

热水解预处理改善污泥的厌氧消化性能

王治军, 王伟

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 先将污泥进行热水解预处理, 其后测定生物化学甲烷势 (BMP) 来研究热水解对污泥厌氧消化性能的影响。结果表明, 热水解预处理能加速污泥中固体有机物的溶解, 溶解后的有机物进一步水解生成低分子物质, 其中挥发性有机酸占溶解性 COD (SCOD) 的 30% ~ 40%, 从而污泥的厌氧消化性能得到明显改善。最合适的热水解温度和热水解时间为 170 °C、30 min。此条件下, 污泥厌氧消化时总 COD (TCOD) 去除率从预处理前的 38.11% 提高到 56.78%, 污泥中 TCOD 的沼气产率从 160 mL/g 提高到 250 mL/g。

关键词: 污泥; 热水解; 生物化学甲烷势; 消化性能; 厌氧消化

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)01-0068-04

Enhancement of Sewage Sludge Anaerobic Digestibility by Thermal Hydrolysis Pretreatment

WANG Zhi-jun, WANG Wei

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Biochemical methane potential (BMP) experiments of thermohydrolyzed sewage sludge are carried out to investigate the effects of thermal hydrolysis on the digestibility of sewage sludge. The results show that thermal hydrolysis pretreatment can facilitate the dissolving of organic solid in sludge, and soluble organics hydrolyzed into low molecular organics, in which volatile fat acids accounted for 30% ~ 40% of soluble COD, so the digestibility of sewage sludge remarkably improved. The optimum pretreatment temperature and holding time were 170 °C and 30 minutes, under which the total COD removal rate enhanced from original 38.11% to 56.78%, and biogas production rate of COD in feeding sludge from 160 mL/g to 250 mL/g.

Key words: sewage sludge; thermal hydrolysis; BMP; digestibility; anaerobic digestion

污泥厌氧消化可以回收沼气、有效杀灭病原菌、实现污泥的稳定化和减量化, 因此厌氧消化技术在世界各国得到广泛应用。厌氧消化时, 污泥在微生物的作用下要经历水解、产酸及产甲烷三个阶段。污泥大部分有机物在微生物细胞内, 由于微生物细胞壁和细胞膜的天然屏障作用, 其它活的微生物细胞所分泌的水解酶对这部分有机物进行水解的速率低, 因此水解是污泥厌氧生化降解的控制性步骤^[1]。由于污泥水解速率低, 传统的厌氧消化存在消化速率低、停留时间长 (20 ~ 30 d)、处理效率低 (挥发性固体 VS 的去除率 30% ~ 40%) 等不足。近年来, 人们开始研究能有效破碎污泥细胞并提高污泥水解速率的物理化学预处理技术, 以期改善污泥的厌氧消化性能、提高处理效率、增大甲烷产量^[2, 3]。这些技术包括机械破碎、超声波破碎、热水解、酶处理及酸、碱处理^[4, 5]。本文将热水解 (Thermal hydrolysis) 作为改善污泥厌氧消化性能的预处理技术, 探讨了热水解对污泥厌氧消化性能的影响, 确定出最合适的热水解条件。

1 试验部分

1.1 试验装置

热水解试验: GS-1 型高压反应釜 (山东省莱州市化工机械厂), 有效容积为 1 L, 最高温度 350 °C, 最高压力 12.0 MPa。

生物化学甲烷势 (Biochemical Methane Potential, BMP) 试验装置如图 1, 水箱中装有饱和 NaCl

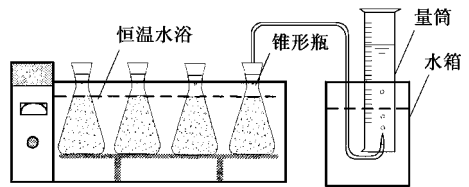


图 1 BMP 试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of BMP experiment

收稿日期: 2004-01-15; 修订日期: 2004-03-23

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002 AA644010)

作者简介: 王治军 (1973 ~), 男, 湖南人, 博士研究生, 讲师, 主要从事污泥处理与处置研究。

溶液,当沼气产量小于 25 mL/d 时,用 25 mL 史氏发酵管代替量筒收集气体.

1.2 试验步骤

热水解试验:污泥先经过 6 号筛(筛孔 3.2 mm ×

3.2 mm)过滤(性质见表 1).分批取 900 mL 置入反应釜中,在不同的条件下进行热水解试验.共设计 5 个温度系列,即 130、150、170、190、210℃,每一温度系列设定的热水解时间分别为 15、30、45、60、75 min.

表 1 剩余污泥性质										
Table 1 Characteristics of sewage sludge										
pH	碱度/ mg·L ⁻¹	TS/ g·L ⁻¹	VS/ g·L ⁻¹	SS/ g·L ⁻¹	VSS/ g·L ⁻¹	TCOD/ g·L ⁻¹	SCOD/ mg·L ⁻¹	TKN/ mg·L ⁻¹	NH ₃ -N/ mg·L ⁻¹	
6.62	780	34.05	18.26	32.06	17.58	33.25	1816	1242	285	

BMP 试验:接种污泥采用在实验室已经培养 3 个月的厌氧消化污泥.取 50 mL 接种污泥加入到 100 mL 锥形瓶中,再加入 40 mL 热水解污泥.同时取 50 mL 种泥作空白样.在连接气路管前,用氮气吹洗锥形瓶 1 min 以驱赶锥形瓶中的剩余空气.试验过程中,每隔 8 h 摇晃一次锥形瓶,每隔 12 h 记录一次产气量.

1.3 分析方法

TS、VS、SS、VSS:称重法;COD:标准重铬酸钾法;pH:Orion 868 型 pH 测定仪;碱度:ZDJ-4A 型自动电位滴定仪;NH₃-N:纳氏试剂比色法;有机酸:SQ-206 型气相色谱仪(FID 检测器);沼气成份:SQ-206 型气相色谱仪(TCD 检测器).

2 结果与讨论

2.1 热水解对污泥化学成分的影响

污泥的固体有机物在热水解过程中经历溶解和水解 2 个过程.首先是微生物絮体的离散和解体,细胞内的有机物质被释放出来不断溶解.其次是溶解性有机物不断水解:脂肪水解成甘油和脂肪酸;碳水化合物水解成小分子的多糖,甚至单糖;蛋白质水解成多肽、二肽、氨基酸,氨基酸进一步水解成低分子有机酸、氨及二氧化碳^[6].从图 2 可以看出,热水解污泥溶解性 COD(SCOD)在总 COD(TCOD)中的比率随着热水解温度和热水解时间的延长不断增大,SCOD/TCOD 从热水解前的 5.46% 逐步增大到 210℃、75 min 条件下的 34.71%.污泥水解液中 30%~40% 的 SCOD 为 C₁~C₅ 挥发性脂肪酸(VFA).随着热水解温度的升高和热水解时间的延长,污泥的总有机酸的浓度也不断升高.图 3 表明了热水解时间为 30 min 时各个温度条件下的 VFA 构成,其中乙酸占 VFA 的 50% 以上.污泥的 pH 随着热水解温度的升高和热水解时间的延长而逐步降低,在 210℃、75 min 条件下,pH 达到最低值 5.62.

氨氮浓度和碱度则增大,氨氮在 289~489 mg/L 的范围变化,碱度在 1108~1587 mg/L 的范围变化.

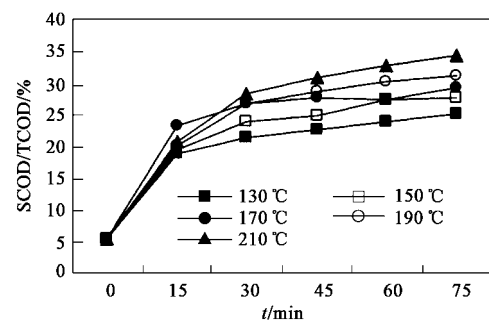


图 2 各个条件下 SCOD 的比率

Fig.2 SCOD fraction of TCOD for all runs

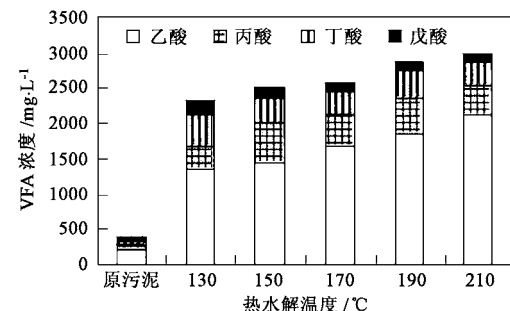


图 3 不同温度下污泥的 VFA 构成

Fig.3 Constitution of VFAs at different temperature

2.2 热水解预处理对污泥厌氧消化性能的影响

热水解预处理加速了污泥的水解,污泥中难以生化降解的固体有机物转化成易生化降解的小分子有机物,因此热水解污泥的厌氧消化性能得到改善^[7].同时,热水解污泥碱度的增大提高了后续厌氧消化体系的缓冲性能.从表 2 可以看出,污泥在 130、150、170、190、210℃热水解 30 min 后厌氧消化的沼气产量和原污泥相比,分别提高 7.80%、29.75%、56.58%、44.87%和 39.51%.当热水解时间为 60 min 时,沼气产量分别提高 20.00%、37.56%、60.97%、46.34%和 34.63%.在 170℃、60 min 的条件下 TCOD 的沼气产率达到最大值

257 mL/g。污泥经过热水解预处理后,有机物的去除率也得到较大幅度的提高。经过 170 ℃、60 min 热水解处理,污泥的有机物去除率达到最大值,TCOD 去除率为 57.20%,VS 去除率为 54.77%,分别比原污泥提高了 50.09%、49.15%。热水解对于沼气中甲烷含量没有显著的影响。由于产气率和有机物去除率可以作为衡量污泥厌氧消化性能的指标,热水解预处理对污泥厌氧消化性能的影响有:①随着热水解温度的升高,污泥的产气率和有机物的去除率提高,在 170 ℃达到最大值,然后又下降;②热水解时间在低温条件下的影响比高温条件更显著。

表 2 热水解污泥的 BMP 试验

Table 2 BMP experiment results of thermo hydrolyzed sewage sludge						
时间 / min	温度 / ℃	气体量 / mL	TCOD 去 除率/ %	VS 去除 率/ %	甲烷含 量/ %	TCOD 产气 率/ mL·g ⁻¹
0 (原污泥)		205	38.11	36.72	59.24	160
	130	221	44.31	39.04	60.03	172
	150	266	51.78	48.11	62.07	207
	170	321	56.78	53.35	62.44	250
	190	297	52.13	47.44	61.88	232
30	210	286	51.88	45.9	62.89	223
	130	246	46.23	41.29	61.21	192
	150	282	52.99	49.9	61.08	220
	170	330	57.20	54.77	62.73	257
	190	300	50.23	46.24	61.08	234
60	210	275	50.50	47.21	61.55	215

从热水解的机理来看,随着热水解温度的升高,污泥的水解速率和水解程度增大,低分子有机物和有机酸浓度增大,因此经过热水解预处理的污泥容易厌氧消化,厌氧消化性能得到改善。然而污泥的 BMP 试验表明,热水解温度提高到 190 ℃时,污泥的厌氧消化性能开始下降。这表明,在高温条件下,污泥除了溶解和水解之外,可能有难降解的中间产物生成。在 BMP 试验完成后,对消化污泥的 SCOD 浓度进行分析。结果发现,随着热水解温度的升高,污泥 SCOD 的处理效率下降,消化污泥的 SCOD 浓度逐步提高(图 4),SCOD 从 130 ℃的 605 mg/L 升高到 210 ℃的 2 960 mg/L(热水解时间皆为 30 min)。这表明水解液中难降解物质抑制了污泥的厌氧消化。Elbing^[8]在考察热水解污泥的生物降解性能时也发现这一现象,并认为这是由于高温条件下发生了美拉德反应(Maillard Reaction)所导致。美拉德反应又称棕色反应,是氨基化合物和羰基化合物之间的缩合反应。温度越高反应越剧烈,所生成的系列复杂产物称为“类黑色素”(Melanoidins)^[9]。类黑色素难以生化降解,从而导致污泥的厌氧消化性能下降。

试验中还发现,污泥经过热水解预处理后,上清液的颜色发生明显的变化,由原来的无色变成黄褐色,且颜色的变化随着热水解温度的升高而加剧。日本的研究表明^[10],这部分呈现黄褐色的物质就是美拉德反应产物,将这部分黄褐色物质分离后在曝气池中进行长时间的处理也难以去除,表明这类黄褐色物质也难被好氧微生物生化降解。

由此可见,热水解一方面促进污泥固体有机物的液化和水解,形成易生化降解的低分子有机物,提高污泥厌氧消化性能;另一方面,随着热水解温度的升高,也会导致难以生化降解的中间产物的形成,在一定程度上抑制厌氧消化。从本试验结果看,合适的热水解温度为 170 ℃。图 5 表示出了 170 ℃序列的热水解污泥的累积产气情况。当热水解时间超过 30 min 后,污泥的产气量提高不大,热水解时间影响较小。由于热水解时间越长,在实际工程中热水解反应器的体积越大,且需要外界提供更多的能量。因此,结合 BMP 试验结果和实际工程的需要,最合适的热水解条件为 170 ℃、30 min。

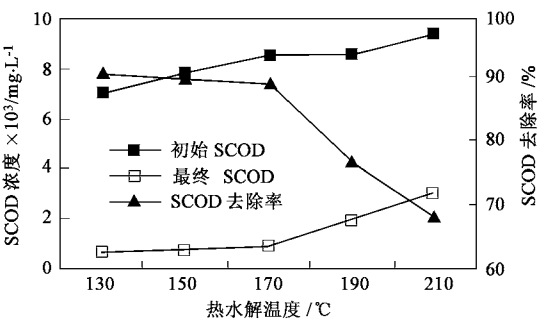


图 4 消化污泥的 SCOD
Fig. 4 SCOD of digested sludge

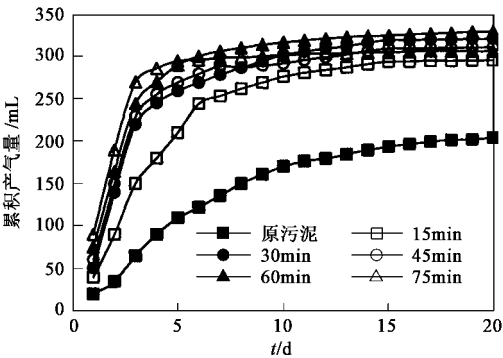


图 5 170 ℃系列的累积产气量
Fig. 5 Cumulative gas production of 170 ℃ run vs. time

2.3 热水解污泥固相、液相的厌氧消化性能
为了探讨热水解污泥的液相和固相的厌氧消化

性能,将在 170 ℃、30 min 条件下处理过的污泥 (TCOD = 32 045 mg/L,SCOD = 8 580 mg/L) 进行离心分离,然后分别将液体和固体进行 BMP 试验,同时和热水解污泥进行对比.试验结果见图 6、图 7.

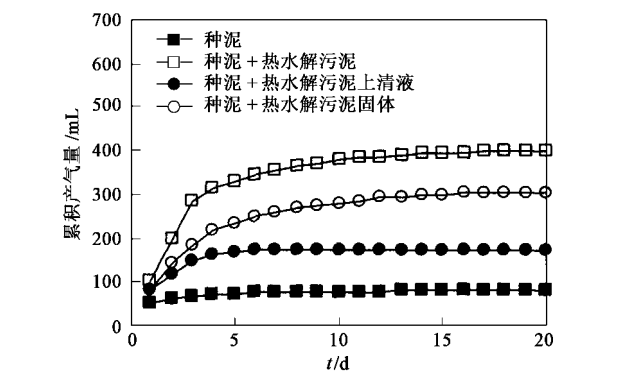


图 6 累积产气量
Fig.6 Cumulative gas production vs. time

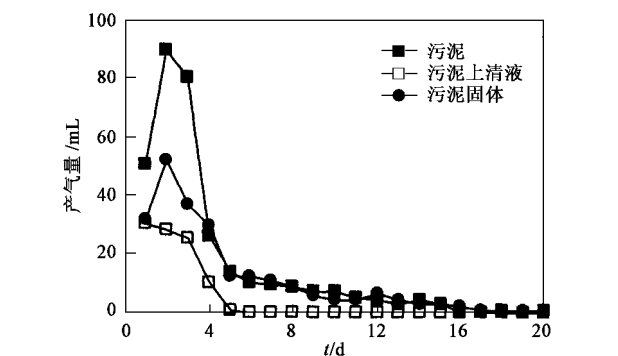


图 7 日产气量
Fig.7 Daily gas production vs. time

从图 6 可以看出,4 个样品在接近 20d 时累计产气量已经不再增大,这表明 BMP 试验中能降解的有机物在 20d 内已经完全降解.从图 6 的累积产气量可以计算出热水解污泥、污泥上清液及污泥固体的日产气量(图 7).从图 7 可以看出,上清液的第 1 天产气量最大,为 30 mL.随后逐渐下降,到第 5 天时,产气停止.此时 SCOD 的去除率为 89.50%.这表明经过 170 ℃热水解处理的污泥上清液容易厌氧消化.热水解污泥的固体物质的日产气量在第 2 天达到最高值,从第 3 天污泥产气量骤降,第 10 天以后日产气量为 4~5 mL,到第 16 天产气量仅 1 mL.表 3 表示出了热水解污泥、上清液、悬浮固体 BMP 试验前后的 TCOD 变化及去除率.悬浮固体的 TCOD 去除率为 44.47%,这比原污泥的 TCOD 去除率要高.表明经过热水解预处理后,污泥悬浮固体的厌氧消化性能也得到提高.

表 3 热水解污泥的液、固相厌氧消化性能			
Table 3 Anaerobic digestibility of liquid and solid of thermo-hydrolyzed sewage sludge			
TCOD	热水解污泥	上清液	悬浮固体
消化前/g	1.282	0.343	0.939
消化后/g	0.57	0.036	0.523
去除量/g	0.726	0.307	0.419
去除率/%	56.60	89.50	44.47

3 结论

- (1) 污泥经过热水解预处理后,SCOD 和 VFA 浓度显著增大,pH 降低,碱度增大.
- (2) 热水解预处理促使污泥固体溶解和水解,从而提高污泥的厌氧消化性能.然而温度过高时,生成的中间产物在一定程度上抑制厌氧消化.最合适的热水解条件为 170 ℃、30 min.此时,污泥 TCOD 去除率从热水解前的 38.11% 提高到 56.78%,污泥中 TCOD 的沼气产率从热水解前的 160 mL/g 提高到 250 mL/g.
- (3) 污泥经过 170 ℃、30 min 的热水解预处理后,上清液容易厌氧消化,TCOD 去除率达到 89.50%.同时,悬浮固体的厌氧消化性能也得到提高,TCOD 去除率为 44.47%.

参考文献:

[1] Pavlostathis S, Gosset J. A kinetic model for anaerobic digestion of biological sludge[J]. Biotech. Bioeng., 1986, 27 (5) :1519 ~ 1530.

[2] 森田弘昭. 下水污泥の有効利用の現状と今後の展望[J]. 環境技術, 2000, 29(5) :2 ~ 9.

[3] Weemaes M P J, Verstraete W H. Evaluation of current wet sludge disintegration techniques [J]. J. Chem. Technol. Biotechnol., 1998, 73(2) :83 ~ 92.

[4] 奥田友章, 古崎康哲, 村上定瞭. 水熱反応を利用した污泥削減化システムに関する基礎研究[A]. 土木学会論文集 [C], 2001, 21(7) : 21 ~ 30.

[5] Müller J A. Prospects and problems of sludge pre-treatment processes[J]. Water Science and Technology, 2001, 44(10) :121 ~ 128.

[6] 王偉. 下水污泥の熱変性メタン発酵プロセスに関する研究 [D]. 日本京都: 京都大学, 1988. 57 ~ 61.

[7] Zheng J, Graff R A, Rinard I. Incorporation of rapid thermal conditioning into a wastewater treatment plant[J]. Fuel Processing Technology, 1998, 56(3) :183 ~ 200.

[8] Elbing G, Dünnebeil A. Thermischer Zellaufschluß mit anschließender Faulung-laboruntersuchungen (Thermal disintegration with subsequent digestion-lab-scale investigation) [J]. Korrespondenz Abwasser, 1999, 46(2) :538 ~ 547.

[9] Martins S I F S. A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modeling[J]. Trends in food science & technology, 2001, 11(9-10) :364 ~ 373.

[10] 佐藤和雄. 余剰污泥の熱処理分離液中の褐色成分の分離と特性[J]. 水処理技術, 1999, 40(2) :41 ~ 44.