

炭材料强化污泥电脱水效果及同步燃料化处理

王瑞露^{1,2},刘相汝³,曹秉帝^{2*},张伟军³,王东升²,同帆¹(1.西安工程大学环境与化学工程学院,陕西 西安 710048;2.中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室,北京 100085;3.中国地质大学(武汉)环境学院,湖北 武汉 430074)

摘要:为研究炭材料调理对污泥电脱水性能及泥饼可燃性的影响,使用改性前后的活性炭和石墨对污泥进行预调理,对调理后的污泥进行电脱水实验,深入解析了炭材料调理前后污泥电脱水行为及泥饼可燃性的变化.研究表明:经炭材料调理后的污泥,阴极电脱水速率提升,相较于其他3种炭材料,石墨调理后的阴极电脱水速率提升最为明显,石墨的投加量5%TSS时,阴极平均脱水速率从0.074g/L上升到0.095g/L.炭材料可以提高污泥体系的导电性和污泥絮体的电泳淌度,使得阴极泥饼孔隙有上升的趋势,阴极泥饼孔隙从未投加炭材料时的0.1147cm³/g增加到AC-0、AC-1、AC-5、石墨的投加量为20%TSS时的0.119、0.122、0.146、0.157cm³/g;此外,炭材料加入后阴阳两极滤液中溶解有机物DOM和蛋白质组分浓度降低,可以缓解滤布堵塞;污泥电脱水过程中经炭材料调理后可以降低脱离每单位水所需要的能耗.未投加炭材料时去除每单位水所需能耗为6.75kW·h/kg_{去除水},而当AC-0、AC-1、AC-5、石墨的投加量为20%TSS时,能耗分别降低到5.64、5.22、5.20、5.11kW·h/kg_{去除水},且泥饼含水率从未投加炭材料时的58%降低至45%,固炭量增加,提高了泥饼的热值和可持续燃烧时间,当石墨的投加量为20%g/gTSS时,泥饼热值提高了17%.有利于后续焚烧资源化利用.

关键词:污泥;炭材料;电渗透;EPS;脱水性

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1000-6923(2018)11-4120-10

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2018.0457

Carbon material reinforced sludge electric-dewatering synchronous fuel treatment. WANG Rui-lu^{1,2}, LIU Xiang-ru³, CAO Bing-di^{2*}, ZHANG Wei-jun³, WANG Dong-sheng², TONG Zhi¹ (1.School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710055, China; 2.State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3.School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China). *China Environment Science*, 2018,38(11):4120-4129

Abstract: In order to study the influence of carbon material conditioning on sludge electrical dewatering performance and combustibility of sludge cake, sludge was pre-conditioned by using activated carbon and graphite, and analyzed the characteristics of sludge and dissolved organic matter (DOM) at both electrodes. The results showed that the electro-dewatering rate at cathode was increased after treated with carbon materials, and the promoted effect of graphite was more than the other three carbon materials. The average dehydration rate of the cathode increased from 0.074g/L to 0.095g/L when graphite was added in a small dosage of 5%TSS. Carbon materials could enhanced the conductivity of sludge system and electrophoretic mobility of sludge floc, which result in the porosity of sludge cake at cathode was increased. The pore volume of cathode mud cake was 0.1147cm³/g when the dosage of carbon materials was 0%TSS, but the pore volume of cathode mud cake were was 0.119、0.122、0.146、0.157cm³/g when the amount of AC-0、AC-1、AC-5、graphite was 20% TSS. In addition, the DOM concentration and protein substances in filtrate of both electrodes were decreased after treated with carbon materials, it can relieve the block of filter cloth; the energy consumption per mass of water removed can be reduced after being treated with carbon materials, The energy consumption required to remove water per mass of water was 6.75kW·h/kg, when activated carbon was not added separately, and when the dosage of AC-0、AC-1、AC-5、graphite were 20%TSS, the energy consumption decreased to 5.64、5.22、5.20、5.11kW·h/kg, and the water content of mud cake decreased from 58% to 45%, the calorific value and sustainable combustion time of sludge cake treated with carbon materials were enhanced, when the amount of graphite was 20%TSS, the calorific value of sludge cake increased by 17%. which can beneficial to the subsequent utilization of incineration.

Key words: sludge; carbon materials; electro-osmosis; EPS; dewaterability

污水处理过程中产生的大量污泥,因其颗粒较细,含水率高(通常超过99%),高的污泥含水率常伴随着大的污泥体积,导致污泥的运输费用高、运输难度大、占用大量的处理场地^[1].因此,污泥高效脱水技术的开发成为眼下我国环保工作者研究的重要课题之一.污泥中的水分包括游离水(70%)、间隙水

(20%)、吸附水(7%)和结合水(3%)^[2],传统机械脱水方式对污泥脱水效果有限,而在机械脱水的基础上施加电场辅助往往能达到深度脱水效果^[3-4].

收稿日期:2018-04-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51338010,51678546)

* 责任作者, 博士, caobingdi@126.com

污泥絮体表面带负电荷,在其外层会聚集一层高密度的正电荷形成双电层,当有外在电场存在时,带负电的污泥絮体会向阳极方向迁移,夹杂在污泥絮体中的水就会向阴极渗透,在这个过程中伴随着电泳、电迁移和电渗透等动电现象^[4-5]。根据 Barton 等^[3]与 Mahmoud 等^[4]的研究分析,污泥机械-电脱水过程可以大体分为 5 个过程,首先是机械压滤使得污泥中大部分游离水脱出,然后污泥絮体向阳极迁移,当泥饼形成后污泥絮体将停止迁移,随后电极上进行的电化学反应使得污泥体系维持电荷平衡,从而脱水状态继续维持,最后当水分不再是连续相时,整个体系电阻升高产生大量的欧姆热,脱水过程结束。污泥在施加电场脱水过程中往往需要较高的能耗,电脱水过程中溶解出的胞外聚合物(EPS)会堵塞滤膜,这也限制了污泥电脱水的广泛应用,研究发现,污泥的电导率对其电脱水效果有重要影响,较高的电导率有助于污泥的电脱水效果^[6]。

固体炭材料如活性炭、石墨等都具有一定的导电性,可以增强污泥体系的导电性影响电脱水效果,且其孔隙结构发达,对腐殖酸、蛋白质及微生物代谢产物都具有吸附作用^[7-8],对电脱水过程中 EPS 的区域分布会有影响,此外炭材料都具有较高的热值,对于脱水后的

泥饼焚烧资源化可以提供便利。目前,采用炭材料来改善污泥电脱水效果同步促进燃料化的研究,国内外均未见报道。因此,本研究采用原活性炭(AC-0)、酸改性活性炭(AC-1)、酸碱改性活性炭(AC-5)和石墨来调理污泥进行电脱水实验,分析了解不同炭材料处理后污泥电脱水效果的变化,并采用比表面积分析仪(BET)、三维荧光等分析手法深入解析阴阳两极泥饼结构和 EPS 溶解释放的变化情况,此外对电脱水过程中能耗和污泥的热值进行了分析,对污泥电脱水减量同步燃料化的新路径进行了可行性分析。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 污泥来源 污泥取自北京市北小河污水处理厂的剩余污泥,该水厂的处理规模为 10 万 m³/d,采用两种工艺组合,即 UCT 工艺(即 University of Capetown 工艺,是由南非开普敦大学开发类似于 A²/O 工艺的一种脱氮除磷工艺)与 MBR(膜生物反应器,是一种由活性污泥法与膜分离技术相结合的新型水处理技术工艺组合)、MBR 工艺与 RO(Reverse Osmosis 反渗透工艺)工艺组合。其基本参数如表 1 所示:

表 1 污泥的基本性质
Table 1 Characteristics of sludge

含水率(%)	pH 值	Zeta 电位(mV)	CST _n (s·L/g)	电导率(μs/m)	粘度(mPa.s)
98	6.80~7.25	-9.51	2.325	1052	65

注:CST为毛细吸水时间,CST_n为归一化处理结果。

1.1.2 电脱水实验装置 本研究所用脱水装置如图 1 所示,该装置参考 Citeau 等^[9]的实验装置设计。主要由一个圆柱活塞压滤腔室(横截面积:25cm²,容量:62.5cm³)、直流稳压电源(MAISHENG-603;0~3A; 0~60V)、温度计和 2 个精准天平(精度 0.01g)组成。电极选用的是镀钨钛电极,滤布孔径为 50mm。本研究所用机械压力为 0.5MPa,电压为 55V,压滤时间为 1h,阴阳两极电脱水平均速率由公式(1)计算:

$$V_d = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n V_i}{n} \quad (1)$$

1.1.3 炭材料结构特征 本实验共选用 4 种炭材料,原活性炭(AC-0)、酸改性活性炭(AC-1)、酸碱交

替改性活性炭(AC-5)和石墨,活性炭改性采用党斐等^[10]提供的方法,具体改性方法如下:将 AC-0 放入管式炉中在 N₂ 保护下以 5 /min 加热速率对样品从室温加热至 850 并保温 1.5h,然后自然冷却至室温。将碳化后的活性炭浸渍在稀 HNO₃(质量分数为 30%)中,60 条件下搅拌反应 4h。然后使用去离子水反复过滤和洗涤直至滤液的 pH 值为中性,再在 80 真空干燥器中干燥 24h,标记为 AC-1,置于真空干燥器中备用。

干化法改性活性炭时,将 KOH 研磨成粉末,AC-0 与 KOH 按照质量比为 1:4 混合均匀放入管式炉中,在 N₂ 保护下对样品从室温加热至 600 (5 /min)并保温 1.5h,然后自然冷却至室温。使用去离子

水反复过滤和冲洗直至活性炭滤液的 pH 值为中性,在 80 真空干燥器中干燥 24h,干燥后的活性炭在室温下浸渍在稀 HNO_3 (质量分数为 30%)中并不断

搅拌,按照上述方法洗涤干燥,样品标记为 AC-5,置于真空干燥器中备用^[10].

几种炭材料的结构参数如表 2 所示:

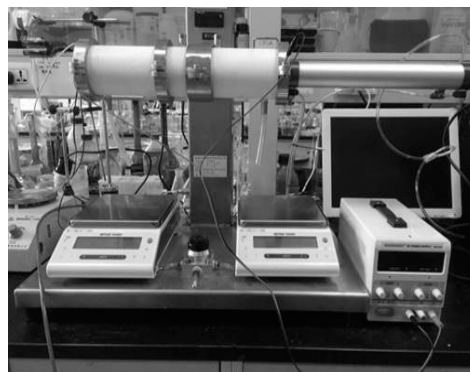
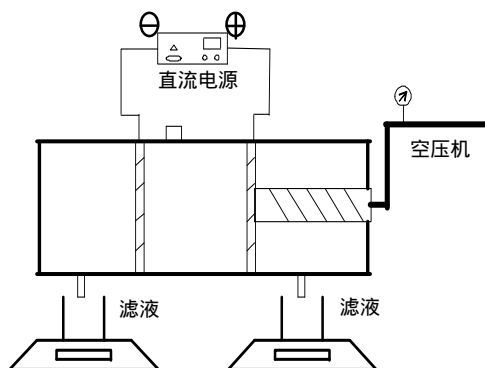


图 1 电脱水装置

Fig.1 Electro-dewatering device

表 2 炭材料孔结构参数

Table 2 Pore structure parameters of carbon materials

样品	比表面积(m^2/g)	孔容(cm^3/g)	孔径(nm)	微孔孔容(cm^3/g)	热值(MJ/kg)	Zeta 电位(mV)
AC-0	783.825	0.111	14.435	0.126	15.761	-15.6
AC-1	784.564	0.150	20.663	0.109	19.810	-15.6
AC-5	1403.178	0.189	19.891	0.178	21.659	-23.8
石墨	11.683	0.037	19.180	0	28.445	-4.7

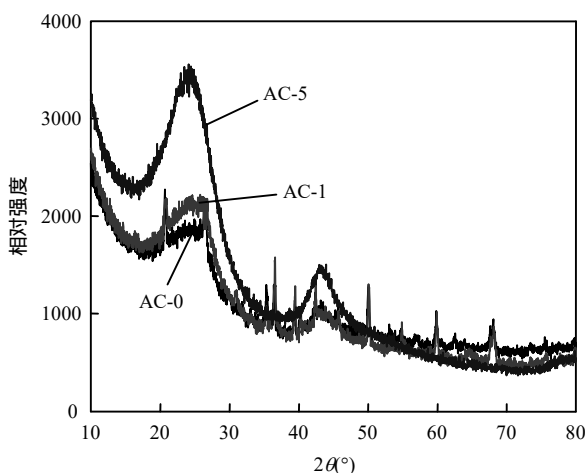


图 2 改性前后活性炭的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the untreated and treated activated carbon

图 2 为几种炭材料的 XRD 图谱对比,从图 2 可以看到 AC-0 的 XRD 图谱在 17.4° 和 43.4° 有峰值,表征 AC-0 和 AC-1 是无序炭结构,改性后的活性炭 AC-5 在 26.4° 和 43.8° 有峰值,分别对应炭的(002)峰和(100)峰^[11],AC-5 的 002 峰位向高角度发展,

d_{002} (衍射面的面间距, $d_{002}=2\text{nm}$)介于 0.335nm 和 0.344nm 之间^[12],不同程度的增强了 π 电子的运动,说明 AC-5 存在石墨晶体结构.石墨是由碳原子结构层堆垛而成的碳元素结晶矿物之一,结构层内碳原子通过 σ 键和离域性大 π 键联结,结构层之间则是靠范德华力联结,石墨的结构特殊性赋予石墨优良的导电性,所以经过酸碱交替改性的活性炭 AC-5 相较于 AC-1 和 AC-0 有更好的导电性.

1.2 污泥理化性质测定

由于污泥本身电导率较低,在进行电脱水实验之前往污泥中加入适量 Na_2SO_4 进行调理,然后用 4 种炭材料分别调理污泥:取 200mL 污泥于烧杯中,炭材料按干污泥量的百分比进行投加,投加量分别为 0%、5%、8%、11%、14%、20%TSS(TSS 代表污泥干固体含量)启动磁力搅拌装置,以 900r/min 搅拌 20min 后静置,将调理好的污泥进行电渗透实验,收集泥饼和阴阳极滤液.

1.2.1 溶解性有机物(DOM) 本实验中,收集阴阳两极的滤液,将滤液过 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜,所得到的溶液

为污泥中的溶解性有机物(DOM).

DOM 采用 Torch 燃烧自动进样分析仪 (Teledyne Tekmar, USA) 测定, pH 值测定采用 pH 值 S-3C (中国上海) pH 值计.

三维荧光光谱采用荧光光度计 (Hitachi F-4500, Japan) 测定. 激发波长区间为 200~400nm, 波长间距为 10nm, 发射波长区间为 220~550nm, 波长间距亦为 10nm. 光谱的扫描速度为 12000nm/min. 荧光峰的位置、强度比例均不会受到离子强度的影响^[13].

1.2.2 阴阳极泥饼微观形貌测定 将电脱水得到的阴阳极泥饼冷冻干燥 48h, 取出研碎进行 BET 比表面积分析, 比表面积分析采用 Micromeritics ASAP 2020 型全自动多功能气体吸附仪进行测定. 同时改性前后炭材料的比表面积和孔结构也通过 BET 分析测定.

1.2.3 阴阳极泥饼热分析测定 热值测定采用三德量热仪 (Sunday, SDACM3100, China) 最大功率为 220W, 电源电压为 220V/50Hz. 取 0.5g 左右经冷冻干燥研磨之后的阴阳极污泥样品置于指定胶囊内, 置于量热仪弹筒中充氧, 进行燃烧测定, 单次完整测试时间: 15~25min, 热容量精密度: $\leq 0.2\%$, 得到弹筒发热量即为污泥泥饼热值 (J/g).

热重分析采用高温 TGA/DSC 同步热分析仪 (Mettler Toledo, Switzerland), 工作温度范围室温~1600, 温度准确度(单点)0.05, 温度准确度(全程)0.5. 本次测量保护气体为 N_2 , 升温速率为 20/min, 室温升至 1200. 热重分析法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, 热重法实验得到的曲线称为热重曲线(即 TG 曲线), 将 TG 曲线对温度(或时间)取一阶导数即得热商热重曲线

(DTG 曲线)^[14].

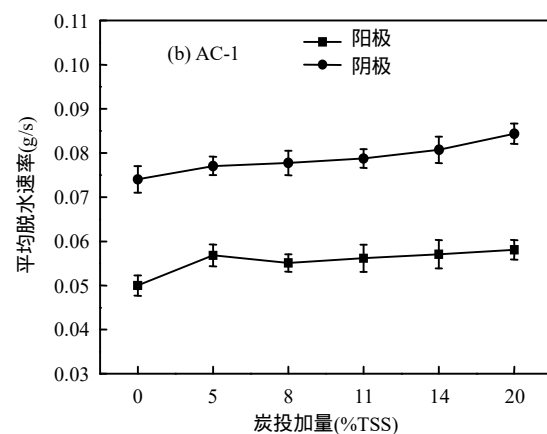
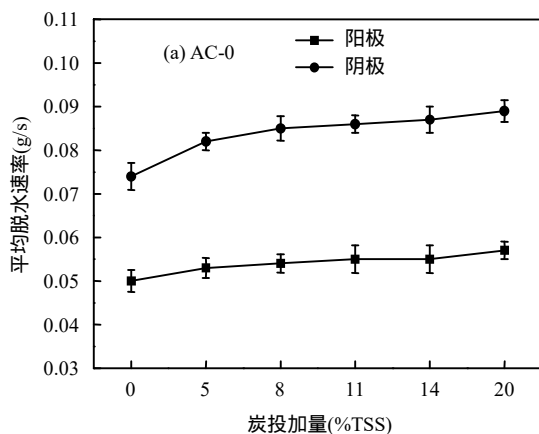
2 结果与讨论

2.1 炭材料对电脱水效果的影响

传统污水处理厂的污泥通过机械脱水后含水率可降至 80%, 无法达到后续处理工艺的要求^[15]. 电渗透脱水作为深度处理工艺, 可以有效地将含水率降至 60%以下, 而且具有低能耗、去除病原微生物以及降低运输成本等优点^[16], 因此被推荐为污泥机械脱水的补充工艺. 本实验电脱水之后的污泥含水率达到 58%, 随着炭材料的投加, 污泥含水率进一步降低至 45%左右, 相较于传统的化学预调理, 活性炭调理污泥进行电脱水不仅实现了污泥含水率的降低, 同时提高污泥泥饼后期燃料化应用价值, 并且避免了二次污染.

图 3 分别经不同投加量 AC-0、AC-1、AC-5 和石墨调理后的污泥电脱水平均速率, 可以看到阴极平均脱水速率整体比阳极要高, 这与 Citeau 等^[17]和 Cao 等^[18]的研究结果一致, 其研究发现阴极是电脱水过程中的主要疏水端, 阴极脱水速率也是判断电脱水效果的重要参数, 因此电脱水过程中阴极电脱水速率高于阳极. 经炭材料调理后的污泥, 阴极电脱水速率提升, 说明炭材料的加入可以促进电脱水效果. 此外, 加入石墨相较于其他 3 种炭材料, 阴极电脱水速率提升最为明显, 在石墨以较小的投加量 5%TSS 时, 阴极平均脱水速率从 0.074g/L 上升到 0.095g/L. Mahmoud 等^[4]和 Bard 等^[19]的研究发现, 电脱水过程中电渗透的速率可以根据公式(2)计算:

$$\bar{v} = \frac{D\xi}{4\pi\mu} \nabla\phi \quad (2)$$



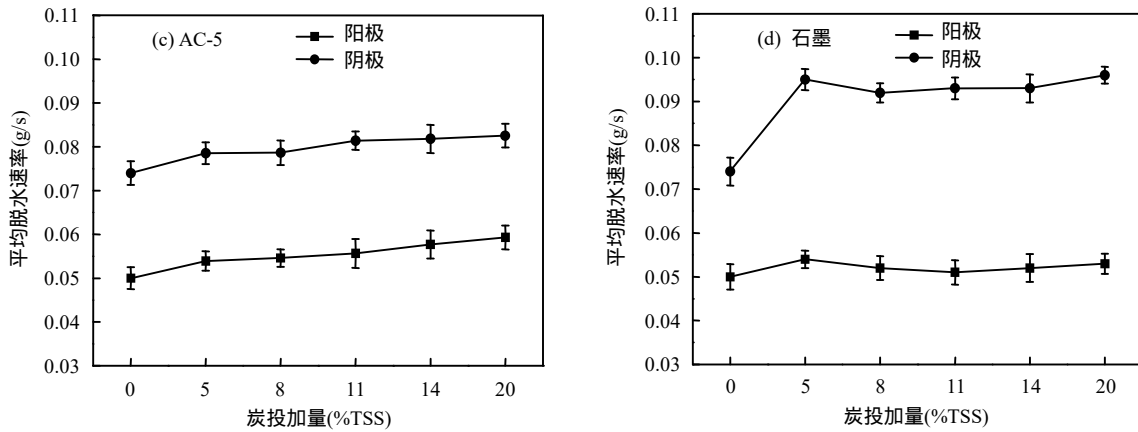


图3 不同炭材料对污泥电脱水速率的影响

Fig.3 Effect of different carbon materials on the rate of electro-dewatering

式中: D 是污泥体系的介电常数; μ 是动力粘度系数; ζ 是 Zeta 电势; $\nabla\phi$ 是加在介质中的电压.从公式(2)中可以看出电脱水渗透速率与污泥电导性成正相关,污泥絮体带负电,在电脱水过程中会发生电泳和电渗透等动电现象,同时污泥的 EPS 区

域分布情况与电脱水效果密切相关,为了探讨炭材料改善电脱水的机理,接下来分析研究炭材料对污泥体系电导性、动电现象及 EPS 区域分布的影响.

2.2 炭材料对污泥电脱水过程中电流变化的影响

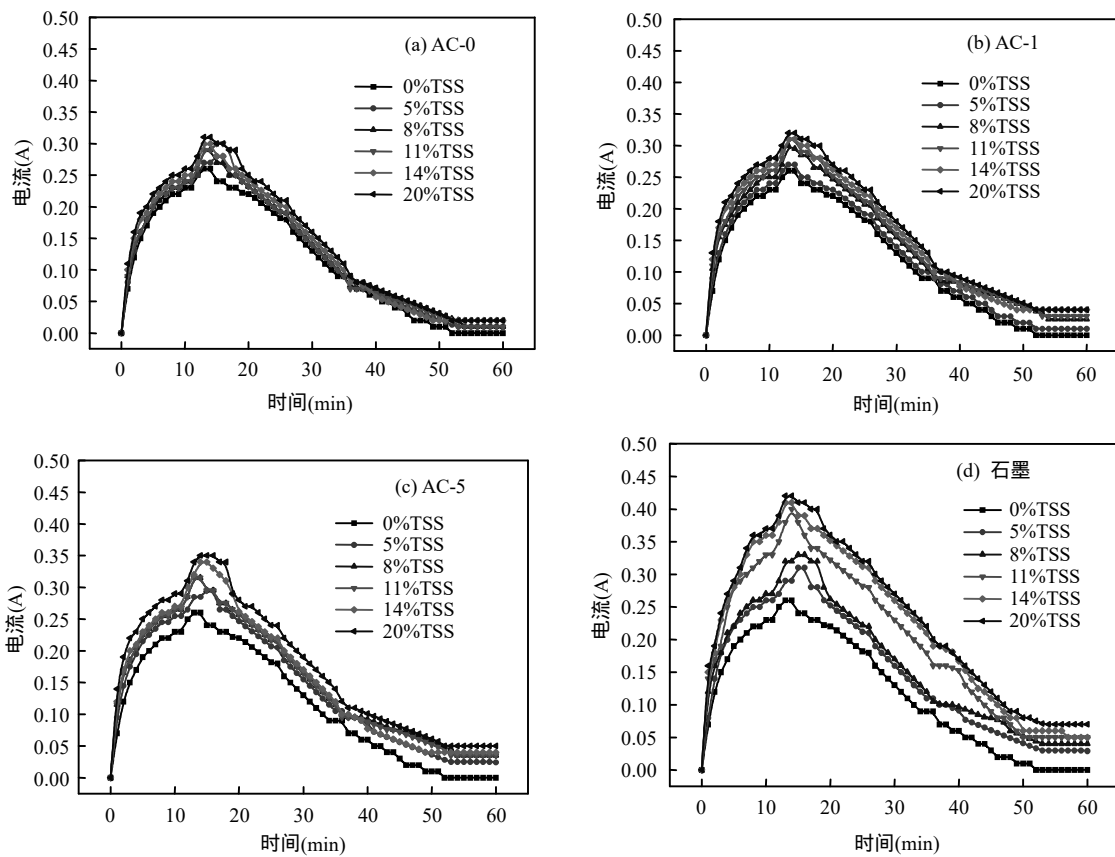


图4 不同炭材料调理后电脱水过程中的电流变化

Fig.4 Change of electric current during electro-dewatering of different carbon materials

2.2.1 电流变化 图4是经不同炭材料调理后污泥电脱水过程中的电流变化,随着电脱水过程的进

行,电流快速增大,然后在10min左右达到最大值,随后开始下降.这个实验结果与 Mahmoud 等^[20]的研究

结果一致,其研究发现在电脱水刚开始进行时,污泥体系的电阻会随着阴阳两极电极板距离变小而降低,因此电流会快速上升,随着水分的分离和两极电化学反应产生的气体会增加污泥体系的电阻,从而导致电流开始下降.加入炭材料后电流出现变化,AC-0 和 AC-1 对电流的影响较小,这是因为 AC-0 和 AC-1 的电导性差,AC-5 和石墨对电流变化影响明显,尤其是石墨调理后的污泥,在石墨投加量为 20%TSS 时电流最高峰值可达 0.42A,石墨的电导性要好于活性炭,所以石墨的加入,明显提高了污泥的电导性能,其中 AC-5 经过酸碱石墨化改性后其电导性增强,所以 AC-5 相较于 AC-0 和 AC-1 更能提高污泥的电导性能,从而使得电流变大,电导性的增强有助于改善电脱水效果.

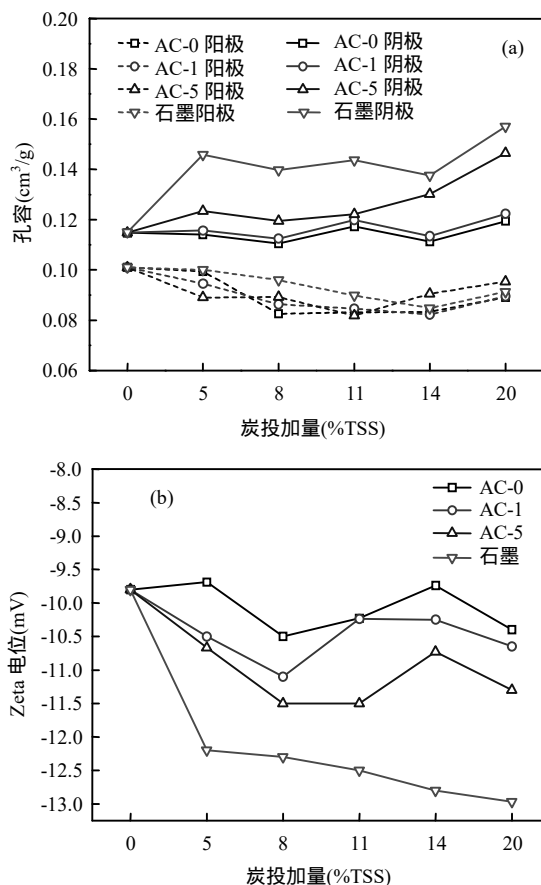


图5 炭材料调理污泥对两极泥饼孔容和 Zeta 电位的影响
Fig.5 Effect of carbon material conditioning sludge on pore volume of two pole cake and Zeta potential

2.2.2 阴阳两极泥饼孔隙结构 电泳现象:本实验中,用薄刀片分别收集了阴极端和阳极端的泥饼,然后对阴阳两极泥饼进行孔隙检测分析.图 5(a)是阴

阳两极泥饼孔容的变化结果,从图中可以看到,阴阳两极泥饼的孔容出现了明显的差异,阴极孔容比阳极孔容高,在电脱水过程中阴阳两极泥饼孔容出现差异主要是因为电泳作用导致的,电泳作用促使污泥絮体向阳极移动从而导致阴极泥饼结构相比阳极更为疏松,这与 Lee 等^[21]和 Cao 等^[18]发现电脱水过程中阴极泥饼的孔隙率要比阳极高的结果一致.电脱水过程中阴阳两极泥饼随着炭材料投加量的增加,阴极泥饼孔容有上升的趋势,尤其是 AC-5 与石墨调理后的污泥,因为 AC-5 与石墨的电导性相对更强,促进了污泥在电场中的电泳作用,从而使得阴极的泥饼变得更加疏松,从图 5(b)中也可以观察到经炭材料调理后的污泥絮体 Zeta 电位有下降趋势,从而使得絮体电泳淌度增加,在投加量为 20%TSS 时,经石墨调理后的阴极泥饼孔容从 $0.11\text{cm}^3/\text{g}$ 增加到 $0.15\text{cm}^3/\text{g}$,根据 Qi 等^[22]的研究,泥饼结构疏松有利于水分的持续分离,而阴极又为电脱水过程中的主要疏水端,所以促使阴极泥饼孔容增加有利于改善污泥电脱水的效果,这与电脱水速率结果一致.

2.3 炭材料对阴阳两极 EPS 区域化分布的影响

在电脱水过程中,阴阳两极滤液中的变化特征往往可以代表阴阳两极 EPS 溶解分布的特征^[18],因此需对不同炭材料调理后阴阳两极滤液 DOM 含量和组分的变化情况进行分析.

2.3.1 DOM 含量 图 6 是不同炭材料调理后阴阳两极滤液 DOM 含量变化,从图中可以看到阴阳两极滤液中 DOM 浓度出现明显的差异,阴极 DOM 含量整体比阳极高.在污泥电脱水过程中阴极会产生大量的 OH^- 导致碱化作用,而阳极会产生 H^+ 导致酸化和氧化作用,根据 Zhang 等^[23]的研究报道,污泥在碱性环境中其 EPS 会大量溶出,所以阴极 DOM 浓度明显高于阳极,EPS 溶出的粘性蛋白类物质会堵塞滤膜,破坏污泥的脱水性.炭材料加入后阴阳两极滤液中 DOM 浓度开始下降,这是因为炭材料能够将溶解出的 EPS 吸附,可以看出 AC-5 的阴阳两极 DOM 浓度下降最为明显,在投加量为 20%TSS 时,阴阳两极 DOM 浓度分别从 49.96、28.61mg/L 下降到 24.21、14.14mg/L,这是因为 AC-5 的比表面积最大,其对有机物的吸附能力最强,根据 Cao 等^[18]的研究发现,电脱水过程中阴极 EPS 大量溶解会导致滤膜堵塞,阴极滤液 DOM 含量与脱水速率成负相关,炭材料的加

入使得阴极 DOM 含量降低,能够缓解滤布堵塞,虽然 AC-5 比表面积最大,其吸附效果最好,但是其改

善电脱水效果却劣于石墨,说明在炭材料改善电脱水过程中电导性比吸附性更重要。

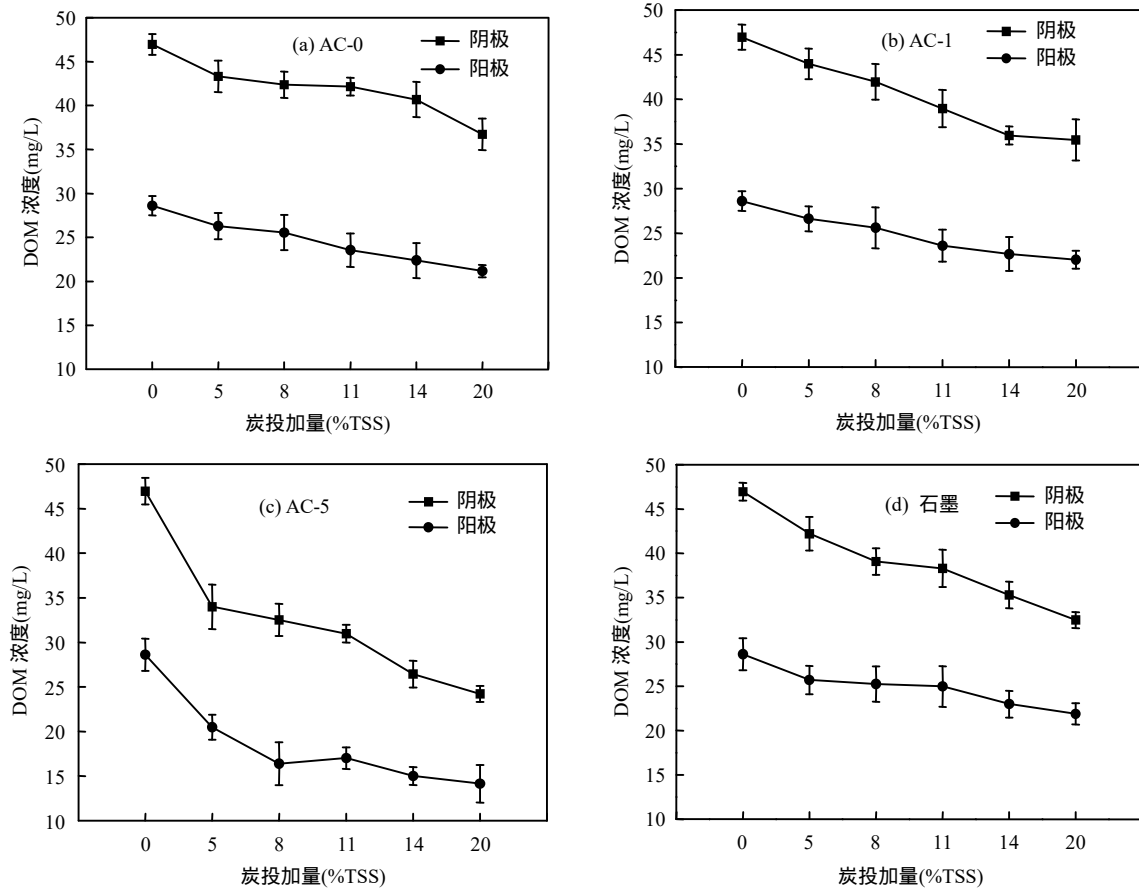


图 6 不同炭材料调理后阴阳两极 DOM 浓度

Fig.6 DOM concentration of two electrodes in different carbon materials

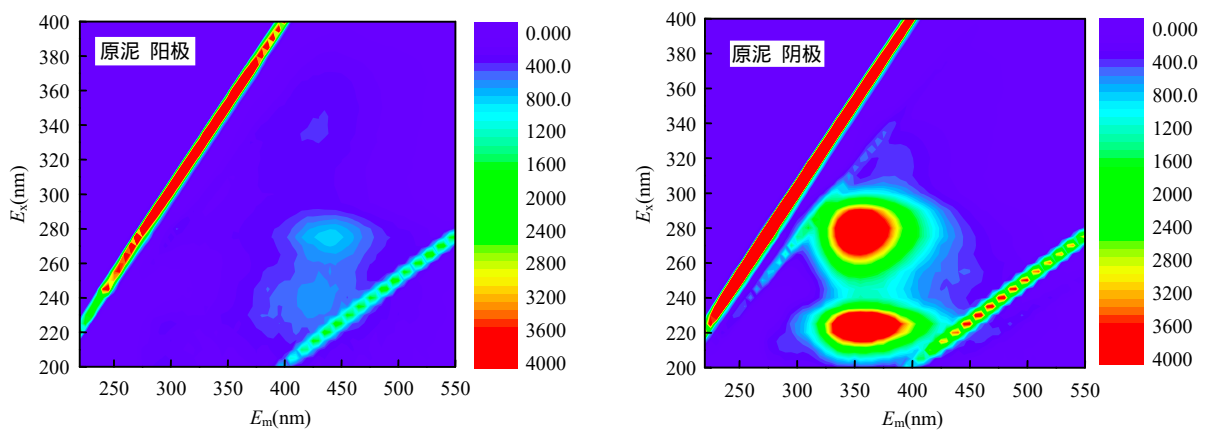


图 7 原泥电脱水阴阳两极荧光强度

Fig.7 The fluorescence intensity of the two electrodes of the raw sludge electro-dewatering

2.3.2 DOM 组分 三维荧光是一种高灵敏度和选择性的分析工具,在生物源物质的表征方面具有独特的优势^[24].图 7 是原始污泥阴阳两极滤液中 DOM 的三维荧光图,如图所示原始污泥阴阳极 DOM 光谱中主要

有 Peak A ($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=280\text{nm}/335\text{nm}$)—色氨酸类蛋白、Peak B ($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=225\text{nm}/340\text{nm}$)—芳香类蛋白、Peak C ($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=330\text{nm}/410\text{nm}$)—腐殖酸 3 个荧光峰,可以明显看到阴极 DOM 中蛋白类物质荧光峰值 Peak A 和 Peak

B 要高于阳极,这与 Cao 等^[18]的研究结果一致.表 3 是不同活性炭调理后污泥电脱水阴阳两极滤液 DOM 荧光峰强度的结果,在未加活性炭时阴阳两极 DOM 中各荧光峰值 PeakA、PeakB、PeakC 分别为 1897、2345、274 和 287.2、407.4、291,从表中可以看到,阴极 DOM 中各荧光值整体要比阳极高,而且随着炭材料投加量的增加,3 个荧光峰的峰值都呈下降趋势,其中经 AC-5

调理后的荧光峰值下降最明显,在投加量为 20%TSS 时阴阳两极 DOM 中 PeakA、PeakB、PeakC 的荧光峰值分别降低到 353.8、499.6、79.7 和 50.4、110.5、86.8,阴极滤液中蛋白类物质荧光峰 Peak A 和 Peak B 明显降低,这主要是因为溶解出的蛋白类有机物质被炭材料吸附,蛋白类物质浓度的降低可以减小污泥的粘度,缓解滤布堵塞.

表 3 不同炭材料对阴阳两极 DOM 荧光强度峰值的影响

Table 3 Effect of different carbon materials on the peak value of DOM fluorescence intensity of two electrodes

炭材料	投加量 (%TSS)	DOM(阴极)			DOM(阳极)		
		色氨酸类蛋白 280/335	芳香类蛋白 225/340	腐殖酸 330/410	色氨酸类蛋白 280/335	芳香类蛋白 225/340	腐殖酸 330/410
AC-0	0	287.2	407.4	291.0	1897.0	2345.0	274.0
	5	208.7	447.2	150.7	1691.0	2331.5	80.3
	8	182.3	457.4	123.0	1215.6	1919.6	40.1
	11	228.3	416.0	103.2	1077.4	1854.9	169.3
	14	205.3	407.8	80.3	992.2	1795.2	55.3
	20	220.0	479.3	78.1	835.2	1684.7	43.9
AC-1	0	287.2	407.4	291.0	1897.0	2345.0	274.0
	5	241.1	350.6	221.8	1873.4	2230.0	283.0
	8	244.4	372.2	216.7	1763.2	2230.0	210.6
	11	217.6	326.4	170.5	1830.4	2196.2	108.7
	14	208.2	349.8	161.0	1752.3	2115.3	229.0
	20	203.9	312.7	145.2	1626.9	1972.2	117.0
AC-5	0	287.2	407.4	291.0	1897.0	2345.0	274.0
	5	73.2	129.5	121.5	769.5	1005.0	152.4
	8	106.1	145.9	201.7	544.9	791.3	136.7
	11	53.4	96.0	109.2	414.1	693.4	115.4
	14	43.2	110.3	90.4	618.5	787.7	116.8
	20	50.4	110.5	86.8	353.8	499.6	79.7
石墨	0	287.2	407.4	291.0	1897.0	2345.0	274.0
	5	285.0	312.2	352.7	1589.0	1412.0	203.9
	8	218.6	263.1	386.8	1209.0	1139.0	198.8
	11	192.2	263.7	277.9	1029.0	1189.0	196.8
	14	152.9	206.0	238.0	897.0	1642.0	195.6
	20	178.7	239.2	275.6	679.0	1296.0	192.7

注:阴阳极滤液均稀释10倍.

2.4 炭材料对电脱水过程中能耗的影响

根据 Mahmoud 等^[20]的研究,电脱水过程中的能耗计算公式如下:

$$E = p / m = (\int UI(t)dt) / m \quad (3)$$

式中: E 为脱除单位水分所需能耗, kWh/kg; m 为脱

除的水分的重量,kg; U 为脱水过程中所加电压 (V); $I(t)$ 为脱水过程中的电流随时间的变化, t 为脱水时间(h). 本实验通电时间一致, 均为 1h. 图 8(a) 是经不同炭材料调理后污泥电脱水泥饼的含水率, 如图所示随着炭材料投加量的增加, 泥饼含水率降低, 因为炭材料是干固体材料, 加入污泥中会增加其干固量, 从而其投加量越高最后的泥饼含水率就越低, 其中石墨的泥饼含水率最低, 在 AC-0、AC-1、AC-5 和石墨投加量为 20%TSS 时, 泥饼含水率分别从 58% 降低到 50.1%、46.3%、46.1% 和 45.2%, 图 8(b) 是不同炭材料对污泥电脱水过程

能耗的影响, 随着炭材料投加量的增加脱除同质量水分能耗降低, 其中经石墨调理后的污泥能耗降低最明显, 在污泥电脱水过程中, 炭材料的加入可以增加污泥的电导性, 促进电泳作用, 使得阴极泥饼结构更疏松, 同时炭材料可以吸附溶解出的 EPS, 降低黏性蛋白类物质的含量, 缓解滤布的堵塞, 石墨由于其良好的导电性能相较于其余 3 种炭材料显著提高了电脱水效率, 将污泥电脱水能耗降到最低. 炭材料投加量的增加伴随着脱水能耗和泥饼含水率的降低, 运用较低能耗的同时实现污泥减量化的处置.

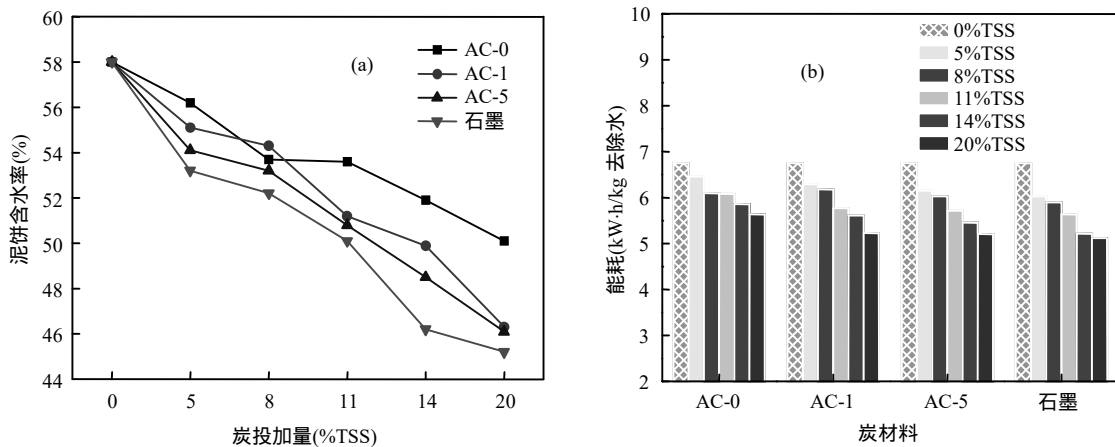


图 8 炭材料对污泥电脱水能耗的影响

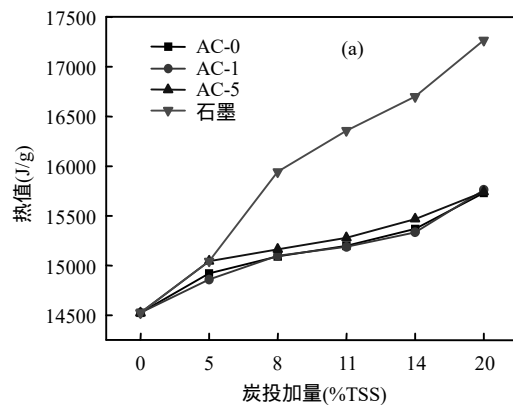
Fig.8 Effect of carbon materials on energy consumption of electro-dewatering process

2.5 泥饼热分析

图 9(a) 是炭材料对泥饼热值的影响, 经炭材料调理后的泥饼热值明显升高, 其中经石墨调理后的泥饼热值增加最明显, 原泥泥饼的热值为 14.5MJ/kg, 当石墨的投加量为 20% g/gTSS 时泥饼热值增加到 17.3MJ/kg, 热值提高了 17%. AC-0、AC-1、AC-5 和石墨的热值分别是 15.761、19.81、21.659、28.445MJ/kg, 炭材料的加入会提高污泥中固炭含量, 势必会提升污泥泥饼的热值. 图 9(b) 是炭材料投加量为 20% g/gTSS 时的泥饼热重图, 可以看到当温度开始升高时泥饼的重量开始降低, 在 DTG 曲线中有 3 个明显的失重峰, 说明泥饼有 3 个明显的失重区间. 第一个失重峰出现在 100 左右, 这主要是污泥中的结合水分的析出, 第二个和第三个失重峰出现在 300 左右, 这一阶段重要是污泥中的易挥发性物质的析出, 当温度到达 600 后, 泥饼重量趋向于稳定, 根据 TG-DTG 方法^[25], 可以看出几种泥饼

着火温度没有明显区别都为 200 左右, 但是经炭材料调理后的泥饼燃尽温度升高, 其可持续燃烧时间变长.

经炭材料调理后的污泥, 电脱水效果改善, 且脱离每单位的水所需能耗降低, 同时脱水后的泥饼热值升高, 可持续燃烧时间增加, 有利于后期焚烧资源化利用, 对于污泥减量资源化是一项有价值的新的处理路径.



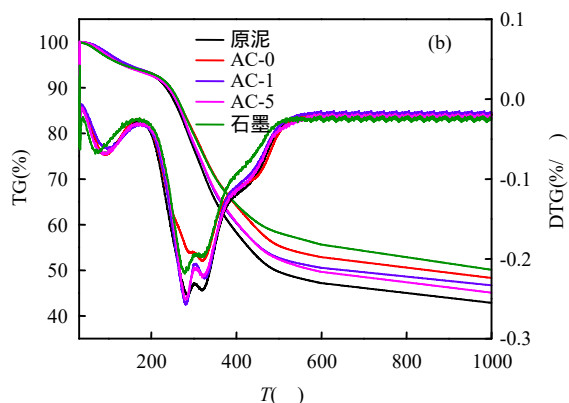


图9 炭材料对泥饼热值和 TG-DTG 的影响

Fig.9 Effect of carbon materials on the calorific value and TG-DTG of sludge cake

3 结论

3.1 经炭材料调理后的污泥,阴极电脱水速率提升,加入石墨相较于其他3种炭材料阴极电脱水速率提升最为明显,在石墨以较小的投加量5%TSS时,阴极平均脱水速率从0.074g/L上升到0.095g/L.

3.2 加入炭材料后电流出现变化,AC-0和AC-1对电流的影响较小,AC-5和石墨对电流变化影响明显,在石墨投加量为20%TSS时电流最高峰值可达0.42A,此外投加炭材料后,污泥絮体电泳淌度增强,阴极泥饼孔容有上升的趋势,尤其是AC-5与石墨调理后的污泥.

3.3 炭材料加入后阴阳两极滤液中DOM浓度开始下降,AC-5比表面积最大,经其调理后阴阳两极DOM浓度下降最为明显,在投加量为20%TSS时,阴阳两极DOM浓度分别从49.96、28.61下降到24.21、14.14mg/L,其中蛋白质类物质荧光峰也明显下降.

3.4 电脱水过程中加入炭材料,可以降低脱离每单位水所需要的能耗,此外泥饼含水率降低,固炭量增加,提高了泥饼的热值和可持续燃烧时间.

参考文献：

[1] 张强,刘欢,刘鹏,等. 调理剂对深度脱水污泥热解特性的影响[J]. 化工学报, 2014,65(4):1396-1402.

[2] Vaxelaire J, Cezac P. Moisture distribution in activated sludges: a review [J]. Water research, 2004,38(9):2214-2229.

[3] Barton W A, Miller S A, Veal C J. The electro-dewatering of sewage sludges [J]. Drying Technology, 1999,17(3):498-522.

[4] Mahmoud A, Olivier J, Vaxelaire J, et al. Electrical field: a historical review of its application and contributions in wastewater sludge dewatering [J]. Water Research, 2010,44(8):2381-2407.

[5] Yang Z, Peng X F, Lee D J. Electroosmotic flow in sludge flocs [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2009,52(13/14):

2992-2999.

[6] Citeau M, Larue O, Vorobiev E. Influence of salt, pH and polyelectrolyte on the pressure electro-dewatering of sewage sludge [J]. Water research, 2011,45(6):2167-2180.

[7] 朱梦扬,李青,王进,等. 石墨对污泥中厌氧微生物代谢产物及其性能的影响 [J]. 岩石矿物学杂志, 2016,35(4):721-728.

[8] 赵双阳. 活性炭改性及吸附水中磺胺类抗生素的研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2013.

[9] Citeau M, Olivier J, Mahmoud A, et al. Pressurised electro-osmotic dewatering of activated and anaerobically digested sludges: electrical variables analysis [J]. Water research, 2012,46(14):4405-4416.

[10] 党斐,赵炜,陈曦,等. 表面改性对活性炭孔结构及热电转换性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2017,34(5):1069-1074.

[11] Song X, Zhang Y, Chang C. Novel Method for Preparing Activated Carbons with High Specific Surface Area from Rice Husk [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012,51(46):15075-15081.

[12] 李崇俊,马伯信,霍肖旭. 炭/炭复合材料石墨化度的表征() [J]. 新型炭材料, 1999,14(1):19-25.

[13] Sheng G P, Yu H Q. Characterization of extracellular polymeric substances of aerobic and anaerobic sludge using three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence spectroscopy [J]. Water research, 2006,40(6):1233-1239.

[14] 陈镜泓,李传儒. 热分析及其应用 [M]. 北京:科学出版社, 1985.

[15] Zhan T L, Zhan X, Lin W, et al. Field and laboratory investigation on geotechnical properties of sewage sludge disposed in a pit at Changan landfill, Chengdu, China [J]. Engineering Geology, 2014,170(4):24-32.

[16] Tuan P, Mika S, Pirjo I. Sewage Sludge Electro-Dewatering Treatment—A Review [J]. Drying Technology, 2012,30(7):691-706.

[17] Citeau M, Olivier J, Mahmoud A, et al. Pressurised electro-osmotic dewatering of activated and anaerobically digested sludges: electrical variables analysis [J]. Water Research, 2012,46(14):4405-4416.

[18] Cao B D, Zhang W J, Du Y J, et al. Compartmentalization of extracellular polymeric substances (EPS) solubilization and cake microstructure in relation to wastewater sludge dewatering behavior assisted by horizontal electric field: Effect of operating conditions [J]. Water Res, 2018,130:363-75.

[19] Bard A, Faulkner L. Electrochemical Methods: Principles and Applications [M]. Wiley, 2001.

[20] Mahmoud A, Olivier J, Vaxelaire J, et al. Electro-dewatering of wastewater sludge: influence of the operating conditions and their interactions effects [J]. Water research, 2011,45(9):2795-2810.

[21] Lee J, Kim J, Hyeon T. Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials [J]. Advanced Materials, 2011,18(16):2073-2094.

[22] Qi Y, Thapa K B, Hoadley A F A. Application of filtration aids for improving sludge dewatering properties – A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2011,171(2):373-384.

[23] Zhang W J, Cao B D, Wang D S, et al. Influence of wastewater sludge treatment using combined peroxyacetic acid oxidation and inorganic coagulants re-flocculation on characteristics of extracellular polymeric substances (EPS) [J]. Water Res, 2016,88:728-739.

[24] Henderson R K, Baker A, Murphy K R, et al. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: a review [J]. Water research, 2009,43(4):863-881.

[25] 聂其红,孙绍增,李争起,等. 褐煤混煤燃烧特性的热重分析法研究 [J]. 燃烧科学与技术, 2001,7(1):72-76.

作者简介：王瑞露(1993-),女,陕西汉中,硕士研究生,主要从事污泥深度脱水技术研究. 发表论文1篇.