

文章编号:1000-582X(2010)11-134-05

城市污水厂污水及污泥挥发分对其热值的影响

郭劲松¹, 范莹¹, 高旭¹, 刘智萍¹, 马蜀²

(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:城市污水生物处理过程既是一个污染物物质转移变化的过程,也是一个能量转化利用的过程。以重庆市二级污水处理厂的污水和污泥作为研究对象,测定了污水及污泥的高位热值、挥发分和碳、氢、氧、氮、硫等元素含量,分析了挥发分对高位热值的影响。结果表明:挥发分与高位热值之间具有较好的相关性,挥发分小于 30% 时,高位热值与挥发分之间呈负相关;挥发分大于 37% 时,高位热值与挥发分之间呈正相关。通过采用 Duong 公式进行理论推算,发现挥发分小于 28.26% 时,高位热值与挥发分之间呈负相关;挥发分大于 28.26% 时,高位热值与挥发分之间呈正相关。实验结果与理论推算吻合较好,表明所提出的污水和污泥高位热值分析方法有效,且该方法拓展到污水测定可行。

关键词:污水;污泥;热值;元素分析;挥发分

中图分类号:X703

文献标志码:A

The effect of volatile component on the heat value of wastewater and sludge samples from WWTP

GUO Jin-song¹, FAN Ying¹, GAO Xu¹, LIU Zhi-ping¹, MA Shu²

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Chongqing Research & Design Institute of Sino-Coal International Engineering Group, Chongqing 400016, P. R. China)

Abstract: The municipal wastewater biology treatment process includes both pollutants transferring and energy utilization. The wastewater and sludge samples of several WWTP (wastewater treatment plant) in Chongqing are investigated. The heat value, volatile component and element content of those samples are determined. The effect of volatile component on heat value is analyzed. The results show that it has a good correlation between volatile component and heat value. The heat value has a negative correlation with volatile component when volatile component is below 30%, while it has a positive correlation with volatile component when volatile component is above 37%. The heat value is also calculated by the Dulong formula. The conclusions are pretty close: heat value has a negative correlation with volatile component when volatile component is below 28.26%, while has a positive correlation with it when volatile component is above 28.26%. It indicates that the analysis method for heat value of wastewater and sludge in this paper is effective, and it can be used in wastewater measurement.

收稿日期:2010-06-11

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);重庆市自然科学基金资助项目(CSTC2009BB0029)

作者简介:郭劲松(1963-),男,重庆大学教授,博士生导师,主要从事水污染控制理论与技术的研究,(Tel)023-65120768;(E-mail)guo0768@vip.sohu.com。

Key words: wastewater; sludge; heat value; element analysis; volatile component

城市污水生物处理过程既是一个物质转移变化的过程,同时也是一个能量转化的过程。污染底物中的营养物质被生化反应器内的微生物摄取,在进行合成微生物细胞和被降解为 CO_2 和 H_2O 等物质形态的同时,与之耦合的是能量的迁移和转化,即依靠微生物的分解代谢作用将污泥物中蕴含的化学能转化为细胞合成及维持生命所需要的各类能量,并释放出热量,使污染物含能水平降低或向低能态物质转化,因此可以借助热力学方法对城市污水的生物处理过程进行研究^[1-2]。燃烧热是一类热力学测试指标,其测试手段相对容易,根据进出生物反应器有机物的燃烧热值能从宏观上反映污水和污泥的含能水平,以及能量富积情况。因此,可利用热值指标来判识处理污染物反应的进程与程度,也可以用来指导污泥处置与利用(如厌氧处理与堆肥)技术的途径选择。

目前,国内基于污泥焚烧及其能量利用为目的进行了一些污泥燃烧热的分析研究^[3-7]。燃烧热值的测定多借用煤燃烧热值测定方法。在煤的热值测定中,挥发分 V(volatile component)是炼焦、气化需要考虑的指标,是动力煤按发热量计价的一个指标,是煤分类的重要指标。挥发分高的煤容易燃烧,且它还反映了煤的变质程度。在污泥的热值测定研究中,已有研究^[7-14]也发现挥发分含量对污泥的燃烧热值影响较大,工业分析法正是以污泥中挥发分的含量来计算污泥热值的。现有研究通常仅采用污泥作为研究对象,对于挥发分含量较小的污水,则研究甚少,因而,难于判识污水处理的进程以及污泥富积能量的程度和可利用价值。

前期研究^[2,15]以重庆市若干二级污水厂的污水、污泥作为研究对象,采用 Vario EL 元素分析仪及 IKA C5000 型量热仪,建立了准确可靠的元素分析方法及适合污水、污泥热值测定的量热方法。文中通过研究挥发分和污水、污泥高位热值之间的关系,以期建立能量指标与常规指标的对应关系,分析城市污水处理厂污水、污泥的含能水平及其变化,完善废水生物处理系统热力学分析的测试手段,既为指导污水处理工艺运行服务,又为污泥处置利用提供技术指标支持。

1 试验部分

1.1 试验方法及仪器

参照《煤的工业分析方法》(GB/T 212—2001)

测定样品的灰分及挥发分;参照文献^[15],用 Vario EL 元素分析仪(德国 Elementar 公司)测定样品的元素组成;参照文献^[2],用 IKA C5000 型量热仪(德国 IKA 公司)测定样品的热值。

1.2 仪器控制条件

IKA C5000 型量热仪:充氧压力 3.0 MPa;测量模式为绝热模式。

元素分析仪:炉 1(燃烧管)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)。

1.3 试验样品采集及预处理

选择重庆市唐家沱污水处理厂作为主要研究对象,在满足取样点能覆盖所有工艺段,并能反映污水经过工艺过程后有机污染变化情况的条件下,研究所用的样品取自污水厂进水、出水、初沉污泥、剩余污泥、混合污泥和脱水污泥。同时为进行横向比较,在同一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。共计 16 个污水样品,25 个污泥样品。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。

在样品分析前,将密封盒内的样品振荡均匀,倒入 100 mL 蒸发皿中,置入温度为 103~105 °C 的鼓风烘箱中烘干至恒重,用研钵将烘干的样品研磨成细粉状(用于量热仪测试的样品粒径应小于 2 mm),然后将预处理好的样品放入带标签的玻璃试管中备用,于研磨当天测定。

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 次测定,结果取算术平均值。

2 结果与分析

2.1 污水污泥样品元素组成分析

污水和污泥的主要化学成分有碳(C)、氢(H)、氧(O)、氮(N)、硫(S)、灰分(A)及水分(W)。其中,O、N、A 及 W 均是不可燃成分;C 是主要的可燃元素之一,完全燃烧时生成 CO_2 ;H 是燃料中单位质量提供燃烧热最多的物质;S 分为两部分,一部分是含在硫酸盐中的无机硫,不能燃烧,另一部分是有机硫,可燃烧放热^[16]。采用元素分析仪对唐家沱污水处理厂的 10 个污水样品和 20 个污泥样品进行分析,结果如图 1 所示。

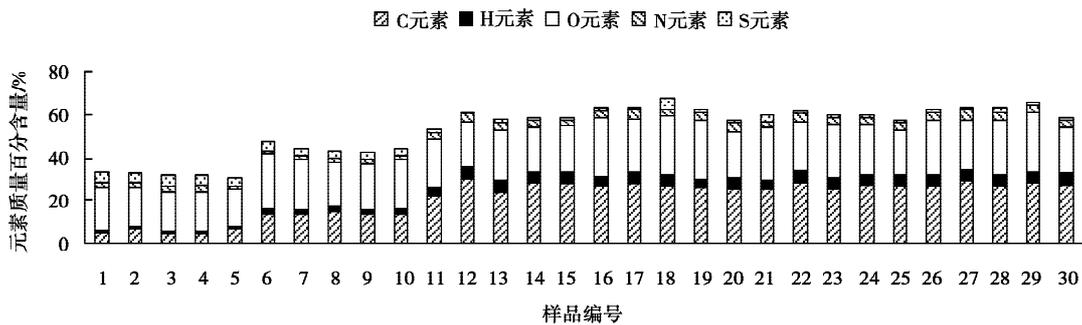


图 1 污水污泥样品的各个元素质量百分含量

图 1 中,编号 1~5 为出水样品,编号 6~10 为进水样品,编号 11~30 为污泥样品。从图 1 可以看出,虽然单位质量 H 元素提供的燃烧热最多,但污水、污泥中可燃 H 元素的质量含量并不高,大约在 1%~5%,所以样品中提供燃烧热最多的仍是 C 元素,且 O、N、S 元素在污水和污泥中的质量含量变化不大。

2.2 污水、污泥挥发分与高位热值的关系

挥发分中含有的物质绝大多数是由 C、H、O、N、S 5 种元素构成,这 5 种元素又是影响污水和污泥燃烧的几种主要元素,所以挥发分可以从一定程度上反映样品的热值,两者之间必然存在着密切关系。采用 IKA C5000 型量热仪测定污水和污泥样品的高位热值,并作出挥发分与高位热值之间的关系图,结果如图 2 所示。

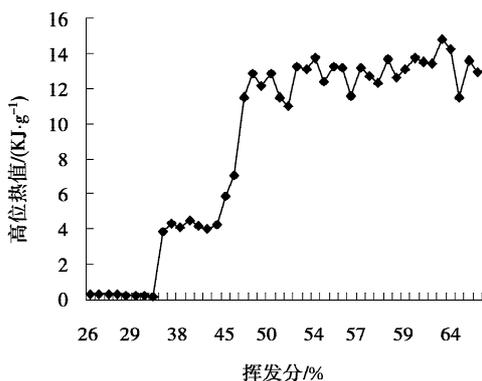


图 2 高位热值与挥发分的关系

图 2 中,挥发分在 25%~30%之间的是出水样品,其高位热值均较低;挥发分在 37%~45%之间的是进水样品;挥发分在 45%~75%之间的是污泥样品,其高位热值均较高。从总体看来,挥发分高的样品其发热量也较高;但从图 2 中发现,不同浓度的样品,其高位热值与挥发分之间的关系差异较大,故

分别从进水、出水、污泥三方面分析,作出各自的高位热值与挥发分的关系曲线,如图 3~5 所示。

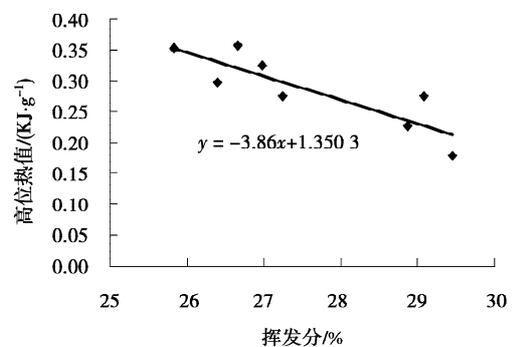


图 3 出水样品高位热值与挥发分的关系

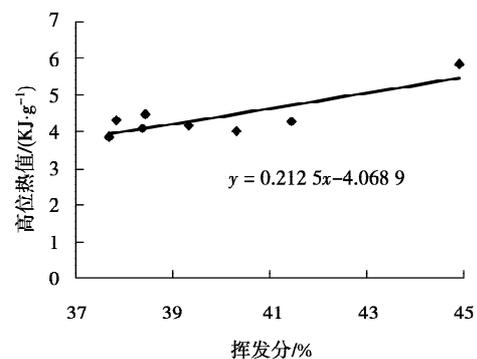


图 4 进水样品高位热值与挥发分的关系

从图 3 可以看出,挥发分在 30%以下时,高位热值与挥发分之间呈负相关,相关系数 $\rho_{xy} = -0.8646$,在 $\alpha=5\%$ 的显著性水平下,样本数量 $n=8$ 时,查相关系数检验表得临界值 $\rho_{0.05} = 0.7067$, $|\rho_{xy}| > \rho_{0.05}$,高位热值与挥发分之间的线性相关显著。从图 4、5 中看出,挥发分在 37%以上时,高位热值与挥发分之间呈正相关。图 4 中 $\rho_{xy} = 0.8252$, $n=8$, $\rho_{0.05} = 0.7067$;图 5 中 $\rho_{xy} = 0.4387$, $n=27$, $\rho_{0.05} = 0.3809$,均满足 $|\rho_{xy}| > \rho_{0.05}$,说明挥发分在 37%以上时,高位热值与挥发分之间的线性相关

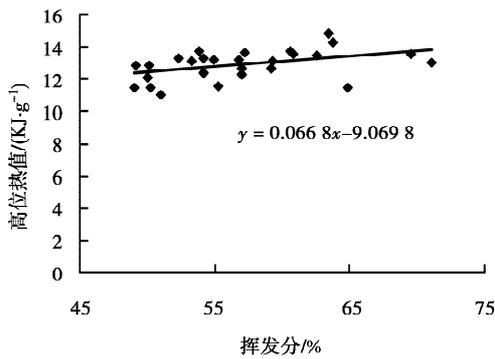


图 5 污泥样品高位热值与挥发分的关系

显著。

据此得到高位热值与挥发分的关系式:

$$Q_{\text{HHV}} = \begin{cases} -3.86V + 1.3503 & (25\% < V < 30\%) \\ 21.25 \times 10^{-2}V - 4.0689 & (37\% < V < 45\%) \\ 6.68 \times 10^{-2}V - 9.0698 & (45\% < V < 75\%) \end{cases} \quad (1)$$

式中: Q_{HHV} 为高位热值, kJ/g; V 为挥发分, %。

2.3 进出水样品元素含量分析

对唐家沱污水处理厂 5 批进出水样品的 3 次平行元素分析测定结果取均值, 其进出水样品的元素质量百分含量如图 6、图 7 所示。

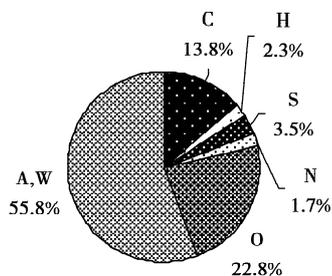


图 6 进水样品各元素的质量百分含量

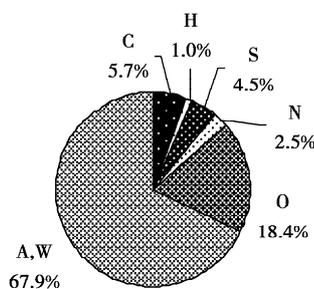


图 7 出水样品各元素的质量百分含量

在样品燃烧过程中, 只有 C、H 元素和 S 元素中的有机硫部分提供燃烧热, 而 N、O、A 和 W 均不可燃^[16]。在污水处理过程中, 一部分有机物转移到了

活性污泥中, 另一部分则被分解成了 CO_2 和 H_2O , 还有一部分以 CH_4 等气体形式散失, 导致了出水中 C 的损失, 出水样品中 C 元素的质量含量平均值仅为 5.7%, 而 H 元素的质量含量也只有 1% 左右, 使得出水样品的高位热值大幅度下降。出水的 O 元素含量平均值为 18.4%, 与进水样品相比略小, 而 N 和 S 元素在污水、污泥中的含量均较低。因此, 在水处理过程中, 污水中所含的污染物质在向着无机化转化过程中也是向低能态发展的过程, 使得出水的高位热值受到 O、N、S 元素不可燃成分的影响增大。

2.4 出水样品热值理论分析

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)计算水样品的理论高位热值^[17]:

$$Q_{\text{gr}} = 33.930C + 144.320 \times (H - 0.125O) + 9.300S + 1.494N \quad (\text{kJ/g}) \quad (2)$$

式中: C 为每克样品干燥基中 C 的质量分数, %; H 为每克样品干燥基中 H 的质量分数, %; S 为每克样品干燥基中 S 的质量分数, %; O 为每克样品干燥基中 O 的质量分数, %; N 为每克样品干燥基中 N 的质量分数, %。

若建立水样品的理论高位热值 Q_{gr} 与挥发分 V 的一元线性回归方程, 则其相关系数为 -0.5044 , 一元线性相关较差; 若建立 Q_{gr} 与 V 的一元非线性回归方程, 如式(3)所示:

$$Q_{\text{gr}} = 0.1134V^2 - 6.4092V + 90.621 \quad (3)$$

在 $\alpha=1\%$ 的显著性水平下, 样本数量 $n=8$ 时, 其相关系数为 $0.6480 > \rho_{0.10}$, 说明式(3)所得到的回归方程成立, 为一抛物线方程。由式(3)可以得出, 当 $V=28.26\%$ 时, Q_{gr} 值最小, $Q_{\text{gr}}=0.0614 \text{ kJ/g}$; 当 $V < 28.26\%$ 时, Q_{gr} 值随着 V 的升高而降低; 当 $V > 28.26\%$ 时, Q_{gr} 值随着 V 的升高而增大。实测结果与上述理论计算吻合较好。

笔者所得到的挥发分与发热量之间的关系式(1)和式(3)以及相关性分析数据是以重庆污水处理厂的污水、污泥作为研究对象, 从而得出的经验公式, 并不完全适用于所有情况, 但污水、污泥挥发分对发热量的影响规律是具有共性的。受污染物来源、地区差异等因素的影响, 污水、污泥组分和物化特性差别较大, 会使得挥发分与发热量之间的关系式中的系数有所差别。

3 结 语

1) 通过对挥发分含量与高位热值关系的分析,

发现污水、污泥热值和挥发分之间有着较好的相关性。实验发现,挥发分 $V < 30\%$ 时,高位热值与挥发分之间呈负相关;挥发分 $V > 37\%$ 时,高位热值与挥发分之间呈正相关。并据此推导出了两者之间的关系式。

2) 通过采用 Dulong 公式计算得到的高位热值与挥发分含量的关系,得出在挥发分 $V < 28.26\%$ 时,高位热值随着 V 的升高而降低;挥发分 $V > 28.26\%$ 时,高位热值随着 V 的升高而增大。实测结果与采用 Dulong 公式理论计算结果吻合较好,表明本文提出的污水高位热值测定方法可行。

3) 在水处理过程中,污水中所含的污染物质在向无机转化过程中也是向低能态发展的过程。

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[D]. 重庆:重庆大学,2002.
- [2] 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[J]. 中国给水排水,2007,23(19):60-63.
MA SHU, GAO XU, GUO JIN-SONG. Element analysis of excess activated sludge in WWTP[J]. China Water & Wastewater,2007,23(19):60-63.
- [3] 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[J]. 环境工程学报,2009,3(11):1938-1942.
GAO XU, MA SHU, GUO JIN-SONG, et al. Determination of the calorific value of wastewater and sludge from a municipal wastewater treatment plant[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2009,3(11):1938-1942.
- [4] STASTA P, BORAN J, BEBAR L, et al. Thermal processing of sewage sludge [J]. Applied Thermal Engineering,2006,26(13):1420-1426.
- [5] CHENG H F, XU W P, LIU J L, et al. Application of composted swage sludge(CSS) as a soil amendment for turfgrass growth [J]. Ecological Engineering, 2007, 29(1): 96-104.
- [6] LIN C F, WU C H, HO H M. Recovery of municipal waste incineration bottom ash and water treatment sludge to water permeable pavement materials [J]. Waste Management, 2006, 26(9): 970-978.
- [7] XIE L P, ZHENG S M, LI T. Effect of wastewater treatment processes on thermal treatment properties of sewage sludge [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2009,37(4):501-505.
- [8] 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[J]. 给水排水,2008,34(4):37-40.
CHEN MENG, HAN DA-WEI, JI FANG-YING, et al. On sludge heat value examination and its influencing factors of municipal wastewater treatment plants [J]. Water & Wastewater Engineering,2008,34(4):37-40.
- [9] TOMASZ K, MARCO M, MICHAEL I, et al. Investigation of ash deposit formation during co-firing of coal with sewage sludge, saw-dust and refuse derived fuel [J]. Fuel,2008,87(12):612-617.
- [10] SCHAFFEL N, MANCINI M, SZLE A, et al. Mathematical modeling of MILD combustion of pulverized coal [J]. Combustion and Flame, 2009, 156(9):1771-1784.
- [11] GIL M V, CASAL D, PEVIDA C, et al. Thermal behavior and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(14):5601-5608.
- [12] 王辉,姜秀民,袁德权,等. 水煤浆挥发分热解的 FG-DVC 模型[J]. 化工学报,2006,57(10):2428-2432.
WANG HUI, JIANG XIU-MIN, YUAN DE-QUAN, et al. Pyrolysis of coalwater slurry volatile matter by using FG-DVC model [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering,2006,57(10):2428-2432.
- [13] 郑明东,王晓燕. 影响焦炭热态性质的因素探讨[J]. 燃料与化工,2008,39(2):1-4.
ZHENG MING-DONG, WANG XIAO-YAN. Factor study on influencing coke hot state nature [J]. Fuel & Chemical Processes,2008,39(2):1-4.
- [14] WIEBREN D J, ONER U, JANS A, et al. Biomass and fossil fuel conversion by pressurized fluidized bed gasification using hot gas ceramic filters as gas cleaning [J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 25 (1): 59-83.
- [15] 浮爱青,谔伦建,杨洁,等. 利用燃烧指数分析生物质型煤的燃烧特性[J]. 煤炭转化,2009,32(2):58-61.
FU AI-QING, CHEN LUN-JIAN, YANG JIE, et al. Analysis of the combustions characteristic of the biomass briquettes by combustion parameters [J]. Coal Conversion,2009,32(2):58-61.
- [16] 徐旭常,毛健雄,曾瑞良,等. 燃烧理论与燃烧设备[M]. 北京:机械工业出版社,1988.
- [17] PERRY R H, CHILTON C H. Heat generation, transport and storage. Section 9 in: Chemical Engineer's Handbook (5th Edition) [M]. New York: McGraw-Hill,1973.

(编辑 郑洁)