge by alkyl polyglycosides. *Environmental Science*, **2014**, 35(3): 1009-1015 (in Chinese)
- [45] ZHOU Aijun, YANG Chunxue, GUO Zechong, et al. Volatile fatty acids accumulation and rhamnolipid generation *in situ* from waste activated sludge fermentation stimulated by external rhamnolipid addition. *Biochemical Engineering Journal*, **2013**, 77: 240-245
- [46] LUO Kun, YE Qing, YI Xin, et al. Hydrolysis and acidification of waste-activated sludge in the presence of biosurfactant rhamnolipid: Effect of pH. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **2013**, 97(12): 5597-5604
- [47] YI Xin, LUO Kun, YANG Qi, et al. Enhanced hydrolysis and acidification of waste activated sludge by biosurfactant rhamnolipid. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **2013**, 171(6): 1416-1428
- [48] LEE W. S., CHUA A. S. M., YEOH H. K., et al. A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 235: 83-99
- [49] STRATFUL I., SCRIMSHAW M., LESTER J. N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Research*, **2001**, 35(17): 4191-4199
- [50] AWONG J., BITTON G., KOOPMAN B. ATP, oxygen uptake rate and INT-dehydrogenase activity of actinomyce-te foams. *Water Research*, **1985**, 19(7): 917-921
- [51] MU Hui, CHEN Yinguang, XIAO Naidong. Effects of metal oxide nanoparticles (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 and ZnO) on waste activated sludge anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, **2011**, 102(22): 10305-10311
- [52] ZHOU Aijun, LIU Wenzong, VARRONE C., et al. Evaluation of surfactants on waste activated sludge fermentation by pyrosequencing analysis. *Bioresource Technology*, **2015**, 192: 835-840
- [53] LI Xiang, CHEN Hong, HU Lanfang, et al. Pilot-scale waste activated sludge alkaline fermentation, fermentation liquid separation, and application of fermentation liquid to improve biological nutrient removal. *Environmental Science & Technology*, **2011**, 45(5): 1834-1839
- [54] ZHANG Chao, CHEN Yinguang. Simultaneous nitrogen and phosphorus recovery from sludge-fermentation liquid mixture and application of the fermentation liquid to enhance municipal wastewater biological nutrient removal. *Environmental Science & Technology*, **2009**, 43(16): 6164-6170