

## 预加热对柠檬酸脱水污泥冬季生物干化的影响

张 晨<sup>1</sup>,李杨杨<sup>1</sup>,董黎明<sup>1\*</sup>,王金伟<sup>2\*\*</sup>,刘岩峰<sup>1</sup>,于湛秋<sup>1</sup> (1.北京工商大学,中国轻工业清洁生产和资源综合利用重点实验室,北京 100048; 2.潍坊英轩实业有限公司,山东 潍坊 261000)

**摘要:** 利用预加热污泥( $15^{\circ}\text{C}$ ~ $30^{\circ}\text{C}$ )方式进行了柠檬酸脱水污泥冬季生物干化的效果及机理研究。结果表明,脱水污泥预热至  $20^{\circ}\text{C}$  时可使生物干化高温期维持 5.5d 且最高温度可达  $57^{\circ}\text{C}$ ,干化 14d 污泥含水率从 70% 下降至 34.80%,同时结合水含量降低了 65.58%,远高于其他预热组的 44.39%~49.53% 的结合水去除率。能量平衡分析结果表明,污泥预热至  $25^{\circ}\text{C}$  的生物产热量最高,但预热至  $20^{\circ}\text{C}$  时用于水分蒸发的能量利用率最高,占总消耗热量的 82.62%。此外,污泥胞外聚合物的蛋白质和多糖分析显示,LB-EPS 和 TB-EPS 中蛋白质与多糖的比值和污泥结合水含量呈正相关,高温期 Slime-EPS、LB-EPS、EP-EPS 层蛋白质含量显著降低,说明蛋白质降解是柠檬酸脱水污泥生物干化的主要产热与脱水机理。

**关键词:** 柠檬酸; 脱水污泥; 生物干化; 结合水; 蛋白质; 多糖; 能量平衡

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2019)07-2928-10

**Effect of pre-heating on bio-drying of citric acid dewatered sludge in winter.** ZHANG Chen<sup>1</sup>, LI Yang-yang<sup>1</sup>, DONG Li-ming<sup>1\*</sup>, WANG Jin-wei<sup>2\*\*</sup>, LIU Yan-feng<sup>1</sup>, YU Zhan-qiu<sup>1</sup> (1.Key Laboratory of Cleaner Production and Integrated Resource Utilization of China National Light Industry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 2.Weifang Ensign Industry Co., Ltd, Weifang 261000, China). *China Environmental Science*, 2019,39(7): 2928~2937

**Abstract:** The effects and mechanism of dewatered sludge bio-drying from citric acid production were studied by preheating sludge ranged from  $15^{\circ}\text{C}$  to  $30^{\circ}\text{C}$  in winter. Water content of preheating sludge to  $20^{\circ}\text{C}$  decreased from initial 70% to the final 34.80% after 14d period of bio-drying. The highest temperature reached  $57^{\circ}\text{C}$  and the period of high temperature remained 5.5d. Compared to the removal rates of bound water between 44.39% and 49.53% in other preheating groups, the group of preheating to  $20^{\circ}\text{C}$  had much higher rate with 65.58%. It was indicated from the analysis of energy balance that the group of preheating to  $25^{\circ}\text{C}$  had the maximum bio-energy while 82.62% of total energy was consumed on the water evaporation for the group of preheating to  $20^{\circ}\text{C}$  with the highest energy utilization efficiency. Through the analysis of protein and polysaccharide in sludge extracellular polymer, the ratios of protein and polysaccharide in LB-EPS and TB-EPS had significant positive correlations with sludge bound water. And the contents of protein in Slime-EPS、LB-EPS、EP-EPS reduced significantly. It suggested that the decomposition of protein should be the main mechanism of heat generating and sludge dewatering for the citric acid dewatered sludge bio-drying.

**Key words:** citric acid; dewatered sludge; bio-drying; bound water; protein; polysaccharide; energy balance

生物干化是利用微生物降解产热达到快速深度去除污泥水分的方法,近年来得到广泛的研究和应用。现阶段研究多集中于探讨污泥初始含水率、碳氮比、调理剂、通风方式等因素的研究<sup>[1~3]</sup>,生物干化脱水机理研究较少,同时冬夏季生物干化效果存在显著差异<sup>[4~5]</sup>。Yang 等<sup>[6]</sup>、Yuan 等<sup>[7]</sup>在夏季进行生物干化研究发现,堆升温持续时间为 1~2d,含水率 60%~80% 的污泥在生物干化周期内(平均 15d)水分去除率达到 30%,有机质(VS)降解达到 16%。对于平均温度远低于夏季的冬季( $<15^{\circ}\text{C}$ )多数研究发现升温时间延长<sup>[8~9]</sup>,Zhao 等<sup>[10]</sup>发现,在相同干化周期内低环境温度下污泥生物干化升温时间延长 3d,同时含水率仅下降 3.8%~7.1%,水分去除效果远低于夏季生物干化,虽然 Song 等<sup>[11]</sup>在低环境温度下发现稻草能提高干化温度至  $55^{\circ}\text{C}$ ,但持续时间仅 1d

且 12d 干化后含水率仅下降 13.05%。因此缩短冬季污泥生物干化周期、提高脱水效果及探究脱水机理等问题亟待解决。

柠檬酸污泥作为典型发酵工业污泥,经过机械压滤后含水率(MC)仍在 75%~85%,无法满足污泥的处理处置要求。且柠檬酸污泥含有糖类( $12.6\sim13\text{mg/g VSS}$ )、蛋白质( $53\sim60\text{mg/g VSS}$ )等易降解物质分别是市政污泥的 2~4 倍、4~6 倍<sup>[12]</sup>,柠檬酸浓缩污泥脱水性能与多糖、蛋白质呈显著正相关,脱水后污泥中主要存在的结合水及附着水与多糖、蛋白质存在紧密联系<sup>[13~14]</sup>,因此柠檬酸脱水污泥具有再深度脱水

收稿日期: 2018-12-27

基金项目: 水体污染控制与治理国家科技重大专项(2017ZX07301004)

\* 责任作者, 副教授, donglm@btbu.edu.cn; \*\*, 高级工程师, yxjszx@ensignworld.com

潜力及生物干化应用价值。

本研究以柠檬酸脱水污泥为对象,在冬季(环境温度<15℃)条件下,预加热柠檬酸脱水污泥温度至15,20,25,30℃,以含水率(MC)、温度累积TI、VS、结合水及胞外聚合物等作为测定指标,探究预加热柠檬酸脱水污泥冬季生物干化效果及脱水机理,为柠檬酸脱水污泥等发酵行业脱水污泥冬季生物干化提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

脱水污泥取自于冬季山东某柠檬酸污水处理厂(污泥温度<15℃),调理剂为稻草,污泥与稻草混合质量比约为3:1(污泥:稻)<sup>[15]</sup>,混合后的污泥(CCDM)装填至自主设计的生物干化反应器。脱水污泥、稻草、CCDM初始性质如表1所示。

### 1.2 实验仪器

主要实验仪器包括:鼓风机(SB-988,中山市松宝电器有限公司),土壤/空气温湿度传感器(WKT-M32,北京百尔德科有限公司),计数台称(TCS-11,瑞安市安特称重设备有限公司),环刀(h4277,北京百尔德科有限公司),紫外可见分光光度计(WFJ 2000,尤尼柯(上海)仪器有限公司),水浴锅(HWS-12,上海精

密仪器仪表有限公司),元素分析仪(Vario-III型,德国Elementar Analysensystem),马弗炉(SX-G07123,天津中环电炉股份有限公司),电热鼓风干燥器(DHG-9075A,上海-恒科学仪器有限公司),pH计(3310,上海-恒科学仪器有限公司),高速低温冷冻离心机(TGL-16GB,上海安亭科学仪器厂制造)。

表1 柠檬酸脱水污泥、稻草及CCDM初始性质

Table 1 Initial properties of citric acid dewatered sludge, straw and CCDM

相关指标	脱水污泥	稻草	CCDM
含水率(%)	83.01±0.22	7.10±0.09	70.56±2.00
VS(g/kg DM)	594.32±11.35	891.41±21.65	788.63±18.32
C(g/kg DM)	298.21±5.67	416.79±4.44	327.53±1.54
N(g/kg DM)	58.42±1.75	6.55±0.96	39.13±1.97
H(g/kg DM)	43.83±1.87	55.94±2.54	46.63±0.03
C/N	5.10±0.32	64.15±0.21	8.38±0.19

### 1.3 实验过程

将混合均匀的CCDM投入生物干化反应器,堆体高度1m。柠檬酸污泥生物干化采用温度-时间传输记录系统,通过鼓风机从堆体底部间断通风供氧,通风方式为通风10min,停止20min,0.25L/kg min WM(湿基)<sup>[16]</sup>。

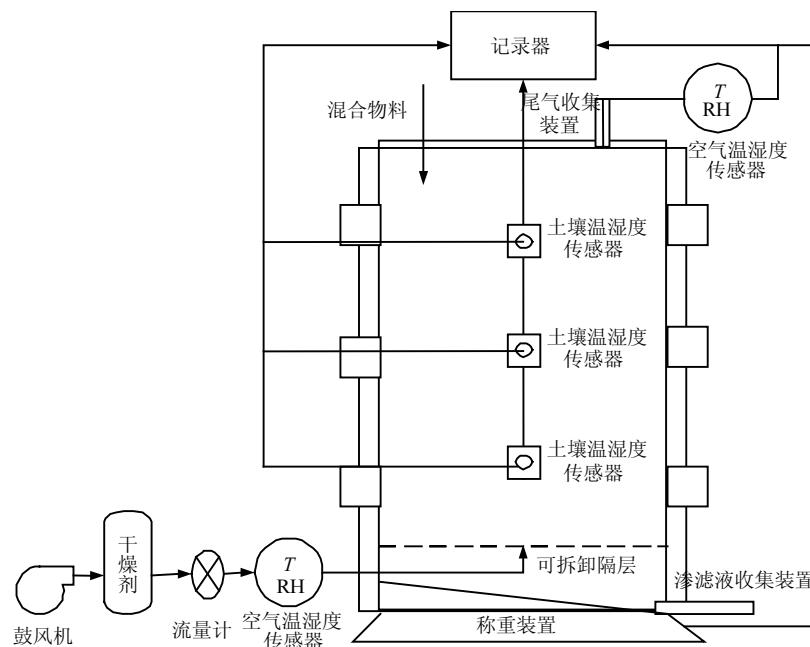


图1 生物干化反应器结构示意

Fig.1 Diagram of the bio-drying reactor

生物干化反应装置如图1。反应器整体安置质量称上,顶部安设一个圆形罩,堆体体积50L,实验设定

堆体含水率降至40%为生物干化终止,CCDM起始温度分别为15,20,25,30℃( $T_{15}^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{20}^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{25}^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{30}^{\circ}\text{C}$ )。

每2d对CCDM进行一次翻堆。

### 1.3 数据采集与测定

CCDM温度、空气温度和湿度的采集频率为1min/次。每2d从CCDM取样1次测定含水率、VS、结合水<sup>[17]</sup>、胞外聚合物(EPS),并进行元素分析测定,每次3个重复。

胞外聚合物的提取<sup>[18]</sup>:依据热提取法提取黏液层胞外聚合物(Slime-EPS),松散结合的胞外聚合物(LB-EPS)、紧密结合的胞外聚合物(TB-EPS),从CCDM中层取适量样品,加入30mL蒸馏水后离心5min后取上清液为Slime-EPS层;用常温NaCl润洗剩余样品2次,加入70℃0.05%NaCl补充至原体积后离心10min后取上清液即为LB-EPS层;常温NaCl补充至原体积后4℃离心15min后取上清液即为TB-EPS层,3次提取上清液均过0.22μm膜,存入4℃冰箱待测,每个样品重复3次,离心机转速为6000r/min。利用福林酚法测定各层蛋白质含量,蒽酮-硫酸法测定多糖含量。

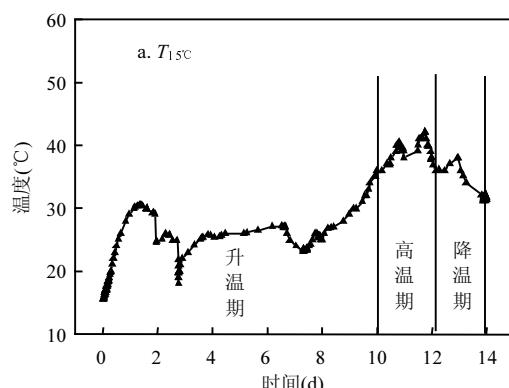
### 1.4 数据分析

利用Origin 8.0进行数据处理,以SPSS 22.0对生物干化指标进行单因素方差分析和相关性分析。通过热量守恒模型<sup>[19]</sup>和温度累积系数TI<sup>[20]</sup>对预加热柠檬酸脱水污泥生物干化效果进行评估。

#### (1) CCDM 热量守恒公式

$$Q_{\text{bio}} = Q_{\text{dryair}} + Q_{\text{watvap}} + Q_{\text{water}} + Q_{\text{solid}} + Q_{\text{evap}} + Q_{\text{cond}} + Q_{\text{rad}} + Q_{\text{turning}} \quad (1)$$

$Q_{\text{bio}}$ :生物产生的热量(kJ),基于VS消耗计算; $Q_{\text{dryair}}$ :入口干燥空气消耗显热(kJ); $Q_{\text{watvap}}$ :水蒸气消耗的显热(kJ); $Q_{\text{water}}$ 、 $Q_{\text{solid}}$ :原料中水以及干燥固体的消耗显热(kJ); $Q_{\text{evap}}$ :去除水的潜热(kJ); $Q_{\text{cond}}$ :反应堆壁传导引起的热量损失(kJ); $Q_{\text{rad}}$ :材料顶面的热辐射损失(kJ); $Q_{\text{turning}}$ :翻堆所消耗的热量(kJ)。



#### (2) CCDM 温度累积指数 TI

$$TI = \sum_{i=1}^n (t_{wi} - t_{ei}) \quad (2)$$

$t_{wi}$ :生物干化第n天当天的平均温度,℃; $t_{ei}$ :第n天当天的环境温度,℃

#### (3) 日水分去除量

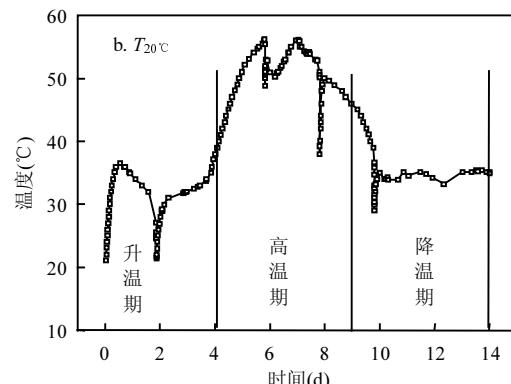
$$W = (q_0 - q_1) / Q_0 \cdot 1000 \quad (3)$$

$q_0$ :第n天的堆体质量(g); $q_1$ :第n+1天的堆体质量,去除取样质量与VS损失量(g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 预加热对柠檬酸脱水污泥生物干化升温效果的影响

生物干化升温效果是衡量污泥水分蒸发和有机物降解的重要指标。图2表明,预加热显著缩短柠檬酸脱水污泥低温环境下生物干化升温期持续时间,高温期占比增大。不同预加热处理组升温期持续时间 $T_{15^\circ\text{C}} > T_{30^\circ\text{C}} > T_{20^\circ\text{C}} > T_{25^\circ\text{C}}$ ,相比 $T_{15^\circ\text{C}}$ 升温期持续时间由10d缩短了5d、6d及9.5d,减少升温期持续时间40%以上,显著缩小与夏季升温持续时间(1~1.5d)的差距<sup>[21]</sup>。高温持续时间 $T_{15^\circ\text{C}} < T_{30^\circ\text{C}} < T_{25^\circ\text{C}} < T_{20^\circ\text{C}}$ ,高温期( $>40^\circ\text{C}$ )占比分别为14.3%、39.3%、28.6%、50%, $T_{15^\circ\text{C}}$ 组由于温度较低导致堆体内微生物活性受抑,到达高温期相较于夏季延长了8~10d<sup>[22]</sup>。同时Yang报道以餐厨垃圾为原料进行生物干化,高温期温度及持续时间是影响水分大量去除的重要因素<sup>[23]</sup>,相比 $T_{15^\circ\text{C}}$ (42.1°C), $T_{20^\circ\text{C}}$ 、 $T_{25^\circ\text{C}}$ 、 $T_{30^\circ\text{C}}$ 最高温度分别升至57.51、44.7°C, $T_{20^\circ\text{C}}$ 保持高于50°C的时间超过3d,占高温期的50%以上。与Zhao等<sup>[22]</sup>、Zhang等<sup>[24]</sup>对脱水污泥夏季生物干化相比最高温度55~60°C且高于50°C仅有1~1.5d,高温期占比20%~50%,相比冬季条件下对污泥预加热能够促进生物干化快速启动并改善升温效果。



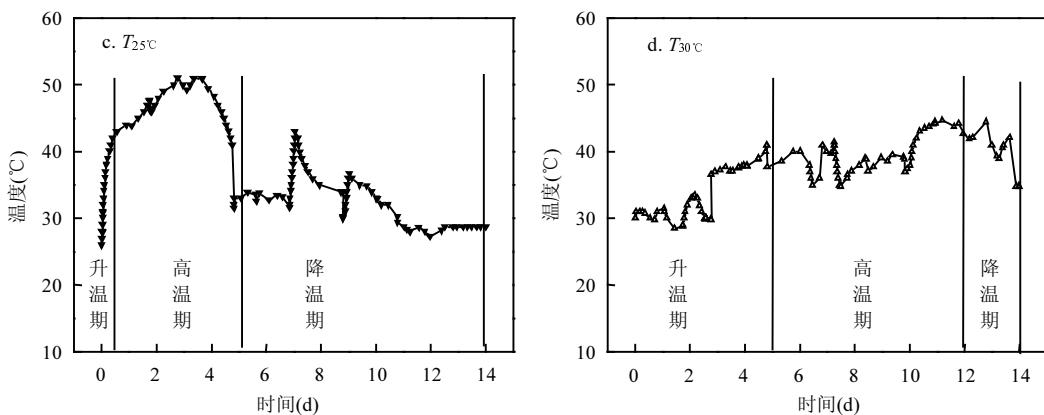


图 2 柠檬酸脱水污泥预加热对冬季生物干化升温效果的影响

Fig.2 Effect of the temperature-rising for citric acid dewatered sludge bio-drying in winter by pre-heating

如表 2 所示,处理组之间 TI 值呈显著差异性( $P<0.001$ ),表明预加热对柠檬酸脱水污泥生物干化升温效果有明显影响。0~14d 总 TI 值呈  $T_{15}^{\circ}\text{C}$ (181.18 $^{\circ}\text{C}$ )< $T_{30}^{\circ}\text{C}$ (300.98 $^{\circ}\text{C}$ )< $T_{25}^{\circ}\text{C}$ (331.55 $^{\circ}\text{C}$ )< $T_{20}^{\circ}\text{C}$ (344.13 $^{\circ}\text{C}$ ),20 $^{\circ}\text{C}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ 总 TI 值显著高于其他 2 组。 $T_{15}^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{20}^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{25}^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{30}^{\circ}\text{C}$ 高温期累积 TI 值占高温期的 25.24%、56.94%、44.94%、54.97%,其中  $T_{20}^{\circ}\text{C}$  显著高于其他组。Liu 等<sup>[17]</sup>在以稻草作为调理剂进行 18d 夏季生物干化 TI 为 256.68 $^{\circ}\text{C}$ ,表明低温显著限制柠檬酸脱水污泥的 TI 增长,预加热尤其加热至 20 $^{\circ}\text{C}$ 生物干化 TI 值远大于夏季生物干化,提高生物干化升温效果。

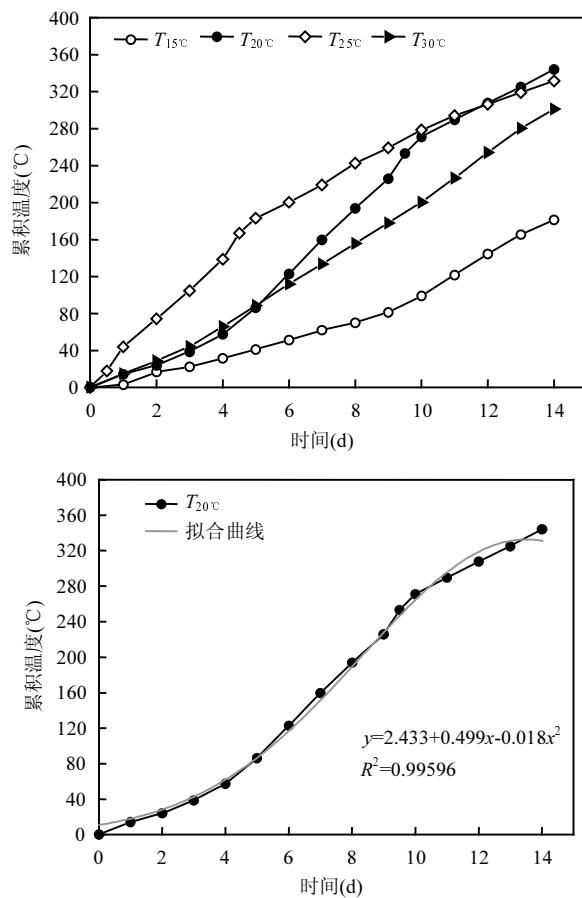
表 2 柠檬酸脱水污泥预加热对冬季生物干化不同阶段温度累积 TI 值

Table 2 Temperature cumulative TI value of citric acid dewatered sludge in different stages of winter bio-drying by pre-heating

处理组	升温期		高温期 TI(>40 $^{\circ}\text{C}$ )		降温期天数		0~14dTI
	TI	天数(d)	TI	天数(d)	TI	天数(d)	
$T_{15}^{\circ}\text{C}$	98.75	10	45.73	2	36.69	2	181.18
$T_{20}^{\circ}\text{C}$	57.18	4	195.93	5.5	91.01	4.5	344.13
$T_{25}^{\circ}\text{C}$	17.77	0.5	149.08	4	164.71	9.5	331.55
$T_{30}^{\circ}\text{C}$	88.57	5	165.44	7	46.98	2	300.98

结合图 3 分析高温期日 TI 值累积速率,与  $T_{15}^{\circ}\text{C}$  相比, $T_{20}^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{25}^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{30}^{\circ}\text{C}$  温度累计上升有明显差异,其中  $T_{20}^{\circ}\text{C}$  在高温期 TI 增长呈指数型趋势( $y=e^{2.433+0.499x-0.018x^2}$ ,  $R^2=0.99596$ ),日均累积速率达 35.62 $^{\circ}\text{C}/\text{d}$ ,是对照组  $T_{15}^{\circ}\text{C}$  的 1.55 倍,表明污泥加热至 20 $^{\circ}\text{C}$  升温速率最快。 $T_{20}^{\circ}\text{C}$  和  $T_{30}^{\circ}\text{C}$  温度累积增长趋势相似, $T_{25}^{\circ}\text{C}$  虽然也有较高温度的日累积速率

(37.26 $^{\circ}\text{C}/\text{d}$ ),但较短的高温保持时间(4d)导致蒸发水分无法被实验设计的通风带走。因此冬季采用预加热方式将柠檬酸脱水污泥加热至 20 $^{\circ}\text{C}$ 能够提供较高的温度累积 TI,促进污泥的生物干化。

图 3 柠檬酸脱水污泥预加热冬季生物干化日 TI 增长趋势及  $T_{20}^{\circ}\text{C}$  拟合曲线Fig.3 Daily TI value growth trend and  $T_{20}^{\circ}\text{C}$  fitting curve of the bio-drying of citric acid dewatered sludge in winter by pre-heating

## 2.2 预加热对柠檬酸脱水污泥生物干化中含水量及结合水的影响

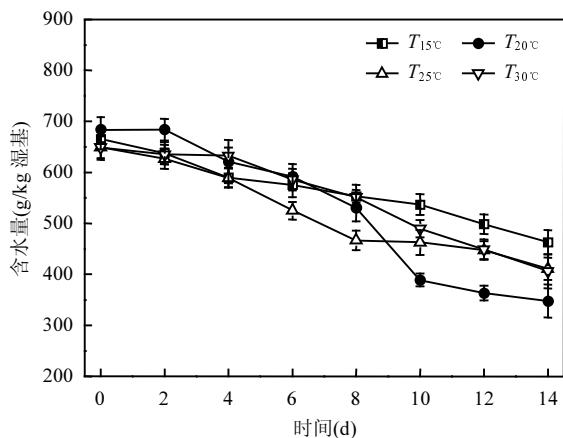


图4 柠檬酸脱水污泥预加热对冬季生物干化含水量的影响

Fig.4 Effect of moisture content of citric acid dewatered sludge in water bio-drying by pre-heating

如图4所示,4组初始含水率为66.54%~68.84%,

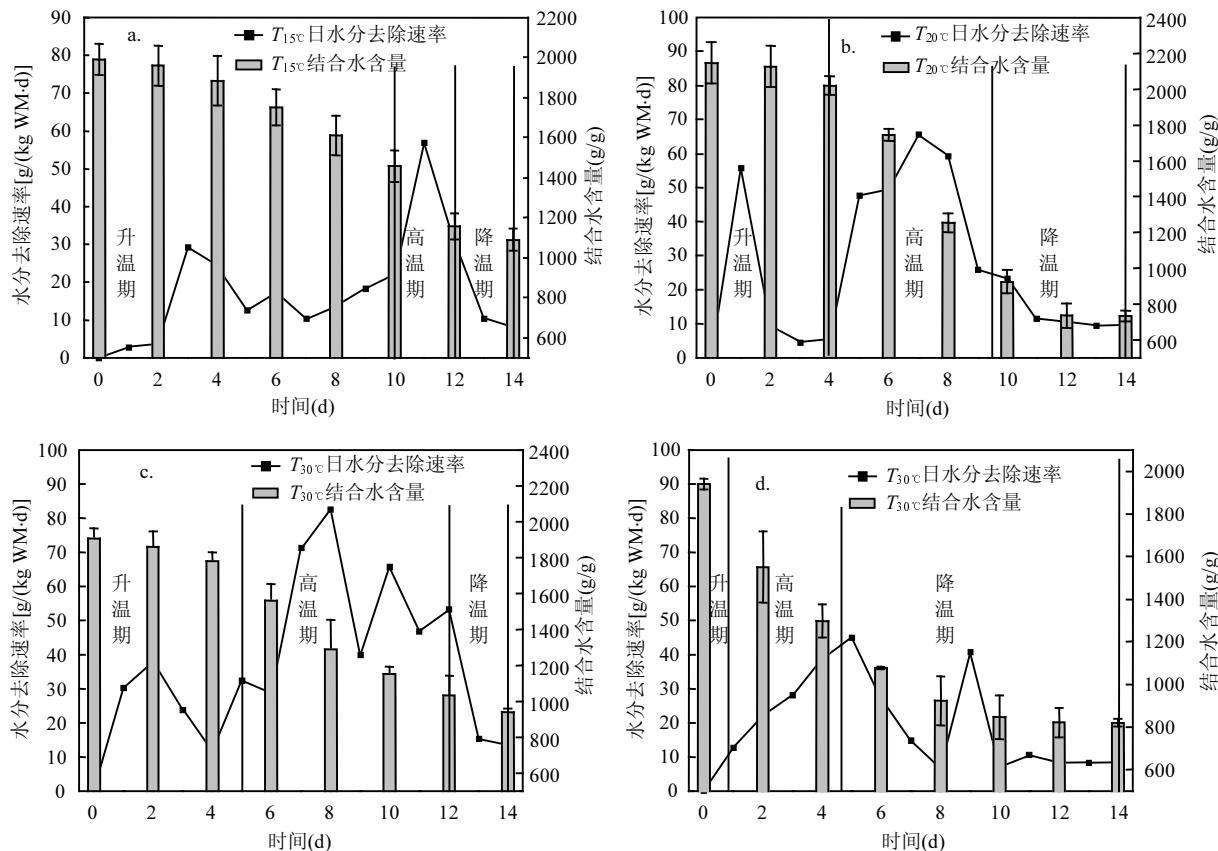


图5 柠檬酸脱水污泥预加热对冬季生物干化水分去除速率及结合水含量的影响

Fig.5 Effect of water removal rate and bound water content of citric acid dewatering sludge in winter bio-drying by pre-heating

$T_{15^{\circ}C}$ 、 $T_{20^{\circ}C}$ 、 $T_{25^{\circ}C}$ 、 $T_{30^{\circ}C}$ 高温期的水分去除量分别占总水分去除的18.98%、68.12%、42.71%、

14d生物干化周期后含水率分别降至46.32%、34.80%、41.10%、40.61%，总水分去除量分别为202.13、335.7、238.9、242.67g/kg。Huilinir等<sup>[25]</sup>在夏季采用与本实验相同通风条件研究造纸污泥生物干化效果，含水率10d内仅降低3%。如表3所示，本实验依据Yuan等<sup>[19]</sup>对含水率分析方法发现不同处理组最终含水率有显著差异性( $P<0.001$ )，表明预加热对生物干化过程中水分的去除有显著影响。

表3 柠檬酸脱水污泥预加热对冬季生物干化最终含水率影响

Table 3 Difference analysis of final moisture content of citric acid dewatered sludge in winter bio-drying by pre-heating

处理组	n	$\bar{x} \pm s(\%)$	F	P
$T_{15^{\circ}C}$	5	46.73±2.79	17.399	<0.01
$T_{20^{\circ}C}$	5	34.80±0.31		
$T_{25^{\circ}C}$	5	41.10±2.98		
$T_{30^{\circ}C}$	5	40.61±2.25		

56.26%，如图4所示，高温期去除了绝大部分水分， $T_{20^{\circ}C}$ 、 $T_{25^{\circ}C}$ 、 $T_{30^{\circ}C}$ 处理组高温期水分去除量分别是

$T_{15^{\circ}\text{C}}$  的 3.64, 2.25, 2.96 倍,Cai 等<sup>[26]</sup>研究发现在第 6d(高温期)具有最大的水分去除速率[0.063kg/(kg·d)].  $T_{15^{\circ}\text{C}}, T_{25^{\circ}\text{C}}, T_{30^{\circ}\text{C}}$  组的水分去除量低于  $T_{20^{\circ}\text{C}}$ , 表明预加热温度过低或过高抑制升温导致水分蒸发量降低. 结果说明冬季预加热柠檬酸脱水污泥温度至 20°C 能够缩短生物干化周期至 10d 内并达到理想的水分去除(<40%).

研究表明浓缩污泥含水量与结合水呈显著相关性<sup>[28]</sup>, 但生物干化中结合水和含水量的特征未见详细报道.  $T_{15^{\circ}\text{C}}, T_{20^{\circ}\text{C}}, T_{25^{\circ}\text{C}}, T_{30^{\circ}\text{C}}$  物料含水量和结合水变化均呈降低趋势(图 5). 各组结合水含量分别降低了 44.39%、65.58%、47.05%、49.53%,  $T_{20^{\circ}\text{C}}$  结合水减少量分别是  $T_{15^{\circ}\text{C}}、T_{25^{\circ}\text{C}}、T_{30^{\circ}\text{C}}$  的 1.47、1.39、1.32 倍, 表明冬季柠檬酸脱水污泥预加热至 20°C 结合水释放程度最高.  $T_{20^{\circ}\text{C}}$  处理组升温期结合水日去除速率快速升高至 31.96g/g DM(干基), 水分去除速率提高至 55.83g/(kg WM·d), 表明升温期结合水被释放并蒸发; 高温期结合水去除速率提高至 198.95g/(kg WM·d), 结合水日去除速率是  $T_{15^{\circ}\text{C}}、T_{25^{\circ}\text{C}}、T_{30^{\circ}\text{C}}$  的 1.32、1.24、1.86 倍, 水分去除速率从 4.45g/(kg WM·d) 增加至 65.57g/(kg WM·d) 并持续 4d, 显示高温期是结合水高度释放阶段; 降温期结合水去除速率降低到 42.50g/g DM, 水分日去除速率 9.55g/(kg WM·d).  $T_{15^{\circ}\text{C}}, T_{20^{\circ}\text{C}}, T_{25^{\circ}\text{C}}, T_{30^{\circ}\text{C}}$  组结合水含量呈显著差异( $F=13.663, P<0.001$ )且相关性分析表明柠檬酸脱水污泥含水量和结合水呈极显著正相关( $r=0.833\sim0.932, P<0.01$ ), 显示水分减少主要是结合水被释放变为自由水<sup>[29]</sup>, 表明冬季对污泥预加热至 20°C 能有效去除其中结合水.

### 2.3 预加热对柠檬酸脱水污泥生物干化过程中 VS 和 pH 值的影响

生物干化是在强制通风的作用下微生物通过消耗较少的有机质(VS)最大程度降低污泥含水量, 多数研究者发现, 市政污泥生物干化 VS 降解率在 20%~30%<sup>[30]</sup>. 本实验生物干化过程中 4 组物料的 VS 含量由 772.22~813.41g/kg DM 下降至 639.01~713.35g/kg DM(图 6), VS 降解率为 8.37%~17.25%, 在一定程度上保留柠檬酸脱水污泥的有机质<sup>[31]</sup>. 统计分析表明 4 组之间无显著性差异( $P=0.052$ ), 说明柠檬酸脱水污泥不同预加热温度对生物干化过程中 VS 降解无显著影响,Huilinir 等<sup>[32]</sup>也发现不同通风速率不影响 VS 的消耗. 相关性分析显示各组的

VS 含量与含水率呈正相关关系( $R=0.904\sim0.970, P<0.01$ ), 表明 VS 降解产生的热量主要用于物料中水分的蒸发去除.  $T_{15^{\circ}\text{C}}\sim T_{30^{\circ}\text{C}}$  VS 降解总量分别为 62.50, 79.62, 133.21, 115.08g/kg DM, 与  $T_{15^{\circ}\text{C}}$  组对比, 处理组  $T_{20^{\circ}\text{C}}$  组能够减少有机质的消耗.

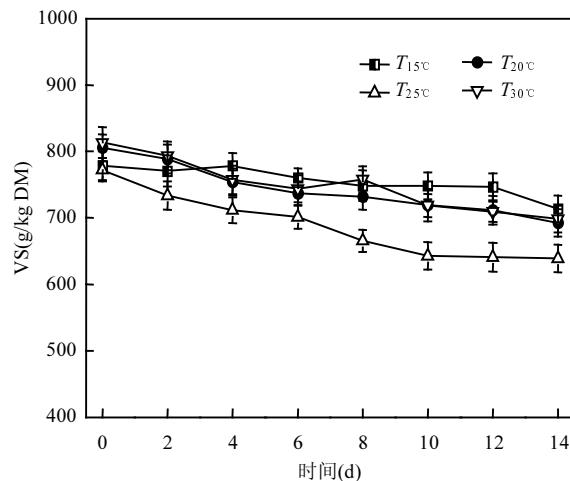


图 6 柠檬酸脱水污泥预加热对冬季生物干化 VS 含量的影响

Fig.6 Effect of VS content of citric acid dewatered sludge in winter bio-drying by pre-heating

堆体 pH 值在 7~9 之间<sup>[33]</sup>, 生物干化反应可以高效进行. 如图 7 所示, 4 组物料 pH 值在 7.6~8.85 之间, 在 14d 生物干化期间变化较小且适宜反应进行, 表明通风设置以及翻堆基本满足污泥生物干化反应的好氧需求. 研究显示柠檬酸污泥的 pH 值缓冲性能高出市政污泥 40% 以上<sup>[34]</sup>, 能够维持生物干化过程中堆体环境维持稳定.

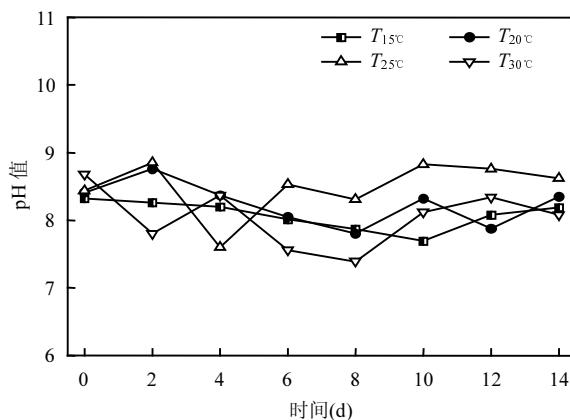


图 7 柠檬酸脱水污泥预加热对冬季生物干化 pH 值的影响

Fig.7 Effect of pH value of citric acid dewatered sludge in winter bio-drying by pre-heating

**2.4 柠檬酸脱水污泥预加热过程胞外聚合物变化特征**  
胞外聚合物(EPS)主要成分是多糖和蛋白质<sup>[35]</sup>,Wang<sup>[36]</sup>研究发现,对于未经机械压滤的污泥 Slime-EPS 层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.柠檬酸污泥由于发酵生产的特点,其原污泥 EPS 中的蛋白质总量是多糖总量的近 4 倍.如图 8、图 9 所示,初始污泥蛋白质含量分别是 Slime-EPS>TB-EPS>LB-EPS,生物干化后污泥蛋白质含量分布发生改变, $T_{15^{\circ}\text{C}}$ 、 $T_{25^{\circ}\text{C}}$ 、 $T_{30^{\circ}\text{C}}$ 中 TB-EPS>Slime-EPS>LB-EPS, $T_{20^{\circ}\text{C}}$ 保持初始分布不变. $T_{20^{\circ}\text{C}}$ 除初始污泥 Slime-EPS、LB-EPS、TB-EPS 中蛋白质含量分别为 $(14.97\pm 0.85)$ , $(8.58\pm 0.46)$ , $(14.71\pm 0.88)$ mg/g VS, 分别占蛋白质总量的 39.14%、22.42% 及 38.44%, 污泥生物干化高温期污泥蛋白质 Slime-EPS、LB-EPS

及 TB-EPS 蛋白质均下降至最低值, 分别为 $(4.46\pm 0.33)$ , $(1.76\pm 0.15)$ , $(3.58\pm 0.32)$  mg/g VS, 下降 70.19%、79.53%、75.67%, 此时污泥脱水性能最好.

4 组污泥多糖含量均为 Slime-EPS>TB-EPS>LB-EPS, $T_{20^{\circ}\text{C}}$ 初始污泥中 Slime-EPS、TB-EPS、LB-EPS 中的多糖含量分别为 $(4.61\pm 0.23)$ , $(2.75\pm 0.12)$  和 $(1.97\pm 0.10)$  mg/g VS, 分别占多糖总量的 49.44%、29.49% 和 21.07%. 污泥生物干化 10d 后, 多糖含量有一定程度的降低, 其中 LB-EPS 多糖含量降低最多, 达到 59.31%. 此外, 因为不同预加热导致污泥中蛋白质和多糖的降解存在明显差异, 从而改变蛋白质和多糖在各层的分布, 增强了微生物的活性, 有利于污泥结合水被释放并被生物产热蒸发, 从而提高了污泥的脱水性能<sup>[37]</sup>.

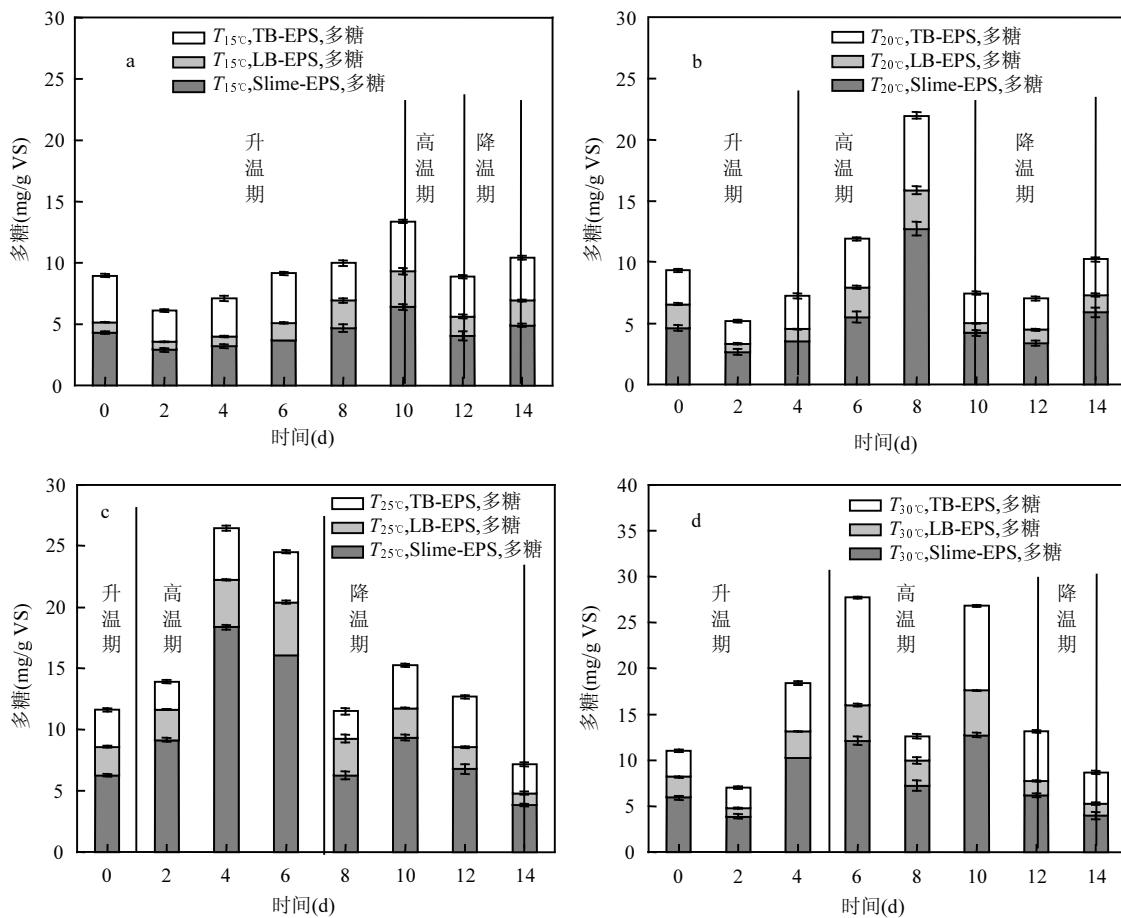


图 8 预加热方式下柠檬酸脱水污泥冬季生物干化多糖特征

Fig.8 Characteristics of polysaccharides from citric acid dewatered sludge in winter bio-drying by pre-heating

单因素方差分析和 Person 相关性显示 4 组呈极显著性差异( $P<0.01, F=203.57$ ), 如表 4 所示, 各指标之间互相均有显著或极显著相关性, 污泥结合水含量及脱水率与 LB-EPS 层 PN/PS 值分别呈显著

正相关( $r=0.753$ )、显著负相关( $r=-0.730$ ), 表明 LB-EPS 层 PN/PS 值越低, 污泥疏水性越高, 导致结合水释放, 脱水率提高. 并且 TB-EPS、蛋白质总量和多糖总量的 PN/PS 值、VS 的降低共同作用导致

结合水的释放、pH值和TB-EPS多糖呈显著负相关( $r=-0.723$ ),和Slime-EPS及LB-EPS层PN/PS值呈显著正相关( $r=0.764, 0.785$ ),说明TB-EPS多糖含量

升高导致pH值降低,进而导致PN/PS降低。堆体温度与TB-EPS多糖呈显著正相关,表明多糖的降解有利于温度的升高。

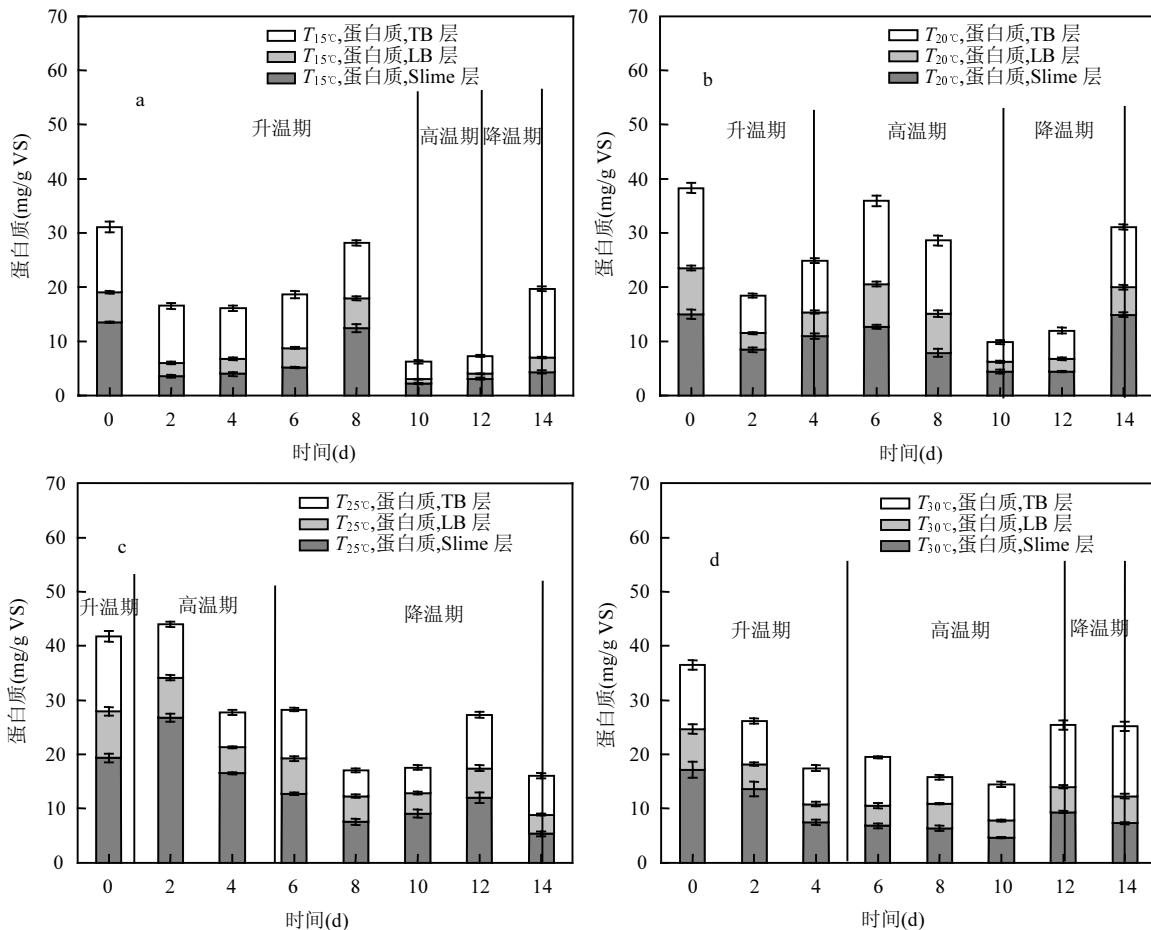


图9 预加热方式下柠檬酸脱水污泥冬季生物干化蛋白变化特征

Fig.9 Characteristics of protein from citric acid dewatered sludge in winter bio-drying by pre-heating

表4 柠檬酸冬季脱水污泥生物干化过程指标间Person相关性分析( $n=8$ )

Table 4 Correlation analysis of indicators for citric acid dewatered Sludge in winter bio-drying ( $n=8$ )

参数	含水量	脱水率	VS	pH值	温度节点	结合水
脱水率	-0.911**					
VS	0.850**	-0.950**				
pH值	0.220	-0.427	0.458			
温度节点	-0.247	0.371	-0.546	-0.705		
结合水	0.823*	-0.954**	0.986**	0.499	-0.586	
Sum 多糖	-0.031	0.035	-0.119	-0.665	0.715*	-0.125
TB-EPS 多糖	0.019	0.023	-0.132	-0.723*	0.784*	-0.150
Slime-EPS PN/PS	0.358	-0.636	0.662	0.764*	-0.662	0.696
LB-EPS PN/PS	0.451	-0.730*	0.719*	0.785*	-0.553	0.753*
TB-EPS PN/PS	0.379	-0.690	0.732*	0.478	-0.564	0.778*
(sum PN)/(sum PS)	0.405	-0.697	0.722*	0.674	-0.634	0.761*

注:\*和\*\*分别表示相关系数达显著( $P<0.05$ )和极显著( $P<0.01$ )水平。

## 2.5 柠檬酸脱水污泥预加热生物干化能量平衡

预加热对生物干化过程有显著影响,依据能量计算经验公式计算4组 $Q_{bio}$ 及占比(表5)。4组基于VS消耗的生物产热( $Q_{bio}$ )总热量为4408.00~8398.40kJ。表5显示干燥入口空气温度增加显热( $Q_{dryair}$ )占总消耗的(8.75%~10.05%), $Q_{water}$ 和 $Q_{solid}$ 显热分别占9.12%~13.02%和0.82%~1.71%。在恒定的通风条件下,预加热CCDM至不同温度时, $T_{20^{\circ}C}$ 处理组总消耗( $7556.51\text{ kJ}/Q_{bio}(7702.40\text{ kJ})$ )分别是 $T_{15^{\circ}C}$ 、 $T_{25^{\circ}C}$ 、 $T_{30^{\circ}C}$ 处理组1.06、1.82、1.52倍, $Q_{evap}$ 与总消耗的比值(82.62%)是 $T_{15^{\circ}C}$ 、 $T_{25^{\circ}C}$ 、 $T_{30^{\circ}C}$ 处理组的1.10、1.09、1.05倍。Yang<sup>[38]</sup>、Huilinir<sup>[32]</sup>等对生物干化研究发现 $Q_{evap}$ 占总消耗一般为60%~65%,本实验中 $Q_{evap}$ 占总消耗的

74.82%~82.62%,最优处理组是他人研究的1.27~1.38倍.实验中 $Q_{turn+其他}$ 随着预加热温度的升高占比逐渐上升,主要与能量利用效率、污泥干化过程中含水率有关<sup>[7]</sup>, $T_{25^{\circ}C}$ 、 $T_{30^{\circ}C}$ 由于快速升温导致污泥

上层冷凝水回流、水分去除较少( $Q_{evap}$ 较小)、热量利用效率降低,使得 $Q_{turn+其他}$ 的占比增大.因此对柠檬酸脱水污泥预加热至20℃进行生物干化有最高的热量利用效率.

表5 柠檬酸脱水污泥预加热对冬季生物干化能量平衡

Table 5 The energy balance of citric acid dewatered sludge in winter bio-drying by pre-heating

处理组	$T_{15^{\circ}C}$	$T_{20^{\circ}C}$	$T_{25^{\circ}C}$	$T_{30^{\circ}C}$
$\sum Q_{bio}^a(kJ)$	4408.00	7702.40	8398.40	7540
$\sum Q_{dryair}^b(kJ)$	421.25(9.14%)	698.02(9.24%)	496.10(10.05%)	421.25(8.75%)
$\sum Q_{watvap}^b(kJ)$	3.11(0.08%)	5.16(0.07%)	3.66(0.05%)	3.11(0.06%)
$\sum Q_{evap}^b(kJ)$	3041.57(74.82%)	5906.57(82.62%)	3751.71(76.06%)	3793.63(78.82%)
$\sum Q_{water}^b(kJ)$	529.55(13.02%)	867.08(9.12%)	599.80(12.16%)	525.50(10.92%)
$\sum Q_{solid}^b(kJ)$	69.61(1.71%)	79.69(0.82%)	81.09(1.64%)	69.11(1.44%)
$\sum Q_{cond+rad}^b(kJ)$	0.00043(<0.01%)	0.00045(<0.01%)	0.00044(<0.01%)	0.00043(<0.01%)
总消耗 <sup>c</sup> (kJ)	4065.09(100%)	7556.51(100%)	4522.38(100%)	4874.24(100%)
$Q_{turn+其他}(kJ)$	342.91(7.78%)	145.89(4.30%)	3466.04(41.27%)	2727.40(36.17%)

注:<sup>a</sup> 依据VS减少计算,为生物产热;<sup>b</sup> 与总消耗的比值;<sup>c</sup>:热损失加和值,为堆体实际热损耗;()内数据为占总消耗的比例.

### 3 结论

3.1 冬季低温环境下预加热污泥至15,20,25,30℃进行14d生物干化研究.污泥升温效果以预加热至20℃最佳,高温期保持时间5.5d(>50℃有3d,最高温度57℃),日均TI累积速率35.85℃/d,缩短了与夏季生物干化的周期差异.

3.2 预加热能够显著提高污泥水分去除效果,预加热至20℃含水率由69.37%降至34.80%,结合水含量降低65.58%, $Q_{evap}/Q_{Total}$ 达到82.62%,水分去除效果显著高于 $T_{15^{\circ}C}$ 、 $T_{25^{\circ}C}$ 、 $T_{30^{\circ}C}$ .且 $T_{20^{\circ}C}$ 组有较低的VS降解量(79.62g/kg·DM(干基)),有效保留了有机质.

3.3 预加热至20℃组高温期Slime-EPS、LB-EPS、EP-EPS层蛋白质降低70.19%、79.53%、75.67%,LB-EPS层多糖降解达到59.31%.相关性分析表明污泥结合水含量越低水分去除效果越好,且结合水与LB-EPS、TB-EPS、蛋白质总量和多糖总量的PN/PS值呈显著正相关,表明含水率的去除主要由污泥蛋白质、多糖分布变化,释放出结合水导致.同时表明多糖的降解有利于温度的升高.

### 参考文献:

- [1] Nasution A C, Kristanto G A. The effect of mixing ratio variation of sludge and organic solid waste on biodrying process [C]// IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, doi:10.1088/1755-1315/

106/1/012117.

- [2] Hao Z, Yang B, Jahng D. Spent coffee ground as a new bulking agent for accelerated biodrying of dewatered sludge [J]. Water Research, 2018,138:250~263.
- [3] 王逸贤.厌氧消化污泥生物干化技术及其产物评价 [J].净水技术,2017,36(6):65~70.  
Wang Y X. Technology of Anaerobically digested sludge biodrying and evaluation of the products [J]. Water Purification Technology, 2017,36(6):65~70.
- [4] Guerrero L, Montalvo S, Huiliñir C, et al. Biodrying of sewage sludge: kinetics of volatile solids degradation under different initial moisture contents and air-flow rates [J]. Bioresource Technology, 2014,174:33~41.
- [5] Somsai K, Tondee T, Kerdsuwan S. Effect of airflow on moisture removal of rotary biodrying reactors [J]. Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering), 2016,78(5/6):57~63.
- [6] Yang B Q, Zhang L, Jahng D. Importance of initial moisture content and bulking agent for biodrying sewage sludge [J]. Drying Technology, 2014,32(2):135~144.
- [7] Yuan J, Zhang D, Li Y, et al. Effects of adding bulking agents on biostabilization and drying of municipal solid waste [J]. Waste Management, 2017,62:52~60.
- [8] Yuan D Q, Wang Y L, Feng J. Contribution of stratified extracellular polymeric substances to the gel-like and fractal structures of activated sludge [J]. Water Research, 2014,56(6):56~65.
- [9] Wu Z Y, Cai L, Krafft T, et al. Biodrying performance and bacterial community structure under variable and constant aeration regimes during sewage sludge biodrying [J]. Drying Technology, 2017,36(10):84~92.
- [10] Zhao L, Gu W M, Shao L M, et al. Sludge bio-drying process at low ambient temperature: effect of bulking agent particle size and controlled temperature [J]. Drying Technology, 2012,30(10):1037~

- 1044.
- [11] Song X, Ma J, Gao J D, et al. Optimization of bio-drying of kitchen waste: inoculation, initial moisture content and bulking agents [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2017,1(19):496–504.
- [12] Mäkelä M, Edler J, Geladi P. Low-temperature drying of industrial biosludge with simulated secondary heat [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017,116:792–798.
- [13] Nouha K, Kumar R S, Balasubramanian S, et al. Critical review of EPS production, synthesis and composition for sludge flocculation [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017:S100107421631227X.
- [14] Xing Y, Wang Z, Hong C, et al. Mechanism and parameter optimization of fenton's reagent integrated with surfactant pretreatment to improve sludge dewaterability [J]. *Plos One*, 2017, 12(1):1–14.
- [15] Kristanto G A, Hanany I. Effect of air-flow on biodrying method of municipal solid waste in Indonesia [C]. International Conference on Construction and Building Engineering, 2017:1–18.
- [16] 赵卫兵.封闭仓式污泥动态生物干化的机理与应用研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.  
Zhao W B. Research on mechanism and application of dynamic bio-drying for municipal sludge in tunnel reactor [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2015.
- [17] 霍敏波,郑冠宇,梁剑茹,等.生物沥浸处理中微生物菌群和胞外聚合物对城市污泥脱水性能的影响 [J]. 环境科学学报, 2014,34(9): 2199–2204.  
Huo M B, Zheng G Y, Liang J R, et al. Influence of microbial flora and extracellular polymeric substances on municipal sewage sludge dewaterability enhanced by bioleaching process [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*. 2014,34(9):2199–2204.
- [18] More T T, Yadav J S, Yan S, et al. Extracellular polymeric substances of bacteria and their potential environmental applications [J]. *Journal of Environmental Management*, 2014,144(144):1–25.
- [19] Yuan J, Zhang D, Li Y, et al. Effects of the aeration pattern, aeration rate, and turning frequency on municipal solid waste biodrying performance [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018,218: 416–424.
- [20] Liu T, Cui C, He J, et al. Effect of different bulking agents on water variation and thermal balance and their respective contribution to bio-generated heat during long-term storage sludge biodrying process [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2018,25(18):1–9.
- [21] Velis C A, Longhurst P J, Drew G H, et al. Biodrying for mechanical-biological treatment of wastes: A review of process science and engineering [J]. *Bioresour Technol*, 2009,100(11):2747–2761.
- [22] Zhao L, Gu W, He P, et al. Effect of air-flow rate and turning frequency on bio-drying of dewatered sludge [J]. *Water Research*, 2010,44(20):6144–6152.
- [23] Yang B, Jahng D. Repeated Batch-Fed Bioevaporation of Food Waste Using Biofilm-Developed Sponge [J]. *Drying Technology*, 2016,34(1): 76–91.
- [24] Zhang J Y, Cai X, Qi L, et al. Effects of aeration strategy on the evolution of dissolved organic matter (DOM) and microbial community structure during sludge bio-drying [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2015,99(17):7321–7331.
- [25] Huiliñir C, Villegas M. Biodrying of pulp and paper secondary sludge: Kinetics of volatile solids biodegradation [J]. *Bioresource Technology*, 2014,157:206–213.
- [26] Cai L, Chen T B, Gao D, et al. Bacterial communities and their association with the bio-drying of sewage sludge [J]. *Water Research*, 2016,90(90):44–51.
- [27] Cai L, Chen T B, Gao D, et al. Influence of forced air volume on water evaporation during sewage sludge bio-drying [J]. *Water Research*, 2013,47(13):4767–4773.
- [28] Zhang H, Lu X, Song L, et al. Effects of loosely bound EPS release and floc reconstruction on sludge dewaterability [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2018,229(2):27.
- [29] Kerch G. Distribution of tightly and loosely bound water in biological macromolecules and age-related diseases [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018,118(Part A):1310–1318.
- [30] 袁京,张地方,李赟,等.外加碳源对厨余垃圾生物干化效果的影响 [J]. 中国环境科学, 2017,37(2):628–635.  
Yuan J, Zhang D F, Li Y, et al. Effect of external carbon sources on biodrying of kitchen waste [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(2):628–635.
- [31] Huiliñir C, Villegas M. Simultaneous effect of initial moisture content and airflow rate on biodrying of sewage sludge [J]. *Water Research*, 2015,82:118–128.
- [32] Lei F, Vanderghenst J S. The effect of microbial inoculation and pH on microbial community structure changes during composting [J]. *Process Biochemistry*, 2000,35(9):923–929.
- [33] 李影影,董黎明,李梦娅,等.固体浓度及上清液有机物对柠檬酸污泥pH缓冲容量的影响 [J]. 环境化学, 2018,37(3):584–590.  
Li Y Y, Dong L M, Li M Y, et al. Effects of solid concentration and organic matter in supernatant on the pH buffering capacity of citric acid sludge [J]. *Environmental Chemistry*, 2018,37(3):584–590.
- [34] Wang Z, Zheng G, Zhou L. Degradation of slime extracellular polymeric substances and inhibited sludge flocs destruction contribute to sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2015,192:514–521.
- [35] Basuvaraj M, Fein J, Liss S N. Protein and polysaccharide content of tightly and loosely bound extracellular polymeric substances and the development of a granular activated sludge floc [J]. *Water Research*, 2015,82:104–117.
- [36] He P J, Zhao L, Zheng W, et al. Energy Balance of a Biodrying Process for Organic Wastes of High Moisture Content: A Review [J]. *Drying Technology*, 2013,31(2):132–145.
- [37] Yang B Q, Zhang L, Yongwoo L, et al. Novel bioevaporation process for the zero-discharge treatment of highly concentrated organic wastewater [J]. *Water Research*, 2013,47(15):5678–5689.

**作者简介:** 张晨(1995-),女,安徽宿州人,北京工商大学硕士研究生,主要从事清洁生产及资源综合利用研究,发表论文1篇。