

市政污泥热化学转化技术研究进展

邹正康¹, 郭晓¹, 梁莎^{1, 2, *}, 许笑笑¹, 段华波^{1, 2}, 杨家宽^{1, 2, 3}

(1. 华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 固废处理处置与资源化技术湖北省工程实验室, 湖北 武汉 430074; 3. 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要:随着我国城镇化水平持续提升, 市政污泥的年产量已经超过 7 000 万 t。市政污泥中除了有机组分和营养元素外, 还含有致病菌、重金属等污染物, 存在潜在的环境风险。随着污泥产量逐年增长, 污泥处理处置“无废城市”建设面临的突出难题。近年来, 随着污泥热转化技术的研究和发展不断深入, 其在污泥处理和处置方面展现出较大的应用潜力。本文综述了典型污泥热化学转化技术的研究和示范应用进展, 重点总结了污泥焚烧、热解、气化和水热处理等热化学转化技术的基本特点、影响参数、产物组成及热转化产物的资源化利用途径等方面的最新研究成果, 同时, 对污泥与其他有机固废协同处置的研究和应用进展进行了总结。此外, 还对不同污泥热化学转化技术的碳排放强度和水平以及其核算方法进行了总结分析。在此基础上, 对污泥热化学转化技术未来的研究方向提出了展望, 以期在选择及优化污泥的处理和处置方法提供参考。

关键词: 市政污泥; 热化学转化; 资源化利用; 碳排放

中图分类号: X705

文献标识码: A

Research progress on thermochemical conversion technology of sewage sludge

ZOU Zhengkang¹, GUO Xiao¹, LIANG Sha^{1, 2, *}, XU Xiaoxiao¹, DUAN Huabo^{1, 2},
YANG Jiakuan^{1, 2, 3}

(1. School of Environmental Science & Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Hubei Provincial Engineering Laboratory for Disposal and Recycling Technology of Solid Waste, Wuhan 430074, China; 3. State Key Laboratory of Coal Combustion, Wuhan 430074, China)

Abstract: China's urbanization level is continuing to rise, and the annual production of municipal sludge has exceeded 70 million tons. In addition to organic components and nutrients, municipal sludge may also contain pollutants such as pathogenic bacteria and heavy metals, which pose potential environmental risks. With the annual growth of sludge production, treating and disposing of sludge has become a prominent problem in realizing the construction of a "waste free city". In recent years, with the deepening research and development of sludge thermochemical conversion technology, it has shown great application potential for sludge treatment and disposal. This paper reviews the research and demonstration application progress of typical sludge thermochemical conversion technologies, and focuses on the latest research achievements in the basic characteristics, influential parameters, product compositions, and resource utilization pathways of thermochemical conversion technologies such as sludge incineration, pyrolysis, gasification, and hydrothermal treatment. Additionally, the paper summarizes the research and application progress of collaborative disposal of sludge with other organic solid wastes. Furthermore, the carbon emission intensity and level of different sludge thermochemical conversion technologies and their calculation methods are summarized and analyzed. On this basis, an outlook on

收稿日期: 2023-09-04

DOI: 10.20078/j.eep.20230908

基金项目: 国家自然科学基金(52070084); 国家自然科学基金(NFSC)-广东省联合基金(U1901216)

作者简介: 邹正康(1999—), 男, 湖北黄冈人, 博士研究生, 研究方向为污泥处理与资源化。E-mail: d202381530@hust.edu.cn

通讯作者: 梁莎(1987—), 女, 湖南娄底人, 副教授, 研究方向为固废处理处置与资源化。E-mail: liangsha@hust.edu.cn

the future research directions of sludge thermochemical conversion technology is proposed, aiming to provide reference for the selection and optimization of sludge treatment and disposal methods.

Keywords: Sewage sludge; Thermochemical conversion; Resource utilization; Carbon emission

0 引 言

随着我国城镇化水平的不断推进和城市人口的持续增加,城市污水处理量仍保持稳定增长,市政污泥的产量也逐年攀升。如图 1 所示,我国市政污泥年产量 2017 年超过 5 000 万 t(80% 含水率),2021 年则达到 7 114 t^[1]。市政污泥中含有大量的有机污染物、重金属和致病微生物等有毒有害物质^[2],若处置不当极易造成二次污染^[3],严重威胁生态环境和人体健康。

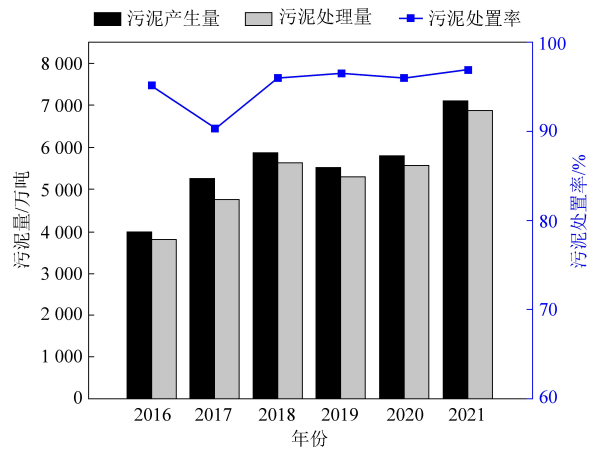


图 1 2016—2021 年我国市政污泥产生量、处理量及处置率

Fig. 1 The production, treatment capacity and treatment rate of municipal sludge in China in 2016—2021

目前,常见的市政污泥处理处置方式包括卫生填埋、焚烧处置、厌氧消化、土地利用和作为建筑材料利用等^[4-5]。根据污泥的含水率、污染物水平以及社会经济等因素,世界各国对污泥处理处置采用了不尽相同的技术手段。例如,美国的污泥处置方式主要为土地利用(直接利用或堆肥后),日本大部分污泥经焚烧处理后用于生产再生建筑材料^[6],欧洲等发达国家和地区则主要以土地利用(直接利用或堆肥后)和焚烧处置为主。而我国的污泥处置方式逐渐由以填埋和土地利用为主向焚烧转变^[7]。2021 年全国人大通过的《“十四五”规划和 2035 年远景目标纲要》中也明确要求推广污泥集中焚烧无害化处理。

基于 Web of Science 中的 Science Citation Index Expanded 数据库,分别以市政污泥(sewage sludge or municipal sludge or sludge or biosolid)和

处理处置(treatment or disposal)或建筑材料(building material)或土地利用(land application)或填埋(landfill)或厌氧消化(anaerobic digestion)或焚烧(incineration)或热解(pyrolysis)或气化(gasification)或水热处理(hydrothermal treatment)作为主题检索词,并限定论文类型为论文、综述论文、会议论文和 Early Access,对 2013—2022 年之间该库收录的相关文献进行了计量分析,共检索到 33 231 篇文献(图 2(a))。结果表明近年来污泥处理处置的研究在世界范围内的关注热度居高不下。在检索所得的 33 231 篇论文中,发文数量排名前五位的国家分别是中国(12 319 篇)、美国(3 107 篇)、西班牙(1 922 篇)、印度(1 905 篇)和巴西(1 508 篇)。此外,污泥热化学转化技术(焚烧、热解、气化和水热处理)近十年来逐渐被重视,其相关文章的占比从 2013 年的 26.99% 逐渐上升到 2017 年的 35.90%,再到 2022 年的 47.11%(图 2(b)~(d))。因此,本文主要综述典型污泥热化学转化方法、特性、碳排放以及未来发展前景,以期城市污泥的处理处置方法选择及优化提供参考。

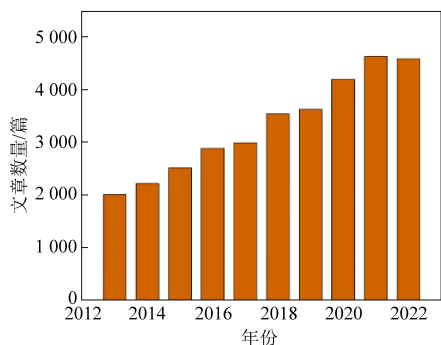
1 市政污泥热化学转化技术概述

污泥热化学转化技术是一种高效、环保的污泥处理方法,其主要包括污泥焚烧、热解、气化、水热处理等(图 3)。这些技术的共同原理是通过加热,在充分或不充分的氧化条件下,使污泥中的有机质发生热分解,转化为热量以及气体燃料、液体燃料和固体燃料等产物。

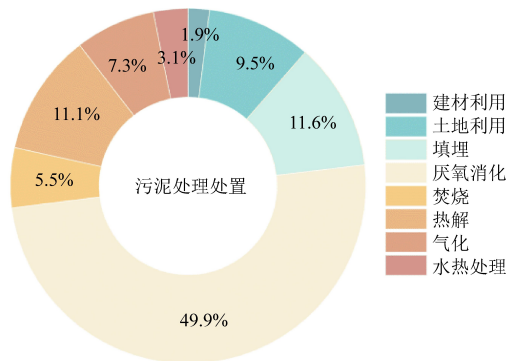
与传统的卫生填埋和土地利用相比,污泥热化学转化技术可以最大限度回收污泥中的资源和能量,转化为清洁能源或其他高附加值化学品,实现污泥的资源化。目前研究的典型污泥热化学转化技术的特点如表 1 所示。

2 污泥脱水与干化预处理技术

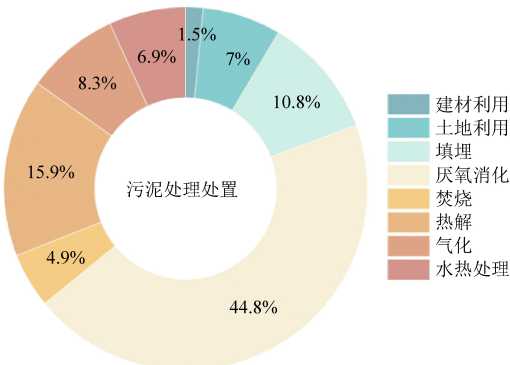
不同的污泥热化学转化技术中,除了水热处理外,污泥焚烧、热解、气化前均需要对污泥进行脱水和干化预处理。污泥脱水通常采用物理、化学或生物等方法对污泥进行调理,以提高污



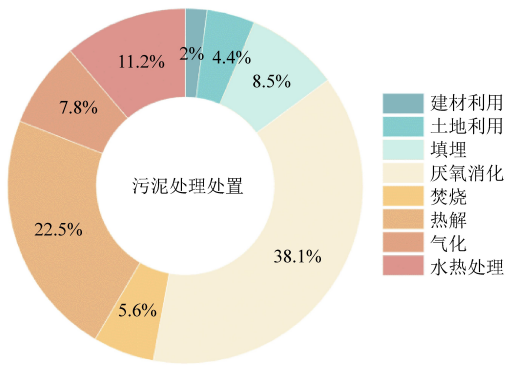
(a) 2013—2022年污泥处理处置相关发文数量



(b) 2013年



(c) 2017年



(d) 2022年

图 2 2013—2022 年污泥处理处置相关发文数量和 2013、2017 和 2022 年不同污泥处理处置方式分布

Fig. 2 The number of published papers on sludge treatment and disposal from 2013 to 2022 and the distribution of different sludge treatment and disposal methods in 2013, 2017 and 2022

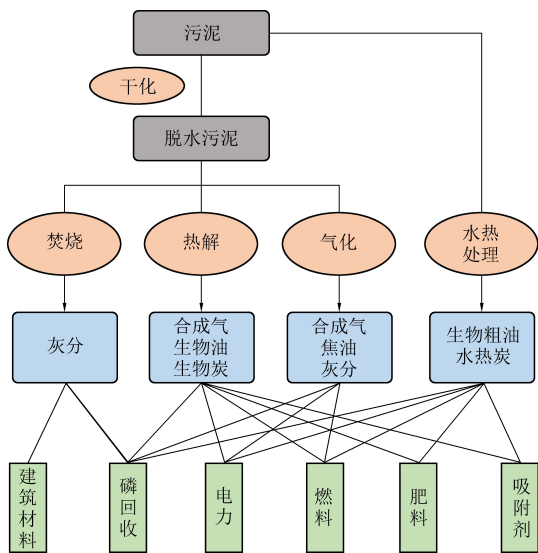


图 3 不同污泥热化学转化技术流程及产物

Fig. 3 Flow chart of different sludge thermochemical conversion technologies and products

泥的脱水性能^[8]。污泥脱水按等级可分为普通脱水、深度脱水和高干脱水。普通脱水通常是采用一次预处理或直接机械脱水将污泥含水率降至

75%~85% (质量分数)。深度脱水通常需采用多次预处理,再进行高压或超高压的二次机械压滤将污泥含水率降至 55%~65% (质量分数)。高干脱水通常是在深度脱水的基础上,使用超高压和电渗透法来进一步脱水^[9]。

污泥脱水后需进行干化处理,传统的干化技术主要有直接干化和间接干化。直接干化是将燃烧炉产生的热空气直接与污泥接触,使污泥中的水分受热蒸发;间接干化是将燃烧炉产生的热量通过蒸汽或热油介质传递到热壁,使壁另一侧的湿污泥中的水分受热蒸发。新型干化技术包括太阳能辐射干化、低温真空干化和生物干化等^[10]。太阳能辐射干化较为节能但效率低、受天气影响大,因此通常与其他技术结合使用;低温真空干化可以避免有机物挥发,减少气味排放,适用于初始干化阶段;生物干化是利用微生物好氧发酵过程中产生的热量使水分蒸发。将新型干化技术进行结合使用或研发低能耗、高效环保的新型脱水干化技术是未来污泥干化处理的新方向。

表 1 不同污泥热化学转化技术特点

Table 1 Characteristics of different sludge thermochemical conversion technologies

污泥热化学转化技术	温度范围/℃	常用设备	优点	缺点
焚烧	850~950	鼓泡流化床、循环流化床、回转窑	对污泥的要求较低,技术成熟,设备完善,运行稳定可靠	需要消耗大量的燃料,运行成本较高,产物可利用性较低
热解	350~650	流化床、固定床热解器、旋转炉热解器	污染物排放量少,产物大都可回收再利用	反应条件要求严苛,工艺控制难度大,产品质量不稳定
气化	800~1 100	流化床气化炉、密闭蓄热气化炉	污染物排放量少,产物价值高,可用于发电或供热	对污泥原料要求高,运行成本高,产物稳定性较差且难分离
水热处理	180~400	水热反应釜	无需对污泥进行干燥预处理,产物易于分离	设备需耐高压,且水环境导致设备易腐蚀,经济成本高

3 市政污泥热化学转化技术研究进展

3.1 污泥焚烧

污泥焚烧是一种常用的污泥处置方式,通过焚烧能够分解所有的有机物,杀灭病原体,并且能够使污泥体积减小到最低^[11-12]。在污泥本身具有很高的燃烧热值或污泥特性不确定的情况下,更适合用焚烧方式处理污泥。污泥焚烧过程中的主要影响参数包括氧含量和燃烧温度。氧含量直接决定了焚烧产生废气中的 CO、NO_x 和 SO_x 的含量,焚烧过程中所提供的氧含量应当高于理论所需氧含量的 150%才能保证污泥的完全燃烧,从而减少废气的排放^[13]。燃烧温度通常控制在 850 ℃ 至 950 ℃ 之间,这主要是为了减少二噁英的生成,并且避免灰分高温熔融^[14]。

污泥焚烧的主要产物灰分的化学组成包括 SiO₂、Al₂O₃、P₂O₅ 和 Fe₂O₃ 等,可作为水泥、砖块、陶粒等建筑材料的原料^[15]。近年来,从污泥焚烧灰中回收磷受到广泛关注。污泥焚烧灰分磷回收技术关键在于重金属去除和磷酸盐矿物相转化^[16]。如图 4 所示,磷回收的主要步骤可分为三步,首先是破坏灰分中磷的矿物相来提取磷(P 提取),其次是将磷与重金属元素等杂质分离(P 纯化),最后是将回收的磷转化为不同形态的产物(P 产品)。根据处理途径的不同,污泥焚烧灰分磷回收的方法主要分为热化学法和湿化学法^[17]。热化学法是利用高温(900~2 000 ℃)气化或液化重金属及其化合物,以便通过气相分离或密度分离装置实现重金属和磷的分离^[18]。因此,热化学法可以在高温环境下同时提取和纯化磷,但热化学法能耗高、操作复杂且成本高。湿化学法因其工艺相对简单且回收率高而受到广泛的研究与应用。例如,LIANG 等^[19]利用草酸浸出、阳离子交

换树脂纯化和沉淀三步从污泥焚烧灰中回收磷,总回收效率约 70%。利用湿化学法从污泥焚烧灰中回收磷可以在一定程度上缓解磷资源短缺的问题,但纯化过程需添加大量化学试剂,同样会增加环境负担,未来可以探索不同的纯化工艺或优化湿法工艺以减少化学试剂的用量。

我国污泥存在含水率高、有机物含量低、热值低的特点,因此相对于污泥单独焚烧,共焚烧效果更好。研究表明,当污水污泥与煤浆或小麦秸秆混合时,其综合燃烧指数增加,混合物的燃烧活化能降低,燃烧特性更好^[20-21]。目前世界上较多的共焚烧方式是污泥与煤共焚烧,但由于污泥和煤在化学成分和矿物质方面的差异,其在共焚烧过程中可能存在严重的结渣和结垢问题。另外一种关注较多的处置是污泥进入水泥窑协同焚烧处置制备建材,其优势在于以下三点:(1)生产水泥所需的主要元素是钙、硅、铁和铝,与污泥固相化学成分高度相似^[22];(2)在水泥窑燃烧过程中,污泥中的重金属可以在高温条件下固化,减少污泥处理的环境影响;(3)污泥中的有害有机物在水泥窑中可充分燃烧,焚烧率可达 99.999%^[23]。此外,VALDERRAMA 等^[24]利用中点和终点分析方法比较了在水泥厂中使用污水污泥作为水泥窑的燃料对环境的影响,研究结果表明将污泥作为替代燃料可减少碳排放。综上所述,水泥窑协同焚烧处置污泥符合可持续绿色发展要求,应用前景广阔。

目前,污泥焚烧工艺流程已较为成熟,在国内外已有较多工程应用。为适应污泥焚烧特性和控制环境污染,国外多倾向于单独建设污泥焚烧厂,采用适合污泥焚烧的工艺和炉型。我国上海石洞口污泥干化焚烧项目于 2004 年建成投产,是国内首个污泥干化焚烧工程,处理能力为 320 t/d(80% 含水率),采用流化床干化系统和流化床焚烧系统

相结合的工艺流程。随后浙江部分地区陆续新建污泥单独焚烧工程,例如钱江污水处理厂引入环兴机械的污泥喷雾干化焚烧技术处理污泥。2016年,全球最大的污泥焚烧厂—香港“T-PARK”开始运营,处理全港 11 座污水处理厂每天产生的所有脱水污泥,处理规模达 2 000 t/d (70% 含水率),同步实现了污泥处理、发电、海水淡化、污水处理等要求,污泥减量率可以达到 90% 以上,在能源方面可以做到自给自足,并输出能源。2018 年,河北辛集污泥集中焚烧发电处置中心一期项目正式并网发电,成为全球两大纯污泥焚烧发电项目之一,处理规模达 8 720 t/d (97% 含水率),处理对象不仅包括市政污泥,还有制革工业区产生的工业污泥。污泥焚烧后剩下的灰渣 (体积为原污泥量的 5% 左右) 制作生态砖等建材,从而形成良性的污泥闭环处理处置。

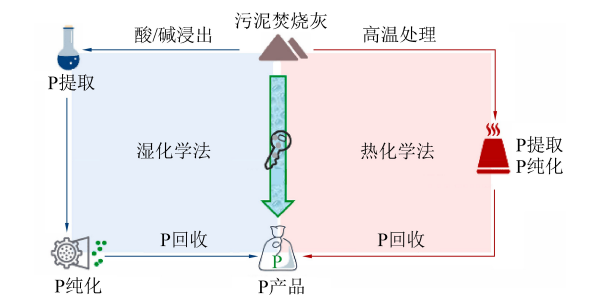


图 4 污泥焚烧灰分磷回收技术示意图^[16]
Fig. 4 Schematic diagram of P recovery from sludge incineration ash^[16]

3.2 污泥热解

污泥热解是指在无氧或缺氧条件下,在一定温度和加热速率下将污泥加热分解^[25]。污泥热解可将污泥中有机组分转化为生物炭、焦油和热解气等产物,并有效消灭病原菌等毒害物质,减量化、无害化、资源化效果显著,因此近年来该工艺受到广泛关注。污泥热解产品的品质依赖于操作条件,影响热解过程的关键参数有升温速率、停留时间、热解温度等。根据升温速率,热解可分为快速热解和慢速热解。前者是指在升温速率高、温度相对适中 (约 500 ℃)、气体停留时间短 (小于 2 s) 的条件下进行热解,其主要产品是焦油^[26]。慢速热解的升温速度较慢,热解温度在 350 ℃ 至 650 ℃ 之间,会产生更多的生物炭。热解温度对热解生物炭的形态、物理化学性质和催化特性的影响很大,当热解温度低于 300 ℃ 时,生物炭的表面化学成分变化较少,而热解温度较高时得到的生物炭具有更高的碳化和石墨化程度,并且表面

会伴随着释放的气体 and 挥发性物质形成裂纹和多孔结构^[27-28]。

污泥基热解生物炭具有多孔结构丰富、表面官能团多等优点,其在土壤和水环境修复中均有广阔的应用前景 (图 5)^[29-30]。在土壤环境中,热解生物炭可以改善土壤结构,提高土壤的保水能力和肥力^[31]。此外,热解生物炭还可以利用化学吸附钝化土壤中的重金属和多氟烷基物质 (PFAS) 等污染物^[32]。在水环境中,热解生物炭常被用作吸附剂吸附水中的重金属和有机污染物,吸附机理主要包括疏水作用、孔隙填充、静电吸附和氢键作用^[33]。在碳中和背景下,施用污泥基生物炭可以增加土壤碳汇,从而实现固碳减排。

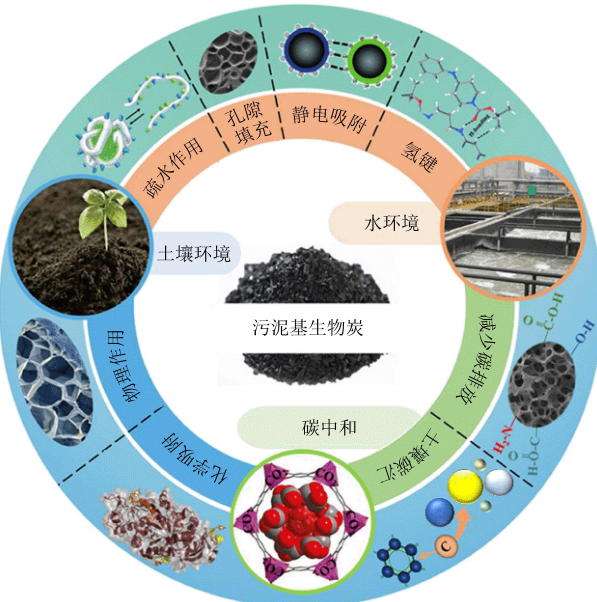


图 5 污泥基热解生物炭的应用示意图^[6]
Fig. 5 Schematic diagram of application of sludge-based pyrolysis biochar^[6]

然而,污泥热解生物炭中含有一些重金属元素,例如 Cd、Pb 和 Cr 等,存在潜在环境风险^[34]。目前的研究表明,提高热解温度可以更好的将重金属钝化在生物炭中,减少重金属的浸出^[35]。此外,相比于污泥单独热解,污泥与农业废弃物共热解时,污泥中的重金属将会进一步转化为更稳定的形式,固定在可氧化组分和残余组分中,降低潜在环境风险。例如, JIN 等^[36]发现在三种热解温度 (400 ℃、500 ℃ 和 600 ℃) 下,与单独的污泥热解生物炭相比,污泥与竹渣共热解生物炭的潜在生态风险指数分别下降 60.50%、58.57% 和 79.26%。因此,将污泥与农业废弃物共热解有望成为一种更安全的污泥资源化利用方式。

污泥热解技术的投资成本和运行维护成本均

比较高,工业应用项目还较少。例如,青岛市即墨区 300 t/d (80% 含水率) 市政污泥热解炭化项目于 2019 年建成投产,该项目采用污泥调理、板框脱水、热力干化、热解炭化和尾气处理的工艺路线,所产生的热解生物炭中的重金属生物有效性低,性质稳定,送至热电厂作为辅助燃料或作为园林改良土使用,符合循环经济的发展思路。在传统热解工艺的基础上,近年来又开发了催化热解技术及微波热解技术,但这些技术目前还处于实验室研究阶段。

3.3 污泥气化

污泥气化是指在一定的温度和压力条件下,使污泥中的有机成分在还原性气氛下与气化剂发生反应,从而转化为可燃气体的一种热化学过程。通常污泥气化包括干燥、热解、氧化和还原四个步骤^[37],主要反应机理如图 6 所示。干燥区通常是在 70~200 ℃ 的温度范围内,将污泥的含水率降低到 15% (质量分数) 以下。热解区的温度在 350~600 ℃ 之间,作用是对污泥进行热分解,产生焦油和炭以及部分合成气。在氧化区,热解产生的残余炭和挥发物被氧化,由于放热反应,温度迅速达到 1 100 ℃。最后,在还原区,通过部分氧化、Boudouard 反应和加氢气化等过程将炭转化为 CO、H₂ 和 CH₄ 等物质^[6]。污泥气化的主要影响因素为气化剂和反应器系统。气化剂可以选择空气、二氧化碳、氧气、蒸汽或这些气体的混合物,其中以氧气作为气化剂所得的热值最高^[38-39]。反应器系统的选择需要根据温度、压力、原料性质、含水率、颗粒进料大小、进料速度、气化剂/污泥当量比来进行系统的比较选择^[6]。

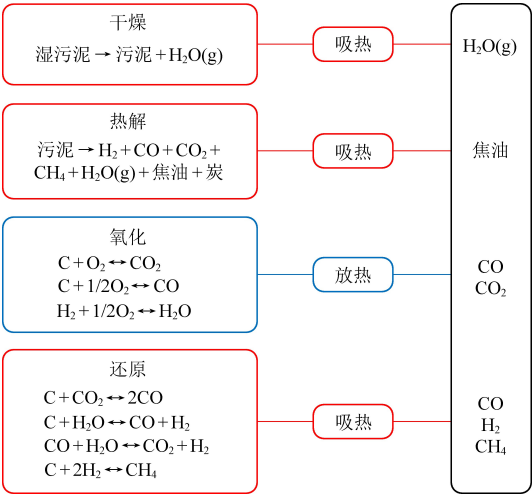


图 6 污泥气化主要反应机理^[40]

Fig. 6 Main reaction mechanism of sludge gasification^[40]

污泥气化的主要产物是合成气、焦油和灰分。合成气的主要成分为 CO、H₂ 和 CH₄, 可以直接作为燃料使用或通过热机发电。合成气也可以分离纯化后再单独使用,例如,CO 可用于煤气生产,CH₄可直接输入天然气网,H₂可用于生产氨气或作为燃料电池的燃料。此外,合成气还可以进一步加工用于化学品或液体燃料合成,如生物柴油。污泥气化焦油中含较多具有可提取价值的组分,可作为燃油替代品或化学品的原料。灰分可以建材化利用,也可以作为磷回收的原料。

由于市政污泥热值较低,气化过程中产生的可燃气体热值低,不利于后续利用^[40]。因此,污泥与煤、生物质或其他高热值燃料的共气化可以提高气体产品的热值,更有利于工业利用^[40]。据报道,污泥与木屑颗粒和纸共气化的冷煤气效率分别为 59.3% 和 61.6%, 高于单独污泥气化的 55.12%^[6]。ZHANG 等^[40]的实验同样证实了这一点,他们将污泥与煤配比后进行共气化,当污泥和煤的质量比为 4 : 6 时冷煤气效率达到最大。同时,与污泥单独气化相比,污泥和煤共气化可以通过改变原料的混合比来控制产物气体成分。

污泥气化在工程应用中通常与热解联用,例如,郑州市污泥热解气化示范项目 2017 年投入运营,日处理污泥量为 100 t/d (80% 含水率),运行过程可基本实现碳中和,且运行成本约在 200 元/吨,低于国内现有污泥焚烧工艺 (300~500 元/吨)。西安西咸新区沣西新城污泥处置项目 2022 年投入运营,日处理污泥量为 600 t/d (80% 含水率),该项目采用“两段式干化+热解气化”工艺,该工艺比同类工艺能耗低 50% 以上,与市政污泥处置行业平均碳排放水平相比,项目运营阶段年碳减排量可达 44 万吨。

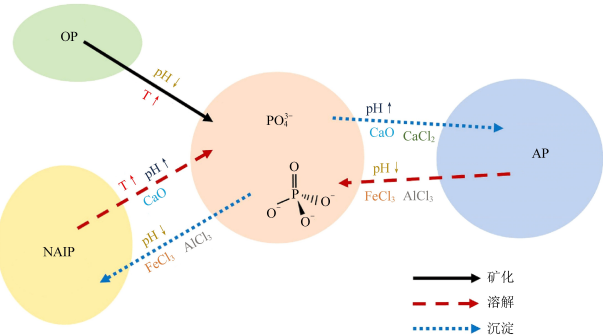
3.4 污泥水处理

污泥水处理是指在一定的温度和压力条件下进行热化学反应,将污泥在亚/超临界水中分解并转化为液体、固体和气体组分^[41]。大部分水处理均无需对原料进行干燥,且通常在密闭条件下进行,无需额外添加气体来增大压力^[42]。根据目标产物的不同,水处理技术可分为水热碳化、水热液化和水热气化^[43]。三种水处理工艺的主要区别在于温度,水热碳化的温度通常为 180~250 ℃;水热液化的温度通常为 250~400 ℃;水热气化的温度通常需要高于 400 ℃^[44]。由于水热气化所需的温度太高,且所得产物的气体纯化等

后续处理复杂,目前水热处理研究较多的是水热碳化和水热液化。

水热处理过程涉及许多化学过程,包括解聚、分解、重组和键断裂等^[45]。污泥水热处理的主要影响因素是反应温度、反应时间和进料速度。PENG 等^[46]研究了反应温度(180、220、260、300 ℃)对水热炭的产率影响。结果表明,当温度从 180 ℃ 提高到 300 ℃ 时,水热炭产率由 66.18% 降低到 53.00%,这是因为温度的升高导致键断裂的加剧,因此,适当提高温度和压力可提高生物原油产率^[47-48]。

污泥水热处理的主要产物为生物原油和水热炭,生物原油可替代化石柴油,缓解能源紧缺和环境污染问题,但目前产生的生物原油热值较低且含水率较高,无法直接利用,需进一步处理才能使用。相比于生物原油,水热炭的资源化引起了更多的研究关注。水热炭的资源化应用主要包括:作为磷回收的原料;作为土壤改良剂和肥料;作为水体污染物吸附剂;作为燃料等。关于从水热炭中进行磷回收的研究较多,这是因为污泥水热处理后超过 80% 的磷浓缩于水热炭中^[49]。目前主要是利用化学方法以正磷酸盐形式提取水热炭中的磷,其主要机理如图 7 所示^[42]。正磷酸盐的转化有三种途径:(1)有机磷矿化为可溶性正磷酸盐,其动力学主要由温度控制,温度越高矿化速度越快。另外,酸性条件也有利于有机磷的矿化^[50]。(2)非磷灰石无机磷 (NAIP) 溶解为可溶性正磷酸盐,当温度升高时,非磷灰石无机磷更容易溶解为可溶性磷酸盐^[51]。(3)磷灰石无机磷 (AP) 溶解为可溶性正磷酸盐,低 pH 或添加 FeCl_3 和 AlCl_3 更有利于该过程的发生^[52]。



注:OP 为有机磷;NAIP 为非磷灰石无机磷;AP 为磷灰石无机磷

图 7 污泥水热处理时 P 的主要转化机制^[42]

Fig. 7 The main transformation mechanism involving P conversion of sludge during hydrothermal treatment^[42]

相对于污泥单独水热处理,共水热处理被认为是一种更有前途的技术^[53]。生物质原料的共

水热处理可以通过调节原料的组成协同促进生物原油产量和质量^[54-55]。SHAH 等^[56]研究发现,将污泥和猪粪在 1 : 1 的条件下进行混合共水热处理,通过协同效应获得的生物原油产率 (42.38%),显著高于污泥 (32.54%) 和猪粪 (37.14%) 单独水热处理的生物原油产率。此外,共水热处理得到的水热炭热值更高,燃烧特性更好^[57]。因此,共水热处理可能在未来会成为新的研究热点。

2016 年,国内首套年处理 14 000 t 污泥 (80% 含水率) 的水热碳化生产线已在济宁中山水务有限公司污水分公司建成并投产运行。与其他污泥处理技术相比,污泥水热碳化的能耗较低,该技术所需能耗仅为热耗 130 千瓦时/吨和电耗 18 度/吨,折合运行成本 90~120 元/吨。生产出符合燃料要求的新能源——生物炭 (含水率约为 30% 碳饼),可以广泛用于工业焚烧、园林绿化、土壤修复、建材制造。

4 不同污泥热化学转化技术的碳排放分析

4.1 热化学转化技术碳排放核算方法

在我国“碳达峰”和“碳中和”的背景下,对不同污泥热化学转化技术的碳排放进行系统分析很有必要。生命周期评价 (Life Cycle Assessment, LCA) 是环境和经济影响评估的重要工具,在过去的几十年中,包括污水污泥管理在内的目标系统可持续性评估的应用已逐渐得到认可^[58-59]。关于污泥处理处置的 LCA,是指从污泥产生到处置的整个过程,包括污泥收集、处理和最终处置过程中所有原材料和能源的投入和输出,然后对相应的环境排放进行识别和量化^[4]。

4.2 不同热化学转化技术的碳排放强度和水平对比分析

不同污泥热化学转化工艺的碳排放总量均由直接碳排放、间接碳排放 (污泥运输、辅助电力消耗、辅助化石燃料消耗等导致的碳排放) 和能源回收所抵消的碳排放组成。目前已有相关研究对污泥焚烧、热解和气化的碳排放量进行评估,见表 2。从表中可知,三种热化学转化技术的碳排放量的顺序为:焚烧>热解>气化。污泥焚烧的碳排放最多,这是因为相比于其他工艺,污泥焚烧后无可抵消碳排放的产品生成,而热解和气化均可以形成生物炭、合成气和焦油等附加值产物^[60-61]。这些产物作为能源回收所抵消的碳排放较高,使得总

碳排放量较少。对于水热处理,有一些 LCA 研究评估了通过水热液化产生生物原油的碳排放,但主要集中于生物质和藻类,其结果表明水热液化的碳排放量低于焚烧和热解的碳排放量^[62]。相

对于其他工艺,水热处理无需对污泥进行干化预处理,减少了大量能耗,是一种具有成本效益且环保的污泥处理技术。

表 2 不同污泥热化学转化技术的碳排放分析
Table 2 Carbon emission analysis of different sludge thermochemical conversion technologies

污泥热化学转化技术	过程	碳排放/kg	总碳排放/kg	功能单位	参考文献
焚烧	干燥	94.5	168.6	1 t 污泥	[66]
	化石燃料	14.2			
	填埋	3.6			
	直接排放	56.3			
热解	干燥	209.02	146.61	1 t 污泥 (含水率 80%)	[60]
	炭化	55.79			
	能源回收	-34.15			
	混烧	9.37			
	代替煤炭	-16			
气化	电力生产	-77.42	120.22	1 t 污泥	[61]
	干燥、气化	100.41			
	其他	53.96			
	电力生产	-34.15			

4.3 减少碳排放的策略

从表 2 中可知,污泥的焚烧、热解和气化处理的过程中,前期污泥的干燥所造成的碳排放占很大的比重。因此,使用其他碳排放较低的手段进行干燥处理有望大大降低污泥焚烧、热解和气化的碳排放。LIU 等^[63]研究发现,当利用生物能源去除污泥中水分的生物干燥法替代热干燥时,可使温室气体排放量减少近 50%。热解工艺的停留时间对碳排放也有着巨大影响,相比于慢速热解,快速热解的碳排放较小^[64]。生物质和污泥的协同处理也是一种可持续的方法,理想情况下,生物质和污泥协同处置产生的二氧化碳净排放量接近于零^[65]。综上所述,优化污泥处理处置工艺可以有效减少温室气体排放。

5 结论与展望

污泥热化学转化技术具有高效减量化、稳定化、无害化和资源化的特点,受到日益关注。目前,大部分研究主要集中在不同污泥热化学转化技术的过程参数优化和最终产物的可能资源化利用途径上,对于不同热化学转化技术的适用场景、处理过程中的环境影响、碳排放潜力等研究较少。

未来应将研究重点落在对热化学转化工艺的优化以减少碳排放,通过使用催化剂或添加剂来提高可回收产品的质量是减污降碳的有效手段之一。随着国家“双碳”战略目标深入推进,系统研究污泥热化学转化技术全生命周期的碳排放量及关键影响因素,协同考虑碳减排和能源化利用负碳,对下一步指导污泥处理处置具有重要意义。同时,因地制宜地考虑污泥处置设施与周围的燃煤电厂、水泥窑、生物质发电厂等结合,实现污泥就近协同处置是重要的发展方向。

参考文献 (References) :

[1] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 城市建设统计年鉴 [EB/OL]. <https://www.mohurd.gov.cn/gongkai/fdzdgknr/sjfb/index.html>, 2022-10-12.
Ministry of Housing and Urban-Rural Development, PRC. Statistical Yearbook of urban construction [EB/OL]. <https://www.mohurd.gov.cn/gongkai/fdzdgknr/sjfb/index.html>, 2022-10-12.

[2] ZAT T, BANDIEIRA M, SATTTLER N, et al. Potential re-use of sewage sludge as a raw material in the production of eco-friendly bricks [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 297: 113238.

[3] KOŃCZAK M, SIATECKA A, NAZARKOVSKY M A, et al.

- Sewage sludge and solid residues from biogas production derived biochar as an effective bio-waste adsorbent of fulvic acids from water or wastewater[J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130447.
- [4] DING A, ZHANG R, NGO H H, et al. Life cycle assessment of sewage sludge treatment and disposal based on nutrient and energy recovery: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 769: 144451.
- [5] CHEN L, LIN D F. Applications of sewage sludge ash and nano-SiO₂ to manufacture tile as construction material[J]. *Construction & Building Materials*, 2009, 23(11): 3312–3320.
- [6] GAO N, KAMRAN K, QUAN C, et al. Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2020, 79: 100843.
- [7] WEI L, ZHU F, LI Q, et al. Development, current state and future trends of sludge management in China: Based on exploratory data and CO₂-equivalent emissions analysis[J]. *Environment International*, 2020, 144(3): 106093.
- [8] 朱建伟, 盛强, 刘威, 等. 污泥热干化含水率实时监测的HBA-SVM 回归模型研究[J]. *能源环境保护*, 2023, 37(4): 149–156.
ZHU Jianwei, SHENG Qiang, LIU Wei, et al. Study on HBA-SVM regression model for heat drying sludge moisture content real-time monitoring[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(4): 149–156.
- [9] MAHMOUD A, HOADLEY A F A, CONRARDY J B, et al. Influence of process operating parameters on dryness level and energy saving during wastewater sludge electro-dewatering[J]. *Water Research*, 2016, 103: 109–123.
- [10] RAO B, WANG G, XU P. Recent advances in sludge dewatering and drying technology[J]. *Drying Technology*, 2022, 40: 3049–3063.
- [11] 周旭红, 郑卫星, 祝坚, 等. 污泥焚烧技术的研究进展[J]. *能源环境保护*, 2008(4): 5–8+31.
ZHU XUHONG, ZHENG WEIXING, ZHU JIAN, et al. Summarizing of sludge incineration technology and its research progress[J]. *Energy Environmental Protection*, 2008(4): 5–8+31.
- [12] LU S, YANG L, ZHOU F, et al. Atmospheric emission characterization of a novel sludge drying and co-combustion system[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 10: 2088–2092.
- [13] VAMVUKA D, ALEXANDRAKIS S, GALETAKIS M. Combustion performance of sludge from a wastewater treatment plant in fluidized bed. Factorial modeling and optimization of emissions[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2019, 7: 43.
- [14] 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.
- [15] OLIVA M, VARGAS F, LOPEZ M. Designing the incineration process for improving the cementitious performance of sewage sludge ash in Portland and blended cement systems[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 223: 1029–1041.
- [16] XU Y, ZHANG L, CHEN J, et al. Phosphorus recovery from sewage sludge ash (SSA): An integrated technical, environmental and economic assessment of wet-chemical and thermochemical methods[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 344: 118691.
- [17] ZHU Y, ZHAI Y, LI S, et al. Thermal treatment of sewage sludge: A comparative review of the conversion principle, recovery methods and bioavailability – predicting of phosphorus[J]. *Chemosphere*, 2022, 291: 133053.
- [18] GALEY B, GAUTIER M, KIM B, et al. Trace metal elements vaporization and phosphorus recovery during sewage sludge thermochemical treatment – A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127360.
- [19] LIANG S, CHEN H, ZENG X, et al. A comparison between sulfuric acid and oxalic acid leaching with subsequent purification and precipitation for phosphorus recovery from sewage sludge incineration ash[J]. *Water Research*, 2019, 159: 242–251.
- [20] FU B, LIU G, MIAN M M, et al. Co-combustion of industrial coal slurry and sewage sludge: Thermochemical and emission behavior of heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2019, 233: 440–451.
- [21] WANG C, WANG X, JIANG X, et al. The thermal behavior and kinetics of co-combustion between sewage sludge and wheat straw[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 189: 1–14.
- [22] GU Y, CAO H, LIU W, et al. Impact of co-processing sewage sludge on cement kiln NO_x emissions reduction[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105511.
- [23] YANG L, ZHAO Y, SHI M, et al. Brominated dioxins and furans in a cement kiln co-processing municipal solid waste[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 79: 339–345.
- [24] VALDERRAMA C, GRANADOS R, CORTINA J L, et al. Comparative LCA of sewage sludge valorisation as both fuel and raw material substitute in clinker production[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 51: 205–213.
- [25] 刘武军. 含油污泥热解资源化及过程污染控制研究进展及发展趋势[J]. *能源环境保护*, 2023, 37(2): 196–204.
LIU Wujun. Research progress and developing trend of oil sludge pyrolysis and the process pollution control[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(2): 196–204.
- [26] SAMOLADA M C, ZABANIOTOU A A. Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece[J]. *Waste Management*, 2014, 34(2): 411–420.
- [27] FENG H, JIA Y, SHEN D, et al. The effect of chemical vapor deposition temperature on the performance of binder-free sewage sludge-derived anodes in microbial fuel cells[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 635: 45–52.
- [28] YUAN Y, YUAN T, WANG D, et al. Sewage sludge biochar as an efficient catalyst for oxygen reduction reaction in a microbial fuel cell[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 144: 115–120.

- [29] 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.
- [30] ZHAO L, SUN Z, PAN X, et al. Sewage sludge derived biochar for environmental improvement: Advances, challenges, and solutions[J]. Water Research X, 2023, 18: 100167.
- [31] ZHENG X, XU W, DONG J, et al. The effects of biochar and its applications in the microbial remediation of contaminated soil: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 438: 129557.
- [32] KRAHN G, CORNELISSEN G, CASTRO H P H, et al. Sewage sludge biochars as effective PFAS-sorbents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 445: 130449.
- [33] QIU B, SHAO Q, SHI J, et al. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 300: 121925.
- [34] BONDARCZUK K, MARKOWICZ A, PIOTROWSKA SEGET Z. The urgent need for risk assessment on the antibiotic resistance spread via sewage sludge land application [J]. Environment International, 2015, 87: 49–55.
- [35] XIONG Q, WU X, LVH, et al. Influence of rice husk addition on phosphorus fractions and heavy metals risk of biochar derived from sewage sludge [J]. Chemosphere, 2021, 280: 130566.
- [36] JIN J, WANG M, CAO Y, et al. Cumulative effects of bamboo sawdust addition on pyrolysis of sewage sludge: Biochar properties and environmental risk from metals [J]. Bioresource Technology, 2017, 228: 218–226.
- [37] OLADEJO J, SHI K, LUO X, et al. A review of sludge-to-energy recovery methods[J]. Energies, 2018, 12: 1–38.
- [38] SIKARWAR V S, ZHAOM, CLOUGH P, et al. An overview of advances in biomass gasification [J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9: 2939–2977.
- [39] WERLE S. Gasification of a dried dewatered sludge in a laboratory scale fixed bed reactor [J]. Energies, 2015, 8: 8562–8572.
- [40] ZHANG Z, ZHANG L, LIU Y, et al. Co-gasification synergistic characteristics of sewage sludge and high-sodium coal [J]. ACS Omega, 2023, 8: 6571–6583.
- [41] YANG J, HONG C, XING Y, et al. Research progress and hot spots of hydrothermal liquefaction for bio-oil production based on bibliometric analysis[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(280): 7621–7635.
- [42] TANGREDI A, BARCA C, FERRASSE J, et al. Effect of process parameters on phosphorus conversion pathways during hydrothermal treatment of sewage sludge: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 463: 142342.
- [43] CHEN W, HAQUE M, LU T, et al. A perspective on hydrothermal processing of sewage sludge [J]. Current Opinion in Environmental Science & Health, 2020, 14: 63–73.
- [44] HUANG H J, YUAN X Z. The migration and transformation behaviors of heavy metals during the hydrothermal treatment of sewage sludge[J]. Bioresource Technology, 2016, 200: 991–998.
- [45] XU D, LIN G, GUO S, et al. Catalytic hydrothermal liquefaction of algae and upgrading of biocrude: A critical review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 97: 103–118.
- [46] PENG C, ZHAI Y, ZHU Y, et al. Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization: Char properties, combustion behavior and thermal characteristics [J]. Fuel, 2016, 176: 110–118.
- [47] SAENG SURIWONG R, ONSREE T, PHROMPHITHAK S, et al. Biocrude oil production via hydrothermal liquefaction of food waste in a simplified high-throughput reactor[J]. Bioresource Technology, 2021, 341: 125750.
- [48] 覃小刚. 污泥水热液化性能及其产物特性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015: 31–44.
QIN Xiaogang. Study on performance of hydrothermal liquefaction of sludge and its product characteristics [D]. Chongqing: Chongqing University, 2015: 31–44.
- [49] GOLDFARB J L, HUBBLE A H, MA Q, et al. Valorization of cow manure via hydrothermal carbonization for phosphorus recovery and adsorbents for water treatment[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 308: 114561.
- [50] FENG D, MALLERET L, SORIC A, et al. Kinetic study of glyphosate degradation in wet air oxidation conditions [J]. Chemosphere, 2020, 247: 125930.
- [51] LI R, TENG W, LI Y, et al. Potential recovery of phosphorus during the fluidized bed incineration of sewage sludge [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 140: 964–970.
- [52] CHEN R, DAI X, DONG B. Two birds with one stone: The multiple roles of hydrothermal treatment in dewatering municipal sludge and producing value-added products [J]. Science of the Total Environment, 2023, 896: 165072.
- [53] GAI C, LI Y, PENG N, et al. Co-liquefaction of microalgae and lignocellulosic biomass in subcritical water [J]. Bioresource Technology, 2015, 185: 240–245.
- [54] KABIR S B, KHALEKUZZAMAN M, ISLAM M B, et al. Performance optimization of organic solid waste and peat co-liquefaction mechanism for processing sustainable biocrude [J]. Fuel Processing Technology, 2022, 231: 107234.
- [55] HOSSAIN M R, KHALEKUZZAMAN M, KABIR S B, et al. Enhancing faecal sludge derived biocrude quality and productivity using peat biomass through co-hydrothermal liquefaction [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 335: 130371.
- [56] SHAH A A, TOOR S S, SEEHAR T H, et al. Bio-crude production through co-hydrothermal processing of swine manure with sewage sludge to enhance pumpability [J]. Fuel, 2021, 288: 119407.
- [57] ZHANG X, ZHANG L, LI A. Hydrothermal co-carbonization

- of sewage sludge and pinewood sawdust for nutrient – rich hydrochar production: Synergistic effects and products characterization[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 201: 52–62.
- [58] HEIMERSSON S, SVANSTROM M, LAERA G, et al. Life cycle inventory practices for major nitrogen, phosphorus and carbon flows in wastewater and sludge management systems [J]. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 2016, 21 (8) : 1–16.
- [59] YOSHIDA H, CHRISTENSEN T H, SCHEUTZ C. Life cycle assessment of sewage sludge management: A review[J]. *Waste Management & Research*, 2013, 31(11): 1083–1101.
- [60] WANG N, SHIH C, CHIUH P, et al. Environmentaleffects of sewage sludge carbonization and other treatment alternatives [J]. *Energies*, 2013, 6: 871–883.
- [61] SHI T, LIU Y, YANG A, et al. Developing a novel gasification-based sludge-to-methanol utilization process and exergy-economic – environmental (3E) analysis [J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 260: 115600.
- [62] HU M, YE Z, ZHANG H, et al. Thermochemical conversion of sewage sludge for energy and resource recovery: Technical challenges and prospects [J]. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 2021, 33(1): 145–163.
- [63] LIU H T, WANG Y W, LIU X J, et al.Reduction in greenhouse gas emissions from sludge biodrying instead of heat drying combined with mono-incineration in China[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2017, 67(2): 212–218.
- [64] HUANG C, MOHAMED B A, LI L Y. Comparative life-cycle assessment of pyrolysis processes for producing bio-oil, bio-char, and activated carbon from sewage sludge[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, 181: 106273.
- [65] CHAN Y, LOCK S, CHIN B, et al. Progress in thermochemical co – processing of biomass and sludge for sustainable energy, value – added products and circular economy [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 380: 129061.
- [66] LI L, DU G, YAN B, et al. Carbon footprint analysis of sewage sludge thermochemical conversion technologies[J]. *Sustainability*, 2023, 15(5): 4170.