

## 专论与综述

# 城市污水处理厂污泥直接热化学 液化处理技术\*

何品晶 邵立明 李国建 陈绍伟

(同济大学环境工程学院, 上海 200092)

**摘要** 污泥直接热化学液化技术是国外 80 年代开始发展的一项污泥处理兼资源回收技术。它可使污泥中有机质的 40% 以上转化为燃料油(热值  $\geq 33$  MJ/kg), 相应的有机碳转化率达到 90% 左右。整个过程为一能量净输出过程。本文对其发展源流、研究现状和发展前景进行了综述和讨论。

**关键词** 污泥处理, 直接热化学液化, 污泥制油。

## 1 发展源流

污泥直接热化学液化技术的源头, 可以追溯到 1913 年德国人 F. Bergius 进行的高温高压 (400℃—450℃, 20 MPa) 加氢, 从煤或煤焦油得到液体燃料的实验。这项技术后来被称为煤的直接液化技术, 并在二战中的德国实现了工业化, 生产规模曾达到每年 400 万 t 液体燃料。70 年代发生“石油危机”以后, 这项技术的原理被应用于可再生能源的生产中, 研究了从稻草、木屑和废纸等生物源有机物中生产燃料油的过程。1980 年以后, 美国首先将该技术的工艺框架应用于污泥处理, 并于 80 年代中期发表了研究报告, 以后其他国家也开始进行这方面的研究, 使该技术的工艺过程逐渐定型。

## 2 工艺过程的特征与分类

污泥直接热化学液化的原理是污泥中有机固体在温度压力条件下的裂解反应。它的最基本工艺特征是在反应过程中, 污泥颗粒悬浮于溶剂中, 它的反应过程是气-液-固三相化学反应与传递过程的组合。这就使它有别于一般的热解过程。同时它的反应是在气相无氧的条件下进行的。这些基本工艺特征决定了它的基本工艺流程。图 1 是该技术的原则流程。

图 1 中实线所示为基本步骤, 虚线所示为在某些工艺中出现的步骤。由于本技术源于煤

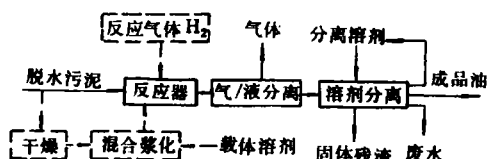
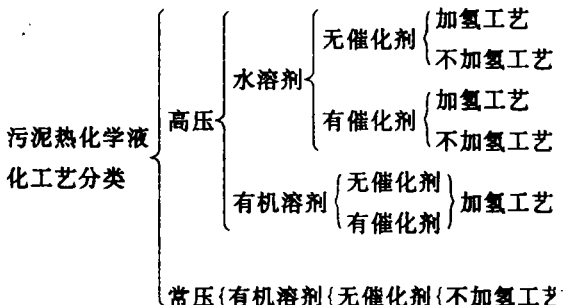


图 1 污泥直接热化学液化的基本流程

和固体有机物的液化过程, 后来逐渐作了适合于污泥特征的改进, 因此形成了一些不同的工艺流程。具体的分类为:



## 3 研究状况及进展

### 3.1 可行性研究

W. L. Kranich(1984)研究了污泥直接热化学液化转化为油的可行性, 实验了 2 种基本工艺, 污泥干燥后以蒎油为载体溶剂的高压加氢工艺和脱水污泥直接加氢或不加氢工艺。发现

\* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1994-12-26

以蒽油为溶剂的工艺,占污泥有机质重量 50% 的物质转化为油。而在直接使用脱水污泥(即以水为溶剂)时,没有分离到显著量的油。对照后来的研究,这一结果与 Kranich 对油作了较为苛刻的定义有关,他把油定义为正戊烷中可溶的有机质。尽管如此,Kranich 以污泥有机质的转化率或油得率为评价指标比较了  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{NiCO}_3$  作为催化剂和加氢与否对过程的影响,得到了二者对过程没有明显影响的结论,这对后来的研究者具有很大的影响。A. Suzuki(1986)研究了水为溶剂不加氢的污泥液化工艺,得到了大于 40% 的油得率,并初步确定了 300℃ 为适宜的操作温度。P. M. Molton

(1986)以一个连续化反应装置进行了污泥液化过程的研究,以水为溶剂, $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为催化剂,不加氢。发现输入污泥能量的 73% 可以油和可燃碳焦的形式回收。K. M. Lee(1987)对以水为溶剂、不加氢的污泥液化过程研究的重要贡献之一是,比较了反应和未反应污泥的可分离油量,结论是至少 50% 的油是经反应后产生的。N. Millot(1989)研究了以沥青或芳香族溶剂为载体的污泥液化过程,其明显的特征是反应在常压下进行,反应温度 200—300℃,低于相应溶剂的沸点。实验结果取得了 40%—60% 的油得率,已进行的各种可行性研究情况列于表 1。

3.2 反应条件

表 1 污泥液化工艺可行性研究简况

| 技术分类     | 催化剂 | 反应温度(℃) | 压力(MPa) | 溶剂     | 研究者                                   |
|----------|-----|---------|---------|--------|---------------------------------------|
| 有机溶剂高压加氢 | 有/无 | 425—440 | 8—9     | 蒽油     | Kranich W. L.                         |
| 有机溶剂常压   | 无   | 200—300 | 常压      | 沥青/芳香油 | Millot N.                             |
| 水溶剂高压加氢  | 有/无 | 290—300 | 8.3—10  | 水      | Kranich W. L.                         |
| 水溶剂高压    | 有/无 | 250—340 | 8—15    | 水      | Molton P. M., Suzuki, A.<br>Lee K. M. |

大部分研究者在可行性研究中均在一定范围内比较了反应条件对液化结果的影响,比较的标准是油得率,能量回收率或能量消费比(系

统的耗能和能量产出之比)。其主要研究结果见表 2。

相比较,以水为溶剂、不加氢的污泥液化

表 2 污泥液化各种工艺的适宜反应条件

| 工艺种类     | 催化剂                           | 载体溶剂 | 反应温度(℃) | 压力(MPa)             | 溶剂比(干泥/溶剂) | 油得率(oil/VS, %) |
|----------|-------------------------------|------|---------|---------------------|------------|----------------|
| 有机溶剂高压加氢 | $\text{NiCO}_3$ (0%)          | 蒽油   | 425     | 8.3( $\text{H}_2$ ) | 0.33       | 63             |
| 有机溶剂常压   | 无                             | 沥青   | 300     |                     | 0.1—0.3    | 43             |
|          | 无                             | 芳香族  | 250     |                     | 0.5        | 48             |
| 水溶剂催化液化  | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (5%) | 水    | 275—300 | 8—14                |            | >20            |
| 水溶剂非催化液化 | 无                             | 水    | 250—300 | 8—12                |            | 40—50          |

艺的过程比较简洁,工业化前景最好,因此较深入的反应条件研究大多以此为对象。研究中所使用的评价指标有:有机物转化率(W. L. Kranich, 1984),能量回收率(P. M. Molton, 1986),能量消费比(A. Suzuki, 1986),油得率和废水可处理性(K. M. Lee, 1987, S. Yokoyama, 1987, A. Suzuki, 1990)。实验方法有:单因素变动分析(Kranich, Molton, Yokoyama),

多因素变差分析(Lee, Suzuki);研究涉及的反应条件有:加氢与否、碱金属和过渡金属盐类的催化作用、反应压力、温度、停留时间等,几乎覆盖了反应过程的全部主要影响因素。但其中对加氢及催化剂作用的研究深度稍逊。有关研究结果列于表 3。

3.3 分离方法与产物特性

污泥液化反应后的混合产物的分离,开始

表 3 污泥液化优化反应条件(水溶液)

| 反应温度(℃) | 催化剂 | 压力(MPa) <sup>1)</sup> | 停留时间(min) | 加氢 | 油得率 oil/VS(%) | 油热值(MJ/kg) | 废水性质                      |
|---------|-----|-----------------------|-----------|----|---------------|------------|---------------------------|
| 275—300 | 无   | 8—11                  | 0—60      | 否  | ~50           | 33—35      | $\frac{BOD_5}{COD} > 0.7$ |

1) 非独立变量, 稍高于反应温度下的水的饱和蒸气压

是沿用煤液化技术方法(W. L. Kranich, 1984), 以苯作为萃取溶剂, 把油定义为正戊烷中的可溶物, 从苯萃取物中得到; 后来 A. Suzuki (1986) 采用二氯甲烷( $CH_2Cl_2$ )为萃取溶剂, 将油定义为溶于溶剂但不溶于水, 且沸点大于水的有机物; P. M. Molton(1986)采用了同样的溶剂, 但新定义了一种产物碳焦(Char), 是用  $CH_2Cl_2$  萃取混合产物后, 悬浮于  $CH_2Cl_2$  相中的固体。而在前一研究者的分类中, 这部分固体与水相中的固体一起统称为残渣, 后者的残渣仅指水相中的固体; K. M. Lee(1987)对污泥液化油作了与 Suzuki 同样的定义, 不同的是他的分离溶剂为含氟烃(1, 1, 2 三氯-1, 2, 2 三氟乙

烷)。他们的基本分离流程见图 2(其中虚线所示为 P. M. Molton 的流程)。对各股产物的成分分析见表 4。此外, Y. Dote(1992)以 GC-MS 方法分析了油的化学组成, 检定出了油中存在 77 种有机化合物。

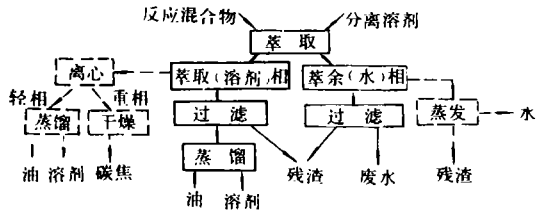


图 2 污泥液化(水溶液)反应物分离流程

表 4 污泥液化产物及其性质

| 油         |       |      |      |       |          | 残渣热值    | 碳焦热值    | 废水       |         | CO <sub>2</sub> 气体 |
|-----------|-------|------|------|-------|----------|---------|---------|----------|---------|--------------------|
| 热值(MJ/kg) | C(%)  | H(%) | N(%) | O(%)  | 粘度(Pa·s) | (MJ/kg) | (MJ/kg) | COD(g/L) | BOD/COD | (%, V/V)           |
| 33—35     | 70—72 | 9—11 | 4—6  | 10—14 | 0.9—1.6  | 6.3     | 7.4     | 38—88    | 0.7—0.8 | ≥95                |

显然, 图 2 流程并不适用于实际工业过程, 为此 P. M. Molton(1986)讨论了沉淀-萘析法和蒸馏法在反应混合物分离中应用的可能性; S. Itoh(1992)在连续化模型试验中发展了一种以高压蒸馏为基础的新的分离方法。

### 3.4 连续化运行试验

目前, 最接近于实用的污泥液化技术研究是连续化运行模型试验。P. M. Molton(1986)运行了一个名为 STORS 的污泥连续液化制油系统, 原料为含水率 80%—82% 的初沉污泥脱水泥饼及占总量 5% 的  $Na_2CO_3$ , 操作参数范围为: 温度 275—300℃, 压力 11.0—15.0 MPa, 停留时间 60—260 min。经超过 100 h 的运行, 设备没有腐蚀和结焦现象。实验证明, 300℃, 1.5 h 的停留时间, 可使污泥有机质充分地转化, 输入污泥能量的 73% 可以燃料油或碳焦形式回收。处理中所产生的气体主要是  $CO_2$ (95%, V/V), 剩余废水的 BOD/COD 值表明其为生物可

降解性废水。依此所作的过程能量分析表明, 回收的能源制品(油和碳焦)的能量不仅可满足过程操作与污泥脱水之需, 尚可有占输入污泥能量 3.6% 的部分可以燃料油形式外供。初步的建厂经济评价: 处理脱水泥饼 500 t/d 的污泥液化制油工厂的投资为 610 万美元, 操作费用 9 美元/t 泥饼。

S. Itoh(1992)所运行的连续化装置处理能力 500 kg/d(脱水污泥), 反应参数为: 温度 275—300℃, 压力 6—12 MPa, 停留时间 0—60 min。运行 700 h 后装置一切正常, 总的油得率为 40%—53%。这一装置包含一个高压蒸馏单元, 能从反应混合物中连续地分离出占污泥有机质重量 11%—16% 的燃料油, 这种油的特性明显优于以通常方式分离的油(见 3.3), 热值为 38 MJ/kg, 粘度 0.05 Pa·s。由于这一分离物量已大于理论上过程可剩余油量, 所以剩下产物中的油不必再从残渣中分离, 可直接用于锅



With the rapid development of economy, surface and ground waters in Beijing area have been polluted much more seriously in recent years, causing the situation of shortage in water resources to be steadily deteriorated and the sustainable development of economy in Beijing to be restricted greatly. Based on the socio-economic conditions and water environment in 1991 in Beijing, direct sewage discharge coefficient, complete sewage discharge coefficient, direct COD discharge coefficient and complete COD discharge coefficient were used to comprehensively analyse the current status of sewage discharge from Beijing. Appropriate measures have been suggested for improving the water environment condition.

**Key words:** sewage discharge coefficient, COD coefficient, water pollution, water diversion.

**Direct Thermochemical Liquefaction Technology for Treatment of Municipal Sewage Sludge.** He Pinjing et al. (School of Environ. Eng., Tongji Univ., Shanghai 200092); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(3), 1995, pp. 75–78

The direct thermochemical liquefaction technology developed in the 1980s was used in the treatment of sewage sludge and resource recovery. Over 40% of organic matter in sewage sludge were converted into a fuel oil with a caloric power of  $\geq 33$  MJ/kg while TOC being converted at a rate of up to about 90%. The whole process was found to be a net energy exporting process. A review was also given on the development, current status and prospect of this process.

**Key words:** sludge treatment, direct thermochemical liquefaction, conversion of sludge to fuel oil.

**Nonlinear Theory in Environmental Sciences and It's Implication.** Ye Changming (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(3), 1995, pp. 79–82

A nonlinear theory in environmental science was suggested with an integrated analysis and theoretical judgement based on previous work. The implication of nonlinear theory for environmental

scientific research and pollution control was discussed by taking several examples.

**Key words:** multimedia environment, nonlinear theory, interface effect, pollution control.

**Mechanism of Wastewater Treatment in Constructed Wetlands.** Wu Xiaolei (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084);

*Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(3), 1995, pp. 83–86

A detailed investigation was made on the configuration and mechanism of constructed wetlands. It was concluded that the high efficiencies of removing nitrogen, phosphorus and organics are mainly due to the synchronization of physical, chemical and biological processes, and due to the alteration of aerobic, anoxic and anaerobic conditions. For municipal wastewater containing less COD, BOD<sub>5</sub> and COD removal rates are greater than 80%, and BOD<sub>5</sub> in effluent is around 10 mg/L. The removal rates of total nitrogen and total phosphorus are greater than 60% and 90%.

**Key words:** constructed wetlands, wastewater treatment, organics, nitrogen removal, phosphorus removal.

**Physiological Properties of Luminescent Bacteria and Its Application in Environmental Monitoring.**

Huang Zheng and Wang Jialing (Institute of Environmental Medicine, Tongji Medical Univ., Wuhan 430030); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(3), 1995, pp. 87–90

A review was made on the following three respects: the physiological properties of luminescent bacteria, the utilization of luminescent bacteria toxicity test (L. B. T test) in environmental monitoring and the new progress of this technique. The advantages of L. B. T test were evaluated and its trends of future were suggested. It was predicated that L. B. T test would become an important method in environmental monitoring.

**Key words:** luminescent bacteria, toxicity test, environmental monitoring.