

污水处理系统剩余污泥碱处理融胞效果研究

肖本益, 刘俊新*

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 研究了碱处理对污水生物处理系统剩余污泥的融胞效果及其影响因素. 结果表明, 碱处理能够使污泥细胞中有机物溶出, 成为溶解性物质, 从而使污泥液相的溶解性化学需氧量增加. pH 值高于 11.0 时, 污泥的絮体和细胞 2 种结构被破坏, 而 pH 值低于 11 时, 仅能破坏其絮体结构. 碱处理过程中, 起作用的是 OH^- 离子, 但同时加入的金属离子也会影响污泥融胞的效果. 碱处理能减小污泥的重量, VS 的最大去除率可达 48.01% (TS 约为 40.40%, pH 值 13.0 左右时). 污泥粒径随着碱处理 pH 值的升高而减小. 污泥浓度、pH 值和处理时间均是影响碱处理效果的重要因素, 正交试验表明, 在高 pH 值下, 污泥浓度越高, 碱处理污泥融出的 SCOD 总量越多, 但折算为相同 pH 值下, 单位污泥融出的 SCOD 基本不变.

关键词: 碱处理; 融胞; 剩余污泥; pH 值

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)02-0319-05

Study on Treatment of Excess Sludge Under Alkaline Condition

XIAO Ben-yi, LIU Jun-xin

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Disintegration of alkaline treatment on excess sludge and its influencing factors were investigated. The results show that alkaline treatment can increase the soluble chemical demand oxygen (SCOD) by releasing the organic materials from cells to water and converting the insoluble ones to soluble ones. The floc structures and the cell structures of sludge were destroyed in the process of alkaline treatment when the treated pH value was above 11.0. OH^- played the role in the alkaline treatment and the cation would impact the efficiency. The maximal removal of volatile solid (VS) were 48.01% and 40.40% for total solid (TS) when the pH value was 13.0. Sludge size reduced with the increase of pH value. Sludge concentration, pH value and treatment time were three important factors of alkaline treatment. The results of orthogonal experiment indicated that the sludge concentration was a marked factor of affecting the efficiency of alkaline treatment, but the SCOD of unit sludge was almost similar.

Key words: alkaline treatment; disintegration of sludge; excess sludge; pH value

在污水生物处理过程中产生大量剩余污泥, 其数量约为处理污水量的 0.3% ~ 0.5% (以含水率 97% 计). 由于污泥中含有大量的有毒有害物质, 故在排放和处置前必须经过处理. 据统计, 在污水处理厂的全面建设费用中, 用于处理污泥的费用约占 20% ~ 50%, 有的甚至高达 70%^[1]. 因此, 污泥处理是污水处理系统中的一个重要组成部分.

厌氧消化是处理剩余污泥常用的技术, 其中, 水解过程是限速步骤^[2,3]. 由于污泥中的有机物大部分是微生物物质, 为细胞壁所包裹, 因此限制了污泥的厌氧消化, 造成了污泥厌氧消化过程的一些不足: 污泥停留时间长 (20~30d)、消化池容积大^[4]等. 采用适当的预处理, 破坏细胞壁使有机质融出, 可改变污泥中有机物的可利用性, 克服厌氧消化的这些不足, 提高污泥厌氧消化的效率^[4,5].

与其它预处理方法相比, 碱处理具有操作简单、方便, 处理效果好等优点^[4,6], 例如, 利用 0.5mol/L 的 NaOH 溶液进行碱处理后, 污泥的有机碳释放度为 55%^[6]. Rajan 等^[7] 首先提出了污泥碱预处理方

法, 即在污泥厌氧消化前加入碱进行预处理, 这样能使 45% 以上的有机质溶解, 消化过程的产气量、有机碳和 VS (挥发性固体) 的去除率亦随之提高. Lin 等^[8] 和林志高等^[9] 也得到相似结果, 同时还发现厌氧消化的停留时间可大大缩短 (最大可缩短到 7.5d). 李敏等^[10] 简要介绍了不同碱及其剂量对碱处理的影响, 认为 NaOH 的效果比 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 要好, 使用量通常为每 100g TS 8~16g NaOH, 相同加碱量, 固体浓度越高, 前 0.5h 的溶解效果越好^[7].

然而, 目前国内关于污泥碱处理的研究并不多, 关于碱处理对污泥性质的影响及碱处理过程中污泥变化的研究还很少. 本文重点考察了碱性条件下污泥融胞效果及其影响因素.

收稿日期: 2004-12-02; 修订日期: 2005-02-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20277043)

作者简介: 肖本益 (1976~), 男, 博士研究生, 主要从事污泥处理及资源化研究.

* 通讯联系人, E-mail: jxliu@mail.reces.ac.cn.

1 材料与方法

1.1 污泥

试验用污泥取自本试验室的活性污泥系统(容积为 200L),该系统采用生活污水为进水,以北京市某食品厂废水处理站二沉池污泥为种泥进行培养.试验污泥的特性如表 1 所示,其中 TCOD 为污泥悬浮液的总化学需氧量;SCOD 为污泥上清液中溶解性化学需氧量(0.45 μ m 膜过滤后测定).

表 1 污泥的特性

Table 1 Characteristics of sludge

项目	pH	TCOD /mg·L ⁻¹	SCOD /mg·L ⁻¹	TS /g·L ⁻¹	VS /g·L ⁻¹
数值	6.7~7.3	20 000~30 000	80~350	11~30	6~17

1.2 试验方法

取 100mL 污泥加入到 250mL 具塞三角瓶中,在搅拌下加入碱调节污泥的 pH 值(使 pH 值保持稳定 2min),加塞置于空气浴摇床上进行摇瓶搅拌(120r/min $\pm$ 10r/min),并定时取样进行分析.

1.3 分析方法

pH 值采用 pH S-3C 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂)测定,SCOD、TCOD、TS、VS 均采用标准方法测定^[11].污泥的粒径采用激光粒度分析仪(Mastersizer,英国)测定,以 $d_{0.5}$ (占粒径分布 50%的粒径)表示.

2 结果与讨论

2.1 不同碱性 pH 对污泥的融胞作用

用 4mol/L NaOH 将试验污泥的 pH 值分别调节到 9、10、11、12、13,添加量(NaOH/TS)分别约为 0.02、0.04、0.09、0.25、1.05(即 NaOH/VS 为 0.03、0.06、0.13、0.38、1.57),然后置于室温(25 $\pm$ 3 $^{\circ}$ C)下搅拌,定时取污泥样品测定其液相内的 SCOD,结果图 1 所示.

从图 1 可以看出,污泥的液相中 SCOD 随着 pH 的升高而增加,即随着加碱量的增加而增加,pH=9 和 pH=13 时最大相差达到 6 800mg/L 左右.由试验结果可看出,低 pH 值只能破坏污泥的絮凝结构,而不能破坏微生物的细胞结构,因此 SCOD 的增加较少;而高 pH 值破坏上述 2 种结构,进而水解蛋白质及核酸,分解菌体中的糖类^[12],使污泥微生物细胞中原来不溶性的有机物从胞内释放出来,成为溶解性物质,从而提高了污泥液相中的 SCOD 浓度.根据图 1 中的试验结果,在加碱后的 0.5h 内,污泥液相

中 SCOD 的增加率最大,这一结果与 Lin 等^[8]的结果一致.另外,从图 1 还可看出,对于高加碱量时,污泥 SCOD 的增加一直延续到加碱后的 24h 左右,此后 SCOD 的变化很小,甚至还可能而下降. SCOD 增加后下降的原因,可能是被驯化的微生物利用污泥中溶解性有机物,消耗 SCOD 所造成的,Cai 等^[13]报道了相似结果.

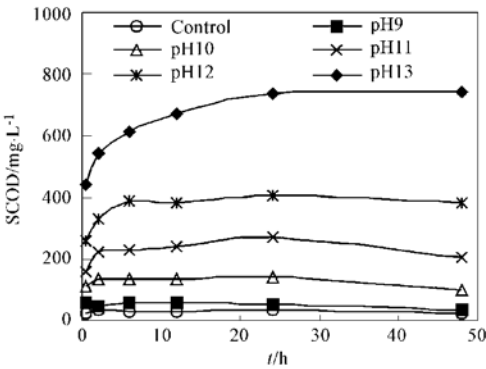


图 1 不同 pH 值下污泥 SCOD 的变化

Fig. 1 Change of SCOD under various pH values

图 2 是采用不同碱性 pH 处理污泥时,污泥的 TS 和 VS 减少率,该结果与图 1 中 SCOD 的增加基本一致.随着处理 pH 值的升高,污泥中微生物细胞内的有机质被融出,转化为液相内可溶性有机物,同时污泥量减少(反映为 TS 和 VS 降低).从图 2 中可以看出,VS 的减少率最大可达到 48.01%(TS 约为 40.40%)左右.

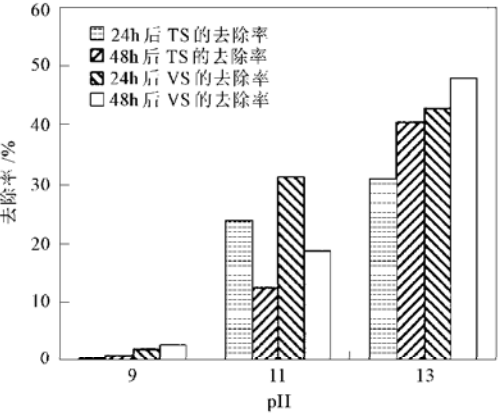


图 2 不同 pH 值下 TS 和 VS 的去除率

Fig. 2 Removal of TS and VS under various pH value

2.2 碱处理对污泥粒径的影响

图 1 和图 2 的试验结果表明,碱处理具有融胞和减少污泥量的作用,为了了解碱处理对污泥表观的影响,试验中对不同 pH 值下,污泥粒径的变化进

行了测定,结果如图3所示,测定时间为加4mol/L NaOH调节污泥pH值至6.9、9、10、11、12和13后的第12h。由试验结果可知,pH值在7~11之间,污泥粒径逐渐减小,但减小的速率较缓慢;而当pH值达到11以上时,污泥粒径开始迅速减小,表明pH=11是一个转折点。污泥粒径减小的原因主要是碱处理破坏了污泥的絮体结构,并进一步将污泥中微生物细胞壁溶解,使细胞破碎。对比图1和图3可以看出,污泥粒径的减小与其SCOD的增加是一致的,污泥粒径减小说明污泥絮体结构被破坏、微生物细胞破碎,溶解性有机物增加,SCOD升高。微生物细胞的破碎与否的界限在pH=11,即pH值高于11时,污泥微生物细胞被破坏;而低于11的pH值仅能破坏污泥絮体结构。

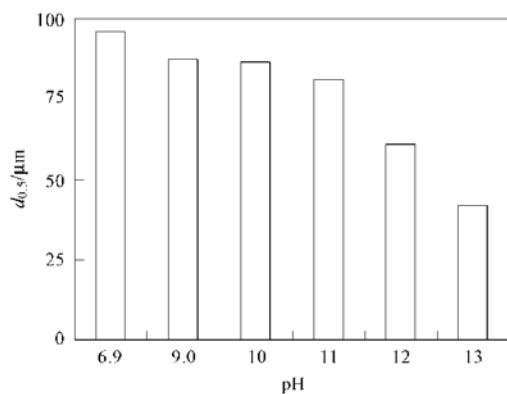


图3 碱处理pH值对污泥粒径的影响

Fig. 3 Effect of alkaline treatment pH value on sludge size

图4是加4mol/L NaOH调节污泥pH值到10和12时,污泥粒径随时间的变化曲线。在pH=10时污泥粒径的变化是一个缓慢的过程,而在pH=12时,碱处理开始后的0.5h,污泥粒径减小非常快(从114.79 μm 减小到70.14 μm),而后开始缓慢减小。这一结果与SCOD在前0.5h迅速增加一致。

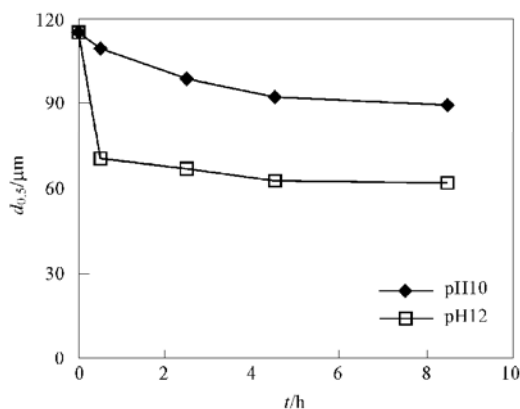


图4 碱处理时间对污泥粒径的影响

Fig. 4 Effect of alkaline treatment time on sludge size

2.3 碱的种类对污泥特性的影响

为了考察碱的种类对融胞效果的影响,对NaOH、KOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的处理效果进行了试验。试验中分别用4mol/L NaOH、4mol/L KOH、4mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 将污泥的pH值调节到一定值,室温下,分别于12h和24h时取污泥样测定其SCOD、TS和VS,结果如图5和图6所示(图中pH值为11时的碱处理结果)。

从图5可以看出,NaOH、KOH对污泥SCOD的增加效果比 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 要强得多,KOH比NaOH稍强。与污泥SCOD的增加一致,污泥的TS和VS的去除率也是前两者优于后者(图6),且加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的污泥,其TS在12h时,还略有增加。 Ca^{2+} 在污泥的胞外有机物间充当架桥基团,并能将带负电荷的有机物粘合在一起,形成沉淀。很显然, Ca^{2+} 所致的沉淀量高于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中 OH^- 所引起的微生物融胞减少的不溶性物质。

比较图5与图1,可以发现在相同pH值下,污泥的SCOD存在一定差异,这主要是由于不同试验条件(如污泥浓度、温度等)所造成的。

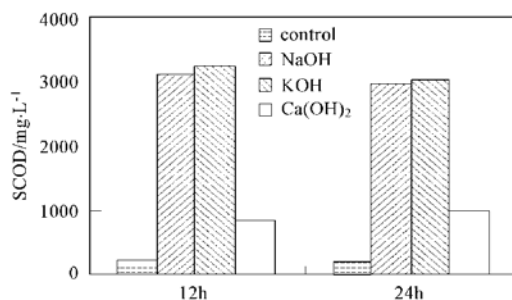


图5 不同碱对污泥SCOD的影响

Fig. 5 Effect of various alkaline on SCOD of sludge

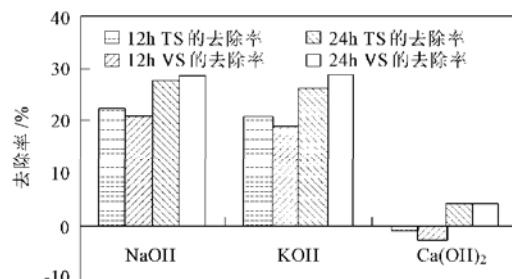


图6 不同碱对TS和VS去除的影响

Fig. 6 Effect of various alkaline on removal of TS and VS

2.4 碱处理过程中碱的消耗

图7是碱处理过程中污泥pH的变化,即碱的

消耗. 由于污泥中存在大量微生物, 微生物的生命活动会产生一些酸性物质, 这些酸性物质释放到细胞外, 能够中和一部分碱, 使污泥的 pH 值下降. 图 7 表明, pH 值在开始时下降较快, 而在后期变得缓慢.

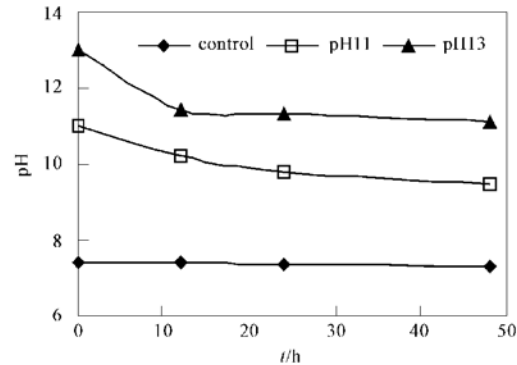


图 7 碱处理过程中 pH 的变化
Fig. 7 Change of pH value in the process of alkaline treatment

2.5 污泥浓度对碱处理效果的影响

将 2 种污泥调节成不同浓度, 然后用 4mol/L NaOH 将 pH 值分别调节到 11、12, 于室温下保存 12h, 试验结果如图 8 所示. 从图 8 可知, 碱处理污泥 SCOD 随着污泥浓度的增加呈线性增加, 2 条回归直线的 R^2 值均在 0.96 以上, 线性很好. 这说明污泥浓度越高, 碱处理时污泥的细胞物质溶解越多, 但将其折算成单位污泥融出量时, 则单位污泥融出的 SCOD 量受污泥浓度影响不大. 但 pH 值越高, 其融出的 SCOD 越多, 如 pH=11 和 pH=12 时融出的 SCOD 量分别为 81.49mg/g 和 102.19mg/g.

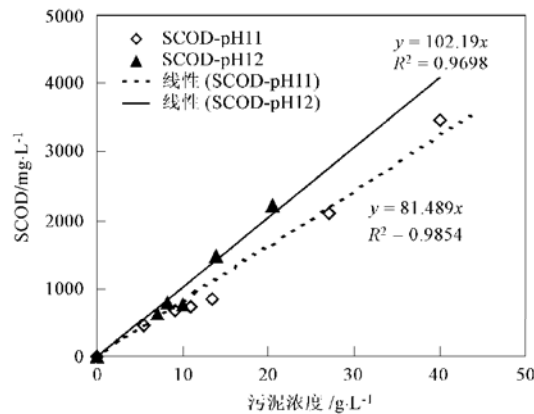


图 8 污泥浓度对碱处理的影响
Fig. 8 Effect of sludge concentration on alkaline treatment

2.6 污泥碱处理条件的优化

从上面的试验结果可以看出, 污泥浓度、碱处理 pH 值、处理时间等均是影响污泥碱处理效果的重要

因素. 然而, 这些因素中哪些是影响碱处理效果的显著因素仍无法判断. 因此, 在本研究中设计了正交试验, 对这些因素进行分析(由于污泥的细胞物质在高 pH 处理下融出多, 故在试验中选择高 pH 值). 正交试验设计^[14]及其结果(以污泥的 SCOD 为试验指标)如表 2 所示.

对正交试验的结果进行方差分析, 可得到表 3.

表 2 正交试验设计及其结果
Table 2 Designs of orthogonal experiment and its results

水平	因子				SCOD /g·L ⁻¹
	污泥浓度 /g·L ⁻¹	碱处理 pH	处理时间 /h	空白	
1	23.72	13	24	1	7.508
2	23.72	12	12	2	5.216
3	23.72	11	6	3	3.177
4	13.84	13	12	3	4.047
5	13.84	12	6	1	2.580
6	13.84	11	24	2	1.322
7	8.22	13	6	2	2.026
8	8.22	12	24	3	1.756
9	8.22	11	12	1	0.781

表 3 SCOD 的方差分析
Table 3 ANOVA of SCOD

方差来源	平方和 S	自由度 f	均方 S	F 值	显著性
污泥浓度	22.58	2	11.29	22.44	*
处理 pH 值	11.49	2	5.74	11.42	
处理时间	1.47	2	0.74	1.46	
误差	1.01	2	0.50		

由于 $F_{0.95}(2, 2) = 19.00$, $F_{0.99}(2, 2) = 99.00$, 而在所试验条件下, 3 个因素产 F 值分别为 22.44, 11.42 和 1.46, 故污泥浓度为显著性因素, 而处理 pH 值和处理时间为非显著性因素; 另外, 从 3 因素的均方 S 值大小可知, 3 因素的重要性依次为污泥浓度、处理 pH 值、处理时间.

3 结论

(1) 采用碱预处理污水处理系统的剩余污泥具有融胞和污泥减量的作用. 融胞效果随 pH 值的升高而增加, VS 的减少率最大可达到 48.01% (TS 约为 40.40%) 左右.

(2) 在 pH 值为 9~11 时, 碱处理能够破坏污泥的絮体结构, 而 pH 值大于 11 后能够破坏污泥中微生物的细胞壁, 使原来为细胞壁所包裹的一部分有机物释放出来, 成为可溶性有机物, 从而有利于污泥的进一步处理. 另外, 由于污泥微生物的生命活动,

碱处理过程中的 pH 值会逐渐降低. 碱处理过程中起作用的是 OH^- 离子, 而同时加入的金属离子也会影响污泥融胞的效果.

(3) 影响污泥碱预处理融胞效果的因素主要有 pH 值、时间、碱的种类和污泥浓度等. 其中污泥 SCOD 的增加与 pH 值的升高、污泥浓度呈正相关关系, 强碱有利于污泥 SCOD 的增加. 在强碱作用下, 污泥的 TS 和 VS 均有明显地减少. 正交试验表明, 在高 pH 值下, 污泥浓度越高, 碱处理污泥融出的 SCOD 越多; 但折算成相同 pH 值下单位污泥融出的 SCOD 基本不变.

参考文献:

- [1] 张自杰, 林荣忱, 金儒霖. 排水工程(下册)(第四版)[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000. 328.
- [2] Eastman J A, Ferguson J F. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion [J]. J. WPCF, 1981, **53**(3): 352~ 366.
- [3] Tiehm A, Nickel K, Neis U. The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge [J]. Wat. Sci. Tech., 1997, **36**(11): 121~ 128.
- [4] Weemaes M P J, Verstraete W H. Evaluation of current wet sludge disintegration techniques [J]. J. Chem. Technol. Biotechnol., 1998, **73**: 83~ 92.
- [5] Müller J A. Prospects and problems of sludge pre-treatment processes [J]. Wat. Sci. Tech., 2001, **44**(10): 121~ 128.
- [6] Kim J S, Park C H, Kim T H, *et al.* Effects of various pretreatment for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge [J]. J. Biosci. Bioeng., 2003, **95**(3): 271~ 275.
- [7] Rajan R V, Lin J G, Ray B T. Low-level chemical pretreatment for enhanced sludge solubilization [J]. J. WPCF, 1989, **61**(11-12): 1678~ 1683.
- [8] Lin J G, Chang C N, Chang S C. Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by alkaline solubilization [J]. Bioresource Technol., 1997, **62**: 85~ 90.
- [9] 林志高, 张守中. 废弃活性污泥加碱预处理后厌氧消化的试验研究[J]. 给水排水, 1997, **23**(1): 10~ 15.
- [10] 李敏, 郭静, 罗晶. 化学前处理——改善城市污水污泥厌氧消化处理的有效途径[J]. 城市环境与城市生态, 1997, **10**(4): 60~ 62.
- [11] APHA-AWWA-WEF. Standard Methods for the Examination of Wastewater (18th) [M]. Washington, D. C.: 1992.
- [12] 杜连祥. 工业微生物学实验技术[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1992. 38~ 39.
- [13] Cai M L, Wei Y S, Liu J X. Enhanced biohydrogen production from sewage sludge with alkaline pretreatment [J]. Environ. Sci. Technol., 2004, **38**: 3195~ 3202.
- [14] 袁志发, 周静芋. 试验设计与分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001. 292~ 303.