

低温水热处理改善城市污泥理化性质及脱水性能

宋宪强^{1,2}, 叶泽鹏³, 周锡武³

(1. 佛山科学技术学院 环境与化学工程学院, 广东 佛山 528000; 2. 广东省水体污染控制工程技术研究中心, 广东 佛山 528000; 3. 佛山科学技术学院 交通与土木建筑学院, 广东 佛山 528000)

摘要: 以城市污泥为研究对象进行低温水热处理, 对不同温度(130、160、190、220 和 250 ℃)处理生成的固体及液体产物的各项物理化学指标进行测定, 探讨水热污泥的理化性质与脱水性能的改善情况, 并揭示污泥在水热过程中的脱水机理。结果表明, 悬浮性固体有机物对城市污泥的脱水性能有较大影响, 随着反应温度的升高, VSS/SS 值下降, 说明有机物得到降解, 有利于改善污泥的稳定性和脱水性能; SEM 观测结果显示, 当反应温度超过 190 ℃ 时污泥呈破碎状, 此时污泥细胞内部水的释放是脱水性显著改善的重要原因; 滤液中 SCOD 和氨氮含量升高主要是由于高温下大分子难溶有机物降解为小分子溶解性有机物所致, 说明水热处理中有机物的转移路径是从污泥絮体转移至溶液中; 水热污泥的 EPS 含量与其脱水性能之间具有较强的相关性, 高温下 EPS 的降解降低了污泥的粘滞性, 改善了脱水性能。

关键词: 城市污泥; 低温水热处理; 理化性质; 脱水性能

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)17-0026-05

Improving Physical-chemical Properties and Dewaterability of Municipal Sludge by Low Temperature Hydrothermal Treatment

SONG Xian-qiang^{1,2}, YE Ze-peng³, ZHOU Xi-wu³

(1. School of Environment and Chemical Engineering, Foshan University, Foshan 528000, China; 2. Guangdong Engineering Research Center for Water Environmental Pollution Control, Foshan 528000, China; 3. Transportation and Civil Buildings College, Foshan University, Foshan 528000, China)

Abstract: Municipal sludge was treated by hydrothermal process under different temperatures (130 ℃, 160 ℃, 190 ℃, 220 ℃ and 250 ℃). Physical-chemical properties of the solid and liquid products were analyzed to explore its effects on dewatering performance and reveal the dewatering mechanism. The results showed that suspended solid organic matters had great influence on the dewatering performance of municipal sludge. The VSS/SS value decreased with the increase of reaction temperature, indicating that organic matters were degraded, which could effectively improve the sludge stability and dewaterability. The sludge surface morphology was observed by SEM. It was found that the sludge became fragmented when temperature exceeded 190 ℃, and the release of water in the sludge microbial cells was an important reason for the significant improvement of dewaterability. The increase of SCOD and ammonia nitrogen in the filtrate was caused by the degradation of the macromolecular insoluble

基金项目: 国家级星火计划项目(2013GA780055); 广东省自然科学基金资助项目(S2013010012256); 佛山市科技计划项目(2014HK100211)

organic matters to small molecular soluble organic matters at high temperature, which indicated that the transfer pathway of organic matters was from sludge floc to solution in hydrothermal treatment process. There was a strong correlation between EPS content and dewaterability of hydrothermal sludge, and degradation of EPS at high temperature reduced the viscosity of sludge which eventually improved the dewaterability.

Key words: municipal sludge; low temperature hydrothermal treatment; physical-chemical property; dewaterability

目前,在污泥处置设施建设还远远不够的情况下,提高污泥的脱水效率,实现污泥的减量化,是直接影响环境安全和社会发展的核心问题。已有研究显示,污泥的理化性质与其脱水性能有较强的相关性^[1-2]。低温水热技术是一种新型污泥处理技术,能有效对污泥进行减量化,显著改善污泥脱水性能^[3-4],目前的研究主要集中在脱水效果、无害化水平及水热产物的二次利用等方面,而关于低温水热对污泥理化性质的影响及其与脱水性能之间关系的研究尚存在不足。因此,笔者对水热处理前后污泥的理化性质进行了测定,并结合不同水热条件下污泥的脱水性能揭示污泥在水热处理过程中的脱水机理,以为污泥减量化及稳定化提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验污泥

试验所用污泥取自佛山市某污水厂,其pH值为7.77,SCOD、TP、TN、氨氮含量分别为1 428、9.46、180、50.26 mg/L。

1.2 污泥低温水热处理

试验用污泥水热处理装置为500 mL的高压反应釜。取约400 mL供试污泥于反应釜中,向反应釜通10 min氮气以赶走釜内空气,使反应处于无氧环境,设置反应温度分别为130、160、190、220和250℃,反应时间均为1.5 h,并开启搅拌器进行搅拌(20 r/min),设置反应釜以2℃/min的速率进行加热,当釜内样品温度达到设定温度时开始计时,并按照设定的反应时间进行水热处理,反应完成后向冷却盘通自来水使反应物加速冷却至室温,利用真空泵进行真空抽滤以分离固体产物和液体产物。固体产物置于105℃烘箱烘干至恒质量,研磨后过筛并装袋保存待测;液体产物利用0.45 μm的微孔过滤器进行过滤,在4℃冰箱内保存待测。

1.3 分析方法

浊度:散射式浊度仪;粒度分布:Microtrac S3500

激光粒度分析仪;挥发性悬浮固体(VSS):参照《煤的工业分析方法》(GB/T 212—2008)测定;污泥的微观形貌:扫描电镜(SEM);多糖含量:蒽酮-硫酸比色法;蛋白质含量:紫外吸收法;SCOD:重铬酸钾法;氨氮:纳氏试剂比色法。

2 结果与分析

2.1 污泥滤液的浊度

试验中测得空白组及130、160、190、220、250℃水热温度下污泥滤液的浊度分别为94、215、241、70、32、28 NTU。可知,随着反应温度的升高,上清液的浊度先增大后减小。当反应温度为160℃时,上清液的浊度最大,即悬浮物最多,上清液浊度的升高说明水热反应破坏了细胞壁及污泥絮体结构,大量胞内物质释放到了溶液中。当温度增加到190℃及以上时,浊度迅速降低,此时主要是污泥絮体已完全破碎,没有更多的胞内大分子物质释放到溶液中,且溶液中的悬浮颗粒以及微细有机物颗粒在高温下降解成更小的可溶性有机物所致。

2.2 粒度分布

水热污泥粒度分布随水热温度的变化见图1。

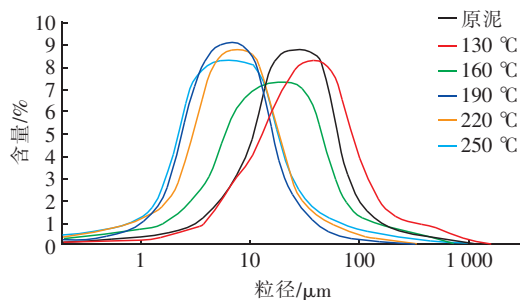


图1 水热反应温度对水热污泥粒径的影响

Fig. 1 Effect of hydrothermal temperature on the particle size of sludge

原泥及水热污泥的中值粒径 D_{50} 分别为19.17、36.38、13.81、6.74、6.55和7.36 μm,可知反应温度对污泥尺寸大小有显著影响,其颗粒粒径随

温度的升高先增大后减小,在 130 ℃ 下污泥粒径达到最大,而后随着温度的增大粒径显著减小,当温度达到 190 ℃ 及以上时,水热污泥的粒径大小趋于稳定。以往的研究显示,活性污泥粒径的增大能改善脱水性能^[5],但水热处理后的污泥却显示出不一样的特性。如图 2 所示,当反应温度为 130 ℃ 时,污泥粒径最大,但其比阻值也最大,脱水效果最不理想,继续提高反应温度后,污泥粒径随之减小,而污泥的脱水性能越来越好。这表明,污泥粒径可能不是改善污泥脱水性能的关键因素,应该还有其他因素能在低粒度下显著改善其脱水性能。

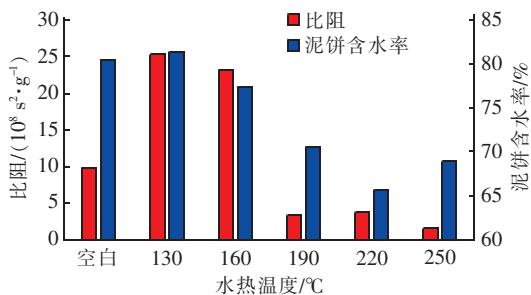


图2 水热反应温度对污泥脱水性能的影响

Fig. 2 Effect of hydrothermal temperature on the sludge dewaterability

2.3 微观特性

图3分别为空白组以及130、160、190、220、250 ℃ 水热反应温度下污泥的 SEM 照片。

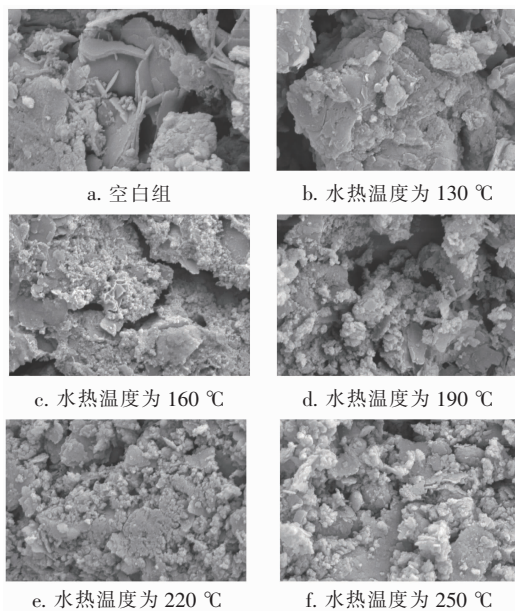


图3 原污泥和水热污泥的 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of raw sludge and hydrothermal sludge

由图3可以看出,原污泥带有明显的层状结构,

比较致密;反应温度为 130 ℃ 的水热污泥开始出现细微裂纹,说明细胞开始破裂,但由于反应温度不高,其破裂程度并不明显,污泥表面结构也没有受到太大影响,仍呈现较致密的层状结构;当温度达到 160 ℃ 时,污泥表面出现裂缝和许多微小的孔隙,形成纤维结构,有研究显示,这是细胞壁中的木质素,由于它的热稳性,因此没有被高温破坏^[6];当反应温度达到 190 ℃ 及以上时,污泥细胞表面已呈粉碎状,纤维状的木质素消失,污泥细胞壁结构已遭到破坏,粒径也因此减小。

2.4 挥发性固体悬浮物含量

试验中测得空白组及 130、160、190、220、250 ℃ 水热温度下污泥的 VSS 含量分别为 1 158、2 698、3 446、794、110、31 mg/L。可知,VSS 含量随着反应温度的升高先增加后降低,在 160 ℃ 时达到最高,这是因为此时污泥细胞破裂程度加剧,细胞内以及附着在絮体上的有机物脱落至溶液中,使得滤液中的 VSS 含量达到最大。继续升高温度,VSS 含量显著下降,190 ℃ 时的 VSS 含量是 160 ℃ 时的 23.03%,而当温度为 220、250 ℃ 时,VSS 含量只有 160 ℃ 时的 3.19% 和 0.91%,表明污泥悬浮颗粒在高温下的降解程度高。VSS/SS 值的变化可表征污泥有机物的去除程度,试验测得空白组及 130、160、190、220、250 ℃ 水热温度下污泥的 VSS/SS 值分别为 86%、88%、83%、79%、55%、26%。可知,随着反应温度的增加,污泥中的有机物含量减少,污泥趋于稳定。

2.5 SCOD 与氨氮含量

水热污泥滤液中 SCOD 与氨氮含量随水热温度的变化见图4。

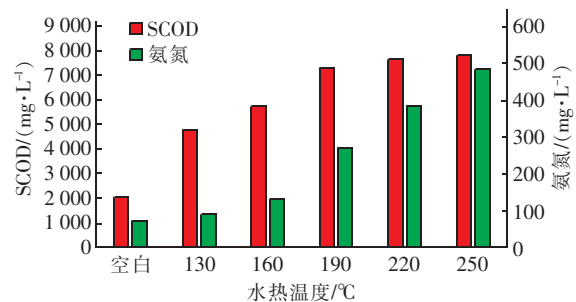


图4 水热温度对污泥滤液中 SCOD 和氨氮含量的影响

Fig. 4 Effects of hydrothermal temperature on SCOD and ammonia nitrogen content of sludge filtrate

由图4可知,随着反应温度的提高,水热污泥滤液的 SCOD 含量显著提高,说明随着水热反应的进行,污泥絮体中的有机物逐渐转向滤液。当反应温

度达到 190 ℃ 时,滤液中的 SCOD 值已较高,再增加温度 SCOD 增长幅度不大,主要是由于此时污泥细胞已破解完全,且悬浮在溶液中的固体物质大部分已降解,形成亲水性物质溶于水中。另外,氨氮含量也随着反应温度的提高而不断增大,滤液中的氨氮主要来源于污泥中的含氮有机物,说明高温下有机物的降解更为剧烈。

2.6 胞外聚合物(EPS)含量

EPS 被认为是限制污泥脱水的主要物质,其主要成分蛋白质和多糖的降解是影响污泥脱水性能变化的主要因素^[1,7]。反应温度对水热污泥中 EPS 含量的影响见图 5。可知,水热污泥 EPS 中蛋白质的含量要远大于多糖的含量,说明蛋白质为其主要成分。随着反应温度的增加,蛋白质含量在 190 ℃ 时达到最高值,在更高反应温度的作用下蛋白质含量逐渐下降,原因是高温下蛋白质发生水解反应,降解成小分子物质进入液相。另外,随反应温度的升高, EPS 含量先增大后减小。对比图 2 的污泥脱水性能变化可知,水热污泥的脱水性能与 EPS 含量有较强的相关性,即污泥脱水能力随着反应温度的升高先降低后升高。通常认为,蛋白质、多糖和腐殖质等生物聚合物中含有极性官能团,与水分之间有很强的结合能力,因此 EPS 含量的增加增强了污泥絮体对水分的束缚能力,降低其脱水性能;另外 EPS 中的极性官能团呈负电性,导致絮体表面电荷增大,增加了污泥颗粒间的静电斥力,不利于絮凝,从而导致污泥脱水性能下降^[4]。

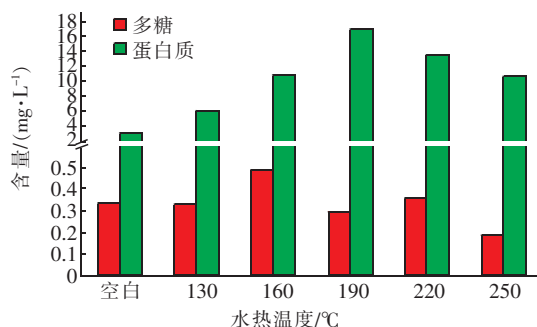


图5 反应温度对水热污泥 EPS 含量的影响

Fig. 5 Effect of hydrothermal temperature on EPS content of hydrothermal sludge

3 讨论

以上数据表明,当反应温度从常温上升到 130 ℃ 时,污泥絮体的 EPS 受到较低的热效应便从细胞表面脱落溶解至溶液中,絮体表面电荷减少,絮体间

的碰撞和结合的机会增多,导致 130 ℃ 时的水热污泥粒径增大,但由于污泥细胞开始破裂,一部分胞内物质释放至溶液中,使得溶液中的悬浮物质增多,由此带来的负面效果超过了粒径增大的正面效果。另外,由 SEM 图像可知,130 ℃ 时水热污泥的微观形态与原污泥并没有太大区别,说明在较低的温度下并不能脱除与污泥紧密结合的内部水。因此在 130 ℃ 的水热反应温度下,污泥的脱水性能变差。

当反应温度上升到 160 ℃ 时,污泥的微观表面已呈纤维状,细胞的破解加剧,胞内聚合物大多释放到溶液中,使得上清液浊度以及悬浮物质含量达到最大,污泥絮体表面的极性物质以及分散在溶液中的胶体物质增多,溶液粘滞性增大,污泥比阻值处于高位水平,污泥脱水较为困难。通过粒径和微观图像可以看到,此温度下的水热污泥颗粒尺寸已明显减小,说明较高的处理温度能破坏絮体结构,在释放有机物质的同时也能把颗粒间的毛细水和吸附水以及一部分内部水释放出来。因此,160 ℃ 水热污泥的脱水速率与 130 ℃ 相近,但泥饼的最终含水率与 130 ℃ 相比有明显的降低。

当反应温度升至 190 ℃ 时,水热污泥的脱水性能与 160 ℃ 相比有显著改善,而此时污泥的理化性质也有较大的变化:高温下污泥破解完全,细胞壁破碎,污泥颗粒尺寸减小,胞内有机物质以及细胞内部紧密结合的内部水完全释放,这是污泥脱水性能有较大改善的主要原因。另外,此时污泥上清液中的悬浮固体显著减少,高温下长链有机大分子难溶物质逐渐降解为短链低分子亲水性物质,有效改善了水热污泥的脱水能力。

当反应温度提升到 220 ℃ 时,水热污泥的物理结构与 190 ℃ 相差无几,固体产物由已完全破解的污泥小颗粒组成,引起脱水能力改变的原因是污泥中 EPS 含量的不同。190 ℃ 水热污泥颗粒中的 EPS 含量较高, EPS 的亲水性使得其脱水速率相对较慢, 220 ℃ 水热污泥的 EPS 在高温影响下降解迅速使得脱水速率有所改善。

当水热反应温度达到 250 ℃ 时, VSS/SS 值显著降低,固体中的灰分含量显著增大,此条件下固体产物减少,抽滤时受到的阻力减小,这是水热污泥比阻进一步降低的原因。

4 结论

① 污泥上清液的浊度及 SS 含量随着水热反

应温度的升高先增大后减小,上清液中增加的悬浮物质是剩余污泥在较低反应温度($<160\text{ }^{\circ}\text{C}$)下脱水能力下降的主要原因,而继续提高反应温度,悬浮有机物水解,污泥的脱水能力提高。

② 反应温度对水热污泥的颗粒尺寸有较大的影响,水热污泥粒径随反应温度的提升先增大后减小,与常规药剂调理增大污泥粒径、改善絮凝效果来提高其脱水性能不同,低温水热处理却显示不一样的特性,因此污泥粒径大小可能不是改善污泥脱水性能的关键因素。

③ 采用 SEM 观测水热污泥的微观形态可知, $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水热温度对剩余污泥的影响不大,其仍能保持层状结构;反应温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,水热污泥表面出现了纤维网状结构,说明污泥细胞壁开始破裂;反应温度为 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及以上时,污泥表面极不平整,呈粉碎状,说明此时污泥细胞已完全破解。

④ 滤液中的 SCOD 和氨氮含量随着水热反应温度的升高而逐渐增大,说明水热处理下有机物的迁移路径是从污泥絮体逐渐转移至溶液中,难溶物质在高温下会降解成溶解性小分子有机物,改善水热污泥的脱水性能。

⑤ 水热污泥的 EPS 含量与其脱水性能有很强的相关性。在较低反应温度($<160\text{ }^{\circ}\text{C}$)下,EPS 含量增大会降低污泥的脱水能力;当反应温度为 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及以上时,EPS 发生降解,显著改善了污泥的表面特性,使得水热污泥的脱水能力有较大的提升。

参考文献:

- [1] Xiao K, Deng J, Zeng L, *et al.* Enhancement of municipal sludge dewaterability by electrochemical pretreatment [J]. J Environl Sci, 2019, 75(1): 98 – 104.
- [2] 邢奕, 王志强, 洪晨, 等. 不同 pH 值下胞外聚合物对污泥脱水性能及束缚水含量的影响[J]. 工程科学学报, 2015, 37(10): 1387 – 1395.
Xing Yi, Wang Zhiqiang, Hong Chen, *et al.* Influence of extracellular polymeric substances on sludge dewaterability and bound water content at various pH values [J]. Chinese Journal of Engineering, 2015, 37(10): 1387 – 1395 (in Chinese).
- [3] 荀锐, 王伟, 乔玮. 水热改性污泥的水分布特征与脱水性能研究[J]. 环境科学, 2009, 30(3): 851 – 856.
Xun Rui, Wang Wei, Qiao Wei. Water distribution and dewatering performance of the hydrothermal conditioned sludge [J]. Environmental Science, 2009, 30(3): 851 – 856 (in Chinese).
- [4] Yu J, Guo M, Xu X, *et al.* The role of temperature and CaCl_2 in activated sludge dewatering under hydrothermal treatment [J]. Water Res, 2014, 50: 10 – 17.
- [5] Foster C F. The rheological and physico-chemical characteristics of sewage sludges [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2002, 30(3): 340 – 345.
- [6] He C, Apostolos G, Wang J. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior [J]. Applied Energy, 2013, 111: 257 – 266.
- [7] 李亚林, 刘蕾, 张景玉, 等. 电渗透耦合 Fe^{2+} - 过硫酸钠污泥脱水过程中 EPS 的变化特性[J]. 环境工程学报, 2019, 13(2): 431 – 440.
Li Yalin, Liu Lei, Zhang Jingyu, *et al.* Variation characteristics of extracellular polymeric substances in sewage sludge dewatering by coordination of electro-osmotic and Fe^{2+} -sodium persulfate oxidation process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(2): 431 – 440 (in Chinese).



作者简介:宋宪强(1980 –),男,山东泰安人,博士,讲师,主要从事固体废弃物处理处置方面的教学及科研工作。

E-mail: cathaysong@fosu.edu.cn

收稿日期: 2019-03-25