

DB13

河 北 省 地 方 标 准

DB 13/T 2301—2015

市政污泥超临界水氧化处理技术规程

Technical Specification for Treating Municipal Sludge by Supercritical Water
Oxidation Process

2015 - 12 - 07 发布

2016 - 02 - 01 实施

河北省质量技术监督局 发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由廊坊市质量技术监督局提出。

本标准主要起草单位：新奥科技发展有限公司、新奥集团标准与知识产权共享服务中心。

本标准主要起草人：程乐明、王青、宋成才、宋庆峰、高志远、杜娟、张雨忠、张德志、李景。

引 言

市政污泥超临界水氧化处理是指在超临界水状态（374.2℃，22.1MPa）下，污泥与氧进行氧化反应，利用反应原料在超临界水中良好的传质、传热性能，实现污泥降解，是一项市政污泥清洁化、减量化、资源化的新技术。

2015年7月29日，新奥“超临界水处理市政污泥及危险废物技术”通过河北省科技成果转化服务中心组织的技术鉴定，鉴定委员会专家认为，该技术在工艺、设备、耐腐蚀材料方面取得创新性成果，“为我国市政污泥及危险废物的处理提供了一条新途径，经济效益、环境效益和社会效益显著。该成套技术达到国际领先水平。”

市政污泥超临界水氧化处理技术规程

1 范围

本标准规定了市政污泥超临界水氧处理的术语和定义、总则、预处理工序、超临界水氧化工序和产物分离工序的设备和技术要求以及污染物排放控制要求。

本标准适用于市政污泥超临界水氧化处理的工艺设计、生产运行和污染物排放管理。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 212 煤的工业分析方法
- GB/T 213 煤的发热量测定方法
- GB/T 5085.3 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别
- GB/T 5468 锅炉烟尘检测方法
- GB/T 6920 水质 pH值的测定 玻璃电极法
- GB/T 7478 水质 铵的测定 蒸馏和滴定法
- GB/T 7488 水质 五日生化需氧量（BOD₅）的测定 稀释与接种法
- GB/T 7490 水质 挥发酚的测定 蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法
- GB/T 10410 人工煤气和液化石油气常量组分气相色谱分析法
- GB/T 11901 水质 悬浮物的测定 重量法
- GB/T 11903 水质 色度的测定
- GB/T 11914 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法
- GB/T 12208-2008 人工煤气组分与杂质含量测定方法
- GB/T 13200 水质 浊度的测定
- GB/T 14204 水质 烷基汞的测定 气相色谱法
- GB/T 15555.4 固体废物 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法
- GB/T 16489 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法
- GB/T 18856.2 水煤浆试验方法 第2部分：浓度测定
- GB/T 18856.4 水煤浆试验方法 第2部分：表观黏度测定
- GB/T 19077.1 粒度分析 激光衍射法 第一部分：通则
- HJ/T 27 固定污染源排气中氯化氢的测定
- HJ/T 42 固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法
- HJ/T 43 固定污染源排气中氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法
- HJ/T 56 固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法
- HJ/T 57 固定污染源排气中二氧化硫的测定 定电位电解法
- HJ/T 64.1 大气固定污染源 镉的测定 火焰原子吸收分光光度法
- HJ 77.2 环境空气和废气二噁英类的测定

HJ 269 固定污染源排气中二氧化硫的测定 非分散红外吸收法
HJ/T 398 固定污染源排放烟气黑度的测定 林格曼烟气黑度图法
HJ 543 固定污染源废气 汞的测定 冷原子吸收分光光度法（暂行）
HJ 657 气体和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法
HJ 685 固定污染源废气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法
HJ 693 固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法
CJ/T 221-2005 城市污水处理厂污泥检测方法
JY/T 017 现代分析仪器分析方法通则 元素分析仪方法通则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

市政污泥

城镇污水处理厂在污水净化处理过程中产生的含水率不同的半固态或固态物质，不包括栅渣、浮渣和沉砂池砂砾。

3.2

超临界水

温度和压力分别高于水的临界点（ $T_c=374.2^{\circ}\text{C}$ ， $P_c=22.1\text{MPa}$ ）的水。

3.3

超临界水氧化

在超临界水状态中，市政污泥中的有机质和氧发生氧化反应，实现有机质高分子物质降解的过程。

3.4

预处理

对市政污泥进行的稀释、调温、剪切等处理过程。

3.5

运行检测

在正常生产期间，对原料、中间物及产物进行的频率不小于2次/天的周期性检测。

3.6

控制检测

在原料、工艺参数发生重大变化，可能影响处理效果时，对原料及产物进行的性能检测。

3.7

污泥浆

将市政污泥和水按一定比例混合制备的浆态物料。

3.8

惰性灰泥
市政污泥经超临界水氧化处理后得到的固体产物，其性质基本稳定。

4 总则

4.1 厂址选择

厂址宜选择在城镇污水处理厂附近，便于市政污泥的就近和快速清洁处理。

4.2 安全要求

市政污泥超临界水氧化处理工艺设计及运行过程中，应严格遵循国家相关标准。

5 市政污泥超临界水氧化处理工艺

按工艺流程分为预处理工序、超临界水氧化工序和产物分离工序。工艺流程如图1。

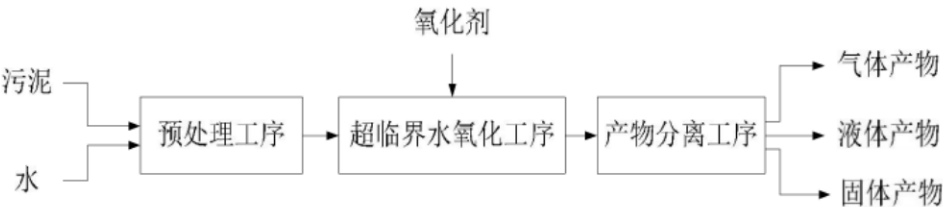


图1 市政污泥超临界水氧化处理工艺流程图

6 预处理工序

6.1 预处理工序简述

市政污泥从污泥产地运输至超临界水氧化处理市政污泥工厂，在污泥预处理车间进行污泥浆制备，市政污泥与水定量混合，通过物理剪切使其混合均匀，分离污泥浆中粒度大于40目的纤维状、团絮状或其他几何形状的大体积杂质物体，制备合格的污泥浆经高压输送泵加压后输送至超临界水氧化工序。

6.2 设备及要求

预处理工序所涉及的设备、相关操作参数及要求见表1。

表1 预处理工序设备及要求

序号	设备名称	操作参数及要求
1	运输装置	常温，常压；根据输送距离，污泥产量等因素选择输送装置，采用全封闭方式，防止运输过程中遗撒和臭味外散。
2	制浆罐/槽	适用温度范围为：常温到 95℃，常压；具有水、市政污泥入口；具有剪切设备，使浆料混合均匀；采用全封闭方式，防止浆料飞溅和臭味外散。
3	低压输送泵	适用温度范围为：常温到 95℃，3MPa；泵前应设置过滤装置，防止大体积杂质物体进入泵体损坏设备。

表 1（续）

序号	设备名称	操作参数及要求
4	杂质分离设备	适用温度范围为：常温到 95℃，常压；可采用筛分、离心等原理的设备分离大体积物质；采用全封闭方式，防止浆料飞溅和臭味外散。
5	高压输送泵	适用温度范围为：常温到 95℃，25MPa；泵前应设置过滤装置，防止大体积杂质物体进入泵体损害设备；制备合格的污泥浆加压至 22.1MPa 以上后，输送至超临界水氧化反应系统。

6.3 技术要求

6.3.1 市政污泥原料

进厂市政污泥应进行来源地、数量等信息登记及性能检测，检测项目及检测方法按表2的规定进行。

表2 市政污泥原料性能检测项目及检测方法

序号	检测项目		检测类型	检测方法	依据标准
1	全水分		运行检测	重量法	CJ/T 221 中的第 2 章
2	灰分		控制检测	缓慢灰化法	GB/T 212 ^a
3	发热量		控制检测	燃烧法	GB/T 213 ^a
4	元素分析	C	控制检测	元素分析仪法	JY/T 017
		H	控制检测		
		O	控制检测		
		N	控制检测		
		S	控制检测		
注： ^a 暂采用煤的相关检测方法，待国家相关检测方法标准发布后，执行相应规定。					

6.3.2 制浆用水

6.3.2.1 市政污泥稀释用水量按式（1）进行计算：

$$M_1=M_0\left(\frac{C_0}{C_1}-1\right) \cdots \cdots \cdots (1)$$

式中：

- M₁——稀释用水质量，单位为吨（t）；
- M₀——市政污泥原料质量，单位为吨（t）；
- C₀——市政污泥原料固体物质质量浓度，%；
- C₁——目标污泥浆浓度，%。

6.3.2.2 稀释用水可采用一次水或系统排放中水。

6.3.2.3 稀释用水可包括常温水 and 高温热水两部分，其中，高温水的温度为 60℃~250℃，污泥浆温度宜控制在 40℃~95℃。

6.3.3 污泥浆物理性能要求

污泥浆的物理性能要求和检测应符合表3的要求。

表3 污泥浆物理性能要求及检测方法

序号	项目	要求	检测类型	检测方法	依据标准
1	浓度	宜控制在 6%~14%范围内	运行检测	干燥箱干燥法	GB/T 18856.2 ^a
2	表观黏度	宜控制在 100mP·s~1000mP·s 范围内,目测污泥浆应具有良好的流动性	运行检测	旋转粘度法	GB/T 18856.4 ^a
3	固体物粒度	不宜大于 40 目	控制检测	激光衍射法	GB/T 19077.1
注: ^a 暂采用水煤浆的相关检测方法,待国家相关检测方法标准发布后,执行相应规定。					

6.4 其他要求

6.4.1 设备清洗要求

设备在临时或长期停止使用后应进行冲洗,保持系统清洁。

6.4.2 车间环境要求

市政污泥预处理车间应设置通风除臭装置,保证良好的操作环境。

7 超临界水氧化工序

7.1 超临界水氧化工序简述

超临界水氧化工序在反应车间完成,污泥浆经过预热后和氧化剂通过喷嘴同时进入反应器,在反应器内发生超临界水氧化反应,获得反应产物,产物经热量回收后进入产物分离工序。

7.2 设备及要求

超临界水氧化工序所涉及的设备、相关操作参数及要求见表4。

表4 超临界水氧化工序设备及要求

序号	设备名称	操作参数及要求
1	氧化剂供应系统	含氧化剂储存和输送装置;氧化剂可采用氧气或富氧气体;氧化剂须经高压输送泵或压缩机加压后泵送至超临界水氧化反应器,氧化剂压力应至少高于反应器内压力 0.5MPa。
2	预热器	热交换设备;20MPa~25MPa,冷态物料污泥浆预热后温度应达到 80℃~400℃,预热污泥浆的能量可利用反应产物携带的热量或外加热源。
3	反应器	高温高压设备,22.1MPa~25MPa,500℃~1000℃;预热后的污泥浆和氧化剂通过喷嘴的不同通道同时进入反应器,经喷嘴喷射混合后,在反应器内发生超临界水氧化反应。
4	换热器	20MPa~25MPa,反应产物温度通过换热降低至40℃左右,可采用两级或两级以上热交换实现;冷物料可采用需要预热的原料。

7.3 技术要求

7.3.1 氧化剂用量

氧化剂的用量应不小于使市政污泥原料中有机质完全氧化的理论需氧量的100%，其中理论需氧量根据式（2）进行计算。

$$m_{O_2} = \sum \left(\frac{A_i}{M_i} \times B_i \right) \times M_{O_2} \times C_1 \dots\dots\dots (2)$$

式中：
 m_{O_2} ——理论需氧量，单位为吨/吨浆料（t/t_{浆料}）；
 A_i ——单位干基污泥中可氧化元素i的含量（即为元素分析中元素i的含量），单位为克/克（g/g）；
 M_i ——可氧化元素i的摩尔质量，单位为克/摩尔（g/mol）；
 B_i ——每摩尔可氧化元素i的完全氧化所需氧气的化学计量数，无量纲；
 M_{O_2} ——氧气的质量摩尔，单位为克/摩尔（g/mol）；
 C_1 ——单位浆料中的干基污泥的量，单位为吨/吨浆料（t/t_{浆料}）。

7.3.2 超临界水氧化反应控制

7.3.2.1 反应系统操作参数的调控应根据反应器内外部的温度、压力的监测数据以及气体和液体产物运行检测结果进行。气体和液体产物的运行检测项目和方法见表 5。

表5 气体和液体产物运行检测项目及检测方法

序号	样品种类	检测项目	单位	检测方法	依据标准
1	气体	二氧化碳	%	气相色谱分析法	取样依据 GB/T 12208-2008 中 4.5 的规定进行；气体组成分析方法依据 GB/T 10410 的规定进行。
2		氮气	%		
3		氧气	%		
4		一氧化碳	%		
5		甲烷	%		
6		乙烷	%		
7		乙烯	%		
8		乙炔	%		
9		丙烷	%		
10		丙烯	%		
11		丙炔	%		
12		异丁烷	%		
13		正丁烷	%		
14		新戊烷	%		
15		正戊烷	%		
16	液体	pH 值	-	玻璃电极法	GB/T 6920
17		COD	mg/L	重铬酸盐法	GB/T 11914

7.3.2.2 仅依靠污泥的热值无法达到反应器温度要求时，可以通过高压泵向进入反应器前的污泥浆中或直接向反应器内加入高热值辅助燃料。

7.3.3 热量回收

反应产物携带的热量可通过以下方式回收：
与相对低温的污泥料浆换热，通过预热污泥浆实现高温热量回收；
与一次水或洁净水换热，获得高温蒸汽；
通过换热获得热水，作为制浆用热水、工艺用热水以及办公楼或生产车间冬季采暖用热源。

8 产物分离工序

8.1 产物分离工序简述

超临界水氧化反应产物分离在降压车间完成，降温后的反应产物进入压力释放过程，系统压力降低实现气体的分离，然后利用机械设备实现液体产物和固体产物的分离。

8.2 设备及要求

产物分离工序所涉及的设备、相关操作参数及要求见表6。

表6 产物分离工序设备及要求

序号	设备名称	操作参数及要求
1	降压装置	25MPa 到常压，多级降压，可采用管道阻力降压、降压阀门或闪蒸降压等手段中的一种或多种实现。
2	气体分离装置	常温到40℃，常压。
3	液固分离装置	常温；可采用沉降、挤压等物理分离原理的设备实现固体和液体的分离。

8.3 技术要求

正常生产期间气体和液体产物应进行性能监测，检测类型为运行检测，样品均在从产物排放口采集，检测项目和检测方法根据表5的规定进行。

8.4 污染物排放控制要求

8.4.1 大气污染物排放控制要求

大气污染物排放检测项目均为控制检测，排放标准及检测方法应符合表7的规定。

表7 大气污染物排放限值及检测方法

序号	项目	单位	限值	检测方法	依据标准
1	一氧化碳	mg/m ³	80	气相色谱法	GB/T 10410
2	二氧化硫	mg/m ³	80	碘量法	HJ/T 56
				定电位电解法	HJ/T 57
				非分散红外吸收法	HJ269
3	烟尘	mg/m ³	20	锅炉烟尘检测方法	GB/T 5468
4	烟气黑度	林格曼黑度，级	1	林格曼烟气黑度图法	HJ/T 398

表 7（续）

序号	项目	单位	限值	检测方法	依据标准
5	二噁英类	ng TEQ/m ³	0.1	同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法	HJ77.2
6	氮氧化物	mg/m ³	150	盐酸萘乙二胺分光光度法	HJ/T 43
				紫外分光光度法	HJ/T 42
				定电位电解法	HJ 693
7	氯化氢	mg/m ³	50	硫氰酸汞分光光度法	HJ/T 27
8	镉	mg/m ³	0.1	火焰原子吸收分光光度法	HJ/T 64.1
9	铅	mg/m ³	0.85	火焰原子吸收分光光度法	HJ 685
10	汞	mg/m ³	0.012	冷原子吸收分光光度法	HJ 543
11	镍	mg/m ³	4.3	电感耦合等离子体质谱法	HJ 657

8.4.2 水污染物排放控制要求

水污染物排放检测项目均为控制检测，排放标准及检测方法应符合表8的规定。

表8 水污染物排放限值及检测方法

序号	项目	单位	限值	检测方法	依据标准
1	pH 值	-	6.0~9.0	玻璃电极法	GB/T 6920
2	COD	mg/L	50	重铬酸盐法	GB/T 11914
3	BOD ₅	mg/L	10	稀释与接种法	GB/T 7488
4	悬浮物	mg/L	20	重量法	GB/T 11901
5	挥发酚	mg/L	0.5	蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法	GB/T 7490
6	氨氮	mg/L	15	蒸馏和滴定法	GB/T 7478
7	色度	度	30	稀释倍数法	GB/T 11903
8	浊度	NTU	5	分光光度法 目视比浊法	GB/T 13200
9	硫化物	mg/L	1.0	亚甲基蓝分光光度法	GB/T 16489

8.4.3 惰性灰泥再利用检测指标

惰性灰泥再利用控制指标检测项目均为控制检测，排放标准及检测方法应符合表9的规定。

表9 惰性灰泥再利用的控制指标及检测方法

序号	检测项目		单位	限值	检测方法	依据标准
1	水分		%	50	空气干燥法	GB/T 211
2	碳含量		%	2	元素分析仪法 ^a	JY/T 017
3	重金属浸出试验	铜（以总铜计）	mg/L	100	电感耦合等离子体原子发射光谱法	GB/T 5085.3
					电感耦合等离子体质谱法	
					石墨炉原子吸收光谱法	
					火焰原子吸收光谱法	
4		锌（以总锌计）	mg/L	100	电感耦合等离子体原子发射光谱法	
					电感耦合等离子体质谱法	
					石墨炉原子吸收光谱法	
					火焰原子吸收光谱法	
5		镉（以总镉计）	mg/L	1	电感耦合等离子体原子发射光谱法	
					电感耦合等离子体质谱法	
					石墨炉原子吸收光谱法	
					火焰原子吸收光谱法	
6		铅（以总铅计）	mg/L	5	电感耦合等离子体原子发射光谱法	
					电感耦合等离子体质谱法	
					石墨炉原子吸收光谱法	
					火焰原子吸收光谱法	
7	总铬	mg/L	15	电感耦合等离子体原子发射光谱法		
				电感耦合等离子体质谱法		
				石墨炉原子吸收光谱法		
				火焰原子吸收光谱法		
8	铬（六价）	mg/L	5	二苯碳酰二肼分光光度法	GB/T 15555.4	
9	烷基汞	mg/L	不得检出 ^a	气相色谱法	GB/T 14204	
10	汞（以总汞计）	mg/L	0.1	电感耦合等离子体质谱法	GB/T 5085.3	
11	铍（以总铍计）	mg/L	0.02	电感耦合等离子体原子发射光谱法		
				电感耦合等离子体质谱法		
				石墨炉原子吸收光谱法		
				火焰原子吸收光谱法		
12	钡（以总钡计）	mg/L	100	电感耦合等离子体原子发射光谱法		
				电感耦合等离子体质谱法		
				石墨炉原子吸收光谱法		
				火焰原子吸收光谱法		

表 9（续）

序号	检测项目		单位	限值	检测方法	依据标准
13	重金属浸出试验	镍（以总镍计）	mg/L	5	电感耦合等离子体原子发射光谱法	GB/T 5085.3
					电感耦合等离子体质谱法	
					石墨炉原子吸收光谱法	
					火焰原子吸收光谱法	
14		总银	mg/L	5	电感耦合等离子体原子发射光谱法	
					电感耦合等离子体质谱法	
					石墨炉原子吸收光谱法	
14		总银	mg/L	5	火焰原子吸收光谱法	
15		砷（以总砷计）	mg/L	5	石墨炉原子吸收光谱法	
					原子荧光法	
16		硒（以总硒计）	mg/L	1	电感耦合等离子体质谱法	
					石墨炉原子吸收光谱法	
					原子荧光法	
17		无极氟化物（不包括氟化钙）	mg/L	100	离子色谱法	
18		氰化物(以CN ⁻ 计)	mg/L	5	离子色谱法	
注： ^a “不得检出”指甲基汞<10ng/L，乙基汞<20ng/L。						

8.5 产物再利用

8.5.1 气体产物

气体产物主要为CO₂、N₂和O₂，可高空排放。产物中二氧化碳经富集后可作为工业生产原料。

8.5.2 液体产物

液体产物为中水，可做系统循环水、工艺用水、制浆用水和园区绿化用水使用。

8.5.3 固体产物

固体产物为惰性灰泥，经简单晾晒后可作为路政免烧砖原料使用。