

城市污水处理厂剩余污泥热值估算方法研究

周 利 郭雪松 肖本益 刘俊新

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 污水处理厂剩余污泥所具有的热值是衡量其能量利用价值的重要指标。目前的热值分析方法检测步骤繁琐、成本高,在污水处理厂的的实际应用中有一定的困难。以北京市5座污水处理厂的剩余污泥为研究对象,通过测量污泥样品的挥发性固体(VS)与总固体(TS)含量和污泥的热值,发现污泥的VS/TS与污泥热值具有良好的线性关系,由此确定出估算污泥热值的计算公式。并采用多座污水处理厂的污泥数据对公式的适用性进行验证。对比分析表明,该公式能较准确地估算污泥热值,且其操作和所需仪器设备更为简单,能够根据污水处理厂日常对VS和TS的分析值快速估算污泥的热值。

关键词 污水处理厂 剩余污泥 污泥热值 估算方法 计算公式

Study on estimating caloric value of excess sludge from municipal wastewater treatment plants

Zhou Li, Guo Xuesong, Xiao Benyi, Liu Junxin

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The caloric value of excess sludge from wastewater treatment plants (WWTPs) has been regarded as an important index to its potential energy utilization evaluation. However, the current caloric value analysis and measure method is complicated and costly, so there are still some difficulties for its practical application in wastewater treatment plants. In this paper, the volatile solid (VS), total solid (TS) and caloric value of excess sewage sludge from five WWTPs in Beijing were studied. The results showed that there was a significant linear correlation between VS/TS and caloric value. Based on this relationship, the estimation formula of excess sludge caloric value was determined, and sludge data from several WWTPs were used to test its applicability. The contrastive analysis showed that this formula could predict the caloric value of sludge relatively precisely, its operation and required equipments were more simple and it could quickly estimate the caloric value of sludge according to the VS and TS in daily WWTPs operation.

Keywords: Wastewater treatment plant; Excess sludge; Caloric value; Estimating method; Estimation formula

0 引言

剩余污泥是污水生物处理过程中的一种副产物,因其含有大量的有机物,被认为是一种潜在的能量资源。与对煤以及其他燃料的分析类似,可以采用热值来衡量污泥含能水平。目前污泥热值的测量

方法主要是借鉴测定煤热值的氧弹热量计^[1,2]。然而,该方法的步骤繁琐,需要专门的设备,成本较高。因此,国内外许多学者对热值的估算方法进行了研究,主要有元素分析法和工业分析法^[3~6]。工业分析法是通过测定样品的挥发分、固定碳、灰分以及热

值,然后经回归得到热值估算公式^[7];而元素分析法则是通过测定样品中的 C、H、N、S 等元素的含量,然后经回归得到热值估算公式^[8],或根据这些元素的含量及其在理想条件下完全燃烧产生的热量,从理论上计算样品的热值^[9]。

然而,上述方法用于污水处理厂污泥的热值分析都存在一定的不足。主要是涉及的专门仪器和设备多、步骤多、耗时长、成本高。本研究的目的是通过对污水处理厂污泥的 VS、TS 以及热值的分析,确定 VS/TS 与污泥热值之间的相关性,以便为污水处理厂提供一种简单、快捷和实用的污泥热值估算方法。

1 试验材料与方法

1.1 污泥

试验污泥采用北京市 5 座污水处理厂(A~E)的脱水机前污泥,其污水处理部分采用工艺包括氧化沟、MBR 和 A²/O 等。采样时间为 2010 年 4~12 月,采样频率为每月 1 次。

1.2 污泥热值的测定

将取回的污泥样品在 2 h 内进行离心浓缩,然后在 105 ℃下干燥,恒重之后的样品立即进行粉碎。取 0.5 g 粉碎污泥进行压片(20 MPa×3 min),并用氧弹热量计(德国 IKA C2000)测定其热值。采用高

旭等的方法^[10]进行加标控制,采用 Llorente 等的方法进行校正^[11]。所有结果均为 3 次测定的平均值。

1.3 其他指标分析

采用快速灰化法测量污泥的挥发分、灰分、固定碳含量^[12],采用标准方法^[13]测定污泥的 VS 和 TS。采用高温燃烧水解-电位滴定法分析 Cl 元素^[14],采用 HClO₄-H₂SO₄ 消煮法分析污泥的 P 元素^[15],采用元素分析仪分析污泥的其余元素:C、H、N 采用美国 EAI CE-440 元素分析仪、O 采用美国 PE-2400 II 元素分析仪,S 采用长沙开元 5E-8S II 元素分析仪。所有结果均为 3 次分析的平均值。

2 结果与讨论

2.1 污泥的元素分析和工业分析

分别对 5 座污水处理厂的剩余污泥进行元素分析和工业分析,结果如表 1 所示。

由于污水处理厂采用的工艺和进水水质的差异,污泥中各元素的含量以及挥发分和固定碳含量有所不同。但对于同一污水处理厂而言,冬季污泥中 C、H、O、N 元素和挥发分的含量均高于夏季污泥的含量,这主要是因为不同季节进水水质的差异造成的。由表 1 可知,干污泥的主要组成元素为 C、O,其中 C 元素的质量分数为 29.2%~38.9%,其次为 O 元素 21.5%~29.0%,而 Cl 元素的质量分数最低,

表 1 污泥元素分析和工业分析的结果

污水处理厂	元素分析/%							工业分析/%		
	C	O	N	H	P	S	Cl	挥发分	灰分	固定碳
A	36.36	26.04	6.71	5.35	2.65	0.97	0.19	69.03	25.65	5.32
	(32.3~38.9)	(24.8~26.7)	(6.2~7.2)	(4.8~5.7)	(2.3~2.8)	(0.9~1.1)	(0.1~0.2)	(63.5~72.0)	(22.9~32.0)	(4.5~6.1)
B	34.58	27.08	6.51	5.24	2.99	0.89	0.22	66.04	27.19	6.77
	(31.8~38.2)	(25.6~29.0)	(5.8~7.1)	(4.9~5.9)	(2.7~3.6)	(0.9~1.0)	(0.2~0.3)	(61.9~71.4)	(20.0~32.0)	(6.2~8.7)
C	35.75	25.65	6.78	5.27	2.97	0.86	0.18	66.77	26.72	6.51
	(31.0~38.6)	(23.6~26.7)	(6.0~7.3)	(4.4~5.7)	(2.7~3.3)	(0.8~1.0)	(0.1~0.2)	(61.3~70.0)	(22.0~33.7)	(5.0~8.4)
D	35.61	25.60	6.65	5.25	3.15	0.93	0.17	67.78	26.14	6.08
	(30.0~38.5)	(22.4~26.9)	(5.5~7.1)	(4.5~5.7)	(2.8~3.5)	(0.8~1.0)	(0.1~0.2)	(55.6~72.0)	(22.0~38.7)	(5.1~6.5)
E	34.19	24.10	6.00	4.73	1.87	1.17	0.20	66.76	31.12	2.12
	(29.2~36.6)	(21.5~25.0)	(5.0~6.3)	(4.3~5.2)	(1.6~2.0)	(0.9~1.2)	(0.1~0.2)	(58.6~68.1)	(29.3~39.4)	(1.3~2.5)

注:括号外为平均值,括号内为范围。

仅为 0.15%~0.26%。

2.2 元素分析估算法

近年来,国、内外以元素分析为基础的污泥热值估算法已有研究,不同研究者由于采用的污泥和选择元素的差异,得到了不同的污泥热值估算公式,如 Niessen 以 80 个污泥样品为研究对象得到估算公式(1)^[16],Puchong Thipkhunthod 以曼谷市及周边 20 座污水处理厂的污泥为研究对象得到估算公式(2)^[3],马蜀以重庆市 4 座污水处理厂污泥为研究对象得到公式(3)^[4],周夏海以斯图加特污水处理厂混合污泥及取自美国的活性污泥为研究对象得到估算公式(4)^[5]。此外,有一些学者也采用适用于煤热值的经典计算公式——Dulong 公式[式(5)]来计算污泥的热值^[4,5,10,17]。

$$HHV=23\,220C+76\,550H-7\,200O+41\,900N+6\,980S+2\,620Cl+18\,140P \quad (1)$$

$$HHV=43\,020C-18\,670H-12\,740N+17\,860S+18\,420O-2\,379.9 \quad (2)$$

$$HHV=10.4+4\,578.3C+185\,522.8H+12\,417.1O-19\,877.3N-168\,144.1S+5\,422A \quad (3)$$

$$HHV=34\,570C+1\,880.6 \quad (4)$$

$$HHV=33\,930C+144\,320(H-0.125O)+9\,300S+1\,494N \quad (5)$$

各公式中的 HHV 为污泥热值(J/g)。式(1)中,C、H、O、N、S、Cl、P 等指污泥无灰分干燥基中各元素的含量;式(2)~式(5)中 C、H、O、N、S 等指污泥干燥基中各元素的含量;式(3)中 A 指污泥干燥基中灰分的含量。

根据表 1 中北京市的 5 座污水处理厂剩余污泥的元素分析结果,分别采用式(1)~式(5)对这些污泥样品的热值进行估算,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,采用这些热值估算公式得到的污泥热值与氧弹热量计的测量结果均有一定差异,其中式(3)和式(4)估算的热值均小于氧弹热量计测量值,且差距较大;而式(2)估算的热值与氧弹热量计测量结果最为接近。为了定量比较不同估算公式结果的准确性,分别计算各估算值与氧弹热量计测量值的相对偏差 R, $R=(\text{氧弹热量计测量值}-\text{估算值})/\text{氧弹热量计测量值}$ 。

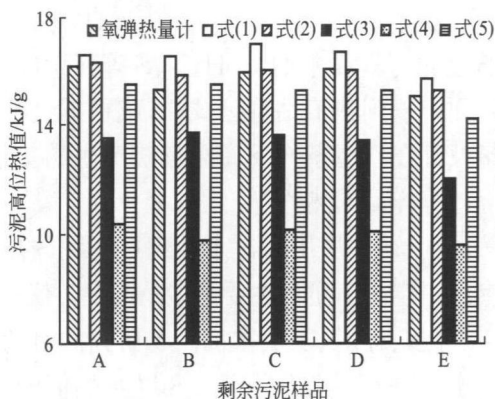


图 1 不同元素分析估算公式对污泥热值估算的比较

计算可得,式(1)~式(5)的相对偏差 R 分别为 2.6%~8.6%, -0.4%~3.5%, -20.5%~-10.2%, -37.1%~-36.2%, -5.3%~-4.1%。相对偏差分析表明,式(2)估算的热值相对偏差 R 的绝对值均小于 3.5%,估算值与氧弹热量计测量值非常吻合。式(5)也能较准确地估算污泥的热值,相对偏差 R 的绝对值的最大值略大于 5%,式(3)、式(4)估算污泥热值时,误差较大,相对偏差 R 的绝对值最小分别达到了 10.2%和 36.2%。以上结果表明,式(2)估算污泥热值的准确性最高,结果最可靠。

2.3 工业分析估算法

国内外也有部分研究者以工业分析结果为基础对污泥热值进行了估算,并得到了不同的估算公式,如 Thipkhunthod 等^[3]总结的式(6),马蜀^[4]总结的式(7)。周夏海^[5]总结的式(8)。

$$HHV=25\,575V+28\,388F-2\,386.38 \quad (6)$$

$$HHV=39\,180V-9\,969.5 \quad (7)$$

$$HHV=15\,610V+6\,334.5 \quad (8)$$

式中,V、F 分别指污泥干燥基的挥发分和固定碳的含量。

将表 1 中 5 座污水处理厂剩余污泥的工业分析结果分别以式(6)~式(8)估算污泥的热值,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,式(6)和式(7)估算的污泥热值与氧弹热量计测量值比较接近,而式(8)估算的污泥热值与氧弹热量计测定值差距偏大。同样,为了定量比较各估算污泥热值的准确性,分别计算出各估算值与氧弹热量计测量值的相对偏差 R。偏差分析表明,式(6)~式(8)的相对偏差 R 分别为 1.4%~7.4%、1.4%~7.4%和 5.0%~11.2%,尽管式(6)

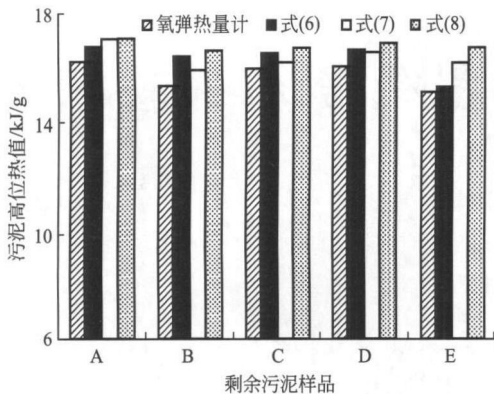


图2 不同工业分析估算公式对污泥热值估算的比较

和式(7)的 R 值的范围相同,但式(6)有一个 R 值大于 5%,而式(7)有 2 个。因此,在 3 个估算式中,采用式(6)能够更准确地估算污泥的热值。

2.4 污泥 VS/TS 估算法

对所有污泥样品分析表明,A、B、C、D、E 厂剩余污泥的 VS/TS 分别为 0.65~0.80、0.66~0.76、0.62~0.81、0.62~0.75、0.57~0.77,氧弹热量计测量热值分别为 14 435~18 571kJ/kg、14 152~16 753kJ/kg、13 440~17 856kJ/kg、13 444~17 675kJ/kg、12 784~17 567kJ/kg。分析两者的相关性,结果如图 3 所示。

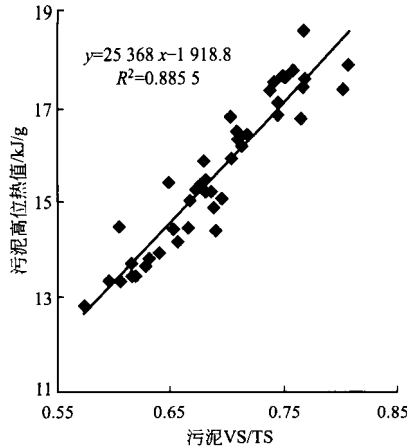


图3 污泥热值与 VS/TS 的函数关系

由图 3 可知,污泥的 VS/TS 比值与污泥的热值存在良好的正相关,两者的相关系数 R^2 为 0.885 5,相关性较好。采用 SPSS 对两者的相关性进行分析,结果表明污泥 VS/TS 与污泥热值在显著性水平 $\alpha=0.01$ 下是显著性相关的。由此可见,污泥的 VS/TS 与污泥热值(HHV)存在显著性的线性正相关,经回归可得到两者的函数关系如式(9):

$$HHV=25\,368VS/TS-1\,918.8 \quad (9)$$

为了检验污泥 VS/TS 与污泥热值函数关系的适用性,分别以北京市另外 4 座污水处理厂(污水处理工艺分别为 CAST、CAST、A²/O 以及 A²/O 工艺)的剩余污泥以及文献中报道的数据对式(9)进行验证,文献[18,19]中并没有提出采用 VS/TS 估算污泥热值的方法,但提供了污泥热值、VS、TS 等参数。验证结果见表 2。

表 2 VS/TS 估算法的验证

地区	VS/TS	VS/TS 估算法 /J/g	氧弹热量计 /J/g	相对偏差 /%
北京	0.64	14 273	13 984	2.1
北京	0.69	15 631	15 514	0.8
北京	0.72	16 339	16 041	1.9
北京	0.75	17 063	16 460	3.7
加拿大 ^[18]	0.60	13 334	12 400	7.5
加拿大 ^[18]	0.67	15 078	15 900	-5.2
天津 ^[19]	0.60	13 302	13 796	-3.6

由表 2 可知,采用式(9)估算加拿大的污水处理厂污泥热值时,相对偏差在 7.5%以内,而估算国内污水处理厂污泥的热值时,相对偏差更小,误差在 3.7%以内。可见,式(9)估算结果的相对偏差较小,能够较准确地估算污水处理厂剩余污泥的热值。

2.5 三种热值估算方法的比较

由前文可知,式(2)、式(6)分别为元素分析法和工业分析法中,能够最准确地估算本研究中污泥热值的公式。为了比较元素分析估算法、工业分析估算法以及本文提出的 VS/TS 估算法,分别采用 3 种方法计算 2 种剩余污泥样品的热值,结果如表 3 所示。

表 3 三种污泥热值估算方法的比较

试验 编号	氧弹热 量计	元素分析		工业分析		VS/TS	
		计算值	相对偏 差/%	计算值	相对偏 差/%	计算值	相对偏 差/%
1	16 460	16 904	2.7	16 979	3.2	17 063	3.7
2	13 422	14 235	6.1	14 198	5.8	14 329	6.8

由表 3 可知,元素分析、工业分析以及 VS/TS 估算污泥热值的相对偏差分别为 2.7%~6.1%,2.2%~5.8%和 3.7%~6.8%。可见,与元素分析和

• 工业给排水 •

O₃—BAC 工艺深度处理煤气化废水试验研究

陈雪峰¹ 刘志辉¹ 潘建通² 陈凯华³

(1 河南煤气集团有限公司义马气化厂,三门峡 472300; 2 北京科技大学,北京 100083;

3 北京博汇特环保科技有限公司,北京 100102)

摘要 采用 O₃—BAC(臭氧—生物活性炭)工艺深度处理 Lurgi 煤气化废水二级生化出水,在臭氧接触塔水力停留时间为 30 min,臭氧投加量为 9 mg/L, BAC 柱反冲洗周期为 10 d 条件下, COD_{Cr}、色度、氨氮和油类物质去除率分别为 72.4%、79.7%、38.2%和 92.5%。试验结果表明,虽然反冲洗时会对 COD_{Cr}及氨氮的去除产生一定影响,但对色度和油类物质的去除影响不大, O₃—BAC 工艺不但能够去除煤气化废水中残留的有机物,还能破坏显色有机物的生色基团,处理效果显著。

关键词 煤气化废水 臭氧 生物活性炭

0 前言

近年来,随着我国能源结构的调整和初级能源综合利用政策的制定,煤化工工业在我国得到快速的发展,其产生的煤气化废水一直受到人们的关注。煤气化废水是在煤高温干馏、煤气净化和化工产品精制过程中产生的废水,由于煤气化废水中氨氮、酚类及油类物质浓度高,有毒及生物抑制性物质较多,生化处理难以实现有机污染物的彻底降解,对环境造成了严重污染,因此煤气化废水是一种典型的高浓度、高污染、有毒、难降解的工业有机废水。

我国的环保工作者对煤气化废水处理做了大量的工作,将传统的水处理技术针对煤气化废水进行了适应性改造及组合,最大限度地发挥了生化、高级氧化等技术的效能,取得了一定成绩。目前,对煤气化废水的深度处理技术主要包括:混凝沉淀法、吸附法、高级氧化技术(Fenton 氧化、O₃ 氧化、催化湿式氧化等)以及反渗透技术。本文针对煤气化废水处理站二级生化出水采用 O₃—BAC(臭氧—生物活性炭)工艺进行深度处理,对各工艺参数进行试验研究^[1]。

工业分析估算法相比, VS/TS 法的估算结果差别不大,可靠性较高。而且 VS、TS 是污水处理厂运行监测的常规指标,检测仪器只需要马弗炉,操作简便,在污水处理厂中具有较高的可行性。

3 结论

(1) 研究表明,污水处理厂污泥的 VS/TS 与其热值存在显著性的线性正相关性,回归得到两者的函数关系为: $HHV = 25\ 368VS/TS - 1\ 918.8$, 按这个定量关系,可以通过测量 VS/TS 估算污泥的热值。

(2) VS/TS 估算污泥热值的准确性与已有元素分析估算法和与工业分析估算法相比,其准确性相差不大,三种估算方法都能较准确地估算污泥热值,而 VS、TS 测量所需仪器简单、操作便捷、需时短,用于污水处理厂污泥热值的快速估算具有较明

显的优势。

参考文献

- 1 DD CEN/TS 14918:2005. Solid Biofuels—Method for the determination of calorific value. British Standards Institution, London, 2006
- 2 GB/T 213—2008 煤的发热量测定方法
- 3 Thipkhunthod P, Meeyoo V, Rangsunvigit P, et al. Predicting the heating value of sewage sludges in Thailand from proximate and ultimate analyses. Fuel, 2005, 84(7-8):849~857
- 4 马蜀. 城市污水处理厂污水污泥能值测定分析研究:[学位论文]. 重庆:重庆大学, 2007
- 5 周夏海. 斯图加特污水处理厂污泥焚烧工艺研究:[学位论文]. 北京:北京工业大学, 2003
- 6 WR N. Combustion and incineration process: application environmental engineering. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1995. 118, 137~147, 163~168

1 试验装置及方法

1.1 试验装置(见图 1)

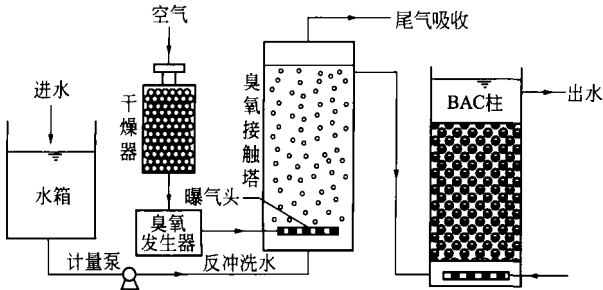


图 1 试验装置

O₃ 由 OZONFILT Compact-OMVa1 型 O₃ 发生器现场制备,气源为空气,产量为 0~5 gO₃/h,通过钛金属烧结曝气头供气。进水流量由计量泵控制,采用气水同向流从臭氧接触塔底部进水,溢流出水。臭氧接触塔和 BAC 柱均为 $\varnothing 250\times 2\,500\text{ mm}$ 的有机玻璃柱,BAC 柱水力停留时间为 30 min,活性炭填料下承托厚度为 150 mm 的卵石,填料层采用 MWY15 型柱状颗粒活性炭,粒径为 1.5 mm,长度为 2~3 mm,其碘吸附值和亚甲基蓝吸附值分别为 900 mg/g 和 180 mg/g,填充密度为 560 kg/m³,活性炭填料层高 1.8 m,反冲洗周期为 10 d,反冲洗强度为 5~8 L/(s·m²),反冲洗膨胀率为 20%左右。试验设计废水处理量为 50 L/h。

1.2 进水水质

试验在豫西某煤气化厂废水处理站进行,该废水处理站主要处理 Lurgi 碎煤加压煤气化废水,处理流程为水解酸化—SBR—接触氧化—气浮—过滤,试验进水为该处理站二级生化出水,其水质见表 1,有机物种类与含量见表 2。

表 1 试验原水水质

项目	COD _{Cr} /mg/L	BOD ₅ /mg/L	pH	NH ₃ -N /mg/L	总酚 /mg/L	色度 /倍	总油 /mg/L
范围	72.5~ 117.4	6.7~ 13.6	7.2~ 8.3	3.6~ 7.5	2.76~ 3.12	46~ 92	5.4~ 11.2
均值	98.6	10.6	7.8	5.3	2.93	65	7.8

表 2 厂内二级生化出水有机物种类与含量

项目	质量百分比 /%	含量(折算成 COD _{Cr})/mg/L
苯酚类及其衍生物	34.54	35.67
喹啉类化合物	25.65	23.89
苯类及其衍生物	10.11	10.34
吡啶类化合物	8.65	7.94
萘类化合物	4.12	5.14
吡咯类	3.92	3.32
呋喃类	2.14	2.09
咪唑类	2.08	1.98
吡咯类	1.87	1.76
吡咯类	1.23	1.16
联苯类	1.98	1.87
三环以上化合物	1.89	1.74
吩噻嗪类	1.09	1.03
噻吩类	0.73	0.72

7 Cordero T, Marquez F, Rodriguez-Mirasol J, et al. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. *Fuel*, 2001, 80(11):1567~1571

8 Akkaya A V. Proximate analysis based multiple regression models for higher heating value estimation of low rank coals. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(2):165~170

9 Wilson D L. prediction of heat of combustion of solid wastes from ultimate analysis. *Environmental Science & Technology*, 1972, 6(13):1119~1121

10 高旭, 马蜀, 郭劲松, 等. 城市污水厂污水污泥的热值测定分析方法研究. *环境工程学报*, 2009, 3(11):1938~194

11 Llorente M J F, García J E C. Suitability of thermo-chemical corrections for determining gross calorific value in biomass. *Thermochimica Acta*, 2008, 468(1-2):101~107

12 GB/T 212—2001 煤的工业分析方法

13 Clescerl S L, Arnold E, Greenberg, Andrew D, Eaton. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 20th ed. Washington DC: Amer Public Health Assn, 1998

14 GB/T 3558—1996 煤中氯的测定方法

15 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 第 1 版. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. 134~135

16 Channiwala S A, Parikh P P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 2002, 81(8): 1051~1063

17 陈萌, 韩大伟, 吉芳英, 等. 城市污水处理厂污泥热值及影响因素分析. *给水排水*, 2008, 34(4):37~40

18 Shizas I, Bagley D M. Experimental determination of energy content of unknown organics in municipal wastewater streams. *Journal of Energy Engineering-Asce*, 2004, 130(2):45~53

19 薛玉伟. 污泥超声破解反应器工况优化与破解污泥中温厌氧消化能效分析:[学位论文]. 天津: 天津大学, 2006

通讯处: 100085 北京市海淀区双清路 18 号
E-mail: jxliu@rcees.ac.cn
收稿日期: 2011-04-07
修回日期: 2011-05-17