

污水污泥间壁热干燥实验研究

王兴润, 金宜英*, 王志玉, 杜欣, 聂永丰

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:研究了污泥间壁热干燥的工艺过程, 分析了其工艺参数、冷凝水水质和产生的污染气体, 探讨了有机物水解机理. 结果表明, 污泥含水率与停留时间呈负指数函数相关. 收集到的干燥冷凝水属高浓度有机废水, 其总有机碳(TOC)、挥发性有机酸(VFA)和氨氮(NH₃-N)浓度均很高, pH 值保持在 9~9.5. 干燥冷凝水中挥发性有机酸和氨氮来源于 2 部分: 低温 110~130℃ 时, 主要发生蛋白质的水解, 生成有机酸和氨氮; 高温 140~150℃ 时, 主要发生脂肪类的水解, 生成有机酸. 干燥温度低于 150℃ 时, 污泥间壁热干燥过程无污染气体产生.

关键词: 间壁热干燥; 干燥冷凝水; 水质分析; 有机物水解机理

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)02-0407-04

Experimental Research on Indirect Thermal Drying Process of Sewage Sludge

WANG Xing-run, JIN Yi-ying, WANG Zhi-yu, DU Xin, NIE Yong-feng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Technical parameter, condensed steam water quality and flue gases were studied and organic compound hydrolysis mechanism was discussed. During experimental study, observed that the relationship between water content of sewage sludge and residence time have a negative exponential function. The condensed steam water has a high-concentration organic content. Total organic carbon (TOC), volatile fatty acid (VFA) and NH₃-N of the water were very high and the pH value was between 9 and 9.5. VFA and NH₃-N come from two sections: ① In the 110~130 °C temperature range, hydrolysis of protein occurred with the formation of VFA and NH₃-N; and ② In the 140~150 °C, fats hydrolyzed into VFA. There was no gaseous pollution produced in the whole experimental progress.

Key words: indirect thermal drying; condensed steam water; water quality analysis; organic compound hydrolysis mechanism

热干燥工艺是城市污水污泥焚烧、制建材等资源化利用必不可少的预处理工序. 间壁热干燥工艺因干燥过程气体产生量少且二次污染易于控制而成为应用的主流^[1]. 现有的研究主要集中在污泥干燥过程含水率^[2]及污泥颗粒特征的变化^[3], 对于干燥冷凝水的水质、二次污染气体及干燥过程有机物反应机理研究很少.

本模拟实验研究污泥间壁热干燥过程不同温度下含水率随污泥停留时间、冷凝水水质以及二次污染气体的变化规律. 以期污泥间壁热干燥工艺提供必要的生产工艺参数, 实现冷凝水的资源化利用及达标排放以及为污泥研究提供理论基础.

1 材料与方法

1.1 实验样品和装置

实验用污泥样品为北京某污水处理厂机械脱水污泥, 其基本性质如表 1 所示.

污泥干化实验装置主要由恒温油浴锅、温度计、冷凝管、量筒等几部分构成, 见图 1.

1.2 实验步骤

分别称取相同质量脱水污泥, 平铺在烧瓶内壁,

污泥厚度约 6 mm, 保持实验装置密闭. 控制恒温油

表 1 污泥样品基本特性

Table 1 Origin, initial water content, organic content and pH value of the sludge

污水处理工艺	污泥处理工艺	含水率/%	有机物含量/%	pH 值
A/A/O + 回流污泥反硝化生物除磷工艺	生污泥机械脱水	81.7	68.6	6.73

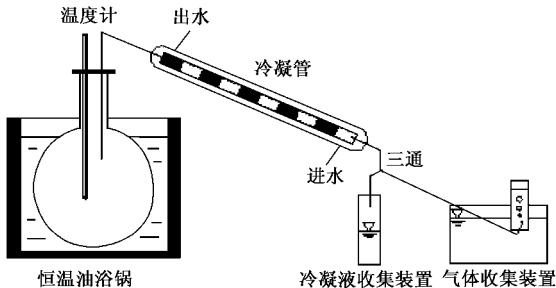


图 1 实验装置

Fig.1 Schematic diagram of indirect thermal drying experiment

收稿日期: 2006-02-10; 修订日期: 2006-04-03
基金项目: 清华大学基础研究基金项目(JC2003010)
作者简介: 王兴润(1981~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为污泥的资源化工艺, E-mail: wangxr99@mails.tsinghua.edu.cn
* 通讯联系人, E-mail: jinyi@mail.tsinghua.edu.cn

浴锅加热温度,将烧瓶放入油浴锅内并开始计时,隔一定的时间读取冷凝水量和气体量.当冷凝水量 30 min 内增加小于 1 mL 时实验完毕,关闭恒温油浴锅,称取剩余污泥质量和冷凝水质量,分析冷凝水中 VFA、NH₃-N、pH 和 TOC 等 4 个水质指标的变化.实验共设 5 个温度系列,即 110 ℃、120 ℃、130 ℃、140 ℃和 150 ℃.

1.3 分析方法

VFA 测定采用 SQ-206 型气相色谱仪;NH₃-N 测定用纳氏试剂比色法;pH 值测定采用 Orion868 型 pH 测定仪;TOC 采用日本岛津 TOC-5000 型总有机碳分析仪.

2 结果与讨论

2.1 不同干燥温度含水率随停留时间变化

不同停留时间下污泥的含水率按下式计算:

$$X = \frac{A_0 - A_t}{W - A_t} \times 100$$

式中, X 为污泥的含水率(%); A_0 为污泥样品的初始含水量(g); A_t 为 t 时刻收集的冷凝水质量(g); W 为污泥样品的质量(g).

分别在 110 ℃、120 ℃、130 ℃、140 ℃和 150 ℃下测定污泥含水率 X 随停留时间 t 变化的情况,结果见图 2.

图 2 显示含水率 $X(\%)$ 与干燥停留时间 $t(\text{min})$ 基本呈负指数函数关系.采用 $X = A \cdot \exp(-B \cdot t)$ 形式的函数拟合,系数 A 为污泥的初始含水率 81.7,各种干燥温度下的拟合系数 B 示于图 3.拟合的置信度均小于 0.01,即可信度 $\geq 99\%$.

系数 B 表征干燥强度因子,其正相关于实验过程污泥含水率随停留时间的下降速率,干燥温度对其影响较大.干燥强度因子 B 与干燥温度 T 基本呈二次方负相关,由此可以得到污泥间壁热干燥过程含水率与干燥温度、停留时间的关系公式:

$$X = 81.7 \times \exp(-B \cdot t)$$

$$B = -2E^{-6} T^2 + 0.0007 T - 0.0503$$

式中, B 为污泥干燥强度因子; t 为干燥停留时间(min); T 为干燥温度(℃).

2.2 干燥冷凝水水质分析

2.2.1 TOC 的变化

随着干燥温度的升高,污泥中有机物(碳水化合物、脂肪及蛋白质)不断溶化、水解、蒸发和冷凝.图 4 是污泥干燥冷凝水中总碳、无机碳和总有机碳浓度与干燥温度之间的关系.

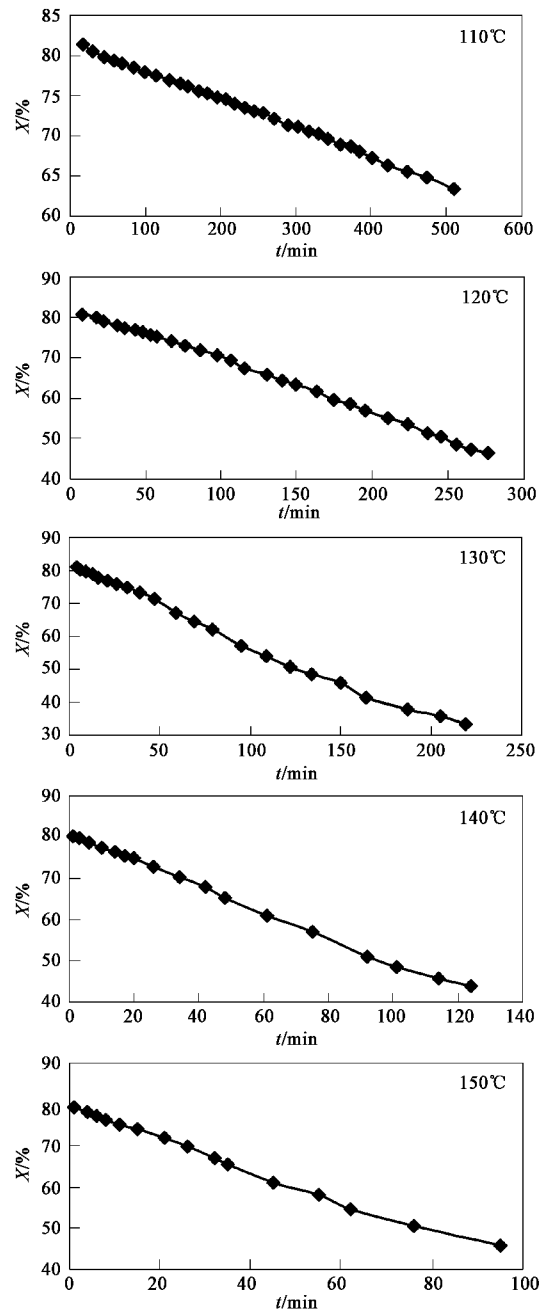


图 2 不同温度含水率随时间的变化

Fig.2 Variation of water content vs time under different temperature

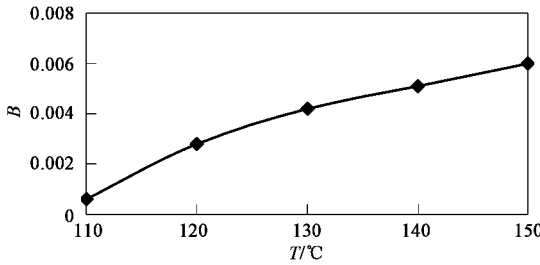


图 3 污泥含水率与干燥停留时间的实验结果拟合曲线系数

Fig.3 Experimental results of the coefficient of fitting water content vs time

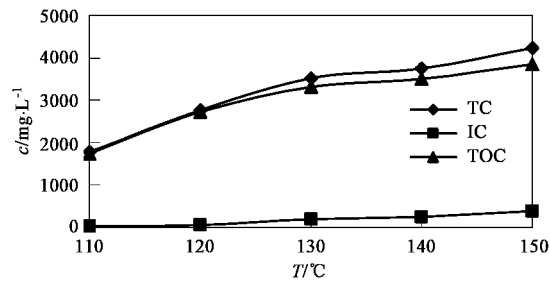


图 4 TOC 与干燥温度关系
Fig.4 TOC concentration vs temperature

污泥中总碳、无机碳和总有机碳浓度随着干燥温度的升高而增大.其中无机碳浓度很低,总碳主要以有机碳形式存在,130 ℃后总有机碳达3 000 mg/L 以上.

2.2.2 NH₃-N 的变化

污泥中的氮主要以蛋白质形式存在.革兰氏阴性细菌的细胞壁、细菌的细胞膜及细胞质都含有丰富的蛋白质.图 5 反映了 NH₃-N 在污泥干燥过程中的转化情况.

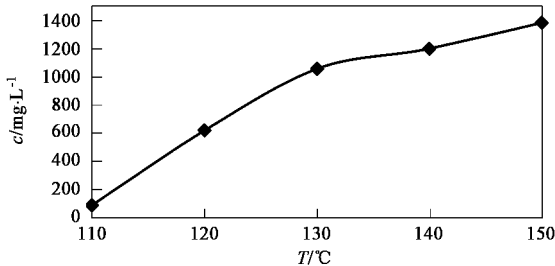


图 5 NH₃-N 与干燥温度关系
Fig.5 NH₃-N concentration vs temperature

污泥干燥过程一方面发生蛋白质的溶解,另一方面也在不断水解,生成多肽、小肽、二肽、氨基酸,氨基酸进一步水解成低分子有机酸、氨和二氧化碳^[4].干燥温度越高,水解越完全,因此冷凝水中 NH₃-N 的浓度也在不断增大.干燥温度 130 ℃,冷凝水中的 NH₃-N 浓度达1 000 mg/L.

图 5 显示低温下氨氮浓度随干燥温度增大较快,干燥温度越高,氨氮浓度增加率降低.可以推测,蛋白质的水解主要发生在 110 ~ 130 ℃的低温段.

2.2.3 VFA 的变化

污泥所含有机物中淀粉、糖类、纤维素等碳水化合物含量占 50% 左右,脂肪占 20% 左右,蛋白质占 30% 左右^[5].污泥中的有机物在干燥过程中不断溶解、液化,同时溶解的有机物不断水解.实验测定的

冷凝水中 VFA 浓度如图 6 所示.

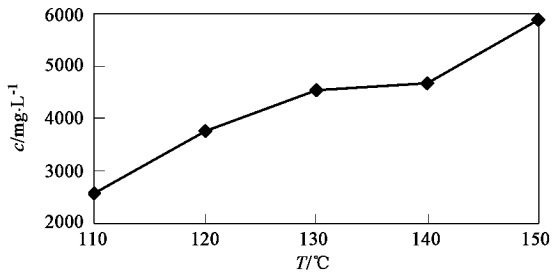


图 6 VFA 与干燥温度关系
Fig.6 VFA concentration vs temperature

分析可知,污泥干燥冷凝水中富含 C₂ ~ C₆ 脂肪酸,且其含量随干燥温度的升高而增加.温度高于 120 ℃后,VFA 浓度达到4 000 mg/L 以上.污泥中 VFA 按正丁酸计(分子式为 C₄H₈O₂),则可计算出 TOC 中 VFA 占 73% 左右,可见,此高浓度有机废水 COD 主要是易处理的 VFA.

C₂ ~ C₆ 混合的 VFA 较适合作为脱氮的碳源,在 20 ℃时它们的反硝化速率为 0.36 g/(g·d),而甲醇作为碳源物质时,反硝化速率仅为 0.18 g/(g·d).因此将污泥干化冷凝水作为碳源来用于反硝化脱氮系统,可以节约外加碳源的费用,具有一定的价值.这也是污泥处理处置及资源化技术研究的一个新的领域.

实验测定 VFA 中各低分子有机酸的含量与温度的关系,如图 7 所示.

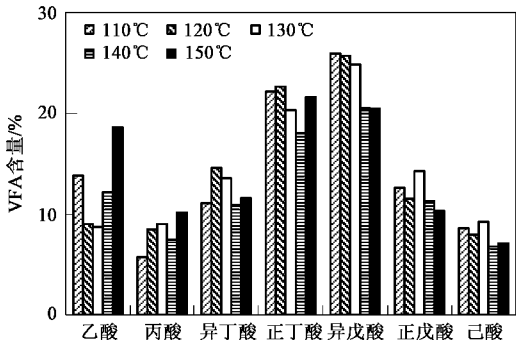


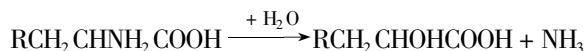
图 7 不同有机酸含量与干燥温度关系
Fig.7 Distribution of VFA according to the drying temperature

由图 7 可知,VFA 中主要包括:乙酸、丙酸、异丁酸、正丁酸、异戊酸、正戊酸、己酸.其中正丁酸和异戊酸含量最高,分别占总挥发性有机酸含量的 25% 左右.分析 VFA 的来源主要有:

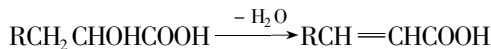
①碳水化合物水解成小分子的多糖,甚至单糖,淀粉和纤维素在加热条件下可水解成 D-葡萄糖单

糖,单糖在加热、部分金属催化条件下可生成低分子有机酸,本实验温度条件下反应产生量较少。

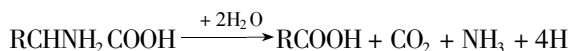
②蛋白质水解成多肽、小肽、二肽、 α -氨基酸,进一步水解成低分子有机酸、氨及二氧化碳,其过程大致如下:



进一步脱水、加氢得到低级脂肪酸:

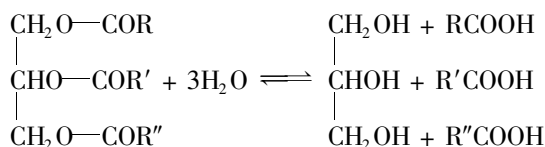


或 α -氨基酸直接水解生成脂肪酸:



结合 2.2.2 节 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的变化分析可推测污泥热干燥过程蛋白质水解成低分子有机酸和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 主要发生在低温 110~130 $^{\circ}\text{C}$ 阶段。

③脂肪在加热的催化条件下能发生水解反应,生成 1 分子甘油和 3 分子高级脂肪酸,反应如下:



水解生成的脂肪酸一般是含偶数个碳原子($\text{C}_{12} \sim \text{C}_{20}$)的长链高级脂肪酸,可以是饱和的也可以是不饱和的,还有部分丁酸、己酸、辛酸等低级脂肪酸。加热、某些金属催化条件下,生成的不饱和脂肪酸易发生碳碳双键断裂、氧化成含有较短链的挥发性有机酸等一类化合物。

图 6 显示 140~150 $^{\circ}\text{C}$ 有机酸浓度有一个较大的增长,图 5 中该温度段 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的浓度增加较小,可推测该阶段主要发生脂肪类的水解。实验过程观测到高温段冷凝水中有乳白色的脂类悬浮物产生,由此推测,脂肪类的水解和裂解成低分子有机酸主要发生在 140 $^{\circ}\text{C}$ 以上的高温段。

2.2.4 pH 值的变化

pH 值随干燥温度的变化见图 8 所示。

干燥温度 110 $^{\circ}\text{C}$, 冷凝水 pH 值 5.63, 呈酸性, 干燥温度升高, pH 值升高, 干燥温度超过 130 $^{\circ}\text{C}$ 后, pH 值变化不大, 保持在 9~9.5 之间。

低温下偏酸性的原因是低温干燥过程 VFA 浓度较高(见图 6)和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度较低(见图 5), 而随着干燥温度升高, VFA 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度均增大, 但 $\text{NH}_3\text{-N}$

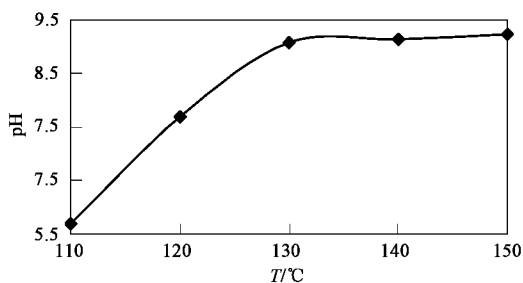


图 8 pH 值与干燥温度关系

Fig.8 pH value vs temperature

升高幅度更大, 因此 pH 值升高。温度超过 130 $^{\circ}\text{C}$ 后, VFA 体系和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 体系构成一个缓冲体系, 因此 pH 值变化不大, 这有利于后续的冷凝水厌氧消化处理。

另外, 实验过程未能收集到干燥气体, 可见, 间壁式干燥工艺在干燥温度小于 150 $^{\circ}\text{C}$ 时无污染气体产生。

3 结论

(1) 污泥间壁热干燥过程含水率与污泥停留时间呈负指数函数关系。干燥温度是影响污泥间壁热干燥强度的主要工艺参数, 其二次方反比于干燥强度。

(2) 干燥冷凝水 TOC 浓度很高, 其中 VFA 占 73% 左右, 又以正丁酸和异戊酸为主要成分。

(3) 干燥冷凝水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与 VFA 构成一个缓冲体系, 体系 pH 值保持在 9~9.5。

(4) 污泥干燥过程有机物的反应分 2 个阶段: 低温下主要发生蛋白质的水解成有机酸和氨氮; 高温下主要发生脂肪类的水解成有机酸。

(5) 污泥间壁热干燥工艺在干燥温度小于 150 $^{\circ}\text{C}$ 时无气体二次污染产生。

参考文献:

- [1] Lowe P. Development in the Thermal Drying of Sewage sludge [J]. J. CIWEM, 1995, 10(9): 306~316.
- [2] 邵立明, 何晶晶, 胡龙, 等. 城市污水厂污泥间壁热干燥过程实验研究[J]. 重庆环境科学, 2001, 23(2): 49~51.
- [3] 李爱民, 曲艳丽, 杨子贤, 等. 污水污泥干燥过程中表观形态变化及水分析出特性[J]. 化工学报, 2004, 55(6): 1011~1015.
- [4] Shanableh A, Jomaa S. Production and transformation of volatile fatty acids from sludge subjected to hydrothermal treatment [J]. Wat. Sci. Tech., 2001, 44(10): 129~135.
- [5] 尹军, 谭学军, 廖国盘, 等. 我国城市污水污泥的特性与处置现状[J]. 中国给水排水, 2003, 19(13): 21~24.