中国无机分析化学
Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry
Vol. 11, No. 5
86～90

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.05.015

基于氧弹式自动量热仪测定污泥发热量

周 磊　诸晓锋　沈国新
(中煤浙江检测技术有限公司,杭州 310000)

摘　要　通过优化污泥发热量测定条件,如干化温度、干化时间、称样量及助燃物添加量等因素,建立了氧弹式自动量热仪测定污泥发热量定量方法,解决了低发热量值污泥样品测试难题。研究表明,湿污泥样品在 105 ℃条件下干化 6 h 后,使用研磨仪对样品进行研磨 40 s,称取研磨后的污泥样品 1.0 g,在充有 3.0 MPa 氧气的氧弹内充分燃烧,测试结果准确、稳定;对于发热量值低于 7.0 MJ/kg 污泥样品,通过添加 0.2 g 苯甲酸标准物质助燃可获得准确的发热量值。

关键词　污泥;发热量;量热仪;助燃物质

中图分类号:O657　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:2095-1035(2021)05-0086-05

Determination of Calorific Value in Sludge by Oxygen Bomb Automatic Calorimeter

ZHOU Lei, ZHU Xiaofeng, SHEN Guoxin
(*China Coal Zhejiang Testing Technology Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang 310000, China*)

Abstract　In this study, the detection method of calorific value in sludge was established using oxygen bomb automatic calorimeter based on the optimized experimental factors which included drying temperature, drying time, sample weighing amount and combustion supporting material adding amount of sludge samples. Moreover, the difficulty of low calorific value in sludge sample was also solved. The study shows that accurate and stable results are acquired when the ground sludge sample was fully burned in an oxygen bomb filled with 3.0 MPa oxygen after the drying process of wet sludge. Furthermore, for the detection of the calorific value in sludge samples lower than 7.0 MJ/kg, the accurate results could be obtained with the addition of 0.2 g benzoic acid reference material for the assist of combustion.

Keywords　sludge; calorific value; calorimeter; combustion supporting material

前言

随着经济的不断发展,城镇污水厂污泥[1]、工业生产污泥[2]和其他生产生活产生的污泥量也与日俱增。因此这些污泥的处理也迫在眉睫,焚烧法是目前污泥处理最为广泛的方法之一,该方法不仅可以充分利用污泥自身的余热,还可以达到减量和资源再利用的目的[3]。但需要高效焚烧处理这些污泥就需要知道这些污泥的发热量,污泥的发热量高低不仅影响采用焚烧技术和焚烧单位的经济效益高低,

收稿日期:2021-06-07　　**修回日期**:2021-06-28
基金项目:中国煤炭地质总局 2020 年度基金项目(ZMKJ-2020-B-4)
作者简介:周磊,男,高级工程师,主要从事煤炭、生物质及固体废物检测研究。E-mail:156551647@qq.com

引用格式:周磊,诸晓锋,沈国新.基于氧弹式自动量热仪测定污泥发热量[J].中国无机分析化学,2021,11(5):86-90.
ZHOU Lei, ZHU Xiaofeng, SHEN Guoxin. Determinationof Calorific Value in Sludge by Oxygen Bomb Automatic Calorimeter[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(5):86-90.

而且影响焚烧工艺和设备的选择。当污泥作替代燃料时知道其发热量就可以确定加入量及替代比例使燃烧更高效；当污泥单独焚烧时知道其发热量就可以预测其是否能燃烧完全并保证足够的焚烧温度，确定其是否还需要补充燃料进行焚烧等。

为获得污泥的准确发热量值，有学者采用估算法获得污泥的发热量，其估算法主要有元素分析法和工业分析法[4-5]。工业分析法是通过工业分析数据，对污泥发热量值进行估算[6]；元素分析法是通过样品中的可燃元素含量对污泥发热量值进行估算[7-8]。而周利等[9]通过样品中的挥发性固体与总固体含量对污泥的发热量值进行估算。然而，这些估算方法需要对估算所需相关因子进行测定，且估算结果也存在一定偏差。目前测定固体废物发热量的方法主要是标准氧弹法[10]，高旭等[11]利用自动量热仪对城市污水厂污泥热值进行了研究，潘周光[12]对印染厂污泥热值进行了试验研究，但均未对试验过程进行详细描述。

本研究运用氧弹式自动量热仪法对污泥发热量进行测试，通过污泥样品干化温度、干化时间、研磨时间、助燃物质添加量、加标回收率等方面分析，确定污泥发热量测定的最优实验条件。

1　实验部分

1.1　主要仪器设备

5E-C5500 自动量热仪（长沙开元仪器有限公司），SDDH315 电热鼓风干燥箱（湖南三德科技股份有限公司），ME204E/02 分析天平（梅特勒托利多集团，瑞士），SDPP1*100 型研磨仪（湖南三德科技股份有限公司）。

1.2　主要试剂

苯甲酸国家标准物质（GBW(E)130035，购自中国计量科学研究院），氧气（99.5%）。

1.3　实验步骤

1.3.1　样品制备

称取湿污泥样品（200±20）g 平铺在瓷托盘（规格 20 mm×30 mm）中，用玻璃棒等压散，除去样品中石子和动植物残体等，置于预先升温到 105 ℃的电热鼓风干燥箱中，烘干至恒重。用密封式研磨仪将烘干的样品研磨至全部通过 0.2 mm 标准筛，混匀，用四分法分取适量于磨口玻璃样品瓶或者密封塑料袋中备用。

1.3.2　发热量测定[13]

在对量热仪热容量进行准确标定后，称取干燥并研磨后的污泥样品，置于量热仪燃烧皿中。将燃烧皿放入氧弹架上，绑上点火丝，放入预先加入 10 mL 蒸馏水的氧弹中，拧紧，充入压力为 3.0 MPa 的氧气。按量热仪的操作要求进行后续操作，自动测定发热量。

2　结果与分析

2.1　污泥样品干化温度和干化时间关系

污泥样品在进行发热量测试之前需对样品进行干化，选取河道污泥（Wn01）、城市污水厂污泥（Wn02）、污水厂消化污泥（Wn03）、印染厂污泥（Wn04）各一份，分别在温度为 40、105、200 和 300 ℃下进行烘干实验，通过将湿污泥样品烘干后达到质量恒定的时间，研究污泥样品干化温度和干化时间的关系。测试数据如表 1 所示。

表 1　干化温度和干化时间的关系

Table 1　Relationship between drying temperature and time

温度/℃	40	105	150	200	300
Wn01 干化时间/h	6	3	2.5	2	1
Wn02 干化时间/h	10	6	4	3	2
Wn03 干化时间/h	8	5	3.5	2.5	2
Wn04 干化时间/h	9	6	4	3	2

从表 1 可以看出在干化温度为 40 ℃时污泥干化温度为 10 h 左右，105 ℃时干化时间为 6 h 左右，200 ℃时干化时间为 3 h 左右，300 ℃时干化时间为 2 h 左右。随着干化温度的不断升高，各类污泥样品的干化时间也大大缩减，其中，由于河道污泥水分含量较高便于平铺于瓷托盘中，且有机物含量较低，在各个温度点的干化时间都明显小于其他污泥。污水厂消化污泥完全干化所需要时间比污水厂和印染厂污泥时间要稍短，主要是因为消化污泥经过厌氧消化处理后含水率较低且高分子有机化合物大量减少，有利于样品干化；而污水厂和印染厂污泥未经过脱水处理不仅含水率高，而且有机化合物含量也相对较高，在干化过程中污泥表面会形成一定的干胶体层，造成水分和有机物传递过程减慢，延长了干化时间。但是，是否选择温度较高的干化时间作为污泥样品前处理烘干的温度，需对不同温度下制备出的污泥样品发热量进行测试后，根据发热量测试数据的稳定性才能确定最终的干化温度。

2.2　样品研磨时间优化

为避免温度对污泥样品发热量值的影响，将

2.1 中 40 ℃下完全烘干的污泥样品放入研磨仪中进行研磨后，将研磨后的样品进行过筛(0.2 mm)实验，通过筛上物的质量百分数，研究污泥样品研磨至全部通过标准筛所需的时间。研磨时间与筛上率关系如图 1 所示。

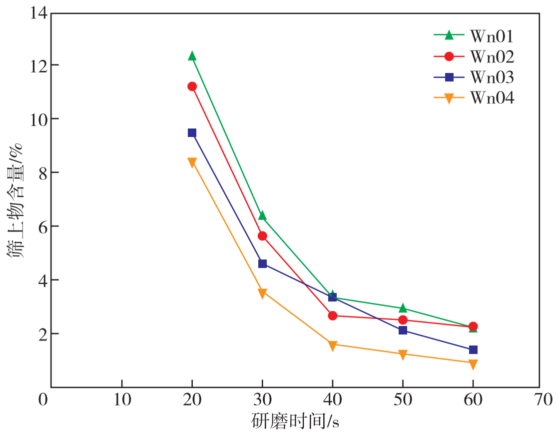

图 1 污泥研磨时间和筛上物含量关系图

Figure 1 Relationship between sludge grinding time and content of material on screen.

从图 1 可以看出污泥在研磨至 40 s 时，97%左右的样品都能通过 0.2 mm 标准筛，但是随着研磨时间的增加，筛上率并未明显减少。由于研磨仪的研磨盘为锰钢材质，长时间研磨会导致研磨盘发热，影响样品的物理性质，所以不宜长时间研磨。因此，在将污泥样品研磨 40 s 后再将筛上物通过玛瑙研钵研磨至全部通过标准筛即可。

2.3 样品称样量优化

为了准确测定污泥的发热量，研究适宜的样品称样量，选取发热量不等的 4 种污泥(温度 40 ℃，干化时间 10 h)，在称样量为 0.2、0.5、1.0 g(由于量热仪燃烧皿体积有限，称样量继续增加会导致样品飞溅和样品过厚不能完全燃烧的可能)三种情况下测定污泥的发热量，测试数据如表 2 所示。

从表 2 中可以看出，污泥的来源不同发热量差异也较大，在称样量为 0.2 g 时由于污泥自身发热量较低且量热仪温度感应探头的灵敏度问题，发热量较低的样品不能正常测试，即使发热量相对较高的样品能够正常测试但由于称样量较小导致测试精密度相对较差；在称样量为 0.5 g 时，测试结果与称样量为 0.2 g 时结果一致，发热量在 7.0 MJ/kg 以上的污泥样品都能正常测试，但发热量较低的样品也不能正常测试，且精密度实验结果中只有 Wn07 号样品的精密度值相对较小，其他样品的精密度并无变化；当称样量为 1.0 g 时，Wn05 号样品由于称样量的增加，燃烧所产生的热量能够被量热仪温度感应探头感应，因此实验能够顺利进行，虽然测试数据精密度比热值较高的样品要差，但是实验数据极差较小测定结果相对稳定。因此称样量选取 1.0 g 为宜。

表 2 称样量对污泥发热量测定的影响

Table 2 Effect of sample weight on calorific value in sludge(n=7) /(MJ·kg^{-1})

称样量/g	项目	Wn05	Wn06	Wn07	Wn08
0.2	测定值		7.171	12.141	18.011
			7.085	12.287	17.819
			7.038	12.430	17.931
			7.005	12.650	17.783
			7.035	12.669	18.112
			6.868	12.065	17.684
			6.957	12.015	17.854
	均值		7.023	12.322	17.885
	极差		0.303	0.654	0.428
	RSD[1)]		1.4	2.2	0.81
0.5	测定值		7.125	12.152	18.052
			7.416	12.158	18.142
			7.103	12.122	17.839
			7.138	12.183	18.271
			7.0301	12.170	18.153
			7.095	12.199	17.932
			7.099	12.224	18.209
	均值		7.182	12.173	18.085
	极差		0.331	0.102	0.432
	RSD[1)]		1.8	0.27	0.85
1.0	测定值	5.403	7.131	12.268	18.098
		5.246	7.095	12.285	18.013
		5.320	7.069	12.296	18.254
		5.378	7.138	12.318	18.225
		5.343	7.091	12.348	18.042
		5.260	7.098	12.319	18.389
		5.125	7.078	12.311	18.325
	均值	5.296	7.100	12.306	18.192
	极差	0.278	0.069	0.080	0.376
	RSD[1)]	1.8	0.36	0.21	0.79

注：[1)]单位为%，下同。

2.4 污泥样品干化温度和干化时间优化

为了获得准确的污泥样品发热量，需对不同干化温度下得到的污泥样品发热量进行测试，根据污泥样品在不同温度下干化后测试结果，判定干化温度对污泥样品发热量的影响。因此，选取城市污水厂(Wn07)和印染厂污泥(Wn08)各一份，在温度为 40、105、200 和 300 ℃下进行干化处理后，研磨成 0.2 mm 分析样品，在称样量为 1.0 g 的条件下进行发热量测试，测试结果见图 2。

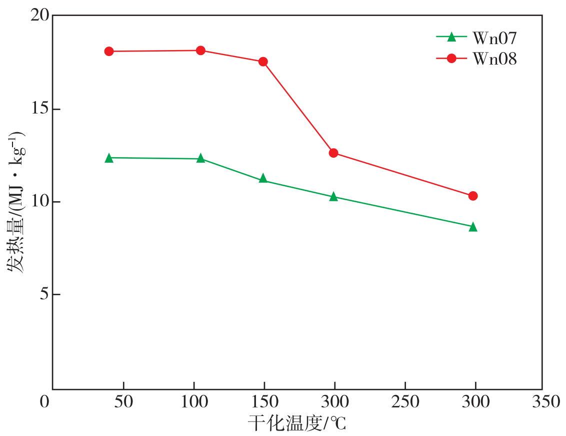

图 2　污泥干化温度和发热量关系图

Figure 2　Relationship between sludge drying temperature and calorific value in sludge.

从图 2 中可以看出,两种污泥在低于 105 ℃的温度下,完全干化过程主要是污泥中各种水份的蒸发,所以污泥中的有机物没有明显减少导致其发热量值也没有明显改变。而当温度升高至 150 ℃后,污泥中的水份蒸发的同时样品中的恶臭物和低沸点脂肪族化合物也开始挥发[14],导致在 150 ℃温度干化后的污泥发热量值大幅减少;当温度在 200 ℃以后,随着温度的升高污泥中的蛋白质和糖类化合物等高分子有机物分解速率提高,而这些物质都是污泥样品中发热量的重要来源,因此,在 300 ℃温度下干化后的污泥发热量值相比 200 ℃温度下干化后的污泥发热量又有一定程度的减少。从以上数据可以得出,干化温度为 105 ℃ 以下所得到的污泥发热量值稳定,能真实反应样品的发热量值,综合考虑测试方法的测试效率,最终确定污泥样品干化温度为 105 ℃,干化时间为 6 h。

2.5　低含量发热量值污泥样品燃烧情况探讨

对于发热量值较低的样品,为了验证其是否燃烧完全,选取发热量较低的 Wn05 和 Wn06 两个样品,添加 0.1 g 苯甲酸标准物质,通过测试数据分析样品在不添加任何助燃物质情况下是否燃烧完全,实验数据见表 3。

表 3　添加苯甲酸后发热量结果

Table 3　Results of calorific value in sludge after adding benzoic acid　　/(MJ · kg^{-1})

项目	1	2	3	4	5	6	7	均值	*RSD*[1)]
Wn05	5.497	5.552	5.594	5.572	5.439	5.469	5.607	5.533	1.2
Wn06	7.023	7.133	7.016	7.039	7.055	7.098	7.056	7.060	0.59

从表 3 可以看出 Wn05 号样品在添加苯甲酸后发热量值为 5.533 MJ/kg,明显高于未添加苯甲酸时(5.296 MJ/kg 的发热量值,说明在不添加苯甲酸的情况下,低发热量值的污泥样品由于燃烧时热量较低不足以使全部的样品燃烧完全;Wn06 样品添加苯甲酸前后发热量值基本未发生变化。因此,当发热量值高于 7.0 MJ/kg 污泥样品在氧弹内燃烧完全,可以直接进行测试时。

2.6　极低含量发热量值污泥样品助燃物质添加量研究

对于一些发热量值极低的污泥样品,无法自主燃烧必须添加助燃物质进行测试,为获得适宜的助燃物质添加重量,称取污泥样品 1.0 g,分别添加标准苯甲酸 0.1、0.2、0.3 g 进行分析,分析结果见表 4。

从表 4 数据可以看出,当添加苯甲酸量在 0.1 g 时,污泥样品不能燃烧无法进行测试;当添加重量为 0.2 g 时污泥样品顺利燃烧,且精密度较好;当添加物重量为 0.3 g 时污泥样品顺利燃烧,测试结果与添加量为 0.2 g 时一致。因此,从测试数据准确性和测试经济性考虑,添加苯甲酸重量为 0.2 g 为宜。

表 4　不同含量助燃物质添加量发热量结果

Table 4　Calorific value test results of different contents of combustion supporting materials　　/(MJ · kg^{-1})

项目	1	2	3	4	5	6	7	均值	*RSD*[1)]
添加量 0.1 g									
添加量 0.2 g	1.124	1.104	1.001	1.012	1.124	1.009	1.054	1.061	5.2
添加量 0.3 g	1.123	1.024	1.122	1.058	1.125	1.135	1.014	1.086	4.8

2.7　准确度分析

为研究测试方法的准确性,选取编号 Wn06、Wn07、Wn08 的三个样品进行加标回收实验,加标回收率数据见表 5。

从表 5 可以看出,污泥样品在经过 105 ℃下干化 6 h 后,通过研磨仪 40 s 研磨,在完全通过 0.2 mm 标准筛后,称取 1.0 g 样品在自动量热仪中进行发热量加标回收实验,加标回收率在 95.6%～102%,符合化学分析的质量控制要求,测试方法准确性较好。

表 5 加标回收实验

Table 5 Recovery test data

样品编号	加标前/J	加标量/J	加标后/J	加标回收率[1)]
Wn06	7 067.34	2 524.86	9 170.14	95.6
Wn07	12 126.74	2 596.31	14 649.42	99.5
Wn08	18 161.07	2 630.72	21 228.42	102

3 结论

为准确测定污泥样品发热量值，通过不同类型污泥样品干化时间、干化温度、研磨时间以及助燃物质添加量等方面分析，通过加标回收实验验证，确定了污泥发热量测定的最优条件为：

1）为保证污泥样品测试结果真实性，湿污泥样品在制备分析试样时干化温度选取 105 ℃，干化时间 6 h，研磨时间 40 s 为宜。

2）综合考虑分析试样的代表性、分析结果的准确性以及仪器自身特性，分析试样称取量应选取 1.0 g 为宜。

3）对于燃烧不完全以及无法自主燃烧的污泥样品，通过添加 0.2 g 苯甲酸标准物质助燃可获得准确的发热量值。

参考文献

[1] 蒯丽君，郝俊，孔祥科，等. 微波消解-磷钼蓝分光光度法测定城市污泥中总磷浓度[J]. 中国无机分析化学，2019，9(5)：25-29.
KUAI Lijun, HAO Jun, KONG Xiangke, et al. Determination of total phosphorus concentration in municipal sewage sludge by microwave digestion-phosphomolybdenum blue spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry，2019，9(5)：25-29.

[2] 赵明，戴娜，王辉，等. 水性漆污泥中钛元素的赋存状态研究[J]. 中国无机分析化学，2020，10(5)：28-31.
ZHAO Ming, DAI Na, WANG Hui, et al. Study on occurrence states of titanium in paint sludge [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry，2020，10(5)：28-31.

[3] 唐小辉，赵力. 污泥处置国内外进展[J]. 环境科学与管理，2005，31(3)：68-71.
TANG Xiaohui，ZHAO Li. Progress of sludge disposal at home and abroad[J]. Environmental Science and Management，2005，31(3)：68-71.

[4] 周夏海. 斯图加特污水处理厂污泥焚烧工艺研究[D]. 北京：北京工业大学，2003.
ZHOU Xiahai. Study on sludge incineration process of Stuttgart sewage treatment plant[D]. Beijing：Beijing University of Technology，2003.

[5] 马蜀. 城市污水处理厂污水污泥能值测定分析研究[D]. 重庆：重庆大学，2007.
MA Shu. Determination and analysis of the energy value of sewage sludge in urban sewage treatment plant[D]. Chongqing：Chongqing University，2007.

[6] CORDERO T，MARQUEZ F，RODRIGUEZ-MIRASOL J，et a1. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis[J]. Fue1，2001，80(11)：1567-1571.

[7] AKKAYA A V. Proximate analysis based multiple regression models for higher heating value estimation of low rank coals[J]. Fuel Processing Technology，2009，90(2)：165-170.

[8] WILSON D L. Predition of heat of combustion of solid wastes from ultimate analysis [J]. Environmental Science & Technology，1972，6(13)：1119-1121.

[9] 周利，郭雪松，肖本益，等. 城市污水处理厂剩余污泥热值估算方法研究[J]. 给水排水，2011，37(9)：134-139.
ZHOU Li，GUO Xuesong，XIAO Benyi，et al. Study on estimation method of excess sludge calorific value in municipal wastewater treatment plant [J]. Water Supply and Drainage，2011，37(9)：134-139.

[10] 江娟，孙蔚旻. 全自动热量计在固体废物热值测定中的应用[J]. 分析仪器，2004(4)：46-47.
JIANG Juan，SUN Weimin. Application of automatic calorimeter in determination of calorific value of solid waste[J]. Analytical Instrument：2004(4)：46-47.

[11] 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 Jinsong，et al. Determination and analysis of calorific value of sewage sludge from municipal wastewater treatment plant[J]. Journal of Environmental Engineering，2009，3(11)：1938-1942.

[12] 潘周光. 印染废水特性与污泥热值试验研究[J]. 浙江工贸职业技术学院学报，2011，11(3)：68-71.
PAN Zhouguang. Experimental study on characteristics of printing and dyeing wastewater and calorific value of sludge[J]. Journal of Zhejiang Polytechnic of Industry and Trade，2011，11(3)：68-71.

[13] 全国煤炭标准化技术委员会. 煤的发热量测定方法[S]. 北京：中国标准出版社，2009.
National Coal Standardization Technical Committee. Determination method of calorific value of coal[S]. Beijing：China Standards Press，2009.

[14] 范海宏，韩丁，苏琦. 干化温度对城市污泥热值影响的研究[J]. 西安建筑科技大学学报，2011，43(6)：900-904.
FAN Haihong，HAN Ding，SU Qi. Effect of drying temperature on calorific value of municipal sludge[J]. Journal of Xi'an University of Architecture and Technology，2011，43(6)：900-904.