

DOI: 10.16799/j.cnki.esdqyfh.260279

污水污泥厌氧消化沼渣协同园林绿化垃圾 热解工艺条件优化研究

杨 雪

(上海市市政工程设计研究总院(集团)有限公司,上海市 200092)

摘 要: 为实现污水污泥厌氧消化沼渣与园林绿化垃圾的协同资源化利用,以双酚 A(BPA)去除率为评价指标,采用响应面法优化沼渣和园林绿化垃圾协同热解制备生物炭的工艺条件,并开展协同热解生物炭吸附机制分析。结果显示,协同热解因素对 BPA 去除率的影响按顺序由高到低排列为热解温度、升温速率、热解时间;模拟所得最优工艺条件为热解温度 700 ℃、升温速率 5 ℃/min、热解时间为 1 h,可实现对 BPA 吸附去除率为 64.8%。协同热解生物炭吸附去除 BPA 的过程符合准二级动力学模型,为化学吸附过程;吸附等温线可由 Freundlich 等温方程模拟,属于吸热反应,温度升高有利于提高 BPA 吸附去除率。相关结论可为城镇多源有机固废协同热解制备高效吸附剂提供技术解析和工艺参数支撑。

关键词: 沼渣;园林绿化垃圾;生物炭;双酚 A;响应面分析法

中图分类号: X32

文献标志码: A

文章编号: 1009-7716(2026)08-0212-05

Study on Optimization of Process Conditions for Co-Pyrolysis of Biogas Residue from Anaerobic Digestion of Sewage Sludge and Landscaping Waste

YANG Xue

(Shanghai Municipal Engineering Design Institute (Group) Co., Ltd., Shanghai 200092, China)

Abstract: To realize the synergistic resource utilization of biogas residue from anaerobic digestion of sewage sludge and landscaping waste, taking the removal rate of bisphenol A (BPA) as the evaluation index, the response surface method is adopted to optimize the process conditions for the co-pyrolysis of biogas residue and landscaping waste to prepare biochar, and the adsorption mechanism of the co-pyrolysis biochar is analyzed. The results show that the effects of co-pyrolysis factors on the removal rate of BPA are ranked from high to low as pyrolysis temperature, heating rate and pyrolysis time. The optimal process conditions simulated are pyrolysis temperature of 700 ℃, heating rate of 5 ℃/min and pyrolysis time of 1 h. The adsorption removal rate of BPA can be achieved at 64.8%. The process of removing BPA by co-pyrolysis biochar adsorption conforms to the quasi-second-order kinetic model and is a chemical adsorption process. The adsorption isotherm can be simulated by the Freundlich isotherm equation, which belongs to an endothermic reaction, and an increase in temperature is conducive to improving the adsorption removal rate of BPA. The relevant conclusions can provide technical analysis and process parameter support for the co-pyrolysis of multi-source organic solid waste in urban areas to prepare efficient adsorbents.

Keywords: biogas residue; landscaping waste; biochar; bisphenol A; response surface analysis method

0 引 言

厌氧消化是当前污水污泥减量化、资源化处置的主流工艺,可高效降解污泥中易腐有机质并回收生物质能源,在城镇污水处理厂污泥处置环节得到

广泛推广^[1]。但该工艺会产生大量沼渣,因其含水率高、残留有机质降解难度大、含重金属或病原菌等污染物,通常会利用单独焚烧、协同焚烧、热解等热处理技术对其进行处置,以降低其环境风险,并进一步提升污水污泥资源化利用价值^[2]。

城市多源固体废弃物协同处理是践行“无废城市”理念、提升市政固废综合处置效能的重要路径,能够整合不同固废的理化特性,实现优势互补、协同增效,同时充分利用既有市政基础设施处理能力,有

收稿日期: 2025-03-17

基金项目: 上海市青年科技启明星计划资助(23QB1404700)

作者简介: 杨雪(1986—),女,博士,高级工程师,从事污泥处理和资源化利用工作。

助于降低固废单独处理的成本与能耗^[3-4]。园林绿化垃圾作为城镇典型的富碳有机固废,富含木质纤维素,碳含量高、灰分低、孔隙结构发育潜力大,与污泥厌氧消化沼渣协同热解,可有效弥补沼渣碳源不足、热解产物孔隙结构差的缺陷,通过热解过程中的物质交互作用,优化生物炭的比表面积、孔容孔径等理化特性,显著提升产物吸附性能,实现两类固废的同步减量化、无害化与资源化^[5-7]。

本研究以城镇污水处理厂污泥厌氧消化沼渣和园林绿化垃圾为研究对象,以优化热解生物炭吸附性能为目标,利用响应面法探讨协同热解的最佳工艺条件;以双酚A(BPA)为模式物,系统分析热解生物炭对有毒有害有机物的吸附去除性能和机制,以便为多源有机固废协同热解资源化利用提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 热解反应物制备

本研究采用的城镇污水处理厂污泥厌氧消化后沼渣取自上海市某污水处理厂,初步粉碎的园林绿化垃圾取自上海市杨浦区某绿地。对沼渣和园林绿化垃圾进行脱水和冷冻干燥处理,研磨成均匀粉末,并在室温下保存。随后,按照1:1的质量比将沼渣和园林绿化废弃物混合,用玛瑙研钵研磨15 min以确保充分混合,以获得热解反应物。

1.2 响应面法试验设计

本研究选定热解温度300~700℃、升温速率5~20℃/min、热解时间1~3 h作为污泥与园林绿化垃圾协同热解生物炭制备的试验条件。采用响应面法以热解温度(A)、升温速率(B)、热解时间(C)为自变量,以生物炭对双酚A的去除率(η)为响应值,设计了三因素三水平的Box-Behnken试验方案。三因素各分为3个水平(见表1),RSM试验方案如表2所示。

表1 响应面法设计因素、水平及编码

试验因素	编码水平取值			
	代码	-1	0	1
热解温度/℃	A	500	600	700
升温速率/(℃·min ⁻¹)	B	5	12.5	20
热解时间/h	C	1	2	3

生物炭吸附去除BPA试验采用1.0 g生物炭加入到20 mg/L、100 mL BPA溶液中,于25℃、150 r/min条件下震荡反应6 h,取上清液测定BPA浓度,以计算生物炭对BPA的吸附去除率(η)。

表2 响应面法设计试验方案

序号	热解温度/℃	升温速率/(℃·min ⁻¹)	热解时间/h
1	500	5	1
2	500	12.5	2
3	700	12.5	1
4	500	12.5	2
5	300	12.5	3
6	700	5	2
7	500	20	3
8	300	20	2
9	500	5	3
10	500	20	1
11	300	12.5	1
12	700	20	2
13	700	12.5	3
14	300	5	2
15	500	12.5	2
16	500	12.5	2
17	500	12.5	2

1.3 吸附动力学分析

在pH为7.0条件下,取1.0 g生物炭加入到20 mg/L、100 mL BPA溶液中进行吸附,分别于0.5、1、2、4、5、12、24 h时取样测定BPA浓度。采用准一级动力学(式1)和准二级动力学方程(式2)对试验结果进行拟合。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{q}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中: q_e 为吸附达平衡时BPA吸附去除量,mg/g; q_t 为 t 时BPA吸附去除量,mg/g; k_1 为准一级动力学的反应速率常数,min⁻¹; k_2 为准二级动力学的反应速率常数,mg/g·min。

1.4 等温吸附和吸附热力学分析

在25℃(298 K)、35℃(308 K)、45℃(318 K)温度条件下,取1.0 g生物炭加入到5、10、20、50、80、100 mg/L的BPA溶液中进行吸附反应6 h,达到吸附平衡后测定BPA浓度。

采用Langmuir等温模型(式3)与Freundlich等温模型(式4)对等温吸附数据进行拟合,以分析温度对生物炭吸附去除BPA的影响。

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中: q_m 为理论最大吸附容量; $1/n$ 为吸附系数; k_L 、 k_F 分别为Langmuir和Freundlich模型的模型常数。

通过计算 ΔG 、 ΔS 、 ΔH 等热力学参数,分析温度

对生物炭吸附去除 BPA 过程的影响,计算公式如下:

$$\Delta G = -RT \ln k \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

式中: k 为平衡常数, L/g; ΔG 为吉布斯自由能变, kJ/mol; R 为气体常数, 8.314×10^{-3} kJ/(mol·K); T 为反应温度, K; ΔH 为焓变, kJ/mol; ΔS 为熵变, kJ/(mol·K)。

1.5 分析方法

热解产物比表面积、孔体积、平均孔径采用全自动表面及孔隙度分析仪 (Automatic Surface Area and Porosity Analyzer, ASAP) 测定。BPA 采用高效液相色谱仪 (HPLC, Agilent 1260 infinity, USA) 测定, 仪器配备有波长 224 nm 的紫外检测器和 C-18 柱 (Agilent Eclipse + 4.6×100 mm, $3.5 \mu\text{m}$), 流动相为乙腈和水的混合物 (60/40, v/v), 流速为 1.0 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 响应面法热解条件优化分析

2.1.1 响应面法试验

根据 BBD 响应面法试验中各处理组参数, 制备出热解声污染, 随后测定各组生物炭对 BPA 的吸附去除率, 结果如表 3 所示。根据 BBD 试验结果, 对生物炭吸附去除 BPA 试验结果进行拟合回归分析, 经模型模拟后得到 BPA 去除率 (η) 与热解温度 (A)、升温速率 (B)、热解时间 (C) 之间的二次多元回归方程, 如式 7 所示。

$$\eta = 59.2 + 7.7A - 5.58B + 2.22C + 0.25AB + 0.35AC - 1.05BC + 0.625A^2 - 2.08B^2 - 0.825C^2 \quad (7)$$

对 RSM 试验结果进行方差分析, 结果如表 4 所示, 拟合模型 P 值为 0.008 (小于 0.05), 表明本研究响应面法提出的三项热解因素对 BPA 去除率影响具有统计学意义^[8]; 确定系数 R^2 为 0.903, 表明模型可解释 90.3% 的响应值变异, 拟合程度良好^[9]; 失拟项 P 值为 0.6035 (大于 0.05), 表明模型无明显失拟, 模型预测结果可靠^[10]; 信噪比为 6.9917 (大于 4), 表明模型具备足够信号响应试验设计, 即认为合理^[11]。

基于表 4 中 F 值可以判定不同热解条件下制备的生物炭对 BPA 吸附去除效果影响水平。单一因素影响程度从高到低分别为: 热解温度 (A)、升温速率 (B)、热解时间 (C), 考虑交互因素后影响程度从高到低分别为: 热解温度 (A)、升温速率 (B)、热解温度和升温速率交互 (AB)、热解时间 (C)、热解温度和热解时间交互 (AC)、升温速率与热解时间交互 (BC)。

表 3 响应面法试验结果

序号	热解温度 $A/^{\circ}\text{C}$	升温速率 $B/(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	热解时间 C/h	BPA 去除率 $\eta/\%$
1	500	5	1	59.5
2	500	12.5	2	58.0
3	700	12.5	1	64.8
4	500	12.5	2	60.5
5	300	12.5	3	52.5
6	700	5	2	69.2
7	500	20	3	51.0
8	300	20	2	45.8
9	500	5	3	68.5
10	500	20	1	46.2
11	300	12.5	1	51.2
12	700	20	2	62.8
13	700	12.5	3	67.5
14	300	5	2	53.2
15	500	12.5	2	57.5
16	500	12.5	2	59.8
17	500	12.5	2	60.2

表 4 方差分析 (ANOVA) 结果

来源	平方和	自由度	均方和	F 值	P 值
模型	835.98	9	92.89	7.27	0.008 0
A -热解温度	414.32	1	414.32	32.41	0.000 1
B -升温速率	248.64	1	248.64	19.45	0.000 4
C -热解时间	39.61	1	39.61	3.10	0.075 0
AB	55.87	1	55.87	4.37	0.032 4
AC	20.49	1	20.49	1.60	0.273 4
BC	4.41	1	4.41	0.34	0.930 1
A^2	31.64	1	31.64	2.47	0.122 7
B^2	18.13	1	18.13	1.42	0.329 8
C^2	2.87	1	2.87	0.22	0.979 1
残差	89.49	7	12.78	—	—
失拟项	30.55	3	10.18	0.69	0.603 5
纯误差	58.94	4	14.74	—	—
总误差	925.47	16	—	—	—
确定系数 $R^2=0.903$, 调整确定系数 $R^2_{\text{adj}}=0.779$, 信噪比=6.9917					

2.1.2 响应面因素影响分析

响应面试验涉及的三因素及三因素间交互作用对 BPA 去除率的影响结果如图 1 所示。从图 1(a) 可以看出, 当热解时间固定为 2 h 时, 热解温度升高可提高协同热解生物炭对 BPA 的吸附去除率, 升温速率升高时 BPA 吸附去除率反而降低, 热解温度和升温速率交互作用的等高线图呈现近椭圆形状, 说明热解温度和升温速率之间存在交互作用, 且二因素对应等高线曲面比基本一致, 说明二因素对生物炭吸附性能具有基本一致的影响作用。当热解温度在 550 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 、升温速率在 5 ~ 15.3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的范围内,

热解生物炭对BPA的吸附去除率在65%以上。从图1(b)可以看出,当升温速率固定为12.5 °C/min时,热解生物炭对BPA吸附去除率随热解时间延长而升高,但变化幅度较低,当热解时间从1 h延长至3 h,去除率仅从56.3%提升至60%,说明热解时间延长对生物炭吸附性能提升不显著。当热解温度在606.7~700.0 °C、热解时间在1.2~3.0 h范围内,热解生物炭对BPA的吸附去除率在65%以上。从图1(c)可以看出,当热解温度固定为500 °C时,升温速率(B)和热解时间(C)对BPA吸附去除效果的影响均不显著,且二因素分别在最理想值时,BPA去除率也无法达到65%以上。

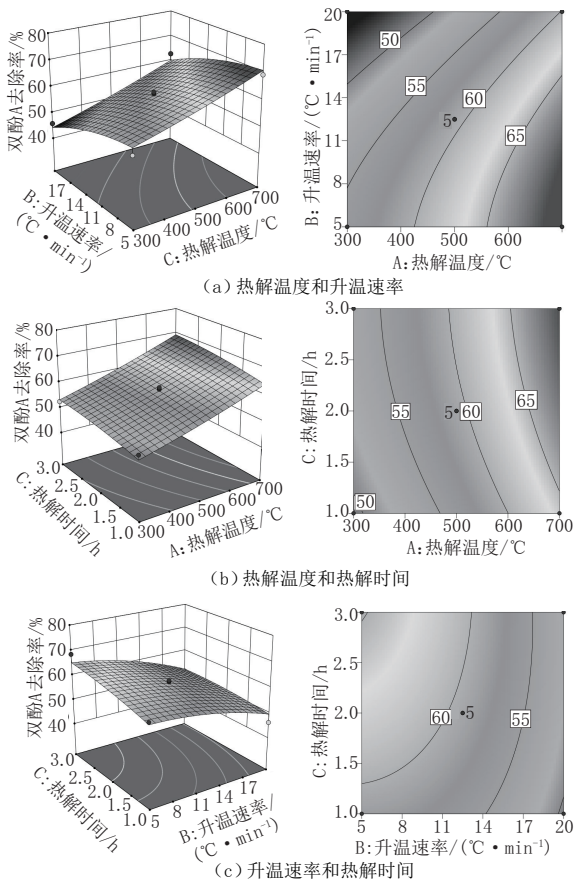


图1 BPA的响应面图和等高线图

经模型模拟后,热解温度为700 °C、升温速率为5 °C/min、热解时间为1 h,拟合得到热解生物炭对双酚A最高吸附去除率为66.3%。按照上述条件热解制备生物炭后,测定其对BPA去除率为64.8%,误差为2.3%,表明该模型对热解生物炭吸附去除BPA的结果预测精度较高。

2.2 协同热解生物炭吸附过程分析

2.2.1 吸附动力学

协同热解生物炭吸附去除BPA的动力学分析结果如图2所示。生物炭对BPA的吸附量在6 h前随

时间增加而快速增长,在6 h后增长趋于平缓,主要原因是生物炭吸附点位被逐渐占满导致。分别采用准一级、准二级动力学方程模拟生物炭吸附去除BPA过程(见表5)。准二级动力学拟合参数 R^2 为0.967,明显高于准一级动力学拟合参数(0.860),表示二级动力学模型规律更符合协同热解生物炭吸附去除BPA过程,表现为化学吸附为主导^[12]。经模拟,吸附过程达平衡时吸附量为1.354 mg/g,吸附反应速率为0.888 mg/(g·min)。

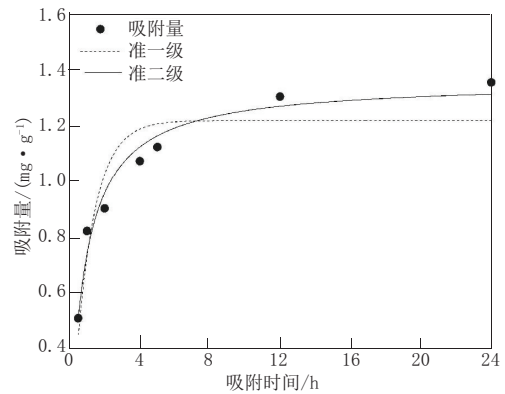


图2 吸附动力学曲线

表5 吸附动力学参数

方程	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	k_1/min^{-1}	$k_2/(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2
准一级	1.214	0.923	—	0.860
准二级	1.354	—	0.888	0.967

2.2.2 吸附热力学

协同热解生物炭吸附去除BPA的吸附等温模拟分析结果如图3所示。随着BPA溶液浓度升高,协同热解生物炭吸附量也增加;在低浓度区(<20 mg/L)增长速率较快,高浓度区(>50 mg/L)增长速率有所放缓但未出现明显平台,表明该吸附过程无严格的饱和吸附上限,符合非理想吸附的特征。对比2种模型的拟合结果(见表6)可知,Langmuir模型的 R^2 (0.977)低于Freundlich模型(0.988),Freundlich模型能更准确反映吸附过程,表明生物炭对BPA的吸附更符合非理想的多层吸附特征,吸附位点能量分布不均,无严格的单分子层吸附限制^[13]。

为探究污泥生物炭吸附BPA的热力学行为与能量变化规律,在298、308、318 K这3个温度梯度下开展吸附实验。如表7所示,热力学参数结果表明协同热解生物炭吸附BPA的 ΔG 值在298~318 K范围内均为负值(-0.29~-0.33 kJ/mol),说明吸附过程可自发进行,且随温度升高自发性略有增强。 ΔH 为1.21 kJ/mol,表明吸附为吸热反应,且以物理吸附为主。 ΔS 为5.09 kJ/mol·K,反映体系熵增,主要源于

BPA 吸附过程中水分子的释放。综上,协同热解生物炭吸附 BPA 的过程为自发反应,且为吸热、熵驱动的吸附过程,温度升高有利于 BPA 吸附去除^[14]。

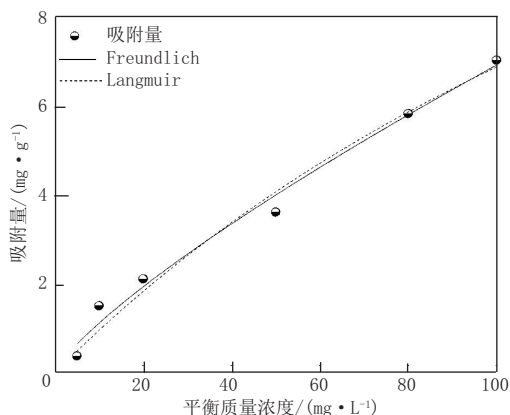


图3 吸附等温线

表6 吸附等温模型参数

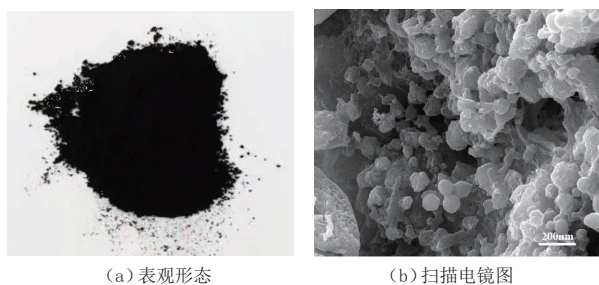
方程	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_L	n	k_F	R^2
Langmuir	22.078	0.005	—	—	0.977
Freundlich	—	—	1.264	0.180	0.988

表7 吸附热力学参数

温度 /K	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
298	-0.29		
308	-0.31	1.21	5.09
318	-0.33		

2.3 协同热解生物炭形貌分析

按 RSM 分析得到的最优化条件制备的协同热解生物炭,其表观形态和微观形态如图 4 所示,其表观呈黑色粉末状(见图 4(a)),微观呈典型的多孔团聚颗粒形貌(见图 4(b))。微观形貌呈现颗粒间相互堆叠的结构,形成了丰富的介孔和通道,表面可见大量由挥发分逸出产生的蜂窝状孔隙,介孔和通道尺寸主要分布在 10~50 nm 之间。向污泥中添加园林绿化垃圾,热解后生物炭孔隙结构会因木质素等富碳有机物挥发分解而产生更多微细孔径和通道,进而增加其比表面积^[15]。



(a) 表观形态

(b) 扫描电镜图

图4 协同热解生物炭

以升温速率 5 °C/min、热解时间 1 h 为固定条件,不同温度条件下协同热解生物炭表面物理结构参数

如表 8 所示。700 °C 条件下生物炭比表面积分别是 300 °C 和 500 °C 条件下的 1.67、1.16 倍,孔体积分别为 1.27、1.12 倍,平均孔径分别为 58.9%、67.3%;说明随着温度的升高,协同热解生物炭比表面积和孔体积增加、平均孔径降低,呈现出更优异的多孔结构。

表8 协同热解生物炭表面物理结构参数

温度 /°C	比表面积 / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积 / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径 / nm
300	48.33	0.15	21.34
500	69.48	0.17	18.69
700	80.98	0.19	12.58

3 结 论

本研究以城镇污水处理厂污泥厌氧消化后沼渣和园林绿化废弃物为基质,以 BPA 吸附去除率为目标,采用 RSM 法分析协同热解生物炭过程,并开展吸附机制和生物炭微观结构分析,以揭示协同热解生物炭形成机制和微观特征,形成以下主要结论。

(1)协同热解最佳工艺条件为热解温度 700 °C、升温速率 5 °C/min、热解时间 1 h,预测最佳 BPA 吸附去除率为 64.8%;

(2)热解工艺条件对生物炭吸附性能的影响由高到低分别为:热解温度、升温速率、热解时间,其中热解温度与升温速率存在显著交互作用,延长热解时间对吸附性能提升不明显;

(3)协同热解生物炭对 BPA 的吸附过程遵循准二级动力学和 Freundlich 模型,以化学非理想多层吸附为主,热力学结果表明吸附为吸热过程,升温有利于提升吸附效率;

(4)园林绿化垃圾可有效改善沼渣热解炭的孔隙结构,随热解温度升高,生物炭比表面积增加、平均孔径降低,700 °C 时形成发达介孔通道,为有机污染物吸附提供充足位点。

参考文献:

- [1] 戴晓虎.我国城镇污泥处理处置现状及思考[J].给水排水,2012,48(2):1-5.
- [2] Racek J, Sevcik J, Chorazy T, et al. Biochar—recovery material from pyrolysis of sewage sludge: A review[J].Waste and Biomass Valorization, 2020, 11(7): 3677-3709.
- [3] Monlau F, Sambusiti C, Antoniou N, et al. A new concept for enhancing energy recovery from agricultural residues by coupling anaerobic digestion and pyrolysis process[J]. Applied Energy, 2015, 148: 32-38.
- [4] 王玉,余广炜,汪刚,等.污泥与不同添加剂共热解对重金属的影响[J].环境科学与技术,2022,45(3):163-170.

(下转第 246 页)