

污泥碱解和超声破解预处理的效果研究

杨洁¹, 季民^{1*}, 韩育宏², 刘卫华³, 张绪强⁴

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002; 3. 北京市可持续发展科技促进中心, 北京 100101; 4. 天津泰达水务有限公司, 天津 300457)

摘要: 为提高污水厂污泥的厌氧消化速率, 采用多频率多功率槽式超声发生器, 研究了超声波、碱解、以及两者的组合作用对污泥破解预处理效果的影响。结果表明, 碱和超声波的组合预处理方式, 对污泥溶解性 COD 的释放效果和 VSS 减少效果明显优于单独的超声波和单独的碱处理。单独超声预处理, 污泥 VSS 的最大减少率为 15.98%; 单独碱解 (NaOH/TS = 0.04) 时为 22.12%; 先碱解 (NaOH/TS = 0.04, 24 h), 再超声 (60 min) 以及碱 (NaOH/TS = 0.04) 和超声 (60 min) 同时作用的预处理方式, 可将污泥 VSS 减少率分别提高到 51.45% 和 54.45%。破解作用引起污泥的水解分为快速水解和缓慢水解 2 个阶段, 对快速水解阶段进行动力学分析可知, 同时采用碱和超声的预处理方式不但可以获得最高的水解速率, 而且降低了碱的投加量, 缩短了超声破解的时间。

关键词: 污泥; 超声预处理; 碱预处理; 厌氧消化

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-1002-05

Effect of Alkaline and Ultrasonic Pretreatment on the Sludge Disintegration

YANG Jie¹, JI Min¹, HAN Yu-hong², LIU Wei-hua³, ZHANG Xu-qiang⁴

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. School of Physical Science and Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China; 3. Beijing Science & Technology Sustainable Development Center, Beijing 100101, China; 4. Tianjin TEDA Water Co. Ltd., Tianjin 300457, China)

Abstract: In order to enhance the efficiency of anaerobic digestion, the effects of ultrasonic pretreatment, alkaline pretreatment and the combination of these two methods have been studied on sludge disintegration by using multifrequency ultrasonic batch. The results showed that the combining of ultrasonic and alkaline treatment was more effective than alkaline or ultrasonic treatment alone in releasing SCOD and VSS solubilization. The VSS reduction rate was 15.98% with ultrasonic pretreatment alone, 22.12% with alkaline pretreatment alone (NaOH/TS = 0.04). When the sludge was pretreated by the alkaline treatment (NaOH/TS = 0.04) for 24 h followed by ultrasonic vibration for 60 min, and simultaneous ultrasonic (60 min) and alkaline (NaOH/TS = 0.04) treatment, the VSS reduction rate could reach 51.45% and 54.45% respectively. Two distinct phases of hydrolysis were observed. The first phase was a very rapid increase in solubilization, followed by a much slower second phase. According to kinetic analysis for first rapid phase, the simultaneous alkaline and ultrasonic treatment could not only get the highest hydrolysis rate among these methods, but also reduce the pretreatment time in ultrasonic pretreatment and alkaline dose in alkaline treatment.

Key words: sludge; ultrasonic pretreatment; alkaline pretreatment; anaerobic digestion

污泥厌氧消化以其具有减容、能耗低、污泥稳定性好、产生生物气等优点而被普遍应用。但是, 由于污泥固体的生物降解速率慢^[1], 厌氧消化一般需要 20~30 d 的消化时间, 仅能去除 30%~40% 的挥发性固体 (VS)。许多研究表明污泥厌氧消化过程中, 污泥的水解是限速步骤^[2]。近年来, 人们开始研究能有效破碎污泥生物细胞, 提高污泥水解速率的物理化学等预处理技术, 以改善污泥的厌氧消化性能、提高处理效率、增大甲烷产率^[3]。目前, 研究的预处理技术主要有机械法、化学法、臭氧氧化法、超声辐照法等^[4,5]。

从操作方便、设施简单、高效率、低能耗等角度考虑, 碱解和超声波等方法具有较好的应用前景。超声波利用空化效应可以在瞬间形成一种高温高压的

极端环境, 在不添加化学变性剂、酶及其他物质的情况下, 连续的高频率超声波作用能够溶解细菌孢子, 破坏菌胶团结构。Tiehm 等^[6]使用超声波 (3.6 kW, 31 kHz, 64 s) 预处理污泥, 使得污泥中溶解性化学需氧量 (SCOD) 由 630 mg/L 上升到 2 270 mg/L, 后续污泥消化停留时间大幅度缩短。

在污泥中投加碱能将污泥固体物质分解为可溶性物质, 将碳水化合物和蛋白质水解成较小分子量的物质。Rajan 等^[7]首先提出了在厌氧消化前向污泥中加碱的预处理技术, 能使 45% 以上的固体有机质

收稿日期: 2007-04-18; 修订日期: 2007-05-25

基金项目: 教育部天津大学-南开大学合作项目

作者简介: 杨洁 (1979~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为污泥处理与处置, E-mail: yangjie79@126.com

* 通讯联系人, E-mail: jimin@tju.edu.cn

溶解,消化过程的产气量、有机碳和 VSS 的去除率亦随之提高.Lin 等^[8,9]也得到相似的结果,同时发现厌氧消化的停留时间可以达到 7.5 d.但是如果加碱量太多,会造成污泥 pH 值过高,则会伴随褐变反应的发生,反而降低污泥的生物可分解性.

超声波技术与加碱相比,在短时间内有迅速释放细胞物质的优势,但是促进细胞破碎后固体碎屑的水解作用却不如碱.如果将这 2 种方法结合在一起,则有可能达到更好的处理效果.Chiu 等^[10]的研究结果表明,超声和碱的联合应用可以提高污泥的水解效率,溶解性化学需氧量(SCOD)/总化学需氧量(TCOD)可由单独碱解时的 36% 提高到超声和碱联合应用时的 89%,同时溶解性有机氮由单独碱解时的 34% 提高到超声和碱联合应用时的 42%.

目前,国内关于超声和碱结合对污泥预处理的报道还比较少,本研究通过试验比较了单独超声处理、单独碱解、以及碱和超声的联合作用对污泥破解的效果,分析了污泥破解过程中的快速水解动力学反应速率.

1 材料与方法

1.1 污泥特性

试验所用污泥取自天津某城市污水处理厂污泥浓缩池,是初沉污泥和二沉池污泥的混合污泥.该厂采用 A/O 活性污泥处理工艺,试验污泥的特性如表 1 所示.

表 1 污泥的特性/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Table 1 Characteristics of sludge/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

参数	数值
pH 值	6.74
总固体(TS)	35 508
挥发性固体(VS)	16 848
悬浮性固体(TSS)	32 788.5
挥发性悬浮固体(VSS)	15 171
总化学需氧量(TCOD)	26 611
溶解性化学需氧量(SCOD)	250

1.2 试验装置与污泥样品的预处理

超声预处理装置与条件:采用多频率多功率槽式超声发生器,频率为 20 kHz(75 W)、28 kHz(75 W)和 40 kHz(50 W)的换能器各 2 个.工作时 6 个换能器同时作用,共输入功率 400 W.反应器有效容积 3 L,设定破解时间为 5 ~ 120 min.

碱预处理条件:取 200 mL 污泥加入到 250 mL 具塞锥形瓶中,用 4 mol/L 的 NaOH 向污泥中投加一定量的碱,混匀,然后向锥形瓶中通入 N_2 约 4 min

以驱除残留空气,加塞置于空气浴摇床(25 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 上进行摇瓶搅拌,并分别在 0.5、1.0、5.0、10、24 h 取样进行分析.

超声和碱的组合预处理条件:试验中超声波和碱共设定 2 种组合方式:一种为污泥碱解 24 h 后,再经超声波破解;另外一种组合方式为同时采用超声波和碱进行破解.设定的超声作用时间为 5 ~ 120 min.

1.3 测定项目及分析方法

TS、VS、TSS、VSS 采用重量法测定;COD 采用重铬酸钾法测定,其中 SCOD 为离心机(转速为 10 000 r/min)离心 10 min 后上清液的 COD 值;TCOD 为被处理污泥混合液的 COD 值;pH 值采用哈纳 HI19321 型微电脑式酸碱度计测定.

2 结果与讨论

试验中,超声波输入声能密度为 0.13 W/mL,在污泥超声破解过程中未进行温度控制.当超声破解时间为 120 min 时,单独的超声处理以及超声和碱联合处理可分别使污泥的温度达到 61 $^{\circ}\text{C}$ 和 53 $^{\circ}\text{C}$.本课题组前期的研究表明^[11],65 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 1 h,污泥的破解效果不明显.所以在试验中不考虑污泥超声破解时温度升高对破解效果的影响.

2.1 单独超声对污泥破解的作用

在不同超声处理时间下,污泥 SCOD 的变化情况如图 1 所示.由图 1 可知,在破解的初始阶段(0 ~ 60 min)有机质的溶出量随时间缓慢增长,60 ~ 90 min 有机质的溶出速度加快,90 min 之后随着超声作用时间的延长,有机质的溶出量趋于缓慢.这说明超声破解不仅改变了污泥絮体结构,而且还打破了微生物的细胞壁.90 min 的破解时间下,污泥 SCOD 浓度较原污泥增加了 3 453.76 mg/L,SCOD/TCOD 由原来的 0.58% 提高到 13.74%.

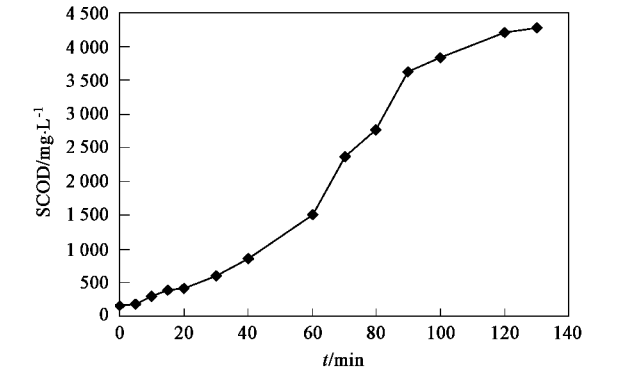


图 1 污泥 SCOD 随超声破解时间的变化
Fig.1 SCOD of sludge with ultrasonic pretreatment time

超声破解后污泥中的总有机物没有发生显著的改变,但污泥 VSS 随破解时间的增加而减少,其最大减少率为 15.98%。这说明在低功率的超声条件下,超声波只是改变了污泥絮体的结构或打破了污泥中微生物的细胞壁,使有机物从固相转移到液相,并没有发生显著的化学反应使污泥矿化直接达到稳定。

2.2 单独碱解对污泥破解的作用

向污泥中投加一定量的碱(以 NaOH/TS 质量比计,下同),分别为 0.02、0.04、0.09、0.25、0.75、1.00、1.25、1.5,在室温下反应 24 h,污泥中 SCOD 随投碱量的变化情况如图 2 所示。由图 2 可知,SCOD 随碱投加量的增加而增加,但是,当投碱量超过 1 时,污泥中的 SCOD 基本保持不变。因此在本研究最高加碱量控制在 1。

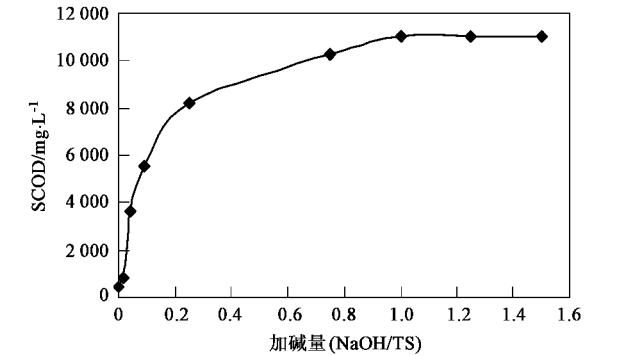


图 2 污泥中 SCOD 随投碱量的变化
Fig.2 SCOD of sludge with alkaline dose

在不同投碱量下,污泥 SCOD 随碱解时间的变化情况如图 3 所示。由图 3 可知,在低投碱量下,SCOD 的增加较少;而在高投碱量下,SCOD 的增加就相对比较多,并且污泥 SCOD 的增加一直可以延续到加碱后 24 h。根据图 3 的试验结果可知,在加碱后的 1 h 内,污泥 SCOD 快速增加,这与 Vlyssides 等^[12]的研究结果是一致的。投碱量为 1,反应 24 h 后,污泥 SCOD 较原污泥增加了 11 042.13 mg/L, SCOD/TCOD 由原污泥的 0.89% 增加到 53.65%。由此可知,低投量的碱只能破坏污泥的絮体结构,不能破坏微生物的细胞结构,因此 SCOD 的增加较少。而较高的投碱量可以破坏上述 2 种结构,进而水解蛋白质和碳水化合物等有机物质,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,从而提高污泥 SCOD 浓度^[13]。

向污泥中投加一定量的碱,反应 24 h 后,TSS 和

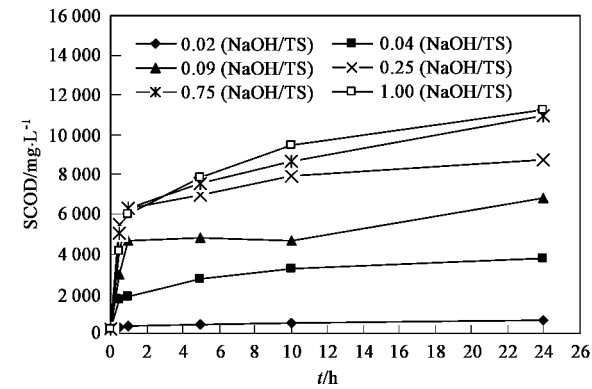


图 3 不同投碱量下,SCOD 随时间的变化
Fig.3 Effect of alkaline doses on SCOD under different pretreatment time

VSS 的变化情况如图 4 所示。由图 4 可知,污泥中 VSS 含量随投碱量的增加而降低。投碱量为 0.04 时,VSS 的减少率为 22.12%;投碱量为 1 时,VSS 的减少率达到 62.05%。VSS 的减少与前面 SCOD 的增加基本一致,说明污泥中微生物细胞内的有机质被溶出,转化为液相内可溶的有机物,同时污泥量减少(反映为 VSS 的减少)。因此,与超声对污泥的破解效果相比,碱对污泥的破解效果要优于前者。

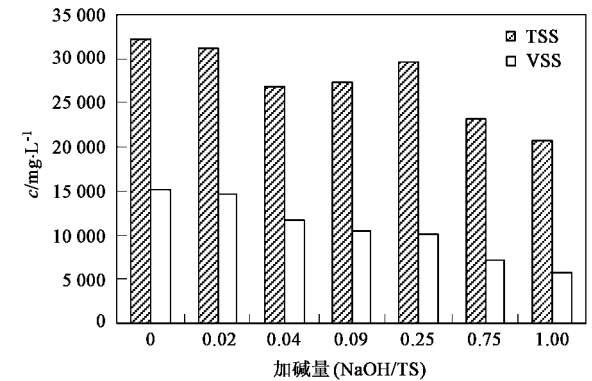


图 4 不同投碱量下,TSS 和 VSS 的变化
Fig.4 Effect of alkaline dose on TSS and VSS

单纯从污泥减量化角度考虑,高投碱量更利于污泥量的减少。但是,考虑到后续的生物处理,例如污泥的厌氧消化,高投碱量必然引起污泥 pH 的升高,这对厌氧生物反应器中的产甲烷菌会产生一定的抑制。表 2 为污泥碱解前后 pH 值的变化情况。由表 2 可知,在较高投碱量下,污泥经 24 h 反应后,其 pH 很高。低投量的碱虽只能破坏污泥的絮体结构,但可加快胞内物质与胞外水解酶的反应,对后续厌氧消化速率具有明显的改善作用。同时,在低投碱量下,污泥经 24 h 反应后,剩余的碱度不但不会对微

生物产生抑制作用,还会提高厌氧消化系统 pH 值的缓冲能力.

表 2 污泥碱解前后 pH 的变化(反应时间为 24 h)

Table 2 pH value of sludge before and after alkaline pretreatment (contact time: 24 h)

加碱量(NaOH/TS)	pH 值	
	初始	24 h 后
原污泥	6.74	6.76
0.02	8.70	7.82
0.04	10.45	9.25
0.09	11.45	10.55
0.25	12.28	12.02
0.75	13.34	13.09
1.00	13.33	13.13

2.3 超声和碱的组合作用

综合考虑污泥加碱后的 pH 和溶解性有机物的沥出情况,组合试验中选定碱投加量为 0.04.同时采用碱和超声对污泥进行破解,SCOD 随作用时间的变化情况如图 5 所示.由图 5 可知,当碱和超声同时应用时,污泥中 SCOD 的溶出量较单独超声波有显著的提高.90 min 作用时间下,SCOD 较原污泥增加了 9 006.8 mg/L.这说明碱的加入大大改善了超声的破解效果.在达到相同的处理效果时,同时采用碱和超声可以大大缩短超声作用时间.

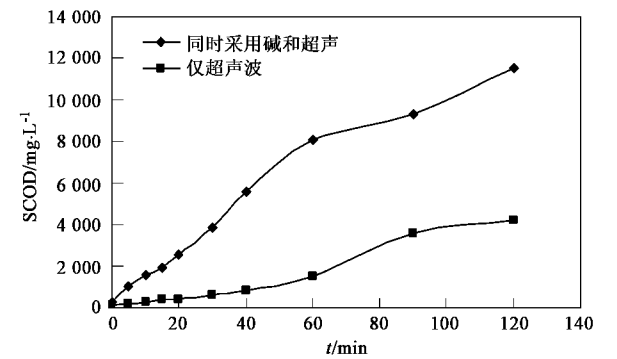


图 5 同时采用碱和超声波作用时 SCOD 的变化

Fig.5 Effect of simultaneous ultrasonic and alkaline treatment on the SCOD of sludge

向污泥中投加一定量的碱,然后在恒温振荡器中反应 24 h,最后再经超声处理.污泥碱解 24 h 再经超声处理,SCOD 的变化情况如图 6 所示.由图 6 可知,先碱解后超声的破解方式与只加碱的处理方式相比,SCOD 有显著的提高,而且 SCOD 的增加速率明显高于只加碱的处理方式.污泥碱解 24 h 后,SCOD 为 4 391.2 mg/L,再经 90 min 的超声处理 SCOD 为 11 272.4,较原污泥增加了 11 054.53 mg/L.这说明超声波可以大幅度改善低投碱量的破解效果.

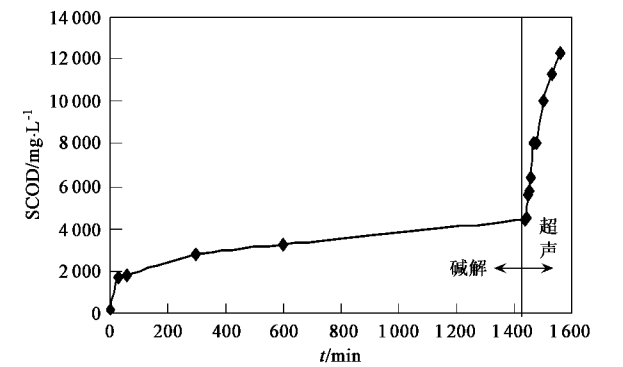


图 6 碱解 24 h 后再经超声波作用时 SCOD 的变化

Fig.6 Change of SCOD with alkaline treatment followed by ultrasonic treatment

因此,超声和碱的组合作用对污泥的破解效果优于两者的单独作用效果,分析原因:一方面超声波产生的扰动利于碱与污泥胞外聚合物和细胞壁脂类物质作用,破坏絮凝体和细胞结构;另一方面碱性环境利于超声空化羟基自由基的形成,增强声化学反应.

2.4 几种预处理方式的比较分析

从以上研究结果可知,单独的超声波、单独的碱解以及碱和超声的组合方式均能促进污泥溶解性有机物的沥出.由图 3、图 5 和图 6 可知,根据 SCOD 随破解时间的变化情况,除单独超声预处理外,其它预处理方式均可将污泥的水解分为快速水解和缓慢水解 2 个阶段.其中,单独碱解与同时采用超声和碱以 60 min 作为 2 个阶段的分界线;先碱解后超声以 30 min 为分界线.

对于污泥水解的第 1 阶段,即快速水解阶段,张光明等^[14]提出了其反应动力学方程式:

$$c = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 \tag{1}$$

式中, c 为溶解性 COD(SCOD), mg/L; t 为反应时间, min; a_0 、 a_1 、 a_2 、 a_3 为反应系数.

积分形式为:

$$dc/dt = a_1 + 2a_2 t + 3a_3 t^2 \tag{2}$$

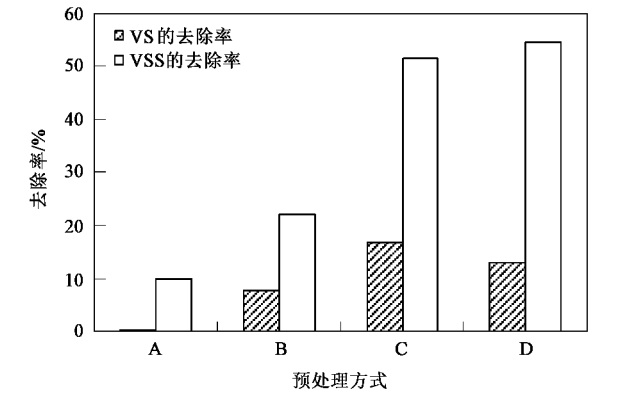
若式(2)中的 t 趋向 0,则右边第 2 项中的 a_1 可以用来表示水解速率[$\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$].因此计算得到各种预处理方式下污泥第 1 阶段的水解速率(见表 3).由表 3 可知,碱解和超声的组合方式对污泥进行破解,第 1 阶段的水解速率明显高于单独碱解处理.在碱解和超声波的组合方式中,同时采用碱和超声波处理,第 1 阶段的水解速率要高于先加碱后超声处理的方式.所以从第 1 阶段的水解速率来看,同时

采用碱和超声处理要优于其它的处理方式.肖本益等^[13]在研究中指出,用 1.6 g/L NaOH 处理 1% TS 的活性污泥(WAS)24 h,其 a_1 为 26.5 mg/(L·min)($R^2 = 0.63$). Chiu 等^[10]处理 1% TS 的 WAS,用 1.6 g/L NaOH 处理 24 h, a_1 为 97.8 mg/(L·min)($R^2 = 0.96$); 1.6 g/L NaOH 处理 24 h 再经超声波(24.0 s/mL)处理, a_1 为 150.7 mg/(L·min)($R^2 = 0.97$); 超声波(14.4 s/L)和 1.6 g/L NaOH 同时处理, a_1 为 211.9 mg/(L·min)($R^2 = 0.96$).

表 3 不同预处理方式下污泥第 1 阶段的水解速率

Table 3 Initial hydrolysis rate of different pretreatments		
破解方式	$a_1/\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$	R^2
单独碱解(NaOH/TS = 0.04, 24 h)	26.64	0.80
先碱解(NaOH/TS = 0.04) 24 h 再超声	122.0	0.97
碱解(NaOH/TS = 0.04)和超声同时	130.3	0.99

不同预处理方式对污泥 VS 和 VSS 的去除情况如图 7 所示.由图 7 可知,同时采用超声和碱处理,在 VS 和 VSS 的减少效果上接近先加碱后超声的组合方式,但是这两者的组合方式对 VS 和 VSS 的减少效果明显优于超声波和碱的单独处理.同时采用超声和碱对污泥进行破解,VS 和 VSS 减少率分别达到 12.92% 和 54.45% .



A: 单独超声波处理(60 min); B: 单独碱处理(0.04, 24 h); C: 先碱解(0.04, 24 h)后超声(60 min); D: 同时碱解(0.04)和超声(60 min)

图 7 不同处理方式下 VS 和 VSS 的减少率

Fig.7 Reduction rate of VS and VSS by different pretreatments

3 结论

(1)单独采用超声波预处理污泥,污泥 VSS 的最

大减少率为 15.98%;当污泥投碱量为 0.04,单独采用碱处理,VSS 减少率为 22.12% .

(2)碱和超声波的组合方式对污泥的破解效果明显优于超声波和碱的单独处理,其不但可以提高污泥的水解速率,而且可以减少碱的投加量,缩短超声破解的时间.

(3)对快速水解阶段进行动力学分析,同时采用碱和超声的处理方式获得的水解速率最高,为 130.3 mg/(L·min).

参考文献:

[1] 乔玮,曾光明,袁兴中,等. 易腐化有机废物与剩余污泥和厌氧消化处理[J]. 农业环境科学学报,2004,23(3):607-610.

[2] Eastman J A, Ferguson J F. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion [J]. Journal of Water Pollution Control Federation, 1981, 53 (3): 352-366.

[3] Weemaes M P J, Verstraete W H. Evaluation of current wet sludge disintegration techniques [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1998, 73 (2):83-92.

[4] 霍贞,王芬,季民. 污泥破解技术的研究与进展[J]. 工业水处理,2005,25(9):16-19.

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

[6] Tiehm A, Nickel K, Neis U. The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge [J]. Water Science and Technology, 1997, 36(11):121-128.

[7] Rajan R V, Lin J G, Ray B T. Low-level chemical pretreatment for enhanced sludge solubilization [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 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 Technology, 1997, 62(3):35-42.

[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] Chiu Y C, Chang C N, Lin J G, et al. Alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before anaerobic digestion[J]. Water Science and Technology, 1997, 36(11):155-162.

[11] Wang F, Lu S, Min J. Component of released liquid from ultrasonic waste activated sludge disintegration [J]. Ultrasonic Sonochemistry, 2006, 13(4):334-338.

[12] Vlyssides A G, Karlis P K. Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as pre-treatment stage for anaerobic digestion[J]. Bioresource Technology, 2004, 91(2):201-206.

[13] 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.

[14] 张光明,常爱敏,张盼月. 超声波水处理技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社,2006. 149-150.