

文章编号:1000-582X(2010)03-099-04

城市污泥总氮、总磷消解测定方法

陈大勇¹, 王里奥¹, 罗书鸾², 马培东¹, 陶玉¹

(1. 重庆大学资源及环境科学学院, 重庆 400044; 2. 中化重庆涪陵化工有限公司, 重庆 408000)

摘要:设计了正交实验并分析了 H_2O_2 与 H_2SO_4 消解污泥过程影响因素, 在测定总氮时 H_2O_2 添加次数在 0.1 水平下具有显著性, 而 H_2O_2 用量和 H_2SO_4 用量对总氮的测定影响较小, 较优的消解方案: H_2O_2 添加次数为 3 次、每次消耗为 0.25 mL, H_2SO_4 用量为 1 mL; 在测定总磷时 H_2O_2 添加次数在 0.01 水平下具有显著性, H_2O_2 单次用量在 0.05 水平下具有显著性, 而 H_2SO_4 用量对总氮的测定影响较小, 较优的消解方案: H_2O_2 添加次数为 3 次, 每次消耗为 0.25 mL, H_2SO_4 用量为 5 mL。综合考虑, 总氮、总磷测定方法的最佳方案即 H_2O_2 添加次数为 3 次, 每次消耗为 0.25 mL, H_2SO_4 用量为 5 mL。按照该消解方案, 测出总氮的回收率在 98.53%~101.80%, 总磷的回收率在 97.07%~101.67%。

关键词:污泥; 总氮; 总磷; 消解; 正交实验

中图分类号: X705

文献标志码: A

A digesting measurement method of municipal sewage sludge's TN and TP

CHEN Da-yong¹, WANG Li-ao¹, LUO Shu-luan², MA Pei-dong¹, TAO Yu¹

(1. College of Resources and Environmental Science, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China;
2. SINOCEM Fuling Chongqing Chemical Industry CO., LTD., Chongqing 408000, P. R. China)

Abstract: Parametric study with orthogonal experiment is carried out for digestion of municipal sewage sludge with H_2O_2 and H_2SO_4 . For TN, the adding time of H_2O_2 is significant at 0.1 level, whilst the dosages of H_2O_2 and H_2SO_4 are less significant. The better digestion scheme is that the number of adding time of H_2O_2 is three and the dosages of H_2O_2 and H_2SO_4 are 0.25 mL and 1 mL, respectively. And for TP, the adding time of H_2O_2 is significant at 0.01 level, and the dosage of H_2O_2 is significant at 0.05 level. However, the dosage of H_2SO_4 is less significant. Thus, the better digestion scheme is that the adding time of H_2O_2 is three and the dosages of H_2O_2 and H_2SO_4 are 0.25 and 5 mL, respectively. Combining the two schemes, the optimal scheme of sludge digestion is three times for H_2O_2 adding and 0.25 and 5 mL for the dosages of H_2O_2 and H_2SO_4 , respectively. With the test, the recovery rate of TN is between 98.53% and 101.80%, while the recovery rate of TP is between 97.07% and 101.67%.

Key words: sewage sludge; total nitrogen; total phosphorus; digestion; orthogonal experiment

随着社会的发展,城市人口的增加,工业废水与生活污水的排放量日益增多,污泥的产出量迅速增

加^[1]。这些污泥含有多种由微生物形成的菌胶团及其吸附的有机物、重金属元素和盐类^[2-4],还有少量

收稿日期:2009-10-19

基金项目:重庆市市政管理委员会项目(Z2005-1-55002)

作者简介:陈大勇(1973-),男,重庆大学讲师,博士研究生,主要从事固体废弃物处理与资源化利用研究。

王里奥(联系人),女,重庆大学教授,博士生导师,(E-mail)wang65111477@yahoo.com.cn.

的病原微生物、寄生虫卵、有机毒素等综合固体废物^[5-7],如果处置不当会对水体、土壤、生态等造成极大危害。但污泥含有丰富的营养元素^[8],其中的氮、磷是污泥特性的一个重要指标,特别是堆肥农用的最主要指标^[9-11]。目前,中国尚没有颁布测定城市污泥总氮、总磷含量的国家标准方法,主要借用土壤全氮、全磷测定方法。由于污泥与土壤的形成机理、条件及组分构成等各不相同,在测定污泥总氮、总磷时完全照搬土壤测定方法不恰当。因此,国内外围绕污泥总氮、总磷的测定方法进行了大量研究,主要思路就是将污泥中的氮、磷元素全部转化为可溶于水的化合物,再通过水质总氮、总磷测定方法测得其含量。其中,陈杰、封勇等^[12-13]用碱性过硫酸钾消解定容后直接测定城市污泥中总氮含量;张志军等^[14]用碱熔法测定污泥中总氮、总磷的含量;周旭红等^[15]将污泥与氢氧化钠在高温下熔融,然后用分光光度法测定污泥总磷。污泥中有机物质含量较高,直接测定需要消耗大量碱性过硫酸钾,不利于成本控制,并且不能保证污泥中的氮、磷元素全部进入溶液;熔融法的温度要求达到 720 °C,测定前需要大量酸来中和,其操作过程麻烦,不易于大批量测定。为了克服这些限制因素,寻找一种操作简单且易于批量测定的方法,笔者设计了先将污泥用 H₂O₂ 和 H₂SO₄ 消解定容,再借用水质标准测定总氮、总磷的实验方案。

1 原理与方法

1.1 原理

H₂O₂ 在酸性条件下能够释放出氧化性极强的原子态氧,加速污泥中有机质的分解,同时 H₂SO₄ 能够固定其中的氮元素。碱性过硫酸钾分解出的原子态氧在 120~124 °C 的条件下可使消解液中的氮元素全部转化为硝酸盐,使消解过程更加彻底。用紫外分光光度法于波长 220 和 275 nm 处,分别测出吸光度 A₂₂₀ 及 A₂₇₅,求出校正吸光度 $A = A_{220} - 2A_{275}$,对照工作曲线得出总氮含量。用钼酸盐显色法于 700 nm 处测出吸光度,再对照工作曲线得出总磷含量。

1.2 方法

1.2.1 操作步骤

将风干污泥通过药材粉碎机制成小于 100 目的粉末,混匀后准确称取约 0.15 g(精确至 0.000 1 g)于 250 mL 三角瓶中,用少量无氨水润湿,然后加入一定量的浓硫酸,再加入少量 H₂O₂,冷却后放于电热板上加热至微沸。若溶液变为无色(即有机质分

解完全),则可以取下定容至 100 mL;若溶液为黑色,说明有机质未完全分解,则取下待其冷却后再加少量 H₂O₂,重复上述操作直到溶液变为无色后方可定容。待消解溶液澄清后,分别取上清液 1 mL 按照水质总氮、总磷的测定方法测这 2 个指标。

1.2.2 因素控制

在实验过程中影响因素较多,主要为 H₂O₂ 添加的次数及单次用量、H₂SO₄ 用量。根据因素设计正交实验来具体分析这 3 个主要因素的影响程度,并确定最佳操作步骤。每个因素设定 3 个水平,考虑其他因素的影响,设定一个空列,则形成 L₉(3⁴)表,各因素的水平见表 1。

表 1 实验控制因素及水平

| 水平 | 因素 | | | 空列(D) |
|----|---------------------------------------|--|---|-------|
| | H ₂ O ₂ 添加次数(A) | H ₂ O ₂ 用量(B)/mL | H ₂ SO ₄ 用量(C)/mL | |
| 1 | 1 | 0.25 | 1 | 1 |
| 2 | 2 | 0.50 | 3 | 2 |
| 3 | 3 | 1.00 | 5 | 3 |

1.2.3 工作曲线

1)总氮。按照水质总氮测定方法,分别取 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0 mL 标准硝酸钾溶液注入 25 mL 比色管中,加无氨水稀释至 10.0 mL,加入 5 mL 的碱性过硫酸钾溶液,塞紧磨口塞并用布及绳子扎紧瓶塞,以防弹出。测定完成后绘制工作曲线,拟合方程为

$$y = 0.0076x + 0.0295, R = 0.9995.$$

2)总磷。按照水质总磷测定方法,分别取 0、0.5、1.0、3.0、5.0、10.0、15.0 mL 磷酸二氢钾标准溶液注入 50 mL 比色管中,加水稀释至 25 mL,然后按照水质总磷测定的方法操作。测定完成后绘制总磷工作曲线,拟合方程为

$$y = 0.0097x - 0.0032, R = 0.9999.$$

2 正交试验与讨论

参考土壤全氮、全磷测定标准方法,测得污泥中总氮含量为 38.21 g/kg,总磷含量为 17.94 g/kg。在同批次样品中,按照正交表 L₉(3⁴)的要求分别称取 9 份,控制不同实验影响因素的水平对其进行消解,依照水质总氮测定方法对消解液中总氮进行测定,扣除污泥中水分的影响后与参考土壤测得的总氮进行对比,则 2 种指标回收率见表 2。

表2 污泥总氮、总磷回收率

| 实验次数 | 回收率/% | |
|----------------|--------|--------|
| | 总氮 | 总磷 |
| T ₁ | 92.45 | 95.88 |
| T ₂ | 93.95 | 94.01 |
| T ₃ | 96.28 | 94.83 |
| T ₄ | 96.52 | 97.63 |
| T ₅ | 96.24 | 96.82 |
| T ₆ | 100.15 | 96.89 |
| T ₇ | 97.31 | 100.30 |
| T ₈ | 100.37 | 97.83 |
| T ₉ | 100.07 | 97.90 |

2.1 污泥总氮测定消解方法

利用正交分析方法计算污泥总氮回收率的 K、P、Q 及 S 值(见表 3),方差分析见表 4。

表3 污泥总氮回收率正交计算表

| 实验次数 | H ₂ O ₂ 添加次数 | H ₂ O ₂ 单次用量/mL | H ₂ SO ₄ 用量/mL | 空列 | 计算结果 |
|-----------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------|--|
| | (A) | (B) | (C) | (D) | |
| K _{j1} | 282.68 | 286.28 | 292.96 | 288.75 | K=873.34 P=84 746.91 Q=84 809.05 |
| K _{j2} | 292.91 | 290.55 | 290.55 | 291.41 | |
| K _{j3} | 297.75 | 296.51 | 289.83 | 293.17 | |
| Q _i | 84 786.36 | 84 764.50 | 84 748.71 | 84 750.21 | |
| S _{T2} | 39.45 | 17.59 | 1.80 | 3.30 | S _{T2} = 62.14 |

表4 污泥总氮测定方差分析

| 方差来源 | 平方和 | 自由度 | 均方和 | F 值 | 显著性 |
|------|-------|-----|-------|-------|-----|
| A | 39.45 | 2 | 19.72 | 11.95 | * |
| B | 17.59 | 2 | 8.79 | 5.33 | 不显著 |
| C | 1.80 | 2 | 0.90 | 0.55 | 不显著 |
| 误差 | 3.30 | 2 | 1.65 | | |

说明: * 表示在 0.1 水平下显著。

从表 3 可以看出,3 个控制因素的影响大小秩序为 A>B>C,其中在 0.1 水平下 H₂O₂ 添加次数具有显著性,其他 2 个因素对总氮的测定影响较小。从表 3 可以看出 K₁₃>K₁₂>K₁₁,则 H₂O₂ 添加次数较优的水平为 A₃。由于因素 B 与 C 在实验中的作用不显著,从节约的角度出发选择耗量最少的水平,即 B₁、C₁。因此,污泥总氮测定方法的较优消解方案为 A₃B₁C₁。

2.2 污泥总磷测定消解方法

利用正交分析方法计算污泥总磷回收率的 K、P、Q 及 S 值(见表 5),方差分析见表 6。

表5 污泥总磷回收率正交计算表

| 实验次数 | H ₂ O ₂ 添加次数 | H ₂ O ₂ 单次用量/mL | H ₂ SO ₄ 用量/mL | 空列 | 计算结果 |
|-----------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------|--|
| | (A) | (B) | (C) | (D) | |
| K _{j1} | 284.72 | 293.81 | 290.60 | 290.60 | K=872.09 P=84 503.88 Q=84 531.53 |
| K _{j2} | 291.34 | 288.66 | 289.54 | 291.20 | |
| K _{j3} | 296.03 | 289.61 | 291.95 | 290.29 | |
| Q _i | 84 525.40 | 84 508.89 | 84 504.85 | 84 504.02 | |
| S _{T2} | 21.52 | 5.01 | 0.97 | 0.14 | S _{T2} = 27.65 |

表6 污泥总磷测定方差分析

| 方差来源 | 平方和 | 自由度 | 均方和 | F 值 | 显著性 |
|------|-------|-----|-------|--------|-----|
| A | 21.52 | 2 | 10.76 | 150.71 | ** |
| B | 5.01 | 2 | 2.51 | 35.09 | * |
| C | 0.97 | 2 | 0.49 | 6.82 | 不显著 |
| 误差 | 0.14 | 2 | 0.07 | | |

说明: ** 表示在 0.01 水平下显著, * 表示在 0.05 水平下显著。

从表 5 可以看出,3 个控制因素的影响大小秩序为 A>B>C,其中 H₂O₂ 添加次数在 0.01 水平下具有显著性,H₂O₂ 单次用量在 0.05 水平下具有显著性,而 H₂SO₄ 用量对总氮的测定影响较小。从表 4 可以看出 K₁₃>K₁₂>K₁₁,则 H₂O₂ 添加次数较优的水平为 A₃;K₂₁>K₂₃>K₂₂,则 H₂O₂ 用量较优的水平为 B₁;虽然 H₂SO₄ 用量对实验的作用不显著,但 F 值仍较大说明对实验有一定的影响,而 K₃₃>K₃₁>K₃₂则 H₂SO₄ 用量选择 C₃。因此,污泥总磷测定方法的较优消解方案为 A₃B₁C₃。

2.3 加标回收率

在污泥消解过程中 H₂O₂ 添加次数及单次用量均对总氮、总磷测定的影响较大,而 H₂SO₄ 在该过程中提供 H⁺,其作用也很大。综合考虑,污泥总氮、总磷测定方法的最佳消解方案为 A₃B₁C₃。按照所选方案消解,测定污泥中总氮、总磷含量;以硝酸钾、磷酸二氢钾作为标准物质,其标准溶液混合消解再分别测定氮、磷;在消解污泥前分别向锥形瓶中加入标准溶液,消解定容后测定总氮、总磷,测定结果见表 7。

表7 污泥样品及加标回收实验测定结果

| 样品 | 测定含量/mg | | 实际含量/mg | | 加标回收率/% | |
|-------------|---------|-------|---------|-------|---------|--------|
| | N | P | N | P | N | P |
| 污泥 | 5 648 | 2 736 | 5 732 | 2 691 | 98.53 | 101.67 |
| 标准物质 | 1 018 | 494 | 1 000 | 500 | 101.80 | 98.80 |
| 污泥+ 标准物质 | 6 470 | 2 980 | 6 490 | 3 070 | 99.69 | 97.07 |

从表中可以看出,总氮的回收率在 98.53%~101.80%,总磷的回收率在 97.07%~101.67%,说明该方法能够准确测出污泥中总氮、总磷含量。由于消解过程中引入 SO_4^{2-} ,若将其作为消解测定重金属的方法,必须注意 SO_4^{2-} 的沉淀作用,对于污泥中 Hg、Pb 等测定不适用^[16-19]。

3 结 语

分析了污泥消解过程影响因素,在测定总氮时 H_2O_2 添加次数在 0.1 水平下具有显著性,而 H_2O_2 用量和 H_2SO_4 用量对总氮的测定影响较小,较优的消解方案为 $A_3B_1C_1$;在测定总磷时 H_2O_2 添加次数在 0.01 水平下具有显著性, H_2O_2 单次用量在 0.05 水平下具有显著性,而 H_2SO_4 用量对总氮的测定影响较小,较优的消解方案为 $A_3B_1C_3$ 。综合考虑,总氮、总磷测定方法的最佳方案为 $A_3B_1C_3$,即 H_2O_2 添加次数为 3 次,每次消耗为 0.25 mL, H_2SO_4 用量为 5 mL。按照该消解方案,测出总氮的回收率在 98.53%~101.80%,总磷的回收率在 97.07%~101.67%。但由于该方法在消解过程中引入 SO_4^{2-} ,若将其作为消解测定重金属的方法,必须考虑 SO_4^{2-} 的沉淀作用,且该方法对于污泥中 Hg、Pb 等测定不适用。

参考文献:

- [1] 马培东,王里奥,黄川,等. 改性污泥用作垃圾填埋场日覆盖材料的研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(23): 38-42.
MA PEI-DONG, WANG LI-AO, HUANG CHUAN, et al. Test on daily cover material of landfill site based on modified sludge from municipal sewage treatment plant[J]. China Water & Waste Water, 2007, 23(23): 38-42.
- [2] BROWN M J, LESTER J W. Metal removal in activated sludge: the role of bacterial extracellular polymer [J]. Water Resource, 1979, 13(9): 817-837.
- [3] LESTER J N, STERRIT R M, KIRK P W W. Significance and behavior of heavy metals in wastewater treatment

process. II: sludge treatment and disposal[J]. Science of the Total Environment, 1983, 30(9): 45-83.

- [4] MACNICOL R D, BECKETT P H. The distribution of heavy metal between the principal components of digested sewage sludge[J]. Water Resource, 1989, 23(2): 199-206.
- [5] SLOAN J J, DOWDY R H, DOLAN M S, et al. Long-term effects of bio-solids on heavy metal bioavailability in agricultural soils [J]. Journal of Environmental Quality, 1997, 26(4): 966-974.
- [6] HEMANDEZ T, MASCIANDARO G, MORENO J I, et al. Changes in organic matter composition during composting of two digested sewage sludges[J]. Waste Management, 2006, 26(12): 1370-1376.
- [7] 生骏,陆文静,王洪涛. 粉煤灰对污泥堆肥过程和土地施用后交换态重金属(Cu, Zn, Pb)的影响[J]. 环境科学, 2007, 28(6): 1367-1371.
SHENG JUN, LU WEN-JING, WANG HONG-TAO. Effects of fly ash on the exchangeable heavy metals (Cu, Zn, Pb) during sewage sludge composting and land utilization[J]. Environmental Science, 2007, 28(6): 1367-1371.
- [8] 贺亮,赵秀兰,李承碑. 不同填料对城市污泥堆肥过程中氮素转化的影响[J]. 西南师范大学学报:自然科学版, 2007, 32(2): 54-58.
HE LIANG, ZHAO XIU-LAN, LI CHENG-BEI. Effects of different bulking agents on nitrogen transformation during sewage sludge composting [J]. Journal of Southwest China Normal University: Natural Science, 2007, 32(2): 54-58.
- [9] MAHIMAIRAJA S, BOLAN N S, HEDLEY M J, et al. Losses and transformation of nitrogen during composting of poultry manure with different amendments: an incubation experiment[J]. Bioresource Technology, 1994, 47(3): 265-273.
- [10] 姚岚,王成端,徐灵. 秸秆与污泥混合好氧堆肥研究[J]. 西南科技大学学报, 2008, 23(3): 53-56.
YAO LAN, WANG CHENG-DUAN, XU LING. Research on aerobic co-composting of sewage sludge and straw biomass[J]. Journal of Southwest University of Science and Technology, 2008, 23(3): 53-56.
- [11] 杨延梅,刘鸿亮,杨志峰,等. 控制堆肥过程中氮素损失的途径和方法综述[J]. 北京师范大学学报:自然科学版, 2005, 41(2): 213-216.
YANG YAN-MEI, LIU HONG-LIANG, YANG ZHI-FENG, et al. Methods and techniques in the control of nitrogen loss during the composting: a review [J]. Journal of Beijing Normal University: Natural Science, 2005, 41(2): 213-216.

(下转第 123 页)

- December 20-22, 2008, Shanghai, China. [S. l.]; IEEE, 2008; 621-624.
- [11] XINHA Z, ZJENBO L, CHUNYU K. Underwater acoustic targets classification using support vector machines[C]//Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks and Signal Processing, December, 14-17, 2003, Ningxia, China. [S. l.]; IEEE, 2003; 932-935.
- [12] BOUAMAR M, LADJAL M. Multi-sensor system using Support Vector Machines for water quality classification[C]//9th IEEE International Symposium on Signal Processing and its Applications, Feb 12-15, 2007, Sharjah, [S. l.]; IEEE, 2007; 12-15.
- [13] OMAK E, ARSLAN A. A new training method for support vector machines: Clustering k-NN support vector machines[J]. Expert Systems with Applications, 2008, 35(3): 564-568.
- [14] 刘坤, 刘贤赵, 孙瑾, 等. 基于支持向量机的水环境质量综合评价[J], 中国环境监测, 2007, 23(3): 81-84.
LIU KUN, LIU XIAN-ZHAO, SUN JIN, et al. Comprehensive assessment of water environmental quality based on support vector machine [J]. Environmental Monitoring in China, 2007, 23(3): 81-84.
- [15] 王明翠, 刘雪芹, 张建辉. 湖泊富营养化评价方法及分级标准[J]. 中国环境监测, 2002, 18(5): 47-49.
WANG MING-CUI, LIU XUE-QIN, ZHANG JIAN-HUI. Evaluate method and classification standard on lake eutrophication[J]. Environmental Monitoring in China, 2002, 18(5): 47-49.
- (编辑 王维朗)

~~~~~  
(上接第 102 页)

- [12] 陈杰, 吴亦红. 碱性过硫酸钾消解测定城市污泥中总氮[J]. 环境监测管理技术, 2005, 17(1): 35-36.  
CHEN JIE, WU YI-HONG. Alkaline potassium persulfate digestion determination of total nitrogen in municipal sludge [J]. Environmental Monitoring Management and Technology, 2005, 17(1): 35-36.
- [13] 封勇, 陈杰, 吴亦红. 城市污泥中总氮的测定方法[J]. 河北化工, 2005(6): 74-75.  
FENG YONG, CHEN JIE, WU YI-HONG. The measurement method of TN in municipal sludge[J]. Hebei Chemical Industry, 2005(6): 74-75.
- [14] 张志军, 李定龙. 污泥样品中总氮、总磷的联合测定[J]. 江苏工业学院学报, 2006, 18(3): 37-39.  
ZHANG ZHI-JUN, LI DING-LONG. Joint determination of total nitrogen and total phosphor in sludge samples [J]. Journal of Jiangsu Polytechnic University, 2006, 18(3): 37-39.
- [15] 周旭红, 曹晓辉. 污泥中总磷测定方法的探讨[J]. 浙江化工, 2005, 36(2): 41-42.  
ZHOU XU-HONG, CAO XIAO-HUI. Study on the method of total phosphor in pollute soil[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2005, 36(2): 41-42.
- [16] MCBRIDE M B, RICHARDS B K, STEENHUIS T. Bioavailability and crop uptake of trace elements in soil columns amended with sewage sludge products [J]. Plant and Soil, 2004, 262(1/3): 71-84.
- [17] FLYHAMMAR P. The use of sequential extraction on anaerobically degraded municipal solid waste [J]. Science of the Total Environment, 1998, 212(2/3): 203-215.
- [18] SCANCAR J, MILACIC R, STRAZAR M, et al. Total metal concentration and partitioning of Cd, Cr, Cu, Ni and Zn in sewage sludge [J]. Science of the Total Environment, 2000, 250(1/3): 9-19.
- [19] MAIER E A, GRIEPINK B, MUNTAU H, et al. Certification of the total contents of the aqua regia soluble contents of Cd, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, and Zn in a sewage sludge [J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1993, 347(8): 588-591.
- (编辑 张 苹)