

利用有机废弃物制造固碳砌块的就地碳化技术研究

李子琪¹ 孙誉宁² 洪小春¹ 张源¹ 孙王虎^{1*}

1. 扬州大学建筑科学与工程学院, 江苏 扬州 225127

2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230061

[摘要]针对有机废弃物的填埋、肥料化利用等引发的甲烷排放问题,采用就地化、无害化、无机化、同质化、减量化、自动化、资源化和固碳化的有机废弃物回收利用模式,将碳化产物用于制造固碳砌块,以实现减污固碳,并通过3组碳化实验,揭示了有机物的碳化行为,分析了碳化产物,在此基础上,将就地碳化按碳化温度分为初级碳化、中度碳化、深度碳化和高温碳化四级,其中深度碳化可用于包括生活垃圾在内的一般有机废弃物的就地碳化处理。文章的创新点在于:一是基于回收成本和有机废弃物无害化、减量化回收利用的需要,将碳化分为就地碳化与改性碳化;二是就地碳化技术充分利用了碳化所产生的能源和产物。

[关键词]固碳建筑; 固碳砌块; 减污固碳; 碳转移; 就地碳化

DOI: 10.33142/ucp.v2i2.16267

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

Research on in-situ carbonization technology for producing carbon fixed blocks using organic waste

Ziqi Li¹, Yuning Sun², Xiaochun Hong¹, Yuan Zhang¹, Wanghu Sun^{1*}

1. College of Civil Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, China, 225127;

2. University of Science and Technology of China, Hefei, China, 230061.

Abstract: In response to the methane emissions caused by the landfill and fertilizer utilization of organic waste, a local, harmless, inorganic, homogeneous, reduced, automated, resourceful, and sequestration carbon organic waste recycling and utilization model is adopted. The carbonization products are used to manufacture solid carbon blocks to achieve pollution reduction and carbon fixation. Through three sets of carbonization experiments, the carbonization behavior of organic matter is revealed, and the carbonization products are analyzed. Based on this, local carbonization is divided into four levels according to carbonization temperature: primary carbonization, moderate carbonization, deep carbonization, and high-temperature carbonization. Among them, deep carbonization can be used for on-site carbonization treatment of general organic waste, including household waste. The innovation of this article lies in: firstly, based on the cost of recycling and the need for harmless and reduced recycling of organic waste, carbonization is divided into in-situ carbonization and modified carbonization; Secondly, in-situ carbonization technology fully utilizes the energy and products generated by carbonization.

Keywords: Carbon sequestration buildings; Fixed carbon block; Reduce pollution and sequestration carbon; Carbon transfer; In-situ carbonization

引言

习近平总书记强调“地球是个大家庭,人类是个共同体,气候变化是全人类面临的共同挑战,人类要合作应对”。但在目前减污降碳以应对气候变化的研究与实践中,人们更多关注的是CO₂而不重视甲烷(CH₄),更有人认为生物质中的碳本就来自大气,最终释放到大气中并没有导致大气内碳的增加,是“零排放”,既忽略了其吸收的CO₂与排放的甲烷在GWP方面的差异极大,又忽视了生态环境和人类活动的整体性。从温室效应的角度来说,生物质碳与其生成甲烷,不如转化为CO₂^[1]。

然而,填埋仍然是目前有机废弃物处理的最主要方式,导致填埋场成为仅次于湿地、稻田的第三大人为甲烷排放源^[2]。全球填埋场的甲烷年排放量达6100万吨,约占全球甲烷总排量的12%。有机质填埋后,在缺氧条件下通过

厌氧降解所产生的混合气体为填埋气(LFG),其中甲烷占45%~60%,微量成分中有近200种有毒有害的挥发性气体(NMVOCs)^[2],因此“垃圾填埋的危害性要远大于焚烧”^[4]。

焚烧也是目前废弃物处理的主要方式之一,不仅秸秆焚烧屡禁不止,而且焚烧还是目前垃圾处理的主流手段。废弃物焚烧能减容和降害,但焚烧过程中不仅产生大量温室气体和有害气体,而且焚烧产物中重金属等污染也比较严重。

目前大力推广的秸秆还田,其主要初衷是避免焚烧产生CO₂等大气污染,增加土壤肥效,提高作物产量,提升土壤碳封存^[5]。但有研究表明“双季稻区推行保护性耕作的旋耕秸秆还田对温室效应的贡献最大,秸秆不还田和免耕均有利于减小温室效应”^[6],这是因为免耕措施中秸秆多数处在有氧环境中,大大降低了甲烷的生成。2021年

中国秸秆的肥料化、饲料化、燃料化、原料化、基料化利用率分别达到了 60%、18%、8.5%、0.9%和 0.7%。但从减污固碳、物质不灭的角度来看,生物质废弃物的这些资源化利用还是会产生碳排放的。

再排放是指生物质中碳再次转化为温室气体,并排放到大气的现象^[1]。碳转移是指碳的时空转移和化学性质转变,如收割后的粮食离开了耕地就属于空间转移,有机碳经过高温碳化变为单质碳就是化学性质转变^[1]。要减污固碳,就要通过碳转移减少再排放,而不能止步于碳汇与排放相平衡,也不能仅仅强调生物质废弃物的资源化利用^[7]。为此,有学者构建了无机化、无害化、同质化、就地化、减量化、自动化、资源化和固碳化的生物质废弃物处理模式^[8]。在此基础上,本文主要研究有机废弃物制造固碳砌块的关键技术,以推进减污固碳,应对气候变化。

1 有机废弃物制造固碳砌块的路径

在上述生物质废弃物处理模式中,无机化是有机碳通过碳化转化为化学性质稳定的无机碳,以避免有机碳的再排放;无害化是指废弃物经过高温处理,包括各种病毒在内的有害生物都被杀灭,各种药物残留也会被热解,重金属元素会被矿物质、有机质固定而钝化,其气相产物也经过燃烧、净化后再排放;同质化是通过破碎、碳化,使化学、物理性质杂乱的有机废弃物转化为均质的高碳原料;就地化是就地对废弃物的分拣、破碎、干燥、碳化、收集,可简化原料的分类、收集、转运,降低回收成本;减量化是生物质废弃物经过碳化之后,转变为固、液、气三相产物,其中气相产物经燃烧、净化后就地排放,液相产物经分离后回收利用,固相产物为绝干状态的骨料与粉体,需要回收的产物重量轻、体积小,运输、储存方便;自动化是指设备能自动地进行分拣、破碎、碳化、筛分、传送,以降低回收成本,方便生产、生活;资源化是指碳化产物的物尽其用;固碳化是利用碳化产物生产长寿命的固碳材料,从而将碳封存于材料中。

2021 年中国城市生活垃圾清运量 2.49 亿 t,“全国秸秆产生量、可收集量、可利用量分别为 8.65 亿 t、7.34 亿 t、6.47 亿 t”“我国每年森林采伐、木材加工等过程产生的林业废弃物约 1.4 亿吨,林木修枝等过程产生的林业废弃物 1 亿吨”^[9]，“农产品加工副产物和农村生活垃圾年产量分别达到了 5.8、1.5 亿吨”^[10]。这些巨量废弃物如果不实现碳封存,无论是在有氧还是无氧环境中,绝大多数都会转化为温室气体。如果都转化为 CO₂, 则其排放量高达 30 多亿吨。因此,就地碳化回收生物质废弃物是十分必要的。

2020 年我国蒸压加气混凝土生产企业已达 2000 家左右,行业产能已攀升至 2.8 亿 m³,实际产量 1.9 亿 m³。以固碳砌块代替混凝土砌块,不仅可以促进大量生物质、有机废弃物回收利用,减少水泥等高能耗、高排放材料

的使用,降低建筑的恒活比^[11],而且能实现碳封存。以含碳量 60%、年产量 1 亿立方米计算,每年碳基砌块的固碳量就达 0.42 亿吨,超过了目前全球 43 个大型碳捕获与封存项目综合固碳能力的总和(3700 万吨/年)^[12]。因此,将碳基材料应用于建筑工程中,既能推进生物质废弃物的资源化利用,又能改变建筑业是高污染、高排放、高能耗等问题^[13],还能将巨量的碳封存在建筑工程中,成为人工碳库。

2 就地碳化技术的试验研究

在上述路径中,就地碳化是固碳砌块的核心技术之一。碳化是在绝氧、高温的条件下发生热解反应,组成生物质、有机物的聚合物断裂成小分子的挥发物并析出,导致碳的剩余和单质碳的形成。本课题将碳化分为就地碳化与工厂碳化两个阶段:前者以实现上述的无害化、无机化、同质化、减量化为主要目的;后者为改性碳化,是在工厂内进行的二次碳化,是将就地碳化的产物进行筛分、成型等处理后,并在一定的压力、修饰、包覆、保护等条件下进行碳化,以改变碳化产物的微观结构,满足材料性能的需要。由于改性碳化的温度常常超过 600℃,而且对设备、工艺等条件要求高,也只宜在工厂内进行。因此,将生物质废弃物的碳化分就地碳化与工厂碳化两个阶段进行是经济、合理的。

为了获得就地碳化的温度参数,揭示碳化行为,本课题做了 3 组实验如下:

实验原料:课题组在扬州新港名兴小区随机选取生活垃圾 1 桶(34.5kg),并加入扬州大学科技园绿化修剪产生的杂草 1kg、树枝 3kg。将这些物料一起放入粉碎机(生产商郑州东达,型号 600-II)中粉碎至 10-20mm,即得实验原料。

实验一:随机选取上述实验原料 200g 投入打粉机(生产商合肥荣事达,型号 RS-FS1401),磨碎至粒径小于 1mm 后,投入到德国 NETZSCH 公司的 STA 449F3 同步热分析仪中,进行热重分析(TGA)和差示扫描量热分析(DSC)。其中,TGA 分析可揭示碳化过程中的温度与原料质量变化的关系;DSC 分析是为了表征碳化过程中的吸热、放热等行为。

实验二:取上述实验原料 4 组(每组 3 件),分别以 200℃、300℃、450℃、600℃为碳化温度,升温速率均为 10℃/min,保温时间均为 10min,进行碳化实验,利用美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 Nicolet IS 50 傅里叶红外光谱分析仪和德国 Netzsch 公司的 QMS 403D Aeolos 质谱仪分析气相反应产物。由于为生物质废弃物的组分极为繁杂,而且碳化过程中产生的液相产物或汽化,或黏附在固相产物中,因此本实验的目的是仅为揭示碳化过程中大致的气相产物。

实验三:选取实验二中大颗粒碳化骨料,每组 5 件,

修磨为 10mm×10mm×10mm 的试样, 采用 SANS/CMT5504 型电子万能力学试验机测量其力学性能, 并选取 450℃ 碳化条件下固相碳化产物加工的试样, 经清洗、干燥后, 利用扫描电子显微镜 (JSM-35CF 扫描电子显微镜) 观察其微观结构。

实验结果: 实验一得到的 TG-DSC 曲线见图 1 所示, DSC 曲线在 90℃ 时有个峰值, 这是生活垃圾中大量水分子气化所致; 在 120℃~200℃, 重量减少较缓慢; 250℃~300℃、320℃~410℃ 也是 2 个失重加速阶段, 420℃~450℃ 区间 DSC 值为负, 反应放热; 450℃ 以上, 失重逐渐减缓。因此, 200℃、300℃、450℃ 可作为特征温度, 作为实验二的依据。实验二得到的气相产物主要组分与原料总质量的百分比见表 1 所示。实验三得到的 SEM 图见图 2 所示, 固相碳化产物为多孔活性炭。

上述实验综合分析如下:

常温~200℃, 对原料进行脱气和干燥, 并开始热解, 产生的气体主要是水蒸气和挥发份。由于水分流失, 木质原料的相邻纤维素之间形成了新的氢键, 导致木质纤维的排列更为紧密, 抗压强度等力学性能有所提高, 这与文献^[14,15]的研究是一致的。该阶段热解反应并未占据主导地位, 碳化产物为颜色变深的绝干颗粒, 肉眼能辨认出多数原料的初始物性。这一阶段需热量最大, 含水率高是主因, 应用中需要采取措施以降低能耗。

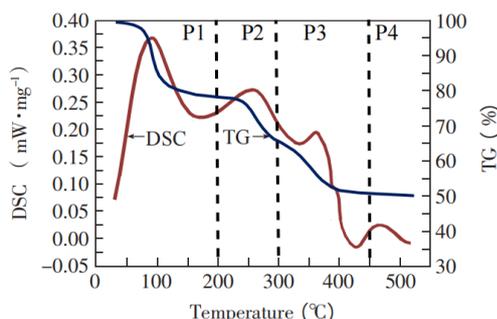


图 1 TG-DSC 曲线

表 1 主要气相产物/Table 1 Main Gas Phase Products

气相产物	碳化加热温度			
	200℃	300℃	450℃	600℃
水汽 (%)	23.75	30.37	31.14	31.83
CO ₂ (%)	0.06	1.74	3.77	3.95
甲烷 (%)	0.01	0.15	2.67	2.58
CO (%)	0.01	0.72	2.16	2.25
氢气 (%)	0.01	0.03	0.11	0.17
其他 (%)	0.15	1.55	7.42	7.63
合计 (%)	23.99	34.56	47.27	48.41

200℃~300℃, 生物质和其他部分有机物会发生热分解反应, 尤其是半纤维素、纤维素等不稳定的成分开始发生分解, 其内部结构开始消失, 向芳香族结构变化, 产生

少量的醋酸等液体, CO₂、CO, 以及甲烷等可以点燃的混合气体, 而且, 由于纤维素等有机大分子的断裂, 多数生物质的物理结构受到破坏, 力学强度降低, 这些反应与文献^[16]的实验十分相近。固相产物颜色深暗, 大部分塑料等有机废弃物热缩大, 热解小。

300℃~450℃, 多数有机物会发生剧烈的热分解反应, 如木素发生热解, 产生甲烷、CO₂、CO、醋酸、焦油等物质, 放出一定的反应热能。由于大量 C-O 和 C-C 键的断裂, 导致质量损失多, 力学强度降低, 结构变化加大, 如聚酚结构消失, 芳香族结构向多环芳香转化, 无定型的单质碳含量逐步提高, 这些行为与文献^[17]的研究基本相同。由于碳化温度高, 包括一般塑料在内的有机物、生物质基本都会发生热解。

450℃~600℃, 主要发生裂解和芳香化反应, 产生 CO₂、CO、氢气、甲烷等小分子物质, 留下大量孔隙, 抗压强度降低, 碳网络收缩。此外, 随着温度的升高, 气化成分逐渐减少, 挥发物的析出已完全, 温度对碳含量的影响开始减弱, 质量失重趋向稳定, 主要碳化产物是无定型的单质碳颗粒, 碳含量约占 90% 以上。张巍^[18]的实验也印证了这些现象。

基于上述分析, 一方面, 450℃ 以下的碳化已经能满足上文所述无害化、无机化、同质化、减量化的需要; 另一方面, 就地化和低能耗也需要简化就地回收处理设备的结构。因此, 生物质废弃物的就地碳化可分为以下 4 级: 初级碳化, 温度 200℃, 适宜于优质秸秆、竹木等废弃物的处理, 碳化产物可用于建筑、装饰材料的原料; 中度碳化, 温度 300℃, 适宜于处理除生活垃圾之外的其他生物质废弃物; 深度碳化, 温度 450℃, 可以处理所有的有机质废弃物; 高温碳化, 温度 600℃, 主要用于难以无害化处理的废弃物, 非必要不采用。

3 就地碳化的产物与能源处理

就地碳化产物包括固相、液相、气相产物, 其中固相产物利用自动处理设备进行了筛分, 所得骨料就是固碳砌块的生产原料, 剩余的粉尘用于农田、园林肥料。

为了减少碳化过程中的环境污染, 碳化中析出的可燃气体、毒害气体必须注入设备内燃烧, 最终的尾气排放前还需要进行清洗、净化。净化后的气相产物主要是 CO₂ 和水气, 就地排放。液相产物中水, 利用分流利用^[19]的净化工艺处理后, 就地利用或排放。其他液体成分多达 200 多种, 附加值高, 可用于生产生物柴油, 也可分离、净化后另做他用。

碳化过程中, 有的为吸热反应, 有的释放反应热, 一般地, 420℃ 之前总体上为吸热反应。为了节约能源, 不仅要余热、废热充分加以利用, 还要分离出可燃气体, 用于碳化加热, 以实现节能减排。

利用上述技术开发的生活垃圾就地碳化设备可代替目前广泛使用的垃圾桶, 处理居民生活垃圾, 也可以制造

为大容量、移动式的农林废弃物处理机械，处理田间地头的生物质废弃物。

4 结论与展望

利用有机废弃物生产固碳砌块，是减污固碳、应对气候变化的新方法。要回收有机废弃就需要利用就地碳化技术对其进行减量化、无害化、同质化、无机化等处理，以降低回收利用成本，提高其资源化利用水平，减少碳的再排放。就地碳化可分为初级碳化、中度碳化、深度碳化、高温碳化，以 450℃ 的深度碳化较为合适，高温碳化主要用于难以无害化处理的废弃物，非必要不采用。

基金项目：扬州市邗江区科技计划项目，有机废弃物无害化处理和资源化利用的关键技术。

【参考文献】

[1] 孙王虎. 走向固碳建筑[M]. 北京: 线装书局, 2024.

[2] 刘丽丽, 张艳文, 李盼盼, 等. 生活填埋场覆盖层甲烷氧化研究进展[J]. 山东化工, 2022(51): 198.

[3] 蔡朝阳, 何鹏飞, 胡宝兰. 甲烷氧化菌分类及代谢途径研究进展[J]. 浙江大学学报, 2016, 43(3): 273-281.

[4] 王智鹏, 李亚丽, 黄和平. 城镇居民食物消费碳排放分析[J]. 生态经济, 2022, 38(10): 38-44.

[5] Guo L, Zhang L, Liu L, et al. Effects of long-term no tillage and straw return on greenhouse gas emissions and crop yields from a rice-wheat system in central China[J]. Agriculture Ecosystems and Environment, 2021(322): 107650.

[6] 罗玉叶, 邱龙霞, 龙军, 等. 不同秸秆还田率情境下亚热带水田土壤的“碳汇”贡献模拟研究[J]. 土壤学报, 2022(9): 16.

[7] 孙王虎, 孙誉宁, 杨彤, 等. 减污降碳目标下农林废弃物的回收利用[J]. 农业灾害研究, 2023, 13(4): 150-153.

[8] Sun Wanghu, Sun Yuning, Hong Xiaochun, et al. Research on Biomass Waste Utilization Based on Pollution Reduction and Carbon

Sequestration[J]. Sustainability, 2023, 15(5): 4535-4535.

[9] 李抒苒, 吴彦君, 陈济. 中国零碳图景下的再生资源利用产业机遇[Z].

[10] 闵超, 安达, 王月, 等. 我国农村固体废弃物资源化研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2020, 37(2): 151-160.

[11] Sun Wanghu, Sun Yuning, Liu Chen. Study on the Mass Ratio of Permanent Loads to Variable Loads of Reinforced Concrete Buildings[J]. Journal of Asian Architecture and Building Engineering, 2024(11): 1-14.

[12] 张妍, 池晓彤, 康蓉. 全球 CCS 技术的研究、发展与应用动态[J]. 中外能源, 2020(4): 6-15.

[13] Sun Wanghu, Yuning Sun, Li Xu, et al. Research on Energy Consumption Constitution and Energy Efficiency Strategies of Residential Buildings in China Based on Carbon Neutral Demand[J]. Sustainability, 2022(14): 1-16.

[14] 杨正雷. 高温后木材物理力学性能试验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.

[15] 王晓棠, 于书贤, 吴智慧. 中高温后碳化后楸木的力学性能研究[J]. 家具, 2017, 38(5): 26-30.

[16] 张翔, 覃文清, 李凤等. 古建筑木材的热分解特性研究[J]. 消防技术与产品信息, 2008(12): 3-5.

[17] 王萍, 程晓农, 严学华, 等. 木粉/环氧树脂木材陶瓷的制备与研究[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(1): 34-37.

[18] 张巍. 生物质秸秆炭化炉的结构设计与实验研究[D]. 新疆: 石河子大学, 2013.

[19] Sun Wanghu, Sun Yuning, Zhang Yuan, Hong Xiaochun. Research on a Novel Terminal Water Supply System Based on the Diversion Process[J]. Sustainability, 2023, 15(24): 1-14.

作者简介: 孙王虎(1967—), 男, 博士, 正高级建筑师, 主要研究方向: 绿色建筑、生态环境、固废利用等。