摘 要

随着我国经济的发展,城市人口的增加,工业废水和城市污水的排放量日益增多,污泥的产出量迅速增加。为避免二次污染并有效利用污泥中的有效成分,污泥处理已经成为全世界关心的问题。目前污泥处理方式主要有填埋、焚烧、堆肥等。但无论何种方法都必须经过干燥这一环节,如何经济、高效地干燥城市污泥已成为污泥处理的重要课题。

本课题采用薄层干燥方式进行脱水污泥热干燥的研究,考察了污泥的干燥特性,并引入薄层干燥模型进行数值分析。通过模型的引用,发现 Logarithmic 模型比其他的模型更适合薄层污泥干燥分析。在此基础上,应用 Fick 扩散模型,得到 80~150℃条件下薄层污泥干燥的有效扩散系数的变化范围为 $8.486 \times 10^{-10} \sim 4.386 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$,并根据 Arrhenius 经验公式建立温度与扩散系数的关系,得到污泥干燥时水分扩散的活化能为 29.56 kJ/mol。

污泥干燥过程产生大量水蒸汽,这些水蒸汽携带污染物质共同挥发出来,因此本文针对薄层干燥进行了冷凝水水质分析,通过测定不同温度、时间、厚度及放置一定时间污泥干燥冷凝水 pH、COD、TOC、TN、TP、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 等水质指标的变化,总结出不同条件下污泥干燥过程污染物质变化规律如下:

- (1) 在薄层污泥干燥过程中,挥发得到的冷凝水形成缓冲溶液,都显中性,其pH介于6~8。
- (2) 污泥干燥冷凝水污染物浓度随干燥温度的升高而增大,140~150℃增加最明显。
- (3) 污泥干燥冷凝水污染物浓度随干燥时间的增加而增大。
- (4) 相同干燥时间内,污泥干燥厚度越薄,污染物析出浓度越大;相同干燥程度,污染物析出浓度随着厚度的增加而增大。
- (5) 污泥经放置后,干燥冷凝水污染程度增加,放置温度越高,污染程度越大,低温下较适合污泥的保存。
- (6) 污泥干燥冷凝水属于超标有机废水,需要达标排放。

关键词: 污水污泥; 薄层干燥; 干燥动力学; 冷凝水; 水质分析

Study on Thin Layer Drying and Pollution Emission Characteristics of Sewage Sludge

Abstract

The quantity of sewage sludge as the by-product of wastewater treatment plants has been generated in an ever increasing amount due to the development of industry and increase of population. Sludge treatment and disposal has become one of the most important tasks for environmental protection in order to prevent consequent pollution and make effective use of sewage sludge. There are three sludge disposal methods currently used, which is recycling in agriculture, land filling and incineration. Each of them needs the drying technology. How to dry the municipal sludge economically and efficiently has become an important topic in the science field.

The thin layer drying behavior of sewage sludge is experimentally investigated in an indirect drying process and the mathematical modeling by using thin layer drying models is performed. The logarithmic model is found to show better predictions than the other models. In this period, moisture transfer from sewage sludge is described by applying the Fick's diffusion model. The effective diffusivity coefficient of moisture transfer varies from $8.486 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ to $4.386 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ over the temperature $80 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$. In addition, the temperature dependence of the effective diffusivity coefficient is expressed by Arrhenius type relationship. The activation energy for the moisture diffusion of sludge drying is found to be 29.56 kJ/mol .

A great of water vapor, which carries pollutant, is produced during sludge drying, so this thesis focuses on the analysis of condense water of thin layer drying. Through investigating different temperature, drying time, thickness of sludge and some water-quality indexes, such as pH, COD, TOC, TN, TP, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ and $\text{NO}_2^-\text{-N}$ after being settled for a few time, laws on how the pollutant changes during sludge drying on different conditions can be summarized as follows:

(1) The condense water, which is formed by volatilizing during thin layer sludge drying, forms buffer solution which shows neutral, with pH between 6 and 8.

(2) During sludge drying, the concentration of pollutants in the condense water increases as the drying temperature increases, especially the increasing is the most significant between $140 \text{ }^\circ\text{C}$ and $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

(3) During sludge drying, the concentration of pollutants in the condense water is

increased with the drying time increase.

(4) During the same drying time, the thinner the drying layer of sludge is, the higher the deposition concentration of pollutants is; during the same degree of drying, the deposition concentration of pollutants increases with the thickness increasing.

(5) The pollution level of condense water increases after the sludge is laid dried, and the higher the temperature is, the greater the degree of pollution is. Lower temperature is more suitable for the preservation of the sludge.

(6) The condense water produced by sludge drying is organic wastewater over the legal limit, and it must be treated before being discharged.

Key Words : Sewage Sludge ; Thin Layer Drying ; Drying Kinetics ; Condensed Steam Water ; Water Quality Analysis

大连理工大学学位论文独创性声明

作者郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用内容和致谢的地方外，本论文不包含其他个人或集体已经发表的研究成果，也不包含其他已申请学位或其他用途使用过的成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文题目：污泥低温薄层干燥及污染物析出特性研究

作者签名：姜瑞勋

日期：2008年12月19日

大连理工大学学位论文版权使用授权书

本人完全了解学校有关学位论文知识产权的规定，在校攻读学位期间论文工作的知识产权属于大连理工大学，允许论文被查阅和借阅。学校有权保留论文并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印、或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

学位论文题目：华北低温薄层干燥及污染物析出特性研究
作者签名：姜瑞阳 日期：2008年12月19日
导师签名：李俊民 日期：2008年12月23日

1 绪论

1.1 课题选题背景和研究意义

随着我国国民经济的高速发展,城市化和小城镇建设步伐的不断加快,公众对环境质量的要求日益提高,环保意识不断增强,环境保护与治理成了国家可持续发展的必然要求。目前,我国年废水排放总量超过 400×10^8 t,每年排放干污泥约为 $550 \times 10^4 \sim 600 \times 10^4$ t,且不断增加^[1]。一方面是因为污水管网的服务人口不断增加,另一方面是因为水质排放标准越来越严格^[2]。大量的污水处理厂不断建成并投入使用,随之而来的污泥量(包括排水管道、泵站及污水处理厂的污泥)越来越大。污水处理厂污泥作为污水处理的副产品,如果不及时处理将造成严重的二次污染。因此,我国污水处理厂污泥的处理及处置已成为亟待解决的严重的环境问题。

由于城市化进程的加快和污水处理率的提高,城市污水污泥(以下简称污泥)的产量与日俱增。由于污泥具有产生量大、不稳定、易腐败、有恶臭、含寄生虫卵、病原微生物及重金属等有毒有害物质的特点,如不进行妥善、科学地处理处置,将对环境造成严重的二次污染。而我国现有污水处理设施中有污泥稳定处理设施的还不到1/4,现有污泥消化池能够正常运行的为数也不多,有些根本就没有运行。有些地方的污泥没有得到合理的处理和处置便直接排放,造成了严重的污染。因此,如何合理处置污水污泥,解决城市污泥成为非常紧迫的任务^[3]。

污泥是污水处理的终端产物,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。污泥量通常占污水量的0.3%~0.5%(体积,以含水率97%计)或者约为污水处理量的1%~2%(质量);如果属于深度处理,污泥量会增加0.5~1倍^[4,5]。对城市污水处理率达到100%的城市,城市污水厂污泥的产生量(含水率98%)就会大大高于城市居民产生的生活垃圾量,即使全部经脱水处理成含水率为80%的泥饼,其量仍可能为生活垃圾量的40%~60%。因此,城市污泥是现代城市产生的主要废弃物之一。

城市污泥因其液-固相混合物的浆态特征而成为一类与液态和固态废弃物均有区别的废弃物。因此,其管理与处理技术体系均有不同于其他废弃物的特征^[3]。我国城市废弃物环境管理的总体水平仍处于不断发展中,污泥处理与利用技术和管理的均相对滞后。以城市污泥中环境影响最大的污水厂污泥而言,至今也没有一系列全面的技术标准(如填埋、焚烧、农田利用等)问世,此领域相关的管理与技术发展不仅远落后于城市污水处理,即使与城市生活垃圾管理相比也有很大的差距。随着城镇化的日益加快和污染控制标准的日趋严格,与污泥产生有关的市政基础设施建设规模正在不断发展,随之引起

污泥产生量的剧增使得污泥管理面临严峻的挑战,在这样的背景下,应避免城市污泥管理成为城市环境管理中的新盲点,同时加强污泥处理处置的基础性研究,推动适合我国国情的污泥处理处置技术与工艺也将会具有更大的经济、环境内涵。

污泥是一种高水分的多孔介质物质,未经处理的污泥含水率高达95%以上^[6]。因其含水量高,体积大,污泥的处理目的不同而采用不同的处理方法。传统的污泥处理与处置技术系统为:污泥→浓缩→稳定→脱水,脱水之后的污泥通常采用农用、填埋或焚烧的处置方法^[7]。在这几种技术系统中,农用或因浓缩污泥含水率太高(一般为92%~96%),造成运输困难、运输量大,或因脱水泥饼分散困难需借助机械设备支持田间操作,使该技术在实际应用中存在较多的困难;填埋则因脱水泥饼含水率较高(一般为70%~85%),土力学性质差,需混入大量泥土,从而导致土地的容积利用系数明显降低;脱水泥饼直接焚烧,也因其含固率低不能达到维持过程自行运作所需的能值,需加入辅助燃料,使处理成本明显增加,难以承受。

综合分析上述污泥处理与处置技术系统在实际应用中所遇到的困难,不难看出污泥的含水率是影响污泥处理的关键因素。因此,降低污泥含水率是解决目前在污泥处理中所遇到的众多问题的关键。

污泥的干燥处理是将污泥资源化(农用、焚烧等)的前提。目前,污泥的干燥技术已经得到较为深入的研究,很多技术已经得到推广及应用。

1.2 污泥的分类及对环境的危害

1.2.1 污泥的分类

污泥是污水处理厂在污水净化过程中产生的一种含水率很高的絮状泥粒,是一种介于液体和固体之间、呈现浆态特征的浓稠物,可以用泵输送,但它很难通过沉降进行固液分离。污泥是由多种微生物形成的菌胶团及其吸附的有机物和无机物组成的集合体^[8],除含有大量的水分外(可高达99%以上),还含有难降解的有机物、重金属和盐类,以及少量的病原微生物和寄生虫卵等。还含有丰富的N、P、K、Ca、有机质以及植物所必需的微量元素^[9]。1995年,世界水环境组织为了准确反映绝大多数污水污泥具有重新利用的价值,将污泥更名为“生物固体”,其确切含义是“一种能够有效利用的富含有机质的城市污染产生物”,我国一直沿用污泥这个名称^[10]。

污泥是污水处理厂在污水处理过程中产生的沉淀物,其基本成分和含量主要取决于污水来源及处理工艺。研究污水污泥的分类、特性和危害对研究污泥性质及污泥处理具有重要意义。

污水污泥按其性质可分为：

- (1) 有机污泥：以有机物为主要成分；
- (2) 沉渣：以无机物为主要成分

污水污泥按其来源可分为：

- (1) 污泥来自于城市污水处理，城市污水处理包括生活污水与部分工业废水及雨水；
- (2) 污泥来自于工业废水处理；
- (3) 污泥来自于自来水处理。来自于自来水处理的污泥比来自于城市污水处理的污泥少得多^[1]。

按照污水的处理工艺流程，可将污泥分为初沉污泥、剩余活性污泥、腐殖污泥、消化污泥、化学污泥。

按污泥成分和性质可分为：

(1) 有机污泥：生活污水处理产生的混合污泥和工业废水产生的生物处理污泥是典型的有机污泥，其特性是有机物含量高、颗粒细、密度小，呈胶体结构，是一种亲水性污泥，容易管道输送，但脱水性能差。

(2) 无机污泥：混凝沉淀污泥、化学沉淀污泥以及沉砂池产生的泥渣大都属于无机污泥，以无机物为主要成分的污泥往往被称为沉渣。它的特性是有机物含量少、颗粒粗、密度大、含水率低，呈疏水性，容易脱水，但流动性差，不宜用管道输送。

本文研究的城市污水处理厂产生的污泥属于有机污泥，其特点是有机物含量高(60%~80%)，稳定性差、容易腐败和产生恶臭；颗粒细小(0.02~0.2mm)，往往呈絮凝体状态；密度小(1.002~1.006g/cm³)，持水能力强，含水率高，不易下沉，压密脱水困难；成胶体结构，是一种亲水性的污泥，容易管道运输，流动性好但脱水性差。

1.2.2 污泥对环境的危害

污泥含有大量病原菌、寄生虫(卵)，铜、锌、铬、汞等重金属，盐类以及多氯联苯、二噁英、放射性核素等难降解的有毒有害物。这些物质对环境和人类以及动物健康有可能造成较大的危害^[4]。

污泥通常是由有机残片、细菌菌体、无机颗粒、胶体等组成的非均质体。其基本成分和含量主要取决于污水来源及处理工艺。从外观上看，城市污泥呈黑色或黑褐色的流体状或半固态泥饼状物质，含水量高、易腐败、有恶臭。城市污水厂剩余污泥中的有机质含量为城市污水的 10 倍，污水厂脱水污泥中的致病微生物含量也比城市垃圾高几个数量级。由于它具有容量大、不稳定、易腐败、有恶臭、有毒有害的特点，如果不进行处理，任意地排放，将会引起严重的二次污染。

(1) 污泥盐分污染。污泥含盐量较高, 会明显提高土壤电导率、破坏植物养分平衡、抑制植物对养分的吸收, 甚至对植物根系造成直接的伤害, 而且离子间的拮抗作用会加速有效养分的淋失。

(2) 病原微生物。污水中的病原体(病原微生物和寄生虫)经过处理还会进入污泥。新鲜污泥中检测得到的病原体多达千种, 其中危害较大的是寄生虫。

(3) 氮磷等养分的污染。在降雨量较大地区的土质疏松土地上大量施用富含 N、P 等的污泥之后, 当有机物分解速度大于植物对 N、P 的吸收速度时, N、P 等养分就有可能随水流失而进入地表水体造成水体的富营养化, 进入地下引起地下水的污染。

(4) 有机物高聚物污染。城市污泥中主要的有苯、氯酚, 除此之外还有多氯联苯(PCBs) 和多氯二苯并呋喃(PCDFs) 和多氯二苯并二噁英(PCDDs) 等持久性有机污染物。污水处理厂污泥中这些有机有害物质主要来源于化学工业, 特别是与碳和氯有关的化学工业。虽然目前它们对植物的危害及植物的吸收情况尚不十分清楚, 但这些有机有害物质进入动物和人体后, 由于其会在皮下脂肪中积累和持久性, 除了对某些器官或者对免疫系统等造成损害并有可能致癌和致畸外, 这些有机有害物质对环境也具有高危害性, 世界卫生组织在 1984 年已将它们列入污水处理厂污泥需监测的物质。

(5) 重金属污染。在污水处理过程中, 70%~90% 的重金属元素通过吸附或沉淀而转移到污泥中。据统计, 我国城市污泥重金属污染主要以 Zn 和 Cu 为主, 其他重金属含量较低。重金属污染物质所具有的生物累积和不可降解特性决定了其将长期存在并对环境构成极大的潜在威胁, 并以各种各样的方式危害人体和其他生物体。

1.3 污水污泥的处理与处置

当今国内外污泥处理处置所依循的原则均是“稳定化、减量化、无害化和资源化”, 处理要求是最终处置时对环境无害, 主要目的是:

- (1) 稳定化: 使处置后的污泥消除恶臭、停止降解, 避免了二次污染。
- (2) 减量化: 减少污泥最终处置前的体积, 降低污泥处理和最终处置费用。
- (3) 无害化(卫生化): 杀死污泥中的病菌和寄生虫卵。
- (4) 资源化: 在处理污泥的同时达到变害为利、循环利用、保护环境的目的。

城市污水污泥的处理处置应将各种因素结合起来, 综合考虑, 还应具有安全性和可持续性^[12]。

1.3.1 污水污泥处理处置方法

随着污水处理厂的规模增加,污泥作为副产品的产量也剧烈增加,在处理污泥方面,传统的填埋、焚烧、农用等方法措施,随着其有害面的凸现(如焚烧产生强烈致癌作用的二噁英污染,农用由于有害病菌的控制问题,填埋的渗滤液问题等),在应用上受到了限制,所以对污泥的减量化、稳定化、无害化和资源化的研究和实践都变得尤为重要和迫切。在这种情况下,广大工程技术人员及建设单位及时了解、掌握当前国内外污泥处理处置技术是十分必要的。如果不对污水厂排放污泥进行处理,那么污染将由分散污染转向集中污染,仍然没有解决污泥的污染问题。因此,对污泥的处理问题也就变得十分紧迫。

目前的经济增长模式已经由传统的单向线型模式(即资源→产品→废弃物→直接排放)转变成循环型经济模式(资源→产品→废弃物→再生资源利用)。循环经济是一种新的、符合可持续发展理念的模式,在一些发达国家取得了明显成效。当前我国正处在一个全面建设小康社会关键历史时期,因此在城市污水厂污泥的处理处置过程中,必须坚持污泥的稳定化、减量化、无害化和资源化处置原则^[4]。

(1) 污水污泥的稳定处理

污泥经过脱水后仍含有75%~85%的水分,大量的有机物和病原菌等,很不稳定。在放置过程中会产生物理和化学变化,出现细菌和藻类的繁殖。污泥经过稳定处理后就会改变这种情况。稳定处理的目的就是充分利用污泥中的微生物降解污泥中的有机物质,进一步降低污泥含水量,杀灭污泥中的细菌、病原体等,消除臭味使污泥中的各种成分处于相对稳定状态,这是污泥能否资源化有效利用的关键步骤。稳定化的方法主要有卫生填埋、农用、焚烧、干化和热处理、厌氧消化、污泥堆肥、辐射、热喷处理等。

(a) 卫生填埋

卫生填埋操作相对简单,投资费用较小,处理费用较低,适应性强,但是其侵占土地严重,如果防渗技术不到位将导致潜在的土壤污染和地下水污染。污泥卫生填埋始于20世纪60年代,到目前为止已经发展成为一项比较成熟的污泥处置技术。污泥填埋是污泥应用最广的处置工艺,该项工艺在希腊、德国、法国前几年应用较多。由于渗滤液对地下水的潜在污染和城市用地的减少等,对处理技术要求越来越高(例如德国从2000年起,要求填埋污泥的有机物小于5%),许多国家和地区甚至坚决反对新建填埋场。1992年欧盟大约40%的污泥采用填埋处置,近年来污泥填埋处置所占比例越来越小。

(b) 污泥农用

污泥农用投资少、能耗低、运行费用低,其中有机部分可转化成土壤改良剂成分,因此污泥土地利用被认为是最有发展潜力的一种处置方式。

这种处置方式是把污泥应用于农田、菜地、果园、林地、草地、市政绿化、育苗基质及严重扰动的土地修复与重建等。科学合理地土地利用,可减少污泥带来的负面效应。林地和市政绿化的利用是一条很有发展前途的利用方式,因为它不易造成食物链的污染。污泥还可以用于严重扰动的土地,如矿场土地、建筑排废深坑、森林采伐场、垃圾填埋场、地表严重破坏区等需要复垦的土地。这些污泥利用方式减少了污泥对人类生活的潜在威胁,既处置了污泥又恢复了生态环境。

影响污泥农用的主要因素是重金属污染、病原体、难降解有机物及 N、P 的流失对地表水和地下水的污染。目前对重金属污染研究较多,主要集中在污泥农用后土壤耕作层重金属的变红、作物各部位富积量、存在形态及其影响等。大量的研究表明:近十几年来,城市污泥中重金属含量呈下降趋势,只要严格控制污泥堆肥质量,合理施用,一般不会造成重金属污染。

(c) 污泥焚烧

焚烧是利用污泥中有机成分较高、具有一定热值等特点来处置污泥。以焚烧为核心的处理方法是最彻底的污泥处理方法,它能使有机物全部碳化,杀死病原体,可最大限度的减少污泥体积,且其处理速度快,无需长期贮存,无恶臭问题;但是其缺点在于处理设施投资大,处理费用高,焚烧烟气需处理。

为防止污泥焚烧产生的二噁英等有害气体,要求焚烧温度高于 850℃。焚烧后产生的焚烧灰可以改良土壤、筑路、制砖瓦、陶瓷、混凝土填料等。在国内由于其一次性投资和成本大、焚烧烟气需进一步处理等问题而一直未得到应用。

(d) 污泥干化和热处理

污泥干化能使污泥显著减容,体积可以减少为原来的 1/6~1/5,产品稳定,无恶臭且无病原生物;干化处理后的污泥产品用途多,可以用作肥料、土壤改良剂、替代能源等。早在 20 世纪 40 年代,日本和欧美就已经用直接加热鼓式干燥器来干燥污泥,经过几十年的发展,污泥干化技术的优点正逐步显现出来。

污泥低温热处理技术无害化和减量化彻底,其地位已经逐渐增强。研究表明:低温热解是能量净输出过程,成本低于直接焚烧。

(e) 厌氧消化

厌氧消化是在密闭的消化槽内,通过厌氧细菌的作用使有机物分解,最终生成以甲烷为主的沼气。但目前的厌氧处理产气率不高,需通过各种处理提高污泥的产气量。

(f) 污泥堆肥

堆肥是利用污泥中的好氧微生物作用进行发酵,将污泥转化为类腐殖质的过程。堆

肥化技术是国际上从 20 世纪 60 年代迅速发展起来的一项新兴生物处理技术。20 世纪 80 年代后,日本、韩国以及欧美一些国家相继开发出封闭式发酵系统,以机械方式进料、通风和排料,虽然设备投资较高,但是由于自动化程度高、周期短、日处理量大、污泥处理后质量稳定、容易有效利用,而且可以有效控制臭气和其他污染环境的因素,所以综合效应好。

污泥堆肥的各种工艺各有其优缺点,都在不断地完善和发展。美国 20 世纪 80 年代初开发了比较完善的 Beltsville 好氧堆肥法。污泥连续发酵工艺是目前国际上较为先进也是较为普遍使用的处理方法,已被美国、日本、欧洲广泛采用。虽然国外将污泥堆肥处理后制成复合肥已经相当普遍,但是国内污泥堆肥的商品化生产正在发展中。我国的深圳、太原、石家庄、西安等地已经出现了污泥堆肥产品。

(g) 辐射处理

辐射是利用射线照射污泥。辐射法杀菌彻底可靠,能杀死污泥中的藻类,能提高污泥的可靠性,且促进污泥中有机物质的分解,不造成二次污染,是一种很有发展前途的污泥处理技术。

(2) 污泥减量化

从污水厂出来的污泥体积非常大,给污泥的后续处理造成困难,要把它变得稳定、方便利用,首先要进行污泥的减量处理。污泥减量化分为质量的减少和体积的减少,质量的减少主要通过稳定和焚烧,由于焚烧所需费用很高且存在烟气污染问题,因此主要适用于难以资源化利用的部分污泥。而体积的减少则主要通过污泥浓缩、污泥脱水两个步骤来实现。污泥浓缩包括重力浓缩、气浮浓缩、离心浓缩、带式浓缩机浓缩、转鼓机械浓缩等技术。污泥浓缩后含水率可降到 95%~97%,近似糊状,浓缩可以达到污泥的减量化。

目前我国所使用的污泥脱水机械中主要有带式污泥脱水机和离心式脱水机两个种类。传统的污泥浓缩脱水工艺一般将浓缩、脱水两道工序分开进行,污泥浓缩池占地大,环境卫生差,而且由于浓缩过程时间过长使污泥中的磷重新被释放到水中,达不到除磷的效果;而脱水段需单独设置脱水机房,造成基建投资大,管理复杂。针对传统污泥浓缩脱水工艺存在的缺陷,以及随着污泥处理技术的进步和工艺发展的需要,污泥浓缩脱水一体化技术应运而生,并且逐渐得到应用。

(3) 污泥无害化

污泥中有机物含量 60%~70%,随着堆积时间加长以及外部环境影响,污泥会发生厌氧降解,极易腐败并产生恶臭。因此需要采用生物好氧或厌氧消化工艺,使污泥中的有机组分转化成稳定的最终产物,进一步消解污泥中的有机成分,避免在最终处置过

程中造成二次污染。污泥稳定化处理的目的是降解污泥中的有机物质,进一步减少污泥含水量,杀灭污泥中的细菌、病原体,消除臭味,使污泥中的各种成分处于相对稳定的状态。可添加化学药剂,终止污泥中微生物的活性来稳定污泥,如投加石灰,提高pH值,即可实现对微生物活性的抑制,pH值在11.0~12.2时可使污泥稳定,同时还能杀灭污泥中的病菌及虫卵,使之达到无害化,并同时减少污泥量,降低后续处理和处置费用。但化学稳定法不能使污泥长期稳定,因为若将处理过的污泥长期存放,污泥的pH值会逐渐下降,微生物逐渐恢复活性,使污泥失去稳定性。目前常用工艺有厌氧消化、好氧消化、热处理、加热干化、加碱稳定、湿式氧化法(WO)、生物除臭法等。

在污水处理厂污泥中,尤其是初沉污泥中,含有大量病原菌,寄生虫卵及病毒,如果不进行有效的处理,易造成传染病大面积传播。污泥无害化处理往往包括在稳定处理之中,污泥无害化处理的目的是去除、分解或者“固定”污泥中的有毒、有害物质(如重金属、有机有害物质)及消毒灭菌,使处理后的污泥在污泥最终处置中不会对环境造成危害。主要灭菌的方法有加热巴氏灭菌、加石灰、长期贮存(20℃,60天)、堆肥(55℃,大于30天)、加氯或者加其它药品等。只有经过稳定化和无害化处理的污泥,才能进行污泥资源利用。

(4) 污泥资源化

我国城市生活污水处理行业,一直面临着污泥的出路问题,但污泥的根本出路是资源化,因此需要加强对污泥利用的开发研究,化害为利,使污泥的产生、处置与环境保护之间达到一个良好的平衡。目前污泥资源化利用主要有以下几种方法:

(a) 污泥农林利用

城市污泥含有大量的有机质和N, P, K以及Mn, Zn, Cu, S, Fe等植物生长元素,是一种良好的肥料和土壤改良剂。田间实验表明污泥用于农田后能改良土壤的物理化学性质,增加土壤营养成分,提高土壤可耕作性将污泥施用于花卉、草坪等,既可远离食物链,又可就近消化污泥,还能减少化学肥料的用量。但污泥也含有大量有害物质,污泥中的重金属是决定污泥能否农林利用的主要因素。

(b) 环保材料

从污泥中提取出微生物絮凝剂,不仅可用于油水分离,还可用于去除污水中的悬浮物、有机物等。矿化污泥可制备用于回收水表面溢油的吸附剂,且效果相当显著。活性污泥能作为粘结剂将无烟粉煤加工成型煤。在加工过程中,污泥可改善高温下型煤内部孔结构,降低灰渣中的残碳,污泥热值也得到充分利用。未驯化污泥可制成降解五氯酚

的颗粒污泥，而经氯苯驯化的污泥对氯苯、邻二氯苯、间二氯苯等共存的体系具有良好的降解作用。

(c) 建材利用

有些工业废水和生活污水混排处理后的污泥含有机废物、重金属和一些有害微生物，可用于制造砖块、生态水泥、陶粒、填料等。比如有的城市污水厂与水泥制品厂或制砖厂合作，把污泥作为建材产品的掺合料一起焚烧，最终生产出质量完全符合标准的建材产品，同时还降低了生产成本。这种处置过程，充分利用了污泥中的无机物(粘土)，补充了当前水泥生产与制砖生产紧缺的泥源；同时充分利用了污泥中有机物(具有热值)作为辅助燃料，减低了建材产品生产的煤耗量；由于焚烧温度高达1 200℃、污泥中病原体被彻底毁灭；燃烧过程中产生的有害废气(如二噁英)被彻底分解，又无残留灰渣，彻底避免了对环境的污染；同时为建材生产厂提供了再生资源，降低建材产品的单位成本；根据市场经济运作，污水厂还从中得到了应有的实惠。但是污泥建材利用应考虑重金属浸出率及放射性污染物、有机污染物的影响。

(d) 污泥的高温堆肥

目前世界各国采用的方法有静态和动态堆肥两种，如自然堆肥法、圆柱形分格封闭堆肥法、滚筒堆肥法、竖式多层反应堆肥法以及条形静态通风等堆肥工艺，这些方法都在不断发展。美国20世纪80年代初开发了比较完善的贝尔茨维尔好氧堆肥法，主要采用堆底穿孔管道通入空气的方法，能够防止臭气扩散，比较安全卫生。污泥连续发酵工艺主要是利用快速发酵回转仓完成中温、高温发酵工艺，是目前国际上较为先进、也较为普遍使用的处理方法。它具有高效、防臭和成品质量高的特点，已被美国、日本、欧洲广为采用^[13]。

(e) 其他综合利用

有的城市污水厂污泥则与制热单位合作，利用污泥替代部分燃煤制热，取得了较好的效果。污泥通过焚烧达到了无害化处置，制热单位由于获得了污泥这一再生资源，缓解了当前燃煤供应紧张的局面，并降低了制热生产成本。

图 1.1 几种污泥处理处置方法在我国所占的比例

Fig. 1.1 The proportion of various sludge disposal methods in our country

污泥的处理方法遵循单一模式与共同模式相结合，我国污泥处理处置方法以农用、简易填埋为主。各种处置方法比例^[14]如图 1.1 所示。

1.3.2 我国污水污泥处理处置现状

污水污泥处理处置是污水处理事业的重要组成部分。其处理处置程度的好坏是评价污水处理状况的重要标准。在我国，污水污泥处理费用约占污水处理厂总运行费用的 20%~50%，投资占污水处理厂总投资的 30%~40%。我国污水污泥的处理处置技术还刚刚起步，长期以来，我国存在着重废水处理，轻污泥处理的倾向。在我国已建成的污水处理厂中，90%以上没有污泥处理的配套设施。在全国现有污水处理工程中有污泥稳定处理设施的还不到 1/4。在我国目前仅有的十几座消化池中，能够正常运行的为数不多，有些池子根本就没有运行。某些地方的污水虽然得到了有效治理，污水处理的伴生产物污泥却没有得到处理和处置。大量未经稳定处理的污泥没有正常出路。

我国城市污水污泥处理处置中存在的问题^[4]包括：

① 污泥处理率低、工艺不完善。我国存在着重废水处理、轻污泥处理的倾向，很多城市未把污泥的处理作为污水厂的必要组成部分，往往是污水处理厂建成后，相当长的时间后才建污泥处理系统，也有许多污水处理厂根本没有建污泥处理系统，造成我国城市污水污泥处理率很低。

② 污泥处理设备落后。当前我国有些污水处理厂所采用的污泥处理技术已经是发达国家所摒弃的技术，其水平还停留在发达国家 20 世纪 70~80 年代的水平，有的甚至是国外 60 年代的水平。而且有些污泥处理技术根本不合乎我国的污水污泥特性，

对所采用的技术缺乏必要的调查研究。污泥处理设备比较落后。国产的设备性能差、效率低、能耗高。专用设备少，未能形成标准化和系列化，所以目前我国多采用从发达国家直接进口设备的方式，这相应地提高了污泥处理的费用，也限制了我国污泥处理技术的提高和发展。

③ 污泥处理管理水平低。很多已建成的污泥处理设施不能正常运行，除技术水平外，管理水平低也是重要因素。大部分污水厂的管理人员和操作人员的素质较低，缺乏管理经验，不能有效地组织生产，加上技术人员少，各个专业不配套，所以一旦生产上出现问题，不知如何处理，有的污水处理厂的污泥处理系统只好长期停止运行。提高污水厂的管理水平，早日实现科学管理是保证污水厂污泥系统长期运转的关键所在。

④ 污泥处理设计水平低。近年来，我国排水事业有很大发展，积累了较为丰富的污水处理设计经验，培养了大批设计人才。但在污水污泥处理方面，我国还缺乏实践经验和设计经验，尤其是污泥处理系统的整体水平还比较低。从已建成的污水处理厂的污泥处理装置看，运行工况不佳，不能保证长期运行的较多，很多厂的装置建成后，又进行较大的技术改造，造成人力、物力和财力的极大浪费。很多设计人员不重视污泥的调查分析研究，设计的污泥处理设施不符合实际，使不少已建成的设备闲置不用，造成浪费。

⑤ 污泥处理投资低。国内污泥处理投资只占污水处理厂总投资的 20%~50%，而发达国家污泥处理投资要占总投资的 50%~70%。

⑥ 污水污泥处置水平落后。我国传统的污水污泥处置方式是将污泥用于农业。但近年来由于郊区农民更加习惯于施用化学肥料以及受现行施肥方法的限制，导致污水污泥作为农肥的出路非常不畅。另外，我国农用污泥中有很大部分是未经任何处理与稳定而直接运至市郊或邻近省份农村做农肥。我国的污水处理厂中污泥未经任何处理直接农用的约占 60%以上，即使在设有消化池的污水处理厂，消化后的污泥也只是稍加脱水后就直接农用，并未作任何无害化处理，仍不符合污泥农用卫生标准，与国外先进国家相比尚有较大差距。国外在 80 年代初，处置前稳定污泥量为 96%，比利时、瑞士等也在 80%以上；处置前消毒污泥量占 20%~40%，挪威为 43%，瑞典为 38%^[8]。

1.4 污泥干燥可行性与必要性

污泥的干燥是污泥进行资源化(农用、焚烧等)的前提。目前，污泥的干燥技术已经得到较为深入的研究，很多技术已经得到推广及应用，本部分主要在分析污泥含水特性的基础上论述了污泥干燥的各种方法。

1.4.1 污泥干燥可行性

20世纪80年代, Müller^[15]等人对污泥的干燥特性进行了研究,发现其与晶体物质的干燥特性有很大的差异。他们认为,水分在污泥中有4种存在形式:间隙水分、毛细管结合水分、表面吸附水分以及结合(内部)水分,分别反映了水分与污泥固体颗粒结合的情况。

间隙水:被大小污泥块包围着的间隙水,并不与固体直接结合,作用力弱,因而很容易分离。这部分水是污泥浓缩的主要对象。间隙水约占污泥水分总量的70%。

毛细管结合水:污泥中的各类毛细管结合水约占污泥中水分总量的20%。由于毛细现象形成的毛细管结合水受到液体凝聚力和液固表面附着力作用,要分离出毛细管结合水需要较高的机械作用力和能量,可以用与毛细水表面张力相反的作用力,例如离心力、负压抽真空、电渗力或热渗力等,常用离心机、真空过滤器或高压压滤机来去除这部分水。

表面吸附水:污泥常处于胶体状态,胶体颗粒很小,比表面积大,所以表面张力作用吸附水分较多。表面吸附水的去除较难,不能用普通的浓缩或脱水方法去除。通常要用混凝方法加入电解质混凝剂,以达到凝结作用而易于使污泥固体与水分分离。

内部水:一部分污泥水被包围在微生物的细胞膜中形成内部结合水。内部水和固体结合得很紧,要去除它必须破坏细胞膜。用机械方法使不能脱除的,但可用生物作用(好氧堆肥化、厌氧堆肥化等)使细胞进行生化分解,或采用其它方法破坏细胞膜,使内部水变成外部液体从而进行去除。表面吸附水和内部水约占污泥中水分的10%,都可以采用人工加热干化热处理或焚烧法去除。

浓缩主要是去除污泥中的间隙水,是城市污水处理后的第一步骤,也就是污泥处理系统的第一步骤。浓缩是减少污泥体积最经济有效的方法,但浓缩通常难以将污泥含水量降低到90%以下^[1]。

污泥浓缩的工艺通常有重力浓缩、机械浓缩、气浮浓缩^[16]三种,其中,利用自然的重力作用分离污泥液的重力浓缩是使用最广泛和最简便的浓缩方法^[17]。由于传统的重力浓缩存在天生的缺陷,目前,对污泥的浓缩和机械脱水的研究得到关注^[1]。

污泥脱水包括自然干化和机械脱水。自然干化可以使污泥的含水率降低到65%,但这种方法需要大量的场地和劳动力,而且受气候条件的影响大。机械脱水是污泥脱水的主要方向。目前大多数的污水处理厂采用机械进行污泥脱水,其中以带式压滤机为主。通过带式压滤机脱水的泥饼含水率为75%左右。

1.4.2 污泥干燥必要性

干燥是采用热物理方法去湿的过程,采用加热、降温、减压或其他能量传递的方式使物料中的湿分发生挥发、冷凝、升华等相变过程,与物体分离以达到去湿目的^[18]。本文提到的干燥主要是指通过热传递过程的蒸发现象去除湿物质中湿组分的热力干燥过程,包括对流干燥、传导干燥、辐射干燥等过程。污泥干燥是依赖于热能使脱水后的污泥中所含的水分进一步去除,并控制工艺达到所需的干燥程度。

污泥的难处理性很大程度上源于其高含水率,高含水率导致污泥体积庞大,增加了处理过程的运输成本、设施费用,使污泥中可利用物质的含量降低(如农用肥分、燃烧热值)。因此,对城市污水污泥的处理很大程度上是对其所含水分的去除,浓缩、调理以及脱水这些环节的目的无一不是为了去除污泥中所含的水分。

目前污泥一般经过重力浓缩和机械脱水,处理后的污泥含水率为80%左右^[19],有效地减少了污泥的量,但不能从根本上改变污泥的可处理性。在机械脱水的基础上进一步降低污泥的含水率,就是通过各种手段导入热量,使污泥中的水分蒸发,这就是化工单元操作之一的热干燥过程。

污泥处置包括三种途径:堆肥、卫生填埋、焚烧。热干燥过程在污泥处理中的应用首先是污泥焚烧过程中实现热量自持。对焚烧而言,污泥的含水率为65%~70%时才能不加辅助燃料,自持进行;若污泥需要通过卫生填埋处理,含水率为30%左右,含水率过高,污泥不易碾压;当污泥堆肥时,水分>70%,则容易堵塞堆料的空隙,影响通风,导致厌氧发酵温度急剧下降,因此,脱水污泥需要进行半干燥处理,制复合肥更需要将污泥干燥到一定的含水率。若污泥干燥后用于园艺肥分并做袋装处理,则污泥含水率需要降至5%~10%左右。干燥对污泥可处理性的改变是全面的。干燥过的污泥由浆状、膏状变为脆性颗粒,有机物得以稳定,保留了大部分肥分和土壤调节成分,有利于农业利用和土地恢复致病微生物如大肠杆菌、沙门氏杆菌和肠道病毒等病原菌被杀灭,不会在厌氧发酵过程中产生臭气问题,卫生条件好,易于输送、储存和处置植物养分,含热量增加,污泥体积大幅度减少,降低污泥储存和运输费用^[20]。将脱水污泥干燥成30%~40%时,作为肥料,其土地利用效果最佳。此时的干燥污泥还保持了适当的粒度和含水率,可防止使用时被风吹散。

总而言之,热干燥工艺用于污泥处理,不但有显著的减容效果,而且也有着相当程度的无害化、资源化效果,该技术的应用前景较为广阔。

污泥的含水率一般都很大,相对密度接近1。主要取决于污泥中固体的种类及其颗粒大小。通常,固体颗粒越细小,其含有机物越多,污泥的含水率越高。污泥的含水率

或固体含量与污泥体积密切相关，污泥经过消化或脱水处理的前后，其污泥体积、固体含量及含水率之间的关系可按照下式简易换算^[17]：

$$V_2 = V_1(100 - P_1) / (100 - P_2) \quad (1.1)$$

式中， V_2 、 P_2 分别表示处理后污泥总体积(cm^3)和含水率(%)。根据上述公式，污泥含水率稍有降低，其总体积就会显著减少。

例如，污泥含水率从95%降至90%时求污泥体积的改变^[1]。

解：由式 $V_2 = V_1(100 - P_1) / (100 - P_2)$

得： $V_2 = [(100 - 95) / (100 - 90)]V_1 = 1/2V_1$

可见污泥体积减少一半。

所以降低污泥中含水率有十分重要的意义，对污泥进行干燥是非常必要的。

1.4.3 常见污泥干燥方法

研究表明，经传统的浓缩和脱水工艺处理之后的污泥的含水率不可能达到60%^[21]以下，如果要达到较为深度的脱水，就必须引进各种污泥干燥技术。

(1) 热干燥

目前，许多国家已在污泥处理中采用热干燥技术。按照热介质是否与污泥相接触，现行的污泥热干燥技术可以分为三类：直接热干燥技术、间接热干燥技术和直接-间接联合式干燥技术。

直接热干燥技术又称对流热干燥技术^[22]。对流热干燥是通过热空气从污泥表面去除水分。干燥的效率取决于如下两个因素：空气运行条件(稳点、相对湿度、速度)和污泥的自身结构及特征。在操作过程中，热介质(热空气、燃气或蒸汽等)与污泥直接接触，热介质低速流过污泥层，在此过程中吸收污泥中的水分，处理后的干污泥需与热介质进行分离。排出的废气一部分通过热量回收系统回到原系统中再用，剩余的部分经无害化后排放。此技术热传输效率及蒸发速率较高，可使污泥的含固率从25%提高至85%~95%。但由于与污泥直接接触，热介质将受到污染，排出的废水和水蒸气须经过无害化处理后才能排放；同时，热介质与干污泥需加以分离，给操作和管理带来一定的麻烦。闪蒸式干燥器(flashdryer)、转筒式干燥器(rotarydryer)、带式干燥器(beltdryer)、喷淋式干燥器(spraydryer)、螺旋式干燥器(toroidaldryer)和多效蒸发器(multiple effect vaporation)等都属直接热干燥装置类型^[23]。

在间接热干燥技术中，热介质并不直接与污泥相触，而是通过热交换器将热传递给湿污泥，使污泥中的水分得以蒸发，因而热介质不仅仅限于气体，也可用热油等液体，同时热介质也不会受到污泥的污染，省却了后续的热介质与干污泥分离的过程。过程中

蒸发的水分到冷凝器中加以冷凝^[1]。热介质的一部分回到原系统中再用，以节约能源。由于间接传热，该技术的热传输效率及蒸发速率均不如直接热干燥技术，这种技术的操作设备有薄膜热干燥器，圆盘式热干燥器等。

直接-间接联合式干燥系统则是对流-传导技术的整合，有Vomm设计的高速薄膜干燥器，Sulzer开发的新型流化床干燥器以及Envirex推出的带式干燥器就属于这种类型。在所有提及的这些干燥器中，闪蒸式干燥器是目前应用最广的一种^[1]。

(2) 利用太阳能干燥

目前，采用自然重力和机械脱水处理是我国污泥脱水处理的两种主要方式。与这两种方式相比，太阳能干燥技术则具有节能、运行费用低、对环境无污染等优点^[24]。太阳能干燥污泥在国外有报道。在国内，天津大学和天津市纪庄子污水处理厂联合进行了利用太阳能干燥技术对污泥进行脱水试验，以期为进一步降低污泥脱水的运行费用以及节约能源找到新的方法^[25]。

另外，利用太阳光和简单的辅助设备直接对污泥进行干燥具有节能和低成本的优点^[26]。

(3) 微波加热干燥

微波技术由于其热绝缘特性，广泛应用于科技领域的各个方面^[27]，微波加热也被认为是高温分解有机物(如生物体^[28]，煤^[29]等)的一种可选方法。与传统的干燥方法相比，微波加热干燥污泥可以节约大量的时间和能量。Menlendez等研究表明，假如用微波处理单独的污泥，那么污泥只是起到干燥的作用；要是微波处理的污泥中参入少量的合适的微波吸收体，那么干燥的温度可以达到900℃，此时对污泥起到的是分解作用而不是干燥作用。Idris等^[30]利用微波加热对含硅污泥干燥，得出了温度升高和持续干燥过程在理论和试验上的一致性，并得出在较短干燥时间里产生较高干燥效率的污泥质量和热量比。

(4) 其他污泥干燥技术

通过种植植物对污泥的干燥：根据植物的本身对水分的吸收和蒸腾的特性，通过在污泥上直接种植一些特种植物，如玉米、芋等，使污泥本身的理化性质发生改变，从而提高其干燥性能。植物在干燥污泥的同时可以收获植物产品和使污泥稳定化。

超声波技术：超声波脱水常见工艺为：城市污泥→重力沉降→超声波处理→机械脱水。超声波处理也可以看作是污泥机械脱水的预处理或者是污泥的调理。超声波能有效的破坏菌胶团结构，将其内部包含水被释放成为可以比较容易的去除的自由水。李丹阳等^[31]介绍了超声波技术在污泥预处理中的应用，张光明^[32]等较为全面的介绍了超声波技术在污泥脱水干燥中的应用。

1.4.4 污泥干燥国内外研究进展

目前国内外在污泥干燥处理方面进行了大量的研究,大致有以下几方面的进展:

在我国,主要研究有邵立明等在静态条件下污泥颗粒含水率^[33]及颗粒特征的变化并用模型来描绘污泥干燥过程的速率曲线^[34,35],清华大学王兴润、聂永丰等人在低温条件(120、140、160、180、200和220℃)下开展了污水污泥动态间壁热干燥特性及工艺的研究^[36],设计并建立了序批式动态干燥实验平台^[37],通过研究污泥间壁热干燥过程不同干燥温度下含水率随污泥停留时间的变化规律、干燥蒸发速率随含水率变化规律、干燥残渣中有机物含量和热值的变化规律以及冷凝水中总碳(TC)、总有机碳(TOC)的变化规律,探索污泥热干燥过程的干燥特性和间壁热干燥的最佳工艺参数。

在国外,污泥热干燥污染物着重从污泥粘结问题、尾气处理和臭味控制、设备安全等方面进行研究。

污泥粘结问题:直接加热系统出于其自身的需要,多采用干料返混。早期的间接加热系统采用湿污泥直接进料,由于湿污泥的粘结造成设备的磨蚀损耗相当严重,并由此引发了一些安全事故,其中部分设备因此停产^[38]。后来有的间接加热系统如西格斯(Seghers)的“珍珠工艺”也采用了干料返混,成功生产出球状颗粒,且设备运行良好,能耗也低。也有的间接加热系统,如Fenton的专利间接回转室(IRC系列)仍采用湿污泥直接进料,但其重点解决了污泥粘结的问题:它采用双螺旋推进器,两套螺旋之间互相清洁表面,并且采用不等螺距设计,尽量避免污泥在设备表面的粘结。实践表明也取得了较好的效果,并使整套污泥干化系统的设备数量大为精简。

尾气处理和臭味控制:早期的ESP直接加热系统,引入外部空气经加热后通入干燥器,蒸发污泥中的水分并运送污泥。离开干燥器后热风与干污泥颗粒分离,然后经过除尘、热氧化除臭后排放。由于热风的量很大,使得尾气处理成本非常高,这一缺陷使人们一度将兴趣转到了间接加热系统上。后来,安德里兹(Andritz)的转鼓式直接加热工艺采用了气体循环回用的设计,使这一缺陷得到明显改善。在其干燥工艺中,热风经过除尘、冷凝、水洗后,85%返回转鼓,只有15%需经过热氧化除臭后排放^[39]。这减少了尾气处理的负担,更重要的是大大减少了外部空气的引入量,将转鼓内氧气的含量维持在很低的水平,从而很大程度上提高了系统的安全性能。对于间接加热系统,尾气的量要小得多,相应尾气处理的负担要轻得多。西格斯干燥设备的尾气经冷凝、水洗后送回燃烧炉,将产生臭味的化合物彻底分解,所以其尾气能满足很严格的排放标准。另外,无论是直接加热或间接加热系统,干燥设备内部都采用适当负压,避免了臭气的外泄,工厂的污泥仓、干燥车间、成品仓等构筑物内的气体都抽走集中处理。

设备安全: 经研究影响污泥干燥设备安全必须控制的安全要素是: 氧气含量 $< 12\%$; 粉尘浓度 $< 60 \text{ g/m}^3$; 颗粒温度 $< 110^\circ\text{C}$ 。现在的污泥干化技术都非常重视设备的安全性, 并针对性地采取了措施来完善设计和加强管理^[39]。

污泥脱水将是未来污染处理的新趋势, 降低污泥含水率是解决目前污泥处理所面临困难的关键, 污泥干化处理是污泥处理、处置重要的“第一步”, 为后续的污泥处理处置及资源化提供了多种选择^[40]。新方法的引用将会带来各种污染物的处理问题, 国内外将继续进行污染物处理方面的研究, 并将新方法应用于工业生产领域。

1.5 本课题研究特色及内容

目前污泥处理与处置技术系统在实际应用中遇到了一系列的困难, 因为含水率是污泥处理的关键因素。传统的污泥处理与处置技术系统为: 污泥 $\rightarrow$ 浓缩 $\rightarrow$ 稳定 $\rightarrow$ 脱水, 脱水之后的污泥其含水率一般为 80% 左右, 其高含水率不利于农用、填埋或焚烧的处置方法。因此, 降低污泥含水率是解决目前在污泥处理所遇到的许多问题的关键, 污泥的干燥是污泥进行资源化(农用、焚烧等)的前提。

本课题通过低温薄层条件对污泥进行处理, 对脱水污泥进行干化处理的研究, 并且对产生污染物进行鉴定与分析。采用低温条件(200°C 以下)主要是因为很多高温条件下对污泥进行处理时, 不仅处理费用高, 而且造成了严重的二次污染, 在强节能与环保的条件下, 高温处理污泥的弊端已经越来越严重, 所以本课题着手研究低温处理污泥; 由于低温处理污泥, 使得污泥吸收热量少, 传热速度慢, 污泥脱水速度会下降, 为提高脱水速度, 本课题引入了薄层干燥方法, 通过扩大污泥的受热面积、减少污泥层厚度, 从而提高污泥处理效率。

引进新方法后, 有必要对污泥处理中的各项指标进行相关的测试。污泥薄层干燥, 扩大了污泥的表面积, 不仅有利于污泥中水分的挥发, 同时也利于污染物质的挥发。占脱水污泥质量大部分是水分, 这些水分经干燥挥发出大量的水蒸气, 水蒸气形成的冷凝水的量很大, 而且由于污泥是有机物和无机物的复杂混合物, 这些冷凝水很可能含有较高浓度的有机物、无机物等杂质, 若不加以处理而随意排放的话, 可能造成引起地下水污染等后果, 形成二次污染, 所以有必要对干燥冷凝水进行分析研究。需要通过对不同条件下干燥冷凝水水质中污染物进行测试, 得出干燥冷凝水性质, 并结合不同干燥条件下污泥失重情况, 得到合适的干燥条件, 并提出污染物的处理意见。

因此, 本课题采取新方法进行污泥干燥的研究, 在处理污泥的方法上为实际应用提供新思路。

本文利用自行设计热重分析试验系统研究了污泥薄层干燥和动力学特性。同时, 对

于污泥干燥挥发的水分进行收集，测定其排除水质的特征。主要研究内容如下：

(1) 污泥薄层条件下干燥效果研究

在自行设计的实验台上进行分析，通过采集不同工况下的污泥质量变化，总结污泥干燥过程水分蒸发速率。

(2) 污泥干燥动力学模型分析

引用薄层干燥经验模型，分析得出最适宜的干燥模型，并通过模型计算得出污泥干燥过程水分有效扩散系数及反应活化能。

(3) 污泥干燥挥发水分中污染物排放特性研究

对污泥干燥冷凝水水质分析，测定不同条件下污泥冷凝水 pH、COD、TOC、TN、TP、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 变化，得出不同工况下污泥污染物质含量的变化规律，提出较适宜的干燥条件。

2 脱水污泥薄层干燥及动力学特性研究

2.1 污泥成分分析

2.1.1 污泥样品来源

近年来,大连城市污水治理工程建设取得了较大的进展,已建、在建和规划建设的污水处理厂有 10 余座,其中已建较大的城市污水处理厂共 5 座,分别是:春柳河污水处理厂、马栏河污水处理厂、开发区污水处理一厂、开发区污水二厂和付家庄污水处理厂。处理能力 $40 \text{ m}^3/\text{d}$,产生含水率为 75%~85%的污泥 $7.1 \text{ 万 m}^3/\text{a}$ ^[41]。本文试验所用污泥均取自大连某污水处理厂脱水车间,脱水后污泥含水率约为 86.39%,脱水过程选用的调理剂为聚丙烯酰胺。

2.1.2 污泥成分分析

为了研究污泥的干燥特性,需要对污泥的基本物理化学性质进行分析,主要包括污泥的含水率、密度及其元素分析。

(1) 污泥基本物理性质

研究所用的污泥来自大连某污水处理厂,污泥呈黑色黏稠状,颗粒较细,密度为 1020 kg/m^3 ,含水率为 86.39%。

(2) 污泥元素分析

污泥元素分析是对污泥可燃分中的元素组成比例关系的描述,基本的元素分析项目为:碳(C)、氢(H)、氧(O)、氮(N)、硫(S)。污泥的元素分析组成决定了污泥干燥过程中可能产生的污染物质特性。

元素分析委托大连理工大学化工学院分析中心对污泥进行测试分析。采用的仪器为德国 elementarVario EL 元素分析仪,分析结果如表 2.1 所示。

表 2.1 污泥干基元素分析组成

Tab. 2.1 Ultimate analysis of dry sewage sludge

污泥来源	元素组成				
	C/%	H/%	N/%	S/%	O/%
大连某污水厂	46.85	7.49	7.30	1.34	37.02

2.2 污泥薄层干燥试验

采用污泥薄层方式进行热干燥分析,考察温度及厚度等因素对脱水污泥含水率变化

的影响。通过引入动力学模型，对污泥薄层干燥进行动力学数值模拟，考察不同温度和薄层厚度的污泥干燥程度变化，得出了最适模型及干燥扩散系数等参数，为污泥干燥模拟提供了新途径和新方法。

2.2.1 污泥薄层干燥实验装置设计及方法选定

关于污泥干燥特性的研究基本上都是在差热天平上完成的，由于热天平上样品的用量一般仅为十毫克至几十毫克，很难将其铺成薄层，这样很难表征薄层干燥特性，为此，通过添加数据采集设备及采集软件、温控设备及采集软件，自行设计了进行污泥薄层干燥热重分析的试验装置，其结构示意图如图 2.1。

整套装置由 3 部分组成：反应系统、数据采集系统、温度监测与控制系统。

实验用天平为精度 0.01g 的梅特勒-托利多 PL202-S 型电子天平，通过数据连接装置对天平质量进行采集，用功率 2000W 的电热板，通过 PID 温控仪进行加热，用一个 K 型热电偶进行温度检测，通过控温装置，控制加热温度为 150℃，将污泥平铺在反应器底部，分别铺成约 1、2、4 及 10mm 厚度，考察不同厚度污泥的干燥特性；再分别取相同质量的污泥，铺成 2mm 厚度，通过控温装置，设定 3 个温度系列，分别为 80、120、150℃。通过连接数据采集系统的天平，每 2s 自动采集并记录 1 次干燥过程中天平的质量，推算出污泥的质量，绘制污泥失水率随时间的变化曲线。

图 2.1 污泥薄层干燥实验装置示意图

Fig. 2.1 Drying experimental equipment of sewage sludge

2.2.2 不同厚度污泥干燥研究

(1) 试验部分

通过控温装置，控制加热温度为 150℃，将污泥平铺在反应器底部，分别铺成约 1、2、4 和 10mm 厚度，通过 Balinke 软件将采集到的天平读数输入至计算机，进而推算出

污泥的含水百分比随时间的变化情况。

(2)计算方法及结果

不同时间污泥含水百分比计算公式^[42]:

$$MR=(M_t-M_e)/(M_0-M_e) \quad (2.1)$$

式中, MR为污泥含水百分比(%); M_0 为初始单位干污泥中含水质量(g/g), M_e 为干燥平衡时单位干污泥中含水质量(g/g), M_t 为干燥过程中单位干污泥中含水质量(g/g)。由于 M_e 相对于 M_0 和 M_t 很小, 可以忽略, 因此公式(2.1)可以简化为^[43]:

$$MR=M_t/M_0 \quad (2.2)$$

污泥的失水效果用污泥的干燥速度DR来表示, 其计算公式为:

$$DR=-(M_{t+\Delta t}-M_t)/\Delta t \quad (2.3)$$

式中, M_t 为干燥过程中t时刻单位干污泥中含水质量(g/g), $M_{t+\Delta t}$ 为干燥过程中t+ Δt 时刻单位干污泥中含水质量(g/g)。

150℃时不同厚度污泥干燥含水百分比变化、速率曲线分别如图2.2和2.3所示。由图2.2可看出, 污泥层越薄, 达到一定含水率需要的时间越短, 由图2.3可知1mm污泥恒速时的干燥速度约为0.0035g/(g·s), 是10mm污泥干燥速率[约0.00025g/(g·s)]的14倍, 这说明污泥作为一种多孔介质, 料层越薄, 水分越容易从污泥内部迁移, 干燥速度也就越快, 要达到一定含水率所需的时间就越短, 所需能量就越少, 能量利用率就越高。

从图2.3可知, 污泥整个干燥过程可以分为: 预干燥阶段、恒速干燥阶段和降速干燥阶段。污泥在预干燥阶段, 物料自由水含量高, 随着物料温度的提高, 干燥速度逐渐加快, 因此存在一个较短的加速干燥阶段。进入恒速干燥阶段后, 由于向污泥提供的热量基本全部消耗于以液态转移的水分蒸发, 此时, 污泥表面水分蒸发速率几乎等于污泥内部水分向外部扩散的速率, 该阶段主要进行间隙水分的蒸发, 干燥速率基本是稳定的。当污泥含水率降低到一定程度(约65%)时, 污泥开始主要发生毛细水和吸附水的蒸发, 干燥速率减慢, 进入降速干燥阶段。

图2.2 不同厚度失水率随时间的变化

Fig. 2.2 Thin layer drying curves of sewage sludge cake at different thicknesses.

图2.3 150°C不同厚度污泥干燥的速度曲线

Fig. 2.3 Variation of drying rate as a function of moisture content for different thicknesses.

2.2.3 不同温度污泥干燥研究

2mm原污泥在不同温度下失水率随干燥时间 t 的变化曲线如图2.4所示。由图可知在其它条件相同的情况下，温度越高，经相同时间干燥后的物料含水量就越低，这是因为温度越高，传热推动力(温度差)就越大，干燥速度也就越快，要达到一定的含水量所需的时间就越短。可以看出，提高干燥温度对于干燥过程有利。

图2.4 不同温度失水率随时间的变化

Fig. 2.4 Thin layer drying curves of sewage sludge cake at different temperatures.

2.3 污泥薄层干燥动力学分析

2.3.1 污泥干燥曲线模型建立及参数的求解

引入薄层质量分析模型对污泥干燥曲线进行模拟，模型表达式见表 2.2。

表2.2 薄层干燥模型

Tab. 2.2 Thin-layer drying curve models considered

模型	表达式
Lewis ^[44]	$MR = \exp(-kt)$
Page ^[45]	$MR = \exp(-kt^y)$
Modified page ^[46]	$MR = \exp(-(kt)^y)$
Henderson and Pabis ^[47]	$MR = a \exp(-kt)$
Logarithmic ^[48]	$MR = a \exp(-kt) + c$

表2.3 150°C, 2mm污泥拟合值

Tab. 2.3 Statistical results obtained from thin-layer drying models (150°C, 2mm)

模型	模型系数值	r^2	X^2
Lewis	$k=0.00251$	0.9164	7.383×10^{-3}
Page	$k=0.00004058, y=1.68686$	0.9956	1.967×10^{-3}
Modified page	$k=0.00002406, y=1.68686$	0.9956	1.967×10^{-3}
Henderson and Pabis	$a=1.30109, k=0.00327$	0.9794	1.876×10^{-3}
Logarithmic	$a=1.48068, c=-0.30945, k=0.001916$	0.9974	2.419×10^{-4}

通过对不同模型相关系数 r^2 和方差 χ^2 的计算发现, Logarithmic模型的 r^2 在实验选定的条件在所有模型中数值最大, 并且 χ^2 值最小, 因此可以认为Logarithmic模型能够较好地模拟污泥薄层干燥。表2.3列举了150℃、2mm条件下的各个模型的参数, 表2.4为不同工况下Logarithmic模型的拟合结果。

表2.4 不同条件Logarithmic的情况
Tab. 2.4 Statistical results obtained from Logarithmic models

温度(℃)	厚度(mm)	模型系数值	r^2	χ^2
80	2	$a=0.8167, c=0.22064, k=0.000764$	0.9944	8.548×10^{-5}
120	2	$a=1.59227, c=-0.4921, k=0.00098$	0.9968	2.396×10^{-4}
150	1	$a=1.52287, c=-0.28456, k=0.00388$	0.9980	1.744×10^{-4}
150	2	$a=1.48068, c=-0.30945, k=0.001916$	0.9974	2.419×10^{-4}
150	4	$a=1.61731, c=-0.50979, k=0.000949$	0.9989	8.125×10^{-5}

图 2.5 对实验值和 Logarithmic 拟合值进行对比, 其数据基本上在斜率 45° 的直线周围, 因此说明 Logarithmic 模型较适用于薄层污泥干燥过程模拟。

图2.5 Logarithmic 拟合值与实验值关系

Fig. 2.5 Experimentally determined and predicted moisture ratio values at different conditions for the Logarithmic model.

2.3.2 污泥干燥过程的有效扩散系数

污泥干燥是水分从污泥内部向外界的扩散过程，通过Fick扩散定律可计算水分的有效扩散系数，对于本实验可以采用公式(2.4)^[45]计算污泥的扩散系数：

$$MR = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{\text{eff}} t}{4L^2}\right) \quad (2.4)$$

式中， D_{eff} 为有效扩散系数(m^2/s)；薄层污泥干燥采用单面受热形式，因此 L 取污泥厚度值(m)，即 $L=2 \times 10^{-3}\text{m}$ ； n 为实验采样数量。

为方便研究，将式(2.4)进行对数变换，转化为线性关系式(5)^[49]。由式(2.5)可知， $\ln MR$ 与干燥时间 t 呈线性关系，其斜率计算式为式(2.6)，根据式(2.6)可以计算得出有效扩散系数。由式(2.5)可知，干燥时间 t 与物料薄层厚度的平方成正比、与物料的有效扩散系数成反比。因此，污泥薄层厚度越大，达到相同的失水所需要的干燥时间就越长，所以薄层干燥能有效地缩短干燥时间。表2.5是计算得出的不同干燥温度污泥中水分的有效扩散系数，其值随着温度的升高而明显增大，变化为 $8.486 \times 10^{-10} \sim 4.386 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ 。其有效扩散系数变化在 $10^{-10} \sim 10^{-9}$ ，与Celma等对橄榄油污泥干燥从 20°C 到 80°C 扩散系数 $2.224 \times 10^{-10} \sim 6.993 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ ^[50]结论比较接近。

$$\ln MR = \ln \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D_{\text{eff}} t}{4L^2} \quad (2.5)$$

$$\text{Slope} = \frac{\pi^2 D_{\text{eff}}}{4L^2} \quad (2.6)$$

表2.5 有效扩散系数的值

Tab. 2.5 Values of effective diffusion coefficients obtained for sewage sludge at different temperatures

温度($^\circ\text{C}$)	有效扩散系数 (m^2/s)
80	8.486×10^{-10}
120	2.709×10^{-9}
150	4.386×10^{-9}

2.3.3 污泥干燥活化能研究

公式(2.7)是使用 Arrhenius 方程建立干燥条件与有效扩散系数的关系^[51]：

$$D_{\text{eff}} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.7)$$

式中， D_0 为Arrhenius方程指前因子(m^2/s)， E_a 为水分扩散的活化能(kJ/mol)， T 为该实验条件取加热板的温度(K)， R 为气体常数 $8.3143\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

对式(2.7)两侧进行对数转化为:

$$\ln D_{\text{eff}} = \ln D_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (2.8)$$

做有效扩散系数与温度关系图(图2.6), 其中 $\ln D_{\text{eff}}$ 与 $1/T$ 呈线性关系, E_a/R 是该直线的斜率。可以得到活化能 E_a 为29.56kJ/mol, D_0 为 $2.076 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{s}$ 。

图2.6 有效扩散系数与温度关系

Fig. 2.6 Arrhenius-type relationship between effective moisture diffusivity and temperature.

2.4 本章小结

本章主要讨论了不同条件下污泥薄层干燥试验, 进行了污泥薄层干燥的研究, 考察了温度及厚度对污泥干燥的影响, 利用薄层干燥模型对污泥干燥进行了模拟, 并计算了有效扩散系数及水分蒸发活化能, 得到了以下主要结论:

- (1) 污泥薄层干燥能快速降低含水率, 水分容易从污泥内部迁移出来。
- (2) 通过动力学模型研究, 发现Logarithmic模型更适合污泥的薄层干燥过程模拟, 可用于预测污泥干燥至不同程度所需要的时间。
- (3) 薄层污泥(2mm)在80°C~150°C干燥的有效扩散系数为 $8.486 \times 10^{-10} \sim 4.386 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 其值随着温度的升高而增大。
- (4) 薄层污泥(2mm)干燥蒸发水分的活化能为29.56kJ/mol。

3 脱水污泥干燥过程中污染物析出特性研究

本课题引入的薄层污泥干燥,扩大了污泥的表面积,不仅有利于污泥中水分的挥发,同时也利于污染物质的挥发。占脱水污泥质量大部分是水分,这些水分经干燥挥发出大量的水蒸气,并形成大量的冷凝水,而且由于污泥是有机物和无机物的复杂混合物,这些冷凝水很可能含有较高浓度的有机物、无机物等杂质,若不加以处理而随意排放的话,可能形成二次污染,引起地下水污染等严重后果,所以有必要对干燥冷凝水进行分析研究。

由于干燥时间比较短,薄层添加的物料比较少,为研究薄层干燥水分的挥发,需要选择较好的污泥干燥水分采集装置,本章根据在自行设计的实验台上进行污泥干燥短时间采集装置,研究了不同厚度、不同时间段、不同温度及污泥放置一段时间之后干燥的水分情况,为工程研究提供理论支持。

因此,需要通过对不同时间段的水质中污染物进行测试,结合不同时间段的污泥性质的变化,得到合适的干燥条件,并提出污染物质的处理意见。

3.1 污泥干燥热分析

污泥干燥热分析采用北京光学仪器厂生产的 WCT-1C 型微机差热天平,该天平为微机化的 DTA-TG-DTG 同时分析仪,它可以对微量试样同时进行差热分析,热重测量及热重微分测量。热重精度 $\pm 10\mu\text{g}$,差热精度 $\pm 1\mu\text{V}$,恒温精度优于 2°C ,天平主机真空度为 $2.5\times 10^{-2}\text{Pa}$,采用高纯氧化铝坩埚,坩埚容积为 0.06ml 。热重分析仪的基本构造是由精密天平和线性程序控温的加热炉所组成。差热天平的基本单元是微量电子天平、加热炉、温度控制器、气氛控制器、以及数模转换输出设备。其中天平和加热炉组成的测试单元是热重分析的核心,测量物理性质与温度的关系。温度控制器控制加热炉的加热功率,使加热炉按给定的方式和速度对样品进行加热。气氛控制器为样品提供所需的反应或保护性气氛。

差热天平是研究物质宏观热特性的基本仪器,其工作原理如图 3.1 所示。热重法(TG)是在程序控制温度下,测量物质质量与温度关系的一种技术。其主要特点是定量性强,能准确地测量物质的变化及变化的速率。差热分析的原理为:物质在受热过程中,当达到某一温度时,往往会发生熔化、凝固、晶型转变、分解、化合、吸附、脱附等物理或化学变化,并伴随着有焓的改变,因而产生热效应,其表现为物质与环境(样品与参比物)之间有温度差。若试样没有热效应,则它与参比物的温差为零;若试样在某一温度范围有吸热(或放热)反应,则试样温度将停止(或加快)上升,与参比物间产生温差。差

热分析(简称 DTA)就是通过温差测量来确定物质的物理化学性质的一种热分析方法。

图 3.1 差热天平工作原理图

Fig. 3.1 Working principle diagram of differential thermal balance

本试验采用直径为 5.8mm 的圆柱形坩埚，在空气气氛下由室温开始进行加热，可以考察在空气环境中，污泥的干燥和燃烧，设定的升温速率为 10°C/min，终止温度为 800°C 的试验。由于本试验针对干污泥(在 105°C 的干燥烘箱里烘干)和原污泥进行热分析，并考察干燥速率曲线(DTG)以及吸放热曲线(DTA)，结果如图 3.2 所示。

(a) 干污泥热分析曲线

(a) Drying analysis curve of dry sludge

(b) 含水率 86.39%污泥干燥热分析曲线

(b) Drying analysis curve of combustible sludge with 86.39% water content

图 3.2 不同含水污泥干燥热分析曲线

Fig. 3.2 Drying analysis curve of combustible sludge with different water content

从图 3.2 (a)干污泥失重率曲线可以发现,干污泥失重过程中存在 4 个失重峰。第 1 个失重峰主要发生在干燥初期到 800s 之间,主要是放置在 105℃条件下进行污泥干燥,仍有部分水分没有完全挥发,在此阶段进行了剩余水分的挥发,是吸热阶段。第 2 个失重峰存在于大约 900s~2200s 之间,温度约 160~400℃阶段,主要是由于污泥中的易挥发性有机物析出和燃烧引起的,该阶段既存在吸热过程,又存在放热过程,因此,推断出既有挥发性物质的析出又有其燃烧情况。DTG 曲线第 3 个峰发生在大约 2500~3000s,主要是污泥中难挥发性有机物燃烧引起,是放热阶段。第 4 个失重峰发生在约 3500s,不明显,主要是污泥中少量固定碳燃烧引起。

图(b)是脱水污泥进行热分析曲线图,由图可以看出主要存在着 3 个失重峰,第 1 个失重峰主要就是污泥干燥水分的减少,由于污泥含水量很大,因此,污泥失重主要发生在这个阶段。第 2 个失重峰,在 1800s 左右,这是由于挥发性有机物析出燃烧引起的。第 3 个失重峰,发生在 2500s 左右,是污泥中难挥发性有机物燃烧引起。而对于湿污泥,固体含量少,所以固定碳燃烧的失重峰很不明显。

对比图(a)、(b)可知,第二个失重过程湿污泥相对质量变化很小,这一方面由于脱水污泥固体含量非常少,另一方面是由于湿污泥干燥过程中水分蒸发会携带一部分易挥发性有机物析出。分析冷凝水质对了解污染物析出规律很有意义,这正是本章的研究内容。

3.2 干燥冷凝水水质分析试验部分

3.2.1 试验样品

试验所用污泥取自大连某污水处理厂脱水污泥，其湿基含水率为 86.39%，密度为 $1.03 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ，其物化性质同 2.1。

3.2.2 试验装置

污泥干化实验装置主要由恒温油浴、自制反应器、冷凝器、收集瓶、引风机等部分构成，见图3.3。

图3.3 实验装置

Fig. 3.3 Schematic diagram of indirect thermal drying experiment

3.2.3 试验方法

本次试验针对污泥干燥过程中产生的冷凝水进行分析，设定了四个不同的系列，分别是：

(1) 为检测不同温度的污泥冷凝水性质，分别设定了 120、130、140、150、160 及 180℃ 六个条件；

(2) 为检测不同干燥时间的污泥冷凝水性质，分别设定了 2、3、5、10min 及完全干燥五个条件；

(3) 为检测不同厚度污泥冷凝水的性质，分别设定了 1、2、3、4 及 5mm 五个条件；

(4) 另选取了两个状况(室温及 2℃ 冷藏)条件下，对污泥不同放置时间进行水质分析。

3.2.4 测定方法

针对冷凝水，本试验主要进行了水质 pH、COD、TOC、TN、TP、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、

NO_2^- -N 测定, 其分析项目及方法见表 3.1。

表 3.1 分析项目及方法
Table. 3.1 Analysis items and methods

分析指标	测定方法	仪器
pH 值	玻璃电极法	PHS-3C 精密 pH 计(Sartorius AG)
COD	“三·五”法	WMX-1 型微波密封消解 COD 速测仪
NH_4^+ -N	纳氏试剂分光光度法	Spectrum722E 可见分光光度计
NO_3^- -N	紫外分光光度法	UV-1700 uv-visible 分光光度计
NO_2^- -N	N-(1-萘基)-乙二胺光度法	Spectrum722E 可见分光光度计
TP	钼酸铵分光光度法	721 分光光度计
TN	仪器法	TNM-1 总氮分析仪(Shimadzu Corporation, Japan)
TOC	仪器法	总有机碳分析仪(Shimadzu Corporation, Japan)

其中, 化学需氧量(COD)、氨氮(NH_4^+ -N)、亚硝酸氮(NO_2^- -N)、硝酸氮(NO_3^- -N)根据标准方法测量^[52]。

3.3 不同温度干燥冷凝水水质分析

分别取相同质量脱水污泥, 平铺在反应器底部, 污泥厚度约为2mm, 控制恒温油浴锅温度, 将反应器放入油浴锅内并开始计时, 为方便对比, 设定干燥时间为5min, 分析冷凝水中pH、COD、TOC、TN、TP、 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N和 NO_2^- -N等水质指标的变化。实验共设6个温度系列, 即120℃、130℃、140℃、150℃、160℃和180℃干燥温度, 使得间隙水完全挥发, 选取干燥过程中水分析出容易的时间段, 该时间段污泥干燥速度较快, 各个温度条件下都能达到失去间隙水的效果, 因此有必要进行对比研究。

3.3.1 pH 值的变化

pH值随干燥温度的变化见图3.4所示。由图可知, 污泥薄层干燥在设定温度下, 收集到的冷凝水pH范围是6.91~7.37, 符合污水处理厂污水排放要求的标准范围^[53]。可见, 薄层干燥方式的冷凝水基本上显中性, 这主要是由于挥发的冷凝水中, 有较少的挥发的有机酸和 NH_3 -N体系构成一个缓冲体系^[36], 因此pH值变化不大, 形成了中性体系, 这有利于后续的冷凝水厌氧消化处理。

因此, 薄层干燥所产生的冷凝水pH为中性, 对于冷凝水的后续处理降低了难度, 不需要专门培养耐酸、耐碱的降解生物菌种, 节省了处理成本。

图3.4 不同干燥温度下冷凝液pH变化曲线

Fig. 3.4 pH value for different drying temperature

3.3.2 TOC、COD 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3.5是污泥干燥冷凝水中总有机碳浓度与干燥温度之间的关系。

由图可见，干燥冷凝水的TOC随温度的升高而增长，140~150°C增长尤为明显，增长速度最快，因此，干燥温度越高，随之带来的有机碳的量增加，高温干燥增加了冷凝水的处理难度。

图3.5 不同干燥温度下冷凝液TOC变化曲线

Fig. 3.5 TOC for different drying temperature

化学需氧量(又称COD)是水体中易被氧化剂氧化的物质所消耗氧化剂的数量,是评价水体中有机物质相对含量的重要指标,图3.6是反映化学需氧量(COD)与干燥温度之间的关系,由图可见,COD的总体变化趋势也是逐渐增大的,其值增长最快的温度段也是140~150°C,在150°C时,COD的浓度达到了850mg/L,属于高浓度有机废水,可见,干燥冷凝水属于高浓度有机废水,须处理后才能达标排放。

图3.6 不同干燥温度下冷凝液COD变化曲线

Fig. 3.6 COD for different drying temperature

图3.5、3.6显示,薄层干燥温度低于140°C,干燥冷凝水TOC、COD浓度均与干燥温度变化关系不大,可见,低温干燥冷凝水中的TOC、COD来自干燥过程低分子有机物的挥发冷凝,且干燥温度低于140°C时已基本挥发完全,因此,干燥温度在120~140°C间,TOC、COD几乎不变。干燥温度高于140°C后,TOC、COD随干燥温度的升高而增大,因为高于这个温度段,薄层污泥干燥由于受热较好,使得污泥微生物细胞开始发生水解、溶胞,脂肪类水解成小分子后挥发冷凝,所以干燥冷凝水的TOC、COD值较低温有个大幅度的提高。

3.3.3 TN、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N和NO₂⁻-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。因此,伴随着干燥过程中水分的挥发,氮元素也随着水分挥发出去,图3.7中,(a)、(b)和(c)分别反映了TN、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N和NO₂⁻-N在污泥干燥过程中的转化情况。

(a) 不同干燥温度下冷凝液TN变化曲线

(a) TN for different drying temperature

(b) 不同干燥温度下冷凝液NH₄⁺-N变化曲线

(b) NH₄⁺-N for different drying temperature

(c) 不同干燥温度下冷凝液NO₃⁻-N、NO₂⁻-N变化曲线

(c) NO₃⁻-N、NO₂⁻-N for different drying temperature

图 3.7 不同干燥温度下冷凝液 TN 、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 变化曲线

Fig. 3.7 TN、NH₄⁺-N 、NO₃⁻-N and NO₂⁻-N for different drying 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。干燥温度越高，水解越完全^[54]，因此冷凝水中 TN 和 NH₄⁺-N 的浓度也在不断增大，干燥温度 150°C，冷凝水中的 TN 浓度达到 80mg/L，NH₄⁺-N 浓度达 65 mg/L。图 3.1(b)显示氨氮浓度随干燥

温度增大较快, 增长最快的温度段仍是 140~150℃温度段, 120~140℃冷凝水的 TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的值比较稳定, 变化不大。

由于 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 是水质中的无机成分, 挥发与温度关系不大, 因此其值与温度没有比较明显的关系。

3.3.4 TP 的变化

由于磷是非挥发性物质, 因此, 干燥的冷凝水中, 总磷含量是 0, 所以, 干燥的冷凝水中, 不用进行对磷的处理。

3.3.5 不同温度干燥冷凝水水质分析小结

(1) 干燥冷凝水中, 挥发的有机酸和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 体系构成一个缓冲体系, 因此 pH 值变化不大, 形成了中性体系, pH 值保持在 6.91~7.37, 为后续处理节约了成本。

(2) 薄层污泥干燥温度高于 140℃, TOC、COD 随干燥温度的升高而增大的明显, 140~150℃ TOC、COD 的增长最大。

(3) 140~150℃ 薄层污泥干燥冷凝水的 TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 增加最大, 低于 140℃ 时, 其值比较稳定, 变化不大。

(4) 由于干燥冷凝水中析出的主要污染物 TOC、COD、TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 均在 150℃ 时有个较大的提高, 因此, 薄层干燥的温度不宜超过 150℃。

(5) 干燥冷凝水属于超标的有机废水, 需处理达标后进行排放。

3.4 不同干燥时间冷凝水水质分析

分别取相同质量脱水污泥, 平铺在反应器底部, 污泥厚度约为 2mm, 控制恒温油浴锅加热温度 150℃, 将反应器放入油浴锅内并开始计时, 设定 2、3、5、10 及 20min 五个干燥时间系列, 仍然分析冷凝水中 pH、COD、TOC、TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 等水质指标。由于薄层干燥速度很快, 所以前期时间是干燥水挥发最快的阶段, 当 20min 时, 污泥已经完全干燥, 进行了这五个时间段的干燥水分析, 了解污泥中污染物随时间变化的规律。

3.4.1 pH 值的变化

pH 值随干燥时间的变化见图 3.8 所示。由图可知, 污泥薄层干燥在设定时间下, 收集到的冷凝水 pH 在 7.09~7.61 之间, 仍然显中性, 因此, 薄层干燥各个时间段所产生的冷凝水基本都是中性, 节省了处理成本。

图3.8 不同干燥时间下冷凝液pH变化曲线

Fig. 3.8 pH value for different drying time

3.4.2 TOC、COD 的变化

由于污泥中有机物(碳水化合物、脂肪及蛋白质)不断溶化、水解、蒸发和冷凝。图3.9和3.10是污泥干燥冷凝水中总有机碳浓度、化学需氧量与干燥时间之间的关系。

由图可见，干燥冷凝水的TOC、COD值均随时间的增长而升高，其中，TOC从干燥2min的268.8mg/L开始升高，当干燥10min时，达到319.3mg/L，有机碳污染物在污泥干燥过程中，挥发速度在增加，因此，随着时间的推移，有机污染物析出量越多，图中显示其析出速度最快阶段是2~3min，可知，污泥中有机挥发物质在干燥初期析出速度更快。

COD的值也是随着干燥时间的增长不断增加，变化规律与TOC类似，增长最快的也是初期阶段，当干燥2min时，COD的值约为600mg/L，属于高浓度有机废水，必须回收处理。

图3.9 不同干燥时间冷凝液TOC变化曲线
Fig. 3.9 TOC for different drying time

图3.10 不同干燥时间冷凝水COD变化曲线
Fig. 3.10 COD for different drying time

3.4.3 TN、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 的变化

图 3.11 (a)、(b)、(c)分别反映了 TN、NH₄⁺-N、NO₃⁻和 NO₂⁻在污泥干燥过程中的变化情况。由于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。干燥时间越长，水解越完全，所以，随着干燥时间的增加，冷凝水中的氮含量不断增加；由图可见，冷凝水中 TN 和 NH₄⁺-N 的浓度也是在干燥初期增加较快，冷凝水中干燥 2min 时，NH₄⁺-N 值达到了 53.8mg/L，属于超标废水，因此需要后续对冷凝水进行氮处理。NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 是水质中的无机成分，从干燥时间变化关系图中可以看出，其值也遵循随时间增加而变大的规律。

图 3.11 不同干燥时间下冷凝液 TN、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 变化曲线

Fig. 3.11 TN, NH₄⁺-N, NO₃⁻-N and NO₂⁻-N for different drying time

3.4.4 不同时间干燥冷凝水水质分析小结

(1) 薄层干燥冷凝水中，由于各个阶段挥发的有机酸和NH₃-N的量都差不多，因此干燥冷凝水水质仍然构成一个缓冲体系，其pH值范围是7.09~7.61。

(2) 薄层污泥干燥TOC、COD随干燥时间的增长而增大，2~3min是TOC、COD的增长最快的阶段。

(3) 薄层污泥干燥TN、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N和NO₂⁻-N的值也随着干燥时间的增长而增

大, 2~3min同样也是TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的增长最快的阶段。

(4) 干燥是水和污染物同时析出的过程, 其析出浓度均随着时间的增加而提高, 干燥污染物析出变化最快阶段是在干燥初期阶段。

(5) 干燥冷凝水属于超标的有机废水, 均需处理达标后进行排放。

3.5 不同厚度干燥冷凝水水质分析

由于薄膜式污泥干燥的最大特点就是污泥干燥的厚度较小, 因此, 本节针对不同厚度的污泥进行考察研究。

第一步, 分别四种不同质量的脱水污泥, 平铺在反应器底部, 污泥厚度分别为 1、2、3、4mm, 控制恒温油浴锅加热温度 150°C , 将反应器放入油浴锅内并开始计时, 计时时间为 5min; 第二步, 取两种不同厚度的脱水污泥, 铺在反应器底部, 污泥厚度分别为 2、5mm, 控制恒温油浴锅加热温度 150°C , 将反应器中的污泥进行完全干燥。

对上述两个对比实验的污染物仍然分析冷凝水中 pH、COD、TOC、TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 等水质指标。对这些不同厚度的污泥进行对比, 了解污泥干燥冷凝水不同厚度的水质情况。

3.5.1 pH 值的对比

pH值随干燥厚度的变化见图3.12所示。由图可知, 不同厚度污泥干燥收集到的冷凝水pH范围是6.74~7.46, 析出的冷凝水pH值与干燥厚度没有太大的关系, 干燥冷凝水系统基本上显中性, 原因仍然是由于挥发的冷凝水中, 有较少的挥发的有机酸和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 体系构成一个缓冲体系, 而挥发出来的有机酸和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的速度相近, 使得pH值变化不大, 形成了中性体系。

图3.12 pH值与干燥厚度关系

Fig. 3.12 pH value with drying thickness

3.5.2 TOC、COD 值的对比

由于随着干燥时间的不断增加，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3.13和3.14分别是污泥干燥冷凝水中总有机碳浓度及化学需氧量与干燥厚度之间的关系。从图中可见，其变化趋势是随着厚度的增加而降低，但差距不大。由于干燥时间是相同的，对于污泥厚度越小，其干燥速度越快，相同量污泥的吸收热量越多，因此污泥的干燥程度越高，污染物越容易挥发出来。在相同时间内，污泥干燥冷凝水TOC、COD最小值分别是263.6 mg/L和739.6mg/L，均属于超浓度的有机废水，因此需要达标排放。

图3.13 TOC 与干燥厚度关系

Fig. 3.13 TOC with thickness

图3.14 COD与干燥厚度关系

Fig.3.14 COD with thickness

3.5.3 TN、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 值的对比

图 3.15 (a)、(b)、(c)、(d)分别反映了 TN、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 在不同厚度情况下污泥干燥冷凝水变化情况。

图 3.15 TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 与干燥厚度关系

Fig. 3.15 TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ with drying thickness

(1)TN 的对比

污泥中的有机氮主要以蛋白质形式存在。由图3.15(a)可见，TN随着厚度的增加其浓度降低，其性质与TOC类似，因此，相同干燥时间，污泥层越薄，越容易析出含氮有机污染物，其最小值是73.14mg/L，属于超标废水。

(2) $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的对比

图3.15(b)显示的是污泥干燥过程中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的不同关系对比，图中当厚度是3mm时，析出的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度最高，由于 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 溶液显酸性，因此对应pH值在3mm时最小，但经试验验证， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的值与污泥厚度关系不大。

(3) NO_3^- -N和 NO_2^- -N的对比

图 3.15(c)、(d)显示 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 的浓度变化情况, NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 是水质中的无机成分, 其挥发速度与厚度关系不是很大。

3.5.4 完全干燥的对比

取 150°C 下分别设置 2mm 和 5mm 两种污泥, 进行完全干燥, 得到不同干燥条件下的 COD、 NH_4^+ -N 及 NO_3^- -N 的关系如下:

(1) COD 的关系

由图 3.16 可以看出, 在完全干燥的情况下, 5mm 污泥干燥冷凝水的 COD 高达约 1500mg/L, 是 2mmCOD 值(约 1000mg/L)的 1.5 倍, 在相同的干燥程度情况下(含水率相同), 污泥越厚, 干燥时间越长, 析出的污染物浓度越高。

图3.16 不同厚度COD完全干燥对比

Fig.3.16 COD for different thicknesses of all drying

(2) NH_4^+ -N 的关系

图 3.17 反映的是不同厚度污泥完全干燥时, 污泥冷凝水 NH_4^+ -N 的对比, 发现其性质与 COD 基本相同, 5mm 的污泥完全干燥析出的 NH_4^+ -N 浓度也是约是 2mm 完全干燥的 1.5 倍。

图3.17 不同厚度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 完全干燥对比

Fig. 3.17 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ for different thicknesses of all drying

(3) $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的关系

图3.18 不同厚度 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 完全干燥对比

Fig. 3.18 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ for different thicknesses of all drying

图 3.18 反映的是不同厚度污泥完全干燥时，污泥冷凝水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的对比，由于这是无机物质，所以规律不像有机物分解那么明显，但通过图形对比发现，5mm 的污泥完全干燥析出的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度仍然比 2mm 的高。

(4) 不同厚度污泥完全干燥结论

通过不同厚度污泥完全干燥实验的对比,发现脱水污泥干燥厚度越大,所需要的干燥时间也就越长,污泥受热越充分,析出的量也就越大,浓度也就越高,处理难度也就加大了。因此,达到相同的干燥效果,污泥干燥厚度越薄,干燥析出的污染物浓度相对越低。

3.5.5 不同厚度干燥冷凝水水质分析小结

针对 150℃不同厚度污泥进行的对比,对于相同干燥时间和相同干燥程度的污泥干燥得到结论如下:

- (1) 不同厚度污泥干燥冷凝水 pH 范围是 6.74~7.46,呈中性。
- (2) 在相同干燥时间内,污泥干燥程度越大,其 TOC、COD 和 TN 的值就越大,其值随着厚度的增加而减少,但差距不大。
- (3) 在相同干燥程度的条件下,污泥干燥时间越长,污泥受热越充分,其析出污染物浓度越高。
- (4) 为达到较好的污泥干燥效果,推荐选择污泥干燥厚度越薄越好,最好在 2mm 左右,既保证了干燥效率,污染物析出量又相对较低。

3.6 污泥放置对干燥冷凝水水质分析的影响

污泥是有机物和无机物的复杂混合物,若不及时的处理处置,而随意放置,很容易发酵变质,释放出恶臭气体,引来蚊蝇,污染环境,因此需要尽快对污泥进行干化处理。本节针对不同温度条件下放置不同时间的脱水污泥进行跟踪测试,观察污染物的变化情况。

选取了两种污泥放置温度条件:一种是室温条件下,约 20℃密封保存,防止水分挥发;另一种是在 2℃环境中密封冷藏保存。每隔一定时间取相同质量的污泥,平铺在反应器中,设定干燥温度 150℃,干燥时间 5min,干燥厚度为 2mm,收集干燥冷凝水,进行冷凝水水质分析。同样在实验室条件下分析冷凝水中 pH、COD、TOC、TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 等水质指标的变化。

3.6.1 pH 值的变化

2℃时pH值变化情况见图3.19,冷凝水的pH变化范围是7.2~7.6,变化不明显,经放置的污泥仍然显中性,说明污泥放置时间对pH值影响不大。

图3.19 pH值与放置时间关系
Fig. 3.19 pH value with settle time

3.6.2 TOC、COD 的变化

图3.20是污泥干燥冷凝水中总有机碳浓度与2℃时放置时间的关系。

图3.20 TOC 与放置时间关系
Fig. 3.20 TOC with settle time

图3.21 COD与放置时间关系
Fig. 3.21 COD with settle time

由图可见，干燥冷凝水的TOC随放置时间的增长而升高，有一个很明显的上升趋势，TOC的值与放置时间基本上呈线性关系，由于污泥中有机物(碳水化合物、脂肪及蛋白质)不断溶化、水解，随着放置时间的增加，其有机物质被分解的程度也就越高，干燥挥发出来的冷凝水TOC的值也就越大。因此，经放置的污泥干燥冷凝水水质有机碳污染

程度加强。

图 3.21 是 COD 浓度与放置时间的变化曲线，图中的两条曲线分别是在 20℃、2℃ 放置时 COD 变化曲线，由图可以清晰看出，在 20℃ 下，污泥变质是非常快的，其干燥冷凝水的化学需氧量急剧增加，而 2℃ 下的污泥冷凝水的 COD 增加比较缓慢，因此在 2℃ 下污泥厌氧消化过程不明显，而常温条件下，污泥厌氧发酵进程非常快，20℃ 污泥放置 40h 后已经产生恶臭气味，无法进行后续实验。

3.6.3 TN、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 的变化

对 20℃、2℃ 不同放置时间干燥冷凝水进行了跟踪测试分析，TN、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 的变化情况如下：

(1) TN 的变化

图 3.22 是在 2℃ 条件下污泥放置干燥冷凝水总氮与放置时间的变化关系曲线，从图中可以显示总氮的变化量也随着放置时间的增加而提高，其变化近似呈线性关系，但 2℃ 时污泥总氮变化趋势不是很明显。

图3.22 TN与放置时间关系

Fig. 3.22 TN with settle time

(2) NH₄⁺-N 的变化

图3.23是不同放置温度下的污泥冷凝水NH₄⁺-N随放置时间的变化曲线。

图3.23 NH₄⁺-N与放置时间关系

Fig. 3.23 NH₄⁺-N with settle time

(3) NO₃⁻-N和NO₂⁻-N的变化

(a) NO₃⁻-N 与放置时间关系

(a) NO₃⁻-N with settle time

(b) NO₂⁻-N与放置时间关系

(b) NO₂⁻-N with settle time

图3.24 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 与放置时间关系

Fig. 3.24 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N with settle time

由图可知，污泥冷凝水中NH₄⁺-N的变化比较明显，主要是由于污泥放置过程中，蛋白质不断地溶解后水解，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，这样一旦加热，氨氮能够较快的挥发出来，因此氨氮的浓度随放置时间变化比较快，随放置时间有一个非常明显的增加。从图中明显看出，20°C时的

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 变化非常快,可以断定在温度较高的条件下,污泥中蛋白质溶解及水解的速度较快,因此污泥变质比较明显。

图3.24(a)、(b)分别是 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 在2℃放置其浓度与放置时间的变化曲线,由于污泥是多成分复杂的有机无机混合体, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 是其中的无机成分,其变化没有较强的规律性。

3.6.4 不同放置时间干燥冷凝水水质分析小结

(1) 污泥干燥冷凝水污染物 COD、TOC、TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度均随着放置时间的增加而升高。

(2) 污泥经放置其干燥冷凝水的 pH 值变化不大,析出的冷凝水仍然显中性。

(3) 污泥在 20℃条件下放置比 2℃时污染物析出的浓度大,污泥变质明显。

(4) 2℃条件下放置的污泥除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度变化较大之外,其它污染物污染程度增加幅度较小。

(5) 低温条件较适合污泥保存。

(6) 脱水污泥干燥冷凝水污染物随放置时间的增加浓度增大,因此,脱水污泥应尽快进行干燥处理,减少后期处理难度。

3.7 本章小结

本章针对薄层污泥干燥冷凝水水质进行了跟踪分析,通过在自行设计的实验台上进行污泥干燥冷凝水采集,研究了不同厚度、不同时间段、不同温度及不同污泥放置温度后干燥的冷凝水水质参数,对水质中 pH、COD、TOC、TN、TP、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 等污染指标进行测试,得到以下结论:

(1) 通过干污泥及脱水污泥热分析结果对比显示,污泥干燥时水分蒸发携带一部分易挥发性有机物。

(2) 在各个污泥薄层干燥过程中,挥发得到的冷凝水形成缓冲溶液,其pH介于6~8。

(3) 污泥干燥冷凝水污染物浓度随干燥温度的升高而增大,140~150℃段增加最明显。

(4) 污泥干燥冷凝水污染物浓度随干燥时间的增加而增大,干燥初期污染物挥发速度增加较大。

(5) 相同干燥时间内,污泥干燥层越薄,污染物析出浓度越大;相同干燥程度,污染物析出浓度随着厚度的增加而增大。

(6) 污泥经放置干燥冷凝水污染程度增加,放置温度越高,污染程度越大,污泥应

在低温保存。

(7) 污泥干燥冷凝水属于超标有机废水，需要达标排放。

4 结论与展望

4.1 结论

本文主要研究了污泥薄层干燥及动力学特性,并对污泥干燥过程中析出的冷凝水进行了跟踪水质分析,测定其水体中污染物参数,得到主要结论如下:

(1) 脱水污泥薄层干燥及其动力学特性分析

① 在自主设计的实验台上,测定了不同厚度及不同温度条件下污泥干燥质量变化情况,做出不同厚度、温度条件下污泥干燥的失水率曲线,以及计算出污泥干燥速率的变化情况。引入薄层干燥动力学模型,对污泥薄层干燥进行数值模拟,计算得到 Logarithmic 模型的模拟相关系数 0.994 以上,比较适用于污泥的薄层干燥过程模拟,可用于预测污泥至不同含水率所需的干燥时间。

② 通过计算得到 2mm 污泥 80℃~150℃干燥的有效扩散系数为 $8.486 \times 10^{-10} \sim 4.386 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$,其值随着温度的升高而增大,最后计算获得干燥蒸发水分的活化能为 29.56kJ/mol。

(2) 脱水污泥干燥过程中污染物析出特性研究

① 污染物质随着污泥干燥的水分析出而挥发出来。

② 污泥干燥冷凝水水质污染物性质受干燥温度、污泥厚度、干燥时间及污泥放置时间等参数影响,得到的冷凝水呈中性。

③ 污泥干燥冷凝水污染物含量随干燥温度的升高而增大,140~150℃段增加最明显;污染物浓度随干燥时间的增加而增大,干燥初期污染物挥发速度较快;相同干燥时间条件下,污泥干燥层越薄,污染物析出浓度越大,其值相差不大;相同干燥程度,污染物析出浓度随着厚度的增加而增大;污泥经放置干燥冷凝水污染程度增加,而放置温度越高,污染程度越大,低温条件较适合污泥的保存。

④ 污泥干燥冷凝水属于超标有机废水,需要达标排放。

4.2 展望

污泥干燥是一个很重要的课题,本文研究了污泥薄层干燥的干燥特性和冷凝水水质分析,结果显示,污泥薄层干燥能够提高干燥效率,同时得出干燥冷凝水水质须处理方可达标排放。得出的结果在一定程度上能反应污泥干燥的性质,但是还很不全面,还需要以后在以下几个方面进行努力。

(1) 本文对冷凝水水质污染进行了研究,探讨了其机理,但没有进一步证明其机理。

- (2) 本文进行的薄层干燥研究还限于固定干燥，与实际应用的连续进料还有一定差别。
- (3) 本文没有考虑干燥过程中干燥尾气的污染分析。

参 考 文 献

- [1] 丘锦荣, 吴启堂, 卫泽斌, 等. 城市污泥干燥研究进展[J]. 生态环境, 2007. 16(2): 667-671.
- [2] 陈红英, 王红涛. 城市污水处理厂污泥的资源化利用研究[J]. 浙江工业大学学报, 2007. 35(3): 337-340.
- [3] 邹绍文, 张树清, 王玉军, 等. 中国城市污泥的性质和处置方式及土地利用前景[J]. 中国农学通报, 2005. 21(1): 198-201.
- [4] 徐强, 张春敏. 污泥处理处置技术及装置[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [5] 刘亮, 张翠珍. 污泥燃烧热解特性及其焚烧技术[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2006.
- [6] 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.
- [7] 安丽, 陈祖奇, 潘智生, 等. 污泥处置方法的研究[J]. 环境工程, 2000. 18(1): 40-43.
- [8] 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, 2005. 1-2.
- [9] 马荣林. 污泥中苯系物的释放与控制研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2006.
- [10] 王伟云. 脱水污泥流变特性及表观干燥动力学研究[D]. 沈阳: 沈阳航空工业学院, 2007.
- [11] 何晶晶, 顾国维, 李笃中, 等. 城市污泥处理与利用[J]. 北京: 科学出版社, 2003. 1-21, 126-129, 256-283.
- [12] 牛波, 吕鸿雁. 污水处理厂污泥处理处置方法[D]. 地下水, 2005. 27(3): 202-203.
- [13] 赵丽君, 张大群, 陈宝柱. 污泥处理与处置技术的进展[J]. 中国给水排水, 2001. 17(6): 23-25.
- [14] 张辰, 王国华, 孙晓. 污泥处理处置技术与工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [15] Lowe P. Developments in the thermal drying of sewage sludge[J]. Waste and Environment, 1995. 10(9): 306-310.
- [16] 胡锋平, 朱自伟, 李伟民, 等. 城市污水处理厂污泥浓缩工艺的应用与发展趋势[J]. 重庆建筑大学学报, 2004. 26(5): 124-127.
- [17] 聂永丰. 三废处理工程技术手册(固体废物卷) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 405-407.
- [18] 曹恒武, 田振山. 干燥技术及其工业应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2003. 1-7.
- [19] 王伟云, 李爱民. 温度及特征尺度对污泥表观干燥动力学的影响研究[J]. 安全与环境学报, 2007. 7(6): 7-10.
- [20] 赵庆良, 刘雨. 废水处理与资源化新工艺[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006. 319-320.
- [21] 邵立明, 何晶晶. 城市污水厂污泥热干燥处理与利用的可行性分析[M]. 上海: 上海科教文献出版社, 2000. 268.
- [22] Vaxelaire J, Bongiovanni J M, Mousques P, et al. Thermal Drying of Residual Sludge[J]. Wat Res, 2000. 34(17): 4318-4323.
- [23] 朱南文, 徐华伟. 国外污泥热干燥技术[J]. 给水排水, 2002. 28(1): 16-19.

- [24] Salihoglu N K, Pinarli V, Salihoglu G. Solar drying in sludge management in Turkey[J]. *Renewable Energy*, 2007. 32(10): 1661-1675.
- [25] 丘锦荣, 吴启堂, 卫泽斌, 等. 利用塑料棚和日光干燥废弃植物体和污泥的初步试验[J]. *农业工程学报*, 2006. 22(5): 211-214.
- [26] 雷海燕, 李惟毅, 郑宗和. 污泥的太阳能干燥实验研究[J]. *太阳能学报*, 2004. 25(4): 479-482.
- [27] Haque K E. Microwave energy for mineral treatment processes: a brief review[J]. *Int J Miner Process*, 1999. 57(1): 1-24.
- [28] Krieger-Brockett B. Microwave pyrolysis of biomass[J]. *Res Chem Intermed*, 1994. 20(1): 39-49.
- [29] Monsef-Mirzai P, Maund J K, McWhinnie W R, et al. Rapid microwave pyrolysis of coal [J]. *Fuel*, 1995. 74(1): 20-27.
- [30] Idris A, Khalid K, Omar M. Drying of silica sludge using microwave heating[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2004. 24(5-6): 905-918.
- [31] 李丹阳, 陈刚, 张光明. 超声波预处理污泥研究进展[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003. 4(8): 70-72.
- [32] 张光明, 吴敏生, 张维昊, 等. 城市污泥超声波处理技术[J]. *城市环境与城市生态*, 2003. 12(6): 258-259.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] Vaxelaire J, Bongiovanni J M, Mousques P, et al. Thermal drying of residual sludge [J]. *Water Res*, 2000. 34(17): 4318-4323.
- [36] 王兴润, 金宜英, 王志玉, 等. 污水污泥间壁热干燥实验研究[J]. *环境科学*, 2007. 28(2): 407-410.
- [37] 王兴润, 金宜英, 杜欣, 等. 污水污泥动态间壁热干燥特性及工艺[J]. *化工学报*, 2007. 58(9): 2211-2215.
- [38] Shimp G F, Rowan J M, Carr J S. Continue Emergence of Heat Drying: A Technology Update. *Proceedings 14 th Annual WEF Residuals and Biosolids Management Conference*[C], USA. 2000.
- [39] 杨小文, 杜英豪. 国外污泥干化技术进展[J]. *给水排水*, 2002. 28(2): 35-36.
- [40] 王兴润, 金宜英, 聂永丰. 国内外污泥热干燥工艺的应用进展及技术要点[J]. *中国给水排水*, 2007. 23(8): 5-8.
- [41] 刘恒明, 魏海峰, 刘靖, 等. 大连市污水处理厂污泥处置现状与展望[J]. *市政技术*, 2007. 25(4): 273-274.
- [42] Midilli A. Determination of pistachio drying behaviour and conditions in a solar drying system[J]. *International Journal Energy Research*, 2001. 25: 715-725.

- [43] Thakor N J, Sokhansanj S, Sosulski F W, et al. Mass and dimensional changes of single canola kernels during drying[J]. *Journal of Food Engineering*, 1999. 40: 153-160.
- [44] Ayensu A. Dehydration of food crops using a solar dryer with convective heat flow[J]. *Solar Energy*, 1997. 59(4-6): 121-126.
- [45] Akgun N A, Doymaz I. Modelling of olive cake thin-layer drying process[J]. *Journal of Food Engineering*, 2005. 68(4): 455-461.
- [46] White G M, Ross J, Ponekert R. Fully exposed drying of popcorn[J]. *Transactions of the ASAE*, 1981. 24: 466-468.
- [47] Henderson S M, Pabis S. Grain drying theory, II. Temperature effects on drying coefficients[J]. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 1961. 6(3): 169-174.
- [48] Togrul I T, Pehlivan D. Mathematical modelling of solar drying of apricots in thin layers[J]. *Journal of Food Engineering*, 2002. 55(3): 209-216.
- [49] Tutuncu M A, Labuza T P. Effect of geometry on the effective moisture transfer diffusion coefficient[J]. *Journal of Food Engineering*, 1996. 30: 433-447.
- [50] Celma A R, Rojas S, López F, et al. Thin-layer drying behaviour of sludge of olive oil extraction[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007. 80(4): 1261-1271.
- [51] Madamba P S, Driscoll R H, Buckle K A. The thin-layer drying characteristics of garlic slices[J]. *Journal of Food Engineering*, 1996. 29(1): 75-97.
- [52] 水和废水检测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社. 第四版, 2002.
- [53] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB18918-200. 城镇污水处理厂污染物排放标准. 中华人民共和国国家标准[S], 2002. ICS 13.060.30. Z 60.
- [54] 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.

攻读硕士学位期间发表学术论文情况

姜瑞勋, 李爱民, 王伟云. 脱水污泥薄层干燥特性及动力学模型研究. 中国环境科学(EI 检索期刊), 2009, 29(3). 主办单位: 中国环境科学学会, 属论文第 2 章。

致 谢

论文完成之际，首先要感谢我的导师李爱民教授，是他的诲人不倦、悉心指导，让本文得以顺利完成。李老师严谨的治学作风、敏锐的洞察力、不断创新的学术精神以及平易近人的处事方式使我深受裨益，在此向李老师致以深深的谢意和敬意。

特别感谢王伟云师姐、毛燎原师兄，通过一起进行项目开发，积累了宝贵的实际经验，并为我课题的开展不断提出宝贵建议。

感谢在学习过程中给予我很多帮助及意见的高宁博、王刚、栾敬德、鞠茂伟师兄，还要感谢课题组内的所有同仁，在一起学习生活的日子里，大家相处愉快，留下了很多快乐美好的回忆，从你们身上我也学习到了很多。

感谢为试验顺利完成进行帮助的王晓琳同学。

感谢伴我一同走过硕士阶段的宋庆彬同学，通过生活中、学习中、项目工作中相互帮助及鼓励让我度过了愉快的研究生学习。

感谢环境与生命学院所有曾经给予我帮助的老师、同学、朋友们。

感谢参加本论文评阅、答辩和提出宝贵建议的所有专家和老师们。

最后，我要衷心感谢我的家人，你们的关爱和支持是我克服困难、不断前进的动力。