



李润东, 二级教授, 博士生导师。担任沈阳航空航天大学党委副书记、副校长, 研究生院院长。兼任教育部能动类专业教指委委员、辽宁省委省政府决策咨询委员会委员、国际废物资源化组织委员会委员。入选国家“万人计划”科技创新领军人才、国家中青年科技创新领军人才等人才称号。主要研究方向为固体废物处理处置与污染控制、生物质能等低碳能源开发, 致力于环境污染防控和节能环保领域的低碳能源技术开发。近五年承担国家及省部级项目 21 项, 包括国家重点研发计划项目 1 项、国家自然科学基金 5 项, 国家 973、科技支撑、重大科技专项、863 项目子课题等。研究成果发表 SCI 收录期刊论文 100 余篇, 授权国家发明专利 49 件。科研成果获中国产学研合作创新成果一等奖 1 项、中国发明协会发明创新成果一等奖 1 项、教育部科技进步二等奖等省部级奖励 14 项。



移动扫码阅读

李京书, 张媛媛, 王兰慧, 等. 污泥热解生物炭中重金属与磷的转化行为研究进展[J]. 能源环境保护, 2023, 37(2): 30-38.

LI Jingshu, ZHANG Yuanyuan, WANG Lanhui, et al. Review on transformation behavior of heavy metals and phosphorus in sewage sludge pyrolysis biochar[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(2): 30-38.

## 污泥热解生物炭中重金属与磷的转化行为研究进展

李京书, 张媛媛, 王兰慧, 李彦龙, 李润东\*

(沈阳航空航天大学 能源与环境学院 辽宁省清洁能源重点实验室, 辽宁 沈阳 110136)

**摘要:** 污水处理后产生的污泥量大且含有大量微生物、有机污染物、多种重金属, 同时富集了氮、磷、钾等营养元素。如何将其安全合理地处理处置, 不造成二次污染, 已经成为当下的研究热点问题。传统的处理处置手段包括卫生填埋、焚烧、热解、土地利用等等。污泥热解由于其产生的污染物较少、经济性较强的优势, 有望在未来成为一种高效清洁的污泥处理处置方式, 得到研究人员广泛的关注。综述了污泥热解制备生物炭过程中, 生物炭的基本理化性质、重金属和磷的迁移转化规律以及添加剂对热解生物炭的影响。发现添加剂具有优化污泥生物炭基本性质、固定/去除生物炭中重金属和提高磷的生物有效性等效果。在此基础上, 对未来的研究方向提出展望。提出利用模型化合物对污泥热解过程中磷与重金属的共沉积机制进行深入研究, 为污泥生物炭在土壤改良剂、吸附剂、电化学材料等领域有更广泛的应用提供部分理论支撑。

**关键词:** 污泥; 热解; 生物炭; 重金属; 磷

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2023)02-0030-09

### Review on transformation behavior of heavy metals and phosphorus in sewage sludge pyrolysis biochar

LI Jingshu, ZHANG Yuanyuan, WANG Lanhui, LI Yanlong, LI Rundong\*

(Key Laboratory of Clean Energy, Liaoning Province, College of Energy and Environment, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

**Abstract:** Large amount sewage sludge (SS) is produced from the wastewater-treatment system, which contains many microorganisms, organic pollutants and a variety of heavy metals. In addition, it also enriches nitrogen, phosphorus, potassium and other nutrients. The safe and reasonable disposal of SS without secondary pollution has become a hot issue of current research. Traditional treatment and

收稿日期: 2023-02-28; 责任编辑: 蒋雯婷

DOI: 10.20078/j.eep.20230307

基金项目: 国家自然科学基金(U21A20142)

作者简介: 李京书(1998—), 女, 辽宁鞍山人, 硕士研究生, 研究方向为固废管理与循环经济。E-mail: ljs1063853427@163.com

通讯作者: 李润东(1973—), 男, 辽宁西丰人, 教授, 博导, 研究方向为固体废物处理处置与污染控制、生物质能等低碳能源开发。E-mail: rdllee@163.com

disposal methods of SS include landfill, incineration, land utilization, etc. SS pyrolysis is expected to become an efficient and clean treatment and disposal method in the future. It has attracted extensive attention of researchers. The basic physical and chemical properties of biochar, the migration and transformation of heavy metals and phosphorus and the influence of additives on the SS-pyrolysis biochar are reviewed. It is found that the additives have the effects of optimizing the basic properties of sludge biochar, fixing/removing heavy metals in biochar, improving the bioavailability of phosphorus. On this basis, the research direction of further study is prospected. It is of great importance to using model compounds to study the co-deposition mechanism of phosphorus and heavy metals during sludge pyrolysis, and provide theoretical support for the wider application of SS-derived biochar in soil amendments, adsorbents, electrochemical materials and other fields.

**Keywords:** Sewage sludge; Pyrolysis; Biochar; Heavy metals; Phosphorus

## 0 引言

随着我国经济水平的不断提高,对环保问题的逐渐重视,废物的资源化再利用逐渐成为研究热点。一直以来,我国污水处理厂“重水轻泥”的问题较为严重,截止 2020 年,我国市政污泥年产量将达到 7 000 万 t。市政污泥是含水率高、含有大量有机物的复杂聚集体,其中除了含有大量微生物、有机污染物(如多氯联苯(PCBs)、多环芳烃(PAHs)等)、无机矿物质、多种重金属(如 Zn、Cu、Ni、Cd、Pb、Hg、Cr 等)外,还富集了氮、磷、钾等植物生长所需的营养元素。污泥中的磷含量可高达 3.7%,相当于含 22 万 t 磷资源,同时污泥还具有比表面积大、有机物含量高等特点,有巨大的可再利用价值。污泥的处理处置已成为了广泛关注的问题,如果不能合理地处理处置污泥,则会造成严重的二次污染问题<sup>[1-3]</sup>。

污泥热解即利用污泥中有机物的热不稳定性,在无氧(惰性气体)条件下加热使有机物发生热解,生成生物油、生物气以及生物炭等产物的过程。热解相较于焚烧、水处理等手段,具有产生温室气体较少和经济性强等优势,成为了研究的热点内容<sup>[4]</sup>。污泥热解制得的生物炭是富含碳的、稳定的、表面带有大量负电荷的、高度芳香化的固态物质<sup>[5]</sup>,且相较于其他生物质制得的生物炭,由于污泥中的灰分含量较高,生物炭产率也相对较高。施川等<sup>[6]</sup>发现 700 °C 下制备的污泥生物炭对磷具有极好的吸附性(5.93 mg/g,以 P 计),且效果明显优于其他类型的生物炭和活性炭,可以用作一种廉价的磷吸附剂。同时相较于传统生物炭,污泥热解生物炭还因其具有良好的吸附性能且含有植物营养元素,而被用作农业中的土壤

改良剂<sup>[7-8]</sup>、畜牧业的贮饲料等,也可以制作电化学材料,有广阔的研究前景。张翔等<sup>[9]</sup>将污泥生物炭与土壤混合后发现,10%的污泥生物炭添加量能最大程度降低土壤中锰的有效性,将酸溶态锰转化为残渣锰,使农作物增产 20 倍。Fristak 等<sup>[10]</sup>将污泥热解的生物炭掺入到缺磷、有毒金属污染土壤中,发现可以有效地降低污染物迁移率,并增加磷的有效含量。综上,本文综述了污泥热解后生成的生物炭的基本理化性质、重金属和磷的迁移转化规律以及添加剂对热解生物炭的影响,从而为污泥生物炭的大规模应用提供参考。

## 1 污泥热解生物炭研究现状

### 1.1 生物炭的理化性质

生物炭主要由有机碳组成,无机部分主要是 Ca、Mg、K、P、金属和无机碳酸盐等矿物质。理化性质主要包括元素分析、工业分析、形态分析、官能团、pH 分析等。影响污泥生物炭理化性质的因素主要为污泥原料<sup>[11]</sup>、热解温度、热解时间、污泥颗粒大小、添加剂种类等。当热解温度越高,生物炭产率越低,灰分含量越高,这是由于经过热处理后生物炭中的有机组分含量逐渐减少。同时热解过程中释放碱盐、酸性官能团减少,以胺存在的有机氮变为吡啶类化合物,导致生物炭 pH 升高。生物炭比表面积增加,孔隙率随增加,孔径减小,但表面官能团含量较低,极性减弱降低。可能是因为高温有助于有机物的挥发,生物炭表面膨胀,从而生成更多的孔隙结构。此外,温度的升高还会促进小气泡在污泥颗粒表面的移动、增长、合并,导致气泡在颗粒表面破裂,从而形成比表面积更大的多孔结构。生物炭中重金属(HMs)含量较高,但浸出毒性较低。

生物炭的总碳含量和有机碳含量取决于生物炭原料和热解温度,温度越高,含碳量越高,可能是污泥发生碳化反应所致。随着热解温度的升高,会发生脱水、脱羧、脱甲烷等反应,导致热解过程中 C 和 H 的脱除,从而导致 O : C 比值降低,生物炭的亲水性降低,稳定性增强;H : C 比值减小,热解过程中有机物裂解脱氢越彻底,芳香性增强,稳定性增强<sup>[12-13]</sup>。生物炭中的磷含量随温度升高而增加,而氮含量随温度升高而减少;这是由于磷主要以磷酸盐的形式存在于热解残渣中,且温度越高,磷酸盐矿物结晶度越高;而氮则多存在于挥发态中,由于热解过程中含 N 基团等挥发性物质以及  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、部分  $\text{NO}_3^--\text{N}$  的损失,导致氮含量减小<sup>[14]</sup>。

表 1 污泥共热解制得生物炭的基本性质

Table 1 Basic properties of biochar produced by SS co-pyrolysis

共热解物质	木质废弃物	榛子壳	微藻	玉米芯	稻草和锯末
温度/℃	800	300~700	350 和 500	400~800	300~700
添加比例/%	10~25	0~30	15	0~50	50
产率	降低	降低	增加	降低	降低
结论	混合比区间在 83.62 : 16.38~85 : 15 之间效果更优	生物炭比表面积、孔隙率增加,潜在生态风险降低	生物炭的产量增加 25%~33%	600 ℃ 添加 50% 玉米芯时,制得生物炭的吸附性能最优	生物炭的热稳定性、比表面积和孔隙率下降;重金属总量降低,但浸出浓度未明显降低
参考文献	[16]	[17]	[18]	[19]	[20]

## 1.2 热解过程中污泥生物炭中重金属的迁移转化特性

污泥中的重金属经过热解过程会富集在生物炭中<sup>[21]</sup>,因此污泥生物炭中有大量重金属残留,对生物炭的安全再利用有很大限制。若生物炭中的重金属含量超过限定值,将会造成更严重的二次污染。研究污泥热解过程中的重金属的迁移转化规律,降低重金属的生物有效性和综合潜在风险,在促进污泥生物炭的农业应用方面起着十分重要的作用。

温度是污泥热解过程中影响重金属迁移转化和固定化的重要因素之一。有研究表明,随着温度的升高,污泥的结构性质发生变化,含氧官能团从污泥表面被去除,从而增加了生物炭的碱性,对重金属具有良好的固定化效果<sup>[22-23]</sup>。各种重金属形态分布情况和变化规律虽各不相同,但它们的迁移路径具有共通性。采用欧盟提出的 BCR 逐级提取法可将重金属分为四种形态:提取弱酸可提取态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)、残渣态(F4)<sup>[24]</sup>。在污泥热解过程中,污泥的热解

王佳欣等<sup>[15]</sup>对比了四种不同性质的污泥热解所得生物炭,发现生物炭的产率与污泥中的灰分成正相关;生物炭中有机物的含量决定生物炭的质量,有机物含量高有可能形成较高芳香性的稳定生物炭,形成具有较高热值的生物炭;还证明了生物炭对 K、P 等营养物质具有富集作用。部分研究将污泥与其他生物质进行共热解,如木质废弃物、榛子壳、微藻、稻草等<sup>[16-20]</sup>,其他生物质作为不含重金属的碳源,可以调节总体含水率,降低干燥成本、提高热解效率,降低重金属总量。但随着生物质含量增加,整体含碳量降低,生物炭产率也随之降低,比表面积和孔隙率也没有明显的改善。二者共热解后也只是简单的混合,没有形成新的污泥机制,因此效果并不显著。

产物会与重金属发生反应,致使大量重金属可以从生物可利用组分(F1、F2)迁移到相对稳定的组分(F4)中,即热解可以增强生物炭对重金属的固化作用,让重金属以更稳定的形式存在<sup>[25]</sup>。同时污泥热解过程中,由于有机物的挥发和脂肪族的热解而形成的丰富空隙,和由于固液相反应形成的高强度、稳定性高的晶体,都有利于重金属的固定化<sup>[26-27]</sup>。随着温度进一步升高,可氧化态和残渣态再逐步分解破碎,部分会发生挥发逸散。Zhang 等<sup>[28]</sup>对不同热解温度(250~850 ℃)下重金属在热解产物中的迁移特性,发现在 850 ℃时,重金属的热挥发性遵循  $\text{Cu} < \text{Cr} < \text{Ni} < \text{Mn} < \text{Pb} < \text{As} < \text{Zn} < \text{Cd} = \text{Hg}$  的规律,Cu、Cr 和 Ni 在热解过程中很少迁移,而 As、Cd 和 Hg 即使在较低的热解温度下也很容易迁移。这与姜媛媛<sup>[29]</sup>等的研究结果一致,发现 Fe、Zn、Mn 和 Ni 四种重金属的易挥发程度为  $\text{Ni} < \text{Fe} < \text{Mn} < \text{Zn}$ 。热解过程中重金属挥发和转化机制更为复杂,仍需要系统和深入的研究。

热解后的污泥生物炭中的重金属浸出浓度会明显下降。He 等<sup>[30]</sup>采用改进的毒性特征浸出法

(TCLP)测定了四种金属的浸出率,发现当温度达到 350 °C 以上时,Cu、Zn、Pb 和 Cd 的浸出浓度急剧下降,说明当温度足够高时,热解可以增强重金属的稳定性。这是因为在热解的升温过程中,生物炭表面不饱和的铝、硅和铁氧化物中的配位离子与水分子发生配位反应,形成羟基化基团“ $\text{—SOH}$ ”,这些基团与重金属阳离子发生反应而生成表面络合物<sup>[31]</sup>。生物炭表面的水合  $\text{SiO}_2$  和水合  $\text{Al}_2\text{O}_3$  也通过化学键与重金属离子发生络合反应,形成单原子螯合配体和二元络合物。这些络合物将重金属固定在生物炭中,从而显著地降低重金属的浸出浓度<sup>[32]</sup>。

### 1.3 热解过程中污泥生物炭中磷的迁移转化特性

根据相关统计显示,按照富磷矿磷储量计算,我国磷资源仅可维持 10~15 a;按照折标磷矿储量计算,也仅能维持 70 a 左右。当下处理污水的工艺手段会使大量磷资源截留在污泥中,污泥成为了一种潜力巨大的磷储备替代物。虽然从污泥焚烧灰中可以回收一部分磷资源,但在焚烧过程中磷会有部分挥发损失,而且这些技术往往更复杂,需要更多的化学品,更高的运营成本和资本投资<sup>[33]</sup>。污泥焚烧灰也不能直接作为磷肥进行应用,所回收的磷酸盐主要以 Ca-P、Al-P、Fe-P 等形式存在,很难被植物吸收和利用,Al-P 还可能对植物根系造成伤害,甚至造成土壤紧实,导致磷的生物利用率大大降低<sup>[34]</sup>。污泥热解制得的生物炭由于可以缓慢地向土壤中释放磷元素,被认为是土壤改良剂和磷肥的极佳选择<sup>[3]</sup>。热解过程中磷的形态会发生变化,从而影响磷的生物有效性。因此明确热解过程中磷的存在形态和迁移转化规律,对污泥热解生物炭的进一步应用具有重要意义。

采用 SMT 法将污泥中的磷分为 5 种形态:总磷(TP)、无机磷(IP)、有机磷(OP)、非磷灰石无机磷(NAIP:与 Fe、Mn、Al、Na 氧化物及其氢氧化

物结合的磷)、磷灰石无机磷(AP:与 Ca、Mg 离子结合的磷), $\text{TP} = \text{IP} + \text{OP}$ ,  $\text{IP} = \text{AP} + \text{NAIP}$ <sup>[35-36]</sup>。其中,AP 最容易被植物吸收,影响磷的生物有效性。污泥中的有机磷一般以核酸、含磷蛋白质、磷酸酯、三磷酸腺苷等形式存在,沸点较低。因此在热解过程中,有机磷转化为其他含磷化合物,含量减少,而总磷和无机磷的含量则随着温度的升高而增加。这是由于热解过程中挥发性物质的损失和有机成分的分解,磷富集在生物炭中,导致总磷含量增加;同时随着有机物的分解,微生物的胞内磷被释放,在高温下进一步与污泥中金属离子反应,使有机磷含量减少、无机磷含量增加<sup>[37]</sup>。无机磷是最容易被生物利用的磷形态,因此热解大大提高了污泥中磷的生物可利用率。钱婷婷<sup>[38]</sup>发现不同热处理氛围( $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、空气)对磷的形态转化几乎没有影响,影响磷迁移转化的主要因素仍为温度、热解时间、原污泥组成等。利用<sup>31</sup>P 核磁共振技术(<sup>31</sup>P NMR)可以发现,污泥中的磷主要有正磷酸盐、焦磷酸盐、磷酸单酯、磷酸二酯。在热处理过程中,原污泥中占比最多的磷酸单酯和磷酸二酯会向正磷酸盐和焦磷酸盐转化。孟祥东等<sup>[39]</sup>研究了磷在污泥热解中的迁移转化发现,污泥在热解的过程中,会促进有机磷向无机磷的转化,同时污泥中正磷酸单酯和焦磷酸盐受热转化为最稳定的正磷酸盐形式存在。Tang 等<sup>[40]</sup>研究了污泥中各种磷组分(包括正磷酸盐、正磷酸单酯、正磷酸二酯、焦磷酸盐、三磷酸腺苷(ATP)或二磷酸腺苷(ADP)、 $\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、聚磷酸盐)之间的转化规律,也得到了相同的结论,随着热解温度的增加,无机磷含量增加;焦磷酸盐消失,形成正磷酸盐的基本单体。综上所述,污泥热解过程中磷的形态转化行为如图 1 所示。目前的研究更多地聚集在对磷形态变化的表面描述,对于高温热处理过程中磷元素的形态跃迁、迁移转化路径、热解半焦对

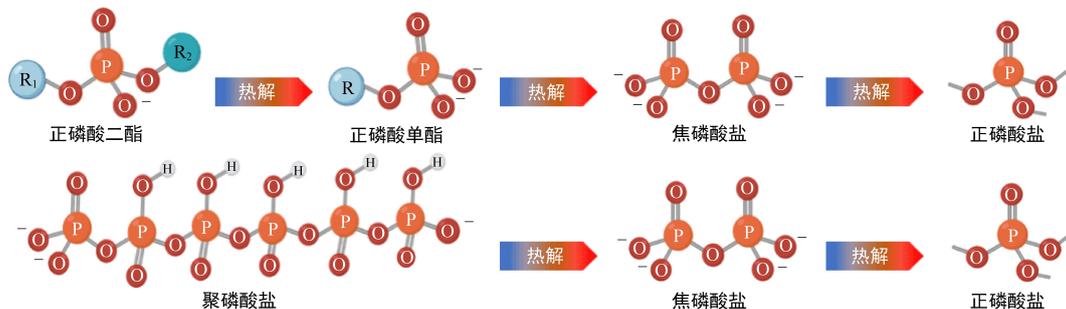


图 1 污泥热解过程中磷的形态转化行为

Fig. 1 Migration and transformation of phosphorus species during sewage sludge pyrolysis

磷形态的影响机制尚需进一步探究。

#### 1.4 添加剂对污泥热解生物炭的影响

在污泥中添加适量催化剂,可以进一步优化污泥生物炭的性能,增加孔隙率、增强吸附能力、加强对重金属的固定效果等。Li 等<sup>[41]</sup>通过硝酸过氧化作用和亚铁离子浸渍对污泥基生物炭进行改性,得到的改性生物炭表面含氧官能团的数量,包括羟基、内酯和羧基明显增加;对磷的吸附能力比原始生物炭高近40倍。白旭佳<sup>[42]</sup>在制备污泥生物炭的过程中添加低浓度KOH作为活化剂,可以扩展生物炭的孔隙结构分布,并丰富生物炭官能团的数量(使羟基含量提高2倍),从而提高生物炭的吸附效率和吸附量。Xue 等<sup>[43]</sup>将废石灰石( $\text{CaCO}_3$ )与污泥按不同比例混合后热解,得到的改性污泥生物炭具有更优的孔隙结构,对磷表现出更强的吸附能力;负载P后的改性生物炭还可以用作土壤缓释磷肥、修复镉污染的土壤。

Sun 等<sup>[27]</sup>发现,添加碱性催化剂CaO和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 可以将重金属以晶体的形式固定在生物炭中,重金属的浸出浓度降低,生态风险显著降低,且CaO的性能优于 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。同时CaO更有利于铬、铜、锌、铅和镍的固定,而 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 更有利于镉的固定。这是由于两种催化剂分别与不同的重金属形成更稳定的化合物。黄蓉等<sup>[44-45]</sup>将 $\text{CaSO}_4$ 作为添加剂制备了硫酸钙/污泥基生物炭,证明了硫酸钙对固定重金属的可行性。 $\text{CaSO}_4$ 与有机物的热解产物发生反应,转化为CaO、Ca、 $\text{CaCO}_3$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等,

这些是可以促进更多重金属发生固定化很好的催化剂。并发现在添加量为2.5%(质量分数)、热解温度为750℃、升温速率为2℃/min、保温时间为15min时,生物炭中重金属Pb和Ni的总浓度较低,并主要以稳定态存在,其生态风险也大大降低。Liu 等<sup>[46]</sup>向污泥中添加CaO,发现重金属的浸出浓度明显降低;同时CaO促进非磷灰石无机磷NAIP向更容易被植物吸收的磷灰石无机磷AP(如 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ 等)转化。Tang 等<sup>[40]</sup>也得到了相似的结论,他们认为可能是由于CaO易与聚磷酸盐发生反应,从而生成固定磷的物质有关。Xia 等<sup>[47]</sup>发现,在污泥中添加氯化物(PVC、NaCl、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ )后,重金属的去除效率和磷的溶解度明显提高,这归因于不同重金属易与不同氯化物结合形成挥发性物质,从而达到去除的效果;并发现添加 $\text{MgCl}_2$ 的样品中观察到最高的磷溶解度,这归因于 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 的形成, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 和 $\text{AlPO}_4$ 的生成可能有助于提高含氯生物炭中磷的有效含量。这与Saleh Bairq 等<sup>[48]</sup>的研究结果一致, $\text{Cl}^-$ ( $\text{MgCl}_2$ 和KCl)对污泥热处理过程中的固磷和去除重金属具有很好的效果。不同钙基添加剂和氯化剂对污泥热解过程中磷和重金属的影响如图2所示。然而钙基添加剂对AP生成的调控机理、氯化剂对重金属去除的挥发机理以及磷与重金属共沉积的影响机制尚不明晰,可以深入展开研究。

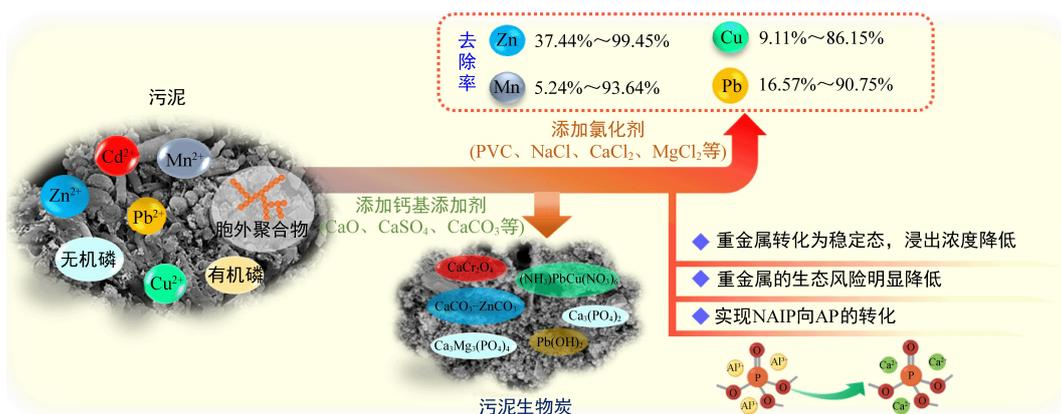


图2 不同钙基添加剂和氯化剂对污泥热解过程中磷和重金属的影响

Fig. 2 Effects of calcium-based additives and chlorinators on phosphorus and heavy metals during sewage sludge pyrolysis

除此之外,还有相关研究,在污泥中添加重金属( $\text{Cu}^{2+}$ )进行共热解,但结果表明添加重金属对生物炭中重金属的固定和稳定并没有正面作用,

反而会降低重金属稳定态的含量<sup>[49]</sup>。陈坦等<sup>[50]</sup>将污泥与 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 混合后共热解发现,改性后的污泥生物炭芳香性、碳化程度更强,孔隙

结构,对  $\text{Cd}^{2+}$  表现出了更好的吸附效果; $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对市政污泥基生物炭在含钙体系中吸附重金属阳离子的强化效果优于  $\text{MnO}_2$  和  $\text{ZnO}$ 。

### 1.5 污泥微波热解的研究现状

微波热解近年来得到广泛关注,它可以在快速高效地处理污泥的同时,得到理化性质与常规热解相似但性能更优的生物炭<sup>[51]</sup>。相较于常规热解方式,微波热解从物料内核向表面形成热量,从而具有更高的可控性、高能效、经济性、低能耗、

处理时间短、更加清洁等优点。污泥又具有良好的微波吸收能力和独特的加热特性<sup>[52]</sup>,因此微波热解是一种发展潜力巨大的污泥处理处置手段<sup>[53]</sup>。因为微波热解与传统热解方法加热方式的不同,可能会导致污泥微波热解后生物炭的产率有所下降,但通常会得到具有更大的孔容和表面积的生物炭<sup>[54]</sup>。有研究表明,传统的污泥热解技术在热解过程中会有有害产物(如 PAHs)生成,而微波热解后生成的 PAHs 大幅减少<sup>[55]</sup>。

表 2 添加剂存在的污泥共热解

Table 2 Co-pyrolysis of SS with additives

添加剂	反应温度/℃	反应时间/min	添加比例	混合方法	参考文献
CaO	300~700	60	0~50%	机械混合	[40]
$\text{FeSO}_4$ , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	550	/	0.01~1.0 mol/L	磁力搅拌 2 h	[41]
KOH	800	60	0.5 mol/L	液态浸渍 18 h	[42]
$\text{CaCO}_3$	600~800	120	1 : 0.5~1 : 6	均匀搅拌	[43]
CaO 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$	500~900	10~15	1 : 10	均匀搅拌	[27]
$\text{CaSO}_4$	350~750	15,30,60	0~15%	均匀搅拌	[44-45]
CaO	500~800	/	10%	均匀搅拌	[46]
PVC, NaCl, $\text{CaCl}_2$ , $\text{MgCl}_2$	300~900	240	1 : 5~1 : 40(PVC) 1 : 12.5(其他)	均匀搅拌	[47]
$\text{MgCl}_2$ 和 KCl	800~1 000	30,60,120	5%~15%	均匀搅拌	[48]
$\text{Cu}^{2+}$	400~800	/	0~1.0%	液态浸渍 1 h	[49]
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{MnO}_2$ , $\text{ZnO}$	900	30	1 : 10	机械混合	[50]
SiC	500~900	10	1 : 2.5	均匀搅拌	[59]

Fang 等<sup>[56]</sup>发现污泥微波热解对重金属还有显著的固化作用,污泥通过微波处理后,Cu、Zn 和 Pb 的平均浸出率比普通热解法分别降低了 90%、88%和 81%,且未检测到 Cd 的浸出,进而可以降低污泥生物炭进行土地利用过程中的重金属污染风险。Menendez 等<sup>[57]</sup>比较微波热解和常规热解过程和碳化产物的特性,结果表明采用微波加热可快速高效地热解污泥,减少了热解停留时间和能耗。Yu 等<sup>[58]</sup>发现,污泥微波热解对重金属有较好的固化作用,污泥通过微波处理后,重金属( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ )的浸出率比传统热解对照组降低 63%~70%,这表明微波处理非常适合钝化污泥中的重金属,降低了污泥土地利用过程中的重金属污泥污染风险。Antunes 等<sup>[59]</sup>研究了 300~800 ℃ 条件下的微波热解中,温度对生物炭的理化性质的影响。结果表明,微波热解温度对生物炭的比表面积、灰分和挥发物含量均有明显影响,但对热解产物的 pH 和化学成分影响不大。还有

研究在污泥中添加 SiC<sup>[60]</sup>,结果表明随着微波热解温度的升高,重金属(Cr、Cu、Pb、Ni)中残渣态大幅增加,稳定性显著改善;重金属的 RAC 风险系数也有不同程度的降低。Wang 等<sup>[61]</sup>发现了一种污泥微波热解的新方法。与常规微波一次性加热不同的是,它将整个热解过程分为两阶段,将第一阶段的产物作为第二阶段的微波吸收剂。第一阶段为加热到 700 ℃ 保持 5 min,在反应器中通过流动的  $\text{N}_2$  冷却后,打开微波,功率固定为 900 W 热解 5 min,得到比表面积大、孔径大、对重金属固化效果好的高质量“逐步微波协同热解生物炭”,具有很高的研究价值。

## 2 存在的问题与展望

目前对于生物炭理化性质的研究,大多为不同反应条件下的理化性质阐述,而对于确定最佳反应工况,如准确的反应温度、停留时间、颗粒大小等,从而使得生物炭产率最高、性能更优,还没

有具体的研究。不同气氛对污泥生物炭理化性质的影响也存在大量空白。除了确定精准的反应条件外,在热解过程中添加一些添加剂也是改良生物炭性能的有效手段之一,但对于催化剂与污泥的最佳进料比、各种添加剂对污泥热解生物炭的性能影响等,尚未进行深入的研究。在重金属方面,更多的研究焦点在于重金属的迁移现象的描述,试图探究其转化规律,而针对揭示重金属的迁移转化机制原因和去除、固定重金属的有效手段研究尚少。同时,可以引入在线监测技术对重金属的挥发和转化机制展开更系统和深入的研究。除此之外,当下已有相关研究解释了污泥热解过程中磷的迁移转化规律。基于以上研究,可以通过引入模型化合物,将复杂的污泥简单化(如污泥蛋白、脱灰污泥等),对热解过程中磷的迁移转化路径、定向调控机制以及磷与重金属共沉积的影响机制进行更详细的研究。寻找既能优化生物炭性能,又能去除、固化生物炭中重金属、增加污泥生物炭中有效含磷量的方法,实现回收利用污泥中的磷资源和污泥生物炭的大规模应用。

#### 参考文献 (References):

- [1] KACPRZAK Małgorzata, NECZAJ Ewa, Fijałkowski Krzysztof, et al. Sewage sludge disposal strategies for sustainable development[J]. *Environmental Research*, 2017, 156: 39-46.
- [2] TOMASI Morgano Marco, LEIBOLD Hans, RICHTER Frank, et al. Screw pyrolysis technology for sewage sludge treatment [J]. *Waste Management*, 2018, 73: 487-495.
- [3] SINGH Simranjeet, KUMAR Vijay, DHANJAL Daljeet Singh, et al. A sustainable paradigm of sewage sludge biochar: Valorization, opportunities, challenges and future prospects[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 269: 122259.
- [4] PRASPALIAUSKAS Marius, PEDĖŠIUS Nerijus, STRIUGAS Nerijus. Elemental migration and transformation from sewage sludge to residual products during the pyrolysis process[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(4): 5199-5208.
- [5] 李明遥, 杜立宇, 张妍, 等. 不同裂解温度水稻秸秆生物炭对土壤 Cd 形态的影响[J]. *水土保持学报*, 2013, 27(6): 261-264.  
LI Mingyao, DU Liyu, ZHANG Yan, et al. Effect of rice straw biochar at different pyrolysis temperatures on soil Cd morphology [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2013, 27(6): 261-264.
- [6] 施川, 张盼月, 郭建斌, 等. 污泥生物炭的磷吸附特性[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(12): 7202-7208.  
SHI Chuan, ZHANG Panyue, GUO Jianbin, et al. Phosphorus adsorption characteristics of sewage sludge biochar [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(12): 7202-7208.
- [7] XU Gang, LV Yingchun, SUN Junna, et al. Recent advances in biochar applications in agricultural soils: Benefits and environmental implications[J]. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2012, 40(10): 1093-1098.
- [8] 齐秀静, 许晓静, 徐杨. 利用热解炭化污水厂污泥对废弃盐池土改良绿化研究[J]. *现代园艺*, 2021, 44(9): 31-32+92.  
QI Xiujing, XU Xiaojing, XU Yang. Study on amelioration and greening of waste salt pond soil by using pyrolysis carbonized sewage sludge[J]. *Modern Horticulture*, 2021, 44(9): 31-32+92.
- [9] 张翔, 余真, 张耿峻, 等. 污泥生物炭基堆肥对锰污染土壤性质及其修复的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(7): 1277-1286.  
ZHANG Xiang, YU Zhen, ZHANG Genglin, et al. Effects of sludge biochar-based compost on properties and remediation of manganese contaminated soil [J]. *Journal of Agricultural and Environmental Sciences*, 2015, 34(7): 1277-1286.
- [10] Frišták Vladimír, Pipiška Martin, Soja Gerhard. Pyrolysis treatment of sewage sludge: A promising way to produce phosphorus fertilizer [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 172: 1772-1778.
- [11] LU Huanliang, ZHANG Weihua, WANG Shizhong, et al. Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 102: 137-143.
- [12] RACEK Jakub, SEVCIK Jan, CHORAZY Tomas, et al. Biochar - recovery material from pyrolysis of sewage sludge: A review[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2020, 11(7): 3677-3709.
- [13] FANG Zhenquan, LIU Feifei, LI Yanlong, et al. Influence of microwave-assisted pyrolysis parameters and additives on phosphorus speciation and transformation in phosphorus-enriched biochar derived from municipal sewage sludge [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 287: 125550.
- [14] HOSSAIN Mustafa K, STREZOV Vladimir, CHAN K Yin, et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(1): 223-228.
- [15] WANG Jiabin, LIU Ping, LAI Faying, et al. Pyrolysis of different sewage sludge feedstocks for biochar products: Characterization and application [J]. *Journal of Central South University*, 2020, 27(11): 3302-3319.
- [16] CHEN Qindong, LIU Hu, KO JaeHac, et al. Structure characteristics of bio-char generated from co-pyrolysis of wooden waste and wet municipal sewage sludge [J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 183: 48-54.
- [17] ZHAO Bing, XU Xinyang, XU Shucong, et al. Surface characteristics and potential ecological risk evaluation of heavy metals in the bio-char produced by co-pyrolysis from municipal sewage sludge and hazelnut shell with zinc chloride [J]. *Biore-source Technology*, 2017, 243: 375-383.
- [18] BOLOGNESI Silvia, BERNARDI Giorgia, CALLEGARI Arianna, et al. Biochar production from sewage sludge and mi-

- croalgae mixtures; Properties, sustainability and possible role in circular economy[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, 11(2): 289-299.
- [19] ZHOU Yuan, LIU Yongze, JIANG Wenbo, et al. Effects of pyrolysis temperature and addition proportions of corncob on the distribution of products and potential energy recovery during the preparation of sludge activated carbon[J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 175-183.
- [20] HUANG Huajun, YANG Ting, LAI Faying, et al. Co-pyrolysis of sewage sludge and sawdust/rice straw for the production of biochar[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 125: 61-68.
- [21] Devi Parmila, Saroha Anil K. Risk analysis of pyrolyzed biochar made from paper mill effluent treatment plant sludge for bioavailability and eco-toxicity of heavy metals [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 162: 308-315.
- [22] HUANG Huajun, YUAN Xingzhong. The migration and transformation behaviors of heavy metals during the hydrothermal treatment of sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 991-998.
- [23] LIU Zhenshu. Control of heavy metals during incineration using activated carbon fibers [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142(1): 506-511.
- [24] Bogusz Aleksandra, Oleszczuk Patryk. Effect of biochar addition to sewage sludge on cadmium, copper and lead speciation in sewage sludge-amended soil [J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124719.
- [25] LI Zhengjia, DENG Hui, YANG Le, et al. Influence of potassium hydroxide activation on characteristics and environmental risk of heavy metals in chars derived from municipal sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 256: 216-223.
- [26] LI Jie, YU Guangwei, XIE Shengyu, et al. Immobilization of heavy metals in ceramsite produced from sewage sludge biochar [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628-629: 131-140.
- [27] SUN Shichang, HUANG Xiaofei, LIN Junhao, et al. Study on the effects of catalysts on the immobilization efficiency and mechanism of heavy metals during the microwave pyrolysis of sludge[J]. *Waste Management*, 2018, 77: 131-139.
- [28] ZHANG Zhiyuan, JU Rui, ZHOU Hengtao, et al. Migration characteristics of heavy metals during sludge pyrolysis [J]. *Waste Management*, 2021, 120: 25-32.
- [29] 姜媛媛, 王彦, 段文焱, 等. 市政污泥热解过程中重金属迁移特性及环境效应评估[J]. *环境科学*, 2021, 42(6): 2966-2974.
- JIANG Yuanyuan, WANG Yan, DUAN Wenyan, et al. Heavy metal migration characteristics and environmental effect assessment during municipal sludge pyrolysis [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(6): 2966-2974.
- [30] HE Y D, ZHAI Y B, LI C T, et al. The fate of Cu, Zn, Pb and Cd during the pyrolysis of sewage sludge at different temperatures[J]. *Environmental Technology*, 2010, 31(5): 567-574.
- [31] MULCHANDANI Anjali, WESTERHOFF Paul. Recovery opportunities for metals and energy from sewage sludges [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 215: 215-226.
- [32] ZHENG Lei, WANG Wei, SHI Yunchun. The effects of alkaline dosage and Si/Al ratio on the immobilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash-based geopolymer[J]. *Chemosphere*, 2010, 79(6): 665-671.
- [33] LAW Kam P, PAGILLA Krishna R. A solution to the limited global phosphorus supply: Regionalization of phosphorus recovery from sewage sludge ash[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 290: 125874.
- [34] KLEEMANN R, CHENOWETH J, CLIFT R, et al. Comparison of phosphorus recovery from incinerated sewage sludge ash (ISSA) and pyrolysed sewage sludge char (PSSC) [J]. *Waste Management*, 2017, 60: 201-210.
- [35] XIE Chunsheng, ZHAO Jie, TANG Jie, et al. The phosphorus fractions and alkaline phosphatase activities in sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 2455-2461.
- [36] GARCÍA Albacete Marta, MARTÍN Azucena, CARTAGENA Maria. Fractionation of phosphorus biowastes: Characterisation and environmental risk[J]. *Waste Management*, 2012, 32: 1061-1068.
- [37] LI Mi, TANG Yuanyuan, LU Xiaoying, et al. Phosphorus speciation in sewage sludge and the sludge-derived biochar by a combination of experimental methods and theoretical simulation [J]. *Water Research*, 2018, 140: 90-99.
- [38] 钱婷婷. 磷在固体废物热处理过程中的迁移转化及再利用 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014: 29-44.
- QIAN Tingting. Transformation behavior of phosphorus during the thermal treatment of solid wastes and its utilization [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014: 29-44.
- [39] 孟详东, 黄群星, 严建华, 等. 磷在污泥热解过程中的迁移转化[J]. *化工学报*, 2018, 69(7): 3208-3215+3303.
- MENG Xiangdong, HUANG Qunxing, YAN Jianhua, et al. Migration and transformation of phosphorus during sludge pyrolysis[J]. *Journal of Chemical Industry*, 2018, 69(7): 3208-3215+3303.
- [40] TANG Siqi, YAN Feng, ZHENG Chunmiao, et al. Novel calcium oxide-enhancement phosphorus recycling technique through sewage sludge pyrolysis [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7): 9167-9177.
- [41] LI Zhiwei, LIU Xuejiao, WANG Yin. Modification of sludge-based biochar and its application to phosphorus adsorption from aqueous solution [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2020, 22(1): 123-132.
- [42] 白旭佳. 污泥基生物炭制备及其保肥效能的应用研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012: 42-46.
- BAI Xujia. Study on the preparation of sludge-based biochar and its fertilizer retention efficiency [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012: 42-46.
- [43] XUE Junbing, WANG Haixia, LI Peng, et al. Efficient reclaiming phosphate from aqueous solution using waste

- limestone modified sludge biochar: Mechanism and application as soil amendments [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 799: 149454.
- [44] 黄蓉, 刘立恒, 何东薇, 等. 热解条件对硫酸钙/污泥基生物炭中 Pb、Ni 形态分布及生态风险的影响 [J]. *环境污染与防治*, 2020, 42(7): 849-853.
- HUANG Rong, LIU Liheng, HE Dongwei, et al. Effects of pyrolysis conditions on the speciation and distribution of Pb and Ni in calcium sulfate/sludge-based biochar and ecological risk [J]. *Environmental Pollution and Prevention*, 2020, 42(7): 849-853.
- [45] LIU Liheng, HUANG Lin, HUANG Rong, et al. Immobilization of heavy metals in biochar derived from co-pyrolysis of sewage sludge and calcium sulfate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123648.
- [46] LIU Qiang, FANG Zheng, LIU Yuan, et al. Phosphorus speciation and bioavailability of sewage sludge derived biochar amended with CaO [J]. *Waste Management*, 2019, 87: 71-77.
- [47] XIA Yunxue, TANG Yuanyuan, Shih Kaimin, et al. Enhanced phosphorus availability and heavy metal removal by chlorination during sewage sludge pyrolysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121110.
- [48] SALEH Bairq Zain Ali, LI Rundong, LI Yanlong, et al. New advancement perspectives of chloride additives on enhanced heavy metals removal and phosphorus fixation during thermal processing of sewage sludge [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 188: 185-194.
- [49] CHEN Fangfang, HU Yuyan, DOU Xiaomin, et al. Chemical forms of heavy metals in pyrolytic char of heavy metal-implanted sewage sludge and their impacts on leaching behaviors [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 116: 152-160.
- [50] 陈坦, 周泽宇, 孟瑞红, 等. 改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果 [J]. *环境科学*, 2019, 40(4): 1842-1848.
- CHEN Tan, ZHOU Zeyu, MENG Ruihong, et al. Properties and heavy metal adsorption effect of modified sludge-based biochar [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(4): 1842-1848.
- [51] ZHANG Jun, TIAN Yu, ZHU Jia, et al. Characterization of nitrogen transformation during microwave-induced pyrolysis of sewage sludge [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 105: 335-341.
- [52] ZHANG Hedong, GAO Zuopeng, LIU Yang, et al. Microwave-assisted pyrolysis of textile dyeing sludge, and migration and distribution of heavy metals [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 355: 128-135.
- [53] ZAKER Ali, CHEN Zhi, WANG Xiaolei, et al. Microwave-assisted pyrolysis of sewage sludge: A review [J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 187: 84-104.
- [54] ZHANG Xuesong, Rajagopalan Kishore, LEI Hanwu, et al. An overview of a novel concept in biomass pyrolysis: Microwave irradiation [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2017, 1(8): 1664-1699.
- [55] LIN KuoHsiung, ZENG JunYan, Chiang HungLung. Microwave pyrolysis of sludge for potential use as land application and biofuel [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2019, 95(4): 975-984.
- [56] FANG Lin, YUAN Na Na, WU Yi Guang, et al. Evolution of heavy metals leachability and speciation in residues of sewage sludge treated by microwave assisted pyrolysis [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2012, 178-181: 833-837.
- [57] MENDOZA A, TERRADILLOS M, GASCÓ G. Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 102: 124-130.
- [58] YU Tian, LIN Fang, LI Huangjun. Effect of microwave radiation on immobilization of heavy metals in sediment sludge [J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2007, 16(6): 605-615.
- [59] ANTUNES Elsa, SCHUMANN James, BRODIE Graham, et al. Bio-char produced from biosolids using a single-mode microwave: Characterisation and its potential for phosphorus removal [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 196: 119-126.
- [60] 郭子逸, 邵敬爱, 王贤华, 等. 污泥微波热解过程重金属转化特性与风险评估 [J]. *环境工程学报*, 2017, 11(3): 1801-1806.
- GUO Ziyi, SHAO Jingai, WANG Xianhua, et al. Conversion characteristics and risk assessment of heavy metals in sludge microwave pyrolysis process [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(3): 1801-1806.
- [61] WANG Chaoqian, WANG Wenlong, LIN Leteng, et al. A step-wise microwave synergistic pyrolysis approach to produce sludge-based biochars: Feasibility study simulated by laboratory experiments [J]. *Fuel*, 2020, 272: 117628.