

热解温度和时间对污泥生物碳理化性质的影响

程国淡^{1,2} 黄青¹ 张凯松^{1*}

(1. 中国科学院城市环境与健康重点实验室, 中国科学院城市环境研究所, 厦门 361021;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 污泥热解制备生物碳是一种环境友好的污泥处理处置途径。重点考察了热解温度及时间等因素对生物碳品质的影响。污泥取自厦门某城市污水处理厂脱水污泥(初始含水率为80%),热解实验结果表明,随着热解温度的升高(从300~700℃),热解时间的增加(2~4 h),生物碳产率均下降;低温热解时(300℃),生物碳偏酸性,而高温热解时(700℃),生物碳偏碱性;生物碳N含量随着热解温度的升高、热解时间的增加而降低,而P、K及微量元素随着热解温度的升高,热解时间的增加而增加。DTPA浸提实验结果表明,高温热解能降低污泥生物碳中微量元素的有效性。

关键词 剩余污泥 生物碳 热解 营养元素

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)11-4209-06

Effect of pyrolysis temperature and duration on production and nutrient properties of sludge biochar

Cheng Guodan^{1,2} Huang Qing¹ Zhang Kaisong¹

(1. Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Conversion of sludge to biochar through pyrolysis is one of the environmental friendly ways to treat wastewater sludge. The aim of this work is to investigate the effect of pyrolysis temperature and duration on production of wastewater sludge biochar and evaluate the properties required for agronomic applications. Wastewater sludge collected from a sewage treatment plant in Xiamen was pyrolysed in laboratory scale reactor. The result showed that by increasing the pyrolysis temperature (over the range from 300℃ to 700℃) or duration (over the range from 2 hours to 4 hours) the yield of biochar decreased. Biochar produced at low temperature was acid while at high temperature it was alkaline. The concentration of nitrogen in biochar was found to decrease whereas P, K and micronutrients increased with the increasing pyrolysis temperature or duration. The result of DTPA extraction showed that the high temperature pyrolysis reduced bioavailability of trace elements.

Key words excess sludge; biochar; pyrolysis; nutrient

随着我国城市化进程的加快,城市污水处理率逐年提高,城市污水处理厂产生的剩余污泥(以下简称污泥)也急剧增加。没有妥善处置的污泥将给城市带来环境压力和经济负担,污泥如何安全合理的消纳已成为城市可持续发展过程中亟待解决的问题^[1-3]。有机质热解制备生物碳是有机废弃物资源化的途径之一^[4-6]。相比于目前污泥的处理处置方法如填埋、堆肥^[7]等,热解污泥制备生物碳是一种很有潜力的污泥资源化的途径,热解可以很大程度地降低其体积,消除致病菌,回收营养物质^[8-10]。生物碳不仅碳含量较高,还含有大量的N、P等营养元素,城市污泥制备生物碳对于城乡物质循环和城市

代谢过程中重要营养物质,如C、N和P的循环利用具有重要意义。生物碳产量和品质因原料性质、热解条件的不同而存在显著差异^[10]。已有很多文献报道了生物质作为一种潜在的可再生资源热解生物碳,而鲜有报道关注污泥热解制备生物碳,尤其是热解条件对生物碳品质的影响^[11,12]。本研究的目的

基金项目:科技部国际科技合作项目(2009DFB90120);国家“水体污染控制与治理”科技重大专项(2009ZX07317-003)

收稿日期:2011-05-26; **修订日期:**2011-09-28

作者简介:程国淡(1987~),男,硕士研究生,主要从事固体废弃物资源化研究工作。E-mail: gdcheng@iue.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: kszhang@iue.ac.cn

是探索热解温度及时间对剩余污泥生物碳理化性质、营养元素及重金属的有效性等的影响。

1 材料与方法

1.1 污泥热解制备生物碳的基本步骤

剩余污泥取自厦门市某城市污水处理厂(进水中生活污水和工业污水大约各占一半),布带脱水污泥,初始含水率约80%。

污泥在特定条件下热解生成生物碳:直径12 cm,高6 cm圆柱形反应釜装满约1 500 g污泥,置于马弗炉(高温快速升温箱式电炉,GWL-1200℃,洛阳市国炬实验电炉厂)中高温热解。在加热前,往密闭马弗炉内通10 min氮气,以排出炉内空气,从而使马弗炉内没有氧气。加热过程中,热解气和热解液通过马弗炉上安装的导管排入碱性溶液中,导管一端插入碱性溶液中,形成液封。

考察不同温度对热解生物碳的影响,马弗炉升温程序设置为30 min达到目标温度300、400、500和700℃,随后的恒温热解时间为4 h;考察热解时间对热解生物碳的影响,马弗炉升温30 min达到500℃,分别恒温热解2 h、3 h和4 h。

1.2 化学分析

根据GB/T 212-2001^[13]对剩余污泥和生物碳样品进行分析。生物碳样品与超纯水(电阻18.3 MΩ)以质量比1:10混合,以250 r/min震荡8 h后离心,测定上清液的pH和电导率。生物碳及污泥中C、N元素含量通过CNS元素分析仪(Macro Elemental Analyzer Vario Max)测定。生物碳及污泥中无机氮采用2 mol/L KCl溶液浸提,微量元素生物有效性采用DTPA(二乙烯三胺五乙酸)浸提测出。生物碳及污泥元素组成分析,200 mg粉末样品加入5 mL王水及1 mL高氯酸消解,消解液稀释至40 mL,用ICP-MS(Agilent 7500 cx)测定消解液中各元素浓度。

受试样品均测试2次,取平均值用于分析。

1.3 FTIR分析

干燥生物碳及污泥粉末样品与KBr混合均匀后压片做FTIR(Thermo Scientific Collect NICDLET iS10)分析,频率范围4 000~400 cm⁻¹。

1.4 数据处理

生物碳产率由热解后生物碳质量除以原始污泥干重计算得出。

为了表征热解条件下污泥组分挥发特性,定义

相对富集系数(RE):

$$RE = \frac{\text{生物碳中元素含量}}{\text{原始污泥中元素含量}} \times \text{生物碳产率}$$

相对富集系数能确定元素在生物碳中的富集程度,以表示元素的挥发性。RE大于1则表示该元素在生物碳中存在较大的富集,反之,RE小于1则表示该元素的挥发性大于整个污泥样品的挥发性。

2 结果与讨论

2.1 污泥生物碳产率

污泥热解生物碳产率随着热解温度的升高而降低,如图1和图2所示。热解温度由300℃升高到400℃时,生物碳产率降低了38.11%,而热解温度由500℃升高到700℃,生物碳产率仅降低了0.11%。生物碳产率随着热解时间的增加而降低,在500℃条件下,热解2 h,生物碳产率为50.56%,热解3 h,生物碳产率为48.37%,热解4 h,生物碳产率为44.37%。已有文献报道了热解温度和时间对生物碳产率的影响,相关结果表明,随着热解温度的升高^[14-18]和热解时间^[14-15]的增加,生物碳产率逐渐降低。

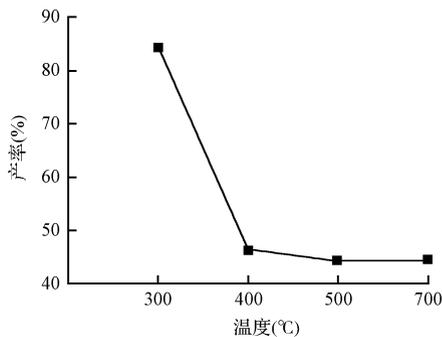


图1 不同热解温度剩余污泥生物碳产率

Fig. 1 Yield of biochar at different pyrolysis temperatures

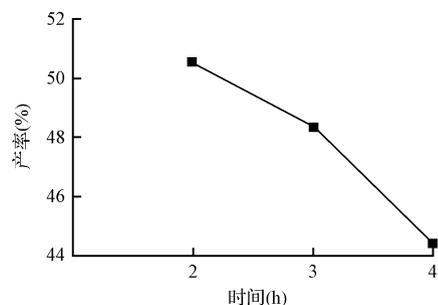


图2 不同热解时间剩余污泥生物碳产率

Fig. 2 Yield of biochar at different pyrolysis times

2.2 生物炭样品的 FTIR 分析结果

受试生物炭样品 FTIR 图谱显示了其复杂的化学键结构,其中包含了有机质及矿物质。FTIR 图谱表明在 $3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰值是无机物中 OH 基团的振动, $2\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 峰值是脂肪 C-H, $800\sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 峰值是 C-H, C=C, C=O。如图 3 所示, $2\ 900$ 峰随着热解温度的增加, 峰值降低, 热解温度大于 400℃ 时, 峰值消失。这些峰值的降低表明生物炭 O, H, 脂肪 C-H 键的减少^[14, 18-20]。在 $2\ 020$ 左右的强峰是污泥脱水时加入的絮凝剂引起的。

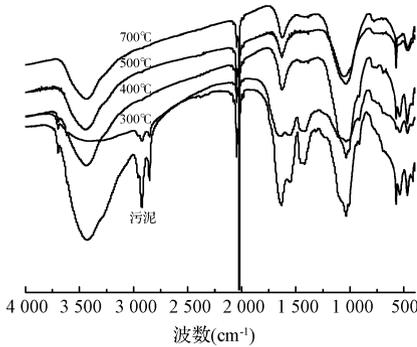


图 3 不同热解温度生物炭及污泥 FTIR 图谱
Fig. 3 FTIR spectra of sludge and biochar prepared at different pyrolysis temperatures

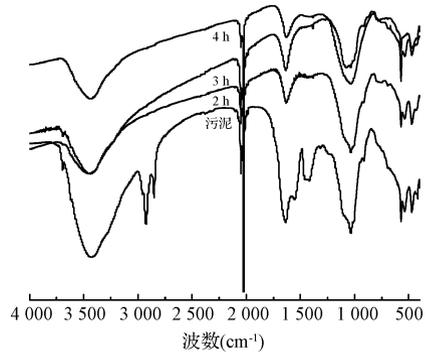


图 4 不同热解时间生物炭及污泥 FTIR 图谱
Fig. 4 FTIR spectra of sludge and biochar prepared at different pyrolysis times

2.3 热解条件对生物炭基本理化性质的影响

如表 1 所示, 当热解时间相同, 而热解温度较低时, 生物炭 pH 基本偏酸性; 热解温度为 700℃ 时, 其 pH 转变为偏碱性。电导率是一个表征样品中可溶性盐的含量, 而原始污泥的电导率为 $6.95\ \text{mS/cm}$, 热解后明显降低。电导率随着温度升高而降低。随着热解时间的增加, 生物炭 pH 变化不大, 电导率明显下降。

表 1 热解条件对生物炭性质的影响

Table 1 Properties of biochar prepared under different pyrolysis conditions

剩余污泥	剩余污泥生物炭						
	300℃ - 4 h	400℃ - 4 h	500℃ - 4 h	700℃ - 4 h	500℃ - 3 h	500℃ - 2 h	
含水率 (%)	77.63	6.33	0.16	0.98	0.59	0.15	0.16
挥发分 (%)	66.08	58.36	24.62	23.68	20.77	25.09	25.33
灰分 (%)	34.55	38.82	76.48	77.31	79.42	76.57	76.47
C (%)	34.89	29.90	15.09	15.38	16.11	16.00	16.08
C/N	8.93	7.78	8.06	9.04	12.97	8.43	8.06
pH	6.89	6.84	6.78	6.87	8.28	7.09	7.14
电导率 (mS/cm)	—	5.66	4.37	3.78	3.70	3.17	5.02
NH ₃ -N (mg/kg)	137.64	127.66	70.46	45.78	13.74	23.86	24.00
NO ₃ -N (mg/kg)	2.42	1.33	—	—	—	—	—

注: —: 表示低于检出限。

生物炭挥发分随着热解温度升高而降低, 灰分随着热解温度升高而升高。挥发分随着热解时间的增加有略微的降低, 灰分随着热解时间的增加而细微的降低。值得注意的是, 当温度从 300℃ 增加到 400℃ , 挥发分从 58.36% 急剧降低到 24.62% , 灰分从 38.82% 迅速增加到 76.48% 。而温度从 400℃ 增

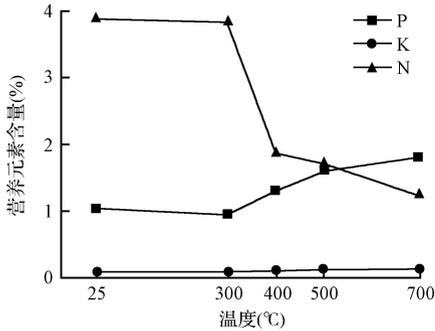
加到 700℃ 时, 挥发分下降了不到 4% , 灰分增加不到 4% 。

生物炭 C 含量在热解温度为 300℃ 和 400℃ 时, 出现了跃变, 分别为 29.90% 和 15.09% 。热解温度大于 400℃ 时, C 含量随着温度的升高而增加。然而, 生物炭中, C/N 随着温度的升高而升高(表 1)。

对于不同的热解时间,C含量随着热解时间的增加而降低,C/N随着热解时间的增加而升高(表1),Peng等报道了相同的变化趋势^[14]。

2.4 热解条件对营养元素N、P和K变化的影响

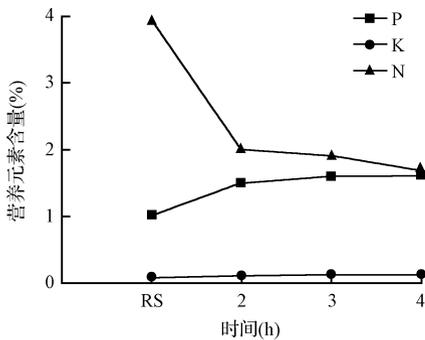
生物碳总N随着热解温度的升高而降低(图5),随着热解时间的增加而降低(图6)。FTIR谱图中也证实了,在热解温度大于400℃时,大量的OH和NH损失(图3和图4)。



(25℃表示原始污泥)

图5 不同热解温度生物碳及污泥中N、P和K含量

Fig. 5 N, P and K content of sludge and biochar prepared at different pyrolysis temperatures



(RS表示原始污泥)

图6 不同热解时间生物碳及污泥中N、P和K含量

Fig. 6 N, P and K content of sludge and biochar prepared at different pyrolysis times

NH₄-N、NO₃-N及含N挥发分在高温下的损失使得N含量的降低^[21,22]。植物主要的N源是NH₄-N及NO₃-N,而有些N以有机氮的形式存在于生物碳中,因而并不是所有N元素完全能被植物利用^[20]。然而,鲜有报道涉及生物碳N元素植物有效性。本实验生物碳样品中NO₃-N含量低于检出限到1.33 mg/kg(表1),NH₄-N随着热解温度的升高快速的降低。

生物碳总P随着热解温度的升高而增加(图5),表明P在污泥中主要以无机P存在。其他学者

也报道了污泥热解生物碳中P含量相似的增长趋势^[20]。Bridle等也报道了剩余污泥在450℃热解时,P完全被回收^[5]。图6也显示热解时间的增加,P含量细微的增长。

生物碳中K含量随着热解温度的升高,热解时间的增加而增加(图5和图6),这可能是因为K元素主要是无机物的形式存在于剩余污泥中。有文献报道生物体中K元素含量通常很低,一般为0.1%~0.6%^[23]。

2.5 热解条件对微量元素含量变化的影响

生物碳中,微量元素的含量如表2所示。300℃热解时,Mg、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn和Mo含量均明显低于其他温度下,此外,这些元素含量在400、500和700℃热解时没有明显区别。微量元素含量的不同可能由于其本身的挥发以及不同温度对生物碳化学组成和化学结构的影响^[22]。RE值随着温度的升高呈降低趋势,700℃热解时Zn RE值为0.35,说明相比于原始污泥,生物碳Zn损失了65%。生物碳Mn、Fe、Ni、Cu和Zn含量随着热解时间的增加而略微降低,说明本实验条件下热解时间对上述微量元素没有显著影响。

300℃热解生物碳Cr、As、Cd和Pb等没有明显的富集,而其他温度下,这些元素随着温度的升高而富集,500℃热解时达到最大,这与Hossain^[20]报道的结果是一致的,出现这一现象的原因还有待进一步研究。RE数值表明Cr和As在700℃热解时损失较大。对于不同的热解时间,Cr、As、Cd和Pb等均有明显的富集,且浓度随着时间没有显著的差异。

2.6 热解条件对微量元素有效性的影响

生物碳微量元素可能不被植物完全吸取。DT-PA(二乙烯三胺五乙酸)浸提是一种评价土壤中微量元素植物有效性的方法。本次实验用此方法评价生物碳部分微量元素的有效性(Mn、Fe、Cu、Zn和Cd),如表3。DTPA浸提表明,生物碳中上述元素有效性均低于原始污泥,这表明高温热解降低了这些元素的有效性。Fe和Zn在300℃热解时有效性最大,并且随着温度的升高而降低。此外,不同热解时间上述元素有效性均低于原始污泥。Mn、Fe和Zn浓度随着热解时间的增加而减小,而Cu和Cd浓度出现了波动。这些元素在DTPA浸提液中的浓度差异反应了不同热解温度和时间下这些元素化学形式的变化。然而,污泥生物碳在农业上使用前,仍需进一步研究微量元素的迁移性和生物有效性,以确保生物碳安全可靠。

表 2 不同热解条件下生物碳微量元素含量及 RE 值

Table 2 RE factors and trace element contents of biochar prepared under different pyrolysis conditions (mg/kg)

		剩余污泥	剩余污泥生物碳					
			300℃ -4 h	400℃ -4 h	500℃ -4 h	700℃ -4 h	500℃ -3 h	500℃ -2 h
Mg	浓度	1 272.97	1 213.56	1 459.84	1 482.35	1 503.63	1 452.65	1 571.56
	RE		0.80	0.53	0.52	0.52	0.55	0.62
Ni	浓度	21.93	20.82	30.31	30.26	28.56	31.76	34.67
	RE		0.80	0.64	0.61	0.58	0.70	0.80
Cu	浓度	110.62	109.62	151.60	152.08	163.50	158.45	176.50
	RE		0.84	0.63	0.61	0.65	0.69	0.81
Mo	浓度	10.15	10.75	20.34	20.46	20.58	20.35	20.38
	RE		0.89	0.93	0.89	0.90	0.97	1.02
Zn	浓度	567.88	401.86	440.25	450.55	444.47	461.61	477.78
	RE		0.60	0.36	0.35	0.35	0.39	0.43
Mn	浓度	477.93	482.27	673.27	684.56	657.21	709.51	788.14
	RE		0.85	0.65	0.64	0.61	0.72	0.83
Fe	浓度	14 336.73	13 853.30	16 163.19	16 466.91	16 264.19	16 712.98	17 406.78
	RE		0.82	0.52	0.51	0.50	0.56	0.61
Cd	浓度	2.25	2.25	4.29	4.34	3.51	4.30	4.36
	RE		0.85	0.88	0.86	0.69	0.93	0.98
Pb	浓度	34.95	35.54	70.71	77.13	76.65	66.25	71.09
	RE		0.86	0.94	0.98	0.97	0.92	1.03
As	浓度	2.92	2.75	0.81	1.07	0.92	0.76	0.82
	RE		0.79	0.13	0.16	0.14	0.13	0.14
Cr	浓度	33.61	33.74	37.59	47.10	35.00	39.62	39.98
	RE		0.85	0.52	0.62	0.46	0.57	0.60

表 3 不同热解条件生物碳 DTPA 浸提微量元素含量及 RE 值)

Table 3 RE factors and DTPA available trace element contents in biochar prepared under different pyrolysis conditions (mg/kg)

		剩余污泥	剩余污泥生物碳					
			300℃ -4 h	400℃ -4 h	500℃ -4 h	700℃ -4 h	500℃ -3 h	500℃ -2 h
Mn	浓度	160.26	56.55	58.91	49.02	10.25	62.11	67.94
	RE		0.30	0.17	0.14	0.03	0.19	0.21
Fe	浓度	3 528.21	2 944.16	1 426.81	1 304.82	881.37	1 403.38	1 651.17
	RE		0.70	0.19	0.16	0.11	0.19	0.24
Cu	浓度	39.00	1.74	9.38	15.56	21.46	9.15	11.14
	RE		0.04	0.11	0.18	0.24	0.11	0.14
Zn	浓度	110.05	84.19	70.07	64.96	1.21	65.00	75.19
	RE		0.65	0.29	0.26	0.00	0.29	0.35
Cd	浓度	0.32	0.05	0.16	0.28	0.06	0.15	0.17
	RE		0.15	0.24	0.40	0.08	0.23	0.28

3 结 论

热解温度对污泥热解生物碳化学性质和组成有显著影响,而热解时间对生物碳的组成和性质影响较小。生物碳产率随着热解温度的升高、时间的增加而降低。生物碳含有农作物所需的大量元素 N、P、K 和微量元素。微量元素随着热解温度升高而增加,热解温度升高也有助于富集其他重金属(Zn、Pb、Ni 和 Cd 等)。DTPA 浸提表明有些元素有效性

随着热解温度升高而降低。

参 考 文 献

- [1] 余杰,田宁宁,王凯军,等.中国城市污水处理厂污泥处理、处置问题探讨分析.环境工程学报,2007,1(1): 82-86
- Yu Jie, Tian Ningning, Wang Kaijun, et al. Analysis and discussion of sludge disposal and treatment of sewage treatment plants in China. Chinese Journal of Environmental

- Engineering, **2007**, 1(1): 82-86 (in Chinese)
- [2] 池勇志, 迟季平, 马颜, 等. 城镇污水污泥性质与处理处置概况. 环境科学与技术, **2010**, 33(12F): 169-172
Chi Yongzhi, Chi Jiping, Ma Yan, et al. Survey on sewage sludge characteristics and treatment and disposal. Environmental Science & Technology, **2010**, 33(12F): 169-172 (in Chinese)
- [3] Singh R. P., Agrawal M. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. Waste Management, **2008**, 28(2): 347-358
- [4] Hospido A., Moreira M. T., Martin M., et al. Environmental evaluation of different treatment processes for sludge from urban wastewater treatments: Anaerobic digestion versus thermal process. International Journal of Life Cycle Analysis, **2005**, 5(5): 336-345
- [5] Bridle T. R., Pritchard D. Energy and nutrient recovery from sewage sludge via pyrolysis. Water Science and Technology, **2004**, 50(9): 169-175
- [6] Strezov V., Evans T. J. Thermal processing of paper sludge and characterization of its pyrolysis products. Waste Management, **2009**, 29(5): 1644-1648
- [7] 王里奥, 陶玉, 罗书鸾. 利用城市污泥堆肥及建筑弃土种植麦冬研究. 环境工程学报, **2010**, 4(10): 2367-2372
Wang Liao, Tao Yu, Luo Shu luan, et al. Research of *Ophiopogon japonicus* planting by municipal sludge compost and construction abandoned soil. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2010**, 4(10): 2367-2372 (in Chinese)
- [8] Hwang I. H., Ouchi Y., Matsuto T. Characteristics of leachate from pyrolysis residue of sewage sludge. Chemosphere, **2007**, 68(10): 1913-1919
- [9] Caballero J. A., Front R., Marcilla A., et al. Characterization of sewage sludges by primary and secondary pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **1997**, 5(40-41): 433-450
- [10] Lehmann J., Gaunt J., Rondon M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems-a review. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, **2006**, 11(2): 403-427
- [11] Tsai W. T., Lee M. K., Chang Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction heating reactor. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2006**, 76(1-2): 230-237
- [12] Horne P. A., Williams P. T. Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. Fuel, **1996**, 75(9): 1051-1059
- [13] 中华人民共和国国家标准 GB/T 212-2001 煤的工业分析方法
GB/T 212-2001 Proximate Analysis of Coal (in Chinese)
- [14] Peng X., Ye L. L., Wang C. H., et al. Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an ultisol in southern China. Soil & Tillage Research, **2011**, 112(2): 159-166
- [15] Yakov Kuzyakov, Irina Subbotina, Haiqing Chen, et al. Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by ¹⁴C labeling. Soil Biology & Biochemistry, **2009**, 41(2): 210-219
- [16] 沈伯雄, 张增辉, 李力, 等. 热解终温对污泥热解残渣特性的影响. 环境污染与防治, **2011**, 33(2): 7-11
Shen Boxiong, Zhang Zenghui, Li Li, et al. Effect of the final pyrolysis temperature on the characteristics of the pyrolysis residue of sewage sludge. Environmental Pollution & Control, **2011**, 33(2): 7-11 (in Chinese)
- [17] 邵敬爱, 陈汉平, 晏蓉, 等. 热解温度对污泥热解半焦产率与特性影响的研究. 可再生能源, **2008**, 26(5): 31-34
Shao Jingai, Chen Hanping, Yan Rong, et al. Research on the effect of temperature on the production and properties of char from sewage sludge pyrolysis. Renewable Energy Resources, **2008**, 26(5): 31-34 (in Chinese)
- [18] Minori Uchimiya, Lynda H. Wartelle, K. Thomas Klason, et al. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **2011**, 59(6): 2501-2510
- [19] Marco Keilueit, Peter S. Nico, Mark G. Johnson, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (Biochar). Environ. Sci. Technol., **2010**, 44(4): 1247-1253
- [20] Mustafa K. Hossain, Vladimir Strezov, K. Yin Chan, et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. Journal of Environmental Management, **2011**, 92(1): 223-228
- [21] Shinogi Y. Nutrient leaching from carbon products of sludge. In: ASAE/CSAE Annual International Meeting, Paper No. 044063, Ottawa, Ontario, Canada, **2004**
- [22] Bagreev A., Bandosz T. J., Locke D. C. Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage derived fertilizer. Carbon, **2001**, 39(13): 1971-1979
- [23] Cogger S. G., Forge T. A., Neilsen G. H. Biosolid recycling: Nitrogen management and soil ecology. Canadian Journal of Soil Science, **2006**, 86(4): 613-620