

水热碳化技术在市政污泥处理中的应用进展

王珏^{1*} 蒋竹荷^{1,2,3} 杨强¹ 王楠¹ 卜嘉¹ 邵睿曦¹

1. 中机国际工程设计研究院有限责任公司
2. 湖南省水处理过程与装备工程技术研究中心
3. 长沙市水处理过程与装备技术创新中心

摘要: 水热碳化技术是具有潜力的污泥处理工艺,能够以较低的能耗实现污泥的减量化、稳定化、无害化和资源化利用。目前工艺正在从技术研究转入到实际的工程应用。本文梳理了水热碳化技术的特点、在市政污泥处理中的应用方式,并对当前国内外的实际工程案例进行了介绍,对该技术的推广和发展进行了展望。

关键词: 市政污泥; 污泥处理; 水热碳化; 磷回收
【DOI】 10.12254/j.issn.2096-6539.2022.21.113

一、引言

市政污泥是城市污水处理的产物。在我国,随着数十年来的快速城市化进程以及基础设施的完善,城镇污水处理的规模已经超过 2.2×10^8 t/a,产生的市政污泥超过 6.6×10^7 t/d(以含水率80%计)^[1]。市政污泥既是污染物,也是可利用的资源。对市政污泥进行合理的处理和处置,不仅能够有效控制环境污染,而且能够带来资源的有效回收利用。

水热碳化技术(HTC-Hydrothermal Carbonization)是一种在水环境中将有机化合物转化为水热碳的化学过程,它在几个小时内模仿了自然界中褐煤形成过程。该技术最早由Bergius于1913开创,并因此获得1931年诺贝尔奖。近年来,水热碳化技术开始在污泥、厨余、秸秆等废弃生物质的处理中研究和应用,被认为有良好的应用前景。

二、水热碳化工艺的原理

水热碳化是放热的化学反应,在该过程中,污泥或其他含水的生物质在高温(180~250℃的典型温度)、密闭和自生压力(2~10MPa)的环境下反应数小时。这样的环境下,水处于亚临界状态,水的氢键断开,兼具液体的流动性和气体的渗透性,可以渗透到生物细胞内实现破壁,释放出有机物质,从而使得生物质溶液中COD和氨氮的浓度增加。在高温高压的环境中,水同时作为有机物质的溶剂、反应的触催化剂和反应物质参与到水热碳化反应中。有机物质在此环境中发生水解、脱水、脱羧、缩聚和芳香化等一系列反应^[2],碳含量不断提高、氢氧含量不断降低,最终转化为水热炭和少量的废气(主要成分是CO₂)。市政污泥的水热碳化反应原理图如图1。

水热碳化反应对市政污泥的性状带来以下几个主要的改变:①脱水性能显著提高-在反应中,污泥中的细胞结构被破坏,有机物质丧失了大部分亲水基团,经过压滤脱水,含炭污泥的含水率可以降低到30%左右,而

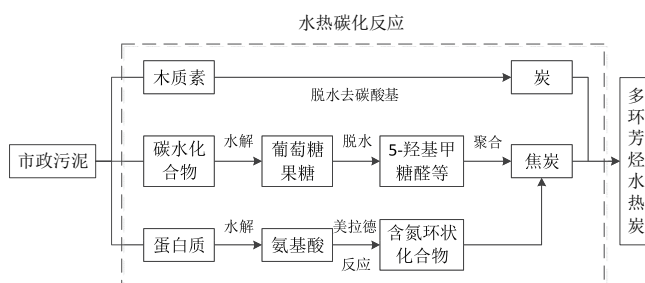


图1 市政污泥水热碳化反应原理图

常规的压滤脱水只能将污泥含水率降低至60%左右;②污泥中干物质的含量减少-干物质含量减少约25%,其中主要是有机物质的减少;③有机质转化为水热炭,提高了污泥的能量密度;④污泥卫生条件的改善-污泥中的病原体被灭活,水热炭理化性质稳定,为污泥的多种处置方式创造了条件;⑤污泥中的水热炭呈多孔形态,具有一定的吸附性能,能够吸附和稳定重金属污染物和一些持久性有机污染物(POPs)。

三、水热碳化工艺流程

水热碳化系统的工艺流程如图2所示。

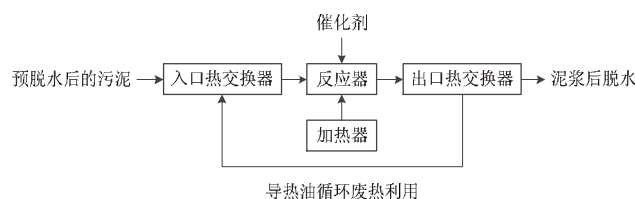


图2 水热碳化系统工艺流程

为了降低水热碳化系统的负荷,污泥在进入水热碳化反应前需进行预脱水(可采用离心脱水),将污泥含水率降低到80%左右。预脱水后的污泥通过高压泥浆泵输送到入口热交换器。经过热交换器预热后的污泥进入反应器,反应器中设置搅拌系统,投加催化剂(可以选择工业用酸),在200℃左右的温度和自生压力下,密闭反应约3小时。反应器的热量来自导热油,热源可以来自加为本系统设置的加热器或者沼气热电联产的废热。反应过程中产生少量废气(主要为CO₂),在反应后泄压排放。

反应器生成的泥浆在出口热交换器中进行冷却。出口热交换器的废热通过隔离的导热油循环系统提供到入口热交换器,实现热能的回收。

水热碳化反应后生成的含炭泥浆经过后脱水(可采

用压滤脱水），生成含水率30%左右的含炭污泥，同时产生工艺废水（压滤液）。含炭污泥的热值比较高，可以作为固体燃料，单独焚烧处置或掺烧。水热碳化反应去除了污泥中的部分氮和硫元素；另外，水热炭的燃烧也改变了含氮物质的燃烧途径，促进了NH₃与NO的反应，因此，相对于化石燃料，含炭污泥在焚烧过程中消除了气态污染物如NO_x和SO_x产生的风险。另外，含炭污泥不含病原体，性质稳定，富含营养物质（原污泥中90%的磷元素富含在水热炭中），也可以作为土壤改良剂或者肥料进行土地利用。

污泥中10~30%的有机碳转移到后脱水产生的压滤液中，导致工艺废水中含有高浓度的有机物，包括糖类、挥发性脂肪酸和芳香类有机物等，可生化性良好，可以输送至污水处理厂的水处理线中提供碳源；也可以进入到厌氧消化系统中，使沼气的产量增加约15%。

四、水热碳化工艺在市政污泥处理中的应用方式

污水处理厂中产生的市政污泥通常有初沉污泥、剩余活性污泥、消化污泥等。水热碳化工艺对不同污泥的碳化效果不尽相同。研究表明，剩余活性污泥与消化污泥的碳化效果相当，水热碳化反应能够达到较高的水平，产出水热炭的H/C比和O/C比接近褐煤甚至焰煤的范围；而初沉污泥水热碳化后的相关参数远离自然煤的范围。因此，当含炭污泥最终用于能量相关的用途时，剩余活性污泥和消化污泥采用水热碳化工艺更具有优势。初沉污泥中，固体物质的有机成分一般在50%~70%之间，其可生化性要优于剩余活性污泥，因此初沉污泥通常比剩余活性污泥更适宜进行厌氧消化。在实际的工程应用中，根据污水厂内污泥的来源和性质，水热碳化工艺可以与其他污泥处理工艺进行不同的组合。

当污水处理厂内不设置初沉池，没有初沉污泥产生时，剩余活性污泥可以采用图3-（a）中的处理工艺。污泥经过浓缩和机械预脱水后，进入水热碳化系统中反应，生成含有水热炭的泥浆。泥浆经过后脱水形成含水率30%左右的含炭污泥。后脱水产生的滤液中含有高浓度COD和营养物质，可以选择进行磷回收或者直接输送至污水处理厂的水处理线中进行处理。

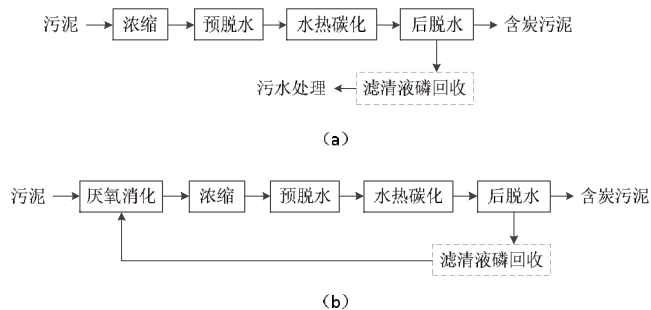


图3 采用水热碳化技术的污泥处理工艺流程

当污水处理厂内设置了初沉池和厌氧消化系统时，污泥可以采用图3-（b）中的处理工艺，消化污泥经过浓缩、预脱水后进行水热碳化反应，反应生成的含炭泥

浆经过后脱水形成含炭污泥。后脱水产生的滤液进入到污水处理厂的厌氧消化系统中，增加沼气的产量。如果污水处理厂内设置了沼气的热电联产系统，则热电联产的废热可以用于水热碳化工艺中的供热。

五、脱水压滤液的磷回收

市政污泥的水热碳化处理工艺中，含炭污泥和压滤脱水产生的滤液中含有大量的磷，在污泥处理工艺中进行局部调整，可以实现滤液的磷回收，具体工艺见图4。

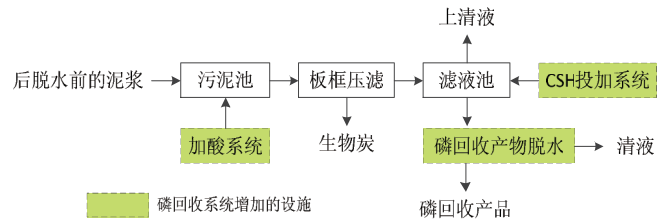


图4 压滤液磷回收工艺流程

在磷回收工艺中，在出口热交换器之后，后脱水之前，通过加酸，将含炭泥浆的pH值调整到1.5~3，使得泥浆中80%的磷释放到液相中，在压滤后转移到滤液中。由于重金属与生物炭的结构有紧密的连接，重金属元素会保留在固相中。

在压滤液中投加水化硅酸钙（CSH- Calcium Silicate Hydrate），水化硅酸钙将增加压滤液的pH值，并将液相中的磷吸附到水化硅酸钙颗粒中。经过脱水，得到的含磷颗粒产品可以作为肥料商品出售、使用。该工艺得到的磷回收产品主要成分如表1。

表1 磷回收产品的主要成分

成分	含量
磷 (P ₂ O ₅)	>16%
植物可用性 (柠檬酸)	>75%
总氮N	1~2%
钾 (K ₂ O)	<1%
镁 (MgO)	<1%
铅Pb	<10mg/kg
镉Cd	<0.5mg/kg
铬Cr	<50mg/kg
铜Cu	<20mg/kg
镍Ni	<10mg/kg
汞Hg	<检出限
锌Zn	<200mg/kg
磷的总回收率	60~80%

该系统通过对污泥水热碳化处理工艺进行简单的调整，实现压滤液的磷回收。由于投加的水化硅酸钙是建筑工业中的废料，本工艺可以低成本地运行，甚至可以通过出售产品带来营收。

六、 水热碳化技术的工程案例

(一) 济宁中山污泥处理工程项目

济宁中山污泥处理工程项目位于山东济宁市，年处理量14000吨污泥，是我国首个市政污泥水热碳化项目。项目采用德国TerraNova Energy公司提供的TerraNova® Ultra水热碳化工艺，于2018年开始投入运行。

济宁项目的工艺流程同图3-(a)所示，水热碳化系统的进泥经过了预脱水，平均含水率为77%。经过水热碳化和后脱水处理，含炭污泥的平均含水率为32%，工艺实现了污泥减量75%。

该项目中，水热碳化工艺核心部分，即高压泥浆泵到释压部分之间的电耗是12kWh每吨进泥。包括污泥运输、存储系统、压滤系统和工艺产气处理系统在内，整个热水碳化工艺的电耗是18kWh每吨进泥。系统通过天然气焚烧炉供热时，天然气的消耗量是13m³每吨进泥，或者130kWh每吨进泥。水热碳化反应的催化剂选用工业硫酸，投加浓度为2%。

以去除污泥中每吨水的能耗来考虑，济宁项目中水热碳化工艺的热耗是174kWh每吨水，电耗是24kWh每吨水。而目前低能耗干化技术的热耗是800kWh每吨水，电耗是80kWh每吨水。以此对比，济宁项目每年节约能耗

7.5×10⁶kWh。

(二) Borough of Phoenixville污水处理厂污泥水热碳化项目

Borough of Phoenixville污水处理厂位于美国宾夕法尼亚州凤凰城，该污水处理厂服务人口约17000人，污水处理能力为4百万加仑每天（约1.51万吨每天），实际平均处理量为1.75百万加仑每天（约0.66万吨每天）。污水处理厂内设置了污泥厌氧消化系统，每年产生含固率25%的污泥1618吨，污泥的处置费用为46.90美元每吨。

2019年，美国SoMax公司中标污水处理厂内污泥水热碳化项目的设计和建设，这也是北美地区第一个污泥水热碳化厂项目。该项目的建设分两期进行，一期对Borough of Phoenixville污水处理厂内产生的污泥进行水热碳化处理，生成的含炭污泥用于土地利用、固体燃料、混凝土添加材料和吸附材料。水热碳化工艺产生的废水在污水处理厂内进行处理。项目二期将污水处理厂产生的污泥和外部的餐厨垃圾一同进行水热碳化处理，产生的含炭污泥继续进行气化工艺处理，气化工艺产生的燃气进行热电联产，为污水处理厂及外部的电网供电。如图5所示。

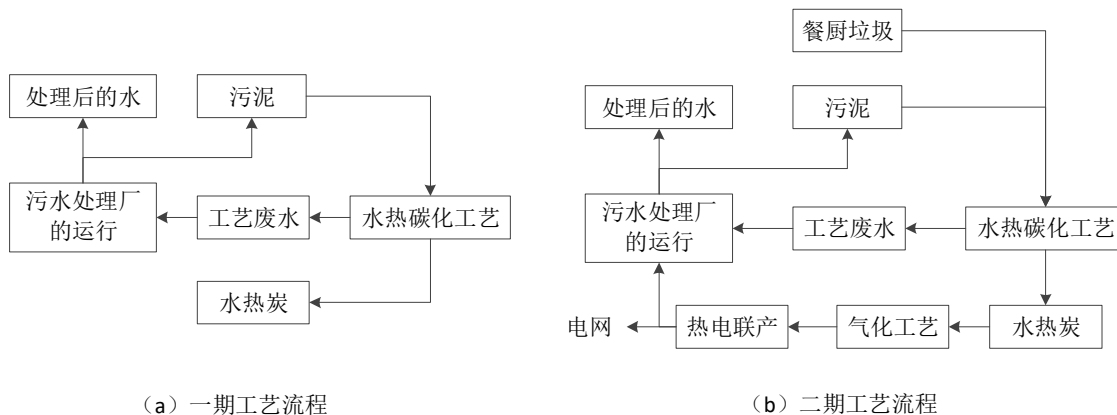


图5 Borough of Phoenixville污水处理厂污泥水热碳化项目工艺流程

该项目目前正在建设中，预计2023年内获得一期的使用许可，二期的建设在2024年和2025年进行。根据SoMax公司的数据，该项目能够将碳使用效率增加到90%，在不使用聚合物药剂的情况下将污泥脱水至含水率50%，实现污泥减量80%；项目热电联产的供电将覆盖污水处理厂150%的电耗。

结论

水热碳化（HTC）工艺能够将市政污泥中的有机质转化为水热炭，改善污泥的脱水性能，提高污泥的能量密度，灭活病原体，改善污泥的卫生条件，工艺可以实现污泥减量75%。工艺形成的含炭污泥有多种资源化利用的途径，可以作为固体燃料，进行土地利用、建材利用等。水热碳化工艺还可以通过简单的调整，实现污泥的磷回收。

目前，水热碳化工艺正在从技术研究阶段转向工程应用，国内外都开始出现水热碳化工艺处理市政污泥的

工程项目。水热碳化工艺与传统的干化工艺相比，在能耗和运营成本方面有明显的优势。虽然水热碳化工艺的工程应用案例还很少，工艺需要更加广泛的验证，但该工艺以其独有的优势展现出良好的前景，可以作为市政污泥的备选处理方案。

参考文献

[1] 戴晓虎, 侯立安, 章林伟, 等. 我国城镇污泥安全处置与资源化研究[J]. 中国工程科学, 2022, 5: 145-153.
 [2] 许劲, 徐军, 吕秋颖, 等. 水热碳化技术用于污泥处理处置前景分析[J]. 中国给水排水, 2020, 36(16): 54-56.
 基金项目: 湖南省高新技术产业科技创新引领计划项目(2020SK2042、2022GK4062); 湖南省重点研发计划项目(2022SK2067)。