

高固体污泥微波热水解特性变化

乔玮¹, 王伟^{1*}, 荀锐¹, 周刚², 万晓³, 夏洲³

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 北京师范大学环境学院, 北京 100875; 3. 健坤伟华新能源科技有限公司, 北京 100085)

摘要:考察浓度 7%、9% 和 13% 的高固体污泥微波热水解特性, 通过生化产甲烷潜能 (BMP) 实验, 分析热处理污泥厌氧消化性能的变化. 结果表明, 微波加热升温速度快, 污泥中悬浮性挥发固体 (VSS) 和悬浮固体 (SS) 溶解, 液相 COD、TOC、氨氮、TN 和 TP 浓度增大, pH 值降低. 水解效率受污泥浓度影响显著, 浓度 13% 的污泥 VSS 和 SS 溶解率低于 7% 和 9% 的污泥. 170℃ 热水解 5 min, 9% 污泥的 VSS 和 SS 溶解率分别为 23% 和 18%, SCOD 浓度为 41 g/L, TOC 和氨氮浓度达到 30 g/L 和 1 g/L. 热水解污泥厌氧消化性能提高, 9% 污泥的产气量在 170℃、5 min 和 10 min 比未处理污泥增加 27% 和 30.8%. 热水解时间对提高消化性能影响不大, 热水解由 5 min 到 10 min, 120℃、150℃ 和 170℃ 的产气量分别增加 4%、3.6% 和 5.7%.

关键词:微波热水解; 高固体污泥; 厌氧消化

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1611-05

Characteristics of High Solid Content Sludge with Microwave Irradiation

QIAO Wei¹, WANG Wei¹, XUN Rui¹, ZHOU Gang², WAN Xiao³, XIA Zhou³

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Environmental Science, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 3. J & K China Cleaning Energy Technology Co. Ltd., Beijing 100085, China)

Abstract: This paper focus on changes of high solid content sludge (7%, 9% and 13%) hydrolysis with microwave irradiation also anaerobic biodegradation of treated sludge was tested by biochemical methane potential (BMP) procedure. Results showed that microwave irradiation provided a rapid temperature increasing. Hydrolysis accelerated the solubilization of volatile suspended solid (VSS) and suspended solid (SS). COD, TOC, NH_4^+ -N, TN, and TP concentration of liquor sludge increased, while pH decreased. Sludge solid content was found to be the most influential parameter. VSS and SS dissolving ratio of sludge with 13% solid content were lower than sludge with 7% and 9% solid content. 23% of VSS and 18% of SS dissolved for 9% sludge at 170℃ with 5 min. SCOD of liquor was 41 g/L, and concentration of TOC and NH_4^+ -N were 30 g/L and 1 g/L respectively. Biodegradation of treated sludge improved. Methane production of 9% sludge at 170℃ with 5 min and 10 min were 27% and 30.8% higher than that of untreated sludge. Hydrolysis time increasing from 5 min to 10 min brought an improvement of 4%, 3.6% and 5.7% methane production at 120℃, 150℃ and 170℃.

Key words: microwave irradiation; high solid content sludge; anaerobic biodegradability

厌氧消化是污泥稳定化和资源化的重要手段. 通过热处理能够实现污泥细胞破碎, 提高污泥的水解效率, 克服传统污泥厌氧消化中固体有机物水解限速步骤的瓶颈. 自 20 世纪 70 年代以来, 热水解技术已经成为改善污泥厌氧消化性能和脱水性能的重要技术^[1~3]. 为进一步提高系统效率, 发明了高固体污泥热水解与厌氧消化的组合工艺, 将污泥固体浓度提高到 10% ~ 12%, 随后厌氧消化可以将有机物 (VS) 去除率从 40% 左右提高到 60% 以上^[4]. 王治军等^[5]通过厌氧产甲烷潜能 (biochemical methane potential, BMP) 实验证明污泥经过热处理厌氧消化总 COD 去除率提高到 56.8%. 近年来出现了以微波加热为手段的污泥热调质研究^[6~9]. 与常规加热相比, 微波加热能够水解更多的蛋白质, 热处理污泥厌氧消化的产气率更高^[10, 11]. 密闭体系的热水解比开放体系加热的温度更高, 能水解更多的固体有机物,

因此更有利于改善污泥厌氧消化性能. 在以上研究的基础上, 本实验进行微波加热条件下的高固体污泥热水解, 考察污泥有机物水解和厌氧消化性能改善的特性变化.

1 材料与方法

污泥微波热水解: 污泥为北京某城市污水处理厂脱水污泥, 含水率 82%, 有机物含量 72%. 污泥加水稀释至固体浓度 7%、9% 和 13%, 得到本实验用的高固体污泥. 为使污泥更加均质, 将稀释的污泥在果汁搅拌机上高速打碎 1 min. 稀释污泥的性质如表 1 所示. 稀释的污泥于 4℃ 冰柜中保存. 微波反应器

收稿日期: 2007-06-14; 修订日期: 2007-08-22

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2006AA06Z384)

作者简介: 乔玮 (1979 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为固体废物处理处置技术, E-mail: qw04@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: solid@tsinghua.edu.cn

为上海新仪 MDS-6 型温度压力双控微波消解仪,微波频率2 450 MHz,最大输出功率 1 kW.每次实验将 30 mL 污泥置入 70 mL 聚四氟乙烯罐中,设定加热温度,通过热电偶测量反应罐中的污泥温度,内设的升温反馈程序控制输出功率,待加热至设定的温度后再延长时间为 1 min、5 min、10 min 和 20 min,定义为污泥热水解时间.热水解温度 170℃.待污泥热水解反应结束后将反应灌拿出,于冷水槽中冷却,记录温度数据.

表 1 污泥性质

Table 1 Characteristics of high solid content sludge							
污泥种类/(%) ¹⁾	TS/ g·L ⁻¹	VS/ g·L ⁻¹	SS/ g·L ⁻¹	VSS/ g·L ⁻¹	SCOD/ g·L ⁻¹	TCOD/ g·L ⁻¹	pH
7	69.8	50.3	66.2	47.7	17.1	79.7	5.93
9	89.5	64.4	86.9	62.6	19.4	115.5	5.88
13	134.0	96.5	—	—	—	133.90	5.67

1)污泥种类以 3 种污泥的质量分数表示

BMP 实验:将浓度为 9% 的高固体污泥进行微波热水解,温度为 120℃、150℃ 和 170℃,时间为 5 min 和 10 min.将 60 mL 微波热水解污泥和 150 mL 接种污泥加入到 250 mL 血清瓶中,在相同条件下取 60 mL 未处理污泥与 15 0mL 接种污泥混合作对比.接种污泥采用北京高碑店污水厂厌氧消化的二级污泥.消化产生沼气用倒置在水槽中的 500 mL 量筒收集.在加入污泥和链接管路前用氮气吹扫 1 min,以保证厌氧气氛.每个样品均同时做一组平行样.试验过程中,每隔 8 h 摇晃 1 次锥形瓶,每隔 24 h 记录 1 次产气量,实验周期 31 d.实验装置如文献[5]中所用.每隔 5 d 分析 1 次甲烷浓度.

TS、SS、VS 和 VSS 采用重量法,pH 值测定采用 Orion 868 pH 计,COD 采用重铬酸钾法,氨氮采用蒸馏滴定法,TN 和 TP 采用过硫酸钾氧化-紫外比色法.沼气成分采用 SQ2206 型气相色谱仪(TCD 检测器),GEX 色谱柱,柱温 50℃.总有机碳采用 SHIMADZU 的 TOC5000 型 TOC 仪.

2 结果与讨论

2.1 污泥微波辐射升温过程

与常规加热相比,微波加热的显著优势是加热速度快,反应体系升温迅速.微波加热属于电介质加热,极性分子在电磁场中高速旋转产生热量,微波对介质的穿透深度越小吸收微波功率越大.由于污泥的组成复杂,对微波辐射能量的吸收受有机物组成(如蛋白质、脂肪和碳水化合物等)以及固体浓度的

影响.Hong 等^[7]指出微波对自来水的穿透深度为 2.16 cm,对初沉污泥的穿透深度为 1.73 cm,对剩余活性污泥的穿透深度为 1.11 cm.同时微波能量的吸收与加热负载量有关.水对微波能量与负载量成指数关系,吸收效率可以达到 80%,说明微波加热的能量利用效率较高.图 1 给出了 120℃、150℃ 和 170℃热水解 5 min 的污泥升温 and 降温过程.可以看出,在微波辐射条件下的污泥温度上升快,速率接近.达到 120℃、150℃ 和 170℃的时间分别为 4 min、7 min 和 7.5 min.

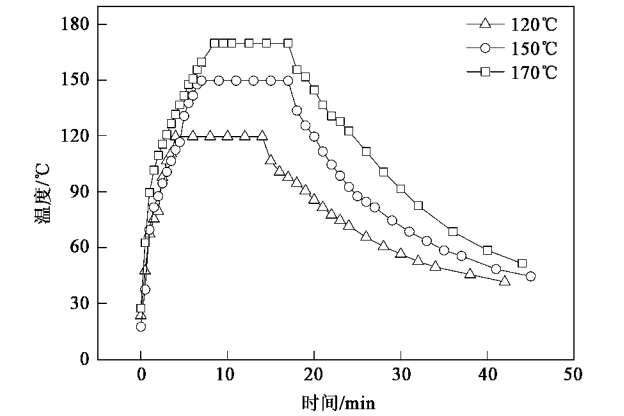


图 1 微波加热温度曲线

Fig.1 Temperature curves of microwave heating

2.2 污泥微波热水解规律

常规污泥热水解实验证明,尽管污泥固体中的无机物也会发生溶解,但水解率相对较低,污泥水解以 VSS 水解为主^[12].污泥中的固体有机物在热水解过程中经历溶解和水解.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.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.有机物的水解可以通过热处理前后污泥中的挥发性悬浮固体(VSS)的减少来表征.

图 2(a)描述了 170℃热水解 1~20 min 时 VSS 溶解率的变化过程.随着热水解时间的增加 VSS 溶解率逐渐增大.VSS 溶解率受污泥浓度的影响更为明显,浓度 13% 的污泥 VSS 溶解率显著低于 7% 和 9% 的污泥.而后 2 种污泥溶解率比较接近.在热处理 5 min 时,7%、9% 和 13% 的污泥的 VSS 溶解率分别为 20%、23% 和 12%;当热处理时间为 20 min 时,VSS 的溶解率分别为 33%、36% 和 27%.图 2(b)描

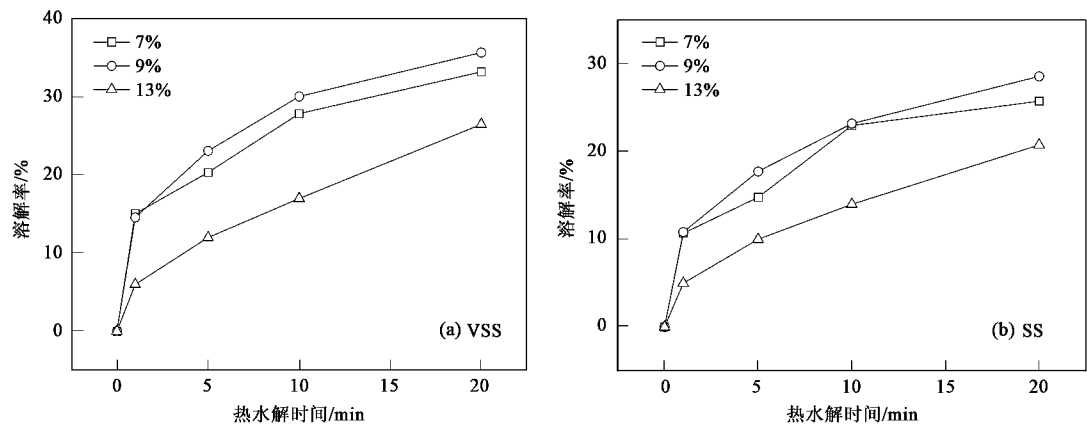


图 2 微波热水解污泥固相溶解规律

Fig.2 Solubility of sludge solid with microwave irradiation

述了 SS 溶解率变化过程,SS 的水解率与 VSS 溶解率保持同步变化,在热水解 5 min 和 10 min 时 9% 污泥的 SS 水解率达到 18% 和 23% .

图 3 描述了 3 种浓度污泥热水解 SCOD 变化过程.13% 的污泥难以离心出上清液,初始 SCOD 浓度以 9% 污泥的 SCOD 浓度表示,用虚线链接.对 SCOD 浓度影响最大的是污泥浓度,13% 的污泥明显高于 7% 和 9% 的污泥.对于 7% 和 9% 的污泥,SCOD 浓度随热水解时间的增加变化较小.在 5 min 时 SCOD 达到 33 g/L 和 40 g/L;当水解进行到 10 min 时 SCOD 浓度分别达到 36 和 42 g/L,相当于未处理污泥总 COD (表 1) 的 45% 和 36% .

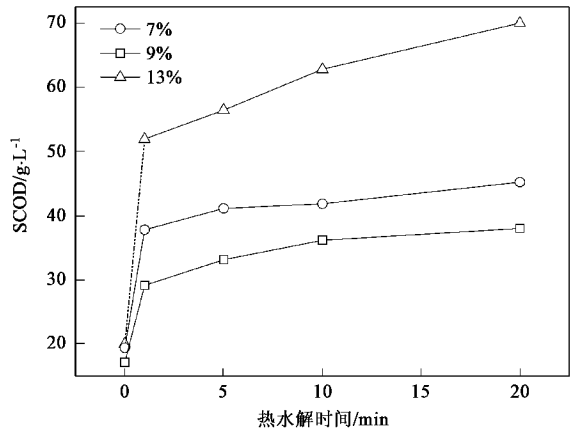


图 3 微波热水解污泥 SCOD 变化规律

Fig.3 Changes of sludge SCOD concentration

污泥中的氮主要以蛋白质形式存在.热水解过程中蛋白质的转化影响着后续污泥的厌氧消化性能和产气中的甲烷含量.蛋白质水解生成有机酸和氨氮,氨氮浓度是平衡热水解污泥体系碱度和 pH 值

的重要因素.Liao 等^[13]研究发现微波能够快速水解污泥中的氮和磷,微波 170℃ 辐射后浓度 0.17% 的污泥中氨氮浓度由 92 mg/L 增加到 215 mg/L, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度由 35 mg/L 增加到 107 mg/L.图 4 反映了微波热水解过程中的污泥中氨氮浓度的变化过程,热水解污泥的氨氮浓度普遍较高,随水解时间的延长增加较少.对 13% 的污泥甚至当热水解时间为 10 min 和 20 min 时,氨氮浓度有所降低.7% 和 9% 的污泥氨氮浓度在 0.9 ~ 1.2 g/L 之间,13% 的污泥氨氮浓度超过 1.5 g/L.图 5 为热水解污泥液相 TN 和 TP 的浓度.随污泥浓度的增加,TN 和 TP 浓度升高,随时间的延长也有所增加.7%、9% 和 13% 污泥的 TN 浓度分为 1.2 ~ 3.4 g/L、3.2 ~ 4.2 g/L 和 4.8 ~ 5.3 g/L. TP 浓度低于 TN 浓度,9% 的污泥热水解 5 min 的 TP 浓度为 2.6 g/L,热水解 10 min 时 TP 浓度为 3.4 g/L.

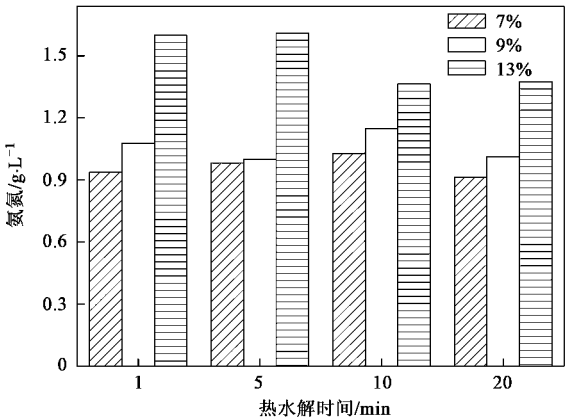


图 4 微波热水解污泥氨氮浓度变化规律

Fig.4 Changes of sludge $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration

图 6 描述了热水解污泥上清液 TOC 浓度的变

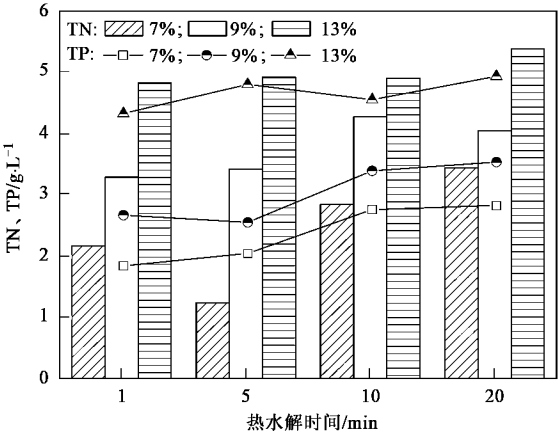


图5 微波热水解污泥 TN 和 TP 浓度变化规律
Fig.5 Changes of sludge TN and TP concentration

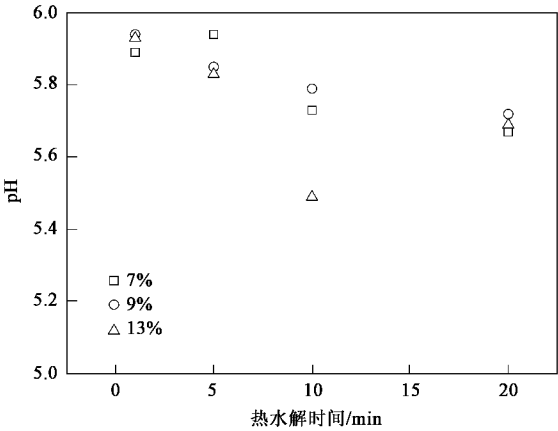


图7 热水解污泥 pH 变化
Fig.7 Variations of pH value

化过程.可以看出,TOC 与 VSS 和 COD 的热水解规律相似.温度升高液相 TOC 浓度增大.热水解 5 min 时 7%、9% 和 13% 污泥的 TOC 分别为 11、12 和 20 g/L;热水解 10 min 时 TOC 分别为 11、11 和 22 g/L.在热水解过程中,污泥的 pH 不断变化.由于污泥经过热水解后有机酸浓度增大,导致 pH 不同程度的降低,如图 7 所示.污泥 pH 对 13% 污泥热水解 10 min 的条件下达到最小值,5.49.对于热水解污泥而言,有机酸体系和氨氮体系是影响污泥碱度的主要因素,这也说明氨氮的增大不仅抵偿了有机酸浓度增大造成的碱度下降,而且提高了污泥体系的缓冲性能,有利于后续的厌氧消化.

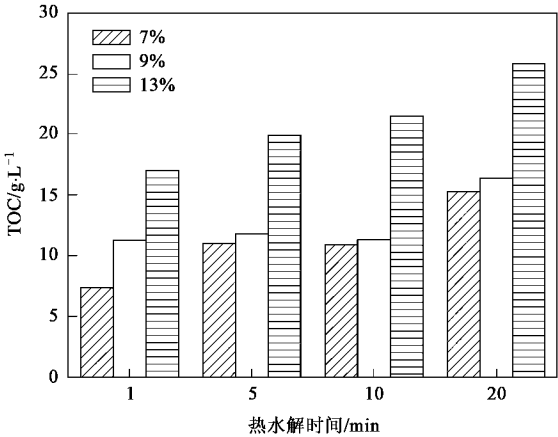


图6 热水解污泥 TOC 浓度变化规律
Fig.6 Variations of TOC concentration

2.3 热水解污泥的厌氧消化特性

Rino-Jelcic 等^[11]比较了 60~65℃微波热水解与常规热水解污泥的厌氧消化性能,发现微波热水解

污泥厌氧消化 VS 去除率为 53.9%,常规热处理 VS 去除率为 51.3%.同时,微波加热有助于破坏细胞膜,杀灭更多的大肠杆菌,释放更多的胞内物质.生化产甲烷潜能常用作评价各种预处理污泥的厌氧消化性能^[14,15].170℃时 3 种污泥的微波热水解实验表明,污泥浓度过大使水解效率尤其是 VSS 溶解率降低,而热水解时间对效率影响不显著.因此,选择热水解 5 min 和 10 min,在 120℃、150℃和 170℃考察热处理污泥的 BMP 产甲烷特性.热处理污泥和未处理污泥的累积产甲烷量如图 8 所示.与 Heo 等^[16]的研究不同,在开始的 10 d 内,未处理污泥和微波热处理污泥的累积产气量均增加较快.经历这个快速产气阶段后,热处理污泥比未处理污泥产气量出现明显的增加.热水解温度越高,产甲烷量越大.在产气实验结束的第 31 d,未处理污泥的产甲烷量为 1 015 mL;热处理 5 min 污泥在 120℃、150℃和 170℃的甲烷产生量分别为 1 068 mL、1 179 mL 和 1 291 mL;热处理 10 min 在 120℃、150℃和 170℃的甲烷产生量为 1 110 mL、1 222 mL 和 1 328 mL;水解时间由 5 min 增加到 10 min 相应的甲烷产量增加仅 4%、3.6% 和 5.7%.由此可见,微波热处理较短的时间即可提高污泥厌氧消化的性能,增加处理时间的效果不大.最大产甲烷量发生在 170℃,10 min,比未处理污泥的甲烷量增加 30.8%.

图 9 所示为本实验下的每日产甲烷量.甲烷产量从开始反应达到最大随后逐渐降低,在 10 d 后产气量趋于平稳.未处理污泥和热处理的产气量主要出现在这一阶段.经过常规加热处理污泥的 BMP 实验中,在开始的第 2~3 d 内产气量最大,随后逐渐降低^[5].与 ASBR 反应器组合在较短启动时间内即

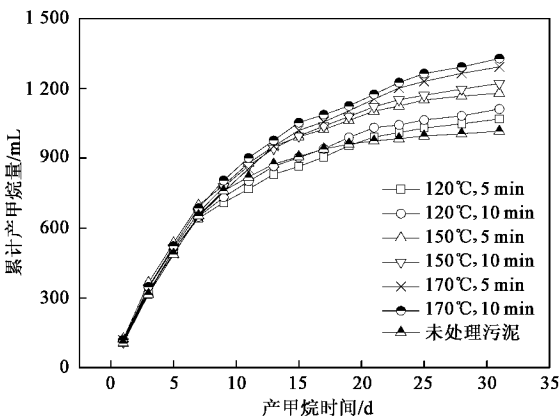


图8 污泥累积产甲烷量

Fig.8 Cumulative methane production

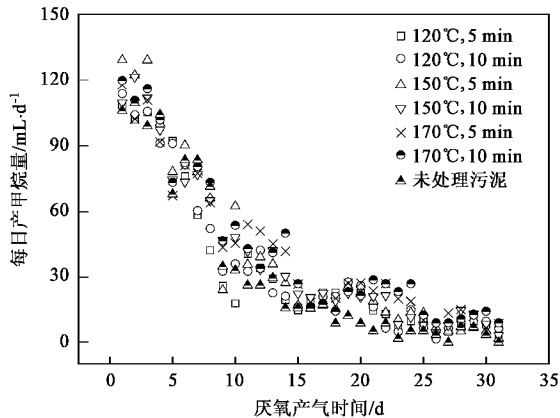


图9 每日产甲烷量

Fig.9 Daily methane production

可实现稳定的产气量^[17].未处理污泥后期产气率低可以解释为剩余有机物的生化降解性低,微波热水解将水解悬浮固体使有机物溶解至液相,其结果是这些有机物向小分子有机物的水解提高了厌氧消化性能.沼气分析表明从厌氧产气开始沼气中的甲烷浓度即增加到60%左右,没有出现相对滞后期.

3 结论

(1)微波加热条件下污泥升温过程快,浓度影响高固体污泥微波热水解效率,7%和9%污泥的VSS与SS溶解率比较接近,当污泥浓度增加到13%则水解效率显著降低.固体浓度9%的污泥170℃热水解5 min和10 min,VSS溶解率为23%和30%.

(2)经过热水解的污泥液相COD、TOC和氨氮等大幅度增加.对于7%和9%的污泥,SCOD浓度随热水解时间的增加变化较小,水解10 min时SCOD浓度分别达到36和42 g/L,相当于未处理污泥总

COD的45%和36%.TN和TP随热水解时间的变化不大.

(3)微波热水解污泥厌氧消化性能主要受热水解温度影响,热水解时间由5 min增加到10 min产气量增加较小.浓度9%的热水解污泥厌氧产甲烷量在170℃,5 min和10 min比未处理污泥分别增加27%和30.8%.

参考文献:

[1] Brooks R B. Heat treatment of activated sludge [J]. Wat Pollut Control, 1970, 69(1): 92-99.

[2] Brooks R B. Heat treatment of activated sludge [J]. Wat Pollut Control, 1968, 67(5): 592-601.

[3] Neyens E, Baeyens J. A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability [J]. J Hazard Mater, 2003, 98(1-3): 51-67.

[4] Kepp U, Machenbach I, Weisz N, et al. Enhanced stabilisation of sewage sludge through thermal hydrolysis — three years of experience with full scale plant [J]. Water Environ Res, 2006, 78(1): 76-83.

[5] 王治军,王伟. 剩余污泥的热水解试验 [J]. 中国环境科学, 2005, 25(增刊): 56-60.

[6] Eskicioglu C, Kennedy J K, Droste R L. Characterization of soluble organic matter of waste activated sludge before and after thermal pretreatment [J]. Wat Res, 2006, 40(20): 3725-3836.

[7] Hong S M, Park J K, Teeradej N, et al. Pretreatment of sludge with microwaves for pathogen destruction and improved anaerobic digestion performance [J]. Water Environ Res, 2006, 78(1): 76-83.

[8] 田禹,方琳,黄君礼. 微波辐射预处理对污泥结构及脱水性能的影响 [J]. 中国环境科学, 2006, 26(4): 459-463.

[9] Wojciechowska E. Application of microwaves for sewage sludge conditioning [J]. Wat Res, 2005, 39(19): 4749-4754.

[10] Eskicioglu C, Kennedy K J, Droste R L. Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge [J]. Wat Res, 2007, 41(11): 2457-2466.

[11] Pino-Jelcic S A, Hong S M, Park J K. Enhanced anaerobic biodegradability and inactivation of fecal coliforms and *Salmonella* spp. in wastewater sludge by using microwaves [J]. Water Environ Res, 2006, 78(2): 209-216.

[12] 王治军,王伟. 污泥热水解过程中固体有机物的变化规律 [J]. 中国给水排水, 2004, 20(7): 1-5.

[13] Liao P H, Wong W T, Lo K V. Release of phosphorus from sewage sludge using microwave technology [J]. J Environ Eng Sci, 2005, 4(1): 77-81.

[14] Lin J G, Ma Y S, Chao A C, et al. BMP test on chemically pretreated sludge [J]. Bioresource Technol, 1999, 68(2): 187-192.

[15] Gunaseelan V N. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks [J]. Biomass Bioenerg, 2004, 26(4): 389-399.

[16] Heo N H, Park S C, Lee J S, et al. Solubilization of waste activated sludge by alkaline pretreatment and biochemical methane potential (BMP) tests for anaerobic co-digestion of municipal organic waste [J]. Water Sci Technol, 2003, 48(8): 211-219.

[17] 王治军,王伟,倪达峰. ASBR处理热水解污泥的启动试验研究 [J]. 中国环境科学, 2004, 24(6): 750-753.