

特色专题

市政污泥与餐厨垃圾厌氧沼渣协同热解炭化技术研究与示范

汪印^{1,2,3}, 李智伟^{1,2,3}, 李杰^{1,2,3}, 刘学蛟^{1,2,3}, 王兴栋^{1,2,3}, 代敏^{1,2,3}, 陈坤镇^{1,2,3}, 邱胜^{1,2,3}

摘要 市政污泥和餐厨垃圾是城市代谢产生的 2 种典型有机固废, 它们的低碳资源循环再利用是“无废城市”建设的重要一环。目前, 在全国将污泥和餐厨垃圾厌氧沼渣协同资源化处置的案例较少, 且其共热解制备的生物炭的理化性质及重金属的稳定固化效果尚不明晰。本研究从多源固废协同资源化再利用降低投资和运行成本的角度, 首先对市政污泥和餐厨垃圾厌氧沼渣进行了共热解实验研究, 然后建立了一套日处理能力干基 20 t 的脱水污泥与沼渣协同热解炭化示范装置, 并进行了长时间稳定运行分析。结果表明, 在 600℃ 的热解温度下, 随着沼渣向污泥中添加比例的增加, 焦油和热解气产率降低, 而生物炭产率则逐渐升高(质量分数由 1:0 时的 62.71% 增加至 1:3 时的 73.14%); 共热解后的钾和磷主要富集在生物炭中; 共热解所得生物炭中重金属的残渣态和氧化态所占比例均高达 80% 以上, 说明热解技术有利于重金属的稳定固化; 与污泥生物炭相比, 共热解生物炭中的 O—H 收缩振动峰有明显减弱, 但—C=O 吸收峰增强。示范工程运行结果表明, 在热解温度 400~500℃, 单独污泥或沼渣以及污泥与沼渣混合热解后的生物炭得率基本在 25%~30%; 生物炭中的挥发分为 13%~15%, 高位热值在 4500~5500 kJ·kg⁻¹; 生物炭中的固定碳含量<10%, 这种碳非常稳定, 将其施入土壤中后可以长期稳定存在而不被分解释放 CO₂, 与污泥焚烧相比, 热解 1 t 污泥相当于减排 0.024 t 的 CO₂; 生物炭中的重金属形态更趋近于稳定固化, 与实验室研究结果趋势一致。

关键词 市政污泥; 餐厨厌氧沼渣; 协同热解; 重金属稳定化; 示范工程

2021 年 5 月发布的第七次全国人口普查结果显示, 全国居住在城镇的人口突破 9.0 亿, 城镇化率达到 63.89%, 这意味着城市生活垃圾、餐厨/厨余垃圾、

污水及污泥的产生量也在显著增加。据统计, 2021 年中国市政污泥产量已经达到 7715 万 t, 无害化处理率却仅有 30%^[1], 中国餐厨垃圾总产生量已经从 2009 年的 7788 万 t 上升至 2020 年的 12775 万 t, 尤其是在最近 5 年, 始终保持 5% 以上的增长速度^[2]。传统的污泥处理处置方法包括卫生填埋、土地利用、好氧堆肥、干化焚烧、厌氧消化等^[3-4]。然而, 近年来在土地资源日益紧张、环境压力不断增加的背景下, 填埋作为污泥“过渡性”的处置方式逐渐被其他处置方式所取代。污泥焚烧是继填埋之后迅速兴起并广泛使用

1. 中国科学院城市环境研究所, 区域与城市生态安全全国重点实验室, 厦门 361021
2. 中国科学院城市环境研究所, 先进环境装备和污染防治技术全国重点实验室, 厦门 361021
3. 中国科学院城市固体废弃物资源化技术工程实验室, 厦门 361021

收稿日期: 2024-11-19; 修回日期: 2025-03-25

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 A 类项目子课题(XDA23030301); 厦门市自然科学基金项目(3502Z20227086)

作者简介: 汪印, 研究员, 研究方向为固废低碳资源转化技术与装备研发, 电子信箱: yinwang@iue.ac.cn; 李智伟(共同第一作者), 助理研究员, 研究方向为固废资源化利用技术, 电子信箱: zwli@iue.ac.cn

引用格式: 汪印, 李智伟, 李杰, 等. 市政污泥与餐厨垃圾厌氧沼渣协同热解炭化技术研究与示范[J]. 科技导报, 2025, 43(11): 74-86;

doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2024.11.01612

的技术,可以使污泥减容和减量,回收能量,但高温彻底破坏了污泥中所含的有机质、氮磷钾等营养物质,并产生大量的烟气和二噁英等有害气体,“邻避效应”明显。好氧堆肥可充分利用污泥中的营养物质,但存在占地面积大、臭气污染问题以及堆肥产品的销路受限,而厌氧消化产生的大量沼渣和沼液也需另觅长期消纳出路。此外,重金属和抗生素限制了污泥规模土地利用。

目前,在发达地区已出现新型的污泥资源化工艺,例如:建材利用、热解炭化和水热处理等^[5-7]。其中热解炭化技术,作为欧盟和日本等发达国家和地区主流的污泥处置技术之一,近几年在中国也逐渐得到重视和应用。污泥热解炭化不仅具有与焚烧相当的减量化能力,而且产生的固体产物生物炭能保留原污泥中氮磷钾营养物质、固持部分碳元素、完全消除抗生素并稳定固化重金属^[8-9]。进一步地,污泥生物炭由于含有一定量的碳、氮、磷,可以用于修复污染土或者园林绿化,改善土壤性质的同时实现一定的碳封存^[10-11]。同时,污泥生物炭中较高比例的硅铝氧化物等无机产物正好与黏土的组分相似,因此,污泥生物炭在作为建筑材料方面也展现出很大的潜力^[12]。已有研究表明,污泥生物炭可作为制备水泥浆料和陶粒等建筑材料的原料^[13-14]。此外,污泥生物炭含有铁等具有催化性能的活性金属和一定的孔结构及丰富的官能团^[15-16],已被证实可作为吸附剂和催化剂有效去除水中的有机和无机污染物^[17-18]。

污泥热解炭化虽然能够获得具有上述广泛用途的生物炭,但是由于污泥本身的有机质含量降低,导致污泥生物炭中的碳含量较低。此外,热解炭化需要较高的反应温度,有一定的能源消耗。虽然污泥热解炭化过程会产生可作为能源的热解气和热解油,但是其较低的有机质导致过程产生的能源难以满足过程的能源消耗。污泥与有机质含量较高的生物质或者有机固废共热解可以很好地弥补上述污泥热解的不足。已有研究发现,污泥与秸秆、稻壳等生物质共热解可增加热解过程的产能^[19],提升生物炭的性质并固化重金属^[20],扩展了其后端应用的潜力。但是,目前污泥与城市有机废弃物的共热解研究相对较少。其中餐厨厌氧沼渣作为餐厨垃圾厌氧发酵生产沼气过程的二次污染物^[21],具有含水率高、黏度大脱水困难、含有病原

体和重金属等多种有害物的特性,如果处理不当,则可能会导致地下水和土壤二次污染,进而对人类健康构成威胁^[22]。因此,餐厨厌氧沼渣能否得到安全有效处理处置关系到前端厌氧发酵工程的发展前景。随着沼渣处理与处置逐步成为餐厨垃圾厌氧产沼气技术推广的关键环节,充分利用其组成成分进行有价资源的高值化再利用正成为该领域的研究热点。另外,多源固体废弃物的协同化处置还未达成共识,主要是中国不同类型固体废弃物管理归口不同部门,无法统一统筹协调管理,因此它们的协同化处置也很难推动落实^[23]。这也包括污泥和餐厨沼渣协同资源化处置的案例并不多。因此,探明餐厨沼渣的引入是否有利于提升热解效率、改善生物炭的性质以及固化其中的重金属,对于污泥与沼渣共热解技术的推广应用具有重要意义。

基于上述污泥与其他有机废弃物共热解的优势以及与餐厨厌氧沼渣协同资源化研究的不足,本研究首先在实验室对市政污泥和餐厨垃圾厌氧沼渣进行了共热解实验研究,通过搭建热解炭化转置,开展共热解实验,并通过工业/元素分析、傅里叶红外、重金属 BCR(欧洲共同体标准物质局, European Community Bureau of Reference)分级提取结合等离子体质谱仪(ICP-MS)等手段,重点阐述了共热解的产物分布规律、所得生物炭的理化特性、生物炭中营养元素及重金属的存在形态;然后基于实验室研究获得的共热解混合比例,建立了一套日处理能力干基 20 t 的脱水污泥与沼渣协同热解炭化示范装置,同时进行了长时间稳定运行并重点分析了热解生物炭的固碳减排潜力和生物炭中重金属稳定固化行为。本研究结果可为污泥与餐厨厌氧沼渣的协同资源化的技术推广与应用提供宝贵的理论支撑和示范经验。

1 材料及方法

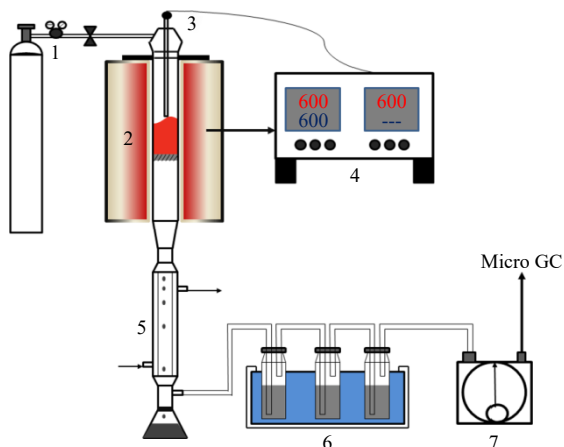
1.1 实验材料

市政污泥(含水率 78.18%)采自厦门市某污水处理厂,污泥前处理采用重力浓缩后离心脱水,然后在 105℃ 下恒温干燥至恒重,干燥污泥研磨过筛并贮存于干燥皿中备用;实验所用沼渣(含水率 78.83%)来自厦门市某餐厨垃圾厌氧产沼气工程,先将沼液沼渣离心

分离,沼渣在 105℃ 下恒温干燥至恒重,干燥沼渣研磨过筛并贮存于干燥皿中备用。实验所用试剂均为分析纯,由国药集团化学试剂公司提供。所有实验均使用超纯水。

1.2 热解实验装置和方法

热解实验装置如图 1 所示,装置由高纯氩气(Ar,纯度>99.999%)供给系统、热解反应系统和产物收集系统组成。其中热解反应系统采用石英固定床反应器(内径 38 mm,长度 570 mm,距管底部向上 200 mm 放置用 100 目石英砂制成的烧结板,烧结板上方 150 mm 内为中部反应区,采用电加热方式,加热区域覆盖反应段全长,热电偶均匀分布在反应段的上、中、下 3 个位置,分别距离热解管底部 140、280 和 420 mm,用于实时监测温度变化)。产物收集系统由焦油收集装置及气体定量装置组成。焦油经深度冷却和丙酮吸收 2 种方式共同收集,而气体采用排水法进行收集并定量。



1. 氩气流量控制仪; 2. 加热系统; 3. 热电偶; 4. 温控电炉;
5. 冷凝系统; 6. 焦油吸收装置; 7. 气体收集系统

图 1 热解实验装置示意

实验方法如下。精确称取物料(共热解按照不同比例均匀混合)20 g 转移至石英固定床反应器中,升温前通入流量为 300 mL·min⁻¹ 的氩气(99.99%)60 min 以形成惰性气氛,然后将流量调至 100 mL·min⁻¹,开始升温热解。热解产物中焦油经深度冷却(-18℃)后进入收集瓶(利用装有乙二醇的冷却循环机连接冷凝管确保焦油迅速冷凝),产物中未冷凝部分再进入 3 个装有纯净丙酮的 600 mL 气体洗瓶进行吸收。最后一个洗瓶中丙酮颜色不明显加深视为焦油完全吸收。待热解反应结束后,将整个反应管路黏附的和洗瓶中

的焦油汇集通过旋转蒸发仪获取焦油产物并称重。去除焦油的气体产物进入气体收集瓶(装有饱和食盐水)中,采用气体排水法进行收集并定量。热解气体通过 Agilent Micro-490 微型气相色谱检测气体中的组分含量。根据本团队以往研究结果^[24-25],本次实验直接将热解温度设定在 600℃。当热解温度升至指定温度 600℃ 时恒温反应 60 min。由于预备实验发现 20 g 反应 60 min 后,热解气中载气氩气体积分数大于 99%,可确认为反应已结束,故反应时间定为 60 min。反应结束后在氩气气氛下冷却至室温,取出生物炭产物,称重后置于干燥器内待进一步分析。冷凝管、锥形瓶及洗瓶中的焦油经丙酮洗净后通过旋转蒸发后置于通风处干燥至恒重,称重并置于 4℃ 下密封保存,气体质量通过差减法获得。

1.3 分析方法

采用元素分析仪(Vario MAX, 德国)测定样品中 C、H、N、S 的含量。通过数字 pH 计(UB-7, 丹佛, 美国)测量生物炭和水混合物上清液的 pH 值(预处理方法:称取 2.00 g 过 0.25 mm 筛的生物炭样品,加入 50 mL 去离子水,磁力搅拌 30 min 后静置 30 min,过滤或离心获取上清液,用校准后的 pH 计测定 pH 值,重复 3 次取平均值。确保使用高纯度去离子水并在恒定温度(通常 25℃)下操作)。采用 FTIR(Frontier, 美国)识别和显示污泥和生物炭表面官能团的特征,其波数范围为 400~4000 cm⁻¹。热解原料及生物炭在重金属测定前进行消解,将酸性混合物(HNO₃:HF:HClO₄=3:1:1)(共 10 mL)加到聚四氟乙烯消解管中,随后进行程序升温消解。消解完成后滤液通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Agilent 7500 CX, Perkin Elmer, 美国)检测重金属总浓度。通过欧洲共同体标准物质局提出的 BCR 形态顺序提取方法对浸出试验前后的样品进行分析,通过 3 步连续萃取程序将重金属分成 4 种形态。重金属的形态分析依据 BCR 连续提取程序进行,通过一系列提取步骤(图 2),可分离出 4 种不同形态的重金属:弱酸可提取态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F4)。

1.4 示范工程

在基础研究的基础上,本团队设计并在深圳市某城市固废处置中心厂内建立了一套日处理能力干基 20 t(相当于 80% 湿基 100 t)的脱水污泥、沼渣协同热

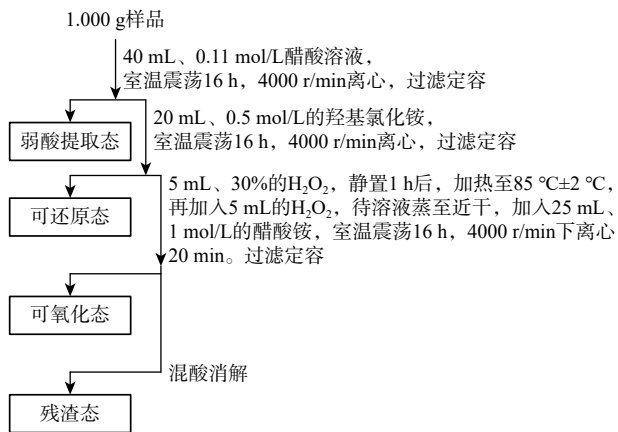


图2 BCR 分级提取步骤

解炭化示范装置,其核心工艺流程如图3所示。本套示范装置工艺流程简述:经脱水干化至含水率40%以下的污泥和/或沼渣,通过皮带输送机送入原料仓,然后通过螺旋定量输送进入热解炭化炉的内筒,物料停留时间(1 h)和进料速率(1.67 t/h),热解炭化热源最开始是利用处置中心内餐厨厌氧沼气燃烧提供,待污泥开始热解后,产生的可燃热解气体返回到外炉膛替换沼气燃烧提供热能;热解生物炭进入水冷螺旋进行冷却降温,然后送入成品料仓暂存;外炉膛出来的余热烟气经水洗塔喷淋降温、冷凝器脱除水汽,送往处置中心现有的烟气处理系统处理后达标排放。

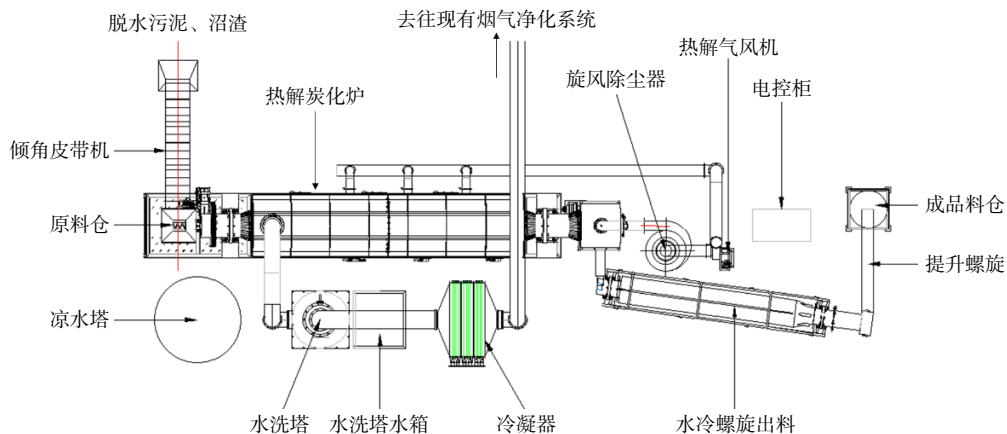


图3 日处理污泥/沼渣能力干基20 t(相当于80%湿基100 t)的示范装置核心工艺流程

生物炭产率计算公式: $\text{Yield}(\%) = (\text{生物炭质量} / \text{原料总质量}) \times 100\%$ 。

该示范工程累计运行时长为109 d,包括污泥单独热解88 d、沼渣单独热解9 d以及沼渣混合污泥共同热解12 d,中试示范装置及运行现场(图4)。



图4 中试示范装置及运行现场

2 结果与讨论

为了探明污泥和沼渣协同共热解的最优配比,并明晰生物炭相关性质及其中重金属的存在形态,首先在实验室开展了脱水污泥和餐厨垃圾厌氧沼渣共热解的基础研究。该基础研究结果为协同转化的中试示范运行工艺以及生物炭产品的应用提供了理论依据和数据支撑。具体分析如下。

2.1 脱水污泥和餐厨垃圾厌氧沼渣共热解的产物分布

脱水污泥和餐厨垃圾厌氧沼渣共热解的产物分布见图5。可以看出,随着沼渣向污泥中添加比例的增加,热解生成的焦油和热解气产率均有所降低,而生物炭产率则逐渐升高(质量分数由1:0时的62.71%增加至1:3时的73.14%),至全部为沼渣热解时生物炭产率达到最高(质量分数约75%)。由表1所示的物料性质分析结果可以看出,沼渣的灰分含量(质量分数52.33%)高于污泥的灰分含量(质量分数49.01%),

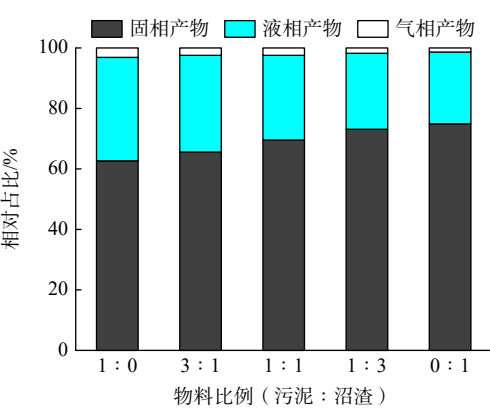


图5 脱水污泥和餐厨垃圾厌氧沼渣共热解的产物分布

这是导致随沼渣添加比例增加而使共热解生物炭产率升高的直接原因。

2.2 共热解生物炭特性分析

实验所用污泥、沼渣、单独及混合热解所制的生物炭的基本性质见表1。污泥和沼渣共热解后,所得生物炭的pH值较原污泥均有显著提高,例如,原污泥生物炭pH值为7.57,而沼渣添加比例达到1:3时的生物炭pH值升高到8.72,与已报道的研究结果相似^[25]。这可能是由于沼渣中含有大量CaCO₃在热解

过程中部分转变为CaO而呈现碱性所致^[26]。灰分和固定碳含量也大幅度增加,热值有所降低。元素分析显示,生物炭中C、N和S元素的质量分数均比原污泥中的低。研究发现沼渣与脱水污泥相比,含有大量的含氮化合物,经热解后生物炭中的氮元素显著降低,可见沼渣中的含氮化合物在热解过程中发生裂解反应转移到焦油和热解气中。混合物料热解生物炭中灰分含量百分比随着热解温度的升高而显著增加,比原污泥和沼渣的灰分含量高,主要是因为热解过程中,污泥及沼渣中的有机物质(如脂肪、蛋白质、碳水化合物等)会发生热分解,生成挥发性气体(如CO₂、CH₄、H₂O等)并逸出,而无机矿物质(如硅酸盐、金属氧化物等)则保留在固体产物中。由于有机物质的减少,灰分在生物炭中的相对含量显著增加。原污泥和沼渣富含营养元素钾和磷、植物所必需的常规元素。原污泥和沼渣经热解后,固体产物生物炭中钾和磷的含量均有显著增加,共热解后的钾和磷主要富集在生物炭中,可见共热解生物炭可以有效地保留营养元素钾和磷,为生物炭作为植物生长肥料提供了有利条件。

表1 污泥、沼渣及生物炭的物化性质

理化性质及元素组成	污泥	沼渣	生物炭(污泥:沼渣)				
			1:0	3:1	1:1	1:3	0:1
pH值	6.80±0.12	7.34±0.09	7.57±0.13	8.68±0.26	8.57±0.11	8.72±0.14	9.45±0.13
电导率/(us·cm ⁻¹)	2370±72	3521±86	830±44	1157±53	1461±79	1763±65	2020±48
灰分/%	49.01±0.56	52.33±0.42	78.39±0.52	75.02±0.25	72.03±0.46	70.59±0.72	67.88±0.54
得率 ^a /%	—	—	62.71±1.24	65.69±1.35	69.46±1.54	73.14±1.36	74.86±0.98
C/%	26.24±0.45	19.14±0.32	14.35±0.67	13.52±0.28	15.94±0.53	13.92±0.74	13.85±0.19
H/%	6.02±0.07	2.19±0.03	0.85±0.09	0.87±0.05	0.86±0.02	0.90±0.08	0.81±0.04
N/%	3.04±0.05	8.98±0.08	2.00±0.07	1.79±0.04	1.55±0.06	1.30±0.03	1.03±0.09
S/%	2.32±0.04	0.80±0.06	2.01±0.03	1.76±0.09	1.46±0.07	1.09±0.05	0.73±0.02
O ^b /%	13.37	16.56	2.40	7.05	8.15	12.19	15.69
P/(g·kg ⁻¹)	19.91±2.34	27.65±3.78	26.30±1.89	30.49±4.12	31.39±2.56	33.11±3.45	35.07±1.67
K/(g·kg ⁻¹)	9.91±1.03	8.53±0.92	15.82±1.14	14.48±0.98	12.59±1.21	12.13±0.87	11.48±1.09

注: ^a 得率为热解固相产物的产率,计算公式为:得率=(生物炭质量/原料总质量)×100%; ^b O元素含量用差减法计算,O=100-(C+H+N+S+Ash)。

为了探明添加餐厨沼渣热解炭化后生物炭表面官能团的变化,明晰沼渣对生物炭表面性质的影响,对生物炭进行了红外谱图分析(图6)。可知3200~3400cm⁻¹处的吸收峰为羟基和羧基的O—H伸缩振动峰。与

污泥相比,生物炭中的O—H伸缩振动峰有明显减弱,这是因为污泥热解过程中发生脱水反应,羟基和羧基逐渐减少所致。1540cm⁻¹为羧基的—C=O不对称拉伸振动峰,1645cm⁻¹为酮类和酰胺基的

—C=O 伸缩振动峰。污泥生物炭的—C=O 吸收峰均比共热解所得生物炭的弱,沼渣的加入显著增强了混合生物炭中脂肪链 CH_x 基团(1438 cm⁻¹)和 C—O 伸缩振动强度,有利于提高生物炭的活性位和吸附能力,从而导致生物炭中重金属的迁移率降低^[25]。1034 cm⁻¹ 可能为 SiO₂ 的—Si—O 拉伸振动峰。随着餐厨沼渣添加量的增加, Si—O 拉伸振动峰的峰值降低,可能是因为沼渣在热解炭化后产生的较弱的 Si—O 拉伸振动峰削弱了污泥生物炭中较强的 Si—O 拉伸振动峰。然而不同沼渣添加量对其生物炭的红外谱图的影响并不明显。

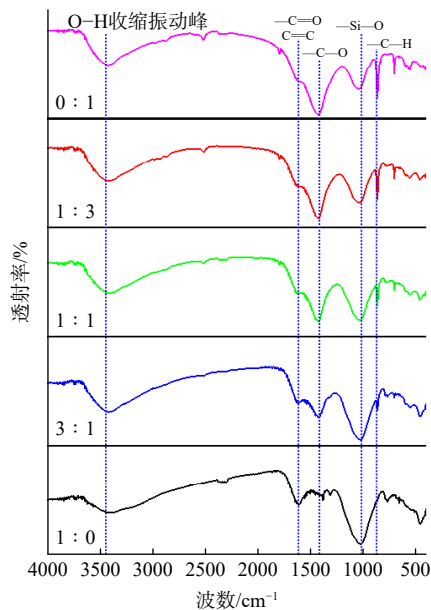


图6 污泥和沼渣共热解所得生物炭的红外谱图

2.3 脱水污泥和沼渣共热解所得生物炭中重金属的总量及形态分析

重金属总量及形态分布在固废处置及固废基生物炭的资源化利用过程中一直备受关注。表2所示为污泥、沼渣及生物炭所含的重金属总量情况。污泥生物炭及共热解生物炭中重金属含量较原污泥均有一定程度的富集。重金属的毒性和生物可利用性主要与其形态有关。

通常,重金属根据其生物有效性可分为3类:生物有效性、潜在生物有效性和无生物有效性的重金属。通过BCR顺序提取得到的存于可交换态和酸溶态(F1)与可还原态(F2)形态的重金属为生物有效性的重金属,这类形态的重金属易浸出;存于可氧化态(F3)形态的重金属为潜在生物有效性的重金属,这类

表2 污泥、沼渣及生物炭中重金属总量分析

样品名称	重金属含量/(mg·kg ⁻¹)					
	Zn	Cu	Cr	Pb	Ni	Cd
污泥原样	1729.80	111.83	94.25	50.08	30.92	1.22
污泥炭样	2602.93	169.94	142.90	78.54	49.31	2.01
共热解生物炭(3:1)	2049.81	133.48	159.54	61.00	52.60	1.69
共热解生物炭(1:1)	1371.94	91.07	166.98	41.21	55.71	1.65
共热解生物炭(1:3)	825.55	54.86	171.80	25.76	58.31	1.51
沼渣炭样	350.48	30.14	189.87	11.71	63.02	1.50

形态的重金属在非常严苛的条件下(强酸条件和氧化环境)才会降解和浸出;存于残渣态(F4)形态的重金属为无生物有效性的重金属,这类形态的重金属基本不能浸出和降解。

从图7可以看出,污泥中6种重金属中Zn存在于可交换态和酸溶态(F1)的浓度百分比是最高的。Ni和Cd具有生物有效性形态的重金属(F1+F2)的百分比仍然很高,而Cu和Cr存在于生物有效性形态的重金属(F1+F2)的百分比是最低的,主要以可氧化态(F3)和残渣态(F4)形态存在,相对较为稳定。分析结果表明,将原污泥直接释放到环境中会带来较高的潜在生态风险。但是,污泥和沼渣共热解所得生物炭,其较污泥生物炭的各重金属存在于生物有效态(F1+F2)的含量随着沼渣添加量的增加逐渐降低,从而转变为相对稳定的形态(F3)和稳定形态(F4)。对于Cr,当污泥和沼渣为1:1共热解的时候其固化效果最为显著。在综合考虑不同重金属的情况下,污泥和沼渣为1:1共热解时,对Cr、Cd以及Pb等风险指数较高的重金属而言均有很好的固化效果。在污泥和沼渣为1:3共热解时,虽然对Zn和Ni的固化效果较好,但Zn的F4态与1:1共热解相比,仅有略微增加。而对于Ni而言,虽然F4态有所降低,但是比较稳定的F3+F4态的总占比基本仅略微降低。在混合比为1:1与1:3的情况下,生物炭中不同重金属的F3+F4所占比例均高达80%以上(图8)。考虑到城市中对市政污泥处置的需求和迫切程度,采用1:1的共热解有助于将更多的污泥实现资源转化。因此,在后续的中试验证中,将采用污泥与沼渣1:1共热解的策略。

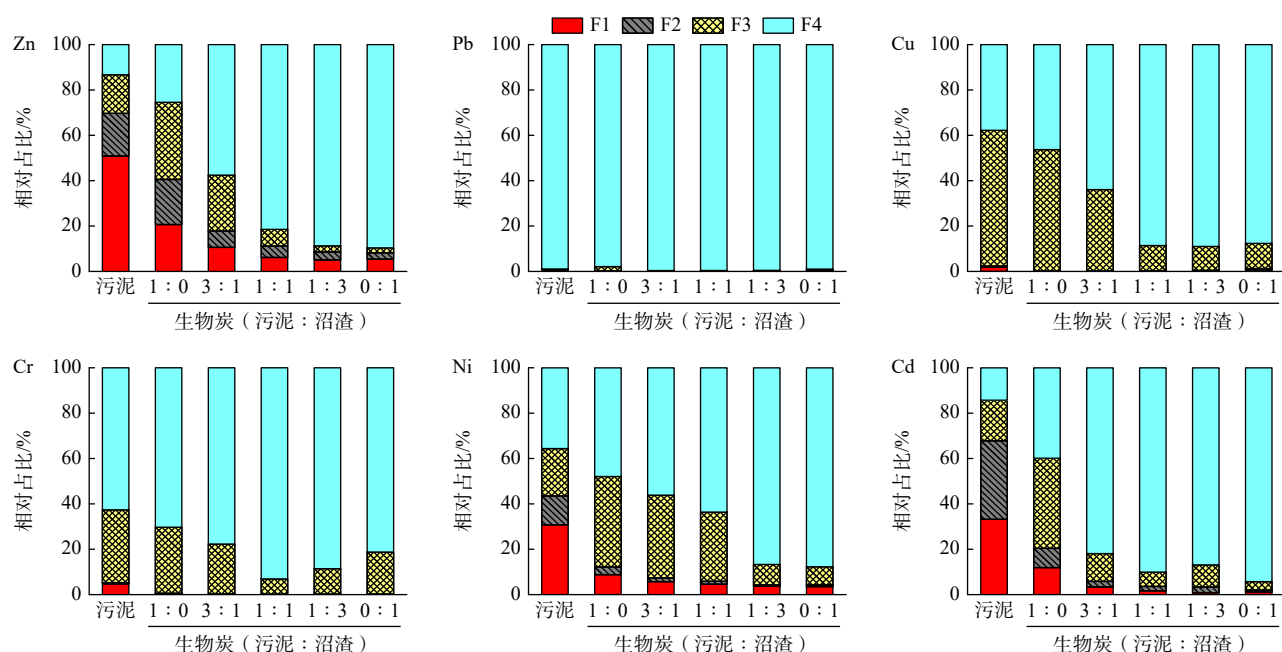


图7 污泥和沼渣不同比例共热解生物炭中重金属的形态分布

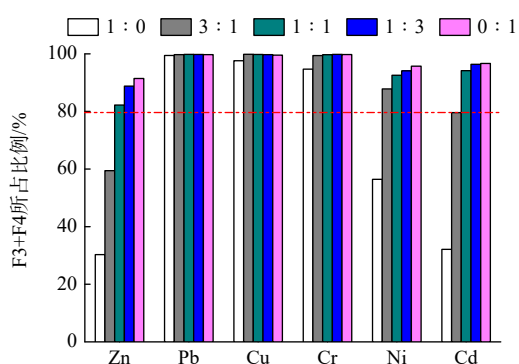


图8 污泥和沼渣不同比例共热解生物炭中重金属的残渣态和氧化态所占比例

在重金属固化机理方面,添加沼渣对 Zn 和 Cd 的固化效果非常明显,污泥与其比例在 1:3 时,即可大幅提升 F4 态的占比。可能是沼渣中较高的灰分使得无机金属盐的种类更加丰富(包括磷酸盐、硫酸盐、碳酸盐等)。这些盐类在较低温度下即可分解成金属氧化物或硅酸盐。随着热解温度继续升高, Zn 可能会以有机金属配合物和晶格的形式被捕获和固定在生物炭的碳基体中^[27]。而对于 Cd 的固化而言,已有研究发现原料中氮元素的增加一定程度上可以提升 Cd 在生物炭中的保留率^[20],而沼渣中较高的氮元素,在共热解过程可能会介导其转化为更稳定的形态。此外,添加沼渣共热解, Cu、Cr、Ni 等其他重金属也得到更有效的固化,可能是因为沼渣中的钙和磷可与重

金属形成更稳定的化学结构^[28]。从图 8 污泥和沼渣不同比例共热解生物炭中重金属的残渣态和氧化态所占比例可知,共热解所得生物炭中重金属的残渣态和氧化态比例均高达 80% 以上。

综上所述,在 600℃ 的热解温度下,随着沼渣向污泥中添加比例的增加,焦油和热解气产率降低,而生物炭产率(质量分数)由 1:0 时的 62.71% 增加至 1:3 时的 73.14%。共热解后的钾和磷营养元素很好的富集在生物炭中,特别是生物炭中的磷元素随着沼渣添加量的增加,其含量逐渐增加。与污泥生物炭相比,共热解生物炭中的 O—H 收缩振动峰有明显减弱,但 —C=O 吸收峰增强。此外,与污泥单独热解相比,共热解所得生物炭中重金属得到了有效固化,其氧化态(F3)和残渣态(F4)所占比例均高达 80% 以上。上述结果表明,热解炭化技术可实现污泥和餐厨沼渣的协同高值转化,促进污泥中营养元素的富集以及重金属的有效固化,制备得到具有高附加值的生物炭产品。

2.4 示范工程原料使用分析

使用的原料为固废处置中心内脱水餐厨厌氧沼渣和污泥,其工业分析和元素分析及热值如表 3 所示,混合原样为污泥和沼渣按质量比 1:1 混合样品。

2.5 中试示范处理量、产量及热解温度间的关系

图 9(a)~(c)所示分别为污泥单独热解 88 d、沼渣单独热解 9 d 以及沼渣混合污泥共同热解 12 d 的日

表 3 污泥和沼渣及其混合样品工业分析和元素分析结果

样品名称	灰分/%	挥发分/%	固定碳/%	高位热值/kJ·kg ⁻¹	C/%	N/%	S/%
污泥原样	58.61	38.93	2.47	10139	37.93	7.82	3.02
沼渣原样	41.18	54.47	4.35	14649	47.02	10.15	3.43
混合原样	47.72	49.06	3.22	12927	66.87	9.48	3.12

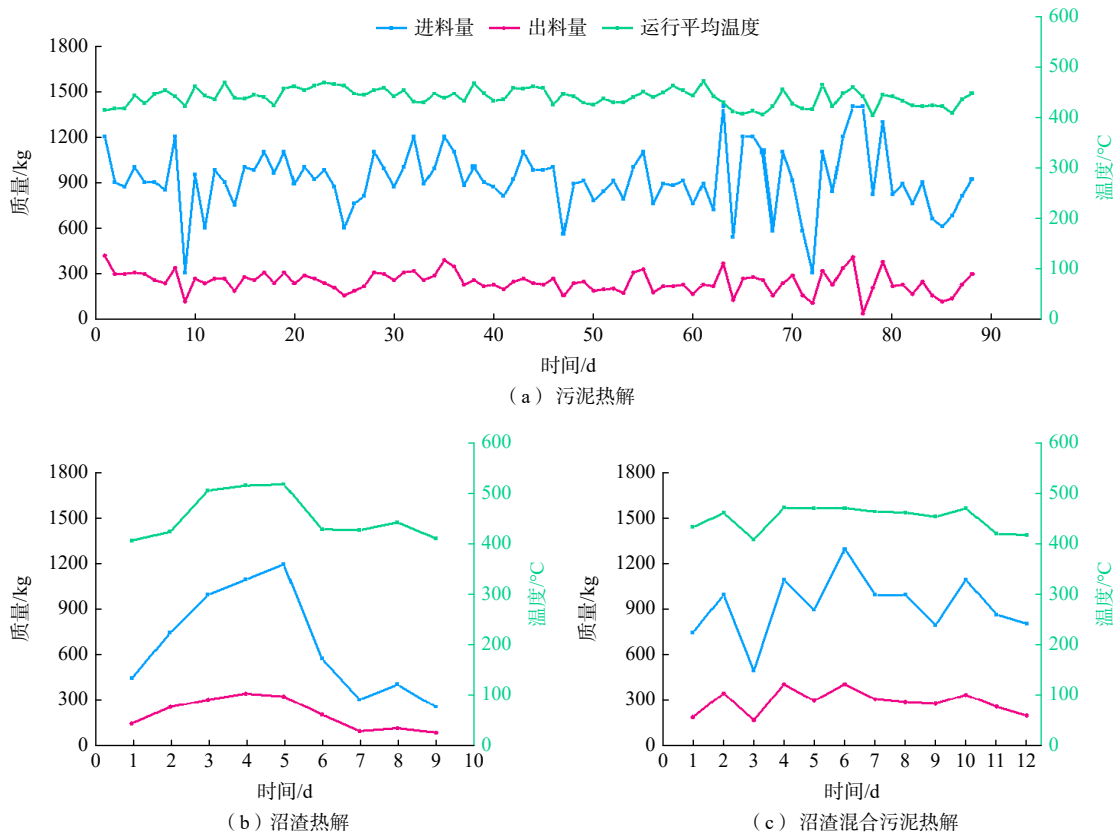


图 9 污泥和沼渣热解炭化示范运行数据

处理量、生物炭产量及平均热解温度关系图。总体来看,在平均热解温度 400~500℃,单独污泥或沼渣以及污泥与沼渣混合热解后的生物炭得率基本在 25%~30%。从表 3 所示的污泥和沼渣工业分析结果可以看出,干基污泥的灰分含量为 58.61%、沼渣的灰分为 41.18%、两者混合的灰分为 47.72%,而生物炭得率都比灰分含量低很多,这是因为实际使用的原料含水率在 20%~30%,热解炭化后以水蒸气形式进入了气相产物中,另外还有少量的生物炭细粉进入了旋风除尘器而没被统计在内。

从表 4 所示的污泥生物炭和沼渣生物炭及其混合样品生物炭分析结果可以看出,生物炭中的挥发分只有 13%~15%,高位热值在 4500~5500 kJ·kg⁻¹,说明污泥/沼渣生物炭可以作为低热值燃料使用。本文中

开发的卧式螺旋输送热解炭化炉设计有高温热解可燃气体的回用功能,热解过程产生的热解可燃气直接返回到炉膛进行燃烧功能。该设计策略可以大大降低热解所需的外部能源。通过前期测算可知,当原料的热值在 3000 大卡(12557.56 kJ·kg⁻¹)以上时,回用的热解可燃气基本可以满足热解加热所需能耗。而本示范工程中污泥与餐厨沼渣混合后的热值为 12927 kJ·kg⁻¹,如表 3 所示,满足自供热需求。因此,本研究制备的生物炭作为低热值燃料,具有额外的能源产出。

另外,生物炭中的固定碳含量<10%,这种碳非常稳定,将其施入土壤中后可以长期稳定存在而不被分解释放 CO₂,与污泥焚烧相比,具有很好的固碳减排作用。下面举例进行计算说明。

表 4 污泥生物炭和沼渣生物炭及其混合样品的工业分析和元素分析结果

样品名称	A _d /%	V _d /%	FC _d /%	HHV/(kJ·kg ⁻¹)	C/%	N/%	S/%
污泥炭样	78.71	14.17	6.37	5421	36.90	6.28	4.17
沼渣炭样	80.26	13.65	6.09	4959	39.13	4.21	3.75
混合炭样	81.06	13.89	5.05	4685	42.69	0.14	3.74

1) 假定计算条件:日处理污泥 200 t,含水率 80%,干基污泥中 C 含量 38%。

2) 焚烧工艺:200 t 湿污泥中 C 含量=200×(1-0.80)×0.38=15.2 t,15.2 t C 燃烧后全部转化的 CO₂ 量为 55.73 t,即 200 t 污泥焚烧后排放的 CO₂ 量为 55.73 t。

3) 热解炭化工艺:200 t 湿污泥中 C 含量为 15.2 t,200 t 污泥热解炭化后生成的污泥生物炭总量=200×0.1=20 t(污泥炭),污泥生物炭中含 C 量约 6.5%(固定碳),则 20 t 污泥炭中的固定 C 量为 1.3 t,相当于 CO₂ 的量为 4.77 t,即 200 t 污泥热解炭化后生物炭中固定的 CO₂ 量为 4.77 t。

4) 对比结果:200 t 含水 80% 污泥,采用热解炭化工艺处理比采用焚烧处理工艺减排的 CO₂ 量 4.77 t,相当于 1 t 污泥减排 0.024 t 的 CO₂。

2.6 中试示范生物炭产物重金属含量及形态分析

重金属总量及形态分布在固废处置及固废基生物炭的资源化利用过程中一直备受关注。表 5 所示为中试示范中污泥、沼渣及生物炭产物等所含的各重金属总量情况。污泥生物炭及共热解生物炭中重金属含量较原污泥均有一定程度的富集。参照《污泥生物炭园林绿化应用指南》(T/CIET 963—2025),重金属含量均低于限值,具有园林绿化应用潜质。

表 5 中试示范中污泥、沼渣及生物炭产物中重金属含量

样品名称	重金属含量/(mg·kg ⁻¹)							
	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
污泥原样	339.41	743.72	169.74	265.92	860.08	51.42	2.32	61.13
沼渣原样	686.23	518.64	340.40	187.87	590.06	37.35	1.72	9.58
混合原样	502.87	572.12	271.45	163.70	633.03	37.99	2.38	33.22
污泥炭样	1279.41	1111.43	339.70	509.10	1198.10	57.67	2.20	65.08
沼渣炭样	1064.64	1015.39	432.27	306.67	1117.34	65.86	1.69	40.58
混合炭样	1107.40	1064.78	354.02	302.18	1080.20	74.98	1.87	64.07

采用 BCR 分析方法对污泥、沼渣、热解产物生物炭中重金属存在的 4 种形态(F1、F2、F3 和 F4)进行测定,并将百分比示于图 10。可以看出,热解后重金属得到了显著稳定固化,与实验室研究结果趋势一致。图 10 还显示出污泥和沼渣协同热解对重金属的稳定固化效果更显著,虽然机理尚在解析过程中,但说明除了单独热解外、污泥和沼渣协同热解对重金属的稳定固化更有效。

2.7 热解炭化烟气检测

本示范装置对热解气燃烧后的尾气处理只采取了水洗喷淋降温和布袋除尘,出布袋后的烟气并入所在工厂原有系统的烟气处理系统进行脱硫脱硝、除臭等处理。因此,本研究烟气采样口设在送往现有的烟气净化系统前端,检测项目包括颗粒物、二氧化硫、氮氧化物和硫化氢,检测结果如表 6 所示。可以看出,烟气中的颗粒物、二氧化硫排放浓度直接低于广东省地方标准《大气污染物排放限值》DB 44/27—2001 第 2 时段二级排放标准,氮氧化物在送往工厂原有系统的烟气处理系统进行脱硫脱硝处理后会也达标排放。

本研究从多源固废协同资源化再利用降低投资和运行成本、减轻环境负荷的角度,提出了城市污泥与餐厨垃圾共热解实现协同高值转化的技术路线和研究思路,并从实验室基础研究到中试示范设计运

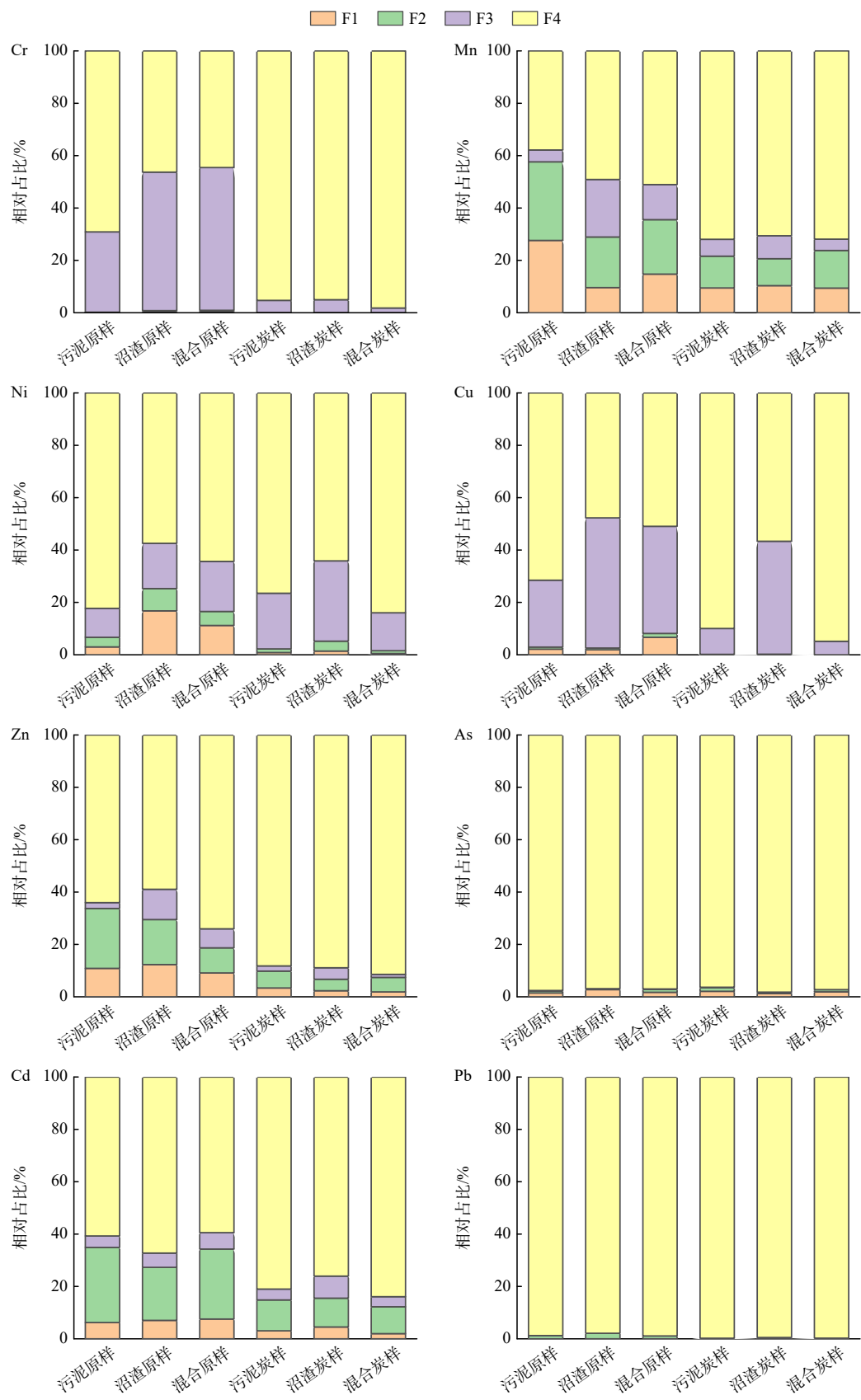


图 10 污泥、沼渣及其热解生物炭中重金属存在形态占比

表 6 污泥热解炭化烟气检测结果

检测因子实测浓度/(mg·m ⁻³)	检测结果	排放标准
颗粒物	88	120
二氧化硫	181	500
氮氧化物	316.5	120
硫化氢	0.02	—

注:排放标准为广东省地方标准《大气污染物排放限值》DB 44/27—2001第2时段二级排放标准。

行,系统验证了本研究技术的可行性和产业化应用潜力。基于基础研究获得的污泥与沼渣的优化配比以及热解温度,本团队通过自主设计的日处理量为干基 20 t·d⁻¹ 的卧式旋转外热式热解设备,实现了污泥与沼渣共热解协同高值转化的长期稳定运行。热解炭化产生的生物炭具有一定的高位热值,可以直接作为低热值燃料使用;热解炭化过程产生的热解可燃气回用炉膛燃烧,可为自身的转化过程供能,从而有效降低额外能源的消耗;生物炭中的固定碳十分稳定,将其施入土壤后可长期稳定存在而不被分解释放 CO₂,与污泥焚烧相比,处理 1 t 湿污泥相当于减排 0.024 t 的 CO₂;生物炭中的重金属存在形态更加稳定,尤其是协同共热解对重金属的稳定固化更有效,与实验室研究结果趋势一致;热解炭化烟气中的颗粒物、二氧化硫排放浓度直接低于广东省地方标准《大气污染物排放限值》DB 44/27—2001 第 2 时段二级排放标准。因此,研究结果表明,污泥与餐厨沼渣协同热解具有很好的工程化应用前景。可为市政污泥与餐厨垃圾厌氧沼渣的协同低碳资源循环再利用提供新的技术方案,支撑美丽中国生态文明和“无废城市”的降碳减污协同增效建设。

3 结论

本研究从基础研究到中试示范系统地探究了市政污泥和餐厨垃圾厌氧沼渣共热解的协同资源化技术。通过实验室研究,探讨了沼渣向污泥中添加的不同比例对生物炭的得率、理化性质以及其中重金属的存在形态。研究发现随着沼渣添加量的增加,生物炭得率增加,添加 50% 的沼渣可将生物炭得率从 63% 提升至 69%,其中的磷含量可从 26% 增加至 31%,重

金属 Zn、Pb、Cu、Cr、Ni、Cd 的可氧化态和残渣态 (F3+F4) 所占比例均高于 80%。进一步地,研究团队通过自主研发建立了一套日处理能力干基 20 t 的脱水污泥与沼渣协同热解炭化示范装置,并根据基础实验优化的工艺进行了长达 109 d 的连续稳定运行。运行过程实现高温热解可燃气的回用供能,降低额外的能耗;生产的生物炭可直接作为低热值燃料使用或者将其施入土壤实现其中的碳的长期稳定存在,与污泥焚烧相比,热解 1 t 湿污泥相当于减排 0.024 t CO₂;共热解生物炭产品中的重金属存在形态更加稳定,与实验室研究结果趋势一致;热解炭化烟气中的颗粒物、二氧化硫排放浓度低于广东省地方标准。参照《污泥生物炭园林绿化应用指南》(T/CIET 963—2025),重金属含量均低于限值,具有园林绿化应用潜质。本研究结果可为市政污泥与餐厨垃圾厌氧沼渣的协同低碳资源循环再利用提供新的技术方案和理论依据。

参考文献(References)

[1] 黄艳琴,甄宇航,王晨州,等. “双碳”背景下市政污泥热解资源化利用研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(10): 29–34.

[2] Liu M, Ogunmoroti A, Liu W, et al. Assessment and projection of environmental impacts of food waste treatment in China from life cycle perspectives[J]. Science of the Total Environment, 2022, 807: 150751.

[3] 乔翊嵩,顾登海,卢广亮,等. 城镇生活污水处理厂污泥资源化利用研究进展[J]. 工业水处理, 2024(1): 1–25.

[4] 赵水钎,段妮娜,顾敏燕. 城镇污水污泥处理处置碳减排技术研究与应用进展[J]. 环境工程, 2025(3): 1–11.

[5] Wang X D, Li C X, Zhang B, et al. Migration and risk assessment of heavy metals in sewage sludge during hydrothermal treatment combined with pyrolysis[J]. Bioresource Technology, 2016, 221: 560–567.

[6] Li C X, Wang R M, Yuan Z W, et al. Novel strategy for efficient energy recovery and pollutant control from sewage sludge and food waste treatment[J]. Water Research, 2024, 261: 122050.

[7] 崔彦发,王世雄,王珣,等. 城市污泥建材化利用研究进展[J]. 新型建筑材料, 2025, 52(2): 114–120.

[8] 王兴栋,李春星,尤甫天,等. 污泥水热处理过程中氮元素的迁移转化[J]. 化工学报, 2018, 69(6): 2688–2696.

[9] Tian R Q, Li C X, Xie S Y, et al. Preparation of biochar via

- pyrolysis at laboratory and pilot scales to remove antibiotics and immobilize heavy metals in livestock feces[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19(7): 2891–2902.
- [10] Li J, Li L Y, Suvarna M, et al. Wet wastes to bioenergy and biochar: A critical review with future perspectives[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 817: 152921.
- [11] Xie S Y, Yu G W, Ma J L, et al. Chemical speciation and distribution of potentially toxic elements in soilless cultivation of cucumber with sewage sludge biochar addition[J]. *Environmental Research*, 2020, 191: 110188.
- [12] 王玉, 余广伟, 林佳佳, 等. 沼渣、飞灰和污泥生物炭制备建筑陶粒[J]. *化工进展*, 2023, 42(2): 1039–1050.
- [13] Li J, Yu G W, Xie S Y, et al. Immobilization of heavy metals in ceramsite produced from sewage sludge biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628: 131–140.
- [14] 韩通, 郭建华, 孙程万, 等. 污泥生物炭的掺入对水泥浆体性能的影响[J]. *水利科技与经济*, 2021, 27(5): 1–6.
- [15] Li J, Pan L J, Yu G W, et al. Synthesis of an easily recyclable and safe adsorbent from sludge pyrochar for ciprofloxacin adsorption[J]. *Environmental Research*, 2021, 192: 110258.
- [16] Li J, Pan L J, Yu G W, et al. The synthesis of heterogeneous Fenton-like catalyst using sewage sludge biochar and its application for ciprofloxacin degradation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 654: 1284–1292.
- [17] 李杰, 潘兰佳, 余广伟, 等. 污泥生物炭制备吸附陶粒[J]. *环境科学*, 2017, 38(9): 3970–3978.
- [18] 朱康健, 林梦婉, 曹燃, 等. 污泥秸秆生物炭的制备及其重金属吸附性能分析[J]. *环境监测管理与技术*, 2025, 37(1): 87–91.
- [19] 郭世鹏, 王云刚, 白彦渊, 等. 市政污泥与花生壳共热解协同效应及产物分布研究[J]. *中国环境科学*, 2024(1): 1–11.
- [20] Li J, Pan L J, Li Z W, et al. Unveiling the migration of Cr and Cd to biochar from pyrolysis of manure and sludge using machine learning[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 885: 163895.
- [21] 刘晓吉, 肖志颖, 石川, 等. 浅析我国餐厨垃圾资源化利用模式和技术路径[J]. *中国沼气*, 2024, 42(2): 13–19.
- [22] Li C X, Li J, Pan L J, et al. Treatment of digestate residues for energy recovery and biochar production: From lab to pilot-scale verification[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 265: 121852.
- [23] 石磊, 李会泉, 陈少华, 等. 城市多源固废协同利用与区域绿色循环发展研究: 以东莞海心沙国家资源循环利用示范基地为例[J]. *中国科学院院刊*, 2023, 38(12): 1804–1817.
- [24] Li C X, Li J, Xie S Y, et al. Enhancement of heavy metal immobilization in sewage sludge biochar by combining alkaline hydrothermal treatment and pyrolysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 369: 133325.
- [25] Wang X D, Chang V W, Li Z W, et al. Co-pyrolysis of sewage sludge and food waste digestate to synergistically improve biochar characteristics and heavy metals immobilization[J]. *Waste Management*, 2022, 141: 231–239.
- [26] Hung C Y, Tsai W T, Chen J W, et al. Characterization of biochar prepared from biogas digestate[J]. *Waste Management*, 2017, 66: 53–60.
- [27] Wu M L, Liu B, Li J, et al. Influence of pyrolysis temperature on sludge biochar: The ecological risk assessment of heavy metals and the adsorption of Cd(II)[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2023, 30(5): 12608–12617.
- [28] Li C X, Wang Y, Xie S Y, et al. Synergistic treatment of sewage sludge and food waste digestate residues for efficient energy recovery and biochar preparation by hydrothermal pretreatment, anaerobic digestion, and pyrolysis[J]. *Applied Energy*, 2024, 364: 123203.

Technical research and demonstration project of the collaborative pyrolysis of sewage sludge and food waste digestate

WANG Yin^{1,2,3}, LI Zhiwei^{1,2,3}, LI Jie^{1,2,3}, LIU Xuejiao^{1,2,3}, WANG Xingdong^{1,2,3}, DAI Min^{1,2,3}, CHEN Kunzhen^{1,2,3}, QIU Sheng^{1,2,3}

1. State Key Laboratory for Ecological Security of Regions and Cities, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China
2. State Key Laboratory of Advanced Environmental Technology, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China
3. Engineering Laboratory for Recycling Technology of Municipal Solid Waste, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China

Abstract Municipal sewage sludge (SS) and food waste are two typical organic solid wastes generated by urban metabolism, and their low-carbon resource recycling is an important part of the construction of "Zero-Waste Cities". In recent years, the pyrolysis and carbonization of sludge have gradually gained attention and application in China. Anaerobic digestion of food waste for energy recovery as biogas has become the mainstream technology, but the utilization of the large amount of biogas residue produced along with it has become a hot topic. Currently, there are limited demonstration projects on the synergetic valorization of sludge and food waste anaerobic residue across the country. This study conducted lab- and pilot-scale research on the co-pyrolysis of SS and food waste digestate (DS) from the perspective of reducing investment and operating costs through their synergetic conversion. A demonstration project on the collaborative pyrolysis of dewatered SS and DS with a daily treatment capacity of 20 tons on a dry basis was established, and a long-term stable operation analysis was carried out. The lab results showed that the yield of biochar increased from 62.71 wt.% to 73.14 wt.% with the SS to DS ratio from 1:0 to 1:3 under the pyrolysis temperature of 600 °C. Correspondingly, the yields of pyrolysis oil and gas decreased. The potassium and phosphorus are mainly enriched in the biochar after co-pyrolysis, and the heavy metals were well immobilized in biochar with the proportions of the residual and oxidized forms over 80%. Compared with the pure SS biochar, the O-H stretching vibration peak in the co-pyrolysis biochar was significantly weakened, but the C=O absorption peak was enhanced. The pilot-scale demonstration results indicated that the yields of biochar from SS, SD, and SS+SD were in the range of 25~30 wt.% with the pyrolysis temperature of 400~500 °C. The higher heating value of biochar was between 4500 kJ·kg⁻¹ and 5500 kJ·kg⁻¹ with the volatile matter and fixed carbon of 13~15 wt.% and <10%. The biochar applied in soils can realize the carbon sequestration due to its stable carbon which can be kept in the soil for a long time without being decomposed to release CO₂. Compared with sludge incineration, pyrolyzing 1 ton of sludge is equivalent to reducing the direct CO₂ emissions by 0.024 tons. Moreover, the forms of heavy metals in the biochar were preferred to be stable solidification, which was consistent with their trends from the lab.

Keywords sewage sludge; food waste digestate; synergetic pyrolysis; heavy metal immobilization; demonstration ●



(责任编辑 徐丽娇)