

文章编号:1673-1689(2009)01-0107-06

不同预处理方法对剩余污泥厌氧消化 产沼气过程的影响

高瑞丽¹, 严群^{1,2}, 邹华^{1,2}, 阮文权^{*1,2}

(1. 江南大学 工业生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 研究了不同预处理方法对剩余污泥固态法厌氧消化产沼气过程的影响。结果表明:不同的预处理方法均可不同程度地提高产气量和甲烷含量。其中,经酶法处理后,剩余污泥前4 h产气速率最快,平均每小时为3.29 mL/g;经热处理后,剩余污泥累积产气量最多,为45.80 mL/g,比对照提高了230%;而经微波处理后,剩余污泥所产沼气中甲烷质量分数最高,为62.26%,比对照增加了130%。

关键词: 剩余污泥; 厌氧消化; 预处理; 甲烷

中图分类号: X 703; X 705

文献标识码: A

Effects of Different Pretreatment of Waste Activated Sludge on Methane Production via Anaerobic Digestion

GAO Rui-li¹, YAN Qun^{1,2}, ZOU Hua^{1,2}, RUAN Wen-quan^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;
2. School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In this manuscript, effects of different pretreatment methods on the methane production by waste activated sludge were carefully investigated. It was found that: (1) by treated with alkali protease, the specific rate of gas achieved at the highest value(3.29 mL/g vs/h); (2) by thermally treated in an autoclave, the gas production was 45.8 mL/g, higher 230% than that of the control; (3) by treated by microwave irradiation, the methane content was increased to 62.26%, higher 130% than that of the control.

Key words: waste activated sludge, anaerobic digestion, pretreatment, methane

随着国民经济的不断发展,我国城镇工业废水以及生活污水排放量不断增加。为了防止水域污染,改善生态环境,截止到2004年底,我国已建成城市污水处理厂708座,日处理能力达 7.387×10^7

m³。在污水处理过程中,一般会产生占污水体积0.02%的污泥,因而数量巨大,目前已成为亟待处理的城市固体废物之一^[1]。目前国内外对污泥厌氧消化的研究多集中于采用剩余污泥或初沉污泥和剩

收稿日期:2007-12-29

基金项目:江苏省高技术研究项目(DG2006044);江苏省自然科学基金项目(BK2006023)。

* 通讯作者:阮文权(1966-),男,上海人,教授,工学博士,主要研究环境厌氧生物技术。Email:wqruan@jiangnan.edu.cn

余污泥的混合污泥。其中剩余污泥的有机质含量为城市污水的10倍,其中生物易降解的有机组分含量为有机固体总量的59%~88%,是很好的厌氧消化产沼气基质,其研究空间和实用意义甚大^[2]。

为了加速水解过程,缩短反应周期并提高污泥的厌氧消化效率,可采用物理法(热处理、超声波处理等)、化学法(碱处理、臭氧氧化等),以及生物法(投加酶制剂、抗菌素等)对剩余污泥进行预处理^[3-6]。目前,关于热碱预处理和超声波预处理对污泥厌氧消化过程影响的研究比较多,但对微波处理的研究甚少,并且国内对酶法处理污泥的研究目前尚未见报道^[7-9]。作者采用碱、热、微波和酶法对

剩余污泥进行预处理,比较了4种不同的预处理方法对污泥厌氧消化产沼气过程的影响,从而为实际生产过程中选择经济合理的预处理方法提供一定的依据。

1 试验

1.1 试验材料

剩余污泥取自无锡某污水处理厂经脱水后的污泥,剩余污泥的性质见表1。接种物为取自无锡某柠檬酸厂的厌氧颗粒污泥。接种污泥的pH为7.03,含水率为82.22%,TS为17.78%,VS/TS为87.45%。

表1 剩余污泥的性质

Tab.1 Characteristics of excess activated sludge used in experiments

pH	TOC/(mg/g)	TS/%	VS/%	SCOD/(mg/g)	NH ₃ -N 质量分数/(mg/g)	TN/(mg/g)
7.75	136.34	27.66	18.59	9.03	0.076 3	28.8

1.2 分析处理方法

TS(总固体质量分数)、VS(挥发性固体质量分数):称重法^[8];

COD(化学需氧量):用5B-1B型COD快速测定仪测;

TN(总氮质量分数):过硫酸钾氧化-紫外分光光度法^[10];

NH₃-N 质量分数:水杨酸-次氯酸盐光度法^[10];

甲烷含量:气相色谱仪(GC910),TCD检测器;

微波处理:美的PJ17C-M型微波炉,频率2 450 MHz;

辅酶F₄₂₀:紫外分光光度法^[11]。

1.3 试验装置及方法

1.3.1 试验装置 试验装置见图1,反应瓶是体积为250 mL的密封玻璃容器,反应器内温度采用恒温水浴锅自动控制,温度为35℃,误差±1℃。气体采用排水法收集。

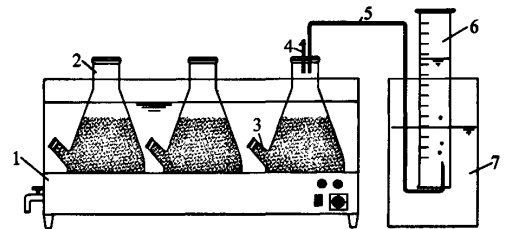
1.3.2 碱预处理方法 在一定量的剩余污泥中分别加入NaOH,使得NaOH/VS分别为0.04、0.07、0.11、0.14、0.18,轻轻搅拌使其混合均匀。室温反应24 h后,用盐酸调节pH值,使其介于7.5~7.8之间。

1.3.3 热预处理方法 将剩余污泥放在灭菌锅中分别在80、100、121℃下,处理30 min。

1.3.4 微波预处理方法 将剩余污泥放在微波炉中,分别在70、210、350 W的辐射功率下处

理5 min。

1.3.5 酶预处理方法 在剩余污泥中分别加入碱性蛋白酶(Protex 6 L,无锡杰能科公司提供)0.01、0.02、0.04、0.06、0.11 mL/g。搅拌均匀后,室温放置10 h。



1. 恒温水浴; 2. 反应瓶; 3. 取泥口; 4. 气体取样口; 5. 排气管; 6. 量筒; 7. 水槽

图1 试验装置示意图

Fig.1 Equipment for anaerobic digestion of sludge

最后,取各预处理过的剩余污泥50 g,加到250 mL的反应瓶中,再加入60 g厌氧颗粒污泥,搅拌使其混合均匀,封好瓶口,放在35℃的水浴锅中进行厌氧发酵。取未经过预处理的剩余污泥作为对照组。

2 结果与讨论

2.1 碱预处理对剩余污泥厌氧消化产沼气过程的影响

碱法预处理是指在污泥厌氧消化前加入一定

量的碱进行处理,该方法可使污泥中 45% 以上的有机质溶解,因而消化过程的产气量、有机碳和 VS 的去除率亦随之提高。与其它预处理方法相比,碱处理具有操作简单、方便以及处理效果好等优点^[12]。图 2 为经碱预处理后,剩余污泥厌氧消化产气量和甲烷含量的变化。

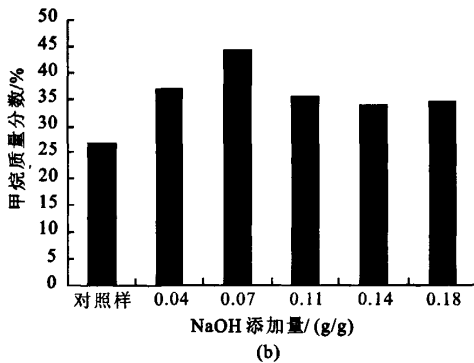
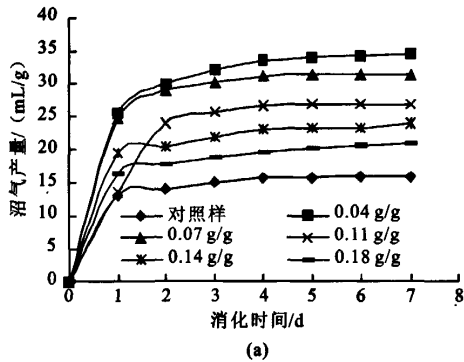


图 2 不同的加碱量对产气量和甲烷含量的影响

Fig. 2 Effect of NaOH on the gas and methane production

由图 2(a)可知,在对照组以及不同浓度的碱处理实验组中,产气速度都非常快,其中第一天的产气量已占总产气量的 70% 左右。但是,经过碱处理后的剩余污泥产气量明显比未处理的多,且经 0.04 g/g 和 0.07 g/g 处理过的污泥产气量较高,分别为 34.47 mL/g 和 31.38 mL/g,比对照组增加 1 倍左右,这说明低剂量 NaOH 对提高污泥的厌氧消化性能效果更为明显。

由图 2(b)可知,经碱预处理过的污泥,甲烷含量都比未处理的高,这可能是由于加碱水解能促进脂类及蛋白质的利用,所以加碱预处理后的污泥所产沼气中甲烷比率也会提高。其中以 0.07 g/g 处理过的污泥,所产气体中的甲烷质量分数最高,为

44.16%。因而,碱预处理的最佳条件是碱加入量为 0.07 g/g。

2.2 热预处理对剩余污泥厌氧消化产沼气过程的影响

污泥的热处理分为低于 100 °C 的低温预处理和高于 100 °C 的高温预处理两种方式。在不同的处理温度下,细胞被破坏的部位不同:在 45~65 °C 时,热处理会导致细胞膜破裂以及 rRNA 被破坏;在 50~70 °C 时 DNA 被破坏;在 65~90 °C 时细胞壁被破坏;而在 70~95 °C 蛋白质变性^[13]。

图 3 为不同的热处理温度对剩余污泥厌氧消化过程中累积产气量和甲烷含量的影响。由图可知,经过 80、100、121 °C 处理过的污泥,产气量和甲烷含量都明显高于未处理过的污泥,并且产气量随温度的升高而增加。其中当污泥经 121 °C 处理 30 min 后,产气量和甲烷质量分数分别为 45.80 mL/g 和 53.46%,比未处理的污泥分别增加 2 倍和 1.5 倍。Haug 等将剩余污泥在 100~250 °C 预处理 30 min 时发现,大分子的蛋白质经过热处理后被分解成溶于水的小分子片段,并可产生较高浓度的氨氮,从而使处理系统具有较好的可生化性和缓冲能力^[14]。

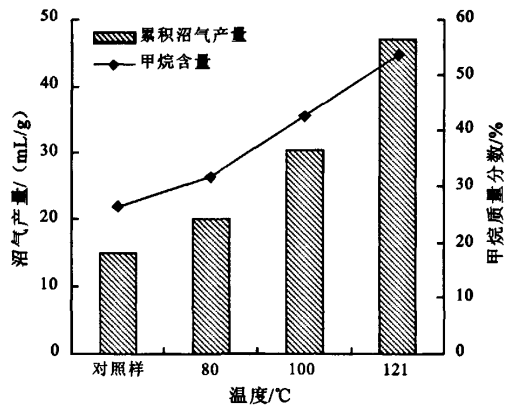


图 3 不同热处理温度对累积产气量和甲烷含量的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the total accumulative gas and methane production

试验中还研究了不同的热处理时间对产气量和甲烷含量的影响,即将剩余污泥放在 121 °C 的灭菌锅中分别处理 15、30、45、60 min。结果表明,经 30、45、60 min 热处理过的污泥产气量几乎相同,甲烷含量也相近。从总产气量、甲烷含量以及能源经济效益来综合考虑,热法预处理的最佳条件为 121 °C 处理 30 min。

2.3 微波预处理对剩余污泥厌氧消化产沼气过程的影响

微波是指为 300 MHz~300 kHz 的电磁波,即波长在 1 m~1 mm 之间的电磁波。微波处理污泥主要是利用电磁场的热效应和生物效应的共同作用。其中热效应使污泥中细菌失去繁殖和生存的条件而死亡;而生物效应可以改变细胞膜的通透性能,使酶和其它有机质从细胞中溶出,以改善污泥的水解环境和提高剩余污泥的厌氧消化性能^[6]。

图 4 为不同的微波辐射功率条件下累积产气量和甲烷含量的变化。由图 4 可知,经微波处理后的剩余污泥,厌氧消化过程中的产气量显著增加。当停留时间为 7 d 时,污泥经 70、210、350 W 的微波辐射后,沼气产量分别为 23.7、42.6、37.8 mL/g,而未处理的污泥产气量仅为 13.4 mL/g。因而,经微波辐射后剩余污泥的累计生物气产量比未处理时分别增加 0.76 倍、2.17 倍和 1.82 倍,并且污泥经 70、210、350 W 的微波辐射后,在产气高峰时用气相色谱仪测得甲烷质量分数分别为 44.44%、62.05%和 51.48%,而未处理的剩余污泥所产沼气中的甲烷质量分数仅为 27.17%。由此可知,微波预处理的最佳条件为 210 W 功率下辐射 5 min。

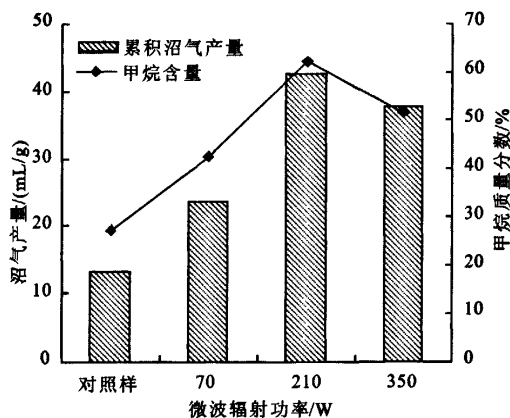


图 4 微波预处理对产气量和甲烷含量的影响

Fig. 4 Effects of microwave pretreatments on the total gas and methane production contents

由图 4 可知,当微波辐射功率为 350 W 时,剩余污泥厌氧消化过程中的产气量和甲烷含量均有所下降,原因可能是微波产生的热效应使蛋白质变成焦糖或者发生美拉德反应^[6]。美拉德反应在高温条件下发生,可导致氨基酸和还原糖之间发生聚合反应,降低蛋白质的溶解能力,使可利用的有机物量减少,进而影响到产气量和甲烷含量。

2.4 酶预处理对剩余污泥厌氧消化产沼气过程的影响

生物法预处理由于在经济合理、操作简单、对设备无腐蚀、环保节能等方面显示较大的优势,因而可为提高厌氧消化效率开辟新的途径。采用生物法对污泥进行预处理,可以投加能分泌胞外酶的细菌,也可以直接投加酶制剂或抗菌素^[15]。

图 5(a)为不同的碱性蛋白酶加入量对产气量的影响。剩余污泥经碱性蛋白酶处理后,由于前期产气速度很快,故产气量的计量单位以小时计。由图 5(a)可知,剩余污泥经碱性蛋白酶处理后,累积产气量比对照组的显著增加,且随碱性蛋白酶加入量的增加,产气量也明显增加,但是当加入量从 0.06 mL/g 增加到 0.11 mL/g 时,产气量变化不大。在厌氧消化过程的起初的 4 h 里,经碱性蛋白酶处理后的剩余污泥产气速率很快,平均每小时最大为 3.29 mL/g,第一天的累计产气量已占总产气量的 80% 以上。而在第一天之后,产气量增加趋于平缓,而对照样在前 3 d 一直缓慢地增加。经比较,酶法处理的最佳条件为碱性蛋白酶加入量 0.06 mL/g。

图 5(b)为不同的碱性蛋白酶加入量对甲烷含量的影响。由图 5(b)可知,剩余污泥随碱性蛋白酶加入量的增加,厌氧消化过程所产沼气中的甲烷含量也明显增加,但是甲烷含量增加不是很显著,最高增加量还不到 15%,这可能是由于采用碱性蛋白酶进行预处理,只是加快了污泥厌氧消化的水解速率,并使不易水解的蛋白质等聚合物能够在较短的时间内水解,进而提高了产气速率和产气量。酶法处理能够在较短的时间内集中产气,这为进一步利用产出的甲烷提供了条件。

2.5 各预处理最佳条件比较研究

为进一步比较上述不同预处理方法的特点,作者还分别将各方法的最佳条件用于剩余污泥厌氧消化过程,即碱法处理的最佳条件为加碱量 0.07 g/g;热处理的最佳条件为 121 °C 处理 30 min;微波处理的最佳条件为辐射功率 210 W 下处理 5 min;酶法处理的最佳条件为碱性蛋白酶加入量 0.06 mL/g。

图 6 为不同的预处理方法对剩余污泥厌氧消化产气量和甲烷含量的影响。由图 6 可知,各预处理方法均能不同程度地提高产气量和甲烷含量。其中以酶法处理的前 4 h 产气速率最快,平均每小时为 3.29 mL/g;当剩余污泥采用热处理时,其累积产气量最多,为 45.80 mL/g;而当剩余污泥采用微波处理时,其甲烷质量分数最高,为 62.26%。

作为产甲烷细菌所特有的一种辅酶,辅酶 F_{420} 可作为低电位电子转移的载体,在甲烷的形成过程中起着重要作用。因而在厌氧处理中,常可利用辅酶 F_{420} 的荧光特性来鉴别产甲烷细菌,并可据此定性地判断污泥的产甲烷活性^[16]。由图 6(b)可知,经各预处理后,厌氧消化结束后测得各反应瓶中的辅酶 F_{420} 含量的增加和甲烷含量的增加相一致,且微波处理后,污泥的产甲烷活性最好。

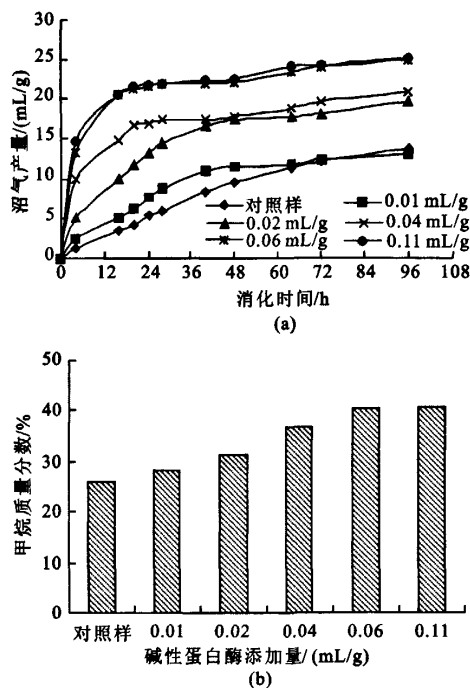


图 5 不同的碱性蛋白酶加入量对产气量和甲烷含量的影响

Fig. 5 Effect of alkaline protease addition on gas production and methane contents

综合各种预处理方法对剩余污泥厌氧消化产沼气过程的影响,即碱预处理对提高污泥厌氧消化有很好的效率,但其产气量和甲烷含量并未随加碱量的增加而增加,且其提高厌氧消化效率有限;热处理在提高产气量方面效果最好,并且还可以起到消毒灭菌的作用,但运行费用高,给实际的推广带来一定的困难。从污泥厌氧消化过程中累积产甲烷量来看,微波预处理在 4 种方法中是最好的,但是微波处理过程中能量消耗比较大,进而造成运行费用较高。酶法预处理在污泥产气量和甲烷含量的增加方面不及前 3 种方法,但是从操作简便、高效率、低能耗等角度考虑,酶法预处理还是比较有前途的,它为提高厌氧消化效率开辟了新的途径。

在综合考虑运行费用和污泥消化效果的前提下,采取适宜的污泥厌氧消化预处理方法是有积极意义的,但对污泥的预处理机理及效果还有待于进一步探索研究。

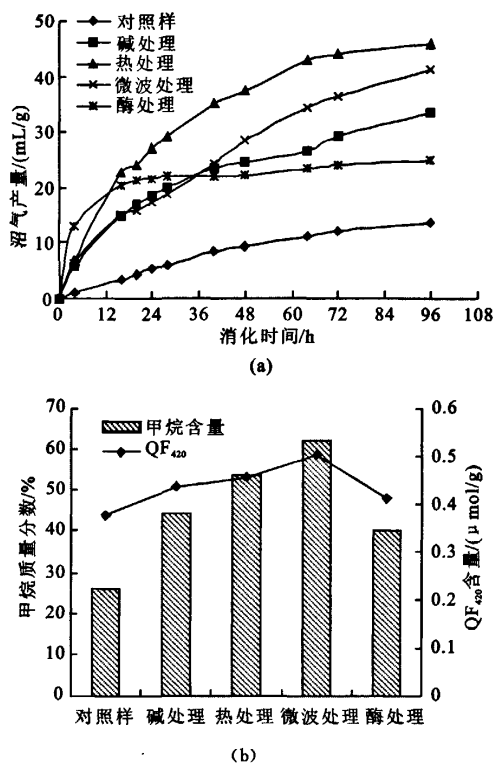


图 6 各预处理方法对产气量、甲烷含量和辅酶 F_{420} 的影响

Fig. 6 Comparison of different pretreatment methods on the gas production, methane and QF_{420} content

3 结 语

1) 碱处理的最佳条件是加碱量 0.07 g/g;热处理的最佳条件是在 121 $^{\circ}\text{C}$ 下,处理 30 min;微波处理的最佳条件是辐射功率 210 W 下处理 5 min;酶处理的最佳条件为碱性蛋白酶加入量 0.06 mL/g。

2) 在各种预处理方法中,酶法处理的前 4 h 产气速率最快,平均每小时为 3.29 mL/g;热处理的累积产气量最多,为 45.80 mL/g,比未处理的污泥提高了 230%。而微波处理的甲烷质量分数最高,为 62.26%,比未处理的污泥增加了 130%。

3) 经各预处理方法后,剩余污泥厌氧消化产气量的大小关系为:热处理>微波处理>碱处理>酶处理>控制样;甲烷含量的大小关系为:微波处理>热处理>碱处理>酶处理>控制样。

参考文献(References):

- [1] 陈同斌, 黄启飞, 高定, 等. 中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势[J]. 环境科学学报, 2003, 23(5): 561—569.
CHEN Tong-bing, HUANG Qi-fei, GAO Ding, et al. The content and variation trend of heavy metal in the municipal sludge in China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, 23(5): 561—569. (in Chinese)
- [2] Marjoleine P J, Weemaes W, Verstraete H. Evaluation of current wet sludge disintergration techniques[J]. *J Chem Tech Biotech*, 1998, 73(1): 83—92.
- [3] 王永华, 徐鹏, 赵金保. 污泥厌氧消化预处理的研究进展[J]. 环境科学动态, 2004(4): 9—11.
WANG Yong-hua, XU Pen, ZHAO Jin-bao. Research progresses in pretreatment of sludge for anaerobic digestion[J]. *Environmental Science Trends*, 2004(4): 9—11. (in Chinese)
- [4] Valo A, Carrere H, Delgenes J P. Thermal, chemical and thermo-chemical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion[J]. *Chem Technol Biotechnol*, 2004, 79: 1197—1203.
- [5] Gonze E, Pillot S, Valette E, et al. Ultrasonic treatment of an aerobic activated sludge in a batch reactor[J]. *Chem Eng Process*, 2003, 42: 965—975.
- [6] Cigdem E, Nicolas T, Kevin J K. Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge [J]. *Wat Res*, 2007, 41: 2457—2466.
- [7] Vlyssides A G, Karlis P K. Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pretreatment stage for anaerobic digestion[J]. *Bioresour Tech*, 2004, 91: 201—206.
- [8] Gonze E, Pillot S, Valette E, et al. Ultrasonic treatment of an aerobic activated sludge in a batch reactor[J]. *Chem Eng Process*, 2003, 42: 965—975.
- [9] Barjenbruch M, Kopplow O. Enzymatic, mechanical and thermal pre-treatment of surplus sludge [J]. *Adv Environ Res*, 2003(7): 715—720.
- [10] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [11] 俞毓馨, 吴庆国, 孟宪庭. 环境微生物检验手册[M]. 北京: 中国环境出版社, 1990.
- [12] Kim J S, Park C H, Kim T H, et al. Effects of various pretreatment for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge [J]. *J Biosci Bioeng*, 2003, 95 (3): 271—275.
- [13] 戴前进, 方先金, 邵辉煌. 城市污水处理厂污泥厌氧消化的预处理技术[J]. 中国沼气, 2006, 25(2): 11—14.
DAN Qian-jin, FANG Xiang-jin, SHAO Hui-huang. Pretreatment technology of anaerobic digestion with sludge of municipal wastewater treatment plant[J]. *China Biogas*, 2006, 25(2): 11—14. (in Chinese)
- [14] Haug R T, Lebrun T J, Tortoricil D. Thermal Pretreatment of Sludges—a Field Demonstration[J]. *WPCF*, 1983, 55: 23—34.
- [15] 朱开金, 谭俊华, 赵艳珠, 等. 污泥处理新技术[J]. 环境与可持续发展, 2006(4): 12—13.
ZHU Kai-jin, TAN Jun-hua, ZHAO Yan-zhu, et al. New technologies of Sludge treatment[J]. *Environment and Sustainable Development*, 2006(4): 12—13. (in Chinese)
- [16] Dolfing J, Bloemen W. Activity measurements as a tool to characterize the microbial composition of methanogenic environments[J]. *Journal of Microbiology Methods*, 1985, 4(1): 1—12.

(责任编辑: 秦和平, 李春丽)