

超临界水氧化技术在城市污泥处理中的应用

方明中,孙水裕,林楚娟,郑雪丹

(广东工业大学环境科学与工程学院,广东 广州 510006)

摘要 综述了超临界水氧化(SCWO)技术的基本原理和工艺、在城市污泥处理中应用的国内外研究进展,并就 SCWO 处理城市污泥的前景作了展望。SCWO 技术处理城市污泥,污泥中有机物的去除率可达 99.9% 以上,污泥氧化后的最终残余固体产物的容积仅为浓缩污泥容积的 1.2% 左右,反应后剩余收集液的 COD 质量浓度小于 10 mg/L,处理后的残留固体还可以进行磷酸盐和重金属回收。

关键词 超临界水氧化;城市污泥;污泥处理技术

中图分类号:X799.3 文献标识码:A 文章编号:1004-693X(2008)03-0066-03

Application of the supercritical water oxidation technique to municipal sludge treatment

FANG Ming-zhong, SUN Shui-yu, LIN Chu-juan, ZHENG Xue-dan

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract The principles, process, prospects and application of the supercritical water oxidation(SCWO) technique for treating municipal sludge is reviewed. The SCWO technique can remove 99.9% of organic substances, and the COD of residual liquid from treated sludge is less than 10 mg/L. The final volume of residual solid is only 1.2% of the original condensed sludge volume and phosphate and heavy metals can be recovered from it.

Key words supercritical water oxidation; municipal sludge; sludge treatment technique

进入 21 世纪后,随着城市和经济的发展,我国城镇污水处理厂的建设开始加速发展,势必产生大量污泥,污泥处置已成为行业面临的一个难题。城市污水处理厂污泥中含有大量有机质和 N、P 等营养物质,有机质含量占其干机质的 30% ~ 40% 以上。污泥中有毒有害物质主要是重金属和有机污染物,且含有大量病原微生物、细菌。将城市污水处理厂污泥直接用于填埋或者土地利用,将严重危害环境和人类健康,进行污泥焚烧处理费用相当高。此外,污泥中含有的一定量的有害化学物质,如可吸附性有机卤素等不仅导致污泥处置前预处理费用的增高,也极大限制污泥利用和处置的途径^[1]。污泥处置的设备构筑物投资较高,占全部投资的相当份额。因此,很有必要寻求更高效的污泥处理新技术。超临界水氧化(Supercritical Water Oxidation,简称

SCWO)技术是近几十年出现的一种高级氧化技术,具有应用范围广、氧化速度快、氧化彻底、无二次污染等优点。目前该技术在城市污泥处理应用中取得了重大进展,并且已在海外开始了商业化应用。

1 SCWO 技术基本理论

1.1 超临界水特性

水的临界温度和压力分别是 374℃ 和 22 MPa,在此温度和压力之上的水则处于超临界状态^[2]。在超临界条件下,水的性质发生了极大的变化,其密度、介电常数、黏度、扩散系数、电导率和溶剂化性都不同于普通水。在超临界条件下,温度的微小变化将引起超临界水的密度大大减小,如在临界点时,水的密度为 0.3g/cm³^[3]。许多物质在超临界水中的溶解能力都随密度的增加而增加,但是无机盐在超临

界水中的离解常数和溶解度较常温常压状态下小很多^[4]。超临界水同时具有极性与非极性的溶解性能,可以与氧气或有机物以任意比互溶,成为均一相,消除了相间的传质阻力,加快了反应速率。所以大多数有机物在超临界水中可在几分钟内达到99.9%以上的去除率。超临界水因其独特的性质具有其它物质无法比拟的优势,可以作为溶剂或者反应介质而应用于众多领域。

1.2 SCWO 技术的基本原理

SCWO 技术是 20 世纪 80 年代中期由美国学者 Modell 首先提出的新型污水处理方法^[5]。它就是利用超临界水的特性,在温度、压力高于水的临界温度和压力的条件下,以超临界水作为反应介质,水中的有机物与氧化剂发生强烈的氧化反应,最后彻底氧化成 CO_2 、 N_2 、 H_2O 以及盐类等无毒小分子化合物。在超临界情况下使发生在液相或固相的有机物和气相 O_2 之间的多相反应转化为在超临界水中的均相反应。

超临界水氧化反应完全彻底。有机碳转化为 CO_2 , 氢转化为 H_2O , 卤素原子转化为卤化物的离子,硫和磷分别转化为硫酸盐和磷酸盐,氮转化为硝酸根和亚硝酸根离子或氮气。同时,超临界水氧化在某种程度与简单的燃烧过程相似,在氧化过程中释放大量的热,一旦开始,反应可以自己维持,无需外界能量^[3]。

2 SCWO 技术的研究进展

2.1 基本工艺流程

SCWO 处理污泥基本工艺流程见图 1。城市污泥和氧化剂(空气、氧气、双氧水等)分别通过高压泵打入预热器,使城市污泥和氧化剂加热达到超临界温度,然后进入 SCWO 反应器,通过氧化反应后,城市污泥被彻底氧化分解。出反应器的流体经冷却、减压处理后,经过气液分离器将反应产生的气体和液体分别排出或收集进行分析检测。

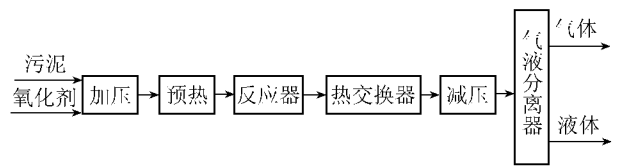


图 1 SCWO 基本工艺流程

将 SCWO 技术应用于城市污泥处理得到了较好的处理效果。国外已开始了 SCWO 技术的工业化、商业化运用,在国内还处于实验研究阶段。在美国的 Modell Development Corp., Eco-Waste Technologies 和 Modar Inc. 公司、日本奇玉县下水处理厂等已经

先后建成多座超临界水氧化处理污泥装置。2001 年 4 月,在美国的得克萨斯州市建成了世界上最大规模的超临界水氧化处理污泥装置,处理干污泥量可达 9.8t/d,并且将污泥临界水氧化法反应过程中产生的热能回收,提供热水给附近的工厂^[6]。

2.2 国内研究进展

国内开始将超临界水氧化技术应用于城市污泥处理相对比较晚,主要是西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室近几年才开展了这方面的实验研究。

曾元峰等^[7]用自建的分批式超临界水氧化装置进行了超临界水氧化工艺处理城市污泥试验研究,主要考察了反应时间、压力、温度、氧化剂过氧比对超临界水氧化污泥的影响。研究结果表明,反应温度和氧化剂的过氧比对超临界水氧化污泥有显著影响,氧化剂的最合适过氧比为 325%,停留时间对污泥氧化也有很大的影响,而压力影响不明显。超临界水氧化处理污泥能达到较大的减量化和实现无害化。在压力 26 MPa、温度 420℃、停留时间 155 s 和投加过量氧化剂(325%)时,反应液中的 COD 质量浓度小于 10 mg/L,金属盐和泥沙等沉积于反应器中,达到了良好的分离效果,最终残余固体产物的容积仅为浓缩污泥容积的 1.2% 左右。

曾元峰等^[8]在分批式反应器中进行了城市污泥的超临界水氧化反应的动力学研究。以幂函数方程描述了氧化剂过量时污泥的超临界水氧化反应动力学规律,污泥和氧化剂的反应级数分别为 1 和 0,速率常数与温度的关系符合 Arrhenius 公式,随反应时间增加、温度升高,有机物的去除率显著增加,速率常数随压力升高而增加,但速率常数的增幅随压力的升高而减小,反应活化体积不是常数。在 24 MPa 时,反应活化能为 $(39.11 \pm 2.216) \text{ kJ/mol}$,频率因子为 $(45.2 \pm 17.2) \text{ s}^{-1}$,模型计算值与实验值的误差在 $\pm 8\%$ 以内。

曾元峰等^[9]在分批式反应器中,进行城市污泥超临界水氧化的反应热实验研究,探讨了 SCWO 法处理污泥过程中能量的平衡以及污泥的有机物含量和含水率对能量平衡的影响。用反应介质焓值的变化,探索了污泥 SCWO 的反应热,实验用的污泥中有机物完全氧化释放的反应热为 21 319.15 kJ/kg。在 400℃、26 MPa 条件下,只要污泥的含水率大于 94.3%,且污泥中有机物质量比超过 3.0% 时,超临界水氧化反应即能实现能量的平衡——自热。

2.3 国外研究进展

Motonobu Goto 等^[10]在 200 ~ 210℃ 范围内,以 H_2O_2 为氧化剂,进行超临界水氧化技术处理城市污

泥研究,考察了间歇式反应器中温度、氧化剂量,反应时间对 SCWO 处理城市污泥的影响,开发了管状连续式反应器,并将其应用于城市污泥处理。研究表明,氧化剂(H_2O_2)是分解过程中影响最大的因素。SCWO 氧化城市污泥的液态产物无色无味,TOC 随温度和氧化剂量的增加而减少,乙酸和氨是主要的小分子中间产物。当使用多于氧化剂需要量的化学计量时,液态有机碳几乎全部被分解。

Svanstrom 等^[11]研究表明 10% 含水率的干固体,污泥可以被氧化,且实际上可以完全回收污泥热作为热水或高压蒸汽。排放的高纯度的液态 CO_2 可以回收,过量的 O_2 可以循环使用。投资和操作费用估计要少于焚烧。无机盐沉淀问题可以使用管状反应器在足够高的流速下,使固体处于悬浮状态得以解决。

Stendahl 等^[12]用腐蚀剂和酸进行了超临界水氧化后的灰分浸出回收磷酸盐和凝结剂的实验室试验和中间试验。研究表明,超临界水氧化后的无机物在水中粒径 $1 \sim 10 \mu m$,有很好的反应性。磷酸盐,部分铝盐可以用腐蚀剂浸出,因为铁和重金属离子可以完全溶解于腐蚀剂。然而高钙含量会与磷酸结合生成了不溶于腐蚀剂的磷酸钙。大多数情况下,钙含量太高的解决办法是用硫酸溶解磷酸盐和所有的金属。在这种溶液中首先分离的是磷酸铁,其次是磷酸铝,最后其他重金属磷酸盐。通过酸溶解过程可以从无机物中回收磷酸盐,铁,铝和重金属。最后仅剩下硅酸盐,大约占原污泥干重的 10%。

Stark 等^[13]进行飞灰、城市干污泥和 SCWO 处理污泥后残留固体的浸出对比试验,研究了飞灰和 SCWO 残留固体中成分对磷酸盐和重金属浸出的影响。研究表明,飞灰和固体残留中的不同组分磷酸盐在高浓度酸中的释放没有显著的影响。飞灰, $300^\circ C$ 干污泥, SCWO 残渣中在 1 mol/L 酸浸出液中磷酸盐的释放结果相似。在低酸浓度下, SCWO 残渣比飞灰更容易释放磷酸盐。在 0.5 mol/L HCL 中 SCWO 残渣比别的灰有更高的释放。

3 SCWO 技术的展望

今后超临界水氧化技术应用于城市污泥处理的研究应集中在以下几个方面:①新型高效催化剂的开发和研制。随着 SCWO 研究的深入,寻求更高效的催化剂,试图减少反应时间,同时降低反应压力和温度。②动力学和盐沉淀问题的研究。可以开发新的反应器和运行技术,消除或减少盐沉积影响。目前开发出了很多 SCWO 反应器,但没有一种设计和方法能比别的优越,只是相对来说更适合于某种特定的污染物^[14]。管状反应器适合于氧化处理城市

污泥,在高流速下使污泥处于悬浮状态,有高比例的无盐固体可消除或减少盐沉积影响。目前最新开发的反应器是蒸发壁反应器,有关学者正在进行相关参数研究^[15],将其应用于城市污泥处理。多种复杂成分污泥的盐沉淀,还需进行动力学研究。通过加入一些夹带剂,或者设定最佳的浓度配比使反应器保持良好的盐传输,减少或消除盐沉淀。③如何降低投资运行成本,进一步开发耐高温耐腐蚀材料和环保缓蚀剂,寻求高效低廉的防腐耐高温材料。与此同时,回收超临界氧化处理污泥过程中放出的大量热量与能量,回收利用 CO_2 ^[6]、磷酸盐^[16]和重金属^[10]等物质,这不仅实现资源的综合利用,也可以降低运行成本。④开发超临界水氧化方法的自动控制系统,实现该技术的自动化控制,减少管理费用。

参考文献:

- [1] 张辰, 王国华, 孙晓. 污泥处理处置技术与工程实例 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 18.
- [2] 漆新华, 庄源益. 超临界流体技术在环境科学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 71.
- [3] 雷乐成, 汪大. 水处理高级氧化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 68, 73.
- [4] KRITZER P, DINJUS E. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): Existing problems, possible solutions and concepts [J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 83(3): 207-214.
- [5] MODEL M. Processing methods for the oxidation of organics in supercritical water: US 454319 [P]. 1985-09-24.
- [6] GRIFFITH J W, RAYMOND D H. The first commercial supercritical water oxidation sludge processing plant [J]. Waste Management, 2002, 22(4): 453-459.
- [7] 曾元峰, 王树众, 林宗虎. 超临界水氧化工艺处理城市污泥 [J]. 中国给水排水, 2004, 20(9): 9-13.
- [8] 曾元峰, 王树众, 张钦明, 等. 污泥的超临界水氧化动力学研究 [J]. 西安交通大学学报, 2005, 39(1): 104-108.
- [9] 曾元峰, 王树众, 张钦明, 等. 城市污泥超临界水氧化及反应热的实验研究 [J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(3): 379-384.
- [10] GOTO M, NADA T, OGATA A, et al. Supercritical water oxidation for the destruction of municipal excess sludge and alcohol distillery wastewater of molasses [J]. Journal of Supercritical Fluids, 1998, 13(3): 277-282.
- [11] SVANSTROM M, MODEL M, TESTER J. Direct energy recovery from primary and secondary sludges by supercritical water oxidation [J]. Water Science and Technology, 2004, 49(10): 201-208.
- [12] STENDAHL K, JAFVERSTROM S. Recycling of sludge with the Aqua Reci process [J]. Water Science and Technology, 2004, 49(10): 233-240.

(下转第 94 页)

涵养能力及环境质量状况等指标。为提高水源地生态安全性,近期的对策措施如下。

a. 全面生态修复。加快水源保护林体系的过滤带、防护林带和封山育林带的建设;减少水土流失,实现水土流失强度指数低于 500 t/(km²·a);改善区域农业生产基础条件,减少 25°坡度以上耕种面积;优化植被结构,加大阔叶林和毛竹林的结构比例^[14]。

b. 加强污染防治。进行区域污染排查,限期拆除排污口;针对农村村落、农田区、禽畜养殖等面源污染采取防治措施;禁止库区水产养殖和旅游开发,满足水库的 TP 质量浓度小于 0.02 mg/L,TN 质量浓度小于 0.2 mg/L^[2]。

c. 提高环境监管能力。对划定的饮用水水源保护区树立标识牌、界桩及警示标志;完善水源地地表水水质监控系统、重要污染源在线监测系统,建设水质突发事件预警与应急系统;加强水源地环境保护宣传,提高水资源利用效率,加强水资源统一管理。

3 结 论

a. 在区域生态安全评价方法与水库环境保护研究相结合基础上,构建水库型饮用水水源地生态安全评价指标体系,计算安全性指数值,丰富了区域生态安全评价的内容。将所建立的方法应用于天台县桐坑溪水库水源地生态安全性评价,其结果显示评价结论与实际状况较吻合。

b. 实施水源地生态安全评价可为水源地环境保护规划决策提供明确思路。通过对各层指标的指数值计算,找出影响生态安全的主要因素,有针对性地进行治理,实现指数值的改善,达到生态安全性指数的提高。

水源地生态安全评价中各指标安全性指数在实际环境保护工作中的优化空间及可操作性尚需进一步探讨。如林种结构指数达到理想状态所需的时间和投资,水源地居民点污水治理率达到理想状态和居民的外迁分别所需的投资等均需做深入研究。

参考文献:

[1] COSTANZA R ,D'ARGE R ,DE GROOT K ,et al. The value of the world's ecosystem services and natural capita[J]. Nature , 1997 ,387 :253-260.

[2] 金相灿.湖泊富营养化 控制和管理技术 [M]. 北京 :化学工业出版社 2001 :1-14.

[3] 李成茂 ,马履一 ,王小平.密云水库集水区区域可持续发展评价及其调控对策研究[J]. 北京林业大学学报 ,2005 (27) :51-55.

[4] TENLEY M C ,RICHARD G L. Alternative land use regulations and environmental impacts :assessing future land use in an urbanizing watershed[J]. Landscape and Urban Planning , 2005 ,71 :1-15.

[5] CHRISTOPHER L L ,STEVEN E K ,JEFFREY B ,et al. Using GIS-based ecological-economic modeling to evaluate policies affecting agricultural watersheds[J]. Ecological Economics , 2005 ,55 :467-484.

[6] SAID A ,SEHLKE G ,STEVENS D K ,et al. Exploring an innovative watershed management approach :From feasibility to sustainability[J]. Energy ,2006 ,31 :2373-2386.

[7] 陈星 ,周成虎.生态安全 :国内外研究综述[J]. 地理科学进展 ,2005 ,24(6) :8-20.

[8] 刘红 ,王慧 ,张兴卫.生态安全评价研究述评[J]. 生态学杂志 ,2006 ,25(1) :74-78.

[9] 左伟 ,周慧珍 ,王桥.区域生态安全评价指标体系选取的概念框架结构[J]. 土壤 ,2003(1) :2-8.

[10] 赵焕臣 ,许树柏 ,和金生 ,等.层次分析法——一种简易的新决策方法[M]. 北京 :科学出版社 ,1986 :1-29.

[11] 何琼 ,孙世群 ,吴开亚 ,等.区域生态安全评价的 AHP 赋权方法研究[J]. 合肥工业大学学报 :自然科学版 ,2004 ,27(4) :433-437.

[12] ODYSSEUS G M. Development of ecological indicators-a methodological framework using compromise programming[J]. Ecological Indicators ,2002(2) :169-176.

[13] 杨时民 ,刘兵 ,李玉文.组团式城市群生态安全系统分析[J]. 林业科学 ,2006 ,43(1) :100-104.

[14] 蒋文伟 ,姜志林 ,余树全 ,等.安吉主要森林类型水源涵养功能的分析与评价[J]. 南京林业大学学报 :自然科学版 ,2002 ,26(4) :71-74.

(收稿日期 2007-01-08 编辑 舒 建)

(上接第 68 页)

[13] STARK K ,PLAZA E ,HULTMAN B. Phosphorus release from ash , dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base[J]. Chemosphere , 2006 ,62 :827-832.

[14] MARRONE P A , HODES M , KENNETH A S , et al. Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation. Part B : Commercial/full-scale applications[J]. Journal of Supercritical Fluids , 2004 , 29(3) :289-312.

[15] BERMEJO M D , FDEZ-POLANCO F , COCERO M J. Experimental study of the operational parameters of a transpiring wall reactor for supercritical water oxidation[J]. Journal of Supercritical Fluids , 2006 ,39 :70-79.

[16] STENDAHL K , JAFVERSTROM S. Phosphate recovery from sewage sludge in combination with supercritical water oxidation [J]. Water Science and Technology ,2003 ,48(1) :185-190.

(收稿日期 2007-01-17 编辑 舒 建)