

DOI:10.11918/202212077

液相循环水热法污泥减量及资源化利用

张剑桥^{1,2}, 何欣月³, 宁兹功³, 路璐^{3,4}

(1. 清华大学深圳国际研究生院, 广东 深圳 518055; 2. 深圳市罗湖区城市管理和综合执法局, 广东 深圳 518003;
3. 哈尔滨工业大学(深圳) 土木与环境工程学院, 广东 深圳 518055;
4. 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 哈尔滨 150090)

摘要: 为攻克目前污泥水热产物价值相对较低、水热液过剩等问题, 提出将水热液作为水热介质多次循环利用的工艺方案。通过分析污泥中氮、磷及有机质等重要资源在水热固、液相中的转化及分配规律, 探究水热液循环利用在提高污泥水热产物价值、节约水资源方面的可行性和潜在优势。结果表明: 水热液循环利用促进液相产物中氮、磷成分积累, 在 250 °C 水热条件下, 3 次循环后液相氨氮质量浓度高达 17 000 mg/L, 液相总磷质量浓度为 200 mg/L, 分别是一次水热结果的 4 倍和 5 倍, 显著提升水热液的资源回收效率; 水热液循环利用促进水热固相的成炭过程, 有助于提高污泥水热炭化产物的利用价值。通过调控水热反应强度、增加水热液循环次数, 可实现水热产物价值最大化, 同时提升水资源利用效率。研究结果可为水热法实现市政污泥高效减量化、资源化利用提供理论和技术支撑。

关键词: 市政污泥处理和利用; 水热液循环再利用; 水热炭化; 养分积累; 能量回收

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2023)06-0033-06

Sludge reduction and resource utilization based on hydrothermal process with processing liquid recycling

ZHANG Jianqiao^{1,2}, HE Xinyue³, NING Zigong³, LU Lu^{3,4}

(1. Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Shenzhen 518055, Guangdong, China;
2. Luohu District Urban Management and Comprehensive Law Enforcement Bureau, Shenzhen 518003, Guangdong, China;
3. School of Civil and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, Guangdong, China;
4. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China)

Abstract: To resolve the problems such as the relatively low utilization value of hydrothermal products and excess processing liquid, this study proposed a multiple recycling process scheme with hydrothermal processing liquid as the HTC medium. By analyzing the transformation and distribution of nitrogen (N), phosphorus (P), and organic matters in hydrothermal solid and liquid phases, the feasibility and advantage of the hydrothermal recycling approach for improving the utilization value of sludge by-products and saving water resources were investigated. It was found that under the HTC condition of 250 °C, N-containing components in hydrothermal liquid increased with recycling. After three cycles, the concentration of NH_4^+ -N and P in liquid reached 17 000 mg/L and 200 mg/L respectively (being 4 and 5 times the primary hydrothermal processing liquid), significantly improving the efficiency of hydrothermal resource recovery. The conversion of organic components to solid phase promoted carbon formation, with the utilization value of hydrochar products increased. In conclusion, regulating the intensity of hydrothermal reactions and increasing the recycling cycles of processing liquid tend to maximize the utilization value of hydrothermal products and improve the efficiency of water use. The results provide a fresh insight for popularizing the hydrothermal technique to achieve sludge reduction and resource utilization.

Keywords: disposal and utilization of municipal sludge; recycling of hydrothermal processing liquid; hydrothermal carbonization; nutrients accumulation; energy recovery

剩余活性污泥作为城市污水处理过程中的副产物, 具有存量高、增量大、环境影响突出等特点。深入开展污泥减量及资源化利用, 对“无废城市”建设

和污水处理“碳中和”具有重要意义^[1-3]。传统的污泥处置方式(如土地消纳、填埋等)存在占用大量土地资源、诱发水土环境污染等问题。尤其是受土

收稿日期: 2022-12-24; 录用日期: 2023-02-21; 网络首发日期: 2023-04-11

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/23.1235.T.20230411.1107.002.html>

基金项目: 深圳市科技计划(KQTD20190929172630447)

作者简介: 张剑桥(1985—), 男, 博士

通信作者: 路璐, lulu@hit.edu.cn

地资源制约的特大城市,传统污泥处置技术路线已不符合当前时代背景特点和发展需求,研发高效、可持续的污泥减量及资源化利用技术迫在眉睫。

在一系列新型环保技术中,水处理技术(hydrothermal processing)因可以有效削弱或避免有机固体废弃物在生物地球化学循环中引发的生态环境问题和公共健康风险而受到关注。水处理是以水为反应介质,在封闭系统和高温下对污泥等进行热化学转化^[4]。其中,水热液化(260~450℃)和水热炭化(180~320℃)得到较为广泛的研究和应用。水热液化法主要用于生物原油的生产,而当前的技术不能有效解决污泥水热液化产物(生物原油)含氮量高的问题,该工艺在污泥资源化领域尚处于理论与技术攻坚阶段^[5]。水热炭化技术(HTC)能够将污泥转化为水热炭(富碳固体)、含酚类/小分子有机酸类化合物的液体产品以及少量气体(主要是二氧化碳)^[6]。由于污泥水热炭具有疏水及养分浓缩特性,水热炭化技术已被广泛应用于污泥脱水、废弃污泥磷回收等^[7]。

大量研究表明,水热炭化技术在有机固废管理方面具有较高的灵活性与可持续性,然而该工艺的推行因废弃生物质理化性质差异大、水热反应效能低而受到限制。通常,干燥/半干燥状态的废弃生物质,如塑态/固态污泥、露天堆放的农业废弃物(畜禽粪污等)进行水处理时,需要添加大量的水作为反应介质,此外需要额外添加化学催化剂(酸碱试剂等)^[8]提高热水解效率、增强水热反应强度,这不仅消耗了大量水资源,也面临化学品使用带来的成本和二次污染问题。以高含水率的活性污泥为水热炭化对象时,则会受到有效产物产量低等问题的困扰。为此,提出将水热液相产物作为水热介质进行多次循环利用的思路。污泥水热液循环利用在减少水资源消耗的同时,兼具重复利用热能、提高污泥资源与能量回收效率等优势^[9]。目前,对水热液循环利用过程中氮、磷及有机质等重要资源在水热固、液相的分配研究鲜有报道,水热液循环利用对污泥水热产物资源化利用效能的影响亟需进一步探究。

基于污泥水热炭化工艺,提出将水热液作为水热介质多次循环利用的方案,通过分析污泥中的氮、磷及有机质等重要资源在水热固、液产物中的转化及分配规律,探究其在提高污泥水热产物价值方面的潜在优势和节约水资源的可行性。旨在通过水热液循环利用,优化污泥水热处理工艺,缓解当前污泥处理难的困境,提升污泥能源-资源回收效率,为水热炭化工艺的固体废弃物资源化利用提供一个新视角。

1 实 验

1.1 实验材料

本研究所用脱水污泥取自广州市某污水处理厂,样品转运到实验室后密封保存。污泥样品含 Fe(23.92 ± 1.89) mg/g, Al(46.60 ± 4.85) mg/g, Ca(3.83 ± 0.76) mg/g, Mg(2.58 ± 0.22) mg/g, Cu(0.36 ± 0.01) mg/g, Zn(0.72 ± 0.03) mg/g, P(11.31 ± 0.66) mg/g。

1.2 实验方法与分析方法

操作步骤如下:首先取 2 g 污泥粉末于 50 mL PPL 内衬中,加入 20 mL 去离子水搅拌均匀,配置成固液比为 1:10 的混合泥浆。将内衬放入不锈钢水热釜后密封,利用烘箱作为水热反应加热源,在 150~250℃、30~60 min 停留时间下进行水热反应。反应结束后,通过抽滤将水热产物固液分离。此次处理标记为“循环次数 n ($=0, 1, \dots, n$)”,水热液循环利用实验过程如图 1 所示。不同水热温度(℃)、停留时间(min)下的样品标记为“温度-时间”,如“250-60”,每组处理设置 3 次重复。

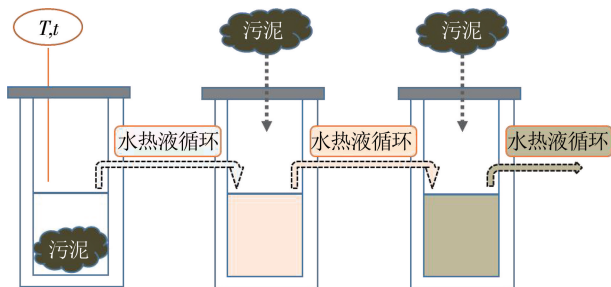


图 1 水热液循环利用实验示意

Fig. 1 Schematic diagram of using processing liquid as hydrothermal reaction medium

水热固相产率为水热后回收的固相产物质量(m_H)与初始污泥质量(m_0)的比($m_H/m_0 \times 100\%$)。固相或液相样品中的总磷(TP)、氨氮(NH_4^+-N)、总有机碳(TOC)等指标根据《水和废水检测分析方法(第四版)》标准测定方法检测。实验数据利用 Origin Pro 2021 软件进行统计分析。

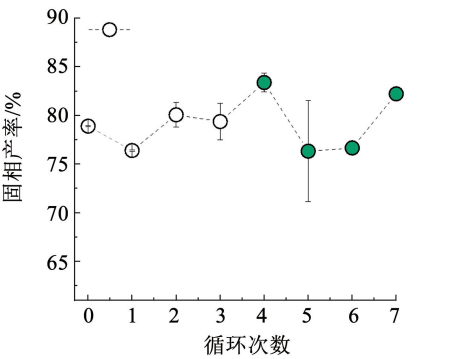
2 结果与讨论

2.1 水热液循环利用对固相产物的影响

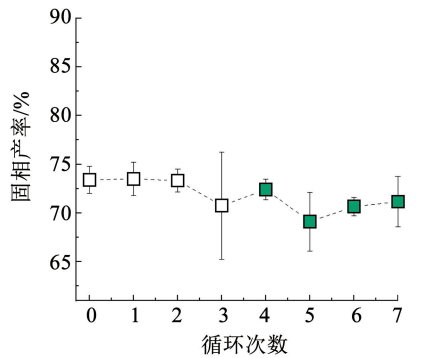
2.1.1 水热液循环利用对固相有机组成的影响

利用固相产率(%)这一指标描述在不同水热处理条件及水热液循环利用次数下,污泥的减固情况以及固相有机组成的可能变化。如图 2(a)、(b)所示,在 250℃水热温度下,固相产率约为 74%,显著低于 200℃水热组。说明高温水热能够加剧污泥

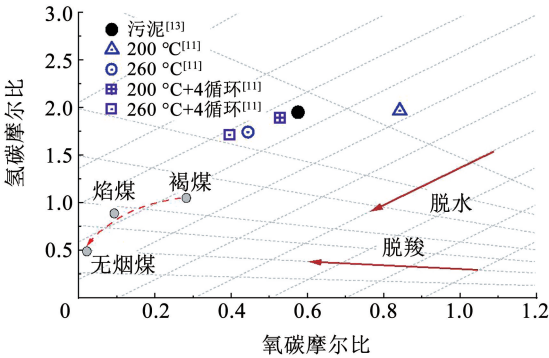
中胶体、微生物等水解,促进原始污泥的彻底解构。随着水热液循环利用次数的增加,固相产率总体趋于稳定,未有明显损失。据报道当水热液被循环利用时,液相中原有的有机酸、胺类和醛酮类等有机组分会向水热炭转化^[10]。相比酸碱催化下的水热过程,水热液循环利用有效保证了固相产物产量。有研究对比分析了常规水热与水热液循环后水热炭元素组成的差异^[11-13],发现常规水热炭化产物的氧碳摩尔比及氢碳摩尔比的散点位置与褐煤区域并不接近(图2(c)),不被视作良好的固体碳质燃料。在水热液循环利用过程中,Xu等^[11]发现,200℃-水热液循环4次后污泥(未经浓缩处理)水热炭的高



(a) 200 °C-60 min水热条件下固相产率的变化



(b) 250 °C-60 min水热条件下固相产率的变化



(c) 污泥与水热固相产物Van Krevelen图

图2 水热液循环利用过程中固相产率的变化及污泥与水热固相产物 Van Krevelen 图

Fig. 2 Changes of solid yield with processing liquid recycling and the Van Krevelen diagram of sludge and hydrochar produced after HTC process

热值(HHV)为8.45 MJ/kg,高于一次水热处理结果(6.88 MJ/kg),综合热重TG分析、TG-FTIR等分析,证实了液相循环水热法相比传统水热能够提高固相产物的燃料价值。

2.1.2 水热液循环利用固相总磷的变化规律

水热温度的升高有利于固相总磷质量分数的增加,而循环次数的增加促进了磷向液相的累积。由图3(a)、(b)可知,250℃下水热固相总磷质量分数更高。在200℃水热条件下,污泥无机组分的均质化程度不高。随着水热温度升高至250℃,污泥水解完全,磷组分充分暴露在富含活性金属离子等的环境中。大量的金属离子如Fe³⁺、Al³⁺(污泥脱水剂的主要成分)等易与活性磷酸根离子结合,通过形成稳定态的Fe-P、Al-P等组分,使磷贮存在固相中难以迁移^[14]。如图3(c)、(d)所示,随着水热液循环利用次数的增加,液相中总磷质量浓度呈现升高趋势,这一现象在较低温水热处理组中更为明显。循环利用水热液时,水热反应的液相化学环境越发复杂。在200℃水热条件下,液相活性组分(如小分子有机酸等)可能会活化固相磷,造成固相磷游离释放、液相总磷持续升高。随着温度升至250℃,有机酸等作用减弱,或水热固相的吸附能力增强,磷在固液相中的迁移转化维持了相对稳定的固磷量。

2.2 水热液循环利用对液相产物的影响

有机质和氮是污泥资源化利用过程中的重要资源组分。液相TOC质量浓度随着水热液循环次加至3次而显著提升(图4(a))。值得注意的是,在200及225℃下每一次循环后,液相TOC的增量均小于一次水热处理值。说明当水热液被循环利用时,液相中有机副产物的存在可能破坏了水解化学平衡,阻碍了污泥水解反应进程^[8]。在250℃水热条件下,TOC随循环次数的增加呈现波动升高的情况,这在Xu等^[11]研究中也体现,主要与水热反应中复杂的成炭过程有关。

液相氨氮质量浓度的变化规律与TOC基本一致,如图4(b)所示。在水热液循环利用的过程中,氨氮质量浓度随水热温度的升高以及循环次数的增加而增加。在250℃水热温度下,3次循环后液相氨氮质量浓度最高达17 000 mg/L左右,是200℃一次循环时质量浓度的8倍。这是因为在高温及水热液循环利用过程中,污泥有机氮转化及脱氨基反应加剧(式(1)~(3))^[15],使得液相NH₄⁺-N质量浓度激增。水热液循环利用的方法可能成为活性污泥中N元素回收的良好技术手段。此外,污泥水热液因养分价值高、无病原体等优势具备直接农用的潜力。Mau等^[16]通过水培实验发现循环利用水热液

后,液相产品中的氨氮组分可被经济作物高效利用,验证了其农用价值。

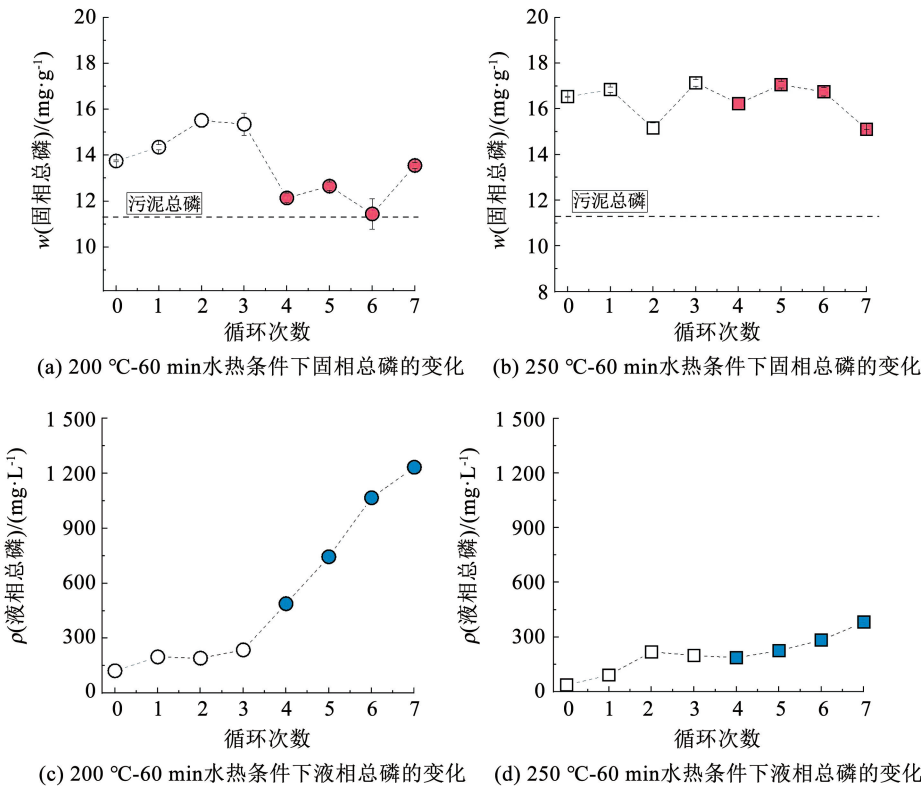
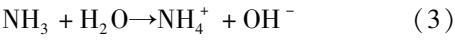


图 3 水热液循环利用过程中固相总磷及液相总磷的变化

Fig. 3 Changes of TP content in solid and liquid with processing liquid recycling

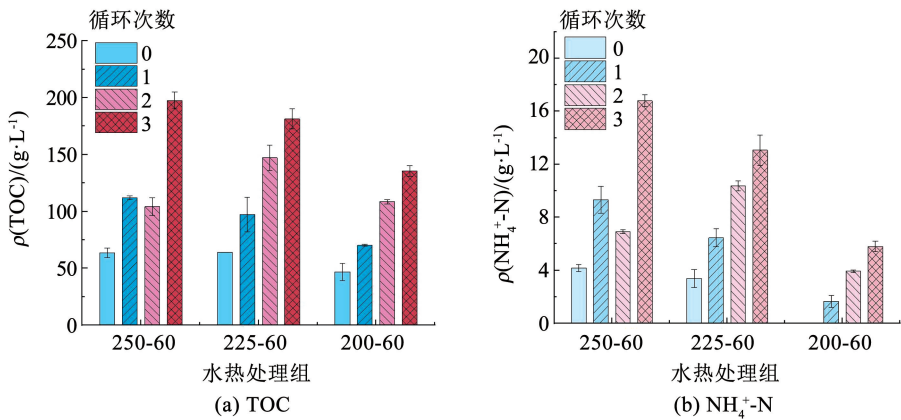


图 4 水热液循环利用过程中液相 TOC 及 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度的变化

Fig. 4 Changes of TOC and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ content in liquid phase during HTC process using processing liquid as the medium

2.3 水热反应程度对污泥转化的影响

2.3.1 水热反应程度对固相产物的影响

水热温度(T)和时间(t)是调控水热工艺的关键参数。利用糅合了温度和时间反应程度因子(severity factor, R_0)(如式(4)所示),不仅能分析多个关键指标的连续变化,并且易于建立适合模拟、优

化工艺参数的数学方程^[14],这一方法被广泛用于与水热工艺相关的研究中。温度、时间对应的反应程度因子如表 1 所示, $\ln R_0$ 越大,说明水热反应程度越激烈。如图 5(a)所示,在水热反应初期,反应程度 $\ln R_0$ 在 6.79(150 °C - 30 min) ~ 9.17(175 °C - 60 min)时,污泥固相产率为 84% ~ 86%,没有发生

显著变化。但随着反应程度加剧,水热固相产物的产率明显降低,从 $\ln R_0=9.17$ 的84%降低至 $\ln R_0=12.56$ (225 ℃ - 60 min)的75%。水热过程中固相产率下降是由污泥中易分解的胶体、微生物等水解造成的。但由于污泥中贮存大量的金属盐(污泥脱水剂)等,固相产率最终趋于稳定($\ln R_0=14.26$,约为74%)。图5(b)为固液相磷的分布与反应程度的关系。可以看出,95%以上的总磷都贮存在水热固相产物中,这与磷的主要赋存形态有关。在水热过程中污泥有机磷组分被水解,无机磷通过吸附(吸附至金属矿物表面)或沉淀等作用向水热固相迁移,逐渐在污泥中占据主导地位^[17]。

$$R_0 = \int_0^t \exp\left(\frac{T - T_{\text{ref}}}{\omega}\right) dt \tag{4}$$

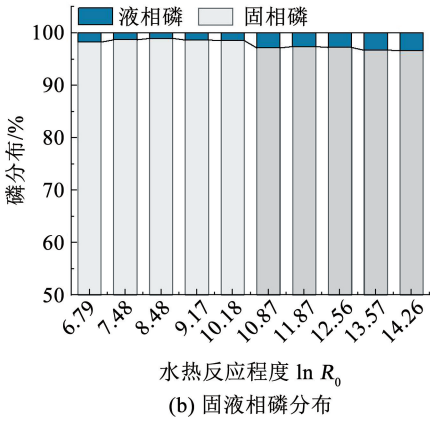
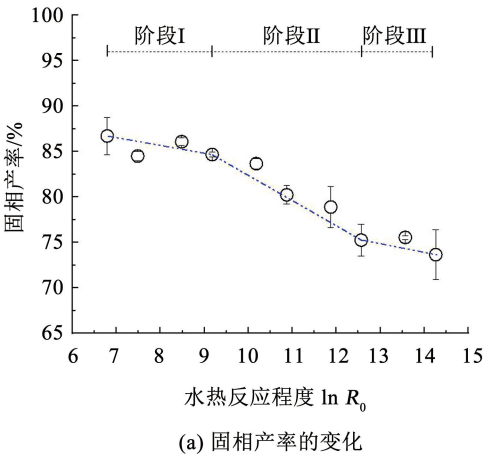


图5 固相产率和固液相磷分布随反应程度因子的变化

Fig. 5 Solid yield and the distribution of P between solid and liquid phase varied with the severity factor

2.3.2 水热反应程度对液相产物的影响

如图6所示,液相 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度与反应程度 $\ln R_0$ 高度相关,即水热反应越剧烈,污泥中可溶性蛋白的脱氨作用越强,有效促进了液相中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 持续积累^[12]。液相TOC的变化规律与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 类似。杨耕等^[18]发现,温度是影响污泥水解的主要因素,污泥中的EPS(胞外聚合物)呈现网状聚合结构,高温会破坏絮体细胞壁,将胞内高分子物质释放出来。升温或延长反应时间时,这些高分子物质会被水解为小分子有机物,提升其溶解性,从而液相TOC质量浓度升高。综合来看,调节水热反应程度,可以实现对水热液循环利用条件下污泥水热产物性能的调控。

式中: t 为水热反应停留时间(min); T 为工作温度(℃); ω 为与活化能有关的经验参数,14.75。

表1 不同HTC温度和时间的 $\ln R_0$ 对照
Tab. 1 Different HTC temperature and time versus $\ln R_0$

温度/℃ - 时间/min	$\ln R_0$	温度/℃ - 时间/min	$\ln R_0$
150 - 30	6.79	200 - 60	10.87
150 - 60	7.48	225 - 30	11.87
175 - 30	8.48	225 - 60	12.56
175 - 60	9.17	250 - 30	13.57
200 - 30	10.18	250 - 60	14.26

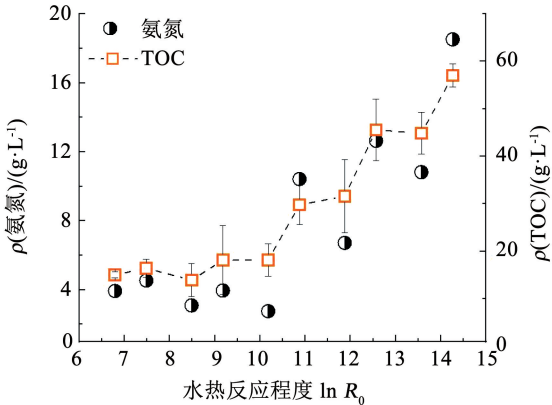


图6 液相氨氮, TOC 质量浓度随反应程度因子的变化
Fig. 6 NH_4^+ and TOC content in liquid varied with the severity factor

3 结 论

1) 基于水热液循环再利用的污泥水热炭化处理, 在实现污泥减量的基础上, 显著降低了水热液产量, 提升了水资源利用效率。

2) 将污泥水热液作为水热反应介质循环利用, 能够促进液相养分(氮、磷、有机质)积累, 提升液相产物再利用价值, 为污泥中 N、P 元素回收提供参考。

3) 调节水热反应程度能够有效调控水热液循环利用条件下污泥水热产物性能。

参 考 文 献

- [1] GÓMEZ-SANABRIA A, KIESEWETTER G, KLIMONT Z, et al. Potential for future reductions of global GHG and air pollutants from circular waste management systems[J]. *Nature Communications*, 2022, 13, 106: 4. DOI: 10.1038/s41467-021-27624-7
- [2] HU Y C, SU M R, WANG Y F, et al. Food production in China requires intensified measures to be consistent with national and provincial environmental boundaries[J]. *Nature Food*, 2020, 1: 573. DOI: 10.1038/s43016-020-00143-2
- [3] TONINI D, SAVEYN H G M, HUYGENS D. Environmental and health co-benefits for advanced phosphorus recovery[J]. *Nature Sustainability*, 2019, 2: 1055. DOI: 10.1038/s41893-019-0416-x
- [4] PAVLOVIC I, KNEZ Z, SKERGET M. Hydrothermal reactions of agricultural and food processing wastes in sub-and supercritical water: a review of fundamentals, mechanisms, and state of research[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(34): 8003. DOI: 10.1021/jf401008a
- [5] CHEN W T, HAQUE M A, LU T F, et al. A perspective on hydrothermal processing of sewage sludge[J]. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2020, 14: 65. DOI: 10.1016/j.coesh.2020.02.008
- [6] ESCALA M, ZUMBÜHL T, KOLLER C, et al. Hydrothermal carbonization as an energy-efficient alternative to established drying technologies for sewage sludge: a feasibility study on a laboratory scale[J]. *Energy Fuels*, 2013, 27(1): 458. DOI: 10.1021/ef3015266
- [7] GAO N B, DUAN Y H, LI Z Y, et al. Hydrothermal treatment combined with in-situ mechanical compression for floated oily sludge dewatering[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 124173. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124173
- [8] YANG N, YANG S C, YANG L X, et al. Exploration of browning reactions during alkaline thermal hydrolysis of sludge: maillard reaction, caramelization and humic acid desorption[J]. *Environmental Research*, 2022, 114814: 4. DOI: 10.1016/j.envres.2022.114814
- [9] LENG S Q, LENG L J, CHEN LL, et al. The effect of aqueous phase recirculation on hydrothermal liquefaction/carbonization of biomass: a review[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 318: 124081. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124081
- [10] KÖCHERMANN J, GÖRSCH K, WIRTH B, et al. Hydrothermal carbonization: temperature influence on hydrochar and aqueous phase composition during process water recirculation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(4): 5483. DOI: 10.1016/j.jece.2018.07.053
- [11] XU Z X, SONG H, LI P J, et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: effect of aqueous phase recycling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 123410. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123410
- [12] PENG C, ZHAI Y, ZHU Y, et al. Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization: char properties, combustion behavior and thermal characteristics[J]. *Fuel*, 2016, 176: 112. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.02.068
- [13] LU X L, MA X Q, QIN Z, et al. Co-hydrothermal carbonization of sewage sludge and swine manure: hydrochar properties and heavy metal chemical speciation[J]. *Fuel*, 2022, 330: 125573. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125573
- [14] DENG Y X, ZHANG T, CLARK J, et al. Mechanisms and modelling of phosphorus solid-liquid transformation during the hydrothermal processing of swine manure[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22: 5634. DOI: 10.1039/D0GC01281E
- [15] 成珊, 罗睿, 田红, 等. 水热碳化温度对污泥有机氮固液相迁移转化路径影响研究[J]. *化工学报*, 2022(11): 11
CHENG Shan, LUO Rui, TIAN Hong, et al. Effect of hydrothermal carbonization temperature on transformation path of organic nitrogen in sludge[J]. *CIESC Journal*, 2022(11): 11
- [16] MAU V, NEUMANN J, WEHRLI B, et al. Nutrient behavior in hydrothermal carbonization aqueous phase following recirculation and reuse[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(17): 10432. DOI: 10.1021/acs.est.9b03080
- [17] HUANG R X, TANG Y Z. Evolution of phosphorus complexation and mineralogy during (hydro) thermal treatments of activated and anaerobically digested sludge: insights from sequential extraction and P K-edge XANES[J]. *Water Research*, 2016, 100: 443. DOI: 10.1016/j.watres.2016.05.029
- [18] 杨耕, 张桂泉, 栗智, 等. 亚临界水热法处理市政污泥的效果及参数优化[J]. *中国给水排水*, 2022, 38(23): 95
YANG Geng, ZHANG Guiquan, SU Zhi, et al. Effect and parameters optimization of subcritical hydrothermal method for treatment of municipal sludge[J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(23): 95

(编辑 刘 彤)