



污泥超临界水气化影响因素的研究进展

石德智, 马彩灵, 张涵博, 刘嘉宇, 蔡桦伊, 童海航, 罗 丹, 吕梦莹

(重庆大学环境与生态学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

[摘要] 超临界水气化技术利用水在超临界状态的特殊性质将污泥中的有机物高效转化成 H_2 、 CH_4 、含 $C_2\sim C_4$ 的烷烃等混合气体, 是一种新型且高效的城市污泥、工业污泥处理技术, 实现了废物减量处理与清洁能源回收。介绍了该技术的机理及工艺流程, 结合不同类型反应器的情况, 系统总结了污泥自身性质、反应温度、反应压强、反应时间、催化剂等因素影响气体产物组成及产量的研究进展, 并对未来超临界水气化污泥面临的技术挑战与前景方向进行了展望。

[关键词] 超临界水; 气化; 污泥; 催化剂; 影响因素

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)01-0040-10

Research progress on influencing factors of supercritical water gasification of waste sludge

SHI Dezhi, MA Cailing, ZHANG Hanbo, LIU Jiayu, CAI Huayi, TONG Haihang, LUO Dan, LÜ Mengying

(College of Environment and Ecology, Chongqing University, Key Laboratory of the Three Gorges

Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing 400045, China)

Abstract: Attributing to the special nature of water in the supercritical state, supercritical water gasification (SCWG) could efficiently transform organic matter of sludge into mixture of gas containing H_2 , CH_4 , alkane($C_2\sim C_4$) and so on. It has become a new and highly effective technique for sewage and industrial sludge disposal, which achieve the objectives of waste reduction and clean energy recovery. This paper summarized the basic principles and process flow diagram of SCWG. Based on analysis of different types of reactors, research progress on main influence factors such as of characteristic of sludge, reaction temperature, systematic pressure, reaction time, and catalyst on the component and yield of gas from SCWG were concluded systematically. The technical challenges and future research direction for SCWG were also prospected.

Key words: supercritical water; gasification; sludge; catalyst; influence factor

目前生物法是应用最广泛的生活污水处理技术, 应用过程中会产生大量剩余污泥, 称为城市污泥^[1-2], 工业废水生物处理以及石油化工等工业生产中也不可避免地产生各种污泥, 称为工业污泥^[2]。污泥是一种富含有机化合物、微生物的生物质废弃物, 由于含水率高、脱水困难、成分复杂且处理成本高, 污泥的处理处置一直是亟待解决的难题^[3], 迫切需要找到一种绿色、高效的处理技术途径。超临界水技术处理污泥不仅无需对污泥干燥, 反应速率也非常快, 可在短时间内完成反应^[4]。在超临界条件下, 水的气相和液相的特征差别消失^[2]。此时超临

界水具有两相的性质(液体的溶解特性和气体的传递特性), 并表现出更相似于非极性有机物的性质, 根据相似相溶原理, 超临界水可以与大多数有机物和气体完全互溶, 但无机物在其中的溶解度却很低^[5]。由于超临界水特殊的介电常数和溶解性, 使其成为一种具有特殊优势的反应介质并得到人们的广泛关注。超临界水气化(Supercritical water gasification, SCWG)技术将污泥转化分解成 CO_2 、 H_2 、 CH_4 、含 $C_2\sim C_4$ 的烷烃等混合气体^[6], 并可通过添加催化剂和能量回收进一步增强效益。与目前常用的污泥处理处置方法相比, 产生的 H_2 和 CH_4 均具有较高的能

[基金项目] 国家科技支撑计划项目(2014BAC29B01); 重庆市科委社会事业与民生保障科技创新专项(CSTC2015shmszx20020); 重庆基础科学与前沿技术研究专项(CSTC2017jcyjAX0035)

量可回收利用和较低的温室气体排放等优点,是当前污泥处理技术中最为理想的技术之一^[7]。与污泥厌氧消化技术相比,SCWG能产生更多的 H_2 、 CH_4 等可燃气体,对其进行提纯后可做再生能源利用,但由于预期的超临界产物和产量是可变的^[8],如何使产生的可利用可燃气体含量最大化已成为目前许多学者的研究方向^[7]。SCWG技术处理污泥已成为研究热点,在污泥处理过程中使用了不同类型的反应器,在反应机理、影响因素等方面的研究也不断深入,为污泥的处理处置提供了新的思路。

1 污泥 SCWG 技术的机理及工艺流程

SCWG技术不使用氧化剂,在水的亚临界状态下先以水解为主,将污泥中的有机物水解为一些水溶性大分子物质;随着温度的升高到达水的超临界状态时,水解和热解反应加剧,主要以热解气化为主^[9]。水在超临界水气化过程中同时发挥多重作用,既作为反应介质又作为反应物^[10]。初始水解反应时,水作为溶剂,使污泥的主要成分(如多糖和脂肪酸)迅速解聚成更简单的结构(如单糖和短链有机酸);随后的热解气化反应时,水作为反应物,与单糖和有机产物转化为富含 H_2 的燃料气体和碳氧化物。

M. OSADA等^[11]将SCWG分为两个区域:(1)在温度为374~500℃、水的密度为0.2~0.6 g/cm³下生物质水解,加入金属催化剂可促进气化,在此条件下主要为离子转换机理;(2)在温度为500~700℃、水的密度<0.2 g/cm³下有机物分解,若使用活性炭催化剂可避免焦炭的形成或使用碱催化剂促进水气转化过程,在此高温低密度条件下主要为自由基转化机理^[12]。可将SCWG反应大致分为蒸汽重整、水煤气变换和甲烷化等3个主要反应^[13],在蒸汽重整反应[式(1)]中,污泥中有机物(CH_xO_y)与超临界水反应生成 H_2 和CO的混合气;CO生成后与超临界水发生水气转化反应[式(2)]生成 H_2 和 CO_2 ;在甲烷化反应过程中,CO、 CO_2 会与 H_2 反应生成 CH_4 [式(3)、式(4)]。



污泥SCWG的基本工艺流程见图1。

污泥与水混合、加压并加热至反应器工作温度,

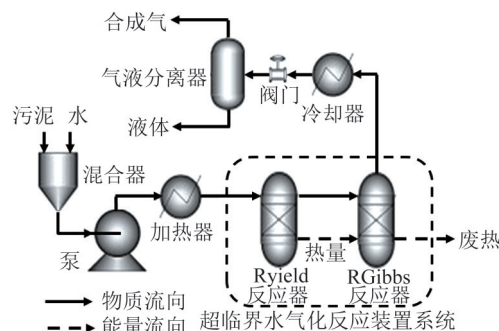


图1 污泥SCWG的基本工艺流程

Fig. 1 Process flow diagram of SCWG of waste sludge

然后在SCWG反应装置系统中反应。其中,Ryfield反应器中污泥分解成其基本的常规组分(C 、 H_2 、 O_2 、 N_2 、 Cl 和 S),RGibbs反应器中组分包括 H_2O 、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 N_2 、 N_2O 、 NO_2 、 NO 、 NH_3 、 SO_2 、 SO_3 、 HCl 、 Cl_2 、 O_2 和 $C(s)$ 。一条管道用于将反应物从Ryfield反应器转移到RGibbs反应器,而另一条热流则为反应提供所需的热量。RGibbs反应器中的组分被冷却至室温,然后通过控制阀减压至大气压,最后在气液分离器中分离液体和气体。SCWG气化反应装置系统分为间歇式和连续式两种类型。间歇式反应器操作方便、结构简单,但很难使物料混合均匀,升温速率较慢,无法连续生产。连续式反应器则可以实现连续生产,且实验准确性较高。

2 污泥 SCWG 的影响因素研究进展

学者们对 H_2 、 CO 、 CH_4 的产生给予了极大关注,而在污泥SCWG过程中,这些气体的组成和产率受污泥性质、反应温度、反应时间、体系压力等参数以及催化剂等因素的影响^[6]。

2.1 污泥性质

污泥自身性质如含水率、有机质含量、金属及无机物都会对SCWG产气效果产生一定影响。Ling-hong ZHANG等^[14]使用间歇式反应器研究了4种不同类型的污泥在400~550℃、20~120 min条件下的 H_2 和 CH_4 产量,按产气效果排序:二级纸浆/造纸厂污泥(SPP)>初沉污泥(PS)>二次污泥(SS)>消化污泥(DS)。造成产气量的差异可能与这些原料组成特征,如挥发性物质的含量、灰分以及灰分组成(碱金属含量)等不同有关。SPP中挥发性物质和碱金属含量高于污水厂污泥,SPP具有较大的产气能力。在550℃条件下,可将质量分数37.7%的SPP(干基)

转化成 H_2 , 每 kg SPP 的转化率高达 14.5 mol(以干基计)。国内外学者在间歇式反应器/连续式反应器中

开展的污泥含水率、有机质含量对气化产物中气体组成及产量影响的研究结果见图 2~图 4。

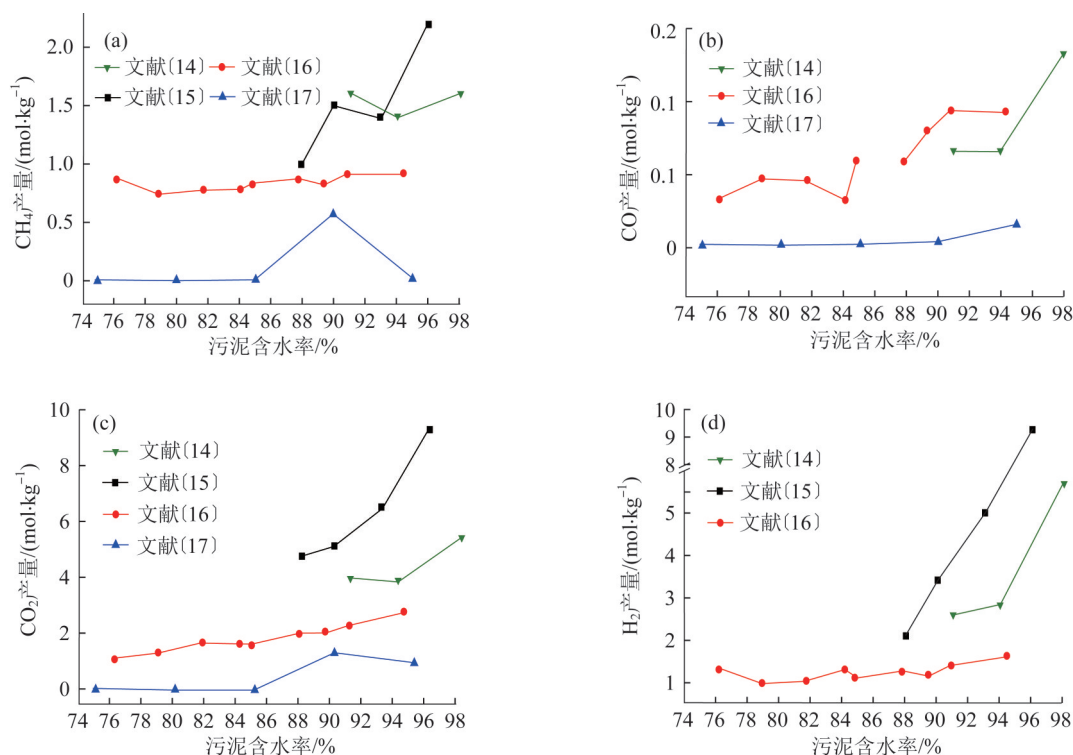


图 2 污泥含水率对 SCWG 各气体成分的影响

Fig. 2 Effect of moisture content of sludge on gas components of SCWG

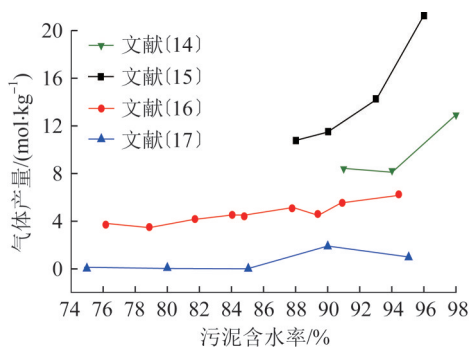


图 3 污泥含水率对 SCWG 气体产量的影响

Fig. 3 Effect of moisture content of sludge on gas yield of SCWG

Z. R. XU 等^[16]使用间歇式反应器研究发现,污泥含水率从 94.4% 降到 76.2% 时,SCWG 产气总量随着含水率的降低而增加,气化率呈下降的趋势;此外, CO_2 的气化率随含水率的降低几乎呈线性降低,从 6.19 mol/kg 降到 2.41 mol/kg。而含水率的降低对 CH_4 、 H_2 气化率的影响并不显著。这主要是由于污泥的高含水率使反应时形成富蒸汽的气氛,在高温

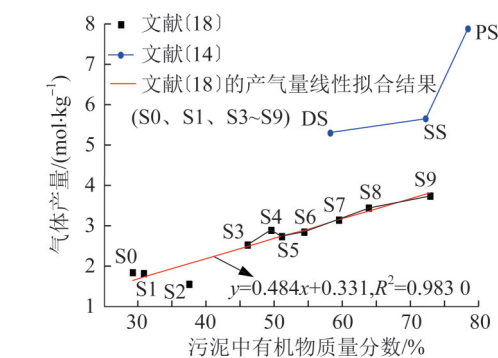


图 4 污泥中有机质质量分数对 SCWG 气体产量的影响

Fig. 4 Effect of organic matter of sludge on gas yield of SCWG

和长停留时间下,这种气氛影响到蒸汽重整和水煤气变换反应,导致蒸汽和中间产物之间发生反应;此外,由于在这两个反应中水作为反应物^[15],降低含水率即减少了反应物(水)的比例,反应受到限制,从而使污泥的气体产率显著降低,并且含水量的降低会导致固体残渣中焦炭的量增加,导致碳化反应,抑制气化反应^[19]。王尝^[17]则认为在间歇式反应器中,

较低含水率时气体产率低,但对 H_2 、 CH_4 的产率并无太大影响。但当含水率低于 75% 时,污泥的气化率和碳化率趋近于 0,污泥几乎不会被气化^[19]。污泥的有机质含量和气体产量之间的关系与含水率和气体产量之间的关系一致。提高生物质能转化率的关键因素是污泥中碳与水的质量之比 $[m(C):m(H_2O)]$ ^[20]。J. LOUW 等^[21]报道,污泥中碳有机物含量随其碳含量的增加而增加,因此污泥若具有较高的 $m(C):m(H_2O)$ 可以获得较高的总气体产量,且碳与氢元素之比 (C/H) 越高、氧含量越低时,总气体产量越高。Linghong ZHANG 等^[14]、Z. R. XU 等^[16,18]研究发现,在间歇式反应器中,污泥中超过 80% 的有机质可以转化为气体和液体,有机质含量越高,在给定同等的干污泥时可以产生更多的气体和更高的重油含量(主要是苯酚),在反应过程中可以通过添加含碳、氢、氧的物质来提升目标气体的产量。

污泥中本身存在的无机盐和金属等组分对目标气体的产量有影响,某种程度上可被定义为具有自身催化作用^[22]。无机化合物通过催化蒸汽中的次级反应而促进气化裂解。金属浓度越高,与有机化合物之间的接触越充分,越有利于有机化合物的开裂,从而影响气体的产生。Guoxin HU 等^[23]发现氧化钙既可催化重整焦油和碳氢化合物,也可用作二氧化碳吸附剂。实验结果表明,在管式反应器中,当 $n(Ca):n(C)=0.5$ 时, H_2 产量增加了 4 倍以上(从 75 mL/g 增加至 395 mL/g)。

2.2 反应温度

温度是污泥 SCWG 反应最重要的影响因素之一,但相较于常规生物质气化的典型温度(约 775 °C),SCWG 需要的温度要低很多^[24]。笔者对反应温度与产气量之间的关系规律进行汇总,结果见图 5。

气化产氢的主要原因是蒸汽重整和水煤气变换反应的进行^[32],而高温有利于水蒸气重整和水煤气变换反应,因而提高了 H_2 产量^[30]。在 400 °C 以下时,反应生成的 CH_4 分子与水分子发生反应,生成 CO_2 和 H_2 ,随着温度的升高,有利于反应釜中的 CO_2 和 H_2 的生成^[17]。 CH_4 产量的变化规律与 H_2 产量的变化规律类似,Yunan CHEN 等^[15]发现流化床反应器中 CH_4 产量在 480~500 °C 时变化不大,但在 500~540 °C 时急剧增加。而 CO_2 产量的变化刚好相反,洪渊等^[19]发现不锈钢序批式反应器中温度从 360 °C 升至

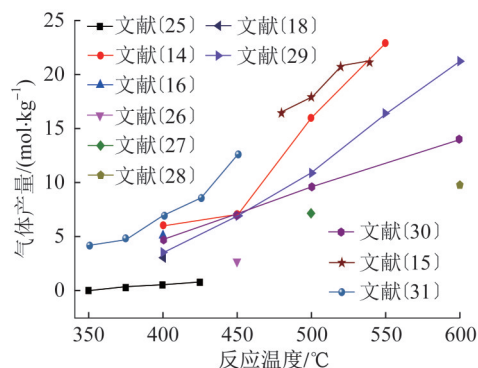


图5 反应温度对污泥 SCWG 气体产量的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature on gas yield of SCWG for sludge

400 °C 时,气体中 H_2 和 CH_4 的比例明显增加,而 CO_2 比例明显降低。

M. OSADA 等^[11]发现随着超临界水温度的增加、密度的降低,超临界的反应机理由离子转化变为自由基转化,说明高温可以促进自由基反应从而促进污泥 SCWG。除此之外,Yunbo ZHAI 等^[25]对间歇式反应器中温度为 350~425 °C 时进行了研究后发现,液相产物呈黄色并可以观察到一个暗褐色重油的薄层,随着温度的升高,重油产物裂解并随着气体一起排放。SCWG 温度在 600 °C 以上时可以得到高的 H_2 产率^[15],但高温会造成反应器的腐蚀和更高的成本。

2.3 反应压力

较少学者研究反应压力对气态产物的组成及产量影响,基本选择与温度相对应的反应器自生压力。洪渊^[19]发现不锈钢序批式反应器中当压力由 22 MPa 升高至 23 MPa 时,即从亚临界状态到超临界状态时,超临界水的密度和介电常数增大,溶解能力增强使得有机物更易溶解分散,有利于 H_2 和 CH_4 的生成, H_2 产率由 1.6% 增大至 26.7%, CH_4 产率由 1.2% 增大至 9.8%。可见,提高反应压力能够一定程度上促进 H_2 的生成,这与污泥中有机物在超临界气化中的分解有关。但当压力由 23 MPa 升高至 26 MPa 时,氢气产率由 26.7% 减少至 14.8%,氢气的比例下降,这也符合勒夏特列原理。

Yunbo ZHAI 等^[25]和王尝^[17]研究发现,固定床反应器中在 25~35 MPa 的压力范围内,压力对气体气化率和各气体组成的影响并不明显。更高的压强有利于水煤气变换反应,但又会降低有机物的分解速

率。一方面,大多数有机物在超临界状态下会发生不同程度的水解反应(对气化反应有着重要的作用),而水解反应的发生离不开 H^+ 与 OH^- 的参与,且它们的离子浓度影响着水解反应的进行程度。水在临界点附近的 H^+ 与 OH^- 浓度各约 $4 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$,说明超临界水本身就具有一定的酸碱性质,可代替一些酸碱催化剂参与反应^[17,33]。随着压强的增大,溶液中的离子浓度增大,水解程度提高,有利于气化反应。另外,水分子可以作为反应物参与反应,随着压力的增加,水的介电常数增大,导致超临界水溶解性能的改变,造成溶解于超临界体系中的有机质含量增大,有利于气化反应;另一方面,水分子具有高效传递能量的性质,随着压强的增大,水的密度降低,不利于能量的传递从而不利于气化反应;此外,污泥的化学性质如产生的离子密度随着压强的增加而增加,故压强增大会促进离子反应而限制自由基反应,但自由基反应在超临界水气化有机物的转化中占主导地位,因此会降低有机物的反应速率,不利于气化反应。综合作用下,压强对气体产量的影响不大^[17,33]。

2.4 反应时间

污泥中有机物的SCWG反应需要一定的时间。随着反应时间的延长, H_2 和 CH_4 的产量增大,重油物质的产量减少,这可能是由于气化反应中,一些类似重油的中间产物也被气化成为气相产物^[17]。一些学者对于反应时间与气体产量之间关系的研究汇总见图6。

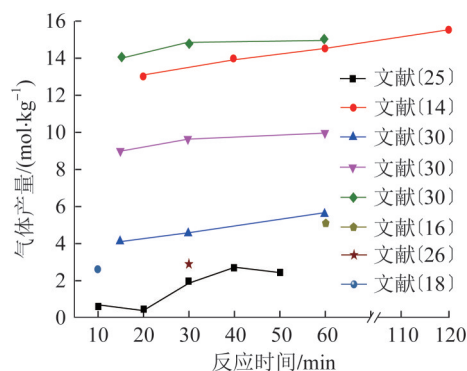


图6 反应时间对污泥SCWG气体产量的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on gas yield of SCWG for sludge

Y. ACELAS等^[30]认为相较于反应温度,反应时间对产气率和气体组成的影响较小。间歇式反应器中温度为 500°C 时,停留时间从15 min增加到60 min,气体组成变化不大,总的气体产率只有不到

2 mol/kg的增加。与Y. ACELAS等^[30]研究类似,Linghong ZHANG等^[14]研究发现,在间歇式反应器中,在20~120 min的反应时间内各气相产物的变化不大,但总体呈上升趋势。洪渊等^[19]研究发现,不锈钢序批式反应器中当停留时间由10 min延长到30 min,气体产率增加了15%左右,而大于30 min后,气体产率在2%以内变化,相差不大。Yunbo ZHAI等^[25]发现间歇式反应器中气化时间在40 min时 CH_4 的产量可以达到最大值,说明了增加反应时间虽可适当提高产气量,但随着反应时间的继续增加, CH_4 的产量却逐渐减少,且长的停留时间会产生更多的能量消耗。因此综合考虑后,一般建议污泥SCWG选取反应时间为30~40 min左右^[17]。

2.5 催化剂

在SCWG过程中催化剂的使用也是提高气体产量的一个重要研究方向^[34-36]。没有催化剂的情况下,污泥由于含有高含量的可冷凝挥发性物质,分解后很容易形成大量的焦炭和可冷凝的挥发性焦油^[8,37],会降低碳气化效率,这也是所有气化技术都面临的问题^[38]。SCWG与常规热力学气化类似,添加少量催化剂时可以增强气化效率,尤其是低温条件下^[14]。A. KRUSE等^[39]根据反应条件、有无催化剂和生成产品的特点将SCWG分为两个区域:(1)低温($375\sim 400^\circ\text{C}$)条件下,需加入催化剂促进气体生成^[37],产生的气体主要为 CH_4 和 CO_2 ;(2)高温($550\sim 700^\circ\text{C}$)条件下,不加入催化剂就可以达到完全气化,气化产物主要为 CO_2 和 H_2 。

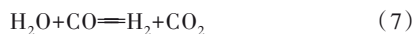
为了抑制焦油和焦炭的形成,同时降低反应温度并增加 H_2 产量,对催化剂的机理以及效果展开了大量的研究。目前用于SCWG的催化剂分为均相催化剂(主要是指碱金属催化剂)和非均相催化剂(过渡金属元素催化剂和活性炭催化剂)。其中,碱金属催化剂(KOH 、 $NaOH$ 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 等)由于成本低、气体产量高,因而在污泥SCWG的批次或连续系统中广泛使用,笔者研究汇总了污泥SCWG的均相催化剂效果,结果见表1。

在SCWG的间歇式系统中, 400°C 添加 K_2CO_3 催化剂后,由于其可以促进水气转化生成 H_2 ^[25],从而增加 H_2 产量,提高产气量^[12],污泥的气化率和碳化率大约是未添加催化剂时的4倍左右,且几乎没有焦油生成^[17,25];金属催化剂通过促进蒸汽重整和甲

表1 污泥SCWG的均相催化剂效果研究汇总
Table 1 Research summary of homogeneous catalyst for SCWG of sludge

污泥供给	反应器	运行	催化剂	产气各成分体积分数/%				气化效率
				H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	
初沉污泥 (质量分数2%~3%) ^{〔12〕}	Inconel 625 管式 反应器(83 mL)	600 ℃,25 MPa,2 min,催化剂、 有机物质量比为0.4~0.47	—	15	17	32	32	每 kg 干污泥 产气 20 mol
			KOH	48	12	39	—	每 kg 干污泥 产气 36 mol
			K ₂ CO ₃	43	13	41	—	每 kg 干污泥 产气 56 mol
			NaOH	53	15	32	—	每 kg 干污泥 产气 43 mol
二次污泥 (质量分数3%) ^{〔40〕}	间歇釜式反应器	450 ℃,34 MPa,60 min, 催化剂占10%(质量分数)	NaOH	66.4	17.7	4.6	3.9	TOC 去除率为74%
市政污泥 (质量分数5%) ^{〔33〕}	Hastelloy C276 管式反应器	600 ℃,24~30 MPa,3 min, 催化剂占10%(质量分数)	NaOH	42	17	39	2	—
二级纸浆/造纸厂污泥 (质量分数2%) ^{〔14〕}	Hastelloy 合金序批 式反应器(75 mL)	500 ℃,37 MPa,60 min	NaOH	44	12	42	2	每 kg 干污泥产 14.50 mol H ₂
初沉污泥 (质量分数2.8%) ^{〔14〕}				32.3	11.7	48.4	7.6	每 kg 干污泥产 2.50 mol H ₂
二次污泥 (质量分数4.5%) ^{〔14〕}				20	15.5	55.3	9.2	每 kg 干污泥产 1.20 mol H ₂
消化污泥 (质量分数2.8%) ^{〔14〕}				20	13.6	55	11	每 kg 干污泥产 1.00 mol H ₂
质量分数2% 市政 污泥+质量分数2% 羧甲基纤维素钠 ^{〔15〕}	316L 不锈钢 流化床反应器	540 ℃,25 MPa,2 min, 催化剂占0.5%(质量分数)	—	43.6	—	—	—	每 kg 干污泥产 9.26 mol H ₂
			K ₂ CO ₃	52.2	—	—	—	每 kg 干污泥产 13.98 mol H ₂
质量分数10% 市政 污泥+质量分数2% 羧甲基纤维素钠 ^{〔15〕}	316L 不锈钢 流化床反应器	540 ℃,25 MPa,2 min, 催化剂占0.5%(质量分数)	—	17.7	—	—	—	每 kg 干污泥产 1.89 mol H ₂
			K ₂ CO ₃	26.6	—	—	—	每 kg 干污泥产 2.74 mol H ₂
城市剩余污泥 ^{〔19〕}	不锈钢序批式 反应器(300 mL)	390 ℃,23 MPa,30 min, 催化剂占5%(质量分数)	—	25	10	65	—	—
			KOH	56	21	23	—	
			K ₂ CO ₃	53	20	26	—	
			NaOH	52	19	30	—	
			Na ₂ CO ₃	49	18	33	—	
			NaHCO ₃	47	17	36	—	
消化污泥 (质量分数10%) ^{〔25〕}	321 不锈钢序批式 反应器(500 mL)	400 ℃,30 MPa,30 min, 催化剂占1.5%(质量分数)	—	—	30	65	5	每 kg 湿污泥 产气 2.00 mol
			K ₂ CO ₃	—	26	74	—	每 kg 湿污泥 产气 6.80 mol
市政污泥 (质量分数0.23%) ^{〔41〕}	Inconel 625 管式反应器	450 ℃,33 MPa,120 min	—	49	17	31	3	碳化为 55%
			K ₂ CO ₃	47	15	37	1	碳化为 85%
消化污泥 (质量分数22.95%) ^{〔42〕}	316 不锈钢序批式 反应器(100 mL)	400 ℃,24 MPa,10 min, 催化剂占5%(质量分数)	—	19.8	5.4	72	2.8	每 kg 干污泥产 1.06 mol H ₂
			NaOH	84.5	10.1	4.1	1.3	每 kg 干污泥产 2.68 mol H ₂
			Ni	59.5	7.5	27.4	5.6	每 kg 干污泥产 3.58 mol H ₂
			KOH	58	10	28	4	每 kg 干污泥产 2.60 mol H ₂
脱水污泥 (质量分数16.96%) ^{〔26〕}	316 不锈钢序批式 反应器(100 mL)	450 ℃,>21 MPa,30 min, 催化剂占8%(质量分数)	NaOH	64	14	10	12	每 kg 干污泥产 2.70 mol H ₂
			K ₂ CO ₃	43	6	49	2	每 kg 干污泥产 3.50 mol H ₂
			Na ₂ CO ₃	35	10	52	3	每 kg 干污泥产 2.70 mol H ₂
			Ca(OH) ₂	42	33	17	8	干污泥不产 H ₂

烷化反应来提高产气^[40]。碱催化剂催化原理如式(5)~式(7):



洪渊^[19]使用不锈钢序批式反应器比较了KOH、K₂CO₃、NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃这几种碱催化剂对污泥SCWG的影响,结果发现这几种催化剂均促进了H₂和CH₄的生成,且使用KOH时H₂和CH₄的产量最高,H₂和CH₄产量:KOH>K₂CO₃>NaOH>Na₂CO₃>NaHCO₃。使用Na₂CO₃比不加催化剂的H₂产量虽有所提高,但是气化率和碳转化率反倒有所下降^[15],与Donghai XU等^[43]的结论类似,Na₂CO₃只对污泥中一部分的有机物有积极影响。除此之外,Z. R. XU等^[26]研究发现间歇式反应器中添加Ca(OH)₂使H₂的产量反而减少,污泥浓度的改变对CH₄和CO的产量并没有太大影响,但对CO₂的影响显著。

碱催化剂对水气变换反应有很大促进影响^[12],促使CO和H₂O反应形成H₂和CO₂^[33],但对蒸汽重整的影响较小,因此为增加蒸汽重整反应的进行和降低碳在液相产品中的含量,研究非均相催化剂如Ni是非常必要的。Chenyu WANG等^[8]使用不锈钢序批式反应器对Ni催化剂的催化产气能力和稳定性进行研究,发现Ni能提高碳的转化率,从而促进蒸汽重整反应的进行,且能有效地将焦油裂解成较小的挥发性馏分并促进水气化反应,在投加质量分数为原料质量0~200%的区间内,Ni的添加在一定程度上提高气体产量;且H₂含量极易受催化剂浓度的影响,在无添加和少量催化剂(<原料质量的30%)时气体以CO₂为主,之后H₂成为主要气相产物,但超过原料质量的150%时H₂的产量又开始下降;与H₂不同,CH₄的产量在整个催化剂质量分数范围都以直线上升,说明高质量分数的催化剂有利于CH₄的生成。在相同参数条件下,使用过渡金属催化剂Ni/Al₂O₃-SiO₂的产气量高于K₂CO₃,原因是Ni/Al₂O₃-SiO₂可以同时加强蒸汽重整和加氢反应生成CH₄和H₂,催化效果更好^[44]。此外,朱伟等^[45]通过使用5%复合催化剂[活性Ni与固碳剂如NaOH、KOH、Ca(OH)₂、CaO、CaSiO₃、Na₂SiO₃]在400℃下气化含水率为74%~88%的脱水污泥,可生成H₂体积分数高达88%的富氢气体。污泥SCWG中各种非均相催化剂的应用研究成果汇总见表2。

苛刻的超临界条件会影响催化剂的反应活性和稳定性,造成催化剂水热烧结和水溶解等问题^[50]。均相催化剂虽可避免结构失活等现象,但其可回收性差;而非均相催化剂的回收率高,但容易在超临界条件下失活,性能下降。仅仅高温条件并不足以引起显著的催化剂烧结问题^[51],催化剂雷尼镍在气体气氛中就显示很高的耐热性,但Ni随着催化剂暴露时间的增加,存在失活现象,使气体产量降低,但不影响气体组分。失活主要是由于暴露的Ni元素被氧化物氧化以及硫元素的影响^[52]。当Ni负载在TiO₂或非氧化物陶瓷(如碳化硅、碳等)上时,可提高其因抛光和烧结导致的失活的耐受性^[37]。如果没有适当的载体,雷尼镍在短暂的时间内就可能发生烧结^[53],即便通过Ru掺杂稳定,在400℃时也会快速烧结^[54]。超临界水催化气化过程中水热稳定催化剂载体的开发也是一个值得研究的方向。

3 挑战与展望

SCWG技术是一种极具潜力的有机废物处理技术,利用SCWG技术能避免污泥的脱水预处理、降低污泥二次污染的风险,能有效实现污泥中有机物质的高效分解转化,并在H₂、CH₄等高热值气体作为清洁能源的回收利用方面有独特的优势。国内外许多学者对其进行探索研究并取得了巨大进展,并已于十几年前开始建立了中试规模的污泥SCWG处理系统。但值得注意的是:一方面,SCWG新型反应器的开发相对缓慢,虽然高压釜或管式反应器的炭形成和堵塞都很常见,但大多数研究使用了这两种反应器。流化床反应器已经研究出了连续模式SCWG工艺以解决堵塞问题,但对连续模式SCWG工艺的研究仍处于设计阶段,发展仍面临设计复杂、高能量要求、高运营成本的挑战;另一方面,高温、高压条件是SCWG的一大特性,而这一特性也决定了SCWG系统具有高的操作难度和经济投入,如何在保持或提高原有气化产率的基础上优化反应操作条件也是未来值得研究的方向,这也是未来实现商业化规模应用需要突破的瓶颈。

污泥SCWG技术不仅要面对技术难题,还要面对在规模化的设备投资费用与运营费用下如何兼顾经济效益。为了迎接这些挑战,未来应在以下几个方面开展工作:(1)应用研究中强化高效新型催化剂的开发,可在不影响气化效率的前提下降低反应

表2 污泥SCWG的非均相催化剂效果研究汇总

Table 2 Research summary of heterogeneous catalyst for SCWG of sludge

污泥供给	反应器	运行	催化剂	产气各成分体积分数/%				气化效率
				H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	
活性污泥 (质量分数3%) ^[8]	316 不锈钢序批式 反应器(50 mL)	380 ℃,23 MPa, 15 min	—	16	9	69	6	碳气化效率为10%
			雷尼镍(进料质量的150%)	46	25	29	0.1	碳气化效率为58%
			雷尼镍(进料质量的180%)	36	36	28	0	碳气化效率为69%
经亚临界水液化的 市政污泥(质量 分数20%) ^[27]	316 不锈钢序批式 反应器(26.4 mL)	500 ℃,25 MPa, 5~30 min	Ni(质量分数65%)+Si/Al (质量分数35%)(干污泥 质量的0~500%)	16	35	48	—	氢化率为90%
市政污泥 (质量分数2%) ^[28]	316 不锈钢序批式 反应器(3 000 mL)	600 ℃,23 MPa, 60 min	Ni(质量分数65%)+Si/Al (质量分数35%)(干污泥 质量的10%)	58,3	14.4	15.1	12.1	每kg污泥产气9.8 mol
			Ni(质量分数65%)+Si/Al (质量分数35%)(干污泥 质量的200%)	56	18	22	4	每kg污泥产气25 mol
市政污泥 (质量分数3.2%) ^[46]	Inconel 625 不锈钢序 批式反应器(10.8 mL)	450 ℃,47.1 MPa, 120 min	RuO ₃ (干污泥 质量的20%)	56	37	7	—	氢化率为11%
纸浆污泥 (质量分数10%) ^[44]	316 不锈钢序批式 反应器(49 mL)	450 ℃,27 MPa, 60 min	—	10.6	12.5	51.9	27	每kg污泥产气10 mol
			K ₂ CO ₃ (质量分数100%污泥)	39.7	9.2	44.4	0	每kg污泥产气20 mol
			Ni/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (质量分数10%污泥)	23.0	10.9	51.1	10	每kg污泥产气15 mol
市政污泥 (质量分数0.16%) ^[47]	316 不锈钢序批式 反应器(572 mL)	360~425 ℃,22.5~ 26 MPa,30~60 min	—	12.2	6.5	50	27	COD去除率为95.3%
			质量分数1%活性炭	33.1	6.7	40.1	17.6	COD去除率为96.5%
活性污泥 (质量分数2.8%) ^[48]	Inconel 625 管式反应器	600 ℃,34.5 MPa	椰壳活性炭	38	2	47	4	氢化率为77%
活性污泥(质量分数 2.8%)+玉米淀粉 (质量分数5.1%) ^[49]	Hastelloy C276 合金管式反应器	650 ℃,28 MPa	椰壳活性炭	42	17	39	1	氢化率为100%

温度,并保证在连续运行过程中的稳定性与活性。

(2)通过设计开发新型反应器来防止反应器腐蚀,目的是最大限度地减少腐蚀性物质与反应器表面的相互作用。

(3)开发有效的热回收系统,从反应器流出物中回收热量并用回收来的热量来加热原料,从而达到清洁能源回收的目的。

参考文献

[1] 黄晓阳. 城市污水处理厂污泥最终处置方式研究[J]. 现代盐化工, 2021, 48(5): 86-87.

HUANG Xiaoyang. Research on the final disposal methods of sludge in municipal sewage treatment plant [J]. Modern Salt and Chemical Industry, 2021, 48(5): 86-87.

[2] 石德智, 张金露, 胡春艳, 等. 超临界水氧化技术处理污泥的研究与应用进展[J]. 化工学报, 2017, 68(1): 37-49.

SHI Dezhi, ZHANG Jinlu, HU Chunyan, et al. Research and application progress of supercritical water oxidation technology on waste sludge treatment [J]. CIESC Journal, 2017, 68(1): 37-49.

[3] CHEN Y H, LAN THAO NGO T N, CHIANG K Y. Enhanced hydrogen production in co-gasification of sewage sludge and industrial

wastewater sludge by a pilot-scale fluidized bed gasifier[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(27): 14083-14095.

[4] ABDPOUR S, SANTOS R M. Recent advances in heterogeneous catalysis for supercritical water oxidation/gasification processes: Insight into catalyst development [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 149: 169-184.

[5] PENG Pai, GUO Shenghui, LI Linhu, et al. Supercritical water gasification mechanism of polymer-containing oily sludge [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(53): 26834-26847.

[6] QIAN Lili, WANG Shuzhong, XU Donghai, et al. Treatment of municipal sewage sludge in supercritical water: A review [J]. Water Research, 2016, 89: 118-131.

[7] ADAR E, KARATOP B, İNCE M, et al. Comparison of methods for sustainable energy management with sewage sludge in Turkey based on SWOT-FAHP analysis [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 62: 429-440.

[8] WANG Chenyu, ZHU Wei, ZHANG Hao, et al. Char and tar formation during hydrothermal gasification of dewatered sewage sludge in subcritical and supercritical water: Influence of reaction parameters and lumped reaction kinetics [J]. Waste Management, 2019, 100: 57-65.

- [9] TUSHAR M S H K, DUTTA A, XU C. Catalytic supercritical gasification of biocrude from hydrothermal liquefaction of cattle manure[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 189: 119–132.
- [10] CASTELLO D, FIORI L. Supercritical water gasification of biomass: A stoichiometric thermodynamic model [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(21): 6771–6781.
- [11] OSADA M, SATO T, WATANABE M, et al. Catalytic gasification of wood biomass in subcritical and supercritical water [J]. *Combustion Science and Technology*, 2006, 178(1/2/3): 537–552.
- [12] RÖNNLUND I, MYRÉEN L, LUNDQVIST K, et al. Waste to energy by industrially integrated supercritical water gasification – Effects of alkali salts in residual by-products from the pulp and paper industry[J]. *Energy*, 2011, 36(4): 2151–2163.
- [13] 夏凤高, 田森林, 谷俊杰, 等. 近/超临界水条件下生物质气化的研究进展[J]. *化学通报*, 2013, 76(2): 118–123.
- XIA Fenggao, TIAN Senlin, GU Junjie, et al. Progress of near critical and supercritical water gasification of biomass [J]. *Chemistry*, 2013, 76(2): 118–123.
- [14] ZHANG Linghong, XU Chunbao, CHAMPAGNE P. Energy recovery from secondary pulp/paper-mill sludge and sewage sludge with supercritical water treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(8): 2713–2721.
- [15] CHEN Yunan, GUO Liejin, CAO Wen, et al. Hydrogen production by sewage sludge gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(29): 12991–12999.
- [16] XU Z R, LI Ming, LI Mu. Influence of moisture content on the direct gasification of dewatered sludge via supercritical water [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(8): 6527–6535.
- [17] 王尝. 城市污水处理厂污泥超临界气化反应研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
- WANG Chang. Municipal sewage sludge gasification in supercritical water [D]. Changsha: Hunan University, 2013.
- [18] GONG Miao, ZHU W, XU Z R, et al. Influence of sludge properties on the direct gasification of dewatered sewage sludge in supercritical water [J]. *Renewable Energy*, 2014, 66: 605–611.
- [19] 洪渊. 基于不同条件下超临界水气化污泥各态产物分布规律的研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2015.
- HONG Yuan. The products distribution of each state from supercritical water gasification of sewage sludge under different conditions [D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2015.
- [20] CHIANG K Y, CHIEN Kuangli, LU Chenghan. Characterization and comparison of biomass produced from various sources: Suggestions for selection of pretreatment technologies in biomass-to-energy [J]. *Applied Energy*, 2012, 100: 164–171.
- [21] LOUW J, SCHWARZ C E, KNOETZE J H, et al. Thermodynamic modelling of supercritical water gasification: Investigating the effect of biomass composition to aid in the selection of appropriate feedstock material [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 174: 11–23.
- [22] DOMÍNGUEZ A, MENÉNDEZ J A, PIS J J. Hydrogen rich fuel gas production from the pyrolysis of wet sewage sludge at high temperature [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, 77(2): 127–132.
- [23] HU Guoxin, HUANG Hao. Hydrogen rich fuel gas production by gasification of wet biomass using a CO₂ sorbent [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2009, 33(5): 899–906.
- [24] LU Youjun, GUO Liejin, ZHANG Ximin, et al. Hydrogen production by supercritical water gasification of biomass: Explore the way to maximum hydrogen yield and high carbon gasification efficiency [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(4): 3177–3185.
- [25] ZHAI Yunbo, WANG Chang, CHEN Hongmei, et al. Digested sewage sludge gasification in supercritical water [J]. *Waste Management & Research: the Journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA*, 2013, 31(4): 393–400.
- [26] XU Z R, ZHU W, GONG M, et al. Direct gasification of dewatered sewage sludge in supercritical water. Part 1: Effects of alkali salts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(10): 3963–3972.
- [27] SAWAI O, NUNOURA T, YAMAMOTO K. Application of subcritical water liquefaction as pretreatment for supercritical water gasification system in domestic wastewater treatment plant [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2013, 77: 25–32.
- [28] SAWAI O, NUNOURA T, YAMAMOTO K. Supercritical water gasification of sewage sludge using bench-scale batch reactor: Advantages and drawbacks [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2014, 16(1): 82–92.
- [29] QIAN Lili, WANG Shuzhong, XU Donghai, et al. Treatment of sewage sludge in supercritical water and evaluation of the combined process of supercritical water gasification and oxidation [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 176: 218–224.
- [30] ACELAS N Y, LÓPEZ D P, BRILMAN D W F, et al. Supercritical water gasification of sewage sludge: Gas production and phosphorus recovery [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 174: 167–175.
- [31] CHEN Yunan, GUO Liejin, JIN Hui, et al. An experimental investigation of sewage sludge gasification in near and super-critical water using a batch reactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(29): 12912–12920.
- [32] RESENDE F L P, SAVAGE P E. Kinetic model for noncatalytic supercritical water gasification of cellulose and lignin [J]. *AIChE Journal*, 2010, 56(9): 2412–2420.
- [33] ZHANG Qinming, WANG Shuzhong, WANG Liang, et al. Hydrogen production from sludge in supercritical water and its energy evaluation [C]//5th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC). St. Louis, Missouri. Reston, Vir-

- ginia: AIAA, 2007: 4807.
- [34] 徐东海, 王树众, 张钦明, 等. 生物质超临界水气化制氢技术的研究现状[J]. 现代化工, 2007, 27(S1): 88-92.
- XU Donghai, WANG Shuzhong, ZHANG Qinming, et al. Current research situation of biomass gasification in supercritical water technology for hydrogen production[J]. Modern Chemical Industry, 2007, 27(S1): 88-92.
- [35] 孔令照, 李光明, 贺文智, 等. 超(亚)临界水热法处理有机废物的研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25(5): 469-474.
- KONG Lingzhao, LI Guangming, HE Wenzhi, et al. Development in disposal of organic wastes by supercritical and sub-critical hydrothermal treatment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006, 25(5): 469-474.
- [36] HE Chao, WANG Ke, GIANNIS A, et al. Products evolution during hydrothermal conversion of dewatered sewage sludge in sub-and near-critical water: Effects of reaction conditions and calcium oxide additive[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(17): 5776-5787.
- [37] AZADI P, FARNOOD R. Review of heterogeneous catalysts for sub-and supercritical water gasification of biomass and wastes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(16): 9529-9541.
- [38] MATSUMURA Y, MINOWA T, POTIC B, et al. Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects[J]. Biomass and Bioenergy, 2005, 29(4): 269-292.
- [39] KRUSE A. Hydrothermal biomass gasification[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2009, 47(3): 391-399.
- [40] ONWUDILI J A, RADHAKRISHNAN P, WILLIAMS P T. Application of hydrothermal oxidation and alkaline hydrothermal gasification for the treatment of sewage sludge and pharmaceutical wastewaters[J]. Environmental Technology, 2013, 34(4): 529-537.
- [41] SCHMIEDER H, ABELN J, BOUKIS N, et al. Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2000, 17(2): 145-153.
- [42] GONG M, ZHU W, ZHANG H W, et al. Influence of NaOH and Ni catalysts on hydrogen production from the supercritical water gasification of dewatered sewage sludge[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(35): 19947-19954.
- [43] XU Donghai, WANG Shuzhong, HU Xin, et al. Catalytic gasification of glycine and glycerol in supercritical water[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(13): 5357-5364.
- [44] LOUW J, SCHWARZ C E, BURGER A J. Catalytic supercritical water gasification of primary paper sludge using a homogeneous and heterogeneous catalyst: Experimental vs thermodynamic equilibrium results[J]. Bioresource Technology, 2016, 201: 111-120.
- [45] 朱伟, 龚森, 张会文, 等. 低含水率脱水污泥超临界水气化制氢用复合催化剂及其应用: CN 104492459A[P]. 2015-04-08.
- [46] YAMAMURA T, MORI T, PARK K C, et al. Ruthenium (IV) dioxide-catalyzed reductive gasification of intractable biomass including cellulose, heterocyclic compounds, and sludge in supercritical water[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2009, 51(1): 43-49.
- [47] GUO Yang, WANG Shuzhong, GONG Yanmeng, et al. Partial oxidation of municipal sludge with activated carbon catalyst in supercritical water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 180(1/2/3): 137-144.
- [48] XU Xiaodong, MATSUMURA Y, STENBERG J, et al. Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, 35(8): 2522-2530.
- [49] XU Xiaodong, ANTAL JR M J. Gasification of sewage sludge and other biomass for hydrogen production in supercritical water[J]. Environmental Progress, 1998, 17(4): 215-220.
- [50] KAMLER J, SORIA J A. Gasification for practical applications(Chapter 6) supercritical water gasification of municipal sludge: A novel approach to waste treatment and energy recovery[M]. IntechOpen, 2012: 131-182.
- [51] GUAN Yu, PEI Aixia, GUO Liejin. Hydrogen production by catalytic gasification of cellulose in supercritical water[J]. Frontiers of Chemical Engineering in China, 2007, 2(2): 176-180.
- [52] OSADA M, HIYOSHI N, SATO O, et al. Effect of sulfur on catalytic gasification of lignin in supercritical water[J]. Energy Fuels, 2007, 21(3): 1400-1405.
- [53] LEE I G. Effect of metal addition to Ni/activated charcoal catalyst on gasification of glucose in supercritical water[J]. Int. J. Hydrog. Energy, 2011, 36(15): 8869-8877.
- [54] ELLIOTT D C. Catalytic hydrothermal gasification of biomass[J]. Biofuels Bioprod Biorefining, 2008, 2(3): 254-265.

[作者简介] 石德智(1981—), 博士, 副教授。E-mail: shide-zhi@cqu.edu.cn。

[收稿日期] 2022-11-13(修改稿)