

前 言

当前，在伟大领袖毛主席关于“列宁为什么说对资产阶级专政，这个问题要搞清楚。这个问题不搞清楚，就会变修正主义。要使全国知道”的指示指引下，在全国人民认真学习无产阶级专政理论的热潮中，我国工农业生产形势一片大好。随着工业生产的发展，工业用水量和废水排放量不断增加，为了防止水体污染，对于工业废水必须进行适当处理才能排放。一般常用活性污泥法进行废水处理，处理后产生大量剩余污泥，其量约为废水处理总量的1~2%，且其含水率相当高，约为99%以上。污泥具有臭味，成分也相当复杂，含有机物、无机物、油分等。过去剩余污泥的处理常被忽视，或者处理不妥产生臭味污染大气，或者任意堆放，随水流失，污染水体，造成公害。因此，人们已愈来愈认识到，剩余污泥处理是推广生化处理法迫切需要解决的重要问题。今后，随着废水处理量的增加，以及处理要求的提高，污泥处理问题将变得更为突出。

国外某些资本主义国家，对于污泥的处置，为了方便易行，往往只顾经济成本而不注意会否产生二次公害，故大多采用海上投弃、陆上存放及焚烧处理等消极处理方法。我国是“一切从人民的利益出发”的社会主义国家，我们发展工业的根本目的是为人民谋福利，因此，在发展工业的同时，必须注意环境保护，防止“三废”危害人民，这是我国发展工业的一个重要原则。

为了配合剩余污泥处理利用的研究工作，遵照毛主席“洋为中用”的教导，我们收集和整理了一些国外污泥处理的有关技术资料，汇编出版《国外剩余污泥的处理和利用》一书。本书将国外污泥处理的几种方法作一概述，并着重对污泥的浓缩、脱水、脱臭、去毒及污泥的利用与处置等问题，各选译一篇文章作概略介绍。此外，并按上述相应部分分类，将所查阅的近年期刊及专利，列资料索引 673 条，附录于后，以供从事给排水设计、污水处理及环境保护工作的同志们参考。

本书编辑过程中承上海市政设计院审阅和上海市化工七·二一工人大学协助翻译，特此致谢。由于我们水平有限，错误之处望批评指正。

上海科学技术情报研究所

一九七五年五月

目 录

综 述

剩余污泥的处置问题.....	(1)
----------------	-----

污泥的浓缩

用湿式氧化法净化废水和处理污泥.....	(8)
热处理法.....	(17)
净化污泥的消化稳定处理.....	(21)
污泥处理中混凝剂的作用.....	(26)

污泥的脱水

污泥脱水装置.....	(31)
污泥干燥装置.....	(38)
污泥的干燥和焚烧装置.....	(45)

污泥的脱臭和去毒

污泥脱臭装置.....	(48)
污水中有毒金属对庄稼的影响.....	(53)
工艺废水中重金属的去除技术.....	(59)

污泥的利用

布拉克伯恩市污泥在农业上的应用.....	(68)
利用净化污泥制作饲料.....	(71)
污泥焚烧灰作砖材的有效利用.....	(78)

国外污泥处理资料索引

污泥处理技术综述.....	(86)
污泥的浓缩.....	(87)
污泥的脱水.....	(90)
污泥的脱臭与去毒.....	(95)
污泥的利用和处置.....	(98)

剩余污泥的处置问题

一、概 况

在国外,对于含水率相当高,成分复杂易变的剩余污泥的处理一般是经过预处理(浓缩)、脱水后,再作最后处置的(处理或利用)。浓缩、脱水的目的是为了减少污泥的体积,以便于输送直至最终处置。

对于污泥的最终处置,目前国外都是只注意经济成本而不注意会产生二次公害,大多采用消极处理的方法,如海上投弃、陆上存放及焚烧处理。

海上投弃会污染海洋,但资本主义国家为了方便易行,仍然有采用此法,认为海洋有一定的自净作用。实质上,随着投弃量与质的扩大,会使海水中含氧量远低于海洋生物群所需氧量,严重破坏了海鱼的生活区。如美国纽约,每年把 382 万米³的污泥投至纽约港外指定的海区,现已发现该海区近 10 哩²的区域内,几乎所有的海底生物群都没有了,而且海底污泥的重金属浓度比无污染地区高 150~200 倍。

陆上存放和填土需要投弃场所,投弃场所易产生恶臭,投弃物受雨水冲刷会引起对水的污染;而深井排放会影响地下水。

污泥的焚烧处理是目前国外最通行的方法,他们认为该法比较经济,特别在大工厂及人口稠密的地区是有效的,可以使污泥的体积减少到最小量(减少到原有污泥体积的 5%)。如日本鹿岛石油化工联合企业的深芝处理场将污泥经重力浓缩及真空吸滤机脱水后,最终以多段炉焚烧处理。如果燃烧装置

有问题,燃烧不完全,焚烧法仍然会引起二次公害,但是,如果能控制燃烧装置充分燃烧及余热利用,该法还是一个比较经济的方法。

将污泥作肥料,施用于农田是彻底的最终处置方法,但是由于①液体污泥的运输问题;②长期使用对农作物是否有危害(特别是污泥中重金属的污染问题);③过多的氮、磷会污染地下水、地面水等问题尚未解决,因此国外对此是取慎重的态度。对含有毒物质的工业污泥不轻易使用于农田,一般是用生活污水或其中掺入部分工业污泥施用的。如瑞典约有 30% 的污泥用于农田,西德鲁尔工业区只有 19% 的污泥供应农业。

国外对污泥作肥料使用时注意如下几点:

①控制污泥重金属成分,如六价铬 <10.6 毫克/升,镍 <2 毫克/升,铜 <40 毫克/升,锌 <10 毫克/升,钼 <40 毫克/升。

②控制施用时间。一般认为应在每年春秋犁地时使用,并在 24 小时内翻耕土地,以减少气味及避免被水冲走。

③控制施肥对象。在污泥毒性不明之前,不准在蔬菜田或将要种蔬菜的农田使用,未消毒的污泥不能在牧草地或正在生长的作物地使用;不应撒在湿的、冰冻的或有雪盖的土壤上,因为污泥的含水率已经很高了。

二、污泥的浓缩

污泥的浓缩方法很多,主要分两大类,一类是改变污泥物理结构的方法,如热处理法、冷冻法、浮选法、重力法等,另一类是改变污

泥化学结构的方法,如混凝法、消化法、湿式氧化法(也可以达到最终脱水的目的)。目前在国外采用较多的是热处理法、化学混凝法、嫌气消化法。在欧洲(除了英国)大多采用热处理法,再经机械脱水,最后焚烧。该法从初试到现在已有60年的历史,工厂采用已有30年,在最近五年中,连续加热法已取得很大进展,日本也在开始引进这项技术。美国大多采用化学混凝法,最后作焚烧处理,目前还在进行大量的设计与安装。英国采用嫌气

消化法的较多,约占污泥浓缩的40%。湿式氧化法是当前的发展方向,目前世界上约有70个工厂在运转及建设中,其中美国有30个日处理100~8,000米³污泥的工厂在建设和运转中。日本自1964年引进此技术,现在已有5个日处理100~500米³的工厂。四日市石油化学工厂废水联合处理污泥发生量每日达干固体2.7~3.3吨,折合97%水分的污泥110米³/日,已投资1亿4千万日元,兴建了湿式氧化处理装置。

污泥浓缩方法简述表

	湿 式 氧 化 法	热 处 理 法	嫌 气 消 化 法
处 理 流 程			
操 作 条 件	压力 高压法 80~120 公斤/厘米 ² 中压法 40~70 公斤/厘米 ² 低压法 15~35 公斤/厘米 ² 温度 高压法 295~325°C 中压法 251~286°C 低压法 198~244°C 停留时间 35~45 分钟(逆流)	15~25 公斤/厘米 ² 200°C 30~45 分钟	0.1 公斤/厘米 ² 30~40°C 10~15 天
设 备 要 求	反应器 立式压力容器,为了保持原料和空气进行反应的必要时间,其直径及长度都比较大,且需用高抗拉强度,耐高温、高压的厚复合钢板,反应塔必须设计人孔及排放口,以便于清除塔内积聚物。 技术要求高。	基本上是一根导管所组成,管路没有短路,能耐压 30 公斤/厘米 ² ,最好用不锈钢。管外用粘土和铝片包住,隔绝热源。 技术要求低。	可采用消化器或消化槽,能储 10~15 天污泥容量。又能保温(30~40°C),对沉淀下的污泥能从底部抽出。设备较大。 采用槽较便宜。

(续表)

	湿 式 氧 化 法		热 处 理 法	嫌 气 消 化 法
设 备 要 求	热交 换器	型式: 逆流套管式 材料: 不锈钢 流量: 40 米 ³ /小时 压力: 常用压力 80 公斤/厘米 ²	型式: 逆流套管式 材料: 碳钢(最好用不锈钢)可用酸冲洗,防止积垢。 流量: 40 米 ³ /小时 压力: 最高 20 公斤/厘米 ²	—
	泵	增压泵,一般采用隔膜泵、蛇形泵或特殊油压置换泵。 扬程: 100 公斤/厘米 ² 流量: 40 米 ³ /小时	增压泵 扬程: 20 公斤/厘米 ² 流量: 40 米 ³ /小时	一般泵 流量: 40 米 ³ /小时
	压缩机	常用往复式压缩机,根据压力选定段数,一般用 3~6 段。	—	—
	加热器	蒸气锅炉	如果用蒸气加热,则采用锅炉; 如果用热空气加热,则采用热空气加热器	用一般热废气来保持温度
	其他 设备	脱臭,破碎机,筛,气水分离器,滗析槽,槽车输送	脱臭,破碎机,筛,积垢防止器,气水分离器,滗析槽,槽车输送	曝气槽,消毒污泥贮存槽,管道输送(比较经济,但投资费高)
处 理 效 果	除毒	去除氰、酚、硫化物较好,空气中无 SO ₂ 或其他有害气体。	去除氰和酚的效果比湿式空气氧化法差些。	不明
	脱臭	能脱臭,但须装脱臭器	不能完全脱尽,也要安装脱臭器。	不能脱臭,须安装脱臭器
	COD	COD _{Cr} 及 COD _{Mn} 降低约 80%	降低 60%	降低 46%
	BOD ₅	仍较高	较湿式法低	降低 82%
	杀菌 消毒	完全被杀菌	完全被杀菌	完全被杀菌
经 济 成 本	脱水率	20~95% (根据压力而定) 不用加助滤剂	12~20% (不用加助滤剂)	少量
	机械脱 水性	好	好	较差
	改良 土壤	较热处理法差	中等	好
	装置 占地	小	小	较大
	投资	大	小	大
经 济 成 本	操作费	大(电力、蒸气)	小	中
	运输费	小	中	大

根据上述列表,将几种方法作一比较:

1. 操作条件:

湿式氧化法最苛刻,有高压法(80~120公斤/厘米²),中压法(40~70公斤/厘米²),低压法(15~35公斤/厘米²),操作压力高,温度高(198~325°C);而热处理法相对较低,压力为15~25公斤/厘米²,温度200°C。消化法的操作湿度仅30~40°C。

2. 反应器的材质:

湿式氧化法对材质要求高,要用不锈钢、镍钢、钛钢等。

3. 反应的设备:

消化法由于处理周期长,所以需要污泥贮槽,设备占地面积大;化学混凝法一般用一只混合反应器,反应温度亦低,所以设备简单;热处理法,由于温度高到180~200°C,设备相应就复杂些,要加热设备和压力泵等;湿式氧化法需要高压蒸气锅炉,高压空气压缩机等。

4. 成本:

从投资成本看,化学处理法较低,约7.8美元/吨干固体,热处理法约10.6美元/吨干固体,但化学处理法操作成本高,由于需加大量混凝剂所致。如以总的成本计算,处理每吨干固体,热处理法为1.3美元,嫌气消化法(无发电设备)为1.4美元,化学处理法为1.5美元。

5. 处理效果:

(1) 脱水性:

湿式氧化法较好,由于其同时起脱水作用,所以处理后污泥的固体量约为40~50%,甚至在湿式氧化燃烧时,污泥的体积可减少到为原来的5%以下;热处理法仅次于湿式氧化法,较其他浓缩法脱水效果好,浓缩后,污泥的含量达12~20%,而一般的浓缩法为10%左右;化学混凝法需添加混凝剂,如单独采用氯化铁就不能使污泥脱水到80%以下,补加消石灰能改进脱水效果,但其投加量较大。如以处理浓度为6,800 ppm

的污泥为例,投加氯化铁29.3% (对于污泥来说),则需加消石灰58.6%才能达到滤饼含水率为82.6%的效率。如投加氯化铁58.6%,则需加消石灰117.2%,虽然脱水效果相同,但过滤能力有所提高,后者为10.6公斤/米²·小时。前者为4.3公斤/米²·小时。

(2) 肥效:

消化法处理后的污泥肥效基本上100%的保存,热处理法约60~70%,湿式氧化法约40~50%。

(3) 毒性:

湿度越高,污泥中的有机成分分解得越充分,因此湿式氧化法处理后的污泥毒性最低,热处理法次之,消化法较差。但上述方法都不能去除重金属。从污泥的消毒程度来说,湿式氧化法、热处理法及消化法都能起到完全杀菌的作用。因此处理后污泥可以考虑作为农田利用。化学混凝法虽然加消石灰能杀菌,但由于污泥的无机物增加,会影响施肥效果,并还可能会引起流行病。

(4) 后处理效果:

彻底的湿式氧化法可以起到最终脱水的作用;热处理法浓缩效果好,如果后面配上机械脱水,可以起到较好的脱水作用,如用压滤机脱水可以脱到污泥含量为45~50%,如用离心机脱水可以脱水到污泥含量为50%左右,而且不需添加混凝剂。如用真空脱水可以脱到含水率为75%左右。相应采用焚烧法处理滤饼的量也较化学混凝法低;化学混凝法需投加大量的混凝剂,约为污泥干固体重量的6~20%,则滤饼体积增加,使最终处理的负荷也加大。

本市对污泥的浓缩方法也作了研究,采用化学混凝方法已见诸于生产。如织袜四厂以聚合氯化铝作混凝剂。每立方米含水99.5%的剩余污泥投加聚合氯化铝0.57公斤(约0.17元),与投加三氯化铁比较,其用量仅为后者的1/2,而且腐蚀性小,又较经济。

上海渔业机械研究所对养鱼池底里的污

泥(主要是鱼排出的粪)曾用聚丙烯酰胺作混凝剂进行浓缩试验,据说用量很少,处理 1 米³污泥仅化 9 分钱的聚丙烯酰胺(聚丙烯酰胺由兰州白银公司矿山选矿用药厂生产)。

另外,兰州化学公司正在作湿式氧化法的试验。

三、污泥的脱水

污泥经浓缩后,其含水量一般还在 90% 左右,因此需要进一步脱水。目前国外广泛采用机械方法脱水,常用的有三种:真空过滤、加压过滤与离心过滤。其中压滤法比例最高,约占 50%。在美国未能得到广泛使用。日本四日市石油化工废水的剩余污泥是用压滤法进行脱水的。日本鹿岛深芝处理场是用真空过滤机脱水的,真空过滤机的直径 3.5 米,长 4.2 米,过滤面积 46.11 米²,共用了 20 台,处理污泥量为 2,480 米³/天(折合干污泥量 98.2 米³/日)。

对于污泥脱水方法的选择,首先应考虑污泥的特性、处理量以及与脱水机械相适应的前处理方法。然后再考虑尽可能选用连续操作自动化程度高的、设备费用低、占地小、脱水效果好的方法。

下面就三种机械脱水方法作一比较。

1. 脱水效果

压滤法最好,由于其使用的压力较高,脱水后,滤饼含水率为 50~70%;离心法次之,滤饼含水率为 75~80%,如果前处理用热处理法浓缩,则不需添加混凝剂,滤饼含水率可达 50% 左右;真空过滤法的滤饼含水率为 75~80%。

2. 投资与操作成本

离心脱水法的成本约为真空与压滤法的 60~70%。

3. 自动化程度

离心脱水的操作可以达到连续自动的程度,并且又是密闭操作,不发生臭气,离心机

离心脱水机与真空过滤机的成本比较*

项 目	成 本	
	离 心 机	真 空 过 滤 机
投资成本(美元)		
设备	38,000	48,000
装置	5,700	15,000
	43,700	63,000
操作成本(美元/年)		
动力(0.015 美元/度电)	410	670
药品(8 美元/吨干固体)	3,600	3,600
维修	1,000	1,000
管理费(4 美元/时)	1,820	5,460
折旧费(20 年)	3,360	4,850
(每年 4.5%)	6,830	10,730
每年总成本 (美元/吨)	10,190 美元 (22.70)	15,580 美元 (33.40)

* 以处理量为 450 吨干固体/年计。

不需用滤布;真空过滤机只能半自动连续操作,主要是由于过滤带的堵塞,需要更换;压滤机一般是手工操作,间歇处理,过滤能力低,如果要自动操作,尚需添加辅助设备。

目前,本市对污泥的脱水方法作过多种试验及应用。如上海织袜四厂的印染污水从曝气池产生的剩余污泥是经自然沉降,投加混凝剂后,用板框压滤机进行脱水的。压滤机过滤面积 6.3 米²,脱水滤饼的含水率 75% 左右,其耗电 5.7 度/1 米³污泥。脱御滤饼为手工操作,劳动强度大,以每天处理 240 吨印染污水计,剩余污泥量为 3~4 吨/天,压滤机每三天出二次料,一次为 150 公斤干污泥。

上海化纤六厂在生产中使用了转筒式离心分离机,用于浆粕黑液中短纤维的回收。离心机的最大转速为 1,480 转/分,电机功率为 17 瓩/小时、离心机直径 600 毫米,长 2 米,占地面积约 4 米²,其纤维回收率为 70~80%。

上海市政研究所、上海渔业机械研究所及隧道公司一起试验了真空带滤、高速离心过滤、低速离心过滤、振动筛与水力旋流等五种脱水方法。

四、污泥的最终处置

国外对污泥的最终处置已在第一部分作了简述,这里主要介绍污泥的利用及焚烧。

1. 污泥的利用

据有关资料报道,石油化学联合企业排出的污泥中含有氮、磷及蛋白质氨基酸的成分(见下表)。

单位: %

SiO ₂	Ca	Mg	Fe	Cu	Zn	Mn
2.01	13.8	1.18	4.65	0.07	0.04	0.10
Cr	K	P	总氮	灰分	粗蛋白	粗脂肪
0.06	0.26	2.01	6.85	36.3	42.9	0.52

由此可见,污泥是一种菌体肥料,它具有化学肥料所没有的有机质肥料的特点:①具有多量的比较均衡的肥料成分;②具有腐殖质胶体,能使土壤形成团粒结构及保持养分的作用;③氨基酸等能调节植物的生长,并促进物质的生成;④可改善土壤的保水性与透气性。

近年来,国外作为肥料使用的剩余污泥大多数是生活污水或生活污水中掺部分工业污水后,经生化处理产生的。单纯的以工业剩余污泥用于肥料的仅是少数,并尚在试验之中。

污泥利用大致有以下几条途径:

(1) 液体灌溉

用于液体灌溉的污泥多数是经消化处理后产生的消化污泥。如美国芝加哥,十年来用污泥灌溉农田已取得了一些经验,1971年的用量已达810吨/天(干固体量),其中消化污泥较多,约占48.4%,热处理法污泥占25.6%,用湿式氧化法脱水的污泥占18%。经试验,每亩土地,每年约施上5厘米厚就能满足土壤肥料的要求,经过污泥喷洒的土壤谷物高2.44米,而未施用的地区谷物仅高0.91米。另据西德报道,慕尼黑的城市消化

污泥用于农田肥料可增产60~80%。

(2) 增加土壤厚度

德国 Niersverband 已使用消化污泥灌溉年,效果良好,每年用量有所增长,不低于27万吨,一般在7~9月用得较多。Hertfordshire 每年有1,900万吨³(含固体7%)污泥灌溉农田,面积25,500亩(17公里²),则每年增加土地厚度50毫米,灌溉75,155亩(50公里²)的农田,则三年内增加25毫米(1吋)。

(3) 种植保护林带

将污泥覆盖林带土壤,有一定肥效。种植森林既绿化环境,又起到净化大气的作用。

(4) 脱水污泥作基肥

日本德山石油化工公司试验了将乙醛、丁醇废水处理后的脱水污泥经干燥(含水10~20%)作基肥使用。污泥的成分为含总氮4~7%,全磷3~5%,全钾0.2~0.3%。试验的作物有油菜、水稻及黄瓜,并与其他肥料如硫酸铵、尿素、蓖麻子油渣、菜籽油渣作对照,证明无严重的发芽损害。

(5) 改良土壤

脱水污泥投加石灰消毒后,加热形成干污泥可改良土壤。

(6) 作饲料

英国长期把污泥施于草地,牧草生长葱郁,饲养率也增加。如果没有有害成分的话,作鱼类饲料也是有价值的,因为其中含有较多的精氨酸及甘氨酸。

(7) 焚烧灰作建筑材料

国外将污泥焚烧后的焚烧灰用作建材砖头。如果用72%污泥干灰和28%碎砖,添加水泥和砂制成4×4×16厘米砖头,经28天老化后,其强度可达458公斤/厘米²。

本市对剩余污泥的利用目前尚处于研究阶段。印染污水经生化处理后的污泥,脱水后作肥料使用已有例子。如上海织林四厂漂染车间的染色污水通过表曝处理,产生的剩余污泥,经板框压滤脱水后,将含水率75%

左右的滤饼运往川沙、南汇农村作水稻田的肥料使用,肥效很好,目前,经上海卫生防疫站对作物分析未发现有有毒成分在作物内积累,但长期使用的后果如何,尚待继续观察。又如合肥棉纺印染厂,他们对印染污水的剩余污泥性质作了分析,其干污泥中含氮量达5.93%,磷1.18%,钾0.013%,则100斤干污泥相当于人粪尿590斤(以含氮计),相当于硫酸铵30斤,相当于磷酸氢钙7斤,如以含水95%湿污泥计,则其含氮0.295%,磷0.059%,钾0.0005%,这样100斤湿污泥相当于人粪尿30斤(以含氮计)。经水稻、小麦、蔬菜田等试验发现印染污泥肥料肥效长,可以使蔬菜生长期长,病虫害少,收获量一般都比较髙。

上海织袜四厂的脱水干污泥曾提供其他初建生化处理构筑物的单位作培菌接种用。

2. 污泥的焚烧

常用的污泥焚烧炉有多段炉、流化床炉及回转炉,其他还有喷流床炉及急骤干燥炉等。污泥在液相状态下直接进行处理的方法有湿式氧化法等。

用多段炉焚烧污泥,目前美国有125座在操作使用,尚有35座在建设中。

流化床焚烧炉在国外也是广泛使用的,据统计有70余座,其中日本有十座。其处理成本比多段炉高20美元/吨干固体,实际操作成本在3~5美元之间。流化床处理能力有每天数吨到数百吨,最大可达400吨/天。与其他焚烧炉比较,流化床炉有如下优点:

① 炉子结构简单,接触高温的金属部件少,故障也少;

② 污泥的干燥与焚烧发生在同一床内,使易产生气味的挥发份烧去,从而减少了空气污染问题;

③ 可以间歇操作,重新开车时加热期短;

④ 灰的排出是靠废气带出的。

回转炉对污泥数量及性状变化适应性强;炉子结构简单,炉内只有耐火材料,驱动装置在炉外,减少了发生故障的原因;温度控制容易,可得到稳定的焚烧管理;污泥与燃烧气体逆流移动,所以能利用燃烧废气的显热。主要缺点是占地面积大,投资费较其他炉子高,虽然焚烧灰能在炉内烧结,但重油消耗量颇大。

下表为三种炉子的比较表

	流 化 床 炉	多 段 炉	回 转 炉
焚烧效率	98.5%	90~93.5%	—
热 效 率	67%	53~67%(包括后燃器)	—
建 设 费*	55~65	70~75	100
焚 烧 炉	1	2	2.5
热交换器	必 要	不 要	—
后 燃 器	不 要	必 要	必 要
基础面积	小	大	特别大
占地面积	35	50	100
维持管理			
炉 寿 命	15 年	10 年	5 年
内衬修补	几乎没有	2—3 年	每 年
补助燃料	20~30 升/吨滤饼	20~30 升/吨滤饼	30~50 升/吨滤饼
电力消费	1.2 千瓦·小时/吨滤饼·日	1 千瓦·小时/吨滤饼·日	
升温时间	没 有	2~4 小时	2~4 小时

* 以一种炉子为基准进行比较

用湿式氧化法净化废水和处理污泥

为了适应今后越来越扩大的排放规定, 废水处理办法必须经得起水质变化, 必须具有可靠性和普遍性。从此观点来看, 焚烧法(广义来说即氧化法)对有机性废弃物是最可靠、最普遍的处理办法。目前, 焚烧法大致可分为一般的干式燃烧和湿式氧化, 并且干式燃烧中又有立式多段炉、卧式回转炉、流动床炉、喷流式和喷雾式等。本文叙述的是有关湿式氧化法的技术。

一、湿式氧化法概要

所谓湿式氧化法即, 溶解的或悬浮的有机物、还原性无机物等的一部分, 有时几乎达

到全量, 不经过过滤、蒸发等脱水、浓缩工序, 就以液状或流动状的淤浆状态, 在高温高压下, 同空气中的氧或高浓度的氧进行氧化的方法。简单的实验可以在 0.8~10 升左右的高压锅中, 放入几分之一原料(被处理物), 盖上锅盖, 再压入氧化所需要的空气, 使内部保持规定的压力, 如 70 公斤/厘米²。然后用高压锅外壁的电热器将被处理物加热, 并维持在所规定的温度, 如 230°C, 同时用电磁搅拌器或振荡法, 使原料和空气充分混合搅拌, 在规定的时间内, 如 30~60 分钟内, 连续进行空气氧化。反应结束后, 冷却高压锅, 放出氧化生成气, 大部分原料成为液状而残留下来, 可进行需要的分析和试验。

表 1 干式燃烧和湿式氧化的比较

	干 式 燃 烧	湿 式 氧 化
火 焰	有	无
温 度	700~1200°C	120~320°C (多数在 230~260°C)
压 力	大致接近大气压	10~210 公斤/厘米 ² (多数在 20~80 公斤/厘米 ²)
反 应	放热反应, 一般先进行分解反应。	与干式同样是放热反应, 但为自由基连锁反应, 先进行溶解作用, 一面生成中间体, 一面进行氧化。
氧化(燃烧)程度	大致完全氧化	0~99%
生 成 物	(1) 废气; (2) 燃烧灰	除了废气(氧化气体)和氧化固态物外, 多数生成与原液大致等量的氧化液。
前 处 理	一般需要加药品、热处理、过滤、蒸发等脱水及浓缩操作。	如有一定的有机物浓度, 就不需要脱水和浓缩, 也不要外部热源(自燃)。
后 处 理	废气再度燃烧(脱臭)	(1) 废气的脱臭; (2) 除去氧化固态物的脱水; (3) 氧化液的再处理或稀释等。
需 要 的 物 资	(1) 脱水或浓缩用的燃料或药品; (2) 燃烧用的补助燃料。	一般正常运转时, 不需要外部热源, 但动力(特别是空气压缩机的动力)所需要的量较大。

湿式氧化法很早就开始了,在1912年,用亚硫酸纸浆废水在20大气压的空气中,于190°C温度下进行了湿式氧化。以后,也有许多研究人员用湿式氧化法处理纸浆废水,虽然生产了甲醇、醋酸钠、香子兰酸等,但都半途而废,在工业上没有得到特别的发展。到了1954年,美国人Zimmermann对广泛范围的废水进行了高度氧化连续处理,包括动力回收、药品回收等,取得了专利权,建立了今天的基础,同时建设了一批实用装置,达到了今天的规模,因此,湿式氧化法用始创者的名字称为Zimmermann Process,略称为Zimpro法。湿式(空气)氧化,湿式(空气)燃烧都是同一意思,此外,氧化反应时,不发出光和火焰,因此,也称无焰燃烧。

就“氧化”来看,干式燃烧和湿式氧化的原理大致相同,但两者之间在实用上有不同之处,如表1所示。

二、湿式氧化法的效力

污泥和有机性废水经湿式氧化后,除少数例外,一般都具有如下几个效力。

① 提高了脱色、脱臭和透明度的效力,降低了浑浊度;下水污泥与纸浆蒸煮废水的黑色物质由黄褐色变成淡黄色,透明度显著提高,还减少了臭味。

② 能去除有害有毒的有机物和无机物、

COD-Cr、COD-Mn、BOD₅、悬浮物;容易分解与去除氰化物,也能相当有效地去除苯酚与正己烷提取物(油分)。一般COD-Mn的去除率比COD-Cr还要高。提高温度和压力,空气使用得越充分,湿式氧化效力就更大。因为在氧化过程中出现了可溶化现象,所以,有机酸和BOD₅在中温氧化处理中,反而有增加的情况,要减少此种情况,就需要进行相当高的高温处理(280~320°C),特别是抗氧性大的物质,如吡啶、苯类等尤应高温处理。

③ 改善了对鱼类的毒性极限。

④ 下水污泥和大多数污泥经过湿式氧化显著提高了沉淀性能,经过2~3小时的静置就能沉淀结束。作为脱水指标的过滤比抵抗值相差显著,如表2所示,不添加药品就容易过滤与脱水,脱水滤饼的含水率减少到50~60%,外观与性质和一般潮湿的土块没有大的差别。表3为各种污泥氧化生成物的过滤特性。

⑤ 污泥和污物经过湿式氧化,留下的都是稳定的无机物质,减少了数量和容积,使废弃处置更容易。

⑥ 有机磷化合物经过湿式氧化,成为钙盐和镁盐而沉淀,多数能从氧化(分离)液中去除。

⑦ 经过湿式氧化,BOD₅的基质起了变化,其后就容易进行生物处理。不能进行生

表2 污泥氧化后的比抵抗

污 泥	污 泥 在 不 同 温 度 中 氧 化 的 数 值					
	未 氧 化	150°C	175°C	200°C	225°C	250°C
初沉生污泥	0 967	19 26	28 3	45 5	66 9	83 4
初沉消化污泥	0 824	16 21	23 13	49 9	60 6	81 3
活性生污泥	0 18,700	10 741	19 14	42 14	61 12	72 8
消化混合污泥	0 2,170	13 40	40 6	63 7	78 9	85 4

注:各栏上面一项数据表示氧化度百分比(COD-Cr去除率);下一项数据表示过滤比抵抗,秒²/克×10⁷。

表3 氧化热处理下水污泥的特性

污 泥	增稠剂提取 固态物浓度 (%)	真空过滤速度 干固态物量 (公斤/小时·米 ²)	脱水滤饼 含水率 (%)	悬浊物回收率 (真空过滤机) (%)	脱水滤饼的密度 公斤-干固态物量/米 ³	
					粗	密
初 沉 污 泥 (0~10% 低氧化度)	6~10	75	65~75	95~100	290	400
初沉、剩余污泥混合物 (0~10% 低氧化度)	6~10	50	60~70	90~95	320	400
剩 余 污 泥 (0~10% 低氧化度)	6~10	15~25	55~65	85~90	400	560
消 化 污 泥 (0~10% 低氧化度)	10~12	15~25	55~65	85~90	480	640
消 化 污 泥 (40~50% 中氧化度)	10~12	25	50~60	80~90	560	800
消 化 污 泥 (70~100% 高氧化度)	12~15	25	45~55	80~90	640	960

物处理的废水经过湿式氧化后,也变为可以进行生物处理。

⑧ 开拓了回收有效药品和循环再利用的途径,例如,从纸浆蒸煮废水中回收蒸煮用的无机药品(碳酸钠、硫酸钠),从废水的凝聚污泥中,选定适当条件进行氧化回收凝聚剂(硫酸矾土、氢氧化铝)以及使活性炭再生等。

⑨ 湿式氧化对废水的调理及预处理是有效的,过去几乎不采用的低温氧化和空气的热处理工艺,近来有了迅速发展,目的是为了便于过滤与提高脱水性能,也有用于燃烧的前处理中。

⑩ 有机氮化合物的可溶性显著提高。

⑪ pH 随着含有物质和分解氧化结构、氧化度(COD 去除率)的不同而变化。一般 pH 下降的情况较多,原因是生成了有机酸,上升的情况主要是由于氢化合物分解而生了氨氢。此外,含有硫化物(多硫化钠)的废水,即使是碱性的废水,由于氧化后生成了硫酸,使 pH 降低。

⑫ 重金属情况:对某种污泥进行了实验,在 200°C 左右的低温氧化中,氧化液内溶出了相当多的镉、铜、锌,但温度上升到 250°C 时即使增加反应时间也难以溶出。相反,在

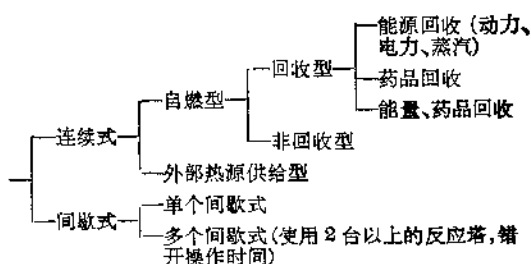
高温中铬的溶出量增加。重金属类的溶出或沉淀现象,受到污泥中金属化合物的形式、共存离子的相互作用,氧化反应前后的 pH 等的影响,故是相当复杂的。

三、湿式氧化工艺的概要

1. 湿式氧化工艺的分类

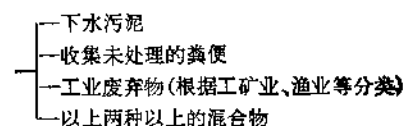
湿式氧化工艺可以从各种观点进行分类如下:

(1) 按照处理方法分类



(2) 按照处理目的进行分类; 参照(3)项。

(3) 按照处理对象分类



(4) 按照处理程度分类

- 高压氧化法 HOP (氧化度, 即 COD 的去除率达 65% 以上)
- 中压氧化法 IOP (COD 去除率达 30~60%)
- 低压氧化法 LOP (COD 去除率达 30% 以下)
- 热处理法 HTP (不使用空气)

(5) 按照附属设备的有无、种类、配合等分类

考虑前处理、后处理、脱水设备等等的因素。

2. 工艺的代表性例子

图 1 为中压氧化法浓缩处理剩余污泥, 采取连续式自燃非回收型工艺。

从浓缩槽中间歇引出的污泥(其 COD 为 30~45 克/升)一面贮存在污泥贮槽中, 另一方面又用升压泵将压力提高到 80 公斤/厘米²。氧化所需的空气用压缩机压缩到大致相同的压力, 在升压泵的出口处, 污泥与空气混合。混合物通过第 1 热交换器、第 2 热交换器, 在蒸汽加热器中加热到开始反应所需的温度 190~200°C, 于是进入反应塔下部, 经过高温反应变为生成物。在向反应塔上部上升期间, 污泥中的大部分有机物被压缩机压

进的空气中的氧分解氧化, 产生了大量的反应热, 塔内压力保持到 70 公斤/厘米², 只有一部分水分蒸发, 大部分的反应热使污泥与空气混合物的反应温度进一步上升, 促进分解和氧化反应。

此结果, 氧化度大约达到 60%, 从塔顶流出时的温度为 230~240°C, 加热前述的热交换器中的原料空气混合物, 这时温度大约冷却到 80°C, 再用 PVC (压力调节阀: 此阀控制高压部的压力) 使压力从 50~60 公斤/厘米² 一下子减压到大气压左右, 然后流入洗涤器中, 在此, 比重小的氧化气体(废气)分离在洗涤器上方, 经过脱臭后放至大气中。

另一方面, 分离在洗涤器下方的氧化混合液流入到固液分离槽中, 进行沉淀分离, 但经过氧化处理, 结果使沉淀与过滤都得到了显著的改善, 因此, 只要静置 2~3 小时就可以了。浮游物质经过分离变成了澄清的氧化液(上澄液), 此氧化液再次送入活性污泥处理装置, 进行 BOD₅ 的脱除。此外, 在固液分离槽底部大约浓缩到 8% 的氧化污泥用下

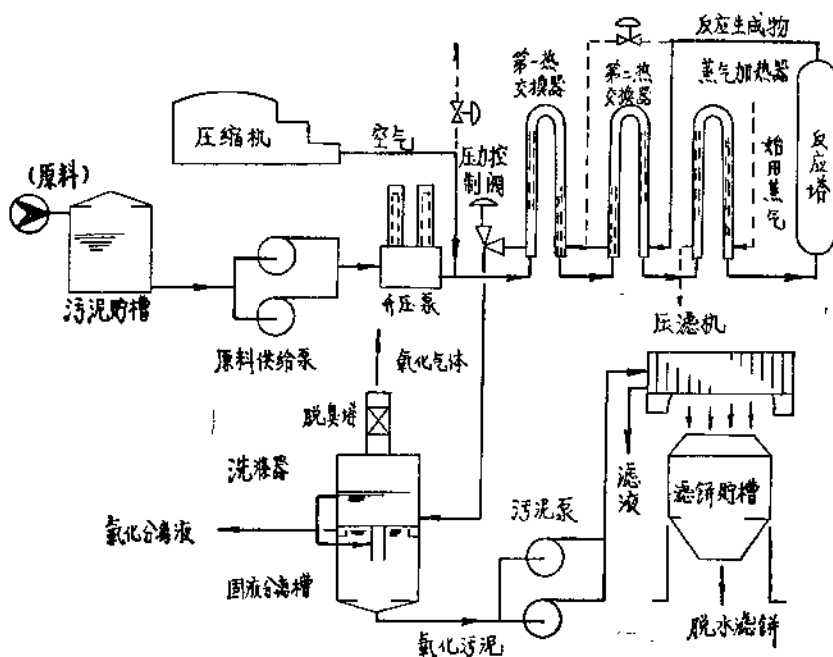


图 1 剩余污泥氧化装置流程图

面的脱水机(此例中使用的脱水机是半自动化的压滤机)不添加药品就予以脱水, 形成大约含 55% 水分的脱水滤饼(氧化固态物), 经过滤饼贮槽, 搬到外面, 进行填土或废弃。此外, 根据需要, 设置降低污泥硬度的苛性钠等的药品注入装置和热交换之类的硝酸洗净装置。当装置开始运转时、硝酸洗净时、原料发热量减低和负荷过量时, 都需要蒸汽源在 18 公斤/厘米² 以上。

图 2 是蒸气发生工艺流程图, 因为 COD 高的纸浆蒸煮废水或食品废水等经过高度氧化, 放热量甚多, 因此, 利用此剩余热量, 产生 40 公斤/厘米² 左右的饱和蒸气提取到系统外进行利用。

此外, 如图 3 所示, 还可用于动力回收工

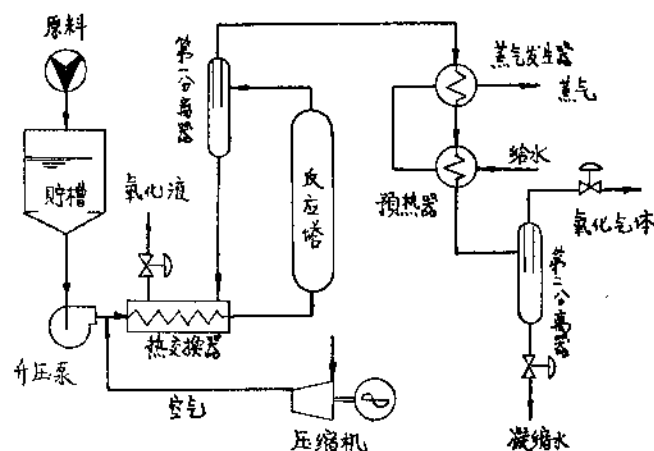


图 2 蒸气发生工艺流程图

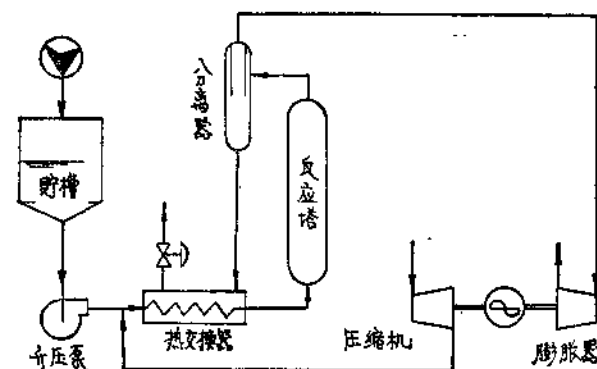


图 3 动力回收工艺流程图

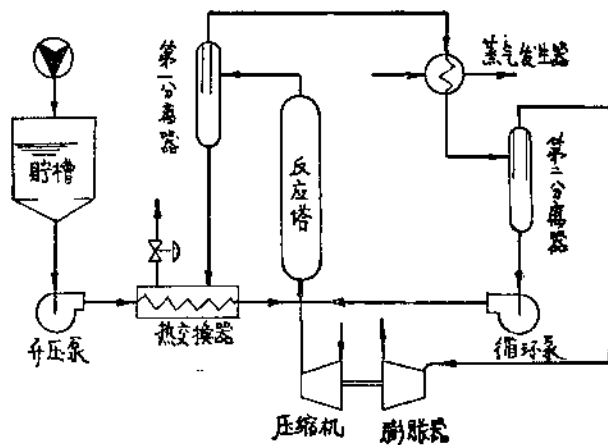


图 4 循环工艺流程图

艺上。即通过氧化气体与压缩器连结在一起的膨胀器或废气透平, 来回收空气压缩所需的动力或用来发电。

图 4 是循环式工艺, 适用于有机物浓度为 10% 以上的溶液状浓稠废水。大半有机物被氧化, 产生了反应热, 但为了避免水分全部蒸发尽, 使蒸气发生器的凝缩水向反应塔循环进行再利用, 因此, 小的热交换器也行, 根据条件甚至完全不需要也可以。

间歇式工艺只适于极小的规模, 装置简单, 操作限于白天, 但一般热回收较困难, 效率也较低。

3. 机器组成

湿式氧化装置在内容和外观上都类似于化学工厂的化学装置, 组成机器主要有升压泵、压缩器、热交换器、反应塔等。

① 压缩器。一般使用卧式 3~6 段往复的、加油、水冷式, 但也有采用不须加油的压缩器。浓稠废水的高压氧化装置中的压缩器相当大, 价格和占地都占很大的比例。

② 在夹杂物少的溶解性废水中, 升压泵一般使用柱塞式或高速回转的离心式为好, 但是对于污泥和没有处

理过的粪便,为了防止泵磨损,选择稍为特殊的油压置换型。

③ 在处理污泥和未经处理的粪便时,采用流动无岔路的立式逆流套管式热交换器,以几个同样的细销并列的形式。对于悬浮物少的工业废水,采用多管式的热交换器为好,价格与占地也都有利。

④ 反应塔是立式压力容器,因为要经得起最高温与最高的压力,因此是使用不锈钢、镍钢、镍、钛、钛合金等的包层钢材。

四、湿式氧化装置的计划

1. 处理目的和排放规定

2. 原料的选择

当原料中含有氯离子、硫酸钙、盐类、酸、碱、矿油、砂等的杂物、橡胶、塑料等的软化粘性物质、磷酸铝等的凝聚性物质,而不能以简单的方法去除时,那就要对腐蚀质、铜垢、堵塞、腐败物质、臭气等预先采取适当的措施。

3. 原料的 COD 和放热量

作为湿式氧化对象的原料的 COD,在技术和经济上看,考虑为 15~200 克/升,但一般最好是 30~120 克/升。如果用千卡表示 1 升原料的放热量,相当于用克/升表示的 COD 的 3.1~3.5 倍,因此,如果测定了 COD,除少数例外,就能知道放热量的大概值。

4. 处理的程度(氧化度或特定成分的去除率)

如前所述,处理程度大致分为低压、中压、高压氧化,在考虑了原料性能、处理目的、排放规定、经济性等后再决定处理程度。虽然所有的实验数据是基础,但是此处理程度的决定是最重要的,而且是相当复杂的问题。

5. 反应温度和压力

此两者之间有相当密切的关系,它们由蒸发率和系统的热量平衡来决定,然而,大体的标准是 230°C/45~60 公斤/厘米²、250°C/70~85 公斤/厘米²、280°C/105~120 公斤/

厘米²、300°C/140~160 公斤/厘米²、320°C/200~210 公斤/厘米²。

W 氧化反应后的氧化气体单位重量中含有的水蒸气量 (公斤/公斤)

T 反应塔出口温度 (°K)

R 气体常数=82.06 大气压·厘米³/克-分子

π 反应塔出口的总压 (大气压)

P_s 在温度 $T^\circ\text{K}$ 中的水蒸气分压 (大气压)

V_s 在温度 $T^\circ\text{K}$ 中的水蒸气比容 (厘米³/克)

M_g 氧化气体的平均分子量=29

如果将氧化气体作为理想气体,则,

$$W_s = R \cdot T / (\pi - P_s) V_s \cdot M_g \\ = 2.83T / (\pi - P_s) \cdot V_s$$

但是,一般计算值与实测值稍有偏差,但能够充分供给实用。

6. 反应时间和混合搅拌

湿式氧化是有机物稍慢的燃烧反应,初期反应速度大,逐渐缓慢,经过 30 分钟左右,反应大部分结束,多数是 60 分钟达到平衡状态,但是,结构复杂的废水和污泥需要充分地进行实验。

7. 氧化生成物的处置

(1) 脱水滤饼(氧化固态物)

在处理下水污泥与剩余污泥时,生成了大量的脱水滤饼,表 4 示出了美国与日本有有机物氧化度约 60% 的脱水滤饼的分析。作为处置的方法有填土、海洋废弃、用于农林、及其他利用(改良砂质土、果园的营养剂)。

(2) 氧化液的处置

普通氧化液 BOD_5 达到数千毫克/升,因此,一般需要使用活性污泥法进行再处理。处理下水污泥和剩余污泥时,最好将氧化液以原态送入活性污泥装置进行处理,但是,因具有“返回现象”, BOD_5 大约增加 10%,固态物负荷大约增加 5%,因此,曝气用空气量和湿式氧化装置必须保持充裕。一般,氧化液