

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.07.014

市政污泥的水热反应减量化及水分赋存形态研究

张会文^{1,2}, 代晓炫³, 姜伟², 刘玉东², 杨勇²

(1. 安徽工业大学 建筑工程学院, 安徽 马鞍山 243032; 2. 南京河海环境研究院有限公司, 江苏 南京 210036; 3. 中水珠江规划勘测设计有限公司, 广东 广州 510610)

摘要: 针对市政污泥处理处置受难脱除的高水分含量制约的现状,基于水热技术可越过高能耗的脱水工艺实现高效减量化的效果,开展了水热反应中市政污泥减量化及水分赋存形态研究,从效果和机理角度明确了水热技术处理市政污泥可实现高效减量化。结果表明:水热反应温度达到 500 ℃ 时,市政污泥减量率达到 87.60%,有机质的去除率达到 62.7%;市政污泥中赋存的水分形态在水热升温过程经过细胞胞内水分释放、固相残留含水率降低、固相产物脱水性能改善等三个阶段;水热技术在控制过氧比为 0.2 时具备最优的处理效果和经济优势。

关键词: 市政污泥; 水热; 减量; 水分形态; 氢气

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)07-0096-05

Reduction and Water Forms of Municipal Sludge Treated by Hydrothermal Reaction

ZHANG Hui-wen^{1,2}, DAI Xiao-xuan³, JIANG Wei², LIU Yu-dong², YANG Yong²

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma' anshan 243032, China; 2. Nanjing Water Environmental Institute Co. Ltd., Nanjing 210036, China; 3. China Water Resources Pearl River Planning Surveying & Designing Co. Ltd., Guangzhou 510610, China)

Abstract: The current disposal of municipal sludge is restricted by high water content which is hard to be removed. As hydrothermal treatment technology can realize efficient sludge reduction over dewatering process with high energy consumption, reduction of municipal sludge and water forms in the hydrothermal reaction were explored, and the effective reduction of municipal sludge treated by hydrothermal technology was clarified from the perspective of performance and mechanism. When the hydrothermal treatment reaction temperature was controlled at 500 ℃, the mass of municipal sludge was reduced by 87.60%, and the removal efficiency of organic matter reached 62.7%. Reduction of municipal sludge included 3 stages during hydrothermal treatment process, namely release of intracellular water, reduction of solid residue water content and improvement of solid phase product dewatering performance. The hydrothermal technology had the best treatment performance and economic benefit when the oxide ratio was controlled at 0.2.

Key words: municipal sludge; hydrothermal treatment; reduction; water form; hydrogen

由于污泥自身的胶体特性,常规机械脱水处理只能将污泥间隙水部分脱除,而难以脱除絮体内部水和细胞内结合水,脱水后含水率仍高达 80% 左

右。市政污泥高含水率的降低需要以高耗能、低效率为代价。污泥的高含水率是目前限制其处理处置的关键因素^[1],如填埋要求含水率低于 60%、焚烧

要求低于 40% 等。

Modell^[2]于 1985 年首次提出水热技术处理有机废弃物,随后也被作为反应原泥实现水热制氢。以高含水率(95%~98%)的浓缩污泥^[3]和活性污泥^[4]等为对象,开展了以活性炭为催化剂实现市政污泥的水热催化气化制氢,产氢量达到 13.5 mol/kg 干污泥^[5]。该技术应用于含水率为 80% 的脱水污泥的处理^[6],大大提高了处理效率。此外,许多学者也将水热技术应用于各种工业污泥的处理,如造纸污泥^[7]、制革污泥^[8]、印染污泥^[9]和含油污泥^[10]等。产物分布及水分赋存形态作为处理效果的重要衡量指标,其对废弃生物质水热反应过程的影响作用在前期的研究均未有充分的体现。笔者以市政污

泥作为水热反应原泥,研究其在不同反应条件参数变化条件下的产物分布及水分赋存形态,明确水热技术实现市政污泥高效减量的可行性,并从水分赋存形态角度探索市政污泥水热高效减量的机理,以期实现市政污泥的水热产业化应用,指导该技术获取更高效的处理效率和更经济的处理成本。

1 试验材料与方法

1.1 市政污泥

试验中所采用的市政污泥样品取自王家山污水处理厂的板框压滤机处理后的脱水污泥,取样时间为 2018 年 4 月,取样后置于 5℃ 的冰箱中冷藏保存待用。市政污泥样品的基本性质如表 1 所示。对取用的市政污泥样品均无其他水分调节措施。

表 1 市政污泥样品的基本性质

Tab. 1 Properties of raw sewage sludge sample

含水率/%	近似分析 ^a /%			元素分析 ^a /%					HHV ^c / (MJ·kg ⁻¹)
	挥发分	固定碳	灰分	C	H	N	S	O ^b	
83.03	60.20	5.05	34.75	27.56	5.20	1.58	2.49	24.97	12.60

注:“a”基于干基;“b”基于差值计算(O%=100%-ash%-C%-H%-N%-S%);“c”高热值(HHV)通过杜隆公式计算,HHV(MJ/kg)=0.339 3C+1.443(H-O/8)+0.092 7S+0.014 94N。

1.2 装置及试验流程

采用五联序批式水热反应器作为试验装置。管式反应釜是整个水热装置的核心部分,设计温度为 600℃,设计压力为 30 MPa,单个管式反应釜有效容积为 100 mL,材质为 316 L 不锈钢;利用盐浴炉作为反应釜的升温装置,根据《热处理手册》,浴盐选用 NaNO₂、NaNO₃、KNO₃,配比分别为 40%、7%、53%,使用温度为 370~550℃。装置内部不设搅拌和冷却装置。

反应装置及反应温度与所需水量的对应关系如图 1 所示。

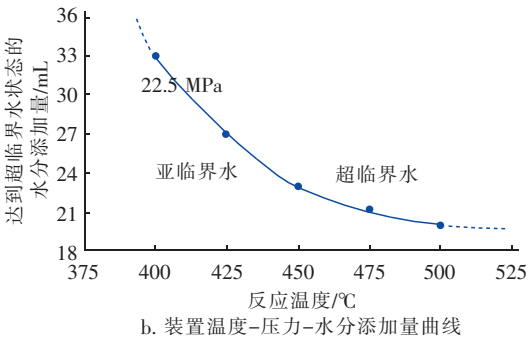
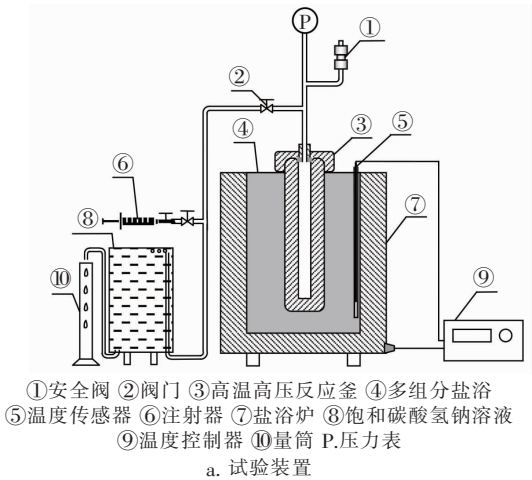


图 1 反应装置及温度-压力-水分添加量曲线

Fig. 1 Experiment device and the relationship between water loading and temperature under stable pressure

反应结束冷却至室温后通过集气口收集气相产物,反应釜拆卸后将收集到的离心管中固液混合物通过离心(5 000 r/min, 5 min)的方式分离获得上清液,并经过抽滤(0.45 μm 滤膜)获得液相产物,称质量后收集于样品瓶内,并保存在 0~4℃ 冰箱中待分析。合并滤膜上的残渣和离心后固相产物得到固相 S1,同时将烧杯中清洗混合液经过抽滤(0.45 μm 滤膜)后获得固相残渣 S2,将固相 S1 和 S2 分别置于冷冻干燥机中进行干燥,将干燥后残渣称质量后混合均匀,统称为固相产物。固相产物经乙醇萃取后获得生物柴油组分。

1.3 分析方法

称取 20 mg 样品放入测定容器中,然后放入 Netzsch STA 449C 热重差示扫描量热仪,所有试验均以 5 °C/min 的恒定加热速率进行,以氮气为保护气和载体,预设 N₂ 气体流量为 30 mL/min。首先将分析仪的容器从 20 °C 加热至 40 °C,并在 40 °C 保持稳定 50 min。然后将容器从 40 °C 加热到 105 °C,并在 105 °C 保持稳定 30 min。以此进行污泥样品升温热重试验,从而分析污泥热失重行为,获取热失重 (TG) 和差热分析 (DTA) 曲线,分析污泥中水分组成结构^[11]。气相产物中成分的测定采用配有热导检测器的气相色谱仪 (GC5890A, Nanjing Kejie analysis instrument Co., LTD), 利用氮气作为载气,流速和压力分别设定为 30 mL/min 和 0.5 MPa;柱温保持在 353 K,进样器和检测器的温度均为 393 K。通过该方法能够有效检测出气相产物中 H₂、CO、CH₄、CO₂ 及其他轻质气体。市政污泥中元素组成 (C、H、N、S) 通过元素分析仪 (ElementarVario EL III, 德国艾力蒙塔有限公司) 进行分析测定;微囊藻生物质的有机质含量 (VM)、固定碳 (FC) 含量及灰分根据《焦炭工业分析测定方法》(GB/T 2001—2013) 测定。为了更精确地表征不同参数条件下微囊藻生物质的产气能力,拟通过单位有机质产气量的计算来衡量微囊藻生物质在水热反应中的产气率,以 C 在气相中的分布比例作为产气效率 (CGE);产氢效率为 H₂ 占据气相产物的摩尔分数。

2 试验结果与讨论

2.1 市政污泥水热产物分布

市政污泥经水热处理后分离出的气相产物、油分、液相产物及固相残渣的质量分布如图 2 所示。反应条件:温度为 450 °C、停留时间为 10 min、压力为 22.5 MPa。市政污泥经水热反应装置处理后,产物均能较为完全地被回收。因而,从产物回收的角度来说市政污泥作为水热反应原泥生物质具有可行性。从图 2 可以看出,深度脱水困难的市政污泥在水热反应过程中,随着反应温度的升高,以固相存在的市政污泥原泥不断向气相产物、液相产物和油分转化,当反应温度达到 500 °C 时,分离出的带有一定含水率的固相残留仅为原泥的 12.40%,减量化率达到 87.60%;固相产物中主要为黑色的焦炭成分及无机盐成分,极少部分固相产物黏附于管式反应器壁未能收集完全。而水分既是市政污泥减量化

中的重要角色,同时也是形成水热环境的媒介,经水热反应后,获得的表观清澈、呈微黄色的液相产物仍是主要产物,占原泥初始质量的 74.76% 以上。收集的气相产物富含 H₂,可以直接点燃产生淡蓝色火焰。通过无水乙醇的洗涤萃取,收集水热产物中的油分,产生的部分油分黏附于管壁上,并随着温度的提高,抑制了油分类物质的产生量;产生的油分不能直接进行能源利用,仍需后续的提纯等工艺措施。反应温度在 300 °C 左右时存在特征点,此时,油分的产率达到峰值,固相残留的质量分布能够快速降低至 23.60%,此后随着反应温度的升高,减量化的程度逐步趋于平缓。

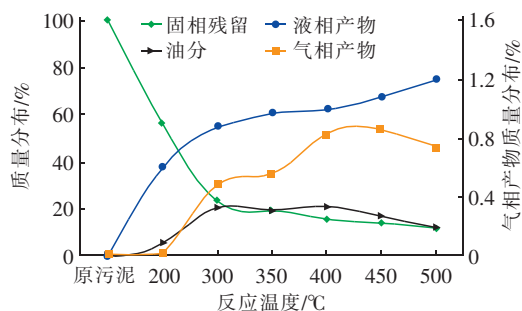


图2 市政污泥水热产物的质量分布情况

Fig. 2 Mass distribution of hydrothermal products of municipal sludge

2.2 有机质的迁移转化

有机物是市政污泥深度脱水减量化处理中重要的参与者,有机物在产物中的迁移转化也是市政污泥水热实现高效减量的重要部分。图 3 为在不同反应温度条件下固相残留中赋存的有机质含量及有机质去除率情况,反应条件为 450 °C、停留时间 10 min、压力 22.5 MPa。

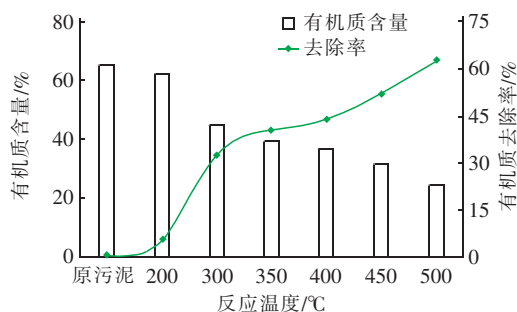


图3 不同反应温度条件下固相残留中赋存的有机质含量及有机质去除率

Fig. 3 Effects of reaction temperature on organic matter content and removal in solid residue

由图3可以看出,随着反应温度的逐渐升高,市政污泥中的有机质由原泥的65.25%降低至500℃条件下的24.30%,有机质的去除率达到62.7%。水热发挥出了其独特的技术优势,在水热反应过程中,一部分易于气化的中间产物转化为 H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 及 $C_2 \sim C_4$ 烷烃类气相产物,另外一部分有机质在反应过程中形成了不易气化的中间产物,经结焦反应以焦油、焦炭等产物形式赋存于油分及固相残留中。

2.3 水分赋存形态变化

图4为市政污泥在不同反应温度条件下水热产物的热失重(TG)和差热分析(DTA)曲线,这是研究污泥水热反应的动力学过程的有效方法。由图4(a)可知,初始市政污泥的TG曲线在52 min和65 min处出现2个特征值,结合水分在市政污泥中赋存形态,在第一阶段0~52 min,此时热失重过程中主要散失的水分形态为自由水;第二阶段52~65 min过程中,市政污泥丰富的细菌胞内水分为主要散失的水分形态;第三阶段65 min后,散失的主要水分形态为市政污泥样品中含量较少的结合水。升温过程及不同水热反应温度条件下,市政污泥和固相残留的TG曲线发生了本质变化。在200~300℃的温度区间内,TG曲线仅在40 min左右出现1个特征值,说明此时细菌胞内水分在200~300℃温度时已经出现完全破裂,转化为自由水,但热失重率仍达到75%左右,固相残留的含水率相比于市政污泥原泥依然维持在较高的水平。当温度继续升高至350℃后,整个反应系统进入亚临界水状态,逐步表现出强氧化性,在此条件下获得的固相残留热失重率降至60%,产物中残留的水分含量有效降低,但TG曲线的特征值依旧出现在40 min位置。随着反应系统进入水热气化环境,反应温度越高,产物TG曲线中越早出现特征值,说明进入水热气化反应系统后,水分与固相残留的结合势能降低,脱水性能得到极大改善;且400℃和500℃条件下的固相残留热失重率基本维持在同一水平,说明一旦进入水热气化条件,市政污泥的减量化效果即可达到极限水平。图4(b)的差热分析曲线变化规律进一步支撑了TG曲线的分析结论,在30~150℃内,市政污泥原泥的脱水过程在35℃和90℃出现两个吸热峰,市政污泥水热固相残留的脱水过程仅存在35℃一个吸热峰值。综上,市政污泥中水分形态在水热升

温过程同样经过细胞胞内水分释放、固相残留含水率降低、固相产物脱水性能改善三个阶段。

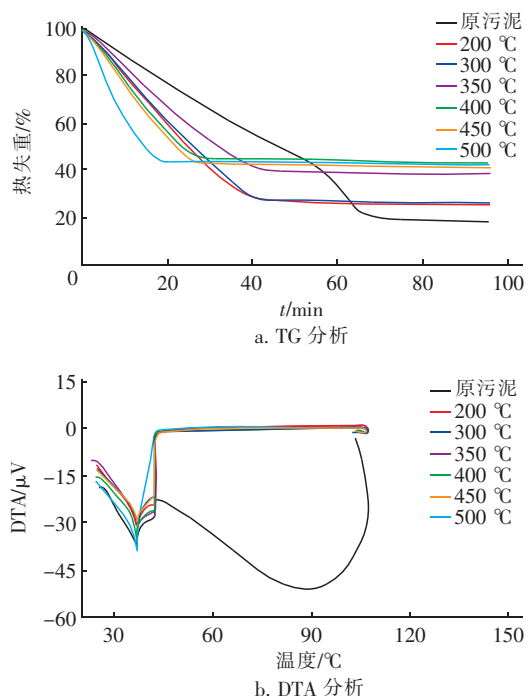


图4 不同反应温度条件下固相残留的热失重与差热分析
Fig. 4 Effects of reaction temperature on TG and DTA analysis of solid residue

2.4 氧化条件对市政污泥处理效果的影响

可以实现有机物和氧气以任意比例互溶是水热独特的技术优势。氧化程度直接决定了水热产物组成和形态,将实际供给的氧化剂含量与有机物完全氧化的理论需氧量的比值定义为过氧比。图5为不同过氧比条件下市政污泥的减量化与气化效果。可见,过氧比对市政污泥水热产物的减量化效果有一定影响,固相残留的质量分布由无额外添加剂情况下的27.31%降低至1.0过氧比条件下的22.12%。对固相残留中的有机质残留状况的分析表明,氧化剂的掺入促进了市政污泥中有机质的完全氧化,降低了有机质在固相残留中的赋存。正是由于氧化剂的掺入,易于气化和易于形成油分的中间产物在水热环境中与氧化剂反应的完全程度不断提高,市政污泥的有机碳与氧化剂生成了更多的 CO_2 气体,有效提高了气化效率。而 H_2 作为有机物在水热中不完全氧化的产物,当系统中过氧比过高时,气相产物中 H_2 的浓度下降明显,在过氧比达到1.0时,气相产物中 H_2 含量趋近于0 mol/kg,在过氧比为0.2时,产氢效率出现峰值25.00%。因此,尽管水热氧

化能够更有效、更完全地去除市政污泥中的有机质,但考虑大量氧化剂的消耗、减量化有限的贡献和产氢效率的抑制,水热气化技术在控制过氧比为0.2时具备最优的处理效果和经济优势。

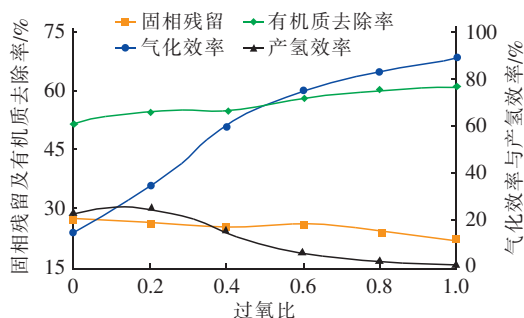


图5 过氧比对市政污泥减量及气化的影响作用

Fig. 5 Effects of oxide ratio on reduction and gasification of municipal sludge

3 结论

水热处理高含水率有机废弃物获取富氢能源气体的可行性得到证实,利用其独特的技术优势,越过高能耗的脱水工艺可实现其高效减量化,可解决目前市政污泥处理处置受难脱除的高水分含量制约的现状,并通过市政污泥在水热升温过程及不同温度条件获得的固相残留的热重和差热分析,从水分赋存形态角度分析了水热技术实现市政污泥高效减量的机理。试验结果表明,水热反应温度达到 500 ℃ 时,市政污泥减量率达到 87.60%,有机质去除率达到 62.7%;市政污泥中赋存的水分形态在水热升温过程经过细胞内水分释放、固相残留含水率降低、固相产物脱水性能改善三个阶段;水热技术在控制过氧比为 0.2 时具备最优的处理效果和经济优势。

参考文献:

- [1] GARCÍA-JARANA M B, KINGS I, SÁNCHEZ-ONETO J, *et al.* Supercritical water oxidation of nitrogen compounds with multi-injection of oxygen [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2013, 80: 23–29.
- [2] MODELL M. Gasification and liquefaction of forest products in supercritical water [J]. *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, 1985. DOI: 10.1007/978-94-009-4932-4_6.
- [3] ZHANG L H, XU C B, CHAMPAGNE P. Energy recovery from secondary pulp/paper-mill sludge and sewage sludge with supercritical water treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(8): 2713–2721.
- [4] AFIF E, AZADI P, FARNOOD R. Catalytic hydrothermal gasification of activated sludge [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 105(1/2): 136–143.
- [5] XU X D, MATSUMURA Y, STENBERG J, *et al.* Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, 35(8): 2522–2530.
- [6] XU Z R, ZHU W, LI M. Influence of moisture content on the direct gasification of dewatered sludge via supercritical water [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(8): 6527–6535.
- [7] LOUW J, SCHWARZ C E, BURGER A J. Catalytic supercritical water gasification of primary paper sludge using a homogeneous and heterogeneous catalyst: experimental vs thermodynamic equilibrium results [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 201: 111–120.
- [8] ZOU D, CHI Y, DONG J, *et al.* Supercritical water oxidation of tannery sludge: stabilization of chromium and destruction of organics [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(7): 1413–1418.
- [9] PENG X W, MA X Q, XU Z B. Thermogravimetric analysis of co-combustion between microalgae and textile dyeing sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 180: 288–295.
- [10] RADFARNIA H R, KHULBE C, LITTLE E C. Supercritical water treatment of oil sludge, a viable route to valorize waste oil materials [J]. *Fuel*, 2015, 159: 653–658.
- [11] CRAWFORD R J, MAINWARING D E. The influence of surfactant adsorption on the surface characterisation of Australian coals [J]. *Fuel*, 2001, 80(3): 313–320.

作者简介:张会文(1988—),男,安徽庐江人,博士,副教授,研究方向为有机废水/废弃物处理与资源化利用。

E-mail: zhw@ahut.edu.cn

收稿日期:2019-04-19

修回日期:2020-04-07

(编辑:孔红春)