

刘邦煜,刘涛泽,叶春.贵阳市城市污泥特性及其热解制肥的可行性[J].江苏农业科学,2018,46(17):255-258.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.17.066

贵阳市城市污泥特性及其热解制肥的可行性

刘邦煜¹,刘涛泽²,叶春¹

(1. 贵州师范学院地理与旅游学院,贵州贵阳 550018; 2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室,贵州贵阳 550081)

摘要:测定了贵阳市城区4座主要污水处理厂脱水污泥的重金属质量分数和养分含量,结合国内外污泥热解技术现状,探讨城市污泥热解制备生物炭肥料的可行性。结果表明,贵阳市城市污泥具有高有机质、高氮、高磷的特点,其中8种重金属锌(Zn)、铜(Cu)、铬(Cr)、镍(Ni)、铅(Pb)、砷(As)、汞(Hg)、镉(Cd)含量均低于CJ/T 309—20090《城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质》中B级标准限值,能满足土地利用的要求;采用低温慢速热解方式对污泥进行处理制备生物炭,能够有效利用污泥中的营养成分和抑制污染物质的扩散,是实现城市污泥资源化利用的有效途径。

关键词:贵阳;城市污泥;热解制肥;生物炭;可行性;重金属;营养成分

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)17-0255-04

城市污泥是污水处理过程中产生的固体废弃物,随着我国污水治理力度不断加大,污泥产量也急速增加。依据《全国城镇污水处理及再生利用设施“十二五”建设规划》,2015年我国脱水污泥年产量约4 900万t,按此增速,预计到2020年,污泥产量将超过6 000万t^[1]。污泥的成分组成决定了其处理政策的制定及技术路线的选择,而不同的社会经济发展水平和生活习惯会导致污泥成分在地域上存在差异性,因此,研究和分析城市污泥的组成特征和变化趋势,有助于各地区制定合理的污泥处理措施^[2]。我国西南喀斯特地区的生态环境脆弱,尤其是经济相对落后的城市,有关污泥特性及其处理处置的相关研究鲜有报道。以笔者所居的贵州贵阳市为例,目前该市辖区内已建成并投入运行的污水处理厂有11座,处理量达96万t/d,污泥产量为4 500~9 000 t/d,现行主要污泥处置方式为简单填埋处理,环境压力巨大。

城市污泥产自污水处理,浓缩了污水中的重金属、难降解有机物及病毒、细菌等病原微生物,填埋、焚烧等传统处理方式存在污染大、成本高、侵占土地等诸多弊端,因此,针对污泥富含氮、磷等多种营养物质的特点进行土地利用的研究备受关注^[3-4]。污泥土地利用可以改善土壤物理性质、培肥地力、增加土壤生物多样性,但也存在病原菌扩散和重金属污染的风险^[5-7]。而污泥热解能有效地减小污泥体积,清除或钝化污泥中有害物质,因此,利用其热解产物进行土地利用是实现污泥资源化处置的重要方向。当前,污泥热解的研究方向主要集中在能源回收和生物炭吸附剂等领域,通过热解处理污泥回收利用营养物质方面的研究还较少^[8-9]。本试验以贵阳市城区4座主要污水处理厂的脱水污泥为对象,对其重金属质量分数、养分含量等基本特性进行全面研究,探讨贵阳市

城市污泥热解制肥土地利用的可行性和安全性,以期为西南喀斯特落后地区城市污泥的资源化利用提供理论参考。

1 材料与方 法

1.1 样品采集

研究用脱水污泥取自贵阳市城区4座规模较大的污水处理厂,分别命名为A、B、C、D。4个污水处理厂均采用改良的序批式活性污泥法(sequencing batch reactor,简称SBR)处理工艺,该工艺由进水、反应、沉淀、出水/待机5个基本操作程序组成,通过提供1个厌氧/好氧交替的环境,对污水中化学需氧量(chemical oxygen demand,简称COD)的去除及除磷脱氮效果显著^[10]。各处理厂污水来源以生活污水为主,少量工业污水,污泥处理方式为简单填埋。于2016年5—8月对污泥进行系统取样,并收集污水处理厂相关运行资料。污泥样品均为脱水污泥传送带上当日的新鲜样,每10 min采集1次,多次混合,样品总计1.5 kg,每个处理厂重复采集样品3次,采集的污泥放入洁净密封袋,迅速带回实验室冷冻保存,以备监测。

1.2 试验方法

样品带回实验室后,对鲜样进行含水率测定,其余污泥摊平放在通风处自然风干,研磨过100目筛,装瓶密封待测。污泥样品养分指标和重金属含量测定方法参照文献[11]。污泥pH值测定采用1:5土水比,由pH计测定;污泥有机质含量采用重铬酸钾氧化外加热法测定;全氮量用全自动凯氏定氮法;全磷量采用氢氧化钠熔融-钼锑抗比色法测定;全钾量采用火焰分光光度计法测定;重金属铜(Cu)、锌(Zn)、铅(Pb)、镉(Cd)、铬(Cr)、镍(Ni)含量采用盐酸-硝酸-高氯酸-氢氟酸消解,电感耦合等离子体原子发射光谱ICP-AES 6300a测定;汞(Hg)和砷(As)含量的测定用1:1王水消解,再采用原子荧光仪AFS-930测定。

2 结果与分析

2.1 污泥养分含量

新鲜脱水污泥含水率在53%~68%之间。由表1可知,

收稿日期:2017-11-23

基金项目:国家自然科学基金(编号:41003008);贵州省科教青年英才培养工程(编号:2012-159);贵州省贵阳市科技计划(编号:2012205)。

作者简介:刘邦煜(1982—),女,贵州遵义人,博士,副教授,主要从事固体废物资源化利用研究。E-mail:liubangyu1982@126.com。

4个污水处理厂污泥 pH 值为 6.5~7.3,属于中性,污泥 pH 值的差异与污水处理厂的污水来源及处理工艺有关;城市污泥中富含养分,其有机质含量为 278~387 g/kg,平均值为 320.5 g/kg,是普通耕层土壤含量的十几倍^[12];全氮、全磷含量分别为 21.4~35.8、8.1~11.7 g/kg,均值分别为 29.6、10.1 g/kg,高于普通农家肥(猪厩肥干物质中全氮、全磷含量的均值分别 16.3、3.0 g/kg;牛厩肥中平均全氮、全磷含量的均值分别 15.1、3.1 g/kg)^[13];全钾量较低,平均值为 9.0 g/kg,远低于一般耕层土壤 16.6 g/kg 的水平。不同污泥养分的差异性与进水和处理工艺有关,其中有机质、全氮含量最高的是 A 厂污泥,该厂采用改进的 SBR 工艺,具有很好的脱氮除磷效果,进水以生活污水为主,养分含量高;含量最低的是 D 厂污泥,其污水大部分来自工业废水,导致其养分含量相对较低;4 个污水处理厂污泥全磷、全钾含量变化不明显。

表1 污泥样品 pH 值及养分含量

污水处理厂	pH 值	有机质含量 (g/kg)	全量养分含量(g/kg)		
			N	P	K
A	7.1	387	35.8	11.7	9.2
B	7.3	296	29.8	9.6	10.4
C	6.6	321	31.2	10.9	7.9
D	6.5	278	21.4	8.1	8.4
平均值	6.9	320.5	29.6	10.1	9.0
标准差	0.4	47.7	6.0	1.6	1.1

2.2 污泥重金属含量

在污水处理过程中,50%~80%的重金属通过细菌吸收、矿物颗粒表面吸附、无机盐共沉淀等多种途径浓缩到污泥中,重金属具有迁移难、降解难、富集易、危害大等特点,一直是限

值污泥土地利用的主要因素^[14]。由表 2 可知 4 个污水处理厂污泥中重金属含量有一定差异,大多数重金属含量都低于城镇污水处理厂污泥处置农用泥质 A 级标准^[15],8 种重金属浓度平均值表现为 Zn > Cr > Cu > Pb > Ni > As > Cd > Hg。A、B 厂污泥中各重金属含量相对 C、D 厂都较低,这可能与该厂收集的污水主要为生活污水,且周边无大型工矿企业有关。C 厂的污水有部分工业废水,其各指标比较适中,而 D 厂各重金属含量均较高,其中 Cd、Zn 都超过了污泥处置农用泥质 A 级标准,这可能是由于该厂进水中含有 30% 左右的工业污水,且周边分布有电镀厂、轮胎厂、铸钢厂等工业企业,大多企业存在运行年份较长、厂区污水处理措施匮乏的问题,企业排放的污水引入污水处理厂后影响了污泥的重金属含量。一般来说,废水来源决定了污泥组成成分,一般为生活污水或工业废水,以生活污水为主的有机质含量较高,以工业废水为主的重金属含量较高。因此,污水分类收集处理有利于城市水处理污泥的资源化利用技术的开展。本试验通过对污泥重金属含量的分析,发现污泥中重金属含量普遍不高,能满足土地利用的要求。

3 贵阳市污泥热解制肥可行性分析

3.1 热解原理及影响因素

污泥热解就是污泥在密封、无氧、非燃烧、高温状态下进行一系列物理化学反应,转化为油、水、不凝性气体和炭等的过程,不但能释放污泥中的水分,又能最大限度地保留其中的碳元素^[16-18]。Chen 等研究了污泥热解的过程,通过热重分析和傅里叶变换红外光谱法(TGA-FTIR)观测发现污泥热解主要分为 3 个阶段^[19],不同阶段产生的气体和热解残留物质具有较大的差异(图 1)^[20-21]。

表2 污泥样品重金属含量及其标准限值

污水处理厂	Cr	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg	As
A	78.3	1.4	98.7	17.5	74.3	1 013.1	0.84	4.3
B	61.4	1.9	120.3	16.4	83.1	1 365.2	0.95	4.7
C	189.1	2.8	114.0	26.8	133.4	1 420.0	1.34	6.2
D	367.9	10.1	156.9	51.4	121.9	1 896.4	2.47	14.0
平均值	174.2	4.1	122.5	28.0	103.2	1 423.7	1.4	7.3
标准差	141.0	4.07	24.7	16.3	28.9	363.1	0.7	4.5
A 级标准 ^[15]	500	3	500	100	300	1 500	3	30
B 级标准 ^[15]	1 000	15	1 500	200	1 000	3 000	15	75



图1 污泥热解机理图示

污泥热解制肥过程变化主要由污泥特性和热解工艺共同决定。Mendez 等研究表明,污泥中胡敏酸与富里酸比值对污泥热解后固相残渣中碳富集有关键作用,与胡敏酸相比,富里酸含有更多含氧官能团,热稳定性较强,因此污泥中富里酸含量越高,残渣中碳富集程度越高^[22]。邵敬爱等研究表明,热解材料不同的粒径将影响颗粒的升温速率乃至挥发分的析出速率,粒径越小,热解发生的反应面积越大,反应越容易进行,速度也更快^[23]。根据加热速率、固态停留时间、气相停留时

间等要素,热解过程常被分为慢速热解和快速热解^[24]。慢速热解通过缓慢加热和增加滞留时间完成,这种方法主要用于生产固体生物炭;与之相反,快速热解以快速的加热速率(100 °C/min)使污泥通过热化学反应,该过程主要产物为生物油和可燃性气体。污泥热解制肥主要是考虑将营养物质固定到热解残留固体中,即产物是以固体生物炭为主,因此慢速热解是污泥制肥选择的主要热解方式。Hossain 等研究表明,污泥热解后生物炭产量随温度的升高而降低(表 3),从

300 ℃ 上升到 400 ℃ 时生物炭产量降低 8.6%, 从 400 ℃ 上升到 700 ℃ 降低 11.3% [25]。李海英等研究也证实 随着热解温度的提高, 固体产物挥发分减少, 在 250 ~ 450 ℃ 挥发分随热解温度变化较快, 450 ~ 700 ℃ 时变化缓慢 [26]。综上所述, 考虑污泥制肥以制备生物炭为主的特点, 以及提高热解固体产物的产率和降低能耗等要求, 应将干燥污泥充分磨细后选择慢速热解方式进行, 温度控制在 300 ~ 400 ℃ 适宜。

表3 不同温度下热解污泥生物炭产量

温度(℃)	生物炭产量(%)
300	72.3 ± 2.5
400	63.7 ± 2.0
500	57.9 ± 2.3
700	52.4 ± 2.6

3.2 污泥热解对营养物质的影响

污泥热解反应后生成含碳丰富的生物炭, 营养物质也被固定。本试验主要探讨污泥热解制备生物炭作为肥料进行土地利用的可行性, 因此, 除碳的固定外, 氮、磷、钾等植物主要营养元素在热解过程中的转化也值得关注。Hossain 等认为, 污泥制生物炭中氮含量随着热解温度的升高和热解时间的延长而降低, 而磷、钾、钙、镁等微量元素随着热解温度升高、热解时间延长而增加 [25]。随着热解温度的升高, 生物炭中铵态氮、硝态氮及含氮挥发分大量损失, 当热解温度超过 300 ℃ 时, 氮含量有明显降低趋势(图2)。而植物主要的氮源是铵态氮及硝态氮, 因此, 为了固定污泥中更多的氮素, 污泥热解制肥的温度应控制在 300 ~ 400 ℃。

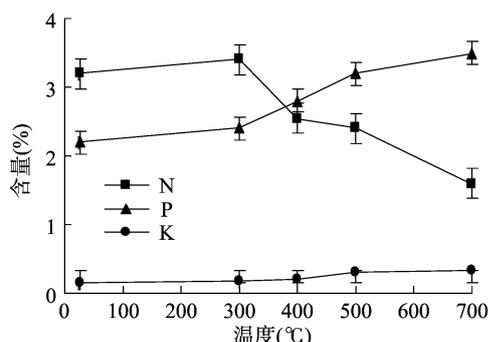


图2 污泥热解制生物炭中N、P、K含量随温度变化趋势

生物炭还田相关研究已经受到许多科学家的关注, 生物炭施入土壤后, 能有效提高土壤肥力, 促进植物生长、降低重

表4 污泥和热解固体产物中重金属含量及其浸出量

产物	含量或浸出量(mg/kg)						
	As	Zn	Pb	Ni	Cd	Cr	Cu
污泥原样	18	744	42	23		2	165
热解残渣	13	1 773	100	54	2	5	382
热解残渣静态浸出	1	7	0.1	1			1
GB/T 23486—2009	<75	<4 000	<1 000	<200	<20	<1 000	<1 500

4 结论

贵阳市典型城市污泥中富含养分, 有机质、全氮、全磷的平均含量分别为 320.5、29.6、10.1 g/kg, 远高于普通农家肥, 土中利用价值大。4 个污水处理厂污泥中 8 种重金属含量平均值表现为 Zn > Cr > Cu > Pb > Ni > As > Cd > Hg, 各采样点

金属和有机污染物的生物有效性等 [27]。Bridle 等利用污泥热解制生物炭进行土壤栽培试验表明, 生物炭不仅营养物质丰富, 而且营养元素处于缓慢释放的状态, 能够为植物生长提供持续营养源, 既能有效满足植物生长的需求, 又能防止水土侵蚀造成的营养元素流失 [28]。尤其在生态脆弱的中国西南喀斯特地区, 石漠化景观广泛发育, 土壤沙化、养分流失、地力退化严重, 将城市污泥制生物炭作为有机肥进行土地利用对促进该地区土壤生态良性循环具有积极意义。

3.3 污泥热解对有害污染物的影响

污泥中大量的病原体、寄生虫(卵)、多种有害有机污染物和重金属是限制其土地利用的主要原因。污泥热解处理能够在高温状态下使有机污染物和病原菌被转换或消除, 但也会导致污泥中的重金属富集到其热解产物生物炭中。对城市污水处理厂污泥的热解残渣进行检测, 发现其中的金属元素种类较多, 包括对环境危害较大的铅、铬、镉等 [29-31]。因此, 重金属富集是污泥热解制肥的主要障碍。Kistler 等研究了污泥热解过程中重金属的迁移转化特征: 汞在热解温度为 350 ℃ 时就已完全挥发; 镉的化合物在热解处理中被还原到零价镉, 当温度大于 600 ℃ 时, 零价镉挥发; 但铬、镍、铜、锌、铅等重金属在热解温度达到 750 ℃ 时, 仍会残存于生物炭中 [30]。

相关研究表明, 虽然污泥中的重金属通过热解被浓缩到生物炭中, 但主要以较稳定的状态存在, 而且生物炭本身具有较好的缓冲作用, 对重金属有吸附作用, 使其不易析出, 降低其生物有效性。张双全等研究城市污泥热解过程中重金属的形态转化发现, Cd 经过碳酸盐热解转化为更加稳定的硫化镉(CdS); Cu 的碳酸盐和硫化物生成硫化亚铜(Cu₂S); Zn 的离子交换态、Pb 的碳酸盐与离子交换态热解之后均生成相应的氧化物和硫化物 [31]。Kistler 等研究污泥热解产物中重金属化学行为后发现, 由于污泥热解产物呈中性或碱性, 对重金属的活性具有很好的抑制作用 [30]。宋学顶等对我国城市污泥中重金属热解处理后的富集和活性的研究发现, 热解固体产物中重金属发生了浓缩, 但重金属浸出量很小, 完全符合 GB/T 23486—2009《城镇污水处理厂污泥处置园林绿化用泥质》的要求(表4) [32]。综上所述, 污泥热解处理后部分重金属元素在热解固体产物中浓缩, 但高温热解能够固定和钝化其中的重金属, 有效降低重金属活性, 增加污泥热解制生物炭用于土地利用的安全性。

污泥重金属含量有一定差异, 其中工业废水占污水来源达 30% 的 D 厂各重金属指标均较高, Cd、Zn 含量超过了污泥处置农用泥质 A 级标准; 污水来源以生活废水为主的 A、B 厂各重金属指标远低于污泥处置农用泥质 A 级标准。通过对污泥中重金属含量的研究表明, 污泥中重金属含量普遍不高, 能满足土地利用的要求。

采用 300 ~ 400 °C 温度范围对污泥进行慢速热解处理,全过程在封闭设备内进行,能够避免对周围环境的二次污染。高温热解能将有机物和病原菌的污染被转换或消除,并能钝化重金属,使其具有稳定的化学性能,确保生物炭土地利用的安全性。生物炭不仅营养物质丰富,而且营养元素处于缓慢释放的状态,作有机肥施入土壤后,能够为植物的生长提供持续的养分支持,是实现城市污泥资源化利用的有效途径^[33]。但污泥热解制肥技术要得到广泛的应用,还须优化其工艺流程,减少运行费用和能量消耗,对其土地利用肥效及安全性问题还须进行全面深入评估。

参考文献:

- [1]刘洪涛,王燕文,孔祥娟,等. 城市污泥土地利用近期发展趋势及其原因研究[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(11):37-40.
- [2]马学文,翁焕新,章金骏. 中国城市污泥重金属和养分的区域特性及变化[J]. 中国环境科学, 2011, 31(8):1306-1313.
- [3]Mathney J M. A critical review of the U. S. EPA's risk assessment for the land application of sewage sludge[J]. New Solutions, 2011, 21(1):43-56.
- [4]李艳霞,陈同斌,罗维,等. 中国城市污泥有机质及养分含量与土地利用[J]. 生态学报, 2003, 23(11):2464-2474.
- [5]辛涛,白莉萍,宋金洪,等. 施用城市污泥对杨树土壤化学特性及金属含量的影响[J]. 生态环境学报, 2010, 19(11):2722-2727.
- [6]Richards B K, Steenhuis T S, Pevery J H, et al. Effect of sludge-processing mode, soil texture and soil pH on metal mobility in undisturbed soil columns under accelerated loading [J]. Environmental Pollution, 2000, 109(2):327-346.
- [7]王新,周启星. 污泥堆肥土地利用对树木生长和土壤环境的影响[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(1):174-177.
- [8]Conesa J A, Marcilla A, Moral R, et al. Evolution of gases in the primary pyrolysis of different sewage sludges[J]. Thermochim Acta, 1998, 313(1):63-73.
- [9]Hwang I H, Matsuto T, Tanaka N, et al. Characterization of char derived from various types of solid wastes from the standpoint of fuel recovery and pretreatment before landfilling[J]. Waste Management, 2007, 27(9):1155-1166.
- [10]祝安,肇启明,于永辉,等. 改良型 SBR 工艺在贵阳污水处理中效果分析[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2010, 28(2):41-43.
- [11]鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京:中国农业出版社, 1999.
- [12]高雪,陈海燕,童倩倩. 贵州耕地耕层土壤养分状况评价[J]. 贵州农业科学, 2013, 41(12):87-91.
- [13]全国农业技术推广服务中心. 中国有机肥料养分志[M]. 北京:中国农业出版社, 1999.
- [14]高定,郑国砥,陈同斌,等. 城市污泥土地利用的重金属污染风险[J]. 中国给水排水, 2012, 28(15):98-101.
- [15]中华人民共和国住房和城乡建设部. 城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质: CJ/T 309—2009[S]. 北京:中国标准出版社, 2009.
- [16]Fullana A, Conesa J A, Font R, et al. Pyrolysis of sewage sludge: nitrogenated compounds and pretreatment effects [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 28(68/69):561-575.
- [17]Gascó G, Blancob C G, Guerrero F, et al. The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2005, 27(1-2):413-420.
- [18]Karayildirim T, Yanik J, Yuksel M, et al. Characterisation of products from pyrolysis of waste sludge [J]. Fuel, 2006, 85(10/11):1498-1508.
- [19]Chen X C, Jeyaseelan S. Study of sewage sludge pyrolysis mechanism and mathematical modeling [J]. Journal of Environmental Engineering, 2001, 127:585-593.
- [20]Leszczynski S. Pyrolysis of sewage sludge and municipal organic waste [J]. Acta Metallurgica Slovaca, 2006, 12:257-261.
- [21]Pokorna E, Postelmans N, Jenicek P, et al. Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges [J]. Fuel, 2009, 88(8):1344-1350.
- [22]Méndez A, Gasco G, Freitas M M A, et al. Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludge [J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 108:169-177.
- [23]邵敬爱,陈汉平,戴贤明,等. 香港城市污泥热解特性实验[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2009, 37(5):120-124.
- [24]Inguzano 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, 26(1):209-222.
- [25]Hossain M K, Strezov V, Yin C K, et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar [J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(1):223-228.
- [26]李海英,张书廷,赵新华,等. 城市污水污泥热解实验及产物特性[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2006, 39(6):739-744.
- [27]袁振宏,吴创之,马隆龙,等. 生物质能利用原理与技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2005:289-293.
- [28]Bridle T R, Pritchard D. Energy and nutrient recovery from sewage sludge via pyrolysis [J]. Water Science and Technology, 2004, 50(9):169-175.
- [29]Marreroa T W, McAuley B P, Sutterlina W R, et al. Fate of heavy metals and radioactive metals in gasification of sewage sludge [J]. Waste Management, 2004, 24(2):193-198.
- [30]Kistler R C, Widmer F, Brunner P H. Behavior of chromium, nickel, copper, zinc, cadmium, mercury, and lead during the pyrolysis of sewage sludge [J]. Environmental Science & Technology, 1987, 21(7):704-708.
- [31]张双全,周家珍,李静云,等. 城市污泥热解过程中重金属的形态转化模拟研究[J]. 中国矿业大学学报, 2012, 41(6):959-963.
- [32]宋学顶,陈德珍,王中慧,等. 污水污泥裂解目标产物及残焦促进植物生长的研究[J]. 环境科学, 2011, 32(9):2604-2809.
- [33]乔光,田田,洪怡,等. 生物炭对玛瑙红樱桃生长、果实品质及土壤矿物质元素的影响[J]. 江苏农业学报, 2017, 33(4):904-908.