评分项	满分	分项得分	报告得分
分项 1	40		
分项 2	30		

《固体废物处理与处置实验》 实 验 报 告

<u>实验一</u> 有机废物的碳氮比对好氧堆肥 过程的影响分析

学 号: 20020007054

专业年级: ____ 环境工程 2020 级 ____

同组人: 张字峰、袁慧凡、王佳君

2023年9月7日

实验一 有机废物的碳氮比对好氧堆肥过程的影响分析

一、实验目的及意义

1. 学术构想和思路

好氧堆肥是处理有机废物的主要方式之一,被广泛应用于餐厨垃圾、市政污泥、畜禽粪便、秸秆等废弃物的处理[1]。其原理是在人工控制的条件下,利用好氧微生物将可生物降解的有机物转化为稳定的腐殖质。堆肥产物可作为有机肥提升土肥力,对修复土壤结构具有重大的意义[2]。同时堆肥过程中,由于微生物的生命活动会产生大量热量,堆体会快速升温从而杀死虫卵和其他病原体,最终实现无害化、资源化的目的。

堆肥是一个复杂的过程,受到多种因素的影响,主要包括温度、含水率、pH、C/N 比和 C/P 比、通气量、有机质含量、微生物组成、堆体大小、原料颗粒大小、添加剂等。这些因素能够影响堆体的理化性质和其中微生物的代谢活动,从而影响堆肥过程中的生化反应、养分和热量损失及臭味气体排放,并最终影响堆肥的效率和品质^[3]。C/N 比是影响堆肥效率的关键因素,其中碳是微生物的能源,而氮是微生物的营养来源。Ge 等^[4]发现为了使畜禽粪便堆肥顺利进行,初始物料的 C/N 应为 25~35。若 C/N 过低,微生物的活性因能量不足而受到抑制,不仅会造成有机物分解缓慢还会导致 NH₃ 的大量挥发造成额外的氮素损失,降低堆肥品质;若 C/N 过高,微生物要经过更多次的代谢循环来消耗过量的碳元素,直到堆体的 C/N 达到适宜其生长繁殖的范围,不仅会造成有机碳的大量损失,还会延长堆肥腐熟周期。初始 C/N 是高效推进堆肥腐熟的关键因素,其影响着好氧堆肥过程中的矿化作用及腐殖化作用、微生物的生长繁殖及新陈代谢,因此了解不同初始 C/N 对好氧堆肥过程的影响,对优化堆肥工艺参数,促进有机肥产业绿色发展具有十分重要的意义。

腐熟度是指堆肥中的有机质经过矿化、腐殖化过程最后达到稳定的程度,可以反映有机物的降解和生物化学稳定性。堆肥腐熟度的评价指标主要分为物理、化学以及生物学三个方面^[5]。(1)物理学评价指标:主要有温度、气味、外观和光学性质等,常用于定性描述堆肥过程所处的状态,起辅助作用。(2)化学评价指标:主要有 C/N 比、氮化合物、有机质的变化(COD、BOD、VS、淀粉等)、腐殖物质(腐殖质、腐殖酸、富里酸等)、pH、阳离子交换量等。(3)生物学评

价指标: 堆体中微生物数量和微生物活性能反应堆肥进程,成品对植物的影响也能反映出堆肥的腐熟程度,其指标主要有微生物含量、耗氧速率、生物活性(酶活性、ATP、微生物量)和种子发芽指数(GI)等。GI 值是公认的最敏感有效反映有机肥对植物生长的毒性大小和腐熟度评价参数,是国内外评价腐熟度最常使用的指标之一,但也有耗长、检测过程繁琐的缺点。另一方面,仅用单项指标存在主观误差较大、适应范围小、难以量化的问题,因此应采用多个指标共同判断。通常,含水率、温度、pH 值及 C/N、生物活性(呼吸指数)、GI 是常用的测试指标。

2. 目的及意义

本试验以不同 C/N 比进行堆肥试验,通过多种对堆肥腐熟度有影响力的指标来进一步探究好氧堆肥的最适 C/N 比,为进一步提高有机废物的堆肥效率提供理论依据。

二、实验原理

好氧堆肥是在有氧条件下,好氧菌对废物进行吸收、氧化、分解的过程。微生物通过自身的生命活动,把一部分被吸收的有机物氧化成简单的有机物,同时释放出可供微生物生长活动需要的能量,而另一部分有机物则被合成新的细胞质,使微生物不断生长繁殖,产生出更多的生物体的过程。有机物生化降解的同时,伴有热量产生,因堆肥工程中该热能不会全部散发到环境中,就必然造成堆肥物料的温度升高。这样就会使那些不耐高温的微生物死亡,耐高温的细菌快速繁殖。生态动力学研究表明,好氧分解中,发挥主要作用的是菌体硕大、性能活泼的嗜热细菌群。该菌群在大量氧分子存在下降有机物氧化分解,同时释放大量能量。据此,发酵过程应伴随着两次高温,将其分成如下三个过程:起始阶段、高温阶段和熟化阶段。

(1) 起始阶段

不耐高温的细菌分解有机物中易降解的葡萄糖、脂肪酸,同时放出热量使温度上升。温度可达 15~40℃。

(2) 高温阶段

耐高温菌迅速繁殖,在供氧条件下,大部分较难降解的有机物(蛋白质、纤维等)继续被氧化分解,同时放出大量热能,使温度上升至 60~70℃。当有机

物基本分解完,嗜热菌因缺乏养料而停止生长,产热随之停止,堆肥的温度逐渐下降,当温度稳定在40℃,发酵基本达到稳定,形成腐殖质。

(3) 熟化阶段

冷却后的发酵,一些新的微生物借助残余有机物(包括死掉的细菌残体)而生长,将发酵过程最终完成。

三、材料与方法

1. 实验材料及仪器设备

- (1)实验用固体废物原料:杨梅果渣、浓缩池污泥、玉米芯、EM 菌剂、园林碎草、玉米面。
 - (2) 原料的理化性质指标: 各种原材料理化性质如表 1 所示。

指标 含水率(%) 有机碳(dw%) 总氮(dw%) 物料 脱水泥饼 66.3 51.7 2.6 园林碎草 10.7 50.1 4.9 杨梅渣 89.5/92.0 50.5 2.2 菌剂配料(玉米面) 10.0 40.1 1.9 浓缩池污泥 94~96 29.3 (文献) 3.86 (文献) 玉米芯 10 43 (文献) 0.48 (文献)

表 1 物料性质指标数据表

- (3) 预处理方法:破碎、搅拌
- (4) 主要仪器设备和主要实验试剂:
 - 1) 堆肥桶: 5L 若干套
 - 2) 温度计: 长 60cm, 测量范围 0~100℃, 精度 0.1℃
 - 3) 电子台秤: 3000g, 精度 0.1g
 - 4) pH 试纸
 - 5) 便携式气体氧检测仪: 0~30.0vol%
 - 6) 18 通道实时测温及数据记录系统

2. 方案设计

通过查阅文献和工程实践可知,影响好氧堆肥的因素有温度、pH、氧气含

量、碳氮比等。本实验探究四组不同碳氮比和含水率的堆体发酵过程的温度变化以及耗氧速率的变化,通过分析四组不同堆体发酵过程的温度变化以及耗氧速率的变化,探究碳氮比和含水率对好氧堆肥效果的影响,得出合适的碳氮比与含水率。

本组所用物料配比以及配好后堆肥碳氮比、含水率估算值如表 2 所示。

泥饼 玉米芯 EM 菌剂 碎草 物料碳 堆体含水 混合料 组号 桶# (g) 氮比 率 (%) 净重 (g) (g) (g) (g) 15.99 3-1 1000 200 200 50 68.76 1450 A3 3-2 827.9 140 300 50 21.24 63.47 1317.9 4-1 600 100 300 50 31.2 58.64 1050 A4 4-2 500 100 950 300 50 35.6 54.80

表 2 配比设计

3. 实验步骤

(1)设计配料方案

根据给出的有机废物原料含固率、含水率以及碳氮比估算数据,设计出三种不同 C/N 比的配料方案(方案中要包含 C/N 比为 30 左右的),通过计算确定三个方案的物料配比。

(2) 装填物料, 启动堆肥

- 1) 将废物和其他辅料大块料剪切成约 2-3cm 大小的小块, 其他的碾压破碎 成均匀的小颗粒。
- 2) 按照算好的配料方案,分别称取废物、菌剂和结构调理剂,进行充分混合均匀,然后装到堆肥桶内,填满 80%左右,称取总重量,并记录数据。
- 3) 堆体中插入温度传感器,用纱网罩住桶口,启动堆肥过程。

(3) 堆肥过程监控

- 1) 堆肥开始后,利用实时测温仪记录堆体温度,并定期人工翻堆,同时用玻璃温度计测室温,观察记录堆料感官形状变化(可拍照)和气味变化。
- 2) 翻堆后立即用保鲜膜密封住堆肥桶,把氧气采样柄插入堆体,检测堆体 气体中氧气含量,经过 0.5h、1.0h 时再次读取测氧仪数据。

3) 每天读取温度数据,翻堆一次,重复上述操作约 4-5 天,等 5 天后结束 堆肥实验,称取堆肥桶内物料总重量,取一定堆料样分析含固率、含水 率。

4. 指标分析

(1) 测试指标、方法和仪器

表 3 堆肥实验指标的测定方法

检测指标	测定方法	方法依据		
水分 WH ₂ O(mt%)	重量法	НЈ 1222-2021		
干物质 Wdm(mt%)	重量法	固体废物 水分和干物质含量的测定-重量法		
O ₂ 浓度(vt%)	电化学法	CJJ52-2014 生活垃圾堆肥处理技术规范		

表 4 主要实验仪器和设备

序号	仪器设备名称	型号	生产厂家
1	多通道实时温度检测系统	18 通道	青岛大自然环保科技有限公司
2	便携式气体检测仪	NGP40-O2-Q	宁波市高品科技有限公司
3	电子天平	EL104	梅特勒-托利多(上海)有限公司

(2) 实验结果计算方法

- 1) 通过比较四个不同配比的堆体的理化性质来分析好氧堆肥适宜的碳氮 比与含水率。
- 2) 根据堆体温度与时间的关系绘制曲线,根据曲线走势判断好氧堆肥进行程度。
- 3) 通过计算单位时间内氧气消耗量计算氧气消耗速率。

四、结果与讨论

1. 堆体形态变化

堆体质量随着时间不断减少,堆体由松散状态变越来越紧实,堆体略变湿润。 堆体腐化过程无臭气产生,无明显特殊气味,以干草气味为主。堆肥过程中堆料 逐渐发黑,腐熟后的堆肥产品呈黑褐色或黑色。图 1-2 为堆肥过程中的堆体。



图 1 好氧堆肥第一天



图 2 好氧堆肥第三天

2. 堆体重量变化

比较反应初期和反应结束时堆体重量,三桶质量均下降(其质量变化见表 5) 说明桶内有机质被分解。碳氮配比为 15.99 的堆体总重最重,经过发酵过程物料重量减少最多;碳氮配比为 35.6 的堆体总重最轻,经过发酵过程物料重量减少最少。桶 3-1 虽然碳氮配比最低但其总重却最高,其有机物含量最多,这也反映出有机物含量高更有利于堆体腐化。

衣5 堆肥則后里重受化记求衣					
编号	原始重量 (g)	堆肥后重量 (g)	减少的重量(g)		
3-1	1450	1229.6	220.4		
3-2	1317.9	1115	202.9		
4-1	1050	862.6	187.4		
4-2	950	771.7	178.3		

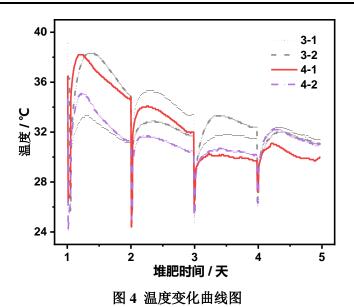
表 5 堆肥前后重量变化记录表

3. 堆体温度变化

堆肥实验 28 日正式启动,温度数据从 29 日开始记录。堆体温度变化(仅展示部分)记录在表 6 中,据温度变化绘制图像见图 3。

表 6 温度数据记录表(部分)

The state of the s					
时间	可	桶 4-1 温度(℃)	桶 4-2 温度(℃)		
2023/08/31	08:56:52	26.2	25.2		
2023/08/31	09:56:52	29.3	29.0		
2023/08/31	10:56:52	29.7	29.7		
2023/08/31	11:56:52	29.8	30.1		
2023/08/31	12:56:52	30.0	30.2		
2023/08/31	13:56:52	30.1	30.4		
2023/08/31	14:56:52	30.2	30.5		
2023/08/31	15:56:52	30.1	30.5		
2023/08/31	16:56:52	30.1	30.6		
2023/08/31	17:56:52	30.1	30.6		
2023/08/31	18:56:52	30.1	30.7		
2023/08/31	19:56:52	30.2	30.6		
2023/08/31	20:56:52	30.1	30.5		
2023/08/31	21:56:52	30.1	30.5		
2023/08/31	22:56:52	30.0	30.5		
2023/08/31	23:56:52	29.9	30.4		
2023/09/01	00:56:52	29.9	30.5		
2023/09/01	01:56:52	29.9	30.5		
2023/09/01	02:56:52	29.9	30.4		
2023/09/01	03:56:52	29.9	30.4		
2023/09/01	04:56:52	29.9	30.3		
2023/09/01	05:56:52	29.8	30.2		
2023/09/01	06:56:52	29.8	30.2		
2023/09/01	07:56:52	29.7	30.2		



堆肥第一天的数据缺失,但从温度数据可判断第一天堆体已经开始发酵,变 化曲线图起始点温度高于室温。温度变化曲线图中温度四次骤降变化是翻堆以及

测氧气浓度等操作导致的实时测温仪降至室温。堆翻使其充分接触空气以及测氧结束后继续堆肥,温度逐渐回升,形成小高峰,随后温度由持续下降。若仅考虑单天堆肥温度的变化,四个不同配比的堆体的温度变化在第二天至第五天趋势均为先上升后下降,经过了升温段,随后又进入降温,且温度不大于 40℃。

若认为 8 月 28 日为发酵起始阶段,则整个发酵过程中温度最高的点由碳氮比为 21.24(桶 3-2)的堆体产生,碳氮比为 31.2(桶 4-1)的堆体所达到的最高温度次之。一般情况下,好氧堆肥最适碳氮比应在 25:1~35:1 之间。桶 3-1 的含水率高于其他组,因此限制碳氮比为 31.2(桶 4-1)的堆体发酵的因素可能是因为含水率太低。

桶 3-1 温度变化曲线前期低后期高,可能是因为主发酵阶段空气接触不全,有机物没有充分生化降解。当然不排除堆体在 8 月 28 日已经达到最高温的可能,则此图则是二次发酵温度变化曲线图。

第二天至第四天整个发酵过程温度均不超过 40℃, 经分析我们小组认为是因为以下原因造成的:

- 1) 物料太少,, 堆积高度不够, 温度难以寄存, 难以形成"棉被效应"。
- 2) 物料营养成分少,难以发酵,升温也困难。
- 3) 物料堆积在小桶内,氧气难以进入。
- 4) 设计含水率较低,影响好氧堆肥。

4. 耗氧速率变化

表 7 耗氧速率

日期	编号	时间 (min)	氧气减少体积比(%Vol)	耗氧速率(%Vol/min)
	3-1	13	10.8	0.8308
9.20	3-2	14	6.6	0.4714
8.29	4-1	34	10.9	0.3206
	4-2	17	5.3	0.3118
	3-1	19	7.1	0.3737
8.30	3-2	20	5.9	0.2950
	4-1	18	4.7	0.2611
	4-2	17	4.4	0.2588
	3-1	17	4.5	0.2647
0.21	3-2	16	3.4	0.2125
8.31	4-1	16	3.6	0.225
	4-2	16	3.1	0.1938
9.01	3-1	15	4.7	0.3133

	3-2	16	4.2	0.2625
	4-1	16	2.9	0.1813
	4-2	16	3.0	0.1875
•	3-1	16	4	0.25
9.02	3-2	17	3.3	0.1941
9.02	4-1	17	2.3	0.1353
	4-2	15	2.5	0.1667

由上表可知,整体上看耗氧速率在不断降低,结合温度变化曲线,此结果较为合理:随着温度不断降低,微生物活性也在降低,因此耗氧速率也在降低,堆体发酵过程进入尾声。

3-1、3-2、4-1、4-2 的耗氧速率按次序逐渐减小。这说明碳氮比越低,含水率越高,耗氧速率最高。

五、结论

综合温度变化曲线与好氧速率变化,本小组成员推断出此堆体在 8.28 进入高温阶段,此后温度整体呈下降趋势,耗氧速率不断降低。

影响好氧堆肥的因素有温度、pH、氧气含量、碳氮比等。若没有控制单一变量,很难确定适宜的碳氮比与含水率。本小组成员仅从得到的四组实验数据入手,初步得到碳氮比在25左右,含水率65%左右,好氧堆肥效果较好。

本实验存在的问题:

- ①8.28 温度变化数据未记录,导致对堆体温度变化趋势以及发酵进行情况无法做出很好的判断。
 - ②没有控制单一变量,且四组不同的碳氮配比设计不合理。
 - ③未调节堆体初始 pH 值。

参考文献

- [1] 黄霞,何莹莹,张艺蝶,等. 基于生物炭强化有机固废好氧堆肥资源化的研究进展[J]. 化工进展, 2022,41(8): 4544-4554.
- [2] 范洪勇,张闻轩,王华伟,等. 有机固废好氧堆肥中物化除臭技术及机理研究进展[J]. 环境工程,2023: 1-8.
- [3] 赵彬涵, 孙宪昀, 黄俊, 等. 微生物在有机固废堆肥中的作用与应用[J]. 微生物学通报, 2021,48(1): 223-240.
- [4] GE M, ZHOU H, SHEN Y, et al. Effect of aeration rates on enzymatic activity and bacterial community succession during cattle manure composting[J]. Bioresource Technology, 2020,304: 122928.
- [5] 唐宇. 基于多元指标堆肥腐熟度评价体系的构建[D]. 重庆工商大学环境工程, 2021.

评分项	满分	分项得分	报告得分
分项1	40		
分项 2	30		

《固体废物处理与处置实验》 实 验 报 告

实验二 有机废物的厌氧消化过程模拟

 学生姓名:
 欧杰

 学号:
 20020007054

 专业年级:
 环境工程 2020 级

同组人: 张宇峰、袁慧凡、王佳君

2023年9月6日

实验二 有机废物的厌氧消化过程模拟

一、实验目的

- 1) 观察有机固体废物在厌氧生物处理中的变化,加深理解厌氧消化过程;
- 2) 掌握厌氧消化工艺过程和控制方法;
- 3) 了解厌氧消化工艺影响因素。

二、实验原理

厌氧消化是在无分子氧的条件下,通过兼性细菌和专性厌氧细菌的作用,使固体废物中各种复杂有机物分解转化成甲烷和二氧化碳等物质的过程,通常分为三个阶段:水解酸化阶段、产氢产乙酸阶段和产甲烷阶段。

第一阶段为水解酸化阶段,微生物负责将碳水化合物、蛋白质与脂肪等大分子化合物水解与发酵转化成单糖、氨基酸、脂肪酸、甘油等小分子有机物。固态有机物的水解、溶解态有机物的酸化无法分开,并且反应速度快。这一过程在厌氧消化中不起控制作用。

第二阶段为产氢产乙酸阶段。在产氢产乙酸细菌的作用下,第一阶段产生的各种有机酸被分解转化成乙酸、CO2和 H2。

第三阶段为产甲烷阶段。产甲烷细菌将乙酸、乙酸盐、CO₂和 H₂等转化为甲烷。此过程由两组生理上不同的产甲烷细菌,一组把氢和二氧化碳转化为甲烷,另一组从乙酸或乙酸盐脱氢产生甲烷。前者约占总量的 1/3,后者约占 2/3。产甲烷细菌由甲烷杆菌、甲烷球菌等绝对厌氧细菌组成。由于产甲烷细菌世代时间长、繁殖速度慢,所以这一阶段控制了整个厌氧消化过程。

虽然厌氧消化过程可分为上述三个阶段,但在厌氧反应器中,三个阶段是同时进行的,并保持某种程度的动态平衡。这种动态平衡一旦被某种外加因素打破,首先将是产甲烷阶段受到抑制,并导致低级脂肪酸的积存和厌氧进程的异常变化,甚至会导致整个厌氧消化过程的停滞。因此,为保证消化过程的正常进行,必须建立维护这一动态平衡。

三、实验材料及装置

1. 实验材料

(1) 原料:杨梅果渣浆料(第二次实验将酒精挥发)、市政污水厂浓缩污泥

(2) 试剂: pH 调节剂 (NaOH)

2. 实验装置

本次实验采用碧普公司全自动甲烷潜力测试系统(AMPTS, 15 通道),如图 1 所示,反应器体积 500mL。

有机玻璃制厌氧发酵罐(有效容积 8L)可作为模拟演示设备。配套附件有: ①搅拌机及减速器;②保温加热以及温度控制系统;③排水法集气、测量系统; ④进样口和出样口;⑤小型电器控制柜1个。



图 1 厌氧发酵装置

3. 其他设备和仪器

- 1) 恒温干燥箱: 由室温到 200℃
- 2) 电子天平: 3000g, 精度 0.1g
- 3) pH 试纸
- 4) 气相色谱仪(TCD 检测器)
- 5) 其他实验室常用容器和玻璃器皿

四、操作步骤

- 1) 测得含水率、含固率等指标,估算 C/N 比以确定其他配料量。
- 2) 按照算好的配料方案,将各种原料进行充分混合均匀,调节 pH 为 8 左右,取适量(250~300mL)投入到反应器内,盖上瓶盖。
- 3) 反应器充入氮气,连接电源,开始加热(维持至35.0℃)和搅拌。
- 4) 发酵开始后,每天定时记录产气量、产甲烷量。实验持续6天。

5) 消化实验结束后,清空反应瓶,排放料渣。取一定的料渣样品,测含水率、含固率、消化液 pH。

五、实验结果整理

1. 实验设备和操作基本参数

实验开始日期 <u>2023</u> 年 <u>8</u> 月 <u>21</u> 日 实验结束日期 <u>2023</u> 年 <u>8</u> 月 <u>27</u> 日

发酵罐容积 <u>500</u>mL; 消化温度 <u>35.0</u>°C; 搅拌频次 <u>30</u>rpm

原料投加量见表 1 (第一次厌氧发酵,杨梅渣)、表 2 (第二次厌氧发酵,将酒精挥发后的杨梅渣)。

表1 原料投加量(第一次实验)

	7	2 17/1 7 17 14-27	
反应瓶编号	湿污泥/g	杨梅渣/g	注
10# (3:2, 8)	180	120	调 pH 8
11# (1:4, N)	60	240	不调 pH
12# (1:4, 8)	60	240	调 pH 8

表 2 原料投加量 (第二次实验)

反应瓶编号	湿污泥/g	杨梅渣/g	注
10# (3:2, 8)	150	100	调 pH 8
11# (1:1, 8)	125	125	调 pH 8
12# (1:9.6, 8)	25	240	调 pH 8

2. 消化原料理化性质

表 3 原料理化性质

指标	湿污泥	杨梅渣
含水率(%)	95.0	89.5
有机碳(dw%)	29.3	29.3
总氮(dw%)	3.86	2.2
碳氮比	7.6	23.0

3. 配料含水率

各反应瓶中含水率测定见表 4。

表 4 配料含水率的测定

反应瓶编号	培养皿质量/g	培养皿+配	培养皿+配料总质量/g	
	「日介皿灰里/g	烘干前	烘干后	- 含水率/%
10#	85.4	127.7	88.6	92.4
11#	88.7	124.4	90.8	94.1
12#	93.2	138.5	97.6	90.3

4. 厌氧消化产气量和气体组分分析

(1) 第一次实验结果(含酒精的杨梅渣)

由于产甲烷菌具有高效的氢化酶,所以产甲烷菌能够利用产酸菌所产生的氢,从而能维持一个非常低的氢的分压,即消化反应的化学平衡朝着有利于生成更多的氧化性物质的方向移动。因此实验中产生的氢气较少,气体成分主要为 CO₂ 和 CH₄。本实验忽略产生的 H₂,故产生的 CO₂ 由产气量减去甲烷产量计算得到。

各反应瓶中每日产气量情况见表 5, 并据此绘制图像(如图 2 所示)。

表 5 厌氧发酵产气情况(单位: mL)

编号	消化时间/d	甲烷日产量	CO ₂ 日产量	日产气量
	1	0	0	0
	2	0	0	0
10#	3	23.8	0	23.8
10#	4	23.8	8.1	31.9
	5	79.3	95.9	175.2
	6	0	15.9	15.9
	1	0	0	0
	2	0	0	0
11#	3	0	0	0
11#	4	0	0	0
	5	383	200.4	583.4
	6	0	23.9	23.9
	1	0	0	0
	2	0	0	0
12#	3	0	0	0
1 4#	4	0	0	0
	5	575.1	362.6	937.7
	6	0	0	0

三个反应瓶中前两天均未能产生任何气体,表明厌氧发酵过程并进行到产氢产乙酸和产甲烷阶段,或者厌氧发酵过程并未发生。本组在第二日反应结束后,向三个反应器中分别加入了50mL的污泥。

反应至第三天时,10号瓶中检测到了有气体产生,且几乎全部生成了甲烷,表明第三天可能产氢产乙酸后便迅速进入产甲烷阶段。11、12号瓶中仍未产气。直至第五天,三个反应瓶中才有明显产气,生成的甲烷占气体总量将近一半,其中12号瓶产气最多约940mL,其中61%为甲烷。而至第六天仅有少量气体生成,且没有检测出甲烷。

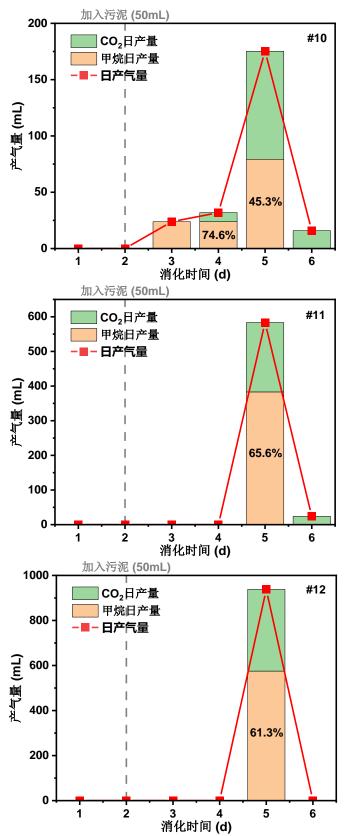
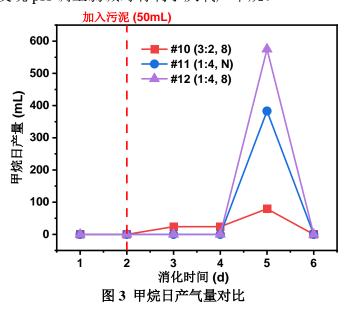


图 2 反应瓶厌氧发酵产气量及气体组分(#10、#11、#12 分别对应 10、11、12 反应瓶)

反应结束后测得反应瓶 10、11、12 中物料对应的 pH 分别为 4、7、7, 10 号 瓶中物料明显酸化,12 号瓶中物料弱酸化。

本次实验在前几日未观测到明显的产气,且产气集中在第五天,可能是由于杨梅渣中含有酒精抑制了微生物的活性。且通过对比三个反应瓶中的产甲烷情况(如图 3 所示),发现湿污泥与杨梅渣之比越小(C/N 比越高,3:2 时 C/N 约 11.6,1:4 时 C/N 约 18.1),其产生甲烷越多,但其产生时间存在滞后的现象。对比 11、12 瓶中反应,发现 pH 调至弱碱时有利于厌氧产甲烷。



(2) 第二次实验结果(将酒精挥发后的杨梅渣)

实验一发现弱碱条件下有利于产甲烷,因此本次实验均调节 pH 至 8。湿污泥与杨梅渣之比采用 3:2、1:1、1:9.6,对于 C/N 比约为 11.6、13.0、20.5。

实验发现,三个反应瓶中仅有 11 号瓶产气,10 和 12 号瓶均未产气。11 号反应瓶中每日产气量及气体组分情况见 6,并据此绘制图像(如图 4 所示)。

编号	消化时间/d	甲烷日产量	CO ₂ 日产量	日产气量
	0.5	163.7	227.7	391.4
	1	98.9	201.7	300.6
11#	2	111.1	129.7	240.8
	3	51.1	137.5	188.6
	4	33	89	122

表 6 厌氧发酵产气情况(单位: mL)

11号反应瓶中日产气量和产甲烷量 0.5 天便达到了最大值,其中甲烷占气体组分的 41.8%。随后日产气量逐日递减,产气速率下降,且日产甲烷量也呈现递减的态势,如图 5 所示。该结果表明,此配比厌氧发酵进程迅速,反应 0.5 天便进入产甲烷阶段。但随时间延长,营养物质逐渐被消耗,产气量也随之降低。

第2天甲烷占比最高,达到46.1%,总累计产甲烷率为36.4%。

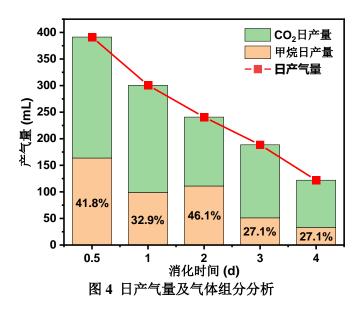


图 5 日产气和累计日产气情况(#11 瓶)

消化时间 (d)

六、思考与讨论

1. 分析产气量随时间的变化情况,评估产甲烷潜力。

第二次实验 10 和 12 号瓶均不产气,11 号瓶的日产气量随时间的变化如图 4 和图 5 所示。其甲烷产量在 0.5 天的产量最大,约 164mL,产甲烷能力为 0.66mL/gTS (由于未测量组分的挥发组分 VS,故采用总组分质量 TS 代替,其结果明显偏小),产甲烷率为 41.8%。其产甲烷能力逐日降低,产甲烷速率下降,第四天产甲烷量已降低至 33mL,产甲烷率在反应第三天便有明显降低,降低至 27.1%。总体而言,本实验厌氧发酵的产甲烷能力不足。

2. 根据实验结果评估本组物料配料适宜性,讨论厌氧消化的影响因素。

第一次实验发现将初始 pH 调节至弱碱性 (pH=8) 有助于厌氧发酵产气。其物料配比 3:2 与 1:4 (湿污泥与杨梅渣之比,C/N 依次约为 11.6 和 18.1) 有明显差距,实验中能明显对比出产气情况的差异,物料配比为 3:2 (C/N 约 18.1) 的

最有利于厌氧发酵。

第二次实验初始 pH 均调节为 8,物料配比调整为 3:2、1:1、1:9.6(C/N 依次约为 11.6、13.0、20.5),结果发现仅有配料比 1:1(C/N 约 13.0)的厌氧发酵产气,过高和过低均不利于厌氧发酵。由此可见 C/N 对厌氧消化影响显著,打到适宜范围才利于厌氧消化,过高或过低均不利于厌氧消化。另一方面,由于所用杨梅渣第二次中先将其中的酒精进行挥发,因此两次实验的配料比无法直接进行比对,C/N 也仅依据经验参考估算,在实际工程总难免存在较大偏差。

结合本实验,下文将讨论厌氧消化的影响因素(由于产甲烷反应是厌氧消化过程的控制阶段,因此主要讨论影响甲烷菌生长的各项因素):

(1) pH 和酸碱度

pH 湿厌氧消化过程中的最重要影响因素。产甲烷菌对 pH 变化非常敏感,一般认为,其最适范围为 6.5~7.5,在小于 6.5 或大于 8.2 时,产甲烷菌会受到严重抑制而进一步导致整个厌氧消化的恶化。而本实验调节至弱碱性(pH=8,利用 pH 试纸测定无法精准控制),明显有利于厌氧发酵产甲烷。

(2) C/N

原料中的 C/N 应适于厌氧发酵工艺,过高和过低都不利于厌氧发酵。一般而言厌氧消化 C/N 为(20~30):1 为宜。由于本实验 C/N 由经验数值估算而得,难以保证其精确性,因此不下定性的结论。

(3) 温度条件

厌氧消化主要是依靠微生物的作用来进行反应,温度如果发生突然变化,对于沼气的产量将会有明显的影响。尤其是甲烷菌对温度的急剧变化特别敏感,因此在进行实验操作时,为了保证厌氧消化温度的稳定,在厌氧消化池外部有恒温加热系统。

(4) 搅拌的频率与混合的程度

厌氧反应池中有搅拌机,在一定的范围内,搅拌的频率越快,产生沼气的量越多,厌氧消化的程度越高,污泥的有机质如果沉在底部,比较难反应,所以要保证污泥的混合均匀。搅拌可使消化物料分布均匀,增加微生物与物料的接触,并使消化产物及时分离,从而提高消化效率、增加产气量。同时,对消化池进行搅拌,可使池内温度均匀,加快消化速度,提高产气量。实验过程中,厌氧发酵

瓶配有搅拌机维持稳定的 30rpm 搅拌速度。

(5) 氧化还原电位

厌氧环境主要通过体系中的氧化还原电位来反映,保证厌氧环境,是保证厌 氧消化高效进行的一大因素。

(6) 有机负荷

加入碳源越多,产气的时长越长,产气的量也越多。

(7) 厌氧环境

将反应器严格密封好,且通入氮气,为产甲烷菌的生长创造严格的厌氧环境。

评分项	满分	分项得分	报告得分
分项 1	40		
分项 2	30		

《固体废物处理与处置实验》 实 验 报 告

实验三 重金属污泥的水泥固化实验

 学生姓名:
 <u>欧杰</u>

 学号:
 20020007054

专业年级: 环境工程 2020 级

同组人: 张宇峰、袁惠凡、王佳君

2023年9月7日

实验三 重金属污泥的水泥固化实验

一、实验目的及意义

1. 学术构想和思路

近年来,随着城市化进程的加快和工业化水平的提高,生活与工业污水产量 迅猛增长。我国环境保护的力度加强,城市污水处理率不断提高,日产污泥量也 逐渐增多。城市污泥的成分复杂多变,除了含有氮、磷、钾以及多种营养物质和 微量元素外还可能浓缩着镉、铅、铜、锌、镍、铬等重金属。污水处理量不断提 高,若不对随之而产生的大量污泥进行妥善处置,必然会对环境带来威胁^[1]。

有关污泥固化稳定化处理方面,国内外研究人员做了很多工作,得到了较多有益的结果。按直接还是间接固化稳定化污泥进行分类^[2]:①利用水泥等胶凝材料对脱水污泥直接进行固化稳定化,改善污泥的强度和重金属的稳定性,达到污泥处置的要求,再进行资源化利用。②用高温焚烧或者干化的方法先对污泥进行预处理,达到污泥的减量化,再通过添加水泥等固化材料,对污泥中的重金属或有机物进行稳定化处理,再进行资源化利用。

水泥固化技术是指将水泥与含重金属危险废物混合,经过水化反应形成含重金属危险废物的水泥固化体,达到将危险废物无害化固定的技术^[3]。其影响因素主要有:①pH: pH 较高时,许多金属离子沉淀,而过高则会使溶解度升高。②水灰比:水灰比是指水泥浆中水与水泥的质量比。当水泥浆中加水较多时,水灰比变大,此时水泥的初期水化反应得以充分进行;但是水泥颗粒间由于被水隔开的距离较大,颗粒间相互连接形成骨架结构所需的凝结时间长,所以水泥凝结较慢。③凝固时间:为确保水泥废物混合浆料能够在混合以后有足够的时间进行输送、装桶或者浇注,必须适当控制初凝和终凝的时间。通常设置初凝时间大于2h,终凝时间在48h以内。④添加剂:用于改善固化条件,提高固化效果。

2. 目的及意义

本实验通过配制不同的含水率的水泥与污泥混合固化块,在控制水泥和污泥总量不变的条件下,探究固化块含水率对重金属污泥固化情况的影响,以期利用更少的水泥达到同样的固化效果。通过观察水泥固化块形态,结合浸提实验分析污泥重金属浸出毒性,比较得到较为合适的水泥和污泥的配比,能节省工程的水泥成本,为实际工程应用中重金属污泥的水泥固化处理提供参考。

二、实验原理

1. 水泥固化原理

水泥是在高温下灼烧石灰石和粘土的混合物形成,其主要成分为 SiO₂、CaO、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃。水泥与水、废物混合起来后发生水和反应,最后形成与岩石性质相近的、整体的钙铝硅酸盐的坚硬晶体结构。

在简单模式下,水泥的水合反应由下述方程表示:

2(2CaOSiO₂)+6H₂O=3CaO₂SiO₂·3H₂O+3Ca(OH)₂ 2(2CaOSiO₂)+4H₂O=3CaO₂SiO₂·3H2O+3Ca(OH)₂

最快的反应是:

$3CaOAl_2O_3+6H_2O=3CaO_2Al_2O_3\cdot 6H_2O+heat$

水泥固化工艺主要的影响因素有 pH、水:水泥:废物量的比例、凝固时间以及添加剂。当 pH 较高时,许多金属离子会形成氢氧化物沉淀,并且水中碳酸盐浓度也会较高,有利于生成碳酸盐沉淀。另外,pH 较高时,会形成带负电荷的羟基络合物,溶解度反而提高。一般土木或建筑工程上水泥与水的比例大约为1:0.3~0.4,水泥砂浆的初凝时间大于 2h,终凝时间 48h 以内。

2. 浸出毒性测定及鉴别

(1) 火焰原子吸收光谱法测定原理

样品溶液雾化后在火焰原子化器中被原子化,成为基态原子蒸气,对元素空心阴极灯或无极放电灯发射的特征辐射进行选择性吸收。在一定浓度范围内,其吸收强度与试液中待测物的含量成正比。

(2) 鉴别标准

根据《危险废物鉴别标准:浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)可知,当按照HJ/T299制备的固体废物浸出液中铜的含量超过100mg/L时,则判定该固体废物是具有浸出毒性特征的危险废物。

2. 抗压强度的测定

根据《土工试验方法标准-20 无侧限抗压强度试验》(GB 50123-2019),可以测定试样的无限抗压强度来判断固化情况。即以轴向应力为纵坐标,轴向应变为横坐标,绘制应力应变曲线。取曲线上的最大轴向应力作为无侧限抗压强度。最大轴向应力不明显时,取轴向应变为 15%对应的应力作为无侧限抗压强度。

三、材料与方法

1. 实验材料及仪器设备

- (1) 实验用固体废物原料
 - 1) 含重金属污泥: 电镀厂或污水厂水脱水污泥
 - 2) 固化/稳定化材料: 市售 425#普通硅酸盐水泥,蒸馏水
- (2) 主要仪器设备
 - 1) 电热鼓风干燥箱
 - 2) 翻转式恒温振荡器及配套的压力过滤器、滤膜等
 - 3) pH 计: 在 25℃时,精度为±0.05pH
 - 4) 火焰原子吸收分光光度计及配套空压机等
 - 5) 应力应变控制式无侧限压力仪
 - 6) 搅拌用盆和工具,大搪瓷托盘
 - 7) 模具数十个 (一次性纸杯,容量 250mL; PPR 塑料管模具 Φ 40mm× h80mm)
 - 8) 涂 Teflon 的筛网 (筛孔 9.5mm)
 - 9) 分析天平 (精度: 0.01g)
 - 10) 其他实验室常用器皿和工具
- (3) 主要实验试剂
 - 1) 试剂水:蒸馏水/去离子水
 - 2) 浓硫酸、浓硝酸: 优级纯
 - 3) 乙炔(高纯)、空气(原子吸收分光光度计配套)
 - 4) 金属标准储备液、标准使用液(原子吸收分光光度计配套)

2. 方案设计

根据经验,含水率为35%左右时固化效果最好。在控制水泥与污泥总质量不变的条件下,按不同比例混合水泥和污泥,使得含水率分别达到30%、35%、40%,即低于最适配比、最适配比、高于最适配比三个实验组。湿污泥按含水率为70%进行估算,实验所需原物料相关指标数据如表1所示。

实验通过观察水泥固化块形态特征,测量水泥固化块浸提液中 Cu 的含量、 抗压强度,来判断固化效果的好坏。水泥固化块形态完整,质地坚硬,表明固化 效果好;水泥固化块浸提液中Cu的含量越少,抗压强度越高,固化效果越好。

表 1 水泥固化实验方案配比

组别	湿污泥质量/g	水泥质量/g	总质量/g	水分质量/g	含水率/%
于	343	457		240	30
中	400	400	800	280	35
湿	457	343		320	40

3. 实验步骤

(1) 试样的含水率测定

称取 50-100g 污泥样品置于具盖容器中,在(105±5)℃下烘干至恒重至两次称量值得误差小于±1%,计算样品的含水率。

(2) 样品破碎

污泥原样和固化样品应过 9.5mm 孔径的筛,对于粒径大的颗粒或块体通过破碎、切割或碾磨降低粒径。本实验用湿污泥经烘干后,破碎过筛。

(3) 固化操作步骤

- 1) 根据污泥含水率、含固率,每组设计污泥:水泥:水的配合比方案。按 照设定的 3~4 个配比,称取物料,置于混合用容器内进行充分的混合。
- 2) 将混合好的物料转移至工作台上后,将物料填满模具(纸杯,PPR模具)制成两组相同配比的固化块,先将模具填满50%-60%,并用木棒适度戳搅25次左右,再将填料分两次填满剩余空间,并在每次添加后分别戳搅和磨平。固化块放置在搪瓷盘上等待定型、初凝。
- 3) 经过 2~4d 后脱除模具, 固化块继续养护。
- 4) 待几天后将纸杯固化块进行破碎,并过 9.5mm 孔径的筛后取一部分测 含水率,其余备用。

(4) 浸出步骤

- 1) 称取 150-200g 原污泥干燥样、固化块过筛样品,置于 2L 提取瓶中,根据样品的含水率,按固液比为 10:1(L/Kg)计算出所需浸提剂的体积,加入浸提剂,盖紧瓶盖后固定在翻转式振荡器上,调节转速为 30±2rpm,于 23±2℃下振荡 1h。
- 2) 在压力过滤器上装好滤膜,用稀硝酸淋洗过滤器和滤膜,弃掉淋洗液,

将上述浸提液进行过滤,收集滤液于4℃保存,待测目标重金属浓度。

(5) 金属元素的测定

- 1) 打开火焰原子吸收分光光度计预热并使用配套空压机为设备冲气。
- 2) 为火焰原子吸收分光光度计打火。
- 3) 通过五个已知浓度的标准样品标定曲线。
- 4) 将待测样品稀释十倍后位于比色皿中开始测试。
- 5) 记录相关实验数据。
- 6) 测试结束后先关闭气阀,停止供气,待剩余气体全部燃烧殆尽后再关闭 火焰原子吸收分光光度计。

(6) 固化块抗压强度测试

- 1) 启动"WCY20117.EXE"软件。
- 2) 输入'试样编号',输入应变速率(或剪切力)参数。
- 3) 点击开始试验,按软件提示,操作试验。选择等应变控制或等应力控制。 本实验设置参数: 应变速率 2mm/min,压力 1N,采样方式选用按变形量 0.2mm。
- 4) 计算机自动记录沉降量和剪切力值,显示剪切位移与时间、剪切力与剪切变形的关系,按剪切位移记录保存数据。
- 5) 观察数据图像, 当抗压强度出现明显降低趋势后或变形量达到 0.2mm 时, 结束试验;
- 6) 试验结束后,按 Excel 键,以 Excel 格式输出本次试验的数据。
- 7) 取出试样,清洁各部件。

4. 指标分析

(1)测试指标、方法和仪器

表 2 水泥固化实验指标的测定方法

检测指标	测定方法	方法依据		
水分 WH ₂ O(mt%)	手具计	НЈ 1222-2021		
干物质 Wdm(mt%)	- 重量法	固体废物 水分和干物质含量的测定-重量法		
重金属 Cu 浸出浓度	火焰原子吸收	《固体废物浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T		
(mg/L)	光谱法	299-2007)附录 D		

表 3 主要实验仪器和设备

序号	仪器设备名称	型号	生产厂家
1	电子天平	EL104	梅特勒-托利多(上海)有限公司
2	火焰原子吸收光谱仪	M6	赛默飞世尔科技有限公司
3	应力应变控制式无侧限压力仪	WCY-1	南京土壤仪器有限公司

(2) 实验结果计算方法

1) 如果试样进行稀释,则需要用下式计算:

试样中的金属浓度(mg/L)= $A\times(C+B)/C$

式中: A——从校准曲线查出的稀释样份中的金属浓度 (mg/L);

B——稀释用的酸空白体积 (mL);

C——样份体积 (mL)。

2) 对于固体试样,根据湿样重量并用 mg/kg 报告浓度:

金属 (mg) /试样 (kg) =(A×V)/W

式中: A——从校准曲线得到的处理后试样中的金属浓度 (mg/L);

V——处理后试样的最终体积(mL);

W——试样重量 (g)。

四、结果与讨论

1. 固化块形态分析

本实验共进行了 5 天的水泥固化,干、中、湿三组水泥固化块的形态变化情况如图 1 所示。通过观察发现,干组(含水率较低组)硬化成形速度快,在静置第 2 天,已经基本形成固体状态。且脱模后观察到固化块表面较为平整,无明显孔隙,且质地坚硬;中组(含水率适中组)硬化速度较快,固化块表面较为平整,硬度介于干组与湿组之间;湿组硬化成形速度最慢,脱模后在固化块表面观察到裂纹。放置 8 天后固化块表面开始发白。



图 1 水泥固化形态变化 (从左至右依次为装模后、第 3 天固化、第 13 天)

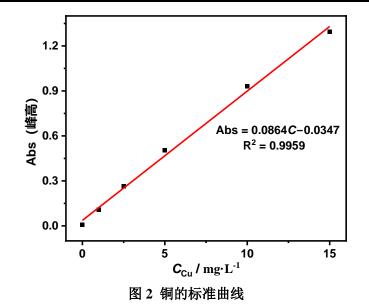
2. 金属浸出浓度测试

配置铜的标准溶液系列,并测量获得标准曲线如图 2 所示。

标准浓度(mg/L) 0 1.0 2.5 5.0 10 15

Abs(峰高) 0.0006 0.2633 0.5044 0.9309 0.9309 1.2954

表 4 主要实验仪器和设备



测试固化 1 天后的固化块样品金属 Cu 浸出浓度,样品 4-1、4-2、4-3 的峰高依次为 0.1343、0.3794、0.4297,带入标准曲线中求出 Cu 的浸出浓度分别为 1.1529、3.9898、4.5719mg/L。

浸出块真实的含水率如表 5 所示。

项目 固化块质量(g) 总质量(g) 烘干后总质量 (g) 含水率 A4-1 19 7.4% 202.5 201.10 A4-2 20 206.4 204.50 9.5% A4-3 16 208 205.90 13.1%

表 5 浸出块真实含水率计算表

按照国家标准 1:10 浸出换算,可得实际浸出金属离子浓度分别为 1.1205mg/L、3.9678mg/L、4.7350mg/L,对照《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)中 Cu 离子允许浸出浓度 100mg/L,可知,本组的固化块达到要求,处理成功,不再属于危险废物。

3. 抗压强度测试

第一次样品测试(固化5天)的抗压强度变化曲线记录见表6、图3-5。

表 6 试样抗压强度记录表(部分)

4-1		4-2		4-3	
时间/min	强度/kPa	时间/min	强度/kPa	时间/min	强度/kPa
0	0	0	0	0	-5.6
0.77	2.8	0.3	-2.8	0.18	64.3
1.03	5.6	0.4	0	0.28	95.1
1.08	22.4	0.5	-2.8	0.38	120.3
1.15	22.4	0.62	-2.8	0.48	100.7
1.2	16.8	0.73	-2.8	0.58	100.7
1.25	95.1	0.85	-2.8	0.68	106.3
1.3	184.6	0.95	-2.8	0.8	103.5
1.37	274.1	1.05	-2.8	0.92	86.7
1.42	374.8	1.17	16.8	1.03	75.5
1.48	447.5	1.27	137	1.13	50.3
1.53	612.5	1.38	221	1.23	22.4
1.6	836.3	1.5	310.5	-	-
1.67	990.1	1.62	441.9	-	-
1.73	928.6	1.73	604.1	-	-
1.8	900.6	1.83	676.9	-	-
1.87	872.6	1.93	716	-	-
1.95	785.9	2.07	455.9	-	-
2.02	758	2.18	388.8	-	-
2.13	693.6	2.3	282.5	-	-
2.23	612.5	-	-	-	-
2.35	475.5	-	-	-	-
2.45	369.2	-	-	-	-
2.55	302.1	-	-	-	-
2.65	243.3	-	-	-	-

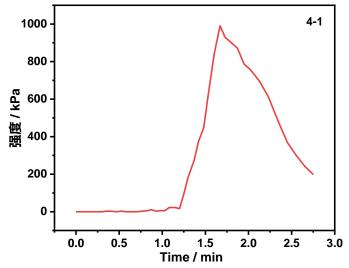


图 3 试样 4-1 抗压强度变化曲线 (固化 5d)

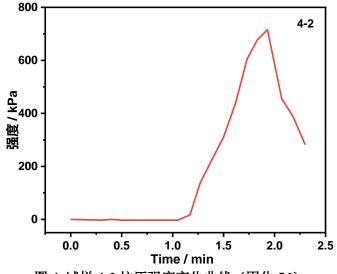


图 4 试样 4-2 抗压强度变化曲线 (固化 5d)

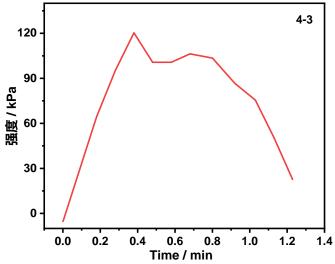


图 5 试样 4-3 抗压强度变化曲线(固化 5d)

其式样的最大抗压强度依次为990、716、120.3kPa,表明强度干组>中组>湿组,即含水率较小时其抗强度更大。

第二次测试(固化 13 天) 抗压强度变化曲线记录见图 6-8, 表不再列出。其式样的最大抗压强度依次为 1597.9、1116、547.7kPa,同样是抗压强度干组>中组>湿组。

第二次测试(固化 13 天)与第一次测试(固化 5 天)相比,其抗压强度有了明显的增加,表明随着固化时间的增加,其抗压强度也在逐渐增强。

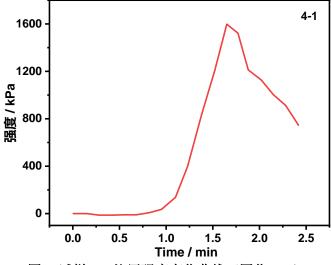


图 6 试样 4-1 抗压强度变化曲线 (固化 13d)

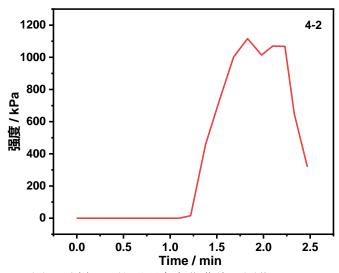


图 7 试样 4-2 抗压强度变化曲线 (固化 13d)

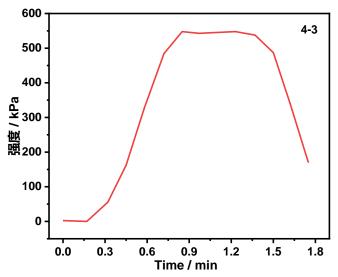


图 8 试样 4-3 抗压强度变化曲线 (固化 13d)

五、结论

由实验结果对比国家标准可知,本实验方案基本满足该污泥的固化处理要求, 重金属浸出也符合标准,初步达到要求,同时抗压强度也较高,对于填埋与堆放 等储存与处理的方式有较好的适应。

对于本组实验的三组配比分析可得,我们发现,在已有配比下,给定的污泥 含水率相对于实际较低,导致配比含水率相较理论较高,导致抗压强度下降,尤 其是污泥较多的两组配比,导致抗压强度不理想。可以在本组配比的基础上再次 减少污泥的添加量,预计会得到更好的效果

评分项	满分	分项得分	报告得分
分项 1	40		
分项 2	30		

《固体废物处理与处置实验》 实 验 报 告

实验四 固体废物的热值分析-氧弹内燃烧法

 学生姓名:
 欧杰

 学号:
 20020007054

 专业年级:
 环境工程 2020 级

同组人: 张宇峰、袁惠凡、王佳君

2023年9月7日

实验四 固体废物的热值分析-氧弹内燃烧法

一、实验目的

- 1) 了解固体废物热值的概念及其在工程上的意义;
- 2) 掌握固体废物热值分析的仪器操作方法。

二、实验原理

先将已知质量的固体废物放入热量计弹筒内燃烧,根据热量计弹筒外的外水上升的温度及其比热容,可以求出热量计弹筒内燃烧释放出的热值。根据在燃烧过程消耗的镍丝质量及其标准释放热值(6000J/g),可以求出镍丝在燃烧过程中释放的热值。将前面得到的总热值减去燃烧的镍丝释放的热值,即可求得固体废物的热值。

三、仪器设备

- 1. HR-15B 数显型氧弹式热量计 2 台套: 测温准确度大于 0.002K。
- 2. 高压氧气瓶及配套管路: 氧气压力足以使弹筒充氧至 3.5Mpa。
- 3. 分析天平: 精度 0.001g; 工业天平: 量程 4~5kg, 精度 0.5g。
- 4. 玻璃水银温度计 1 支: 1~100℃,最小分度值 0.1℃。
- 5. 恒温干燥箱: 由室温到 200℃。
- 6. 装有硫酸的干燥器 1 个。



图1 氫弹装置

四、试剂和材料

- 1) 氧气: 至少 99.5%, 不含可燃成分。
- 2) 苯甲酸: 基准量热物质, 二等或二等以上。

- 3) 点火丝:本实验中使用镍铬丝,直径小于0.2mm,其点火放热量6000J/g。
- 4) 待测试样

五、测定步骤

1. 测定量热体系热容量

- 1) 将点火丝切成长度约为80~120mm的线段,再把等长的10~15根线段同时放在分析天平上称重,并计算出每根的平均重量。
- 2) 用研钵将苯甲酸研细,在100~105℃烘箱中烘干3~4h冷却到室温,放在称量瓶中,在盛有硫酸的干燥器中干燥,直到每克苯甲酸的重量变化不大于0.0005g为止。称取此苯甲酸约1.0~1.2g,用压片机压成片,再称准到0.0002g放入坩埚中。
- 3) 在氧弹中加入 10ml 蒸馏水,把盛有苯甲酸的坩埚固定在坩埚架上,再将一根点火线的两端固定在两个电极上,其中段放在苯甲酸片上。点火线勿接触坩埚,拧紧氧弹上的盖,然后通过进气管缓慢地通入氧气,直到氧气压力为2.5-3.0Mpa为止。
- 4) 将充有氧气的氧弹放入量热容器(内筒)中,加入蒸馏水约3000g(称准到0.5g)加入的水应淹没到氧弹进气阀螺帽高度的2/3处。每次用量必须相同。
- 5) 蒸馏水的温度应根据室温和恒温外套(外筒)水温来调整,在测定开始时外 筒水温与室温相差不得超过 0.5℃。当使用热容量较大(如 3000g 左右)的 热量计时,内筒水温应比外筒水温低 0.7℃左右。
- 6) 将测温探头插入内筒,测温探头和搅拌器均不得接触氧弹和内筒。
- 7) 开始搅拌,点火,并观测温度。这部分实验分三段初期、主期、末期。
 - a) 初期每隔半分钟读取温度一次,共读取十一次,得出十个温度差(即十个间隔数)。
 - b) 在初期的最末一次读取温度的瞬间,按下点火键点火,然后开始读取主期的温度,每半分钟读取温度一次,直到温度不再上升而开始下降的第一次温度为止。
 - c) 在主期读取最后一次温度后,每半分钟读取温度一次,共读取十次作为 实验的末期。
 - 注:初期,试样燃烧以前的阶段,在这一阶段观测和记录周围环境与量热体

系在实验室开始温度下的热交换关系。主期,燃烧定量的试样,产生的热量传给 热量计,使热量计装置的各部分温度达到均匀。末期,这一阶段的目的与初期相 同,是观察在实验终了温度下的热交换关系。

- 8) 停止观测温度后,从热量计中取出氧弹,用放气帽缓缓压下放气阀,在一分钟左右放尽气体,拧开并取下氧弹盖,量出未燃完的引火线长度,计算其实际消耗的重量。随后仔细检查氧弹,如弹中有烟黑或未燃尽的试样微粒,此实验作废。如果未发现这些情况,用蒸馏水洗涤弹内各部分,坩埚和进气阀,将全部洗弹液和坩埚中的物质收集在洁净的烧杯中,洗弹液量应为 150~200ml。
- 9) 用干布将氧弹内外擦拭干净,最好用热风将弹盖及零件吹干或风干。
- 10) 热容量的测定结果不得少于 5 次,每两次间的误差不应超过 40J,如果前四次间的误差不超过 2J,可以省去第五次测定,取其算术平均值,作为最后结果。

2. 测定试样的发热值

- 1) 称取粒度小于 0.2mm 的分析试样 $1.0 \sim 1.2g$ (称准到 0.0002g), 放入坩埚中;
- 2) 将试样压片,进行测定:
- 3) 实验步骤同于热量计热容量的测定。

注意:受到试样的测定应与热容量的测定在完全相同的条件下进行。当操作条件有变化时,如更换或修理热量计上的零件,更换温度计,室温与上次测定热容量时的室温相差5℃以及热量计移到别处等,均应重新测定热值。

六、实验结果

$$Q = (E \times \Delta t - q \times m')/m$$

式中:

Q——样品的热值, J/K;

E——热量计的热容量 J/K;

 Δt ——温度变化值:

q——点火丝的热值,镍铬丝 6000J/g;

m'——实际消耗的点火丝的质量;

m ——样品的质量。

表 1 发热量测定结果

燃烧样品	样品质量/g	镍铬丝燃烧质量/g	弹桶发热量/J	分析基高位/J	分析基低位/J
苯甲酸	1.0005	0.0063	/	/	/
面包屑	1.0660	0.0069	17594.47	17573.36	17573.36
葡萄糖	1.0760	0.0009	14955.99	14941.04	14941.04
杨梅	0.9478	0.0117	16418.78	16402.36	16402.36
污泥	1.0776	0.0114	7136.81	7129.67	7129.67

测得面包的热量为 17594.47J; 消耗的点火丝的质量为 0.0069g; 面包样品质量为 1.0660g。计算得到面包的热值为:

$$Q$$
 ($\overline{\mathrm{m}}$) = (17594.47-6000*0.0069)/1.0660 = 16466.30 (J/g)

测得葡萄糖的热量为 14955.99J; 消耗的点火丝的质量为 0.0009g; 葡萄糖样品质量为 1.0760g。计算得到葡萄糖的热值为:

$$Q$$
 ($\hat{\mathbf{m}}$) = (14955.99-6000*0.0009)/1.0760 =13894.60 (J/g)

测得杨梅的热量为 16418.78J; 消耗的点火丝的质量为 0.0117g; 杨梅样品质量为 0.9478g。计算得到杨梅的热值为:

$$Q$$
 (杨) = $(16418.78-6000*0.0117)/0.9478 = 17248.98(J/g)$

测得污泥的热量为 7136.81J; 消耗的点火丝的质量为 0.0114g; 污泥样品质量为 1.0776g。计算得到污泥的热值为:

$$Q$$
 (污) = (7136.81-6000*0.0114)/1.0776 = 6559.40(J/g)

七、思考与讨论

固体废物的热值是指单位质量固体废物在完全燃烧时释放出来的热量; 热值是燃料本身的一种特性,表示燃料完全燃烧时放热本领的大小,取决于燃料本身的化学成分,与燃料的质量、燃料燃烧是否完全、燃烧快慢等无关。在工程中,它是判断和选择焚烧、热解等热处理方法的重要依据。垃圾的热值与含水率及有机物含量、成分等关系密切,通常有机物含量越高,热值越高,含水率越高,则热值越低。

经结果分析,杨梅的热值最高,污泥的热值最低。在干燥情况下,分析可能 是杨梅的有机物含量偏高,污泥的有机物含量低(可能杂质偏多)。

补充分析: 葡萄糖是自然界分布最广且最为重要的一种单糖,它是一种多羟基醛,热值为 1.716×101J/g; 而我们得到的葡萄糖热值偏低,推测可能是葡萄糖受潮导致。

每一百克面包干所含的热量大约有 318 大卡,也就是 318 千卡。每 100 克杨梅的热量是 28 千卡,但本实验用的杨梅经过烘干(未搜索到杨梅干热量),食物中原有的水分流失,糖含量因浓缩而大幅度而上升,其中的热量也就会浓缩。所以我们组测得的杨梅热值稍高于面包干。(和其他组有点偏差,原因可能是我们用的杨梅干样品烘干了两次,水分更少,故热量更高)