

# 城市污水厂污水污泥的热值测定 分析方法研究

高旭<sup>1</sup> 马蜀<sup>2</sup> 郭劲松<sup>1</sup> 范莹<sup>1</sup>

(1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045;

2. 中煤国际工程集团重庆设计研究院, 重庆 400016)

**摘要** 建立热力学指标是污水生物处理过程热力学分析的基础工作, 目前仍缺乏污水污泥化学能测试的标准方法。采用 KA C5000型自动热量计对某城市二级污水处理厂进水、出水、初沉污泥、剩余污泥、混合污泥和脱水污泥进行了热值测定, 样品前处理采用 103~ 105℃ 烘干获得干燥基, 用苯甲酸进行加标回收。参照煤的发热量测定方法得到样品的高位热值。试验结果显示: 出水干燥基的热值为 0.5 kJ/g 进水干燥基的热值为 4 kJ/g 以上, 各工艺段的污泥干燥基热值较高, 基本都在 12 kJ/g 以上, 接近右江褐煤水平。测定结果的标准偏差  $\leq \pm 0.452\%$ , 相对标准偏差  $\leq \pm 0.136\%$ 。通过同一批样品的元素分析及 Du long 公式理论推算, 发现 2 种方法可得到相似的结果。

**关键词** 污水 污泥 热值 氧弹式量热计 元素分析

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2009)11-1938-05

## Determination of the calorific value of wastewater and sludge from a municipal wastewater treatment plant

Gao Xu<sup>1</sup> Ma Shu<sup>2</sup> Guo Jinsong<sup>1</sup> Fan Ying<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China

2. Chongqing Research & Design Institute of Sino-Coal International Engineering Group, Chongqing 400016, China)

**Abstract** It is a primary step to establish thermodynamic indices for thermodynamic analysis of biological wastewater treatment processes; unfortunately standardized measurement method for chemical energy within wastewater and sludge has not been developed. An automatic calorimetric method was adopted to determine calorific values of influent, effluent, primary sedimentary sludge, surplus sludge, mixed sludge and dehydrated sludge samples from several municipal wastewater treatment plants. The samples were dried at 103~ 105℃ during preparing course and the quality control scheme of determination was set up. Referring to calorific value measurement of coal, gross calorific values of samples were acquired. The result indicates that the calorific value of effluent dry basis is 0.5 kJ/g and that of the influent is above 4 kJ/g; moreover, the calorific values of the sludge samples are as high as above 12 kJ/g which is close to the Youjiang lignite's level. The standard deviations (SD) of the test results are all less than  $\pm 0.452\%$  and the relative standard deviations (RSD) are no more than 0.136%. Based on the element analysis of the same set of samples, the calorific values were also calculated with the Du long formula. The results of the two methods are pretty close.

**Key words** wastewater, sludge, heat value, bomb calorimeter, element analysis

污水的生物处理过程是一个包含物质变化和能量转化 2 个方面的综合过程, 存在大量的化学动力学、生物化学和热力学现象, 具有热力学研究对象的基本特点<sup>[1]</sup>。任意时刻状态下的热力学体系都具备特定的性质, 需要通过温度、压力、体积、焓和熵等热力学指标来描述<sup>[2]</sup>。建立与传统动力学指标相类似的热力学指标是污水生物处理热力学分析的重要步骤。污染物能值是基本的热力学指标, 它能从

宏观上反映污水生物处理系统各环节污水污泥的含

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50508046); 教育部科学研究重大项目 (308020); 重庆市科委自然科学基金资助项目 (CSTC2009BB0029)

收稿日期: 2008-11-12 修订日期: 2009-01-06

作者简介: 高旭 (1971~), 男, 博士, 副教授, 主要从事水处理热力学、饮用水中微量有机物控制技术研究工作。

能水平,以及整个系统能量的构成,对其测试方法开展研究是废水生物处理热力学分析的基础工作。

在常规污水生物处理过程中,需要依靠微生物的分解代谢作用将污水污染物中蕴含的化学能转化为细胞合成及维持生命所需的各类能量,释放出热,并使污染物含能水平降低或向低能态物质转化,从而完成有机污染物质层面的降解和无害化。该系统中微生物可利用的污染物能量目前几乎无法用较简便的方法准确测定<sup>[3]</sup>,但整个过程的焓变化可根据进出生物反应器有机物的燃烧热值来确定。进出反应器的有机物包含在进水、出水 and 新增微生物(污泥)中,而可燃物质绝大部分为有机物。虽然可燃物的热值并不能直接反映微生物可利用的能量及程度,但燃烧热可以涵盖所有有机物,从而能宏观上反映污水污泥的含能水平,测试也相对容易,故将其作为污染物的含能水平指标是适宜的。

目前,对城市污水处理厂污泥的燃烧热值分析,通常是基于污泥焚烧及其能量利用(如炼油、制碳等)等目的<sup>[4]</sup>,而较少用于研究污水生化反应过程的热效应。一般常采用弹式热量计对物质热值进行测量,这种方法在煤炭、石油和固体废弃物等的热值分析领域已经有着十分广泛的应用<sup>[5,6]</sup>。Zanoni等<sup>[7]</sup>针对不同类型污水厂污泥样本的热值与其对应的 COD 等常规水质指标的相关性进行过研究;钱君律等<sup>[8]</sup>也采用氧弹式热量计对上海市区的 10 种污泥样品进行了燃烧热值测定。对污水中有机物热值的量度,目前仅有 Shizas 等<sup>[9]</sup>作过试验。使用氧弹式热量计能够获得较准确的数值,但国内外研究者在使用其测量污泥热值时,在样品的前处理、添加助燃剂等具体操作方法上有较大差异,故燃烧热值测定的标准化和系统化也是需要进一步研究的课题。另外一种获知热值的方法是利用污水或污泥中有机物的组分与热值之间的理论或者统计关系进行推算<sup>[1,10]</sup>,但还没有与实测值进行相互印证的研究。

本研究目的是利用自动热量计对某城市二级污水处理厂进水、出水、初沉污泥、剩余污泥、混合污泥和脱水污泥进行热值测定,以期建立城市污水和污泥的热值测定规范化方法;通过对同一样品的元素分析结果进行理论热值计算,验证实测方法的可靠性,以便为整个污水处理系统的热力学研究确立指标基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 测量原理

本研究采用主要仪器为德国 KA 公司的 C5000 型自动热量计。该热量计与传统氧弹式热量计的基

本原理相同:将一定量的待测物质放入氧弹中,在充有过量氧气的条件下完全燃烧,其燃烧的热效应使氧弹本身及其周围的介质和量热计有关附件的温度升高,测量介质在燃烧前后的温度变化值  $\Delta T$ ,即可根据温度的变化和测量介质的比热计算出测量物质的燃烧热。氧弹量热计的热容量通过在相似条件下燃烧一定量的基准量热物苯甲酸来确定,根据试样点燃前后量热系统内水产生的温升,并对点火热等附加热进行校正后即可求得试样的弹筒发热量。从弹筒发热量中扣除硝酸形成热和硫酸校正热(硫酸和二氧化硫形成热之差)后即得高位发热量。

### 1.2 样品的采集和预处理

本研究所用的样品主要采自重庆市唐家沱污水处理厂,包括污水厂进水、出水、初沉污泥、剩余污泥、混合污泥和脱水污泥(初沉污泥为初沉池底部排放污泥,剩余污泥为二沉池底部排放污泥,混合污泥为初沉污泥与剩余污泥在均质池后混合得到,脱水污泥为经脱水工艺后排放的污泥)。污泥平均含水率依次为:95.5%、99.2%、96.3%和 76.8%。样品采集时间在 2007 年 1 月~2 月,每隔 7 d 取一次样,共计 30 个样品。为了进行横向比较,在这期间还采集了重庆市唐家桥污水处理厂、城南污水处理厂和北碚污水处理厂的污水和污泥样品。样品用塑料桶采集后,放入密封盒内密封保存,2 h 内送至实验室对样品进行预处理。

根据文献,在样品前处理时有采用自然晾干<sup>[8]</sup>,也有采用 100℃ 以上烘干的<sup>[7,9]</sup>。自然晾干耗时过长并有有机物分解的可能。根据 Werther 的研究<sup>[11]</sup>,对于热力学变化来说,105℃ 并不能使样品中的挥发分充分释放,或发生剧烈的化学反应。污泥温度缓慢升高的过程中,在 100~150℃ 之间几乎没有重量的损失。这也说明了在 150℃ 以下原污水和原污泥中的挥发分释放很少,或者没有释放。因此在干燥过程中,除了大量的水蒸气被蒸发,污泥中的成分几乎不会发生改变。本实验在样品分析前,将密封盒内的样品振荡均匀,倒入蒸发皿或者烧杯中,置于温度为 103~105℃ 鼓风烘箱烘干至恒重。用研钵将烘干的样品研磨成细粉状,以保证样品的均匀性和后续完全燃烧,随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,于研磨当天测定。

### 1.3 试验仪器、试剂以及控制条件

#### 1.3.1 试验仪器

量热仪:KA C5000 型(德国 KA 公司),元素分析仪:Vario EL 型(德国 Elementar 公司)。

量热分析电子天平(国产):称量范围:最大

120 g 可读性: 0.0001 g

元素分析电子微量天平 (METTLER 公司): 称量范围 0.2~200 mg 可读性 0.001 mg

氧气: 纯度 > 99.99%。

### 1.3.2 标准试剂

量热分析: 苯甲酸 (德国 IKA 公司) 26 460 J/g  
点火棉线 (德国 KA 公司) 50 J/g。

元素分析: 氨基苯磺酸、苯甲酸 (德国 Elementar 公司)。

### 1.3.3 控制条件

量热分析控制条件: 充氧压力 3.0 MPa 测量模式为绝热模式。

元素分析仪控制条件: 炉 1 (燃烧管) 1 150 °C; 炉 2 (还原管) 850 °C (氧模式下为 0 °C), 氦气 (载气) 压力 0.20 MPa 氦气 (载气) 流速 200 mL/min, 氧气 (氧化气体) 压力 0.25 MPa (氧模式下关闭)。

### 1.4 试验步骤

燃烧热值测定时, 称取一定量 (重量根据样品的大约热值和标定的热容确定) 的研磨试样, 用已知质量和单位重量热值的擦镜纸包紧放入石英坩埚内。擦镜纸能够防止试样在测量过程中飞溅, 同时其具有较高的热值, 对于不易燃烧完全的污泥和污水样品来说, 可以起到助燃的作用。本试验未额外添加助燃剂。按量热仪要求进行后续操作, 进行自动测定。试验结束后, 读取测试样品的弹筒热值  $Q_{b, ad}$  参照煤的发热量测定方法<sup>[12]</sup>, 计算试样的高位发热量  $Q_{gr, ad}$ 。

$$Q_{gr, ad} = Q_{b, ad} - (94.1S_{b, ad} + \alpha Q_{b, ad})$$

式中:

$Q_{gr, ad}$ ——分析试样的高位发热量 (J/g), 是指化合物在一定温度下反应达到最终产物的焓的变化。

$Q_{b, ad}$ ——分析试样的弹筒发热量 (J/g), 是指在有过剩氧气的情况下, 通常在氧的初始压力 2.6~3.0 MPa 下, 绝热燃烧单位质量的样品所产生的热量。这时, 弹筒内的燃烧产物为  $CO_2$ 、硫酸、硝酸、呈液态的水和固态的灰渣。

$S_{b, ad}$ ——样品的含硫量 (%), 当全硫含量低于 4% 时, 或发热量大于 14.60 MJ/kg 时, 可用全硫或可燃硫代替  $S_{b, ad}$ ; 根据样品的元素分析结果取值。

94.1——煤中每 1% 硫的校正系数 (J);

$\alpha$ ——硝酸校正系数:

当  $Q_b \leq 16.70$  MJ/kg  $\alpha = 0.001$

当  $16.70$  MJ/kg <  $Q_b \leq 25.10$  MJ/kg  $\alpha = 0.0012$

当  $Q_b > 25.10$  MJ/kg  $\alpha = 0.0016$

每个污水污泥样品进行 3 次重复试验, 同一样品同步进行 3 次重复元素分析。

## 1.5 质量控制

### 1.5.1 仪器的校正

IKAC5000 量热仪的热容量是影响测量精度的主要因素, 应定期对其进行校正。每次校正时, 开机待仪器达到稳定后, 称取约 0.3~0.4 g 的苯甲酸标样, 放入氧弹中, 在选定的仪器工作条件下, 按照仪器校正程序, 对量热仪进行校正, 取 6 次以上试验 (分布的时间应不少于 3 d) 的平均数据作为该氧弹的热容量。

本试验对标准试剂苯甲酸进行了 8 次重复测试, 测定结果的平均值为 26 481 J/g  $\Delta Q = 21$  J/g < 50 J/g 相对标准偏差为 0.09%, 满足《煤的发热量测定方法》GB/T 213-2003 的试验测试要求。

### 1.5.2 加标回收结果

在已知热量的样品中按比例加入不等量的标准试剂苯甲酸, 按 1.4 所述试验方法操作, 回收试验结果如表 1 所示。

表 1 苯甲酸加标回收试验结果

Table 1 Recovery test results of benzoic acid			
样品质量 (g)	加入热量 (J)	测得总热量 (J)	回收率 (%)
1.0523	27 843.858	26 824	96.3
0.5541	14 661.486	14 052	95.8
0.3382	8 948.772	9 116	101.9

注: 加入热量 (J) = 样品质量 (g) × 26 460 (J/g)

本试验中苯甲酸的回收率在 95.8% ~ 101.9%, 符合化学分析的质量控制要求; 标准偏差为 0.09%, 测量的精密度也较好。

元素分析仪的质控措施按要求进行<sup>[13]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 样品热值测定的结果

每批样品 3 次平行测定结果如表 2 所示。

在本次燃烧热测定试验中, 唐家沱污水处理厂的污水污泥样品干燥基测定结果的标准偏差  $\leq \pm 0.452\%$ , 相对标准偏差  $\leq \pm 0.136\%$ 。作为比较将重庆唐家桥、城南和北碚 3 个污水处理厂的同类样品的燃烧热 (高位热值) 及我国右江地区的褐煤的燃烧热值 (高位热值 12.510 kJ/g) 也一并列出分析, 可根据表 2 的数据, 绘制各样品高位热值柱状图, 如图 1 所示, 其中褐煤的热值用实线表示。

表 2 污水污泥高位热值测定结果  
Table 2 Gross calorific values of samples

样品来源	高位热值 (kJ/g)					
	进水	出水	初沉污泥	剩余污泥	混合污泥	脱水污泥
唐家沱 (2007.1.15)	4.025	0.178	7.100	11.543	11.483	11.514
唐家沱 (2007.1.22)	4.483	0.274	13.450	12.323	12.859	13.295
唐家沱 (2007.1.29)	4.089	0.274	12.621	13.157	12.675	13.273
唐家沱 (2007.2.5)	3.863	0.226	11.023	12.356	12.145	13.743
唐家沱 (2007.2.26)	4.165	0.297	13.543	12.865	13.115	13.755
唐家桥	4.283	0.356	13.183	13.077	13.082	13.684
城南	4.323	0.324	0	12.978	11.483	14.266
北碚	5.863	0.352	0	13.578	0.000	14.823

注:表中唐家沱样品注明了采样日期

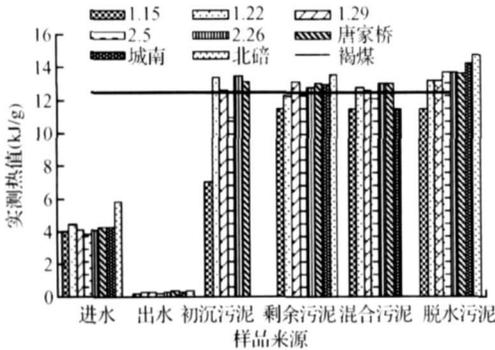


图 1 污水污泥高位热值柱状图

Fig. 1 Histogram of calorific value of wastewater and sludge

由图 1 可知,污水干燥基的高位热值较低,进水大约在 4~5 kJ/g 而出水热值还不到 0.5 kJ/g。污泥干燥基的高位热值较高,基本上都在 12 kJ/g 以上,唐家沱污水处理厂的各种污泥干燥基的高位热值的平均值为 12.392 kJ/g。根据资料,我国右江地区褐煤的热值为 12.510 kJ/g。唐家沱污水处理厂污泥干燥基的平均高位热值已经十分接近右江褐煤的热值,其中脱水污泥干燥基的热值已经超过了右江褐煤的热值,而北碚污水处理厂的脱水污泥干燥基的热值已经高达近 15 kJ/g。这一实测结果与理论推导极为接近<sup>[1]</sup>。

### 2.2 样品元素分析测定的结果

唐家沱污水处理厂 5 批污水污泥样品 3 次平行元素分析测定结果的均值,用质量百分含量表示,列于表 3 中。

表 3 唐家沱污水处理厂污水污泥样品各元素的质量百分含量

Table 3 Average percentages of C, N, S, H and O of samples from Tangjiatuo WWTP

样品来源	元素质量百分含量平均值 (%)				
	C	N	S	H	O
进水	13.81	1.74	3.47	2.30	22.85
出水	5.59	2.24	4.44	1.16	18.64
初沉污泥	26.68	3.07	1.42	4.73	21.96
剩余污泥	26.44	3.66	1.29	4.84	25.76
混合污泥	27.87	3.4	1.21	4.88	20.10
脱水污泥	28.16	3.99	1.36	4.95	22.74

碳是有机物中主要的可燃元素之一,完全燃烧时生成 CO<sub>2</sub>,此时每千克纯碳可放出 32 866 kJ 热量<sup>[14]</sup>。污水污泥中的碳主要是存在于其有机污染物之中。氢是有机物中单位质量提供燃烧热最多的物质,每千克氢燃烧后的高位发热量达 141 790 kJ/kg<sup>[14]</sup>。但从样品元素分析可知,污水污泥中可燃氢元素质量含量并不高,大约在 1%~5%。在燃烧中,碳和氢提供了主要的燃烧热,这 2 种元素的含量越高,也就表明热值越高。值得注意的是脱水污泥实质上也是混合污泥,但其中 C、H 和 O 等元素的含量却比混合污泥略高,这主要是混合污泥在脱水的过程中投加聚丙烯酰胺,增加了这几种元素的质量含量所致。因此有机絮凝剂的添加可能导致单位质量的脱水污泥的燃烧热值有所增加。

污水中的可燃硫主要是单质硫和有机硫,含量都比较低,单质硫的含量仅为 0.65%。它的燃烧产物为 SO<sub>x</sub>,与水结合生成稀硫酸会产生生成热,对物质燃烧热的测定存在一定的影响。氧和氮都不是可燃成分,当有机物燃烧时,其中的氧与碳或氢结合成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 析出,从而减少了碳和氢的热量。所以,当物质中氧含量越高时,被它夺走的碳和氢的热量也越多,物质的燃烧热也就越低。氮元素在高温下形成氮氧化物 NO<sub>x</sub>,与水结合生成稀硝酸会产生生成热,因此氧、氮元素的存在会使燃料发热量有所下降<sup>[14]</sup>。

### 3 热值分析方法的验证

按照元素分析结果,采用经典的 Dulong 公式(该公式将高位热值定义为碳、氢、氧、硫和氮在燃烧过程中所释放出来的热量的组合)计算污水和污泥的高位热值<sup>[15]</sup>:

$$Q_{gr} = 33.930C + 144.320 \times (H - 0.125O) + 9.300S + 1.494N \quad (\text{kJ/g})$$

式中: C——每克样品干燥基中 C 的质量百分含量(%);

H——每克样品干燥基中 H 的质量百分含量 (%) ;  
 S——每克样品干燥基中 S 的质量百分含量 (%) ;  
 O——每克样品干燥基中 O 的质量百分含量 (%) ;  
 N——每克样品干燥基中 N 的质量百分含量 (%) 。

Dulong公式将物质中的有机碳元素确定为无定形碳存在, 故以 33.930 kJ/g 作为其单位热值; 而物质中的氢则假设燃烧后均呈液态的水存在, 故取其燃烧热为 144.320 kJ/g 同时, 公式中又假设物质中氧元素全部与氢相结合, 这样物质的可燃氢的含量相对减少, 这在式中都有体现。

将实测热值与 Dulong 公式计算的热值进行对比, 列于表 4

表 4 唐家沱污水处理厂污水污泥样品实测热值与计算热值对比

Table 4 Comparison of determined calorific values and calculated ones of samples from Tangjiatuo WWTP

样品来源	Dulong 计算高位热值	实测热值
	(kJ/g)	(kJ/g)
进水	3.912	4.13
出水	0.25	0.25
初沉污泥	11.94	11.55
剩余污泥	11.33	12.45
混合污泥	11.82	12.46
脱水污泥	12.13	13.12

从表中可知, 实测值与元素分析结果的计算值较为吻合, 并且脱水污泥热值确实稍高, 说明本试验所采用的污水污泥有机物热值分析方法可与元素分析方法相互验证。元素分析法较为成熟和可靠, 国标有煤的碳、氢、氮元素分析法 (GB/T 476-2001), 可以参照应用。而关于污水污泥的热值测定, 尚无统一和标准的模式。本研究旨在推动城市污水污泥量热分析方法的标准化。

以本试验研究方法作为污水污泥有机物化学能测量的基础, 还可以建立污水处理系统的基本热力学指标。在热力学过程分析中, 有机物的单位化学能指标与进出污水处理系统的污水污泥量结合, 可以整体把握系统的能量利用、构成和转化情况, 从而为系统节能或者新技术开发提供切入点。

## 4 结论

(1) 本研究以 C5000 量热计为手段, 确立了城市污水污泥样品的有机物燃烧热值测定方法, 样品前处理采用 103~105℃ 直接烘干。本研究是建立污水处理过程热力学分析指标体系和污水污泥量热

分析标准方法的基础性工作。

(2) 经热值测量表明, 重庆某城市污水处理厂出水干燥基的热值为 0.5 kJ/g 进水干燥基的热值为 4 kJ/g 以上, 各工艺段的污泥干燥基热值则较高, 基本都在 12 kJ/g 以上, 接近右江褐煤水平, 说明城市污水厂污泥具有较高的含能水平。

(3) 同一批样品的元素分析结果进行热值的理论计算, 与实测结果吻合较好。

## 参考文献

- [1] 高旭. 城市污水处理工艺能量平衡分析研究和应用. 重庆: 重庆大学博士学位论文, 2002
- [2] 陈文威, 李沪萍. 热力学分析与节能. 北京: 科学出版社, 1999
- [3] Manson I, Liu J.S., Ampuero S., et al. Biological reaction calorimetry: Development of high sensitivity bio-calorimeters. *The Chemical Acta* 1998, 309: 157~173
- [4] 张立峰, 吕荣湖. 剩余活性污泥的热化学处理技术. *化工环保*, 2003, 23(3): 146~149
- [5] Núñez-Regueira L., Rodríguez-Añón J., Proupín-Castieiras J., et al. Energetic evaluation of biomass originating from forest waste by bomb calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2001, 66(1): 281~292
- [6] Núñez-Regueira L., Rodríguez-Añón J. A., Proupín-Castieiras J., et al. Determination of calorific values of forest waste biomass by static bomb calorimetry. *Thermochimica Acta* 2001, 371(1~2): 23~31
- [7] Zanoni A. E., Mueller D. L. Calorific value of wastewater plant sludges. *Journal of the Environmental Engineering Division*, 1982, 108(1): 187~195
- [8] 钱君律, 甘礼华, 李光明, 等. 上海城市污泥燃烧热的测定. *实验室研究与探索*, 1999, (3): 49~51
- [9] Shizas I., Bagley D. M. Experimental determination of energy content of unknown organics in municipal wastewater streams. *J Energy Engineering* 2004, 130(2): 45~53
- [10] Daverio E. Calorimetric assessment of activity in WWTP biomass. *Water Science and Technology* 2003, 48(3): 31~38
- [11] Werther J., Oganda T. Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* 1999, 25(1): 55~116
- [12] GB/T 213-2003. 煤的发热量测定方法
- [13] 马蜀, 高旭, 郭劲松. 城市污水处理厂剩余污泥的元素含量分析. *中国给水排水*, 2007, 23(19): 60~63
- [14] 徐旭常, 毛健雄, 曾瑞良, 等. 燃烧理论与燃烧设备. 北京: 机械工业出版社, 1988
- [15] Perry R.H., Chilton C.H. Heat generation, transport and storage. Section 9 in *Chemical Engineer's Handbook* (5th Edition). New York: McGraw-Hill, 1973