

不同预处理方法对剩余污泥性质的影响研究

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 3 种污泥预处理方法(酸、碱和热处理)对污泥性质的影响. 结果表明, 3 种处理方法对污泥均有一定破碎作用, 其中碱处理的破碎效果最好, 污泥的破碎率最大(约达 58.46%), 释放的 SCOD 最高(2 934.9 mg/L). 处理后污泥的溶解性有机物的主要成分为蛋白质、碳水化合物和挥发性脂肪酸(三者之和约占总量的 80% ~ 90%), 碱处理污泥的溶解性蛋白质增加最多(2 058.6 mg/L), 而溶解性碳水化合物则是热处理污泥的增加值最大(353.2 mg/L). 3 种污泥预处理方法均会降低污泥的 SS 和 VSS, 其中碱处理效果最好, 两者的减少量分别达到 25.32% 和 38.84%, 而酸处理效果最差, 仅 9.05% 和 1.80%. 粒径分析表明, 酸、碱处理会减小污泥的粒径、增加污泥的比表面积和提高污泥粒径的均匀性. 本研究还对 3 种预处理方法对污泥的融胞机理进行了分析.

关键词:酸处理; 碱处理; 热处理; 剩余污泥

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)02-0327-05

Impacts of Different Pretreatments on Characteristics of Excess Sludge

XIAO Ben-yi, LIU Jun-xin

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

Abstract: The impacts of three pretreatments (acid, alkaline and thermal treatments) on the characteristics of sludge were discussed. The results showed that the three pretreatments could disintegrate the sludge and the effectiveness of alkaline treatment was the maximum (about 58.46%) and its SCOD release was also the maximum (2 934.9 mg/L). The main compositions of soluble organics were proteins, carbohydrates and volatile fatty acids (about 80% ~ 90%, together). The increase of soluble proteins in the alkaline treated sludge was the maximum (2 058.6 mg/L), while the increase of soluble carbohydrates in the thermal treated sludge was the maximal (353.2 mg/L). The SS and VSS of sludge were decreased by the treatments and the effectiveness of alkaline treatment was the best and that of acid treatment was the worst. The particle size distribution of sludge showed acid and alkaline treatments could decrease the particle size and increase the consistency of sludge. The solubilized mechanism of the three pretreatments was also discussed.

Key words: acid treatment; alkaline treatment; thermal treatment; excess sludge

污水生物处理技术目前被广泛地应用于城市污水处理厂. 尽管其具有经济高效等特点, 但会产生大量剩余污泥, 其数量约占处理水的 0.3% ~ 0.5% 左右(以含水率 97% 计)^[1], 目前我国污泥产生量约为 1 500 万 t/a(按含水率 97% 计)^[2]. 随着今后我国的经济发展, 城市污水处理总量和污水处理率仍会不断增长, 这也就意味着今后产生的污泥量会越来越多, 剩余污泥的处理与处置将变得更加紧迫.

剩余污泥的处理和处置是目前污水处理厂存在的一个重要问题, 厌氧消化是污泥处理的主要方式之一. 与污水的厌氧处理不同, 污泥厌氧消化的限速步骤是污泥水解过程^[3-5]. 由于污泥中的有机质大部分是微生物的细胞物质, 被微生物细胞壁所包裹, 难以为厌氧微生物所利用, 于是便限制了污泥的厌氧消化, 造成了污泥厌氧消化过程的污泥停留时间长(20 ~ 30 d)、消化池容积大^[3,4]等问题. 因此, 采用预处理改变污泥中有机物的微生物可利用性, 克服厌氧消化的这些不足, 提高污泥厌氧消化的效率是

十分必要的^[3,5]. 目前常用的预处理方法主要有化学法(酸、碱处理、臭氧法)、物理法(热处理、机械处理法)、生物法(酶处理法)^[3]. 例如, 王治军等^[6]研究了热水解对剩余污泥的影响, 而 Inagaki 等研究了污泥的热碱处理过程^[3,7]. 然而目前关于多种预处理对污泥影响的研究还很少.

本文研究了 3 种污泥预处理方法(酸、碱、热处理)对污泥性质的改变, 通过考察污泥的挥发性固体(VSS)、总固体(SS)、液相中溶解性化学需氧量(SCOD)与溶解性有机物的增加, 以及污泥形态的变化等, 确定预处理方法与控制条件对污泥性质的影响, 并对这 3 种预处理方法对污泥的融胞机理进行了分析.

收稿日期: 2007-02-01; 修订日期: 2007-03-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(50621804)

作者简介: 肖本益(1976 ~), 男, 博士, 主要研究方向为废物处理及资源化技术, E-mail: xybi7683@126.com

* 通讯联系人, E-mail: jxliu@cees.ac.cn

1 材料与方法

1.1 污泥

试验用污泥为北京市某污水处理厂的回流污泥,该污水处理厂采用活性污泥法处理城市污水.取得污泥后,采用丝网(80目)过滤,去除污泥中的大颗粒物,沉淀0.5 h,去上清液后使用.污泥特性如表1所示.

表1 污泥的特性				
Table 1 Characteristics of sludge				
项目	pH	SCOD/mg•L ⁻¹	SS/g•L ⁻¹	VSS/g•L ⁻¹
污泥	7.16	113.7	8.96	6.19

1.2 污泥预处理

将污泥进行沉淀浓缩(使SS达10 g/L左右),得到原污泥(RS),然后分别进行酸、碱、热处理.

酸处理:用4 mol/L HCl调节污泥的pH值到2.0,在搅拌下维持pH值稳定5 min,处理后污泥称为酸处理污泥(AS).

碱处理:用6 mol/L NaOH调节污泥的pH值到12.0,同样在搅拌下维持pH值稳定5 min,处理后污泥称为碱处理污泥(BS).

热处理:采用高压灭菌锅,在121℃、1.5 atm下保温30 min,然后进行冷却,处理后污泥称为热处理污泥(TS).

3种预处理污泥均在室温下保存12 h后,进行测定.经预处理后污泥的pH值见表2.

表2 预处理后污泥的pH值				
Table 2 pH value of sludge after pretreatment				
污泥	RS	AS	BS	TS
pH	7.16	3.09	11.8	7.22

1.3 分析方法

pH值采用pHS-3C精密pH计(上海雷磁仪器厂)测定,SCOD、SS、VSS等均采用标准方法检测^[8].对于溶解性有机物,首先将样品用0.45 μm的微孔滤膜过滤之后进行测定.挥发性脂肪酸(VFA)采用气相色谱法测定^[9],溶解性蛋白质的测定采用Folin-酚法^[10],溶解性总糖测定采用苯酚-硫酸法^[11].污泥的破碎率按Tiehm等^[12]的方法计算.污泥的粒径采用激光粒度分析仪(Mastersizer,英国)测定.

2 结果与讨论

2.1 不同预处理方法对污泥的融胞作用

预处理后,污泥中部分不溶性物质转化为溶解性物质,因此污泥液相的SCOD会升高(表3).试验中酸、碱处理选择pH 2.0和pH 12.0主要是为了使增加酸、碱处理的强度,使结果更明显.从表3可以看出,在3种预处理中,碱处理对污泥的融胞效果最好,其释放出的SCOD最高(2 934.9 mg/L),其次为热处理(2 329.7 mg/L).表3还总结了3种预处理对污泥破碎率的影响,碱处理污泥的破碎率最大(58.46%),其次为热处理污泥(46.38%).污泥预处理会破坏污泥的絮体,甚至还可能进一步破碎污泥的微生物细胞.由于污泥絮体的破碎会导致细胞间胞外聚合物(ECP)的释放,而微生物细胞的破碎则会导致胞内有机物的释放^[3],2种作用都使不溶性有机物转化为溶解性有机物,从而导致污泥的SCOD升高,因此不同预处理导致污泥液相SCOD的改变与污泥破碎率的变化是一致的.

表3 3种预处理对污泥的影响		
Table 3 Effects of three pretreatments on the sludge		
污泥	SCOD/mg•L ⁻¹	破碎率/%
RS	113.7	—
AS	765.6	12.99
BS	3 048.6	58.46
TS	2 442.0	46.38

蛋白质、碳水化合物和挥发性脂肪酸是污泥中有机物的主要成分,约占了75%~85%^[1],因此,在本研究中分析了预处理污泥释放的这3种有机物.图1是3种预处理方法导致污泥液相溶解性有机物的变化情况.将3种有机物转化为SCOD可以发现,这3种有机物之和占处理后污泥SCOD的80%~90%,这说明这3种有机物的确是污泥处理后融出有机物主要成分.图1表明,3种预处理的蛋白质和碳水化合物均增加了,其中碱处理污泥的溶解性蛋白质增加最多(增加了2 058.6 mg/L),而热处理污泥的溶解性碳水化合物增加最多(353.2 mg/L).从图1可以看出,酸处理效果最差,溶解性蛋白质、碳水化合物的增加都是最低的.另外,污泥经预处理释放出来的有机物,一部分在预处理过程中会发生解聚,生成溶解性中间产物(如高级脂肪酸、氨氮等),并进一步转化为其它分子量更小的化合物,如挥发性脂肪酸^[3,5],从而导致污泥中挥发性脂肪酸增加(图1).

污泥经预处理后,释放出来的碳水化合物和蛋白质在一定条件下会发生美拉德反应(即蛋白质的氨基和碳水化合物的羰基发生缩合、聚合),生成一些褐色物质(类黑素与腐殖酸),导致褐变^[13](如图

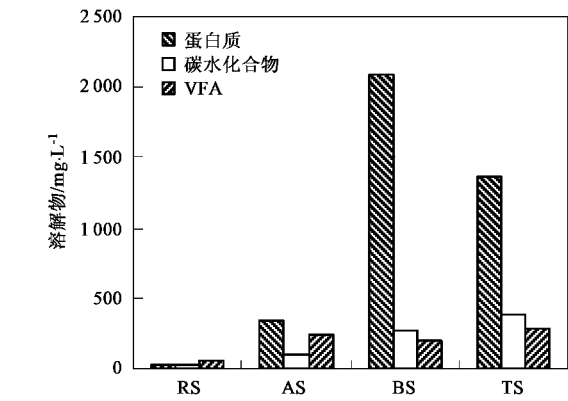


图 1 预处理对污泥溶解性有机物的影响

Fig.1 Effects of three pretreatments on the soluble organics of sludge

2). 研究表明, 温度和 pH 值是影响美拉德反应的 2 个重要因素, 高温和高 pH 值均会促进美拉德反应, 而酸性 pH(低于 5, 尤其是 3 以下) 能有效控制美拉德反应^[14]. 从图 2 可以看出, 碱处理污泥上清液的颜色最深, 产生的类黑素最多, 其次为热处理污泥, 而酸处理污泥上清液基本没有颜色变化. 碱处理污泥和热处理污泥中溶解性有机物(主要是蛋白质和碳水化合物) 含量高(图 1) 是褐变的主要原因. 另外, 美拉德反应的产物中有一部分是难降解的, 甚至有一部分是难溶解的^[13].

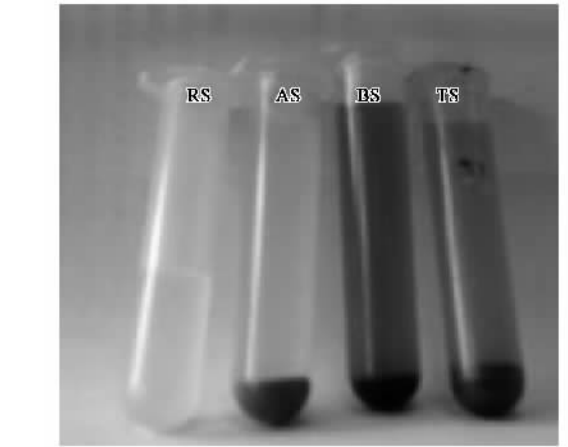


图 2 污泥上清液颜色的变化

Fig.2 Change of sludge supernatant

由于污泥的一些不溶性物质经预处理后转化溶解性物质, 因此污泥的 SS 和 VSS 会发生变化(表 4). 从表 4 可以看出, 碱处理污泥的 SS 和 VSS 是 3 种预处理污泥中最低的, 其减少率分别达到 25.32% 和 38.84%, 而酸处理污泥的 SS 和 VSS 则是最高的, 仅分别减少 9.05% 和 1.80%. 这个结果与

前面污泥 SCOD 的增加相一致. 另外, 污泥 VSS 与 SS 的减少量存在一定差异, 这可能是由于预处理过程中, 不但存在有机物从不溶态转化为溶解态, 而且还存在无机物从不溶态转化为溶解态.

表 4 污泥 SS 和 VSS 在处理前后的变化

Table 4 Change of sludge SS and VSS

项目	RS	AS	BS	TS
SS/g·L ⁻¹	8.96	8.15	6.70	7.55
SS 减少率/%	—	9.05	25.32	15.76
VSS/g·L ⁻¹	6.19	6.08	3.79	4.74
VSS 减少率/%	—	1.80	38.84	23.35
VSS/SS	0.69	0.75	0.57	0.63

2.2 不同预处理对污泥形态的影响

预处理对污泥的作用, 除了破坏污泥微生物的细胞结构、融胞作用外, 还会破坏污泥絮体结构. 图 3 污泥预处理前后的显微镜照片. 由于污泥经沉淀后会使得不溶物与溶解物分离, 因此在取样进行显微镜观察前, 污泥需搅匀(原污泥、酸处理污泥和碱处理只需轻轻搅动, 而热处理污泥由于污泥结团, 因而需用较高的速度进行搅拌). 从图 3 可以看出, 与原污泥相比, 酸处理污泥絮体间的有机质的少, 这主要是由于酸性条件下这些有机质一部分发生溶解, 从絮体结构中分离出来. 污泥经碱处理后絮体结构完全被破坏, 絮体结构在显微镜下基本看不出来. 热处理则由于将污泥微生物细胞的胞外聚合物溶解^[15], 从而使污泥的絮体结构破坏.

图 4 是污泥预处理前后的粒径分布, 表 5 总结了污泥预处理前后, 污泥的一些特性的变化. 由于污泥经热处理会结团, 导致污泥粒径不一, 因此在进行污泥粒径分析时, 没有分析热处理污泥的粒径. 从图 4 可以看出, 碱处理和酸处理均可以减小污泥的粒径, 这一结果与前面碱处理和酸处理会破坏污泥的絮体结构相一致, 但碱处理污泥的粒径减小的更多. 从表 4 可以看出, 污泥经碱处理后, 其 $d_{(0.5)}$ 从原污泥的 45.72 μm 减小到 35.91 μm , 而污泥经酸处理后, 其 $d_{(0.5)}$ 仅减小到 40.93 μm . 与 $d_{(0.5)}$ 相似, 酸碱处理后, 污泥的 $d_{(0.1)}$ 会减小, 碱处理污泥的 $d_{(0.1)}$ 最小, 仅 8.83 μm . 另外, 与污泥的粒径变化相一致, 经碱处理后, 污泥的比表面积会增加. 由于酸、碱处理会破碎污泥, 使大粒径的污泥减小, 从而提高了污泥粒径的均匀性.

2.3 不同预处理的作用机理分析

3 种预处理对污泥都有融胞作用, 但融胞效果

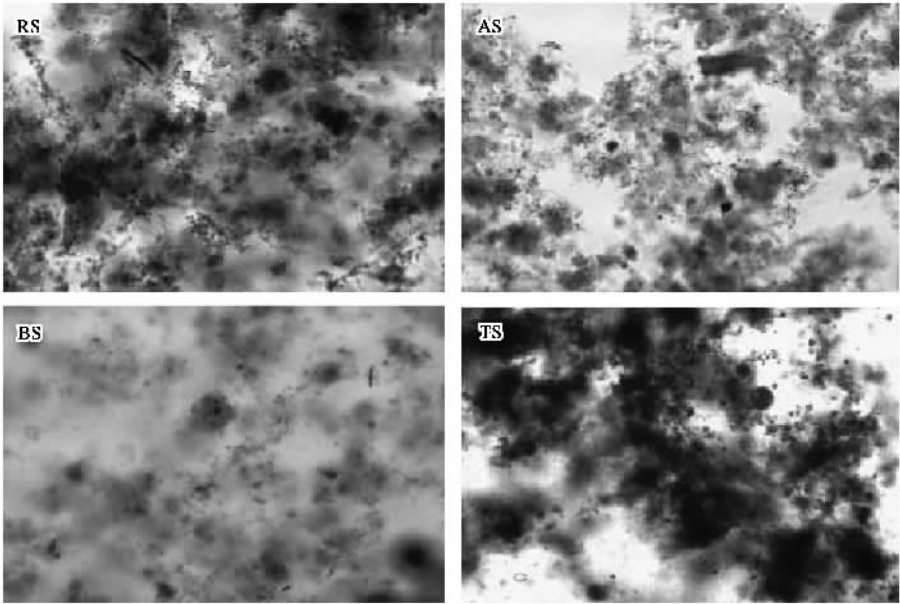


图 3 污泥预处理前后的显微镜照片(×100)
Fig.3 Microscope photos of sludge

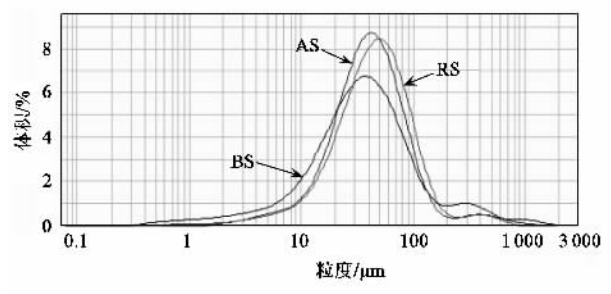


图 4 污泥处理前后的粒径分布
Fig.4 Distribution of sludge size

表 5 污泥颗粒的特性变化
Table 5 Change of sludge characteristics

特性 ¹⁾	RS	AS	BS
$d_{(0.5)}/\mu\text{m}$	45.72	40.93	35.91
$d_{(0.1)}/\mu\text{m}$	15.59	15.09	8.83
比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	0.23	0.26	0.42
均匀性	0.79	0.91	1.52

1) $d_{(0.5)}$ 和 $d_{(0.1)}$: 分别表示占粒径分布 50% 和 10% 的粒径

存在较大差异.由表 4 中数据可知,经酸、碱或热处理后,尽管各污泥样品的 SS 和 VSS 都有所减少,但减少的幅度不同.从 VSS 与 SS 的比值可以清楚地看出,酸处理污泥的 VSS/SS 为 0.75,高于原污泥的 VSS/SS 值(0.69);热处理污泥与原污泥相比,其 VSS/SS 值略有降低;而碱处理污泥的 VSS/SS 值则从原污泥的 0.69 降低到 0.57.这种现象表明,3 种预处理方法对污泥微生物细胞融解的机理和效果不

一样.

强碱作用能水解蛋白质及核酸,使细胞的酶系和结构受到损害,还可分解菌体中的糖类,使细胞失活,破坏细胞壁,使胞内物质释放到周围环境中,从而由不溶性的颗粒物转化为溶解性物质^[16,17].热处理既可能会导致污泥絮体结构的破坏,也可能会破坏污泥细胞的细胞壁,导致污泥细胞的破碎,将胞内物质释放到周围环境中.污泥微生物的胞外聚合物(ECP)也会在热处理过程中溶解^[3].另外,热处理还会使微生物的蛋白质和核酸等重要生物高分子发生变性、破坏,例如它可使核酸发生脱氨、脱嘌呤或降解,以及破坏细胞膜上的类脂类成分等.酸处理虽然对污泥微生物有一定的致死作用,但如果不是强氧化性的酸,通常对微生物的细胞融解作用较小.但是,由于污泥微生物的胞外聚合物中含有一些两性物质,这些两性物质在酸性条件下会溶解,转化为溶解性物质,从而对污泥的絮体结构有一定破坏作用^[16,17].

3 结论

(1)酸、碱、热处理均能够增加污泥的 SCOD,其中碱处理效果最好,它对污泥的破碎效果也是最佳.污泥预处理后融出的有机物主要为蛋白质、碳水化合物和挥发性有机酸,前两者在碱性 pH 值或高温条件下会发生美拉德反应,导致污泥发生褐变.酸、碱处理会减小污泥的粒径,而热处理会导致污泥结团.

(2)酸、碱、热处理对污泥的作用机理不相同,强碱作用能破坏微生物的细胞壁;热处理既可能会导致污泥絮体结构的破坏,也可能会破坏污泥细胞的细胞壁,导致污泥细胞的破碎;而酸处理对微生物细胞的融解作用较小。

(3)由于酸、碱处理需分别向污泥中加入大量酸和碱,会改变污泥的化学组成,增加污泥中的离子浓度,可能会对污泥的后处理带来不便。而热处理则没有这个问题,但热处理需污泥中输入热量,有一定能耗。

(4)酸、碱、热处理可以缩短污泥的水解时间,从而加速污泥的水解。酸、碱、热处理会在一定程度上影响污泥中产甲烷菌的活性,因此,这类处理后的污泥需进入一个已启动的消化池进行厌氧消化产甲烷。如果直接用处理后的污泥进行消化池的启动,启动会比较缓慢。

参考文献:

[1] 张自杰,林荣忱,金儒霖. 排水工程(下册)[M]. (第四版). 北京:中国建筑工业出版社, 2000. 328-329.

[2] 马娜,陈玲,熊飞. 我国城市污泥的处置与利用[J]. 生态环境, 2003, 12(1):92-95.

[3] Weemaes M P J, Verstraete W H. Evaluation of current wet sludge disintegration techniques [J]. J Chem Technol Biot, 1998, 73: 83-92.

[4] Parkin B G F, Owen W. Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges [J]. J Environ Eng ASCE, 1986, 112(5): 867-920.

[5] Müller J. Disintegration as a key-step in sewage sludge treatment [J]. Wat Sci Technol, 2000, 41(8): 123-130.

[6] 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.

[7] Inagaki N, Suzuki S, Takemura K, *et al.* Enhancement of anaerobic sludge digestion by thermal alkaline pre-treatment [A]. Proc of the 8th International Conference on Anaerobic Digestion, May 25-29, Sendai, Japan: 1997. 252-255.

[8] APHA. Standard methods for the examination of wastewater [M]. 18th ed, Washington, D C, USA: 1992.

[9] 贺延龄编著. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1998. 511-514.

[10] Lowry O H, Rowebrough N J, Farr A L, *et al.* Protein measurement with the folin phenol reagent [J]. J Biological Chemistry, 1951, 193: 265-275.

[11] Dubois M, Gilles K A, Hamilton J K, *et al.* Colorimetric method for determination of sugars and related substances [J]. Analytical Chemistry, 1956, 28: 350-356.

[12] Tiehm A, Nickel K, Zellhorn M, *et al.* Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization [J]. Wat Res, 2001, 35(8): 2003-2009.

[13] 张镇南,黄俊雄,林世祥. 应用臭氧处理废弃污泥回收含碳有机物质之研究[D]. 台湾:东海大学,2000.

[14] 黄梅丽,江小梅. 食品化学[M]. 北京:中国人民大学出版社, 1986. 286-295.

[15] Bhatti Z I, Furukawa K, Fujita M. Comparative composition and characteristics of methanogenic granular sludges treating industrials wastes under different conditions [J]. J Ferment Bioeng, 1995, 79: 273-280.

[16] 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. 32-42.

[17] 周德庆. 微生物学教程[M]. 北京:高等教育出版社, 1993. 204-220.