

低温热化学转化污泥制油技术*

何品晶 顾国维 邵立明 李国建

(同济大学环境工程学院, 上海 200092)

摘要 对低温热化学转化污泥制油技术的研究与发展状况进行了综述. 涉及过程机理、动力学规律、工艺特性、流程与设备、环境与经济特性等方面. 该技术主要是一个有机物干馏过程, 反应温度 450℃ 和停留时间 0.5 h 时取得最大的油得率, 过程为能量净输出, 最终排放物符合现行环境标准, 处理成本低于焚烧法, 该技术有良好的应用前景. 主要设备已经中试验证.

关键词 污泥制油, 污泥热化学转化, 污泥处理.

1 概况

低温热化学转化污泥制油技术属于生物质低温干馏过程的范畴. 该技术源自一项法国专利(S. Shibata, 1939). 1982 年后, Bayer^[1] 和 Campbell^[2] 等对该技术进行了从实验室研究到中试的发展, 现在 2 个干污泥处理能力分别为 24 t/d 和 45 t/d 的生产性演示装置已确定在多伦多(加拿大)和悉尼(澳洲)建造^[3]. 该技术较快地从基础研究走向工业化显示其具有较好的应用前景.

2 基础研究

2.1 过程机理

污泥低温热化学转化制油的机理, 首先由 Bayer^[1] 作了讨论, 通过比较污泥及其衍生油和石油的烃类分布色谱图, 他认为污泥转化为油的过程是一系列生物质脱氨, 水和二氧化碳反应的综合, 与石油形成过程类似, 油的来源是污泥中的脂肪和蛋白质. Campbell^[3] 着重解释了衍生油的主要成分为直链脂肪烃这一现象, 认为从污泥中逸出的有机物蒸气与剩余炭渣间发生了相际催化反应, 此反应有利于直链脂肪烃的形成. Boocock^[4] 对污泥制油机理做了更多的研究, 方法为: ① 比较油得率与污泥有机物(脂肪, 蛋白质和碳水化合物)组成的关系; ② 对照

污泥的 DSC(差示扫描量热计)谱图和衍生油的 TGA(热重分析仪)谱图; ③ 对各种污泥(生活污水, 厌氧发酵污泥, 好氧稳定污泥和添加某种化合物的污泥)的萃取液(溶剂为 CHCl_3 , 索氏抽提)和其衍生油的 C^{13} 核磁共振谱图进行对照. 结论为: ① 污泥制油的主要机理是脂肪组分的蒸馏; ② 污泥制油过程中的主要化学反应是直链烷烃与甘油酯类化合物的合并重排反应, 和蛋白质等含氮化合物与羧酸的胺化及酰胺化反应.

2.2 反应动力学

迄今缺乏污泥低温热化学转化过程的动力学研究报道. 可作参考的是在较高的温度区域(450—850℃)中进行的污泥热解动力学研究. Urban^[5]、Koufopoulos^[6] 和 Dümpelmann^[7] 分别发表了污泥热解表观动力学模型, 研究工具均是 TGA 设备, 由于对基元反应的假设不同, 模型的反应级数与活化能数值相差很大. 但 Dümpelmann 的模型可较好地重合污泥制油的小试结果, 他的基元反应假设是 2 个串联的分枝反应, 反应级数分别为 2 和 4 级, 认为污泥热解在温度 $\leq 650^\circ\text{C}$ 时为传热控制, 污泥粒径 $< 2\text{ mm}$ 时为外传热控制, 否则为内传热控制.

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1996-02-17

3 工艺研究

3.1 反应条件

反应条件的主要研究内容是确定不同种类污泥的热化学转化反应适宜温度与停留时间，也涉及到对催化作用的讨论。Bayer^[1]在 250—320℃范围内，对 4 种污水污泥和一种有机废物的制油过程进行了间歇实验研究，认为反应温度和停留时间的适宜值分别为 300—320℃和 0.5 h，污泥所含的金属氧化物和盐类可对过程起催化作用，无需外加催化剂。Campbell^[2, 3]的研究温度范围为 275—550℃，原料为含二沉污泥比例不同的生污泥和厌氧发酵污泥，以有机蒸气从污泥中析出过程中止(热解反应終了)为标志来控制停留时间，反应条件的优化标准是

油得率最大化。结果为：① 发酵污泥的油得率约为生污泥的一半；② 生污泥中二沉污泥比例大时，油得率高；③ 各种污泥均在 450℃左右取得最大油得率；④ 反应温度与停留时间呈负相关，450℃时的停留时间≤0.5 h。因此建议：生污泥直接脱水干燥后进反应器，反应条件是温度 450℃和停留时间 0.5 h。

3.2 产物分布与特性

污泥制油的产物分布与反应条件有关。表 1 小结了 Bayer^[1]和 Campbell^[2]所取得的优化反应条件及相应的产物分布结果。Bayer、Campbell 和 Boocock^[4]对污泥制油各股产物的性质测定结果综合于表 2 和 3。据上述文献综合的反应条件与产物分布及其特性的关系见表 4。表中符号：(+) 表示正比影响，(—) 表示反比影响，(N)

表 1 污泥制油的产物分布

研究者	污泥类型	反应温度 /℃	停留时间 /h	产物得率/%			
				油	炭	不凝性气体	反应水
E. Bayer	混合生污泥	300—320	0.5	20—27	59—70		
H. W. Campbell	混合生污泥	455	0.5	22—46	40—66	3—12	3—15

表 2 产物的能量特性

油		炭热值		不凝性气体	反应水热
热值/MJ·kg ⁻¹	粘度/cSt	/MJ·kg ⁻¹		热值/MJ·kg ⁻¹	值/MJ·kg ⁻¹
33.1—39.0	31—61	9.9—20.0		2—9	3—16

表 3 产物的组成特性

油					气体		反应水 有机碳 /%				
元素组成/%					化学组成/%				化学组成/%		
C	H	N	O	S	直链烃	芳香族		极性化合物	其他	CO ₂	烃类
76	11	4	6.5	0.5	26.0	5.4	28	39	80—90	5—15	10—15

表 4 反应条件对产物与特性的影响^[1, 2, 3]

项 目	油			炭		不凝性气体			反应水	
	得率	热值	粘度	得率	热值	得率	热值	含烃率	得率	有机物含量
温度上升	+	N	—	—	—	+	+	+	+	+
污泥发酵	—	+	—	+	N	N	N	N	+	+

污泥制油过程的环境影响评价要点是：① 重金属和高毒性有机物在处理过程中的转化规律；② 二次排放物(燃烧灰和尾气)的特性与组成。Kistler^[10]用颗粒充填床反应器进行了污泥热解过程中重金属迁移研究，结果为：① 温度 750℃ 下热解 1 h 后，Cr、Ni、Cu、Zn 和 Pb 仍全部留在固相中；② 温度 < 505℃ 时，Cd 以氧化态留在固相中，当温度 > 625℃ 时 Cd 还原为元素态并开始挥发，挥发率与停留时间正相关(1 h: 48%；4 h: 82%)；③ Hg 在 350℃ 时即挥发达 97%；④ 留在固相中的重金属在 pH 6.9—10.9 的范围内不会溶出。Bridle^[9]对污泥制油中试的环境影响进行了分析，跟踪的毒性物质包括重金属 As、Cr、Cu、Pd、Hg、Ni 和 Zn；氯化物：六氯苯(HCB)和多氯联苯(PCBs)。评价时的工艺设备与条件为：带式脱水；燃气直接干燥(污泥温度 ≤ 100℃)。转化反应条件：温度 380—478℃、压力 1—5 kPa，停留时间 28—54 min；冷凝温度 25—35℃；炭以流化床燃烧(温度 789—876℃，空塔流速 0.55 m/s)。评价方式为：测定过程中所有排放物的有害物质浓度并对各操作单元进行物料衡算。结果为：① 脱水和干燥过程逸出气中不含重金属和氯化物；② 除 As 和 Hg 外全部重金属均出现在燃烧灰中，47% 的 As 和 90% 的 Hg 在反应过程中挥发，其中 3% 的 Hg 在不凝性气体中被检出，留在炭中的 Hg 燃烧后有约 26% 进入尾气，燃烧灰以 EPA 标准程序作重金属溶出评价后，定为无害废弃物可与城市垃圾混合填埋；③ 转化反应中 HCB 和 PCBs 因脱卤反应而分解(≥ 85% 和 > 75%)，余者均留在油中；④ 炭的燃烧效率 > 99.99%，炭中硫的 59% 转化为 SO₂，尾气中没有有机氯化物，NO_x 浓度 300—400 mg/m³，多环芳香化合物 ≤ 0.03 mg/m³，其分解率 > 96%。Bridle 认为：污泥制油过程的毒害物排放符合全球范围的环境标准，特别是 2 种主要毒害物有机氯化物和重金属可分别在反应器和燃烧器中控制。

4.2 能量平衡评价

Frost^[11]据英国水研究中心的实验结果提出，污泥制油转化反应的能量转换率 ≥ 97%。

Campbell^[2]根据小试参数计算了全过程(从干燥至燃烧)的能量平衡后，认为输入污泥能量的 68.9% 可以油的形式回收。但他假定的脱水泥饼含固率 40%，在中试^[9]中含固率为 30%—35%，由此计算(参数：污泥含有机质 65%，锅炉效率 70%，干燥热效率 79%^[12])从油中回收能量应为原污泥能量的 35%—50%。

4.3 经济评价

Campbell^[8]基于中试数据对干污泥处理能力 45 t/d 的污泥制油厂的投资强度与总成本(操作成本加上 5% 每年的投资折旧和 10% 每年的投资利息)作了预测，分别为 4 × 10⁵ Can \$ / (t · d⁻¹) 和 295 Can \$ / t，认为低于传统焚烧的总成本(350—1042 Can \$ / t)。Fernanders^[13]对处理规模为 120—180 t/d 的工厂作了经济评价，预计其单位投资和操作成本分别为 180—170 × 10³ £ / (t · d⁻¹) 和 27—32 £ / t，认为投资强度与焚烧相当而操作成本仅为其 30% 左右。上述评价中均未计油的出售收入。

4.4 油的质量评价

污泥制油产生的衍生油的热值约为市售重质燃料油的 90%^[1]，但粘度和氮、硫含量高。Boocock^[4]发展了一个简单的热处理过程(～450℃)，处理后的油含氮量降低 50% 并且可与商品柴油完全混溶，可实现衍生油在燃油取暖器和内燃机油料市场上销售。Frost^[11]对此种油在家用取暖器中的使用进行了评价，认为其燃烧特性和尾气性质均可满足使用要求，但更现实的则是用作锅炉燃料。

5 结论

(1) 污泥以该技术处理时的环境影响、经济特性均明显优于焚烧处理，是替代焚烧的理想的热化学处理过程。

(2) 技术和设备较为简单，现有的装备技术水平即能可靠实现。

(3) 可控制污泥中含氯有机物和重金属。对工业污泥处置有较好的应用前景。

(4) 有关研究者在过程优化中的主要依据是油得率，而事实上考虑整个过程的能量利用

效率应该更符合研究的本来意图。

(5) 该过程虽已发展到生产性装置的设计阶段,但机理和动力学方面的研究深度仍稍逊。换言之,过程优化的潜力仍是存在的。

参 考 文 献

- 1 Bayer E et al., Thome-Kozmiensky K T Eds., Proc. of the International Recycling Congress. Berlin: E F Verlag, 1982: 314—318
- 2 Campbell H W, Dirkzwager A H Eds., Sewage Sludge Treatment & Use. London: Elsevier Applied Science, 1989: 281—290
- 3 Campbell H W et al., L' Mermite P Eds., Processing and Use of Sewage Sludge. Dordrecht: D. Reidel Publishing Co., 1984: 87—89
- 4 Boocock D C B et al., proc. of International Conf. on Research in Thermochemical Biomass Conversion. London: Elsevier Applied Science, 1988: 497—508
- 5 Urban D L et al., Fuel, 1982, **61**(7): 799
- 6 Konfopoulos C A et al., Can. J. of Chem. Eng., 1989, **67**(1): 75
- 7 Dimpelmann R et al., Can. J. of Chem. Eng., 1991, **69**(8): 953
- 8 Campbell H W et al., Wat. Environ. & Technol. 1991, (July): 64
- 9 Bridle T R et al., Wat. Sci. Tech., 1990, **22**(12): 249
- 10 Kistler R C et al., Environ. Sci. Technol., 1987, **21**(7): 704
- 11 Frost R C et al., Hall J E Eds., Alternative Uses of Sewage Sludge. Oxford: Pergamon Press, 1991: 323—341
- 12 Gruter H. Wat. Sci. Tech., 1990, **22**(12): 257
- 13 Fernanders X. Water & Waste Treatment, 1991, (Sept.): 114

(上接第 81 页)一齐抓,大力发展经济的同时加大环保投资,加强环境保护。

表 3 特征量计算值

年度	α	β	I	H
1989	1.90	1.77	8.48	2.2×10^4
1990	2.05	1.76	6.36	2.0×10^{-3}
1991	2.32	1.83	5.80	3.8×10^{-3}
1992	3.37	1.93	4.90	1.3×10^{-2}
1993	5.43	1.69	0.81	1.43
1994	7.57	2.50	0.35	2.13

5 结语

从分析工业-环境系统的特征出发,建立了衡量工业-环境系统的发展是否可持续的定量化的判据。该判据意义明确,计算简单,易于应用,预期对当前的可持续发展研究有一定的意义。

参 考 文 献

- 1 陈国阶. 中国环境科学. 1990, **10**(4): 294
- 2 林逢春, 王华东. 中国环境科学. 1995, **15**(6): 429

ment models have been gained, which have provided important scientific basis with guidance significance for construction project of the protection forest system in the upper reaches of the Changjiang River.

Key words: construction project of the protection forest system in the Changjiang River, ecological environment, social economic environment, ecologic-economy protection forest system.

Tentative Approach to the Principles and Features of Environmental Disasters. Cheng Shengtong and Zeng Weihua (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(5), 1996, pp. 76—78

The Environmental Disasters caused by the natural and artificial factors are more and more noticeable. The important research contents consist of the occurring and expanding mechanisms of environmental disasters, the ordinary principles and features of environmental disasters, and the principles and methods which environmental disasters are controlled and avoided by. It is all the objects of studying environmental catastrophology that how to deal with the relation between economic development and environmental protection, how to remove the hidden dangers of environmental disasters, and how to reduce the influence of the disasters after disasters occur. The basic concepts, features and principles of environmental disaster will be approached tentatively in this paper.

Key words: environmental disaster, environmental disaster system, environmental catastrophology.

Study Quantitatively on Industry-Environment System Sustainable Development. Feng Yuguang (Dept. of Physics, Shanxi Normal University, Linfen 041004), Wang Huadong (Institute of Environ. Sciences, Beijing

Normal University, Beijing 100875); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(5), 1996, pp. 79—81

The characteristics of interaction in industry-environment system was analyzed using system theory, a quantitative criterion was set up, and the sustainable development problem of regional industry-environment system was studied quantitatively using the criterion.

key words: industry-environment system, sustainable development, sustainable development criterion.

A Review on the Technology of Oil from Sludge by Low Temperature Thermo-Chemical Conversion. He Pinjing et al. (School of Environ. Eng., Tongji Univ., Shanghai 200092); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(5), 1996, pp. 82—86

The paper gives a review on the research and developing situation about the process of oil from sludge by a low-temperature thermo-chemical conversion. It is involved in the mechanism, kinetics, technological factors, flowage, equipments, environmental and economic features and so on. The technical characteristics of the process is a distillation process of the organics. The conclusion is that the maximum oil yield can be achieved under the temperature 450°C and retention time 0.5 hour, the process is a net energy exporter, the final effluences of the process meet the current environmental standards, the treatment cost of the process is lower than the incineration process and the thermo-chemical technology used for the sludge treatment can be commercialized applied. Finally, the main equipments of the process have been appraised in a pilot scale test.

Key words: oil from sludge, sludge conversion by a low-temperature thermo-chemical process, sludge treatment.