

干馏法处理污泥制备生物炭的研究进展

李刚¹, 王格格¹, 陆江银^{1*}, 王建俊²

(1. 新疆大学化学化工学院, 石油天然气精细化工教育部重点实验室, 新疆乌鲁木齐 830046;

2. 新疆乌鲁木齐昆仑环保集团有限公司, 新疆乌鲁木齐 830021)

摘要: 综述了干馏处理技术的原理及流程特点, 指出了污泥制备生物炭的研究的主要进展, 讨论了影响制备过程的影响因素及技术难点, 归纳了生物炭在实际生产中的应用研究。对污泥制备生物炭的研究前景进行了展望。

关键词: 污泥; 干馏; 生物炭

中图分类号: X784

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)02-0032-04

Research progress in preparation of biochar from sewage sludge by dry distillation method

LI Gang¹, WAN Ge-ge¹, LU Jiang-yin^{1*}, WANG Jian-jun²

(1. Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2. Urumqi Kunlun Environmental Protection Group Co., Ltd., Urumqi 830021, China)

Abstract: The principle and process characteristics of dry distillation method are introduced. The main progress in the preparation of biochar from sewage sludge is reviewed. The influential factors of the preparation process and the technical difficulties are discussed. The application research of the biochar in practical production is summarized. The prospects of preparing biochar from sewage sludge are also proposed.

Key words: sewage sludge; dry distillation; biochar

随着城市污水和工业废水不断增加, 导致了处理后产生的污泥量正在急剧增加。污泥是一种复杂的多相体, 含有病菌、重金属等有毒物质, 如果不妥善处理, 对人体以及环境都将造成巨大的危害。传统的污泥处理方法有土地堆填、堆肥和焚烧^[1-2]。虽然这些方法都能使污泥减量化, 但是对污泥的处理不彻底, 存在二次污染并容易产生大气污染。因此, 对污泥现阶段的处理应以无害化、资源化为主。干馏法处理污泥是具有潜力的热化学处理技术之一, 其不仅使污泥减量化并且二次污染少, 产物的利用价值高。

生物炭是对生物质在缺氧条件下高温处理后的产物。生物炭因其良好的孔隙结构和比表面积, 使其具有广泛的应用而被视为新型化工材料。常见生物炭制备主要来源于植物秸秆和有机废弃物。污泥中含有丰富的氮、磷营养元素, 使得制备的生物炭具有独特的利用价值。干馏法处理污泥解决传统污泥处置存在问题, 使得污泥变废为宝, 实现了污泥处理的资源化、材料化。

1 干馏法处理污泥

1.1 原理方法

干馏法处理污泥是在密闭、无氧、非燃烧、高温状态下进行的化学反应, 是污泥热处理的方法之一。在高温条件和催化剂作用下, 通过干馏作用将污泥热分解为生物质油、生物炭、不凝气体和水。干馏过程分为污泥的炭化和活化 2 个步骤, 炭化是指热解过程中污泥中的脂肪类、蛋白质等有机质大分子键经过断裂、异构等形成了小分子化合物; 活化是指对炭化阶段产物进行扩孔, 增强吸附能力。干馏过程中不同的温度阶段进行的反应不同, 产物组成也不同。在反应开始阶段, 污泥中的水分先被蒸发出来, 随着温度的升高, 污泥中有机质被裂解成碳氢化合物。适宜的催化剂的使用不仅可以加快污泥热解的过程, 而且也能改善生物炭的 pH、孔隙结构和表面官能团等特性。

1.2 流程及特点

干馏法处理污泥制备生物炭的工艺流程主要包

收稿日期: 2014-08-15

基金项目: 新疆维吾尔自治区乌鲁木齐市科技计划项目(Y131330011)

作者简介: 李刚(1989-), 男, 硕士生; 陆江银(1964-), 男, 教授, 主要研究方向石油天然气加工及多相催化转化, 通讯联系人, 0991-8581012, jiangyinlu6410@163.com。

括热解、冷凝、油水混合物的分离和不凝气体的吸附4个过程。其工艺流程图如图1所示。首先将污泥与催化剂共同填料装入干馏装置,采用间歇式反应器,通入惰性气体吹扫以杜绝空气,随后进行升温热解,反应后剩余的固体残渣即为生物炭,热解得到的蒸气经过冷凝,其中可凝气体转化为油水混合物,经过分离可得到油和水;不凝气体含有少量的酸性气体硫化物和氮氧化物以及少量的微量重金属等其他有害物质,经过吸附洗涤处理使所排放的气体中有害物质降低,以达到国家气体排放标准。

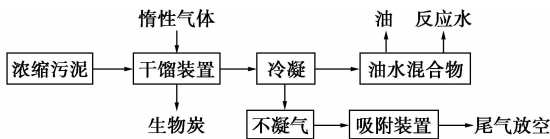


图1 污泥热解制备燃料油及生物炭流程图

研究表明,热解产生的油具有较高的热值,可以直接作为燃料油使用;产生的生物炭通过改性可以实现多种用途,具有较高的经济价值。由于该工艺在无氧条件下进行反应,热解产生的有害氧化物极少,并且过程中不仅减少二噁英的产生,也将大部分的重金属固定在生物炭中,减轻了对环境的危害和烟气治理的压力。

2 干馏法处理污泥制备生物炭

2.1 污泥制备生物炭的发展

早期,人们对污泥的处理大多数只是直接干化处理制备各种材料,污泥制备生物炭来源于 Beekman 等^[3]在一篇题为《城市污水处理厂污泥的热解产物及可能的应用》中提出的在某种条件下城市污水处理厂污泥可以转化为一种有用的含碳吸附剂。在国外,对污泥制备生物炭研究起步较早,美国、日本、澳大利亚等发达国家已经形成小规模生产实验。日本学者 Hossain 等^[4-5]在国际上较早对城市污泥制备生物炭进行了研究,通过检测分析得到制备的生物炭呈碱性,且产物中的重金属含量低于相关的

标准。澳大利亚学者 Glaser 等^[6]和 Preston 等^[7]研究了温度对得到生物炭的性质和重金属含量的影响,研究表明,不同温度得到的生物炭中重金属的含量呈现不同的趋势,但均低于相关的标准。到目前为止,美国 EnerTech 公司应用低温热解技术在加州 Rialto 建设了日处理能力达到 675 t 脱水污泥的低温炭化厂,该工艺具有处理速率快、占地少、安全环保等特点。Yoshida 等^[8]采用快速碳化的方法,开展了快速制备污泥生物炭的实验。在国内,污泥制备生物炭的研究起步晚,基本处于实验阶段。袁浩然等^[9]研究了温度对市政污泥制备生物炭的转化率以及生物炭中重金属和营养元素的含量的影响。卢再亮等^[10]采用厌氧热解法处理生活污水污泥制备生物炭,研究了生物炭对酸性红壤改良的效果,并探讨了生物炭在红壤地区农用的可行性。南洋理工大学 Tay 等^[11]从比表面积、孔容积、含碳量等方面对污泥制备活性炭做了分析。在工业化方面,国内报道较少,只是在污泥的低温炭化方面建设了一些示范性工程^[12]。

2.2 影响污泥制备生物炭性质的因素

污泥制备生物炭的过程中,催化剂的种类及用量、干馏的温度、停留时间、升温速率等都会对生物炭的性质产生重要的影响。①通过文献调研可知,使用较多的催化剂是 KOH、ZnCl₂、H₂SO₄、H₃PO₄ 等,其中 KOH 活化效率最高,通过与炭化阶段产物中炭反应消耗碳原子促使孔隙发展,使生物炭形成大量的微孔以达到扩孔的目的。催化剂的浓度增加有利于生物炭扩孔,但对于生物炭而言存在一个反应的最佳活性点,超过活性点会使生物炭的产率下降。而且,催化剂本身具有酸碱性,它的使用会改变生物炭 pH,不利于其在农业中的应用。②温度主要影响生物炭的比表面积、pH、表面化学性质、持水性等特性。孔隙度决定着生物炭的比表面积,温度影响着生物炭的孔隙结构。研究表明,随着热解温度的升高,孔隙结构及复杂性降低,其表面积增大^[13]。

连:大连理工大学,2012:28-62.

(上接第31页)

[25] Pettigrew D, Trimm D, Cant N. The effects of rare earth oxides on the reverse water-gas shift reaction on palladium/alumina[J]. Catalysis Letters, 1994, 28(2/3/4): 313-319.

[26] Nam S S, Kishan G, Lee M W, et al. Effect of lanthanum loading in Fe-K/La-Al₂O₃ catalysts for CO₂ hydrogenation to hydrocarbons[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2000, 14(12): 794-798.

[27] 郑斌. 二氧化碳加氢制烃类铁基催化剂的制备及性能[D]. 大

[28] 李梦青, 邓国才, 陈荣伟, 等. FeCoMnK/BeO 催化剂上二氧化碳加氢合成低碳烯烃的反应性能和原位 FT-IR 研究[J]. 催化学报, 2000, 21(1): 71-74.

[29] 苏春彦, 檀建群, 王承学. 铁基催化剂上二氧化碳加氢合成低碳烯烃的研究[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2013, 38(3): 34-38.

[30] 郑斌, 张安峰, 刘民, 等. 纳米铁基催化剂在 CO₂ 加氢制烃中的性能[J]. 物理化学学报, 2012, 28(8): 1943-1950. ■

pH 随着温度升高而增大^[14]。温度升高致使生物炭表面含氧官能团减少,这些官能团具有对酸碱的缓冲能力,影响其在土壤中的应用^[15]。生物炭的含氧官能团存在着极性官能团,温度升高,导致表面疏水性减弱^[16]。③停留时间的长短决定了生物炭的活化程度,导致了生物炭的比表面积、孔隙结构的形成。停留时间过长会出现炭的烧失现象,使得生物炭的吸附性能下降以及孔隙结构被破坏。④升温速率过低,污泥热解反应缓和,生成产物较慢,导致无定形炭堵塞了原来的孔隙结构降低了孔隙率,使得在后续活化阶段物质的内部扩散受阻;升温速率过大,炭化阶段的产物大多以气态形式逸出,丢失了大量的可交换性的阳离子,使得生物炭的产率和性能下降。

2.3 技术难点

虽然污泥干馏法是一项很有潜力的技术,但由于对其研究还不成熟,存在着许多技术上的难点。目前对于干馏的反应釜设备研究较少,而干馏对反应釜的要求较高,使得设备变得复杂并且成本提高,这将是实现工业化的最亟待解决的问题。无论卧式反应器还是流化床反应器,都存在着问题需要进行改善,使之达到最优效果。通过干馏制备的生物炭存在着一些不足之处,如其比表面积有待提高、固氮效果较低、重金属镉和锌的含量较高等,这需要寻找合适的工艺条件优化存在的问题。污泥本身存在着刺激性的臭味,在干馏过程始终存在臭味且难以解决,这也今后处理的一项难点。干馏的副产物不凝气体中含有少量的重金属离子需要洗涤净化,直接排放将会对环境造成重大的危害。而对气体中金属离子的吸附研究甚少,这也将会制约干馏技术的发展。

3 污泥制备生物炭的应用研究

3.1 生物炭在农业方面的应用研究

污泥中含有丰富的营养元素,制备的生物炭中含有较多 N、P、K 等营养元素,决定了其在农业应用的价值。对于生物炭在农业方面的应用主要在土壤的改性、对重金属的吸附和用作有机肥等方面。生物炭通过自身作用可以提高土壤的 pH、增强土壤肥力和持水量以改变土壤的环境条件。生物炭的孔隙可以维持水分和养分,为土壤中微生物提供良好的环境;生物炭自身也可分解形成腐殖质,有助于土壤肥力的提高^[17]。卢在亮等^[10]研究发现,污泥生物炭的添加可以提高酸性土壤的 pH,降低土壤交换性

离子的含量。生物炭具有较大的比表面积且表面官能团丰富,能和重金属在表面进行结合,尤其是对汞、砷、铅和镉离子的吸附,减少了重金属对土壤的危害。王宁等^[18]研究了生物炭对有机污染物的吸附机理,分析了影响吸附有机污染物的因素。生物炭也可以直接作为有机肥提高土壤的肥力。陈温福等^[19]分析了生物炭对农作物生长的影响,生物炭的使用有利于作物的生长和产量的提高。刘世杰等^[20]研究发现,生物炭能够促进玉米苗期生长,其株高、茎粗分别比对照组增加 4.31 ~ 13.13 cm 和 0.04 ~ 0.18 cm。

3.2 生物炭在燃料方面的应用研究

污泥具有较高的热值,可作为能源加以利用。污泥干馏得到的生物炭热值也较高,一般在 10 MJ/kg 左右,可以直接作为燃料使用。随着化石燃料的减少以及对环境造成的危害,生物炭作为燃料可以减少化石燃料所造成的环境危害。国外在工业化中已经加以利用,澳大利亚的 Enersludged 工艺^[21],污泥热解产生的生物炭直接用作辅助燃料进行系统能量的补充,该工艺中产生的生物炭直接用于转化反应器中供能,热解油和不凝气体用于发电外输,减少了尾气的处理难度,使排放气体更容易达到排放标准。日本 MHI 公司利用生物质热解技术研发的城市污泥炭化工艺中,产生的生物炭热值较高,质量稳定,能代替化石燃料为附近的火力发电厂提供热源,成为发电厂最佳燃料^[22]。研究表明,如果将生物炭与煤参杂在一起燃烧发电,可以大大地减少硫氮化合物的产生以及对环境的危害。污泥制备生物炭产生热解油和不凝气体,热解油的热值较高,可以作为燃料直接使用。澳大利亚建成了第一座污泥商业化污泥制油工艺,得到油品质较高,接近柴油,具有较高的利用价值。此外,产生的不凝气体的热值一般在 9 MJ/kg 左右,在工业系统中可以回收用于污泥的干化阶段,为其提供热量以提高能量的利用率。

3.3 生物炭对环境效应的应用研究

干馏处理污泥工艺与传统的污泥处理方法相比,减少了传统法存在的污染问题,解决了对环境造成的危害,达到了清洁工艺的要求。据中国建设部统计,我国已建成污水处理厂 3 078 座,污水处理总能力达 1.36 亿 t/d,每天产生的湿污泥量近 15 万 t^[23]。焚烧或填埋不仅容易对环境造成危害,而且造成了资源浪费。污泥制备生物炭不仅实现了变废为宝,还解决了上述存在的问题。研究表明,利用生物炭的强吸附性对环境中的硫氮氧化物进行吸

附,可以起到脱硫、脱硝的作用。生物炭对环境领域最大的贡献是可以对温室气体 CO₂ 实现减排,缓解温室效应。主要原因是植物吸收的 CO₂ 通过生物炭的固化可以封存在土壤中。此外,利用生物炭可以对工业废水中的重金属离子进行选择性地吸附,以达到净化的目的。蒋艳艳等^[24]研究了生物炭对废水中重金属吸附机理,讨论了影响吸附效果的因素。文献调研可知,国外对生物炭吸附去除重金属的研究较多,主要对 Pb、Hg、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni 等重金属吸附机理和模型进行了深入的研究。

4 讨论与展望

基于生物炭在农业、能源和环境效应等方面的综合考虑,污泥干馏制备生物炭处理污泥将是目前最有潜力的处理方法之一。对于该工艺,在国内起步晚且还处于实验研究阶段,存在一些不足之处。主要体现在:①污泥干馏处理的工艺路线和设备开发较少;②污泥干馏处理的反应模型、操作参数、能量平衡以及经济可行性等方面研究不够系统,不够完善;③热解产物的应用研究和推广较少;④在我国推广范围小,缺少示范性工程。

随着生活水平的提高,对于污泥的处理量将会日益增加,有效的处理手段将会是今后污泥研究的主要方向。无论从环境方面,还是经济方面,生物炭的应用潜力都是巨大的,也使得污泥利用达到资源化、无害化。基于我国的国情和目前的环境现状,生物炭对农业和环境带来的效益都是巨大的。今后的研究中,在基础研究中同时应加强应用的研究,积极推进相关产业化示范工程的进程,使生物炭为社会和环境带来巨大的效益。

参考文献

[1] 李向蓉,张艳君,张志强. 剩余污泥的资源化利用[J]. 环境卫生工程,2011,19(5):35-38.

[2] 张培玉,刘晗. 城市污水处理厂污泥的综合利用与资源化[J]. 环境科学与技术,2009,32(12):109-112.

[3] Beekmas, Pkar J M, Ng C. Pyrolyzed sewage sludge: Its Production and possible utility[J]. Environ Sci Tech, 1971, 5(1):69-71.

[4] Hossain M K, Strezov V, Chan K Y, et al. Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon Esculentum*) [J]. Chemosphere, 2010, 78(9):1167-1171.

[5] Hossain M K, Strezov V, Chan K Y, et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater

sludge biochar[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(1):223-228.

[6] Glaser B, Haumaier L, Guggenberger G, et al. Black carbon in soils: The use of benzenecarboxylic acids as specific markers[J]. Organic Geochemistry, 1998, 29(4):811-819.

[7] Preston C M, Schmidt M. Black (pyrogenic) carbon: A synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions[J]. Biogeosciences, 2006, 3(4):397-420.

[8] Yoshida T, Antal M J Jr. Sewage sludge carbonization for terra preta applications[J]. Energy Fuels, 2009, 23(11):5454-5459.

[9] 袁浩然,鲁涛,黄宏宇,等. 市政污泥热解制备生物炭实验研究[J]. 化工学报, 2012, 63(10):3310-3314.

[10] 卢再亮,李九玉,姜军,等. 生活污水污泥制备的生物质炭对土壤酸度的改良效果及其环境风险[J]. 环境科学, 2012, 33(10):3585-3591.

[11] Tay J H, Chen X G, Jeyaseelan S. A comparative study of anaerobically digested and undigested sewage sludges in preparation of activated carbons[J]. Chemosphere, 2001, 44(1):53-57.

[12] 毛彦霞,张占梅. 市政污泥炭化处理技术研究进展[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(10):132-136.

[13] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: Science and technology[M]. London: Earthscan, 2009:1-29, 107-157.

[14] Hossain M K, Strezov V, Chan K Y, et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar[J]. J Environ Manag, 2011, 92(1):223-228.

[15] Lee J W, Kidder M, Evans B R. Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(20):7970-7974.

[16] Saran S, Elisa L C, Evelyn K, et al. Biochar, climate change and soil: A review to guide future research[R]. CSIRO Land and Water Science Report, 2009:5-6.

[17] 李力,刘娅,陆宇超. 生物炭的环境效应及其应用的研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(8):1411-1421.

[18] 王宁,侯艳伟,彭静静,等. 生物炭吸附有机污染物的研究进展[J]. 环境化学, 2012, 31(3):287-295.

[19] 陈温福,张伟明,孟军,等. 生物炭应用技术研究[J]. 中国工程科学, 2011, 13(2):83-89.

[20] 刘世杰,窦森. 黑碳对玉米生长和土壤养分吸收与淋失的影响[J]. 水土保持学报, 2009, 23(1):79-82.

[21] Sims R. The brilliance of bioenergy in business and in practice[M]. London, UK: Earthscan/James & James, 2002.

[22] Ros A, Lillo-Rodenas M A, Fuente E, et al. High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors[J]. Chemosphere, 2006, 65(1):132-140.

[23] 牛樱,陈季华. 剩余污泥处理技术进展[J]. 工业用水与废水, 2000, 31(5):4-6.

[24] 蒋艳艳,胡孝明,金卫斌. 生物炭对废水中重金属吸附研究进展[J]. 湖北农业科学, 2013, 52(13):2894-2898. ■