



城市污水处理厂污泥低温对流干燥动力学特性

谢蕴江, 吴中华, 吴 龙, 张 晶, 聂海韬

(干燥与脱水技术研究所, 天津科技大学机械工程学院, 天津 300222)

摘要: 针对近年来兴起的污泥低温热干化技术, 采用热重实验分析方法, 研究了城市污水处理厂污泥低温对流干燥动力学特性. 实验发现: 在低温干燥条件下 (40~80 °C), 污泥降速干燥过程可分为一次降速干燥和二次降速干燥两个阶段; 随热风温度降低, 低干燥速率的二次降速阶段所占时间比例大幅增加, 是污泥低温干燥耗时较长的原因. 利用反应工程方法理论, 解释了污泥低温干燥过程中产生一次和二次降速干燥阶段的原因, 同时, 拟合了各干燥阶段脱水机理函数.

关键词: 污泥; 热干化; 干燥动力学; 热重分析; 反应工程方法

中图分类号: X705 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2012)04-0052-05

Low-temperature Convective Drying Characteristics of Municipal Sewage Sludge

XIE Yunjiang, WU Zhonghua, WU Long, ZHANG Jing, NIE Haitao

(Institute of Drying and Dewatering Technology, College of Mechanical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: The thermogravimetry (TG) and differential thermogravimetry (DTG) method was applied to study the low-temperature convective drying characteristics of municipal sewage sludge. It was found that when the drying gas was at a low temperature of 40-80 °C, the sludge drying rate decreased. The decreased process can be divided into two stages. The second rate falling stage had a lower drying rate due to the decrease of the drying gas temperature and caused more time. The reaction engineering approach (REA) has been employed to explain the mechanism of the two drying rate falling stages. Water evaporation mechanism functions in the two stages were also presented.

Key words: municipal sludge; convective drying; drying characteristics; TG-DTG; REA

随着我国污水处理设施建设速度大幅提高, 城市污水厂污泥 (以下简称“污泥”) 产生量也与日俱增. 2009 年, 我国产生含水率 80% 的污泥约 2 124 万吨. 安全、规范化处理污泥已成为我国城市发展面临的重要挑战之一. 目前, 热干化正发展为一种比较有效和环保的污泥处理方式, 干化后的污泥可填埋^[1]、制作农用肥^[2]、园林和建材利用^[3]或直接焚烧^[1]. 然而, 热干化处理污泥需要消耗大量能量. 处理成本高成为制约污泥热干化广泛应用的瓶颈. 因此, 国内外研究者正在研究使用可持续能源或废弃能源, 以降低污泥热干化的能源消耗, 从而降低热干化成本.

近年来发展的利用太阳能热干化污泥的方法如太阳能温室^[4-5]、太阳能热泵^[6]干燥, 以及利用工厂低品位废烟气^[7]、蒸汽和热水^[8]干燥污泥等已取得部分成功, 正获得越来越多的关注. 例如: 2007 年, Kamil 等^[5]在土耳其布尔萨市建立了太阳能污泥干化温室中试装置, 将污泥含固量由 20% 提高到 35%. 采用该技术改造现有石灰干化工艺, 每天该市总产污泥 438 吨, 污水处理厂每年节省污泥处置费用 185 万欧元、石灰 1.1 万吨, 投资回收期 4 年.

利用可持续能源或低品位废热干燥污泥属于低温干燥范畴. 污泥低温干燥具有以下优点: (1) 低温

收稿日期: 2012-03-11; 修回日期: 2012-03-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21106104)

作者简介: 谢蕴江 (1986—), 男, 天津人, 硕士研究生; 通信作者: 吴中华, 教授, wddhua@gmail.com.

可以有效避免带臭味的有机物挥发,从而减低尾气处理系统负荷。资料^[9]表明,污泥中链状烷烃类和芳香烃类的挥发温度在100~300℃;含氮化合物类的挥发温度主要在200~300℃;醛类和苯胺的挥发温度在150℃;脂类的挥发温度在150~250℃。因此,干燥温度在100℃以下的低温干燥过程,污泥中有机成分挥发少。(2)低温可以降低污泥干燥过程爆炸的危险。污泥热干化过程易形成粉尘,而作为干燥介质的空气含有氧气,因此存在爆炸危险。低温干化降低了可能点火源的点火能量,从而避免了爆炸危险,因而节省了在高温干化工艺中所需的防爆监控设备,如氮气保护装置,降低干化工艺设备的投资成本。

但低温干燥也具有一个明显缺点,即干燥时间长。以太阳能热泵干燥为例,热泵出风温度(干燥温度)为40~80℃,污泥干燥时间长达几十分钟甚至几个小时^[6]。而在太阳能污泥干化温室内,由于温室内气温仅比外界高11℃左右;将污泥含固量由20%提高到35%,在夏天需要15d,在冬天则需要30d^[5]。

目前,对污泥高温干燥、热解及燃烧特性的研究较多^[10-11],但对在低温下污泥干燥过程的研究较少,相关工程设计也缺乏实验数据和理论支持。考虑到污泥低温干燥已成为一种新兴热干化技术,本文拟对城市污水厂污泥进行低温条件下的热风对流干燥实验研究,获得污泥低温干燥动力学特性,并对干燥过程进行脱水机理分析,从而更深入地了解污泥低温热干化过程,为优化污泥低温热干化过程、降低干化时间和提高干化效率提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料

实验污泥取自天津市纪庄子污水厂经消化、机械脱水处理后的污泥,其主要成分:有机质含量为52%,氮、磷、钾的含量分别为2.84%、2.71%、1.17%^[12]。污泥含水量采用标准烘干法测量,即采用DL-101-3B型电热恒温干燥箱(天津市中环实验电炉有限公司)105℃干燥若干组污泥样品至绝干污泥,测得污泥平均含水率为80%。

1.2 方法

采用美国TA公司的TGA/SDTQ600热重分析仪进行污泥热风对流干燥试验。实验时,称取一定质量(20mg左右)的新鲜污泥样品,装入空坩埚,置于氮气气氛(纯度99.999%)下的热重分析仪室中,载气

流量为100 mL/min。升温速率为100℃/min,当温度升至指定值时(40、50、60、70、80℃),保持该温度100min至实验结束。污泥等温干燥热重实验结束时,对应各温度工况,都可得到TG和DTG曲线。

根据污泥样品的TG和DTG曲线和相关数据,可进行干燥动力学特性分析。首先定义两个参数:

污泥样品干基含水量(kg/kg)为

$$X = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (1)$$

式中: m 为干燥样品质量; m_0 为污泥样品在实验温度条件下干燥失重后达到恒定不变的质量,即达到对应热风温度下的“平衡干燥状态”。

污泥样品干燥速率(kg/(kg·min))为

$$-\frac{dX}{dt} = -\frac{dm/dt}{m_0} \quad (2)$$

利用式(1)和式(2),可将热重实验所得的TG和DTG曲线转换为干燥过程的干燥和干燥速率曲线。

2 实验结果与讨论

2.1 污泥低温对流干燥过程

图1为污泥在不同热风温度下对流干燥过程的干燥和干燥速率曲线。

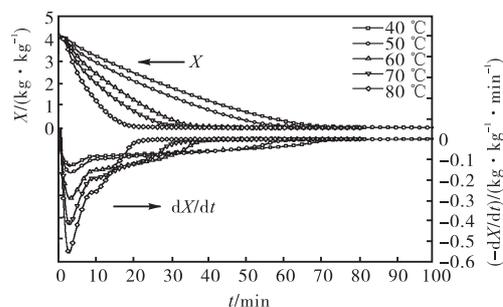


图1 污泥低温对流干燥过程的干燥和干燥速率曲线

Fig. 1 Drying and drying rate curves of the low temperature convective drying of sludge

从图1的干燥曲线可以看出,污泥从初始80%含水率干燥到最终平衡所需时间,随热风温度下降而急剧增加。在热风温度80℃时,污泥样品20min达到干燥平衡状态;而在热风温度40℃时,污泥样品干燥时间为70min,干燥时间增加2倍以上。物料干燥时间取决于各种因素,包括物料特性、样品尺寸大小、干燥方式和操作条件。本实验表明,热风温度是污泥低温对流干燥过程重要影响参数之一。

从图 1 干燥速率曲线可以看出, 整个污泥干燥过程可分为 2 个阶段: (1) 在干燥速率上升阶段 (0 ~ 3 min), 污泥从热风吸收热量用于自身升温, 同时, 伴随着污泥温度升高, 水分蒸发速率(即干燥速率)增加. 当污泥温度接近热风温度时, 干燥速率达到最大值. 污泥干燥速度最大值随热风温度升高而增大. 热风温度 80 °C 时的污泥干燥速率最大值为 0.56 kg/(kg·min), 而热风温度 40 °C 时的最大值为 0.06 kg/(kg·min). (2) 在降速干燥阶段 (3 min ~ 结束), 污泥干燥速率由最大值逐渐降低. 在上述两个干燥阶段中, 升速干燥阶段所占时间短, 污泥主体干燥阶段为降速干燥. 图 1 表明, 本实验条件下污泥干燥没有恒速干燥阶段, 与文献[1]报道的污水处理厂经过化学调质的污泥没有恒速干燥阶段结果相符合.

图 2 为不同热风温度下污泥低温对流干燥动力学曲线. 从图 2 可以看出, 在同一含水量下, 污泥干燥速率随热风温度升高而增大. 另外, 污泥降速干燥阶段可进一步分成 2 个阶段, 即降速干燥阶段 I 和 II: 在降速干燥阶段 I, 污泥干燥速率下降较快; 而在降速阶段 II, 干燥速率下降趋势较平缓. 与降速阶段 I 相比, 降速阶段 II 的干燥脱水速率明显减小. 降速阶段 I 和 II 之间的分界点——拐点 (X_c), 其位置随热风温度升高而向低含水量方向移动. 在热风温度 80 °C 时, 拐点位置为干基含水量 1.549 kg/kg. 而在热风温度 40 °C 时, 拐点位置为干基含水量 3.296 kg/kg, 并且整个污泥干燥过程主要处于低干燥速率的降速干燥阶段 II, 因而干燥时间长 (70 min).

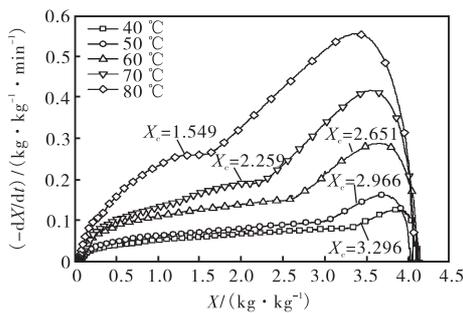


图 2 污泥低温对流干燥动力学曲线

Fig. 2 Drying kinetics curves of the low temperature convective drying process of sludge

图 3 为污泥在中温 (100 ~ 160 °C) 的干燥动力学曲线. 由图 3 可知, 在中温干燥条件下, 污泥只有一个降速段, 没有图 2 中明显的拐点出现. 比较图 2 和图 3 可知, 污泥低温干燥具有一个明显特征, 即降速干燥过程分降速阶段 I 和 II. 2.2 节详细讨论了降速

阶段 I 和 II 的干燥机理, 以及拐点存在的原因.

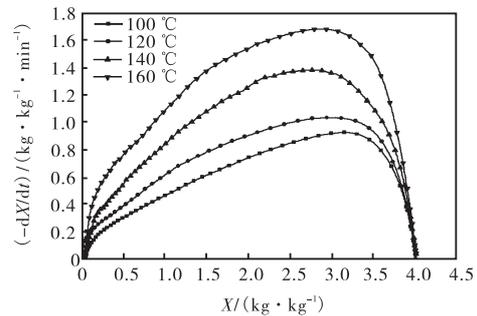


图 3 污泥中温对流干燥动力学曲线

Fig. 3 Drying kinetics curves of the middle temperature convective drying of sludge

采用 1 stOpt 软件对干燥动力学曲线对应的数据进行非线性拟合以及残差分析, 可得到图 4 所示的等温条件下干燥速率与拟合曲线 (以 60 °C 为例). 可得到在 2 个降速阶段的干燥脱水速率函数以及相应的特性参数 (见表 1). 本文采用的拟合函数为

$$y = -\frac{dX}{dt} = \begin{cases} K \cdot X^n & (X > X_c) \\ a + b \cdot \ln(X + c) & (X < X_c) \end{cases} \quad (3)$$

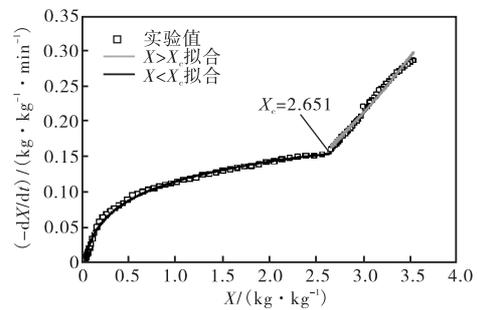


图 4 污泥 60 °C 时等温条件下干燥速率与拟合曲线

Fig. 4 Drying rate and fitting curves of sludge under drying temperature of 60 °C

2.2 污泥低温对流干燥过程的理论分析

1997 年, 反应工程方法 (the reaction engineering approach, REA) 理论由澳洲蒙纳什大学 Chen 等^[13]提出, 近年来在分析物料干燥过程得到广泛应用. REA 理论将干燥过程看成一个化学反应过程, 并引入活化能概念. REA 理论将干燥脱水速率表达为

$$-\frac{dX}{dt} = \frac{h_m A}{m_s} \left[\exp\left(\frac{-\Delta E_v}{RT_s}\right) C_{v, \text{sat}}(T_s) - C_{v, b} \right] \quad (4)$$

式中: h_m 为对流传质系数; m_s 为污泥质量; A 为污泥表面积; T_s 为污泥表面温度; $C_{v, \text{sat}}$ 、 $C_{v, b}$ 分别为污泥表面温度对应饱和蒸汽浓度和空气中蒸汽浓度; ΔE_v 为

干燥过程水分蒸发活化能, 表征了水分蒸发析出除需要汽化潜热以外, 还需附加的热量. 干燥过程的活化能由式(5)进行计算.

$$\frac{\Delta E_v}{\Delta E_{v,b}} = f(\bar{X} - X_b) \quad (5)$$

式中: \bar{X} 为物料平均干基含水量; X_b 为干燥空气绝对湿度; $\Delta E_{v,b} = -RT_b \ln X_r$, T_b 为干燥空气温度, X_r 为

干燥空气相对湿度. 以 70 °C 热空气干燥马铃薯片为例, 干燥过程活化能计算公式^[14]为

$$\frac{\Delta E_v}{\Delta E_{v,b}} = \frac{1}{\exp(0.364(\bar{X} - X_b)^{0.876})} \quad (6)$$

由式(6)可以看出, 随着干燥过程进行, 物料含水量不断降低, 水分蒸发所需活化能也不断增加.

表 1 不同温度污泥等温干燥机理函数的特性参数

Tab. 1 Parameters used in the drying mechanism functions of sludge under various drying temperatures

温度/°C	X_c	$X > X_c$				$X < X_c$				
		K	n	相关系数	残差平方和	a	b	c	相关系数	残差平方和
40	3.296	0.002 22	3.054 0	0.997 9	0.000 445	0.055 87	0.021 29	0.057 55	0.998 0	0.024 42
50	2.966	0.005 54	2.652 4	0.997 2	0.001 493	0.066 19	0.026 59	0.047 59	0.996 4	0.060 52
60	2.651	0.021 43	2.083 9	0.994 5	0.009 553	0.113 20	0.041 75	0.034 10	0.998 3	0.047 65
70	2.259	0.047 64	1.768 1	0.997 6	0.013 690	0.133 60	0.071 43	0.127 90	0.997 5	0.096 22
80	1.549	0.157 40	1.076 9	0.999 2	0.008 781	0.216 20	0.118 90	0.136 30	0.998 8	0.050 01

污泥干燥过程中水分蒸发能耗增加也可由污泥内部水分特性来解释. 污泥的普遍特性为含水量高, 其组成粒子为水中悬浮固体经不同方式胶结凝聚而成, 结构松散, 比表面积与孔隙率极高, 外观上具有类似绒毛的分支与网状结构^[15-16]. 这些网状结构和孔使得污泥含有大量有机物、无机物等物质, 其水分按存在形式可分为 4 类: 污泥颗粒间的间隙水、污泥颗粒表面的吸附水、毛细管水以及存在于污泥颗粒内部或微生物细胞内的内部水. 4 种水分与污泥颗粒结合的强度由大到小的次序是: 内部水 > 毛细结合水 > 表面吸附水 > 间隙水, 该次序也是污泥脱水的难易顺序. 因此, 随着干燥过程的进行, 水分蒸发所需克服的水分结合力越来越大, 所需附加热量增大.

由以上分析得知, 污泥水分含量越低, 单位水分蒸发所需能耗越高. 如果将污泥干燥过程看成一个反应过程, 则单位水分蒸发能耗可称为“活化能”. 在污泥干燥过程中, 单位时间热风供给污泥热量为

$$Q = hA(T_b - T_s) \quad (7)$$

式中: h 为对流传热系数; A 为污泥表面积; T_b 、 T_s 分别为干燥空气和污泥表面的温度. 在等温对流干燥过程中, 污泥体积和表面积不断缩小, 因此, 单位时间供给热量 Q 降低. 在干燥某一时间, 如果热风供给污泥的热量 Q 大于水分蒸发“活化能” ΔE_v 时, 可认为干燥过程处于降速阶段 I, 反之则处于降速阶段 II; 当单位时间热风供给污泥的热量等于此时水分蒸发所需“活化能”时, 该时刻污泥含水量对应位置即

为“拐点”. 热风温度越高, 单位时间热风供给污泥的热量越大, 因此, 其“活化能”所对应的“拐点”含水量越低, 如图 3 所示. 同样, 在同一污泥含水量条件下, 热风温度增加, 单位时间热风供给污泥的热量越多, 所能蒸发的水分越多, 因而干燥速率越大. 综上所述, 利用 REA 理论可较好地解释污泥干燥过程出现的两个降速阶段和拐点.

3 结 论

城市污水处理厂污泥在不同热风温度下(40、50、60、70、80 °C)的低温对流干燥特性是: 热风温度越低污泥对流干燥的耗时越长; 干燥过程的降速干燥阶段可进一步分为 2 个降速阶段, 各降速阶段具有不同脱水机理及脱水速率函数关系; 反应工程方法可用于解释污泥低温干燥过程中 2 个降速阶段的转化过程及原因.

参考文献:

- [1] Dijkgraaf E, Vollebergh H R J. Burn or bury? a social cost comparison of final waste disposal methods[J]. Ecological Economics, 2004, 50(3/4): 233-247.
- [2] 张智, 刘浏. 卧式螺旋污泥好氧动态堆肥技术的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(3): 112-116.
- [3] Nakouzi S, Mielewski D, Ball J C, et al. A novel approach to paint sludge recycling: Reclaiming of paint sludge components as ceramic composites and their ap-

- plications in reinforcement of metals and polymers[J]. *Journal of Material Research*, 1998, 13(1): 53-60.
- [4] Mathioudakis V L, Kapagiannidis A G, Athanasoulia E, et al. Extended dewatering of sewage sludge in solar drying plants[J]. *Desalination*, 2009, 248(1/2/3): 733-739.
- [5] Kamil S N, Pinarli V, Salihoglu G. Solar drying in sludge management in Turkey[J]. *Renewable Energy*, 2007, 32(10): 1661-1675.
- [6] Slim R, Zoughaib A, Clodic D. Modeling of a solar and heat pump sludge drying system[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2008, 31(7): 1156-1168.
- [7] 翁焕新, 马学文, 苏闽华, 等. 二段式污泥低温干化的原理与水汽热量平衡[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(6): 1164-1169.
- [8] 潘永康, 王喜忠, 刘相东. 现代干燥技术[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2007: 671-692.
- [9] Deng W Y, Yan J H, Li X D, et al. Emission characteristics of volatile compounds during sludge drying process[J]. *Journal of Hazard Materials*, 2009, 162(1): 186-192.
- [10] 何必繁, 王里奥, 黄川. 重庆城市污泥燃烧及动力学特性分析[J]. *中国电机工程学报*, 2010, 30(35): 32-37.
- [11] 范晓旭, 肖琦, 初雷哲, 等. 印染污泥与煤在循环流化床上混烧实验[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(5): 1147-1150.
- [12] 李玉庆, 张建, 彭金利. 天津市中心城区污水处理厂污泥最终处置方式的选择与研究[C]//中国城镇污泥处理处置技术与应用高级研讨会论文集. 天津: 中国给水排水杂志社, 2011: 53-57.
- [13] Chen X D, Xie G Z. Fingerprints of the drying behaviour of particulate or thin layer food materials established using a reaction engineering model[J]. *Food and Bioprocesses Processing*, 1997, 75(4): 213-222.
- [14] Srikiatden J, Roberts J S. Predicting moisture profiles in potato and carrot during convective hot air drying using isothermally measured effective diffusivity[J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 84(4): 516-525.
- [15] 彭晓峰, 陶涛, 陈剑波, 等. 国际污泥研究现状初探[J]. *自然杂志*, 2002, 24(4): 191-194.
- [16] Chu C P, Lee D J. Moisture distribution in sludges: Effects of cationic polymer conditioning[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1999, 125(4): 340-345.

责任编辑: 常涛

(上接第47页)

参考文献:

- [1] 张芳. 大气 CO₂、CH₄ 和 CO 浓度资料再分析及源汇研究[D]. 北京: 中国科学院研究院, 2011.
- [2] Taniguchi I. Electrochemical and photoelectrochemical reduction of carbon dioxide[C]//Modern Aspects of Electrochemistry. New York: Plenum Press, 1989: 327-400.
- [3] 张丽, 路嘉兴, 张千峰. 循环伏安法研究 CO₂ 电还原行为[J]. *安徽工业大学学报*, 2010, 27(1): 24-26.
- [4] 夏盛清, 陈声培, 孙世刚. Sb-Pb-Pt/GC 电极上二氧化碳还原过程研究[J]. *精细化工*, 2000, 17(增刊): 84-86.
- [5] 张丽, 罗仪文, 钮东方, 等. CO₂ 在铜电极上的电还原行为[J]. *高等学校化学学报*, 2007, 28(9): 1660-1662.
- [6] 甘雄, 马稳. 析氢催化电极的研究概述[J]. *安阳师范学院学报*, 2004(5): 28-33.
- [7] 邹群, 楼台芳, 王银平, 等. 析氢催化电极的研究现状[J]. *材料保护*, 2002, 35(3): 11-14.
- [8] Jia M Q, Meretskyi A M. Hydrogen adsorption on Pt, Rh and Pt-Rh electrodes [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2005, 13(1): 102-106.
- [9] 张祖训, 汪尔康. 电化学原理与方法[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 164.
- [10] 藤岛昭, 相泽益男, 井上徹. 电化学测定方法[M]. 陈震, 姚建年, 译. 北京: 北京大学出版社, 1995: 142.
- [11] Randles J E B. A cathode ray polarograph. Part II: The current-voltage curves[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1948, 44: 327-338.
- [12] Schulz K G, Riebesell U, Rost B, et al. Determination of the rate constants for the carbon dioxide to bicarbonate inter-conversion in pH-buffered seawater systems [J]. *Marine Chemistry*, 2006, 100(1/2): 53-65.

责任编辑: 周建军