

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.19.014

# 药剂联合高温对低有机质污泥水解促进研究

江丽华<sup>1,2</sup>, 卓桂华<sup>3</sup>, 陈细妹<sup>4</sup>, 林 鸿<sup>5</sup>, 刘常青<sup>6</sup>, 甄广印<sup>7</sup>,  
郑育毅<sup>1,2</sup>

(1. 福建师范大学环境与资源学院、碳中和现代产业学院 福建省污染控制与资源循环利用重点实验室, 福建 福州 350007; 2. 城市废物资源化技术与工程福建省高校工程研究中心, 福建 福州 350007; 3. 福建省环境科学研究院, 福建 福州 350013; 4. 福州中城科再生资源利用有限公司, 福建 福州 350011; 5. 福建省金皇环保科技有限公司, 福建 福州 350002; 6. 福建师范大学 地理科学学院、碳中和未来技术学院, 福建 福州 350007; 7. 华东师范大学 生态与环境科学学院, 上海 200241)

**摘 要:** 厌氧消化是实现污泥稳定和能源回收的主要途径之一。我国南方地区污水处理厂广泛采用生物营养物去除工艺, 普遍存在进水有机物含量低的问题, 导致污泥有机质含量也偏低(VS/TS<0.6)。针对南方典型低有机质污泥, 在120℃、0.5 h条件下分别投加NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>和CaCl<sub>2</sub>进行联合高温热水解预处理后, 进行中温厌氧消化。结果表明, 投加药剂联合高温热水解促进了溶解性有机碳(SOC)、可溶糖、可溶性蛋白质的溶出, 进而提高了累积产甲烷量。在高温热水解预处理过程中, 药剂对有机物的溶出效果为NaOH>Ca(OH)<sub>2</sub>>CaCl<sub>2</sub>。在后续厌氧消化过程中, 由于CaCl<sub>2</sub>可提高SCOD中碳水化合物占比, 投加CaCl<sub>2</sub>联合高温热水解后总化学需氧量(TCOD)和总糖降解效果明显, TCOD降解量为25 326 mg/L且总糖降解量在TCOD降解量中占比最高(87.7%), 因而3种药剂中CaCl<sub>2</sub>的累积产甲烷量最高(183.1 mL/gVS)。CaCl<sub>2</sub>联合高温热水解预处理较NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>更能提高低有机质污泥的厌氧产沼性能。

**关键词:** 低有机质污泥; 高温热水解; 联合预处理; 厌氧消化; 有机物溶出

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)19-0086-07

## Effects of Chemical Agent Combined with High Temperature on Hydrolysis of Sludge with Low Organic Content

JIANG Li-hua<sup>1,2</sup>, ZHUO Gui-hua<sup>3</sup>, CHEN Xi-mei<sup>4</sup>, LIN Hong<sup>5</sup>, LIU Chang-qing<sup>6</sup>,  
ZHEN Guang-yin<sup>7</sup>, ZHENG Yu-yi<sup>1,2</sup>

(1. Fujian Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental and Resource Sciences and College of Carbon Neutral Modern Industry, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China; 2. Fujian College and University Engineering Research Center for Municipal <Solid> Waste Resourcization and Management, Fuzhou 350007, China; 3. Fujian Academy of Environmental Sciences, Fuzhou 350013, China; 4. Fuzhou Zhongchengke

基金项目: 福建省科技厅对外合作项目(2021H0010); 福建省科技厅计划项目(2020N5015); 福建省科技厅公益类项目(2019R1015-1)

通信作者: 刘常青 E-mail: mylcq@126.com

*Renewable Resources Utilization Co. Ltd., Fuzhou 350011, China; 5. Fujian Jinhuang Environmental Sci-Tech Co. Ltd., Fuzhou 350002, China; 6. School of Geographical Sciences and School of Carbon Neutrality Future Technology, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China; 7. School of Ecological and Environmental Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China)*

**Abstract:** Anaerobic digestion is one of the main strategies to facilitate sludge stabilization and energy recovery. The biological nutrient removal process is widely applied in wastewater treatment plants in southern China, and the widespread low content of influent organic matter results in the low content of sludge organic matter ( $VS/TS < 0.6$ ). In this paper, the typical sludge with low organic content in southern China was first pretreated with chemical agents including NaOH,  $Ca(OH)_2$  and  $CaCl_2$  combined with thermophilic hydrolysis at 120 °C for 0.5 h. Then, the sludge was used as the substrate for mesophilic anaerobic digestion. The addition of chemical agents combined with thermophilic hydrolysis promoted the release of soluble organic carbon (SOC), soluble sugar and soluble protein, and increased the cumulative methane production. In the process of thermophilic hydrolysis pretreatment, the efficiency of chemical agents for dissolution of organic matters in descending order was NaOH,  $Ca(OH)_2$  and  $CaCl_2$ . In the subsequent anaerobic digestion process, since  $CaCl_2$  promoted the proportion of carbohydrates in SCOD, the degradation efficiencies of total chemical oxygen demand (TCOD) and total sugar were obviously improved after dosing  $CaCl_2$  combined with thermophilic hydrolysis. The degradation of TCOD was 25 326 mg/L, and the degradation of total sugar accounted for the highest proportion of the degraded TCOD (87.7%), so the cumulative methane production of  $CaCl_2$  among the three agents was the highest (183.1 mL/gVS). The addition of  $CaCl_2$  combined with thermophilic hydrolysis pretreatment was more effective to enhance the anaerobic biogas production performance of low organic sludge than NaOH and  $Ca(OH)_2$ .

**Key words:** sludge with low organic content; thermophilic hydrolysis; combined pretreatment; anaerobic digestion; dissolution of organic matter

作为污水处理厂的副产物,污泥的产量日益增多,其处理和处置成本高达污水处理厂总运行成本的60%<sup>[1]</sup>,因此近年来污泥出路问题备受关注。污泥中除了含有营养物质(如N、P等)和可降解有机物外,还可能含有病原体及有害物质(如重金属)。厌氧消化作为实现污泥稳定和能源回收的主要技术之一,可有效减少污泥体积和有机物含量,杀死致病菌。但污泥中生物颗粒物质的溶解和有机聚合物向单体/二聚体的生物分解过程缓慢,阻碍了水解的进程,因此水解通常被认为是厌氧消化的限速步骤。此外,有机质含量(VS/TS,即挥发性固体与总固体的比值)是决定厌氧消化性能和效益的关键指标,较低的有机质含量易造成相应较低的有机物去除率和沼气产量,从而降低经济效益。我国南方地区人均用水定额较大,且排水制度以截流式合流

制为主,故污水处理厂进水中有机质含量低,相应污泥有机质含量也较低。由于污水厂广泛采用生物营养物去除工艺,故污泥中N、P含量较高,有机质含量较低,因此我国南方地区污水厂普遍存在污泥有机质偏低( $VS/TS < 0.6$ )的问题。对低有机质污泥进行预处理,可显著增加体系中有效有机质含量,提高其厌氧消化性能。

热水解是污泥厌氧消化过程常用的预处理手段,而碱处理可以进一步提高其厌氧消化的性能,并且成本相对低廉。碱热预处理可结合两者的优点,形成协同效应,正逐渐成为主流。常见的碱剂主要包括NaOH、 $Ca(OH)_2$ 、KOH、 $Mg(OH)_2$ 等<sup>[2]</sup>,低温热水解( $< 100$  °C)联合碱预处理可显著增强颗粒有机物(蛋白质和碳水化合物)的溶解、降低污泥黏度以利于泵的传送与物料混合、提高沼气产量及减

少进料的有机固体量,但存在因回流负荷提升而引起的污泥池容量和成本增加的问题<sup>[3]</sup>。目前关于低温热水解联合药剂的研究较多<sup>[4-8]</sup>,而高温条件下的研究则相对较少。关于联合高温预处理的药剂研究主要集中在NaOH与Ca(OH)<sub>2</sub>,且大多基于各自相对独立的研究体系,而较少有文献在同一体系下对这些药剂的效果系统地进行比较。此外有研究表明,作为良好的絮凝剂,CaCl<sub>2</sub>在提高污泥脱水性能方面效果显著<sup>[9]</sup>,但关于其在高温联合热水解及后续产甲烷方面的效能鲜见相关文献报道。目前常见的药剂联合高温热水解研究主要针对高有机质污泥(VS/TS>0.6)<sup>[10-11]</sup>,对于低有机质污泥热水解效果的研究则相对较少。笔者针对低有机质污泥开展不同药剂[NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>及CaCl<sub>2</sub>]联合高温热水解预处理以及后续产甲烷效果的研究,筛选适宜的药剂,以期为低有机质污泥厌氧消化性能优化提供科学参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 污泥来源

实验污泥取自福州市某污水处理厂浓缩池,经压滤后存于4℃冰箱待用,其特性如下:pH为7.46±0.15,TS为(17.45±1.55)%,VS/TS为(44.9±1.3)%,总化学需氧量(TCOD)为(31.75±2.37)g/L。种泥取自上海某污水处理厂卵形厌氧消化罐,其特性如下:pH为7.46±0.15,TS为(2.8±1)% ,VS/TS为(47.7±1.9)%。

### 1.2 实验设计

#### 1.2.1 投加药剂联合高温热水解实验

高温热水解实验采用FCF系列高压反应釜进行加热,其主要由釜体、釜盖、加热装置、搅拌装置、冷却装置、安全装置和控制仪等组成。实验前取出污泥,将含固率调至8%(记为RS)进行投加药剂联合高温热水解实验。选取NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>3种药剂,为保证碱剂中OH<sup>-</sup>的投加量一致,NaOH取0.04g/gDS(即每克干物质投加0.04g),Ca(OH)<sub>2</sub>取0.037g/gDS;同时为保证CaCl<sub>2</sub>与Ca(OH)<sub>2</sub>投加量一致,CaCl<sub>2</sub>也取0.037g/gDS(约3g/L)。投加药剂后的污泥样品在120℃下进行0.5h的热水解处理。实验共设置4个处理组,未投加药剂的对照组记为CK,投加NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>的实验组分别记为G<sub>NaOH</sub>、G<sub>Ca(OH)<sub>2</sub></sub>及G<sub>CaCl<sub>2</sub></sub>。

#### 1.2.2 中温厌氧消化实验

图1为厌氧消化实验装置,主要包括用于物料反应的血清瓶、采气口、集气装置和集水体积测量装置,利用排水法将集气瓶中的饱和食盐水排入收集装置,利用饱和食盐水的体积表示反应产生的气体体积。将混合均匀的种泥和预处理后污泥(未调pH)按照VS比为2:1混合,用蒸馏水调节含水率至97%。将混合后的物料装入250mL血清瓶(每瓶装入175g),再向瓶内充入氮气2min以排出空气获得厌氧环境,随后用橡胶塞迅速塞紧,实验设置两组平行。中温厌氧消化实验在(36±1)℃条件下进行,实验前期每天测定气体组分含量,后期每隔1~2d测定,实验结束后对底物指标进行分析。

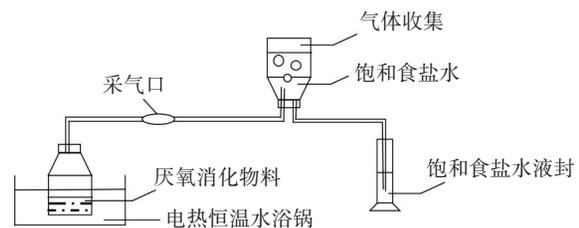


图1 厌氧消化实验装置

Fig.1 Diagram of anaerobic digestion experimental setup

### 1.3 分析方法

部分悬浊液直接用于pH、含水率、VS、TCOD、总糖及总蛋白质测定;部分悬浊液经离心机以4000r/min离心10min后,取上清液过0.45μm过滤器后用于溶解性指标分析。

pH采用pH计测定;TS、VS采用重量法测定;TCOD及溶解性化学需氧量(SCOD)采用快速消解法测定;氨氮(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)采用纳氏试剂分光光度法测定;总挥发性脂肪酸(TVFA)采用比色法测定;可溶糖采用苯酚-硫酸法测定,总糖经消化后再进行测定,分析方法同可溶糖;可溶性蛋白质采用Folin-酚试剂法测定;总蛋白质采用Vario MAX CN元素分析仪测定N元素含量,再换算成总蛋白质含量;溶解性有机碳(SOC)采用TOC-V CPH总有机碳测定仪测定;厌氧消化所产气体组分和含量采用气相色谱法测定<sup>[6]</sup>,仪器型号为岛津GC-16A。

## 2 结果与分析

### 2.1 联合预处理对固体含量的影响

图2表示3种药剂[NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>]联合热水解的各实验组与未投加药剂单纯热水解的对照组在预处理前后污泥中TS及VS/TS的变化情

况。可知与未经任何处理的原污泥RS相比,单纯热水解后污泥的TS无明显变化,VS/TS则降低了2.49%。这说明高温热水解对污泥具有较显著的破壁溶出效果,且在此过程中部分有机质被矿化<sup>[12]</sup>。

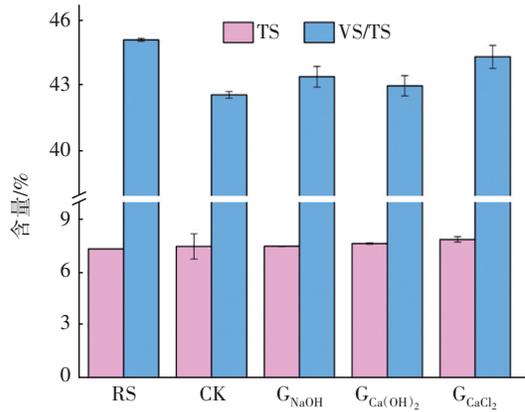


图2 联合预处理对污泥中TS及VS的影响

Fig.2 Effects of combined pretreatment on TS and VS

投加药剂联合高温热水解的各实验组,经预处理后污泥TS较单纯热水解的CK组无明显变化。这是因为虽然药剂联合热水解同单纯热水解一样,会因为促进污泥溶出而使体系TS降低,但药剂本身会增加体系的TS。药剂的投加使得NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>体系的TS分别增加了0.13%、0.12%和0.28%,此外投加的药剂在热水解过程中还会通过发生化学反应从而进一步增加TS<sup>[11]</sup>。Kim等<sup>[10]</sup>发现在热碱同步处理的情况下,污泥表现出较高的溶解性,释放出PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>等物质,高浓度的Ca<sup>2+</sup>可与PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>形成Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH等沉淀物<sup>[5]</sup>,将液相中的正磷酸盐转移到固相,从而使添加Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>的污泥TS随之升高。

对于VS/TS,扣除药剂本身引起体系初始TS升高的影响,热水解过程中投加药剂NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>的实验组,其污泥中VS/TS较CK组分别提高了0.75%、0.34%和1.56%,由此表明添加药剂联合热水解预处理对有机质的降解矿化效果低于单纯热水解,且添加CaCl<sub>2</sub>的实验组尤为明显。

## 2.2 联合预处理对污泥物质溶出的影响

### 2.2.1 联合预处理对有机质溶出的影响

图3比较了3种药剂联合高温热水解预处理后污泥中SOC、可溶糖、可溶性蛋白质和TVFA的浓度变化。SOC作为指示污泥中有机物溶出的一个总体指标,可以整体反映药剂联合高温热水解后污泥中有机物的溶出情况。与原污泥的SOC(302 mg/L)

相比,单纯热水解处理后污泥的SOC提高了1 605 mg/L,而药剂联合热水解使得有机质溶出量进一步提高,其中G<sub>NaOH</sub>、G<sub>Ca(OH)<sub>2</sub></sub>及G<sub>CaCl<sub>2</sub></sub>的SOC浓度较CK组分别提高了4 267(约2.2倍)、3 120(约1.6倍)和1 830(约1.0倍)mg/L。热处理可扩大细胞壁和细胞膜的孔径,破坏它们的化学键,促进污泥水解进程<sup>[13]</sup>;同时NaOH和Ca(OH)<sub>2</sub>在热效应的共同作用下进一步促进有机物的溶出,使污泥中的SOC浓度得到进一步的提升。然而Ca<sup>2+</sup>作为连接细胞和胞外聚合物(EPS)的关键物质,可使溶解出的有机物重新絮凝,导致可溶性COD释放减少<sup>[14]</sup>,故Ca(OH)<sub>2</sub>和CaCl<sub>2</sub>对SOC溶出的促进作用弱于NaOH。

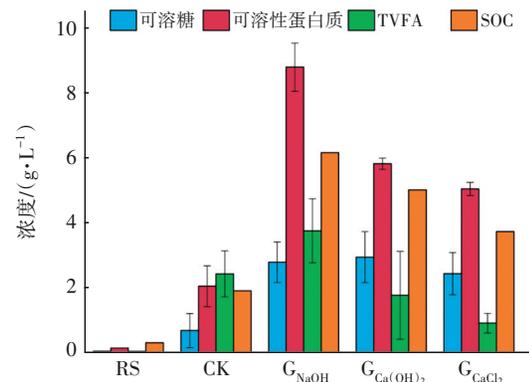


图3 联合预处理对污泥中可溶糖、可溶性蛋白质、TVFA及SOC的影响

Fig.3 Effects of combined pretreatment on sludge characters including soluble carbohydrates, soluble protein, TVFA and SOC

与原污泥RS相比,单纯热水解的可溶糖、可溶性蛋白质和TVFA的浓度分别提高了635.94(约15倍)、1 906.17(约14倍)和2 395.48(约64倍)mg/L。与CK组相比,G<sub>NaOH</sub>、G<sub>Ca(OH)<sub>2</sub></sub>及G<sub>CaCl<sub>2</sub></sub>的可溶糖浓度分别提高了2 110.13(约3.1倍)、2 269.51(约3.3倍)和1 758.70(约2.6倍)mg/L,可溶性蛋白质浓度分别提高了6 769.62(约3.3倍)、3 784.54(约1.9倍)和3 005.19(约1.5倍)mg/L。说明投加药剂处理后可以增强热水解对污泥可溶糖和可溶性蛋白质的溶出效果。同时可以看出,各实验组可溶性蛋白质的浓度均高于可溶糖,且除G<sub>NaOH</sub>外,相较于CK组,可溶糖浓度的增加百分比大于可溶性蛋白质,说明Ca<sup>2+</sup>对可溶糖的促溶效果更明显。G<sub>NaOH</sub>、G<sub>Ca(OH)<sub>2</sub></sub>中OH<sup>-</sup>的投加量虽然一样,但NaOH的溶解性优于Ca(OH)<sub>2</sub>,其碱性更强,因此对蛋白质、碳水化合物

的促进溶解作用也更强。同时由于  $G_{Ca(OH)_2}$  中  $Ca^{2+}$  可以和蛋白质等形成絮体, 导致其污泥水解率较低<sup>[15]</sup>。对于  $CaCl_2$ , 因其为中性故对可溶性蛋白质和可溶糖溶解的促进作用最不明显。

蛋白质和碳水化合物是污泥中有机物的主要成分, 也是生成 TVFA 的主要底物。Bougrier 等人<sup>[16]</sup> 认为污泥中的 TVFA 大部分来源于蛋白质的水解, 在水解过程中产生的长链脂肪酸受热易断裂为短链脂肪酸, 致使污泥中 TVFA 浓度提高, 因此 TVFA 与可溶性蛋白质的变化规律相似, 投加 NaOH 的 TVFA 平均浓度也远高于其余两种药剂。TVFA 浓度在单独热水解后从原污泥的 37.0 mg/L 提高至 2 432.7 mg/L;  $G_{NaOH}$  的 TVFA 浓度的增长最显著, 较 CK 组提高了 1 329.4 mg/L (约 1.5 倍); 而  $Ca(OH)_2$ 、 $CaCl_2$  这两种药剂的添加对 TVFA 浓度的提高作用却低于 CK 组, TVFA 浓度分别降低了 661.5 和 1 522.0 mg/L。因此仅 NaOH 对高温热水解污泥中 TVFA 的浓度增加有促进作用, 投加药剂的效果为: NaOH > 未投加药剂 >  $Ca(OH)_2$  >  $CaCl_2$ 。

图 4 为联合预处理对污泥 SCOD 的影响。

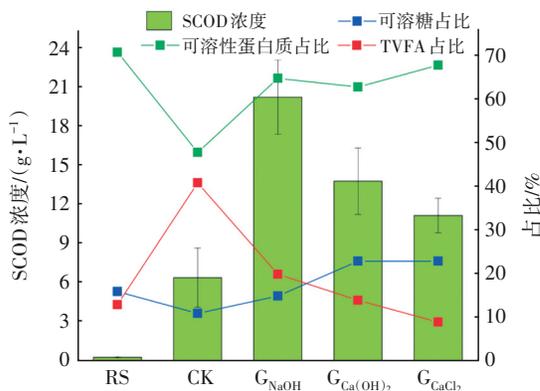


图 4 联合预处理对污泥中 SCOD 及可溶糖、可溶性蛋白质和 TVFA 在 SCOD 中占比的影响

Fig.4 Effects of combined pretreatment on sludge characters including SCOD and the percentage of soluble carbohydrates, soluble protein and TVFA in SCOD

实验以 SOC 表征有机质, 并未对 SCOD 进行测试, 因此将可溶糖、可溶性蛋白质和 TVFA 通过换算系数分别转换成 COD 浓度, 三者总和作为 SCOD 的浓度进行对比分析。由图 4 可知, SCOD 的浓度变化趋势与 SOC 一致, CK 组的 SCOD 浓度比原污泥 RS 提高了 6 094.21 mg/L,  $G_{NaOH}$ 、 $G_{Ca(OH)_2}$  和  $G_{CaCl_2}$  的 SCOD 较 CK 组提高了 13 830.33 (约 2.16 倍)、7 399.58

(约 1.16 倍)、4 765.95 (约 75%) mg/L, 这说明投加药剂显著提升了 SCOD 溶出率。SCOD 以可溶性蛋白质为主 (48%~71%), 可溶糖 (11%~23%) 和 TVFA (9%~41%) 次之。单纯热水解处理后的可溶性蛋白质占比最低 (48%)、TVFA 占比最高 (41%), 而投加药剂后 TVFA 占比均有不同程度的下降, 这可能是因为碱性药剂在体系中起到了缓冲作用。

## 2.2.2 联合预处理对 $NH_4^+-N$ 和 pH 的影响

图 5 为联合预处理对污泥中  $NH_4^+-N$  和 pH 的影响。污泥中的  $NH_4^+-N$  主要来自蛋白质的水解, 可知实验组的  $NH_4^+-N$  变化趋势与可溶性蛋白质相似。 $NH_4^+-N$  浓度在单独热处理后提高至 609.0 mg/L;  $G_{NaOH}$  的  $NH_4^+-N$  浓度比 CK 组提高了 278.5 mg/L (约 50%); 而  $G_{Ca(OH)_2}$  和  $G_{CaCl_2}$  的  $NH_4^+-N$  浓度仅为 CK 组的 2/3 左右, 分别为 410.9 和 407.2 mg/L。这说明添加 NaOH 共热水解处理对提高污泥中  $NH_4^+-N$  的作用最为明显, 投加  $Ca(OH)_2$ 、 $CaCl_2$  对提高  $NH_4^+-N$  浓度的作用要低于未投加药剂直接进行热水解的对照组。因此, 投加药剂对  $NH_4^+-N$  浓度的提高效果为: NaOH > 未投加药剂 >  $Ca(OH)_2$  ≈  $CaCl_2$ 。

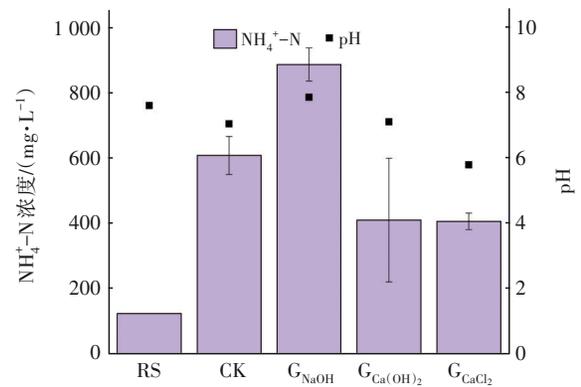


图 5 联合预处理对污泥中  $NH_4^+-N$  和 pH 的影响

Fig.5 Effects of combined pretreatment on  $NH_4^+-N$  and pH of sludge

投加药剂对 pH 的影响与对  $NH_4^+-N$ 、TVFA 的影响类似, pH 高低顺序: NaOH (7.87) > RS (7.62) >  $Ca(OH)_2$  (7.12) > CK (7.06) >  $CaCl_2$  (5.80)。热水解前投加 NaOH 和  $Ca(OH)_2$ , 使体系的初始 pH 为 12; 而  $CaCl_2$  作为强酸强碱盐对体系的 pH 无显著影响。由于  $CaCl_2$  在溶液中无法提供  $OH^-$ , 仅起到缓冲作用, 且  $Ca^{2+}$  与 VFA 反应生成钙盐沉淀并释放  $H^+$ , 故经热水解预处理后其 pH 最低 (5.80), 其余药剂联合热处理后的污泥 pH 为 7.06~7.87。

### 2.3 联合预处理对厌氧产甲烷性能的影响

联合预处理后污泥厌氧消化甲烷产生量及总糖、总蛋白质降解量在TCOD降解量中占比的变化情况见图6。整个厌氧消化反应持续了20 d,联合预处理后污泥的产甲烷性能如下:投加CaCl<sub>2</sub>的效果最佳,其累积产甲烷量为183.1 mL/gVS,NaOH次之(109.0 mL/gVS),Ca(OH)<sub>2</sub>最差(103.3 mL/gVS)。这可能是由于高温热水解条件下碳水化合物和蛋白质水解产生的糖类物质和氨基酸会发生焦糖反应和美拉德反应,产生阿马多利化合物、类黑色素等复杂化合物,这些化合物很难在厌氧发酵过程中被分解利用<sup>[17]</sup>;同时高温极易导致酚类和杂环类抑制物(例如香兰素、香兰素醇、糠醛等)的释放,不利于后期的厌氧发酵过程。相较于CaCl<sub>2</sub>处理组,NaOH的碱性更强,引起的上述热反应可能更甚,其次是Ca(OH)<sub>2</sub>。

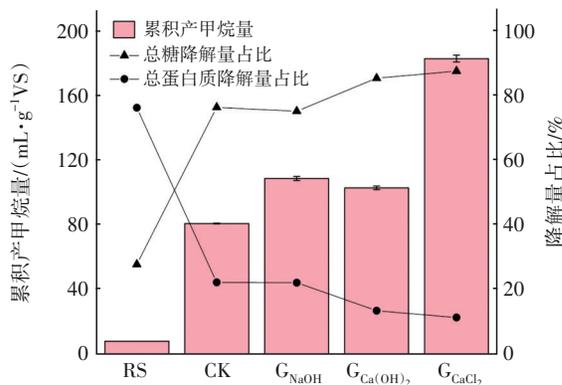


图6 联合预处理对污泥产甲烷及有机质降解情况的影响

Fig.6 Effects of combined pretreatment on methane production and degradation of substrates

本研究除原污泥RS外,经过高温预处理的污泥在厌氧消化过程中总糖降解量占比均高于总蛋白质,可达75%以上,其中G<sub>CaCl<sub>2</sub></sub>的总糖降解量占比最高(87.7%),说明污泥经药剂联合热水解预处理后,厌氧消化体系以总糖降解为主。根据2.2.1节,在高温热水解阶段相比单纯热水解及NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>的添加,CaCl<sub>2</sub>可有效提高污泥SCOD中可溶糖的占比,从而造成G<sub>CaCl<sub>2</sub></sub>在后续厌氧消化过程中总糖降解量占比最高。在所有实验组中G<sub>CaCl<sub>2</sub></sub>的TCOD降解量最高(25 326 mg/L),G<sub>Ca(OH)<sub>2</sub></sub>次之(24 020 mg/L),G<sub>NaOH</sub>最低(14 530 mg/L)。同时有研究表明单位碳水化合物的理论产甲烷量(370 mL/gVS)略低于蛋白质(450 mL/gVS)<sup>[18]</sup>,然而在厌氧消化过程中碳水化合

物比蛋白质更容易被降解、利于细菌生长代谢使用,因而总糖降解量占比及TCOD降解量均最高的G<sub>CaCl<sub>2</sub></sub>相应产甲烷量就多,即投加药剂CaCl<sub>2</sub>联合高温热水解实验组的产甲烷效果最佳。

### 3 结论

① 与原污泥相比,单纯高温热水解后污泥的TS无明显变化,VS/TS则降低2.49%。投加药剂NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>联合高温热水解的各实验组,药剂添加引起反应体系初始TS升高,但经预处理后污泥TS较单纯高温热水解的CK组无明显变化,VS/TS则分别提高了0.75%、0.34%和1.56%。

② 药剂联合高温热水解显著促进了有机质的溶出,其中投加NaOH的效果最优,其SOC、可溶性蛋白质、TVFA、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的浓度与单纯热水解相比分别提高了4 267(约2.2倍)、6 769.62(约3.3倍)、1 329.4(约1.5倍)、278.5(约50%) mg/L,Ca(OH)<sub>2</sub>和CaCl<sub>2</sub>的差异较小。

③ 污泥经过单纯高温热水解及药剂联合高温热水解后,可溶性蛋白质浓度均高于可溶糖浓度;与NaOH相比,Ca(OH)<sub>2</sub>和CaCl<sub>2</sub>联合高温热水解预处理相较于单纯高温热水解更利于可溶糖的溶出,即Ca<sup>2+</sup>对碳水化合物的促溶效果更加明显。

④ 在高温热水解预处理阶段,添加CaCl<sub>2</sub>对提高SCOD中碳水化合物占比有明显促进优势,因而在后续厌氧消化过程中,G<sub>CaCl<sub>2</sub></sub>的总糖降解量占比最高(87.7%),其TCOD降解量也最高(25 326 mg/L);并且单位总糖降解量对厌氧消化产甲烷的贡献高于蛋白质,碳水化合物降解越多,相应产甲烷量就越多,故G<sub>CaCl<sub>2</sub></sub>的产甲烷效果(183.1 mL/gVS)最优。

⑤ CaCl<sub>2</sub>联合高温热水解预处理较投加NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>更能提高低有机质污泥的厌氧产沼性能,建议后续针对CaCl<sub>2</sub>的最佳投加量进行进一步实验研究。

### 参考文献:

- [1] NAZARI L, YUAN Z, SANTORO D, *et al.* Low-temperature thermal pre-treatment of municipal wastewater sludge: process optimization and effects on solubilization and anaerobic degradation [J]. *Water Research*, 2017, 113: 111-123.
- [2] JIN B, WANG S, XING L, *et al.* Long term effect of alkali types on waste activated sludge hydrolytic

- acidification and microbial community at low temperature [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 587-597.
- [3] TOUTIAN V, BARJENBRUCH M, LODERER C, *et al.* Impact of process parameters of thermal alkaline pretreatment on biogas yield and dewaterability of waste activated sludge [J]. *Water Research*, 2021, 202(3): 117465.
- [4] LIU X, XU Q, WANG D, *et al.* Thermal-alkaline pretreatment of polyacrylamide flocculated waste activated sludge: process optimization and effects on anaerobic digestion and polyacrylamide degradation [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 281: 158-167.
- [5] ZOU X, YANG R, ZHOU X, *et al.* Effects of mixed alkali-thermal pretreatment on anaerobic digestion performance of waste activated sludge [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 259(3):120940.
- [6] 刘常青, 王玉兰, 林鸿, 等. 低有机质污泥投加药剂联合低温热水解及后续厌氧发酵研究[J]. *化工学报*, 2017, 68(4): 1608-1613.  
LIU Changqing, WANG Yulan, LIN Hong, *et al.* Chemicalthermal pretreatment and subsequent anaerobic digestion of sludge with low organic content [J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(4): 1608-1613 (in Chinese).
- [7] ZHANG Y, XU S, CUI M, *et al.* Effects of different thermal pretreatments on the biodegradability and bioaccessibility of sewage sludge [J]. *Waste Management*, 2019, 94: 68-76.
- [8] WANG T, XU B, ZHANG X, *et al.* Enhanced biogas production and dewaterability from sewage sludge with alkaline pretreatment at mesophilic and thermophilic temperatures [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2018, 229(3): 57.
- [9] HAN H, HU S, ZHANG Y, *et al.* Roles of dehydration conditioners on the formation of apatite phosphorus during the pyrolysis of various sludge [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(3): 105248.
- [10] KIM D J, KIM H Y. Sludge solubilization by pretreatment and its effect on methane production and sludge reduction in anaerobic digestion [J]. *Korean Chemical Engineering Research*, 2010, 48(1): 103-109.
- [11] EL-QELISH M, CHATTERJEE P, DESSI P, *et al.* Biohydrogen production from sewage sludge: screening for pretreatments and semi-continuous reactor operation [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2020, 11(8): 4225-4234.
- [12] PILLI S, YAN S, TYAGI R D, *et al.* Thermal pretreatment of sewage sludge to enhance anaerobic digestion: a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 45(6): 669-702.
- [13] YU L, ZHANG W, LIU H, *et al.* Evaluation of volatile fatty acids production and dewaterability of waste activated sludge with different thermo-chemical pretreatments [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, 129: 170-178.
- [14] NEYENS E, BAEYENS J, CREEMERS C. Alkaline thermal sludge hydrolysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 97(1/3): 295-314.
- [15] HIGGINS M J, NOVAK J T. The effect of cations on the settling and dewatering of activated sludges: laboratory results [J]. *Water Environment Research*, 1997, 69(2): 215-224.
- [16] 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.
- [17] LEE W, PARK S, CUI F, *et al.* Optimizing pretreatment conditions for anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 249: 109397.
- [18] OH H J, KWON H J, CHUNG J D. A study on methane production, content, and yield of bio-electrochemical anaerobic digestion [J]. *Journal of Korean Society of Water Science and Technology*, 2019, 27(2): 63-75.

作者简介:江丽华(1997- ),女,福建福州人,硕士,主要研究方向为固体废物资源化利用。

E-mail:1375693428@qq.com

收稿日期:2022-05-17

修回日期:2022-06-28

(编辑:沈靖怡)