

碱辅助条件下的污泥微波热水解特性研究

乔玮^{1,2}, 王伟², 徐衣显², 荀锐², 张忠智¹

(1. 中国石油大学(北京)化工学院, 北京 102249; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 向污泥中加入 NaOH 进行微波热水解实验. 结果表明, 每 1 g 污泥悬浮固体(SS)添加 NaOH 0.1 g 时, 污泥中的挥发性悬浮固体(VSS)快速水解, 170℃ 的 VSS 溶解率达到 60% 以上, 热水解后污泥的有机物含量(VSS/SS)降低至 25%. 80、120、150 和 170℃ 热水解 5 min 的污泥液相 COD 浓度分别为 9.8、12.8、15.1 和 14.5 g/L, 相应 SCOD/TCOD 为 24.0%、31.3%、36.9% 和 35.6%. 随温度的升高和时间的延长热水解污泥 pH 越低, 最低值 > 10.5. 在每 1 g SS 添加 0~0.2g NaOH 的范围内, 当添加量 > 0.05 g 时, VSS 和 SS 的溶解率增加幅度降低. 分别对 NaOH 添加量 0.05 g 热水解 5 min 和添加量 0.1 g 热水解 1 min 的污泥进行 BMP 厌氧消化实验. 结果表明, 添加量为 0.05 g 时热水解污泥的厌氧消化性能提高, 经 150℃ 处理污泥的产气量最大, 比未处理污泥高 28.5%, 而在添加量为 0.1 g 时, 污泥的厌氧消化性能受到抑制, 产气量低于未处理污泥.

关键词: 污泥; 碱; 微波; 热水解

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2678-06

Characteristic of Sludge Thermal Hydrolysis Using Microwave Heating with Alkali Addition

QIAO Wei^{1,2}, WANG Wei², XU Yi-xian², XUN Rui², ZHANG Zhong-zhi¹

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: NaOH was added into sludge to improve thermal hydrolysis when heated with microwave irradiation. Volatile suspended solid (VSS) rapidly dissolved into aqueous phase when adding 0.1 g NaOH per gram into suspended solid (SS) of sludge. More than 60% of VSS solubilized at 170℃, and VSS to SS ratio of treated sludge reduced to 25%. For 5min treatment, soluble COD (SCOD) in treated sludge liquid phase was 9.8, 12.8, 15.1, and 14.5g/L respectively at 80, 120, 150 and 170℃. Accordingly, the SCOD to TCOD (total COD) ratio was 24.0%, 31.3%, 36.9% and 35.6%. The pH of the microwave heated sludge decreased with higher temperature and longer hydrolysis time, while the finale pH of different testes were still higher than 10.5. Alkali dose effect on organic matters dissolving was analyzed at the range of 0-0.2 g NaOH into per gram SS. Results showed that when alkali dose was above 0.05 g, the rapid dissolving trend became level for VSS and SS. BMP (biochemical methane potential) test was used to investigate treated sludge digestibility at NaOH dose of 0.05g with 5min microwave heating at set temperature and 0.1 g with 1min heating. Results showed that adding 0.05 g NaOH improved sludge anaerobic digestion, the biogas production was 28.5% higher than control at 150℃, while adding 0.1 g NaOH would inhibit treated sludge digestion process.

Key words: sludge; alkali; microwave; thermal hydrolysis

污泥中大量以微生物细胞形式存在的固体有机物导致污泥的脱水性能和厌氧消化性能较差, 造成污泥的处理处置困难. 机械破碎、超声波、热水解和化学处理等^[1-4]方法常用来进行污泥的细胞破碎, 从而改变污泥自身的特性. 热化学处理能够在较低的温度和停留时间实现较高的细胞破碎率, 有机物溶解率高, 其中尤其以碱热处理得到了广泛的研究^[5,6]. 近年来, 为提高污泥热水解的热效率开展了以微波为手段的污泥热水解的研究, 微波加热不但具有升温速度快的特点, 而且与常规加热相比, 在提高有机物水解率的同时还大幅度地缩短了水解时间^[7-9]. 然而, 在微波加热条件下的碱热处理研究较少. 本研究以城市污泥为对象, 开展碱辅助条件下的污泥微波热水解实验, 探讨污泥性质发生的变化.

1 材料与方法

1.1 实验设计

污泥取自北京市城市污水处理厂的初沉池和二沉池的混合浓缩污泥, pH 7.2, 总固体(TS) 51.15 g/L, 挥发性固体(VS) 24.2 g/L, 悬浮固体(SS) 48.58 g/L, 挥发性悬浮固体(VSS) 23.11 g/L. 污泥取回后用 6 号筛(孔径 3.2 mm)过滤去除大的杂质, 在冰柜中 4℃ 保存. 实验选用 NaOH 进行碱热水解, NaOH 的添加量以向每 1 g SS 中加入多少 g NaOH 表示, 实验确

收稿日期: 2008-10-18; 修订日期: 2009-02-16

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, 助理研究员, 主要研究方向为固体废物处理处置与资源化, E-mail: qw04@mails.tsinghua.edu.cn

定的添加量 $[m(\text{NaOH})/m(\text{SS})]$ 为 0、0.03、0.05、0.1 和 0.2 g,所用的 NaOH 为 1 mol/L 的溶液.将加入 NaOH 溶液并混匀的污泥 30 mL 置于 70 mL 聚四氟乙烯反应罐中,设定微波加热温度为 80、120、150 和 170℃.热水解时间为在达到设定温度后,保持设定温度继续加热的时间,分别为 1、5、10、20 和 30 min.首先在 0.1 g NaOH 添加量下考察热水解温度和时间对水解效率的影响.然后在热水解 1 min 条件考察 NaOH 添加量的影响.微波反应器为上海新仪 MDS-6 型温度压力双控微波消解仪,频率 2 450 MHz,最大输出功率 1 kW.

热处理污泥的生物降解性用 35℃ 条件的 BMP (生化产甲烷潜能)实验进行评价,分别考察碱添加量 0.05 g 热水解 5 min 和碱添加量 0.1 g 热水解 1 min 的 2 种热处理污泥. BMP 实验的接种污泥取自高碑店污水处理厂的污泥二级消化池.将 60 mL 热水解污泥与 70 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 70 mL 接种污泥混合作对比.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.每个样品做一组平行样,实验周期 30 d,实验装置见文献[10].

1.2 分析方法

TS、SS、VS 和 VSS 采用重量法,pH 值采用 Orion 868pH 计,COD 采用重铬酸钾法,TOC 采用岛津的 TOC5000 型 TOC 仪分析.沼气成分采用 SQ2206 型气相色谱仪(TCD 检测器),GEX 填充柱,柱温 50℃.

2 结果与讨论

2.1 温度和时间对污泥水解效率的影响

添加碱条件下的热处理是在碱处理和热处理的基础上发展起来的热化学处理技术.碱对污泥热水解的作用比较复杂,主要有微生物细胞壁的脂类物质与碱发生皂化反应、高 pH 破坏细胞自身的渗透压导致细胞破碎、以及高 pH 使细胞表面负电性增加颗粒间排斥力增大导致部分胞外聚合物分离转移至液相,借助碱的作用可以降低热处理的温度和时间.二价金属离子碱加入的热水解有利于污泥脱水性能的改善,而一价金属碱加入的热水解更有利于有机物的水解.在碱热水解的研究中 NaOH 和 KOH 的研究较多^[5].Valo 等^[11]和 Tanaka 等^[12]分别进行了热处理、热化学处理以及化学处理的对比实验.研究一致表明,添加 NaOH 热化学处理的污泥有机物水解率最高.向每 1 g 污泥 VSS 中添加在 0.3 g NaOH 的条件下,130℃ 热水解 5 min VSS 溶解率达到 40%

~50%,与未处理污泥相比厌氧消化甲烷的产气量增加 200%.乔玮等^[13]研究发现,微波加热条件污泥可以快速水解,且在较高的污泥浓度下仍能取得较高的水解率.图 1 为污泥 VSS 溶解率在 NaOH 添加量 0.1 时的溶解规律.可以看出,VSS 的溶解表现为一个溶解率快速上升然后趋于稳定的过程.水解时间 5 min 以上溶解率增幅较小.在 5 min 时,80、120、150 和 170℃ 的 VSS 水解率分别为 37.9%、49.5%、49.8%和 64.9%.温度对 VSS 溶解率的影响也很明显.从图 2 可以看出,热水解污泥的 VSS/SS 随热水解时间的延长和水解温度的升高而迅速降低,在热水解 5 min 条件下 80、120、150 和 170℃ 的 VSS/SS 由 47%降低到 36.9%、32.3%、31.4%和 25%.进一步延长水解时间,VSS/SS 降低幅度很小.污泥的无机程度越高越有利污泥的沉降和脱水,Everett^[14]的研究表明,污泥的比阻与有机物含量相关,有机物含量越低比阻越小.

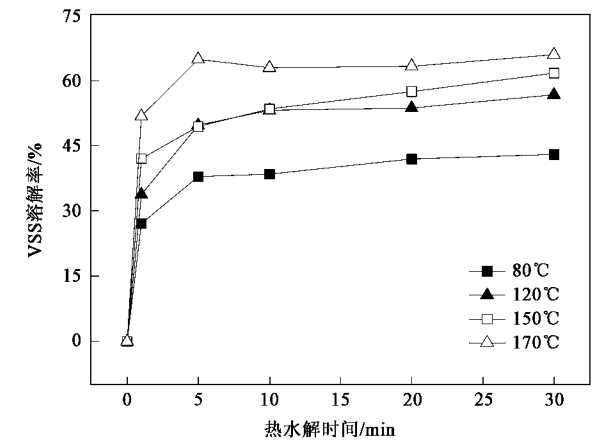


图 1 VSS 溶解率变化规律
Fig.1 Variations of VSS dissolving ratio

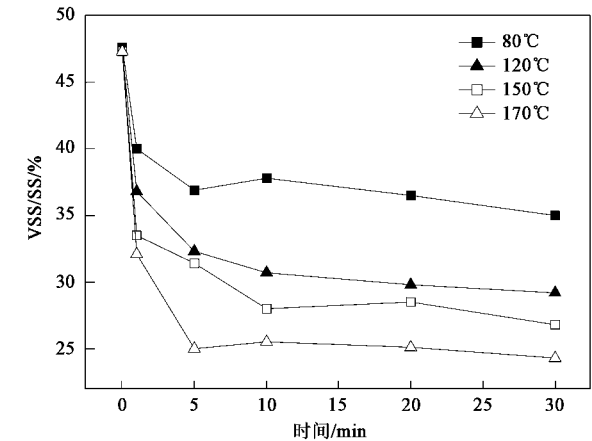


图 2 VSS/SS 变化规律
Fig.2 Variations of VSS to SS ratio

VSS 溶解导致液相 SCOD 浓度增大.图 3 为热水解污泥 SCOD 浓度的变化规律.可以看出,SCOD 浓度迅速上升,随时间的延长变化较小.在热水解 5 min 时,80、120、150 和 170℃ 的 SCOD 浓度分别为 9.8、12.8、15.1 和 14.5 g/L.此条件下相应的 SCOD/COD 达到 24%、31.3%、35.6% 和 36.9%. Valo 等^[11]研究发现,常规热水解 15 min 以上 COD 溶解率增加缓慢,170℃ 15 min 的 COD 溶解率接近 60%. Pino-Jelicic 等^[15]在开放体系下进行微波加热实验,对于剩余污泥在 60℃ 的 COD 溶解率接近 30%,而常规加热 COD 溶解率不到 10%;对初沉污泥在 60℃ 微波加热 COD 溶解率 17%,而常规加热的 COD 溶解率为 10%.微波加热在 60℃ 能够杀死大部分大肠杆菌,而常规加热需要在超过 80℃,说明微波加热更有利于破碎污泥的微生物细胞释放胞内有机物.

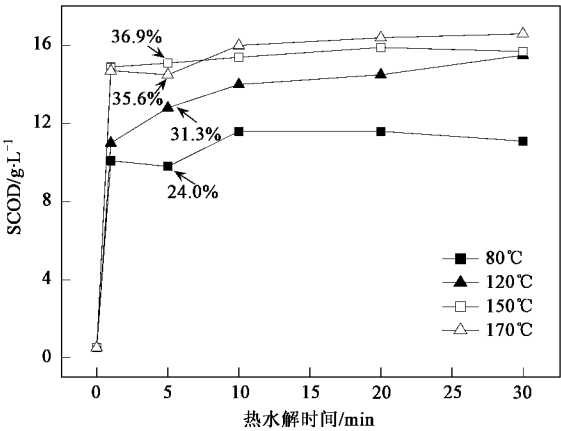


图 3 热水解污泥 SCOD 变化规律
Fig.3 Variations of treated sludge SCOD

污泥发生细胞破碎后,胞内有机物溶出增大液相 TOC 的浓度,图 4 为经过热水解后污泥上清液 TOC 浓度的变化规律.可以看出,TOC 浓度与 SCOD 浓度的增加规律相似,在短时间内上清液 TOC 浓度即快速增加,之后随时间延长浓度上升的幅度较小.120、150 和 170℃ 的 TOC 浓度受温度的影响较小,热水解 10 min 时 TOC 浓度约为 7 mg/L.

向污泥加入碱增大了污泥的 pH,在高 pH 下污泥会发生破解,释放部分胞内有机物.肖本益等^[16]研究发现 pH 值高于 11 时,污泥的絮体和细胞结构被破坏,在碱处理过程中污泥的 pH 有不同程度的降低. Brooks^[17]发现在热处理时,污泥中的蛋白质水解成有机酸,起到中和碱的作用.王治军等^[10]研究表明,热水解污泥上清液的有机酸总量占到 SCOD 的 30%~40%. Eskicioglu 等^[18]对比微波热水解和常

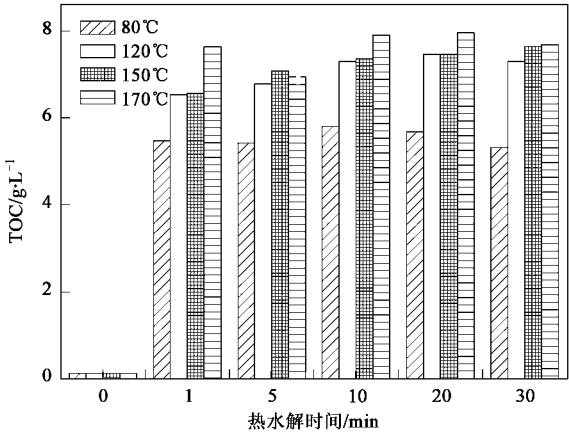


图 4 热水解污泥 TOC 变化规律
Fig.4 Variations of treated sludge TOC

规热水解发现,微波热水解的有机酸浓度更高.图 5 描述了本实验中污泥热处理 pH 变化规律.污泥加碱后 pH 为 13,热水解后污泥的 pH 呈不同幅度的降低.150℃ 和 170℃ 的 pH 值在 10.5~11.0 之间. Valo 等^[11]将经过 130℃ 碱热处理 pH 9.4 的污泥进行连续的厌氧消化实验,发现在消化反应器中的污泥 pH 维持在 7.3 左右,说明污泥的厌氧消化能在一定范围内缓冲和耐受碱热处理污泥的高 pH.

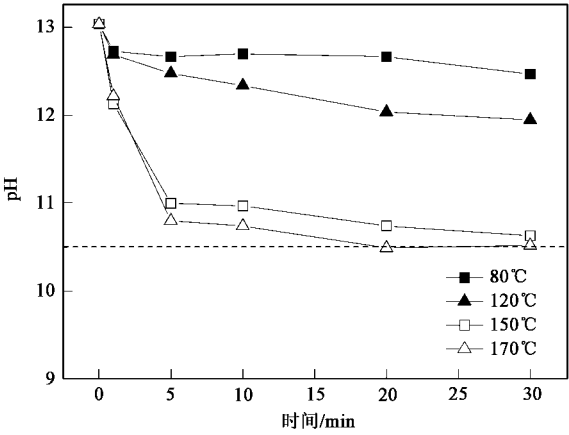


图 5 热水解污泥 pH 变化规律
Fig.5 Variations of pH

2.2 碱添加量对污泥水解效率的影响

在 2.1 的实验中,固定碱添加量下污泥水解效率主要受温度的影响.VSS 水解率和 SCOD 浓度随时间的延长变化不大.为进一步考察碱添加量对水解的影响,在每 1 g SS 添加 NaOH 0、0.03、0.05、0.1、0.2 g 的条件下进行热水解实验,热水解时间 1 min.图 6 为 VSS 和 SS 溶解率的变化规律.可以看

出,随碱添加量和温度的升高,VSS 溶解率增大.每 1 g SS 添加 0~0.05 g NaOH 时,VSS 溶解率快速上升,在 170℃ 条件下,VSS 溶解率由 27.7% 增加到 49.8%.当添加 NaOH 为 0.05~0.2 g 时,VSS 溶解率上升趋势变缓,VSS 最高溶解率为 63.6%.Heo 等^[19]

对不同碱添加量下的 COD 溶解率的实验发现,NaOH 添加量 45 meq/L(折合每 1 g SS 添加 0.06 g NaOH),COD 溶解率快速上升,高于此添加量 COD 溶解率增加不明显.与 VSS 溶解率相比,不同碱添加量下的 SS 溶解同样呈现明显的两段式变化规律.

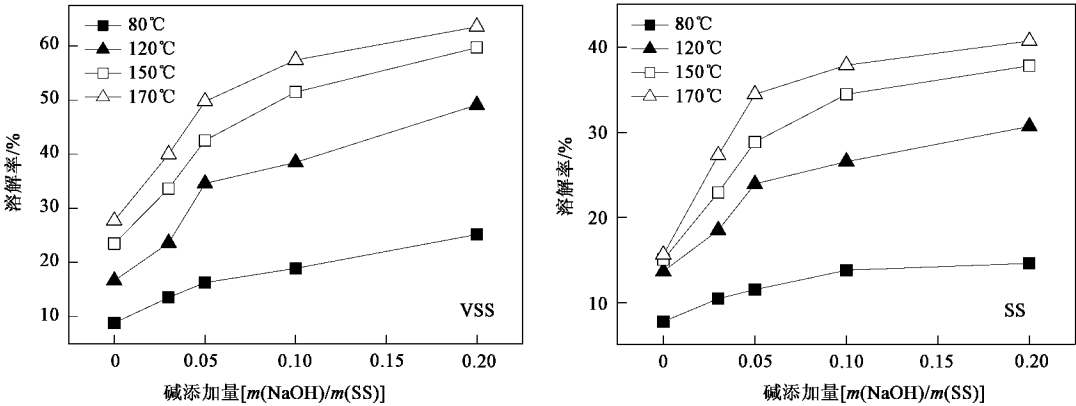


图 6 不同碱添加量下的固体溶解规律
Fig.6 Solid dissolving trend at different alkali addition dose

2.3 碱热处理污泥的厌氧消化性能

为比较碱热处理条件尤其是碱添加量对污泥厌氧消化性能的改善效果,分别对每 1 g SS 添加 0.05 g NaOH(热处理 5 min)和添加 0.1 g NaOH(热处理 1 min)2 个条件的碱热处理污泥进行 BMP 实验.表 1 为 BMP 实验的碱热处理污泥的基本性质.由于碱热水解污泥的 pH 较高,可能对厌氧消化产生抑制.因此,对添加 0.1 g NaOH 的热水解污泥进行一组调节 pH 的实验.参考 Heo 等^[19]的实验,在进行 BMP 实验前把碱热处理污泥用 3 mol/L H₂SO₄ 将 pH 值调节至 7.0 左右.图 7 为每 1 g SS 添加 0.05 g NaOH 微波热处理 5 min 后污泥的厌氧产气量.可以看出碱热处理污泥的累积产气量明显高于未处理污泥.120、150 和 170℃ 的产气量分别为 660、790 和 720 mL,比未处理污泥的产气量分别高 7%、28%和 17%.图 8 为每 1 g SS 添加 0.1 g NaOH 微波热处理 1 min 后污泥厌氧消化的累积产气量.可以看出,经过碱热处理

的污泥产气量均低于未处理污泥.碱热处理污泥没有经过 pH 调节直接进行 BMP 实验的样品与未处理污泥相比在产气开始就出现明显的产气量偏低.第 6 d 测定了该部分样品的 pH,80、120、150 和 170℃ 微波热处理样品的 BMP 测试瓶内的 pH 值分别为 7.12、6.97、7.03 和 7.07,没有出现 pH 过低的现象,随后几天产气量仍没有明显上升.在第 10 d 向血清瓶中加入去离子水,稀释至 1.6 倍,随后产气量明显上升,但最终产气量仍低于未处理污泥.对于经过 pH 值调节的碱热处理污泥没有出现明显的产气抑制阶段,但产气量仍然是低于未处理污泥.说明在此添加量下,尽管污泥中的固体有机物水解增大了液相 COD 浓度,但厌氧消化性能并没有得到提高.图 9 为 2 种 NaOH 添加量下微波热处理污泥的厌氧消化 VS 去除率,未处理污泥的厌氧 VS 去除率 35%,每 1 g SS 添加 0.05 g NaOH 微波热处理污泥的 VS 去除率较高,在 170℃ 时的 VS 去除率为 60.8%,比未处理

表 1 BMP 实验的微波碱热处理污泥性质

Table 1 Characteristics of microwave alkali treated sludge for BMP test

温度	$m(\text{NaOH})/m(\text{SS})=0.1$; 热处理 1 min				$m(\text{NaOH})/m(\text{SS})=0.05$; 热处理 5 min			
	SS/g·L ⁻¹	VSS/g·L ⁻¹	SCOD/g·L ⁻¹	pH	SS/g·L ⁻¹	VSS/g·L ⁻¹	SCOD/g·L ⁻¹	pH
原污泥	40.2	27.6	—	—	40.2	27.6	—	—
80℃	24.5	14.3	19.8	12.21	31.4	19.4	9.9	9.82
120℃	22.4	12.5	20.7	11.84	28.3	16.4	11.7	9.95
150℃	20.1	10.5	21.6	11.28	24.0	13.0	12.6	9.75
170℃	19.6	9.7	19.8	10.67	24.6	12.8	16.2	9.35

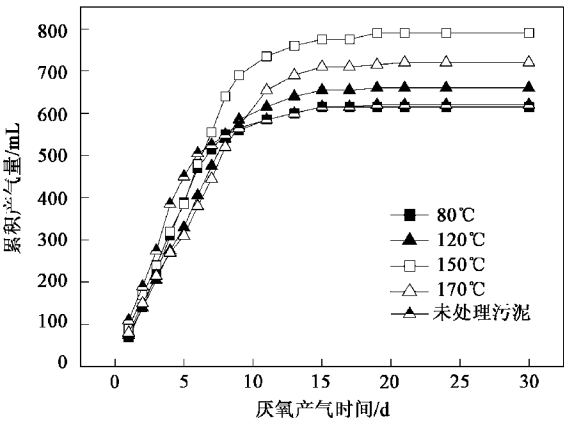


图 7 污泥累积产气量[$m(\text{NaOH})/m(\text{SS}) = 0.05$]

Fig.7 Biogas production [$m(\text{NaOH})/m(\text{SS}) = 0.05$]

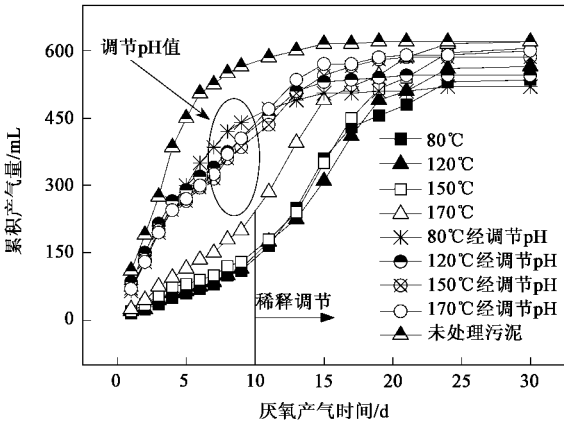


图 8 污泥累积产气量[$m(\text{NaOH})/m(\text{SS}) = 0.1$]

Fig.8 Biogas production[$m(\text{NaOH})/m(\text{SS}) = 0.1$]

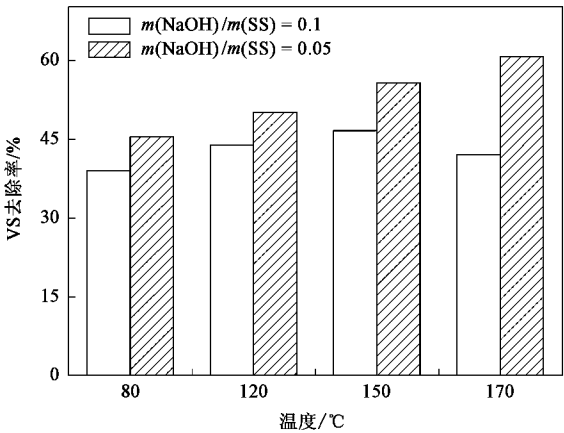


图 9 不同碱添加量下的 VS 去除率

Fig.9 VS removal ratio at different alkali addition dose

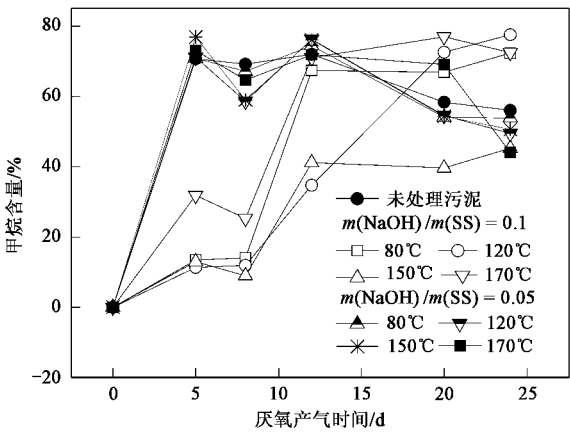


图 10 不同碱添加量下的甲烷含量

Fig.10 Methane content at different alkali addition dose

3 结论

(1) 添加碱辅助条件下污泥微波热水解的有机物溶解速度快,溶解率高.在一定的碱添加量下,污泥热水解效率受温度影响显著.在各温度下,热水解 5 min 即可获得较高的溶解率.

(2) 碱的添加量对污泥的溶解率有显著影响,在 1 g SS 添加 0~0.05 g NaOH 的范围内,污泥水解率随碱添加量的增加快速上升,进一步增大添加量时污泥水解率的增加缓慢.

(3) BMP 实验表明,每 1 g SS 中添加 0.05 g NaOH 条件的碱热处理污泥的厌氧消化性能得到改善,而 NaOH 碱添加量增加到 0.1 g 时,污泥的厌氧消化性能受到抑制.

参考文献:

[1] Baier U, Schmidheiny P. Enhanced anaerobic degradation of mechanically disintegrated sludge [J]. Wat Sci Tech, 1997, 36(11): 137-143.

[2] Wang Q H. Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by ultrasonic pretreatment [J]. Bioresource Technol, 1999, 68 (3): 309-313.

[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] Rajan R V, Lin J G, Ray B T. Low-lever chemical pretreatment for enhanced sludge solubilization [J]. J Water Pollut Control Fed, 1989, 61(11-12): 1678-1683.

[5] Neyens E, Baeyens J, Creemers C. Alkaline thermal sludge hydrolysis [J]. J Hazard Mater, 2003, 97(1-3): 295-314.

[6] 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(3): 85-90.

污泥提高了 74%.在图 10 中,每 1 g SS 添加 0.1 g NaOH 热处理污泥厌氧产气中的甲烷浓度低,而添加 0.05 g NaOH 的甲烷浓度高.

[7] 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.

[8] 乔玮,王伟,黎攀,等.城市污水污泥微波热水解特性研究[J]. 环境科学,2008,**29**(1): 152-157.

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

[10] 王治军,王伟.热水解预处理改善污泥的厌氧消化性能[J]. 环境科学,2005,**26**(1):68-71.

[11] Valo A, Carrere H, Delgenes J P. Thermal, chemical and thermochemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion [J]. J Chem Technol Biotechnol, 2004, **79**(11): 1197-1203.

[12] Tanaka S, Kobayashi T, Kamiyama K. Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge[J]. Wat Sci Tech,1997,**35**(8):209-215.

[13] 乔玮,王伟,句锐,等.高固体污泥微波热水解特性变化[J].环境科学,2008,**29**(6): 1611-1615.

[14] Everett J G. The effect of pH on the heat treatment of sewage sludges [J]. Wat Res, 1974,**8**: 899-906.

[15] Pino-Jelicic 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.

[16] 肖本益,刘俊新.污水处理系统剩余污泥碱处理融胞效果研究[J]. 环境科学,2006,**27**(2): 319-323.

[17] Brooks R B. Heat treatment of activated sludge [J]. Wat Pollut Control,1968:**67**:92-99.

[18] 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

[19] 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.