

餐厨垃圾与生活垃圾协同水热碳化工艺特性研究

何大伟 陈鸿 蒋硕

西藏国策环保科技股份有限公司

DOI:10.32629/eep.v9i7.3278

[摘要] 近年来,随着社会经济的发展,我们餐厨垃圾和生活垃圾的年产生量已远超亿吨,传统的填埋与焚烧发电处理方式不仅效率低、能耗高,还伴随渗滤液、飞灰等二次污染风险。基于此,本文通过对水热碳化工艺的研究,将垃圾中的有机质资源化利用的新型技术,将湿垃圾直接进行处理,不需要经过发酵、干燥处理等繁琐预处理过程,研究碳化反应温度、反应时间、固液比、pH值四个关键因素对水热碳化产物性能的影响。试验结果证明:在反应温度240℃、反应时间3h、固液比1:2,pH=7.0时,产生的水热碳高位热值可达到30.26MJ/kg,较原料热值(17.63MJ/kg)提升了42%,已接近褐煤水平。本研究为后续该工艺的工业化放大与工业化应用提供了基础数据支撑。

[关键词] 餐厨垃圾; 生活垃圾; 水热碳化; 亚临界水; 水热碳; 固废减量化

中图分类号: X799.3 **文献标识码:** A

Research on the Process Characteristics of Co-hydrothermal Carbonization of Food Waste and Domestic Waste

Dawei He Hong Chen Shuo Jiang

Xizang Guoce Environmental Protection Technology Co., Ltd.

[Abstract] In recent years, with socioeconomic development, the generation of food waste and municipal solid waste has exceeded 100 million tons annually. Traditional disposal methods such as landfilling and incineration for power generation are not only inefficient and energy-intensive but also pose secondary pollution risks from leachate and fly ash. This study investigates a novel hydrothermal carbonization technology that directly processes wet waste without requiring complex pretreatment steps like fermentation or drying, thereby enabling resource recovery of organic matter. The effects of four key parameters—carbonization temperature, reaction time, solid-liquid ratio, and pH value—on product properties were investigated. Experimental results demonstrate that under conditions of 240°C reaction temperature, 3-hour reaction duration, solid-liquid ratio of 1:2, and pH 7.0, the hydrothermal carbon exhibits a calorific value of 30.26 MJ/kg, representing a 42% increase over the raw material's calorific value (17.63 MJ/kg) and approaching lignite levels. These findings provide fundamental data support for subsequent engineering-scale implementation and industrial application of this process.

[Key words] Food waste; Domestic waste; Hydrothermal carbonization; Subcritical water; Hydrothermal carbon; Solid waste reduction

1 前言

随着我国城镇化进程加快与居民生活水平提升,生活垃圾与餐厨垃圾年产量持续递增,固废处置压力逐年加剧,其中餐厨垃圾含水率高达75%~85%,二次污染风险极高^[1],同时伴随烟气治理、飞灰危废处置等系列难题;厌氧发酵技术则存在杂质预处理流程复杂、产沼效率不稳定、沼渣后续处置困难等弊端^[2];在此背景下,可同步实现减量化、无害化、资源化的协同处置技术,已成为城镇有机固废处理领域的重点研究方向与

产业化发展趋势。

水热碳化(Hydrothermal Carbonization, HTC)是一种以水为反应介质的温和生物质热转化技术^[3],该工艺可在180~260℃中低温、体系自生压力条件下实现废弃生物质的定向转化,有效降低原料中氢、氧元素占比,制备得到高碳含量、结构稳定的多孔生物质^[4];HTC反应为放热反应,反应过程中水处于亚临界状态,升温过程中水分子氢键逐渐弱化并断裂,水分子结构特性发生改变,兼具液体的流动性与气体的渗透性,可同步发挥溶剂、催

化剂与反应物的多重作用^[5];相较于传统干化学碳化反应,亚临界水环境可有效降低碳化反应活化能,使体系在低温工况下仍可实现与高温碳化等效的转化效率,同时,该工艺无需对高含水原料进行预干燥处理,对于处理高含水率餐厨垃圾、生活垃圾等固废原料具有良好的适配性。

2 试验材料与试验方法

2.1 试验原料

试验所用原料取自云南大关县生活垃圾中转站和县餐厨垃圾收运点。生活垃圾经人工分拣,剔除砂石、金属、陶瓷、硬质塑料等无机惰性组分后,剩余以厨余残渣、纸张、棉麻织物、木屑为主的有机组分;餐厨垃圾预先剔除骨头、大块杂物,经压榨去除其中的油分;两类原料分别破碎至粒径小于5mm,按照质量比1:1均匀混合,得到混合原料^[2]。

2.2 试验设备

本试验所用主要仪器、设备型号及生产厂家如表1所示。核心设备为容积1.3m³的高压水热碳化反应釜,最高工作温度265℃;配套蒸汽发生器可稳定提供6.0MPa、280~300℃高温过热蒸汽,为反应釜供热。

表1 主要设备和仪器

设备名称	设备型号
水热碳化反应釜	TS2210049-2024
分析天平	FA2004B
PH计	PHS-3C
蒸汽发生器	NBS-DS300KW-6.0mpa
电热鼓风恒温干燥箱	101-0AB
马弗炉	HNXL-12-10
元素分析仪	Unicube
微机全自动量热仪	ZDHW-HN5000C
自动电位滴定仪	ZDJ-4A

2.3 工艺流程

原料混合→与工艺水混合配料→进料至水热碳化反应釜→密闭升温、恒温反应→自然冷却卸压→固液分离→固体产物烘干→性能检测;液相、气相产物则分类收集处置。

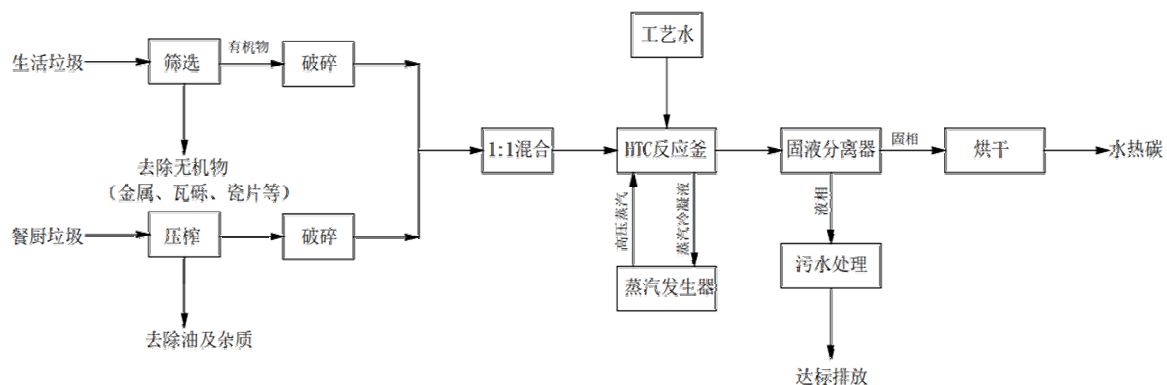


图1 水热碳化工艺流程图

2.4 试验设计

采用多因素单因子试验,以水热碳热值、干基产率、固废湿基减量化率为核心评价指标,依次考察四大因素的影响:

2.4.1反应温度:固定固液比与保温停留时间,分别设定180℃、200℃、220℃、240℃、260℃五个梯度;

2.4.2反应时间:固定温度与固液比,分别设定1.0、1.5、2.0、2.5、3.0h五个梯度;

2.4.3固液比:固定温度与保温停留时间,分别设定1:1、1:1.5、1:2、1:2.5、1:3五个梯度;

2.4.4 pH值:在前三组最优参数基础上,采用盐酸、氢氧化钠调节体系pH值,分别设定pH值为3.0、5.0、7.0、9.0、11.0五个梯度,覆盖酸性、中性、碱性区间^[3]。

每组试验均设置3个平行样,结果取平均值以减小随机误差。

2.5 试验操作步骤

2.5.1将预处理后的混合原料与工艺水按设定固液比混合均匀,投入反应釜,全面检查阀门、仪表及密封性能,确保设备无泄漏。

2.5.2启动蒸汽发生器,设定加热蒸汽温度280~300℃;开启碳化反应釜搅拌装置,转速设定为30~40r/min,匀速升温至目标温度。

2.5.3釜内温度稳定至设定值后开始计时,进入恒温保温阶段。

2.5.4达到预设保温时长后,关闭加热系统,反应釜自然冷却;待物料温度降至100℃以下,缓慢开启排气阀卸压^[4]。

2.5.5釜内温度降至室温后,卸料并完成固液分离;固体产物置于105℃烘箱中烘干至恒重,称量并计算产率、减量化率。

2.5.6采用全自动量热仪、元素分析仪等设备完成产物性能检测。

2.6 数据计算公式

$$\text{水热碳产率 } Y(\%) = \frac{m_{\text{水热碳}}}{m_{\text{原料}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:Y—水热碳干基产率, %;

$m_{\text{水热碳}}$ —烘干后水热碳质量, kg;

$m_{\text{原料}}$ —试验原料干基质量, kg。

$$\text{固废湿基减量化率 } R(\%) = \frac{m_{\text{原料湿基}} - m_{\text{水热碳湿基}}}{m_{\text{原料湿基}}} \quad (2)$$

式中: R —固废湿基减量化率, %;

$m_{\text{原料湿基}}$ —反应前湿原料总质量, kg;

$m_{\text{水热碳湿基}}$ —反应后固相湿产物(水热碳)总质量, kg;

3 试验结果

3.1 反应温度对碳化效果的影响

温度是决定水热碳化反应路径与程度的重要因素, 还直接影响着产物的产率与品质^{[6][7]}。

3.1.1 反应温度对水热碳高位热值的影响。从图2可以看出, 水热碳高位热值随反应温度升高, 整体呈上升趋势, 在240℃达到峰值。在180~200℃区间为温和的亚临界状态, 水的离子积常数低, 电离的 H^+ 和 OH^- 较少, 仅纤维素、蛋白质、油脂等大分子有机质发生轻度水解^[8], 原料大分子骨架还完整保留, 水解产物多为单糖、氨基酸、脂肪酸等水溶性小分子^[9], 极易溶于水相被分离, 难以发生脱水、脱羧、聚合芳构化反应, 产物中仍保留大量含氧官能团(羟基、羧基), 氧元素会大幅降低燃料热值, 故此温度区间, 高位热值提升幅度有限; 当温度升至200~240℃时, 亚临界水离子积常数大幅上升, 生成大量 H^+ 和 OH^- , 强酸性水环境大幅加速大分子深度水解, 彻底破碎木质纤维、蛋白长链结构, 水解生成的单糖、有机酸大量发生脱羧基($-COOH$)、脱羟基($-OH$), 产物中氧元素持续脱除, 脱氧后的不饱和中间体(醛、呋喃、酚类)发生羟醛缩合、环化聚合, 大规模生成芳香碳骨架^[10], 热值大幅提高; 当升温至240~260℃后, 高温会促进已生成的芳香碳骨架发生热裂解、水气变换、二次气化等过度反应, 部分固态水热碳转化为 CO 、 CH_4 、 CO_2 等气相小分子流失, 且部分芳香结构发生加氢开环、重排, 少量含氧基团重新生成, 减缓了含氧官能团的脱除速率, 因此继续升温无法进一步富集高能量碳结构, 热值不再增长。

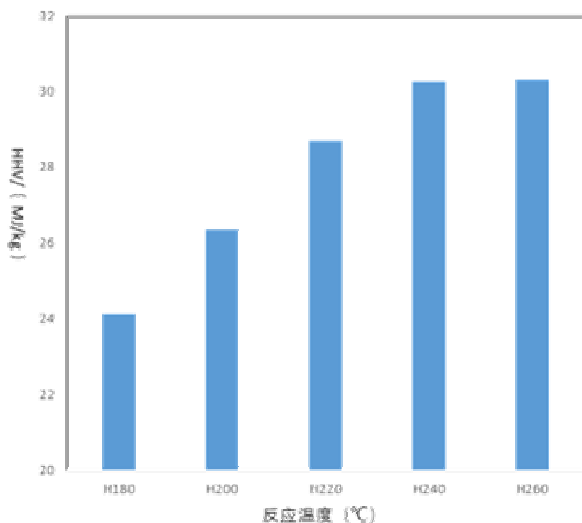


图2 反应温度对水热碳高位热值(HHV)的影响

3.1.2 反应温度对产率与减量化率的影响。由图3可知, 随

着温度升高, 水热碳干基产率持续下降, 这是因为温度的升高, 水的黏度、渗透性发生了改变, 反应机理逐步从离子反应向自由基反应过渡, 引起大分子间的键断裂^[11], 从而发生脱水和脱羧反应, 从而导致原料分解而产生质量损失^[12]; 在180~200℃时, 以水解、溶解为主, 碳化程度低, 纤维素和半纤维素部分发生了降解, 分解成葡萄糖、木糖等单糖进入液相中, 少量的单糖发生了轻度的脱水反应, 生成糠醛等中间单体, 但大部分有机质仍留存于固相中, 故产率高于45%, 减量化率不足57%; 当温度提升至200~240℃时, 以脱水、脱酸为主导, 单糖、多糖中间体分子内脱除 H_2O , 从而降低了氧元素, 提高了碳的热值; 羧酸和醛类中间体脱出 $-COOH$, 进一步降低了含氧官能团, 逐渐芳构化, 形成稳定的水热碳; 但当温度超过240℃后, 水的氧化能力增强, 已生成的水热碳会与亚临界水发生二次气化反应^[13], 固相碳被损耗, 同时还会生成大量含氮杂环副产物, 液相色度升高, 故过高的温度会导致水热碳二次分解^[14], 水热碳产率降低, 经济性变差。

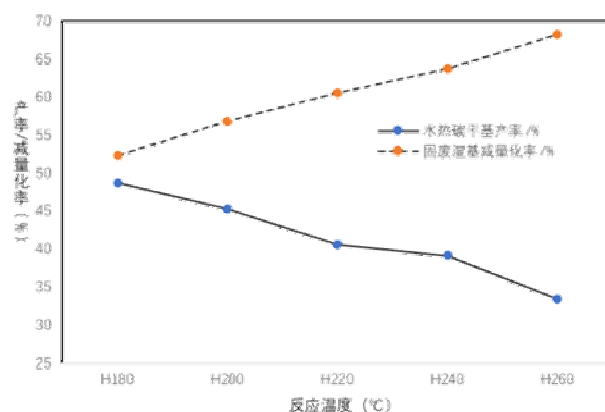


图3 反应温度对水热碳产率和固废湿基减量化率的影响

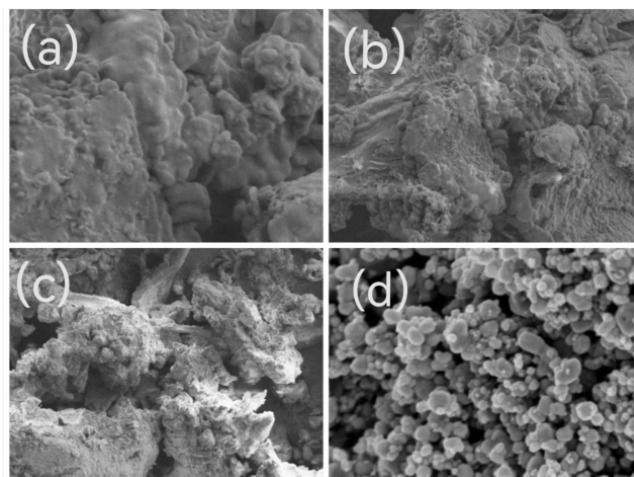


图4 水热碳电镜图像(SEM图)

(a: 180℃; b: 200℃; c: 220℃; d: 240℃;)

结合SEM表征结果(图4): 180℃(a)、200℃(b)低温段时, 原料仅轻度水解, 保留大块致密团聚结构, 无规整球形颗粒, 表面粗糙、大块片状堆叠, 水解程度低, 聚合芳构化反应微弱。220℃(c)

中温段: 大分子骨架破碎, 出现碎片化疏松结构, 少量聚合微球初步生成^[15], 孔道开始发育。240℃(d) 最优温度: 大量均匀球形水热碳微球密集生成, 是水热碳化聚合的产物; 小分子醛、呋喃中间体经羟醛缩合、环化聚合, 均匀成核生长为碳微球, 颗粒间隙发达, 孔隙率最高。

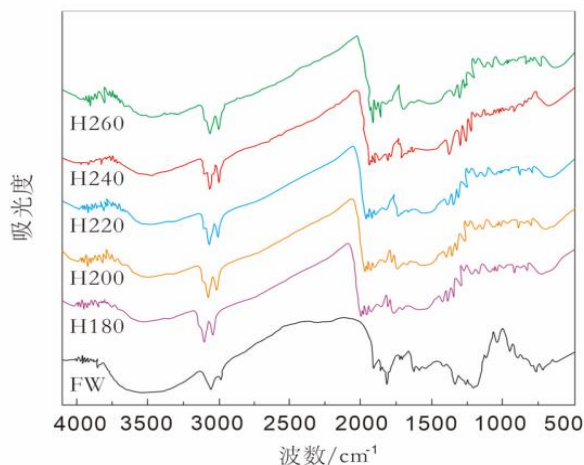


图5 不同反应温度制备的水热碳的FTIR图

FTIR图谱(图5)研究了不同水热碳化温度对于产物—水热碳的表面官能团的影响, 4000–3000 cm^{-1} 宽吸收带归属于羟基、氨基伸缩振动, 随水热温度升高吸收强度持续衰减, 归因于水热体系中有有机质脱水、脱氨基反应^[16]; 2800–2000 cm^{-1} 基线随碳化温度升高而抬升, 证明芳香共轭碳骨架逐步构建; 1700 cm^{-1} 附近羰基特征峰在180~220℃增强, 高温阶段因脱羧作用吸收强度降低, 证明了水热碳化过程有机酸中间产物生成与分解的转化规律; 1600 cm^{-1} 芳香C=C骨架振动相对吸收占比随温度升高持续增强^{[11][12]}, 1000–1500 cm^{-1} 脂肪族、醚键相关吸收逐步弱化, 表明高温下脂肪链裂解、芳香环聚合成为主导反应; 500–1200 cm^{-1} 指纹区芳香C-H面外弯曲振动与无机矿物吸收峰同步强化。FTIR图证实, 提升水热碳化温度可促进原料水解、脱水脱羧及芳香化聚合^[17], 降低水热碳表面含氧官能团浓度, 提高其芳香碳化程度。

3.2 反应时间对碳化效果的影响

反应时间1.0~2.0h阶段, 炭化程度偏低, 碳元素质量分数为58.35%~64.71%, 氧含量维持23.27%以上, H/C、O/C摩尔比分别为0.72~0.98、0.271~0.41, 固相残留大量含氧官能团, 挥发分介于36.2%~54.8%, 产物高位热值仅21.02~29.15MJ/kg。

反应时间2.0~3.0h, 水分子充分渗透物料内部, 脱水、脱羧反应深度进行, 液相小分子中间体同步发生环化缩聚, 逐步构建芳香碳骨架, 碳含量升至68.52%, 氧降至21.05%, H/C、O/C摩尔比降至0.64、0.231; 固定碳增至35.2%, 挥发分降至31.7%, 孔隙率达到61.5%, 高位热值升至峰值30.26MJ/kg。

3.3 固液比对碳化效果的影响

试验固定反应温度240℃、反应时间3h条件, 分析固液比(1:1~1:3)对有机质水解、脱羧、芳香化聚合的调控效应, 产物指

标整体呈现先优后衰的变化规律。固液比1:1时液相介质匮乏, 体系传质阻力大, 亚临界水无法充分浸润物料, 仅表层有机质发生轻度水解, 脱羧脱氧反应受限, 产物碳含量仅62.17%, 氧元素高达24.86%, H/C、O/C摩尔比分别为0.97、0.300, 挥发分42.5%, 固定碳与孔隙发育程度偏低, 高位热值HHV仅27.15MJ/kg。当固液比提升至1:2时, 足量亚临界水可提供大量电离 H^+ 、 OH^- , 水分子充分渗透物料内部, 促进大分子深度水解、有机酸脱羧与呋喃中间体环化缩聚^[18], 芳香碳骨架大量生成, 此时碳富集至68.52%, 氧降至21.05%, H/C、O/C降至0.74、0.231, 固定碳35.6%、孔隙率61.9%达峰值, 高位热值升至30.27MJ/kg, 固相减量化程度持续提。

3.4 pH值对碳化效果的影响

通过试验得知, pH值能调控水热碳化反应平衡, 水热碳高位热值随pH值升高呈先增后降趋势, 中性pH=7.0时热值达峰值30.26MJ/kg; 弱酸碱环境轻微扰动水解平衡, 不稳定组分增多使热值小幅下降; 强酸、强碱会抑制芳香化、破坏芳香碳骨架^[19], 挥发分升高、固定碳损失, 强碱性工况热值为28.91MJ/kg。固相产率在中性条件下最高(38.2%), 强酸强碱过度催化有机质降解、破坏碳骨架, 有机碳大量溶出^[20], 产率降至35.3%。湿基减量化率与产率相反, 呈“两端高、中间低”特征, 酸碱可强化大分子水解, 推动有机质向液气相迁移, pH=3.0、11.0时减量化率分别升至65.1%、65.5%, 中性63.7%, 但这是以损耗固定碳为代价, 不具备工业经济性要求^[11]。

4 讨论

反应温度是决定碳化反应路径与反应程度的主要因素: 在180~200℃时, 以大分子水解反应为主, 200~240℃时以缩聚、芳香化反应为主, 当温度高于240℃易引发二次炭化反应; 固液比主要调控体系传质效率与液相中间体再沉积过程, 固液比为1:2时, 碳组分溶出与固相再聚合达到动态平衡; 反应时间决定反应是否充分的关键因素, 时长不足则炭化不完全, 时长过长则引发碳骨架分解; pH值影响水解与缩聚平衡, 中性环境最利于稳定芳香碳结构生成, 强酸、强碱可提升减量化效果, 但不利于水热碳制备^[12]。

在最优工艺条件下, 所得水热碳的高位热值可达30.26MJ/kg, 其固定碳含量为35.2%, 高位热值水平与褐煤相当, 具备直接作为生物质固体燃料应用于工业锅炉及生物质发电领域的潜力。同时, 所得水热碳孔隙率高达61.5%, 经后续活化改性处理后, 可进一步用作环保吸附材料, 用于废水中重金属离子及有机污染物的高效去除; 此外, 水热碳中富含植物生长所需的营养元素, 并具有良好的保水孔隙结构, 施用于土壤后可改善其理化性质, 发挥土壤改良剂功能。

5 结论

本研究确定最优工艺条件: 碳化反应温度为240℃、反应时间为2.5~3.0h, 固液比1:2、pH值为7.0时, 水热碳干基产率>38%, 固废湿基减量化率>63%, 产物高位热值30.26MJ/kg, 综合性能优良, 具备良好的工业化应用前景。最优工艺条件下制备的

水热碳, 关键指标达到农业行业标准《生物炭》(NY/T4159-2022)中Ⅱ级生物炭的技术要求。

[参考文献]

[1] Zhai N, Zhang T, Yin D, et al. Effect of initial pH on anaerobic co-digestion of kitchen waste and cow manure [J]. Waste Management, 2015, 38(4): 126-131.

[2] 胡新军, 张敏, 余俊锋, 等. 中国餐厨垃圾处理的现状、问题 and 对策[J]. 生态学报, 2012, 32(14): 4575-4584.

[3] Wang T, Zhai Y, Zhu Y, et al. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 90: 223-247.

[4] 吴倩芳, 张付申. 水热炭化废弃生物质的研究进展[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(07): 70-75.

[5] Nakason K, Panyapinyopol B, Kanokkantarapong V, et al. Characteristics of hydrochar and liquid fraction from hydrothermal carbonization of cassava rhizome [J]. Journal of the Energy Institute, 2018, 91(2): 184-193.

[6] Wang T, Zhai Y, Zhu Y, et al. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 90: 223-247.

[7] Kambo H S, Dutta A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 45: 359-378.

[8] NAKASON K, PANYAPINYOPOL B, KANOKKANTAPONG V, et al. Characteristics of hydrochar and liquid fraction from hydrothermal carbonization of cassava rhizome [J]. Journal of the Energy Institute, 2018, 91(2): 184-193.

[9] Wang T, Zhai Y, Zhu Y, Peng C, Xu B, Wang T, et al. Acetic Acid and Sodium Hydroxide-Aided Hydrothermal Carbonization of Woody Biomass for Enhanced Pelletization and Fuel Properties. Energy & Fuels 2017, 31(11): 12200-12208.

[10] 严伟. 毛竹水热功能炭材料的制备、表征与性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.

[11] 王超, 肖祥, 钟国彬, 等. 水热-炭化法制备菱角壳基硬炭及其储锂性能[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(3): 818-825.

[12] Mendoza Martínez C L, Sermayagina E, Saari J, et al. 2021. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic forest biomass [J]. Biomass and Bioenergy, 147: 106004.

[13] He C, Giannis A, Wang JY. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. Applied Energy, 2013, 111: 257-266.

[14] Zhai Y, Pang D, Chen H, Xiang B, Chen J, Li C, et al. Effects of ammonization on the surface physico-chemical properties of sludge-based activated carbon. Applied Surface Science, 2013, 280: 59-597.

[15] Gao Y, Wang X, Wang J, Li X, Cheng J, Yang H, et al. Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth. Energy, 2013, 58: 376-383.

[16] Lucian M, Fiori L. Hydrothermal carbonization of food waste: Process conditions and product properties [J]. Fuel, 2021, 289: 119928.

[17] Li Y, et al. Co-hydrothermal carbonization of sewage sludge and food waste: Synergistic effects and fuel properties [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 385: 135701.

[18] 胡亚楠, 等. 水热炭化条件对城市污泥-餐厨垃圾混合水热碳特性的影响[J]. 环境工程学报, 2023, 17(4): 1245-1254.

[19] Sharma R, et al. Hydrothermal carbonization of organic fraction of municipal solid waste: A review [J]. Bioresource Technology, 2020, 315: 123789.

[20] Usman M, et al. A critical review of hydrochar application in soil remediation [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126689.

作者简介:

何大伟(1981--), 男, 汉族, 中国四川阆中人, 本科, 工程师, 主要从事有机质固废处理工艺技术研究。