李元新,何品晶,章 骅,等.生物质废物水分分布及脱水性的快速检测方法 [J]. 中国环境科学, 2025,45(11):6178-6188.
Li Y X, He P J, Zhang H, et al. Rapid detection methods for moisture distribution and dewatering performance of bio-waste [J]. China Environmental Science, 2025,45(11):6178-6188.

生物质废物水分分布及脱水性的快速检测方法

李元新[1],何品晶[1,2],章 骅[1,2],吕 凡[1,2*] (1.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；2.上海污染控制与生态安全研究院,上海 200092)

摘要：水分分布和脱水性能是生物质废物深度脱水研究中的关键指标,针对传统表征方法样品消耗量大、检测时间长、检测效率低、结果重现性差、检测成本高、失水曲线转折点难以辨别等问题,采用低场核磁共振(LF-NMR)检测的方法对热干化法进行校正,以分析固态样品的水分分布,采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析脱水性能.结果表明,参考LF-NMR法的检测结果能够准确识别热干化法失水曲线的转折点,据此优化了热干化法的“四阶段曲线”,提出固态样品失水曲线的概念模型;同时,FTIR分析结果表明,与O-H弯曲振动相关的水光谱(1550~1750cm^{-1})可分解为6个子峰,厌氧消化物的水光谱子峰2(p2)和子峰4(p4)的面积占比均与毛细吸水时间显著相关,加和比值∑p1~2/∑p4~6能够表征厌氧消化物的脱水性能.研究结果可为生物质废物深度脱水的相关研究和应用提供理论依据和技术支持.

关键词：生物质废物；水分分布；优化热干化法；脱水性能；傅里叶变换红外光谱
中图分类号：X705 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)11-6178-11

Rapid detection methods for moisture distribution and dewatering performance of bio-waste. LI Yuan-xin[1], HE Pin-jing[1,2], ZHANG Hua[1,2], LYU Fan[1,2*] (1.Institute of Solid Waste Treatment and Resource Utilization, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2.Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China). *China Environmental Science*, 2025,45(11)：6178~6188

Abstract：Moisture distribution and dewatering performance are critical indicators in the study of deep dewatering of bio-waste. Traditional characterization methods have several drawbacks such as large sample consumption, low detection efficiency, poor reproducibility of results, high costs, and difficulty in identifying the turning points of the water loss curve. To address these issues, the low-field nuclear magnetic resonance technique (LF-NMR) was conducted to calibrate the drying test for moisture distribution analysis and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was conducted for dewatering performance analysis. The results indicated that the turning point of the water loss curve could be accurately located by referring the LF-NMR detection results. Moreover, a conceptual model of the water loss curve for solid waste was proposed to refine the traditional "four stage curve". At the same time, the FTIR analysis result showed that the water band spectrum related to the O-H bending vibration of FTIR (1550~1750cm^{-1}) could be deconvoluted into six sub-peaks. The area proportions of sub-peak 2 (p2) and sub-peak 4 (p4) in the water band spectrum of anaerobic digestate were significantly correlated with capillary suction time, and the summed ratio ∑p1~2/∑p4~6could characterize the dewatering performance of anaerobic digestate. The results of this study may provide a theoretical foundation and technical support for relevant research and applications regarding deep dewatering of bio-mass waste.

Key words: bio-waste; moisture distribution; optimized drying test; dewatering performance; Fourier transform infrared spectroscopy

厨余垃圾、食品加工废物、污泥、畜禽粪便等生物质废物富含有机物和营养物质,可用于厌氧发酵、堆肥、土地利用、焚烧发电和热解制生物炭,是重要的生物质资源[1-2].但这些废物本身及其厌氧消化物的含水率都相对较高,因此常需进行脱水预处理以最大程度地减少体积,方便下游运输和处理处置,提高焚烧热值,以及控制渗沥液的产生[3-4].然而,这类生物质废物特有的生物絮体结构决定了其脱水较为困难.有机相的存在使一部分水嵌入到胞外聚合物(EPS)胶体网络中,并通过氢键和静电作用与 EPS 紧密结合;还有一部分水截留在微生物细胞中,为胞内水;二者统称为结合水(BW),其特性有别于自由水(FW),难以通过机械的方式去除.虽然结合水占的比例不足 10%,却是影响深度脱水的关键因素.絮体粒度主要影响毛细水(CW)和表面吸附水

收稿日期：2025-03-28
基金项目：国家重点研发计划项目(2025YFE0100700)
* 责任作者, 研究员, lvfan.rhodea@tongji.edu.cn

(SAW)的分布.因而,目前常用的物理、化学、生物的调理方法主要是通过破坏生物质废物中的 EPS 结构或微

生物细胞,改变 EPS 的亲水性或降低其与水分的结合强度,从而促进结合水向表面吸附水、毛细水和自由水转化;或者通过絮凝/混凝的方式扩大絮体粒径,从而增加固液密度差以促进固液分离[5-6].由此可见,深入了解生物质废物的水分赋存形态和组成比例是优化脱水工艺、提高脱水效率和降低能耗的基础[3,7].

详细划分生物质废物水分形态的检测方法主要有热干化法(DT)和低场核磁共振检测法(LF-NMR).热干化法是基于 Vaxelaire 和 Cézac 提出的“四阶段模型”的传统方法,根据失水曲线的转折点对水分进行最为详尽的四类划分[8].但是,生物质废物的失水曲线并非转折分明的四阶段曲线,且该方法存在转折点难以辨别的问题,其阶段划分至今尚无统一标准[9-10].LF-NMR 的横向自旋-自旋弛豫时间(T_2)分布能够表征混合物中水分的存在状态[3].根据 Carr-PurcellMeiboom-Gill (CPMG)脉冲序列,质子与环境以及质子与质子之间的相互作用导致了 LF-NMR 信号衰减速率的改变,且 T_2 对质子状态的感知十分灵敏.T_2 一定程度上取决于样品的比表面积,当孔结构较小时比表面积较大,水的流动性受限更为严重,从而缩短了检测到弛豫信号的时间.因此,其对水分的划分依次为结合水(BW)、机械结合水(MBW)和适度流动水(MMW)[11].LF-NMR 法具有快速、无损的特点,可多次重复检测,但其使用受限于较高的检测成本[12].鉴于上述两种方法的水分划分依据,其检测结果可能存在着一定的相关关系,若能采用 LF-NMR 检测来校正热干化法,则有助于定位热干化法失水曲线的转折点,从而提高具有较低检测成本的热干化法的精确性.

脱水性能是深度脱水相关研究中最为重要的指标,多以毛细吸水时间(CST)和过滤比阻力(SRF)表征[3,13].然而,它们的检测效率低且结果重现性差.SRF 的检测程序复杂,每个独立变量的检测和记录均会影响检测结果,且一次样品的消耗量达 100mL[14-15].CST 和 SRF 均无法实现对生物质废物脱水性能的高效、批量检测.因此,开发一种快速、样品剂量低且结果重现性好的分析技术势在必行.

共聚焦拉曼显微成像技术(CRM)已被广泛的应用于氢键状态的研究.在 293K、0.1MPa 的标准条件下,纯水的 O-H 拉伸振动光谱可在 3000~3800cm^{-1} 的频率范围内被分解为 5 个子峰,中心分别位于 3041,3220,3430,3572 和 3636cm^{-1} 处,对应于具有不同氢键键能的水分子、代表水分具有不同的流动性[16-17].CRM 技术已在皮肤角质层、苹果和马铃薯等动植物组织中的水分结合紧密程度的相关研究中得到应用[18-20].然而,笔者在应用实践中发现,CRM 技术并不适用于高含水率、结构性差的有机质废物样品.在光谱采集的过程中样品会在毛细管中迅速分层,严重影响了检测结果的代表性;更为重要的是,厌氧消化物和污泥等生物质废物成分复杂,富含腐殖质、蛋白质残体、微生物代谢辅酶等荧光物质,其自身发射的荧光直接掩盖了拉曼信号峰,且这种强荧光干扰无法通过选择长波长激光的方式消除.傅里叶变换红外光谱技术(FTIR)也被广泛应用于水分的检测,如检测润滑油[21]和多来源高度异质的固体废物含水率[22],但尚未见到关于 FTIR 检测用于脱水性能分析的相关应用.

因此,本研究基于上述内容提出假设:FTIR 技术或可能像 CRM 一样—生物质废物的 FTIR 水特征带能够解谱成多个子峰,且这些子峰可能与脱水性能和水分分布存在一定的相关关系.关于 FTIR 特征带具有叠加信息的假设是有迹可循的,例如,FTIR 技术已被应用于污泥干物质中的蛋白质二级结构的检测[23-24];Yin 等[23]认为,FTIR 在 1600~1700cm^{-1} 频率处的特征带能够分解为 6 个子峰,其中的 3 个子峰与 β 折叠、无规则卷曲和 α 螺旋等蛋白质结构密切相关.

鉴于此,本研究以多种厌氧消化残余物和污泥为研究对象,开展了以下两部分研究:其一,通过热干化法分析这些生物质废物样品的水分分布情况,并采用 LF-NMR 法校正,以解决失水曲线转折点难以辨别的问题;其二,采用 FTIR 检测的方法分析生物质废物的脱水性能,并与 CST 结果进行比对.旨在探讨优化热干化法和 FTIR 法用于生物质废物等固态、半固体样品的快速、低剂量、低成本水分分析的可行性,为相关领域的研究和应用提供理论依据和技术支持.

1 材料与方法

1.1 实验材料及样品制备

样品 1~8 为取自 3 家厌氧消化厂的厌氧消化物(AD),2 家市政污水厂的市政污泥(MS),以及 1 家污泥干化焚烧厂的工业污泥(IS);其中,样品 3 取自运行温度为 42~44℃的中高温干式厌氧发酵罐,使用 18 目筛网筛选以保证样品的均匀性.样品 9~28 为不同工况条件下的超声预处理(US)生物质废物样品,设备为超声波细胞破碎仪(FS-600,上海生析,中国),样品处理量为 100mL,超声预处理是为了制备具有不同性质的样品.市政污泥原始样品含水量约 99%,静置 2h 后去上清液保存待测.样品来源、工艺类型、取样构筑物,以及超声处理工况等信息见表 1.

表 1 样品信息

Table 1 Sample information

编号	样品名称	含水率(%)	样品来源	工艺	预处理工况
1	AD-LG-1	96.74±0.08	厌氧消化厂 A	35~38℃/湿式	原始样品
2	AD-LG-2	97.03±0.01		42~44℃/湿式	
3	AD-LG-3	86.86±0.05		42~44℃/干式	
4	AD-LM	97.38±0.11	厌氧消化厂 B	37℃/湿式	
5	AD-BJG	97.12±0.09	厌氧消化厂 C	37℃/湿式	
6	MS-HQ	98.51±0.08	污水厂 D	AAO/二沉池	
7	MS-BLG	97.15±0.07	污水厂 E	AAO/浓缩池	
8	IS-YQ	98.85±0.14	污泥焚烧厂 F	MBR/硝化池	
9	AD-LG-1-US1	95.84±0.01	厌氧消化厂 A	35~38℃/湿式	超声 120W/8min
10	AD-LG-1-US2	97.16±0.06			超声 180W/8min
11	AD-LG-1-US3	96.45±0.07			超声 240W/8min
12	AD-LG-1-US4	97.29±0.02			超声 300W/8min
13	AD-LG-1-US5	97.19±0.05			超声 360W/8min
14	AD-LG-3-US1	86.41±0.12		42~44℃/干式	超声 120W/8min
15	AD-LG-3-US2	86.25±0.09			超声 180W/8min
16	AD-LG-3-US3	86.41±0.12			超声 240W/8min
17	AD-LG-3-US4	86.14±0.10			超声 300W/8min
18	AD-LG-3-US5	86.12±0.11			超声 360W/8min
19	MS-HQ-US1	97.21±0.02	市政污水厂 D	AAO/二沉池	超声 120W/8min
20	MS-HQ-US2	97.19±0.09			超声 180W/8min
21	MS-HQ-US3	97.22±0.06			超声 240W/8min
22	MS-HQ-US4	97.32±0.31			超声 300W/8min
23	MS-HQ-US5	97.28±0.03			超声 360W/8min
24	MS-BLG-US1	98.57±0.01	污水厂 E	AAO/浓缩池	超声 120W/8min
25	MS-BLG-US2	98.53±0.08			超声 180W/8min
26	MS-BLG-US3	98.44±0.01			超声 240W/8min
27	MS-BLG-US4	98.54±0.07			超声 300W/8min
28	MS-BLG-US5	98.55±0.06			超声 360W/8min

1.2 热干化法(DT)

热干化实验(DT)使用的装置为红外水分测定仪(MA37,Sartorius,德国),用于获取生物质废物的失水曲线.参考 Wang 等[25]和 Xiao 等[26]的方法,综合考虑检测效率、曲线转折点辨识度和避免有机物挥发等因素,热干化实验在空气湿度为 60%、温度为 70℃的恒温条件下进行.将 3g 样品均匀地铺在载有玻璃纤维纸的铝箔皿上.玻璃纤维纸具有优异的吸水性能,其使用能够保证样品有足够的蒸发表面以均匀受热,从而保证检测结果准确且重现性良好.设置为每 20s 自动记录一次样品质量,直到质量不再发生改变.生物质废物的均匀性较差,水分测定仪的样品量为几克至几十克,这使得其相比于样品剂量仅为 10~15mg 的热重分析仪更适合于热干化实验[9].

失水曲线的横坐标为每个采样时间点的剩余样品量与样品总量的比值(%),表征失水进程;纵坐标为采样时间间隔内样品的质量改变量(Δm,g/20s),表征失水速率.然而,热干化法检测的终点并不是结合水挥发的终点.结合水为胞内水,处于挥发后期阶段,受固体物质占比增加的影响,体系传

热和传质严重受阻,使得水分挥发速率迅速下降,样品质量发生改变的时间间隔大于 20s[8].因此,结合水含量应根据样品含水率扣除其他类型的水分占比进行计算.含水率检测参照美国公共卫生协会(APHA)的《水和废水标准检验方法》.该指标应进行三平行检测,将获得的同一样品的三条失水曲线叠加,根据整体的变化趋势定位转折点,取计算结果的平均值.

1.3　低场核磁共振检测(LF−NMR)

使用低场核磁共振成像分析仪(MesoMR23−060H−I,苏州纽迈,中国)检测生物质废物的水分分布.该设备配置了磁场强度为 0.5T 的永磁体,质子共振频率为 22MHz,工作温度保持在 32℃,由直径为 60mm 的射频线圈收集 CPMG 衰减信号.参考已有的检测方法[27-29],将 90°脉宽(P1)设置为 11μs,180°脉宽(P2)设置为 22μs,重复采样时间间隔(TW)设置为 1500ms.其中,厌氧消化物较为适宜的回波时间(TE)为 0.4ms,回波数(NECH)为 7000;污泥较为适宜的回波时间(TE)为 0.3ms,回波数(NECH)为 3700,重复扫描 8 次.使用该仪器配套的 MultiExp Inv 分析软件对获得的 CPMG 序列进行分布式多指数拟合计算,得到 T_2 分布.

1.4　傅里叶变换红外光谱检测(FTIR)

使用红外光谱仪(Spectrum two, PerkinElmer,美国),采用衰减全反射模式(Attenuated total refraction Fourier transform infrared spectroscopy, ATR−FTIR)获取与 O—H 键的弯曲振动和拉伸振动相关的红外光谱信息,包括红外区域(1550~1800cm^{-1})和中红外区域(3200~3800cm^{-1})[21-22,30].对样品进行波长范围为 400~4000cm^{-1} 的全波段扫描,扫描分辨率为 2cm^{-1},扫描次数为 16 次,取均值以排除异常值和噪声干扰[22].使用 OMNIC 8.2 (Thermo Nicolet,美国)软件对获得的红外光谱数据进行适当的平滑处理和基线矫正,使用 PeakFit v4.12 (Systat Software Inc,美国)软件进行 Gaussian 去卷积和分峰拟合[18],以分析水波段是否存在与生物质废物脱水性能及水分形态划分相关的信息.该指标进行三平行检测,取计算结果的平均值.

1.5　毛细吸水时间(CST)

使用毛细吸水时间(CST)评价生物质废物的脱水性能,设备为 CST 测定仪(304M,Triton,英国).样品中包含含水率低、脱水困难的干式厌氧消化物,其检测时间较长,因此检测前将样品统一稀释 10 倍.即使经过稀释,干式厌氧消化物的检测时间仍然超出了 CST 测定仪的示数范围,需要使用计时器记录两组电极感应到水分时仪器发出两次蜂鸣的时间,通过时间差进行计算.该指标进行三平行检测,取平均值.

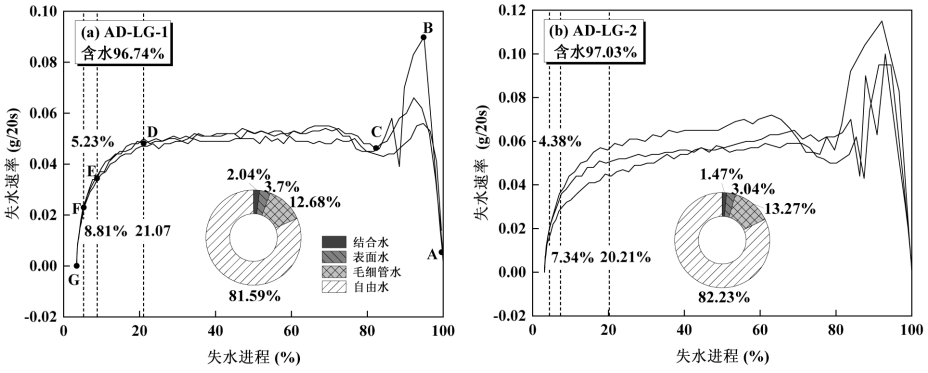
1.6　统计分析

采用 Pearson 相关性分析评估热干化法和 LF−NMR 法划分的不同类别水分含量之间的相关性,以及 FTIR 水光谱子峰信息与 CST 之间的相关性.相关性分析及图表绘制均使用 Origin 2022 软件(OriginLab,美国)完成.

2　结果与讨论

2.1　水分分布检测方法的评价

2.1.1　热干化法失水曲线的阶段划分　对 8 个生物质废物原始样品(编号 1~8)和 15 个超声处理样品(编号 9~13、19~28)进行热干化法和 LF−NMR 法检测.受限于篇幅,仅展示了原始样品的失水曲线,如图 1 所示;LF−NMR 检测的水分分布(以 AD−LG−1 和 AD−LG−3 为例)及结果如图 2 和表 2 所示.



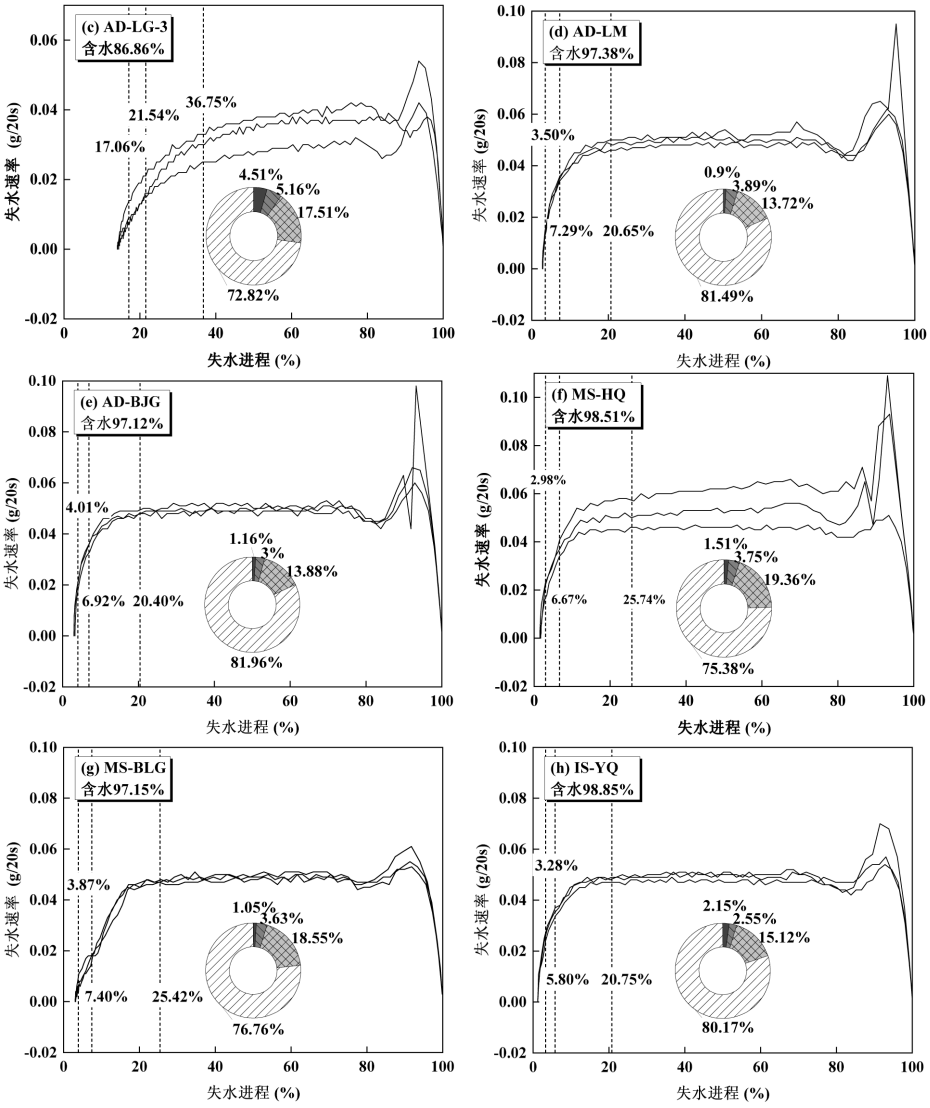


图 1 不同来源的原始样品失水曲线

Fig.1 Water loss curves of raw samples from different sources

图中由左至右三条分界线分别区分结合水和表面吸附水,表面吸附水和毛细水,毛细水和自由水;失水曲线分别是同一样品的三条失水曲线叠加

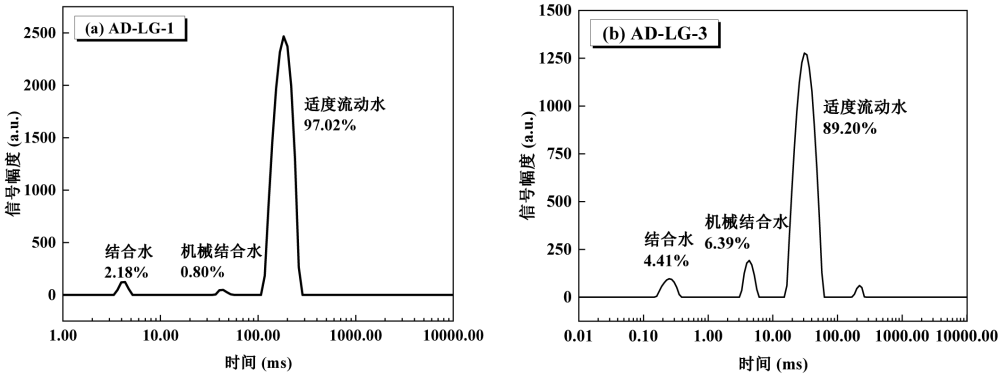


图 2 低场核磁共振法测得的 T_2 分布曲线

Fig.2 T_2 distribution curves detected by low-field nuclear magnetic resonance

以 AD-LG-1 为例说明失水曲线的阶段划分方法.如图 1(a)所示,首先关注斜率最大且近似为直线的 FG 段,将其暂定为结合水挥发阶段.结合含水率计算,该阶段失水占比为 2.04%,与 LF-NMR 法测得的结合水占比 2.18%相接近,二者比值为 1.07,这表明将 F 点作为划分结合水和表面吸附水的临

界点是合理的.沿着失水曲线向前追溯到 E 点,EF 段斜率较 FG 段有所降低,仍近似认为是直线段. ED 段呈圆弧形,斜率逐渐增加.因此,将 E 点和 F 点也视为临界点.将 D 点作为恒速蒸发段的终点,认为 D 点代表自由水挥发结束.据此计算出自由水占比为 81.59%,LF−NMR 法测得的适度流动水占比为 97.02%,二者比值为 1.19.基于以上标准对其他样品的失水曲线进行划分(图 1(b)~(h)),将计算结果与 LF−NMR 法的结果进行比对.

2.1.2　热干化法与 LF−NMR 法水分分布的相关性　两种方法检测值的 Pearson 相关性分析结果如表 3 所示,热干化法测得的结合水含量与 LF−NMR 法测得的结合水含量的相关性系数为 0.74;热干化法测得的毛细水含量与 LF−NMR 法测得的机械结合水含量的相关性系数为 0.94;热干化法测得的自由水含量与 LF−NMR 法测得的适度流动水含量的相关性系数为 0.91,均表现出了较强的相关性.

以热干化法的检测值为横坐标、LF−NMR 法的检测值为纵坐标绘制上述三组水分含量的对应关系图,如图 3 所示.由图 3(a)和 3 (b)可知,10 号、22 号、23 号样品的结合水含量偏离拟合曲线;22 号、23 号样品的毛细水含量偏离拟合曲线.样品失水曲线的划分方法统一,可以判断数据离群是由 LF−NMR 检测偏差造成的.3 个样品均含水率较高(>97%),且适度流动水的含量远高于机械结合水和结合水,在 LF−NMR 检测中,很可能产生对结合水和机械结合水等小峰信号的掩蔽干扰而引起检测误差.相比于含水率较高的原始生物质废物样品,LF− NMR 法更适合于干式样品,或者经浓缩处理后自由水含量大幅度降低、3 个峰面积无显著差异的浓缩样品.

表 2　低场核磁共振法测得的水分分布

Table 2　Moisture distributions detected by low−field nuclear magnetic resonance

编号	结合水 (NMR−BW)(%)	机械结合水 (NMR−MBW)(%)	适度流动水 (NMR−MMW)(%)
1	2.18	0.80	97.02
2	1.52	1.02	97.46
3	4.41	6.39	89.20
4	0.97	2.51	96.52
5	1.24	1.74	97.02
6	1.63	9.45	88.92
7	1.13	7.29	91.58
8	2.33	3.06	94.61
9	1.33	2.87	95.80
10	1.55	1.62	96.83
11	1.49	2.04	96.47
12	0.54	2.03	97.43
13	0.95	1.26	97.78
19	1.43	7.06	91.51
20	1.62	5.67	92.71
21	2.17	5.50	92.33
22	1.64	1.95	96.41
23	1.15	0.88	97.97
24	2.00	6.82	91.18
25	1.85	6.13	92.02
26	0.92	6.20	92.87
27	4.77	1.88	93.35
28	2.85	0.87	96.27

表 3　热干化法和 LF−NMR 法测得的不同形态水分含量的 Pearson 相关性

Table 3　Pearson's correlation of moisture content in different forms of water measured by drying test and LF−NMR

不同形态的水	热干化法(DT)				低场核磁共振(LF−NMR)			CST
	结合水 (BW)	表面吸附水 (SAW)	毛细水 (CW)	自由水 (FW)	结合水 (BW)	机械结合水 (MBW)	中等流动水 (MMW)	
DT−BW	1	0.044	0.25	−0.52	**0.74**	0.24	−0.49	**0.84**
DT−SAW	0.044	1	−0.05	−0.33	−0.027	−0.035	0.042	0.24
DT−CW	0.25	−0.05	1	−0.88	0.23	**0.94**	−0.94	0.11
DT−FW	−0.52	−0.33	−0.88	1	−0.4	−0.83	**0.91**	−0.44
NMR−BW	**0.74**	−0.027	0.23	−0.4	1	0.033	−0.39	0.54
NMR−MBW	0.24	−0.035	**0.94**	−0.83	0.033	1	−0.93	0.16
NMR−MMW	−0.49	0.042	−0.94	**0.91**	−0.39	−0.93	1	−0.34
CST	**0.84**	0.24	0.11	−0.44	0.54	0.16	−0.34	1

排除离群数据的干扰后,两种方法测得的结合水含量的 Pearson 相关性系数为 0.998、线性拟合优度检验的 R^2 为 0.996,毛细水含量与机械结合水含量的相关性系数为 0.979、拟合优度 R^2 为 0.958,均显示了极强的相关性.其中,图 3 (c)中的数据分布较离散、R^2<0.9,这与自由水含量相比于结合水和毛

细水其自身占比基数较大有关,可通过减小水分分析仪的数据记录时间间隔来降低热干化法的检测误差.如箱型图所示,三组水分两种检测结果的比值分别分布在 0.987~1.094、0.063~0.488、1.18~1.23 等较小的范围.尽管毛细水含量与机械结合水含量存在着超 10%的差异,但二者之间显著的相关关系表明,参考 LF-NMR 法测得的机械结合水含量区分毛细水挥发阶段具有一定的可靠性,二者数值的差异主要来源于两种方法的原理和对水分类型的划分标准不同.对所有样品的热干化法检测结果进行统计:结合水的分布范围为 0.53%~4.51%,表面吸附水+毛细水的分布范围为 16.30%~23.68%,自由水的分布范围为 72.82%~82.63%.该结果与 Cao 等[4]在其综述中归纳的各类水分占比相一致:结合水占比<10%,自由水占比 65%~85%,中间水占比 10%~25%.以上结果均证明,LF-NMR 法能够有效校正热干化法,参照 LF-NMR 法的检测结果有助于快速定位失水曲线的转折点,从而对不同类别的水分进行准确划分.

但是,热干化法也存在着一定的局限性,如图 1(c)中的干式厌氧消化物 AD-LG-3 的失水曲线,由于样品固体含量较高,表面吸附水挥发阶段和结合水挥发阶段的曲线斜率几乎没有明显差异,从而导致临界点难以辨别.与此同时,曲线因缺少恒速蒸发段,区分自由水和毛细水的临界点也难以确定.因此,热干化法更适合于未经脱水处理的高含水率生物质废物样品,这与 Lin 等[10]的观点一致,即“理想情况下,热干化法适合于含水率>95%的样品”.因此,本研究未对干式厌氧消化物的超声处理样品(编号 14~18)进行热干化法检测.

2.1.3 失水曲线的概念模型 如图 4 所示,参考数十个生物质废物样品的失水曲线,对代表性阶段进行斜率统计:两种物质的恒速蒸发段斜率近似为零;厌氧消化物表征表面吸附水挥发的直线段斜率分布在 0.308~0.589 这一较集中的范围,污泥表征表面吸附水的直线段斜率分布在 0.247~0.747,也较集中;而表征结合水挥发的直线段斜率分布的相对较分散,厌氧消化物箱体内的数据,即中间 50%的数据分布在 1.496~2.328,污泥中间 50%的数据分布在 0.975~1.492.可近似认为两种物质的两个直线段斜率统计无重合.

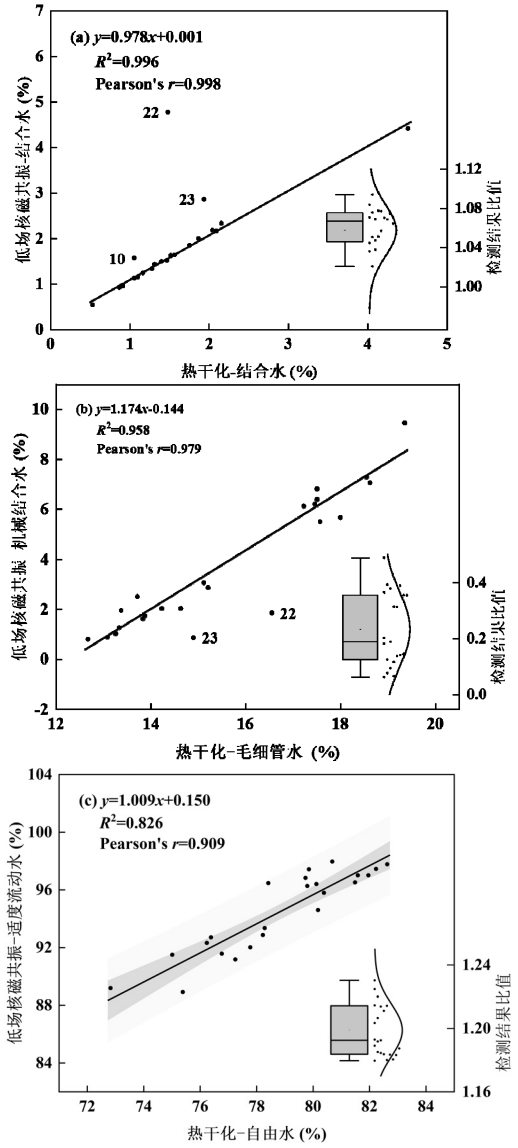


图 3 热干化法和 LF-NMR 法测得的水分含量的对应关系

Fig.3 Correspondence between moisture contents measured by drying test and LF-NMR

归纳生物质废物失水曲线的概念图,如图 4(a)所示,其各阶段特性为:(1)自由水挥发阶段:水分挥发速率首先快速增加(AB 段),在经历短暂的减速阶段(BC 段)后,进入漫长的恒速蒸发阶段(CD 段),曲线斜率近似为零,表明此阶段水分挥发几乎不受固体物质的影响;将其称为“恒速蒸发段”.(2)毛细水挥发阶段:失水曲线斜率逐渐增加,其形状为圆弧形(DE 段);此时自由水的挥发已经完成,蒸发界面逐渐由物料表面深入到物料内部,滞留在生物絮体间隙中的水分克服毛细作用力逐渐挥发,因此失水速率逐渐减慢;将其称为“圆弧段”.(3)表面吸附水挥发阶段:此时吸附在固体表面上的水分克服分子间的物理作

用力挥发,受固体物质的影响,体系传质和传热阻力增加、蒸发通量降低,导致失水速率明显下降,失水曲线近似为直线(EF 段);将其称为“第一线性下降段”. (4)结合水挥发阶段:结合在微生物细胞内的水分开始挥发,这部分水分最难挥发,失水速率迅速下降,失水曲线为笔直陡峭的直线(FG 段);将其称为“第二线性下降段”.

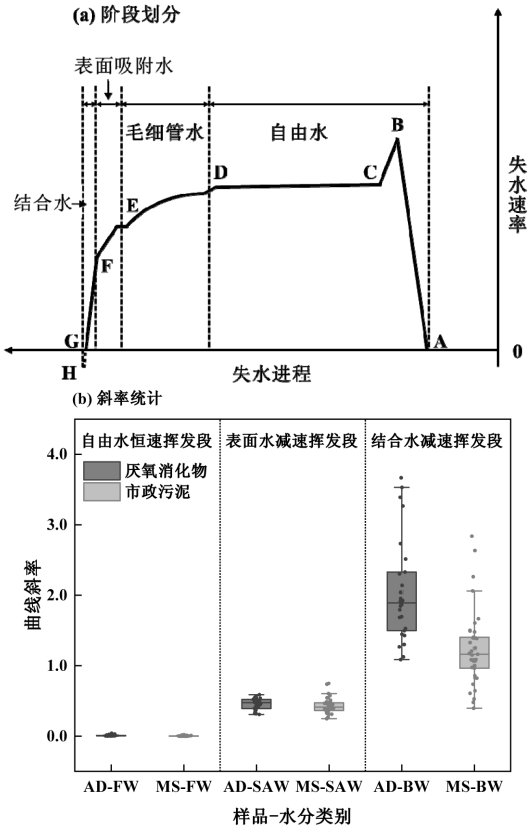


图 4　失水曲线的概念模型

Fig.4　Conceptual model of the water loss curve

由此可见,如 Vaxelaire 等[8]所描述的,将失水曲线简单概括为转折分明的四个阶段难以有效指导水分形态的划分.本研究提出的生物质废物失水曲线模型是对“四阶段模型”的补充和完善,能够更准确地反映不同形态水分的挥发特征.热干法能够对生物质废物的水分类别进行最为详细的划分,并且该方法所使用的水分测定仪设备成本低且节约空间.

2.2　脱水性能检测方法的评价

2.2.1　FTIR 水光谱的分峰拟合　对所有样品的 FTIR 光谱中与 O—H 弯曲振动相关的水光谱(1550~1750cm^{-1},仅在此波段发现了相关关系,且形状为一个完整的特征峰)进行平滑、基线校正和分峰拟合,分解为 6 个子峰.湿式厌氧消化物和污泥的含水率较高,其子峰中心分别位于 1586.4,1612.2,1634.3,1657.9,1681.6 和 1707cm^{-1}附近.干式厌氧消化物的子峰发生了一定程度的蓝移,中心分别位于 1601.0,1622.2,1641.5,1661.4,1682.3 和 1704.9cm^{-1}附近.这里仅展示了厌氧消化厂 A 的湿式厌氧消化物 AD−LG−1 和干式厌氧消化物 AD−LG−3 的分峰结果,如图 5 所示.对比图 5 (a)和 5 (b),发现子峰 2 (p2)和子峰 4 (p4)的峰面积占比存在明显差别,可以推测 p2 和 p4 可能与水分分布或者脱水性能存在一定的相关关系.

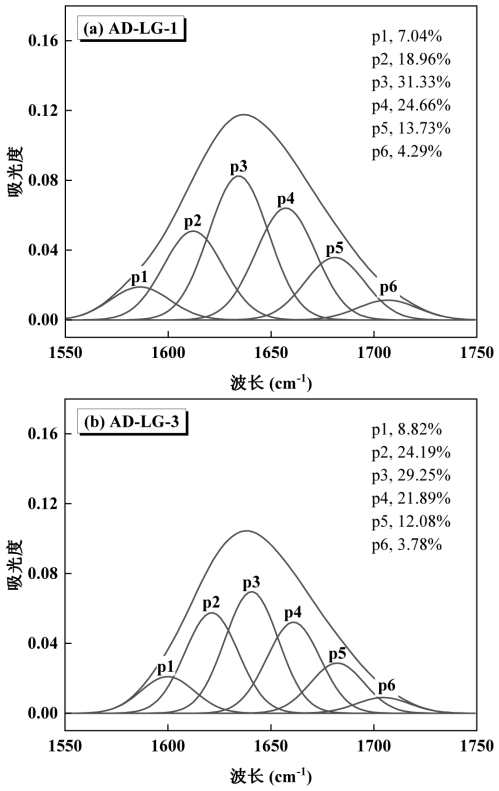


图 5　FTIR 水光谱(1550~1750cm^{-1})的分峰结果

Fig.5　Peak splitting results of FTIR water band spectrum (1550~1750cm^{-1})

2.2.2　FTIR 水光谱的子峰信息与 CST 的相关性　相关性分析结果如表 5 所示,CST 与子峰 1 和子峰 2 的面积占比加和(∑p1~2),与子峰 3~子峰 6 的面积占比加和(∑p3~6),以及两加和的比值(∑p1~2/∑p3~6)均存在显著的相关关系,相关性系数分别为 0.98, −0.97 和 0.94.此外,结合水与 CST 显著正相关,相关性系数为 0.85,表明生物质废物中结合水含量越高

脱水性能越差.同样,结合水也与∑p1~2,∑p3~6,以及∑p1~2/∑p3~6存在一定的相关性,而未发现其他3种类型的水分与 FTIR 水光谱子峰信息之间存在显著的相关关系.

表 4 FTIR 水光谱(1550~1750cm^{-1})的各子峰面积占比

Table 4 Information on the area proportions of sub-peaks in FTIR water band spectrum (1550~1750cm^{-1})

编号	p1(%)	p2(%)	p3(%)	p4(%)	p5(%)	p6(%)
1	7.04±0.02	18.96±0.03	31.33±0.03	24.66±0.05	13.73±0.05	4.29±0.06
2	6.76±0.05	19.39±0.14	31.32±0.10	24.71±0.06	13.62±0.14	4.22±0.07
3	8.82±0.07	24.19±0.19	29.25±0.15	21.89±0.05	12.08±0.10	3.78±0.01
4	7.39±0.01	19.31±0.05	31.27±0.05	24.29±0.06	13.50±0.02	4.25±0.04
5	7.28±0.06	19.36±0.10	31.05±0.02	24.35±0.06	13.61±0.05	4.36±0.06
6	7.24±0.01	18.60±0.05	32.10±0.09	24.15±0.03	13.53±0.04	4.40±0.01
7	7.20±0.06	18.44±0.12	32.14±0.04	24.31±0.10	13.59±0.08	4.34±0.04
8	7.01±0.05	18.12±0.10	32.23±0.16	24.68±0.07	13.62±0.05	4.33±0.06
9	7.18±0.01	19.35±0.03	31.43±0.04	24.43±0.08	13.47±0.04	4.14±0.04
10	6.88±0.11	18.96±0.24	31.20±0.14	24.90±0.23	13.78±0.17	4.28±0.08
11	6.89±0.01	18.96±0.05	31.27±0.05	24.73±0.04	13.84±0.01	4.32±0.06
12	6.87±0.02	18.98±0.03	31.17±0.11	24.86±0.11	13.87±0.08	4.25±0.03
13	6.78±0.02	18.87±0.02	31.29±0.01	24.87±0.06	13.86±0.02	4.33±0.04
14	9.13±0.07	24.67±0.20	28.80±0.20	21.54±0.20	11.97±0.23	3.90±0.06
15	9.27±0.05	24.88±0.16	28.80±0.02	21.32±0.11	11.99±0.08	3.75±0.03
16	9.34±0.13	25.07±0.06	28.60±0.08	21.25±0.10	11.81±0.08	3.92±0.18
17	9.34±0.12	25.25±0.12	28.69±0.04	21.15±0.09	11.73±0.14	3.84±0.06
18	8.96±0.21	24.96±0.28	28.97±0.12	21.38±0.21	11.89±0.13	3.83±0.06
19	7.12±0.06	18.23±0.19	32.03±0.15	24.43±0.11	13.74±0.17	4.45±0.12
20	7.06±0.04	18.13±0.18	32.23±0.04	24.29±0.08	13.73±0.11	4.56±0.16
21	7.04±0.05	18.21±0.12	32.26±0.11	24.47±0.05	13.65±0.14	4.36±0.10
22	6.95±0.02	18.16±0.07	32.27±0.03	24.56±0.06	13.71±0.01	4.36±0.01
23	6.80±0.01	17.99±0.02	32.49±0.01	24.59±0.02	13.71±0.03	4.43±0.02
24	7.21±0.03	18.49±0.09	32.17±0.07	24.25±0.05	13.52±0.01	4.36±0.01
25	7.17±0.02	18.44±0.03	32.15±0.04	24.36±0.02	13.57±0.01	4.30±0.03
26	7.06±0.01	18.25±0.06	32.09±0.16	24.50±0.10	13.68±0.03	4.42±0.04
27	7.05±0.03	18.21±0.08	32.29±0.03	24.49±0.04	13.64±0.03	4.32±0.01
28	6.92±0.10	18.08±0.07	32.36±0.05	24.59±0.05	13.70±0.05	4.35±0.01

表 5 FTIR 水光谱子峰信息与脱水性能及水分分布的 Pearson 相关性

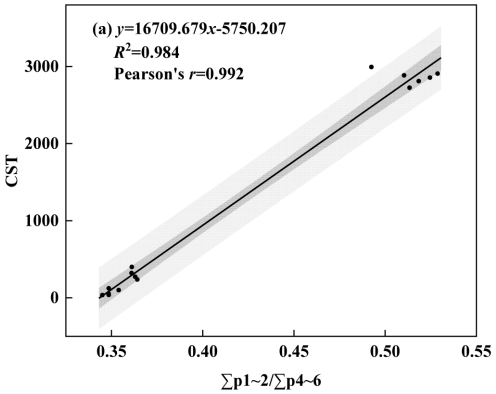
Table 5 Pearson's correlation between sub-peak information of FTIR water band spectrum and dewatering performance and moisture distribution

项目	CST	热干化法水分分布(DT)				红外子峰面积占比信息		
		自由水(BW)	表面吸附水(SAW)	毛细水(CW)	自由水(FW)	∑p1~2	∑p3~6	∑p1~2/∑p3~6
CST	1	**0.84**	0.25	0.12	−0.45	**0.98**	**−0.97**	**0.94**
DT-BW	**0.84**	1	0.044	0.25	−0.52	**0.82**	**−0.81**	**0.75**
DT-SAW	0.25	0.044	1	−0.05	−0.33	0.26	−0.26	0.2
DT-CW	0.12	0.25	−0.05	1	−0.88	0.17	−0.16	0.091
DT-FW	−0.45	−0.52	−0.33	−0.88	1	−0.48	0.47	−0.37
∑p1~2	**0.98**	**0.82**	0.26	0.17	−0.48	1	−1	0.97
∑p3~6	**−0.97**	**−0.81**	−0.26	−0.16	0.47	−1	1	−0.98
∑p1~2/∑p3~6	**0.94**	**0.75**	0.2	0.091	−0.37	0.97	−0.98	1

稀释 10 倍后的湿式厌氧消化物的 CST 为 36.0~399.8s,集中在 100~400s;稀释 10 倍后的干式厌氧消化物的 CST 为 2726.5~2996.0s;稀释 10 倍后的污泥的 CST 为 22.0~438.6s,集中在小于 100s 的范围

内.显然,污泥的脱水性远好于厌氧消化物,因此将它们分别讨论.对于 15 种厌氧消化物,在 1550~1750cm^{-1} 频率范围的 FTIR 水光谱中,p2 和 p4 的峰面积占比与 CST 的相关性系数分别为 0.993 和 −0.991,拟合优度 R^2 均大于 0.98(如图 6 所示).如此显著的相关性表明,p2 和 p4 与脱水性能密切相关.∑p1~2,∑p3~6 以及∑p1~2/∑p3~6 与 CST 的相关性系数分别为 0.993,−0.991 和 0.992,表明∑p1~2/∑p3~6 这一指标能够表征厌氧消化物的脱水性能.而对于污泥样品,其 CST 与∑p1~2/∑p3~6 的相关性系数为 −0.48,未表现出相关性,此结果可能是由污泥稀释所导致的 CST 检测误差引起的.污泥的脱水性能本身优于厌氧消化物,即使是未稀释的原始样品,其 CST 检测也能在几分钟~十几分钟内完成[31-32],因此仍可继续采用 CST 检测的方法.此外,污泥原始样品的∑p1~2/∑p3~6 值分布在 0.329~0.348 这一很小的数值范围内,各样品检测值之间没有显著性差异,难以凸显采用 FTIR 水光谱表征脱水性能的意义.

采用 CST 评价厌氧消化物的脱水性能时,尤其是对于干式厌氧消化物,即使是经过 10 倍的稀释,单个样品的检测时间仍然大于 1h(应包含水分到达内层电极的时间),该方法严重受限于检测效率.本研究采用 FTIR 水光谱子峰信息来表征脱水性能,为厌氧消化物脱水性能的快速检测提供了一种可行的新途径,且该方法相比于 CST 检测更加清洁、所需样品剂量更低.然而,本研究仅为 FTIR 检测用于表征脱水性能的初步探索,样品数量有限.在未来的研究中,应收集更多的脱水性能各异的固态、半固态样品,对其进行 FTIR 和 CST 检测及相关性分析,以建立基于 FTIR 水光谱子峰信息的脱水性能回归模型.



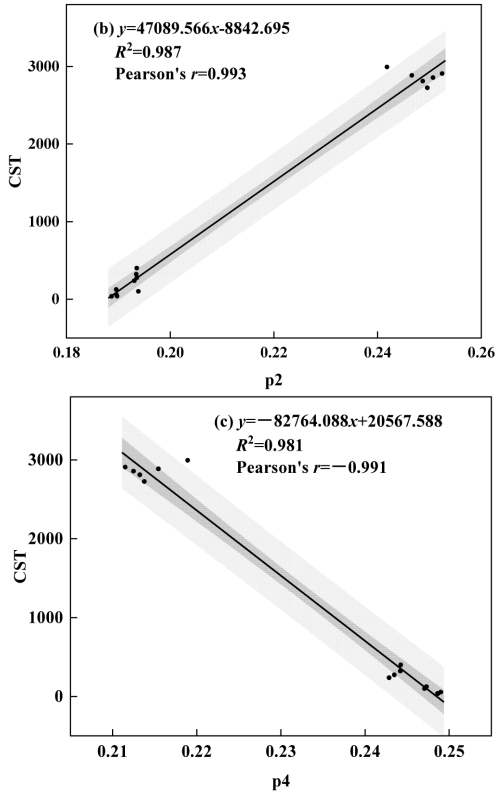


图 6　CST 与厌氧消化物 FTIR 水光谱子峰面积占比的相关关系

Fig.6　Correlation between CST and sub−peak area proportions of FTIR water band spectrum of anaerobic digestates

3　结论

3.1　在水分分布检测方面,LF−NMR 法能够有效地校正热干化法,参照 LF−NMR 法的检测结果有助于精准识别失水曲线的转折点和划分不同类别的水分;本研究提出的失水曲线概念模型对“四阶段模型”进行了进一步修正,更加接近生物质废物的真实失水过程.

3.2　LF−NMR 法和热干化法均能对生物质废物进行水分类别的详细划分,热干化法更加适合湿式厌氧消化物和市政污泥等含水率较高的原始样品;LF−NMR 法适合于干式厌氧消化物以及经脱水处理后自由水含量显著降低的浓缩样品.

3.3　在脱水性能检测方面,关于生物质废物的 FTIR 检测,在与 O−H 弯曲振动相关的 1550~1750cm^{-1} 频率范围的红外水光谱,子峰面积占比的加和比值∑p1~2/∑p4~6 与厌氧消化物的 CST 显著正相关,表明该指标能够表征厌氧消化物的脱水性能.

参考文献：

[1] Zhang X, Ye P, Wu Y. Enhanced technology for sewage sludge advanced dewatering from an engineering practice perspective: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2022,321:115938.

[2] 何品晶,周 琪,吴 铎,等.餐厨垃圾和厨余垃圾厌氧消化产生沼渣的脱水性能分析 [J]. 化工学报, 2013,64(10):3775-3781.
He P, Zhou Q, Wu D, et al. Dewaterability of digestate produced from restaurant food waste and household kitchen waste anaerobic digestion [J]. CIESC Journal, 2013,64(10):3775-3781.

[3] Wu B, Dai X, Chai X. Critical review on dewatering of sewage sludge: Influential mechanism, conditioning technologies and implications to sludge re-utilizations [J]. Water Research, 2020,180:115912.

[4] Cao B, Zhang T, Zhang W, et al. Enhanced technology based for sewage sludge deep dewatering: A critical review [J]. Water Research, 2021,189:116650.

[5] Li Y, He P, Zhang H, et al. A critical review of in-situ moisture distribution detection and characterization techniques utilizing deep dewatering for organic waste [J]. Journal of Environmental Management, 2025,373:123710.

[6] 李丽萍,颜蓓蓓,王 智,等.污泥脱水技术研究进展及碳排放比较分析 [J]. 中国环境科学, 2024,44(6):3259-3269.
Li L, Yan B, Wang Z, et al. Comparative analysis of sludge dewatering technology from research progress and carbon emission [J]. China Environmental Science, 2024,44(6):3259-3269.

[7] Liang J, Zhou Y. Iron-based advanced oxidation processes for enhancing sludge dewaterability: State of the art, challenges, and sludge reuse [J]. Water Research, 2022,218:118499.

[8] Vaxelaire J, Cézac P. Moisture distribution in activated sludges: A review [J]. Water Research, 2004,38(9):2215-2230.

[9] Zhang W, Xu Y, Dong B, et al. Characterizing the sludge moisture distribution during anaerobic digestion process through various approaches [J]. Science of The Total Environment, 2019,675:184-191.

[10] Lin F, Li J, Chai X, et al. Determination of water distribution in sludge by a multiple headspace extraction analytical technique [J]. Journal of Chromatography A, 2020,1628:461449.

[11] Mao F, Zhao Y, Zhang Y, et al. Measurement and modelling of moisture distribution and water binding energy of dredged sludge [J]. Water, 2020,12(12):3395.

[12] Mao H, Wang F, Mao F, et al. Measurement of water content and moisture distribution in sludge by ^{1}H nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Drying Technology, 2016,34(3):267-274.

[13] Lǔ F, Zhou Q, Wu D, et al. Dewaterability of anaerobic digestate from food waste: Relationship with extracellular polymeric substances [J]. Chemical Engineering Journal, 2015,262:932-938.

[14] 黄廷林,聂小保,张 刚.水厂生产废水污泥比阻测定的影响因素分析及方法改进 [J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2005,37(3):297-300,306.
Huang Y, Nie X, Zhang G. Method improvement of sludge specific resistance measurements in the water plant [J]. Journal of Xi'an University of Architecture & Technology (Natural Science Edition), 2005,37(3):297-300,306.

[15] 谢 敏,施 周,李淑展.污泥脱水性能参数——比阻检测的若干问题研讨 [J]. 环境科学与技术, 2006,29(3):15-16,42,115-116.
Xie M, Shi Z, Li S. A discussion on key Issues in the measurement of specific resistance to filtration for sludge dewatering parameters [J]. Environmental Science & Technology, 2006,29(3):15-16,42,115-116.

[16] Sun Q. The Raman OH stretching bands of liquid water [J]. Vibrational Spectroscopy, 2009,51(2):213-217.

[17] Choe C, Lademann J, Darvin M. Depth profiles of hydrogen bound water molecule types and their relation to lipid and protein interaction in the human stratum corneum in vivo [J]. The Analyst, 2016,141(22): 6329-6337.

[18] Li D, Zhu Z, Sun D. Visualization of the *in situ* distribution of contents and hydrogen bonding states of cellular level water in apple tissues by confocal Raman microscopy [J]. The Analyst, 2020,145(3):897-907.

[19] Choe C, Schleusener J, Lademann J, et al. Age related depth profiles of human Stratum Corneum barrier-related molecular parameters by confocal Raman microscopy in vivo [J]. Mechanisms of Ageing and Development, 2018,172:6-12.

[20] Li D, Zhu Z, Sun D. Visualization and quantification of content and hydrogen bonding state of water in apple and potato cells by confocal Raman microscopy: A comparison study [J]. Food Chemistry, 2022, 385:132679.

[21] Ng E, Mintova S. Quantitative moisture measurements in lubricating oils by FTIR spectroscopy combined with solvent extraction approach [J]. Microchemical Journal, 2011,98(2):177-185.

[22] Qi Y, He P, Lan D, et al. Rapid determination of moisture content of multi-source solid waste using ATR-FTIR and multiple machine learning methods [J]. Waste Management, 2022,153:20-30.

[23] Yin C, Meng F, Chen G. Spectroscopic characterization of extracellular polymeric substances from a mixed culture dominated by ammonia-oxidizing bacteria [J]. Water Research, 2015,68:740-749.

[24] Liang J, Luo L, Li D, et al. Conductive materials supplement alters digestate dewaterability during anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge and promotes follow-up indigenous peroxides activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,431:133875.

[25] Wang L, Li A, Chang Y. Relationship between enhanced dewaterability and structural properties of hydrothermal sludge after hydrothermal treatment of excess sludge [J]. Water Research, 2017,112:72-82.

[26] Xiao T, Wang H, Wang X, et al. New strategy of drinking water sludge as conditioner to enhance waste activated sludge dewaterability: Collaborative disposal [J]. Water Research, 2023,233:119761.

[27] Wu B, Zhou K, He Y, et al. Unraveling the water states of waste-activated sludge through transverse spin-spin relaxation time of low-field NMR [J]. Water Research, 2019,155:266-274.

[28] Chen R, Sheng Q, Chen S, et al. The three-stage effect of hydrothermal treatment on sludge physical-chemical properties: Evolution of polymeric substances and their interaction with physicochemical properties [J]. Water Research, 2022,211:118043.

[29] 毛华臻,王 飞,毛飞燕,等.水热处理对污泥水分分布的影响 [J]. 浙江大学学报(工学版), 2016,50(12):2283-2288,2356.
Mao H, Wang F, Mao F, et al. Effects of thermal hydrolysis on moisture distribution of sewage sludge [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2016,50(12):2283-2288,2356.

[30] Xiao T, Zhang L, Chen S, et al. A novel application of dissolved ozone flotation on sewage sludge thickening: Performance and mechanism investigation [J]. Science of The Total Environment, 2022,842:156874.

[31] Chen R, Dai X, Dong B. Decrease the effective temperature of hydrothermal treatment for sewage sludge deep dewatering: Mechanistic of tannic acid aided [J]. Water Research, 2022,217:118450.

[32] Xiao T, Dai X, Wang X, et al. Enhanced sludge dewaterability via ozonation catalyzed by sludge derived biochar loaded with $MnFe_2O_4$: Performance and mechanism investigation [J]. Journal of Cleaner Production, 2021,323:129182.

作者简介：李元新(1993-),女,内蒙古自治区赤峰人,同济大学博士研究生,主要研究方向为固体废物减量化与资源化利用.发表论文 3 篇. lyx_235@tongji.edu.cn.