

脱水污泥生物干化及产物农用性质评价

邵立明, 顾伟妹, 徐华成, 王冠钊, 何晶晶*

(同济大学环境科学与工程学院 固体废物处理与资源化研究所, 上海 200092)

摘要:城市污泥的生物干化及产物农用已引起越来越多的关注。本研究探讨了不同调理剂对生物干化堆体温度和产物含水率的影响,分析了干化过程中有机物的降解,及干化产物生物稳定性和重金属含量的变化趋势。结果表明:以稻草为调理剂的堆体最高温度可达 67℃,干化产物含水率可从 73%降至 52%,产物 4 日耗氧呼吸速率降至 $10 \text{ mgO}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ DM}$,显示了较好的稳定性。生物干化过程中,蛋白质和腐殖质含量逐渐降低,而多糖含量比较稳定。生物干化后产物重金属含量有所提高,除 Zn 部分超标外,其余重金属均未超出《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284—1984)规定的限值。

关键词:脱水污泥;生物干化;农用;调理剂

中图分类号:X799.3 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2011)11-2379-05

Bio-drying of Dewatered Sludge and Characteristics Analysis of Bio-dried Products in Agricultural Application

SHAO Li-ming, GU Wei-mei, XU Hua-cheng, WANG Guan-zhao, HE Pin-jing*

(College of Environmental Science and Engineering, Institute of Waste Treatment and Reclamation, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Sludge bio-drying is a variation of aerobic decomposition, in which sludge is dried by the heat generated by aerobic degradation of its organic matters. Recently, more and more attentions are paid on the bio-drying of dewatered sludge and the agricultural application of its bio-dried products. Straw and sawdust are commonly used bulking agents in sludge bio-drying. This study evaluated the effects of the different bulking agents on the variations of pile temperature, water content, organic matters, biodegradability and heavy metal contents for bio-dried products. The results showed that straw was more suitable bulking agent for sludge bio-drying than sawdust, and the pile using straw had a temperature as high as about 67℃. The water content of bio-dried products decreased from 73% to 52%, and the 4-day aerobic respiration rate reduced to $10 \text{ mgO}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ DM}$, showing high biodegradability. The contents of proteins and humic matters decreased during bio-drying process, while that of polysaccharides remained constant, which would be attributed to the high protease contents in sludge. The ratios of humic acids/fulvic acids both increased for the two bio-drying piles, indicating that the bio-drying process would be suitable for the formation of humic acids. Further study showed that the contents of heavy metals increased during the bio-drying process, while all the heavy metals, except for Zn, did not exceed the maximum permissible contents used for soil (GB 4284—1984).

Keywords: dewatered sludge; bio-drying; agricultural application; bulking agent

污泥是城市污水处理厂在污水净化处理过程中产生的副产物。据统计^[1],2009 年全国年排放废水 589.2 亿 m^3 ,综合处理率按 60%计,则剩余污泥(含水率 96%)产生量可达 17 600 万 $\text{m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$,干污泥的产量约为 710 万 $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$;数量如此巨大的污泥如得不到妥善

处理,将对环境造成严重的二次污染^[2]。城市污水处理厂污泥经机械脱水后,其含水率仍高达 80%左右,具有体积大、不利于运输、性质不稳定等特点。所以,脱水污泥的减量化和资源化研究已成为当前国内外研究的热点。

生物干化工艺是利用微生物高温好氧发酵过程中有机物降解所产生的生物热能,通过过程调控手段促进水分蒸发,从而实现水分快速去除的一种干化处理工艺^[3]。与普通的堆肥工艺相比,生物干化主要是强调快速去除物料中的水分,实现减容减量和稳定化要

收稿日期:2011-05-14

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07316-003)

作者简介:邵立明(1962—),浙江宁波人,博士,教授,研究方向为固体废物的处理与资源化。

通讯作者:何晶晶 E-mail:solidwaste@tongji.edu.cn

求,干化产物可用于填埋、焚烧、农用等。近年来,生物干化工艺已逐步用于城市生活垃圾减量预处理^[4-5],获得了明显的减量化效果。然而,关于污泥生物干化的研究报道还较少^[3,6]。

本研究报道了脱水污泥的生物干化中试研究,对比了稻草和木屑两种调理剂的生物干化效果,研究了干化过程中有机物的降解规律,同时分析了干化产物的生物稳定性和重金属含量,探讨了干化产物农用的可行性。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料及装置

试验于 2010 年 6—12 月在某污水处理厂内进行。该污水处理厂处理水量 $6\times 10^4\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$, 进水水源主要为生活污水(>95%)。污水处理采用氧化沟工艺,污泥龄为 17.5 d。剩余污泥采用聚丙烯酰胺(PAM)絮凝调理,后经带式压滤脱水,脱水污泥含水率为 81%左右。试验调理剂分别为稻草和木屑,稻草取自周边农户,经破碎机破碎至粒径为 1~4 cm,木屑取自附近的木材加工厂。生物干化实验开始前,污泥与调理剂按 10:1(湿基比)均匀混合。脱水污泥与调理剂的基本指标见表 1。

实验装置如图 1 所示。反应堆体外部采用保温复合膜覆盖,堆体长 6 m,底宽 1.2 m,高 0.8 m。堆体底部三等分点上设置 2 根鼓风机管,顶部设置 1 根引风管

管。鼓风管和引风管各与漩涡气泵(XGB-11001C,上海,中国)相连接,风量采用玻璃转子流量计(LZB-50,上海,中国)控制。堆体内均匀放置 3 个温度传感器,记录堆体内部温度变化,并通过堆体温度的变化来反馈控制风机的运行。当反应堆体温度低于设定温度时,鼓风机为间歇运转,运行频率为 5 min 开/25 min 关;当反应堆体温度高于设定温度时,鼓风机连续运转,直至堆体温度降为设定温度。实验过程中风机流量设定为 $100\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 。缓冲罐主要作用为冷凝排出堆体气流中的水蒸气,减小对风机的腐蚀。腐熟堆体主要作用是吸收生物干化过程中产生的异味。

1.2 试验检测方法

样品含水率和 VS 分别在 105 ℃和 550 ℃烘干 24 h 和 4 h 后测定^[7]。干化产物生物稳定性测定采用生物活性指标(AT₄)^[8],即取 10 g 样品均匀铺在 1 L 锥形瓶底部,在 35 ℃且不接种污泥的条件下培养 4 d,每 24 h 测定其中 O₂ 含量变化,每次测定后将瓶中气体置换为新鲜空气继续培养。碳、氮含量采用元素分析仪(vario EL III,Elementar,German)测定。蛋白质采用凯氏定氮仪(Kjeltec 8400,Foss,Denmark)测定,多糖采用 H₂SO₄-蒽酮法测定^[9],腐殖质的测定采用重铬酸钾氧化法^[10]。重金属含量采用王水消解-电感耦合等离子质谱仪(ICP-optima 2001DV,Perkin-Elmer,U.S.A)测定。

表 1 脱水污泥与调理剂的性质
Table 1 Characteristics of dewatered sludge and bulking agents

指标	含水率	VS	TC	TN	蛋白质	多糖	胡敏酸	富里酸
污泥	81.33±0.12	47.75±0.08	19.27±0.12	3.22±0.10	21.11±0.08	5.76±0.08	4.24±0.04	9.31±0.13
稻草	26.45±0.12	99.00±0.04	31.67±0.23	1.19±0	3.62±0.15	25.00±1.04	4.32±0.12	10.21±0.30
木屑	31.28±0.05	98.00±0.11	45.53±0.35	0.16±0.02	0.49±0.02	20.32±1.26	1.15±0.08	4.03±0.22

注:除含水率外,其他指标均为干基比。

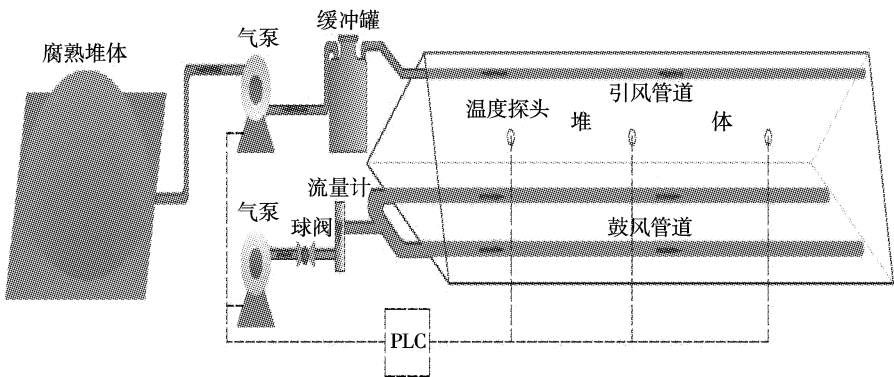


图 1 实验装置图
Figure 1 Experimental equipments

2 结果与讨论

2.1 堆体温度及含水率的变化

图2为不同调理剂对堆体温度及含水率变化的影响。由图2(a)可以看出,以稻草为调理剂的堆体其最高温度可达67℃,而以木屑为调理剂的堆体温度主要在40~45℃之间,稻草调理剂的堆体温度整体上高于木屑调理剂的堆体温度。说明稻草作为调理剂有利于堆体维持较高的温度,原因可能是生物干化过程中,稻草有机物发生了部分降解,有机物降解产生的热量使得堆体维持较高的温度。Zhao等^[11]研究了生物干化过程中调理剂的降解规律,发现木屑有机物没有降解,而稻草有机物降解了22.9%~28.5%,也证实了稻草调理剂中有机物的降解对堆体高温的贡献。反过来,堆体的高温有利于水分的快速蒸发,由图2(b)可以看出,初始物料含水率均为73%左右,经过10d的生物干化后,以稻草为调理剂的堆体产物含水率降至52%左右,而以木屑为调理剂的堆体最终含水率仍高达70%。所以,稻草作为调理剂有利于生物干化过程中堆体高温的维持和水分的快速去除。

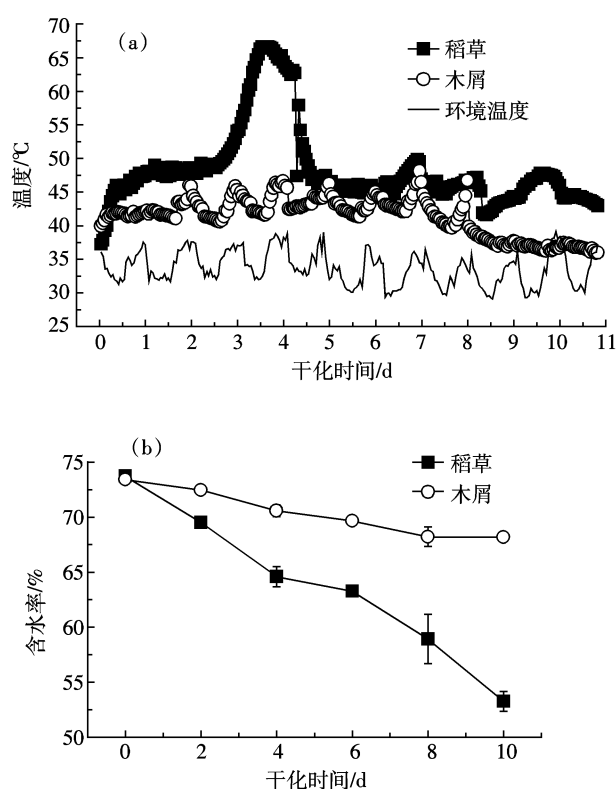


图2 生物干化过程中温度和含水率的变化

Figure 2 Variations of temperature and water content during bio-drying process

2.2 生物干化过程中主要有机物的变化情况

生物干化过程中水分的去除动力源自污泥有机质(蛋白质、多糖等)好氧降解产生的热量,所以有必要研究生物干化过程中有机物的变化规律。由图3可知,以稻草为调理剂的堆体蛋白质含量从最初的(21.1±0.06)%降至(16.55±0.17)%,而以木屑为调理剂的堆体蛋白质含量从(17.32±0.06)%降至(15.31±0.17)%,即以稻草为调理剂的堆体在干化过程中消耗了更多蛋白质。蛋白质的降解产生了大量的热量,这与图2中以稻草为调理剂的堆体具有更高的温度和更低的产物含水率是一致的。两个堆体在生物干化过程中多糖含量变化幅度均不大,说明污泥生物干化过程中多糖不是主要降解物质。Xu等^[12]在研究脱水污泥存储过程中同样发现蛋白质含量逐渐降低而多糖含量较为稳定的现象,这可能与污泥中蛋白酶含量较高有关^[13]。以稻草为调理剂的堆体在生物干化过程中富里酸和胡敏酸含量均逐渐降低,而以木屑为调理剂的堆体富里酸含量缓慢降低,但胡敏酸含量略有升高。另外,生物干化过程均提高了胡敏酸与富里酸的比值(HA/FA),以稻草为调理剂堆体 HA/

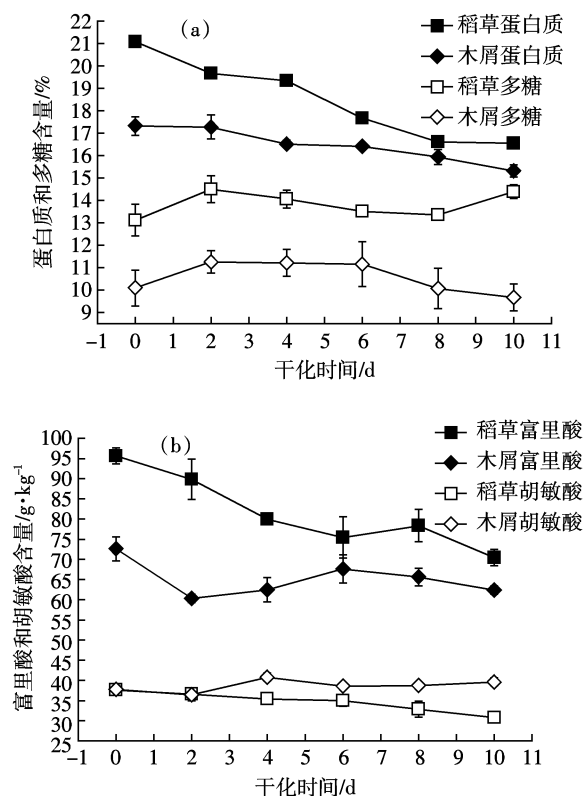


图3 生物干化过程中主要有机物的变化情况

Figure 3 Variations of main organic matters during bio-drying process

FA 从初始的 0.39 升至 0.44,而以木屑为调理剂堆体 HA/FA 从初始的 0.52 升至 0.64,说明生物干化过程有利于胡敏酸的形成。郑国砥等^[14]在研究污泥堆肥过程中发现胡敏酸含量升高,而富里酸含量降低,导致堆肥过程中 HA/FA 逐渐升高。张雪英等^[15]研究也发现,经过堆腐后的污泥其腐殖质含量较原料增加了 2 倍多。上述结果均表明,生物干化与堆肥均可使得污泥有机物逐渐趋于稳定和不断向腐殖化方向转化,有助于提高其土地利用的肥料价值和降低环境风险。

2.3 干化过程产物稳定性分析

图 4 为不同调理剂条件下干化产物的生物稳定性分析。可知,以稻草为调理剂的物料初始 AT₄ 约 52 mgO₂·g⁻¹ DM,生物干化初期(2 d),其值略有增加,这可能与反应初期溶解性有机物的大量消耗和 PAM 有机大分子絮体的解聚有关^[12]。生物干化结束时,AT₄ 降至 10 mgO₂·g⁻¹ DM,表明干化过程中物料的稳定性大大提高。而以木屑为调理剂的堆体物料 AT₄ 在整个干化过程中持续缓慢下降,在反应末期(10 d)AT₄ 仍高

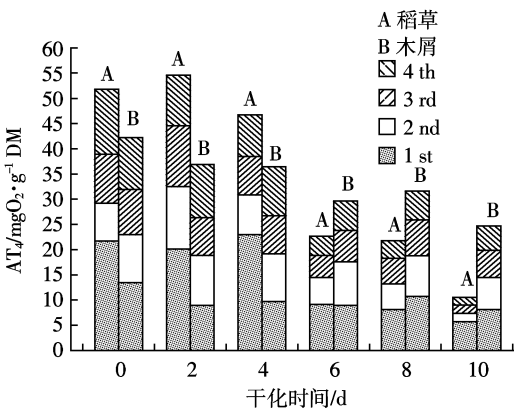


图 4 干化产物生物稳定性变化趋势

Figure 4 Variations of biodegradability of bio-dried products

达 25 mgO₂·g⁻¹ DM 左右。

2.4 干化过程产物重金属的变化

重金属是污泥农用的重要考察指标。表 2 列出了生物干化过程中重金属浓度的变化情况。生物干化对重金属的总量没有太大影响,但是干化使堆料中的有机质降解,重金属浓度会略有升高,造成干化产品土地利用时重金属的污染风险进一步增加。由表 2 可知,不同调理剂条件下生物干化产物重金属的浓度均有一定程度的增加。As 增加 15.4%~29.3%,Zn 增加 2.3%~7.0%,Pb 增加 3.7%~5.3%,Ni 增加 19.0%~32.6%,Cr 增加 8.0%~14.4%,Cu 增加 3.6%~6.4%。与好氧堆肥相比,生物干化过程中重金属浓度增大幅度较小,这与生物干化过程有机物的降解量较少有关。除 Zn 部分超标外,干化产物重金属含量均不超出《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284—1984)规定的限值。

根据第二次全国土壤普查的资料^[16],我国有 0.49 亿 hm² 耕地缺锌,占耕地总面积的 51.1%。同时,我国 70% 以上的儿童均存在缺锌现象^[17]。一方面是我国有一半以上的耕地缺锌,需要在农业生产中广泛地使用锌肥,另一方面却又制定严格的标准来限制城市污泥中的锌含量^[18]。显然,我国《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284—1984)中的 Zn 含量的标准限值过于严格。

另外,重金属形态分析结果见表 3 所示,大部分重金属在干化过程中由可交换态向氧化态和残渣态转移。以 As 为例,实验过程中发现,初始物料中可交换态和铁锰氧化态 As 所占比例为 40% 左右,随着干化实验的进行,它们所占的比值逐渐减小,直至检测不出。而初始物料有机硫化态和残渣态 As 所占比例为 60% 左右,干化过程中它们所占比例逐渐增大,至

表 2 生物干化过程中重金属含量变化
Table 2 Contents of heavy metals during bio-drying process

时间/d	As/mg·kg ⁻¹		Zn/mg·kg ⁻¹		Pb/mg·kg ⁻¹		Ni/mg·kg ⁻¹		Cr/mg·kg ⁻¹		Cu/mg·kg ⁻¹	
	稻草	木屑	稻草	木屑	稻草	木屑	稻草	木屑	稻草	木屑	稻草	木屑
0	25.37	25.43	616.65	486.90	50.12	36.29	22.74	11.33	198.32	165.35	22.38	21.07
2	28.12	23.45	667.15	480.53	52.24	34.23	25.99	11.27	197.17	174.15	22.28	20.69
4	32.21	23.26	688.89	469.49	55.54	36.19	27.96	11.08	194.04	180.22	21.90	20.78
6	32.60	27.26	687.60	478.11	54.30	37.10	29.38	12.20	205.07	185.89	23.19	21.81
8	31.14	21.14	671.42	489.49	49.68	37.33	31.92	12.56	216.39	193.70	23.18	21.17
10	32.81	29.35	659.68	498.19	52.78	37.65	30.15	13.48	214.19	189.17	23.81	21.82
GB 4284—1984(pH<6.5)	75		500		300		100		600		250	
GB 4284—1984(pH≥6.5)	75		1 000		1 000		200		1 000		500	

表 3 生物干化过程中重金属形态变化

Table 3 Fraction variations of heavy metals during bio-drying process

重金属		EXCH	CARB	FeMnOX	OMB	RESI	重金属		EXCH	CARB	FeMnOX	OMB	RESI
As/%	0 d	13.45	0	26.16	11.21	49.18	Zn/%	0 d	9.61	36.48	22.51	12.16	19.24
	10 d	0	0	0	27.07	72.93		10 d	2.12	26.86	19.33	30.85	20.84
Pb/%	0 d	2.26	3.39	17.60	0	76.75	Ni/%	0 d	8.88	9.38	21.89	21.33	38.52
	10 d	0	4.70	16.66	0	78.64		10 d	2.10	5.93	27.46	16.54	47.97
Cr/%	0 d	0	0	7.00	35.92	57.08	Cu/%	0 d	11.46	4.18	3.03	16.90	64.43
	10 d	0	0	11.13	59.67	29.20		10 d	2.27	5.32	2.11	16.29	74.01

干化实验结束时,干化产物中 As 均以有机硫化态和残渣态存在。表明生物干化过程使得重金属生物毒性减弱,可有效钝化重金属。

3 结论

以稻草为调理剂的生物干化工艺可以获得更高堆体温度和更低的产物含水率,可作为生物干化过程中优选调理剂。生物干化过程热量的产生主要源于蛋白质的降解。生物干化过程会导致产物重金属浓度增加,但除稻草调理剂干化产物 Zn 超出《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284—1984,pH<6.5)23%~34%外,其余重金属均未超出 GB 4284—1984 中规定的限值。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴, 2009.
National bureau of statistics of China. Statistical yearbook of China, 2009.
- [2] 熊 雄, 李艳霞, 韩 杰, 等. 堆肥腐殖质的形成和变化及其对重金属有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6): 2137-2142.
XIONG Xiong, LI Yan-xia, HAN Jie, et al. Formation and transformation of humus in composting and its impacts on bioavailability of toxic metals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(6): 2137-2142.
- [3] Zhao L, Gu W M, He P J, et al. Effect of air-flow rate and turning frequency on bio-drying of dewatered sludge[J]. *Water Research*, 2010, 44(20): 6144-6152.
- [4] 韩亮耀, 何品晶, 张冬青, 等. 通风量和翻堆对生活垃圾好氧生物干化的影响[J]. 环境卫生工程, 2008, 16(3): 23-25.
HAN Jing-yao, HE Pin-jing, ZHANG Dong-qing, et al. Influence of air-flow rate and turning on aerobic bio-drying of domestic waste[J]. *Environmental Sanitation Engineering*, 2008, 16(3): 23-25.
- [5] Zhang D Q, He P J, Jin T F, et al. Bio-drying of municipal solid waste with high water content by aeration procedures regulation and inoculation[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(18): 8796-8802.
- [6] Frei K M, Cameron D, Stuart P R. Novel drying process using forced aeration through a porous biomass matrix[J]. *Drying Technology*, 2004, 22(5): 1191-1215.
- [7] APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, USA. 1998.
- [8] Shao Z H, He P J, Zhang D Q, et al. Characterization of water-extractable organic matter during the biostabilization of municipal solid waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2-3): 1191-1197.
- [9] Gaudy A F. Colorimetric determination of protein and carbohydrate[J]. *Ind Water Wastes*, 1962, 7: 17-22.
- [10] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 第 3 版. 北京: 中国农业出版社, 1999.
- [11] Zhao L, Gu W M, He P J, et al. Biodegradation potential of bulking agents in sludge bio-drying and their contribution to bio-generated heat[J]. *Water Research*, 2011, 45(6): 2322-2330.
- [12] Xu H C, He P J, Wang G Z, et al. Anaerobic storage as a pretreatment for enhanced biodegradability of dewatered sewage sludge[J]. *Biore-source Technology*, 2011, 102(2): 667-671.
- [13] Yu G H, He P J, Shao L M, et al. Extracellular proteins, polysaccharides and enzymes impact on sludge aerobic digestion after ultrasonic pretreatment[J]. *Water Research*, 2008, 42(8-9): 1925-1934.
- [14] 郑国砥, 陈同斌, 高 定, 等. 城市污泥堆肥过程中不同类型有机物的动态变化[J]. 中国给水排水, 2009, 25(11): 117-120.
ZHENG Guo-di, CHEN Tong-bin, GAO Ding, et al. Dynamic change of organic matters during composting of municipal sludge [J]. *China Water & Wastewater*, 2009, 25(11): 117-120.
- [15] 张雪英, 周顺桂, 周立祥, 等. 堆肥处理对污泥腐殖物质形态及其重金属分配的影响[J]. 生态学杂志, 2004, 23(1): 30-33.
ZHANG Xue-ying, ZHOU Shun-gui, ZHOU Li-xiang, et al. Component changes of humic substances and heavy metal distribution before and after sewage sludge composting [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2004, 23(1): 30-33.
- [16] 唐近春. 全国土地资源保护和利用的概况与对策[A]. 北京: 科学技术出版社, 1995.
- [17] 韦创建, 孔励敏, 薛 红. 深圳市儿童发锌含量的分析研究[J]. 广东微量元素科学, 1998, 5(8): 44-47.
WEI Chuang-jian, KONG Li-min, XUE Hong. Analysis on the content of Zn in children's hair in Shenzhen City [J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 1998, 5(8): 44-47.
- [18] 陈同斌, 黄启飞, 高 定, 等. 中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势[J]. 环境科学学报, 2003, 23(5): 561-569.
CHEN Tong-bin, HUANG Qi-fei, GAO Ding, et al. Heavy metal concentrations and their decreasing trends in sewage sludges of China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, 23(5): 561-569.