

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第8期

Vol.35 No.8

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

2012年春季京津冀地区一次沙尘暴天气过程中颗粒物的污染特征分析	刘庆阳, 刘艳菊, 赵强, 张婷婷, 张美根, 王存美 (2843)
杭州灰霾天气超细颗粒浓度分布特征	陈秋方, 孙在, 谢小芳 (2851)
气象因素对广州市大气中二噁英污染特征的影响	杜国勇, 苏原, 任明忠, 张素坤, 青宪 (2857)
龙凤山本底站大气 CO ₂ 数据筛分及浓度特征研究	栾天, 周凌晔, 方双喜, 姚波, 王红阳, 刘钊 (2864)
区域传输对华东森林及高山背景点位大气污染物浓度的影响	苏彬彬, 许榕洋, 张若宇, 纪贤鑫 (2871)
天津市夏季蜂窝状溶蚀器涂层溶液浓度确定的实验研究	张诗建, 姬亚芹, 张雷波, 赵雪艳, 朱振宇, 杨文 (2878)
铅锌冶炼厂不同工艺铅元素粒径分布特征	梁俊宁, 李文慧, 葛毅, 陈洁, 宋丽娜, 刘杰 (2883)
KI 改性黏土脱除烟气中单质汞的研究	沈伯雄, 陈建宏, 蔡记, 何川, 李卓 (2890)
污泥直接干化产生的恶臭及挥发性有机物特征研究	陈文和, 邓明佳, 罗辉, 张婧赢, 丁文杰, 刘俊新, 李琳 (2897)
基于风险管理的区域(流域)地下水污染预警方法研究	白利平, 王业耀, 郭永丽, 周友亚, 刘俐, 颜增光, 李发生 (2903)
1980~2010年浙江某典型河流硝态氮通量对净人类活动氮输入的动态响应	张柏发, 陈丁江 (2911)
南京仙林新市区土地利用结构与格局对湿地水环境氮、磷影响研究	蔡春晓, 刘红玉, 李玉凤, 王聪, 侯明行 (2920)
三江平原典型沼泽湿地养分累积与沉积特征	李瑞利, 柴民伟, 邱国玉, 石福臣, Sasa Kaichiro (2928)
岩溶地下河流域表层土壤多环芳烃污染特征及来源分析	蓝家程, 孙玉川, 师阳, 徐昕, 袁道先, 胡宁 (2937)
亚热带典型岩溶区地表溪流水文地球化学昼夜变化及其影响因素研究	张陶, 蒲俊兵, 袁道先, 章程, 何师意, 于爽, 刘文, 莫雪, 周建超, 杨会, 唐伟 (2944)
藏南干旱区湖泊及地热水体氢氧同位素研究	肖可, 沈立成, 王鹏 (2952)
广西五里峡水库夏季溶解无机碳行为的初步研究	刘文, 蒲俊兵, 于爽, 章程, 区绎如, 袁道先, 杨会, 唐伟 (2959)
铜陵相思河流域重金属分布特征研究	陈莉薇, 徐晓春, 王军, 陈芳 (2967)
不同压力作用下太湖蓝藻气囊体积分数及上浮特性研究	王巍, 丛海兵, 徐亚军, 陈雯婧, 徐思涛, 吴军, 蒋新跃 (2974)
酸性条件下Ti(IV)催化 O ₃ /H ₂ O ₂ 降解邻苯二甲酸二甲酯	高燕, 沈佟栋, 陈尧, 周慧华, 童少平 (2980)
无机离子与胡敏酸对零价铁去除水中Pb(II)、Hg(II)的影响	施秋伶, 周欣, 张进忠, 邱昕凯 (2985)
羟基磷灰石-四氧化三铁-沸石复合材料制备及去除水中刚果红研究	方巧, 林建伟, 詹艳艳, 杨孟娟, 郑雯婧 (2992)
不锈钢 201、304 和 316L 在模拟污水管道反应器中的腐蚀	鲍国栋, 左剑恶, 王雅娟, 千里里 (3002)
微滤过程中腐殖酸与膜表面黏附特性的试验研究	王磊, 王磊, 黄丹曦, 王旭东 (3007)
不同类型 LDHs 对垂直流人工湿地无烟煤基质的覆膜改性及其脱氮效果研究	张翔凌, 郭露, 陈俊杰, 刘小婷, 徐璐, 陈巧珍, 王晓晓 (3012)
SPG 膜曝气-基因工程菌生物膜反应器处理阿特拉津废水研究	刘春, 龚鹏飞, 肖太民, 张明, 年永嘉, 杨景亮, 张晶 (3018)
SPG 膜微气泡曝气生物膜反应器运行性能影响因素研究	张磊, 张明, 刘春, 张静, 刘俊良 (3024)
曝气膜生物反应器运行过程中污泥活性特征变化及其对膜污染的影响	陈烜, 汤兵, 张姿, 宾丽英, 黄绍松, 付丰连, 邱兵 (3031)
限量曝气进水时间对硝化颗粒污泥的影响特性研究	刘文如, 阴芳芳, 王建芳, 沈耀良 (3038)
UASBB 厌氧氨氧化反应器处理污泥脱水液的影响因素研究	李亚峰, 马晨曦, 张驰 (3044)
开封周边地区地表灰尘中汞背景值及其应用	陈彦芳, 马建华, 董运武, 刘德新, 陈星 (3052)
北京市幼儿园地面尘中有毒金属浓度及其健康风险	段恒轶, 吴亚涛, 王珏, 刘兆荣 (3060)
珠三角电子垃圾和城市地区家庭灰尘中多氯联苯的来源及暴露风险	朱智成, 陈社军, 丁南, 王璟, 罗孝俊, 麦碧娟 (3066)
温带典型草原土壤总有机碳及溶解性有机碳对模拟氮沉降的响应	齐玉春, 彭琴, 董云社, 肖胜生, 孙良杰, 刘欣超, 何亚婷, 贾军强, 曹丛丛 (3073)
不同肥料种类对稻田红壤碳氮淋失的影响	刘希玉, 邹敬东, 徐丽丽, 张心昱, 杨风亭, 戴晓琴, 王忠强, 孙晓敏 (3083)
低分子有机酸对土壤中 Cu 化学形态的影响	黄国勇, 付庆灵, 朱俊, 万田英, 胡红青 (3091)
EDTA 与柠檬酸复配洗涤修复多重金属污染土壤效果研究	尹雪, 陈家军, 蔡文敏 (3096)
不同生态系统土壤生化特征及其与土壤呼吸和 N ₂ O 排放的关系	陈玲, 范会, 蒋静艳 (3102)
黄河口不同恢复阶段湿地土壤 N ₂ O 产生的不同过程及贡献	孙文广, 孙志高, 甘卓亭, 孙万龙, 王伟 (3110)
猪粪化肥配施对双季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放及其全球增温潜势的影响	王聪, 沈健林, 郑亮, 刘杰云, 秦红灵, 李勇, 吴金水 (3120)
我国北方两地区环境臭氧浓度对矮菜豆生长的影响	袁相洋, 张巍巍, 孙敬松, 胡恩柱, 张玉龙, 张红星, 田媛, 冯兆忠 (3128)
丛枝菌根影响纳米 ZnO 对玉米的生物效应	王卫中, 王发园, 李帅, 刘雪琴 (3135)
丛枝菌根对翅荚木生长及吸收累积重金属的影响	李霞, 彭霞薇, 伍松林, 李志茹, 冯红梅, 江泽平 (3142)
含磷物质对水稻吸收土壤砷的影响	雷鸣, 曾敏, 廖柏寒, 胡立琼, 周航, 龙水波 (3149)
重金属铬(VI)的生态毒性及其土壤环境基准	王晓南, 刘征涛, 王婉华, 张聪, 陈丽红 (3155)
维生素 B ₁₂ 对脱氮功能蓝藻降解 2,4,4'-三氯联苯的促进作用研究	刘嘉裕, 肖文丰, 鲁莉萍, 张杭君 (3162)
己烯雌酚降解菌株沙雷氏菌的分离鉴定及其降解特性	徐冉芳, 孙敏霞, 刘娟, 汪泓, 李欣, 朱雪竹, 凌婉婷 (3169)
多溴联苯醚在市場鲫鱼体内分布和食鱼暴露量	王俊霞, 王春艳, 刘莉莉, 周啸宇, 刘洋成, 林匡飞 (3175)
稀有鮐鲫 HMGR 基因全克隆及雌雄经五氯酚暴露基因表达的分析	邓川, 毛思予, 熊力, 张晓峰, 李伟, 高香, 刘秋萍, 陈韵, 刘堰 (3183)
藻细胞和高岭土的存在对病毒 MS2 存活的影响	何强, 吴庆庆, 马红芳, 周真明, 苑宝玲 (3192)
多胺功能化介孔炭对 Pb(II) 的吸附动力学与机制	李坤权, 王艳锦, 杨美蓉, 朱志强, 郑正 (3198)
生物活性炭投加量对垃圾渗滤液处理效果的影响	崔延瑞, 郭焱, 吴青, 马罗丹, 孙剑辉, 崔凤灵 (3206)
经济结构调整的污染减排效应: 以 COD 减排为例	李名升, 周磊, 陈远航, 李茜, 张建辉 (3212)
中国铅流改变原因分析	马兰, 毛建素 (3219)
放牧阉牦牛提前出栏甲烷排放强度减排潜力探讨	汪诗平, Andreas Wilkes, 汪亚运, 白玲 (3225)
中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展	徐志伟, 张心昱, 于贵瑞, 孙晓敏, 温学发 (3230)
《环境科学》征稿简则 (2936) 《环境科学》征订启事 (3051) 信息 (2882, 2927, 3059, 3218)	

污泥直接干化产生的恶臭及挥发性有机物特征研究

陈文和¹, 邓明佳¹, 罗辉¹, 张婧赢², 丁文杰², 刘俊新², 李琳^{2*}

(1. 广州市越堡水泥有限公司, 广州 510800; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 利用水泥窑高温的特性协同处置城市污水厂污泥, 无害化处置污泥的同时实现能源再生利用。本研究实地调查和监测广州越堡水泥有限公司污泥干化生产线的干化尾气成分, 解析污泥干化过程产生恶臭及挥发性有机物的特征和主要来源, 为污泥的有效处理处置提供科学的参考依据。结果表明, 干化尾气中带有大量的恶臭物质及挥发性有机物。恶臭物质以二氧化硫等含硫物质为主, 挥发性有机物以苯系物为主。污泥的性质以及热介质(窑尾气)的成分对恶臭物质及挥发性有机物的产生有影响。经过干化, 污泥中的总有机物显著减少。蛋白质、挥发性脂肪酸、多糖等有机物含量也明显降低。干化尾气中的挥发性有机物来自于污泥中的有机物; 二氧化硫、二硫化碳等含硫物质一部分源自污泥中的含硫物质, 一部分来自于用于干化污泥的窑尾气。

关键词: 水泥窑; 污泥; 直接干化; 恶臭; 挥发性有机物

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)08-2897-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.08.009

Characteristics of Odors and VOCs from Sludge Direct Drying Process

CHEN Wen-he¹, DENG Ming-jia¹, LUO Hui¹, ZHANG Jing-ying², DING Wen-jie², LIU Jun-xin², LI Lin²

(1. Guangzhou Heidelberg Yuexiu Cement Co. LTD., Guangzhou 510800, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Co-processing sewage sludge by using the high-temperature feature of cement kiln can realize harmless disposal and energy recycling. In this paper, investigation on characteristics of the flue gas from sludge drying process was carried out in Guangzhou Heidelberg Yuexiu Cement Co., LTD. The composition and the main source of odors and volatile organic compounds (VOCs) emitted during the drying process were analyzed, aimed to provide scientific basis for the treatment of sewage sludge. Results showed that there were a large number of malodorous substances and VOCs in the flue gas. Sulfur dioxide and other sulfur-containing compounds were the main components in the malodorous substances, while benzene derivatives were predominant in VOCs. The compositions of odors and VOCs were influenced by the characteristics of the sludge and the heat medium (kiln tail gas). Total organic compounds in the sludge were significantly decreased after drying. Other organic substances such as volatile fatty acid, protein, and polysaccharide were also obviously reduced. The organic matter in sludge was the main source of VOCs in the flue gas. Part of sulfurous substances, such as sulfur dioxide, carbon disulfide, were from sulfur-containing substances in the sludge, and the rest were from the kiln tail gas itself.

Key words: cement kiln; sludge; direct drying; odors; volatile organic compounds

随着我国城镇污水处理率的不断提高, 城镇污水处理厂污泥产生量急剧增加。截至 2013 年 1 月, 我国已建成城镇污水处理厂近 3 400 座, 总处理能力达到 1.43 亿 $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, 产生含水率 80% 的污泥超过 3 500 万 t。利用水泥厂煅烧设备处理污水处理厂污泥, 不仅解决了污水处理厂污泥处理问题, 还可以利用污泥替代部分水泥原料生产熟料, 充分利用污泥焚烧过程中所释放的低位热值, 达到污泥稳定化、无害化、减量化和资源综合利用的目的^[1~6]。

在利用水泥回转窑对城市污水处理厂污泥进行焚烧处置之前, 必须要对污泥进行干化, 使污泥的含水率达到焚烧要求^[7~9]。利用水泥窑系统废气烘干污泥水分, 干化后的污泥作为替代燃料入窑煅烧, 实现较高的替代率。在湿污泥干化过程中, 会释放出大量的水分、二氧化碳等物质, 同时, 还伴有恶臭以及挥发性有机物^[10, 11]。本研究通过实地调查和分

析广州越堡水泥有限公司污泥干化生产线的干化尾气成分, 收集水泥窑协同处置城市污水处理厂污泥过程中恶臭及挥发性有机物的排放数据, 解析污泥干化过程产生的气态污染物特征和主要来源, 以期污泥的有效处理处置提供科学的参考依据。

1 材料与方法

2012 年 3 月 ~ 2013 年 9 月多次在广州越堡水泥有限公司的污泥干化生产线实地调查和分析。采样点设置在干化尾气输送管道处, 气体样品采用抽气泵、10 L 耐温采样袋(特氟龙 FEP-10, 大连海德

收稿日期: 2013-12-11; 修订日期: 2014-02-24

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2010ZX07319-001-03)

作者简介: 陈文和 (1961 ~), 男, 硕士, 工程师, E-mail: Chen.WenHe@ccc.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: leel@rcees.ac.cn

科技有限公司)或 Tenex-TA 吸附管(PerkinElmer,美国)采集. 采集样品包括:干化尾气、干化污泥、未经干化的湿污泥. 监测分析内容包括干化尾气成分、干化污泥成分、未经干化的湿污泥成分;干化尾气的温度、相对湿度. 现场监测结合实验室分析,现场监测内容包括:①综合指标分析,如总臭味浓度、总挥发性有机物;②单项指标分析,如二氧化硫、硫化氢、胺类、二氧化碳等. 部分样品收集后运回实验室作进一步分析. 分析指标及方法如表 1 所示.

2 结果与讨论

2.1 污泥干化工艺

广州越堡水泥有限公司从 2007 年开始建设利用水泥窑无害化处置污泥项目,处理的污泥主要来自广州大坦沙污水处理厂. 污泥(含水率 80%)的日处置量为 600 t、年处置量为 18.6 万 t. 水泥窑处理污泥系统,包括污泥干燥装置、污泥焚烧装置、污泥烘干废气处理装置以及废水处理装置等(图 1)^[12].

表 1 分析指标及仪器方法

Table 1 Indexes and methods of analysis

项目	分析指标	分析方法	分析仪器
干化尾气	恶臭浓度,总挥发性有机物	半导体式传感器 MOS, 光离子化传感器	在线恶臭检测仪 (Odor Catch/SLC-1205OP1240N01, 韩国)
	硫化氢,甲硫醇,甲硫醚,三甲胺,二硫化碳,苯乙烯,氨,二甲二硫	比色法	恶臭气体分析仪 (YDEG-1A,韩国)
	二氧化硫,氧气,一氧化碳,二氧化碳	红外光谱吸收法	在线烟气分析仪 (rbr,益康,德国)
	挥发性有机物	气相色谱-质谱联用法	气-质联用仪 (岛津 GC-MS-QP2010,日本)
	元素分析 (EDAX)	能量色散 X 射线荧光光谱分析	场发射扫描电子显微镜 (SU-8020,日本日立公司)
	C,N,S 元素	高温分解及气体动态分离检测	元素分析仪 (Vario EL III,德国)
	热值 (干基)	生活垃圾采样和分析方法 CJ/T 313-2009 ^[13]	氧弹式自动量热计 (IKAC5000,德国)
污泥	总有机物 (TOC)	燃烧氧化-非色散红外吸收法	总有机碳分析仪 (岛津 TOC-V CPH,日本)
	溶解性有机物	三维荧光光谱法	荧光光度计 (F-4600 FL Spectrophotometer,日本)
	蛋白质	凯氏定氮法	全自动定氮仪 (UDK152 型,意大利)
	挥发性有机酸	气相色谱法	气相色谱 (Agilent, GC6890N,美国)
	多糖	Dubois 法 ^[14]	分光光度计 (Hach, DR2800,美国)
	Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	离子色谱法	离子色谱仪 (DIONEX ICS1000,美国)

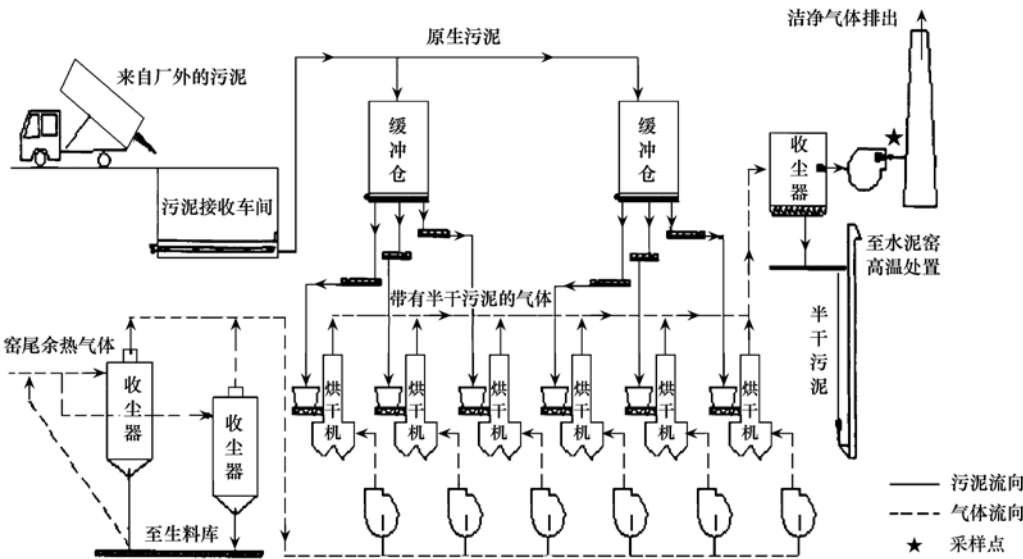


图 1 水泥窑协同处理城市污水厂污泥工艺示意

Fig. 1 Diagram of co-processing sewage sludge in the cement kiln

利用水泥生产过程的废热烟气作为污泥干燥的热源使用. 温度为 294 ~ 300℃ 的废热烟气将污水处理厂运送到水泥厂的含水率约为 80% 的湿污泥干化为含水率低于 30% 的半干污泥,使污泥的含水率达到焚烧要求,同时烟气温度降至约 130℃; 然后再将干化后的污泥独立送入窑系统分解炉高温煅烧. 因含有大量有机质,干化后的污泥可作为替代燃料,替代部分原煤. 污泥焚烧残渣主要为二氧化硅、氧化铝等无机质,可以替代黏土作为硅质、铝质原料. 整套处理系统废渣、废水零排放,废气排放低于国家排放标准限值. 污泥预处理与水泥窑综合利用系统以废治废,使污泥得到安全、无害、资源化的处置和利用.

2.2 污泥的性质

城市污水厂的污泥是处理污水过程中产生的沉淀物质,是一种由有机残片、细菌菌体、无机颗粒、

胶体等组成的极其复杂的非均质体^[15]. 除含有大量有机质、无机盐和丰富的氮、磷等营养物质以外,还含有病原菌、寄生虫(卵)、重金属等有害成分.

广州越堡水泥有限公司处理的污泥主要来自广州大坦沙污水处理厂. 污泥的含水率平均为 81%, 含 60% 的有机物和 40% 的无机物(表 2). 城市污水厂污水来源稳定,污泥的主要成分也基本保持稳定. 元素分析结果显示,氧和碳为 2 个主要元素(图 2). 其中,含水率 80% 的湿污泥的碳元素含量最高,超过 40%; 氧含量近 30%. 污泥中的碳元素和氧元素含量高,主要基于污泥中存在一定量的有机成分,如蛋白质、脂肪和纤维素等,分子式通常可表示为 C₅H₇NO₂^[16, 17],蛋白质的组成单元是氨基酸,氨基酸同时含有羧基和氨基,因此,污泥中也含有较多的氮元素.

表 2 污泥的性质

Table 2 Characteristics of the sewage sludge

污泥	含水率/%	干基(TS)/%	COD/mg·L ⁻¹	挥发分/%	灰分/%
湿污泥	81.05	18.95	717.91	60.03	39.97
半干污泥	30.97	69.03	356.98	40.29	59.71

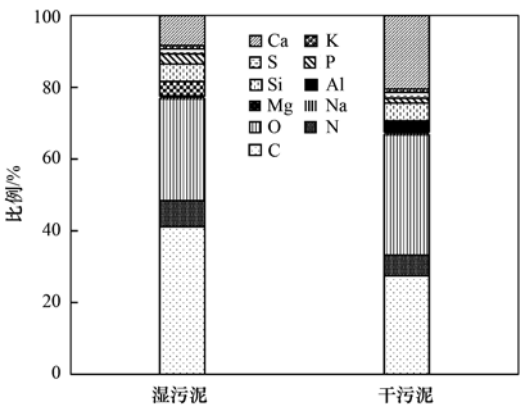


图 2 元素分析

Fig. 2 Element analysis of the sewage sludge

2.3 污泥直接干化产生的恶臭及挥发性有机物特征

湿污泥在干化过程中,会释放出大量气体,形成干化尾气^[18,19]. 干化尾气成分复杂,除了水分,二氧化碳、一氧化碳等气体以外,还含有恶臭及挥发性有机物. 干化尾气的平均温度为 112℃,相对湿度大于 90%. 以氧气、一氧化碳、二氧化碳等气体为主. 干化尾气中的恶臭物质包括二氧化硫、甲硫醇、二硫化碳等含硫化合物,胺类以及苯乙烯(表 3). 其中,以二氧化硫为主,浓度为(150 ~ 218) × 10⁻⁶. 总挥发性有机物(TVOC)为(33.37 ~ 60.40) × 10⁻⁶,其成分包

括:二氯甲烷、氯仿、苯、乙苯、甲苯、正丙苯、间二甲苯、萘、苯乙烯等苯系物和烃类物质,同时也存在二硫化碳、低分子有机酸(如:乙酸、丙酸、异丁酸、正丁酸)、酮类、醛类等物质. 其中,苯系物最多,超过 30%(图 3); 挥发性有机酸(VFA)尤其是低分子的有机酸是干化尾气中除苯系物以外的含量占第二位的物质,约占 20%. 皮尔森相关系数分析显示:总恶臭浓度与含硫物质的浓度极相关($r = 0.81$),与挥发性有机物相关($r = 0.63$).

2.4 干化前后污泥性质的变化对恶臭与挥发性有机物产生的影响

干化过程中,污泥成分的改变与物质的转化以及

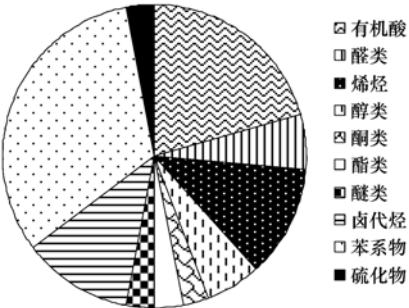


图 3 干化尾气中的挥发性有机物种类比例

Fig. 3 Species ratio of the volatile organic compounds in the flue gas

恶臭与挥发性有机物的排放相关^[20, 21]. 污泥经水泥窑热尾气干化处理后,含水率降低至 30%,挥发分和灰分的含量分别占到 40% 和 60% (表 1). 与含水率

80% 的湿污泥相比,半干污泥的挥发分明显降低,碳元素和氮元素含量分别降低 33. 12% 和 20. 97% (图 4),表明除了水分,污泥中的有机物也显著减少.

表 3 干化尾气化学成分分析

Table 3 Chemical composition of the flue gas

分类	监测指标	窑尾气	干化尾气	
			范围	平均值
恶臭及挥发性有机物	二氧化硫 $\times 10^{-6}$	110 ~ 150	150 ~ 218	178. 6
	硫化氢 $\times 10^{-6}$	未检出	未检出	
	甲硫醇 $\times 10^{-6}$	未检出	检出	
	甲硫醚 $\times 10^{-6}$	未检出	未检出	
	二硫化碳 $\times 10^{-6}$	未检测	检出	
	二甲二硫 $\times 10^{-6}$	未检测	未检出	
	胺类 $\times 10^{-6}$	未检出	0 ~ 30	5. 3
	苯乙烯/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	未检测	$0 \sim 2. 76 \times 10^{-3}$	$1. 38 \times 10^{-3}$
	总挥发性有机物 (TVOC) $\times 10^{-6}$	未检测	33. 37 ~ 60. 40	49. 51
	恶臭浓度 (OU)	未检测	3 076 ~ 15 222	6 555
其它气体	氧/%	2. 36 ~ 2. 88	3. 33 ~ 4. 39	3. 9
	二氧化碳/%	16. 5 ~ 16. 9	14. 9 ~ 16. 0	15. 5
	一氧化碳 $\times 10^{-6}$	258 ~ 347	273 ~ 773	396

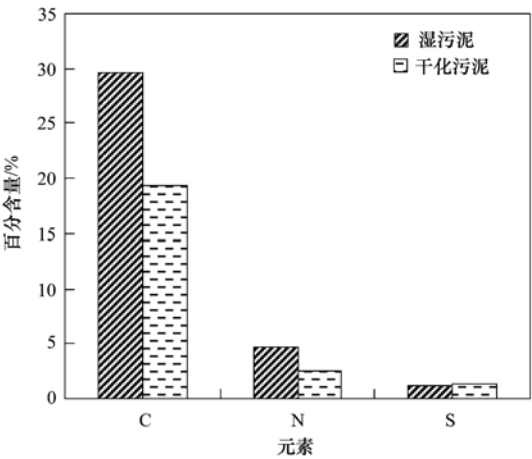


图 4 污泥中的 C、N、S 元素

Fig. 4 Elements of C, N and S in the sludge

污泥中的有机质主要来源于微生物细胞及其残骸,成分为蛋白质、脂肪及纤维素,纤维素是由葡萄糖组成的大分子多糖. 污泥中的总有机质含量可以用总有机碳 (TOC) 描述. 污泥经过干化,总有机碳减少了三分之一. 其中,多糖减少最多,超过 50%,蛋白质的含量也降低了近一半.

污泥中的有机物含有热值,湿污泥的干基热值平均为 $13\,672\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,污泥干化过程中,随着污泥中的有机物的减少,污泥热值有损失,因此,半干污泥的热值低于湿污泥 (表 4). 以往的研究显示,污泥经脱水干化后,其热值可以达到褐煤的水平,能够作为燃料进行能源化利用. 尽管热值有损失,半干污泥在水泥窑焚烧时,仍然可以替代部分燃料.

三维荧光的分析结果显示,含水率 80% 的湿污泥中,溶解性的有机物含有类色氨酸 (特征峰分别为 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 275/340\text{ nm}$ 和 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 225/340\text{ nm}$), 以及类酪氨酸 (特征峰为 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 225 \sim 230\text{ nm}/310 \sim 320\text{ nm}$), 见图 5. 类色氨酸和类酪氨酸均属于类蛋白. 污泥中溶解性的有机物以蛋白质为主. 经过窑尾气干化后,半干污泥中的溶解性有机物仅在 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 275/310\text{ nm}$ 处呈现类酪氨酸的特征峰,原先处于 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 275/340\text{ nm}$ 的类色氨酸特征峰消失. 与湿污泥相比,半干污泥中类酪氨酸特征峰的荧光强度显著降低,表明污泥干化后,这类物质明显减少.

污泥中溶解性无机盐,如磷酸盐、碳酸盐、硝酸盐以及氨盐等大量减少;同时,氯化物和硫酸盐明显增加 (表 5).

污泥对热极不稳定,在一定温度、气相有氧的条件下,污泥中的有机质会发生热化学反应^[22]. 温度为 $120 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 时,污泥处于脱水阶段; 200°C 时,污泥中的有机质开始分解; $200 \sim 550^{\circ}\text{C}$ 是污泥中主要非挥发性固体组分热解失重阶段,也是主要分解阶段; 800°C 时分解基本结束. 在干化处理过程中,污泥中的微生物的细胞结构受到破坏,胞内的有机物释放出来,释放出来的物质受热发生热化学转化反应,改变了原有分子结构形态,转化为其它物质,产生大量热解水、二氧化碳以及烃类气体等. 80% 的挥发份是在 $200 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 的主要分解阶段析出的^[23].

表 4 污泥中的有机质及热值

Table 4 Organic matter and calorific value of the sludge			
项目	湿污泥	干污泥	减少率/%
挥发性脂肪酸/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	178.78	113.12	36.73
蛋白质/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	147.62	84.86	42.52
多糖/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	73.81	36.10	51.09
总有机碳/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	312.07	193.29	38.06
热值(干基高位热值)/ $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	13 672	7 567.50	44.65

表 5 污泥中的溶解性无机盐¹⁾

Table 5 Soluble inorganic salt in the sludge			
离子	湿污泥/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	半干污泥/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	变化率/%
PO_4^-	4.77	0.59	87.62 ↓
CO_3^{2-}	3.90	2.76	29.14 ↓
NH_4^+	2.69	2.68	0.46 ↓
NO_3^-	1.21	0.41	65.98 ↓
Cl^-	2.18	2.47	13.30 ↑
SO_4^{2-}	1.36	11.41	738.60 ↑

1) “↓”减少; “↑”增加

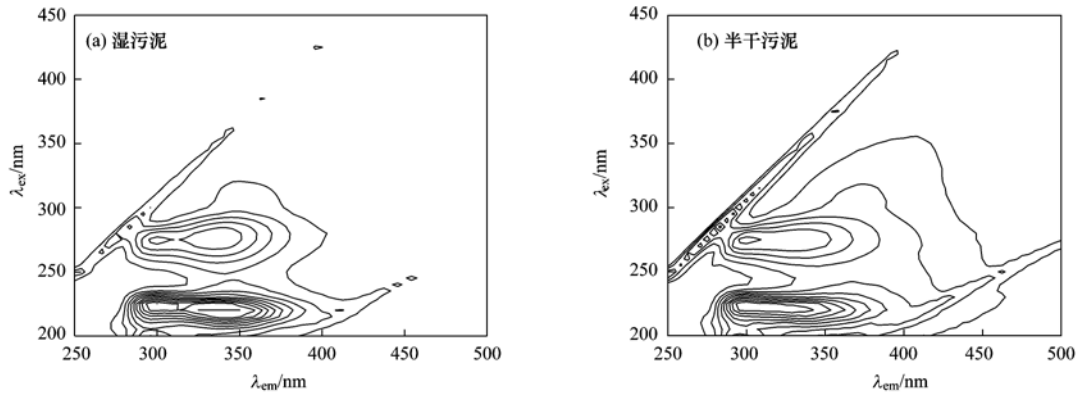


图 5 污泥三维荧光图

Fig. 5 Three-dimensional fluorescence contour spectra of sludge

广州越堡水泥有限公司的污泥干化生产线,污泥的干化温度超过 200℃. 因此,湿污泥经过水泥回转窑热尾气直接干化后,污泥中的物质种类和含量明显降低. 减少的含碳有机物质,主要转化为二氧化碳,一氧化碳以及挥发性有机物;减少的含氮物质,转化为胺类或氮氧化物. 另外,污泥干化生产线采用的是热介质(即窑尾废气)直接与污泥接触的直接加热方式,即将热烟气直接引入干燥器,通过热气体与湿污泥的直接接触、对流进行换热,污泥中的水分得以蒸发,含水率降低. 因此,窑尾气的成分会影响污泥干化尾气的成分. 由于窑尾气中含有一定量的二氧化硫,因此,干化尾气中的二氧化硫一部分是污泥中的含硫物质转化的,另一部分来自窑尾气.

3 结论

污水处理厂污泥的干化过程会产生大量的带有恶臭物质及挥发性有机物的气体,成分包括二氧化硫、甲硫醇、二硫化碳等含硫物质,胺类以及苯系物、低分子有机酸、烃类、酮类、醛类等物质. 污泥的性质以及热介质的成分对恶臭物质及挥发性有机物的产生有影响. 经过干化,污泥中的总有机物显著减少. 蛋白质、挥发性脂肪酸、多糖等有机物含

量均明显降低. 硫含量略有增加. 表明干化尾气中的挥发性有机物、胺类来自于污泥中的有机物;二氧化硫、二硫化碳等含硫物质一部分源自污泥中的含硫物质,一部分来自于窑尾气.

参考文献:

[1] 孔祥娟,魏亮亮,薛重华,等. 城镇污泥水泥窑协同处置现状与政策需求分析[J]. 给水排水, 2012, 38(6): 22-27.

[2] 李燕乔. 利用水泥厂煅烧设备处理污水厂污泥及综合利用研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2010.

[3] Andreola F, Barbieri L, Lancellotti I, et al. New blended cement from polishing and glazing ceramic sludge [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2010, 7 (4): 546-555.

[4] Morais L C, Dweck J, Goncalves E M, et al. A case study of the ceramic matrix sintering of sewage sludge when fired at high temperatures[J]. Advanced Powder Technology V, 2006, 530-531: 734-739.

[5] Frías M, García R, Vigil R, et al. Calcination of art paper sludge waste for the use as a supplementary cementing material [J]. Applied Clay Science, 2008, 42(1-2): 189-193.

[6] 林奕明,周少奇,周德钧,等. 利用城市污水处理厂污泥生产生态水泥[J]. 环境科学, 2011, 32(2): 524-529.

[7] 史骏. 污泥干化与水泥窑焚烧协同处置工艺分析与案例 [J]. 中国给水排水, 2010, 26(14): 50-55.

[8] Arlabosse P, Chavez S, Prevot C. Drying of municipal sewage sludge: From a laboratory scale batch indirect dryer to the paddle

- dryer[J]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2005, **22**(2): 227-232.
- [9] Lahdeniemi A, Makela M, Dahl O. Drying/fractionation of deinking sludge with a high-velocity cyclone [J]. *Drying Technology*, 2013, **31**(4): 378-384.
- [10] 廖庆强, 姚素莹. 水泥窑处置城市污水处理厂污泥工艺污染防治分析[J]. *中国资源综合利用*, 2010, **28**(9): 48-50.
- [11] Murthy S, Kim H, Peot C, *et al.* Evaluation of odor characteristics of heat-dried biosolids product [J]. *Water Environment Research*, 2003, **75**(6): 523-531.
- [12] 张小雄, 陈文和, 邓明佳, 等. 利用水泥窑协同处置城市污水处理厂污泥[J]. *中国水泥*, 2011, (2): 51-54.
- [13] CJ/T 313-2009, 生活垃圾采样和分析方法[S].
- [14] 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.
- [15] 高廷耀, 顾国维. 水污染控制工程[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999.
- [16] Mccarty P L. Sludge concentration-needs accomplishments, and future goals[J]. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 1966, **38**(4): 493-507.
- [17] 张自杰. 排水工程[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000.
- [18] 褚赞, 翁焕新, 章金骏, 等. 污泥干化过程中苯系物(BTEX)的释放及其致癌风险评价[J]. *环境科学*, 2009, **29**(4): 777-785.
- [19] Weng H X, Ji Z Q, Chu Y, *et al.* Benzene series in sewage sludge from China and its release characteristics during drying process[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2012, **65**(3): 561-569.
- [20] Harrison E Z, Oakes S R, Hysell M, *et al.* Organic chemicals in sewage sludges[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **367**(2-3): 481-497.
- [21] Lehtinen J, Veijanen A. Determination of odorous VOCs and the risk of occupational exposure to airborne compounds at the waste water treatment plants [J]. *Water Science and Technology*, 2011, **63**(10): 2183-2192.
- [22] 邱松华, 郭宏伟, 张黎明, 等. 污泥干燥与焚烧过程分析[J]. *能源研究与利用*, 2012, (5): 37-39.
- [23] 柳丽芬, 赵树昌, 邓贻钊. 活性污泥化学组成的分析[J]. *环境科学*, 1990, **11**(2): 45-48, 96.

CONTENTS

Chemical Characteristics in Airborne Particulate Matter (PM ₁₀) During a High Pollution Spring Dust Storm Episode in Beijing, Tianjin and Zhangjiakou, China	LIU Qing-yang, LIU Yan-ju, ZHAO Qiang, <i>et al.</i> (2843)
Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles During Haze Weather in Hangzhou	CHEN Qiu-fang, SUN Zai, XIE Xiao-fang (2851)
Effect of Meteorological Factors on Characteristics of PCDD/F Pollution in Guangzhou	DU Guo-yong, SU Yuan, REN Ming-zhong, <i>et al.</i> (2857)
Atmospheric CO ₂ Data Filtering Method and Characteristics of the Molar Fractions at the Longfengshan WMO/GAW Regional Station in China	LUAN Tian, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (2864)
Influence of Atmospheric Transport on Air Pollutant Levels at a Mountain Background Site of East China	SU Bin-bin, XU Ju-yang, ZHANG Ruo-yu, <i>et al.</i> (2871)
Determining the Concentration of Coating Solution Attaching to Honeycomb Denuder in Summer in Tianjin	ZHANG Shi-jian, JI Ya-qin, ZHANG Lei-bo, <i>et al.</i> (2878)
Characterization of Lead Size Distributions with Different Process in Lead-Zinc Smelter	LIANG Jun-ning, LI Wen-hui, GE Yi, <i>et al.</i> (2883)
Effect of KI Modified Clay on Elemental Mercury Removal Efficiency	SHEN Bo-xiong, CHEN Jian-hong, CAI Ji, <i>et al.</i> (2890)
Characteristics of Odors and VOCs from Sludge Direct Drying Process	CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, LUO Hui, <i>et al.</i> (2897)
Research of Early-warning Method for Regional Groundwater Pollution Based on Risk Management	BAI Li-ping, WANG Ye-yao, GUO Yong-li, <i>et al.</i> (2903)
Dynamic Response of Riverine Nitrate Flux to Net Anthropogenic Nitrogen Inputs in A Typical River in Zhejiang Province over the 1980-2010 Period	ZHANG Bai-fa, CHEN Ding-jiang (2911)
Research on the Influence of Urban Land Use Structure and Pattern on Nitrogen, Phosphorus of Wetland Water Environment in Xianlin New Town of Nanjing	CAI Chun-xiao, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2920)
Profile Nutrient Distribution and Sedimentary Characteristics in Typical Marshes of Sanjiang Plain	LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, <i>et al.</i> (2928)
Source and Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil in Karst Underground River Basin	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i> (2937)
Diel Variations of Hydrochemistry and Influencing Factors in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China	ZHANG Tao, PU Jun-bing, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2944)
Hydrogen and Oxygen Isotopes of Lake Water and Geothermal Spring Water in Arid Area of South Tibet	XIAO Ke, SHEN Li-cheng, WANG Peng (2952)
Preliminary Research on the Feature of Dissolved Inorganic Carbon in Wulixia Reservoir in Summer, Guangxi, China	LIU Wen, PU Jun-bing, YU Shi, <i>et al.</i> (2959)
Distribution of Heavy Metals in Xiangsi River Valley of Tongling, China	CHEN Li-wei, XU Xiao-chun, WANG Jun, <i>et al.</i> (2967)
Volume Fraction of Gas Vesicle and Floating Characteristics of Cyanobacteria in Taihu Lake Under Different Pressures	WANG Wei, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, <i>et al.</i> (2974)
Degradation of Dimethyl Phthalate by Ti(IV)-catalyzed O ₃ /H ₂ O ₂ Under Acidic Conditions	GAO Yan, SHEN Tong-dong, CHEN Yao, <i>et al.</i> (2980)
Influence of Inorganic Ions and Humic Acid on the Removal of Pb(II) and Hg(II) in Water by Zero-Valent Iron	SHI Qiu-ling, ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2985)
Synthesis of Hydroxyapatite/Magnetite/Zeolite Composite for Congo Red Removal from Aqueous Solution	FANG Qiao, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2992)
Corrosion of Stainless Steel 201, 304 and 316L in the Simulated Sewage Pipes Reactor	BAO Guo-dong, ZUO Jian-e, WANG Ya-jiao, <i>et al.</i> (3002)
Experimental Study of Adhesion Properties Between Membrane Surface and Humic Acid During Microfiltration	WANG Lei, WANG Lei, HUANG Dan-xi, <i>et al.</i> (3007)
Coating Modification of Anthracite Substrates in Vertical-flow Constructed Wetlands by LDHs Synthesized from Different Metal Compounds and the Nitrogen Removal Efficiencies	ZHANG Xiang-ling, GUO Lu, CHEN Jun-jie, <i>et al.</i> (3012)
Atrazine Wastewater Treatment in a SPC Membrane-Aerated Genetically Engineered Microorganism Biofilm Reactor	LIU Chun, GONG Peng-fei, XIAO Tai-min, <i>et al.</i> (3018)
Influencing Factors for Operational Performance of a Biofilm Reactor with Microbubble Aeration Using SPG Membrane	ZHANG Lei, ZHANG Ming, LIU Chun, <i>et al.</i> (3024)
Variations in the Active Characteristics of Sludge During the Operation of an Aerobic Membrane Bioreactor and Their Effects on Membrane Fouling	CHEN Xuan, TANG Bing, ZHANG Zi, <i>et al.</i> (3031)
Effects of Anaerobic Feeding Period on Nitrifying Granular	LIU Wen-ru, YIN Fang-fang, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (3038)
Influencing Factors of Sludge Liquor Treatment in UASBB	LI Ya-feng, MA Chen-xi, ZHANG Chi (3044)
Background Values of As and Hg in Surface Dusts in the Vicinity of Kaifeng City and Their Application	CHEN Yan-fang, MA Jian-hua, DONG Yun-wu, <i>et al.</i> (3052)
Concentrations and Health Risks of Toxic Metals in Surface Dust in Kindergartens of Beijing	DUAN Heng-yi, WU Ya-tao, WANG Jue, <i>et al.</i> (3060)
Polychlorinated Biphenyls in House Dust at an E-waste Site and Urban Site in the Pearl River Delta, Southern China; Sources and Human Exposure and Health Risks	ZHU Zhi-cheng, CHEN She-jun, DING Nan, <i>et al.</i> (3066)
Responses of Soil Total Organic Carbon and Dissolved Organic Carbon to Simulated Nitrogen Deposition in Temperate Typical Steppe in Inner Mongolia, China	QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (3073)
Effects of Different Fertilizer Species on Carbon and Nitrogen Leaching in a Reddish Paddy Soil	LIU Xi-yu, ZOU Jing-dong, XU Li-li, <i>et al.</i> (3083)
Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Speciation of Exogenous Cu in an Acid Soil	HUANG Guo-yong, FU Qing-ling, ZHU Jun, <i>et al.</i> (3091)
Evaluation of Compounding EDTA and Citric Acid on Remediation of Heavy Metals Contaminated Soil	YIN Xue, CHEN Jia-jun, CAI Wen-min (3096)
Soil Biochemical Characteristics in Different Ecological Systems and Their Relationships with Soil Respiration and N ₂ O Emission	CHEN Ling, FAN Hui, JIANG Jing-yang (3102)
Contribution of Different Processes in Wetland Soil N ₂ O Production in Different Restoration Phases of the Yellow River Estuary, China	SUN Wen-guang, SUN Zhi-gao, GAN Zhuo-ting, <i>et al.</i> (3110)
Effects of Combined Applications of Pig Manure and Chemical Fertilizers on CH ₄ and N ₂ O Emissions and Their Global Warming Potentials in Paddy Fields with Double-Rice Cropping	WANG Cong, SHEN Jian-lin, ZHENG Liang, <i>et al.</i> (3120)
Influence of Ozone on Snap Bean Under Ambient Air in Two Sites of Northern China	YUAN Xiang-yang, ZHANG Wei-wei, SUN Jing-song, <i>et al.</i> (3128)
Arbuscular Mycorrhizal Symbiosis Influences the Biological Effects of Nano-ZnO on Maize	WANG Wei-zhong, WANG Fa-yuan, LI Shuai, <i>et al.</i> (3135)
Effect of Arbuscular Mycorrhizae on Growth, Heavy Metal Uptake and Accumulation of <i>Zenia insignis</i> Chun Seedlings	LI Xia, PENG Xia-wei, WU Song-lin, <i>et al.</i> (3142)
Effects of Phosphorus-containing Substances on Arsenic Uptake by Rice	LEI Ming, ZENG min, LIAO Bo-han, <i>et al.</i> (3149)
Ecotoxicological Effect and Soil Environmental Criteria of the Heavy Metal Chromium(VI)	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, WANG Wan-hua, <i>et al.</i> (3155)
Promotion Effects of Vitamin B ₁₂ on the Degradation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl by <i>Nostoc</i> PD-2	LIU Jia-yu, XIAO Wen-feng, LU Li-ping, <i>et al.</i> (3162)
Isolation, Identification and Characterization of a Diethylstilbestrol-degrading Bacterial Strain <i>Serratia</i> sp.	XU Ran-fang, SUN Min-xia, LIU Juan, <i>et al.</i> (3169)
Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Wild Crucian Carp and Exposure Estimation of Dietary Intake	WANG Jun-xia, WANG Chun-yan, LIU Li-li, <i>et al.</i> (3175)
Cloning of Full-length cDNA of HMGR from <i>Gobiocypris rarus</i> and Analysis of Its Expression Profiles in Male Exposed to Pentachlorophenol	DENG Chuan, MAO Si-yu, XIONG Li, <i>et al.</i> (3183)
Effects of Algae and Kaolinite Particles on the Survival of Bacteriophage MS2	HE Qiang, WU Qing-qing, MA Hong-fang, <i>et al.</i> (3192)
Adsorption Kinetics and Mechanism of Lead(II) on Polyamine-Functionalized Mesoporous Activated Carbon	LI Kun-quan, WANG Yan-jin, YANG Mei-rong, <i>et al.</i> (3198)
Influence of Biological Activated Carbon Dosage on Landfill Leachate Treatment	CUI Yan-rui, GUO Yan, WU Qing, <i>et al.</i> (3206)
Effect of Economic Structure Adjustment on Pollution Emission: A Case Study of COD	LI Ming-sheng, ZHOU Lei, CHEN Yuan-hang, <i>et al.</i> (3212)
Reasons for the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China	MA Lan, MAO Jian-su (3219)
Discussion on Reduction Potential of CH ₄ Emission Intensity for Early Off-take Practice of Grazing Yak	WANG Shi-ping, Andreas Wilkes, WANG Ya-yun, <i>et al.</i> (3225)
Review of Dual Stable Isotope Technique for Nitrate Source Identification in Surface- and Groundwater in China	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, YU Gui-rui, <i>et al.</i> (3230)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年8月15日 第35卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 8 Aug. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行