

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.23.015

亚临界水热法处理市政污泥的效果及参数优化

杨耕¹, 张桂泉², 粟智¹, 张克江^{1,2}

(1. 新疆师范大学 化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830054; 2. 成都九翼环保科技有限公司, 四川 成都 610299)

摘要: 采用亚临界水热法对某市政污泥进行水热解+水氧化两步处理,考察其处理效果,并基于实际工程操作考虑对工艺参数进行优化。结果表明,在250℃、5 MPa条件下对含水率为90%的市政污泥进行水热解1 h后,污泥离出液的SCOD浓度达到33 780 mg/L,维持反应条件不变,控制氧化系数在1.5继续水氧化1 h,污泥离出液的COD去除率达到91.62%,氨氮浓度为212 mg/L,重金属浸出毒性满足国家标准。由此确定,以上工艺参数是较为合理的,污泥经处理后液相部分可送至城镇污水厂处理后达标排放,固相部分可直接进行资源化利用或无害化填埋。

关键词: 亚临界水热反应; 市政污泥; COD; 氨氮; 热解

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)23-0095-05

Effect and Parameters Optimization of Subcritical Hydrothermal Method for Treatment of Municipal Sludge

YANG Geng¹, ZHANG Gui-quan², SU Zhi¹, ZHANG Ke-jiang^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China; 2. Chengdu J&Y Enviro. Tech. Co. Ltd., Chengdu 610299, China)

Abstract: The performance of subcritical hydrothermal technology (including two steps of hydropyrolysis and oxidation) for treating municipal sludge was investigated, and the process parameters were optimized based on actual engineering operation. The municipal sludge with moisture content of 90% was pyrolyzed at 250 °C and 5 MPa for 1 h. After the treatment, the SCOD in sludge centrifugal effluent was 33 780 mg/L. Under the same reaction conditions, when the oxidation coefficient was controlled at 1.5 for 1 h, the COD removal rate of the sludge centrifugal effluent reached 91.62%, the ammonia nitrogen concentration was 212 mg/L, and the leaching toxicity of heavy metals met the national standards. The results indicated that the above process parameters were reasonable. After the treatment, the liquid part of the sludge could be sent to the municipal wastewater treatment plant for treatment and discharge after meeting the discharge standard, and the solid part could be directly utilized as resources or disposed by sanitary landfill.

Key words: subcritical hydrothermal reaction; municipal sludge; COD; ammonia nitrogen; hydropyrolysis

市政污泥是城镇污水处理厂的副产物,其组分复杂,一般含有有机污染物、重金属、微生物病原体等有毒有害物质,也存在如氮、磷、有机质等营养物

质,未经浓缩处理时含水率一般在90%以上,在对有毒有害物质进行无害化处理的前提下将其资源化是污泥处理行业的重点问题。

污泥的减量化以及无害化是污泥处理处置的目标,我国在“十三五”规划中提出至2020年重点城市污泥无害化的处理处置率要达到90%、其他城市达到75%、县城及重点镇达到60%的基本要求,并开始初步实现城镇污泥集中处理处置。合理的污泥处理处置方式值得深入研究与应用。目前应用较广的既有技术中,仍以填埋为主。焚烧可以最大限度地对污泥进行减量化和无害化,但过高的成本以及易产生二次污染限制了其大规模应用。污泥热解以及堆肥后农用的方式可将污泥资源化,热解后可能产生一定有害物质,且在堆肥后回用土地仍具有一定的环境污染风险,因此均不能将污泥进行较为完全的无害化。目前我国的污泥处理处置仍以未经过稳定化和无害化的简易填埋为主^[1],未经处理的污泥仍具有较高的环境污染风险,填埋后的污泥经雨水冲刷等会造成土壤及地下水的污染。

亚临界水是水的温度和压力略低于其临界点(374 °C, 22 MPa)时的一种特殊状态,在此状态下水的物理特性会发生较大变化,在250 °C、5 MPa的条件下,水的介电常数降至27.1 F/m、黏度降至0.11 mPa·s,具有与超临界水类似的性质^[2]。采用亚/超临界水热处理技术对污泥进行处理,可以在短时间内完成污泥中有机物的氧化分解,同时无二次污染,相较于焚烧等处理方式不需要进行预脱水,可在高含水率的条件下直接进行无害化处理;与传统的污泥深度脱水后进行热解碳化或焚烧相比,该技术可大幅度降低运行费用。结合运行成本与污泥处理处置程度来考虑,通过亚临界水热技术对污泥进行减量化和无害化处理是一种合适的方式。笔者在亚临界水状态下,对污泥进行亚临界水热解+水氧化两步处理,通过测定污泥的COD、氨氮以及重金属浸出毒性来判断该技术的可行性,并分析过程参数变化带来的影响,以确定最优工艺参数。

1 实验部分

1.1 实验设备和流程

反应器主体由奥氏体不锈钢制成,设计最高温度和压力分别为350 °C和12.5 MPa,反应器容积为500 mL。反应器内的温度由温度传感器控制,控制温度误差为±1 °C。压力通过计算向反应器内添加的污泥和双氧水量进行控制,由压力表测定,其内部设置有冷却盘管,用于实验完成后通入冷却水

降温,便于快速取样。

实验前,先根据实验所要求的温度、压力及氧化系数计算出所需的污泥和双氧水的体积量,然后根据计算结果将一定量的污泥加至反应器中。本实验采用亚临界水热解+水氧化两步对污泥进行处理,水热解处理后添加双氧水引入水氧化阶段。

1.2 实验材料和方法

污泥取自某污水厂二沉池,其含水率为90%、pH为7.2;采用30%的双氧水作为氧化剂。

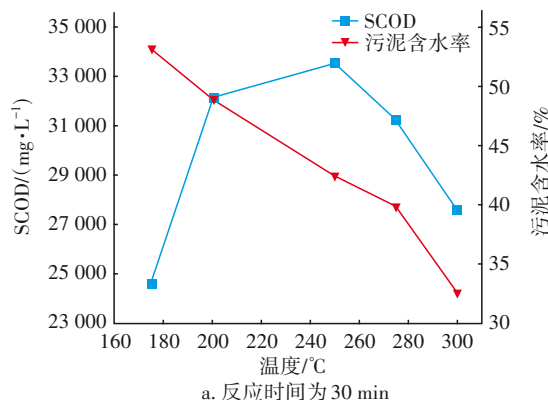
COD:采用快速密闭催化消解法测定;氨氮:采用纳氏试剂分光光度法测定;重金属:采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定;污泥含水率:在离心机上以8 000 r/min离心脱水15 min后,采用重量法测定。

氧化系数 ρ 为氧化剂初始浓度(以O₂计,mg/L)与理论需氧量(以COD计,mg/L)之比。

2 结果与讨论

2.1 亚临界水热解过程对污泥的影响

亚临界水热解过程中污泥含水率及离出液SCOD(可溶性COD)浓度的变化如图1所示。从图1(a)可以看出,随着反应温度的升高,污泥含水率逐渐下降,反应时间的增加也可以使污泥含水率略有降低。温度的升高可以加速污泥中胶体结构的解体,微生物细胞破碎,导致更多的结合水被释放出来,污泥的脱水性能提高。在250 °C下反应1 h,污泥含水率降至41%,而在300 °C下反应1 h,污泥含水率进一步降至31.2%。水热解温度是影响污泥含水率的关键^[3],为了降低水热解后污泥的含水率,在满足系统设计条件下可以适当提高水热解温度,在本研究中,当水热解温度在250 °C以上时可以获得较低的污泥含水率。



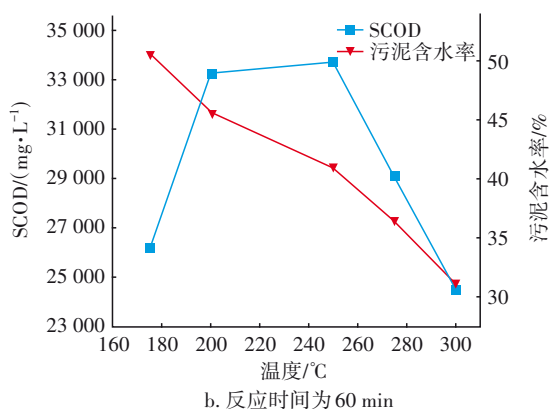


图1 亚临界水热解过程中污泥含水率及离出液SCOD浓度的变化

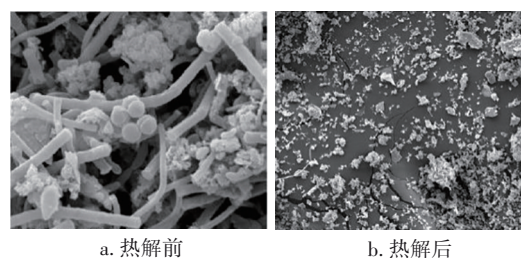
Fig.1 Change of moisture content of sludge and SCOD in sludge centrifugal effluent during subcritical hydropyrolysis

在亚临界水状态下对污泥进行热解处理可获得较单纯水热处理更低的含水率^[4]。根据实验数据,如果单纯以污泥减量化为目的,可先进行亚临界水热解,然后直接进行固液分离,即可得到含水率较低的污泥。

原始污泥经重力沉降后上清液的SCOD浓度极低,在100 mg/L以下,污泥中固相呈絮体结构,有机物以大分子结构结合在污泥絮体中;随着热解温度的升高,絮体结构首先被破坏,细胞壁破裂、污泥中的大分子有机物发生水解,有机物开始进入到液相中,表现为污泥的液相SCOD开始升高。如图1(b)所示,在250 °C、5 MPa下反应1 h,离出液SCOD高达33 780 mg/L。热解后离出液SCOD释放率随温度的升高呈现出先升后降的趋势,当温度高于250 °C以后,离出液的SCOD浓度开始降低,这可能是因为有机物被气化而逐渐被转移到气相中。

亚临界水热解处理前后污泥的SEM照片如图2所示。可以看出,热解处理后污泥中微生物的细胞壁发生破碎,絮体结构被破坏、数量明显减少,据此可以推测大部分有机物等被转移至液相中,同时胞内结合水被释放出来。综合考虑SCOD释放率和离出液中的SCOD浓度,确定250 °C、5 MPa为较合理的工艺参数。

另外,原始污泥的pH为7.2,经热解后pH降至2.8,推测是产生了大量有机酸导致pH降低,这一结果与Zhang等^[5]的研究结果一致。污泥经亚临界水热解处理后,其产物以酯类和有机酸类为主^[6]。



a. 热解前 b. 热解后

图2 污泥热解前后的SEM照片

Fig.2 SEM images of sludge before and after hydropyrolysis

2.2 水氧化过程对污泥的影响

由2.1节可知,污泥经亚临界水热解处理后离出液的SCOD浓度明显上升,大分子有机物被分解为小分子有机物,较高的COD不能直接排放,因此引入氧化阶段进行处理。以250 °C、5 MPa的热解实验结果为基础,氧化系数维持在1.5,分别对氧化后离出液与污泥固相浸出液COD浓度的变化进行分析,结果如图3所示。可以看出,随着反应时间的增加,离出液与浸出液的COD浓度均呈下降趋势,反应0.5 h后,离出液COD从水热解阶段的33 780 mg/L降至3 450 mg/L,反应1 h后,离出液COD浓度降至2 830 mg/L;反应2 h后,离出液COD去除率达到92.5%。另外,对污泥离心后的固相浸出液COD进行测定,发现随着反应时间由0.5 h增至2 h,COD由710 mg/L降至390 mg/L。

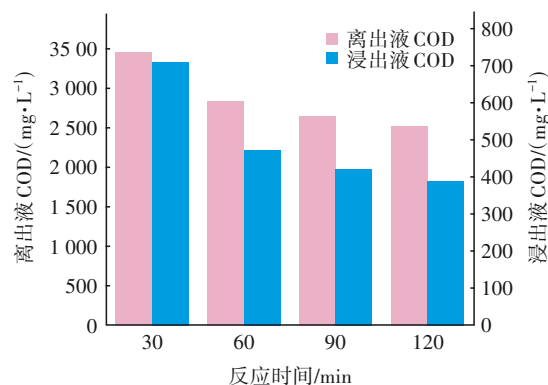


图3 氧化阶段污泥离出液和浸出液COD浓度的变化

Fig.3 Change of COD concentrations in sludge centrifugal effluent and leaching solution during oxidation period

在250 °C、5 MPa的实验条件下,氧化反应1 h后,离出液BOD₅为1 350 mg/L,BOD₅/COD为0.477,可生化性较好,可返回至污水厂进行处理。综合考虑处理效果和能耗等,确定在250 °C、5 MPa条件下氧化1 h是较为合理的工艺参数。

在亚临界水状态下,双氧水受热分解为氧气,此时体系呈酸性,可以减少双氧水在碱性条件下的无效水解^[7],体系形成均相,可提高反应速率。经热解后污泥液相中主要存在有机酸和酯类化合物,在高温条件下分子氧与反应物分子碰撞发生自由基反应^[8],自由基又与氧进一步反应生成过氧化物,这些强氧化性物质可将有机物氧化分解为二氧化碳和水。

2.3 氨氮的变化

污泥中的氮元素多以蛋白质的形式存在,在高温条件下易分解生成 NO_x 等,在污泥热水解过程中,氮元素主要被分解为氨氮以及硝酸盐氮而进入液相,一般认为在不同温度条件下污泥中氮的转化途径及产物不同,向液相中转移主要在不稳定氮和无机氮中发生,当温度 $<160\text{ }^\circ\text{C}$ 时会生成 NO_2^- ,当温度在 $160\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$ 区间时 NO_2^- 向 NO_3^- 转化,当温度 $>220\text{ }^\circ\text{C}$ 时,液相中的有机氮和固相中的氮开始向氨氮转化。经热解处理后,污泥离出液的氨氮浓度较高,在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、 5 MPa 条件下热解 0.5 h ,污泥离出液的氨氮浓度可达到 $2\ 130\text{ mg/L}$ 。为此引入氧化阶段对液相中的氨氮进行去除。

在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、 5 MPa 条件下,氧化阶段污泥离出液的氨氮浓度变化如图4所示。可以看出,随反应时间的增加,氨氮浓度逐渐下降,反应 1 h 后,离出液氨氮浓度降至 212 mg/L ,基本满足返回污水处理单元的要求。通过引入氧化阶段可以有效降低离出

液中的氨氮浓度,在亚临界水状态下,氧气发生的自由基反应可将 NH_3 进一步氧化成 N_2 。

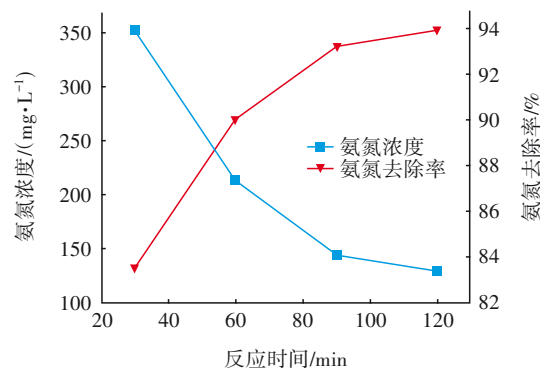


图4 氧化阶段污泥离出液中氨氮浓度的变化

Fig.4 Change of ammonia nitrogen concentration during oxidation period

2.4 重金属的变化

市政污泥中大部分重金属以活性较高的离子状态存在,未经处理的重金属流入环境中易发生富集,会对自然环境造成长期性的危害,对这一部分重金属进行稳定化才可以达到污泥无害化的要求。如表1所示,原始污泥浸出液中的重金属浓度大部分都超过了《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)中的限值;在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、 5 MPa 条件下对污泥进行 0.5 h 热解和 1 h 氧化处理后,测定固相浸出液中的重金属浓度,结果显示,重金属浓度均低于GB 5085.3—2007标准限值,表明亚临界水热处理技术可以有效控制污泥中重金属的浸出。

表1 处理前后污泥浸出液中的重金属浓度

Tab.1 Heavy metals concentration in sludge extract before and after treatment

mg·L⁻¹

项 目	Hg	As	Cu	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb
原始污泥	16.53	16.51	158.62	30.41	286.51	0.08	44.56	22.64
处理后污泥	ND	1.22	44.52	5.58	30.20	0.03	2.33	3.32
GB 5085.3—2007标准限值	0.1	5.0	100	1.0	100	1.0	5.0	5.0

注: ND表示未检出。

一般认为重金属的稳定化会在热解过程发生,重金属的浸出毒性主要取决于其存在形态^[9]。重金属按存在形态一般可分为可交换的离子态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、硫化物及有机结合态和残渣态等,其中,可交换的离子态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态的稳定性较差,容易在处理过程中迁移到环境中,而硫化物及有机结合态和残渣态的稳定性相对较强,不太容易释放到环境中。在热解过程中,随着温度的升高,污泥中的大部分重金

属会从生物可利用组分迁移到相对稳定的组分中。

3 结论

① 采用亚临界水热法处理市政污泥,水热解过程导致污泥中的微生物细胞破碎,其中的有机质被释放到液相中,液相SCOD浓度增加,污泥含水率下降。在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、 5 MPa 条件下反应 1 h ,污泥离心后的含水率降至 41% ,离出液SCOD高达 $33\ 780\text{ mg/L}$ 。

② 污泥经亚临界水热解处理后,通过添加30%的双氧水引入氧化阶段,以降解其液相中的

COD,氧化系数维持在 1.5。在 250 °C、5 MPa 下氧化 2 h,COD 去除率可达到 92.5%。

③ 水热解过程导致污泥离出液的氨氮浓度升高,在 250 °C、5 MPa 下热解 0.5 h,离出液的氨氮浓度达到 2 130 mg/L。后续的氧化阶段可降低离出液的氨氮浓度,在 250 °C、5 MPa 下氧化 1 h,离出液的氨氮浓度降至 212 mg/L。另外,污泥在 250 °C、5 MPa 下热解 0.5 h+氧化 1 h后,固相浸出液的重金属浓度均低于《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)中的限值。

④ 采用亚临界水热法处理市政污泥,可以对其进行有效的减量化以及无害化,污泥经水热解+水氧化两步处理后,上清液可送至污水生化处理单元处理后达标排放,剩余固相部分可继续进行资源化利用或无害化处理。在 250 °C、5 MPa 条件下热解 1 h后继续氧化 1 h是较合理的工艺参数。

参考文献:

- [1] 戴晓虎. 城镇污水处理厂污泥稳定化处理的必要性和迫切性的思考[J]. 给水排水, 2017, 43(12): 1-5.
DAI Xiaohu. Considerations on the necessity and urgency of sludge stabilization in urban sewage treatment plants [J]. Water & Wastewater Engineering, 2017, 43 (12): 1-5 (in Chinese).
- [2] TOOR S S, ROSENDAHL L, RUDOLF A. Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies [J]. Energy, 2011, 36 (5): 2328-2342.
- [3] 李卓君, 王旭东, 吕永涛, 等. 碱热处理对污泥颗粒及脱水性能的影响特性[J]. 中国给水排水, 2019, 35 (13): 11-15.
LI Zhuojun, WANG Xudong, LÜ Yongtao, et al. Influence of alkaline-thermal treatment on sewage sludge particle and dewatering performance [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(13): 11-15 (in Chinese).
- [4] 咎元峰, 王树众, 林宗虎. 超临界水氧化工艺处理城市污泥[J]. 中国给水排水, 2004, 20(9): 9-12.
ZAN Yuanfeng, WANG Shuzhong, LIN Zonghu. Supercritical water oxidation process for municipal sludge treatment [J]. China Water & Wastewater, 2004, 20(9): 9-12 (in Chinese).
- [5] ZHANG X L, YAN S, TYAGI R D, et al. Ultrasonication aided in-situ transesterification of microbial lipids to biodiesel [J]. Bioresource Technology, 2014, 169: 175-180.
- [6] YANG T H, LIU X S, LI R D, et al. Hydrothermal liquefaction of sewage sludge to produce bio-oil: effect of co-pretreatment with subcritical water and mixed surfactants [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2019, 144: 28-38.
- [7] 邵云海, 黄思远, 邓佳, 等. 湿式氧化处理制药废水的实验研究[J]. 环境工程, 2016, 34(S1): 9-12.
SHAO Yunhai, HUANG Siyuan, DENG Jia, et al. Study on pharmaceutical wastewater treatment by wet oxidation process [J]. Environmental Engineering, 2016, 34(S1): 9-12 (in Chinese).
- [8] ZHANG J M, MA C Y, SUN Y M, et al. Hydroxyl radical reactions with 2-chlorophenol as a model for oxidation in supercritical water [J]. Research on Chemical Intermediates, 2014, 40: 973-990.
- [9] JIN C W, ZHENG S J, HE Y F, et al. Lead contamination in tea garden soils and factors affecting its bioavailability [J]. Chemosphere, 2005, 59(8): 1151-1159.

作者简介:杨耕(1997-),男,吉林四平人,硕士研究生,研究方向为污泥无害化处理处置技术。

E-mail:76990043@qq.com

收稿日期:2021-03-05

修回日期:2021-05-06

(编辑:刘贵春)