



【综述】

## 直接热化学液化法污泥制油技术研究进展

李桂菊, 王子曦, 赵茹玉

(天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 阐述了国内外利用直接热化学液化法处理污泥的研究进展和应用前景,并介绍了将其转化为油的典型液化工艺及其影响油产量的主要因素,阐明此种方法的发展趋势,并指出资源化利用和能源回收应该是今后污泥处置的方向.

**关键词:** 直接热化学; 液化; 污泥

**中图分类号:** X17      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-6510(2009)02-0074-05

## Research Progress of Oil Making from Sewage Sludge by Direct Thermochemistry Liquefaction Technology

LI Gui-ju, WANG Zi-xi, ZHAO Ru-yu

(Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Research progress and application prospect of sludge disposal using direct thermochemistry liquefaction technology at home and abroad are reported and typical liquefaction process of oil production and its main influencing factors are introduced. Besides, the development of this process is illustrated and resource and energy recovery are pointed out to be the direction of sludge treatment in future.

**Keywords:** direct thermochemistry; liquefaction; sewage sludge

由于活性污泥法污水处理技术得到非常广泛应用,使得运行过程中排放的污泥数量显著增大. 据不完全统计<sup>[1]</sup>,全国每年产生的城市干污泥量达 550 万 t 以上且不断增加,数量十分惊人. 因此,污泥的经济合理的处理技术备受关注.

传统的处理污泥的方法包括填埋、焚烧和土地利用等,这些处理方法在实际中发挥了一定的作用,可是仍然存在着问题:一方面,传统的处理方法都要消耗巨大的能源与资金,不适用于我国现有的相对落后的经济状况;另一方面,随着环保法规的健全和环境标准的严格化,以及全球能源特别是化石能源的短缺,处理污泥不仅要达到减量化和无害化,更重要的是实现污泥资源化. 新的污泥处理技术中,污泥制油技术日益受到重视. 污泥制油工艺是利用污泥含有大量有机物和营养元素这一特点使得污泥中有机质

转化成油制品的过程. 这一废物资源化技术的开发和利用不仅能带来经济效益和环境效益,而且能缓解能源危机. 污泥制油技术的原料还可扩展到其他有机废物,是解决当前能源问题和环境问题的新途径.

污泥油化技术通常有低温热解油化和直接热化学液化法污泥油化两种技术. 低温热解制油虽然无需很高的压力,常压即可,但所采用的污泥需经干燥脱水,使其干基含水率在 5%以下,此过程需要消耗大量的能量;通过油化的能量衡算可知,过程所需的能量与生成油的有效能量的比值(能耗率)接近 1,剩余能量低. 直接热化学液化法反应是在水中进行的,原料不需要干燥<sup>[2]</sup>,对含水率 95%以上的污泥的转化反应是十分适合的. 因此,很多学者把研究的重点转移到直接热化学液化法污泥制油的技术研究上.

直接热化学液化的本质是热解,其中还发生各种

收稿日期: 2008-09-02; 修回日期: 2008-11-13

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(208006); 天津科技大学博士启动基金资助项目(20070405)

作者简介: 李桂菊(1969—),女,黑龙江人,副教授,博士.

复杂的变化,低分子化的分解反应和分解物高分子化的聚合反应等:污泥先生成水溶性中间体,在水中反复聚合,水解.大部分有机物能通过分解、缩合、脱氢、环化等一系列反应转化为低分子油状物,得到的重油产物用萃取剂进行分离收集.

## 1 污泥油化技术国内外研究现状

### 1.1 国内研究现状

我国污泥制油技术刚刚起步,主要采用低温热解制油.德国于1982年率先开始对污泥进行低温热解制油的实验室研究.通过无氧的条件下加热污泥干燥至水分小于5%,在一定温度( $<500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),利用干馏和热分解作用使污泥转化为油、反应水、不凝性气体和炭四种可燃性产物.反应过程如图1所示.

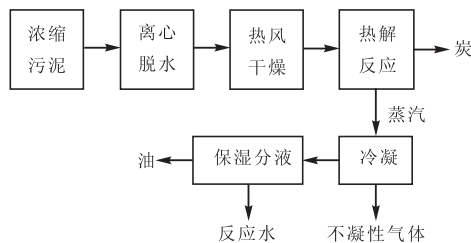


图1 低温热解污泥油化的工艺流程

Fig.1 Process of oil making from sewage sludge by low temperature pyrolysis

该技术首先由Bayer等提出<sup>[3]</sup>;Campbell<sup>[4]</sup>评价了该方法的经济性;Bridle等<sup>[3]</sup>研究了该过程的二次污染控制;Frost<sup>[5]</sup>等评价了热解油的市场应用前景.

国内的污泥制油领域直接热化学液化法的研究进展较少,但是进行了低温热解制油的研究.比较有代表性的是邢杰英<sup>[6]</sup>的研究,该研究确定了污泥低温热解的温度范围为 $150\sim 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,随着加热终温的升高,产油率不断增加.作者认为最佳反应温度是 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,最佳反应时间为75 min,催化剂 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的用量为污泥样品质量的4%.实验得到的裂解油是深褐色或黑色的,具有植物油和石油类油的混合气味,常温下为黏稠状液体,且容易固化.热解油的成分十分复杂,主要有苯及苯的同系物、脂肪酸、硬脂酸甲酯、酚类、酰胺、脂肪氰、烃类、沥青烯等多种成分,主要以植物油为主.

我国学者李娣等<sup>[7]</sup>对生活污泥进行了热解实验,施庆燕<sup>[8]</sup>也对污泥油化的影响因素作了分析,并对转化过程的机理做了探讨.油品(热值为 $33\text{ MJ/kg}$ )收率与污泥中的有机物含量直接相关.研究人员普遍认为,污泥低温热解制油的反应温度为 $400\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,

维持0.5 h可获得最大的油品收率.

贺利民<sup>[9]</sup>对炼油厂废水处理污泥也进行了催化热解试验,以 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 为催化剂、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 为萃取剂,总压为1.4 MPa,产油率随温度的升高而增加,当温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时产油率 $>54\%$ .可利用催化热解产生的低级燃料为热解前的污泥干燥提供能量,实现能量循环;热解生成的油(质量类似于中号燃料油)还可用来发电.

何晶晶等<sup>[10]</sup>的试验结果表明:污泥低温热解的适宜反应温度为 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,停留时间为30 min;脱水率是低温热解能量平衡的主要影响因素,过程能量平衡转折点的含水率是78%;污泥低温热解处理的总成本低于直接焚烧法.另外,何晶晶等人对直接热化学污泥优化技术进行了初步研究,在我国的污泥有机质含量比国外低10%左右的情况下,理论上能量仍然是净产出,说明该技术在经济上的可行性和普遍适用性.

### 1.2 国外研究现状

近年来,许多国家都着手研究下水道污泥的资源利用和新的处理方法.其中,美、英、日等国<sup>[11]</sup>主要研究的是热化学液化法,即把脱水污泥在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、10 MPa左右使污泥反应生成油状物.德国和加拿大以热分解油化法为主,把干燥的污泥在无氧条件下加热到 $300\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,使之产生气体,将气体冷却转变成油状物.由于研究过程中发现成本较高,逐渐把重点转向直接热化学液化上,研究开发了使用碱性催化剂,镍催化剂,有机溶剂,还原性气体(氢,一氧化碳)等各种过程.由于直接热化学热解技术在木材领域应用较早,而生物质无论污泥还是木材的热解过程是相似的,因此污泥直接热化学处理的典型工艺就是从木材的工艺中借鉴,发展起来的.

#### 1.2.1 直接热化学法处理的典型工艺

运用直接热化学法处理生物质(木材,污泥等)的典型工艺包括:美国PERC(Pittsburgh Energy Research Center)工艺,LBL(Lawrence Berkeley Laboratory)工艺,日本资源环境技术综合研究所的液化工艺<sup>[12]</sup>,荷兰Shell公司的HTU(Hycho Thermal Upgrading)工艺<sup>[13]</sup>等.

##### (1) PERC工艺

PERC工艺作为木材液化的中试规模的研究开发是先驱,是由美国矿山商开发的.其主要工艺是以油为介质的油化反应,确切地说它不是水解液化.木材干燥(水分4%)粉碎(35目)后,与循环油,催化剂( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )混合,制成浆状,用合成气加压至28.4

MPa,在反应塔(340~360℃)进行油化.油化所需的合成气依靠木材以及焦炭气化制造,主成分为CO.一部分气体和木材作为过程燃料加以利用,该过程的油收率大约是木材的42%,(以木材干基总质量为基准)能量收率大约为63%(以高位发热量为基准).图2为PERC工艺流程图.

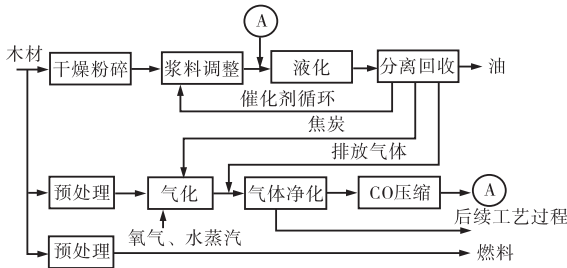


图2 PERC工艺流程图  
Fig.2 Process of PERC

(2) LBL 工艺

LBL工艺是利用美国能源部的资金,由肯尼弗尼亚大学 Lawrence Berkley 研究所开发的工艺,其特点是作为前处理的木材经过硫酸加水分解进行浆状化,使用催化剂和以CO为主要成分的合成气进行油化,加水分解是在温度180℃,压力1MPa下,停留时间45min内,硫酸用量为木材质量的0.17%下进行的,得到的浆状物质中和之后,在与PERC工艺相同的条件(28MPa,360℃)下,进行油化处理.商业规模下的油化收率大约为干基木材的35%,能量收率大约为54%(以高位发热量为基准).LBL工艺流程图如图3所示.

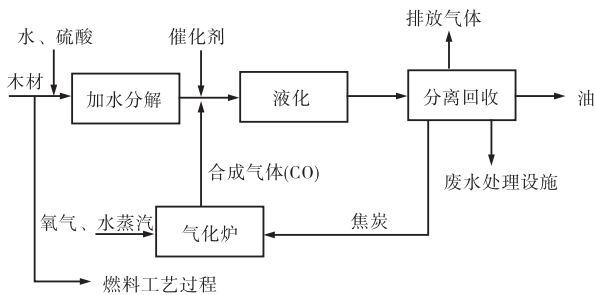


图3 LBL工艺流程图  
Fig.3 Process of LBL

(3) 日本资源环境技术综合研究所液化法

PERC工艺和LBL工艺都使用合成气,与此不同的是日本资源环境技术综合研究所(如今为产业技术综合研究所)开发的液化法.该法不使用还原性气体,催化剂为Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.木粉与催化剂(与木材质量比

约为5%)一起在热水中(300℃,10MPa)进行油化处理.压力靠水的自发压力自动升到10MPa.油的收率约为50%,能量收率超过70%(以高位发热量为基准).另外,以日本资环研液化法为基础,Orugano公司在经济产业部基金资助下,以生活污水为对象开发了油化技术,进行了污泥0.5t的小试和5t的中试实验,在10MPa,300℃下得到油产品.生活污水中大约50%的有机物转变成油,能量收率大约70%(以高位发热量基准).图4为活性污泥油化连续装置示意图.

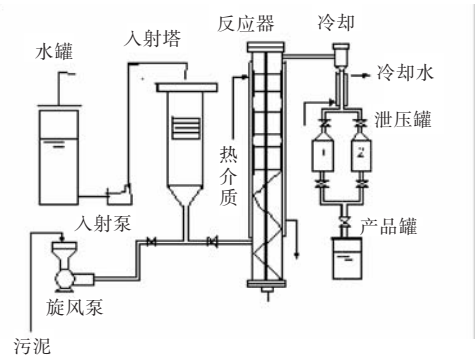


图4 活性污泥油化连续装置  
Fig.4 Continuous plant of oil making from activated sludge

(4) HTU 工艺

最近以荷兰的生物燃烧公司和Shell公司为中心开发了HTU工艺,其特点是木材在无催化剂条件下,用水热方法加以液化.由于碱性催化剂作用可以抑制从油向焦炭的聚合,加强油的稳定性,HTU工艺中没有催化剂参与的情况下,通过控制反应时间来控制聚合反应的进行,即可以理解为水热液化中快速热分解,得到的油在室温下为固体,但一加热就成为流体具有流动性.HTU工艺流程图如图5所示.

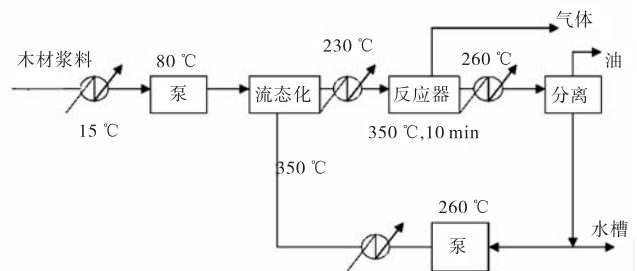


图5 HTU工艺  
Fig.5 Process of HTU

直接热化学液化法中,虽然包括低分子化的分解反应和分解物高分子化的聚合反应等过程,它的反应机理大致相同,但运行过程、操作参数以及产率和产品性质都存在差别,表1对四种工艺进行了比较.

表1 国外直接热化学液化法生物质制油的工艺比较

Tab.1 Process comparison of oil making from biomass by direct thermochemistry liquefaction abroad

工艺名称	原料是否需要干燥	反应温度/ ℃	反应压力/ MPa	是否使用 合成气	催化剂	油收率/ %	能量收率/ %	现状
PERC 工艺	需要	360	28	是	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	42	63	中试
LBL 工艺	不需要	360	28	是	有	35	54	小试
日本工艺	不需要	300	10	否	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	70	中试
HTU 工艺	不需要	300	3	否	无			小试

### 1.2.2 直接热化学法处理污泥的主要影响因素

#### (1) 催化剂

Thiphkunchod<sup>[14]</sup>研究发现,热解过程中催化剂的使用可以提高液体燃料的产率和品质,同时可以提高热解效率和减少工艺的成本。

Shin-ya Yokoyama<sup>[15]</sup>的研究表明,催化剂使用量对油产量影响很大。当催化剂使用量是污泥质量的5%,最大油产量是48%,大约是催化剂使用量为污泥质量的20%时的两倍。如果不加催化剂,产量很低(19.5%)。

Doshi<sup>[16]</sup>等认为在污泥低温热解过程中,添加有效的催化剂能够缩短热解时间,降低所需反应温度,提高热解能力,减少固体剩余物,控制热解产品分布的范围。

Shie<sup>[17]</sup>等以钠化合物和钾化合物为催化剂,在377~467℃时对污泥热解进行了研究,得出催化剂的使用提高了热解转化率,且K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>得到的转化率最高。

#### (2) 污泥种类及操作条件

污泥的种类不同,其液化后产油率也不同,Ching-Yuan Chang等<sup>[18]</sup>对活性污泥、消化污泥和油漆污泥进行了热解处理,产油率分别为31.4%、11.0%和14.0%,可见污泥的种类不同,产油率也不同。Gascó G<sup>[19]</sup>的研究表明油产量主要取决于污泥中粗脂肪的含量。Shen<sup>[20]</sup>的研究表明未经消化的原始污泥适合污泥液化,尤其是原始初污泥和原始混合污泥,其产油率比其他污泥高出8%。

污泥液化的操作条件对直接热化学液化过程影响很大,比如反应温度、停留时间、升温速率等。Isabel Fonts<sup>[21]</sup>报道,反应温度很大程度上影响油产量,在不添加催化剂,停留时间2h的条件下,从300℃开始,油产量不发生变化。若添加催化剂,300℃以上,油产量有一些提高。这说明油的产生主要发生在300℃时。油产率随着停留时间而增加,但温度越高,停留时间的影响越小。Shen<sup>[20]</sup>报道,加热速率的影响只是在较低的热解温度下才有很重要的作用(如在

450℃);而在较高的热解温度下,加热速率的影响可以忽略不计(如在650℃)。在450℃时,更高的加热速率,使热解效率更高,会产生更多的液态成分和气态成分的量,而降低了固态剩余物的量。

## 2 发展趋势

与国外相比,直接热化学液化法污泥制油的研究在国内刚刚起步。由于直接热化学液化法的特征是反应在水中进行,原料不需要干燥,因此对含水率高的生物质(水生物质,垃圾,活性污泥等)的转化反应是十分适合的,由此决定直接热化学液化法必将成为污泥油化的发展趋势。通过研读国外资料及作者的初步研究发现,在直接热化学污泥油化的研究过程中一些问题必须加以考虑:

(1) 水热液化的本质是热解,其中还发生各种复杂的变化,低分子化的分解反应和分解物高分子化的聚合反应等,污泥先生成水溶性中间体,在水中反复聚合、水解。为此,液化制取油,适度的聚合反应是主要的,抑制由油向焦炭聚合更加重要,而催化剂在此起着重要作用。国外生物质热解制油所选用的原料大多数是木材,采用的催化剂有碱性金属盐Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及过渡金属盐类如镍催化剂等,这些催化剂对污泥的催化性能需要进一步的研究。通过在污泥中加入不同种类和用量的催化剂,利用热失重仪建立一系列热解动力学模型,通过热解动力学方程中的活化能及频率因子,调查各种催化剂对直接热化学液化的作用,判断催化剂是否既具有催化氧化的作用,又具有抑制聚合的作用。根据产物分布及收率,从中找出实现油品最大产率的有效催化剂。

(2) 国外的一些工艺使用合成气体加压,如果操作压力靠污泥中水升温的自发压力自动升压,操作方便。所以加压方式应充分考虑,使操作简单易行。

(3) 污泥的种类繁多,除生活污水外,一些工业污泥有机质含量非常高,比如制革污泥的有机质含量高达70%左右,是污泥油化的很好原料,但不同种类的

污泥中往往含有一些不同的碱性重金属盐,其是否有催化剂的作用?充分考虑不同种类的污泥中此因素的影响是必要的。

综上所述,如何解决这些问题,深入探讨这些因素对污泥油化的影响及其规律,是今后要研究的方向。

### 3 结 语

污泥制油是近几年发展起来的技术,污泥通过低温热化学反应,将污泥中的脂肪族化合物和蛋白质转化成油、炭、气和反应水。这种油可用于现场发电和作为燃料出售。该技术可用于处理市政污泥、造纸污泥、纺织污泥等等。

与国外相比,直接热化学液化法污泥制油的研究在国内刚刚起步,由于直接热化学液化法原料不需要干燥,运行过程只要使用过程生产的70%的油量就可以满足过程消耗的能量,30%的油量可以过剩,利用价值高。由此决定直接热化学液化法必将成为污泥油化的发展方向。利用直接热化学液化法污泥油化是解决当前能源问题和环境问题的新途径,具有广泛的应用前景。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 马娜,陈玲,何培松,等. 城市污泥资源化利用研究[J]. 生态学杂志,2004,23(1):86-89.
- [ 2 ] Shin-ya Yokoyama,Akira Suzuki. Oil production from sewage sludge by direct thermochemical liquefaction[J]. Trends in Physical Chemistry, 2001(1):157-166.
- [ 3 ] Bridle T R. Control of heavy metals and organochlorines using the oil from sewage process[J]. Wat Sci Tech, 1990,22(12):249-258.
- [ 4 ] Campbell H W. Sewage sludge treatment and use:new development [M]. London:Elsevier Applied Science, 1989.
- [ 5 ] Frost R C, Bruce A M. Alternative uses for sewage sludge [M]. Oxford:Pergamon Press, 1991.
- [ 6 ] 邢英杰. 污泥催化低温热解制油的研究[D]. 大连:大连理工大学,2006.
- [ 7 ] 李娣, 陈建林. 污水污泥低温热解实验研究[J]. 环境保护科学,2008,34(4):34-36.
- [ 8 ] 施庆燕,李兵,赵由才. 污泥低温热解制油的影响因素[J]. 环境卫生工程,2006,14(5):4-6.
- [ 9 ] 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,2001,23(2):74-76.
- [ 10 ] 何晶晶,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.
- [ 11 ] Inguanzo M,Domínguez A,Menéndez J A,et al. On the pyrolysis of sewage sludge:the influence of pyrolysis conditions on solid,liquid and gas fractions[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2002,63(1):209-222.
- [ 12 ] Ramaswamy B,Kara D D, De S. A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation [J]. Journal of Environmental Management, 2007,85(1):150-154.
- [ 13 ] Goudriaan F. Thermal efficiency of the HTU-processes for biomass liquefaction[J]. Progress in Thermochemical Biomass Conversion,2001,65:1312-1325.
- [ 14 ] Thiphkhumthod P,Meeyou V,Rangsunvigitt P,et al. Pyrolytic characteristics of sewage sludge[J]. Chemosphere, 2006,64(6):955-962.
- [ 15 ] Shin-ya Yokoyama,Akira Suzuki. Oil production from sewage sludge by direct Thermochemical Liquefaction [J]. Trends in Physical Chemistry,2003(1):157-165.
- [ 16 ] Doshi V A,Vuthaluru H B,Bastow T. Investigations into the control of odour and viscosity of biomass oil derived from pyrolysis of sewage sludge [J]. Fuel Processing Technology,2005,86(8):885-897.
- [ 17 ] Shie J L, Lin J P, Chang C Y,et al. Pyrolysis of oil sludge with additives of sodium and potassium compounds[J]. Resources,conservation and recycling, 2003,39(1):51-64.
- [ 18 ] Chang C Y,Shie J L,Lin J P,et al. Major products obtained from the pyrolysis of oil sludge[J]. Energy & Fuels,2000,14:1176-1183.
- [ 19 ] Gascó G, Blanco C G, Guerrero F,et al. The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis,2005,74:413-420.
- [ 20 ] Shen L,Zhang D K. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidized-bed[J]. Fuel,2003,82(4):465-472.
- [ 21 ] Isabel Fonts,Alfonso Juan,Gloria Gea,et al. Influence of operational conditions on the product distribution of sewage sludge pyrolysis in fluidized bed[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2008,47(15):5376-5385.