

水热改性污泥的水分分布特征与脱水性能研究

荀锐, 王伟*, 乔玮

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:采用差示扫描量热法(DSC)考察了水热改性污泥束缚水含量及水热改性影响下的污泥固体颗粒对水的束缚强度, 分析了水热改性污泥水分分布特征与脱水性能变化的关系. 结果表明, 水热处理将污泥的束缚水含量由 3.6 g/g 降低至 1.0 g/g 以下, 随着热处理时间的增加束缚水含量降低, 在水热处理条件为 170℃/90 min 时束缚水含量降低至 0.592 g/g. 水热处理将污泥中大部分的束缚水转变为可被机械力去除的自由水, 污泥中自由水、束缚水及固体含量发生变化. 泥饼中自由水的含量基本不变, 约为 10%. 对污泥中的水分进行热力学分析发现, 污泥脱水泥饼的水分束缚强度约为 65 kJ/kg, 机械脱水不能再进行. 在 170℃ 下进行水热改性污泥压滤脱水的含水率从 80% 降低至 50% 左右.

关键词:污泥; 水热改性; 水分分布; 脱水性能

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)03-0851-06

Water Distribution and Dewatering Performance of the Hydrothermal Conditioned Sludge

XUN Rui, WANG Wei, QIAO Wei

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

Abstract: Water distribution within sludge is an effective means of characterizing its ability to dewater. The bound water content and water bond strength in hydrothermal treated sludge were investigated based on differential scanning calorimetry (DSC), and sludges were dewatered by expression tests. Hydrothermal treatment of sludge resulted in a decrease of bound water content from 3.6 g/g dry solid to lower than 1.0 g/g. The lowest bound water content was 0.592 g/g at 170℃ and 90 min. The results indicated that the hydrothermal treatment of the sludge changed the bound water into free water which could be mostly removed during the mechanical dewatering performance, and improved the dewaterability of sludge. The residual free water in the dewatered cake was basically keeping unchanged about 10% depending on the dewatering operation system error. The thermodynamic interpretation showed that the water bond strength in the dewatered cake was at the same level, and it was about 65 kJ/kg, which determined the dewatering process. There was a reduction of water content in dewatered cake from 80% to 50% with hydrothermal conditioning at 170℃.

Key words: sludge; hydrothermal conditioning; water distribution; dewaterability

污泥水热处理在加热过程中, 微生物絮体解散, 细胞破裂, 有机物水解, 降低了黏性的污泥固体颗粒对水的束缚作用, 根本上改变了污泥中的水分特征, 从而提高了污泥的脱水性能^[1~3]. 在水分布的研究中, 较为详细的一种水形态划分方法是将污泥中的水分划分为自由水、间隙水、吸附水和结合水 4 种形态. 但这种划分目前没有定量测定的方法, 因此在大多对水分的定量测定中简单将污泥中的水分划分为自由水和束缚水. 针对污泥脱水过程的固液分离特性, 研究者们采用低温干燥^[4]、膨胀计^[5]、DTA (differential thermal analysis) 和 DSC (differential scanning calorimetry) 等方法^[6]测定污泥中的束缚水含量, 从污泥中水分特征的角度进行了深入的研究. Clegg^[7]用 DSC 法测出了污泥中难以用机械力去除的自由水含量. Moller^[8]从水分布的角度对污泥机械脱水和冻融处理进行了比较分析. Katsiris 等^[9]用 DTA 方法测定活性污泥及厌氧消化污泥中自由水和

束缚水含量. Lee 等^[10]提出了基于热力学假设的固/液束缚强度理论, 解释了 DSC 的方法测定束缚水含量的物理意义. 测定污泥中的水分分布规律是揭示污泥及其他改性污泥脱水性能的有效手段. 然而, 目前还缺乏针对水热改性污泥脱水性能的水分分布规律研究. 因此, 本试验将采用污泥水分分布特征的方法对污泥水热处理改善污泥脱水特性的效果及相关机制进行研究.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用污泥取自北京市某污水处理厂的脱水泥饼, 含水率为 82%, 有机物含量 72%. 加水稀释至

收稿日期: 2008-04-09; 修订日期: 2008-07-21

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z384)

作者简介: 荀锐(1984~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物处理处置技术, E-mail: xr02@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: solid@tsinghua.edu.cn

固含量为 10% 左右,得到本实验用的污泥.为使污泥更加均质,将稀释的污泥在果汁搅拌机上高速打碎 1 min,用 6 号筛(孔径为 3.2 mm×3.2 mm)过滤去

除大的杂质,分析污泥基本性质后放在 4℃ 冰柜中保存.稀释得到实验污泥的基本组成如表 1 所示.

1.2 分析方法

表 1 污泥组成/g·L⁻¹
Table 1 Characteristics of sludge/g·L⁻¹

TS (总固体)	VS (挥发性固体)	SS (悬浮固体)	VSS (挥发性悬浮固体)	SCOD (溶解性 COD)	TCOD (总 COD)	pH
99.5	64.4	86.9	62.6	19.4	115.5	5.88

(1)污泥水热改性 将一定量的污泥置于水热反应罐中,加热至设定温度后在一定时间下进行反应.待污泥热水解反应结束后将反应罐拿出,于冷水槽中冷却,热电偶温度计记录温度下降数据.污泥热水解试验装置采用圆柱型反应罐.该反应罐的罐体、罐盖等采用不锈钢制成.采用 HH-数显恒温油浴槽进行加热,XMTD 数显调节仪监测控制.

(2)污泥水分布的测定 束缚水含量的测定采用 STA409 型 DSC 分析仪,污泥样品以 10℃/min 的速率降温至 -60℃,然后再以同样的速率升温至室温.在样品冷冻过程中,样品会向外释放热量,呈现一个明显的放热峰,在升温阶段表现出一个明显的吸热峰.假设在给定的极限温度 -60℃下,束缚水不冻结,样品测定过程中释放的热量对应于自由水的含量.在 105℃下干燥测定的总水量,与自由水量的差值即为束缚水含量.

(3)污泥脱水性能评价 采用模拟压滤脱水分析污泥脱水性能.将污泥在 0.6 MPa 恒定压力下压滤 20 min,得到压滤泥饼后采用重量法测量其含水率.

2 结果与讨论

2.1 DSC 测定的污泥束缚水含量

常规脱水设备可去除大部分的自由水而得到含水率为 80% 的脱水污泥,但脱水泥饼的高含水率特征导致其难以继续进行有效的处理处置^[11].污泥脱水特性取决于污泥中水的分布,水分布能在污泥的微观层面上给出污泥脱水的实际能力.研究中将污泥的水分按照二分法分为束缚水和自由水,其中自由水的计算公式为:

$$W_B = W_T - \Delta H / \Delta H_0$$

式中, W_B 为束缚水含量, g/g; W_T 为总水分含量, g/g; ΔH 为样品 DSC 吸热, ΔH_0 为冰的标准融化热, 334.7 kJ/kg.污泥在 DSC 实验中的吸放热过程如图 1 所示.

实验结果表明, DSC 测定条件下,污泥在 -8 ~

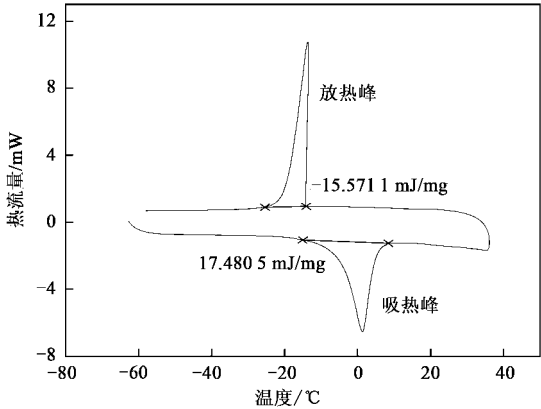


图 1 污泥 DSC 的放热与吸热曲线
Fig. 1 DSC thermogram of sludge

-30℃之间降温时向环境中释放热量,出现一个放热峰,在加热升温中,在 0~20℃污泥吸热,出现吸热峰. Lee 等^[6]研究发现,降温速率越低,放热峰越靠近 0℃.如:在用纯水的实验中发现,在 -10℃/min 的速率下,放热峰位置出现在 -5~-15℃;当降温速率为 -2℃/min 时,放热峰出现在 -2~-3℃,说明温度变化速度越慢,热交换越趋近于稳态平衡.

在 DSC 测定中,设定污泥颗粒对水分束缚作用的存在而导致束缚水不能被机械力去除,而自由水可被完全去除,此时脱水泥饼的含水率为理论极限含水率 $\theta = W_B / (1 + W_B)$.将污泥实际压滤脱水后的泥饼含水率与污泥测得束缚水含量后得到的理论极限含水率进行比较和拟合如图 2 所示.

由拟合结果可以看出,由污泥束缚水含量计算而得的理论极限含水率与污泥实际脱水含水率的关系满足方程 $y = 1.054x - 6.710$,线性相关系数 $R^2 = 0.993$,说明污泥的机械脱水已经将大部分的自由水去处,而束缚水没有得到去除.泥饼中存在的束缚水导致了脱水污泥中仍然含有 80% 的水分,可见污泥中束缚水的含量是制约污泥脱水效果的关键因素.如若能对污泥进行改性后减少污泥中束缚水的含量,其脱水泥饼的含水率将相应降低,脱水效果得到改善.

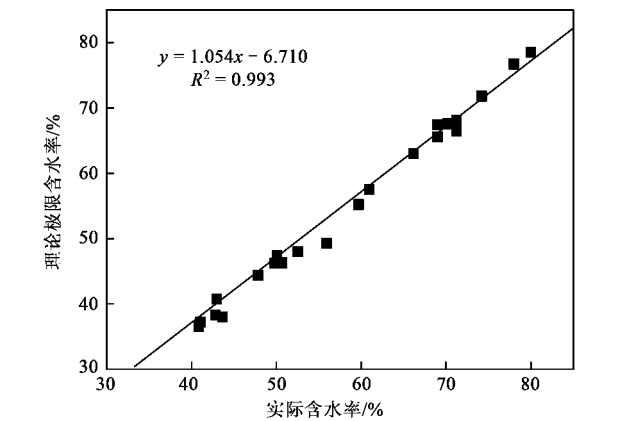


图 2 污泥脱水理论含水率与实际含水率

Fig.2 Theoretical and experimental water content of dewatered cake

2.2 水热改性污泥束缚水含量的变化规律

污泥水热处理作为目前污泥改性的主要方法之

一已经得到较大范围的应用和关注^[12~15], 其原理是, 在加热过程中, 污泥的微生物絮体解散, 微生物细胞破裂, 污泥中的有机物水解^[16]. 有机物的水解降低了污泥的粘度, 降低了粘性物质对水的束缚能力; 同时在加热至 170℃ 及更高温度下, 污泥中的细胞破裂, 胞内的大分子有机物释放出来并水解, 胞内以各类大分子相结合的水也被释放出来, 其综合作用的结果导致水更容易与污泥颗粒相分离, 从而降低脱水污泥的含水率^[17, 18]. Jeffrey 等^[19, 20] 以水热处理为手段, 发现在水热条件下高分子有机物发生水解, 其结果是污泥的黏度降低, 同时随着污泥有机物含量的降低比阻 (SRF) 和毛细吸水时间 (CST) 都呈下降趋势. 污泥中的水分由颗粒束缚水大量地转化成自由水, 如图 3 所示. 在本研究中, 进一步利用上文中所证明的束缚水测定及去除假设, 来定量研究污泥水热处理后水分形态分布的变化.

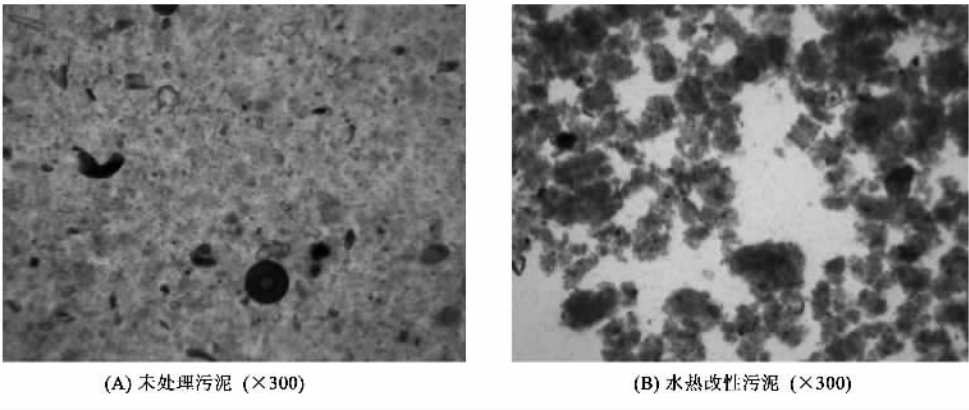


图 3 污泥的固液结合形态

Fig.3 Photographs of sludge solid/liquid phase

在 170℃ 的温度条件下, 对污泥进行了不同处理时间的水热处理, 污泥的束缚水含量变化如图 4 所示. 与原污泥相比, 水热处理后的单位固体颗粒的束缚水含量由原来的 3.6 g/g, 降低至 1.0 g/g 以下, 随着热处理时间的增加, 由处理 15 min 后的 0.796 g/g 降低至处理时间为 90 min 时的 0.592 g/g. 但随着处理时间的延长, 束缚水含量降低的幅度减小. 而同样的污泥在不同温度下进行 30 min 的水热处理后 (见图 5), 污泥中的束缚水含量也有较大程度的降低, 且随着水热处理的温度增加, 束缚水含量显著的降低. 由 145℃ 下的 1.07 g/g 降低至 180℃ 下的 0.75 g/g. 由污泥的束缚水变化及相应的污泥脱水效果可见, 污泥中束缚水含量的降低使得污泥的脱水性能得到改善, 相应的压滤泥饼含水率降低.

水热处理释放了污泥中的束缚水, 脱水泥饼中的束缚水、自由水和固体含量的相对比例发生明显变化. 图 6 给出了脱水泥饼中固体、自由水及束缚水的组成分布. 可以看出, 水热处理后, 脱水泥饼中的束缚水比例大幅降低, 由未处理污泥泥饼的 70% 降低约至 30% ~ 40% 之间, 自由水的比例一直保持在 10% 左右, 没有显著的变化, 可见脱水泥饼中的自由水是脱水操作过程中由于设备等引起的没有去除的自由水, 与污泥的性质基本无关. 自由水被机械力去除的效率取决于设备类型和能耗的因素, 这些是可以通过改进脱水设备和工艺来改进; 非自由水 (束缚水) 由于与污泥中的固体具有较强的结合力而不能被常规的机械力分离, 也就是无法进一步降低机械脱水泥饼含水率出的原因. 这也可由泥饼中水分组

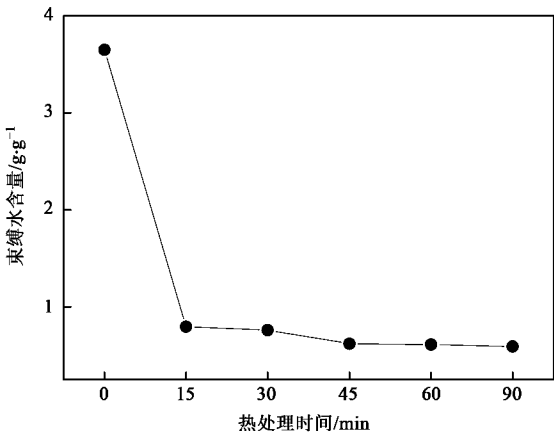


图 4 束缚水含量随水热处理时间的变化(170℃)

Fig.4 Effect of hydrothermal holding time on bound water content of sludge (170℃)

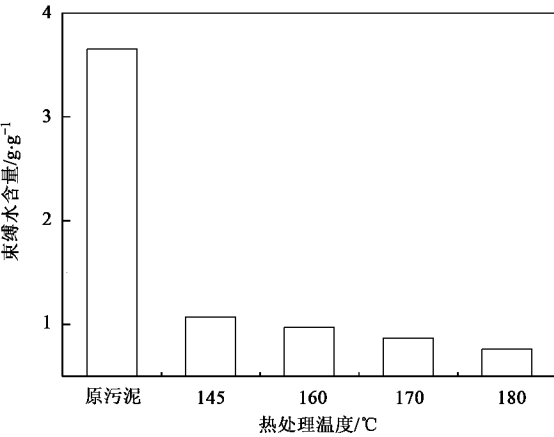


图 5 束缚水含量随水热处理温度的变化(30 min)

Fig.5 Effect of hydrothermal temperature on bound water content of sludge (30 min)

成变化情况来看,水热处理后泥饼中的固体含量由原来的 20%增加至 50%~60%之间,可见泥饼中总固体含量的上升和总含水率的下降的决定性因素是束缚水含量的变化,束缚水含量决定了污泥的脱水效果,污泥水热处理将污泥中的束缚水含量大大降低,从而极大地改善了污泥脱水效果,使脱水泥饼含水率降低.

2.3 水热条件下污泥固体颗粒对水束缚强度的变化

污泥固体颗粒的巨大表面对水分具有吸持力,降低了水分的自由能^[21, 22],这部分能量正是由于固体表面对水分的束缚作用引起.利用 DSC 的热力学实验可以考察这部分能量的变化,其作用强度定义为束缚强度 E_B ^[23, 24].

根据 Lee 等^[6]的理论,污泥中的束缚水在热力

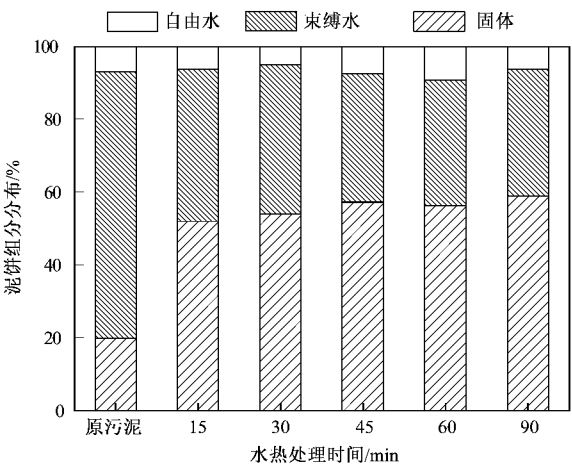


图 6 水热处理前后泥饼中水分及固体分布

Fig.6 Water and solid distribution of the dewatered cake

学中定义为液相体系,一种含有 n_B (mol)溶质和 n_A (mol)水的理想溶液,其化学势由于束缚强度 E_B 的存在而减少.假设束缚水在某极限温度 T_{sh} 以上都不结冻,可认为在温度 T_{sh} 下结冰的固相水与未结冰的束缚水热力学平衡.

在 0°C (T_f)、 1.013×10^5 Pa 的标准状态下,纯水的固态和液态平衡,能态为 G_0 . 束缚水的固相吉布斯自由能 G_s 及其液相偏摩尔自由能 $\bar{G}_L$ 在 1.013×10^5 Pa 及 T_{sh} 下可以表示为:

$$\frac{dG_s}{T} = -\frac{S_s}{T}dT \quad (1)$$

$$\frac{d\bar{G}_L}{T} = -\frac{\bar{S}_L}{T}dT - \frac{R}{n_A + n_B}dn_B - \frac{dE_B}{T} \quad (2)$$

在冰和束缚水之间的能量状态平衡,自由能改变换算成:

$$dG_s = d\bar{G}_L \quad (3)$$

假定为稀溶液($\bar{S}_L = S_L$),将式(1)和式(2)积分后代入式(3),得到:

$$\int_{T_0}^{T_{sh}} \frac{S_s - S_L}{T}dT - R \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} - \frac{E_B}{T_0} = 0 \quad (4)$$

固液相平衡,存在:

$$S_s - S_L = \frac{\Delta H_f}{T_{sh}} \quad (5)$$

假设温度变化很小,并且溶液浓度很低,式(4)、式(5)联立可得:

$$T_{sh} = \left(RX_B + \frac{E_B}{T_0} \right) \frac{T_0^2}{\Delta H_f} + T_0 \quad (6)$$

式中, $X_B = n_B / (n_A + n_B)$.

公式(6)描述了束缚水冰点的降低来源于两方面,即溶液中溶质的存在和束缚强度的存在.溶质的存在也会降低水分的自由能,这部分能量水平成为溶质势;但由于研究污泥中水分脱水过程中的行为时,并不存在污泥溶液通过半透膜的过程,所以忽略这部分的势能影响,认为 $X_B = 0$. 设定极限温度 $T_{sh} = -60^{\circ}\text{C}$, $X_B = 0$, 对不同的污泥泥饼进行 DSC 实验(实验条件与测束缚水实验相同),得到 T_0 和 ΔH_f , 由公式(6)可以得到原污泥脱水泥饼以及水热改性污泥的水分束缚强度 E_B , 结果见表 2 所示.

表 2 污泥的束缚强度 E_B
Table 2 Water bond strength E_B on sludge

污泥	污泥浓度 /%	脱水处理	泥饼含水率 /%	E_B / $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
170℃/30 min 处理	10	压滤实验	50	65.49
170℃/30 min 处理	10	压滤实验	41	66.42
未处理污泥	10	压滤实验	69	64.20
未处理污泥	20	机械脱水	80	65.85

污泥束缚强度是影响污泥脱水能耗的重要因素^[25].从表 2 可以看出,不同污泥的处理条件下脱水泥饼的含水率不同,泥饼最终的束缚水含量也不同,但最终的束缚强度基本在同一水平,说明压滤脱水所能克服的能量状态是相同的.另外极限温度的设定对于束缚强度的测定有一定影响, Lee 等^[6]的研究表明在 $T_{sh} = -4^{\circ}\text{C}$ 时,束缚强度为 4.9 kJ/kg; $T_{sh} = -24^{\circ}\text{C}$ 时,束缚强度为 29.4 kJ/kg; $T_{sh} = -46^{\circ}\text{C}$ 时,束缚强度为 50.87 kJ/kg,可见极限温度越低,定义下的束缚强度越大.

2.4 污泥水热处理的脱水特性

对污泥进行 170℃ 下不同处理时间及不同温度下 30 min 的水热处理,再进行压滤脱水,考察污泥的脱水性能.如图 7 所示,污泥经 170℃ 水热处理后泥饼含水率呈现了显著的下降,随热处理时间的延长而下降的幅度降低,与未处理污泥脱水泥饼含水率 80% 相比,处理后污泥脱水泥饼的含水率均降低至 50% 以下.温度是影响污泥热水解反应的重要因素,随温度的增加表现为有机物溶解率的增大,引起脱水后污泥含水率的下降,如图 8 所示.随着水热处理温度的增加,污泥脱水的泥饼含水率有显著的降低,在 170℃ 时降低至 50% 以下.水热处理的温度条件变化与时间条件变化相比,对污泥的脱水性能影响更大.

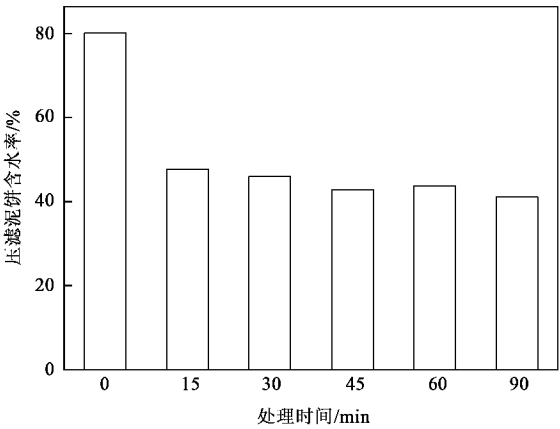


图 7 脱水污泥含水率随水热处理时间的变化规律(170℃)
Fig.7 Variations of dewatered sludge cake water content at different holding time (170℃)

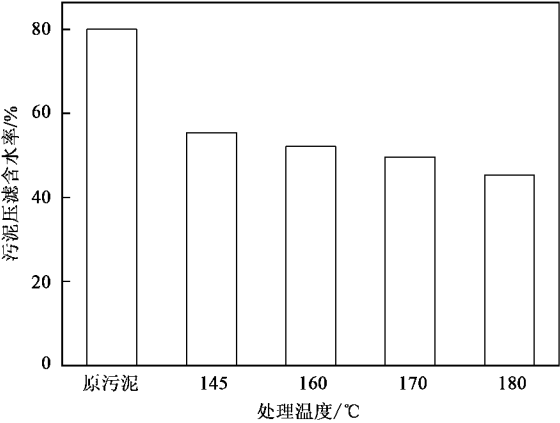


图 8 脱水污泥含水率随水热处理温度的变化规律(30 min)
Fig.8 Variations of dewatered sludge cake water content at different temperatures (30 min)

3 结论

- (1) 利用 DSC 实验可以测得污泥中的束缚水含量,污泥中的束缚水在常规机械脱水作用下无法去除,自由水可去除.束缚水的含量决定了污泥脱水的效果.
- (2) 污泥经过水热改性处理后,其单位固体颗粒的束缚水含量由 3.6 g/g 降低至 1.0 g/g 以下,相应的压滤实验验证其脱水性能得到了改善,泥饼含水率由 80% 降低至 50% 左右,其决定性原因是由于水热处理使污泥中大部分的束缚水转变为自由水.
- (3) 泥饼的组成中自由水的含量基本不变,这部分自由水的存在与污泥的性质及其处理无关,而是由脱水装置的效率决定的,束缚水含量的变化及

相应比例是决定脱水泥饼含水率的关键因素。

(4) 利用对污泥中的水分能量态进行热力学解析得到固体对水分的束缚强度,不同污泥经脱水后污泥的束缚强度均达到 65 kJ/kg 左右,证明机械脱水不能逾越这一束缚强度水平。

参考文献:

- [1] 张光明, 张信芳, 张盼月. 城市污泥资源化技术进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 27-28.
- [2] Brooks R B. Heat treatment of sewage sludge [J]. Water Pollut Control, 1970, **69**(2): 221-231.
- [3] Jomma S, Shanableh A, Khalil W, *et al.* Hydrothermal decomposition and oxidation of the organic component of municipal and industrial waste products [J]. Adv Environ Res, 2003, **7**(3): 647-653.
- [4] Coackley P. The Drying characteristics of some sewage sludges [J]. J Inst Sew Purif, 1962, **6**: 557-564.
- [5] Jones I D, Gortner F A. Free and bound water in elastic and no-elastic gels [J]. J Phys Chem, 1932, **36**: 558-574.
- [6] Lee D J, Lee S F. Measurement of bound water content in sludge: the use of differential scanning calorimetry [J]. J Chem Tech Biotech, 1995, **62**: 359-365.
- [7] Clegg J S. Intracellular water, metabolism, and cellular architecture [J]. Collective Phenom, 1981, **3**: 289.
- [8] Moller U K. Effects of sludge conditioning with lime on dewatering [D]. WPCF, 1966. 180-188.
- [9] Katsiris N, Kouzeli-Katsiri A. Bound water content of biological sludges in relation to filtration and dewatering [J]. Water Res, 1987, **21**(116): 1319-1327.
- [10] Lee D J, Hsu S F. Measurement of bound water content in sludge: a comparative study [J]. Water Environ Res, 1995, **67**(3): 310-317.
- [11] 尹军, 谭学军. 污水污泥处理处置与资源化利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 58.
- [12] 赵庆祥. 污泥资源化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 34-36.
- [13] Sheerwood R, Philips J. Heat treatment process improves economics of sludge handling and disposal [J]. Water Waste Eng, 1970, **32**: 141-149.
- [14] Haug R T, Stuckey D C, Gossett I M, *et al.* Effect of thermal pretreatment on digestibility and dewaterability of organic sludges [J]. Water Pollut Control Fed, 1978, **50**(1): 73-85.
- [15] Pinnekamp J. Effects of thermal pretreatment of sewage sludge on anaerobic digestion [J]. Water Sci Tech, 1989, **21**(4-5): 97-108.
- [16] Haug R T, Stucky D C, Gossett J M. Effect of thermal pretreatment on digestibility and dewaterability of organic sludges [J]. Journal of Water Pollut Control Fed, 1983, **55**(1): 23-24.
- [17] 夏洲, 王伟, 王治军, 等. 城市污泥低压氧化的中试研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2005, **21**(2): 153-156.
- [18] 王治军, 王伟. 剩余污泥的热水解试验[J]. 中国环境科学, 2005, **25**(增刊): 56-60.
- [19] Everett J G. Dewatering of wastewater sludge by heat treatment [J]. WPCF, 1972, **44**: 92-100.
- [20] Everett J G. The effect of pH on the heat treatment of sewage sludges [J]. Water Res, 1974, **8**(11): 899-906.
- [21] Vesilind P A. The role of water in sludge dewatering [J]. Water Environ Res, 1994, **66**(1): 4-11.
- [22] Vesilind P A, Hsu C C. Limits of sludge dewaterability [J]. Water Sci Tech, 1997, **36**(11): 87-91.
- [23] Lee D J. Floc structure and bound water in waste activated sludge [J]. J Chin Inst Chem Engrs, 1994, **25**: 201-207.
- [24] Lee D J, Hsu Y H. Fast freeze/thaw treatment on activated sludge: floc structure and sludge dewaterability [J]. Environ Sci Tech, 1994, **28**: 1444-1449.
- [25] Lee D J, Wang C H. Theories of cake filtration and consolidation and implication to sludge dewatering [J]. Water Res, 2000, **1**(34): 1-20.