

高卫民, 曹伟, 张哲, 等. 催化剂对污泥水热碳化处理性能试验[J]. 净水技术, 2026, 45(2): 109-119.

Gao W M, Cao W, Zhang Z, et al. Experiment of performance of catalysts for sludge hydrothermal carbonization treatment [J]. Water Purification Technology, 2026, 45(2): 109-119.

催化剂对污泥水热碳化处理性能试验

高卫民^{1,*}, 曹伟¹, 张哲², 王少鹏¹, 王恩鹏¹

(1. 中冶生态环保集团<滁州>研究院有限公司, 安徽滁州 239054; 2. 中冶生态环保集团有限公司, 北京 100020)

摘要 【目的】 水热碳化是一种新型的污泥减量化和相关产品增值技术, 催化剂对提高污泥水热碳化反应速率和处理效果具有重要意义。【方法】 分析污泥泥性和组成, 以硫酸和草酸作为催化剂, 研究催化剂质量分数为 1%、2%、3% 和 4% 对污泥水热碳化处理效果, 污泥水热碳化产生滤液和生物炭, 分别分析滤液的 pH、体积及水质参数, 生物炭的热力参数、元素组成、重金属等参数变化, 并采用扫描电子显微镜 (SEM) 扫描仪、Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积及孔径分析仪和热重-差示扫描量热联用 (TG-DSC) 分析污泥及生物炭的结构性能。【结果】 污泥经水热碳化处理脱水性能提升, 硫酸催化活性较草酸催化活性高。随着催化剂用量的增加, 水热碳化滤液 pH 呈下降趋势, 滤液体积增加, 化学需氧量 (COD)、氨氮和磷酸盐浓度增大, 总氮浓度先降低后增大; 水热碳化产生的生物炭有机质和热值有所下降, 生物炭的 C、H、O、N 的含量下降, C/H 和 C/O 上升; N+P+K 的含量下降, 重金属稳定化; SEM 表征证实生物炭呈多孔结构, 比表面积增加, TG-DSC 出现双峰。生物炭既是较好的生物质燃料也符合土地利用的相关标准。【结论】 综合考虑催化剂成本和效果, 硫酸催化效果较草酸好, 当催化剂用量为 2% 时, 硫酸催化生物炭的比表面积较草酸催化生物炭的比表面积提高 14%。需要注意的是硫酸的使用会提高生物炭硫含量。

关键词 污泥 水热碳化 催化剂 滤液 生物炭

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)02-0109-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.02.011

Experiment of Performance of Catalysts for Sludge Hydrothermal Carbonization Treatment

Gao Weimin^{1,*}, Cao Wei¹, Zhang Zhe², Wang Shaopeng¹, Wang Enpeng¹

(1. MCC Ecological Environmental Protection Group <Chuzhou> Research Institute Co., Ltd., Chuzhou 239054, China;

2. MCC Ecological Environmental Protection Group Co., Ltd., Beijing 100020, China)

Abstract [Objective] Hydrothermal carbonization is an emerging technology for sludge reduction and value-added product generation. Catalysts play a crucial role in enhancing the reaction rate and treatment efficiency of sludge hydrothermal carbonization. [Methods] The properties and composition of sludge were analyzed first. Using sulfuric acid and oxalic acid as catalysts, this study investigated the effects of catalyst mass fraction (1%, 2%, 3%, and 4%) on sludge hydrothermal carbonization performance. The filtrate and biochar generated from hydrothermal carbonization were characterized separately: for the filtrate, pH, volume, and water quality parameters were measured; for the biochar, thermodynamic parameters, elemental composition, and heavy metal speciation were determined. Additionally, scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area and pore size analysis, and thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC) were employed to evaluate the structural properties of raw sludge and derived biochar. [Results] Hydrothermal carbonization significantly improved the dewaterability of sludge, with sulfuric acid exhibiting higher catalytic activity than oxalic acid. With increasing catalyst dosage, the pH of the hydrothermal carbonization filtrate decreased while its volume increased; concentrations of chemical oxygen demand (COD), ammonia nitrogen, and phosphate in the filtrate showed an upward trend, whereas total nitrogen concentration first decreased and then increased. For the biochar product,

[收稿日期] 2024-06-12

[基金项目] 中冶集团非钢领域重大研发项目(2022年度)

[通信作者] 高卫民(1981—), 男, 正高级工程师, 主要从事为环境功能材料及污泥处理处置技术研究等工作, E-mail: gaowmchem@126.com。

organic matter content and calorific value decreased, accompanied by reductions in C, H, O, and N contents and increases in C/H and C/O ratios. The total content of N+P+K in biochar decreased, while heavy metals were effectively stabilized. SEM characterization confirmed the porous structure of biochar with an increased specific surface area, and TG-DSC curves displayed a double-peak pattern. The resultant biochar not only qualified as a promising biomass fuel but also met the relevant standards for land application. [**Conclusion**] Considering both catalyst cost and treatment efficiency, sulfuric acid outperformed oxalic acid in sludge hydrothermal carbonization. At a catalyst dosage of 2%, the specific surface area of biochar catalyzed by sulfuric acid is 14% higher than that catalyzed by oxalic acid. It should be noted that sulfuric acid application will lead to an increase in the sulfur content of biochar.

Keywords sludge hydrothermal carbonization catalyst filtrate biochar

污泥是污水处理的副产物,随着我国城市化进程的加快和污水处理设施的普及,污泥产量逐年增长^[1-2]。据统计,2021年我国含水率为80%的污泥的产量已超过6 500万t,预计2025年我国污泥产量将突破9 000万t^[3]。污泥中含有大量有机物、重金属、病原体等有害物质,加上长期以来水处理行业“重水轻泥”思想致使污泥问题是污水处理行业的短板^[4]。污泥问题已经成为中央生态环境保护督察的重点,根据前两轮中央生态环境保护督察的通报案例,涉及污泥问题的有11起,占到5%^[5]。近年来,国家也出台了多项涉及污泥的指导性文件。

我国的污泥处理处置事业较国外起步较晚,但发展迅速^[6]。“双碳”目标的提出,指引未来污泥处理处置将朝着绿色、低碳、可持续的方向发展^[7-9]。

污泥水热碳化技术是利用诺贝尔化学奖得主德国化学家Friedrich Bergius在1913年提出的高压化学理论,模拟自然界中煤的生成过程,将在自然界需要亿万年时间的反应过程,在数小时内再现。污泥水热碳化技术通常在150~250℃和自产生压力下,经过水解、脱水、脱羧、缩聚和芳构化等一系列复杂反应,将污泥改性转变为生物炭^[10-12],破坏胞外聚合物,杀灭病原菌等微生物,低成本、高效实现污泥的减量化、稳定化和无害化。由于在密闭高压环境中,没有水分汽化和过多能量消耗,能耗仅为热干化技术的1/3。污泥水热碳化系统主要由污泥接收系统、水热碳化主反应系统、固液分离系统、除臭系统等组成。污泥在反应釜内进行水热碳化反应,由固体转变为液体——生物炭浆,生物炭浆经换热冷却后被送入板框压滤系统固液分离,压滤后的生物炭饼含水率约30%,外运资源化利用;水热碳化滤液预处理后资源化利用,系统产生的臭气收集处理后达标排放。

污泥水热碳化得到的生物炭适合改善土壤的养分含量,改性后可作为燃料和其他功能材料使用,是一种处理和高效利用污泥的有效方法。利用水热碳化可以改善属于低值资源的污泥,并得到可应用于多领域的高附加值产品^[13]。在实现污染控制的前提下,回收资源和能源^[14]。因此,污泥水热碳化作为一项绿色低碳的污泥处理技术,具有广阔的应用前景。但是对污泥水热碳化工艺参数的研究较少,尤其是催化剂对20%高固含量污泥水热碳化影响的系统研究尚未有报道。本文以城镇污水处理厂含水率为80%污泥为对象,分析污泥泥性和组成,以硫酸和草酸作为催化剂,研究催化剂质量分数为1%、2%、3%和4%对污泥水热碳化处理效果,污泥水热碳化产生滤液和生物炭,分别分析滤液的pH、体积及水质参数,生物炭的热力参数、元素组成、重金属等参数变化,并采用扫描电子显微镜(SEM)扫描仪、比表面积及孔径分析仪和热重-差示扫描量热联用(TG-DSC)分析污泥及生物炭的结构性能。

1 试验部分

1.1 试验材料和仪器

污泥:马鞍山某污水处理厂脱水污泥。硫酸:国药,98%,分析纯。草酸:国药,分析纯。水热碳化反应釜(300 mL),外套优质304不锈钢,内衬聚四氟乙烯(PTFE),0.1~3.0 MPa。本研究使用的主要设备如表1所示。

1.2 试验方法

称取200 g污泥,分别加入硫酸2、4、6、8 g,草酸2、4、6、8 g,搅拌均匀,装入水热反应釜,放入烘箱,在180℃下反应3 h,饱和蒸汽压为1.0~1.1 MPa。冷却水快速冷却至室温,取出水热碳化浆液,过滤至无滤液渗出。滤饼放入烘箱,110℃干燥5 h至恒重,自然冷却至室温,称重,密封。

污泥含水率测试:称取100 g污泥,放入烘箱,

表 1 仪器名称及规格

Tab. 1 Instrument Name and Specifications

名称	规格
鼓风干燥箱	DYJG-9023
分析天平	OHAUS 电子天平 CP214
马弗炉	SG-XL 箱式炉
自动量热仪	CX-RL600 全自动量热仪
三节炉碳氢测定仪	中创仪器 TQ-3
分光光度计	哈希 DR6000 紫外-可见光分光光度计
可调式电热板	SKF 电热板
原子荧光光度计	LabAF 1000 原子荧光光谱仪
电感耦合等离子体发射光谱仪	Thermo Scientific™ iCAP™ PRO XP ICP-OES

110 ℃干燥 5 h 至恒重,自然冷却至室温,称重,密封,计算污泥含水率。

水热碳化滤液水质参数分析:测定滤液 pH、滤液体积,将水热碳化滤液稀释 1 000 倍,采用《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017)测定化学需氧量(COD);采用《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009)测定氨氮;采用《地下水水质分析方法 第 61 部分:磷酸盐的测定 磷钼蓝分光光度法》(DZ/T 0064. 61—2021)测定磷酸盐;《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ 199—2023)测定总氮。

污泥及生物炭热值分析:测定方法参考《固体生物质燃料发热量测定方法》(GB/T 30727—2014)。

污泥及生物炭工业分析:有机质、灰分、挥发分和固定碳测定方法参考《固体生物质燃料工业分析方法》(GB/T 28731—2012)。

污泥及生物炭元素分析:C、H 元素测定方法参考《固体生物质燃料中碳氢测定方法》(GB/T 28734—2012),N 元素测定方法参考《固体生物质燃料中氮的测定方法》(GB/T 30728—2014),S 元素测定方法参考《固体生物质燃料全硫测定方法》(GB/T 28732—2012),P 元素测定方法参考《有机肥料全磷的测定》(NY/T 298—1995),K 元素测定方法参考《肥料钾含量的测定》(NY/T 2540—2014)。

污泥及生物炭重金属分析:Hg、As 元素测定方法参考《肥料中砷、镉、铬、铅、汞含量的测定》(GB/T 23349—2020),Pb、Cr、Cd、Ni、Cu、Zn 元素测定方

法参考《肥料汞、砷、镉、铅、铬、镍含量的测定》(NY/T 1978—2022)。

污泥及生物炭 SEM:污泥及生物炭烘干处理后将样品平铺在仪器上用电镜扫描表面形貌。

污泥及生物炭 Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积分析:用氮气吸附。测试步骤:以氮气为吸附质,在 150 ℃下抽真空脱气 3 h,避免样品中的水和其他杂质对试验结果进行干扰,然后进行吸附和解吸,氮气吸附 BET 测定是在液氮控温的环境中进行。最后,分别利用 BJH 方程和密度泛函理论(DFT)方程得到材料的比表面积、孔径分布和吸附曲线等参数。

TG-DSC 分析:样品在高温状态下的物质损失过程通过热重分析表征。测试条件:氧气氛,升温速率为 20 ℃/min,测试温度为 30~1 200 ℃。

2 结果分析

2.1 污泥泥性分析

污水处理厂剩余污泥采用带式浓缩脱水一体机生产污泥。污泥的含水率为 80.5%,颜色呈灰土状,没有自由水,膏状,流动性较差。污泥的有机质质量分数为 45%,灰分质量分数为 55%,挥发分质量分数为 35.7%,固定碳质量分数为 9.3%,含水率为 80.5%。污泥的高位热值和低位热值分别是 9 020 kJ/kg 和 7 975 kJ/kg。污泥的元素质量分数分别是 C>O>H>N>S>P,其中,C、H、O 质量分数分别为 22.37%、5.31%、19.43%,C/H 为 4.21,C/O 为 1.15,N 质量分数为 4.17%,S 质量分数为 0.67%,P 质量分数为 0.09%,K 质量分数为 0.28%。

2.2 催化剂对水热碳化滤液性质的影响

2.2.1 催化剂对水热碳化滤液 pH 的影响

酸通过促进脱水反应和聚合反应,加速生物质的转化,进而催化水热碳化反应进程。从催化剂用量与污泥水热碳化滤液的 pH 关系(图 1)可知,当催化剂用量越多,污泥水热碳化滤液中氢离子浓度增加,pH 呈下降趋势,同时水热碳化反应速度加快,反应更加彻底;相同催化剂用量,硫酸催化污泥水热碳化滤液的 pH 低于草酸催化污泥水热碳化滤液的 pH,原因是硫酸的酸性较草酸强,硫酸的催化效率高于草酸,且随着用量的增加,两者的差值越大。在水热碳化反应温度为 180 ℃,水热碳化催化剂用时 3 h 的情况下,随着硫酸质量分数从 0 提高至 4%,污泥水热碳化滤

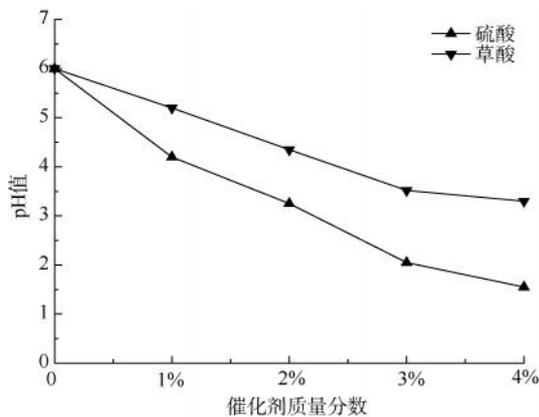


图1 水热碳化滤液 pH 值与催化剂质量分数的关系
Fig. 1 Relationship between pH Value of Hydrothermal Carbonization Solution and Catalyst Mass Fraction

液 pH 值从 6.00 下降至 1.55,随着草酸质量分数从 0 提高至 4%,水热碳化滤液 pH 值从 6.0 下降至 3.3。水热碳化反应通过调节催化剂用量控制反应进程,进而控制水热碳化滤液 pH,pH 值低于 3.0,酸性较强,不利用后续处理,建议控制催化剂质量分数为 2%。

2.2.2 催化剂对水热碳化滤液体积的影响

从催化剂用量与污泥水热碳化滤液体积的关系(图 2)可知,当催化剂用量越多,污泥水热碳化滤液中氢离子浓度增加,促进水热碳化脱水反应和聚合反应,释放游离水,产生的水热碳化滤液体积增加;相同催化剂用量,硫酸催化污泥水热碳化滤液体积大于草酸催化污泥水热碳化滤液体积,原因是硫酸的酸性较草酸强,硫酸更有利于促进脱水反应,催化效率高于草酸,脱水性更好。在水热碳化反应温度为 180 ℃,水热碳化反应时间为 3 h 的情况下,随着硫酸质量分数从 0 提高至 4%,污泥水热碳化滤液体

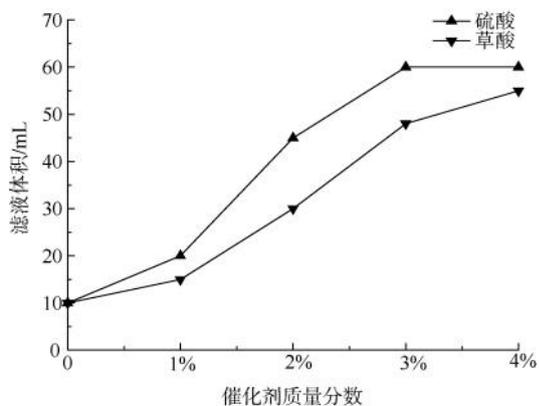


图2 水热碳化滤液体积与催化剂质量分数的关系
Fig. 2 Relationship between the Volume of Hydrothermal Carbonization Solution and Catalyst Mass Fraction

积从 10 mL 提高至 60 mL,随着草酸质量分数从 0 提高至 4%,水热碳化滤液体积从 10 mL 提高至 55 mL。

所以,综合催化剂催化污泥水热碳化反应,提升脱水效果看,催化剂适用质量分数为 2%,若硫酸质量分数高于 2%,产生水热碳化滤液 pH 较低,若草酸用量过大,则成本较高,建议控制催化剂质量分数为 2%,而且催化剂用量过大,副反应增加。

2.2.3 催化剂对水热碳化滤液水质的影响

从水热碳化滤液水质参数与催化剂用量的关系(图 3)可知,水热碳化滤液 COD 随着催化剂用量增加而上升,当硫酸催化剂质量分数从 0 提高到 3%,水热碳化滤液中 COD 质量浓度从 36 000 mg/L 上升到 52 000 mg/L,再增加催化剂浓度,COD 上升变缓;当草酸催化剂质量分数从 0 提高到 4%,水热碳化滤液中 COD 质量浓度从 34 000 mg/L 上升到 50 000 mg/L。从氨氮与催化剂用量的关系看,随着硫酸催化剂质量分数从 0 增加至 4%,污泥水热碳化滤液氨氮质量浓度从 800 mg/L 上升至 1 450 mg/L,随着草酸催化剂质量分数从 0 增加至 4%,氨氮质量浓度从 800 mg/L 下降至 110 mg/L;但是催化剂质量分数均高于 2%时,变化趋势放缓。从磷酸盐浓度与催化剂用量的关系看,随着催化剂质量分数从 0 提高到 4%,污泥的水热碳化滤液中磷酸盐质量浓度从 100 mg/L 上升到 220 mg/L,呈上升趋势。从总氮与催化剂用量的关系看,污泥水热碳化滤液中总氮浓度先随着催化剂用量增加而下降,可能是因为水热碳化反应释放自由水增加较快,对溶解性总氮有稀释作用,随着催化剂用量进一步增加,水热碳化反应更加充分,大分子有机氮分解转变为溶解性氮进入液体,所以,当催化剂质量分数超过 1%后,总氮浓度又随着催化剂用量增加而上升。

2.3 催化剂对生物炭性能的影响

2.3.1 催化剂对生物炭热力参数的影响

从污泥生物炭的低位热值与水热碳化催化剂用量的关系(图 4)可知,根据 2.2 节的结论,硫酸的催化效果好于草酸。硫酸作为催化剂时,污泥在水热碳化作用下,细胞破解,更多的有机成分溶入液相,所以污泥生物炭的热值随着硫酸催化剂用量的增加而下降;而草酸作为催化剂时,污泥生物炭热值随着催化剂用量的增加,开始有上升趋势,催化剂质量分数达到 2%以后,污泥生物炭热值开始缓慢下降。所以,在水热碳化反应温度为 180 ℃,反应时间为

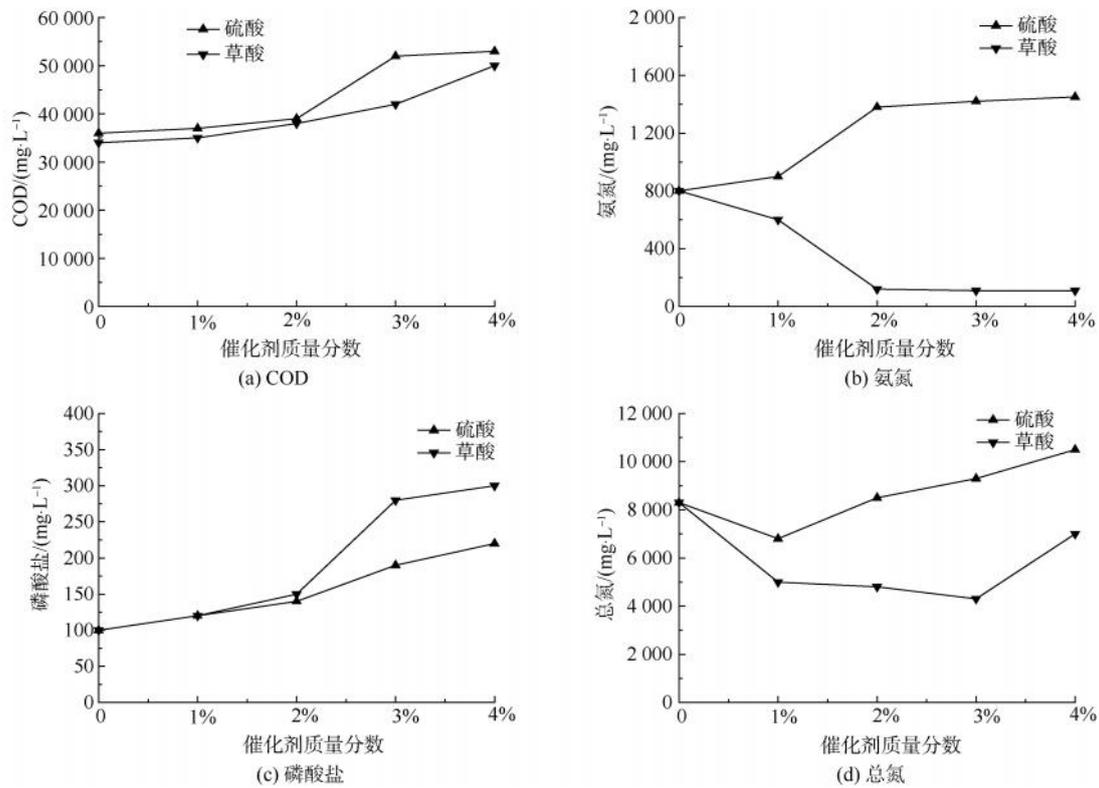


图3 水热碳化滤液水质参数与催化剂质量分数的关系

Fig. 3 Relationship between Water Quality Parameters of Hydrothermal Carbonization Solution and Catalyst Mass Fraction

3 h 作用下,随着硫酸催化剂质量分数从 0 增加到 4%,污泥生物炭热值从 7 975 kJ/kg 降至 7 160 kJ/kg;随着草酸催化剂质量分数从 0 增加到 4%,污泥生物炭热值从 7 975 kJ/kg 升至 8 200 kJ/kg 后再降至 7 970 kJ/kg。

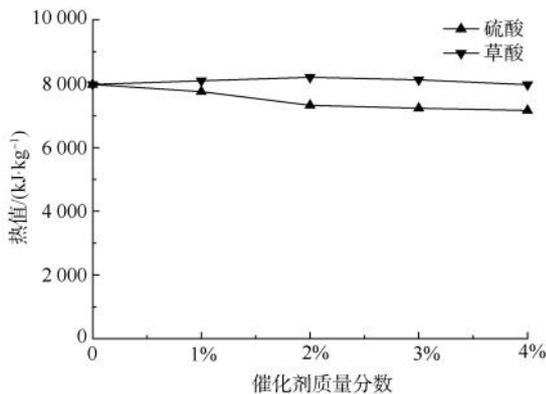


图4 污泥生物炭热值与催化剂质量分数的关系

Fig. 4 Relationship between Calorific Value of Biochar and Catalyst Mass Fraction

从污泥生物炭的有机质与水热碳化催化剂用量的关系(图5)可知,在硫酸催化剂作用下,污泥生物炭的有机质含量随着催化剂用量的增加而下降,在

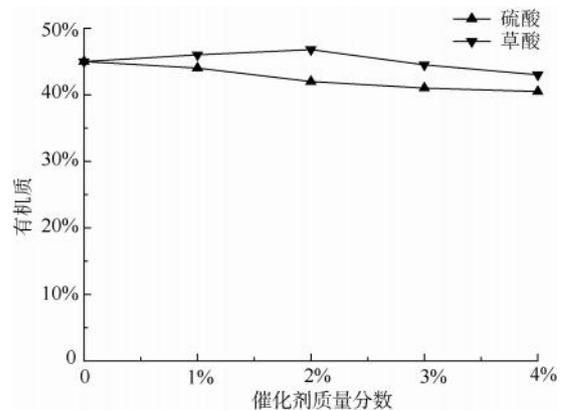


图5 污泥生物炭有机质与催化剂质量分数的关系

Fig. 5 Relationship between Organic Matter in Biochar and Catalyst Mass Fraction

草酸催化剂作用下,污泥生物炭的有机质含量随着催化剂用量的增加先上升后下降,催化剂用量为 2% 时出现峰值,此结果与污泥生物炭热值与催化剂的关系一致。所以,在水热碳化反应温度为 180 ℃,反应时间为 3 h 作用下,随着硫酸催化剂质量分数从 0 增加到 4%,污泥生物炭有机质质量分数从 45.0% 降至 40.5%;随着草酸催化剂质量分数从 0

增加到4%,污泥生物炭有机质质量分数从45.0%上升至46.8%,再降至43.0%。

从污泥生物炭的灰分、挥发分和固定碳组成与催化剂的关系(图6)可知,硫酸催化污泥水热碳化效果好于草酸,在硫酸催化作用下,污泥生物炭的灰分含量随着催化剂用量增加而上升,挥发分和固定碳含量随着催化剂用量增加而下降。所以当硫酸质量分数从1%增加至4%,污泥生物炭灰分质量分数从54.4%升至59.5%,挥发分质量分数从36.3%降至31.6%,固定碳质量分数从9.3%降至8.9%。在草酸催化作用下,污泥生物炭的灰分含量随着催化

剂用量增加而上升;挥发分含量随着催化剂用量增加而下降;固定碳含量随着催化剂用量先增加而下降,在催化剂质量分数达到2%时出现峰值,可能是催化剂用量较少时,水热碳化反应不充分,部分草酸被污泥和生物炭吸附进入固相,随着草酸用量增加,水热碳化更加成分,大量有机成分水解、脱酸、碳化,释放到液相的有机物增多。当草酸质量分数从1%增加至4%,污泥生物炭灰分质量分数从54.4%升至58.7%,挥发分质量分数从36.3%降至31.7%,固定碳质量分数从9.3%提升至11.0%再降至9.6%。

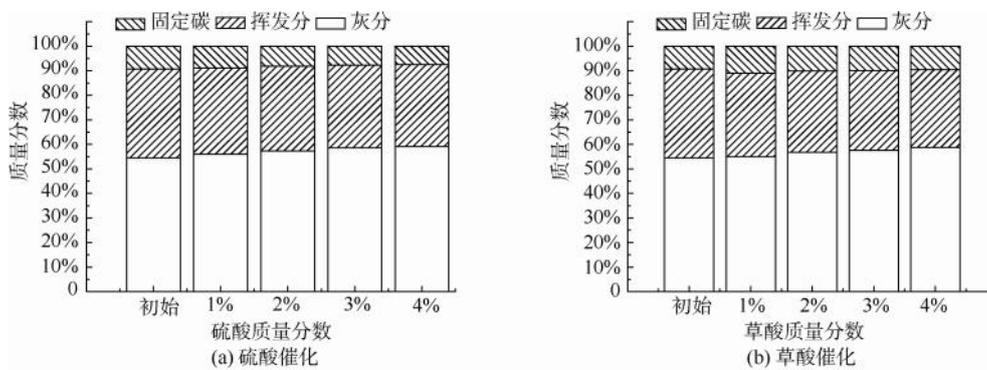


图6 污泥生物炭组成与催化剂质量分数的关系

Fig. 6 Relationship between Composition of Biochar and Catalyst Mass Fraction

2.3.2 催化剂对生物炭元素分析的影响

表2是催化作用下污泥生物炭元素分析结果:随着水热碳化催化剂用量的增加,水热碳化反应进程加剧,细胞破裂,水解、脱羧和碳化反应充分,污泥及污泥生物炭的C、H、O、N的含量呈下降趋势,C/H和C/O呈上升趋势;而P和K的含量呈上升

趋势;污泥及生物炭的N+P+K的质量分数在4.0%~4.9%,随着催化剂浓度的提高,N+P+K的含量降低,硫酸催化效果较草酸催化效果明显。污水处理厂的污泥及生物炭N、P和K的质量分数较高,符合《生物炭基有机肥料》(NY/T 3618—2020)的土壤改良基料的要求。

表2 硫酸和草酸催化作用下的污泥生物炭工业元素分析结果

Tab. 2 Industrial Elements Analysis Results of Biochar under the Catalysis of Sulfuric Acid and Oxalic Acid

催化剂		C	H	O	N	P	S	K
初始	硫酸	22.32%	4.91%	19.35%	4.28%	0.09%	0.67%	0.28%
	草酸	22.32%	4.91%	19.35%	4.28%	0.09%	0.67%	0.28%
1%	硫酸	21.95%	4.35%	18.28%	3.58%	0.22%	1.20%	0.55%
	草酸	22.00%	3.95%	18.21%	3.62%	0.22%	0.65%	0.56%
2%	硫酸	21.11%	3.88%	17.55%	3.24%	0.21%	2.10%	0.58%
	草酸	21.32%	3.54%	17.65%	3.27%	0.24%	0.71%	0.59%
3%	硫酸	20.80%	3.45%	17.15%	3.06%	0.30%	3.00%	0.61%
	草酸	21.00%	3.45%	17.23%	3.18%	0.31%	0.77%	0.62%
4%	硫酸	20.34%	3.11%	16.80%	2.93%	0.45%	3.90%	0.65%
	草酸	20.55%	3.17%	17.10%	2.99%	0.42%	0.79%	0.66%

生物炭中硫含量对末端焚烧处置烟气处理影响较大,同时应用到矿山修复易导致酸性。硫酸的添加引起生物炭硫含量升高,表3是硫酸用量与生物炭中硫含量的关系,研究表明:30%~51%的硫酸中硫进入生物炭中,另一部分进入水热碳化滤液,随着硫酸用量的增加,生物炭中硫含量提高加快,硫酸中硫进入污泥生物炭的比例提高。污泥中硫质量分数

为0.67%,加入1%硫酸水热碳化后生物炭硫质量分数为1.2%,即33.00%的硫进入生物炭中,当硫酸催化剂用量提高到4%,生物炭中硫质量分数为3.90%,即50.50%的硫进入生物炭中。

草酸作为催化剂不会引起污泥生物炭中硫含量的增加,但是草酸的价格较高,一般为硫酸的4~5倍,一定程度影响污泥水热碳化处理成本。

表3 硫酸用量与生物炭中硫含量的关系

Tab. 3 Relationship between Sulfuric Acid Dosage and Sulfur Content in Biochar

项目	硫酸质量分数为0	硫酸质量分数为1%	硫酸质量分数为2%	硫酸质量分数为3%	硫酸质量分数为4%
生物炭中硫	0.67%	1.20%	2.10%	3.00%	3.90%
进入生物炭中硫比例	0	33.00%	45.00%	48.50%	50.50%

2.3.3 催化剂对生物炭重金属的影响

表4是催化作用下污泥生物炭重金属分析结果。结果表明:污泥及生物炭的重金属均符合《生物炭基有机肥料》(NY/T 3618—2020)和《城镇污水处理厂污泥处置 水泥熟料生产用泥质》(CJ/T 314—2009)要求,其中As、Cd、Pb和Hg未检出,污泥中均检出重金属Cr,但浓度较低。随着催化剂用量的增加,重金属Cr先下降后增加,因为随

着催化剂用量的增加,酸性增强,重金属溶入液相,所以生物炭中重金属有所下降;随着水热碳化反应进行,细胞破壁、水解、脱羧和碳化充分,污泥中更多的有机质转变为生物炭,重金属被稳定在固体物中^[15],所以重金属含量有所增加,但仍符合相关标准。硫酸和草酸催化污泥生物炭中重金属呈现相同的变化趋势,且硫酸的作用效果较草酸更加明显。

表4 硫酸和草酸催化作用下的污泥生物炭元素分析结果

Tab. 4 Analysis Results of Heavy Metal Elements in Biochar Catalyzed by Sulfuric Acid and Oxalic Acid

项目		As/(mg·kg ⁻¹)	Cd/(mg·kg ⁻¹)	Cr/(mg·kg ⁻¹)	Pb/(mg·kg ⁻¹)	Hg/(mg·kg ⁻¹)
初始	硫酸	≤0.01	≤0.01	5.04	≤0.01	≤0.01
	草酸	≤0.01	≤0.01	5.04	≤0.01	≤0.01
1%	硫酸	≤0.01	≤0.01	4.75	≤0.01	≤0.01
	草酸	≤0.01	≤0.01	4.58	≤0.01	≤0.01
2%	硫酸	≤0.01	≤0.01	5.96	≤0.01	≤0.01
	草酸	≤0.01	≤0.01	5.34	≤0.01	≤0.01
3%	硫酸	≤0.01	≤0.01	6.48	≤0.01	≤0.01
	草酸	≤0.01	≤0.01	6.32	≤0.01	≤0.01
4%	硫酸	≤0.01	≤0.01	7.88	≤0.01	≤0.01
	草酸	≤0.01	≤0.01	6.79	≤0.01	≤0.01
NYT 3618—2020		≤15	≤3	≤150	≤50	≤2

2.4 污泥及生物炭结构性能研究

2.4.1 SEM分析

图7是污泥及生物炭SEM图。SEM的分析结果表明:原污泥表面较为光滑,而经过水热碳化处理后的生物炭呈现层状鳞片状且表面粗糙不平,结构上是立体状,多孔结构,这是由于污泥中细胞破裂,水解、脱羧等过程挥发性气体的释放引起的,3种水热碳化生物炭中,没有催化剂催化的污泥水热碳化

生物炭没有有催化剂催化的污泥水热碳化生物炭表面粗糙,而硫酸催化的污泥水热碳化生物炭表面粗糙程度最高,说明硫酸的催化活性比草酸强,催化剂的引入有助于加快污泥水热碳化反应。

2.4.2 BET比表面积及孔径分析

根据图8污泥及生物炭比表面积等温线线形图和图9是污泥及生物炭孔体积与孔径曲线图,原污泥的等温吸附线为Ⅱ型等温线;S型等温线^[16]。在

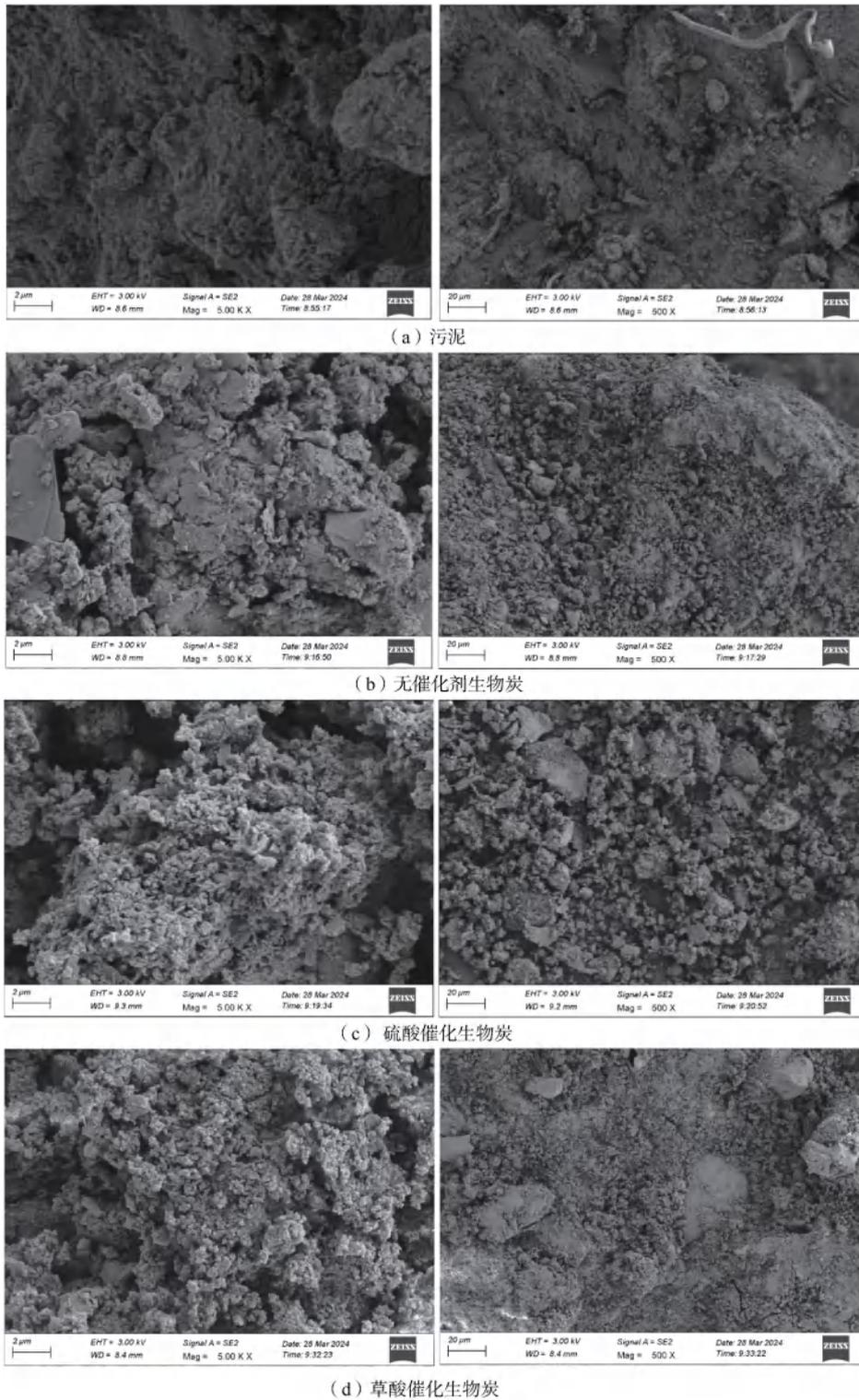


图 7 污泥及生物炭 SEM 图

Fig. 7 SEM Images of Sludge and Biochar

低相对压力(P/P_0)处有拐点 B,是等温线的第 1 个陡峭部,指示单分子层的饱和吸附的完成,随着 P/P_0 的增加,开始形成第 2 层,在达到饱和和蒸气压

时,吸附层数无限大。生物炭的饱和吸附量大于污泥,硫酸催化生物炭的饱和吸附量最大,达到 2.929 2 mL/g,是污泥饱和吸附量(1.034 8 mL/g)的近

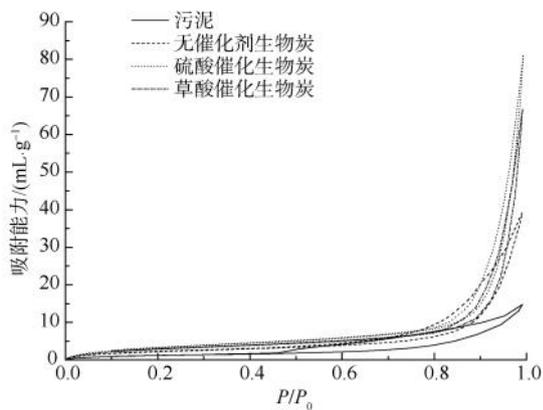
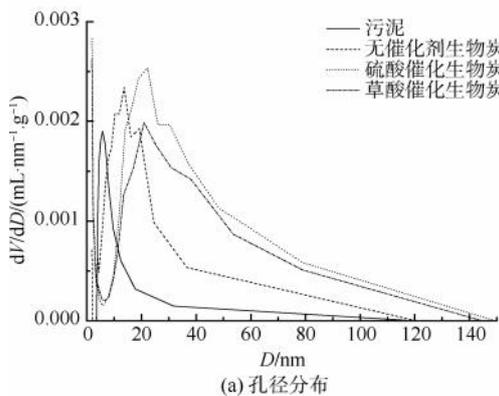
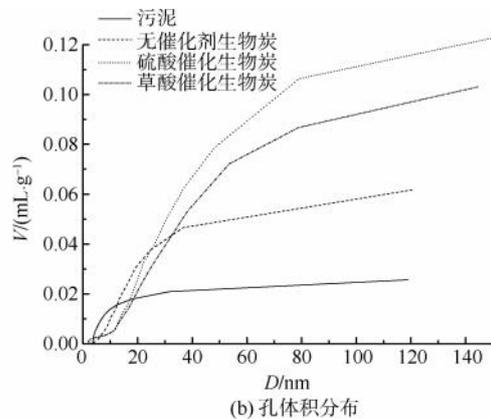


图8 污泥及生物炭比表面积等温线线形图

Fig. 8 Linear Graph of Isotherms for Specific Surface Area of Sludge and Biochar



(a) 孔径分布



(b) 孔体积分布

图9 污泥及生物炭孔体积与孔径曲线

Fig. 9 Volume and Pore Size Curves of Sludge and Biochar Pores

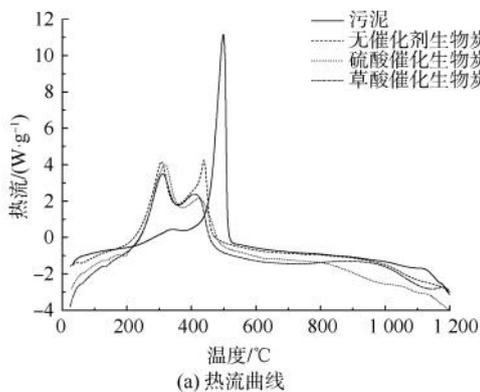
变化,采集了污泥及生物炭在氧气下的 TG-DSC 热分析数据,如图 10 所示,污泥及生物炭焚烧过程的热解在氧气气氛条件下都分 4 个阶段^[17-18]:第一阶段,污泥及生物炭表面及内部吸附水蒸发阶段,初始

3 倍,其次是草酸催化生物炭的饱和吸附量(2.569 0 mL/g),无催化剂催化的水热碳化生物炭的饱和吸附量(1.950 2 mL/g)。所以,污泥的比表面积较小,仅为 4.5 m²/g,孔径主要分布在 4~18 nm 处;无催化剂催化生物炭的比表面积达到 8.49 m²/g,较原污泥比表面积提高近 1 倍,孔径主要分布在 10~18 nm 处;草酸催化剂催化生物炭的比表面积达到 11.18 m²/g,孔径主要分布在 10~91 nm 处;硫酸催化剂催化生物炭的比表面积最大,达到 12.74 m²/g,较原污泥比表面积提高近 2 倍,孔径主要分布在 10~93 nm 处。BET 比表面积和孔径结果与 SEM 结果一致。

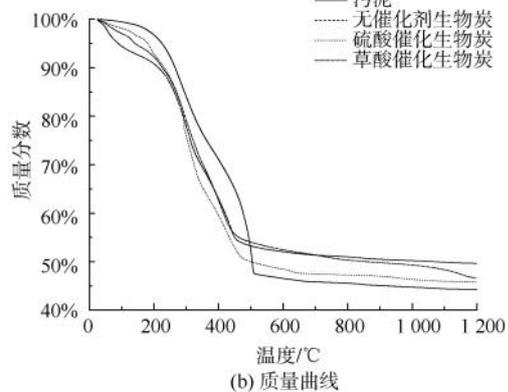
2.4.3 TG-DSC 分析

为了进一步解析污泥及生物炭焚烧过程的质量

阶段,样品吸热,在这个过程中样品中少量的水分被挥发出来;第二阶段,随着温度升高,样品开始析出挥发分(主要为碳氢化合物),同时生成焦炭,挥发分被引燃样品开始放热;第三阶段,焦炭与挥发分一



(a) 热流曲线



(b) 质量曲线

图10 污泥及生物炭 TG-DSC

Fig. 10 Sludge and Biochar TG-DSC

起燃烧;第四阶段,样品中主成分为不燃的灰分,继续升温过程中样品吸热。

第一阶段,生物炭的质量损失明显较污泥快,说明生物炭的疏水性强,水分子容易挣脱分子间作用力挥发,而污泥的抱水性和亲水性强,水分子较难挣脱分子间作用力挥发;第二阶段,污泥中有机物焦炭化,质量减少,没有热量释放,而污泥水热碳化后产生的生物炭有物质引燃,释放热量,同时伴有有机物焦炭化,质量损失较污泥快;第三阶段,污泥和生物炭中焦炭引燃,释放热量,此阶段污泥释放的热量较生物炭释放得多。污泥只有 1 个放热峰,在 380~530 ℃;生物炭有 2 个放热峰,分别在 190~370 ℃和 370~560 ℃,随着水热碳化改性污泥,生物炭的放热区间扩大,热解性能提升。

3 总结

酸的催化作用在水热碳化过程中起着关键作用。本研究探讨了硫酸和草酸催化剂对水热碳化处理污泥的影响,研究催化剂用量对滤液和生物炭参数,并分析了生物炭的元素组成、官能团特征、比表面积和燃烧特性的影响,可为污泥水热碳化技术应用提供理论指导。本文得到如下主要结论。

(1)随着硫酸和草酸催化剂用量的增加,水热碳化进程加快,水热碳化滤液 pH 下降,体积增加,COD、氨氮和磷酸盐增大,总氮先降低后增大。

(2)随着硫酸用量增加,生物炭的有机质、挥发分和固定碳和热值下降,当催化剂质量分数高于 2%时,下降趋势放缓;随着草酸用量增加,生物炭的有机质和热值先增加后下降,在催化剂质量分数为 2%时出现峰值,挥发分含量下降,固定碳含量先增加再下降;随着催化剂用量的增加,生物炭的 C、H、O、N 的质量分数下降,C/H 和 C/O 上升;P 和 K 的质量分数上升;N+P+K 的质量分数下降,生物炭既是较好的生物质燃料也符合土地利用的相关标准。

(3)污泥表面光滑,生物炭多孔结构,比表面积增大,催化剂的引入促进水热碳化反应,提高表面积;污泥及生物炭的焚烧过程均分为 4 个阶段,污泥的 TG-DSC 单峰,生物炭 TG-DSC 是双峰,且硫酸的影响大于草酸。

(4)酸的种类和浓度对水热碳化反应过程和产物性质有重要影响,硫酸催化活性较草酸催化活性

高,综合评估催化效果和成本,硫酸和草酸的催化剂质量分数为 2%。

参考文献

- [1] 柴宝华,李文涛,元伟,等. 我国市政污泥处理处置现状研究[J]. 新能源进展, 2023, 11(1): 38-44.
Chai B H, Li W T, Qi W, et al. Status of municipal sludge treatment and disposal in China [J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2023, 11(1): 38-44.
- [2] 王雷. 浦东新区污水厂污泥处理处置工程设计方案分析[J]. 净水技术, 2023, 42(s1): 295-302.
Wang L. Analysis on design scheme of sludge treatment project of Pudong WWTP [J]. *Water Purification Technology*, 2023, 42(s1): 295-302.
- [3] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 2021 年城乡建设统计年鉴[EB/OL]. [2024-06-12]. <https://www.mohurd.gov.cn/gongkai/fdzdgknr/sjfb/tjxx/jstjnj/>.
Ministry of Housing and Urban Rural Development of the People's Republic of China. 2021 Statistical yearbook of urban and rural construction [EB/OL]. [2024-06-12]. <https://www.mohurd.gov.cn/gongkai/fdzdgknr/sjfb/tjxx/jstjnj/>.
- [4] 戴晓虎,侯立安,章林伟,等. 我国城镇污泥安全处置与资源化研究[J]. 中国工程科学, 2022, 24(5): 145-153.
Dai X H, Hou L A, Zhang L W, et al. Safe disposal and resource recovery of urban sewage sludge in China [J]. *Strategic Study of CAE*, 2022, 24(5): 145-153.
- [5] 高卫民,王少鹏,王恩鹏,等. 污泥基生物炭的制备与应用研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2024, 53(11): 67-76.
Gao W M, Wang S P, Wang Enpeng, et al. Research progress in the preparation and application of sludge based biochar [J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2024, 53(11): 67-76.
- [6] 高卫民,程寒飞. 我国污泥处理处置技术研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2023, 52(1): 71-79.
Gao W M, Cheng H F. Research & development of sludge treatment and disposal technology in China [J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2023, 52(1): 71-79.
- [7] 李哲坤,张立秋,杜子文,等. 城市污泥不同处理处置工艺路线碳排放比较[J]. 环境科学, 2023, 44(2): 1181-1190.
Li Z K, Zhang L Q, Du Z W, et al. Comparison of carbon emissions in different treatment and disposal process routes of municipal sludge [J]. *Environmental Science*, 2023, 44(2): 1181-1190.
- [8] 王琳,李德彬,刘子为,等. 污泥处理处置路径碳排放分析[J]. 中国环境科学, 2022, 42(5): 2404-2412.
Wang L, Li D B, Liu Z W, et al. Analysis on carbon emission from sludge treatment and disposal [J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(5): 2404-2412.
- [9] 戴晓虎,张辰,章林伟,等. 碳中和背景下污泥处理处置与资源化发展方向思考[J]. 给水排水, 2021, 47(3): 1-5.

- Dai X H, Zhang C, Zhang L W, et al. Thoughts on the development direction of sludge treatment and resource recovery under the background of carbon neutrality [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2021, 47(3): 1-5.
- [10] 成珊, 罗睿, 田红, 等. 水热碳化温度对污泥有机氮固液相迁移转化路径影响研究[J]. *化工学报*, 2022, 73(11): 5220-5229.
- Cheng S, Luo R, Tian H, et al. Effect of hydrothermal carbonization temperature on transformation path of organic nitrogen in sludge[J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(11): 5220-5229.
- [11] 程寒飞, 高卫民, 张镭. 污泥水热碳化技术的应用[J]. *中国环保产业*, 2023(1): 15-20.
- Cheng H F, Gao W M, Zhang L. Application of the hydrothermal carbonization technology for sludge [J]. *China Environmental Protection Industry*, 2023(1): 15-20.
- [12] Wang L P, Chang Y Z, Li A M. Hydrothermal carbonization for energy-efficient processing of sewage sludge: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 108: 423-440. DOI: 10.1016/j.rser.2019.04.011.
- [13] Zheng X Y, Chen W, Ying Z, et al. Thermodynamic investigation on gasification performance of sewage sludge-derived hydrochar: Effect of hydrothermal carbonization [J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2019, 44 (21): 10374-10383.
- [14] 范淮. 反应条件对污泥水热碳化产物的影响分析[D]. 重庆: 重庆大学, 2020.
- Fan Z. Effect of reaction conditions on the products of sludge hydrothermal carbonization [D]. Chongqing: Chongqing University, 2020.
- [15] 许劲, 徐军, 吕秋颖, 等. 水热碳化技术用于污泥处理处置前景分析[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(16): 54-59.
- Xu J, Xu J, Lü Q Y, et al. Perspectives on hydrothermal carbonization technology for municipal sludge treatment and disposal [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(16): 54-59.
- [16] 孙飞凡, 袁世震, 卢如飞, 等. 固体回收燃料掺烧对污泥燃烧特性的影响[J]. *洁净煤技术*, 2023, 29(9): 78-86.
- Sun F F, Yuan S X, Lu R F, et al. Influence of the added solid recovered fuel on the combustion characteristics of sewage sludge [J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(9): 78-86.
- [17] 雷浩洋, 乔加飞, 王睿坤, 等. 污泥秸秆共混水热碳化固体炭产物的燃烧及 NO_x 生成特性[J]. *动力工程学报*, 2024, 44(2): 181-187, 327.
- Lei H Y, Qiao J F, Wang R K, et al. Combustion characteristics and NO_x generation of hydrochar from co-hydrothermal carbonization of sewage sludge and corn straw [J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2024, 44(2): 181-187, 327.
- [18] 况怡婷, 黄芳, 米铁, 等. 中药渣水解炭燃料特性及热解燃烧动力学分析[J]. *煤炭转化*, 2024, 47(3): 45-48.
- Kuang Y T, Huang F, Mi T, et al. Fuel characteristics and kinetics analysis of pyrolysis and combustion of Chinese herbal residue hydrochars [J]. *Coal Conversion*, 2024, 47(3): 45-48.

(上接第 100 页)

- [22] 文洁. MSE 与 MAE 对机器学习性能优化的作用比较 [J]. *信息与电脑*, 2018, (15): 42-43.
- Wen J. Comparison of the effects of MSE and MAE on machine learning performance optimization [J]. *Information and Computers*, 2018, (15): 42-43.
- [23] Clercq D D, Wen Z G, Fei Fan, et al. Interpretable machine learning for predicting biomethane production in industrial-scale anaerobic co-digestion [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 712: 134574. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134574.
- [24] Yang Z Q, Yang D H, Hua Y, et al. Dual optimization in anaerobic digestion of rice straw: Effects HRT and OLR coupling on methane production in one-stage and two-stage systems [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 370: 123041. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.123041.
- [25] Appels L, Baeyens J, Degève J, et al. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, 34(6): 755-781.
- [26] Fuchs W, Wang Xuemei, Gabauer W, et al. Tackling ammonia inhibition for efficient biogas production from chicken manure: Status and technical trends in Europe and China [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 97: 186-199. DOI: 10.1016/j.rser.2018.08.038.
- [27] Peng X Y, Zhang S Y, Li L, et al. Long-term high-solids anaerobic digestion of food waste: effects of ammonia on process performance and microbial community [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 262: 148-158. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.04.076.
- [28] Li Q, Li H, Wang G J, et al. Effects of loading rate and temperature on anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge in a high frequency feeding system, looking in particular at stability and efficiency [J]. *Bioresource technology*, 2017, 237: 231-239. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.02.045.
- [29] Qin S Y, Wainaina S, Liu H M, et al. Microbial dynamics during anaerobic digestion of sewage sludge combined with food waste at high organic loading rates in immersed membrane bioreactors [J]. *Fuel*, 2021, 303: 121276. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121276.