

# 剩余活性污泥低温裂解制油研究

易玉敏, 宁平, 瞿广飞, 张仁锋, 梁艺福, 段伟

(昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 对城市生活污水处理厂剩余活性污泥低温裂解过程进行了催化剂的筛选, 筛选出了能使污泥最低裂解温度降低  $20^{\circ}\text{C}$  且能提高油产量的催化剂  $\text{CuSO}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 研究了无催化剂作用下温度对污泥裂解的影响, 确定了较佳的催化剂添加量. 在  $\text{CuSO}_4$  的作用下, 污泥在  $440^{\circ}\text{C}$  时的挥发份转化率为无催化剂作用下的 1.15 倍; 在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的作用下, 污泥裂解的最佳温度为  $390^{\circ}\text{C}$ , 挥发份转化率为无催化剂作用下的 1.62 倍.

**关键词:** 活性污泥; 低温裂解; 催化剂; 城市生活污水; 污水处理厂

**中图分类号:** X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2008)03-0092-04

## Low-Temperature Pyrolysis Process for Oil Production from Sewage Sludge

YI Yu-min, NING Ping, QU Guang-fei, ZHANG Ren-feng, LIANG Yi-fu, DUAN Wei

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract** The low-temperature pyrolysis process for oil production from sewage sludge is introduced. Two kinds of catalysts  $\text{CuSO}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  are screened out to make the lowest temperature of pyrolysis down  $20^{\circ}\text{C}$  and oil yield rate increase. The effect of temperature on the pyrolysis under no catalyst is studied and the optimal addition amount of catalysts is also identified. The conversion rate of the volatile matter in sludge in the presence of catalyst  $\text{CuSO}_4$  is 1.15 times of that of no catalyst with the pyrolysis temperature  $440^{\circ}\text{C}$ . Under the action of catalyst  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , the optimum pyrolysis temperature is  $390^{\circ}\text{C}$  and the conversion rate of the volatile matter is 1.62 times of that of no catalyst.

**Key words** active sludge; low-temperature pyrolysis; catalyst; municipal wastewater; sewage treatment plant

## 0 引言

剩余活性污泥是用活性污泥法对污水进行好氧生化处理中的一种副产物. 据不完全统计, 2005 年全国污水处理排放量为 536.8 亿  $\text{t}^{[1]}$ . 按污泥产生量为污水产生量的 0.15% ~ 1.10% 计算, 污泥的日产生量十分惊人. 污泥中含有大量的微生物、细菌、重金属及合成有机物, 处理不当将危害人体的健康及污染环境, 目前对污泥的处理主要以填埋和堆肥为主, 约占污泥总量的 30%, 但这种方式存在处理成本高、不能有效回收能量和会带来二次污染的问题. 但污泥中含有大量的有机物, 这就为实现污泥的资源化利用提供了可能. 在低温裂解 ( $200\sim 500^{\circ}\text{C}$ ) 为主要反应机理的污泥低温裂解制油技术, 可以将污泥裂解成为油、不凝性气体和炭 3 种可燃物质<sup>[2,3,4]</sup>, 不仅可以解决污泥对环境的污染问题, 还因为其较强的积极性、能有效回收其中的能量、工艺简单、无二次污染及产生的油品有较好的市场前景而受到了学者的广泛关注<sup>[5,6,7]</sup>. 实验显示, 污泥裂解产生的油能直接用于柴油机车, 并与石油提炼厂生产出来的石油低级馏出液相似<sup>[8]</sup>, 油的热值为  $35\sim 38\text{ kJ/mol}^{[9]}$ ; 不凝性气体中含有  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  和  $\text{C}_x\text{H}_y$  等可燃性气体, 可将其直接作为污泥裂解的热源<sup>[10]</sup>; 裂解后的残渣具有孔状结构, 具有一定的吸附作用, 可作为吸附剂使用, 但吸附能力较差, 同时裂解残渣对重金属具有一定固定作用<sup>[11]</sup>.

收稿日期: 2007-11-13

第一作者简介: 易玉敏 (1985-), 女, 在读硕士研究生. 主要研究方向: 污染控制及废物资源化.

E-mail: kmustyjymir@soha.com

实验研究了对煤的液化有催化作用的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[12]</sup>; 对生物质裂解有催化作用的  $\text{NCl}_2$ ,  $\text{CaO}$  和  $\text{CaCO}_3$ <sup>[13-14]</sup>; 对污泥直接液化有催化作用的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ <sup>[15]</sup> 及国外学者推测可能对污泥低温裂解有催化作用的自含组分铜类(如  $\text{CuSO}_4$ )、硅酸盐(如  $\text{CaSiO}_3$ )<sup>[3]</sup> 和污泥灰分对污泥裂解的作用. 筛选出了可以降低污泥裂解温度和提高油产量的催化剂. 对降低污泥裂解的能耗和增强其经济效益有较强的现实意义. 同时随污泥低温裂解催化剂进行筛选在国内还尚属首例, 具有一定的开拓性.

## 1 实验装置、方法

### 1.1 实验原料

本次实验采用的剩余活性污泥采自昆明市晋宁污水处理厂二沉池污泥, 在温度为  $105\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 24 h 后备用.

并对干燥后污泥进行了工业分析, 结果如表 1 所示. 实验所涉及的药品如  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NCl}_2$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  等均为分析纯试剂, 其中  $\text{CuSO}_4$  由  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  在  $250\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[16]</sup> 下脱水制得, 以防止其中的结晶水进入裂解产物中, 污泥灰分为污泥在  $815\text{ }^\circ\text{C}$  下灼烧下残余物.

### 1.2 实验装置及方法

实验装置及流程如图 1 所示. 将干污泥与催化剂直接干混后放入置于管式电阻炉的陶瓷管中, 用温控仪控制反应温度及升温速率. 裂解气中的可冷凝的部分经冷凝管冷凝后进入烧杯, 不能冷凝部分经管道进入气袋收集. 温控仪升温速率为  $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 污泥低温裂解催化剂的筛选

以样品 1 作为实验原料, 研究  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和污泥灰分对污泥的裂解的催化性能, 其中 90 g 污泥中混合的催化剂为 10 g, 油量和和不凝气体量均在反应温度为  $440\text{ }^\circ\text{C}$  时测得. 实验结果表明,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaSiO}_3$  能使污泥开始裂解的温度降低  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , 并能够提高裂解油的产量. 而其余物质非但不能对污泥裂解产生催化作用, 且会对其产生抑制作用, 产生此种现象的原因可能是催化剂的加入降低了体系的传热速率, 抑制了污泥裂解. 后续实验中选取催化效果较好的  $\text{CuSO}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  做进一步研究.

表 2 不同催化剂对污泥裂解的影响

Tab 2 Effect of different catalysts on pyrolysis

待选催化剂	反应起始温度 / $^\circ\text{C}$	油量 /g	不凝气体量 /g	挥发份分解率 /%
$\text{CuSO}_4$	280	28.22	1.80	73.6
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	280	27.08	1.42	70.8
$\text{CaSiO}_3$	280	26.85	1.34	69.1
$\text{CaCO}_3$	300	25.31	1.30	65.3
污泥灰分	300	24.03	1.31	62.2
$\text{NCl}_2$	300	23.05	1.21	59.5
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	300	22.26	1.03	57.1
无催化剂	300	26.05	1.23	66.9

表 1 样品工业分析

Tab 1 Proximate analyses of the samples

样品	水份 /%	挥发份 /% (干重)	灰分 /% (干重)
样品 1	59.27	45.3	54.7
样品 2	11.50	37.3	62.7

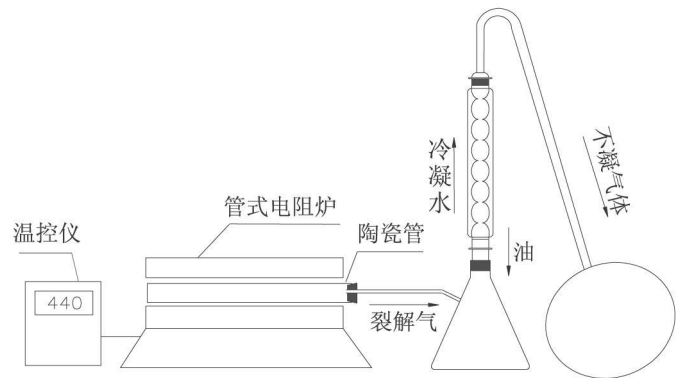


图 1 实验装置流程图

Fig.1 Flowsheet of the experiment

## 2.2 未添加催化剂情况下温度对污泥裂解的影响

为更好考察催化剂对污泥低温裂解的作用,考察在未加催化剂下温度对污泥裂解产物分布的影响,产油率和产气率均指污泥转变为油和不凝性气体的比例.结果如图 2 所示,所选污泥为样品 2 温度为 300 °C 时,污泥中组成有机物的 C-C 键获得足够的能量后开始裂解为低分子化学物,随着温度的升高,这种趋势更为明显,即油量和不凝气体的质量均随着裂解温度的升高而提高.但当温度超过 490 °C 时,污泥的油量增加趋势变得平缓,而不凝性气体的增加量开始变大,原因是随着温度的升高,污泥中的有机物将获得更多的能量,有机物中的 C-C 键进一步断裂成分子量更小的可挥发性物质.从能量的耗损上可确定污泥在无催化剂作用下的最佳反应温度为 490 °C,此时油量为最低温度时的 2 倍.温度为 490 °C 时,污泥中有 72.4% 的有机物发生了裂解,这些有机物有 67.3% 转变成油,有 5.1% 转变成不凝性气体.污泥开始裂解到反应结束的时间约为 20 min

## 2.3 $\text{CuSO}_4$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的添加量对污泥裂解的影响

裂解温度为 440 °C 时,考察催化剂  $\text{CuSO}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的添加量对污泥裂解的作用,所选污泥为样品 2

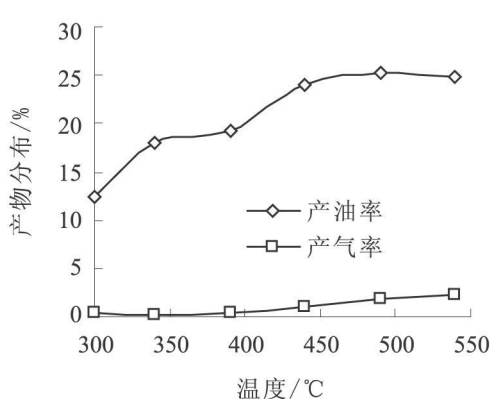


图2 温度对污泥裂解的影响

Fig.2 Effect of temperature on the pyrolysis process

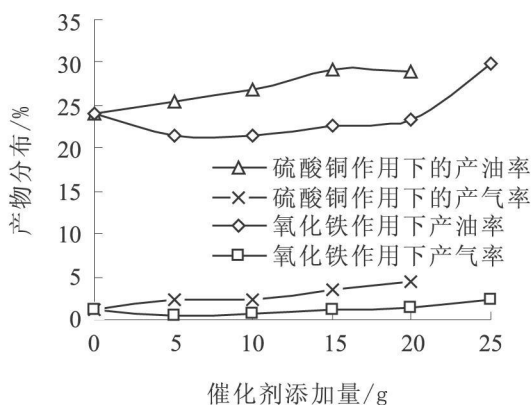


图3 催化剂添加量对反应的影响

Fig.3 Effect of the addition amount of catalysts on the reaction

$\text{CuSO}_4$  的添加量从 5 g 增加到 20 g 的过程中,污泥中挥发份的转化率在逐步升高,25 g 时的转化率达到 86.7%. 但当  $\text{CuSO}_4$  的添加量为 15 g 时,产油量达到最大.为获得较佳的油产量,所以将催化剂的最佳添加量定为 15 g

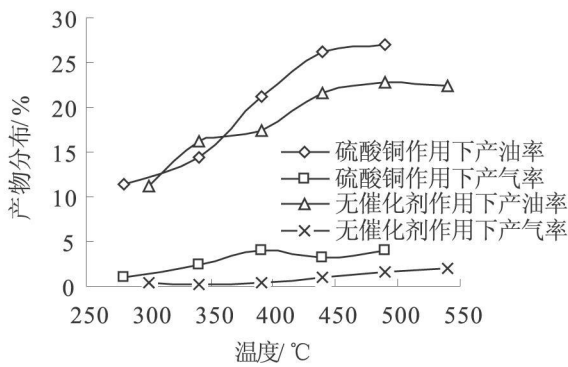
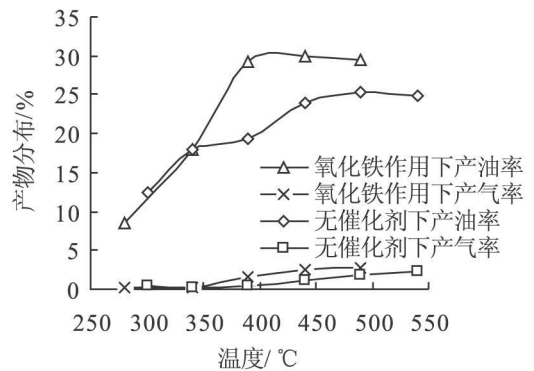
$\text{Fe}_2\text{O}_3$  的添加量从 5 g 增加到 20 g 的过程中, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  并未发挥其催化作用,反而对污泥的裂解有一定的抑制作用,这与用样品 1 做筛选实验时的结果相悖.但当  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的添加量到 25 g 时,催化剂才发挥较好的催化作用,产油率从  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  添加量为 20 g 时的 23.4% 增至 29.9%,产气率从 1.4% 增至 2.4%,污泥中有机物的转化率从无催化剂作用下的 72.4% 升高到了 88.3%.产生抑制作用的原因是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与污泥无法混合均匀使两者不能充分接触且妨碍了热量的传递.在催化剂的作用下,污泥裂解的时间平均为 19 min,与无催化剂作用下的反应时间相差不大.

## 2.4 温度对 $\text{CuSO}_4$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化效能发挥的影响

$\text{CuSO}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的添加量分别为 15 g 和 25 g 的情况下,考察温度对  $\text{CuSO}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  催化性能发挥的影响,结果如图 4、5 所示.

当温度低于 370 °C 时, $\text{CuSO}_4$  并没有对污泥裂解发挥催化作用,当温度超过 370 °C 后, $\text{CuSO}_4$  的催化作用开始显现,并且随着温度的升高,催化剂的催化效能得到更好的发挥.490 °C 时产油率是无催化剂作用下的 1.19 倍,挥发份的转化率也从 72.4% 提高到 83.2%.

裂解温度低于 340 °C 时, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的催化作用也没有得到发挥.但温度达到 390 °C 时, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的催化作用得到了最好发挥.此时污泥裂解产生的产油率为 29.1%,是同等条件无催化剂作用下产油率 1.2 倍,挥发份转化率是无催化剂作用下的 1.62 倍.因为温度超过 390 °C 时,污泥中有机物获得更高的能量并在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的催化作用下,使污泥中有机物的 C-C 键进一步断裂,裂解为分子量更低的挥发性物质.

图4 不同温度下CuSO<sub>4</sub>的催化效果图5 不同温度下Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的催化效果Fig.4 The catalytic effect of CuSO<sub>4</sub> at different temperature Fig.5 The catalytic effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at different temperature

### 3 结 论

1) 实验发现 CuSO<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaSiO<sub>3</sub> 对降低污泥裂解的最低温度和提高油产量都有一定的促进作用, 选取了催化作用较好的 CuSO<sub>4</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 做进一步的研究;

2) 确定了无催化剂作用下较适宜的裂解温度为 440 °C, 平均反应时间为 20 min;

3) 确定了较佳的催化剂添加量, 每 90 g 污泥分别添加 CuSO<sub>4</sub> 15 g 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25 g 因催化剂的添加方式为与污泥进行干混而使催化剂不能与污泥充分接触, 催化剂用量较大, 建议以后采取其它的催化剂添加方式进行实验;

4) 温度低于 370 °C 时, CuSO<sub>4</sub> 不能发挥催化作用, 490 °C 时催化作用得到了最好的发挥, 此时挥发份的转化率从无催化剂作用下的 72.4% 提高到了 83.2%; 当温度高于 350 °C 时, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 开始发挥其催化作用, 其最佳反应温度为 390 °C, 比无催化剂作用下降了 50 °C, 此时的挥发份转化率为无催化剂作用下的 1.62 倍。

### 参考文献:

- [1] 国家环境保护总局. 全国环境统计公报 (2006 年) [EB/OL]. [2007-09-24] [http://www.sepa.gov.cn/plan/hjtj/qghjtjgb/200709/t20070924\\_109497.htm](http://www.sepa.gov.cn/plan/hjtj/qghjtjgb/200709/t20070924_109497.htm)
- [2] 何品晶, 顾国维. 低温热化学转化污泥制油技术 [J]. 环境科学, 1996, 17(5): 82 - 86
- [3] 何品晶, 顾国维. 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.
- [4] 邵立明, 何品晶, 李国建. 污水厂污泥低温裂解过程能量平衡分析 [J]. 上海环境科学, 1996, 15(6): 19 - 21.
- [5] CAMPBELL H W. Sewage Sludge Treatment and Use - New Development [M]. London: Elsevier Applied Science, 1989.
- [6] FROST R C, BRUCE A M. Alternative Uses for Sewage Sludge [M]. Oxford: Pergamon press, 1991.
- [7] BRIDLE T R, HAMMERTON J, HERTLE C K. Control of Heavy Metal and Organic Chlorines Using the Oil from Sludge Process [J]. Water Sci Tech, 1990, 22(12): 249 - 258
- [8] Campbell Environmental Pty Ltd. Upgrading and Evaluation of Sludge Derived Oil as a Diesel Fuel [M]. Chemistry Centre, 1990.
- [9] LUTZ H, ROMEIRO G A, DANASCENO R N, KUTUBUDDIN M, BAYER E. Low Temperature Conversion of Some Brazilian Municipal and Industrial Sludges [J]. Bioresource Technology, 2000, 74: 103 - 107.
- [10] NNUANSO M, DOMINUEZ A, MENENDEZ JA, GG. Blaw. J J. Pis 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: 209 - 222
- [11] 王琼, 邹鹏. 污水污泥的裂解处理 [J]. 再生资源研究, 2004, 4: 38 - 41.
- [12] 吴宝山, 田磊, 白亮, 等. 沉淀铁催化剂在 F-T 中的研究与应用进展 [J]. 化学进展, 2004, 16(2): 256 - 265.
- [13] 郭秀兰, 黄鹤, 周强, 等. 生物质焦油裂解催化剂研究发展 [J]. 可再生能源, 2004(1): 9 - 13
- [14] 蒋剑春, 应浩, 戴伟娣, 等. 生物质流态催化气化技术工程化研究 [J]. 太阳能学报, 2004, 25(5): 678 - 684
- [15] 张秀梅, 陈冠益, 孟祥梅, 等. 催化热解生物质制取富氢气体的研究 [J]. 燃烧化学学报, 2004, 32(4): 446 - 449
- [16] 何品晶. 城市污水处理厂污泥直接热化学液化处理技术 [J]. 环境科学, 1995, 16(3): 75 - 78
- [17] 《化学化工大辞典》编委会, 化学工业出版社辞书编. 化学化工大辞典 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1053.