

基于动力学模型的污泥厌氧消化 预处理方法比较研究

胡扬清, 王飞*, 吕国钧, 池涌
(浙江大学热能工程研究所, 浙江 杭州 310027)

摘要:水解是污泥厌氧消化的限速阶段,采用超声波、碱、零价铁-过硫酸盐氧化3种预处理技术可以有效加快水解,促进污泥厌氧消化。通过序批式实验得到3种技术的最优参数分别是:20 kHz 超声波、10 g/L NaOH, $c(\text{Fe}) = c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 30 \text{ mmol/L}$ 。采用一阶动力学模型、修正一阶动力学模型和 Gompertz 模型对最佳预处理参数下的污泥产甲烷曲线进行拟合, Gompertz 模型的拟合精度较高且动力学参数具有实际意义。Gompertz 模型的拟合结果表明,原污泥厌氧消化的最大产甲烷速率为 $6.09 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{d})$,经过超声波、碱、氧化预处理后,污泥的最大产甲烷速率分别提升至 9.17 、 7.12 、 $8.72 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{d})$;原污泥厌氧消化的迟滞时间为 3.03 d ,经过超声波、碱、氧化预处理后,污泥的迟滞时间分别缩短至 1.05 、 1.60 、 1.61 d 。

关键词:污泥;厌氧消化;预处理;动力学模型

中图分类号:X705

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)10-0141-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.10.029

Comparative study on pretreatment methods for anaerobic digestion of sludge based on kinetic model

HU Yang-qing, WANG Fei*, LV Guo-jun, CHI Yong

(Institute for Thermal Power Engineering of Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract:Hydrolysis is the speed bottleneck stage during anaerobic digestion process of sludge. Pretreatment can accelerate hydrolysis and promote anaerobic digestion of sludge. Therefore, three kinds of pretreatment technologies such as ultrasonic, alkaline and zero-valent iron-persulfate are respectively used to accelerate hydrolysis. The optimum parameters for three kinds technologies are obtained through sequential batch experiments, i. e. 20 kHz , $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of NaOH and $c(\text{Fe}) = c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The first-order kinetic model, modified first-order kinetic model and Gompertz model are used to fit the accumulated methane yield curves under optimum parameters. Gompertz model gives a high fitting accuracy that has practical significance for kinetic parameters. The fitting results by Gompertz model show that the maximum methane production rate by the common sludge anaerobic digestion process without pretreatment is $6.09 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{d})$. After pretreatment by ultrasonic, alkaline and oxidation, the maximum methane production rate increases to 9.17 , 7.12 and $8.72 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{d})$, respectively. The common sludge anaerobic digestion process without pretreatment needs 3.03 days of lag period, after ultrasonic, alkaline and oxidation pretreatment, the lag periods reduce to 1.05 , 1.60 and 1.61 days, respectively. Gompertz model is suitable for the evaluation of pretreatment technologies and is conducive to the optimization of sludge anaerobic digestion.

Key words: sludge; anaerobic digestion; pretreatment; kinetic model

近年来,我国的污水处理设施建设迅速发展,污泥产量也随之大幅增加,2018年我国污泥产量高达 $4\ 015.9 \text{ 万 t}^{[1]}$,亟需寻找环保清洁且可持续的污泥处理处置方法。厌氧消化作为备受关注的有机废弃物处理技术,在减少污染的同时还能产生清洁的生物质能源——沼气,对于实现污泥的无害化、减量化、稳定化和资源化具有重大意义^[2]。

厌氧消化可以分为4个阶段:水解、酸化、乙酸化和甲烷化,其中水解是主要的限速阶段^[3]。通过一些预处理技术可以促进污泥分解、增强其生物可降解性,从而提高厌氧消化过程中污泥的分解速率

及可溶性有机物含量,最终达到改善厌氧消化性能的目的。常用的预处理技术有超声波预处理、碱预处理、氧化预处理等^[4]。对污泥进行超声波预处理时会产生空化现象并形成瞬间热点,随之产生高温、高压和较高的剪切力,使难以降解的有机物得以分解^[5];而碱预处理可以导致污泥细胞膜的破裂,使胞内物质进入水相,并将固体物质分解为可溶性物质^[6];氧化预处理则是通过产生强氧化性物质(O_3 、 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{SO}_4\cdot^-$ 等)破坏污泥絮体的胞外聚合物(EPS),使复杂的固体成分得以快速水解^[7]。

厌氧消化利用多种微生物种群相互作用,将复

收稿日期:2019-12-16;修回日期:2020-08-09

基金项目:浙江省重点研发计划项目(2018C03041,2018C03007);宁波市科技创新2025重大专项(2018B10023)

作者简介:胡扬清(1993-),男,博士研究生,研究方向为有机固废厌氧消化处理, huyangqing@zju.edu.cn;王飞(1972-),男,博士,教授,研究方向为固废资源化处理,通讯联系人, wangfei@zju.edu.cn。

杂有机物转化为甲烷,是一个由微生物自身代谢主导的非线性、多反馈生物化学反应。1970 年,Andrew 和 Graef 首次提出针对单一基质和微生物的厌氧消化动力学模型^[8],此后,研究人员在厌氧消化建模方面做了大量的工作。建立合适的动力学数学模型来解释分析厌氧消化反应过程中的变化,有利于对反应结果的准确把握,提高系统的稳定性,对厌氧消化的运行和控制提供更精准的指导^[9]。

污泥厌氧消化的预处理技术种类繁多、优缺点各异,仅从产气量这个角度进行评价过于片面。因此,笔者选取了 3 种预处理技术,分析考察预处理对污泥厌氧消化的影响,并采用 3 种产甲烷动力学模型对预处理后污泥的产甲烷曲线进行拟合,分析厌氧消化动力学参数,从而对各种预处理技术进行比较。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

试验中所用的污泥取自杭州某污水处理厂,其总固体含量(TS)为 16 970 mg/L,挥发性固体含量(VS)为 7 830 mg/L,pH 为 7.08;氢氧化钠(AR,质量分数>96%)、过硫酸钠(AR,质量分数>98%),上海沪试公司生产。

1.2 试验仪器

厌氧消化实验在上海傲中 5 L 厌氧消化罐中进行,厌氧消化罐配置有电气控制系统,可以控制和显示温度、搅拌转速、pH、ORP 等参数;另外配有排气流量计和尾气检测仪,可以检测产气量和沼气中 CH₄ 含量。

超声波预处理使用南京顺流仪器有限公司生产的 SL-650SD 多频超声波细胞破碎仪,额定功率为 650 W,备有探头式超声发生器,超声波频率可选 20、25、30、35 kHz,利用材料的压电效应实现电能、声能转换。

1.3 序批式厌氧消化试验

以未预处理和预处理的污泥为原料,以 5 L 厌氧消化罐为反应器进行中温厌氧消化试验,控制消化罐温度为(35±1)℃,搅拌器转速为 50 r/min,根据产气量和 CH₄ 含量计算甲烷产量。

1.4 数据分析和计算

对产甲烷曲线由以下 3 个数学模型进行拟合:一阶动力学模型、修正的一阶动力学模型和 Gompertz 模型^[10]。

1.4.1 一阶动力学模型

该动力学模型方程为经验式,具体公式为:

$$V/V_m = 1 - e^{-kt} \quad (1)$$

式中: V 为 t 时刻的甲烷生产量, mL; V_m 为最大甲烷生产量, mL; t 为反应时间, d; k 为动力学常数, d⁻¹。

1.4.2 修正一阶动力学模型

该模型针对一阶动力学模型进行了修正,具体公式为:

$$V/V_m = t^2/(t^2 + k_1t + k_2) \quad (2)$$

式中: k_1, k_2 为动力学常数。

1.4.3 Gompertz 模型

Gompertz 公式被广泛应用于产甲烷预测,具体公式为:

$$V/V_m = e^{-e^{-(S \cdot e)/V_m(D-t)+1}} \quad (3)$$

式中: S 为最大产甲烷速率, mL/(g·d); D 为迟滞时间, d。

使用拟合系数 R^2 对模型拟合表现进行评估,计算式如下:

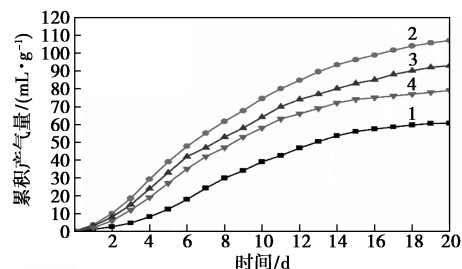
$$R^2 = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (4)$$

式中: \hat{y}_i 为回归值; y_i 为实际值; \bar{y} 为平均值。

2 结果与讨论

2.1 超声波预处理

将污泥在相同功率(650 W)、不同频率(20、25、30 kHz)超声波预处理 10 min,再加入厌氧消化罐中进行厌氧消化实验,污泥的累积产甲烷曲线如图 1 所示。由图 1 可知,超声波预处理可以明显提高污泥的产甲烷量,且超声波频率越低,预处理后的污泥产甲烷能力越强。20、25、30 kHz 超声波预处理后的污泥和原污泥相比,累积产甲烷量分别提高 78.3%、55%、31.7%。实验结果说明,超声波预处理能有效地分解污泥固体,消除污泥絮体结构和细胞的屏蔽,使细胞内物质进入水相,形成可溶性有机物。因此,超声波预处理后的污泥更容易被厌氧生物利用。



1—空白;2—20 kHz;3—25 kHz;4—30 kHz

图 1 不同频率超声波预处理对污泥累积产甲烷量的影响

经低频率超声波作用的污泥具有更优的厌氧消化性能,这与薛向东等^[11]的结论一致,原因是因为低频率超声波可以形成更大的共振气泡,从而气泡破碎产生更强的剪切力、更高的温度和压力。共振气泡半径与频率的关系为^[12]:

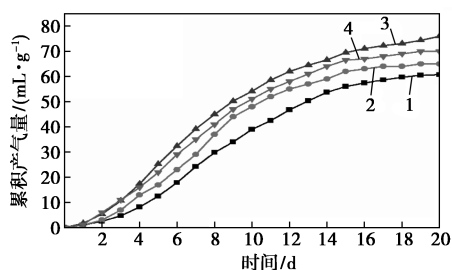
$$R_r \approx 3.28f_r^{-1}$$

式中: R_r 为共振气泡半径,mm; f_r 为频率,kHz。

因此,共振气泡半径与超声频率成反比,故而低频率超声波有更好的破解效果。

2.2 碱预处理

在3份实验组污泥中分别加入5、10、15 g/L NaOH,常温下保存24 h后加入厌氧消化罐中进行厌氧消化实验,污泥的累积产甲烷曲线如图2所示。由图2可知,碱预处理可以有效提高污泥的产甲烷量,NaOH质量浓度由5 g/L提高到10 g/L时,促进作用更为显著;而NaOH质量浓度由10 g/L提高到15 g/L时,促进作用反而受到抑制。与原污泥相比,5、10、15 g/L NaOH预处理后的污泥的累积产甲烷量分别提高8.3%、31.6%、16.7%。实验结果表明,NaOH能加速污泥中大分子有机物的水解,从而促进厌氧消化的进行。因此,碱预处理后的污泥更容易被厌氧生物利用。



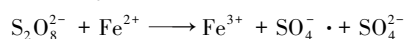
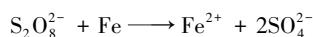
1—空白;2—5 g/L;3—10 g/L;4—15 g/L

图2 不同NaOH添加量对污泥累积产甲烷量的影响

15 g/L NaOH的实验组的产甲烷量低于10 g/L NaOH的实验组,一方面是因为过高的pH影响了厌氧生物的新陈代谢;另一方面是因为大量的 Na^+ 对厌氧消化的运行有抑制作用^[13]。

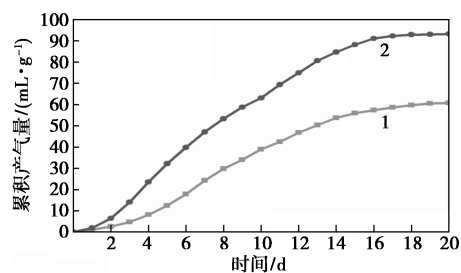
2.3 零价铁-过硫酸盐氧化预处理

零价铁和过硫酸盐反应产生具有强氧化性的过硫酸根离子($\text{SO}_4^{\cdot-}$)^[14]:



前期研究结果表明,零价铁-过硫酸盐预处理污泥的最佳处理参数为: $c(\text{Fe}) = c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 30 \text{ mmol/L}$ ^[15]。在该处理条件下,经零价铁-过硫

酸盐预处理的污泥和原污泥的累积产甲烷曲线如图3所示。由图3可知,零价铁-过硫酸盐预处理可以显著提高污泥的产甲烷量,累积产甲烷量相较于空白组提高了53.6%。实验结果表明,过硫酸根离子的强氧化性可以破解污泥絮体,进而有利于厌氧消化的进行。

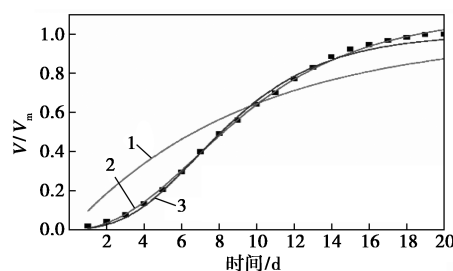


1—空白;2—零价铁-过硫酸盐预处理

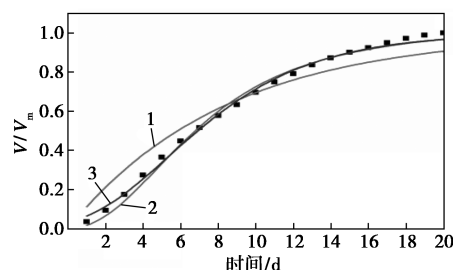
图3 零价铁-过硫酸盐预处理对污泥累积产甲烷量的影响

2.4 产甲烷曲线拟合

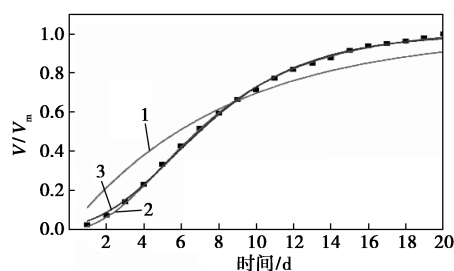
为了评估3种污泥预处理技术,分别采用一阶动力学模型、修正一阶动力学模型和Gompertz模型对最佳预处理参数下的污泥产甲烷曲线进行拟合,结果如图4所示。3种模型的拟合结果如表1所示。由图4和表1中可以看出,一阶动力学模型的产甲烷曲线拟合精度最低,与实验结果存在较大偏差;修正一阶动力学模型和Gompertz模型的拟合精度都很高,相关性系数 R^2 均大于0.99。从拟合结果来看,修正一阶动力学模型和Gompertz模型的拟合值较接近实验值,且拟合精确度处于合理范围。



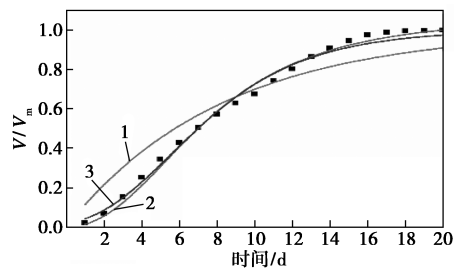
(a) 空白组



(b) 超声波预处理



(c) 碱预处理



(d) 氧化预处理

1—一阶动力学模型拟合曲线;2—修正一阶动力学模型拟合曲线;
3—Gompertz 模型拟合曲线

图 4 不同预处理技术的累积产甲烷曲线拟合

表 1 3 种模型对不同预处理技术累积产甲烷曲线的拟合结果

模型	参数	空白组	超声波	碱	氧化
一阶动力学模型	k/d^{-1}	0.1038	0.1287	0.1109	0.1203
	R^2	0.8651	0.9406	0.9238	0.9137
修正一阶动力学模型	m/d	-6.4931	-2.4324	-3.0314	-3.7850
	n/d^2	120.8318	62.2595	67.7290	75.3706
	R^2	0.9991	0.9933	0.9993	0.9933
Gompertz 模型	$S/(mL \cdot g^{-1} \cdot d^{-1})$	6.0894	9.1702	7.12495	8.7233
	D/d	3.0347	1.0492	1.60452	1.6097
	R^2	0.9968	0.9931	0.9986	0.9922

一阶动力学模型是由一级反应速率微分方程演变而来的基础产甲烷曲线模型,虽然形式简单、方便计算,但拟合精确度较低;修正一阶动力学模型对一阶动力学模型进行了修正,使其拟合精确度得到提升;Gompertz 模型被广泛应用于趋势变动的研究,较一阶动力学模型更为复杂,但适应程度和精确度也更优^[16]。

2.5 动力学参数评估

动力学参数是评价反应体系的一个重要指标。分析表 1 可得,一阶动力学模型的动力学参数 k 与反应速率成正比,可以体现出各种预处理的效果;修正一阶动力学模型的 2 个参数 m 和 n 并没有动力学意义;Gompertz 模型的 2 个动力学参数最大产甲烷速率 S 和迟滞时间 D 均有实际意义,可以反映出

厌氧消化过程的变化。结合拟合精度与动力学参数,虽然修正一阶动力学模型的拟合精度略优,但和 Gompertz 模型差距很小,且 Gompertz 模型的参数更有利于分析厌氧消化进程,所以 Gompertz 模型更适合用于评估各种预处理技术。

通过 Gompertz 模型拟合结果可以看出,原污泥厌氧消化的最大产甲烷速率为 $6.09 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{d})$,经过超声波、碱、氧化预处理后,污泥的最大产甲烷速率分别提升至 9.17 、 7.12 、 $8.72 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{d})$;原污泥厌氧消化的迟滞时间是 3.03 d ,经过超声波、碱、氧化预处理后,污泥的迟滞时间分别缩短至 1.05 、 1.60 、 1.61 d 。说明预处理的确对污泥的厌氧消化进程有较大的改善作用,加速大分子有机物水解使迟滞时间降低,增加有机物溶出,提高了最大产甲烷速率。超声波预处理的累积产甲烷量最高,其动力学参数也均优于其他 2 种预处理技术,但由于其成本原因难以大规模工业化应用。碱预处理和氧化预处理的迟滞时间基本相同,但氧化预处理的最大产甲烷速率更高,故最后的厌氧消化效果也更好。通过动力学模拟找到降低迟滞时间、提高最大产甲烷速率分别较优的预处理技术,联合预处理可以使污泥厌氧消化效果更佳。

3 结论

(1)对污泥分别进行超声波、碱、零价铁-过硫酸盐氧化预处理,得到超声波在 20 kHz 时破解效果最佳;NaOH 质量浓度为 10 g/L 时产甲烷最多; $c(\text{Fe}) = c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 30 \text{ mmol/L}$ 时对厌氧消化促进最大。

(2)分别用一阶动力学模型、修正一阶动力学模型和 Gompertz 模型对最佳预处理参数下的污泥产甲烷曲线进行拟合,其中修正一阶动力学模型和 Gompertz 模型的拟合精度均高于 0.99 。

(3)从动力学参数角度进行分析,Gompertz 模型中的最大产甲烷速率 S 和迟滞时间 D 对预处理技术的选用具有一定的指导意义,有利于污泥厌氧消化的优化。

参考文献

- [1] 覃思宇,王丹丹.关于我国城镇污水处理厂污泥处理处置的现状分析[J].化工管理,2020(15):49-50.
- [2] Liu C F, Yuan X Z, Zeng G M, et al. Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(4): 882-888.

(下转第 149 页)

增大,提高了 Ni₂P/Fe-HAP 催化剂活性组分的分散程度,从而使 Ni₂P/Fe-HAP 催化剂显示出高催化活性和选择性。

参考文献

- [1] Chen Y Z, Kong X Q, Mao S J, *et al.* Study of the role of alkaline sodium additive in selective hydrogenation of phenol [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(10): 1516-1524.
- [2] Zhang J X, Liu Y F, Jiang H, *et al.* Fabrication of Pd@N-doped porous carbon-TiO₂ as a highly efficient catalyst for the selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone in water [J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2018, 126(1): 463-476.
- [3] Xue X L, Gao P F, Zhang L, *et al.* Fluorinated TS-1 prepared by microwave irradiation and its catalytic performance on ammoxidation of cyclohexanone [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2019, 33(1): 27-40.
- [4] 成一飞, 邢亚峰, 赵朋伟. 苯酚制环己酮工艺技术简述 [J]. 科技风, 2018, 347(15): 131.
- [5] 周继承, 张燕吉, 王非. 加氢催化剂的制备方法及其苯酚选择性加氢制环己酮的方法 [P]. CN106622229A, 2017-05-10.
- [6] 李广社, 陈少卿, 李莉萍, 等. 一种制备环己酮的催化剂、其制备方法及应用 [P]. CN106861734A, 2017-06-20.
- [7] 徐海升, 王博, 刘雪梅. 用于水相苯酚加氢一步制备环己酮的非晶态催化剂 [P]. CN106966876A, 2017-07-21.
- [8] Zhang X, Du Y, Jiang H, *et al.* Insights into the stability of Pd/CN catalyst in liquid phase hydrogenation of phenol to cyclohexanone: Role of solvent [J]. Catalysis Letters, 2019, 149(11): 3087-3096.
- [9] Liu S W, Han J, Wu Q, *et al.* Hydrogenation of phenol to cyclohexanone over bifunctional Pd/C-heteropoly acid catalyst in the liquid phase [J]. Catalysis Letters, 2019, 149(9): 2383-2389.
- [10] Claus P, Berndt H, Mohr C, *et al.* Pd/MgO: Catalyst characterization and phenol hydrogenation activity [J]. Journal of Catalysis, 2000, 192(1): 88-97.
- [11] Zhang J X, Jiang H, Liu Y F, *et al.* Tuning surface properties of N-doped carbon with TiO₂ nano-islands for enhanced phenol hydrogenation to cyclohexanone [J]. Applied Surface Science, 2019, 488: 555-564.
- [12] 赵梦思, 石娟娟, 侯昭胤. Pd/Amberlyst-45 催化剂催化水相中苯酚选择性加氢制环己酮 [J]. 催化学报, 2016, 37(2): 234-239.
- [13] Cheng L, Dai Q, Li H, *et al.* Highly selective hydrogenation of phenol and derivatives over Pd catalysts supported on SiO₂ and gamma-Al₂O₃ in aqueous media [J]. Catalysis Communications, 2014, 57: 23-28.
- [14] 田媛, 单玉华, 施骏, 等. 氢气气氛中 Ni/羟基磷灰石催化乙醇合成正丁醇 [J]. 高校化学工程学报, 2016, 30(4): 857-863.
- [15] 蒋立立, 张海涛, 李涛, 等. Pd/C 催化剂苯酚选择性加氢制环己酮动力学研究 [J]. 石油化工, 2018, 47(9): 901-907.
- [16] Imbault A L, Smith K J. A study of Ni₂P/SiO₂ and MoP/SiO₂ catalyst passivation [J]. Catalysis Letters, 2016, 146(10): 1886-1891.
- [17] Guo C, Rao K T V, Yuan Z, *et al.* Hydrodeoxygenation of fast pyrolysis oil with novel activated carbon-supported NiP and CoP catalysts [J]. Chemical Engineering Science, 2017, 178: 248-259. ■
- (上接第 144 页)
- [3] Appels L, Baeyens J, Jan Degrève, *et al.* Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2008, 34(6): 755-781.
- [4] Carrère H, Dumas C, Battimelli A, *et al.* Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 183(1-3): 1-15.
- [5] 叶正祥, 张栋. 超声波对污泥脱水及厌氧消化影响的研究进展 [J]. 水处理技术, 2010(2): 1-4.
- [6] 杨洁. 碱和超声波预处理技术促进污泥厌氧消化效能及机理研究 [D]. 天津: 天津大学, 2008.
- [7] Neumann P, Pesante S, Venegas M, *et al.* Developments in pretreatment methods to improve anaerobic digestion of sewage sludge [J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2016, 15(2): 173-211.
- [8] Andrews J, Graef S. Dynamic modeling and simulation of the anaerobic digestion process [J]. Anaerobic Biological Treatment Processes, 1970, 105: 126-162.
- [9] 李雪. 微生物法预处理污泥厌氧消化过程性能优化研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2015.
- [10] Strömberg S, Nistor M, Liu J. Early prediction of biochemical methane potential through statistical and kinetic modelling of initial gas production [J]. Bioresource Technology, 2015, 176: 233-241.
- [11] 薛向东, 金奇庭, 朱文芳, 等. 污泥超声破解效应及厌氧消化性能研究 [J]. 生态环境学报, 2006, 15(1): 50-53.
- [12] Tiehm A, Nickel K, Zellhorn M, *et al.* Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization [J]. Water Research, 2001, 35(8): 2003-2009.
- [13] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10): 4044-4064.
- [14] Li Y F, Yuan X Z, Wu Z B, *et al.* Enhancing the sludge dewaterability by electrolysis/electrocoagulation combined with zero-valent iron activated persulfate process [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 303: 636-645.
- [15] Hu Y Q, Wang F, Lv G J, *et al.* Enhancing the biogas production of sludge anaerobic digestion by a combination of zero-valent iron foil and persulfate [J]. Energy & Fuels, 2019, 33(8): 7436-7442.
- [16] 李超, 刘刚金, 刘静溪, 等. 基于产甲烷潜力和基质降解动力学的沼气发酵物料评估 [J]. 农业工程学报, 2015, 31(24): 262-268. ■