

生物污泥的特点及资源化的研究探讨

胡志军,刘宝鉴

(浙江科技学院 轻工学院,杭州 310023)

摘 要: 针对目前污水处理厂污泥传统处理方法存在的不足与弊端,在分析生化污泥特点的基础上,提出污泥资源化利用技术是今后污泥最终处置的根本方式,并就目前研究较多的污泥厌氧发酵工业化制气、污泥热解制油技术、污泥制取吸附剂技术、制作建筑材料、污泥合成燃料技术和生物活性炭等资源化利用技术及前景进行了分析,为今后污泥的资源化利用提供借鉴。

关键词: 污泥;处置;资源化;综合利用

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2008)04-0279-05

Approach to characteristics and resource utilization technique of sewage sludge

HU Zhi-jun, LIU Bao-jian

(School of Light Industry, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: It has become solid waste pollution problem needed to be solved urgently. Based on the disadvantages of the traditional treatment processes of municipal sewage sludge, we present that resource utilization techniques for the sludge are the main way of the final disposal methods in the future. The technologies such as sludge anaerobic fermentation making gas, sludge pyrolysis to produce oil fuel, adsorbent producing, building material utilization and the prospects are analyzed, so as to provide reference to the resource utilization of sludge in the future.

Key words: sludge; treatment; resource utilization technique; comprehensive utilization

目前,世界上超过 90% 的城市污水处理都采用活性污泥法,作为污水处理厂附属产物的污泥,产生量不断增加,污泥的处理已经成为世界性的社会和环境问题。我国自改革开放以来,社会经济发展势头强劲,城市化进程迅速,水资源面临着越来越大的压力^[1]。据估算,每天所产生的污泥量约为污水处

理量的 0.5%~1.0%,我国的污水如经过全部处理,将产生干污泥约 900 万 t^[2],且年增长率大于 10%,如此数量的污泥处置越来越成为非常紧迫的任务。

国内外城市污泥的主要处置方法有农业利用、卫生填埋、焚烧。主要处置方法中,焚烧处理由于新

收稿日期:2008-10-27

基金项目:浙江省科技计划项目(2007C11106)

作者简介:胡志军(1978—),男,湖北咸宁人,讲师,博士,主要从事制浆造纸清洁生产与污染控制研究。

鲜污泥含水率高,需要外加燃料,费用高。污泥焚烧应该控制的主要是大气污染,焚烧所产生的废气中含有二 英、悬浮的未燃烧或部分燃烧的废物、灰分等少量颗粒物,未完全燃烧产物有 CO 、 H_2 、醛、酮和稠环碳氢化合物,以及氮氧化物、硫氢化物等^[3]。填埋则产生大量难处理的渗滤液、臭味和易滑坡,而且占用大量土地,法国已带头在 2002 年试行禁止直接填埋。欧盟将污水处理厂生物污泥划为“特殊垃圾”,必须具有资格的企业按照规定的程序进行妥善处理,不得弃置^[4]。欧美先进国家农业利用率占污

泥总量的一半以上,美国、法国、英国等主要国家超过 60 %^[5]。但是,污泥农用也存在一定的风险和隐患^[6]。多数研究表明,污泥的有害成分进入土壤后一般不会立刻表现出其不利影响,但若长期大量使用则会出现明显的负面效应^[7]。城市污泥中重金属含量可超过农用标准,限制了其直接农业利用^[8]。目前,国内很难用单一处理方法完全处置一个大城市的大量污泥,除非采取低成本太阳能干燥^[9]将含水 80 % 的污泥进一步降低水分至 60 % 左右。各种处理处置方法对比列于表 1。

表 1 国内外城市污泥主要处理方法

| Table 1 The main treatment of municipal sewage sludge home and abroad | | | | |
|---|-------------|-----------|------------------|---------------------------|
| 处理方法 | 主要使用国家或地区 | 主要优点 | 主要缺点 | 处理成本/(元·t ⁻¹) |
| 堆肥农业利用 | 美国、法国、英国 | 资源化 | 重金属要求严格,需干植物体等辅料 | 100~150 |
| 卫生填埋 | 德国、中国香港、中国等 | 简单 | 长期占地,需适当干化 | 120~200 |
| 焚烧 | 日本 | 减量化、无害化彻底 | 耗能成本高 | 300~350 |
| 制砖 | 中国广州 | 无害化彻底 | 成本较高,需销售有关产品 | 195 |

随着近年来对环境标准要求提高和污泥传统处理方法弊端的逐渐显露,以及污泥是非常有用的资源的观点被广泛接受,污泥资源化利用途径的研究被提到日程上来。资源化技术充分利用污泥中的有用成分,实现变废为宝,符合可持续发展的战略方针,有利于建立循环型经济,近年来获得广泛的关注。

1 污泥基本特性

污水中含有各种成分,组成很复杂,含有多种有机相和无机相物质^[10](表 2、表 3)。微生物、病原体含量高,污泥中含有各种致病菌、病毒、寄生虫卵和有害昆虫卵等,不加处理,直接施用或弃置,可能会污染食物链;含有一定量的多氯联苯 PCBs、多环芳香烃 PAHs 等^[11],这些物质具有较高的致癌致畸及降低人体免疫力的作用^[12-13];有机物含量高,容易腐化发臭,恶臭污染环境,同时向大气排放温室气体^[14-15];含有重金属,主要包括:砷(As)、镉(Cd)、铬(Cr)、汞(Hg)、铅(Pb)、铜(Cu)等,如果不加控制施用,可能污染土地,造成不可逆的耕地退化^[16]。

污泥也富含生物源和有机质(质量分数可达 60 %~80 %)、植物养分(质量分数为 5 %~10 %)和化学能量(干基热值约 18 MJ/kg)。污泥的污染与资源二重性使其管理体系以处理与利用技术的综合为基本特征。

在充分认识污水生物污泥的污染与资源双重性的基础上,根据污水污泥的特性,国内外研究者对污水污泥处理与处置技术先后提出了减量化、稳定化、无害化、资源化的要求^[17-18]。只有当废物被最终作为资源利用时,才能期望整个污泥的处理过程具有对环境的有利影响。

表 2 我国城市污水污泥中营养物质成分统计表

| Table 2 Statistics of the content about nutrients substance and heavy metal in sewage sludge | | | | | % |
|--|-------|------|------|------|---|
| 营养成分 | 有机质 | TN | TP | TK | |
| 平均值 | 37.18 | 3.03 | 1.52 | 0.69 | |
| 最大值 | 62.00 | 7.03 | 5.13 | 1.78 | |
| 最小值 | 9.20 | 0.78 | 0.13 | 0.23 | |
| 中间值 | 35.58 | 2.90 | 1.30 | 0.49 | |
| 典型农家肥 | 63.00 | 2.08 | 0.89 | 1.12 | |

注:TN—总氮,TP—总磷,TK—全钾。

表 3 我国城市污水污泥中重金属含量统计表

| Table 3 Statistics of the content about heavy metal in sewage sludge | | | | | | | | mg/kg |
|--|-------|----------|-----------|-----------|-----------|---------|-------|--------|
| 重金属 | Cd | Cu | Pb | Zn | Cr | Ni | Hg | As |
| 平均值 | 3.03 | 338.98 | 164.09 | 789.82 | 261.15 | 87.80 | 5.11 | 44.52 |
| 最大值 | 24.01 | 3 068.40 | 2 400.00 | 4 205.00 | 1 411.80 | 467.60 | 46.00 | 560.00 |
| 最小值 | 0.10 | 0.20 | 4.13 | 0.95 | 3.70 | 1.10 | 0.12 | 0.19 |
| 中间值 | 1.67 | 179.00 | 104.12 | 944.00 | 101.70 | 40.85 | 1.90 | 14.60 |
| 国家标准(GB 4284) | 5/20 | 250/500 | 300/1 000 | 500/1 000 | 600/1 000 | 100/200 | 5/15 | 75/75 |

注:国家标准栏中,前者为酸性土壤标准,后者为中性或碱性土壤标准。

2 污泥资源化利用途径

2.1 污泥厌氧发酵工业化制气

污泥厌氧发酵现代工艺是在电脑化控制的反应器内,根据处理物的各种不同条件随时对容器里的厌氧环境进行调节,达到充分利用自然界普遍存在的微生物,参与有机物逐级发酵降解,最终实现甲烷化。发酵产物(沼气)中主要是气态的甲烷和二氧化碳,将其收集后用作清洁燃料。另一方面,对温室效应而言,甲烷气体是CO₂的 22 倍。

厌氧发酵/工业化制气的主要优点是:资源化程度高,在产生高热值沼气的同时生产了有机肥料;大气污染小,无二 英、酸性物及粉尘产生;生产环境好,臭气产生量极小;针对城市生活污水污泥的特点,厌氧发酵/工业化制气处理技术具有十分广泛的应用前景。

2.2 污泥低温热解制油技术

污泥低温热解制油技术是通过无氧加热污泥干燥至一定温度,由干馏和热分解作用使污泥转化为油、反应水、不凝性气体(NGG)和碳 4 种可燃产物。

该技术首先由 Bayer 等提出^[19],Campbell^[20] 对该方法的经济性作出了评价 Bridle 等^[21] 进一步研究了该过程的二次污染控制;Frost 等^[22] 对热解油的市场应用前景进行了评价。

污泥低温热解制油技术的工艺流程如图 1 所示。在此工艺中,干污泥在无氧环境下被加热至 300~350℃ 保持约 30 min,然后由冷却器收集油、水混合物,在反应釜内没有压力的情况下,继续加热到 450℃ 左右,由冷却器收集轻油、焦油和气体。燃料油的产率在 16%~20%,热值 33.3 MJ/kg,衍生油的化学组成如表 4 所示^[23]。

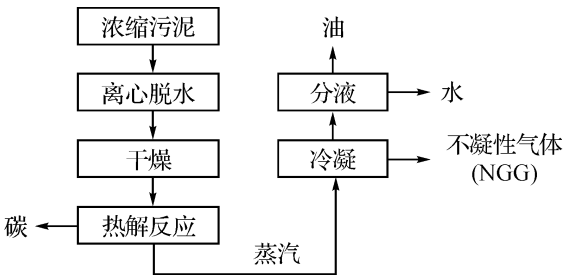


图 1 污泥低温热解制油工艺流程
Fig.1 The process of oil making from sewage sludge by low temperature pyrolysis

表 4 衍生油的化学组成

| Table 4 The chemical components of the oil derived from sewage sludge | | | | | | | | | | % |
|---|--------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|------|
| 物料 | 反应温度/℃ | 苯系物 | 脂肪酸 | 硬脂酸甲酯 | 酚类 | 酰胺 | 脂肪甾 | 烃类 | 沥青烯 | 脂肪甾 |
| 油 I | 300 | 0.45 | 47.14 | 7.68 | 0.13 | 22.54 | 9.73 | 0.13 | 0.24 | 12.1 |
| 油 II | 420 | 2.11 | 38.81 | 5.49 | 0.11 | 1.93 | 27.89 | 0.11 | 0.36 | 23.2 |

从表 4 可见,产油的热值高,收集起来后可以作为能源储存。油在热解过程中以气相存在,可被明火点燃,性质稳定。这种技术正逐步经过实验室走向实际应用阶段,根据文献[24]分析,该工艺技术可靠、成本小于直接焚烧的 80%,同时可获得油,成本将更低,具有很好的发展前景。

2.3 污泥合成燃料技术

生物污泥中含有较多的可燃成分,低位发热值在 11 MJ/kg 以上,在热值意义上相当于贫煤或褐煤,具有很高的能源利用价值。坝煤 50%、消化污泥 35%、添加剂(含固硫剂) 15% 配制的合成燃料,其热效率比坝煤热效率高 14.71%。环保测试结果表明,炉渣含碳量、二氧化硫排放量、林格曼黑度等级均比坝煤低。另外,污泥具有黏结性能,活性污泥作为黏结剂将无烟粉煤加工成型煤,可改善在高温下型煤的内部孔结构,提高型煤的气化反应性,降低灰渣中的残炭^[22]。

经该技术合成的燃料燃烧产生的烟气,可以通过常规的气体净化装置去除其中的酸性气体及其他大气污染物,为污泥处理提供了一条新的途径。

2.4 制作建筑材料

污泥在建筑材料方面的利用主要有以下几个途径。

2.4.1 制生态水泥 生态水泥是以城市垃圾焚烧灰或污泥及石灰石,通过锻烧再磨成粉末而获得的水硬性胶凝材料。发达国家利用废弃物生产生态环保水泥已有成熟的经验,2001 年,日本在千叶县建成世界上第一条生态水泥生产线^[25],日本麻省水泥公司用下水道污泥及城市其他废弃物生产出高强度水泥。我国的科研工作者在利用各种污泥制生态水泥方面也做了不少工作,有研究人员将苏州河底泥全部代替黏土质原料进行了锻烧试验,烧成的熟料与普通熟料相同。生产出的熟料凝结时间正常,安定性合格^[26]。

2.4.2 污泥焚烧灰制砖 利用污泥焚烧灰制砖,焚烧灰的化学成分与制砖黏土的化学成分是比较接近的,制坯时加入适量黏土与砂。最适宜的配料比(质量比)约为焚烧灰:黏土:硅砂=100:50:15。据报道,昆明工贸有限公司于2000年投资120万元,引进国内先进技术,研究生产出优质的人造空心砖,这种轻型砖与传统的黏土实心砖相比,具有轻质、高强度、保温隔热、抗震等功能。在该产品材料中,活性污泥30%~40%,用这种陶粒空心砖代替普通黏土烧结实砖,既可节约土地,又能节约能源及钢材,降低污染,提高综合效益。

2.4.3 制生化纤维板 污泥中含一定数量的细菌蛋白,利用活性污泥中所含粗蛋白(有机物)与球蛋白(酶)能溶解于水及稀酸、稀碱、中性盐的水溶液这一性质,可使污泥制成生化纤维板,将污泥在碱性条件下加热、干燥和加压,使其发生蛋白质的变性作用,制成活性污泥树脂(又称蛋白胶),然后与漂白、脱脂处理的废纤维压制成板材,其品质优于国家三级硬质纤维板的标准。

2.4.4 替代沥青细骨料 污泥熔融制得的熔融材料可以做路基、路面、混凝骨料及地下管道的衬垫材料。据报道,沥青混合物中必须加入细骨料才能增强沥青的黏度、稳定性和耐久性等。日本1997年开始探讨采用污泥灰的可行性,经实验分析,加入了污泥灰的沥青混合物,其各方面性能与传统材料制成的混合物相同,平均每年节约成本1000万日元。

2.5 污泥活化制取吸附剂技术

近年来,一些学者研究发现,来源于污泥热解的衍生材料可以作为很好的吸附剂^[27],用于吸附水中有机污染物^[28],一般工艺过程如图2所示^[29]。日本某公司以脱水污泥滤饼为原料,开发出高性能活性炭。500~600℃下碳化脱水,经酸洗除杂质,再用碱活化。该法制得的活性炭其细孔的比表面积是市售品的1.8倍以上,但其经济性值得深入研究。

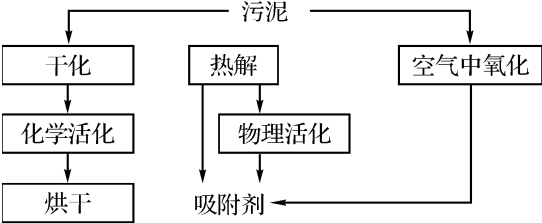


图2 污泥制取吸附剂工艺流

Fig.2 The process of adsorbent making from sewage sludge

马志毅等利用污泥制取的吸附材料性能如表5

所示。对于该种吸附剂的应用,由于其中含有大量的重金属的氧化物,因此不但可以作为吸附剂,同时也是良好的催化剂^[22]。

表5 污泥衍生吸附剂性能(物理活化,炭化温度500℃)

Table 5 The characteristics of the adsorbent derived from sewage sludge

| 性能项 | 吸附剂 | 性能项 | 吸附剂 |
|---|-------|---|------|
| 压伸压力/($\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$) | 60~70 | 硫容量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) | 767 |
| 强度/% | 22 | 碘值/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) | 248 |
| 容重/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | 579 | 比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 705 |
| 水容重/% | 59 | 微孔/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 203 |
| 苯吸附/% | 27 | 总孔/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$) | 0.39 |

2.6 微生物絮凝剂

从污泥中提取出微生物絮凝剂,不仅可用于油水分离,还可用于去除污水中的悬浮物、有机物。用矿化污泥可制备用于回收水表面溢油的吸附剂,且效果相当显著。

3 结 语

目前,在污泥处理方面的形势是非常严峻的,一方面是重视不够,缺乏科研投入,新颖实用的技术尚未形成;另一方面是常见的污泥处理法在技术水平和经济可行性上不能满足实际需要,多数情况是仅实现污泥的转移而未能将污染成分无害化。未来的污泥处理应该充分利用其中有价值的组分生产经济、安全的污泥产品;处理过程中应该能量自给,无二次污染且设备、工艺容易实现;在我国,研究低能耗条件下的污泥无害化技术和把污泥作为二次资源加以综合利用,化害为利是未来发展的根本目标。上述的污泥厌氧发酵工业化制气、热解制油技术、制取吸附剂技术等都能够充分利用污泥中高有机物含量的特点,实现变废为宝,符合可持续发展的战略,有利于建立循环型经济,是适合我国国情的有前途的污泥处置方法。但真正能够达到大规模处理污泥还应进一步研究探索,以发挥其巨大的经济效益、社会效益和生态效益。

参考文献:

[1] 朱向宏,刘兴仕,王宗亮,等.水生态环境保护实践[J].节水灌溉,2006(1):45-47.
[2] 张辰,张善发,王国华,污泥处理处置研究进展[M].北京:化学工业出版社,2005:5-8.
[3] 张翔,宋丽华,邢莉玲,等.城市污水处理厂污泥焚烧处理的探讨[J].安徽化工,2006(5):50-51.

- [4] EDWARDS-JONES G, DAVIES B, HUSSAIN S. *Ecological Economics* [M]. Oxford: Blackwell Science, 2000: 249-256.
- [5] NRC (National Research Council of USA). *Biosolids Applied to Land: Advancing Standards and Practices* [M]. Washington: National Academy Press, 2002: 13-79.
- [6] 董文茂. 污泥农用: 引发土壤污染风险 [J]. 环境, 2007 (3): 65-67.
- [7] 余杰, 田宁宇, 王凯军. 城市污水厂污泥处理与处置技术的新思路 [J]. 中国给水排水, 2008 (6): 11-12.
- [8] WALTER I, MARTINEZ F, CALA V. Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 139: 507-514.
- [9] 丘锦荣, 吴启堂, 卫泽斌. 利用塑料棚和日光干燥废弃植物体和污泥的初步研究 [J]. 农业工程学报, 2006, 22 (5): 211-214.
- [10] 徐强. 污泥处理处置技术及装置 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [11] ICON. *Pollutants in Urban Waste Water and Sewage Sludge* [M]. London: I C Consultants Ltd, 2001: 5-9.
- [12] GAN D R, BERTHOUEX P M. Disappearance and crop uptake of PCBs from sludge-amended farmland [J]. *Water Environment Research*, 1994, 66 (1): 54-69.
- [13] FRIES G F. Ingestion of sludge applied organic chemicals by animals [J]. *The Science of the Total Environment*, 1996, 185 (1-3): 93-108.
- [14] SCOTT A, BALL B C, CRICHTON I J, et al. Nitrous oxide and carbon dioxide emissions from grassland amended with sewage sludge [J]. *Soil Use and Management*, 2000, 16 (1): 36-41.
- [15] SKIBA U, MC TAGGART I P, SMITH K A, et al. Estimates of nitrous oxide emissions from soil in the UK [J]. *Energy Conservation and Management*, 1996, 37 (6-8): 1303-1308.
- [16] FLIESS BACH A, MARTENS R, REBER H H. Soil microbial biomass and microbial activity in soils treated with heavy metal contaminated sewage sludge [J]. *Soilbiology and Biochemistry*, 1994, 26 (9): 1201-1205.
- [17] ROCKEFELLER A A. *Civilization and Sludge: Notes on the history of the management of human excreta* [J]. *Current World Leaders*, 1996, 39 (6): 99-113.
- [18] 姚刚. 德国的污泥利用和处置 (I) [J]. 城市环境与城市生态, 2000, 13 (1): 43-47.
- [19] BAYER B, KUTUBUDDIN M. Temperature conversion of sludge and waste to oil [C] // *Proceedings of the International Recycling Congress*. Berlin: EF Verlag, 1978: 314-318.
- [20] CAMPBELL H W. *Sewage Sludge Treatment and Use: New Development* [M]. London: Elsevier Applied Science, 1989: 281-290.
- [21] BRIDLE T R, HAMMERTON I, HERTLE C K. Control of heavy metals and organochlorines using the oil from sewage process [J]. *Wat Sci Tech*, 1990, 22 (12): 249-258.
- [22] FROST R C, BRUCEA M. *Alternative Uses for Sewage Sludge* [M]. Oxford: Pergamon Press, 1991: 323-341.
- [23] 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.
- [24] 何晶晶, 邵立明, 陈正夫, 等. 污水厂污泥低温热化学转化过程机理研究 [J]. 中国环境科学, 1998, 18 (1): 39-42.
- [25] 王世忠. 城市垃圾处理的新途径: 用垃圾生产水泥 [J]. 中国建材科技, 2002 (1): 47-50.
- [26] 王素霞. 国外生态水泥工业的现状 [J]. 四川建材, 2005 (2): 35-36.
- [27] BAGREEV A, LOCKE D C, BANDOZE T J. Carbon adsorption of SO_2 on sewage sludge derived materials [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 3263-3269.
- [28] THAWORNCHASIT U, PAKULANON K. Application of dried sewage sludge as phenol biosorbent [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98 (1): 140-144.
- [29] 松林一. 脱水污泥为原料とするバイオ活性炭の製造と諸特性の評価 [J]. 下水道协会志, 1999, 36 (435): 73-86.