

监测分析

活性污泥化学组成的分析

柳丽芬 赵树昌 邓贻钊

(大连理工大学化工学院)

摘要 用化学分析、红外光谱及热天平分析了活性污泥的化学组成及有关的特性。研究表明,活性污泥中含有 C、H、O、N、S、P 等元素,以脂肪性结构为主,含有丰富的官能团。它具有与低等煤相近的发热量,是潜在的化工原料及清洁燃料。

近年来在污水处理工程中,活性污泥法的应用越来越普遍,它可以有效地净化生活污水及各种含有有机物的工业废水。这种方法在污水得到净化的同时,从系统中不断地分离出剩余污泥,它是一种废弃物,如将它直接排放到环境中,会造成二次污染。因此污泥必须进行无害化处理,其中资源化利用可以提高生态效益和经济效益。

对剩余污泥特性的研究,能为进一步寻找和选择适宜、有效的污泥处理和利用方法提供科学依据。污泥是十分复杂的物质,从其形成过程来看,主要是由微生物及其残骸所组成。不同来源的污泥;其组成亦不尽相同,根据化学分析,污泥中活性生物粘绒体的分子式可表示为 $C_5H_7NO_2^{[1]}$ 。分析污泥的溶剂萃取物,利用红外光谱分析,色谱-质谱联用分析可进一步获得污泥组成结构方面的一些信息^[3]。从文献看目前国内尚没有发表过污泥分析研究方面的文章。

本文从工业分析、元素组成及官能团结构的角度出发,利用元素自动分析仪、红外光谱仪、溶剂萃取法和热天平等,对天津纪庄子污水处理厂不同季节的二沉污泥(以下简称天津污泥)进行了综合分析,取得了如下结果。

一、污泥的工业分析和元素分析

目前关于固体原料污泥的工业分析方法

尚无标准可循,本文是按照煤质的分析方法对污泥进行工业分析和元素分析,并把该分析结果与低等煤作比较。首先将原始污泥样品进行自然风干,使其含水率降至 10% 左右,然后粉碎,制成 80 目以下的工业分析样品,采用 Lico 公司的自动工业分析仪进行工业分析。将部分工业分析样品再粉碎成 140 目以下的样品,采用 Carbo Erba 公司的元素自动分析仪进行元素分析测定。所得结果如表 1 所示。为了比较,表中还列出了泥炭的数据。

结果表明,不同季节泥样的分析结果没有明显的差别,其变化均在误差范围以内。天津污泥的分析结果与文献上给出的活性污泥粘绒体的分子组成基本相似,唯独氮的可燃基含量显著较低,是文献所给粘绒体氮含量的二分之一。通过与泥炭的元素组成对比可以看出:污泥成分与泥炭类似,只是氮含量显著高于泥炭。值得强调的是污泥的发热量与泥炭接近,这表明它是一种低品位的能源。污泥的挥发份很高,适合采用与泥炭等低质煤类似的热解或气化方法加工利用,以提高能源品位及综合利用。

二、污泥的溶剂萃取分析

由于污泥的主要来源是细胞等生物体的残骸,含有大量的蛋白质、脂肪及纤维素,因

表 1 天津污泥的工业分析和元素分析

项目 \ 样品		天津二沉污泥			污泥 ^[1] (分子式 $C_5H_7NO_3$)	桦甸泥炭
		五月	九月	十一月		
工业分析 (含量%)	水份(分析基)	8.54	9.53	7.71		11.27
	灰分(干基)	40.38	39.91	42.08		20.88
	挥发份(干基)	48.91	50.29	46.43		57.20
	挥发份(有机质)	82.04	83.69	80.16		72.30
	弹筒发热量 * Q_{br}	3263	3030	3080		3641
元素分析 (含量%)	碳 C	50.47	52.95	53.83	53.1	53.74
	氢 H	7.01	7.03	6.10	6.20	5.67
	氧 O + S	35.08	32.22	33.21	28.3	37.81
	氮 N	7.44	7.80	6.86	12.4	2.78

* 单位 $\times 4.184$ kJ

此采用食品化学分析中常用的溶剂分析方法^[6],测定五月份天津污泥样品中的蛋白质、油脂及纤维素的含量,可进一步了解污泥的族组成情况。分析结果如表 2 所示。为了对

比,表中还给出了日本学者岩井重久专著中引用的 A. M. Buswell 的分析结果^[2]及泥炭的分析数据^[4]。

从表 2 可见,天津活性污泥的测定结果

表 2 污泥族组成及含量 (%)

样品 \ 组分		蛋白质	油脂	粗纤维	腐植酸 ^[7]	合计	挥发份
天津污泥 (十一月)	可燃基	28.61	5.82	6.69	88.38		81.96
	干基	17.06	3.50	4.02	51.19		48.88
生污泥 ^[2]	干基	19.4	25.2	10.8	4.0	59.2	60.9
消化污泥	干基	12.5	6.9	9.8	8.6	37.8	39.5
桦川草本泥炭 ^[4]	可燃基	0		19.69	43.58		

与 A. M. Buswell 的数据有一定的差别,前者蛋白质含量略低于后者,而最明显的差别是天津污泥中油脂和粗纤维含量均很低。这种差别主要是由于污水的来源不同而造成的。天津纪庄子污水处理厂的污水是工业废水和生活污水的混合污水。

上述族组成分析、工业分析和元素分析结果可以综合说明污泥的化学特征。天津污水中蛋白质含量占干基 17.06%。众所周知,蛋白质的基本组成单元是氨基酸,它同时含有羧基和氨基,这可说明为什么污泥中含有较多的氮元素及其主要结合形式。污泥中油脂多为脂肪,而粗纤维的化学结构是六碳环,

环上有 $-OH_2OH$ 基及 $-OH$ 基团,这与蛋白质的构成特征都说明了污泥中氧含量较高的原因及主要结合形式。氧是污泥中除碳以外的第二位主要元素,它对污泥的性质起重要作用。这些特点表明,在污泥资源化利用方面,不仅可把它看作是一种低品位能源,而且也要注意到对其潜在的有机化合物提取利用的可能性。

三、污泥红外谱图分析

利用红外分析方法可定性地说明确污泥中含有哪些特征的官能团,了解它的结构特性。将污泥粉末与 KBr 粉末混合研磨压片,在

红外光谱仪上测定吸收谱带特征, 得到红外光谱图, 如图 1 所示。

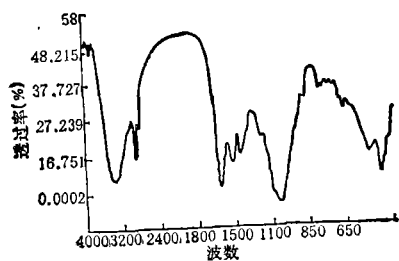


图 1 天津污泥红外光谱图

谱图上各波数带的吸收情况可给出关于污泥中所含官能团的信息。3 274—3 390 与 3 403—3 465 cm^{-1} 处有明显的吸收, 代表 $-\text{NH}_2$ 或 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, 2 924 cm^{-1} 处的吸收峰表明分子中有 $-\text{CH}_2$ 或 $-\text{CH}_3$ 、苯甲基 ($\text{Ar}-\text{CH}_3$) 存在; 3 030 cm^{-1} 处有微小的吸收峰, 表示有芳环上的 C-H 键存在于污泥中。1 648、1 653 cm^{-1} 处很明显的吸收峰表示有脂肪性的 $-\text{NH}_2$ 官能团或 $\text{C}=\text{C}$ 双键(烯烃或芳香烃)存在, 蛋白质中 $-\text{NH}_2$ 的面内振动就会形成这个吸收峰。谱图上没有出现芳香性胺的吸收带 (1 600—1 630 cm^{-1}), 说明污泥中的氨基不大可能与芳环相连。1 733 cm^{-1} 处的不明显的吸收峰是由于 $\text{C}=\text{O}$ 存在, 尤其是饱和羧酸酯中的 $\text{C}=\text{O}$, 而非环烷酮中的 $\text{C}=\text{O}$ 存在形成的。1 518—1 540 cm^{-1} 表示仲胺的基团也存在。1 420—1 457 cm^{-1} 及 1 023—1 029 cm^{-1} 的吸收峰表示 C-O 键存在(伯醇), $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 也存在。900—600 cm^{-1} 谱带的吸收特征表明有苯环的取代情况^[5]。

总结以上谱图特征确认, 污泥中存在的基团种类非常复杂, 归纳起来含有如下主要官能团: $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 或

芳环双键、 CH_3- 、 CH_2- 、 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、苯环。这些官能团的存在与污泥族组成的分析结果是一致的。可以概括地说, 污泥是以脂肪性结构为主体, 同时也具

有一定的芳香结构, 并含有多种含 O、N 元素的官能团。与泥炭结构有很大不同, 后者有较高的芳香度。

四、污泥热失重分析

通过 0—800 $^{\circ}\text{C}$ 热天平测定污泥在 N_2 气氛下失重曲线及失重速率, 可了解污泥热解动态特征。图 2 为 N_2 流量 60 ml/min, 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下测得的失重曲线和失重速率曲线。样品为 11 月所取的天津污泥。

由图 2 中失重曲线可见, 污泥对热极不稳定, 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 就开始分解, 到 450 $^{\circ}\text{C}$ 前为主要分解阶段, 以后明显趋于平缓, 800 $^{\circ}\text{C}$ 时分解基本结束。

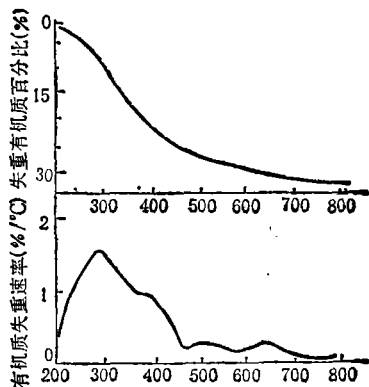


图 2 污泥失重曲线及失重速率曲线

从图中失重速率曲线可更清楚地看出, 污泥热解反应大致可分为三个阶段, 第一阶段在 250—450 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 为主要热解阶段, 并在 300 $^{\circ}\text{C}$ 左右呈现热解速率最高峰, 第二和第三阶段分别在 500 $^{\circ}\text{C}$ 和 650 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现两个较小的高峰。推测, 第一阶段主要产生大量焦油、热解水及气体。后两阶段主要是析出烃类气体和氢气。第一阶段析出物质约占该条件下可析出挥发份的 80%。

五、结 语

综合天津污泥的化学组成分析研究结果

可以认为,污泥是一种生物能源和原料,它具有和泥炭相当的发热量,有能源利用价值.污泥对热极不稳定,热解起始温度低,挥发份高,适于用热解方法转化成气体、液体燃料和化工原料.

参 考 文 献

- [1] 北京地区给水排水技术情报网,污水处理十一讲,第13页,中国建筑出版社,北京,1979年.

- [2] (日)岩井重久等,污水污泥处理,第11页,中国建筑出版社,1981年.
[3] Byler, D. M., *Soil Science*, **136**(4), 237(1983).
[4] 陶著,煤化学,第20页,冶金工业出版社,1984年.
[5] (德)H. 贝克尔等,有机化学基础实验,第111页,高等教育出版社,1984年.
[6] 上海商品检验局主编,食品化学分析,第19--25页,上海科技出版社,1979年.
[7] 煤炭科学研究院北京煤化所,煤炭化验手册(修订本),第449页,煤炭工业出版社,1983年.

(收稿日期:1989年4月26日)

国产五氯酚中痕量 PCDFs 杂质的鉴定*

蒋 可 陈荣莉 徐晓白

(中国科学院生态环境研究中心)

邓 林 李钟敏

(北京理工大学)

摘要 五氯酚生产过程中会产生一些剧毒的副产物——多氯二苯并呋喃(PCDFs),应用质谱/质谱(MS/MS)法直接鉴定出国产五氯酚工业品中含有4—8个氯原子的二苯并呋喃类化合物,这可能是我国PCDFs污染的主要来源之一.本方法可用于工业化学品的普查及潜在污染源的调查.

多氯二苯并呋喃(简称PCDFs)是和多氯二苯并二噁英(简称PCDDs)在化学结构、性质和生物毒性方面都很相似的一组化合物,都是由三个环组成的含氯的芳香族化

合物(图1),它共有135个位置异构体,其中有些是剧毒的,一些PCDFs的毒性效应^[1]见表1.

F. W. Karasek^[2] 建议动物和人

表 1 一些含氯苯并呋喃的毒性效应

PCDFs	侧位氯原子数	相对活性(%)		胸腺萎缩
		AHH 诱导 ¹⁾	键亲合性 ²⁾	
2,3,7,8 T ₄ CDF	4	20	35	+++
2,3,4,7,8 P ₅ CDF	4	100	100	+++
1,2,3,7,8 P ₅ CDF	4	25	20	++
1,2,3,4,7,8 H ₆ CDF	4	7.0	8	++
2,3,6,8 T ₄ CDF	3	<1.0	7	+
2,8 D ₂ CDF	2	<0.1	<0.1	-

1) Aryl Hydrocarbon Hydroxylase Induction Receptor

2) affinity binding of this compound to a cytosolic protein

T₄CDDs 和 T₄CDFs 的允许接触水平见表2. 据认为,在侧位(2,3,7,8位置)存在氯原子取代的PCDDs和PCDFs是最毒的一些异构体,它们会导致氯痤疮等皮肤疾病,心血

管和消化系统病症,降低免疫力,神经障碍和精神疾病以及致癌致畸等.

* 本工作得到北京中关村地区联合分析测试中心部分资助.

Wang Xunling, Guo Qingxia (Biology Department, Lanzhou University): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 31

The plants, *Fuchsia hybrida* Voss. and *Vicia faba* L., were fumigated with ozone at different concentrations. It was observed that the lower level of ozone would stimulate respiration. Such effect did not easily disappear for a long time after stopping fumigation. However, the higher concentration of ozone inhibited respiration. If the injury caused by ozone was not so severe that the plant respiration could recover to normal.

It is suggested that there might be two kinds of mechanism which control the rise and fall of respiration. These two actions compensate and adjust each other under the conditions of controlling ozone doses, resulting in various phenomena of respiration intensity, such as increasing, decreasing or unremarkable changes, recoverable or irrecoverable, etc.

A Study of Photochemical Pollution with a Box Model. Yu Jinxiang (Department of Atmospheric Sciences, Lanzhou University): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 34

A box model for simulating the atmospheric photochemical pollution in a valley region has been developed and verified by using real source emission, meteorological and pollutant concentration data for Xigu district in Lanzhou in August of 1983. The model is utilized to study the impact of source density on the photochemical smog concentration.

Anaerobic Fermentation for Fur Processing Wastewater. Qui Rongchu, Liang Wensheng, Wu Dongfeng (Department of Environmental Engineering, Lanzhou Railway College, Lanzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 37

Batch bioassays have been applied to determine the feasibility of anaerobic treatment for two main flows of wastewater from fur processing: for soaking wastewater and for scouring wastewater. The former does not restrict methanogens and can be biodegraded easily under the anaerobic conditions with the methane production of $1.02 \text{ m}^3/\text{m}^3$ while the COD removal percentage as high as 87.6%. In the latter with the methane production of $0.82 \text{ m}^3/\text{m}^3$, detergent DG7 can not be biodegraded anaerobically, but can be adsorbed on sludge and shows effects of restriction to methanogens that can be acclimated, even there is no influence on the anaerobic process when the concentration of DG7 is less than 50–100 mg/L. It is

reasonable for the scouring wastewater to be treated anaerobically with the soaking wastewater or other sewage at the same process.

Heat Feedback in the Catalytic Combustion and Safe-Controlling Technology. Su Jianhua, Wang Boduo (The Seven Design and Research Institute of the Ministry of Mechanical-Electrical Engineering Industry, Xi'an): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 41

This paper deals with the problem of heat feedback and safe control in catalytic combustion of organic waste gas. The increase of gas concentration will lead to the increase of temperature in catalyst bed entrance. If ignition temperature is higher than 350°C , normal heat equilibrium will be destroyed. The authors have concluded that in order to guarantee safety of the system, concentration of waste gas entering into the catalyst bed should be controlled by means of continuous quantitative detection of the gas.

Analysis of Chemical Composition of Activated Sludge. Liu Lifeng, Zhao Shuchang, Deng Yizhao (Dalian University of Technology, Liaoning Province): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 45

This work is to analyse chemical composition and related characteristics of the sludge sampled from Tianjin Sewage Plant with infrared spectrophotometry and thermogravimetry. The activated sludge derived from wastewater treatment process contains the elements of C, H, O, N, S, P, and mainly belongs to aliphatics in structure. There exist organic groups known as proteins, oil, fibre and humic acid, which will be potential sources of raw material of chemical engineering and alternative fuel.

Detection of Trace PCDFs in China-made Pentachlorophenol. Jiang Ke et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing); Deng Lin, Li Zhongmin (Beijing Institute of Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 48

Extremely toxic PCDFs (polychlorinated dibenzofurans) can be formed in the production of pentachlorophenol as by-products. PCDFs including 4–8 chlorine atoms have been identified in China-made Pentachlorophenol using MS/MS method. It is considered as one of the main sources of PCDFs contamination in China. This analytical method has been recommended for application