

城市污水处理厂剩余污泥的元素含量分析

马蜀, 高旭, 郭劲松

(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要: 采用 Vario EL 元素分析仪对某城市污水处理厂二沉池的剩余污泥进行了碳、氢、氮、硫、氧的元素分析。试验结果表明, 活性污泥中碳、氢、氮、硫、氧的质量分数分别为 (19.951% ~ 20.836%)、(3.415% ~ 3.890%)、(3.207% ~ 3.516%)、(0.740% ~ 0.861%)、(24.136% ~ 29.804%); 其碳、氢含量与褐煤的接近, 推测该污水处理厂剩余污泥可能具有较高的热值; 各元素间的原子数比例关系为: $TC/TN = 6.861 \sim 7.457$, $TC/TS = 63.926 \sim 72.304$, $TC/TH = 0.445 \sim 0.508$, $TC/TO = 0.950 \sim 1.134$; 根据中位数推导出该污水处理厂剩余污泥的化学式为 $C_{67}N_9SH_{140}O_{64}$ 。

关键词: 剩余污泥; 元素分析; 碳; 氢; 氮; 硫; 氧

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2007)19-0060-04

Element Analysis of Excess Activated Sludge in WWTP

MA Shu, GAO Xu, GUO Jin-song

(Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment < Ministry of Education >, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: Vario EL element analyzer was used to analyze carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen in excess activated sludge from the secondary settling tank of wastewater treatment plant in a city. The experiment results are as follows: The mass fractions of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen are 19.951% to 20.836%, 3.415% to 3.890%, 3.207% to 3.516%, 0.740% to 0.861% and 24.136% to 29.804% respectively; The contents of carbon and hydrogen are close to that of lignite, so the caloric value of the excess activated sludge may be high; The average ratios of the atomic numbers among these elements are $TC/TN = 6.861$ to 7.457 , $TC/TS = 63.926$ to 72.304 , $TC/TH = 0.445$ to 0.508 and $TC/TO = 0.950$ to 1.134 respectively, and the chemical formula of the excess activated sludge is $C_{67}N_9SH_{140}O_{64}$.

Key words: excess activated sludge; element analysis; carbon; hydrogen; nitrogen; sulfur; oxygen

活性污泥法在净水的同时会产生数量可观的剩余污泥。剩余污泥的有机质含量高,使其具有较高的热值,一般经干燥后的污泥热值会接近于褐煤的水平。碳、氢、氧、氮、硫是构成有机物的 5 种主要元素,污泥中这 5 种元素的含量决定了污泥的燃烧特

性和热值,也决定了污泥的含能水平。因此,污泥元素含量分析对其最终处置利用方式的选择有着十分重要的意义。

目前,国内关于城市污水处理厂剩余污泥元素含量测定的相关报道较少,其中一个主要原因就是

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50508046); 重庆市自然科学基金资助项目 (2006BB7137)

缺少高效可靠的分析、测定方法。传统的测定方法多以《煤的元素分析方法》(GB 476—91)为依据,其原理和仪器虽然简单,但操作却相对复杂,过程也较难控制,测量的准确度和精确度很难保证。GC-MS法虽十分有效,但需要进行繁琐的样品预处理,若要得到各元素的质量分数,还需对所检测到的各种有机物中各元素的质量分数进行叠加计算,这不但增加了工作量,也增加了试验的误差^[1,2]。全自动元素分析仪由于具有分析时间短、所需样品量少、方法简单、结果准确等优点,而被研究者用作对样品的元素分析^[3]。

笔者采用德国 Elementar公司生产的 Vario EL 元素分析仪对重庆市唐家沱污水处理厂二沉池排出的剩余污泥进行了碳、氮、硫、氢、氧等 5 种元素的分析,并据此推导了剩余污泥中各元素的原子数比例关系,以期建立城市污水处理厂剩余污泥的元素分析方法,并为污泥的热化学研究及其处理、处置提供依据。

1 试验部分

1.1 测定原理

样品通过自动进样器进入石英燃烧管,以氦气和氧气(氧模式下不使用氧气)的混合气体为载气,样品在 1 150 的高温下与氧气发生反应并充分燃烧分解,其中的 C 元素转化为 CO₂, N 元素转化为 NO 和 NO_x, S 元素转化为 SO₂ 与 SO₃, H 元素转化为 H₂O; 上述产物经过一根 850 的填充有线状铜的还原管,其中的 NO、NO_x 被还原成 N₂, SO₃ 被还原成 SO₂, 此时排出还原管的混合气体包括 CO₂、SO₂、H₂O 和 N₂, 其中 CO₂、SO₂、H₂O 流过三根 U 形柱分别被吸附分离,而 N₂ 则直接通过热导检测器(TCD)被检测。接着分别加热三根 U 形柱,使解析出的 CO₂、SO₂、H₂O 逐次通过 TCD 而被检测。若样品中含有卤素干扰成分,则可被银丝和氧化铝吸收。积分仪自动计算出 CO₂、SO₂、H₂O 和 N₂ 的峰面积和积分值,计算机根据其存储的标准物质的工作曲线确定出校正因子,自动将积分值转换为样品中各元素的质量分数。

1.2 样品的采集和预处理

样品来自重庆市唐家沱污水处理厂二沉池排出的剩余污泥。分别于 2006 年 9 月 4 日、7 日、11 日、15 日和 18 日采集了该厂二沉池剩余污泥样品共 5 批,采样时段为 15:00—16:00。用塑料桶采集样品

后,放入密封盒内保存,2 h 内送至实验室对样品进行预处理。

在进行样品分析前,将密封盒内的剩余污泥手动振荡均匀,倒入 100 mL 的蒸发皿内,置于温度为 (105 ± 3) 的鼓风烘箱中烘干至质量恒定后,用研钵将烘干的样品研磨成细粉状,然后将研磨好的样品放入带标签的玻璃试管中放于干燥器内备用,指标的测定于研磨当天进行为宜。

1.3 试验仪器和试剂

Vario EL 元素分析仪;电子微量天平,称量范围为 0.2~200 mg,可读性为 0.001 mg;鼓风烘箱,控制温度为 (105 ± 3);电子天平,最大称量范围为 120 g,可读性为 0.000 1 g。

氨基苯磺酸、苯甲酸均为德国 Elementar 公司生产的元素分析标准试剂。

1.4 元素分析仪的控制条件

Vario EL 元素分析仪的控制条件如表 1 所示。

表 1 Vario EL 元素分析仪的控制参数

Tab 1 Control parameters of Vario EL element analyzer

参数	设定值
燃烧管温度 /	1 150
还原管温度 /	850(氧模式下为 0)
氦气(载气)压力 /MPa	0.20
氦气(载气)流速 / (mL · min ⁻¹)	200
氧气(氧化气体)压力 /MPa	0.25(氧模式下关闭)

1.5 试验步骤

打开元素分析仪,将载气和氧气的阀门调节到设定的压力值,启动控制软件,进行仪器的预热;称量标准试剂(氨基苯磺酸和苯甲酸)和样品,标准试剂的质量控制在 2~3 mg,剩余污泥的质量则控制在 5~6 mg 为宜,充氧模式选择充氧时间为 90 s,氧模式下则无需选择。将称量好的标准试剂和样品的编号及质量输入计算机,待仪器预热完毕进入“standby”状态后将称量好的样品放入进样器中,启动自动进样程序,进行元素分析。分析结束后选择标准试剂测量结果确定校正因子,保存样品测量数据,然后关闭仪器和软件。

2 结果与讨论

2.1 准确度

为了验证该方法对样品元素分析的可靠性,用 Vario EL 元素分析仪对氨基苯磺酸和苯甲酸标样进行了 6 次测定,结果如表 2 所示。

表 2 标样测定结果

Tab 2 Detection results of two standard samples

标样	元素	理论值 / %	样品质量 / mg	测定均值 / %	SD / %	RSD / %
氨基苯磺酸	C	41. 610	4. 650 ~ 4. 977	41. 433	0. 064	0. 007
	N	8. 090		8. 615	0. 204	0. 005
	S	18. 500		18. 712	0. 088	0. 005
	H	4. 070		4. 133	0. 017	0. 004
苯甲酸	O	26. 200	2. 245 ~ 2. 854	25. 485	0. 073	0. 003

注: SD 为标准偏差, RSD 为变异系数; C、N、S、H、O 各元素测定的绝对误差分别为: $\pm 0. 177\%$ 、 $\pm 0. 525\%$ 、 $\pm 0. 212\%$ 、 $\pm 0. 063\%$ 、 $\pm 0. 013\%$ 。

由表 2 可以看出, 用此方法对两个标准试剂进行测定, 所得结果与理论值基本相符, 样品测定的绝对误差 $\pm 0. 525\%$, 变异系数 0. 007%, 可见测定的精密度较高。

2.2 对样品的测定结果

对每批样品进行了 3 次平行测定, 测定结果如表 3 所示。

表 3 样品中各元素质量分数的测定结果

Tab 3 Mass fraction of elements in samples

取样时间	样品质量 / mg	元素	含量均值 / %	SD / %	RSD / %
2006 - 09 - 04	5. 160 ~ 5. 335	C	20. 658	0. 046	0. 002
		N	3. 516	0. 040	0. 011
		S	0. 841	0. 088	0. 105
		H	3. 607	0. 062	0. 017
		O	24. 136	0. 252	0. 010
2006 - 09 - 07	5. 352 ~ 5. 688	C	20. 711	0. 027	0. 001
		N	3. 384	0. 020	0. 006
		S	0. 861	0. 085	0. 099
		H	3. 665	0. 013	0. 003
		O	25. 202	0. 051	0. 002
2006 - 09 - 11	5. 304 ~ 5. 587	C	20. 836	0. 004	0. 000
		N	3. 369	0. 043	0. 013
		S	0. 824	0. 040	0. 048
		H	3. 415	0. 055	0. 016
		O	28. 931	0. 362	0. 013
2006 - 09 - 15	5. 522 ~ 5. 723	C	19. 951	0. 058	0. 003
		N	3. 207	0. 010	0. 003
		S	0. 740	0. 026	0. 035
		H	3. 676	0. 011	0. 003
		O	29. 804	0. 330	0. 011
2006 - 09 - 18	5. 502 ~ 5. 556	C	20. 759	0. 015	0. 002
		N	3. 243	0. 041	0. 005
		S	0. 754	0. 031	0. 041
		H	3. 890	0. 011	0. 003
		O	26. 082	0. 484	0. 019

从表 3 可以看出, 用此方法对 5 批样品进行测定, 均得到了比较满意的结果, 各批样品 3 次平行测定的标准偏差 0. 484%, 变异系数 0. 105%, 测定的精密度较高。为进一步考察仪器的稳定性, 按不同元素将各批次样品测量结果的均值进行对比, 如图 1 所示。

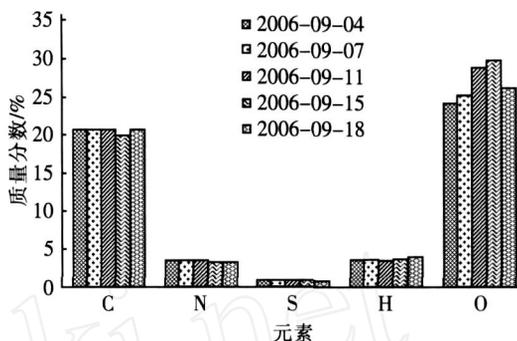


图 1 各批次样品不同元素含量对比

Fig 1 Contrast chart of elements content in samples

由图 1 可以看出, 除氧元素略有波动外, 其他元素各次测定值均很接近, 说明取样期间剩余污泥中这 5 种元素的含量相对稳定, 同时也表明该测定方法的稳定性较好。

根据表 3 中各元素含量的平均值, 可推导出每 100 g 干剩余污泥中 5 种元素的物质的量, 5 个批次的测量结果见表 4。

表 4 C、H、N、S、O 的物质的量

Tab 4 Molar contents of C, H, N, S and O

取样时间	N	C	S	H	O
2006 - 09 - 04	0. 251	1. 722	0. 025	3. 607	1. 518
2006 - 09 - 07	0. 242	1. 726	0. 027	3. 665	1. 575
2006 - 09 - 11	0. 241	1. 736	0. 026	3. 415	1. 635
2006 - 09 - 15	0. 229	1. 663	0. 023	3. 676	1. 751
2006 - 09 - 18	0. 232	1. 73	0. 024	3. 89	1. 648

由表 4 可直观地看出, 剩余污泥中氢元素的物质的量是 5 种元素中最高的, 而氮、硫两种元素的物质的量均很低。在燃烧中, 碳和氢提供了主要的燃烧热, 这两种元素的含量越高, 表明污泥的热值越高。我国右江地区褐煤的碳、氢含量 (干燥基) 分别为 29. 91% 和 2. 62%, 其实测高位热值为 12. 15 MJ/kg^[4], 其碳、氢含量与唐家沱污水处理厂剩余污泥的较为接近, 由此推断唐家沱污水处理厂剩余污泥可能具有较高的燃烧热值。

根据上述结果将各元素的质量分数叠加得到有

机质在干污泥中的质量分数为 52.76% ~ 54.73%, 并推导出剩余污泥中这 5 种基本元素间的原子数比例关系为: $TC/TN = 6.861 \sim 7.457$, $TC/TS = 63.926 \sim 72.304$, $TC/TH = 0.445 \sim 0.508$, $TC/TO = 0.950 \sim 1.134$, 进而由其中位数得到唐家沱污水处理厂剩余污泥的化学式为 $C_{67}N_9SH_{140}O_{64}$ 。

另外,经计算得到剩余污泥中有机质中的碳、氢、氮、硫、氧的平均含量分别为 37.8%、6.6%、5.9%、1.5% 和 48.2%。与前人的研究结果相比,硫、氮含量接近,碳、氢、氧含量有所差异。污泥样品采集的时间和地点、当地的污水水质和气候条件、污水处理工艺以及试验方法等多方面的因素都有可能造成研究结果的差异。

3 结论

采用元素分析仪对城市污水处理厂产生的剩余污泥进行了碳、氮、硫、氢、氧等 5 种元素的计量分析,各元素的质量分数分别为: $TC = 19.951\% \sim 20.836\%$, $TN = 3.207\% \sim 3.516\%$, $TS = 0.740\% \sim 0.861\%$, $TH = 3.415\% \sim 3.890\%$, $TO = 24.136\% \sim 29.804\%$ 。各批样品 3 次平行测定的标准偏差 0.484%, 变异系数 0.105%。

根据测定结果推导出该污水处理厂剩余污泥的化学式为 $C_{67}N_9SH_{140}O_{64}$; 其碳、氢含量接近褐煤, 由此推测该厂剩余污泥可能具有较高的燃烧热

值。

采用元素分析仪对剩余污泥中的碳、氮、硫、氢、氧进行计量分析,结果表明该方法具有分析时间短、需要样品量少、方法简单等优点,且测定方法的准确度和精密度较高。

参考文献:

- [1] 陈超,李水清,岳长涛,等. 含油污泥回转式连续热解——质能平衡及产物分析[J]. 化工学报, 2006, 57(3): 650 - 657.
- [2] Faure P, Vilmin F, Michels R, et al. Application of thermodesorption and pyrolysis - GC - AED to the analysis of river sediments and sewage sludges for environmental purpose[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2002, 62(2): 297 - 318.
- [3] Nunez-Regueira L, Rodriguez-Anon J, Proupin-Castineiras J, et al. Energetic evaluation of biomass originating from forest waste by bomb calorimetry[J]. Thermochim Acta, 2001, 66(1): 281 - 292.
- [4] 崔凤海. 中国主要褐煤矿区高位发热量的计算[J]. 洁净煤技术, 2003, (4): 47 - 50.

电话: (023) 65120768

E-mail: yier1920@163.com

收稿日期: 2007 - 04 - 13

(上接第 59 页)

率由高到低依次为活性炭、沸石、烧结陶粒; 对于相同载体, 流化床的除污效果随载体投加量的增加而变好; 因载体投加量为 7% 和 9% 时的处理效果接近, 考虑到经济因素, 确定载体的投加量为 7%。

水力停留时间越长, 对油的去除率越高。中浓度的油脂废水在 $HRT = 2.5$ h 时的除油率就可达到 80%; 而高浓度的油脂废水在 $HRT = 3.7$ h 时除油率才能达到 80%。

处理油脂废水的最佳 pH 值应控制在 6.8 ~ 7.8。由于胞外脂肪酶多为碱性酶, 故在 pH 值达到 8.5 时, 微生物对油的降解能力仍很强, 去除率为 80.2%。

适量的表面活性剂对微生物降解油有促进作用, 但当表面活性剂的含量超过临界点时, 除油效果随水中表面活性剂浓度的增加而大幅下降, 本试

验的临界表面活性剂含量为 160 mg/L。

曝气量主要影响流化床中载体的流化状态与溶解氧浓度的大小, HRT 为 1 h 时的最佳曝气量为 0.8 ~ 1.6 L/min, HRT 为 2 h 时的最佳曝气量为 0.7 ~ 1.65 L/min。

参考文献:

- [1] 陈小泉, 夏季鼎. 碱性脂肪酶与表面活性剂的相互作用[J]. 日用化学工业, 1995, 25(4): 1 - 6.
- [2] Yapar S, Peker S. Resistance of water and oil soluble surfactant mixtures to oxygen transfer[J]. Colloids Sur A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 149(1): 307 - 314.

E-mail: lzd_xx@163.com

收稿日期: 2007 - 04 - 14