

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2021.05.009

## 垃圾渗滤液污泥的有机结构对热解行为的影响

刘 鹏, 刘 莉, 周政忠, 呼和涛力, 袁浩然, 郑 涛

(常州大学 城乡矿山研究院, 江苏 常州 213164)

**摘要:**热解是垃圾渗滤液污泥达到减量化、无害化、资源化处置的有效方式之一。试验通过污泥固定床热解分析不同温度下热解产物分布及热解气组分,利用固体核磁测定污泥有机碳结构、热失重分析仪分析污泥的热失重行为,系统地阐释垃圾渗滤液污泥有机碳结构对其热解行为的影响规律。结果表明,污泥中的 H/C 原子比高达 1.97,乙基碳比例为 20.98%,脂肪碳链较长,与杂原子相连的脂肪碳比例为 22.99%,其两个热失重速率最大峰在 247 ℃与 298 ℃处。在 400~600 ℃温度内,热解挥发分形成动态稳定,热解产物产率保持动态平衡,H<sub>2</sub>与甲烷释放速率在 500 ℃时达到最大值。600 ℃后,焦油中的长链烃与热解水发生二次裂解重整反应,半焦气化反应加剧,热解气产率不断增加,CO 释放速率不断增加。

**关键词:**污泥热解;有机碳结构;热解产物分布;热解气组分

中图分类号:X 705

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2021)05-0069-08

## Effect of Organic Structure on Pyrolysis Behavior of Sewage Sludge from Landfill Leachate

LIU Peng, LIU Li, ZHOU Zhengzhong, Huhetaoli, YUAN Haoran, ZHENG Tao

(Institute of Urban and Rural Mining, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:**Pyrolysis is one of effective method for reduction, innocuity and resource utilization for sewage sludge from landfill leachate. Pyrolysis experiments were carried out in a fixed bed reactor and product distribution and gas composition were analyzed. The carbon structure and thermogravimetry analysis were monitored by <sup>13</sup>C solid nuclear magnetic resonance (<sup>13</sup>C NMR) and thermogravimetry analyzer, respectively. The effect of organic carbon structure in sewage sludge on pyrolysis behavior is expressed in detail. The results show that the aliphatic carbon chain in sewage sludge is long seen from 1.97 of H/C ratio and 20.98% of ethyl carbon. The heteroatom-linked aliphatic carbon in sewage sludge is high(22.99%) so that the maximum peak value of DTG is at 247 ℃ and 298 ℃. The pyrolysis volatiles formation reached dynamic stability in the temperature range 400—600 ℃. Pyrolysis prod-

收稿日期:2021-07-07。

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2018YFC1901203);国家自然科学基金资助项目(51906021, 51703014)。

作者简介:刘鹏(1989—),男,安徽石台人,博士,讲师。E-mail: liupeng@cczu.edu.cn

引用本文:刘鹏,刘莉,周政忠,等.垃圾渗滤液污泥的有机结构对热解行为的影响[J].常州大学学报(自然科学版),2021,33(5):69-76.

uct yield maintained dynamic equilibrium.  $H_2$  and methane release rate reached the maximum at 500 °C. The long chain hydrocarbon in tar and pyrolysis water undergo secondary pyrolysis and reforming reaction after 600 °C. Char gasification reaction intensifies result in the increment of pyrolysis gas yield. CO release rate increases continuously.

**Key words:** pyrolysis of sewage sludge; organic carbon structure; pyrolysis product distribution; gas composition

城市生活垃圾的处理方式主要是简单堆放、填埋,因此产生了大量的垃圾渗滤液。垃圾渗滤液的危害很大,需要深度处理方可排放。随着垃圾渗滤液处理需求的增大,其污泥量也逐年递增<sup>[1]</sup>,垃圾渗滤液污泥的减量化、无害化、资源化利用深受关注。热化学转化通常分为热解、气化和燃烧,不仅可以对污泥进行减量化处置,而且还可以将污泥中的微生物、病菌高温杀死,使之无害化<sup>[2-4]</sup>。

污泥的热解是在无氧条件下通过加热将污泥中有机大分子裂解成可燃气体、焦油与生物炭<sup>[5]</sup>。可燃气体可以作为生物燃气进行供能<sup>[6]</sup>,生物炭可以作为多孔吸附材料应用于生态修复与土壤改良<sup>[7-8]</sup>。热解相对于其他两种热化学方法(气化和燃烧)更清洁高效,可以实现污泥的高度资源化利用。近几年来,污泥的热解制气<sup>[9]</sup>、热解制炭<sup>[10-11]</sup>是污泥资源化利用的主要方式,热解过程中不可避免地产生焦油,污泥热解焦油质量不高,利用相对较难,焦油的产生不仅对热解设备有一定的腐蚀、堵塞作用,而且富含芳烃等致癌分子,对人体可造成不可逆的伤害<sup>[12-13]</sup>。另外,焦油的裂解气化产生可燃气体,可以提高可燃气体的热值与质量<sup>[14-16]</sup>。因此,污泥热解工艺中,需要尽可能地减少焦油的产生,改善热解气与生物炭的质量。

在热解过程中,热解产物的分布与污泥热化学性质有很大关联<sup>[17]</sup>,近几年来,大量研究关注于热解过程中热解气形成机制<sup>[18]</sup>、热解气的质量<sup>[19]</sup>、焦油的减量<sup>[20]</sup>、生物炭微结构的演绎与热解工艺条件<sup>[21]</sup>的关系。通过热解温度的改变、与其他有机物共热解的方法<sup>[18]</sup>,可以提高氢气等可燃气体组分的变化,降低焦油量,甚至改善生物炭多孔结构及其利用过程中的吸附性能<sup>[22]</sup>。然而,在污泥有机结构与热解行为之间的关系研究中,主要是对于污泥有机官能团进行研究<sup>[23]</sup>,揭示污泥表面有机官能团在热解过程中的演绎。同时,一些学者<sup>[24-25]</sup>也利用固体核磁研究污泥在堆肥过程中的有机结构演绎,很少有研究深入阐释污泥中的有机结构对其热解行为的影响规律。

通过固体核磁对垃圾渗滤液污泥有机碳结构进行分析,结合分峰拟合的方法<sup>[26-27]</sup>对污泥中各个类型碳进行半定量计算,借助其热失重行为,深入阐释热解产物分布、热解气相产物逸出规律与有机碳结构的关系,揭示污泥热解行为与其有机碳结构的对应机制。为污泥热解技术的发展提供理论数据,为其减量化、无害化、资源化利用提供技术支撑,助推“无废城市”建设,促进绿色发展。

## 1 试验部分

### 1.1 材料与试剂

试验所用的试剂甲苯(AR)、二氯甲烷(AR)由 Aladin 试剂公司提供;污泥取自常州某垃圾填埋场渗滤液处理中心,基本成分分析见表 1。

表 1 污泥的基本成分分析

Table 1 Fundamental analysis of sewage sludge

样品	工业分析(干基)			元素分析(干燥无灰基)				
	$\omega$ (灰分)	$\omega$ (挥发分)	$\omega$ (固定碳)	$\omega$ (C)	$\omega$ (H)	$\omega$ (N)	$\omega$ (S)	$\omega$ (O)
污泥	30.11	58.44	11.45	48.53	7.97	7.94	0.89	34.67

1.2 试验方法与设备

1.2.1 热解试验方法与装置

热解试验在定制的管式热解炉中进行,试验示意图如图 1 所示。称取 5 g 的污泥置于圆柱型石英杯中,将石英杯缓慢放入到直径为 40 mm 的石英管反应器中,底部有支架支撑使得石英杯处在恒温加热区。通入 90 mL/min 的氮气作为载气保持污泥热解在惰性气氛中进行。管式热解炉以 10 ℃/min 的速度上升至指定温度并保持 10 min,然后空冷至室温。液相产物通过冰水混合物冷却得到。称量石英杯中半焦的质量,采用甲苯冲洗黏附在石英管、液相产物接收器壁上的产物,通过称量法,分析液相产物质量,根据美国标准 ASTM D95 分析液相产物中水的质量,利用差减法计算热解气质量,从而计算热解半焦产率、热解焦油产率、热解水产率、热解气产率,见式(1)~式(4),各组分气体释放速率见式(5)。

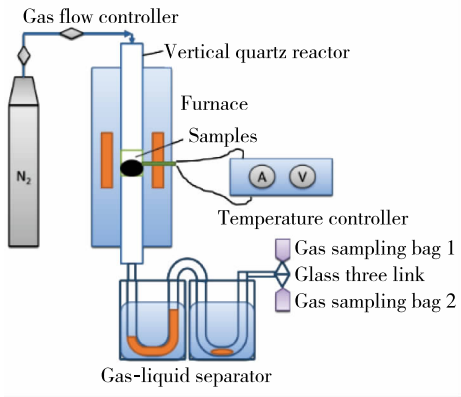


图 1 立式固定床热解反应系统示意图

Fig.1 Diagram of the vertical fixed-bed reactor system

热解半焦产率

$$\tau_w_c = \frac{m_{c,daf}}{m_{s,daf}} \times 100\%$$

热解焦油产率

$$\tau_w_t = \frac{m_{t,daf}}{m_{s,daf}} \times 100\%$$

热解水产率

$$\tau_w_w = \frac{m_{w,daf}}{m_{s,daf}} \times 100\%$$

热解气产率

$$\tau_w_g = 100\% - \tau_w_c - \tau_w_t - \tau_w_w$$

各组分气体释放速率

$$\gamma_i = \frac{90 \times \varphi_i}{\varphi(N_2) \times m_s}$$

式中: $m_{c,daf}$ 、 $m_{t,daf}$ 、 $m_{w,daf}$ 、 $m_{s,daf}$ 分别为干燥无灰基下半焦、焦油、水和污泥的质量; $\gamma_i$ 为气体组分*i*的释放速率,mL/(min·g); $\varphi_i$ 为气体组分*i*的体积分数; $\varphi(N_2)$ 为气体组分 $N_2$ 的体积分数。

1.2.2 分析方法与设备

污泥的热失重行为采用美国 Perkin Elmer 公司生产的热失重分析仪(Pyris 1 TGA)分析,在 20 mL/min 的高纯氮载气下,以 10 ℃/min 的升温速率升至 800 ℃。污泥的有机碳结构采用安捷伦核磁共振仪(Agilent 600 DD2)进行分析。污泥热解气组分( $H_2$ , $CO$ , $CO_2$ , $CH_4$ )采用盘诺 A91 气相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 热失重分析

使用热失重仪分析,充分了解垃圾渗滤液污泥的热解失重规律,其热失重(TG)与热失重速率(DTG)变化曲线如图 2 所示。

由图 2 可知,垃圾渗滤液污泥热裂解过程可分为 3 个阶段。第 1 阶段在小于 200 ℃时,主要反应为脱水反应,污泥中的游离水大部分脱除,结合水部分脱除,一些不稳定的含氧官能团随脱水反应解析出。第 2 阶段在 200~600 ℃,主要反应为热裂解与热聚合反应,此间当温度在 200~300 ℃热裂解速率大于热聚合速率,以热裂解反应为主,热失重速率在 300 ℃左右达到最大值,污泥的最大失重速率峰有 2 个,可能由于污泥中直链化合物的 C—O 键与 C—C 链的断裂所致;在 300~600 ℃热聚合速率大于热裂解速率,以热聚合反应为主,主要为芳烃的聚合伴随着侧链的断裂。第 3 阶段在大于 600 ℃时,主要反应为聚合反应,热失重速率降至最低。从图 2 中可以看出,热解温度在 700 ℃时,有微弱的热失重现象,可能由于碳化脱氧反应导致。

污泥热失重速率变化分峰拟合如图 3 所示,热解主要反应阶段在 300~600 ℃,分为 5 个拟合峰,其峰面积比例( $A_p$ )与每个峰对应的中间温度( $t_p$ )见表 2。峰 1 中间温度为 200 ℃,主要反应为羧酸的分解反应与弱的 C—O 键断裂,其比例较少,为 3.25%;峰 2 中间温度为 247 ℃,主要反应为污泥中直链上 C—O, C—N, C—S 键的断裂;峰 3 中间温度为 295 ℃,主要反应为污泥中直链上 C—C 键的断裂。从污泥的元素分析可以看出,污泥中有机组分 H/C 比为 1.97,说明污泥中的直链较长,其杂原子主要是 O 与 N,体现在污泥 DTG 曲线上的就是其峰值有 2 个,分别在 247, 295 ℃处,污泥的热裂解反应主要是直链上 C—C, C—O, C—N 键的断裂,所以峰 2 和峰 3 的峰面积比例为 31.79%, 37.69%。由于污泥直链较长的缘故,其 C—C, C—O, C—N 键键能相对较低,裂解速率最大的温度较生物质、褐煤要低。污泥中 O, N 含量较高,芳烃侧链中的热稳定性低的 C—C, C—O, C—N 键断裂主要发生在 351 ℃上下,其裂解比例为 18.06%。443 ℃主要为芳烃缩合反应,该温度下裂解比例为 9.21%。

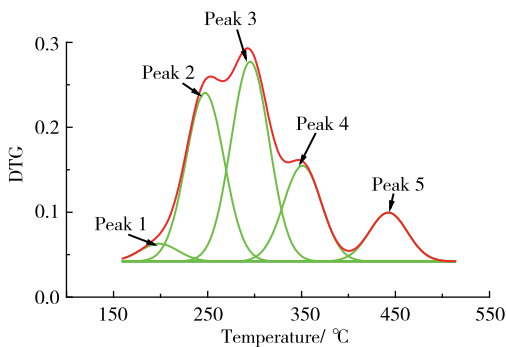


图 3 污泥热失重速率变化分峰拟合图  
Fig.3 DTG fitting curve of sewage sludge

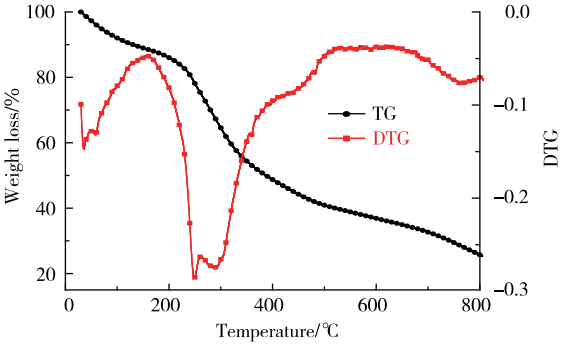


图 2 污泥热失重与热失重速率变化曲线

Fig.2 TG and DTG curves of sewage sludge

表 2 污泥 DTG 分峰拟合结果		
Table 2 DTG fitting curve results of sewage sludge		
峰序号	$t_p/^\circ\text{C}$	$A_p/\%$
1	200	3.25
2	247	31.79
3	295	37.69
4	351	18.06
5	443	9.21

2.2 有机碳结构分析及其对热失重行为的影响规律

从垃圾渗滤液污泥的热失重行为来看,与其他有机固体废物相比,其热解存在一定的特殊性,必然存在特殊的有机结构。利用<sup>13</sup>C NMR 分析了污泥的有机碳结构,其图谱如图 4 所示。

从图 4 可以看出,按照化学位移区分垃圾渗滤液污泥的有机碳结构可以分为脂肪族碳(0~100)、芳香族碳(105~155)和羰基碳(155~220)。其主要结构为脂肪族碳,其次是芳香族碳,羰基碳比例也比较高,尤其是存在共轭作用的羧基碳、醛基碳(175)。通过分峰拟合与参考文献[25-27],可以得到不同碳类型对应的化学位移及其比例,见表 3。

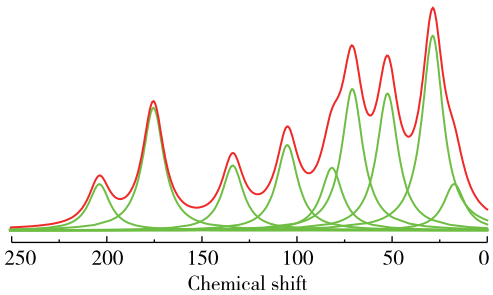


图 4 污泥<sup>13</sup>C NMR 谱及其分峰拟合图

Fig.4 Fitting curves for <sup>13</sup>C NMR spectrum of sewage sludge

表 3 污泥碳类型分配及分峰拟合结果

Table 3 Carbon type assignment and results of fitting curve of sewage sludge

序号	化学位移	碳类型	文献出处	面积分数/%
1	18	甲基碳	[26-27]	4.74
2	29	乙基碳	[26-27]	20.98
3	52	季碳	[26-27]	15.26
4	71	氮连脂肪碳	[25-26]	15.92
5	82	氧连脂肪碳	[26-27]	7.07
6	105	质子芳香碳	[26-27]	9.68
7	134	芳香桥碳	[26-27]	7.36
8	150	与氧相连的芳香碳	[26-27]	0.04
9	175	共轭的羧基碳、醛基碳	[26-27]	13.83
10	204	酮基碳	[25-26]	5.13

由表 3 可以看出,在化学位移为 29 处的峰面积比例最大,为污泥中总碳的 20.98%,说明污泥中直链较长,乙基碳比例较高,所以其脂肪碳的裂解温度相对较低,为 295 ℃。与杂原子相连的脂肪碳比例较大,为 22.99%,由于脂肪碳链较长,其键能较弱,裂解温度在 247 ℃上下。从热失重分峰面积上来看,峰 3 的面积比例要大于峰 2 的面积比例,说明 C—C 键的断裂要高于 C—O, C—N 键的断裂,从碳结构上来看,脂肪碳的比例要高于与杂原子相连的脂肪碳比例。由于羰基碳的共轭作用,其键能相对较高,主要在 351 ℃左右发生裂解反应。由于污泥中的共轭的羰基碳比例为 13.83%,其断裂峰面积比例为 18.06%。然而,污泥中芳香碳比例相对不高,其侧链断裂峰面积比例仅为 9.21%。

2.3 有机碳结构对其热解产物分布规律的影响

垃圾渗滤液污泥经过热解得到热解气、热解焦油、热解水与热解半焦,其产物产率在 300~800 ℃变化规律如图 5 所示。

由图 5 可知,污泥在热解过程中热解产物分布在不同温度条件下发生了一定的变化,随着温度的升高,污泥热解焦油产率先升高再降低,在 400 °C 处存在一个最大值;半焦产率降低,热解水产率降低,热解气产率升高。结合表 3 中污泥的有机碳结构,其对热解产物分布影响规律为:

1) 热解半焦产率。如前所述,热解反应随温度的升高,裂解作用逐渐增强,其弱键结构如脂肪族结构中的 C—O, C—N, C—C 键,在 300 °C 之前逐渐地断裂,热失重速率不断升高,半焦产率下降。当温度提高至 600 °C 时,其芳香侧链断裂完全,残留的结构热稳定性强,半焦产率减少缓慢。600~800 °C 热解,半焦产率在 15% 左右。

2) 热解水产率。污泥中热解水产率在 300 °C 达到最大,这与热失重速率在 297 °C 达到最大相对应。由于污泥中的 H/C 比较高,乙基碳比例达 20.98%,其脂肪族 C—O 键键能较弱,其热解温度在 247 °C,这就使得热解水的形成主要在 300 °C 之前。随着热解温度的提高,脂肪族碳中 C—C 键断裂,产生的热解水参与到二次热解与焦炭气化反应,有机物发生水蒸气重整,使得热解水产率降低。由于芳香族碳比例较低,脂肪族碳中 C—C 键的裂解在 351 °C 左右完成,热解水产率在 500~700 °C 时达到稳定,比例在 17.6%~17.9%。随着热解温度的进一步提高,热解水过多的参与半焦气化,产率降低。

3) 热解焦油产率。热解焦油主要是热解中等分子,其形成反应为自由基控制的有机反应。当热解温度上升至 300 °C 左右时,由图 3 可知,其中脂肪族碳 C—O, C—N, C—C 键断裂形成自由基中间体,同时伴随着氢自由基、甲基自由基的逸出,中等分子自由基与小分子自由基相互碰撞,形成稳定的化合物,即焦油。由于污泥中脂肪族碳比例较大, H/C 比达到 1.97,热解焦油的大量形成在 300~400 °C,产率最高达 27.30%。随着热解温度的升高,在 600 °C 之后,二次热解反应逐渐占主导地位,热解焦油产率降低。

4) 热解气产率。热解气的产生,主要是热解过程中有机分子发生重整反应、焦油的结焦缩合反应与污泥有机结构甲基的断裂而形成,污泥中羰基碳比例达到 18.96%, C—O 键的断裂在 247 °C,当热解温度在 300 °C,热解气产率就能达到 36.92%。在 300~600 °C 温度内,热裂解得到的小分子自由基主要贡献于热解焦油的形成,热解气产率略有增加。当热解温度大于 600 °C 时,焦油的二次热解反应加剧,热解气产率由 600 °C 时的 38.55% 增加至 800 °C 时的 49.21%。其热解气各组分逸出规律如图 6 所示。

热解气的组分主要由  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  组成。 $H_2$  的形成主要是由于芳烃的缩合与气体重整反应。从污泥的有机碳结构上来看,芳香族碳比例相对较低,在 400 °C 左右开始有少量  $H_2$  生成,  $H_2$  的大量释放主要还是在 500~800 °C,热解焦油产率在 400 °C 达到最大值,在 500 °C 之后与热解水参与二次热解反应,烃类气体重整、半焦气化产生  $H_2$ ,热解水产率减少,热解焦油产率保持在动态平衡,热解半焦产率降低。 $CH_4$  的形成主要

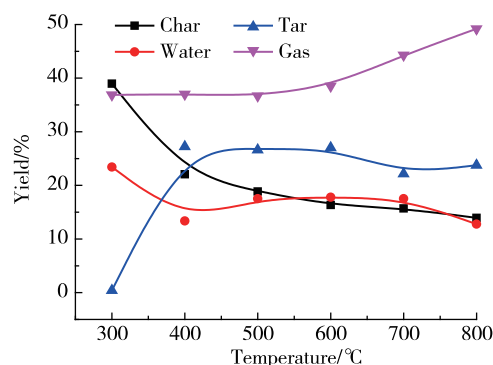


图 5 污泥热解产物分布变化曲线

Fig.5 Pyrolysis product distribution from sewage sludge

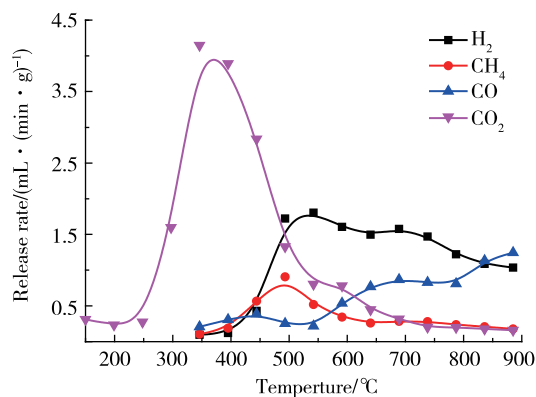


图 6 热解气组分释放规律曲线

Fig.6 Release rate of pyrolysis gas position

是由于脂肪链顶端甲基断裂与芳烃侧链甲基的断裂,污泥中甲基碳比例为4.74%,甲基自由基的形成同时伴随着焦油的生成,甲烷在500℃达到最大释放速率0.84 mL/(min·g),在400~600℃温度内,焦油产率保持动态平衡。CO的形成主要是污泥中羰基断裂与分解,污泥中的羰基碳比例达18.96%,并且氧连脂肪碳比例为7.07%,在热解过程中,氧连碳不仅发生裂解反应,同时在半焦形成过程中起到交联作用,随着温度不断升高,CO释放速率不断增加。CO<sub>2</sub>的形成主要是不稳定的羧基的分解,污泥中羧基碳比例13.83%,一些不稳定的羧基在200℃左右开始分解,并伴随着热解水的生成,CO<sub>2</sub>的释放速率在350℃左右达到最大4.14 mL/(min·g),热解水产率在300℃出现最大值。

### 3 结 论

通过对垃圾渗滤液污泥的有机碳结构、热失重行为分析,得到热解产物分布及热解可燃气组分的形成与污泥内部的有机碳结构有一定的关联性。

1)垃圾渗滤液污泥中乙基碳比例为20.98%,H/C原子比达1.97,其脂肪碳链较长,并且与杂原子相连的脂肪碳比例较高,热失重速率曲线(DTG)出现了两个峰值,分别在247,298℃。

2)热解挥发分产率随热解温度的增加而升高,在400~600℃温度内,脂肪碳比例高,H/C原子比高,键能弱,基本在400℃前断裂完全,热解焦油、热解水、热解气产率保持动态平衡,产率变化不大,在高于600℃后,焦油中长链化合物与热解水发生重整反应,热解气产率增加。

3)热解气组分中CO<sub>2</sub>在350℃释放速率达到最大,原因在于污泥中羧基碳比例为13.83%。氢气的大量释放在500℃之后,归功于污泥中脂肪碳链的早期断裂。污泥中的氧连碳比例相对较高,CO的释放速率随温度的升高而不断增加。

### 参考文献:

- [1]LI X W, CHEN L B, MEI Q Q, et al. Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China [J]. Water Research, 2018, 142: 75-85.
- [2]SAMOLADA M C, ZABANIOTOU A A. Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece[J]. Waste Management, 2014, 34(2): 411-420.
- [3]ZENG J M, XIAO R, ZHANG H Y, et al. Chemical looping pyrolysis-gasification of biomass for high H<sub>2</sub>/CO syngas production[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 168: 116-122.
- [4]JARAMILLO-ARANGO A, FONTES I, CHEJNE F, et al. Product compositions from sewage sludge pyrolysis in a fluidized bed and correlations with temperature[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 121: 287-296.
- [5]ZAKER A, CHEN Z, WANG X L, et al. Microwave-assisted pyrolysis of sewage sludge: a review[J]. Fuel Processing Technology, 2019, 187: 84-104.
- [6]LIU X J, CHANG F M, WANG C P, et al. Pyrolysis and subsequent direct combustion of pyrolytic gases for sewage sludge treatment in China[J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 128: 464-470.
- [7]LI Y H, CHANG F M, HUANG B, et al. Activated carbon preparation from pyrolysis char of sewage sludge and its adsorption performance for organic compounds in sewage[J]. Fuel, 2020, 266: 117053.
- [8]XUE Y J, WANG C, HU Z H, et al. Pyrolysis of sewage sludge by electromagnetic induction: biochar properties and application in adsorption removal of Pb(II), Cd(II) from aqueous solution[J]. Waste Management, 2019, 89: 48-56.
- [9]ZHAO M, WANG F, FAN Y R, et al. Low-temperature alkaline pyrolysis of sewage sludge for enhanced H<sub>2</sub> production with in situ carbon capture[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(16): 8020-8027.
- [10]LIU Y, RAN C M, SIDDIQUI A R, et al. Characterization and analysis of sludge char prepared from bench-scale



- fluidized bed pyrolysis of sewage sludge[J]. *Energy*, 2020, 200: 117398.
- [11] ZHENG A Q, LI L W, TIPPAYAWONG N, et al. Reducing emission of  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_x$  precursors while enhancing char production from pyrolysis of sewage sludge by torrefaction pretreatment[J]. *Energy*, 2020, 192: 116620.
- [12] GUAN G Q, KAEWPANHA M, HAO X G, et al. Catalytic steam reforming of biomass tar: prospects and challenges[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58: 450-461.
- [13] SIKARWAR V S, ZHAO M, FENNELL P S, et al. Progress in biofuel production from gasification[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 61: 189-248.
- [14] YUAN H Y, WU S B, YIN X L, et al. Adjustment of biomass product gas to raise  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio and remove tar over sodium titanate catalysts[J]. *Renewable Energy*, 2018, 115: 288-298.
- [15] 孙宁, 应浩, 徐卫, 等. CaO 对木屑水蒸气气化制取富氢燃气的影响[J]. *林产化学与工业*, 2017, 37(2): 141-147.
- [16] AHMED T, XIU S N, WANG L J, et al. Investigation of Ni/Fe/Mg zeolite-supported catalysts in steam reforming of tar using simulated-toluene as model compound[J]. *Fuel*, 2018, 211: 566-571.
- [17] CHEN J C, ZHANG J H, LIU J Y, et al. Co-pyrolytic mechanisms, kinetics, emissions and products of biomass and sewage sludge in  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  and mixed atmospheres[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125372.
- [18] ZHU J J, YANG Y, YANG L, et al. High quality syngas produced from the co-pyrolysis of wet sewage sludge with sawdust[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(11): 5463-5472.
- [19] ATIENZA-MARTÍNEZ M, RUBIO I, FONTS I, et al. Effect of torrefaction on the catalytic post-treatment of sewage sludge pyrolysis vapors using  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 264-274.
- [20] ZHANG L G, XIAO B, HU Z Q, et al. Tar-free fuel gas production from high temperature pyrolysis of sewage sludge[J]. *Waste Management*, 2014, 34(1): 180-184.
- [21] MEI Z F, CHEN D Z, ZHANG J X, et al. Sewage sludge pyrolysis coupled with self-supplied steam reforming for high quality syngas production and the influence of initial moisture content[J]. *Waste Management*, 2020, 106: 77-87.
- [22] YIN Q Q, LIU M T, REN H P. Biochar produced from the co-pyrolysis of sewage sludge and walnut shell for ammonium and phosphate adsorption from water[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 249: 109410.
- [23] CHEN Q D, LIU H, KO J, et al. Structure characteristics of bio-char generated from co-pyrolysis of wooden waste and wet municipal sewage sludge[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 183: 48-54.
- [24] AMIR S, HAFIDI M, MERLINA G, et al. Structural changes in lipid-free humic acids during composting of sewage sludge[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2005, 55(4): 239-246.
- [25] ALBRECHT R, ZIARELLI F, ALARCÓN-GUTIÉRREZ E, et al.  $^{13}\text{C}$  solid-state NMR assessment of decomposition pattern during co-composting of sewage sludge and green wastes[J]. *European Journal of Soil Science*, 2008, 59(3): 445-452.
- [26] LIU P, ZHANG D X, WANG L L, et al. The structure and pyrolysis product distribution of lignite from different sedimentary environment[J]. *Applied Energy*, 2016, 163: 254-262.
- [27] LIU P, LE J W, WANG L L, et al. Relevance of carbon structure to the yield and aliphatic component of tar derived from coal pyrolysis[J]. *Applied Energy*, 2016, 183: 470-477.

(责任编辑:谭晓荷)