

丛书序一

深入推进固废资源化、大力发展循环经济已经成为支撑社会经济绿色发展、战略资源可持续供给和“双碳”目标实现的重要途径，是解决我国资源环境生态问题的基础之策，也是一项利国利民、功在千秋的伟大事业。党和政府历来高度重视固废循环利用与污染控制工作，习近平总书记多次就发展循环经济、推进固废处置利用作出重要批示；《2030年前碳达峰行动方案》明确深入开展“循环经济助力降碳行动”，要求加强大宗固废综合利用、健全资源循环利用体系、大力推进生活垃圾减量化资源化；党的二十大报告指出“实施全面节约战略，推进各类资源节约集约利用，加快构建废弃物循环利用体系”。

回顾二十多年来我国循环经济的快速发展，总体水平和产业规模已取得长足进步，如：2020年主要资源产出率比2015年提高了约26%、大宗固废综合利用率达56%、农作物秸秆综合利用率达86%以上；再生资源利用能力显著增强，再生有色金属占国内10种有色金属总产量的23.5%；资源循环利用产业产值达到3万亿元/年等，已初步形成以政府引导、市场主导、科技支撑、社会参与为运行机制的特色发展之路。尤其是在科学技术部、国家自然科学基金委员会等长期支持下，我国先后部署了“废物资源化科技工程”、国家重点研发计划“固废资源化”重点专项以及若干基础研究方向任务，有力提升了我国固废资源化领域的基础理论水平与关键技术装备能力，对固废源头减量—智能分选—高效转化—清洁利用—精深加工—精准管控等全链条创新发展发挥了重要支撑作用。

随着全球绿色低碳发展浪潮深入推进，以欧盟、日本为代表的发达国家和地区已开始部署新一轮循环经济行动计划，拟通过数字、生物、能源、材料等前沿技术深度融合以及知识产权与标准体系重构，以保持其全球绿色竞争力。为了更好地发挥“固废资源化”重点专项成果的引领和应用效能，持续赋能循环经济高质量发展和高水平创新人才培养等方面工作，科学出版社依托该专项组织策划了“固废资源化技术丛书”，来自中国科学院过程工程研究所、五矿集团、矿冶科技集团有限公司、同济大学、北京工业大学等单位的行业专家、重点专项项目及课题负责人参加了丛书的编撰工作。丛书将深刻把握循环经济领域国内外学术前沿动态，系统提炼“固废资源化”重点专项研发成果，充分展示和深入分析典型无

机固废源头减量与综合利用、有机固废高效转化与安全处置、多元复合固废智能拆解与清洁再生等方面的基础理论、关键技术、核心装备的最新进展和示范应用，以期让相关领域广大科研工作者、企业家群体、政府及行业管理部门更好地了解固废资源化科技进步和产业应用情况，为他们开展更高水平的科技创新、工程应用和管理工作提供更多有益的借鉴和参考。

左铁镛

中国工程院院士

2023年2月

丛书序二

我国处于绿色低碳循环发展关键转型时期。化工、冶金、能源等行业仍将长期占据我国工业主体地位，但其生产过程产生数十亿吨级的固体废物，造成的资源、环境、生态问题十分突出，是国家生态文明建设关注的重大问题。同时，社会消费环节每年产生的废旧物资快速增加，这些废旧物资蕴含着宝贵的可回收资源，其循环利用更是国家重大需求。固废资源化通过再次加工处理，将固体废物转变为可以再次利用的二次资源或再生产品，不但可以解决固体废物环境污染问题，而且能够实现宝贵资源的循环利用，对于保证我国环境安全、资源安全非常重要。

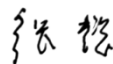
固废资源化的关键是科技创新。“十三五”期间，科学技术部启动了“固废资源化”重点专项，从化工冶金清洁生产、工业固废增值利用、城市矿产高质循环、综合解决集成示范等全链条、多层面、系统化加强了相关研发部署。经过三年攻关，取得了一系列基础理论、关键技术和工程转化的重要成果，生态和经济效益显著，产生了巨大的社会影响。依托“固废资源化”重点专项，科学出版社组织策划了“固废资源化技术丛书”，来自中国科学院过程工程研究所、中国地质大学（北京）、中国矿业大学（北京）、中南大学、东北大学、矿冶科技集团有限公司、军事科学院国防科技创新研究院等很多单位的重点专项项目负责人都参加了丛书的编撰工作，他们都是固废资源化各领域的领军人才。丛书对固废资源化利用的前沿发展以及关键技术进行了阐述，介绍了一系列创新性强、智能化程度高、工程应用广泛的科技成果，反映了当前固废资源化的最新科研成果和生产技术水平，有助于读者了解最新的固废资源化利用相关理论、技术和装备，对学术研究和工程化实施均有指导意义。

我带领团队从1990年开始，在国内率先开展了清洁生产与循环经济领域的技术创新工作，到现在已经30余年，取得了一定的创新性成果。要特别感谢科学技术部、国家自然科学基金委员会、中国科学院等的国家项目的支持，以及社会、企业等各方面的大力支持。在这个过程中，团队培养、涌现了一批优秀的中青年骨干。丛书的主编李会泉研究员在我团队学习、工作多年，是我们团队的学术带头人，他提出的固废矿相温和重构与高质利用学术思想及关键技术已经得到了重要工程应用，一定会把这套丛书的组织编写工作做好。

固废资源化利国利民，技术创新永无止境。希望参加这套丛书编撰的专家、

学者能够潜心治学、不断创新，将理论研究和工程应用紧密结合，奉献出精品工程，为我国固废资源化科技事业做出贡献；更希望在这个过程中培养一批年轻人，让他们多挑重担，在工作中快速成长，早日成为栋梁之材。

感谢大家的长期支持。



中国工程院院士

2022年12月

丛书前言

深入推进固废资源化已成为大力发展循环经济，建立健全绿色低碳循环发展经济体系的重要抓手。党的二十大报告指出“实施全面节约战略，推进各类资源节约集约利用，加快构建废弃物循环利用体系”。我国固体废物增量和存量常年位居世界首位，成分复杂且有害介质多，长期堆存和粗放利用极易造成严重的水-土-气复合污染，经济和环境负担沉重，生态与健康风险显现。而另一方面，固体废物又蕴含着丰富的可回收物质，如不加以合理利用，将直接造成大量有价资源、能源的严重浪费。

通过固废资源化，将各类固体废物中高品位的钢铁与铜、铝、金、银等有色金属，以及橡胶、尼龙、塑料等高分子材料和生物质资源加以合理利用，不仅有利于解决固体废物的污染问题，也可成为有效缓解我国战略资源短缺的重要突破口。与此同时，由于再生资源的替代作用，还能有效降低原生资源开采引发的生态破坏与环境污染问题，具有显著的节能减排效应，成为减污降碳协同增效的重要途径。由此可见，固废资源化对构建覆盖全社会的资源循环利用体系，系统解决我国固废污染问题、破解资源环境约束和推动产业绿色低碳转型具有重大的战略意义和现实价值。随着新时期绿色低碳、高质量发展目标对固废资源化提出更高要求，科技创新越发成为其进一步提质增效的核心驱动力。加快固废资源化科技创新和应用推广，就是要通过科技的力量“化腐朽为神奇”，将“绿水青山就是金山银山”的理念落到实处，协同推进降碳、减污、扩绿、增长。

“十三五”期间，科学技术部启动了国家重点研发计划“固废资源化”重点专项，该专项紧密面向解决固体废物重大环境问题、缓解重大战略资源紧缺、提升循环利用产业装备水平、支撑国家重大工程建设等方面战略需求，聚焦工业固废、生活垃圾、再生资源三大类典型固废，从源头减量、循环利用、协同处置、精准管控、集成示范等方面部署研发任务，通过全链条科技创新与全景式任务布局，引领我国固废资源化科技支撑能力的全面升级。自专项启动以来，已在工业固废建工建材利用与安全处置、生活垃圾收集转运与高效处理、废旧复合器件智能拆解高值利用等方面取得了一批重大关键技术突破，部分成果达到同领域国际先进水平，初步形成了以固废资源化为核心的技术装备创新体系，支撑了近 20 亿吨工业固废、城市矿产等重点品种固体废物循环利用，再生有色金属占比达到 30%，

为破解固废污染问题、缓解战略资源紧缺和促进重点区域与行业绿色低碳发展发挥了重要作用。

本丛书将紧密结合“固废资源化”重点专项最新科技成果，集合工业固废、城市矿产、危险废物等领域的前沿基础理论、创新技术、产品案例和工程实践，旨在解决工业固废综合利用、城市矿产高值再生、危险废物安全处置等系列固废处理重大难题，促进固废资源化科技成果的转化应用，支撑固废资源化行业知识普及和人才培养。并以此为契机，期寄固废资源化科技事业能够在各位同仁的共同努力下，持续产出更加丰硕的研发和应用成果，为深入推动循环经济升级发展、协同推进减污降碳和实现“双碳”目标贡献更多的智慧和力量。

李会泉 何发钰 戴晓虎 吴玉锋

2023年2月

前言

长期以来人们对典型工业污泥（包括造纸污泥、制药污泥、制革污泥）/精馏釜残的形成及排放特征、特征污染物的存在形式和状态认识不足，现有的市政污泥处理技术难以应对工业污泥/精馏釜残的特殊性、复杂性和高毒性，也无法满足固废处理低成本、高效率的要求。目前，热化学转化是处理高毒害固废的有效方法，但单一的技术难以达到彻底无害化，同时处理成本也居高不下。而不同热转化方法的耦合以及热化学和其他技术（如生化发酵、化学缩合等）的耦合有助于发挥热化学转化方法的特点及关键作用，同时降低处理成本。此外，通过无害化（脱毒）和资源化的集成，可以在处理工业污泥/精馏釜残的同时兼顾环境效益和经济效益。水热处理作为一种清洁转化技术，能够直接利用高含水率的废弃物，实现工业污泥中典型有毒、有害物质的有效无害化处置。

造纸产业是具有可持续发展特点的重要基础原材料产业，在国民经济和社会发展中占有重要地位。可吸附有机卤代物（AOX）作为制浆造纸废水中的一类高毒性污染物，其主要成分为芳香族氯化物。目前，造纸厂普遍使用的二级生化处理废水技术——水解酸化厌氧+好氧生物处理难以有效降解废水中的 AOX。尽管高级氧化技术（如 O_3 氧化、 $UV+H_2O_2/Fe^{2+}$ 氧化）能够降解 AOX，但其反应选择性有限，降解过程中易生成毒性更强的低分子有机氯化物，这些物质难以被进一步降解，最终吸附并积聚于造纸污泥内。因此，有机氯化物对造纸污泥生态利用的安全性问题并未得到完全消除，同时高昂的运行成本也阻碍了污泥的资源化利用进程，对生态环境构成了长期的威胁。本书研究建立了化学反应顶空气相色谱法测定固体和污泥样品中有机质（OM）含量，气相色谱法测定好氧活性污泥中表观产率系数（ Y_{obs} ）。聚焦造纸污泥高效预处理直接回用技术及应用（工程示范），弄清污泥性质、回用问题，结合政策及行业背景研发专用聚合物精准包裹污泥，提升系统脱水效果、留着率和纸机运转效率，实现污泥直接回用和高比例减量，形成污泥处理及资源化利用新技术。

随着我国制药行业的快速发展，制药工艺污泥以及制药废水处理过程中产生的特种污泥量快速增加。特别是，抗生素制药污泥中有毒有害成分复杂多样，并含有病原体，具有恶臭及腐蚀性，对环境和生物的危害性大，被列入《国家危险废物名录》，属于医药废物类别。由于制药污泥高毒性、难生化降解的特点，其不

适合污泥处理常用的填埋和堆肥方法，以免引发二次污染。以抗生素制药污泥为研究对象，本书开展了典型特征污染物头孢氨苄的氧化机理探究以及高效反应器的模拟优化设计等工作。研究针对制药污泥毒性高、难降解的治理难题，开发了热水解-湿式氧化双功能通用型高效催化剂，结合计算流体动力学（CFD）模拟等方法，研制了热水解与湿式氧化反应器及耦合工艺智能控制系统，突破“湿式氧化处理工业污泥”针对高含固率污泥处理的“卡脖子”技术。建立了制药污泥热水解-湿式氧化耦合处理集成化装备及示范工程装置，运行结果显示，污泥减量率达 87.7%，典型毒害污染物安全脱毒率达 100%，处理后反应液 BOD_5/COD 值大于 0.5，可作有机碳源，污泥残渣可作水处理滤料，指标满足要求。通过产业化应用将提升制药行业污泥污染控制技术水平，为工业污泥处理及产业发展提供技术支撑。

制革行业迅速发展导致大量制革污泥产生，每年产生量约 5000 万吨，且以 10% 速率增长。目前，多数皮革厂通过压滤降低污泥含水率至 80% 以下，然后填埋处理。但填埋后的污泥仍存在风险，因此急需安全有效的处理技术。本书研究了制革污泥的资源化利用、毒害组分的安全转化，以及热处理减量技术，旨在降低污泥中有机物比例至 35% 以下，控制含水率在 70% 以内。同时，研究了污泥中有机成分的分离、提纯，以及重金属铬的固化转化技术，确保铬固化并转化为建筑材料成分，满足环保标准。此外，建立了环境安全性评估体系，以评估再生产品的安全性，并优化污泥减量化、资源化利用及烧制陶粒建筑材料的工艺技术与设备系统。

精馏釜残是毒性高的工业危险废物，其处理极其困难。开发酚基金残多效资源化利用技术是解决这一问题的有效途径。针对长支链酚基金馏釜残，本书提出了源头减量化和末端资源化技术路线。《酚基精馏釜残资源化利用技术规范》（T/CI 172—2022）等文件规范了酚基精馏釜残资源化利用的术语、定义、主要成分、原理、工艺流程等，适用于粗酚精制提取苯酚等工艺产生的酚基精馏釜残。在源头减量化方面，通过预纯化、催化强化、深拔切分等方法，原料利用率大幅提升，烷基酚釜残减量达 46.72%。针对短侧链酚基金残，进行了减压深拔和物质含量分析。通过调研与分析，建立了釜残物质数据库，实现了短侧链酚基金残的资源化利用，完成了 3000 t/a 烷基酚精馏釜残无害化与资源化示范工程建设与运行，酚基精馏釜残资源利用率 > 90%，100% 无害化处理。突破酚基金残高值转化与安全处置技术瓶颈，形成了覆盖基础研究、关键技术攻关、核心装备研制、标准制定与产业推广的完整创新链，构建了可复制、可推广的酚基精馏釜残多效资源化技术与装备体系。构建了“源头减量—末端资源化—工程示范—体系推广”全链条技术路径。

本书系统梳理了造纸、制药、制革等典型工业污泥及精馏釜残的污染特征与处理挑战，深入探讨了热化学转化、水热处理、催化氧化、耦合工艺等前沿技术的机

理与应用，并通过工程案例展示了污泥减量化、无害化与资源化的可行路径。全书由吴玉龙审稿并定稿，各章分工为：吴玉龙撰写第1和6章，陈港撰写第2章，曾旭撰写第3章，付少海撰写第4章，何林撰写第5章。各章节围绕不同废物类型，从理论分析、技术研发、装备研制到工程示范与标准构建，形成覆盖“基础研究—技术攻关—产业推广”的完整创新链条，旨在为工业危险废物的清洁处理与高值利用提供科学依据和技术支撑，推动相关行业绿色低碳转型与可持续发展。

本书的撰写及相关研究工作的推进离不开各方的大力支持与倾心帮助。在此，首先向国家重点研发计划项目（No. 2018YFC1902100）致以最诚挚的谢意，其资助为相关基础研究和工程技术创新筑牢了关键支撑。感恩昆明南方水务有限公司、广东新华粤石化集团股份公司、北京思践通科技发展有限公司和福建微水环保股份有限公司等合作企业、示范工程基地在技术试验、数据共享及工程应用等方面给予的便利与鼎力协助。感谢项目组全体成员以及参与本项目的老师们在实验探索、数据整理和文献调研中倾注的心血。与此同时，向在本书成稿过程中提出宝贵意见与建议的同行专家们，致以最诚挚的谢意，正是这些真知灼见让本书日臻完善。最后，向所有关心、支持工业污泥治理与资源化事业的各界人士致以最深切的谢意。

吴玉龙

2026年1月

目 录

丛书序一

丛书序二

丛书前言

前言

第 1 章	工业污泥及精馏釜残概况	1
1.1	产排特性及特征污染物	1
1.1.1	造纸污泥的产排特性	1
1.1.2	制药污泥的产排特性	2
1.1.3	制革污泥的产排特性	3
1.1.4	精馏釜残的产排特性	4
1.2	工业污泥热化学安全转化共性技术科学基础	5
1.2.1	污泥水热液化资源化利用	5
1.2.2	污泥水热炭化资源化利用	11
1.2.3	污泥热解特性理论分析	12
1.2.4	污泥脱水共性技术	16
1.2.5	活性好氧污泥中有机质含量测定的快速检测方法	19
1.2.6	一种测定好氧活性污泥表观产率系数的方法	24
第 2 章	造纸污泥安全脱毒与资源化利用关键技术及示范	30
2.1	造纸污泥脱毒及减量技术机理研究	30
2.1.1	造纸污泥催化脱氯机理研究	30
2.1.2	包裹处理-回用减量技术	31
2.1.3	造纸污泥 AOX 高效移除技术	31
2.2	特征污染物 AOX 脱除基础研究	33
2.2.1	碱催化湿法氧化造纸污泥 AOX 脱毒与纳米纤维素晶体的制备	33
2.2.2	Co 基催化剂催化 AOX 模型化合物 4-氯-愈创木酚的光降解	35
2.2.3	FeNi/CMC-NFC 催化剂对可吸附氯的水热脱毒机理研究	38
2.2.4	羧甲基壳聚糖负载 Fe/Pd 纳米催化剂的制备及其对 2,4-二氯苯	

酚脱氯还原的研究·····	38
2.2.5 磷酸化壳聚糖负载 Fe/Pd 纳米催化剂的制备及其对 2,4-二氯苯酚脱氯还原的研究·····	45
2.2.6 Fe/C 基纳米催化剂的制备及其光解 2,4-二氯苯酚研究·····	48
2.2.7 造纸污泥基生物炭的制备及其用于含铬废水处理及氢化糠醛·····	61
2.2.8 造纸污泥中典型污染物苯酚乳化物的水热转化·····	69
2.2.9 造纸污泥水热炭化制备吸附材料及其对磷吸附过程机理的研究·····	72
第 3 章 制药污泥热水解-湿式氧化耦合处理与资源化利用关键技术及示范 ·····	76
3.1 制药污泥热水解-湿式氧化耦合处理与资源化利用关键技术研究·····	77
3.1.1 制药污泥热水解处理实验研究·····	77
3.1.2 制药污泥湿式氧化处理实验研究·····	81
3.1.3 制药污泥湿式氧化处理催化剂研究·····	88
3.1.4 典型污染物湿式氧化降解实验研究·····	98
3.1.5 氧气内循环自吸式湿式氧化反应器研制·····	106
3.1.6 热水解-湿式氧化耦合处理技术研发·····	111
3.2 制药污泥热水解-湿式氧化耦合处理与资源化工程示范·····	114
3.2.1 工程示范装置的搭建和调试·····	114
3.2.2 工程示范装置的运行效果·····	115
3.2.3 氧化液作为有机碳源资源化利用的效果·····	118
3.2.4 污泥残渣作为陶粒辅料资源化利用的效果·····	121
3.2.5 技术效益分析·····	121
第 4 章 制革污泥资源化与毒害组分安全转化关键技术及示范 ·····	123
4.1 制革污泥减量化研究·····	123
4.1.1 制革污泥减量化实验方案设计·····	123
4.1.2 制革污泥减量化实验结果分析·····	124
4.2 制革污泥资源化利用技术·····	130
4.2.1 制革污泥蛋白质的提取及其性能研究·····	130
4.2.2 制革污泥蛋白质基阻燃剂的合成及其阻燃整理棉织物·····	136
4.2.3 蛋白质基阻燃棉织物涂层性能·····	137
4.2.4 蛋白质基阻燃剂 FR-P 对棉织物阻燃整理·····	144
4.2.5 制革污泥上清液厌氧发酵产酸研究·····	147
4.2.6 制革污泥生物炭的制备及其应用·····	153
4.3 制革污泥中的重金属铬的固化·····	164
4.3.1 ZnO 与 TiO ₂ 协同安全固化制革污泥中的重金属铬·····	164

4.3.2	CaO 氧化 Cr_2O_3 的机制研究	174
4.3.3	MgO 与黏土的引入及资源化利用	178
第 5 章	工业酚基精馏釜残资源化与无害化及工程示范	184
5.1	酚基釜残成分分析	186
5.1.1	煤化工酚基釜残深拔轻组分分析	186
5.1.2	煤化工酚基釜残深拔重组分分析	188
5.1.3	煤化工酚基釜残灰分分析	191
5.1.4	酚基釜残资源化利用的意义	193
5.2	长支链烷基酚精馏釜残资源化转化与示范	194
5.2.1	烷基酚釜残改性道路沥青配比优化	195
5.2.2	烷基酚釜残改性道路沥青结构表征分析	196
5.2.3	烷基酚釜残改性道路沥青资源化利用机理分析	197
5.2.4	本节小结	199
5.3	煤化工短侧链酚基釜残轻质混合酚制备镁碳砖专用酚醛树脂	200
5.3.1	釜残基酚醛树脂合成	201
5.3.2	混合酚酚醛树脂酸碱催化路线选择与模拟	209
5.3.3	模拟混合酚制备酚醛树脂工艺优化	211
5.3.4	本节小结	216
5.4	深拔轻质混合酚酚醛树脂合成、改性以及釜残基镁碳砖的制备	217
5.4.1	深拔轻质混合酚酚醛树脂合成与工艺优化	217
5.4.2	深拔轻质混合酚基树脂的热稳定改性	219
5.4.3	深拔轻质混合酚制备镁碳砖用树脂的普适性和放大工艺	224
5.4.4	本节小结	228
5.5	煤基活性炭黏结剂/多孔新型碳材料制备及其对有机污染物的 吸附性能探究	229
5.5.1	酚基釜残重质组分制备煤基活性炭黏结剂	229
5.5.2	活性炭对有机污染物的吸附性能探究	237
5.5.3	本节小结	244
第 6 章	共性技术凝练及污泥/釜残资源化利用与安全转化经济性评价	245
6.1	共性技术凝练与集成	245
6.1.1	水热技术在工业污泥的减量化和无害化中的应用	245
6.1.2	其他手段对水热技术的强化与协同	245
6.1.3	工业污泥的水热-发酵耦合处理技术	247
6.1.4	污泥/釜残的高温热转化共性技术	248
6.1.5	污泥/釜残热转化过程的热能循环回用技术	249

6.1.6	污泥/釜残热转化制备功能碳材料技术·····	249
6.1.7	模块化、智能型、集成式核心关键装备技术·····	251
6.2	污泥/釜残无害化资源化的技术经济性分析与生命周期评价·····	253
6.2.1	造纸污泥 AOX 洗脱与高温堆肥经济性分析·····	253
6.2.2	造纸污泥包裹预处理-回用技术经济性分析·····	256
6.2.3	制药污泥湿式氧化法处理经济性分析·····	257
6.2.4	酚基精馏釜残资源化利用经济性分析·····	258
6.2.5	制革污泥资源化利用与铬 100%安全转化经济性评价·····	264
6.2.6	污泥/釜残无害化和资源化的生命周期评价·····	265
6.3	污泥/釜残无害化资源化技术的商业化推广模式·····	270
6.3.1	商业化模式分析与创新模式构建·····	270
6.3.2	基于四种工业固废提出几种具体的商业化推广创新模式·····	270
参考文献·····		275

第 1 章

工业污泥及精馏釜残概况

1.1 产排特性及特征污染物

1.1.1 造纸污泥的产排特性

1) 造纸污泥数量分布

据统计,每生产 1 t 纸约产生含水率 80%的造纸污泥 1.2 t。图 1-1(a)为 2006~2020 年间,我国纸及纸板的生产和消费量,可估算仅 2020 年我国造纸污泥的排放量就已经达到 13512 万吨。图 1-1(b)为 2020 年我国纸及纸板产量超 100 万吨的各省份产量占比图,可见,造纸企业主要分布在东部省份,也大致反映出我国造纸污泥也主要分布在东部和中部地区。

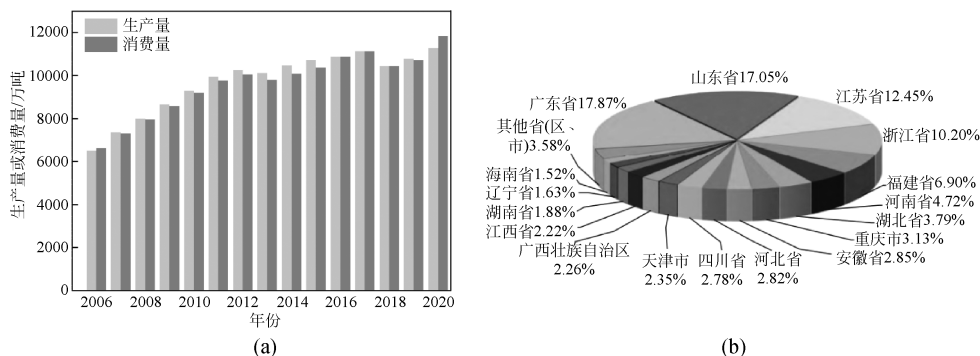


图 1-1 (a) 2006~2020 年我国纸及纸板年生产量和消费量; (b) 2020 年我国主要省(区、市)纸及纸板产量比例

2) 造纸污泥的来源

制浆造纸行业的污泥包括二次纤维利用过程中产生的脱墨污泥、碱回收车间白泥及废水处理污泥。其中,碱回收过程中产生的白泥,近年来得益于真空脱水设备效率的显著提升,其固含量已能稳定达到 70%以上。这一变化使得白泥在脱硫、制造造纸填料、作为塑料制品填充物以及制作建材等领域的应用成为可能,

并且已有一些企业成功将其付诸实践。

3) 造纸污泥的性质

造纸污泥成分复杂，有机成分主要包括纤维素、半纤维素和木质素等，无机成分主要包括氧化物及含氮、磷的无机盐。与其他工业废水污泥有明显的区别，造纸污泥主要有以下几方面特点：①高含水率；②氮磷等养分的污染；③毒害成分对环境的影响。

4) 造纸污泥中可吸附有机卤代物（AOX）的产生过程

造纸污泥产生于整个造纸工业体系的末端，为了提升纸浆的白度，漂白工序成为必要环节。当前，我国主要采用元素氯（CEH）漂白方法，占比高达 90%，而无元素氯（ECF）漂白则作为辅助手段，约占 10%。这两种漂白方法在初期溶解阶段都会生成具有强氧化性的物质——次氯酸（HClO）。当亚氯酸盐被次氯酸氧化时，会重新生成二氧化氯，这部分二氧化氯将继续与木素及木素被氧化后形成的碎片发生反应，氯离子则由于亚氯酸盐的氧化而不断生成。因此，由于越来越多的亚氯酸盐转化为二氧化氯，整个二氧化氯漂白效率不断提高。酚型木素结构与二氧化氯的反应速度远超非酚型木素结构，因此，在二氧化氯漂白过程中，酚型木素会首先被氧化。次氯酸则进一步与氧化后的木素碎片反应，形成 AOX。

1.1.2 制药污泥的产排特性

制药行业所产生的污泥量呈逐年递增态势。浙江临海医化园区作为国家级化学原料药基地的核心区域，是国内化学原料药与医药中间体产业的集聚地之一。其研发基地为同济大学-华海药业环境保护与工程研究所。该区域制药污泥的年产出量已逾 100 万吨，且制药产业仍处于持续快速发展阶段。制药污泥整体产量规模较大，单一企业（脱水污泥）的日产量通常处于 3~5 t、7~8 t 区间。

制药污泥具有以下几个特点：①脱水困难，尤其是生物制药废水产泥量大，污泥中微生物细胞体内含水量高。②制药污泥微生物中胞外聚合物（EPS）吸附了大量污染物，化学制药污泥中还含有重金属；制药污泥成分复杂，毒性大；生化降解困难。有机物浓度高，色度高，含难降解的对微生物有毒性的物质。③特别是抗生素制药污泥环境风险高；根据最新数据，2020 年中国抗生素产量达到 22.3 万吨（图 1-2），且市场需求量为 22.92 万吨，抗生素产量逐年增加；抗生素制药污泥生物毒性大。污水污泥中抗生素和高浓度有机物含量高，容易使好氧细菌中毒。④高浓度的有机物使污泥厌氧处理难以达标，对环境和生物的危害性大，因而制药污泥被列入《国家危险废物名录》，属于 HW02 医药废物类别。

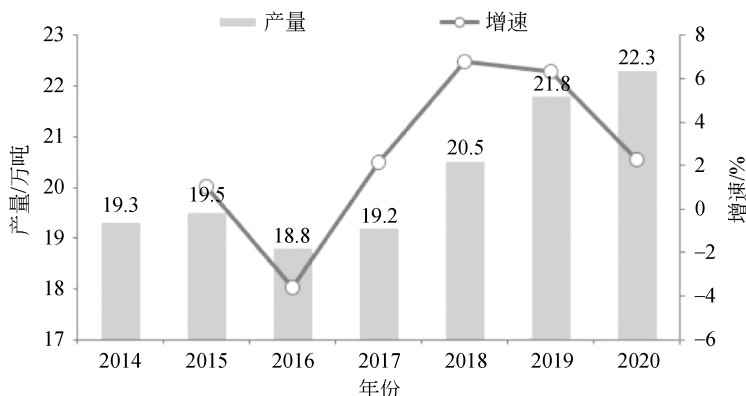


图 1-2 2014~2020 年中国抗生素产量及增速变化情况

引自华经情报网

1.1.3 制革污泥的产排特性

我国不仅是世界上重要的原皮进口国，同时也是皮革出口国，皮革及其制品广泛应用于家具、汽车、服装等多个领域。我国制革行业产地分布如图 1-3 所示，其中河北七大县域皮毛产业集群，包括辛集市皮革产业集群、肃宁裘皮产业集群、无极县皮革产业集群、枣强大营毛皮产业集群、蠡县皮毛市场、阳原县皮毛产业集群、昌黎毛皮产业集群，年交易额超千亿元。2017 年，我国的皮革产量折合标准皮为 7000 万张，约占全球皮革总产量的 23.33%，这一数字不仅体现了我国皮革产业的规模，也凸显了其在全球皮革市场中的重要地位。随着我国制革工业的发展，也带来了制革污水、制革污泥和废皮屑等废弃物对环境的污染问题，每 1000 t 制革综合废水经处理，会产生 5 t 含水率为 80% 的制革污泥。制革工业每年产生约 250 万吨固体废弃物，其中包括每加工 1 吨生皮产生约 150 kg 的污泥、非铬副产物 80 多万吨、含铬副产物 70 多万吨、7.5 万吨铬泥（含 Cr_2O_3 约 10%），以及制革污泥 100 多万吨。2022 年，在皮革生产过程中，全国城市及县城污水厂产生的污泥量已突破 6000 万吨（以含水率 80% 计），并且继续保持逐年增长的趋势。

制革污泥来源于常规水处理工艺：一级处理形成的污泥，占总污泥的 85% 以上，其中污水中的总悬浮固体（TSS）平均浓度 2500~3500 mg/L，脱硫形成的污泥中， S^{2-} 平均浓度 150 mg/L；二级处理的剩余污泥，占总污泥的 15%。

制革过程中，鞣制环节是污泥产生的主要来源之一（图 1-4）。其原理在于，鞣剂能够渗透到皮革内部，通过溶剂的活性组分或活性基团与生皮胶原分子链上的官能团发生化学反应，从而在胶原蛋白质的多肽链间构建起交联键，进而增强胶原蛋白质结构的稳定性。在皮革生产中，铬鞣法通过铬配合物与生皮胶原中的

羧基（特别是天冬氨酸和谷氨酸残基上电离的羧基）发生牢固配位，形成大分子络合物。这一过程起到填充和稳定胶原结构的作用，显著提升皮革的耐湿热性、抗酶解能力及抗化学试剂性能。尽管目前铬鞣法广泛应用于皮革生产，但其对环境的影响促使研究者探索无铬或少铬鞣法。

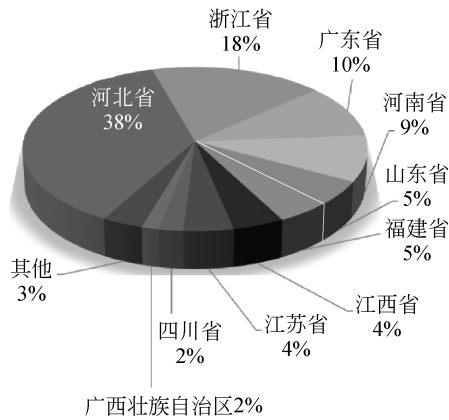


图 1-3 我国制革行业主要产地分布情况

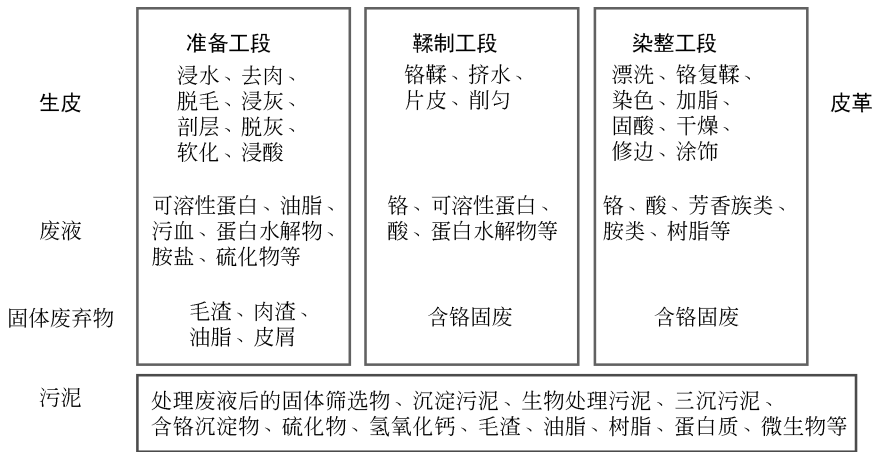


图 1-4 典型的皮革生产工艺流程及过程中产生的主要废弃物

1.1.4 精馏釜残的产排特性

精馏技术在石油化工、煤化工、精细化工、医药化工以及电池和通信材料等多个行业的分离工艺中得到了广泛应用。由于所处理的原料存在不同的杂质（如无机盐、同系物或重质组分等）或副反应（如结焦反应等），精馏操作过程中会产生釜残，即精馏釜残。精馏釜残，由于其来源分散、成分复杂多变，通常包含高

分子量的有机组分和/或无机成分的混合物,需要通过特定的处理方法进行无害化处理。据不完全统计,我国每年石油化工行业精馏釜残的产生量超过 100 万吨(按平均 0.1%釜残率计算,不含油泥),以重质组分、中间化学品等为主;煤化工行业精馏釜残的产生量超过 500 万吨,煤焦油产量 2700 万吨,其中粗酚油超 600 万吨,以沥青、芳烃、酚渣等为主,残渣率 20%~50%。精馏釜残被列入《国家危险废物名录》。据统计,工业有机危废达 7281.8 万吨/年,石油、煤炭、燃料等工业过程釜残占工业危废总质量的 12.8% (932 万吨/年)。

酚基釜残是一种含有大量酚类化合物的化工精馏有机剩余物,来源广泛且产量巨大,主要源自煤化工的粗酚精制过程、石化行业中的烷基酚生产以及生物质热解等深加工过程。具体而言,粗酚精制过程中产生的酚基精馏釜残主要以甲基、乙基等短支链为主,同时还含有一定量的多环酚;而烷基酚釜残则是烯烃与苯酚进行烷基化反应的副产物,其结构特点以单环和长链烷基为主。

以煤化工酚基精馏釜残为例,低阶煤通过焦化、气化、液化等工艺进行资源化利用时,随之产生大量含有高比例酚类物质的焦油,酚类化合物的质量分数可占中低温煤焦油的 20%~50%以上。工业上,煤焦油中的酚类物质常通过碱洗转化为酚盐,进而溶于水相。油水分离后,采用酸处理将酚盐还原,提取出粗酚混合物。随后,利用沸点差异,通过减压精馏对粗酚进行精制,最终分离得到各类酚类化合物。酚类物质作为重要的有机化工原料,用途十分广泛,如苯酚常用于合成树脂、双酚 A、工程塑料等,甲酚、二甲酚等也是医药、表面活性剂、农药等行业重要的有机合成中间体。除苯酚、甲酚、二甲酚外,粗酚混合物中杂酚的含量可达 4.6%,酚基精馏釜残渣主要来源于粗酚混合物减压精馏过程中塔釜残留的大量高沸点杂酚。根据相关资料,我国苯酚行业在 2022 年的产量为 344.95 万吨,同比增长 7.53%。考虑到粗酚中约 20%的釜残产量,可以推算出每年酚基精馏釜残产量超过 100 万吨。此外,实际生产中为了避免塔釜结焦以及提高釜残的流动性,酚基精馏釜残中往往会含有部分低沸点酚类化合物。

1.2 工业污泥热化学安全转化共性技术科学基础

1.2.1 污泥水热液化资源化利用

污泥直接热化学液化技术起源于美国,水热液化(HTL)技术与热解技术相比,不需要干燥,降低了成本,处于亚临界或超临界状态的水的溶剂性质发生显著变化,在一系列热化学反应(水解、脱羧)中起到重要作用,有利于大分子降解和小分子聚合。

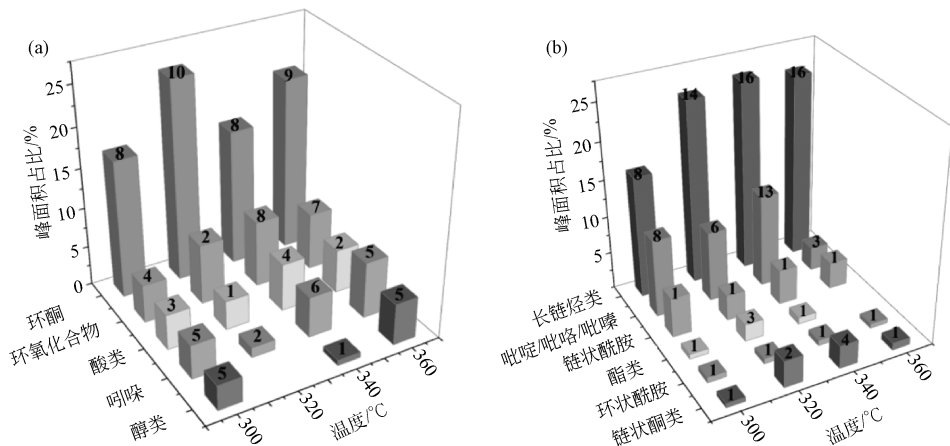
1. 造纸污泥水热液化制备平台化合物及生物燃料

造纸污泥 (paper mill sludge, PMS) 作为一种工业有害固体废物, 由于含水量高、有机质含量高、环境风险高, 传统工艺难以处理。水热液化 (HTL) 在将多种高含水量有机质 (包括各种污泥) 转化为燃料或高附加值化学品方面显示出良好的潜力。研究了 PMS 在不同反应温度下的转化趋势, 并依据气相色谱-质谱 (GC-MS) 分析结果, 将产物划分为几个主要类别。结果表明, 340℃ 时生物油的最高产率为 44% (wt/wt 干 PMS 无灰分), 并且该生物油产品含有 26% 以上的长链烃和 22% 的环酮, 具有转化为生物质平台化合物的潜力, 可作为造纸厂碱回收系统热回收的生物燃料。为进一步分析液相产物各组中具体的产物种类及含量, 将 HTL 生物油分为多糖衍生产品、脂类和蛋白质衍生产品、木质素衍生产品。

多糖衍生产品方面: 相较于其他类型的工业污泥, 造纸厂污泥中的纤维素含量高达 55% (以干重纸污泥计, wt/wt)。因此, 多糖衍生产品在生物油产品中含量相对较高。温度上升到 340℃, 产物只有 8 种, 结果如图 1-5 (a) 所示。这表明在此温度下, 糖的水解脱水异构化产生的酮很容易转化为酸和酰胺。高温水热环境下, 酮的稳定性显著降低, 易于与尿素反应生成环胺衍生物。故而, 提升尿素含量可促进环胺衍生物的形成。

脂类和蛋白质衍生产品: 脂类和蛋白质的溶解度随温度的升高而明显增加, 从而显著提高衍生物的转化率和相关产物的比例。温度超过 340℃ 时, 产品会发生脱羧和脱甲基化反应, 转化为其他物质, 如 CO 和 NH₃ 等, 结果如图 1-5 (b) 所示。这种降解不仅降低了生物油的产率, 而且改变了最终产物的组成。产品成分种类在 360℃ 时显著减少, 为生物油中有效成分的分离和纯化提供了可能性。

木质素衍生产品: 通过制浆过程、漂白阶段和厌氧发酵过程, 造纸污泥木质素含量远低于纸浆和原料。由于木质素含量较低且结构相对稳定, 木质素衍生产



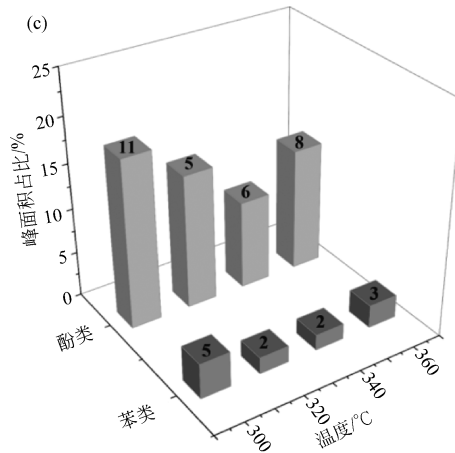


图 1-5 多糖液化生物油产品种类及相对含量 (a)、脂类和蛋白质液化生物油产品种类及相对含量 (b)、木质素液化生物油产品种类及相对含量 (c)

品不是生物油的主要成分。高温水热液化情况下（反应温度 $>340^{\circ}\text{C}$ ），产物种类的数量增加到 11 种，结果如图 1-5 (c) 所示。从平台化学应用的角度来看，产品组分种类越少，分离纯化效率越高，越有利于平台化合物的转化。

作者研究团队提出了更为全面的造纸污泥 HTL 反应途径，如图 1-6 所示。水

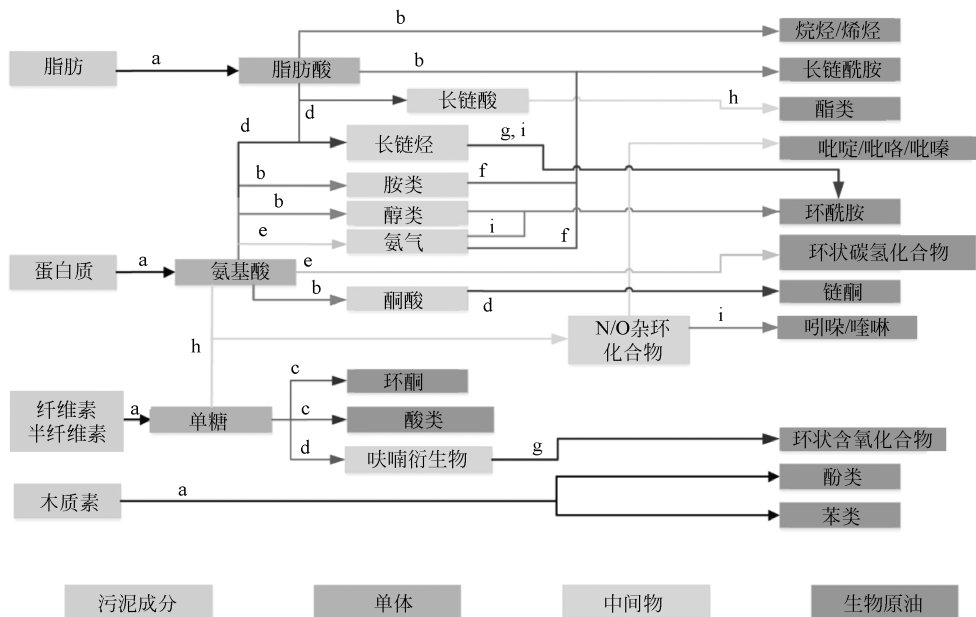


图 1-6 HTL 转化制浆污泥的可能反应途径

a. 水解; b. 脱酸; c. 分解; d. 脱水; e. 脱氨基作用; f. 氨解; g. 聚合; h. 美拉德反应; i. 环化反应

热转化过程中, 脂类、蛋白质、纤维素及木质素等主要有机成分分解为脂肪酸、氨基酸、糖及苯酚等单体。温度升高促使除苯酚外的单体发生脱羧/脱水反应, 生成长链碳氢化合物、胺类及少量乙醇。氨基脱氨产生游离氨和环烃。温度进一步升高后, 脂肪酸和胺等含氮组分与氨反应生成酰胺。除油酸酰胺由于水解反应与氨解反应的竞争外, 几乎没有其他酰胺可以被检测到。氨基酸与还原糖反应, 引发美拉德反应, 生成大量含氮杂环化合物, 如吡啶、吡嗪和吡咯。当温度在 250℃ 以上时, 醇、氨和长链烃的环化和缩合反应生成环胺, 酚类主要来源于木质素的降解。该反应路径系统阐释了造纸污泥水热液化生物油在 300~360℃ 温度区间内的组成特性与产率变化规律, 为污泥水热转化制备高附加值平台化学品提供了依据。

2. 制药污泥水热液化产物分析及 N 转化路径

水热液化实验在高压反应釜 (100 mL) 中进行, 将 15 g 原污泥样品 (含水量 68.5wt%) 置于烧杯中, 加入 33 mL 蒸馏水调配至含水率 90%, 室温搅拌混合均匀。然后把搅拌均匀的污泥置于高温高压反应釜中。密封反应釜, 使用循环水式真空泵抽真空 5 min, 确保压力低于 -0.09 MPa, 以彻底排除釜内空气。将反应釜加热至 300℃ (8.7 MPa)、320℃ (11.8 MPa)、340℃ (15 MPa) 和 360℃ (19 MPa), 每个温度下保持 30 min, 实验结束后冷却至室温。收集反应产物后, 对固体残渣和反应釜用二氯甲烷清洗得到固相产物和油, 为得到更多的油相, 用少量二氯甲烷对水相进行萃取得到油相和水相。油相和水相混合, 40℃ 减压蒸发除去其中的二氯甲烷, 蒸发后得到的产物为生物油。

1) 水热液化产物产率

水热温度对产品的产率和性能影响很大。生物油产率随着温度的升高 (300~360℃) 在 340℃ 达到最大值 39.6%; 转化率随着温度升高而升高, 但在 320~340℃ 之间转化率变化明显, 其他温度范围变化平缓。这说明在 320~340℃ 是污泥内有机物质液化的主要阶段。在 320~340℃ 区间内, 固体残渣的产率显著下降, 降幅约为 4%, 这进一步证实了在此温度范围内, 有更多的有机质被转化为生物油。尽管在 340~360℃ 区间内产油率有所下降, 但转化率却持续上升, 这表明部分生物油及水溶性有机物质在高温阶段被转化为气体。

2) 固体产物组分分析

图 1-7(a) 显示了青霉素污泥和 HTL 后的固体残渣中 N 的含量及 N 的去除率。随着 HTL 温度的升高, 固体残渣中的总氮减小, 相对 N 的去除率增加。在 300℃ 下已去除 69% 的 N, 以往的研究表明, 污泥中更多不稳定的氮在较低温度的 HTL 条件下释放到液相中。温度超过 300℃ 后固体残渣中的 N 含量降低得越来越平缓, 这是因为此时固体残渣中存在相对稳定的含氮官能团。360℃ HTL 处理后只有不到 20% 的 N 保留在固体残渣中, 其余 N 转化到了液相和气相中。

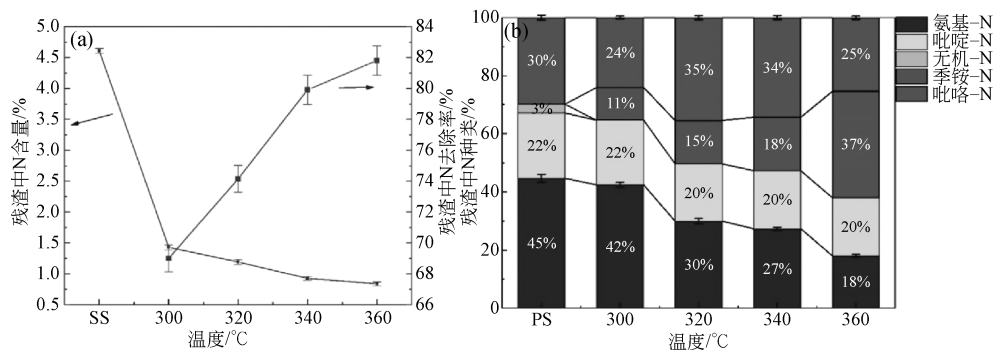


图 1-7 (a) 固体中的氮含量及氮的去除率; (b) 固体残渣中的 N 类分布

GC-MS 分析显示, 340℃ 的制药污泥 HTL 后生物油主要由五类化合物组成: ①含氮化合物; ②酮和醛; ③苯和苯酚; ④酸; ⑤其他。其中, 含氮化合物的峰面积占比达 47.28%, 是生物油中的主要成分。这一结果与生物油的通用成分分析一致, 如生物油通常包含醚、酯、醛、酮、酚、有机酸、醇等含氧有机物, 以及苯酚、蒽、萘等芳香烃化合物。在此生物油的成分分析中, 仅考虑了相对峰面积高于 0.5% 的化合物, 这些化合物的总峰面积占到了 80.69%, 涵盖了生物油中主要的化学族类, 如酚类、呋喃类、酸类、醛类、酮类、醇类等含氧化合物。大量的含 N 化合物来自青霉素污泥中的蛋白质和抗生素残留物。生物油中酸类化合物占比 17.82%, 位居第二, 这归因于亚临界水状态下介电常数的降低。另外, 苯酚类化合物占比高达 13.52%, 这可能与青霉素污泥中碳水化合物的分解有关。剩余的则是主要成分为含氧化合物的其他和未知类 (14.81%) 及少部分的醛和酮 (6.57%)。

3) 生物油中 N 元素转化

结合不同生物油的 GC-MS 结果, 对生物油中 N 元素的转化进行分析。生物油中含氮化合物主要分为 3 类: ①杂环-N; ②胺基-N; ③腈基-N。根据胺基-N 化合物和杂环-N 化合物的比例把生物油分为两组, 第二组的胺基-N 化合物明显比第一组更多, 这意味着更高的温度会使胺基-N 类化合物增加。值得注意的是, 尽管第二组中杂环-N 的相对含量有所下降, 但这并不意味着其总量有所减少。在 HTL 温度达到 300℃ 时, 生物油中就已存在大量的胺基-N 类化合物。这是因为蛋白质在较低温度 (<300℃) 下已大量水解, 其分解过程也会导致吡啶、吡嗪等含氮环化合物大量生成, 结果如图 1-8 所示。随着 HTL 温度进一步升高, 胺类物质与碳水化合物 (如还原糖) 的相互作用, 以及蛋白质的持续分解, 同样会导致含氮环化合物 (如吡啶、吡嗪等) 大量出现。

总氮包括 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 等无机氮以及蛋白质、氨基酸和有机胺等有机氮。水相中总氮和有机氮含量较高, 源于污泥中的有机氮 (Org-N) 和无机氮 (Inorg-N) 在水热过程中水解转化为 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N。总氮 (TN)

浓度从 300℃ 时的 3530 mg/L 降低至 360℃ 时的 3220 mg/L, 这归因于高温 HTL 条件下含氮中间体向生物油的转化, 与生物油中含氮化合物的大量存在相吻合。 NO_3^- -N 含量在 300℃ 时的 44.7 mg/L 增加至 360℃ 时的 112 mg/L, 这是因为可溶性 Org-N 先转化为 NH_4^+ -N 然后 NH_4^+ -N 通过氧化还原转化为 NO_3^- -N。总的来说, 整个水热过程中, 液相 TN 浓度是下降状态, 不过水相中的有机氮仍是主要部分, 因此优化 HTL 条件和工艺设计使得更多的水溶性有机物向生物油转换是很有必要的。 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 的浓度总和小于 TN 的 1%, 因此这里不做讨论。

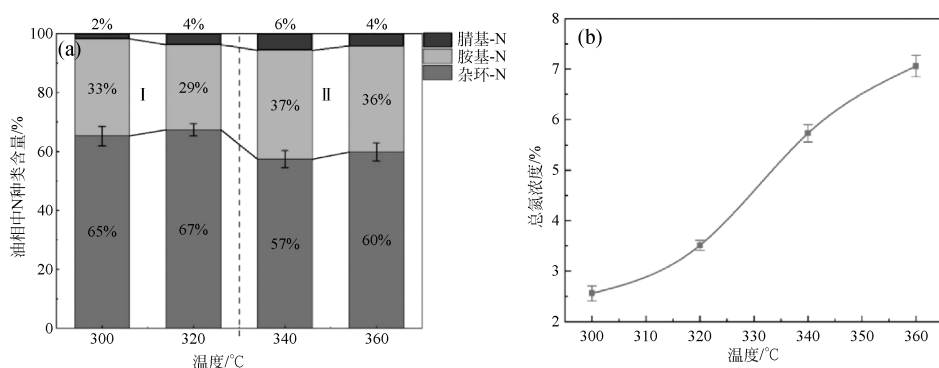


图 1-8 (a) 生物油中不同氮化合物的含量; (b) 生物油中的总氮浓度

4) 水热液化过程中 N 元素的转化路径

综合上述内容, 对水热过程中 N 转化途径进行总结分析, 如图 1-9 所示。青霉素污泥 (PS) 中的 N 元素主要以氨基-N (45%)、吡咯-N (30%)、吡啶-N (22%) 和无机-N (3%) 四种形式存在。首先, 在 HTL 升温过程 ($<300^{\circ}\text{C}$) 中, 相对不稳定的无机氮水解形成 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N。氨基-N 中的不稳定成分会在水相环境中分解为可溶性的 Org-N, 随后 Org-N 经过脱氨基作用转化为 NH_4^+ -N。在 HTL 过程温度超过 300°C 后, 部分 NH_4^+ -N 会通过氧化还原反应进一步转化为 NO_3^- -N。另外, 氨基-N 中的相对稳定部分在升温过程 ($<300^{\circ}\text{C}$) 中通过环化和聚合形成了更稳定的杂环-N 化合物如吡啶-N、吡咯-N 和季铵-N。在随后的 HTL 过程中, 部分吡啶-N 会直接形成季铵-N。生物油中的胺基-N 类化合物同样来自氨基-N 中较稳定的蛋白质-N 的水解, 在较高温度 HTL 条件下, 氨基-N 和碳水化合物通过美拉德反应产生含氮环化合物 (吡啶、吡咯等), 同时胺基-N 通过 Diels-Alder 反应形成杂环-N。油相中的脂基-N 是因为烷基胺的脱氢而产生, 另外, 360°C HTL 条件下发现气体产物相对增多, 这是因为部分脂基-N 裂解转化为 NH_3 。