

污泥处理技术的新进展

胥元峰, 王树众, 沈林华, 段百齐, 林宗虎

(西安交通大学 动力工程多相流国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘 要: 介绍了污泥制油、熔化、制陶瓷、制造活性炭、湿式氧化和超临界水氧化(SCWO)等新兴污泥处理技术,并分析了各自的优缺点,阐述了这些技术在污泥处理中的进展状况和应用前景。指出资源化利用和能源回收应该是今后污泥处置的方向,并对 SCWO 技术在污泥处理中的应用作了重点论述,探讨了类似湿生物质的污泥超临界水资源回收和利用的可行性。

关键词: 活性污泥; 超临界水氧化; 资源化

中图分类号: X703 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000 - 4602(2004)06 - 0025 - 04

传统的污泥处理方法一般是先处理后处置,即先进行浓缩、调质、脱水、干化等处理,然后再进行卫生填埋、土地利用和焚烧处置。现在已有很多新兴的污泥处理技术逐步得到发展。

1 污泥低温制油技术

目前正在发展一种新的热能利用技术——热解制油,即在 300 ~ 500 °C、常压(或高压)和缺氧条件下,借助污泥中所含的硅酸铝和重金属(尤其是铜)的催化作用将污泥中的脂类和蛋白质转变成碳氢化合物,最终产物为油、碳、非冷凝气体和反应水。英、美、日等国家主要研究的是热化学液化法,即在 300 ~ 500 °C、10 MPa 左右的条件下对脱水污泥进行热化学液化,使污泥反应成油状物。德国和加拿大以热分解油化法为主,即把干燥的污泥在无氧条件下加热到 300 ~ 500 °C,使之干馏气化,再将气体冷却转换成油状物。国内对这两种热化学法均有研究。

何品晶等^[1]的试验结果表明:污泥低温热解的适宜反应温度为 270 °C,停留时间为 30 min;脱水泥饼含水率是低温热解能量平衡的主要影响因素,过程能量平衡转折点的含水率是 78 %;污泥低温热解处理的总成本低于直接焚烧法。

贺利民^[2]对炼油厂废水处理污泥也进行了催化热解试验,以 Na_2CO_3 为催化剂、 CH_2Cl_2 为萃取

剂,总压为 1.4 MPa,产油率随温度的升高而增加,当温度为 300 °C 时产油率 > 54 %。热解前的污泥干燥可利用催化热能产生的低级燃料来提供能量,实现能量循环;热解生成的油(质量类似于中号燃料油)还可用来发电。

Shen 等^[3]利用流动床对水道污泥进行了低温分解的试验研究,当温度为 525 °C、停留时间为 1.5 s 时,混合物中油的含量达到峰值为 30 % (质量分数)。随着反应温度的提高和停留时间的延长,非凝结性气体所占的比例会相应地增加,这些油类物质主要是芳香族化合物。

Lutz 等^[4]对巴西的城市和工业污泥中的活性污泥、油漆污泥和消化污泥作了低温分解,产油率分别为 31.4 %、14 %、11 %,油中含碳量为 76 % ~ 79 %,热值为 35 ~ 38 kJ/mol,芳香烃的含量很少且毒性低。活性污泥所制的油中脂肪酸含量达 26 %,而消化污泥和油漆污泥的脂肪酸含量均在 3 % 左右,活性污泥含这样高的脂肪酸量可作工业的原材料。

该技术的环境效益和资源化效益均是很可观的,主要表现在:能有效控制重金属排放,特别是 Hg、Ti,在灰烬和炭中来自污泥的重金属被钝化。可回收利用、易储藏的液体燃油,回收的液体燃油可提供 700 kW/t 的净能量。可破坏有机氯化物的生成,反应器

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2003CB214502)

中燃烧温度应维持尽可能低(< 800),可减少蒸汽中金属的排放,气体净化简单而廉价。占地面积小、运输费减少、运行成本较低。

第一座工业规模的污泥炼油厂建在澳大利亚的珀斯,处理干污泥量可达 25 t/d 。污泥制油生产流程见图 1。

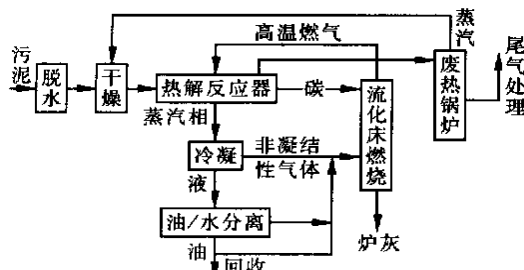


图 1 污泥低温制油的生产流程

此外,还有污泥直接油化和微波高压油化技术。直接油化技术是污泥不经干燥处理,在 $250 \sim 350$ 、 $5.0 \sim 15 \text{ MPa}$ 和催化剂(通常是 Na_2CO_3)作用下,使污泥中的大部分有机物转化成低分子油状物,不过此工艺对设备要求高,产品分离困难,加工过程中产生难闻异味等问题也难以解决。微波高压油化是利用微波对污泥加热,一般在压力为 5.0 MPa 或更高的条件下对污泥进行加热处理使其脱水,该法可获得较高的油品回收率。由于此法现处于试验阶段,其操作参数对油品回收率的影响以及环境评价、经济性评价等工作都有待进一步研究。

2 污泥熔化技术

针对污泥焚烧过程中存在的二次污染,科研工作者开发出了污泥熔化技术,该技术使污泥于焚烧灰熔点温度(通常为 $1300 \sim 1800$)之上燃烧,不仅可完全分解污泥中的有机物、杀灭病菌,同时所形成的熔渣密度比焚烧灰的高 $2/3$,达到了灰渣大幅度减容的效果。污泥中的重金属因被固定在玻璃态的熔渣中而不具有熔出的活性,所以污泥熔化后的熔渣可用作建材。在日本、德国有多套污泥熔渣装置。

尽管该技术有诸多优点,但其操作温度高、一次性投资大且运行成本高于焚烧法,故阻碍了该技术的发展。

3 污泥制活性炭技术

污泥中含有较多的碳,具备了制备活性炭的客观条件。制备活性炭的路径是先对污泥炭化,然后

活化。所以污泥制活性炭的主要研究问题是最佳炭化、活化条件以及提高质量、降低成本等。目前,污泥炭化方式除了传统的高温炭化外,也有用工业废弃的硫酸来催化炭化的,污泥活化方式以高温水蒸气物理活化和 ZnCl_2 化学活化为主。

由于污泥的含炭量比其他制活性炭的原料含炭量低,所以污泥活性炭的质量不及商品活性炭,其碘值为 $177 \sim 700 \text{ mg/g}$,但在处理有机废水时,COD 吸附容量和吸附平衡时间优于商品活性炭。由于污泥活性炭中的重金属可能丢失,所以这些活性炭仅限于简单的废水处理和气体净化,其应用场合有限,但在一些消耗炭的气体净化场合,其应用比传统的活性炭更经济。而且,污泥活性炭如果不再生,可以考虑烧掉,同时可固化其中的重金属,因此有一定的应用前景。

4 污泥制陶瓷技术

同济大学王中平、徐基琰开展了以苏州河底泥替代普通粘土烧制陶粒的研究,已取得初步成功,经高温焙烧后苏州河底泥中的重金属污染物被固熔于陶粒中,在普通水中浸泡 1 周无任何析出,不会对环境造成新的污染,焙烧成品经王水浸析后,重金属的溶出量均有大幅下降。近年来,华南某轻质陶粒制品厂采用城市污水厂污泥替代河道淤泥或部分粘土烧制轻质陶粒获得成功,已应用于实际生产,处理污泥量已达 300 t/d 。污泥制陶技术应该注意和需改善的主要问题是,当污泥中含有大量的重金属时要注意窑炉的烟气治理与控制以及产品重金属浸出性能的监控。

5 污泥的湿式氧化技术

湿式空气氧化法(Wet Air Oxidation,简称 WAO)是在高温($125 \sim 320$)和高压($0.5 \sim 20 \text{ MPa}$)条件下,以空气中的氧气为氧化剂(或臭氧、过氧化氢)在液相中将有机污染物氧化为 CO_2 和水等无机物或小分子有机物的化学过程。

在 WAO 处理活性污泥方面,研究发现了一些规律:淀粉很容易降解,木质素在 200 以下不易降解,在 200 以上与淀粉一样易降解;蛋白质和粗的纤维素在 200 以下不易被氧化,在 200 以上时与淀粉一样易被氧化。低压下的 WAO 研究表明,有机氮转化为硝酸盐和氨,大部分存在于滤液中。含高浓度六氯五价化合物和八氯五价化合物等有毒化合物的市政污泥在低温低压的 WAO 系统处理之

后,其有毒化合物可去除 99 %左右。Quitain 等^[5]以下水道污泥、鱼内脏等含高蛋白质的污泥及纤维素含量高的造纸厂污泥作为研究对象,在 623 K、16.5 MPa、反应时间为 30 min 的条件下,主要产物为乙酸、甲酸、丙酸、丁二酸和乳酸等小分子有机酸,其中乙酸占到 90 %,同时产生的乳酸是一种重要的原材料物质,有很重要的实用价值,可回收利用。杨晓奕等^[6]在温度为 200 、氧分压为 0.8 MPa、反应时间为 60 min 的条件下,对化工废水、炼油废水、城市污水剩余污泥进行了研究,其降解率分别为 67.4 %、70.4 %、72.3 %;湿式氧化上清液 BOD/ COD 值分别为 0.51、0.51、0.52,可生化性较好。

6 超临界水氧化技术

超临界水氧化 (Supercritical Water Oxidation, 简称 SCWO) 技术是在水的温度和压力均高于其临界温度 T_C (374.3)和临界压力 P_C (22.05 MPa) 时,以超临界水作为反应介质与溶解于其中的有机物发生强烈的氧化反应,使有机物最后被氧化成无毒小分子化合物的过程。

超临界水能与空气、氧气和有机物以任意比混溶形成均一相,即气液的相界面消失,也就消除了相间的传质阻力,反应速度不再受氧的传质控制,因此加快了反应速度而缩短了反应时间,大多数有机物在几分钟之内去除率可达 99.99 %,有些有机物在不到 1 min 的时间内去除率就可达 99.999 %。表 1 是不同方法处理制浆造纸厂污泥的费用比较。

表 1 不同方法处理制浆造纸厂污泥的费用比较

项目	费 用	填埋法	焚烧法	SCWO 法
例 1	投资(万美元)	400	2 100	2 020
	操作维修费(万美元/a)	707	801.5	201.7
	单位成本(美元/t)	237	367	178
例 2	投资(万美元)	400	2 100	2 020
	操作维修费(万美元/a)	339.5	619.5	166.7
	单位成本(美元/t)	120	310	167

注: 例 1 是美国东部和西部的情况,例 2 是美国西北和东南部的情况。

Goto 等^[7]用 SCWO 技术对市政污泥和酒厂的污泥进行了研究,在 450 、30 MPa、反应时间为 4 min 的条件下,污泥的降解率达 99.4 %,有机碳几乎全部被降解,随着温度的升高则总有机碳的降解率提高,反应中间产物主要为乙酸,还有少量的甲酸、丙酸、丁二酸等小分子有机酸。当氧过量达 100 % 以上时没有发现有机酸的生成。美国得克萨斯哈灵

根水厂采用 SCWO 处理城市污水污泥的第二条作业线,可处理含 7 % ~ 8 % 固体的城市污水达 160 m³/d,该处理装置的造价为 300 万美元,操作费用约为 180 美元/t 干污泥,用于农田和填埋处理污泥费用则为 295 美元/t 干污泥。然而,此处理装置产生的废热和 CO₂ 产品可以出售,以 1 t 干污泥计,可销得 120 美元,使净操作费用减至 60 美元/t^[8]。超临界水氧化污泥的工艺流程见图 2。

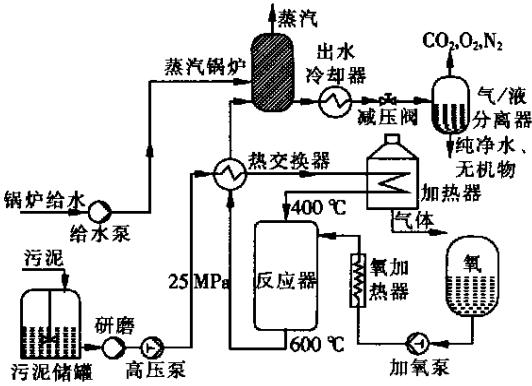


图 2 超临界水氧化工艺流程

由于超临界水氧化充分利用了超临界水所具有的特性,所以具有其他有机废水处理技术无可比拟的优越性:效率高、处理彻底、反应速度快、反应容器小、无二次污染,且当有机物含量 > 2 % 时就可完全自热,不需外加热量。

超临界水氧化技术虽然具有诸多优点,但是它的反应条件要求苛刻(高温、高压),投资大,且其反应机理、反应动力学等还有待于深入研究。

另外,城市污泥中所含有机物是以油脂、蛋白质、纤维素和糖类等碳水化合物为主,重力浓缩之后的污泥含水率在 95 % 左右,它的成分与湿生物质相似。文献[9、10]以 C₆H₁₂O_{6.8} 作为湿生物质的分子式模型,研究了其超临界水(600 、34.5 MPa)气化与生物甲烷化的对比试验,结果湿生物质在超临界水气化工序中,产生的气体组分及含量(体积分数)分别是:H₂ 为 46 %,CH₄ 为 39 %,CO₂ 为 10 %,N₂ 为 4 %,CO 为 1 %,能量的有效利用率为 64.8 %;而生物甲烷化的能量有效利用率仅为 49.3 %。由于城市污泥与湿生物质类似,因此污泥的超临界水气化成为可能。盐类等无机物在超临界水中的溶解度很小,在反应器及管路中沉积下来的无机盐易于分离,这样就能有效地去除污泥中的重金属,并且 CO₂ 的排放量也将会减少。

7 结语

污泥制油、熔化、制陶瓷、制造活性炭、湿式氧化和超临界水氧化等污泥处理新技术利于能源回收,在污泥处理中有着不可替代的作用。虽然这些技术目前还存在一些待解决的问题,但应用前景却是光明的。

参考文献:

- [1] 何品晶,顾国维,邵立明,等. 污水污泥低温热解处理技术研究[J]. 中国环境科学,1996,16(4):254-257.
- [2] 贺利民. 炼油厂废水处理污泥热解制油技术研究[J]. 湘潭大学自然科学学报,2001,23(2):74-76.
- [3] Shen L, Zhang D K. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised-bed[J]. Fuel, 2003, 8(4):465-472.
- [4] Lutz H, Romeiro G A, Damasceno R N. Low temperature conversion of some Brazilian municipal and industrial sludges[J]. Bioresource Technology, 2002, 7(1):103-107.
- [5] Quitain A T, Faisal M, Kang K. Low-molecular-weight carboxylic acids produced from hydrothermal treatment of organic wastes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, B93(2):209-220.
- [6] 杨晓奕,蒋展鹏. 湿式氧化处理剩余污泥的研究[J]. 中国给水排水,2003,19(7):50-54.
- [7] Goto M, Nada T, Ogata A. Supercritical water oxidation for the destruction of municipal excess sludge and alcohol distillery wastewater of molasses[J]. Journal of Supercritical Fluids, 1998, 13(3):277-282.
- [8] Griffith J W, Raymond D H. The first commercial supercritical water oxidation sludge processing plant[J]. Waste Management, 2002, 22(4):453-459.
- [9] Yukihiro Matsumura. Evaluation of supercritical water gasification and biomethanation for wet biomass utilization in Japan[J]. Energy Conversion and Management, 2002, 43(9~12):1301-1310.
- [10] Yoshikuni Yoshida, Kiyoshi Dowaki, Yukihiro Matsumura, et al. Comprehensive comparison of efficiency and CO₂ emissions between biomass energy conversion technologies - position of supercritical water gasification in biomass technologies[J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 25(3):257-272.

E-mail: fyzan@sina.com

收稿日期:2003-10-15

·启事·

订阅本刊启事

因近期有相当多的读者致电或发 e-mail 反映漏订 2004 年度《中国给水排水》杂志,本刊在此提醒漏订的读者,可立即到当地的邮局破季订阅(订阅代号:6-86,定价:10 元/册,邮局随时受理,并会通知从第几季度起开始有您的杂志)。若读者欲补齐漏订的若干期或嫌邮局订阅不便而愿意从编辑部直接订阅的,均可通过银行或邮局汇款至编辑部购买(免收包装、邮寄费)。若为银行汇款,收款单位:华北院中国给水排水杂志社,开户行:天津市商业银行天马支行,账号:106301201090050868;若为邮局汇款,地址:天津市河西区气象台路 99 号中国给水排水杂志社,邮编:300074。届时务请注明订购期次、份数,并写清楚订阅人姓名、通讯地址、邮编,以保证杂志及时、准确地送达。

另外,本社尚有部分 1985 年—2002 年合订本光盘(200 元/套,免收包装、邮寄费),可全文检索,欢迎邮购(汇款方式及地址同上)。

《中国给水排水》编辑部