

污泥与秸秆共热解制备生物炭研究进展

代敏怡 郭占斌* 刘新鑫 盛晨绪 衣蕊 贾文博

(黑龙江八一农垦大学,黑龙江大庆 163311)

摘要 热解是实现农业废弃物资源清洁、高效利用的重要技术。将污泥与秸秆混合共热解是生物质资源利用的重要方法,两者混合热解制备生物炭不仅能同时处理2种数量庞大的农业废弃物,还能有效解决能源短缺和环境污染带来的问题。本文综述了污泥与秸秆共热解制备生物炭的研究进展,介绍了共热解产物污泥-秸秆炭对土壤的改良作用和吸附炭的利用,以及热解温度、混合比例、停留时间、升温速率、催化剂添加等热解工艺对污泥-秸秆炭的影响,并对污泥与秸秆共热解技术的发展前景进行了展望。

关键词 污泥;秸秆;共热解;资源化利用

中图分类号 X712 **文献标识码** A

文章编号 1007-5739(2021)02-0145-02

DOI:10.3969/j.issn.1007-5739.2021.02.061

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



农业废弃物通常是指在农业生产过程中被丢弃的有机物质,如农作物秸秆和畜禽粪便。我国是农业大国,每年都会产生大量农业废弃物,但由于长期重用、轻回收,大部分农业废弃物没有得到充分利用。近年来,随着不可再生资源的枯竭和人们对于生态环境保护意识的增强,资源化利用农业废弃物引起了国内学者的广泛关注。热解技术是处理农业废弃物的主要途径之一,污水污泥和农作物秸秆作为农业废弃物的代表,由于各自的不同属性,通过热解技术共同处理即可发挥其自身价值,亦可以实现二者优势互补,是目前处理污水污泥和农作物秸秆的热点。污水污泥中含有许多病原微生物、有毒有害有机物,而且体积庞大,并且伴有恶臭气味^[1],利用热解技术可以固化污泥中的重金属,显著减少二噁英排放,在热解的同时加入农作物秸秆可以调节彼此的含水率,实现连续进料,并且农作物秸秆中的碱金属在共热解过程中可以起到催化作用。因此,通过热解技术处理污泥及农作物秸秆对农业废弃物资源化利用及开发具有重要的意义。

1 污泥与秸秆共热解概述

污泥与秸秆共热解的研究主要集中在3类产物(焦油、热解气、生物炭)产率和品质的影响上^[2-3],或者共热解过程中反应动力学规律及反应的协同性上^[4]。根据前人报道,污泥和秸秆共热解在有效处理两者的

同时,可以杀死污泥中的细菌、病原体等有毒有害物质,也可以将有机质转变为新能源如生物油、热解气,甚至将污泥中的有害重金属以稳定的状态固化在生物炭中,从而降低污泥对土地和环境的利用风险。其中,共热解的产物污泥-秸秆炭具有比表面积大,表面富含羧基、羟基等活性官能团,N、P、K等营养丰富,孔隙发达的特征。污泥-秸秆炭能够吸附环境中的有机污染物,起到环境修复的作用;也可用于土壤改良,有助于改善土壤理化性质,提高土壤保水、保肥能力。目前,污泥和秸秆共同热转化已成为环境保护领域的研究热点方向。因此,针对污泥与秸秆共热解制备生物炭及改良土壤的方面,近年来国内外开展了大量的研究。

2 污泥与秸秆制备生物炭研究进展

2.1 污泥与秸秆共热解制备炭基肥

污泥-秸秆生物质炭大多数pH值呈碱性,可以用作酸性土壤改良剂。近年来,国内众多学者对此开展了大量研究,主要集中在污泥-秸秆生物质对土壤的理化性质的影响方面。众多研究均表明,污泥-秸秆生物炭能有效改善土壤环境,实现剩余污泥的合理回收利用。韩剑宏等^[5]研究不同温度制备的污泥-玉米秸秆生物质炭添加量对土壤基本理化性质的影响,结果表明:热解温度越高,生物质炭微观结构越发达,比表面积越大,C含量增加,但是O、H和N含量降低;土壤中有机碳含量增加,但土壤中总氮、总磷、有效磷、速效钾含量减小,且生物质炭对土壤pH值影响不大。卢再亮等^[6]研究了污泥和污泥生物质炭对酸性红壤的改良效果,探讨了污泥炭中重金属的环境风险,以考察污泥生物质炭在红壤地区农用的可行性。结果表明,污

基金项目 国家重点研发计划项目(2017YFD0800802-05)。

作者简介 代敏怡(1996—),女,黑龙江大庆人,硕士。研究方向:农村能源与生物质能源技术。

*通信作者

收稿日期 2020-08-16

泥和污泥炭中含有一定量的碱,添加污泥和污泥炭均可提高红壤的 pH 值,但污泥中有机氮的矿化和铵态氮的硝化会引起红壤 pH 值的波动,90 d 培养试验结束时,在 500 °C 和 700 °C 下制备的污泥炭的改良效果远高于污泥。

但也有研究表明,使用污泥制备的生物炭虽然能减少污泥直接农用带来的环境风险,但其有机碳含量低,改良效果欠佳。刘凯传等^[7]研究了污泥-秸秆生物炭对土壤性质和黑麦草生长的影响,结果表明:随着秸秆质量比的增加,生物炭中的有机碳含量、比表面积和孔径数量随之增加;质量比为 30% 秸秆的生物炭具有最大的吸附潜力;污泥-秸秆生物炭的施加提高了土壤的阳离子交换量、微生物量以及碳、碱解氮和速效磷的含量,以 3%~4% 的施加量最优。

2.2 污泥与秸秆共热解制备吸附炭

含碳有机物是污泥的重要部分,为合理利用污泥中的碳元素,研究人员将污泥转化为有吸附性能的活性炭。同时,污泥来源广,属于待处理污染物,且大量研究表明,由污泥制得的活性炭对某些污染物的吸附能力较强,故前景较好。截至目前,国内关于污泥与秸秆共热解制备吸附炭的研究还处在实验室研究阶段。研究表明,影响污泥-秸秆共热解制备活性炭吸附性能的主要因素有热解工艺、原料种类、催化剂等。有学者通过不同农作物秸秆与污泥共热解,得出制备活性炭最佳的农作物秸秆。朱赫男等^[8]通过污泥与 4 种秸秆在不同热解温度、时间、配比条件下制备生物炭,结果表明,热解温度 500 °C、热解时间 2 h、污泥与玉米秸秆、芝麻秸秆配比为 1:1 时,污泥与水稻秸秆、小麦秸秆配比为 1:2 时,制备的生物炭吸附性能最优。最优制备工艺条件下,4 种生物炭吸附性能以污泥-小麦生物炭最优,其次是污泥-水稻秸秆生物炭、污泥-玉米秸秆生物炭和污泥-芝麻生物炭。

有研究表明,不同热解工艺所得的活性炭性能指标千差万别。邓辉等^[9]研究表明,利用污泥-棉秆共热解制备炭,污泥质量分数、KOH 浓度、微波功率、辐照时间以及装填量均会显著影响炭的吸附性能、表面官能团以及孔结构。污泥质量分数 30%、微波功率 280 W、辐照时间 24 min、KOH 质量分数 50%、装填量 150 g 为最佳工艺参数,吸附性能可达到或超过国家木质净水用活性炭一级品的标准。何莹等^[10]研究表明,采用化学活化法热解制备污泥-秸秆基活性炭,秸秆比例越高,活性炭的吸附碘值和 BET 比表面积越大;活性炭表面呈不规则的多孔状;秸秆比例为 45% 的活性炭在最佳试验条件下对 COD 的吸附去除率为 82%。殷

志源等^[11]研究不同比例污泥与玉米秸秆共热解条件对炭品质的影响,结果表明,随着热解温度的提高,玉米秸秆的质量比与炭粉的产率成负相关,700 °C 时,纯污泥热解的炭粉得率最佳,质量比为 45% 的秸秆是共热解最佳比例。王志朴等^[12]研究表明,热解温度、时间和配比对污泥-小麦秸秆生物炭吸附能力均有显著影响,最佳热解温度为 503.19 °C、热解时间为 120 min、污泥和秸秆配比为 1:2。

近些年来,学者们对于污泥-秸秆共热解过程中加入催化剂的研究越来越多,许多催化剂被学者挖掘并报道。王忠科等^[13]以乙酸钾为催化剂用污泥-花生壳共热解制备生物炭,结果表明:花生壳添加量对生物炭碘吸附值的影响最显著;热解温度和热解时间、催化剂添加量和热解时间之间交互作用影响显著;最佳热解工艺条件为热解温度 375 °C、花生壳添加量 60%、催化剂添加量 5%、热解时间 66 min。

3 展望

污泥与秸秆共热解技术能够在现有热解设备的基础上最大限度地利用可再生资源,对减少化石燃料的使用、提高碳转化率具有重要作用。本文综述了国内对污泥与秸秆共热解生成污泥-秸秆生物炭的两大方面利用研究进展,并且提出了以下未来研究方向。一是根据目标产物的不同,通过调控不同的热解条件,改善和开发新的催化剂来提高热解效率、降低能耗以及环境污染。二是在污泥与秸秆共热解产炭的研究中,应该充分利用农作物秸秆的碱金属和碱土金属元素含量高的特点,深入探究碱金属对两者原料共热解的催化作用。三是污泥与秸秆来源广泛,类型众多,且污泥含水率可控,应该根据不同原材料的物理、化学特征,探究对应的热解数据,完善共热解机理,为今后工艺路线的设计和热解设备的开发提供数据支撑。四是实现污泥-秸秆共热解技术流程的合理化、应用化,实现资源的优化配置,达到热解及联产工艺的有效结合。

4 参考文献

- [1] 王志朴.污泥与棉秆共热解制备生物炭钝化修复 Pb、Cd 污染土壤[D].北京:中国矿业大学,2019.
- [2] MIAN M M, LIU G J, ZHOU H H. Preparation of N-doped biochar from sewage sludge and melamine for peroxymonosulfate activation: N-functionality and catalytic mechanisms[J]. Science of the Total Environment, 2020, 744: 140862.
- [3] QIU Z Z, ZHAI Y B, LI S H, et al. Catalytic co-pyrolysis of sewage sludge and rice husk over biochar catalyst: Bio-oil upgrading and catalytic mechanism[J]. Waste Management,

(下转第 149 页)

$R=1$ 。浅海沉积物发育而成土壤: $y=3\ 391.95x-720.105$, 相关系数 $R=0.999\ 6$ 。玄武岩发育而成土壤: $y=2\ 742.6x-1\ 041.96$, 相关系数 $R=0.990\ 5$ 。从相关系数看, 3 种土壤类型相关系数都超过 0.99, 第四纪红土甚至达到 1, 可见通过数学方程计算酸性土壤需要碱性物质质量是可行的。

3 结论与讨论

我国甘蔗主要种植在广西、广东、云南, 蔗区土壤大多为酸性, 其中以广西种植面积最大, 达 73.33 万 hm^2 以上^[6], 广西甘蔗产区土壤母质主要为第四纪红土、石灰岩等, 第四纪红土所占比例较大。广东甘蔗产区土壤母质主要为玄武岩和浅海沉积物。分析测定结果表明, 广西蔗区第四纪红土发育而成土壤 pH 值最低, 其范围为 3.72~3.90, 浅海沉积物发育而成土壤 pH 值范围为 4.26~5.10, 玄武岩发育而成土壤 pH 值范围为 4.50~5.50。甘蔗生长最适土壤 pH 值为 5.5 以上, 由此可见粤桂甘蔗产区土壤大多需要进行酸性改良, 提高土壤 pH 值。当调节到甘蔗酸害阈值 pH 值 5.5 时, 广西第四纪红土发育而成土壤需要碳酸钙平均值为 4 137 kg/hm^2 , 浅海沉积物发育而成土壤需要碳酸钙平均值为 2 043 kg/hm^2 , 玄武岩发育而成土壤需要碳酸钙平均值为 1 092 kg/hm^2 。粤桂甘蔗园土壤以广西第四纪红土需要施用碱性物质质量最大, 其次为浅海沉积物。

同一土壤母质不同甘蔗地块, 由于施用化肥量不同, 因而土壤 pH 值也存在较大差异。在进行酸性土壤

改良前, 先采集需改良的土壤, 处理后用 pH 计测定其 pH 值, 然后加入碱性物质调节至目标 pH 值, 计算碱性物质需要量; 或用中性盐或弱酸强碱盐类溶液浸提土壤, 并用标准碱滴定, 根据消耗的碱量换算为交换性酸量, 再计算需要施用石灰或其他碱性物质质量^[4]。这需要一定试验条件且不利于快速测定。在缺乏试验条件下, 需要一种简单方法来决定施用碱性物质数量。粤桂甘蔗酸性土壤产区可直接应用上面研究结果来施用碱性物质, 即广西第四纪红土发育而成土壤需要碳酸钙平均值为 4 137 kg/hm^2 , 浅海沉积物发育而成土壤需要碳酸钙平均值为 2 043 kg/hm^2 , 玄武岩发育而成土壤需要碳酸钙量平均值为 1 092 kg/hm^2 。为精确施用碱性物质, 可简单测定蔗田土壤 pH 值后, 利用不同类型土壤数学方程计算出需要施用碳酸钙的用量, 其他碱性物质施用量可通过与碳酸钙换算计得。

4 参考文献

- [1] LIANG Y, ZHANG P, ZHANG L, et al. Study of sugarcane pieces as yeast supports for ethanol production sugarcane juice and molasses[J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2008, 35(12): 1605-1613.
- [2] 李杨瑞, 杨丽涛. 20 世纪 90 年代以来我国甘蔗产业和科技的新发展[J]. 西南农业学报, 2009, 22(5): 1469-1476.
- [3] 邓军, 蔡晓琳, 付思明, 等. 中国蔗糖产业布局及发展对策[J]. 甘蔗糖业, 2011(1): 57-60.
- [4] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 175-177.
- [5] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [6] 毛岚. 广西调研: 甘蔗种植面积小幅增加[N]. 期货日报, 2020-5-27(008).
- [7] 皮梦, 刘心志, 张书平, 等. 城市污泥与水稻秸秆混合热解特性及动力学分析[J]. 能源研究与利用, 2019(6): 37-44.
- [8] 韩剑宏, 李艳伟, 姚卫华, 等. 玉米秸秆和污泥共热解制备的生物质炭及其对盐碱土壤理化性质的影响[J]. 水土保持通报, 2017, 37(4): 92-98.
- [9] 卢再亮, 李九玉, 姜军, 等. 生活污水污泥制备的生物质炭对土壤酸度的改良效果及其环境风险[J]. 环境科学, 2012, 33(10): 3585-3591.
- [10] 刘凯传, 刘佳欢, 孙甲玉, 等. 污泥-秸秆混合基生物炭对土壤性质和植物生长的影响[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2018, 49(6): 1015-1019.
- [11] 朱赫男, 王志朴, 邢文龙, 等. 污泥与生物质共热解制备生物炭工艺优化及吸附性能[J]. 化工进展, 2018, 37(增刊 1): 199-204.
- [12] 邓辉, 李政家, 金志文, 等. 棉秆与污泥共热解制备生物炭工艺优化及其结构与吸附性能[J]. 农业工程学报, 2016, 32(24): 248-254.
- [13] 何莹, 舒威, 廖筱锋, 等. 污泥-秸秆基活性炭的制备及其对渗滤液 COD 的吸附[J]. 环境工程学报, 2015, 9(4): 1663-1669.
- [14] 殷志源, 张双全, 范恒亮, 等. 城市污泥与玉米秸秆共热解及炭粉吸附特性研究[J]. 可再生能源, 2011, 29(2): 74-77.
- [15] 王志朴, 朱赫男, 邢文龙, 等. 污泥与秸秆共热解制备生物炭工艺优化及其对 Cr(VI) 的吸附[J]. 环境工程, 2019, 37(2): 138-143.
- [16] 王忠科, 陆江银, 王建俊. 响应面法优化污泥-花生壳共热解工艺条件[J]. 环境工程学报, 2017, 11(10): 5663-5670.

(上接第 146 页)

2020, 114: 225-233.

- [4] 皮梦, 刘心志, 张书平, 等. 城市污泥与水稻秸秆混合热解特性及动力学分析[J]. 能源研究与利用, 2019(6): 37-44.
- [5] 韩剑宏, 李艳伟, 姚卫华, 等. 玉米秸秆和污泥共热解制备的生物质炭及其对盐碱土壤理化性质的影响[J]. 水土保持通报, 2017, 37(4): 92-98.
- [6] 卢再亮, 李九玉, 姜军, 等. 生活污水污泥制备的生物质炭对土壤酸度的改良效果及其环境风险[J]. 环境科学, 2012, 33(10): 3585-3591.
- [7] 刘凯传, 刘佳欢, 孙甲玉, 等. 污泥-秸秆混合基生物炭对土壤性质和植物生长的影响[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2018, 49(6): 1015-1019.
- [8] 朱赫男, 王志朴, 邢文龙, 等. 污泥与生物质共热解制备生物质炭工艺优化及吸附性能[J]. 化工进展, 2018, 37(增刊