

预处理温度对剩余活性污泥 生产挥发性脂肪酸的影响

孙 弘, 李清彪, 王远鹏, 王海涛, 何 宁, 刘正贵

(厦门大学 化学化工学院 化学工程与生物工程系 化学生物学 福建省重点实验室,
福建 厦门 361005)

摘要: 考察了预处理温度对剩余污泥水解酸化生产挥发性脂肪酸(VFAs)的影响。分别在 70、80、90、100 °C 下处理剩余活性污泥 2 h, 考察其水解酸化情况。结果表明: 热处理可提高溶液中的 S_{COD} 及碳水化合物含量, 提高效果随温度升高而增大; 预处理温度对污泥产酸的促进效果为: 90 °C > 80 °C > 100 °C > 70 °C。经加 90 °C 处理的活性污泥在缺氧条件下水解酸化 30 h 后, VFAs 的产酸量达到最大, 为 946 mg/L。VFAs 包括乙酸、丙酸、丁酸和戊酸, 其中乙酸和丙酸为主要产物, 热预处理污泥可提高 VFAs 中乙酸的含量。

关键词: 剩余污泥; 热处理; 挥发性脂肪酸

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)S2-0424-04

Effect of pretreatment temperature on volatile fatty acids production by activated sludge

SUN Hong, LI Qing-biao, WANG Yuan-peng, WANG Hai-tao, HE Ning, LIU Zheng-gui

(Fujian Provincial Key Laboratory for Chemical Biology, Department of Chemical and Biochemical Engineering,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The effect of thermal pretreatment temperature on solubilization and acidification of waste sludge (WAS) was investigated. Pretreatment temperatures of WAS ranged from 70 °C to 100 °C and holding time was 2 h. The results showed that COD solubilization was found to increase with treatment temperature. Whereas total volatile fatty acid (TVFAs) concentration was found to be in the following order: 90 °C > 80 °C > 100 °C > 70 °C. The optimal pretreatment temperature was 90 °C. The VFAs concentration of WAS pretreated under 90 °C was 946 mg/L after 30 h of fermentation. The VFAs consisted of acetic, propionic, butyric and valeric acids but acetic and propionic acids were the two main products. The proportion of acetic acid was increased by thermal pretreatment.

Key words: activated sludge; thermal pretreatment; volatile fatty acids(VFAs)

在我国污水处理过程中产生的大量剩余污泥已成为日益严重的环境问题。城市污水处理厂每年排放干污泥大约 30 万 t, 而且还在以大约 10% 的速度增长^[1]。污泥厌氧消化过程所产生的挥发性脂肪酸(VFAs), 如乙酸、丙酸、丁酸及戊酸等, 却是目前化工行业广泛应用的基本化工原料, 有着非常广阔的用途。以乙酸为例, 仅我国市场年需求量达 450 万 t。而且随着化学工业的技术进展, 各种以乙酸、丁酸以及乳酸等产品为基本原料的新产品开发, 例如, 为生物法合成聚羟基脂肪酸(PHB)提供碳源^[2], 这些基本化学品的市场需求量将稳步提高。

在厌氧消化过程中, 污泥中的有机颗粒水解为

可溶性物质是限速步骤。由于污泥的溶解性较差, 通过预处理可使微生物内含有大量有机质释放出来, 提高污泥溶解性, 最终提高厌氧消化速率。为促进污泥水解, 人们对不同的预处理方法进行了大量研究, 例如机械法^[3]、超声波法^[4]、热处理法、化学法和生物法等^[5]。其中热处理法是通过加热使得污泥中的部分细胞体受热膨胀而破裂, 释放出蛋白质和胶质、矿物质以及细胞膜碎片, 进而高温下受热水解、溶化, 形成可溶性聚缩氨酸、氨氮、挥发酸以及碳水化合物等, 从而在很大程度上促进了污泥厌氧消化的发生^[6]。本文比较了不同热预处理温度对污泥有机物水解及产酸效果的影响, 以期提高污泥水解

收稿日期: 2008-10-11

基金项目: 福建省科技重点项目(2008Y0060); 厦门市科技计划项目(3502Z20073005); 新加坡厦大校友会研发与学术交流基金项目

作者简介: 孙弘(1984-), 女, 硕士生; 李清彪(1963-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境工程、生物化工、工业催化方面的研究, 通讯联系人, 0592-2183751, kelqb@xmu.edu.cn

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

产酸量。

1 实验材料与方法

1.1 预处理方法

活性污泥取自厦门污水处理厂曝气池, 经约 24 h 沉降达到一定浓度, 污泥性质如表 1 所示。盛于 3 L 烧杯中, 通过控温装置将温度控制在 70 ± 1 、 80 ± 1 、 90 ± 1 、 100 ± 1 °C。通过机械搅拌使泥液受热均匀, 热处理 2 h, 停止加热, 降至室温。

表 1 预处理前污泥性质

参数	质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
TS(总固体)	12416
SS(悬浮固体)	10500
VS(挥发性固体)	8283
VSS(挥发性悬浮固体)	7900
pH	6.56
TCOD(总 COD)	3264
SCOD(溶解性 COD)	84

1.2 产挥发性脂肪酸工艺过程

分别取 2 L 经过不同温度预处理和未预处理的污泥于 5 个 3 L 锥形瓶中, 并加入 500 mL 质量浓度约为 35 g/L 的取自污水处理厂厌氧消化池的厌氧污泥作为接种物。加盖密封后开启磁力搅拌器保持泥液混合均匀, 进行厌氧消化产酸, 反应温度控制在 38 ± 1 °C。

1.3 污泥理化性质的分析检测方法

TS、VS、TSS、VSS 的测定根据标准方法^[7]。

对于溶解性有机质, 样品经 15 000 r/min 离心 5 min 后取上清液进行测定。COD 浓度采用重铬酸钾法测定^[8]。COD 溶解率(S_{COD})根据式(1)^[9]计算:

$$S_{\text{COD}} = \frac{S_{\text{COD}} - S_{\text{COD}_0}}{T_{\text{COD}_0} - S_{\text{COD}_s}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 S_{COD_0} 、 S_{COD_s} 分别代表预处理前后的溶解性 COD 浓度, T_{COD_0} 代表处理前总 COD 浓度。

溶解性碳水化合物(SC)苯酚硫酸法^[10]: 利用单糖、多糖及它们的衍生物与苯酚—硫酸试剂反应生成橙黄色溶液, 在波长 490 nm 处有特征吸收, 进行含量测定, 以葡萄糖作为标准品。

溶解性蛋白质(SP)考马氏亮蓝法^[11]: 其原理为考马氏亮蓝 G-250 与蛋白质通过疏水作用后变成蓝色, 最大吸收波长为 595 nm, 其光吸收值与蛋白质含量成正比。以牛血清白蛋白为标准品。

1.4 挥发性脂肪酸的测定

各种 VFAs 的定性和定量分析采用气相色谱法进行, 检测前样品首先经 15 000 r/min 离心 5 min 后取上清液用 0.45 μm 的滤膜过滤。气相色谱仪(GC9560)分析条件: 色谱柱为 SE-30 毛细管柱; 载气为氮气; 柱前压 0.06 MPa; 进样器温度 170 °C; 柱温 140 °C; 检测器温度 200 °C; 灵敏度 10^9 ; 进样量 5 μL 。

2 结果与讨论

2.1 预处理温度对污泥溶解性有机物的影响

如表 2 所示, 加热预处理可以有效促进污泥中不溶性物质转化为溶解性物质, 处理后 S_{COD} 显著升高, 且溶解率 S_{COD} 随温度的升高而升高。蛋白质和碳水化合物是生活污水的主要成分, 污泥的颗粒性物质转化为溶解性碳水化合物和溶解性蛋白质, 将为 VFAs 的生物生产提供基质。从表 2 中可以看出, 液相中的溶解性碳水化合物的浓度增加显著, 但蛋白质的溶解效果不明显。根据 Bougrier 等^[12] 所提出的假设, 原因可能是这些组分所在的位置不同, 碳水化合物主要位于污泥组织的胞外聚合物上, 而蛋白质主要在细胞内部, 因此碳水化合物的溶解更易受温度影响。加热对促进 S_{COD} 和碳水化合物的溶解效果明显, 在产酸过程中需对两者的变化进一步考察。

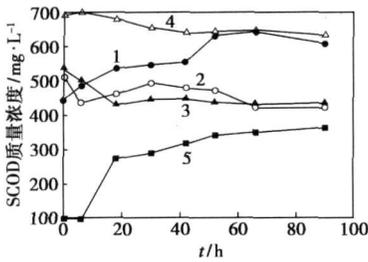
表 2 预处理对污泥溶解性有机物的影响

预处理温度/°C	SCOD 质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$S_{\text{COD}}/\%$	SC 质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	SP 质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
未预处理	83.72	0	44.85	0
70	443.12	13.93	217.59	49.94
80	597.97	16.17	229.62	16.11
90	626.11	17.05	239.86	17.25
100	819.36	23.13	468.54	15.08

2.2 预处理温度对产酸过程中污泥理化性状的影响

由图 1 可以看出, 未经处理和经 70 °C 处理的污泥 SCOD 随时间推移而升高。而经 80 ~ 100 °C 热处理后的污泥在产酸阶段其随着时间变化浓度有所降低。有机物的溶解将提高 SCOD 含量, 而 SCOD 浓度是溶解释放和降解消耗间竞争的净结果, 当降解率超过释放率, 浓度下降, 反之升高。未经处理和经 70 °C 处理的污泥在产酸阶段进一步水解, 从而提高了 SCOD 含量, 而更高温处理后的污泥 SCOD 的消

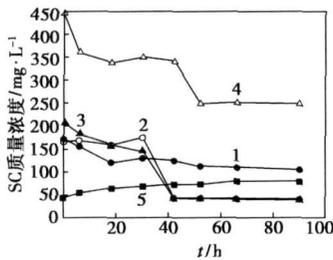
耗速率超过其溶解速率, 因而浓度不断下降。



1—70℃; 2—80℃; 3—90℃; 4—100℃; 5—未预处理

图 1 产酸过程中 SCOD 随时间变化曲线

从图 2 可看出, 热处理可有效促进碳水化合物的水解, 且浓度在产酸过程中先有所降低, 后趋于稳定。同时经 70℃处理的污泥碳水化合物降低速率低于其他处理温度。而未处理的碳水化合物浓度则在产酸过程中不断升高。碳水化合物浓度的变化趋势与 VFAs 的产生有密切关系。



1—70℃; 2—80℃; 3—90℃; 4—100℃; 5—未预处理

图 2 溶解性碳水化合物浓度随时间变化曲线

2.3 预处理温度对污泥产酸效果的影响

通过色谱保留时间确定酸种类, 4 种酸出峰时间如图 3 所示。从左至右依次为乙酸、丙酸、丁酸和戊酸, 其相应保留时间分别大约为 2.9、3.1、3.3、3.8 min。用外标法对 VFAs 定量分析, 各种酸按不同浓度和相应峰面积绘标准曲线, 然后将样品测得的峰面积带入标准曲线公式得到相应的酸浓度。乙酸、丙酸、丁酸和戊酸分别根据式(2)~式(5)计算。

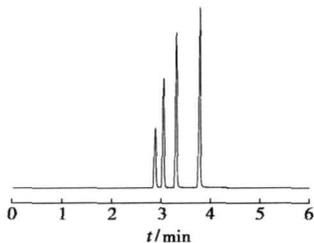


图 3 4 种 VFAs 色谱图

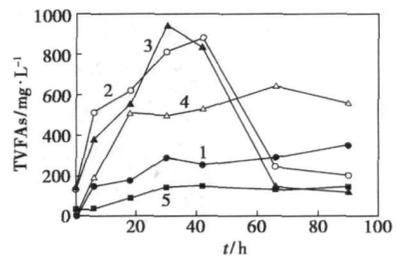
$$y = 0.2749x - 111.74 \quad R^2 = 0.9901 \quad (2)$$

$$y = 0.1742x - 40.567 \quad R^2 = 0.9955 \quad (3)$$

$$y = 0.1363x - 15.696 \quad R^2 = 0.9914 \quad (4)$$

$$y = 0.1247x - 51.364 \quad R^2 = 0.9963 \quad (5)$$

不同温度预处理污泥产酸结果如图 4 所示。经 90℃热处理, 产酸 30 h 的污泥 TVFAs 产量为最高, 质量浓度为 946 mg/L, 经 80℃预处理的污泥在 42 h 达到最高质量浓度(879 mg/L)。图 2 表明, 40 h 后液相中碳水化合物几乎完全消耗, 因此产酸 40 h 后, 两者 TVFAs 迅速下降。而经 100℃预处理后的污泥产酸 18 h, 产酸量几乎达到稳定, 此后 VFAs 增长缓慢, 其 66 h 的产酸量最高为 645 mg/L, 低于前两者但也高于未预处理污泥的产酸量, 然而由于液相中还有相当浓度的碳水化合物, 因此 TVFAs 浓度下降较慢。而 70℃的处理温度可促进碳水化合物的水解, 但其降解转化为 VFAs 的速率却低于其他处理温度, 因此 VFAs 产量较低, 最高约为 316 mg/L。产酸结果表明, 热处理可提高污泥产酸量, 但处理温度不是越高越好。在此次研究中发现, 预处理温度对污泥产酸的促进效果如图 5 所示, 为: 90℃ > 80℃ > 100℃ > 70℃。Wang^[13]的研究发现, 当温度保持在 4℃时, 污泥中溶解性蛋白质和碳水化合物的浓度取决于预处理温度, 依次为: 100℃ > 80℃ > 60℃, 但产酸量却是: 60℃ > 80℃ > 100℃。高温促进水解, 过高的温度不利于产酸的原因可能是污泥经预处理后, 释放出来的碳水化合物和蛋白质在高温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



1—70℃; 2—80℃; 3—90℃; 4—100℃; 5—未预处理

图 4 TVFAs 随时间变化曲线

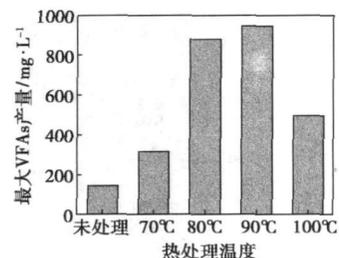


图 5 不同预处理温度对 TVFAs 产量的影响

物质(类黑素与腐殖酸), 导致褐变, 其产物中有一部分是难降解的, 甚至有一部分是难溶解的^[14]。因此, 过高的预处理温度不利污泥产酸。

由表3可以看出, 当发酵时间为30 h时, 对于3种经过热处理的污泥, 乙酸是最主要的VFA_s产物, 质量分数均超过55%, 然后依次是丙酸、丁酸和戊酸。而未经预处理的污泥的主要VFA_s产物为丙酸, 乙酸质量分数仅占28.61%。可见热预处理污泥可提高VFA_s中乙酸的含量。乙酸、丙酸、丁酸通常直接转化自碳水化合物和蛋白质, 而分子质量较高的戊酸由蛋白质还原脱氨或氧化-还原耦联脱氨(Stickland反应)发酵而来, 且丁酸、戊酸易被降解形成乙酸, 故乙酸成为VFA_s主要产物^[15]。但热处理提高乙酸含量的原因还需进一步研究。

表3 污泥产酸第30 h各种VFA_s所占TVFA_s百分比

热处理温度/℃	质量分数/%			
	乙酸	丙酸	丁酸	戊酸
70	52.45	34.50	7.49	5.60
80	56.86	31.65	6.88	4.61
90	65.23	25.17	5.06	4.55
100	60.41	25.97	7.08	6.54
未预处理	28.61	45.83	9.22	13.42

3 结语

加热预处理促进了SCOD溶解, 且溶解率 S_{COD} 随温度的升高越高。处理后液相中碳水化合物含量明显上升。产酸结果表明, 热处理可提高污泥产酸量, 但处理温度不是越高越好。预处理温度对污泥产酸的促进效果为: $90\text{ }^{\circ}\text{C} > 80\text{ }^{\circ}\text{C} > 100\text{ }^{\circ}\text{C} > 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最佳处理温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。经 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的污泥发酵30 h产酸量达到最大, 为 946 mg/L 。热预处理污泥可提高VFA_s中乙酸的含量。乙酸是最主要的VFA_s产物, 质量分数可达65%, 其次是丙酸, 然后依次为丁酸和戊酸。

参考文献

[1] 徐强. 污泥处理处置技术及装置[M]. 北京: 化学工业出版社.

2003: 1

- [2] Lemos P C, Serafim L S, Reis M A M. Synthesis of polyhydroxyalkanoates from different short-chain fatty acids by mixed cultures submitted to aerobic dynamic feeding[J]. Journal of Biotechnology, 2006, 122(2): 226-238.
- [3] Nah I W, Kang 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] Wang Qunhui, *et al.* Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion[J]. Biomass and Bioenergy, 1999, 16(6): 407-416.
- [5] Chulhwan P, *et al.* Upgrading of anaerobic digestion by incorporating two different hydrolysis processes[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2005, 100(2): 164-167.
- [6] 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.
- [7] American Public Health Association, 1998 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington.
- [8] 国家环保局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 3版. 北京: 中国环境科学出版社, 1997: 123-126.
- [9] Bougrier C, Delgenes J P, Carrere H. Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 139(2): 236-244.
- [10] Dubois M, Gilles K A, Hamilton J K, *et al.* Colorimetric method for determination of sugars and related substances[J]. Analytical Chemistry, 1956, 28(3): 350-356.
- [11] Bradford M M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding[J]. Analyt Biochem, 1976, 72(1): 248-254.
- [12] Bougrier C, Delgenes J P, Carrere H. Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 139: 236-244.
- [13] Wang Q H, Harry N, *et al.* Studies on anaerobic digestion mechanism: Influence of pretreatment temperature on biodegradation of waste activated sludge[J]. Environmental Technology, 1997, 18(10): 999-1008.
- [14] 肖本益, 刘俊新. 不同预处理方法对剩余污泥性质的影响研究[J]. 环境科学, 2008, 29(2): 327-331.
- [15] Liu X, *et al.* Enhancement of solubilization and acidification of waste activated sludge by pretreatment[J]. Waste Management, 2008, doi: 10.1016/j.wasman.2008.02.001. ■

一种生物质油泥型煤的制造方法

【申请号】CN200810010053.6

【发明(设计)人】杨天佑; 宋启辉; 刘付臣; 刘杰; 郑凌晨; 张瑞伏; 徐志; 张铁柱; 王小川

【申请日】2008.01.08

【申请人】辽河石油勘探局

【摘要】本发明涉及一种洁净煤领域, 尤其是一种生物

质油泥型煤的制造方法。由重量比80%的烟煤、15%的油泥、4%~5%的生物质混合后, 在有机改性淀粉类粘结剂及催化助燃剂和固硫剂作用下, 于成型设备在15~20 mPa压力下压制而成。该方法的型煤可增加煤的燃烧强度, 而性能优于优质散煤燃烧性能, 能满足大型运动、固定锅炉对燃烧性能的要求, 能达到环保要求目的。