



热解技术资源化处理城市污泥的研究进展

金正宇¹, 张国臣², 王凯军¹

(¹清华大学环境学院, 北京 100084; ²北京国环清华环境工程设计研究院有限公司, 北京 100084)

摘 要: 热解技术作为一种新兴热化学处理技术, 能将废弃物转化为稳定多用途可利用能源, 二次污染小, 近年来在污泥处理领域得到国内外的关注。本文介绍了污泥热解技术的基本原理, 并按照热解目的产物的形态进行分类, 分别从固、液、气相目的产物 3 个方面对相关污泥热解技术特点和产物特性进行了综述, 介绍了国内外理论研究的发展概况, 并对目前主要工程应用进展及相关联用工艺和新型工艺发展趋势进行讨论, 同时探讨了热解技术在城市污泥处理领域下一步可能的发展方向。

关键词: 城市污泥; 热解; 资源化; 污泥炭; 工艺

中图分类号: TK 6; X 705; S 216

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613(2012)01-0001-09

Research advance in resource recovery treatment of sewage sludge by pyrolysis

JIN Zhengyu¹, ZHANG Guochen², WANG Kaijun¹

(¹School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

²Beijing Guohuan Tsinghua Environmental Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Beijing 100084, China)

Abstract: Pyrolysis, as a new kind of thermochemical treatment in the field of waste treatment, can convert the material into stable and transportable form of energy. In this article, the fundamental principle, classification and kinetics of sewage sludge pyrolysis are introduced. Characteristics, development and state-of-art of different kinds of sewage sludge pyrolysis processes are also described according to phases of their target products, along with their possible effective usages. Additionally, Hybrid pyrolysis processes and future trends of pyrolysis process in sewage sludge treatment are discussed.

Key words: sewage sludge; pyrolysis; resource recovery; sludge-char; process

当今, 随着城市发展, 污水处理量大幅提升, 城市污泥产量也急剧增加。据估算, 全美国干污泥产量达 620 万吨, 2010 年将突破 740 万吨^[1]。据中国水网《中国污泥处理处置市场报告(2010 版)》数据显示^[2], 2009 年我国城市湿污泥(含水率 80%)产生量已突破 2000 万吨。城市污泥产生量的快速增长使其处理处置问题愈发棘手。传统的填埋法和堆肥法较为经济, 但无法控制污泥的环境影响。焚烧法可实现污泥“减量化”并回收热能循环利用, 但因其基建、运行价格昂贵和二次污染问题受到广泛争议^[3]。污泥热化学处理和资源化新方法, 二次污染少, 产物可作为新能源应对当今能源危机, 弥补传统方法缺陷, 可实现污泥处置的“无害化、

减量化、资源化”目标。热解技术作为 4 种重要的固体废弃物热化学处理途径之一, 有助于实现城市污泥固体体积的大幅减少和污泥中重金属的固定化, 并具有热解炭吸附性能好、热解油分热值高、热解气分回用充分和有害气体产生量低等特点。污泥热解以其低碳减排和可持续的污泥处理理念而具有广阔的应用前景。本文作者将通过回顾热解技术基本原理和发展概况、总结其在城市污泥处理中的研究和应用现状, 探讨城市污泥热解工

收稿日期: 2011-07-05; 修改稿日期: 2011-07-23。

基金项目: 国家高技术发展计划项目(国家 863 计划, 2009AA064704)。

第一作者: 金正宇(1986—), 男, 博士研究生。联系人: 王凯军, 教授, 博士生导师。E-mail: wkj@tsinghua.edu.cn。

艺的技术难点和发展趋势, 分析可能存在的问题和未来的研究方向。

1 污泥热解技术基本原理

热解技术的应用历史至少可上溯至三万年前, 那时人们已经可以利用热解得到的焦炭作画^[4]。到古埃及时代, 修补船只用的焦油和某些效果极佳的防腐剂也来自于热解过程^[5]。17 世纪现代热解技术开始应用于木炭和焦炭的大规模工业生产^[6]。随着第二次世界大战爆发, 石油及石化产品需求量大幅升高, 热解技术开始逐渐应用于石油及石化工业, 并日益成为获取能源产业原料的重要手段^[7]。近二十年来该技术逐步在生物质^[8]、废橡胶^[9]、废塑料^[10]等的资源化处理领域开展了广泛的研究和应用。污泥热解技术最早于 1939 年由法国的 Shibata 提出^[11-12], 20 世纪 80 年代后期污泥资源化得到重视并快速发展, 热解、气化等新技术推动了污泥无害化、减量化和资源化利用进程^[13]。

1.1 污泥热解的基本概念和分类

污泥热解技术是指在常压或微正压、无氧或缺氧环境下, 对于化污泥进行高温热分解, 利用复杂的吸热与放热反应驱动污泥中有机物发生热裂解和热化学转化反应, 改变原有分子结构形态, 使之转变成不同相态碳氢化合物的过程, 产物包括热解炭、热解油、反应水、可溶性有机物和非凝性气体^[14-19]。根据加热速率、固态停留时间和气相停留时间等要素, 热解过程常被分为慢速热解、快速热解和反应热解等^[8]。污泥热解中多根据热解终温进行分类, 主要分为低温热解 ($\leq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) 和中高温热解 ($500\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[20]。主要产物的反应可以描述如下^[21]: 有机物 + 能量 $\rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{炭} + \text{油} + \text{能量}$ 。主要的热解产物及其主要应用途径如图 1 所示。

1.2 污泥的热解过程

污泥的热解一般在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下, 包含以下几个阶段: ① $120\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 脱水阶段; ② $200\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 污泥中主要非挥发性固体组分热解失重阶段; ③ 温度大于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时挥发分进一步二次催化热解、挥发分含量增加阶段。从热解组分考虑, 脂肪族化合物等生物可降解物质首先热解, 其次是蛋白质、生物死细胞等高分子有机聚合物, 最后为纤维素、木质素等不可降解物质以及部分无机组分^[12, 22-26]。从热解

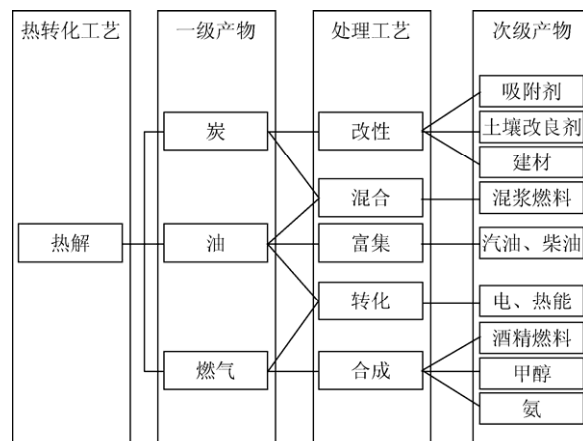


图 1 热解工艺的主要一级产物和次级产物

产物组成考虑, 污泥原料热分解首先逸出 CH_4 、 CO_2 和 H_2O 等挥发分, 之后热解炭二次热裂解产生的烃类和乙醇、挥发分进一步发生二次催化热解, 热解阶段产生的液相和气相挥发分主要包括 H_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 、乙酸、烃类化合物、醇类化合物等^[15, 21, 23-24, 27]。Urban 和 Antal^[25]曾经在一定加热速率范围内用两个竞争反应的共同作用模型来描述热解的主要反应, 但是难以在更大范围内推广。Dumpelmann 等^[28]将流化床中的热解反应用 4 个竞争反应的综合作用模型进行表述。Conesa^[29]、Ahuja^[30]等也在竞争反应机制上做过相关研究和探讨。国内何品晶^[31]、邵敬爱^[32]等对污泥热解机理进行过初步探究。

1.3 污泥热解的技术特点

同其它处理方法相比, 热解技术的优势可以概括为^[10, 19, 22-25]: ① 热解技术使原料体积大幅减小, 实现减量化; ② 原料中有机成分转化为可用能源, 能量利用率高、损失少, 减少系统外用能耗, 提高经济性; ③ 热解产物能按需求制成可回收、易利用、易运输及易储存的能源形态, 可供热发电或用作化工及其它产业的原料, 缓解能源危机; ④ 热解系统二次污染小, 烟气处理简便, 温室气体排放远低于焚烧法, 无二噁英排放, 污泥重金属实现固定化, 环境安全性高。

2 污泥热解工艺发展及应用现状

由于污泥所含能量相对较低, 所得固、液、气态产物中的能量难以满足高温热解能量需求, 国际上现已基本放弃常规法高温加热 ($>700\text{ }^{\circ}\text{C}$) 在污泥热解处理工艺中的进一步工业化应用^[33],

而微波高温加热的应用前景则逐渐得到重视。现今的污泥热解工艺主要依据其目的产物进行设计优化,国外对污泥热解技术进行了大量实验室实验,主要工艺开发已进入工程试验和商业化试点阶段,而国内研究仍处在实验室研发阶段^[3]。基于污泥资源化处理的理想,本文作者尝试根据目的产物及其利用方式的不同对污泥热解工艺进行分类。

2.1 以产炭为目标的污泥热解

以固态产物热解炭为主要生产目的是热解技术最基本、历史最悠久的应用,该类热解又可称为“炭化”^[34]。城市污泥由蛋白质、脂肪、尿素、纤维素、无机盐和金属氧化物等组成^[1],与以纤维素为主的生物质相比,虽然所得污泥热解炭(以下简称污泥炭)热值相对较低,但其较好的吸附性能、多样的理化性质、低廉的价格和“变废为宝”的理念仍使污泥制炭技术值得进一步关注和研究。20世纪70年代,Beeckmans和Ng^[35]首先开始污泥炭化用于生产吸附剂的研究。Bojner等^[36]对其经济性进行了评估。之后,污泥炭化技术及其多种产物利用方式得到了广泛而深入的研究。

各种研究表明,污泥成分是影响产物形态和配比的最重要因素之一,也是决定目标产物和工艺设计的主要依据^[15, 37-39]。Conesa等^[23]研究表明,好氧污泥中的物质更易转化成挥发分,厌氧污泥中难生物降解有机物等成炭物质含量更高而适宜用于污泥炭化工艺。Gascó等^[40]发现,总有机碳含量和富里酸含量高的污泥在炭化工艺中所得产物有更好的碳富集效果,较低的腐殖酸与富里酸含量比可提高热解炭的比表面积和吸附性能。Mendez等^[41]指出稳定化污泥的热解炭更适宜作吸附剂,而Dobele等^[42]则发现使用化学絮凝污泥可减少后期的活化步骤。若污泥含水率较高而导致反应时间延长^[43],常通过干化预处理或掺混其它原料提高污泥含固率来提升系统能效^[44]。掺混含纤维素和木质素含量较高的生物质可提高污泥炭热值,有利于以燃料形式回收热解炭中能源^[34]。

热解的热操作条件是污泥炭化的另一重要影响因素。中低温热解(400~600℃)^[45]、较长的物料停留时间(0.5~2h)^[40, 46]和较低的加热速率(<10℃/min)^[47]可提高污泥炭产量^[48-49]。酸碱预处理^[46, 50]、适量升高反应温度^[51]和添加ZnCl₂^[52]、

TiO₂^[32]等催化剂可提高污泥炭的吸附性能。热操作条件常根据污泥炭的用途进行选择和设计,通常同种物料低温慢速热解所得污泥炭热值较高,中温热解所得污泥炭吸附性更好。如图2、图3。

污泥炭化工艺的污泥炭产量一般约达50%,液态产物(包括热解油和水溶性热解液)约10%~20%,气态产物约30%~40%^[40, 53]。未经高热值物料掺混热解所得的污泥炭一般不用做燃料回收热能,而多利用其吸附性能。污泥炭经过反应条件控制或后期处理可提高孔隙度起到吸附剂作用^[34, 42, 54],可用来处理工厂尾气和废水^[33, 42, 54-56],还可用作除臭剂^[33, 54]、脱色剂^[55]和生物净化介质^[54]等。已有实验证明,污泥炭在活性污泥法工艺曝气池中的应用效果同吸附能力良好的活性炭效果相似,且污泥处理成本低于焚烧^[42, 57-58]。污泥炭作为肥料、土壤碳汇和土壤改良剂等农产品的应用可以兼顾农业生产和温室气体排放^[27, 33, 59-61]。污泥炭还可回用于热化学工艺中,例如污泥炭在微波热解中充当微波介质提高能效^[21]、在热解制油工艺中催化产油或进一步作为气化原料生产合成气^[62]。污泥炭化的

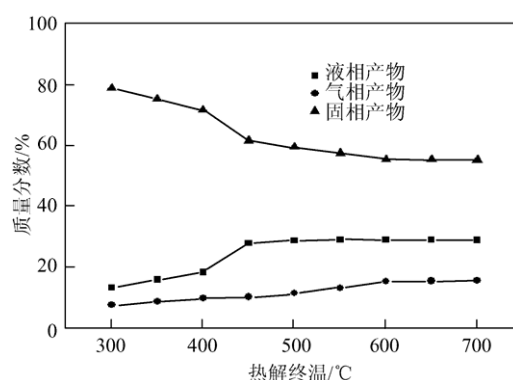


图2 温度对污泥热解产物配比的影响

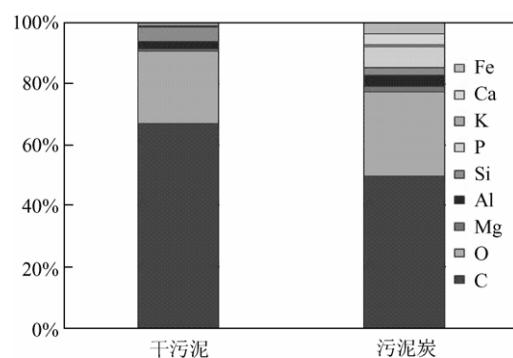


图3 热解前后固体组分对照

液态和气态产物主要通过燃烧回用能量,常作为热解系统的补充热源,水溶性热解液还能作为污水处理工艺的补充碳源^[63]。

污泥热解制炭工艺的加热方式目前主要采用加热炉加热式,主要的反应器为固定床反应器和回转窑反应器^[27, 56],目前开发较好的主要有带夹套的外热卧式回转窑反应器和电热炉反应器^[21, 33]。1983 年, Campbell 和 Bridle 在加拿大采用带加热夹套的卧式回转窑反应器进行了污泥热解中试实验,并评价了它的经济性^[64]。现有具备潜在商业价值的污泥炭化工艺中较著名的是日本 MHI 公司基于自主研发的生物质热解技术而开发的一套城市污泥炭化工艺(图 4)^[65]。该工艺于 2007 年在东京东部污泥处理厂建成,污泥处理量为 99000 t/a,可制得 8700 t 热解炭。其热解装置使用间接加热式回转窑反应器,污泥干化设备将污泥含水率降低至 25%,运行温度 500 °C 左右,热解气作回用热源,热解炭热值较高、质量稳定,用做热电厂燃料替代无碳石化燃料。系统采用尾气处理装置,尾气 N₂O 排放水平远低于常用污泥流化床焚烧炉,有效减少温室气体排放。目前 MHI 公司正大力推广该项技术。

国内关于污泥热解制炭工艺的研究较少,刘任露^[66]和柯玉娟^[67]对污泥热解炭吸附重金属的性质进行了考察,何银花等^[68]对污泥热解炭辅助制备聚合氯化铝进行了相关研究。不过,国内尚缺乏对污泥热解制炭工艺的整体系统研究,对污泥炭产物性质和回用途径的认识也十分有限。总体而言,由于原料性质对工艺效果约束较大,目前还无法处理好污泥热解制炭大型应用的投入与产出平衡,国际上大多数污泥热解制炭工艺尚处于示范工程阶段,未形成大规模商业运作。同时,污泥热解产物目

前仍主要以燃烧回用能源的形式利用,尚难体现热解产物回用形式多样的优势。提升热解炭吸附性能和产量、有效降低其生产成本、促进整体污泥处理工艺的商业化运行将是污泥热解制炭工艺的重要发展方向。

2.2 以产油为目标的污泥热解

当城市污泥中挥发性物质含量较高时,液态和气态热解产物的比例会相应提升。热解油热值较高,且易运输储存,可用于生物能源的生产。20 世纪 80 年代, Bayer 和 Kutubuddin 等^[53]开始开展污泥热解制油技术的相关研究。而今污泥热解产油已经成为污泥热解领域的重要研究方向。

总体而言,蛋白质、固醇类和脂肪族物质含量高^[69-70]及含氧化合物含量少^[69]的污泥适宜用于以热解油为目的产物的热解,因此初沉污泥^[38]和活性污泥^[53]常用于热解制油。污泥一般需进行干化预处理来提高产物热值^[69]。热解气氛主要为 N₂,有时也用其它气氛,如 H₂ 作热解气氛有利于提高热解油产率并减少产气量^[64], CO₂ 作热解气氛可提高总生物油和多环芳烃(PAHs)产量^[71]。一般情况下,低温热解(200~500 °C)^[20, 72]、较短的物料停留时间(<1 h)^[20, 74]和气相停留时间(<1s)^[20]、适中的加热速率(15~40 °C/min)^[53, 74],可以促进污泥挥发分的裂解,并有利于热解挥发分的二次催化热解而产生更多烃类,提升热解油的品质及产量^[12, 26-27]。液态热解产物产量一般约 30%^[53, 75],有时可达 50%^[64]。污泥热解制油工艺的产炭率约 30%~40%,所得污泥炭及其所含重金属盐、钠盐与钾盐、灰分中的硅铜或额外添加的沸石均可以成为产油过程的催化剂,提高产物的燃料品质^[21, 26, 52]。其余 10%~20%的热解气常用做系统回用热源^[38]。

液态热解产物成分复杂,主要由直链脂肪酸^[76]、

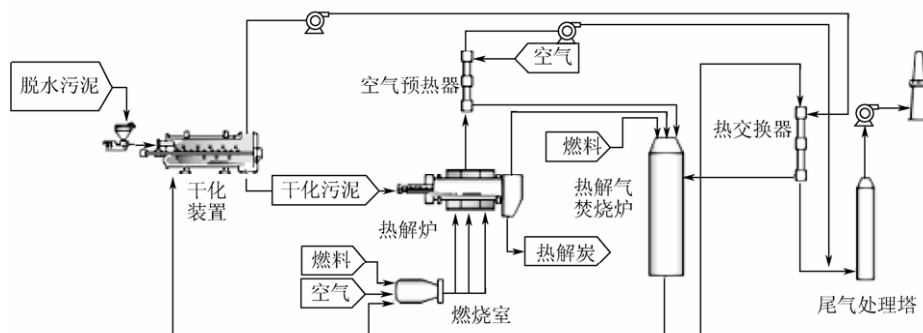


图 4 日本 MHI 公司的污泥炭化示范设备^[65]

长链烃和芳烃及杂环化合物^[19]组成，其热值较高，经处理可制成可利用生物油，一般用做燃料和化工原料^[21, 26, 59]，也可以生产肥料和树脂^[76]，还可通过酯化工艺来促进其处理和商业化^[77]。另外，液态热解产物中水溶性组分还可以作为污水处理厂的补充碳源回用^[63]。

由于低温热解运行温度低，热解效果好，能耗低，环境安全潜力大，处理成本为直接焚烧的80%左右，故在污泥热解制油工艺中相对更受关注^[13, 33, 78]。目前，固定床反应器、回转窑反应器和流化床反应器都是生产热解油的常用热解装置，其中使用流化床反应器的快速热解反应效率较高，工程应用及推广程度也更大^[79]。

污泥热解制油工艺中著名的澳大利亚 Enersludge 工艺（图 5）^[80]，是由加拿大水处理环境中心在 OFS（oil from sludge）工艺研究成果的基础上研发推广，采用热解与挥发相催化改性两段式反应器，热解油品质高，热解气回用提供全部干化设备耗能，污泥炭通过流化床燃烧供能，尾气处理工艺简单，排放气体达到德国 TALuft 标准，二噁英排放低于标准 300 倍^[32, 37]。1986 年，研究人员在澳大利亚 Perth 和 Sydney 的试验厂获得了大规模污泥热解技术的大量数据和经验^[32]。20 世纪 90 年代初该工艺曾对德国的制革污泥进行过示范工程实验，发现对重金属固定化和有毒有机物降解效果较好^[22, 81]。90 年代末，澳大利亚 Perth 的 Subiaco 污水处理厂建成第一座商业化污泥热解油生产示范厂（OFS Plant），干污泥处理量 25 t/d，每吨污泥可产 200~300 L 燃料和 0.5 t 烧结炭，燃料品质接近柴油，第一次实现燃料产品无汞化并申请了专利^[37, 59, 82]。示范厂整体净能量输出 7.7 GJ/t 干污泥，一直运行到 2001 年专利转让为止，该工艺之后又在加拿大建厂投产^[33, 37]。目前国内对污泥热解多集中于制油的研究，污泥低温热解制油及其相关工艺特性优化是国内多数学者关注的重点。同济大学何品

晶等^[31]对相关领域研究较为深入，并对低温热解制油机理进行了探讨。不过国内污泥热解制油大多数研究仍缺乏系统性和深入性，实验室研究尚需完善，国内城市污泥热解制油整体工艺的经济性仍尚待评估。国际上污泥热解制油工艺的运行成本仍较高，目前多以示范工程模式存在，其商业价值的推广还有待更多尝试。

2.3 以产气为目标的污泥热解

利用高于 500℃ 的快速或闪速热解可以用于获得气态产物^[38]。但由于污泥所含能量相对较低，所得气态产物中的能量难以达到高温热解的能量需求，目前国际上仍缺少以产气为目标的污泥热解工艺，常规法高温加热（>700℃）在污泥热解中的研究已十分少见^[33]。但随着加热技术的改进，微波高温加热和感应加热等技术逐渐用于污泥热解的研究^[3]，以产气为目标的污泥热解工艺开始得到更广泛的关注。

在较高反应温度下，污泥中的挥发分释放较完全，各类污泥均可作污泥热解产气的原料。使用常规加热时，污泥原料需要干化预处理，而微波热解可省去预处理步骤^[83]。常用的热解气氛有 N_2 ^[84]、 CH_4 ^[64]、 H_2 ^[64] 和惰性气体^[83, 85]。 H_2 可以提高轻质气态烃产量、大幅减少热解油产量，而 CH_4 可以提高产气量减少产炭量^[64]。当需要提高热解速率时，可使用 CO_2 作热解气氛并提高气态产物和液态产物的含量^[71]。以产气为目的的热解一般需要高温热解（700~900℃）^[15, 85-87]、较短的物料停留时间（<15 min）^[15, 88]、较长的气相停留时间（1~5 s）^[75, 89] 和较高的加热速率（>100℃/min）^[87]。部分升高热解压力可以提高挥发分产量^[26]。通过掺混沸石、污泥灰分、K 盐、Na 盐和 Ca 盐等可以催化提高热解气和轻质烃产量及品质^[38, 85]。一般情况下，污泥热解产气技术的产气量约 60%~70%，产炭量约 30%~40%，液态产物产量<1%^[15]。所得污泥炭常用做热解催化剂、热解液态产物回烧供热。

污泥热解产气工艺所得的热解气成分种类较多。污泥原料热分解逸出 CH_4 、 CO_2 和 H_2O 等挥发分之后，热解炭二次热裂解产生烃类和乙醇，挥发分最后再发生二次催化热解产生 H_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 、脂肪烃及芳香烃类化合物和醇类化合物等^[15, 21, 23]。热解气常用做工艺回用能源或供热产电，也用于生产合成气，部分组分还可冷凝作为化工原料^[21, 81, 90]。



图5 澳大利亚 Perth 的 Enersludge 工艺示范厂^[80]

用于污泥热解产气的常规加热反应器有固定床和回转窑反应器^[71, 84], 由于技术本身限制以及相关研究较少, 目前尚无较成熟的常规加热法污泥热解产气工艺。但新型加热方式, 如微波加热和感应加热等, 为污泥热解产气工艺的实际应用提供了新的途径。微波辐射加热利用微波迅速提升污泥温度而省去了干化工序, 从而提高热解效率, 节省能量, 降低成本^[21, 77]。通过混入石墨、木炭(包括污泥炭)等吸波介质, 污泥可以发生高效闪速热解, 能量利用效率大幅提高^[21]。微波热解气的 H_2 和 CO 含量较大、热值较高^[91], 液态产物中有毒物质(如 PAHs)的含量得到有效降低^[83], 所得污泥炭对重金属等有毒物质固定化效果更佳^[92]。

国内对于微波热解的研究刚刚起步, 万立国等^[93]、夏莉^[77]对微波热解的反应条件和产物特性进行了研究。结合污泥特性, 将微波热解技术用于污泥热解产气工艺, 能有效降低产气工艺的运行成本, 提升污泥中热值的利用效率, 在拓宽热解产物利用途径方面有较好的研究前景。

2.4 改进产物利用途径的热解联用工艺

为了提高热解工艺的经济性和热解产物的利用率, 弥补单一热解工艺的不足, 热解和其它热化学技术结合的联用工艺也日益受到关注^[94]。目前国际上相关联用工艺已有一些应用尝试, 其中主要的知名工艺有 RCP 和 PKA 工艺等, 国内尚没有相关的研究成果。

Von Roll 公司的 Recycling Clean Product(RCP)热解和熔融联用工艺使用了前置往复炉排炉作为热解主要装置, 污泥原料无需预处理, 热解气与氧气混合后燃烧供反应热, 热解炭从炉底进入熔融炉精炼, 精炼热气和熔融体再进入循环流化床热炉燃烧用于发电产热, 熔融炉残渣制粒后用做建筑材料^[26]。RCP 工艺由 Von Roll 公司自主开发, 第一座处理量 6 t/h 示范工厂于 1997 年在德国 Bremerhaven 建成, 在 1999 年得到改进。1999 年该公司在德国进行了 100 t 污泥的实验, 效果较好, 只是粉尘问题较大^[95]。2004 年开始在瑞士修建处理量 50000 t/a 的示范厂, 目前正在就工艺的简化和冷却问题进行工艺改造, 仍有 60% 的设备正在运行, 该工艺有较好的应用前景^[96]。

Gibros PEC (即 PKA) 工艺经 PKA Umwelttechnik GmbH 公司发展起来, 是热解、气化和熔融 3 种技术的联用工艺。该工艺主要将外热式回转窑作为热解反应器, 热解气和焦油用做气化原料, 热解炭用于生产合成气, 残渣回收, 最终气态

产物用来发电和热解反应器加热。1983 年在德国 AalenUnterkochen 搭建了处理量 10000 t/a 的试验装置, 改进后于 1993 年移至 Freiberg, 进行了包括污泥在内的 15 种废弃物的热解试验。1993 年在德国 Bopfingen 建成了处理量 8000 t/a 的污泥热解厂。1998 年在 Aalen -Goldshöfen 建成第一座商用化设备, 处理量 25000 t/a, 基本实现零排放和产物完全利用^[95]。荷兰 Delfzijl 还建有三线路运行、处理量 150000 t/a 的示范工厂, 20 世纪 90 年代末建成以来也进行了多种物质的热解试验^[96]。

目前, 由于热解联用工艺的产物应用仍以回收能源为主, 工艺的流程比较复杂, 获得较好处理效果和产品性能的运行成本仍相对较高。拓宽产物的多相多领域利用途径可能是提升热解联用工艺效率的重要方式, 联用工艺的可行性和商业推广需要提升工艺经济性的技术研发。

3 污泥热解的未来可能研究方向

热解作为污泥的一种新型处理方式, 在消除污泥填埋和焚烧所致二次污染基础上, 进一步实现污泥资源回收和利用, 使单纯的污染治理与能源可持续利用相结合, 充分体现该技术在环境污染处理工艺方面的新理念, 具有很好的应用前景。针对目前该领域的现状, 应对如下几个方面作进一步深入的研究。

(1) 基于可持续发展的理念, 如何有效提升污水处理工艺的效率、减少污水处理的能耗和回收污水中的资源成为逐渐关注的热点。城市污水厂污水处理-污泥热解一体化解决方案可能是节能减排和污泥资源稳定化利用的有效手段。目前, 国内关于城市污泥热解制炭并将热解炭用于污水处理回用一体化处理技术的相关研究较少。本文作者所在研究组在相关领域已经开展一定的研究工作, 探索了热解操作条件对产物性能的影响, 对污泥炭的吸附性能进行了分析并考察了其在污水处理领域中的使用效果。期望更多科研人员关注这一领域。

(2) 提高产物品质和利用效率的工艺改进研究。当前污泥热解技术的应用中, 污泥预处理成本较高, 热解设备较为复杂, 运行费用仍相对较高^[33, 43, 56, 59]。进一步提高产品炭和产品油的品质、简化工艺流程并优化设备效率是污泥热解工艺中需要改进的重要问题, 如污泥的预处理效果、反应装置形态与操作条件设计(例如微波热解对加热方式的改进^[97])、产物的后处理、尾气的深度处理、能

耗、设备占地等要素^[87]。另一方面, 组合工艺能利用其它工艺的优势弥补单一热解工艺的不足, 现阶段下成为一个较重要的研究方向。有文献表明, 原料污泥同其它固体废物组合后共热解可以使能量利用趋于完全, 是未来较有可能的发展方向^[44]。热解工艺与液化、气化和焚烧等工艺组合, 实现原料到能量的直接转化, 是一种节省成本和空间时间资源的有效利用方式, 现已有诸多工艺采用, 深入研究具有很大的商业价值。

(3) 热解机理及模型研究。鉴于热解过程的复杂性, 目前污泥热解的详细机理尚不完全清楚^[10], 仅有部分学者做过相关初步研究。Thipkhunthod^[86]、Khiari^[27]和 Scott^[98]等学者建立过相关描述模型, 但反应机理的探讨和模型适用性的推广还有待完善, 热解产物特性也缺乏系统分析^[25, 55, 61]。为使热解工艺效益最大化, 对热解过程的热力学和动力学机理进行详细研究, 并建立完整的数学模型加以描述, 有利于对热解过程实现全面把握。

(4) 污泥热解产物的高效安全利用。尽管热解工艺本身对环境的二次污染明显降低, 污泥热解的产物在作为燃料利用时仍需考虑燃烧后有害物质的生成和防治, 固态产物作为吸附剂使用时其本身吸附性能的改进和安全性提高也需要额外的投入和研究, 热解产品的市场化应用还需要政府的合理导向与规范以及公众相关意识和接受力的培养。因此, 真正实现热解产物的资源化效果还需要多方面的协调和关注。

污泥热解技术在处理污泥环境问题的基础上, 还可实现环境、生态、社会、经济的综合效益, 进一步技术优化和产业评估将使其发挥更大作用。

参 考 文 献

- [1] Turovskiy I S, Mathai P K. Wastewater Sludge Processing[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [2] 中国水网(www.chinawater.net). 中国污泥处理处置市场报告(2010版) [EB/OL]. (2010-06-24) [2011-04-08] <http://www2.h2o-china.com/report/2010/2010wunireport/>.
- [3] 武伟男. 污水污泥热解技术研究进展[J]. 环境保护与循环经济, 2009 (12): 50-52.
- [4] Antal M J, Gronli M. The art, science, and technology of charcoal production[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42 (8): 1619-1640.
- [5] LaClaire C, Barrett C, Hall K. Technical, environmental and economic feasibility of bio-oil in new hampshire's north country[EB/OL]. (2002-10-15) [2011-01-23] <http://www.unh.edu/p2/biooil/>.
- [6] Prien C H. Pyrolysis of coal and shale[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1948, 40 (9): 1649-1659.
- [7] Haensel V, Sterba M J. Pyrolysis of hydrocarbons[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1948, 40 (9): 1660-1670.
- [8] Bahng M K, Mukarakate C, Robichaud D J, et al. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 651 (2): 117-138.
- [9] Kaminsky W, Mennerich C, Zhang Z. Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 85 (1-2): 334-337.
- [10] Al-Salem S M, Lettieri P, Baeyens J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (psw): A review[J]. *Waste Management*, 2009, 29 (10): 2625-2643.
- [11] Shibata S. Procédé de fabrication d'une huile combustible à partir de boue digérée: FR, 838 063[P]. 1939.
- [12] 刘亮, 张翠珍. 污泥燃烧热解特性及其焚烧技术[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2006: 176.
- [13] 甘义群. 城市污泥热解特性及资源化利用新方法试验研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2005.
- [14] Perry R H, Green D, Maloney J. Perry's Chemical Engineers' Handbook[M]. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997: 25-94.
- [15] Caballero J A, Front R, Marcilla A, et al. Characterization of sewage sludges by primary and secondary pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1997, 40 (1): 433-450.
- [16] Smith K M, Fowler G D, Pullket S, et al. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications[J]. *Water Research*, 2009, 43 (10): 2569-2594.
- [17] Paradela F, Pinto F, Gulyurtlu I, et al. Study of the co-pyrolysis of biomass and plastic wastes[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2008, 11 (1): 115-122.
- [18] 赵希强, 宋占龙, 王涛, 等. 微波技术用于热解的研究进展[J]. 化工进展, 2008, 27 (12): 1873-1877, 1881.
- [19] 刘强. 污水污泥热化学特性分析及低温热解产物研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2008.
- [20] Shen L, Zhang D K. Low-temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production[J]. *Fuel*, 2005, 84 (7-8): 809-815.
- [21] Fytli D, Zabanitou A. Utilization of sewage sludge in eu application of old and new methods—A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12 (1): 116-140.
- [22] Skrypskimantele S, Bridle T R. Environmentally sound disposal of tannery sludge[J]. *Water Research*, 1995, 29 (4): 1033-1039.
- [23] Conesa J A, Marcilla A, Moral R, et al. Evolution of gases in the primary pyrolysis of different sewage sludges[J]. *Thermochimica Acta*, 1998, 313 (1): 63-73.
- [24] Kaminsky W, Kummer A B. Fluidized bed pyrolysis of digested sewage sludge[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1989, 16 (1): 27-35.
- [25] Urban D L, Antal Jr M J. Study of the kinetics of sewage sludge pyrolysis using dsc and tga[J]. *Fuel*, 1982, 61 (9): 799-806.
- [26] Werther J, Ogada T. Sewage sludge combustion[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1999, 25 (1): 55-116.
- [27] Khiari B, Marias F, Zagrouba F, et al. Analytical study of the pyrolysis process in a wastewater treatment pilot

- station[J]. *Desalination*, 2004, 167 (1-3): 39-47.
- [28] Dumpelmann R, Richarz W, Stambach M R. Kinetic-studies of the pyrolysis of sewage-sludge by tga and comparison with fluidized-beds[J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1991, 69 (4): 953-963.
- [29] Conesa J A, Font R, Marcilla A, et al. Kinetic model for the continuous pyrolysis of two types of polyethylene in a fluidized bed reactor[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1997, 40(1): 419-431.
- [30] Ahuja P, Singh P C, Upadhyay S N, et al. Kinetics of biomass and sewage sludge pyrolysis: Thermogravimetric and sealed reactor studies[J]. *Indian Journal of Chemical Technology*, 1996, 3 (6): 306-312.
- [31] 何品晶, 邵立明, 顾国维, 等. 城市污水厂污泥低温热解动力学模型研究[J]. *环境科学学报*, 2001 (2): 148-151.
- [32] 邵敬爱. 城市污水污泥热解试验与模型研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
- [33] 李海英. 生物污泥热解资源化技术研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [34] Hwang I H, Matsuto T, Tanaka N, et al. Characterization of char derived from various types of solid wastes from the standpoint of fuel recovery and pretreatment before landfilling[J]. *Waste Management*, 2007, 27 (9): 1155-1166.
- [35] Beeckmans J M, Ng P C. Pyrolyzed sewage sludge: Its production and possible utility[J]. *Environmental Science & Technology*, 1971, 5 (1): 69-71.
- [36] Bojner G. Thermal and activated carbon treatment[J]. *Water and Waste Treatment*, 1973, 16 (8): 23-25.
- [37] Bridle T R, Skrypski-Mantele S. Experience and lessons learned from sewage sludge pyrolysis in australia[J]. *Water Science and Technology*, 2004, 49 (10): 217-223.
- [38] Kim Y, Parker W. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99 (5): 1409-1416.
- [39] Conesa J A, Marcilla A, Prats D, et al. Kinetic study of the pyrolysis of sewage sludge[J]. *Waste Management & Research*, 1997, 15 (3): 293-305.
- [40] Gascó G, Blanco C G, Guerrero F, et al. The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 74 (1-2): 413-420.
- [41] Mendez A, Gasco G, Freitas M M A, et al. Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 108(1-2): 169-177.
- [42] Dobelev G, Bogdanovich N, Telysheva G, et al. Application of sorbent obtained by pyrolysis of sewage sludge for biological treatment of waste water[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1996, 57 (8): 857-867.
- [43] 王霜. 城市污水污泥的热解特性与低温热解实验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2005.
- [44] Furness D T, Hoggett L A, Judd S J. Thermochemical treatment of sewage sludge[J]. *Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management*, 2000, 14 (1): 57-65.
- [45] Tewfik S. Biomass utilization facilities and biomass processing technologies[J]. *Energy Education Science and Technology*, 2004, 14: 1-19.
- [46] 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.
- [47] Pietrzak R, Bandosz T J. Activated carbons modified with sewage sludge derived phase and their application in the process of NO₂ removal[J]. *Carbon*, 2007, 45 (13): 2537-2546.
- [48] Demirbas A, Arin G. An overview of biomass pyrolysis[J]. *Energy Sources*, 2002, 24 (5): 471-482.
- [49] Zhang L H, Xu C B, Champagne P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass[J]. *Energy Conversion and Management*, 2010, 51 (5): 969-982.
- [50] Chen C Y, Zhuang Y Y. Adsorbent derived from sewage sludge and its application in dye wastewater treatment[C]//Advances in Chemical Technologies for Water and Wastewater Treatment, 2008, Xi'an, 2008: 717-725.
- [51] Rozada F, Otero M, Garcia A I, et al. Application in fixed-bed systems of adsorbents obtained from sewage sludge and discarded tyres[J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 72 (1): 47-56.
- [52] Stambach M R, Kraaz B, Hagenbucher R, et al. Pyrolysis of sewage-sludge in a fluidized-bed[J]. *Energy & Fuels*, 1989, 3 (2): 255-259.
- [53] Lutz H, Romeiro G A, Damasceno R N, et al. Low temperature conversion of some brazilian municipal and industrial sludges[J]. *Bioresource Technology*, 2000, 74 (2): 103-107.
- [54] Rumphorst M P, Ringel H D. Pyrolysis of sewage-sludge and use of pyrolysis coke[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1994, 28 (1): 137-155.
- [55] Otero M, Rozada F, Calvo L F, et al. Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge[J]. *Dyes and Pigments*, 2003, 57 (1): 55-65.
- [56] 詹亚力, 戚琳琳, 郭绍辉, 等. 剩余污泥热解及其残渣综合利用的研究进展[J]. *化工进展*, 2009, 28 (2): 334-338.
- [57] Martin M J, Serra E, Ros A, et al. Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludge-powdered activated carbon (as-pac) treatment[J]. *Carbon*, 2004, 42 (7): 1389-1394.
- [58] Rio S, Le Coq L, Faur C, et al. Production of porous carbonaceous adsorbent from physical activation of sewage sludge: Application to wastewater treatment[J]. *Water Science and Technology*, 2006, 53 (3): 237-244.
- [59] Bridle T R, Pritchard D. Energy and nutrient recovery from sewage sludge via pyrolysis[J]. *Water Science and Technology*, 2004, 50(9): 169-175.
- [60] 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.
- [61] Yoshida T, Antal M J. Sewage sludge carbonization for terra preta applications[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23: 5454-5459.
- [62] Stolarek P, Ledakowicz S. Thermal processing of sewage sludge by drying, pyrolysis, gasification and combustion[J]. *Water Science and Technology*, 2001, 44 (10): 333-339.
- [63] 于洪江, 杨金凯. 污泥低温碳化技术的中试研究[J]. *中国建设信息: 水工业市场*, 2009, (3): 55-57.
- [64] Piskorz J, Scott D S, Westerberg I B. Flash pyrolysis of

- sewage-sludge[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1986, 25 (1): 265-270.
- [65] Koga Y, Endo Y, Okuno S, et al. Biomass solid fuel from sewage sludge with pyrolysis and co-firing in coal power plant[J]. *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*, 2007, 44 (2): 43-47.
- [66] 刘任露. 污泥热解残渣作吸附剂去除水中 Cr(VI)和 Pb(II)的试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- [67] 柯玉娟. 污泥活性炭的制备、表征及其对 Cr(VI)、Cu(II)的吸附研究[D]. 上海: 东华大学, 2009.
- [68] 何银花, 张明栋, 王万福, 等. 污泥热解残渣制备聚合氯化铝的实验研究[J]. *油气田环境保护*, 2010 (2): 14-17, 60-61.
- [69] Fonts I, Azuara M, Gea G, et al. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 85 (1-2): 184-191.
- [70] He P, Shao L, Gu G, et al. Mechanism and kinetics of low-temperature thermochemical conversion process for sewage sludge[J]. *Water Science and Technology*, 2001, 44 (10): 341-347.
- [71] Jindarom C, Meeyoo V, Rirksomboon T, et al. Production of bio-oil by oxidative pyrolysis of sewage sludge in rotating fixed bed reactor[J]. *Asian Journal on Energy & Environment*, 2006, 7 (4): 401-409.
- [72] 何品晶, 顾国维, 邵立明, 等. 污水污泥低温热解处理技术研究[J]. *中国环境科学*, 1996, 16 (4): 254-257.
- [73] 贺利民. 炼油厂废水处理污泥热解制油技术研究[J]. *湘潭大学自然科学学报*, 2001 (2): 74-76.
- [74] Sánchez M E, Menéndez J A, Domínguez A, et al. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2009, 33 (6-7): 933-940.
- [75] Shen L, Zhang D K. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised-bed[J]. *Fuel*, 2003, 82 (4): 465-472.
- [76] Pokorna E, Postelmans N, Jenicek P, et al. Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges[J]. *Fuel*, 2009, 88 (8): 1344-1350.
- [77] 夏莉. 微波热解污泥及其产物组成的分析[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [78] 汪恂. 略述城市污水厂污泥热化学处理技术[J]. *武汉工业大学学报*, 1999, 21 (6): 40-42, 52.
- [79] Koch J, Kaminsky W. Pyrolysis of a refinery sewage-sludge—A material recycling process[J]. *Erdol & Kohle Erdgas Petrochemie*, 1993, 46 (9): 323-325.
- [80] Sims R. The brilliance of bioenergy in business and in practice[M]. London, UK: Earthscan/James & James, 2002.
- [81] Silveira I C T, Rosa D, Monteggia L O, et al. Low temperature conversion of sludge and shavings from leather industry[J]. *Water Science and Technology*, 2002, 46 (10): 277-283.
- [82] Hydromantis Inc.. Alternative biosolids management technologies—other proven or emerging technologies biosolids master plan for the city of hamilton[EB/OL]. (2007-8-28) [2010-12-13]. <http://www.hamilton.ca/CityDepartments/PublicWorks/WaterAndWasteWaterDev/Reports+and+Studies/Biosolids+Table+of+Contents.htm>.
- [83] Dominguez A, Menendez J A, Inganzo M, et al. Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge[J]. *Fuel Processing Technology*, 2005, 86 (9): 1007-1020.
- [84] Li H Y, Zhang G J, Zhang S T, et al. Studies on characteristics of producer gas from sewage sludge pyrolysis[C]//ISES Solar World Congress 2007: Solar Energy and Human Settlement. 2007, Beijing, China. Beijing: Springer, Tsinghua University Press, 2007: 2378-2382.
- [85] Florin N H, Maddocks A R, Wood S, et al. High-temperature thermal destruction of poultry derived wastes for energy recovery in australia[J]. *Waste Management*, 2009, 29 (4): 1399-1408.
- [86] Thipkhumthod P, Meeyoo V, Rangsunvigit P, et al. Describing sewage sludge pyrolysis kinetics by a combination of biomass fractions decomposition[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 79 (1-2): 78-85.
- [87] Tsai W T, Chang J H, Hsien K J, et al. Production of pyrolytic liquids from industrial sewage sludges in an induction-heating reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100 (1): 406-412.
- [88] Dominguez A, Menéndez J A, Inganzo M, et al. Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97 (10): 1185-1193.
- [89] Fullana A, Conesa J A, Font R, et al. Pyrolysis of sewage sludge: Nitrogenated compounds and pretreatment effects[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, 68-69: 561-575.
- [90] Rulkens W. Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: Overview and assessment of the various options[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22 (1): 9-15.
- [91] Menendez J A, Arenillas A, Fidalgo B, et al. Microwave heating processes involving carbon materials[J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91 (1): 1-8.
- [92] Menendez J, Dominguez A, Inganzo M, et al. Microwave-induced drying, pyrolysis and gasification (mwdpg) of sewage sludge: Vitrification of the solid residue[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 74 (1-2): 406-412.
- [93] 万立国, 田禹, 张丽君, 等. 活性炭辅助微波热解污泥反应条件的试验研究[J]. *生态环境学报*, 2010 (9): 2182-2186.
- [94] Werle S, Wilk R K. A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The polish perspective[J]. *Renewable Energy*, 2010, 35 (9): 1914-1919.
- [95] Bodenstaff H, Geusebroek M, Kuipers J, et al. Implementation of thermal processes for feedstock recycling of bromine and antimony, with energy recovery, from plastics waste of electrical and electronic equipment (weee): Phase 1: Literature survey/status update, evaluation, and ranking of combustion, gasification, and pyrolysis based technologies[EB/OL]. (2000-11-01) [2010-11-07] <http://www.ecn.nl/publications/default.aspx?nr=c00114>.
- [96] Malkow T. Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound msw disposal[J]. *Waste Management*, 2004, 24 (1): 53-79.
- [97] Menendez J A, Inganzo M, Pis J J. Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge[J]. *Water Research*, 2002, 36 (13): 3261-3264.
- [98] Scott S A, Dennis J S, Davidson J F, et al. Thermogravimetric measurements of the kinetics of pyrolysis of dried sewage sludge[J]. *Fuel*, 2006, 85 (9): 1248-1253.