

污泥热解过程中氮和硫的迁移规律

张凯^{1,2}, 谭云飞^{1,2}, 王秀珍^{1,2}, 闫伦靖^{3,4*}, 安崇^{1,2}, 李明峰^{1,2}, 常丽萍^{3,4}, 鲍卫仁^{3,4}

(1.郑州市污水净化有限公司,河南郑州450000; 2.郑州中原万宇新能源科技有限公司,河南郑州450000; 3.太原理工大学化学与化工学院,省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室,山西太原030024; 4.太原理工大学煤科学与技术教育部重点实验室,山西太原030024)

摘要:热解技术可实现污泥高值化利用,但污泥中氮(N)、硫(S)易转化为NH₃、H₂S等污染物。研究阐明了污泥热解过程中N、S迁移规律及含N/S污染物释放机制。污泥中N以吡啶和蛋白质为主(>80%),低温段(<500℃)蛋白质、吡啶和季氮中N快速分解生成NH₃,HCN释放较少;高温段(>500℃),吡啶、蛋白质深度裂解使NH₃与HCN释放增加,同时HCN与活性氢反应生成NH₃。S以无机硫为主(>70%),300℃后噻吩、亚砷转化为H₂S、COS,硫酸铵在300~700℃分解为SO₂。

关键词:污泥;热解过程;氮;硫;迁移规律

中图分类号:X70

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S1-0107-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.019

Migration rules of nitrogen and sulfur during sewage sludge pyrolysis

ZHANG Kai^{1,2}, TAN Yun-fei^{1,2}, WANG Xiu-zhen^{1,2}, YAN Lun-jing^{3,4*}, AN Chong^{1,2},
LI Ming-feng^{1,2}, CHANG Li-ping^{3,4}, BAO Wei-ren^{3,4}

(1.Zhengzhou Sewage Purifying Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China;

2.Zhengzhou Zhongyuan Wanyu New Energy Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China;

3.State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 4.Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract:Pyrolysis technology can achieve high-value utilization of sludge. However, the nitrogen (N) and sulfur (S) in sludge are easily converted into pollutants, such as NH₃ and H₂S. The migration pathways of N and S and the release mechanisms of N/S-containing pollutants during sludge pyrolysis were systematically elucidated. N in the sludge is primarily present as pyridinic and protein (>80%). During the low-temperature pyrolysis stage (<500℃), nitrogen in proteins, pyridine, and quaternary rapidly decompose into NH₃, while HCN is released less. At high pyrolysis temperatures (>500℃), pyridine and protein deep cleavage increase the release of NH₃ and HCN, and HCN can react with active hydrogen to generate NH₃. Additionally, S in the sludge primarily exists as inorganic sulfur (over 70%). Thiophene and sulfoxide are converted to H₂S and COS at 300℃, while ammonium sulfate decomposes to SO₂ at 300~700℃.

Key words:sewage sludge; pyrolysis; nitrogen; sulfur; migration rule

市政污泥简称污泥,是生活污水处理过程中产生的固体沉淀物,通过热解技术可实现对污泥的减量化、无害化和资源化利用,符合我国建设“无废城市”的目标。污泥热解是指在惰性气氛下将其加热至较高温度,使其中的有机质通过一系列复杂的物理变化与化学反应,转化为焦油、半焦和可燃气体的过程^[1-2],反应涉及干燥脱气、热分解和缩聚等过程。由于污泥中含有大量含氮(N)、硫(S)有机物,热解时N、S不可避免转化为NH₃、HCN、H₂S和COS等有毒有害气体,对生态环境和人体健康造成一定的威胁^[3-4]。因此,研究污泥热解过程中含N/S污染物的释放规律具有重要意义。

污泥N含量较高,主要来自生活污水处理过程中未硝化的蛋白质(氨基酸)、微生物[含肽或酰胺键(—CONH—)连接的有机大分子]和无机硝酸盐^[5]。从污泥有机质组成来看,其有机质含量约为50%~60%,其中蛋白质是主要组成部分(20%~30%),此外还包含脂肪(6%~35%)和碳水化合物(8%~15%)^[6]。因此,有学者认为污泥中的N主要以蛋白质形式存在^[7-8],同时还存在于吡咯、吡啶和无机态中^[9],热解过程中不同含氮结构转化路径存在差异。Tian等^[10]利用X射线光电子能谱(XPS)分析了污泥中N随热解温度的演变规律,发现蛋白质裂解产生的胺在300~500℃间分解形成NH₃,同

收稿日期:2025-12-01;修回日期:2026-03-13

基金项目:国家自然科学基金(22078224);郑州市污水净化有限公司技术开发项目(ZWJH-KYXM-202301-004)

作者简介:张凯(1992-),男,硕士,正高级工程师,研究方向为污水处理及污泥处置,595432699@qq.com;闫伦靖(1989-),男,博士,副教授,研究方向为污水处理及生物质热解研究,通讯联系人,yanlunjing@tyut.edu.cn。

时胺经过脱氢和聚合形成了腈和含 N 杂环物, HCN 在 500~800℃ 间产生。Wei 等^[11] 认为蛋白质中 N 主要转化为 NH₃, 而吡啶则在 400~600℃ 形成 HCN。黄鑫等^[12] 研究了热解温度对污泥中氮迁移规律的影响, 发现 400℃ 时蛋白质迁移到气体和焦油中; 随着温度升高, 焦油中 N 会迁移到气体中; 当温度达到 700℃ 时, NH₃、HCN、腈氮和含氮杂环等产率逐渐增加。蛋白质脱氨是生成 NH₃ 的主要途径, 添加木质素后能够有效促进直链酰胺的生成, 进而转化为 HNCN 和 HCN^[13]。

此外, 污泥中 S 的形态与煤、石油等相似, 主要以无机硫与有机硫形式存在, 但其组成及含量差异显著。污泥中 S 含量在 1%~2%, 无机硫为硫化物和硫酸盐硫, 有机硫主要包括脂肪族、芳香族、亚砷类和砷类^[14-16]。热解时污泥中 C-S 键易断裂形成含 S 自由基, 与 H 自由基结合后生成 H₂S。Liu 等^[17] 认为脂肪族硫在 250℃ 可分解形成 H₂S, 芳香族硫则需达到 350~450℃。亚砷/砷在 550℃ 以上分解释放 H₂S 或 SO₂, 硫酸盐则需 800℃ 才会分解^[18]。当前对污泥含 N、S 污染物形成的研究多集中于燃烧^[19]、与生物质/煤共水热炭化^[20-21] 或燃烧^[22-25] 过程。如赵亮等^[19] 构建了污泥燃烧时含 N 组分迁移转化的反应网络。但是, 热解过程是在惰性气氛中进行, 与燃烧过程反应机理、污染物形成规律存在本质差异。

因此, 本文通过对比污泥中 N 和 S 的赋存形态、热解过程含 N/S 化合物释放规律及固体产物中 N 和 S 的残留含量与形态差异, 以期探明污泥热解过程中 N、S 的迁移规律及含 N/S 污染物的释放机制。

1 实验部分

1.1 实验样品

实验所用污泥 (Sewage Sludge, SS) 来自河南某城市污水处理厂, 实验前先将污泥放入烘箱中于 105℃ 干燥 2 h, 后研磨、筛分至 80~180 目, 置于干燥器中保存、备用。

1.2 污泥热解实验

污泥热解实验在快速热解装置中进行, 该装置详细参数可参见课题组前期文章^[26]。热解时先用 400 mL/min 的 N₂ 吹扫炉膛 5 min, 以排尽反应管中空气。将装置加热到目标温度后 (300、500、700、1 000℃), 利用螺旋给料器加入 10 g 污泥, 进料速率为 3.5 g/min。热解气经冷凝后用气袋收集 (后续

用于分析 H₂S 和 COS)。利用甲烷磺酸 (CH₄O₃S) 和氢氧化钠 (NaOH) 吸收液分别吸收热解气中 NH₃ 和 HCN, 待实验结束收集半焦。

1.3 样品分析表征

1.3.1 工业分析与元素分析

污泥和半焦的工业分析按照国标 GB/T 30732—2014, 采用 SDTGA6000A 自动工业分析仪进行测定。元素分析依据国标 GB/T 31391—2015, 在德国 Elementar Vario Macro cube 元素分析仪中进行测定, 结果如表 1 所示。

表 1 污泥的工业分析和元素分析

工业分析				元素分析				
<i>M</i> _{ad} / %	<i>A</i> _{ad} / %	<i>V</i> _{ad} / %	<i>FC</i> _{ad} / %	C/ (% , d)	H/ (% , d)	N/ (% , d)	S/ (% , d)	O* / (% , d)
9.23	50.66	35.48	4.63	19.83	3.56	3.47	0.76	16.58

注: ad: 空气干燥基; d: 干燥基; * 差减法计算得出。

1.3.2 污泥热转化特性测试

利用热分析仪 (TGA, 德国 NETZSCH STA 449 F3) 对污泥热分解特性进行测试。称取 10 mg 样品放置于 Al₂O₃ 中, 设置 Ar 气体流量为 100 mL/min, 以 10℃/min 的升温速率由室温升至 900℃, 得到热失重以及热失重速率曲线。

1.3.3 污泥及产物中氮硫形态表征

利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, 美国 Thermo Fisher Scientific) 对污泥和半焦进行表面氮和硫形态分析。以 Al Kα 为阳极, 功率为 200 W, 真空度为 1×10⁻⁷ Pa, 以 C 1s (284.6 eV) 为标准进行校正。

1.3.4 可燃气中 NH₃ 和 HCN 的测试

利用离子色谱仪 (IC, 美国戴安 DX-500) 分析 HCN 和 NH₃ 的释放量。对吸收液中 CN⁻ 检测时, 分析柱类型为 AS7/AG7, 检测器为直流安培, 淋洗液为 0.1 mol/L NaOH 溶液。对吸收液中 NH₄⁺ 检测时, 分析柱为 GS12A/CG12A, 检测器为电导, 淋洗液为 0.02 mol/L 甲烷磺酸, 淋洗液流速均为 1 mL/min, 载气为高纯 Ar, 进样量均为 25 μL/次。上述测试结果按公式 (1) 计算可燃气中 HCN 和 NH₃ 的释放量。

$$N_{\text{气组分中}} = \beta_i \times V / (M_{\text{CN}^-} + M_{\text{NH}_4^+}) \times M_N \times 10^{-9} \quad (1)$$

式中, β_i 为含氮气相产物 (CN⁻ 或 NH₄⁺) 在一定吸收液内的浓度, μg/L; V 为吸收液的体积; M_{CN^-} 和 $M_{\text{NH}_4^+}$ 为 (CN⁻ 或 NH₄⁺) 的摩尔质量; M_N 为氮原子的摩尔质量。

1.3.5 可燃气中 H₂S 和 COS 的测试

采用气相色谱(GC,美国 Agilent micro GC 990)分析热解过程产生的 H₂S 和 COS 的含量,色谱柱型号为 CP-PoraPLOT U,进样器温度为 90℃,色谱柱温度为 70℃,压力为 150 kPa。为避免仪器波动引起的测定误差,气体测定过程重复 3 次以上,取平均值为最终结果。之后按公式(2)计算可燃气中 H₂S 和 COS 的释放量。

$$S_{\text{气体组分中}} = \alpha_i \times V \times t \times 273.15 \times M_s / 22.4 / (273.15 + T) \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中, α_i 为含硫气相产物(H₂S 或 COS)在气袋中的气体组分含量; V 为热解可燃气流量, mL/min; t 为气袋收集时间, min; M_s 为硫原子的摩尔质量, g/mol。

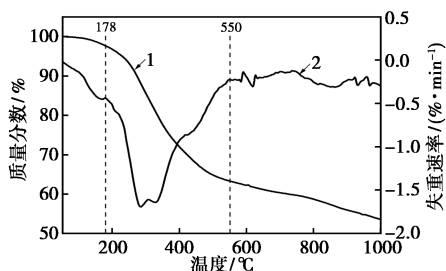
2 结果与讨论

2.1 污泥的性质分析

2.1.1 污泥热分解特性

由表 1 可知,污泥中灰分(空气干燥基)为 50.66%,且水分也达到 9.23%,使得有机质(挥发分和固定碳)为 40.11%,尤其是固定碳仅有 4.63%。因此,污泥中大量的有机质将经热解反应挥发。污泥中碳、氧含量最多,污泥中氮含量达到 3.47%,热解气化时将产生大量含 N 污染物。

通过对污泥(空气干燥状态)热分解特性分析(图 1),可知整个过程分为 3 个阶段。第 1 阶段(<178℃)主要是水分干燥;第 2 阶段(177~550℃),主要是蛋白质、纤维素、脂肪等大分子有机物的热分解,含碳有机质结构不断解聚,产生了大量焦油、气体;第 3 阶段(>600℃),DTG 曲线波动放缓,主要为无机物的分解和剩余固定碳的缩聚。在 177~600℃ 的范围内污泥失重量达到 34.40%,600℃ 后污泥累计失重量为 9.69%。从污泥热分解规律看,含 N 污染物可在 600~700℃ 前大量释放,而 700℃ 后含 N 污染物则是由无机物分解及有机质缩聚产生。



1—热失重曲线;2—热失重速率曲线

图 1 污泥的热分解特性

2.1.2 污泥中氮的赋存形态

利用 XPS 分析了污泥中 N 的存在形态^[15-16],图 2 为污泥 N 的 XPS 分峰拟合谱图。N 1s 谱曲线主要分为 5 个峰:吡啶-N(N-6,398.8 eV±0.4 eV)、吡咯-N(N-5,400.2 eV±0.3 eV)、蛋白质-N(Pr-N,399.7 eV±0.4 eV)、季-N(N-Q,401.4 eV±0.3 eV)和氮氧化物-N(N-X,402.9 eV±0.5 eV)。污泥中吡啶和蛋白质为 N 的主要赋存形态,分别为 24.98% 和 57.20%,季氮和氮氧化物为 11.30% 和 6.52%。由于结构的不同,不同形态氮随反应温度增加其分解特性亦有所差异。

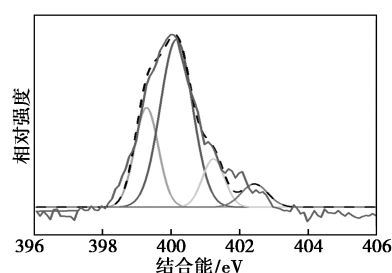


图 2 污泥中氮的 XPS 分峰拟合谱图

2.1.3 污泥中硫的赋存形态

图 3 为污泥中硫的 XPS 谱图,对其分峰拟合后,可分为硫化物-S(sulfide,162.1~163.6 eV),噻吩-S(thiophene,164.0~164.4 eV),亚砷-S(sulfoxide,165.0~166.0 eV),砷-S(sulfone,167.0~168.3 eV)和硫酸盐-S(sulfate,>169.0 eV)。通过拟合结果,可以看出硫酸盐是污泥中 S 的主要赋存形态,占总硫的 60% 以上;其次为噻吩,在 20% 左右;硫化物占 10% 左右;亚砷和砷含量极少。无机硫(硫化物和硫酸盐)总计 78.32%,有机硫(噻吩,亚砷和砷)为 21.68%。

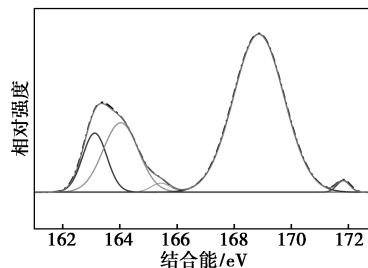


图 3 污泥中硫的 XPS 分峰拟合谱图

2.2 污泥热解过程含氮污染物分布规律

污泥热解可燃气中含氮污染物主要是 NH₃、HCN,释放规律如图 4 所示。热解过程产生的 NH₃ 和 HCN 随着温度的升高而不断增大。污泥中氮主要以吡啶和蛋白质形态存在,占比达到 80% 以上,

其余为季氮和氮氧化物。污泥中蛋白质、季氮中弱键结构较多,300℃前即可分解产生 NH₃。随着温度继续升高,蛋白质、吡啶等不断分解,700℃下 NH₃ 累计释放量达到 1.17 g/kg,500℃后 NH₃ 形成速率加快,尤其是 700~1 000℃之间 NH₃ 释放量为 3.26 g/kg,明显高于其他阶段。这是因为污泥缩聚反应产生大量氢自由基,且蛋白质、吡啶、季氮等分解反应加快,氢自由基与含氮基团结合后形成了 NH₃ 或者与 HCN 反应转化成为 NH₃。

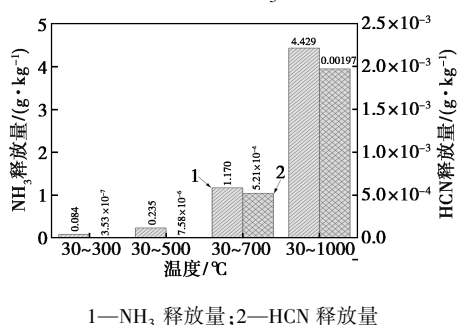


图 4 污泥在不同温区下热解后 NH₃ 和 HCN 释放量

另外,HCN 主要是热解产生的含氮基团与热解体系中的活性氢结合生成的。500℃前,HCN 含量几乎没有,污泥热分解产生的 HCN 相对较少。在更高温度下,吡啶发生开环反应后与氢自由基结合形成了 HCN。如 500~700℃间,HCN 释放量为 5.13 × 10⁻⁴,700~1 000℃间 HCN 释放量为 1.45 × 10⁻³。总体上,HCN 释放量远低于 NH₃,且主要在 500~1 000℃区间释放。

2.3 污泥热解过程含硫污染物分布规律

污泥热解可燃气中含硫污染物主要是 H₂S 和 COS,释放规律如图 5 所示。随着热解温度的升高,污泥释放的 H₂S 含量不断增加。H₂S 主要来自两个方面:第一部分是污泥中有机硫的直接分解,第二部分是污泥中无机硫的分解产生的元素硫和活泼氢发生反应生成^[27-28]。具体说,在热解阶段前期(约 300℃前)污泥分解程度低,此阶段 H₂S 释放量较低。随着温度的增加,污泥中有机硫和无机硫分解加剧,H₂S 释放量增多,在 300~500℃之间 H₂S 释放量达到 0.041 g/kg。1 000℃下污泥热解 H₂S 释放量可达 0.047 g/kg 左右。COS 释放规律与 H₂S 类似,污泥含有大量的氧,在反应时产生的含氧基团或 CO、CO₂ 等易与 H₂S 反应形成 COS。在 700~1 000℃区间 COS 的释放量达到最大,这是由于在高温下污泥中硫铁矿或有机硫分解产生的活性硫与含氧基团反应、H₂S 与含氧基团的二次反应、以及

砒、亚砒等含氧有机硫基团直接分解等均可产生 COS。

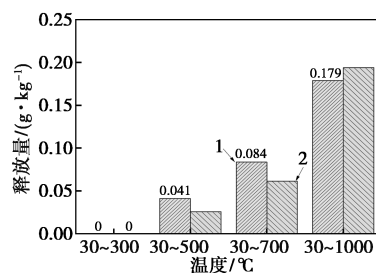


图 5 污泥在不同温区下热解后 H₂S 和 COS 释放量

2.4 热解过程不同形态氮和硫的分布规律

2.4.1 半焦工业分析和元素分析

随着热解温度的升高,有机质不断分解,热解半焦的产率逐渐降低,300、500、700、1 000℃下半焦产率分别为 85.40%、74.75%、62.75%、60.90%(以干燥基为基准)。不同温度下污泥半焦的工业分析和元素分析如表 2 所示,所有半焦中水分含量均较少,这是因为水分在 100℃已蒸发,污泥中的灰分整体呈现不断增加趋势,灰分占比从 64.92%(char-300)增加到 86.40%(char-1000),这是因为污泥中有机质发生分解和缩聚反应,以挥发分形式释放所致。随热解终温的上升,干基下污泥的碳含量逐渐减少,氮含量总体也呈减少趋势,char-700 中氮含量为 1.68%,而 char-1000 的氮含量为 1.30%。

表 2 热解半焦工业分析和元素分析

样品	工业分析			元素分析				
	M _{ad} / %	A _{ad} / %	V _{ad} / %	C/ (% , d)	H/ (% , d)	N/ (% , d)	S/ (% , d)	O [*] / (% , d)
char-300	0.98	64.92	26.54	17.42	3.36	3.37	0.66	12.25
char-500	3.55	70.44	20.38	14.80	1.67	2.50	0.57	7.43
char-700	2.27	82.88	9.46	9.67	0.71	1.68	0.37	2.76
char-1000	1.53	86.40	6.27	9.50	0.39	1.30	0.48	0.59

2.4.2 半焦中形态氮的变化情况

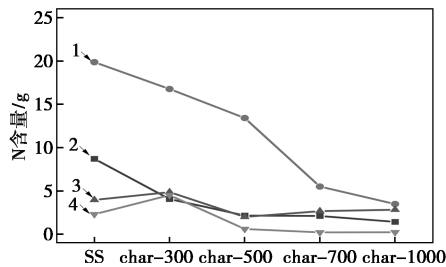
以 1 kg 污泥(以干燥基为基准)为例,结合污泥半焦产率及氮元素占比等计算得到不同温度下污泥半焦中氮含量,同时利用 XPS 测试污泥焦中氮元素形态,并对其进行分峰拟合,结果如表 3 所示。可见,char-300 中氮含量仍然较高,因而可燃气中 NH₃、HCN 释放量较少。300~500℃区间污泥半焦中氮大量分解,与污泥相比,char-500 中氮含量降

低了 46.14%。在 700℃ 后半焦中氮降低趋势减缓, char-700 与 char-1000 中氮含量相差 2.62 g。不同温度下,半焦中各形态氮均存在,但其占比有所不同。如 char-500 中 N-6 占比约为 11.74%,而 char-500 中 Pr-N 含量最高,为 74.26%;N-Q 和 N-X 分别占比为 10.88%和 3.12%。char-700 中 N-6 占比增加到 19.99%,N-X 占比最少。char-1000 中 N-6 占比约为 17.69%,Pr-N 为 44.19%。N-Q 的占比随着热解温度的提高整体呈现增加趋势。

表 3 不同温度下污泥半焦中氮含量及形态分布

样品	氮含量/ (g·kg ⁻¹)	氮的赋存形态			
		吡啶-N/ %	蛋白质-N/ %	季-N/ %	氮氧化物-N/ %
SS	34.70	24.98	57.20	11.30	6.52
char-300	23.99	13.37	55.71	16.04	14.88
char-500	18.69	11.74	74.26	10.88	3.12
char-700	10.54	19.99	52.95	25.42	1.64
char-1000	7.92	17.69	44.19	35.80	2.32

结合表 3 数据计算得到污泥中各形态氮含量随温度变化的迁移规律(图 6)。随着热解温度的升高,半焦中氮的形态分布发生了显著变化。Pr-N 分解速率远高于其他形态氮,其在 700℃ 前分解量最多,从污泥的 19.84 g 降低到 5.46 g。随着温度的升高,Pr-N 逐渐分解转化为 NH₃、HCN 或其他形式氮。N-X 的含量变化相对较小,在 700℃ 后基本不再分解。而 N-6 在 500℃ 前会大量分解,在高温阶段(700℃ 后)仍会进一步转化。500℃ 后 N-Q 含量有一定程度提高,这是因为 Pr-N 可分解形成 N-Q。



1—蛋白质;2—吡啶;3—季;4—氮氧化物

图 6 不同温度下污泥中氮的迁移规律

结合气体组分的释放规律,可知在 700℃ 后 NH₃ 和 HCN 大量增加,一方面是 N-6、Pr-N 的分解生成 NH₃ 和 HCN,另一方面是 HCN 发生二次反应和活性氢生成 NH₃。最终,经 1000℃ 下反应后,污泥半焦中 N-6、Pr-N、N-Q 和 N-X 分别下降至

1.38、3.45、2.79、0.181 g。500℃ 前,N-6、Pr-N 和 N-Q 等分解较多,但 NH₃ 和 HCN 增加量并不高,可能转移到焦油中。

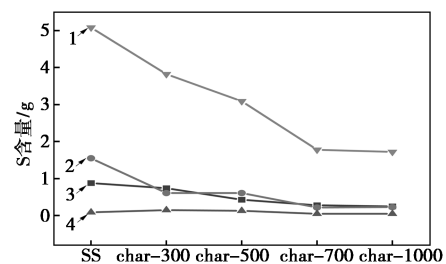
2.4.3 半焦中形态硫的变化情况

以 1 kg 污泥(以干燥基为基准)为例,结合污泥半焦产率及硫元素占比等计算得到不同温度下污泥半焦中硫含量,利用 XPS 测试污泥半焦中硫元素形态,并对其分峰拟合,结果如表 4 所示。char-300 中硫含量仍然较高,因而可燃气中 H₂S、COS 释放量较少。500~700℃ 区间污泥中硫大量分解,与污泥相比,char-700 中硫含量降低了 69.34%。char-700 与 char-500 中硫含量相差 1.92 g,在 700℃ 后污泥中硫的释放趋势放缓。不同温度下,半焦中各形态硫均存在,但由于污泥自身的硫含量相对较少,各半焦中的形态硫变化较小。硫酸盐-S 的占比逐步提升,这主要是因为随着温度的升高污泥中的有机硫分解后,硫酸盐的相对占比增加。

表 4 不同温度下污泥半焦的形态硫分布

样品	硫含量/ (g·kg ⁻¹)	硫的赋存形态			
		硫化物-S/ %	噻吩-S/ %	亚砷-S/ %	硫酸盐-S/ %
SS	7.60	11.53	20.45	1.23	66.79
char-300	5.32	13.98	11.38	2.91	71.73
char-500	4.25	10.03	14.26	3.02	72.69
char-700	2.33	12.19	9.28	1.98	76.55
char-1000	2.25	11.11	10.02	2.25	76.62

结合表 4 数据计算得到污泥中各形态硫含量随温度变化的迁移规律(图 7)。随着热解温度的升高,半焦中硫的形态分布发生了显著变化。从 300℃ 开始,噻吩等即可转化,但此时几乎检测不出 H₂S 与 COS,此部分 S 可能主要迁移至焦油。同时,硫酸盐也大幅分解,污泥中硫酸盐主要以硫酸铵为主,惰性气氛下硫酸铵在较低温度下即可分解形成



1—硫酸盐;2—噻吩;3—硫化物;4—亚砷

图 7 不同温度下污泥中硫的迁移规律

SO₂ 等^[29-30]。500℃时,硫酸盐和硫化物中 S 分别较 300℃ 下降了 19.11% 和 41.89%; 当温度高于 500℃ 时,噻吩和亚砷等有机硫也进一步分解转化。结合气体组分的结果可知,在 300~500℃ 和 700~1 000℃ 之间 H₂S 和 COS 的释放量较高,污泥中有机硫更多转移到可燃气中。

综合分析发现,随着热解温度的增加,由于蛋白质、吡啶和有机硫等不断分解转化,导致热解半焦中的 N、S 含量不断下降。700℃ 前,释放到气体中 N 含量(NH₃、HCN 释放量)较少,可能更多转化赋存于焦油中。700℃ 后,气体中 N 含量有所增加。S 的迁移规律与 N 类似,500℃ 后,气体中的 H₂S 和 COS 释放量逐渐增加,热解半焦中的 S 含量减少。热解温度的提高促进了赋存在固体半焦中的 N 和 S 向挥发性气体中转化。

3 结论

污泥中 N 主要以吡啶和蛋白质形态存在,占比达到 80% 以上,其余以季氮和氮氧化物存在。低温下污泥中蛋白质即可大量分解,吡啶、季氮和氮氧化物在 500℃ 前亦分解较快,之后基本不再变化。此阶段 N 主要分解产生 NH₃, 而 HCN 几乎没有形成。随着热解温度的升高, NH₃ 和 HCN 产率不断增加, 700℃ 后 NH₃ 和 HCN 释放量增加显著,这是因为吡啶和蛋白质的分解生成大量 HCN、NH₃, 且 HCN 发生二次反应和活性氢反应生成 NH₃。700℃ 后污泥缩聚反应产生大量氢自由基,促进了 NH₃ 的形成, HCN 主要是吡啶在高温下开环反应后与氢自由基结合形成。污泥中的 S 主要是以无机硫的形式存在,占比达到 70% 以上,随着热解温度的升高,污泥中的噻吩和亚砷等有机硫转化形成 H₂S 和 COS, 300℃ 后 H₂S 和 COS 的产量大幅增加。而污泥中硫酸铵在 300~700℃ 之间不断分解为 SO₂。随着污泥热解温度的提高,热解气体中的 N、S 的含量逐渐升高,表明热解温度的提高有效促进了赋存在固体半焦中的 N 和 S 向挥发性气体中转化。

参考文献

- [1] Hu M, Hu H, Ye Z, *et al.* A review on turning sewage sludge to value-added energy and materials via thermochemical conversion towards carbon neutrality [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 379: 134657.
- [2] Hu M, Guo D, Ma Y, *et al.* Thermal-chemical treatment of sewage sludge toward enhanced energy and resource recovery [M]. *Sustainable Resource Management, Volume I: Technologies for Recovery and Reuse of Energy and Waste Materials*. Hoboken: Wiley, 2021, 1: 247-273.
- [3] Leng L, Yang L, Chen J, *et al.* A review on pyrolysis of protein-rich biomass: Nitrogen transformation [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 315: 123801.
- [4] Chen G, Li J, Li K, *et al.* Nitrogen, sulfur, chlorine containing pollutants releasing characteristics during pyrolysis and combustion of oily sludge [J]. *Fuel*, 2020, 273: 117772.
- [5] Hu S, Han H, Syed-Hassan S, *et al.* Evolution of heavy components during sewage sludge pyrolysis: A study using an electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 175: 97-103.
- [6] Guo S, Liu T, Che D, *et al.* Effects of carbohydrates on NO_x precursor formation from proteins during sewage sludge pyrolysis [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 23: 101594.
- [7] Chen H, Si Y, Chen Y, *et al.* NO_x precursors from biomass pyrolysis: Distribution of amino acids in biomass and Tar-N during devolatilization using model compounds [J]. *Fuel*, 2017, 187: 367-375.
- [8] Kim Y, Parker W. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(5): 1409-1416.
- [9] Tian K, Liu W, Qian T, *et al.* Investigation on the evolution of N-containing organic compounds during pyrolysis of sewage sludge [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(18): 10888-10896.
- [10] Tian Y, Zhang J, Zuo W, *et al.* Nitrogen conversion in relation to NH₃ and HCN during microwave pyrolysis of sewage sludge [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(7): 3498-3505.
- [11] Wei L, Wen L, Yang T, *et al.* Nitrogen transformation during sewage sludge pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(8): 5088-5094.
- [12] 黄鑫, 曹景沛, 王敬贤, 等. 污水污泥快速热解过程中氮迁移规律研究 [J]. *中国矿业大学学报*, 2016, 45(1): 176-181.
- [13] 郭明山, 金晶, 刘敦禹, 等. 添加木质素对污泥热解过程氮转化的影响 [J]. *化工学报*, 2017, 68(4): 1590-1599.
- [14] Liu H, Zhang Q, Hu H, *et al.* Dual role of conditioner CaO in product distributions and sulfur transformation during sewage sludge pyrolysis [J]. *Fuel*, 2014, 134: 514-520.
- [15] Cheng S, Qiao Y, Huang J, *et al.* Effect of alkali addition on sulfur transformation during low temperature pyrolysis of sewage sludge [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36(2): 2253-2261.
- [16] Liu H, Zhang Q, Xing H, *et al.* Product distribution and sulfur behavior in sewage sludge pyrolysis: Synergistic effect of Fenton peroxidation and CaO conditioning [J]. *Fuel*, 2015, 159: 68-75.
- [17] Liu S, Wei M, Qiao Y, *et al.* Release of organic sulfur as sulfur-containing gases during low temperature pyrolysis of sewage sludge [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35(3): 2767-2775.
- [18] Aelst J, Yperman J, Franco D, *et al.* Study of silica-immobilized sulfur model compounds as calibrants for the AP-TPR study of oxidized coal samples [J]. *Energy & Fuels*, 2000, 14(5): 1002-1008.

(下转第 119 页)