

市政污泥水热液化制备生物油研究进展

王明达 曹继元 王鹤达 刘子琦 滕文超^(通讯作者)
大连海洋大学海洋与土木工程学院 辽宁大连 116023
DOI: 10.12238/jpm.v5i5.6836

[摘要] 在国家“双碳”战略目标持续深入推进,以石油为主的化石能源日益短缺的大背景下,以市政污泥为原料的水热液化制备的生物油具有巨大的发展潜力。本文阐述了液化温度、停留时间和压力等工艺条件对污泥水热液化制备生物油的影响,总结污泥液化制约因素,展望污泥制备清洁生物油及液化残渣磷资源回收潜力,以期能为污泥能源化与资源化处理和处置提供参考。

[关键词] 污泥;水热液化;生物油;磷回收

[中图分类号] X703

Research progress in the preparation of bio oil by hydrothermal liquefaction of municipal sludge

Wang Mingda, Cao Jiyuan, Wang Heda, Liu Ziqi, Teng Wenchao^(corresponding author)

School of Ocean and Civil Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116023, Liaoning

[Abstract] In the context of the continuous deepening of the national "dual carbon" strategy goal and the increasing shortage of fossil energy mainly based on petroleum, bio oil prepared by hydrothermal liquefaction of municipal sludge as raw material has enormous development potential. This article elaborates on the effects of process conditions such as liquefaction temperature, residence time, and pressure on the preparation of bio oil by hydrothermal liquefaction of sludge, summarizes the limiting factors of sludge liquefaction, and looks forward to the potential of clean bio oil preparation from sludge and phosphorus resource recovery from liquefaction residue, in order to provide reference for the energy and resource utilization treatment and disposal of sludge.

[Key words] sludge; Hydrothermal liquefaction; Biooil; Phosphorus recovery

引言

污泥作为污水处理的副产物其产量随生活水平提高逐年攀升,年产量已超7000万t(80%含水率)^[1]。污水来源广泛导致污泥成分复杂,并富集大量的重金属、无机元素、病原菌和持久性有机物,卫生填埋、焚烧及堆肥等传统的污泥处理方法占地面积大、处理费用高,如果处理不当将引起潜在的环境污染^[2]。

随着人口迅猛增长,全球能源消费量逐年增加,石油等传统的化石能源短缺使世界各国着力于开发可替代液体燃料。水热液化是在高温高压溶剂条件下短时间内将生物质转化成原本在地质层中需数千万年才能完成转化的原油^[3]。污泥中同时

含有蛋白质、脂质、糖类等有机质,与传统的木质纤维素为水热液化原材料相比,污泥含水率高,无需烘干处理,在节约热能条件下有效节约溶剂用量。

1 污泥水热液化制备生物油

1.1 污泥水热液化技术

污泥水热液化技术是指污泥中有机质借助于溶剂在亚/超临界(250~400 °C, 10~35 MPa)、惰性(N₂)或还原性气体(H₂/CO)气氛条件下发生水解后形成的氨基酸、脂肪酸、单糖和甘油等小分子单体经脱羧、脱氨、酯化、环化和莫拉德反应形成含有100~200种复杂化合物的黑色粘稠液体燃料^[4-6]。在此过程中,原料、反应时间、溶剂的极性、介电常数和临界数据

对生物油产率、理化性能和品质都有显著影响。

1.2 污泥基生物油制备主要影响因素

1.2.1 停留时间、压力和温度

不同污水处理厂污泥成分不同导致污泥的元素和工业分析差异导致污泥水热液化过程中水解温度的差异，从而影响液化反应的温度、压力和停留时间。开展液化温度、压力和停留时间等基础因素研究有利于明晰污泥液化反应最佳工艺条件及反应机理。

液化停留时间长短会影响液化大分子产物的生成和维持，停留时间短导致小分子单体没有充足的时间进行酯化、环化等反应，使气体产率增加、生物油产率降低，而时间过长也会导致脱羧和脱水反应加剧，形成不凝气体，使气体产率增加，同时停留时间过长也会发生二级和三级反应导致液化中间产物进一步缩聚，使固体产物增加从而导致生物油产率降低，因此停留时间对生物油产率影响近似呈现单驼峰状，寻找临界停留时间对生物油产率影响至关重要^[7]。

污泥液化过程中，压力和温度会影响自由基和离子的反应特性，临界点以下离子反应为主，超过临界点后，自由基反应占主导地位，因此压力和温度同样会影响液化产物分布和生物油产率^[8]。高温高压不仅会促进污泥中大分子物质裂解成小分子单体，同时还可以提供大分子物质分解和解聚所需的活化能，形成高浓度的自由基反应位点，抑制水溶性产物和固体残渣生成，提高生物油产量^[9]。高温高压能够减少反应所需停留时间，高温高压形成的超临界环境提高了溶剂密度从而抑制生物油中C-C断裂和生物油分解速率，抑制中间产物转化为气体或固体产物，提高生物油产率。

1.2.2 反应溶剂

溶剂作为污泥水热液化过程中的重要载体，按供氢能力可以分为无机溶剂、有机溶剂、混合溶剂和水溶相等。不同溶剂的极性、离子积常数以及介电常数等参数均会对污泥基生物油的产率和品质产生影响。

水作为无机溶剂在超临界条件下其供氢能力得到加强，水不仅可以作为溶剂同样可以参与反应，其作为溶剂制备的生物油主要以脂肪烃和酚类为主^[10]。但水的超临界条件是压力和温度较高，对液化设备要求高，同时以水为溶剂制备的生物油品低，因此相关学者逐渐寻找更为合适的溶剂。乙醇、甲醇、丙酮、四氢化萘作为代表性的有机溶剂在液化过程中可以提供

足够的氢自由基稳定液化中的小分子活性单体从而提高生物油产率及品质^[3]。研究表明醇类溶剂可以促进液化过程中酸类物质向酯类物质转化，降低了生物油酸值和腐蚀性，酮类为溶剂时生物油产率高，主要成分是酮、醇以及酚类物质等^[6-11]。有机溶剂虽然可以提高生物油品质和产率，但也会带来额外的能量损耗和环境问题。与水与纯有机溶剂相比，混合溶剂可以在液化过程中提高溶剂在有机质中的渗透能力，增加液化中间产物的可溶性，提高生物油产率和品质^[12]。不同混合溶剂对液化产物分布影响也不同，如甲醇-水混合溶剂促进甲酯生成，正己烷-水混合溶剂促进脂肪族化合物生成^[13]。水相作为污泥水热液化副产物富含小分子有机物（有机酸、醇和酮），直接排放会造成环境污染和能源浪费，水相作为溶剂可以有效的进行资源化利用，水相中的小分子有机物在液化过程中可以单独或与无机金属发生反应制取氢气，原位改善生物油品质^[14]。

1.2.3 催化剂

不同类型和浓度的催化剂在污泥液化过程中会提高反应活性，在相对低温低压条件下具有优异的液化性能，从而提高生物油产率和品质。催化剂可以分为均相和多相，在液化过程中可以加强水气转化，降低中间产物的浓缩和重聚反应，抑制焦油和焦炭生成。多相催化剂可以有效避免酸类、碱类和金属盐类等可溶性的均相催化剂在液化反应后回收难、费用高等难题，同时像一些Co-Mo、Ni-Mo/Al₂O₃、HZSM-5、Ru/C、Pd/Al₂O₃、Pt/C等多相催化剂可以提供更多的活性反应位点，具有较好的选择性，但不可避免的是贵金属价格昂贵^[15]。文献表明，如Pd、Pt和Ni-Mo等多相催化剂可以提供生物油产率和理化性能^[16]。除了贵金属催化剂以外，价格相对低廉、易得的金属氧化物或负载型金属氧化物由于其经济性、环保性、可回收性及优良的比表面积等特性也逐渐被应用于液化中^[17]。

2 生物油加氢液化

生物油加氢液化技术是一种将生物质原料转化为高品质液体燃料的关键技术。它通过在高压氢气的作用下，将生物油中的氧化物还原，从而提高油品的热值和稳定性，减少有害排放。

2.1 工艺流程

生物油加氢液化过程主要包括预处理、加氢反应和产品分离三个阶段。在预处理阶段，生物油经过脱水和过滤，去除杂质和水分，以提高后续加氢效率。加氢反应是核心步骤，通常

在 300–500℃和 50–100 巴的条件下进行,使用特定催化剂加速反应^[18–22]。产品分离阶段通过蒸馏和凝结技术,将反应生成物分离为不同品质的液体燃料和副产品。

2.2 关键因素

加氢反应的效率和产品质量受多种因素影响,包括反应温度、压力、氢油比、催化剂选择和反应时间。理想条件下,较高的反应温度和压力可以显著提高转化率,但也增加了设备和操作的成本。选择合适的催化剂是提高反应选择性和降低副反应的关键。常用催化剂包括贵金属催化剂和过渡金属催化剂,如钨、铂和镍。

[参考文献]

- [1]中华人民共和国住房和城乡建设部.城市建设统计年鉴[J].城乡建设,2017(12):32.
- [2]陈晓红.城市污泥焚烧协同处理中的能源回收与利用技术研究[J].现代农业研究,2023,29(12):120–123.
- [3]滕文超.基于原位供氢市政污泥超临界液化清洁制备生物油研究[D].天津:天津大学,2020.
- [4]Wei Y, Xu D H, Xu M X, et al. Hydrothermal liquefaction of municipal sludge and its products applications[J]. Science of the Total Environment, 2024(17):168–177.
- [5]Malins K, Kampars V, Brinks J, et al. Bio-oil from thermo-chemical hydro-liquefaction of wet sewage sludge[J]. Bioresource Technology, 2015, 18(7):23–29.
- [6]Li R D, Teng W C, Li Y L, et al. Liquefaction of sewage sludge to produce bio-oil in different organic solvents with in situ hydrogenation[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(3):7415–7423.
- [7]Behrendt T F, Neubauer Y, Oevermann M, et al. Direct liquefaction of biomass[J]. Chemical Engineering and Technology, 2008, 31(5):667–677.
- [8]Lai F Y, Chang Y C, Huang H J, et al. Liquefaction of sewage sludge in ethanol-water mixed solvents for bio-oil and biochar products[J]. Energy, 2018, 14(8):629–641.
- [9]Kumar M, Oyedun O A, Kumar A. A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 8(12):1742–1770.
- [10]Wang Y, Chen G, Li Y, et al. Experimental study of the bio-oil production from sewage sludge by supercritical conversion process[J]. Waste Management, 2013, 33(11):2408–2415.
- [11]Huang H J, Yuan X Z, Li B T. Thermochemical liquefaction characteristics of sewage sludge in different organic solvents[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 10(9):176–184.
- [12]潘紫倩.基于乙醇-水混合溶剂液化污泥制取生物油和生物炭的研究[D].江西:江西农业大学,2020.
- [13]Li R D, Ma Z M, Yang T H, et al. Sub-supercritical liquefaction of municipal wet sewage sludge to produce bio-oil: Effect of different-water mixed solvents[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2018, 13(8):115–123.
- [14]Song H M, Yang T H, Li B S. Hydrothermal liquefaction of sewage sludge into biocrude: Effects of aqueous phase recycling on energy recovery and pollution mitigation[J]. Water Research, 2022, 22(6):119–278.
- [15]Mortensen P M, Grunwaldt J D, Jensen P A, et al. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels[J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 407(12):1–19.
- [16]Scarsella M, Caprariis B D, Damizia M, et al. Heterogeneous catalysts for hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass: A review[J]. Biomass and Bioenergy, 2020, 14(10):56.
- [17]Malins K, Kampars V, Brinks J, et al. Bio-oil from thermo-chemical hydro-liquefaction of wet sewage sludge[J]. Bioresource Technology, 2015, 18(7):23–29.

作者简介:王明达(2001–),男,汉族,辽宁省辽阳市人,本科,主要研究方向为污水处理;滕文超(1990–),男,汉族,辽宁大连人,博士,讲师,主要研究方向为固废处理与循环经济。

基金项目:辽宁省教育厅高等学校基本科研项目(LJKZ0718);辽宁省自然科学基金项目(2022-BS-276)。