

焦炉协同处置生化污泥的实验研究

裴嘉忱, 张永梅, 周印羲, 袁进*, 吉伟

(太原理工大学环境科学与工程学院, 环保产业创新研究院, 山西 晋中 030600)

摘要:为研究生化污泥的协同处置对炼焦煤性质及焦炭性能的影响,在配合煤(BC)中掺入焦化厂蒸氨废水生化处理污泥(JS)与化工厂煤气制乙二醇生产废水生化处理污泥(HS),进行 600 g 坩埚焦实验。初步研究表明,JS 和 HS 的官能团组成与 BC 相近,JS 含氰基,污泥的掺入对煤官能团组成与含量影响较小;污泥以较低比例(2%以内)掺入,炼焦煤粘结指数 G 值变化幅度小于 1.2%,焦炭的灰分、挥发分、硫分均满足二级冶金焦标准,机械强度变化幅度小于 1%,热态性能变化幅度小于 1.4%。JS 与 HS 的低比例掺入对焦炭定向程度与石墨化度的影响较小。

关键词:焦炉协同处置;废物处理;生化污泥;官能团;微晶结构

中图分类号:TX78

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)S2-0292-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.058

Experimental study for co-processing of biochemical sludge by coke oven

PEI Jia-chen, ZHANG Yong-mei, ZHOU Yin-xi, YUAN Jin*, JI Wei

(Innovation Institute of Environmental Protection Industry, College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract: In order to study the effect of collaborative disposal of biochemical sludge on the properties of coking coal and coke, the blended coal (BC) is mixed with the sludge (JS) from biochemical treatment of ammonia steaming wastewater in coking plant and the sludge (HS) from biochemical treatment of ethylene glycol production wastewater in chemical plant, and then conducted for 600 grams' crucible coke experiment. Preliminary research shows that the functional groups composition of both JS and HS is similar to that of BC. JS contains cyano. The addition of sludge JS or HS has little impact on the composition and content of functional groups of coal. When the sludge is mixed at a lower proportion (within 2%), the change range of G value of coking coal is less than 1.2%, the ash, volatile and sulfur contents in coke meet the standard of secondary metallurgical coke, the change range of its mechanical strength is less than 1%, and the change range of its thermal performance is less than 1.4%. The low proportion of JS and HS has little effect on the orientation degree and graphitization degree of coke.

Key words: collaborative disposal by coke oven; waste disposal; biochemical treatment sludge; functional group; microcrystalline structure

据统计,2020 年我国焦炭总产量约为 4.71 亿吨,山西焦炭产量高达全国总产量的 22%^[1]。煤在焦炉中的加热过程隔绝空气,具有热解温度高(可达 1050℃)、时间长(20 h 以上)、生产规模大(一般在 80 万 t/a 以上)的特点,有害有机物可以得到有效分解,焦炉协同处置满足固体废物的无害化处置要求,同时达到资源化利用的目的,减少环境释放风险,废物的协同处置具有一定的可行性。

相关研究表明,可进行协同处置的固体废物类型主要包括焦油渣^[2-7]、酸焦油^[5]、煤沥青^[6]、污泥^[7-9]、除尘灰^[9-11]、废塑料^[12-14]、废橡胶^[15]等。张建等^[7]将焦油渣与酚氰废水生化污泥混合制备型煤进行 20 kg 小焦炉实验,结果表明,添加型煤的焦

炭质量有明显的改善。李建等^[8]通过侵蚀实验以及 300 kg 焦炉实验发现,协同处置含油污泥需控制污泥配比小于 0.5%,结焦温度低于 1200℃,此时,含油污泥对焦炭质量以及炉内硅砖的影响可控。李玉清等^[9]将焦化污泥与除尘灰混合掺入煤中进行 300 kg 焦炉实验,研究发现,除尘灰掺加比例控制在 1.5%以内,污泥浆为除尘灰的 20%~25%时,对煤质与焦炭性能影响不显著且易于掺混。

目前对于焦炉协同处置生化污泥的研究不够全面细致,且仅局限于焦化厂蒸氨废水生化处理污泥,有机物含量较高的生化污泥协同处置的潜力仍未被发掘。同时,在实际生产中,绝大多数焦化厂产生的大量生化污泥的处置方式就是配煤炼焦,但因缺少

收稿日期:2022-02-27;修回日期:2022-04-12

基金项目:工业窑炉协同处置固体废物技术创新平台(YDZX20191400002883)

作者简介:裴嘉忱(1997-),男,硕士生,研究方向为固体废物处理与处置,852233947@qq.com;袁进(1967-),男,博士,研究员,博导,研究方向为固体废物处理与处置,通讯联系人,yuanjin@tyut.edu.cn。

系统的实验研究,更没有规范的标准指导,具有一定的局限性。本文选取焦化厂蒸氨废水生化处理污泥(JS)与化工厂煤气制乙二醇生产废水生化处理污泥(HS),通过 600 g 坩埚焦实验,探讨两种生化污泥的掺加对炼焦煤粘结指数、焦炭组成与质量的影响,并分析探讨炼焦煤与生化污泥的官能团组成、含量以及焦炭微晶结构对生化污泥协同处置的影响,为生化污泥的协同处置提供理论依据。

1 实验材料

炼焦煤为焦化厂入炉前的配合煤(BC),生化污泥与 BC 的工业分析及灰分分析如表 1 与表 2 所示。

表 1 生化污泥及炼焦煤工业分析 %

样品	M_t	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	$S_{t,d}$
JS	92.03	16.31	91.47	8.53	3.21
HS	90.13	29.63	91.02	8.98	2.38
BC	1.85	9.88	21.92	78.08	0.93

表 2 生化污泥及炼焦煤灰分分析 %

样品	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2
JS	1.48	0.58	25.55	6.91	0.92	0.58
HS	14.87	5.88	13.84	30.16	3.38	0.53
BC	35.48	21.70	20.10	9.22	0.30	5.08

样品	SO_3	K_2O	Na_2O	P_2O_5	Cl
JS	34.35	0.58	9.28	2.62	13.12
HS	15.30	1.36	3.26	6.76	2.03
BC	0.43	1.24	0.03	0.65	2.42

2 实验方法

2.1 坩埚焦实验

污泥按照 0.5%、1%、2%、3%、4% 的比例通过二级混合(先混合为 60 g 污泥与煤的混合物,再掺加煤至 600 g 混匀)制得掺泥煤样,以不掺污泥为空白样,取 60 g 待测,补足 60 g 水分。使煤样堆密度为 0.75 g/cm^3 ,并加一个 1 kg 左右的压块。室温放入箱式控温电阻炉,从室温至 300°C ,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$; $300\sim 1050^\circ\text{C}$,升温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$;然后在 1050°C 保温 50 min,后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷却至室温,完成焦样制备。

2.2 测定方法

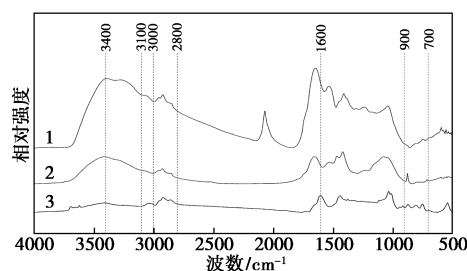
参照 GB/T 5447—2014 测定煤样粘结指数 G ;采用德国 PerkinElmer 公司生产的 Spectrum Two 型红外光谱仪对泥样、煤样以及掺泥煤样的官能团进行分析,1:100 溴化钾压片法制样;参照 GB/T 2001—2013 对焦炭进行工业分析;参照 GB/T 2006—2008 通过粘结指数测定仪测定焦炭的抗碎强度(M_{13})和耐磨强度(M_3),转数为 300 r,转速为 50 r/min;参照 GB/T 4000—2017 测定粒焦反应性(PRI)与反应后强度(PSR),PRI 测定实验采用学校自主设计的控温反应炉;采用德国 Bruker 公司生产的 D2 Phaser 型 X 射线衍射仪对焦炭的微晶结构进行分析。

3 结果与讨论

3.1 掺加污泥对炼焦煤结构的影响

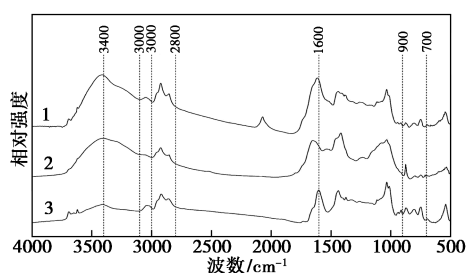
3.1.1 红外光谱分析

煤基中的官能团结构对煤燃烧特性有很大的影响,生化污泥与 BC 的红外光谱如图 1 所示。通过光谱分析,JS、HS 与 BC 在 3400 cm^{-1} 处均出现了较强的羟基吸收峰,在 $3000\sim 3100$ 、 $2800\sim 3000$ 与 $700\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 处均出现了不同程度的吸收峰,分别代表芳烃 C—H 的伸缩振动、脂肪烃 C—H 的伸缩振动、芳烃 C—H 的面外弯曲振动^[16],在 $1450\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰代表苯环 C=C 的伸缩振动,在 $1000\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 之间可能为醚基的峰。但是,与 BC 不同的是,JS 在 $3200\sim 3400$ 、 2070 与 1655 cm^{-1} 处分别出现了多分子缔合的羟基峰、氰基峰和 C=O 伸缩振动峰;而 HS 出现了较为明显的 C=O 伸缩振动峰。JS 和 HS 与 BC 在官能团组成上较为相似,因此,掺泥煤样与原煤样 BC 相比,增加了羟基的含量,JS 引入了氰基,其余官能团含量变化不显著(图 2)。总的来说,JS 与 HS 的掺加对炼焦煤官能团组成及含量影响较小。



1—JS;2—HS;3—BC

图 1 生化污泥与 BC 的红外光谱图

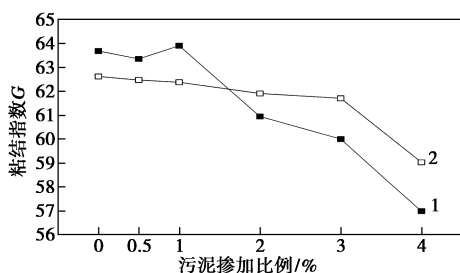


1—JS 掺杂煤样; 2—HS 掺杂煤样; 3—BC

图 2 掺泥煤样与 BC 的红外光谱图

3.1.2 对粘结指数的影响

掺加比例为 0.5%、1%、2%、3%、4% 的 JS 与 HS 对炼焦煤粘结指数 G 的影响见图 3。可以看出, 随着污泥的掺加, 炼焦煤的 G 值呈下降趋势。当 JS 的掺加比例不超过 1% 时, 对 G 值影响很小; 当掺加比例超过 1% 时 G 值出现较为明显的下降。当 HS 的掺加比例不超过 3% 时, G 值变化较为平缓; 当掺加比例超过 3% 时也出现较为明显的下降。这是因为 G 值很大程度上受炼焦煤中活性物质和胶质体成分的影响, 当掺加生化污泥时, 污泥中的灰分包含大量的惰性成分, 惰性组分需要更多的活性物质包裹, 这就造成 G 值的下降; 污泥中碱金属的加入会加速胶质体成分的分解, 这就导致炼焦煤 G 值的显著下降, 其中 K、Na 的作用最为明显^[17]。由于 JS 中的 K、Na 组分含量接近 HS 的 2 倍, JS 的 G 值明显下降出现在掺加比例为 HS 的一半之时, 这说明碱金属 K、Na 对 G 值的影响可能为主要作用。



1—JS 掺杂煤样; 2—HS 掺杂煤样

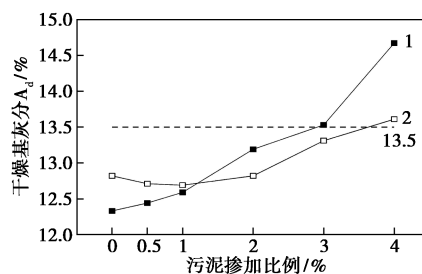
图 3 生化污泥的掺加对炼焦煤粘结指数的影响

3.2 生化污泥协同处置对焦炭质量的影响

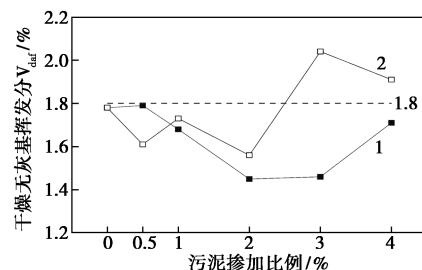
3.2.1 对焦炭组分的影响

不同比例的污泥掺加对焦炭组分有一定的影响。由图 4 可知, JS 的掺加导致焦炭灰分上升, 并随着掺加比例的增大上升幅度增加, 在 3% 时超出二级冶金焦限值 (13.5%), 挥发分均在限值 (1.8%) 以内, 硫分在 0.73%~0.80% 之间, 未超出标准 0.9% 的限值。HS 的掺加比例在 2% 以内时,

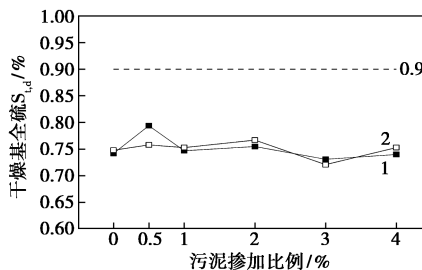
焦炭的灰分变化较小, 掺加比例超过 2% 后出现较为明显的上升, 并在掺加比例为 4% 时超出限值, 挥发分在掺加比例达到 3% 后超出限值, 硫分在 0.72%~0.77% 之间, 未超出标准要求。污泥较大比例的掺加可能会导致焦炭的灰分出现局部升高现象, 因此污泥的掺加比例应控制在 3% 以内。



(a) 污泥的掺加对焦炭灰分的影响



(b) 污泥的掺加对焦炭挥发分的影响



(c) 污泥的掺加对焦炭硫分的影响

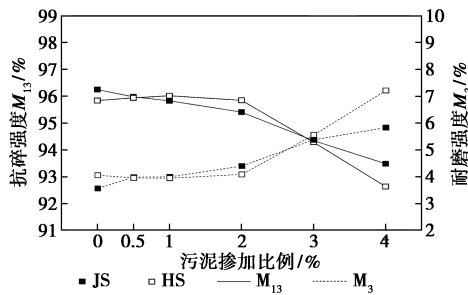
1—JS 掺杂煤样; 2—HS 掺杂煤样

图 4 生化污泥的掺加对焦炭组分的影响

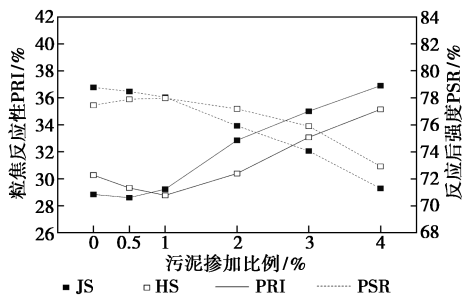
3.2.2 对焦炭性能的影响

机械强度与热态性能是评判焦炭性能的重要指标。由图 5(a) 可知, JS 的掺加导致焦炭 M_{13} 下降, M_3 上升, 随着掺加比例的增大, M_{13} 从 96.25% 持续下降至 93.49%, M_3 从 3.58% 持续增加到 5.84%; 而 HS 焦炭的 M_{13} 随掺加比例的增大先从 95.84% 升高至 96.02% 后降低至 92.64%, M_3 先从 4.07% 降低至 3.96% 后升高至 7.22%, 污泥的掺加比例为 1% 时出现转折。灰分中惰性物质的存在导致粘结性变差, 在成焦过程中出现更多裂纹, 进而影响焦炭的结构^[17], 导致机械强度下降。由图 5(b) 可知, JS 的掺加引起 PRI 从 28.85% 逐渐上升至 36.90%,

PSR 从 78.77% 逐渐下降至 71.29%; 而 HS 的参加导致 PRI 从 30.28% 先减小至 28.78% 随后增大至 35.15%, PSR 从 77.45% 先增大至 77.97% 而后减小至 72.92%, 转折点同样在参加比例为 1% 处。污泥的参加引起碱金属含量的增大, 在成焦过程中, 活性物质包裹着碱金属并与碳原子结合, 削弱了碳原子之间的化学键强度, 提高了焦炭的反应性, 其中 K、Na 的作用尤为明显^[18]。因此, JS 与 HS 的参加比例应控制在 2% 以内, 此时对焦炭的机械强度与热态性能影响较小, 机械强度的变化幅度不超过 1%, 当参加比例超过 2% 时, 机械强度的变化幅度超过 1.5%, 热态性能的下落幅度更是达到 10% 以上。



(a) 污泥的参加对焦炭机械强度的影响

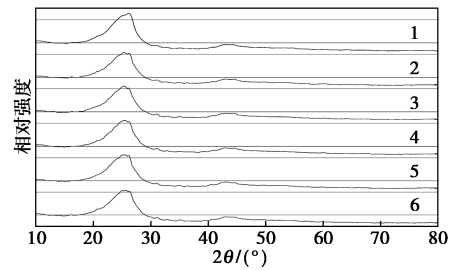


(b) 污泥的参加对焦炭热态性能的影响

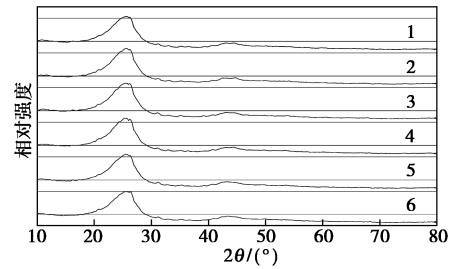
图 5 生化污泥的参加对焦炭性能的影响

3.3 生化污泥协同处置对焦炭微晶结构的影响

利用 XRD 图谱分析了不同掺配比例下焦炭的微晶结构, 如图 6 所示。焦炭在 2θ 约为 25° 和 43° 处都出现了明显的峰, 即 (002) 与 (100) 晶面。从图中可以看出, 参加 JS 的焦样, 随着参加比例的增大, (002) 晶面峰逐渐减小, 这说明 JS 的参加使焦炭微晶结构中芳香碳层片的定向程度变差, 而 HS 掺杂量 0.5%~2% 的焦样, (002) 晶面峰出现小幅度增大, 随着参加比例进一步增加, (002) 晶面峰才出现减小, 这说明 HS 参加比例在 2% 以内时可能对焦炭的定向排列有一定的促进作用。焦样的 (100) 晶面峰变化不大, 这说明 JS 与 HS 的参加对焦炭芳香碳层片的大小与芳香核的缩合程度影响不明显。



(a) JS 焦炭的 XRD 图谱



(b) HS 焦炭的 XRD 图谱

1—0; 2—0.5%; 3—1%; 4—2%; 5—3%; 6—4%

图 6 不同污泥掺杂量焦炭的 XRD 图谱

为进一步分析污泥的参加对焦炭微晶结构的影响, 根据 XRD 图谱, 利用 Jade 6.5 软件分析峰位角 2θ 与半峰宽 β , 再根据 Scherrer 公式与 Bragg 公式^[19] 计算得到 (002) 晶面的平均尺寸 L_c 、面网平均间距 d_{002} 与 (100) 晶面的平均尺寸 L_a , 结果见表 3。

表 3 焦炭的微晶结构参数

掺量/%	(002) 晶面				(100) 晶面		
	$2\theta/(\circ)$	β/nm	L_c/nm	d_{002}/nm	$2\theta/(\circ)$	β/nm	L_a/nm
JS 0	25.99	5.32	1.60	0.34252	43.78	3.14	4.80
0.5	25.98	5.36	1.59	0.34268	43.78	3.14	4.80
1	25.97	5.37	1.59	0.34282	43.74	3.14	4.80
2	25.95	5.40	1.58	0.34303	43.70	3.14	4.80
3	25.91	5.44	1.56	0.34355	43.62	3.15	4.80
4	25.89	5.51	1.54	0.34381	43.58	3.15	4.79
HS 0	25.97	5.36	1.59	0.34279	43.83	3.14	4.80
0.5	25.98	5.35	1.59	0.34275	43.87	3.14	4.80
1	25.98	5.34	1.60	0.34266	43.83	3.14	4.81
2	25.97	5.38	1.58	0.34281	43.72	3.14	4.80
3	25.91	5.44	1.56	0.34363	43.51	3.15	4.79
4	25.87	5.52	1.54	0.34411	43.37	3.15	4.79

煤的高温热解是侧链脱落分解与芳香核缩合进而逐渐向石墨化转变的过程, 石墨的 d_{002} 为 0.335 4 nm, 即焦炭的 d_{002} 越接近于 0.335 4 nm, 就代表焦炭的

石墨化程度越高。由表 3 可以看出,JS 随污泥掺加比例的增大, L_c 逐渐减小, d_{002} 逐渐增大, L_a 变化不明显,这说明 JS 的掺加对焦炭石墨化有一定的阻碍作用,导致机械强度的降低与反应性的升高。而 HS 的低比例(2%以内)掺加导致焦炭的 L_c 出现小幅度升高, d_{002} 出现小幅度下降,掺加比例进一步增大才导致 L_c 减小、 d_{002} 增大, L_a 始终变化不明显,这说明,低比例掺加 HS 对焦炭石墨化程度影响较小,这可能是由于其中的活性组分促进了胶质成分的流动^[20],对碳原子定向排列的阻碍作用不明显。

4 结论

通过掺加污泥的坩埚焦实验,初步研究表明,污泥的低比例掺加(2%以内)对于实验炼焦煤的官能团组成与含量、实验焦炭的性能与微晶结构影响轻微,在控制掺加比例的前提下,协同处置具有一定的可行性。

(1)JS、HS 的官能团组成与 BC 相似,均含有羟基、芳烃、脂肪烃、醚基以及苯环等官能团,低比例掺加对炼焦煤官能团组成与含量影响不显著,值得注意的是 JS 的掺加引入了氰基。

(2)生化污泥中惰性组分与碱金属的存在,导致掺加污泥的炼焦煤 G 值以及焦炭性能出现下降。低比例掺加 JS 与 HS 时,炼焦煤 G 值的变化幅度在 1.2%以内,焦炭的灰分、挥发分和硫分均满足二级冶金焦标准,机械强度变化幅度不超过 1%,热态性能变化不显著;而当掺加比例达到 2%后,碱金属加速了胶质成分分解导致炼焦煤 G 值出现显著下降,幅度超过 4%,惰性组分的增加导致裂纹增加进而引起机械强度降低,变化幅度超过 1.5%,碱金属的增加削弱了碳原子之间的化学键,引起焦炭反应性增大,变化幅度达到 10%以上。

(3)JS 与 HS 的掺加控制在低比例时,对焦炭的定向排列与石墨化程度影响较小;当掺加比例进一步增大时,焦炭的定向程度变差,石墨化程度降低。污泥掺加对焦炭芳香碳层片的大小与芳香核的缩合程度影响不明显。

参考文献

- [1] 中华人民共和国统计局.中国统计年鉴[M].北京:中国统计出版社,2020.
- [2] Liu W. An empirical study on laboratory coke oven-based coal blending for coking with tar residue [J]. Chemical Engineering Transactions, 2018, 71: 385-390.
- [3] 王雄雷,牛艳霞,刘刚,等.煤焦油渣处理技术的研究进展[J].化工进展,2015,34(7):2016-2022.
- [4] 李昌伦,马军祥,林雄超,等.煤焦油渣处置技术现状与研究展望[J].现代化工,2020,40(11):30-33,38.
- [5] 谢全安,王杰平,冯兴磊,等.焦化生产废弃物处理利用技术进展[J].化工进展,2011,30(S1):424-427.
- [6] 李宝磊,陈朝中,王小娜,等.焦油渣和煤沥青配煤炼焦处置实验研究[J].环境工程,2017,35(5):117-121.
- [7] 张建,骆春嘉.利用焦油渣和生化污泥制型煤配煤炼焦的试验研究及应用[J].煤化工,2019,47(2):50-53.
- [8] 李建,毛晓明,胡德生.焦化工艺协同处置轧钢含油污泥的基础研究[J].宝钢技术,2018,(2):39-45.
- [9] 李玉清,马超,严军喜,等.首钢京唐焦化固废高效利用研究与应用分析[J].中国冶金,2018,28(11):10-15.
- [10] 王进刚,曹贵杰.除尘灰配煤炼焦 40 kg 焦炉试验研究[J].煤化工,2015,43(3):34-37.
- [11] 陈勇.焦化除尘灰回配煤炼焦实践与应用[J].煤化工,2017,45(1):64-66.
- [12] Kato K, Nomura S, Uematsu H. Development of waste plastics recycling process using coke ovens [J]. ISIJ International, 2002, 42 (Suppl): S10-S13.
- [13] Nomura S. Use of waste plastics in coke oven: A review [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2015, 1(1): 85-93.
- [14] 张婷婷,白宗庆,侯冉冉,等.煤与废塑料共热解特性研究进展[J].化工进展,2021,40(5):2461-2470.
- [15] 张文成,任学延,张小勇,等.废橡胶共焦化对焦炭结构影响[J].化工进展,2017,36(z1):339-345.
- [16] Orrego-Ruiz J A, Cabanzo R, Mejia-Ospino E. Study of Colombian coals using photoacoustic Fourier transform infrared spectroscopy [J]. International Journal of Coal Geology, 2011, 85 (3/4): 307-310.
- [17] 周勇,王光辉,田永胜,等.K 和 Na 对炼焦煤工艺性质及捣固焦质量的影响[J].煤炭转化,2016,39(3):72-76,81.
- [18] 李文,白进.煤的灰化学[M].北京:科学出版社,2013:244-245.
- [19] 姚昭章,郑明东.炼焦煤[M].北京:冶金工业出版社,2008:46-47.
- [20] 房永征,张启锋,曹银平,等.焦油渣对焦炭微观结构及反应动力学的影响[J].煤炭转化,2013,36(4):32-35. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:<http://www.xdhg.com.cn>