

污泥干化废气特性及其治理技术研究进展

陈泽成¹, 黄汉廷², 韦献革², 杜长明¹

(1. 广东信一检测技术股份有限公司, 广东 广州 510700;

2. 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006)

摘要: 污泥干化是目前市政污泥主要处理方式, 污泥干化过程会产生大量恶臭废气, 严重污染大气环境, 必须严格治理。文章总结分析了污泥干化废气的主要污染成分: 粉尘、VOCs 以及恶臭气体, 如氨气、硫化氢、胺类有机物和有机硫化物气体等。并进一步分析了包括吸收法、吸附法、生物法、等离子体法和光催化法等, 处理污泥干化废气的常用方法。在掌握污泥干化废气特征和处理方法优缺点的基础上, 提出了未来污泥干化废气治理技术的发展方向。

关键词: 污泥干化; 恶臭气体; VOCs; 关键技术

中图分类号: X521; X703

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2020.05.012

Study on the Characteristic and Treatment Technology of Sludge Drying Waste Gas

CHEN Zecheng¹, HUANG Hanting², WE Xiang², DU Changming¹

(1. Guangdong Xinyi Monitoring Technology Co. Ltd, Guangzhou 510700, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: At present, sludge drying is one of the main sludge treatment methods. There are a lot of waste odor gas produced in the drying process. Therefore, it is necessary to treat it very carefully. The major pollutants of the sludge drying waste gas are analyzed in this paper, including dust, volatile organic compounds (VOCs) and odor gas, such as NH_3 , H_2S and other volatile nitrogen substances and sulfur substances. And the common treatment technologies for the sludge drying waste gas are also analyzed, including the absorbing method, the absorption method, the biological method, the plasma method and the photocatalytic method. Based on the characteristic of the waste gas and the strength and weakness of the treatment methods, the development direction of the sludge drying waste gas treatment technology in the future is proposed.

Keywords: Sludge Drying; Odor Gas; VOCs; Key Technology

CLC number: X521; X703

污泥产生于城市生活污水和工业生产废水的处理过程中, 我国每年产生的湿污泥量约有 7 400 万 t, 并且呈现逐年增加的趋势^[1]。未经处理的剩余污泥含水率超过 90%, 污泥中富含氮、磷等有机物和一定量的重金属等污染物质, 并伴有恶臭气味, 由于污泥成分极其复杂, 处理不当或处理不及时将会造成土地污染、地下水污染和恶臭气体污染环境等情况^[2]。

在城市用地日益紧张、环境相关法规日益严格、污泥产量日益增多的情况下, 以往常用的污泥

卫生填埋、海洋倾倒和土地利用技术^[3]已难以大范围的应用。实现污泥的减量化、资源化和无害化是解决污泥带来的二次污染的有效手段。

作为污泥处理处置的前置工艺, 污泥干化是成熟的污泥减量化技术, 由于干化后污泥含水率降低、热值升高, 无需外加辅助燃料即可维持自身燃烧, 已经在国内外得到了广泛的使用^[4-5]。然而, 污泥干化过程仍然会产生废气形成二次污染, 这些废气一般具有恶臭气味, 其嗅阈值极低^[6], 干化废气直接外排可对 4 km 半径范围内的环境造成较大影

收稿日期: 2020-03-05

基金项目: 国家自然科学基金(61871409)

作者简介: 陈泽成(1984-), 男, 硕士、工程师。研究方向: 环境检测。

通信作者: 杜长明(1978-), 男, 博士、博导、副教授。研究方向: 固体废物处置与资源化技术、多相催化氧化技术、等离子体技术。E-mail: duchm@mail.sysu.edu.cn

引用格式: 陈泽成, 黄汉廷, 韦献革, 等. 污泥干化废气特性及其治理技术研究进展[J]. 环境保护科学, 2020, 46(5): 66-73.

响^[7],所以采取相应的技术来治理干化废气是极为必要的。

含有大量的有机氮、有机硫化合物及蛋白质是污泥特有的性质,随着干化过程中污泥含水率的不断下降,含氮有机物会被热分解为氨气(NH₃),含硫有机物会被热分解为硫化氢(H₂S),此外还有大量挥发性有机物(VOCs)和易挥发含氮、含硫恶臭有机污染物释放出来^[8],这些都是造成二次污染的物质。

利用水为介质的吸收法、以活性炭为主的吸附法和利用微生物的增殖代谢作用降解污染物的微生物法是当前污泥干化废气治理中主流的常规技术,这些技术虽然已经过长期的发展和完善,但由于其处理机理无法从根本上改变,所以各自都存在着自身的缺点。

在污泥生成量逐年升高、排放标准日益严格的情况下,常规技术的劣势也日渐显示出来。作为新兴处理技术的高级氧化技术,具有传统技术所不具备的处理迅速、降解能力强的优势而备受关注,其

中光催化技术和低温等离子体技术已有应用于污泥干化废气处理的研究中,是极具应用前景的处理技术。

1 污泥干化废气特征

以干化形式分类,目前国内外研究及实际使用的污泥干化方法包括自然干化、流化床干化、微波干燥、热风对流干化、脉冲燃烧干化、搅拌床间接干燥、真空干燥、过热蒸汽干燥、间壁式干化和油炸干化等技术^[9]。以温度分类,则包括了高温干化、中温干化和低温干化,由于低温干化能有效利用烟气余热,达到节能减排的效果,目前,采用较多的是低温干化技术^[10-12]。由于污泥中存在大量的蛋白质,在受热的状态下很容易分解为小分子物质,这些小分子物质含有大量的含氮、含硫的恶臭物质,而污泥在干化过程中被剧烈搅动,这个过程将会释放出水汽、粉尘、VOCs 以及恶臭气体,如氨气、硫化氢、胺类有机物和有机硫化物气体等,污泥干化废气释放特征,见表 1。

表 1 污泥干化废气释放特征表

mg·m⁻³

干化形式	无机恶臭气体			VOCs										参考文献
	NH ₃	H ₂ S	SO ₂	苯系物	有机酸	有机硫化物	酮类	烯炔	醇类	醛类	酯类	醚类	卤代烃	
热干化	检出	检出	467.97	15.94	10.20	1.53	1.39	5.79	2.92	2.97	1.49	1.49	5.79	[13]
热干化	NG	NG	NG	24.06	15.26	5.09	1.85	1.67	NG	NG	NG	NG	10.08	[14]
热干化	4.43	≈0.1	NG	1.48	NG	<0.1	≈0.1	≈0.4	≈0.1	NG	<0.1	<0.1	<0.1	[8]
热干化	4.9	≈0.2	≈0.1	≈0.7	NG	≈0.2	≈0.5	≈0.6	≈0.1	NG	≈0.4	≈1.3	≈0.4	[15]
热干化	NG	NG	NG	27.83 ~ 40.13	9.10 ~ 17.66	5.89	2.14	NG	4.28	NG	NG	NG	NG	[16]
生物干化	229.45	1.39	NG	≈14.53	≈0.16	≈0.49	≈0.13	≈0.85	检出	检出	检出	检出	≈0.15	[17]
太阳能干化	308.48	NG	NG	NG	≈7.0	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	[18]

注: NG表示未提及。

1.1 挥发性含氮有机物

由于污泥中含有大量的含氮有机物和蛋白质,在污泥干化的过程中,这些物质会发生水解生成大量的 NH₃ 和有机酸,而 NH₃ 由于其排放量大、嗅阈值低而备受关注。金志杰等^[19]分析了污泥干化废气的特性,测得干化过程中排放量最大的污染气体为氨气,浓度高达 400 mL/m³。LIU et al^[20]认为在强碱性的干化环境中, NH₃ 更容易释放,这是因为污泥中的游离氨和质子化胺转化为了挥发性的氨,导致 NH₃ 大量释放,所以污泥 pH 值对于 NH₃ 的释放存在着一定的关系。DAI et al^[21]利用 TG-FTIR

对污泥干化废气的产生过程进行了分析,结果显示,随着时间推移,出现了 2 个 NH₃ 释放的极大值,这对于研究污泥的氨氮利用和氮传输具有重要的参考意义,但仍需要进一步研究其机理。

文献 [22] 指出,干燥温度的升高与氨的释放量之间没有明确的关系,但相反的是更多研究^[5, 8, 23-25]均指出了污泥干化的过程中随着干化温度上升,污染物的排放浓度也随之提升,且其中一个增加的最显著的污染物为 NH₃,释放阶段集中在 0 ~ 30 min 的早期干化阶段,在 100 ~ 130 ℃ 范围内, NH₃ 释放量迅速升高;在 130 ~ 220 ℃ 范围内, NH₃ 释放量略

有下降;在大于 220 °C 后, NH_3 释放量再次大幅上升。周苑媛等^[26]利用傅里叶红外技术和静态吸收法对城市污水处理厂污泥干化过程中气体的释放进行了定性和定量的分析,得出的结果同样表明 NH_3 是污泥干化废气中释放量较高的气体,在含氮挥发性有机物中占比高于 45%,此外还探究出 220 °C 以上 NH_3 会大量释放的规律,这与其他相关文献^[25]的结论一致。因此,污泥干化应控制在低温条件下进行。

除了 NH_3 外,污泥干化过程中另一嗅阈值极低的污染物以三甲胺为首的胺类污染物也应受到关注。由于污泥中的氮以蛋白质以及铵盐在温度升高时铵盐开始快速分解,蛋白质迅速水解为多肽、小肽和 α -氨基酸,随后再进一步水解为低分子物质,会生成大量的 NH_3 和胺类物质^[26],所以三甲胺的释放是不容忽视的。DING et al^[16]对污泥干化过程中的有机胺类气体进行了测定,100 °C 下最大释放量为 11.27 mg/kg,150 °C 下最大释放量为 37.80 mg/kg。

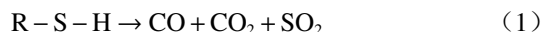
1.2 挥发性含硫化合物

污泥干化过程中会释放大量的挥发性有机硫化物(VSCs),包括甲基二硫(DMDS)、甲基硫化物(DMS)、二硫化碳(CS_2)和硫化氢(H_2S)等,其中 H_2S 的嗅阈值最低,是污泥干化废气中的最主要的恶臭气体^[27-28]。WU et al^[29]对城市污水污泥进行了实验室规模的热干化实验,结果表明在 80 ~ 280 °C 的范围内, H_2S 的释放量随着干化温度的升高而提高,200 ~ 240 °C 范围是临界温度,当干化温度达到临界温度时, H_2S 的释放量会急剧提高,释放量与污泥的湿度有关。汪家兴等^[30]研究了在 473 K 条件下的干化废气中硫的释放规律,发现 H_2S 在干化过程的释放规律是先迅速上升,随后缓慢下降,接近干化结束时速率再次迅速上升,释放总量高达 757 $\mu\text{g/g}$ 。DING et al^[16]对污泥干燥过程中恶臭污染物和总挥发性有机物(TVOC)进行了监测,结果表明湿污泥中的含硫物质在干化的过程中转化为气相的 H_2S 、液相的含硫有机物液体以及固相的含硫有机颗粒。 H_2S 是污泥干化过程中常见的污染物,但对其生成量进行准确的定量仍然是一项艰巨的任务^[31]。

HAN et al^[32]对大型城市污泥堆肥厂释放的 VSCs 中的甲硫醇(CH_3SH)、 H_2S 、甲硫醚和二硫化

碳(CS_2)进行了评价,发现二甲基二硫的释放量是 VSCs 中最高的,不同来源的污泥其释放的 VSCs 会有所不同,但 VSCs 中释放量最大的物质的最大释放值仍不足 NH_3 最小释放量, NH_3 的释放量可达 VSCs 的数倍或数十倍以上。另外,还有研究表明^[33],可能存在低浓度(<75 mg/kg)的羰基硫、极低浓度(<35 mg/kg)的 CS_2 释放,而由于 CH_3SH 来源于脂肪族硫热分解过程中产生的 CH_3S -活性基团,高温是脂肪族硫的大量分解阶段,所以 CH_3SH 仅在 150 °C 以上升温时才被检测到,随温度升高释放量增大,在 350 °C 时可达 180 mg/kg 以上。

郦春蓉^[34]也对市政污泥的干化过程进行了监测,结果显示 CH_3SH 的释放范围在 231 ~ 327 mg/m^3 之间,再次证实了 CH_3SH 释放量随干化温度升高而增大。此外, SO_2 的排放浓度最高,占无机气体排放量的 50%,最大值达到 775 mg/m^3 。相反的是,余莉等^[35]对污泥间接干化过程的分析,并认为污泥干化过程中会生成 SO_2 ,但 SO_2 会被冷凝液中的 NH_3 吸收,从而几乎检测不到废气中存在 SO_2 ,也证明了 SO_2 是由污泥中除蛋白质以外的有机物反应生成, SO_2 是由硫醚、硫醇和硫酚等一些含硫化合物生成的。以硫醇为例,其反应式见(1)。



1.3 苯系物

苯系物是除了 NH_3 和 H_2S 外,污泥干化废气中释放量最大的恶臭气体。而苯系物中的苯、甲苯、乙苯和二甲苯则是污泥干化过程中释放量最大的苯系物。WENG et al^[36]首次研究了污泥干化过程中苯系物的释放特征,结果显示皮革、印染、造纸和市政污泥在 50 ~ 300 °C 范围中苯系物的释放量为 4.20 ~ 161.90 $\mu\text{g/m}^3$,释放量与污泥中原有的苯系物浓度存在线性相关关系,且随温度升高而增大,其中在 50 ~ 150 °C 区间释放量较低,小于总释放量的 17%,高温干化则会导致释放量迅速升高。这在 DIEGO et al^[37]的研究中也得到了证实,在流化床中苯系物的释放量范围为 10 ~ 56 mg/g ,与干化温度呈正相关关系,其他相关文献^[16, 34]也证实了这一观点。苯系物的释放也与污泥干化的程度有关,对印染污泥而言,苯系物释放的污泥临界含水率约为 40%,含水率继续下降时苯系物将开始大量释放^[25]。

HE et al^[38]对污泥生物干化全过程生成的VOCs进行了测定,表明了苯系物在干化的全过程都有释放,且随时间而降低,其中苯的释放量最高,最大值为116.11 mg/m³。李春萍等^[39]测定并筛选了100和300℃下污泥干化所释放的恶臭气体,发现存在36种恶臭气体,包含硫化物、苯类、烃类和醇酮类等,筛选出苯系物中的主要恶臭污染物有:丙苯、苯乙烯、间二甲苯、异丙苯、对乙基甲苯、间乙基甲苯、乙苯和邻乙基甲苯,单一恶臭物质最大释放量小于28 mg/m³。多个研究者^[8, 40]对污泥热干化过程苯系物的排放特性进行了研究,结果显示在80~160℃,苯系物的释放总量在0.0291~1.8833 mg/m³之间,140℃是苯系物的释放峰值,140℃往上苯系物的释放量将下降,同时也表明了苯系物的释放量与污泥中的组成成分有较大关系。

2 污泥干化废气常规治理技术

有机废气处理技术包括回收法和销毁法。由于燃烧法要在高浓度时才可持续维持炉内的自燃,而污泥干化废气中挥发性有机物的浓度偏低,废气中有较多H₂S和NH₃,经济上不适用处理高浓度废气的方法,因此几乎没有研究提及采用燃烧法或冷凝法等回收法处理污泥干化废气。常规的污泥干化废气治理技术包括吸收法、吸附法和生物法。

2.1 吸收法

吸收法是常见的废气处理的物理化学方法,利用了气体在溶解度范围内可溶于水溶液或可与吸收液反应的特点吸收污染物,常见的是利用喷淋塔以水喷淋吸收污泥干化废气。

王泉斌等^[41]对比了Na₂CO₃溶液吸收和水吸收处理污泥干化废气的效果,结果显示Na₂CO₃溶液吸收法中,NH₃脱除率约为71%,H₂S和CH₃SH可分别脱除55%和5%;水的效果略低于Na₂CO₃溶液吸收法,NH₃脱除率约为85%,H₂S和CH₃SH可分别脱除46%和4%。多级喷淋吸收是有效处理污泥干化废气中VOCs和恶臭气体的有效办法,研究表明^[23],采用三级喷淋可去除废气中97%以上的NH₃和H₂S,其中一级喷淋为酸液喷淋,二级和三级为碱液喷淋,酸液和碱液在系统中循环。LI et al^[42]报道了电生功能水吸收恶臭气体NH₃的效果,在最优喷淋条件下,NH₃的去除率可达97%。

部分非极性分子由于不溶于水导致了吸收效果变差,处理效率与pH、溶解度有较大关系,改变吸收液的条件使之与被吸收物反应以及提高溶解度是提高吸收效率的有效方法。吸收法是应用最广泛的方法,具有投资运行费用低、适用性强的特点,特别适用于低浓度、大风量的废气,但是吸收法没有降解污染物,需要与更多的技术结合才能减少二次污染的排放。

2.2 吸附法

吸附法在废气治理领域中已经得到了广泛的使用,吸附法利用了吸附剂干法吸附污染物,是一种有效的吸附和浓缩富集污染物的方法,目前吸附法大多仍采用活性炭吸附,此外还有分子筛吸附的方法。

孙韶玲等^[43]利用活性炭吸附法处理污泥干化废气,以30 g/L的投加量投加活性炭,处理后的干化废气冷凝水COD去除率高达98%,达到了《污水综合排放标准(GB 8978—1996)》的要求,进一步投加活性炭,氨氮的去除率也能达到75%以上。刘忠生等^[44]报道了采用活性炭吸附低浓度NH₃、H₂S、有机硫化物和苯系物等恶臭污染物的效果,恶臭废气经过吸附后脱除率约为96.4%。PU et al^[45]比较了3种不同填充量的活性炭、木屑屑微生物组合填充床吸附H₂S恶臭气体的效果,结果显示其最高去除率可达92.96%。KURAN et al^[46]利用C₁₈对Fe₃O₄/SiO₂进行改性并用于苯系物(的吸附并对其吸附动力学进行分析,结果表明该方法可吸附100%的甲苯和二甲苯、70%~80%的甲苯以及20%~30%的苯。

对比吸收法,吸附法对污泥干化废气有更佳的脱除效果,相关研究^[41]表明同等条件下分子筛吸附法比喷淋吸收法的效果更好,其中NH₃的可完全脱除,相比于水吸附法提高了15%;H₂S的脱除率提高了44%;CH₃SH脱除率提高了85%。

吸附法处理污泥干化废气中的恶臭污染物会存在投资大、需要经常更换吸附剂、吸附剂易吸附饱和从而产生二次污染等缺点,此外由于吸附法仅仅是把污染物从气相转移到固相中,没有从根本上降解污染物,所以吸附处理后的固体将有可能成为危险废物,后续还必须增加投资以处理这些危废。

2.3 生物法

多数城市生活污水厂会将污泥干化废气和污

水处理过程中产生的恶臭气体集中处理,生物法则处理污泥干化废气中恶臭气体的最常见的方法。使用菌液对恶臭气体进行吸收效果可优于水喷淋吸收法^[41]。常用的生物处理技术包括生物洗涤法、生物滴滤法和生物滤池法。

ALINEZHAD et al^[47]利用生物滤池同时处理恶臭气体 H_2S 和 NH_3 , H_2S 的进气浓度范围为 $6.97 \sim 34.85 \text{ mg/m}^3$, NH_3 则为 $0.70 \sim 2.44 \text{ mg/m}^3$ 。实验表明,无论操作条件如何, NH_3 的降解效率几乎都是 100%,而 H_2S 的效率则保持在 95% 以上,处理成本为每立方 2.57 欧元,远高于化学吸收法的每立方 1.58 欧元。DAS et al^[48]研究了生物洗涤法对 H_2S 的处理效果,用粒径 $<7 \text{ mm}$ 的生物炭和微生物置于填充床中, H_2S 进气流量为 $28 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 时其去除率达到约 70%,该填充床表现出了良好的耐冲击负荷性能,但 SO_4^{2-} 的积累会抑制微生物的生长。CHEN et al^[49]研究了升流式微生物反应器同时去除实际废气中的 H_2S 和 NH_3 的效果,添加 Fe_2O_3 催化剂后,脱除了实际废气中 98.5% 的 H_2S 和 99.6% 的 NH_3 。谢志荣等^[50]研究使用生物滴滤塔处理三甲胺(TMA)和 CS_2 的混合有机恶臭气体,结果显示其处理效果好、可稳定运行,可适应非连续性生产的要求。

YANG et al^[51]利用嗜热生物滤池处理污泥干化废气中产生的 VOCs、 NH_3 和 SO_2 ,微生物数量与多样性与进气气体成分密切相关,在稳定状态下的 VOCs、 NH_3 和 SO_2 最大去除量分别为 3.01、1.83 和 $5.13 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$,去除率均超过 90%,但研究也指出该方法存在着生物气溶胶大量排放的潜在风险。鄢一新^[52]研究了反硝化生物法对污泥干化废气中 VOCs 的处理效果,使用的装置类似于生物滤池,并与一般的生物法做出对比,结果显示该法相对于好氧处理法对 VOCs 的去除效果提高了约 30%。SHAH et al^[53]把生物滴滤池和生物滤池结合起来处理 VOCs 和 H_2S ,在载荷为 $71.2 \sim 94.3 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 下, VOCs 去除率达到了 80%,而 H_2S 则为 97%,具有处理效率高、节能和材料消耗少的优势。

生物法在除臭方面已经有较多的研究成果,但是也存在着一定的局限性和缺点,如反应条件不易控制、适应能力差、占地面积大和投资运行费用高等,与其他技术联合使用以进一步提高去除率、降低投资运行费用是未来发展的趋势。

3 污泥干化废气新兴治理技术

3.1 低温等离子体技术

传统处理污泥干化废气的方法由于存在着一定的局限性,对不同组分、不同浓度和复杂的污染物的适应性差,这是难以再进一步突破的。而等离子体技术是近年来比较热门的高级氧化技术,它可以把有机污染物彻底矿化,具有其他方法所不具备的优势,是极具应用前景的方法。

LU et al^[54]利用了滑动弧放电等离子体去除模拟污泥干化废气中的 NH_3 和 H_2S 。当提高放电电压到 11 kV 时,去除率可达到 100%,在气体流速为 5.90 m/s 时取得最大去除率。相比其他方法,滑动弧等离子体法具有可在极短时间内降解污染物的优势,但也存在着一定的不足,去除后存在二次污染物 NO 和 HCN,这是未来有待改进的地方。周法^[55]采取了活性炭吸附-等离子解吸的装置对污泥干化废气进行处理,取得了非常明显的降解效果,其中 NO_x 、 SO_2 浓度降低至 24.14、21.01 mg/m^3 。WANG et al^[56]研究了直流电晕放电等离子体对恶臭气体 COS 和 H_2S 的机理,结果显示 COS 和 H_2S 的化学键被电子、自由基和臭氧打断,生成了 CO、 CO_2 、S、 SO_2 和 SO_4^{2-} 等物质。ZHU et al^[57]利用介质阻挡放电等离子体处理恶臭气体 H_2S ,表明了 H_2S 的去除率与电压、频率、功率、停留时间和能源效率成正比,与 H_2S 气体的初始浓度、臭氧浓度成反比,为非热等离子体技术的进一步商业应用奠定了基础。

在开发适当的污泥干化废气处理技术的同时,也应考虑该技术的能源消耗以及对环境造成的影响,等离子体技术无疑可以为污泥干化废气处理提供更多的手段,克服了吸附法、吸收法和生物法存在的一些缺点。等离子体技术在很多领域都是热门的研究方向,但是到目前为止对于应用等离子体技术于污泥干化废气的相关研究仍非常少,这需要更多的研究者在这方面做更多的研究。

3.2 光催化技术

光催化技术是当前的一个热门的高级氧化技术,光照射到半导体上使电子发生跃迁的一系列反应,利用产生的羟基自由基等活性物质对污染物降解。光催化技术除了应用在污水的处理中,在污泥

干化废气中同样得到了应用。

柯国洲等^[58]报道了生物-光催化联用工艺在广州市猎德污泥中转站的应用,检测结果表明该方法可基本去除 NH₃,同时对 VOCs 的去除率也可达到接近 90%。汤帆等^[59]利用 UV 光解设备对工业污泥干化尾气中的 NH₃、H₂S 进行处理,初始浓度分别为 10.45、13.94 mg/m³,经处理后可完全降解。赵士奇^[60]对光催化剂进行了改性,掺杂了适当比例的 Cu²⁺,提高了处理恶臭气体过程的稳定性。BRANCHER et al^[61]利用二氧化钛薄膜光催化恶臭气体 H₂S,在初始浓度为 16.73 ~ 19.51 mg/m³、气流

量为 25 L/h 时,去除率达到了 99%。PONGTHA-WORNSAKUN et al^[62]利用 V₂O₅/TiO₂ 催化剂催化降解恶臭气体 H₂S,结果表明 21 nm 的 V₂O₅ 负载在锐钛矿 TiO₂ 时取得了最佳的降解效果。

4 关键技术对比

污泥干化废气中,常规的治理技术包括了吸收法、吸附法和生物法,新兴的治理技术包括了低温等离子体法和光催化法,这些技术已有了大量的研究基础和实际应用,对这些技术进行总结,其结果见表 2^[63-64]。

表 2 污泥干化废气关键技术对比表

技术分类	处理技术	技术原理与特征	投资与运行费用	优势	存在问题
常规	吸收法	利用酸液、碱液或水喷淋吸收废气中的污染物	低	系统阻力小,可处理大风量废气、适用范围广、维护成本低	流量大时处理效果变差,吸收液可能会成为危险废物,没有根本解决污染问题
常规	吸附法	污染物被吸附到活性炭、分子筛等吸附剂中	适中	设备占地小、吸附效率高、维护简单、适用条件广	气体含水量大时吸附效率差,吸附剂需要定期更换,吸附后成为危险废物,增加了处理成本
常规	生物法	利用微生物降解特定的污染物	较低	对低浓度废气处理效果特别好,运行费用低	只能处理特定成分的废气,反应器从启动到稳定运行过程非常缓慢,易堵塞,易产生剩余污泥和污水
新兴	低温等离子体法	高能电子、自由基把污染物彻底氧化为低毒性或无毒的物质	较高	可处理混合气体,不外加任何物质,适应性强、降解彻底	由于设备精密,一次性投资且维护成本较高
新兴	光催化法	利用光致空穴和光生电子引发的光催化反应降解污染物	较低	系统阻力小,污染物去除率高、不外加任何物质,运行成本低,适用条件广	光能利用效率低,颗粒物会阻挡光线降低处理效果,催化剂也会存在失活问题

直至目前,由于投资与运行成本较低、技术成熟,常规处理法依然是污泥干化废气处理的主流方法,但是无论是常规技术还是新兴技术都有其优势和存在的问题。在危险废物处理成本日益增加的现在,直接处理吸收液或吸附剂的成本也将逐渐提高,也不符合环境保护与可持续发展的趋势。使用新兴处理技术对污泥干化废气中的污染物进行彻底的降解是发展的方向,光催化技术和等离子体技术都是极具应用前景的技术。在排放标准越来越严格的未来,单一污泥干化废气处理技术将变得越来越难达到排放标准的要求,所以组合技术将是未来发展的方向。

杜长明^[65]阐明了等离子体-生物过滤联合技术的耦合机理,提出了塔式和滤池式两类等离子体-生物过滤组合系统的反应器结构和类型,利用低温等

离子体技术首先把 VOCs 预处理分解为有利于微生物吸收降解小分子物质,随后再利用微生物达到完全降解的效果,该技术降低了成本,无须再处理即可达标排放。

此外,低温等离子体-吸收法组合技术也有了大量的研究以及中试放大应用的报道^[66-68],由于吸收法的气-液接触时间较生物法处理时间短,而且系统阻力小是吸收法和低温等离子体法的共同特点,适用性更强、降解效率更高、设备简单、无须外加物质即可实现污染物的去除是这个组合技术的最大优势。

污泥干化处理的常规技术与新兴技术各有其优势与不足,组合技术对于低浓度、大风量的污泥干化废气有更佳的处理效果,低温等离子体与生物法或吸收法结合已有成功案例以及运行的经验,对

未来组合技术的发展具有重要的指导作用。

参考文献

- [1] 徐必久, 刘文华. 中国环境统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2018.
- [2] 王强, 张晓琦, 雷蕾. 中国市政污泥末端处置技术的发展及存在问题[J]. *环境科学与管理*, 2016, 41(9): 69–72.
- [3] 郑师梅, 韩少勋, 解立平. 污水污泥处置技术综述[J]. *应用化工*, 2008(7): 819–821.
- [4] 阮辰旼. 污水处理厂污泥“三化”处理处置的关键问题[J]. *净水技术*, 2011, 30(5): 76–79.
- [5] 王飞, 朱小玲, 李博, 等. 污泥干化焚烧过程中污染物排放的研究[J]. *给水排水*, 2011, 37(5): 22–26.
- [6] 耿静, 李伟芳, 翟根秀. 国内外恶臭物质嗅阈值研究状况浅析[C]//淄博: 第四届全国恶臭污染测试与控制技术研讨会, 2012.
- [7] 丁文杰, 陈文和, 邓明佳, 等. 污泥直接干化尾气中恶臭污染物质量重要性评价: 以指标权重评分法为例[J]. *环境科学*, 2016, 37(2): 782–788.
- [8] 丁洁华, 邹淑鑫, 程根银, 等. 污泥热干化过程恶臭污染物的排放特性研究[J]. *内蒙古煤炭经济*, 2017(8): 116–121.
- [9] 邓文义. 污泥间接式干化机理及处置过程中污染物排放特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
- [10] 周杰, 吴敏, 牛明星, 等. 污泥干化过程恶臭气体释放的研究进展[J]. *中国给水排水*, 2015, 31(4): 25–27.
- [11] PRASPALIAUSKAS M, PEDIŠIUS N. A review of sludge characteristics in Lithuania's wastewater treatment plants and perspectives of its usage in thermal processes[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 67: 899–907.
- [12] LIU S, WEI M, QIAO Y, et al. Release of organic sulfur as sulfur-containing gases during low temperature pyrolysis of sewage sludge[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35(3): 2767–2775.
- [13] 陈文和, 邓明佳, 罗辉, 等. 污泥直接干化产生的恶臭及挥发性有机物特征研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(8): 2897–2902.
- [14] 熊运贵, 张科, 丁文杰, 等. 污泥间接干化产生的恶臭及挥发性有机物特征[J]. *环境化学*, 2014, 33(6): 1046–1047.
- [15] 李春萍, 张凯, 熊运贵, 等. 污泥热干化过程中的恶臭释放与控制[J]. *环境工程*, 2014, 32(S1): 593–596.
- [16] DING W, LI L, LIU J. Investigation of the effects of temperature and sludge characteristics on odors and VOC emissions during the drying process of sewage sludge[J]. *Water Science and Technology*, 2015, 72(4): 543–552.
- [17] GONZALEZ D, GUERRA N, COLON J, et al. Filling in sewage sludge biodrying gaps: greenhouse gases, volatile organic compounds and odour emissions[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 291: 121857.
- [18] 刘永付, 王飞, 池涌, 等. 太阳能蒸汽辅助污泥干化的试验研究[J]. *中国给水排水*, 2013, 29(17): 35–39.
- [19] 金志杰, 俞钱龙, 王志强. 污泥干化特性与焚烧处理分析[J]. *资源节约与环保*, 2016(3): 168–169.
- [20] LIU H, LUO G, HU H, et al. Emission characteristics of nitrogen- and sulfur- containing odorous compounds during different sewage sludge chemical conditioning processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 235: 298–306.
- [21] DAI Q J, JIANG X G, JIN Y Q, et al. TG-FTIR analysis of sewage sludge: influence of moisture and atmosphere[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2015, 768: 532–541.
- [22] HORTTANAINEN M, DEVIATKIN I, HAVUKAINEN J, et al. Nitrogen release from mechanically dewatered sewage sludge during thermal drying and potential for recovery[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 142: 1819–1826.
- [23] 翁焕新, 章金骏, 刘璜, 等. 污泥干化过程氨的释放与控制[J]. *中国环境科学*, 2011, 31(7): 1171–1177.
- [24] LIU W, XU J, LIU J, et al. Characteristics of ammonia emission during thermal drying of lime sludge for co-combustion in cement kilns[J]. *Environmental Technology*, 2015, 36(2): 226–236.
- [25] 黄瑞敏, 杨署军, 刘欣. 印染污泥干燥过程中气体污染物的释放研究[J]. *中国给水排水*, 2013, 29(15): 94–97.
- [26] 周苑媛, 张琦, 艾静, 等. 污水处理污泥中易挥发氮在干化过程中释放规律研究[J]. *化学世界*, 2016, 57(11): 726–729.
- [27] 杨丽琴. 低温等离子体降解模拟污泥干化废气中氨和硫化氢的实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [28] HAN Z, QI F, WANG H, et al. Emission characteristics of volatile sulfur compounds (VSCs) from a municipal sewage sludge aerobic composting plant[J]. *Waste Management*, 2018, 77: 593–602.
- [29] WU M, WANG Z, ZHOU J, et al. Release characteristics and control of hydrogen sulfide during thermal drying of municipal wastewater sludge[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2018, 20(2): 946–954.
- [30] 汪家兴, 刘欢, 刘鹏, 等. 深度脱水污泥的热干化特性[J]. *化工学报*, 2017, 68(6): 2491–2500.
- [31] DEALMEIDA V F, GÓMEZBAREA A, ARROYOCAIRE J, et al. On the measurement of the main inorganic contaminants derived from Cl, S and N in simulated waste-derived syngas[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2020, <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00879-4>.
- [32] HAN Z, QI F, WANG H, et al. Odor assessment of NH₃ and volatile sulfide compounds in a full-scale municipal sludge aerobic composting plant[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 282: 447–455.
- [33] 魏盟盟, 刘帅, 桂本, 等. 污泥中脂肪族硫低温热解下含硫气体的释放特性[J]. *燃烧科学与技术*, 2015, 21(1): 71–76.
- [34] 酆春蓉. 市政污泥间壁式干燥过程污染物排放研究[J]. *广东化工*, 2019, 46(12): 49–50.
- [35] 余莉, 邱锐, 陈文迪, 等. 污泥间接热干化过程尾气排放特性及生成机理分析[J]. *环境卫生工程*, 2017, 25(6): 67–70.
- [36] WENG H, JI Z, CHU Y, et al. Benzene series in sewage sludge from china and its release characteristics during drying process[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2012, 65(3):

- 561–569.
- [37] FUENTESCANO D, GOMEZBAREA A, NILSSON S, et al. Generation and secondary conversion of volatiles during devolatilization of dried sewage sludge in a fluidized bed[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(3): 1234–1243.
- [38] HE P, TANG J, ZHANG D, et al. Release of volatile organic compounds during bio-drying of municipal solid waste[J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2010, 22(5): 752–759.
- [39] 李春萍, 蔡金山, 王义春, 等. 污泥热干化恶臭原位控制[J]. *环境化学*, 2015, 34(11): 2130–2132.
- [40] 程根银, 丁洁华, 金宜英, 等. 污泥热干化过程中挥发性有机物的排放特征研究[J]. *华北科技学院学报*, 2017, 14(1): 11–16.
- [41] 王泉斌, 成珊, 黄经春, 等. 污泥干化臭气控制方法对比试验研究[J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2017, 45(4): 73–77.
- [42] LI Z, LI B, ZHENG W, et al. Optimization of a wet scrubber with electrolyzed water spray—Part I: ammonia removal[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2019, 69(5): 592–602.
- [43] 孙韶玲, 盛彦清, 孙启耀, 等. 活性炭吸附法处理污泥热干化蒸汽的研究[J]. *环境科学与技术*, 2017, 40(1): 118–122.
- [44] 刘忠生, 王新, 王海波, 等. 炼油污水处理场挥发性有机物和恶臭废气处理技术[J]. *石油炼制与化工*, 2018, 49(5): 85–91.
- [45] PU S, LIU Z, YANG F, et al. Comparative study on the removal efficiency of hydrogen sulfide (H_2S) using three different packings[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2018, 68(9): 900–908.
- [46] KURAN P, PILNAJ D, CIENCIALOVA L, et al. Preparation of magnetic sorbent with surface modified by C_{18} for removal of selected organic pollutants from aqueous samples[C]//IOP Conference Series-Earth and Environmental Science. 3rd World Multidisciplinary Earth Sciences Symposium (WMES). Prague, 2017.
- [47] ALINEZHAD E, HAGHIGHI M, RAHMANI F, et al. Technical and economic investigation of chemical scrubber and biofiltration in removal of H_2S and NH_3 from wastewater treatment plant[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 241: 32–43.
- [48] DAS J, RENE E R, DUPONT C, et al. Performance of a compost and biochar packed biofilter for gas-phase hydrogen sulfide removal[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 273: 581–591.
- [49] CHEN C, TSAI T, CHANG C, et al. Airlift bioreactor system for simultaneous removal of hydrogen sulfide and ammonia from synthetic and actual waste gases[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2018, 53(8): 694–701.
- [50] 谢志荣, 魏在山, 曾贵华, 等. 生物法处理含氮硫无机有机恶臭气体研究[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(1): 136–139.
- [51] YANG K, LI L, DING W, et al. A full-scale thermophilic biofilter in the treatment of sludge drying exhaust: performance, microbial characteristics and bioaerosol emission[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018, 93(8): 2216–2225.
- [52] 鄢一新. 反硝化法降解污泥干化废气挥发性有机物研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2017.
- [53] SHA H, CAI L, XIE G. Coupled biotreatment of waste gas containing H_2S and VOCs in a compound biofilter[C]//IOP Conference Series-Materials Science and Engineering. 5th Annual International Conference on Material Science and Environmental Engineering (MSEE2017). Xiamen, 2018.
- [54] LU S, CHEN L, HUANG Q, et al. Decomposition of ammonia and hydrogen sulfide in simulated sludge drying waste gas by a novel non-thermal plasma[J]. *Chemosphere*, 2014, 117: 781–785.
- [55] 周法. 污泥焚烧污染物排放及灰渣理化特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [56] WANG L, WANG X, NING P, et al. Simultaneous removal of CO_2 , H_2S , and dust in industrial exhaust gas by dc corona discharge plasma[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(18): 6568–6575.
- [57] ZHU T, WANG R, BIAN W, et al. Advanced oxidation technology for H_2S odor gas using non-thermal plasma[J]. *Plasma Science and Technology*, 2018, 20(5): 54007.
- [58] 柯国洲, 张甜甜, 郑理慎, 等. 生物-光催化联用工艺在污泥臭气处理中的工程应用[J]. *环境工程*, 2016, 34(11): 72–75.
- [59] 汤帆, 佟永祥, 任雁, 等. 工业污泥脱水恶臭气体的 UV 光解净化[J]. *中国环保产业*, 2015(9): 49–51.
- [60] 赵士奇. 二氧化钛光催化降解恶臭气体研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [61] BRANCHER M, FRANCO D, LISBOA H, et al. Photocatalytic oxidation of H_2S in the gas phase over TiO_2 -coated glass fiber filter[J]. *Environmental Technology*, 2016, 37(22): 2852–2864.
- [62] PONGTHAWORNSAKUN B, PHATYENCHUEN S, PANPRANOT J, et al. The low temperature selective oxidation of H_2S to elemental sulfur on TiO_2 supported V_2O_5 catalysts[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(1): 1414–1423.
- [63] 闫云涛. 污泥臭气控制技术[J]. *化工管理*, 2015(2): 221–222.
- [64] 杨伯杰, 张淑娟, 林创发, 等. 污泥堆肥恶臭气体生物处理技术的研究进展[J]. *广东化工*, 2014, 41(16): 124–125.
- [65] 杜长明. 低温等离子体净化有机废气技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- [66] 王晓云. 脉冲电晕-吸收法治理有机废气实验研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2004.
- [67] 党永霞. 脉冲电晕结合现场吸收法脱硫脱硝中试实验研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2011.
- [68] 廖孝平, 滕富华, 陆建海, 等. 低温等离子体协同吸收法处理喷塔废气的工艺设计[J]. *化工设计通讯*, 2016, 42(9): 52–59.