

热碱预处理对剩余污泥发酵产酸效能提升的影响

彭 晶¹, 郭泽冲², 侯玲玲², 周爱娟², 杜静雯², 王爱杰²

(1. 哈尔滨工业大学 建筑设计研究院, 150090 哈尔滨; 2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨)

摘 要: 为提高污泥的有机物溶出率, 以利于后续生物处理, 采用热碱技术对剩余污泥进行预处理, 并利用响应曲面法对预处理工艺条件进行优化, 在最佳试验条件下处理剩余污泥, 进行中温厌氧发酵试验, 探讨预处理对发酵过程中污泥水解、挥发性脂肪酸产生量和组成比例的影响. 得到的最优预处理条件为: 在 pH12.0、88.8 °C 条件下处理 73.79 min, 能获得理论最大溶胞率 48.1%. 剩余污泥经热碱处理后能够提高厌氧发酵期间的溶胞率、溶解性蛋白质和溶解性总糖质量浓度, 挥发性脂肪酸积累量在发酵第 3 天达到最大值, 最高挥发酸质量浓度(以 COD 计)为 3 269.20 mg/L, 是对照组的 3.22 倍, 且热碱预处理对挥发酸组成成分也有一定影响, 各种挥发酸积累量顺序为: 乙酸 > 正丁酸 > 异戊酸 > 丙酸.

关键词: 热碱预处理; 剩余污泥; 响应曲面法; 厌氧发酵; 挥发性脂肪酸

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2012)08-0043-05

Improvement of acidification performance of waste activated sludge by thermal alkaline pretreatment

PENG Jing¹, GUO Ze-chong², HOU Ling-ling², ZHOU Ai-juan², DU Jing-wen², WANG Ai-jie²

(1. Institute of Architecture Design and Research, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China)

Abstract: To increase the dissolution ratio of waste activated sludge (WAS), which contributes to the post bio-treatment, the thermal alkaline pretreatment was applied and the optimization of operational parameters for enhanced acidification performance of WAS by thermal alkaline pretreatment was studied using response surface methodology. Mesophilic anaerobic fermentation experiment of pretreated WAS was conducted. Experimental results showed that temperature, pH and treatment time had significant influence on lysis rate of WAS and the maximum lysis rate of 48.10% was predicted when the operational parameters were temperature 88.83 °C, pH 12.0 and treatment time 73.79 min, respectively. After thermal alkaline pretreatment, the lysis rate, solute protein and carbohydrate concentrations were all apparently higher than those of untreated sludge (blank test). The maximum amount of volatile fatty acids (VFAs) was 3 269.20 mg/L in the thermal alkaline pretreated test on day 3, which was 3.22-fold of that in the blank test. VFAs composition analysis revealed that acetic acid was consistently most abundant, followed by n-butyric acid and iso-valeric acid in the pretreated test, while the order was changed to n-butyric acid > acetic acid > propionic acid in the blank test.

Key words: thermal alkaline pretreatment; response surface methodology; waste activated sludge; anaerobic fermentation; volatile fatty acids

收稿日期: 2011-12-11.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50878062, 51078100);
国家高技术研究发展计划项目(2009AA064702).

作者简介: 彭 晶(1971—), 女, 博士研究生;
王爱杰(1972—), 女, 教授, 博士生导师.

通信作者: 王爱杰, waj0578@hit.edu.cn.

污泥厌氧消化产生的挥发性脂肪酸(VFAs)可以作为化工原料用于发酵工业生产各种高附加值产品,也可以用于城市污水处理厂的生物脱氮除磷工艺,为低碳氮比的城市污水提供碳源^[1-2],强化污水脱氮除磷效果,在一定程度上解决污泥的处理处置问题,实现污泥资源化、减量化.

污泥的细胞壁和细胞膜属于难于被生物水解酶降解的惰性物质,在污泥厌氧发酵过程中,由于污泥微生物细胞壁的存在,细胞内的大分子有机物不容易溶出,从而阻碍了污泥的水解,延长发酵时间,降低发酵效率. 针对这一不利因素,国内外学者提出了一些污泥预处理方法,如机械法^[3]、超声波处理^[4-5]、热处理^[6-7]、酸碱处理^[8-9]和生物法^[10-11]等,这些方法均能起到一定的破壁作用,但是污泥水解效果仍然不尽如人意. 多种预处理技术相结合的联合预处理应运而生,如 Chia-Jung Chang 研究发现微波-碱处理可获得 46% 的溶胞率,比单一的微波处理和碱处理高出 20% 以

上^[12]. 与其他预处理方法相比,热碱预处理能有效实现污泥破壁^[13],而且可对后续产酸发酵过程产生一定的促进作用^[14-17]. 本文通过响应曲面法获得热碱处理最优参数,并考察热碱处理对污泥发酵产酸过程的影响.

1 实 验

1.1 实验材料

实验用剩余污泥取自哈尔滨太平污水处理厂二沉池,静置 24 h 后排出上清液,于 4 ℃ 冷藏保存备用. 浓缩后的污泥成分见表 1.

表 1 剩余污泥的性质

项目	pH	TS kg · L ⁻¹	VS kg · L ⁻¹	SCOD mg · L ⁻¹	TCOD g · L ⁻¹	溶解性总糖 mg · L ⁻¹	溶解性蛋白质 mg · L ⁻¹
数值	6.7	25.9	18.4	466.2	23.3	87.5	31.0

1.2 仪器与设备

气相色谱分析仪(7890 型),美国 Agilent 公司;箱式马弗炉(K-SW 型),上海登峰仪器公司;台式高速离心机(TG16-WS),湘仪离心机仪器有限公司;电热鼓风干燥器(101-1AB 型),天津市泰斯特仪器有限公司;恒温水浴锅(HH-2 型),金坛市双捷实验仪器厂.

1.3 实验方法

1.3.1 热碱预处理工艺响应曲面实验设计

利用响应曲面法对热碱预处理污泥的工艺参数进行优化,考查的实验因素有温度(℃)、pH 值和反应时间(min),响应值为剩余污泥溶胞率(%). 在前期单因素实验中确定了 3 个实验因素的响应范围,分别为温度 80~100 ℃,pH 值 10~12,反应时间 60~120 min,在此基础上,根据 Box-Benhknke 原理设计了 3 因素 3 水平的响应曲面实验,响应面的因素水平见表 2.

表 2 响应曲面因素水平

水平	X ₁ 温度/℃	X ₂ pH 值	X ₃ 反应时间/min
-1	80	10	60
0	90	11	90
1	100	12	120

假定响应值与影响因素之间存在二次方程关系,则响应值与 3 个因素满足以下方程:

$$Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_{12}X_1X_2 + A_{13}X_1X_3 + A_{23}X_2X_3 + A_{11}X_1^2 + A_{22}X_2^2 + A_{33}X_3^2. \quad (1)$$

式中: Y 为响应值; A_0 为常数项; A_1 、 A_2 、 A_3 分别为线性系数; A_{12} 、 A_{13} 、 A_{23} 为交互项系数; A_{11} 、 A_{22} 、 A_{33} 为二次项系数.

1.3.2 剩余污泥热碱预处理方法

向 500 mL 烧杯中放入约 400 mL 剩余污泥,在连续搅拌的条件下,加入碱(4 mol/L NaOH)调节到设定的 pH 值,然后用锡纸封口,放入恒温水浴箱在指定温度下加热指定的时间.

1.3.3 厌氧发酵产酸

污泥厌氧发酵实验设置实验组和对照组,每组 3 个平行. 实验组采用预处理污泥,处理条件为预处理实验中通过响应曲面法得到的最优参数;对照组采用未做任何处理的剩余污泥. 污泥样品发酵前充入氮气 2~3 min,以驱除溶氧,而后迅速密封,放入(35±1)℃的水浴槽中,保持一定搅拌速度,静态发酵 10 d,每 24 h 取样一次,考察其水解产酸情况.

1.4 分析方法

取到的污泥样品在 11 kr/min 转速下离心 30 min,将上清液用 0.45 μm 滤膜过滤后,测定其中 VFAs、SCOD、可溶性总糖和可溶性蛋白质的含量. VFAs 的测定采用气相色谱法,SCOD 的测定采用密封催化法,溶解性总糖的测定采用苯酚硫酸法,溶解性蛋白质的测定采用改良型 BCA 试剂盒,以牛血清蛋白为标准物.

pH、TS、VS 分别采用国标法测定.

溶胞率的计算:

$$\text{溶胞率}/\% = \frac{\rho(\text{SCOD}_t) - \rho(\text{SCOD}_0)}{\rho(\text{TCOD}_0) - \rho(\text{SCOD}_0)} \times 100.$$

式中: $\rho(\text{SCOD}_t)$ 为处理后污泥的溶解性生化需氧量,mg/L; $\rho(\text{SCOD}_0)$ 为原泥的溶解性生化需氧量,mg/L; $\rho(\text{TCOD}_0)$ 为原泥的总生化需氧量,mg/L.

2 结果与讨论

2.1 响应曲面实验结果

采用 Design Expert 进行试验设计, 实验方案及测得的溶胞率见表 3.

对表 3 中的试验数据按式(1)进行多元回归拟合, 得到低温热碱对剩余污泥溶胞率影响的回归模型方程为

$$Y = 39.01 - 0.57X_1 + 7.57X_2 - 1.12X_3 - 1.45X_1X_2 - 0.69X_1X_3 + 0.50X_2X_3 - 7.10X_1^2 + 1.25X_2^2 - 0.51X_3^2,$$
 (2)

从所拟合方程在各实验组条件下得到的溶胞率预测值与实验数据之间的相对误差结果(见表 3)可以看出, 模型方程的拟合效果较理想, 再对该模型方程进行方差分析和统计学意义检验, 得

到模型的 F 值为 18.91, P 值 <0.05 , 这说明回归方程所描述的温度、pH、处理时间 3 个因子与溶胞率之间的非线性方程关系有统计学意义, 各因子间交互作用比较明显, 实验方法可靠. 模型的 $R^2 = 0.9629$, 多元回归方程调整方差 $Adj - R^2 = 0.9153$, 模型拟合优度方差 $Pred R^2 = 0.4167$, 说明该模型具有较好的回归性, 与实验数据拟合效果良好.

污泥的溶胞率随温度、pH 和处理时间变化的等高线和响应面如图 1 所示. 在温度、pH 和处理时间 3 个因素所选定的优化范围内, 利用回归模型分析得出能够使溶胞率达到最大值的优化条件为: pH 值为 12.0、88.8 °C 加热处理 73.8 min, 相应的剩余污泥溶胞率预测值为 48.1%. 为了试验操作方便, 选定温度为 89 °C, pH 为 12.0, 时间为 74 min.

表 3 响应曲面试验设计与结果

试验序号	温度水平 X_1	pH 水平 X_2	时间水平 X_3	溶胞率 试验值/%	溶胞率 预测值/%	相对 误差/%
1	-1	-1	0	27.2	24.7	9.2
2	1	-1	0	26.4	26.5	-0.4
3	-1	1	0	42.8	42.7	0.2
4	1	1	0	36.2	38.7	-6.9
5	-1	0	-1	30.7	32.4	5.5
6	1	0	-1	33.5	32.6	2.4
7	-1	0	1	30.7	31.5	-2.6
8	1	0	1	30.7	29.0	5.5
9	0	-1	-1	33.0	33.8	-2.4
10	0	1	-1	49.6	47.9	3.4
11	0	-1	1	28.9	30.6	5.8
12	0	1	1	47.5	46.7	1.7
13	0	0	0	39.4	39.0	1.0
14	0	0	0	38.9	39.0	-0.3
15	0	0	0	39.2	39.0	0.5
16	0	0	0	38.9	39.0	-0.3
17	0	0	0	38.5	39.0	-1.3

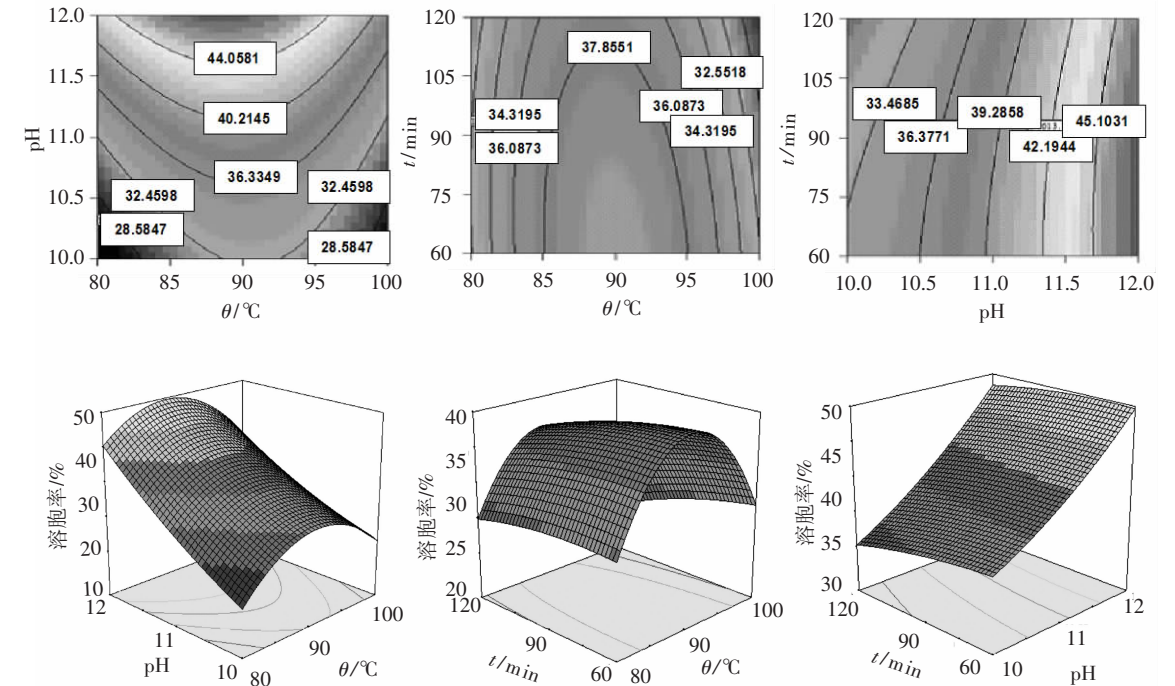


图 1 污泥溶胞率随反应温度、pH 值和反应时间变化的等高线和响应面

2.2 剩余污泥厌氧发酵产酸实验结果

2.2.1 热碱预处理对剩余污泥水解的影响

由图2发酵过程中热碱处理组和未处理组污泥溶胞率的变化曲线可以看出,两组在厌氧发酵产酸期间溶胞率变化趋势基本一致,但数值上热碱处理组明显高于未处理组。未处理组和热碱处理组的污泥溶胞率均在发酵72 h和192 h时两次达到极大值,分别为22.6%、23.1%和63.6%、41.4%。热碱处理组溶胞率较未处理组提高了近42.0%。证明热碱预处理对厌氧发酵过程中污泥的胞胞破解具有良好的促进作用。

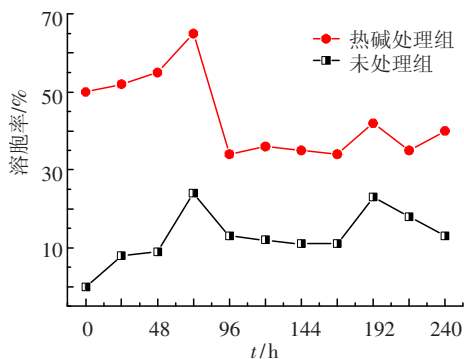


图2 热碱处理组和未处理组溶胞率变化

微生物的胞外聚合物(extracellular polymer substances, EPS)主要成分是可溶性蛋白质和可溶性总糖,这两者也是污泥厌氧发酵产酸的主要底物,溶解性蛋白质和溶解性总糖的质量浓度也可以作为衡量污泥水解程度的指标。而从厌氧发酵期间液相组分中的蛋白质和总糖质量浓度变化(图3、4)可见,热碱处理组液相中的蛋白质和总糖含量明显高于未处理组。这一方面由于热碱处理使污泥细胞壁被破坏,细胞物质大量溶出,微生物EPS被水解,产生了溶解性蛋白质和总糖。另一方面,未处理组剩余污泥中的一部分溶解性蛋白质在酸性条件下沉降为不溶性蛋白质。由此可见,热碱预处理可以提供更多产酸基质,为厌氧发酵带来很大优势。

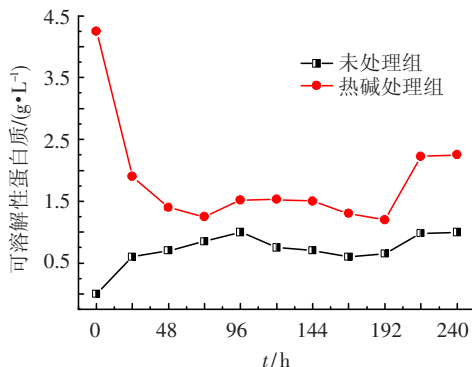


图3 溶解性蛋白质的变化

2.2.2 热碱预处理对发酵过程挥发酸产生量的影响

剩余污泥厌氧发酵过程中,主要产生6种挥

发性短链脂肪酸,分别为乙酸、丙酸、异丁酸、正丁酸、异戊酸和正戊酸。发酵第3天空白实验组和热碱预处理实验组挥发酸量(以COD计)均达到最大值,分别为3 269.20和1 015.0 mg/L。经过热碱预处理,剩余污泥的酸化性能得到很大提升。各种挥发酸量如图5所示。

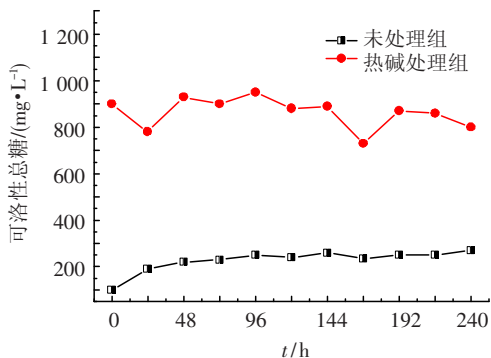


图4 溶解性总糖的变化

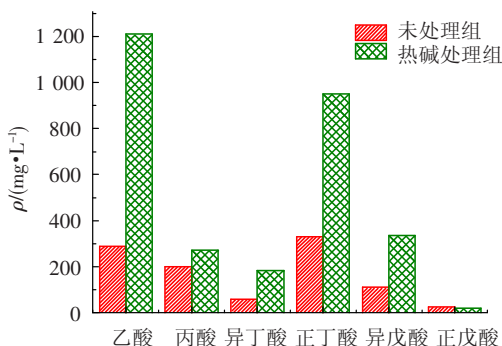


图5 发酵72 h各挥发酸质量浓度的对比

由图5可以看出,经热碱预处理的污泥在发酵过程中除正戊酸外,各种挥发酸量均较未处理组有所提高,其中乙酸和正丁酸增加量尤为显著。未处理组乙酸最大质量浓度(以COD计)为290.3 mg/L,而热碱处理组乙酸积累量达1 331.16 mg/L,为未处理组的4.59倍左右。产生这一现象一方面可能是热碱预处理促进了微生物细胞的水解作用,导致溶解性蛋白质和溶解性总糖质量浓度增加,为后续的产酸过程提供更多的发酵底物;另一方面可能是热碱预处理促进了发酵过程中丙酸、丁酸、戊酸等二碳以上有机酸向乙酸的转化过程。通过挥发酸组分分析可知,热碱预处理后剩余污泥发酵过程中产生的乙酸量最多,其次是正丁酸和异戊酸,而未经过预处理的剩余污泥发酵过程中产生的正丁酸量最多,其次是乙酸和丙酸。

3 结 论

1)采用 Design-Expert 试验设计软件,根据 Box-Benhnken 进行试验设计,得到温度、pH 和反应时间与溶胞率之间的二次回归方程为 $Y =$

$39.01 - 0.57X_1 + 7.57X_2 - 1.12X_3 - 1.45X_1X_2 - 0.69X_1X_3 + 0.50X_2X_3 - 7.10X_1^2 + 1.25X_2^2 - 0.51X_3^2$. 方差分析结果表明,拟合检验有统计学意义,相关系数达 0.962 9,该方程能较好地预测剩余污泥溶胞率随各因素的变化规律.

2)利用回归方程得到低温热碱预处理的理论最优参数为: pH 12.0,处理温度 88.8 °C,处理时间 73.8 min,在此条件下剩余污泥溶胞率预测值为 48.1%.

3)未处理组和热碱处理组溶胞率变化趋势基本一致,但热碱处理组溶胞率数值较未处理组有较大提高,最大差值接近 50%,且处理组可溶性蛋白质和可溶性总糖含量也高于未处理组,证明热碱预处理可明显加强后续厌氧发酵水解.

4)在发酵周期内,热碱处理组和未处理组的总挥发酸产量均在发酵第 3 天达到最高值,分别为 3 269.20 和 1 015.0 mg/L,处理组较空白对照增加了 2 倍以上,其中乙酸和正丁酸产量提高尤为显著,证明经过热碱预处理,剩余污泥的酸化性能得到很大提升.

5)热碱预处理不仅能够提高剩余污泥产生的挥发酸总量,而且可以改变挥发酸组成比例.热碱处理组剩余污泥发酵得到的主要挥发酸产量顺序为:乙酸 > 正丁酸 > 异戊酸,而未处理为:正丁酸 > 乙酸 > 丙酸.

参考文献:

- [1] ZHENG X, CHEN Y G, LIU C C. Waste activated sludge alkaline fermentation liquid as carbon source for biological nutrients removal in anaerobic followed by alternating aerobic-anoxic sequencing batch reactors[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2010, 18 (3): 478 - 485.
- [2] TONG J, CHEN Y G. Recovery of nitrogen and phosphorus from alkaline fermentation liquid of waste activated sludge and application of the fermentation liquid to promote biological municipal wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2009, 43: 2969 - 2976.
- [3] NAH I W, KAND Y W, HWANG K Y, *et al.* Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process[J]. *Water Research*, 2000, 34(8): 2362 - 3611.
- [4] SHAO L M, WANG G Z, XU H C, *et al.* Effects of ultrasonic pretreatment on sludge dewaterability and extracellular polymeric substances distribution in mesophilic

anaerobic digestion[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(3): 474 - 480.

- [5] CHIU Y C, CHANG C N, LIN J G, *et al.* Alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before anaerobic digestion[J]. *Wat Sci Tech*, 1997, 36(11): 155 - 162.
- [6] BOUGRIER C, DELGENES J P, CARFARE H. Impacts of thermal pretreatment on these mi-continuous anaerobic digestion of waste activated sludge[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2007, 34: 20 - 27.
- [7] 王治军,王伟. 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.
- [8] 刘常青,赵由才,张江山,等. 酸性预处理污泥厌氧发酵产氢[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(10): 2006 - 2011.
- [9] CAI M, LIU J, WEI Y S. Enhanced biohydrogen production from sewage sludge with alkaline pretreatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(11): 3195 - 3202.
- [10] ROMAN H J, BRGESS J E, PLETSCHKE B I. Enzyme treatment to decrease solide and improve digestion of primary sewage sludge[J]. *African Journal of Biotechnology*, 2001, 5(10): 963 - 967.
- [11] TEPE N, YURTSEVER D, MEHTA R J, *et al.* Order control during postdigestion processing of biosolids through bioaugmentation of anaerobic digestion[J]. *Water Science and Technology*, 2008, 59(4): 589 - 594.
- [12] CHANG C J, TYAGI V K, LO S L. Effects of microwave and alkali induced pretreatment on sludge solubilization and subsequent aerobic digestion[J]. *Biore-source Technology*, 2011, 102(17): 7633 - 7640.
- [13] KANG J H, KIM D, LEE T J. Hydrogen production and microbial diversity in sewage fermentation preceded by heat and alkaline treatment[J]. *Biore-source Technology*, 2012, 109: 239 - 243.
- [14] 何玉凤. 热碱处理促进剩余污泥水解的试验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- [15] 郑万里. 热碱预处理对秸秆厌氧发酵的影响[D]. 北京: 中国农业大学, 2005.
- [16] LIU X L, LIU H, CHEN J H. Enhancement of solubilization and acidification of waste activated sludge by pretreatment[J]. *Waste Management*, 2008, 28(12): 2614 - 2622.
- [17] 侯玲玲. 热碱预处理对剩余污泥的溶胞率及发酵产酸的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.

(编辑 刘 彤)