

碱处理促进剩余污泥高温水解的试验研究

何玉凤, 杨凤林*, 胡绍伟, 孙翠, 刘忠强, 宫正

(大连理工大学环境与生命学院, 大连 116024)

摘要:研究了热碱水解法对剩余污泥特性参数(溶解性化学需氧量、挥发性脂肪酸、氨氮、pH 值与污泥浓度等)的影响. 碱的加入减弱了污泥细胞壁对高温的抵抗力, 加剧了剩余污泥细胞内有机质的释放与水解, 改变了污泥的性质. 在反应温度为 170℃、pH 13、反应时间为 75 min 的条件下, 溶解性化学需氧量(SCOD)达到了最大融出量 17 950 mg/L, 此时 SCOD 与总化学需氧量(TCOD)之比为 0.65. 在 pH 13, 反应时间为 60 min 时悬浮固体(SS)、挥发性悬浮固体(VSS)均达到了最大溶解率, 其值分别为 67% 和 72%. 经热碱水解处理后的剩余污泥 SCOD 随着原污泥浓度的增大而增大, 呈现了良好的线性关系, 相关系数 R^2 达到了 0.97 以上, 而且随着 pH 值的增大, 融出率也不断增大, 在 pH 13 时达到最高值 672 mg/g. 另外, 通过正交试验可以得出 170℃ 时各因素对 SCOD 影响的重要性, 依次为污泥浓度、pH 值、反应时间.

关键词: 剩余污泥; 热碱水解; pH 值

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)08-2260-06

Promoting High-Temperature Hydrolysis Under Alkaline Condition

HE Yu-feng, YANG Feng-lin, HU Shao-wei, SUN Cui, LIU Zhong-qiang, GONG Zheng

(School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The effect of alkaline thermal hydrolysis method on excess sludge and its characteristic parameters (such as soluble chemical oxygen demand, volatile fatty acids, ammonia-nitrogen, pH value, sludge concentration, etc.) were investigated. The results show that the addition of alkali can reduce the resistance of the sludge cells to high temperature and enhance the release and the hydrolysis of organic materials from the sludge cells with the increase of temperature, pH value and reaction time. The concentration of SCOD reached 17 950 mg/L and SCOD/TCOD was 0.65 on the conditions of pH 13, 170℃ and 75 min. The maximal dissolving rate of suspended solids (SS) was 67% and 72% for volatile suspended solids (VSS) at pH 13 with 60 min. The concentration of SCOD after alkaline thermal hydrolysis treatment increased with the increase of sludge concentration, in which the nice linear relation was reached and the correlation coefficient (R^2) was above 0.97. The increasing rate of the SCOD was improving with the increase of the pH value and the SCOD of unit sludge reached 672 mg/g at pH 13. The effect of three factors on the SCOD was investigated through orthogonal experiment at the temperature of 170℃, the importance was sludge concentration, pH value and reaction time in turn.

Key words: excess sludge; alkaline thermal hydrolysis; pH value

随着活性污泥工艺在废水处理中的广泛应用, 其产生的剩余污泥的处置问题日益突出, 虽然剩余污泥的产生量通常不到处理废水体积的 1%^[1], 但是其处理费用却占到了污水处理厂总运行费用的 25% ~ 40%, 有些地方甚至高达 60%^[2]. 尽管采用延迟曝气等过程可实现污泥产量的最小化, 但是剩余污泥的大量产生仍然不可避免. 剩余污泥中大多数有机质存在于微生物细胞内部, 受到细胞壁的保护作用. 由于微生物细胞壁是一个稳定的半刚性结构, 属于生物难降解惰性物质, 所以细胞壁的破解成为了污泥处理技术的限制因素. 单独的加热处理或化学法均能破坏污泥微生物机体的基本组成物质. 例如, 高温下蛋白质会变形, 细胞质膜的脂肪溶解使膜产生小孔, 引起细胞内含物的泄漏; 碱的加入更可以溶解微生物细胞中的脂类物质, 使得细胞产生破解^[3,4]. 热碱水解法作为一种联合技术来说, 同时满

足了上述 2 种条件^[5], 能够使得细胞内有机质最大限度地被释放出来并进一步水解, 改变污泥性质. 热碱水解是一种有效地污泥预处理技术, 可以改善污泥的脱水性能, 提高污泥的厌氧消化性能以及厌氧生物产气量, 提高生物除磷效果^[6], 实现污泥的减量化.

热碱法处理污泥与其它污泥破解方法相比, 具有操作简单、方便、处理时间短、效果好等优点. 李敏等^[7]在常温下利用化学试剂 NaOH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对污泥进行前处理, 发现投加量相同时, 投加 NaOH 时得到的 COD 转化率比投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 时增大了 20% 以上. 当 pH 值高于 11 时, 污泥的絮体和细胞 2 种结构

收稿日期: 2007-08-28; 修订日期: 2007-10-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(50578023)

作者简介: 何玉凤(1983 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为剩余污泥处理技术, E-mail: heyufeng-983@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yangfl@126.com

均会被破坏^[8]. Vlyssides 等^[9] 在以中温 50~90℃ pH 值为 8~11 时作为厌氧消化热碱水解预处理的条件参数, 结果发现在 pH=11、温度为 90℃、反应 10 h 后 VSS 的降解率和 SCOD 分别达到了 45% 和 70 000 mg/L. Barlindhaug 等^[10] 在 150~200℃ 条件下进行热水解试验, COD 融出率随温度的上升呈线性关系, 后续消化过程的产气量也随之提高. 王治军等^[11] 也曾报道过相似结果.

目前国内关于污泥热碱水解处理的研究较少, 而在高温段加碱以热碱形式共同影响污泥特性的研究更为少见. 本研究着重考察了高温下的热碱水解对剩余污泥的特性参数的影响.

1 材料与方法

1.1 试验装置

热碱水解试验装置: FCZ-1 系列磁力驱动反应器(大连科茂实验设备有限公司), 有效容积为 1 L, 装置简图如图 1 所示.

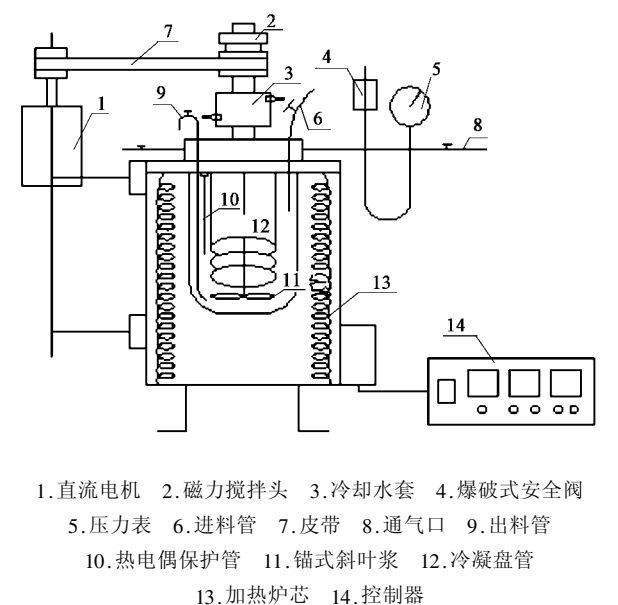


图 1 反应釜装置示意

Fig.1 Schematic diagram of autoclave

1.2 试验用料来源

试验所用剩余污泥取自大连市春柳河污水处理厂回流泵房污泥. 根据试验要求对污泥进行重力沉降浓缩之后, 所得污泥为试验用料. 试验污泥特性如表 1 所示.

1.3 试验方法

取 550 mL 污泥在搅拌情况下加碱调节到设定 pH 值(使 pH 保持 2 min)后放入反应釜中, 然后向反

应釜中通入氮气 5 min 以驱除釜内空气, 关闭通气阀后, 设置反应温度开始加热, 同时开启搅拌器. 待加热设定温度后开始计时, 反应到设定时间时关闭电源, 通入冷却水冷却. 取样分析. 同时, 作为比较, 每组试验中多加一个不加碱调节的污泥样本进行试验.

表 1 污泥特性/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Characteristics of sludge/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	pH	TS	VS	SS	VSS	TCOD	SCOD
数值	6.68	24.93	17.76	23.98	16.61	27.79	0.40

1.4 分析项目及方法

TS、VS、SS、VSS 采用称重法测定; TCOD、SCOD 测定用标准重铬酸钾法; pH 测定采用 pH-10 精密 pH 计测定; C2~C4 挥发性脂肪酸采用岛津 GC-14 型气相色谱仪; TOC、TN 采用岛津 TOC-V_{CH} TOC 测定仪分析; 氨氮测定用纳式试剂比色法, 硝酸氮测定使用紫外分光光度法.

2 结果与讨论

2.1 COD

SCOD 融出量的多少可以表征污泥热碱水解效果的优劣. 在加热和加碱的双重作用下, 不仅可以破坏污泥的絮凝结构, 还可以使污泥细胞内的蛋白质, 多糖, 脂类及其它胞内高分子物质大量溶出, 成为溶解性物质, 从而提高液相中 SCOD 的浓度. 本节试验将原污泥稀释(TCOD = 11 162 mg/L; SCOD = 200 mg/L)后, 考察了在各 pH 值下温度和反应时间对 SCOD 融出的影响, 结果如图 2 与图 3 所示.

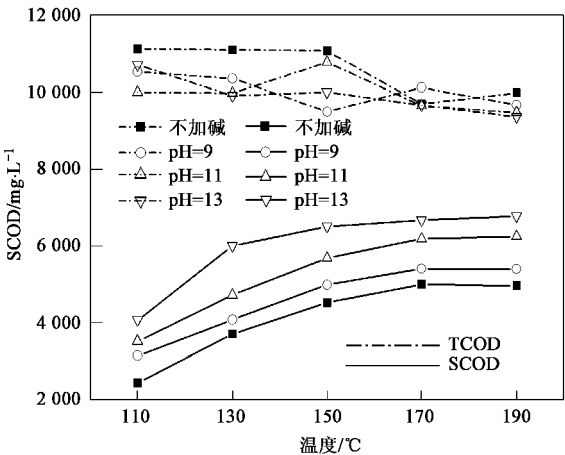


图 2 各个温度下热碱水解 30 min 后 SCOD 的分布

Fig.2 SCOD vs. temperature with 30 min-holding time

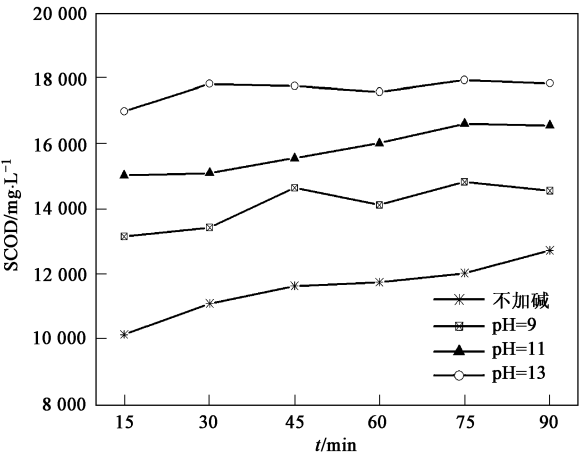


图3 170℃各pH值下SCOD的变化

Fig.3 Change of SCOD under various pH values at 170℃

从图2可以得出,加热导致了污泥细胞的破裂,分泌出大量的胞内高分子物质,增大了污泥液相的SCOD浓度.而碱的加入加速了上述过程.污泥液相中的SCOD浓度随着温度与pH值的升高而增大.其中170℃时,pH=13与不加碱污泥样品中的SCOD值,其最大相差可达到2 727.62 mg/L,增多了73%.另外,当温度达到170℃时,SCOD的融出趋势变小,190℃与170℃相比SCOD增幅较少.实验过程中还发现,随着反应温度的增大,TCOD出现了不同程度上的减少.这是由于水解过程中生成的CO₂气体的逸出以及一些挥发性有机物的挥发,使其造成了TCOD的缺失,而本实验中最大的损失率达到了16%.同时SCOD/TCOD比值随着水解温度以及加碱量的增大而增大^[12,13],由110℃、不加碱情况下的0.22增大到190℃、pH=13条件下的0.63,这说明随着温度与pH值的升高,污泥细胞破解效果不断变好,水解率增大.综合考虑,可以得出最优热碱水解温度为170℃,许多相关文献报道了相似结果^[14].

由图3可以看出,170℃时,pH值与反应时间的增长均能导致SCOD浓度的增大,由此可以说明反应时间也能促进SCOD的溶出,在pH=13、75 min条件下,SCOD达到了最大值17 956 mg/L,SCOD/TCOD达到了0.65.

本试验还考察了污泥浓度对SCOD溶出的影响,将重力沉降后的污泥调节成不同浓度污泥,进行各项pH值下的热碱水解试验,结果如图4所示,可以看出热碱处理后污泥的SCOD随着污泥浓度的增大而增大,由此对图4中的点进行线性拟合,呈现出了良好的线性关系,3条线性回归线的相关系数R²

均大于0.97.回归方程如表2所示.由此可以看出,污泥浓度越高,热碱处理后污泥融出的SCOD就越多,但是由各点间表现出来的线性关系却发现:单位污泥融出的SCOD基本上相同,在同一pH值,即加碱量相同的情况下,单位污泥融出的SCOD有污泥浓度影响不大.但是pH值越高,融出率就越大,在pH为9、11、13时达到了534、630、672 mg/g.

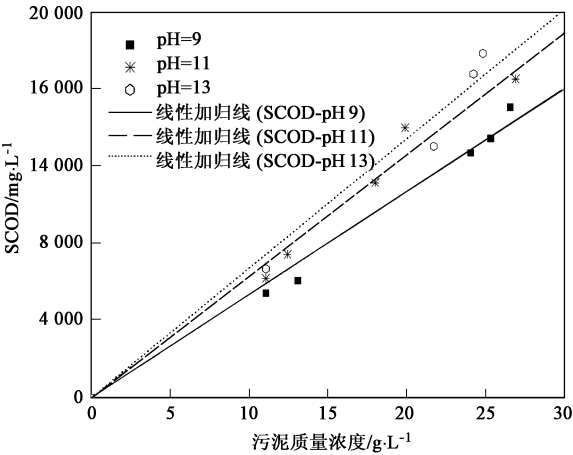


图4 170℃污泥浓度对热碱处理效果的影响

Fig.4 Effect of sludge concentration on alkaline thermal hydrolysis treatment at 170℃

表2 图4曲线的线性拟合

Table 2 Linear fitting for Fig.4

pH	线性回归方程	相关系数(R ²)
9	y = 534.04x	0.988 6
11	y = 630.21x	0.982 3
13	y = 671.14x	0.979 7

2.2 有机酸与有机碳

热碱条件下污泥细胞胞内物质在不断溶出的同时不断水解,造成了液相中总有机碳的增加,同时生成一些小分子有机物,比如脂类物质就能在热碱状态下分解成脂肪酸以及固醇,致使热碱水解后污泥的液相中含有大量的C1~C5有机酸,污泥水解液有机酸浓度的高低可以直接反映出有机物的水解程度,随着热碱水解温度的升高和热碱水解时间的延长,污泥的总有机酸的浓度不断升高.使用岛津气相色谱仪对液相中的有机酸进行测定^[15,16],结果如表3所示.

由表3可知,水解液中的总VFA随热碱水解时间的延长而增大,但是在30~60 min这段时间里,总挥发性脂肪酸(VFA)浓度的增大趋势不明显,表明了有机酸的生成主要发生在30 min内这段时间里,

延长热碱时间并不能大幅度地增加有机酸浓度.在 pH = 11 时 VFA 与各种酸都达到了最高值.但是由于高碱量的加入,体系中产生的极端碱度,抑制了有机酸的生成,使得 pH = 13 时的 VFA 有所下降.但是在所有条件下,乙酸都占了主要组分^[17],占 VFA 的 70% 以上,原因在于污泥有机质中主要组成成分是蛋白质^[18].由此可见低剂量碱的加入能加剧水解液中 VFA 的形成,在同一时间段里,与不加碱的污泥样品比较 VFA 最高能增多 36%.

表 3 170℃下水解液中有机酸的分布

Table 3 Distribution of VFAs in hydrolysate at 170℃					
pH	时间 /min	乙酸 /mg·L ⁻¹	丙酸 /mg·L ⁻¹	丁酸 /mg·L ⁻¹	VFA /mg·L ⁻¹
原污泥 不加碱	0	199	40	29	268
	15	733	205	81	1 019
	30	747	224	72	1 043
	45	756	217	81	1 054
	60	761	213	84	1 058
	75	797	215	86	1 098
	90	802	234	65	1 101
9	15	754	295	139	1 188
	30	818	307	130	1 255
	45	821	304	144	1 269
	60	830	328	143	1 301
	75	850	320	151	1 321
	90	860	322	144	1 326
11	15	846	311	122	1 279
	30	825	332	168	1 325
	45	880	345	140	1 365
	60	912	344	146	1 402
	75	967	364	148	1 479
	90	983	357	153	1 493
13	15	782	295	121	1 198
	30	842	283	140	1 265
	45	918	312	149	1 379
	60	927	332	138	1 397
	75	933	345	132	1 410
	90	956	335	132	1 423

从热碱污泥中提升 VFA 的产量旨在从这些废弃产品中回收利用有用的有机碳源,它的用途包括提供反硝化碳源、提高生物除磷效果以及提高厌氧生物气产品^[19,20].

液相中 TOC 的变化如图 5、图 6 所示,液相中的总有机碳的不断增加,说明了热碱水解效果的变好.可以看出,TOC 的增长趋势随着热碱水解的温度、加碱量以及反应时间的增加而增加,170℃时 TOC 增长速度较快,但是 170~190℃温度段中 TOD 含量增加不明显.

2.3 固体物质的溶解

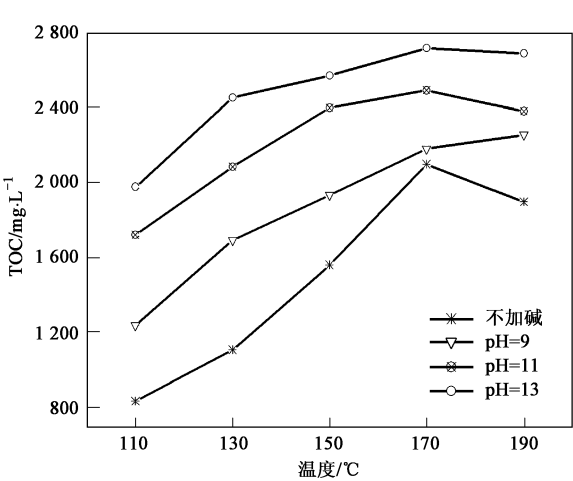


图 5 各个温度下热碱水解 30 min 后 TOC 的分布
Fig.5 TOC vs. temperature with 30 min-holding time

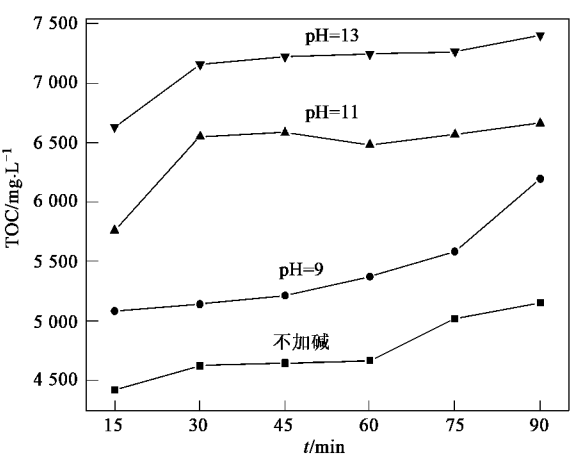


图 6 170℃各 pH 值下 TOC 的变化
Fig.6 Change of TOC under various pH values at 170℃

对剩余污泥的处理,主要目的之一就是污泥减量化,而热碱水解方法可以有效促进剩余污泥的减量化.随着温度、pH 值的升高,剩余污泥中微生物细胞内有机质被融出,转化为液相内的可溶性物质,使得污泥量大量的减少.污泥的有机物通常用 VS 来表示,其中 VSS 占了 VS 的 90% 以上.在 170℃下采用不同加碱量处理污泥,结果如图 7 所示.

由图 7 可知,在受到温度和碱的双重影响下,有机质更容易从污泥细胞中大量溶出,使得不论是 SS 还是 VSS 都有很大地减量,170℃、60 min 下在 pH = 13 时 SS、VSS 均达到了最大溶解率,分别为 67%、72%.

2.4 氮的转化

污泥细胞中不论是细胞壁、细胞膜还是细胞质都含有大量蛋白质,蛋白质的水解就成了各种氮存

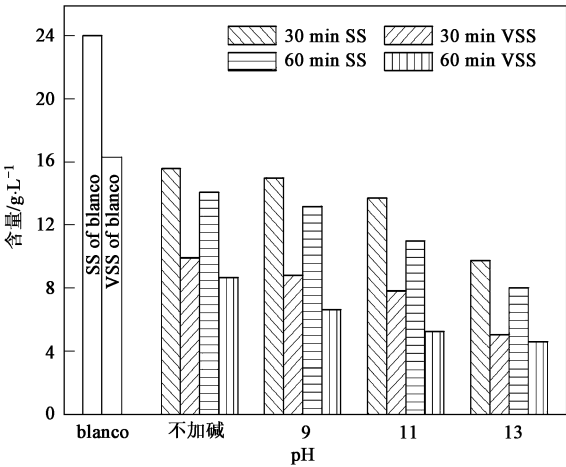


图 7 170℃时各 pH 值下固体物质溶解情况
Fig.7 Dissolution of solid material under various pH at 170℃

在方式的转化.随着固相氮的溶解,液相中的总氮不断增加,与此同时,水解液中的氨氮含量也不断增加,这表明,在水解过程中,不仅能使细胞内的高分子物质溶出,还能使这些物质进一步发生水解,发生一系列的化学反应,生成一些低分子无机物.由此可知,蛋白质一方面在溶解,另一方面也在不断水解,生成多肽、二肽、氨基酸,氨基酸进一步水解成低分子有机酸、氨以及二氧化碳^[20].由于试验产生亚硝酸氮量少的缘故,无机氮就可以以氨氮以及硝酸氮的加合来表示,以不加碱与 pH = 13 条件下的污泥样品中的氮转化作比较,结果如图 8 所示.

通常 6.25 g 蛋白质含 1 个 N,由此可以根据有机氮含量计算出蛋白质含量.由图 8 所知,无论是不加碱情况还是加碱情况,各种氮含量都增加了,就 pH=13 情况下的 TN 含量就比不加碱情况增加了 400 mg/L 左右,水解过后污泥含有的蛋白质最高能比原污泥多出 1 462 mg/L.

2.5 热碱水解试验优化

由上面的试验可以看出,在同一个 pH 值下污泥浓度与 SCOD 的融出呈线性变化,而随着反应时间上的递增,也会造成 SCOD 融出量的增加,由此,设计了一个正交试验来判断在高温(170℃)下这几个因素在不同水平时对 SCOD 融出的影响.正交试验设计及其结果如表 4 所示,表 5 为方差分析结果.

根据文献[21]可知 $F_{0.01}(2,2) = 99$, $F_{0.1}(2,2) = 9.00$,由表 5 比较 3 个 F 值得出,污泥浓度对试验指标 SCOD 影响显著,pH 值与反应时间为非显著性因素.另外,从均方的大小也可以看出 3 个因素对试验指标的重要性,依次为污泥浓度、pH 值、反应时间.

表 4 正交试验设计及其结果

试验号	因素				试验结果 SCOD /g·L ⁻¹
	污泥浓度 /g·L ⁻¹	pH 值	处理时间 /min	空白	
1	24.546	13	90	1	17.855
2	24.546	11	60	2	16.029
3	24.546	9	30	3	13.448
4	20.023	13	60	3	14.000
5	20.023	11	30	1	13.045
6	20.023	9	90	2	12.505
7	11.076	13	30	2	6.677
8	11.076	11	90	3	7.554
9	11.076	9	60	1	5.782

表 5 SCOD 的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值
污泥浓度	132.072	2	66.036	236.26
pH 值	8.197	2	4.098 9	14.66
反应时间	3.769	2	1.884 9	6.79
误差	0.559	2	0.279 5	
总和	144.597	8		

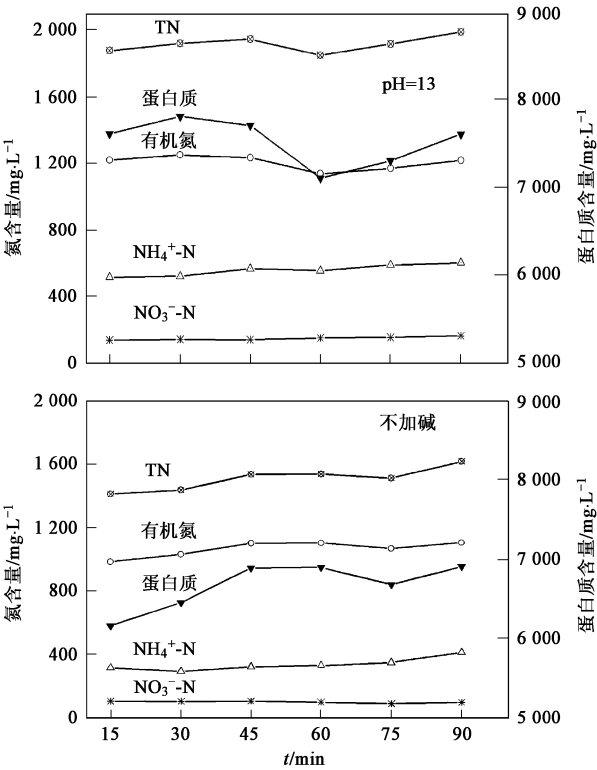


图 8 170℃时 pH = 13 下氮的转化情况
Fig. 8 Transformation of nitrogen under pH = 13 at 170℃

2.6 pH 值

本试验还考察了碱处理过程中污泥的 pH 值的变化,即碱消耗.由于 VFA 与氨氮生成的共同作用,

以及有很强缓冲能力的两性物质蛋白质的融出,造成了 pH 值不同程度地降低.结果如图 9 所示.

由图 9 可知,不论在哪个加碱量下,pH 值都有所降低,pH 值在前 30 min 下降速度比较快,30 min 后由于各种物质的溶出水解趋于稳定,在一些具有缓冲能力的物质的共同作用下,pH 值下降趋于平缓.

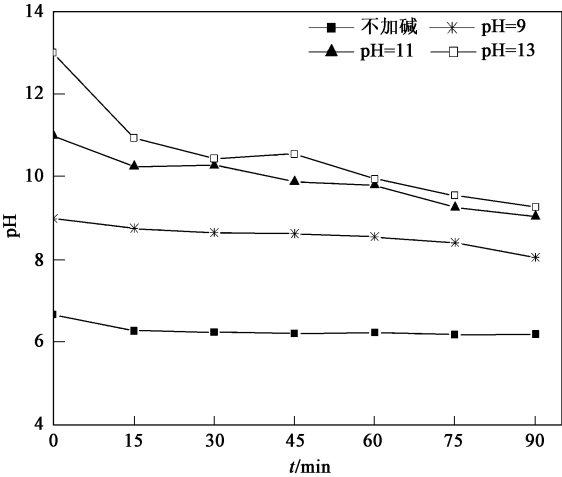


图 9 170℃下 pH 值的变化
Fig.9 Variations of pH in all run under 170℃

3 结论

(1)结果表明,在反应温度 170℃、pH = 13、反应时间 75 min 的条件下,溶解性化学需氧量(SCOD)达到了最大值,为 17 956 mg/L,溶解性化学需氧量(SCOD)与总化学需氧量(TCOD)之比达到了 0.65,说明了热碱水解法促进剩余污泥细胞内高分子物质的释放和水解,造成了 SCOD 的大量融出.

(2)反应时间为 60 min 时 SS、VSS 均达到了最大溶解率,分别为 67%、72%.由此可知,随着温度、pH 值的升高,剩余污泥中的微生物细胞内的有机质被融出,转化为液相内的可溶性物质,使得污泥量大量的减少.

(3)热碱水解处理后污泥的 SCOD 随着污泥浓度的增大而增大,对其曲线进行了线性拟合,相关系数 R^2 达到了 0.97 以上.而且 pH 值越高,融出率就越大,在 pH 为 9、11、13 时分别达到了 534、630、672 mg/g.

(4)正交试验表明:污泥浓度对试验指标 SCOD 影响显著,pH 值与反应时间为非显著性因素;从均方值也可以得出 3 个因素对试验指标的重要性,依次为污泥浓度、pH 值、反应时间.另外,在 VFA、氨氮与蛋白质的共同作用下,pH 值出现了不同程度的

降低.

参考文献:

[1] 赵庆祥. 污泥资源化技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2002. 21-29.

[2] 徐强主. 污泥处理处置技术及装置[M]. 北京:化学工业出版社, 2003. 58-62.

[3] Kepp U, Machenbach L, Weisz N. Enhanced stabilization of sewage sludge through thermal hydrolysis-three years of experience with full scale plant [J]. Water Science and Technology, 2000, 42(9): 89-96.

[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] Neyens E, Baeyens J, Creemers C. Alkaline thermal sludge hydrolysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, B97: 295-314.

[6] 苑宏英,陈银广,周琪. 污泥生物转化为 VFAs 及用于生物除磷的研究进展[J]. 工业水处理, 2006, 22(6): 14-17.

[7] 李敏,郭静,罗璟. 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.

[8] 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.

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

[10] Barlindhaug J, Ødegaard H. Thermal hydrolysate as a carbon source for denitrification[J]. Water Science and Technology, 1996, 33 (12): 99-108.

[11] 王治军,王伟,夏州,等. 热水解污泥的厌氧消化试验研究[J]. 中国给水排水,2003,19(9):1-4.

[12] Lin J G, Ma S, Huang C C. Alkaline hydrolysis of the sludge generated from a high-strength, nitrogenous-wastewater biological-treatment process [J]. Bioresource Technology, 1998, 65: 35-42.

[13] 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: 85-90.

[14] Neyens E, Baeyens J. A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, B98: 51-67.

[15] 陈庆今,刘煊彬,胡勇有. 气相色谱测定厌氧消化液挥发性脂肪酸的快速法研究[J]. 中国沼气, 2003,21(4): 3-5.

[16] 刘艳玲,任南琪,刘敏,等. 气相色谱法分析厌氧反应器中的挥发性脂肪酸(VFA)[J]. 哈尔滨建筑大学学报,2000,33(6): 31-34.

[17] Yuan H Y, Chen Y G, Zhang H X, et al. Improved Bioproduction of Short-Chain Fatty Acids (SCFAs) from Excess Sludge under Alkaline Conditions [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40: 2025-2029.

[18] Cai M L, Wei Y S, Liu J X. Enhanced biohydrogen production from sewage sludge with alkaline pretreatment.[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38: 3195-3202.

[19] Barlindhaug J, Ødegaard H. Thermal hydrolysis for the production of carbon source for denitrification [J]. Water Science and Technology, 1996,34(1/2): 371-378.

[20] Shanableh A, Joma S. Production and transformation of volatile fatty acids from sludge subjected to hydrothermal treatment [J]. Water Science and Technology, 2001,44(10): 129-135.

[21] 藤素珍,冯敬海. 数理统计学[M]. 大连:大连理工大学出版社,2005. 343-400.