

污泥资源化技术研究进展

王杰¹,熊祖鸿^{2*},石明岩^{1*}

(1.广州大学土木工程学院,广东广州510006;2.中国科学院广州能源研究所,广东广州510640)

摘要:总结了目前国内外关于污泥资源化利用方面的研究进展,包括污泥制氢、污泥制油、污泥制沼气、污泥制合成燃料、微生物燃料电池发电等,并对污泥处置方法未来的发展进行了展望。

关键词:污泥;资源化;进展

中图分类号:X705

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)07-0099-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.07.021

Review on sludge to energy utilization technology

WANG Jie¹, XIONG Zu-hong^{2*}, SHI Ming-yan^{1*}

(1.School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;

2.Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract:Current research progress on sludge to energy utilization in China and in the world is summarized, including sludge to hydrogen, sludge to oil, sludge to biogas, sludge to synthetic fuel, and microbial fuel cell for power generation. Future development of sludge disposal methods is prospected.

Key words:sludge; reuses as energy; progress

近年来我国城镇化水平的不断提高,污泥的产量也大幅度增加,有数据统计,2020年我国市政污泥年产量将达到6000万~9000万t。由于污泥中含有病原微生物、寄生虫、重金属等有害物质^[1],若处置不合理将会对地下水、土壤等造成污染,严重危害到人类健康^[2],所以污泥的处置方式已成为行业关注的焦点。焚烧、填海、填埋、土地利用是污泥传统的处置方式。污泥焚烧技术比较复杂,容易污染环境;污泥填海会破坏水体环境,该方法已经被禁止;填埋法需要大面积的土地资源且可能会使地下水受到污染;土地利用虽然投资少、能耗低、运行费用低,但由于污泥中还含有大量重金属、多氯联苯等污染物,可能会使土壤和水体受到污染,进而影响人类健康。因此,应在实现污泥“减量化、稳定化、无害化”的前提下,尽可能地对污泥进行资源化利用,实现把污泥变为能源,这不仅可以保护环境,还可以缓解未来能源匮乏。污泥的资源化利用主要是指通过物理、生物、热化学的方法把污泥转化为能源产品,目前的资源化利用技术主要包括以下几个方面:污泥制氢、发酵制沼气、热解制油、制合成燃料、污泥发电等。本文中介绍了近几年来国内外关于污泥资源化利用的进展,为污泥的资源化利用提供一定的借鉴。

1 污泥制氢

1.1 厌氧发酵生物制氢

氢气作为一种清洁能源,具有较高的热值,具有很大的发展潜力。厌氧生物制氢是指在微生物的作用下,将污泥中有机化合物转化为氢气。整个过程清洁环保,是制氢技术的发展趋势。刘常青等^[3]采用SARD和CSTR反应器并辅以血清瓶,以污泥和餐厨垃圾作为反应基质,考察不同运行时间、投配比下的氢气浓度,结果表明,SARD和CSTR反应器在10~15h内先后达到了50.34%和53.43%的氢气浓度最大值。陈鑫^[4]主要研究了培养过程中底物和环境因素对混合菌群NG07的生长及产氢特性的影响,实验研究表明,混合菌群NG07可利用多种糖类有机化合物产氢,其中葡萄糖为碳源时,产氢总量最大,随着葡萄糖浓度的增加,混合菌群NG07的产氢总量逐渐增大,当葡萄糖浓度为100mmol/L时,产氢总量为4238.8±74mL/L。Miriam等^[5]研究了污泥和酒糟在不同混合比例下协同发酵以提高产氢量。结果表明,酒糟的添加可以提高污泥发酵过程的产氢量。添加酒糟后氢气产率是单发酵污泥所获得的产率的13~14倍。厌氧发酵生物制氢耗能较少,但是氢气的转化率不高,产量较少。针对这些问

收稿日期:2020-08-18;修回日期:2021-05-09

作者简介:王杰(1995-),男,硕士生;熊祖鸿(1975-),男,本科,高级工程师,研究方向为废物资源化利用,通讯联系人,xiongz@ms.giec.ac.cn;石明岩(1972-),女,博士,教授,研究方向为固体废弃物资源化利用,通讯联系人,mingyanshi@163.com。

题,很多研究者在优化发酵工艺、混菌驯化等方面寻找方法。

1.2 污泥超临界水制氢

污泥超临界水制氢是指在水的温度和压力均高于其临界温度(374.3℃)和临界压力(22.05 MPa)时,利用超临界水作为反应介质来溶解污泥中的有机物使其发生强烈化学反应产生氢气。曾佳楠^[6]分析 AlCl₃ 对脱水污泥超临界水气化产氢的影响来探讨 AlCl₃ 的催化机理,结果表明,AlCl₃ 可以显著促进脱水污泥超临界水气化产氢,在质量分数 6% 添加量下氢气产率达到 11.52 mol/kg,比不添加提高了近 43 倍。Hantoko 等^[7]研究了温度(380~460℃)、污泥质量分数(5%~30%)和活性炭添加量(2%~8%)对超临界水气化的影响。结果表明,温度越高,污泥浓度越低,合成气产率越高,产氢率越高。蒋华义等^[8]利用均匀设计方法研究超临界水的反应温度、反应压力、反应时间和物料比与最终单位污泥产氢量之间的关系,并通过反应结果拟合出它们之间的经验公式,分析超临界水反应参数对含油污泥气化制氢影响规律。结果表明,单位污泥产氢量与反应温度、反应时间呈正相关,与物料比呈负相关,伴随压力的增加单位污泥产氢量先增加后减小,在反应参数为 544℃、2.2 MPa、150 min、10% 下,单位污泥产氢量最高为 5.92 mmol/g。

1.3 污泥高温气化制氢

污泥高温气化制氢指通过热化学方式将污泥转化为高品位的气体燃气或合成气,然后分离出氢气。何丕文等^[9]采用固定床气化装置,在温度为 900℃ 条件下进行污泥水蒸汽气化试验,研究了水蒸汽和污泥中碳元素质量比(S/C)对污泥气化氢气产率、气体能源转化率的影响。结果表明,污泥水蒸汽气化在氢气产率、气体能源转化率方面都显著优于污泥热解,污泥水蒸汽气化在 S/C 值为 2.72 时,氢气产率、气体能源转化率达到峰值,分别为 0.32 m³/kg、0.83。Nipattummakul 等^[10]对污泥样品进行气化,以确定合成气特性的演化行为和产生的合成气的其他性质,发现蒸汽作为气化剂,产氢量比空气气化提高了 3 倍。王欢^[11]采用管式高温电热炉和水蒸汽发生器及其他附件构成实验系统,研究了单批进料量、反应停留时间、升温方式对热解产物及气态组分的影响规律。实验结果表明,反应终温为 1 000℃ 条件下,单批进料量为 250 g 湿污泥时,该实验装置可以在较短的时间内得到较高品质的富氢燃气。

污泥高温气化制氢和超临界制氢法比厌氧发酵生物制氢法耗时更少,但反应条件更苛刻,能耗更高,实际应用价值不高,而且高温气化过程产生的尾气较难处理。厌氧发酵生物制氢耗能少、更环保,更有发展前景。

2 污泥制油

2.1 污泥低温热解制油

污泥低温热解制油是利用污泥中有机物在 300~500℃ 的无氧或缺氧条件下发生部分热裂解,最终产物为油、碳、非冷凝气体和反应水。污泥低温热解制油是一个很复杂的过程,温度、含水率、催化剂、停留时间等都是影响污泥热解的重要因素。Viera 等^[12]将污泥放在固定床反应器中进行热解过程,以生产生物油,实验结果发现生物油的平均产量为 10.52%~18.38% (m/m),生物油的分析显示 pH 为 8.35,密度为 0.97 g/cm³,发热量为 32.36 MJ/kg。Supaporn 等^[13]采用微管反应器热解污泥生产生物油,其产量随反应温度和时间的增加而增加。在 390℃ 下热解 5 min,生物油产率最高为 33.3%。Chen 等^[14]研究了不同的关键参数对使用 Taguchi 方法生产热解油的污泥热解过程的影响,实验结果表明,在 450℃ 的热解温度、60 min 的停留时间、10℃ 的操作条件下,可获得的最大热解油产率为 10.19%,影响污泥热解油产率的参数的敏感度顺序为氮气流量、热解温度、加热速率和停留时间。李娜等^[15]研究城市污泥与不同生物质(花生壳、玉米秆、玉米芯、稻草)共热解后焦油含量变化,发现焦油含量均增加,其中污泥-玉米秆热解产生的焦油含量最高,为 4.59%。

2.2 污泥液化制油

污泥直接液化制油是指污泥先生成水溶性中间体,在水中反复聚合、水解、脱氢、环化等一系列反应转化为低分子油状物的过程。污泥直接液化制油是在水中进行的,所以污泥无需干燥,很适合高含水率污泥。国内的污泥制油领域直接热化学液化法的研究较少,王学生等^[16]主要考察反应温度、停留时间、污泥添加量及催化剂对产油率的影响。研究发现,当反应温度 290℃,停留时间 60 min,污泥与乙醇的固液比为 1/20 时产油率最高,且加入氢氧化钠时产油率可提升至 45.5%。Zhou 等^[17]考察了温度、停留时间和催化剂对污泥的热化学直接液化产油的影响,结果取得了令人满意的生物油产率,当温度为 250℃,N 为催化剂,停留时间为 70 min 时,产油率

最高为 25.4%, 固体体积减少了 90%。

因为污泥低温热解制油运行条件容易实现, 处理效果好, 所以低温热解制油是目前应用较多的制油方法, 而污泥直接液化制油因需要高温高压, 对仪器设备要求高, 还容易造成大气污染。

3 污泥制沼气

污泥制沼气是污泥能源化的研究热点之一, 污泥制沼气是指在厌氧条件下, 由兼性菌和厌氧菌将污泥中的有机物降解生成甲烷为主的混合气的过程, 污泥制沼气历史较长, 技术相对很成熟, 目前国内研究主要通过改进预处理技术和增添某些物质来提升沼气产量和品质。Yang 等^[18]研究了玉米秸秆和油泥厌氧共消化的可行性, 发现当玉米秸秆与油泥的质量比为 4:1 时, 产气性能最佳, 使用 30 mL 接种量的气体累积产量为 1 222.5 mL。Nabi 等^[19]为了探究均质化高压预处理促进污泥厌氧消化的机理, 对污泥施加了不同的均质压力, 并分别对固液 2 组分进行了消化, 实验表明, 甲烷主要产自固体组分, 甲烷产率随预处理压力的增加而增加。在 40 MPa 压力下, 污泥(不经固液分离消化)的沼气和甲烷产率分别比固液两组分(单独消化)之和 17% 和 45%。陈智远等^[20]探讨了城市污泥恒温 38℃ 厌氧湿发酵(质量分数 10.49%) 和高浓度发酵(质量分数 15.52%) 的产气潜力, 研究表明, 城市好氧泥在恒温 38℃ 进行湿发酵和高浓度发酵, 好氧泥的 TS 产沼气潜力分别为 155.67、163.70 mL/g。一些学者还研究了通过添加某些试剂来提高污泥产沼量。张雅慧^[21]通过向厌氧污泥中分别投加外源介体四氧化三铁(Fe_3O_4)、三氧化二铁(Fe_2O_3)、纳米零价铁(ZVI)、粉末活性炭(PAC)、碳纳米管(CNT)、石墨烯(GR), 探究外源介体强化厌氧消化过程的机理, 实验显示投加 Fe_3O_4 、CNT 的实验组相较于对照组, 甲烷的产量有明显的提升, 由 5.3、5.33 mL 上升到 6.55、6.35 mL, 提高了 25.8%、18.7%。污泥制沼气技术成熟, 但在制沼气的过程中可能会产生 H_2S , 导致二次污染。

4 污泥制合成燃料

污泥中含有大量有机质等可燃成分, 通过适当预处理后, 可以作为人造成燃料的原料, 不但可以实现污泥的减量化和稳定化, 还可以解决部分能源匮乏问题。但是污泥本身的热值并不高, 需要与其他物质如垃圾、煤、秸秆、木材等混合制备合成燃料,

实现污泥的能源化。姜秋玥^[22]通过研究玉米秸秆与污泥混合成型燃料的物理性能和燃烧性能, 确定成型压力为 6 MPa、原料含水率为 9.58%、原料粒径为 60 目、原料配比(玉米秸秆:污泥)为 5:1、燃烧温度为 900℃ 时, 玉米秸秆混污泥成型燃料兼备良好物理性能和燃烧性能。鄢雨朦等^[23]在不同温度和粒径下将污泥和玉米秸秆混合压制不同的颗粒燃料, 测定其密度、吸水性、硬度、热值等特性来确定最佳的粒径及温度, 研究结果表明, 粒径为 6 mm、温度为 110℃ 时条件最佳, 此时的颗粒燃料硬度最大, 易保存、易运输、不易破碎, 同时硬度也最大, 而且消耗的能量也最小。薛演振^[24]在不同温度和混合比例的情况下研究了市政污泥与地沟油混合燃料的干燥特性、热值和燃烧特性, 结果表明, 地沟油的加入使混合燃料的发热量大大增加, 所有比例混合燃料的发热量比纯污泥大 1.5 倍以上, 证明了地沟油的加入可使混合燃料的热值大幅增加。

5 微生物燃料电池发电

微生物燃料电池产电是利用微生物的代谢过程将污泥中的有机物所蕴含的化学能转化为电能, 应用潜力巨大。邢延等^[25]探究不同声能密度预处理对污泥微生物燃料电池(MFC)产电性能的影响, 结果表明, 随着预处理超声密度的增加, 微生物燃料电池的产电性能和污泥处理效果得到有效提升。与未经预处理的污泥 MFC 相比, 预处理声能密度为 1.5 W/mL 时, 微生物燃料电池稳定输出电压提高 90.19%, 最大输出功率密度提高 135.43%, 污泥减量效果提升 68.8%。Xiao 等^[26]采用碱处理污泥, MFC 产电周期可达 17 d, 最大处输出电压可达 520 mV, 最大功率密度为 55.8 mW/m²。操家顺等^[27]研究不同方式预处理污泥对微生物燃料电池的影响, 研究显示, 将废碱渣预处理的污泥作为 MFC 的底物, 不仅降低了资源能耗而且提高了 MFC 的产电性能, 实现了综合绿色发展。微生物燃料电池发电既能将污泥回收利用, 又能发电形成清洁能源, 可同时解决污泥处置和能源匮乏问题, 且运行条件温和易控, 发展潜力巨大。在能源领域, 污泥微生物燃料电池今后的研究重点是如何提高产电性能。

6 结论与展望

随着科学技术的不断发展, 污泥处置方法也越来越丰富, 无论什么处置方法, 都一定要遵循“减量

化、稳定化、无害化”的前提。同时,能源匮乏问题也困扰着全世界,所以,污泥的能源化利用前景非常广阔,既能解决污泥处置问题,还能解决能源匮乏问题,但目前污泥能源化技术不够成熟,设备不够完善。因此,应该继续研究相关技术,创新改进设备、拓展利用途径,因地制宜实现污泥的能源化利用。

参考文献

- [1] 李艳春.城市污水处理厂污泥处理/处置技术综述[J].智慧城市,2017,3(1):269-271.
- [2] 杜娟.污泥的处理及资源化利用[J].中国资源综合利用,2017,35(4):47-48,56.
- [3] 刘常青,陈琬,曾艺芳,等.SARD 与 CSTR 反应器半连续发酵产氢能力对比[J].中国给水排水,2018,34(21):7-11.
- [4] 陈鑫.混合光合产氢菌群的筛选及其产氢特性的研究[D].太原:太原理工大学,2017.
- [5] Miriam T, Beatriz L, Montserrat P, *et al.* Enhanced hydrogen production from sewage sludge by cofermentation with wine vinasse [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020 (prepublish).
- [6] 曾佳楠.氯化铝对脱水污泥超临界水气化产氢的影响[J].科学技术与工程,2017,17(13):86-90.
- [7] Hantoko D, Antoni, Kanchanapit E, *et al.* Assessment of sewage sludge gasification in supercritical water for H₂ rich syngas production [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 131 (17): 1181-1189.
- [8] 蒋华义,段远望.基于均匀设计法的含油污泥超临界水气化制氢实验[J].化工进展,2020,39(9):3819-3825.
- [9] 何丕文,焦李,肖波.水蒸气流量对污水污泥气化产气特性的影响[J].湖北农业科学,2013,(11):58-61.
- [10] Nipattummakul N, Ahmed I I, Kerdsuwan S, *et al.* Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification [J]. Elsevier Ltd, 2010, 35 (21): 11738-11745.
- [11] 王欢.湿污泥热解影响因素与产氢途径的研究[D].武汉:华中科技大学,2013.
- [12] Vieira G E G, Rêgo F, Teixeira L F. Green bio-oil obtained from digested sewage sludge: new substitute bio-fuel to diesel oil in thermoelectric plants [J]. Elsevier Ltd, 2017, 136 (8): 463-467.
- [13] Supaporn P, Ly H V, Kim S S, *et al.* Bio-oil production using residual sewage sludge after lipid and carbohydrate extraction [J]. *Environmental Engineering Research*, 2019, 24 (2): 202-210.
- [14] Chen G B, Li J W, Lin H T, *et al.* A study of the production and combustion characteristics of pyrolytic oil from sewage sludge using the taguchi method [J]. MDPI, 2018, 11 (9): 2260-2271.
- [15] 李娜,王建俊,孟记朋.城市污泥热解液相产物分析及焦油加氢精制[J].可再生能源,2019,37(1):19-25.
- [16] 王学生,陈晓烜,陈琴珠,等.制革污泥超临界直接液化制油实验研究[J].实验室研究与探索,2019,38(3):83-86.
- [17] Zhou L, Han J H, Zhang J L, *et al.* The research of bio-oil production through direct liquefaction of sludge [J]. *Renewable Energy Resources*, 2012, 30 (3): 69-72.
- [18] Yang Q, Zhang C, Li L, *et al.* Anaerobic Co-digestion of oil sludge with corn stover for efficient biogas production [J]. MDPI, 2020, 12 (5): 1861-1869.
- [19] Nabi M, Zhang G, Zhang P, *et al.* Contribution of solid and liquid fractions of sewage sludge pretreated by high pressure homogenization to biogas production [J]. Elsevier Ltd, 2019, 286 (9): 178-183.
- [20] 陈智远,姚建刚,丁国际.城市污泥厌氧产沼气潜力的实验研究[J].云南师范大学学报:自然科学版,2018,38(6):5-9.
- [21] 张雅慧.外源介体强化生活污水厌氧消化产甲烷的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2019.
- [22] 姜秋玥.玉米秸秆混污泥燃料成型及其燃烧特性研究[D].锦州:辽宁工业大学,2016.
- [23] 鄢雨朦,许雯雯,李延鼎,等.玉米秸秆混污泥成型燃料特性研究[J].绿色科技,2018,42(16):177-179.
- [24] 薛演振.市政污泥与地沟油混合燃料的特性研究[D].广州:华南理工大学,2018.
- [25] 邢延,曹腾良,张开心,等.超声预处理对单室空气阴极污泥微生物燃料电池性能的影响[J].节能,2020,39(5):40-42.
- [26] Xiao B, Yang F, Liu J. Evaluation of electricity production from alkaline pretreated sludge using two-chamber microbial fuel cell [J]. Elsevier BV, 2013, 254 (11): 189-195.
- [27] 操家顺,贺含悦,李超,等.不同方式预处理污泥对微生物燃料电池的影响[J].环境科学研究,2018,31(8):1389-1398. ■
- [22] Jose L Diaz de Tuesta, Bruno F Machado, Philippe Serp, *et al.* Janus amphiphilic carbon nanotubes as Pickering interfacial catalysts for the treatment of oily wastewater by selective oxidation with hydrogen peroxide [J]. *Catalysis Today*, 2020, 356: 205-215.
- [23] Zhang Bo, Huang Kunhong, Wang Quanyong, *et al.* Highly efficient treatment of oily wastewater using magnetic carbon nanotubes/layered double hydroxides composites [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 586 (2): 124187.
- [24] 宋超飞,秦侠,焦点,等.基于易回收的磁性碳纳米管催化湿式氧化处理垃圾渗滤液中的 DOM [J]. *环境工程学报*, 2020, 14 (1): 77-85.
- [25] Chee Meng Ng, Sivakumar Manickam. Improved functionalization and recovery of carboxylated carbon nanotubes using the acoustic cavitation approach [J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, 557 (2): 97-101.
- [26] Wang Yifei, Wei Xiuming, Zhang Ruochu, *et al.* Comparison of chemical, ultrasonic and thermal regeneration of carbon nanotubes for acetaminophen, ibuprofen, and triclosan adsorption [J]. *RSC Advances*, 2017, 7 (83): 52719-52728.
- [27] Ali Naghizadeh. Regeneration of carbon nanotubes exhausted with humic acid using electro-Fenton technology [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2016, 41 (1): 155-161.
- [28] Mohamed Ateia, Marcel Ceccato, Akin Budi, *et al.* Ozone-assisted regeneration of magnetic carbon nanotubes for removing organic water pollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 384-391. ■

(上接第 98 页)